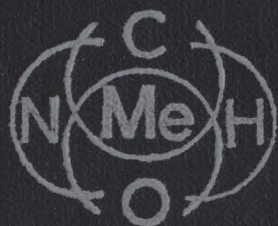


Е. Фромм, Е. Гебхардт

Газы и углерод в металлах



Gase und Kohlenstoff in Metallen

Herausgegeben von
E. Fromm E. Gebhardt

Е. Фромм, Е. Гебхардт

Газы и углерод в металлах

Перевод с немецкого канд. техн. наук В. Т. БУРЦЕВА
под редакцией д-ра техн. наук Б. В. ЛИНЧЕВСКОГО



Москва · Металлургия · 1980

УДК 669.1/89'784'785.021

УДК 669.1/89'784'785.021

Под редакцией д-р техн. наук **Б. В. ЛИНЧЕВСКОГО**

Газы и углерод в металлах. Фромм Е., Гебхардт Е. Пер. с нем. М., «Металлургия», 1980. 712 с.

Монография посвящена широкому кругу вопросов, связанных с термодинамикой и кинетикой поглощения и удаления газов из большого числа металлов, а также с техническим использованием этих закономерностей для получения металлов с заданными свойствами. Книга состоит из двух частей. Первая часть содержит фундаментальные положения условий химических равновесий системы газ — металл, сведения о кинетике и механизмах реакций, а также обзор экспериментальных методик, установок и промышленных способов плавки металлов и сплавов. Вторая часть является справочной о бинарных, тройных и четверных системах более чем пятидесяти металлов с кислородом, азотом, водородом и углеродом.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников черной и цветной металлургии, машиностроения, приборостроения и других отраслей народного хозяйства. Ил. 510. Табл. 69. Библиогр. список: 3599 назв.

31002—095
Ф БЗ—1—35—1980 2601000000
040(01)—80

© by Springer — Verlag, Berlin/Heidelberg 1976

© Издательство «Металлургия», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемый вниманию советских специалистов перевод книги известных западногерманских ученых Е. Фромма и Е. Гебхардта «Газы и углерод в металлах» представляет собой капитальную монографию по этому вопросу. В создании книги приняли участие многие зарубежные исследователи и фактически в ней отражен коллективный труд. В этом ее достоинства и недостатки. Достоинства состоят в том, что в ней весьма широко и всесторонне рассмотрена тема, а слабость — в неравноценности отдельных ее разделов как по содержанию, так и по стилю изложения.

В книге заметно выделяются две части — теоретическая о термодинамических процессах, равновесиях, растворах, кинетике и механизме металлургических реакций, свойствах металла, методах исследования, способах производства и практическая с фактическим экспериментальным материалом для всех металлов системы Менделеева и их сплавов с углеродом, растворов с азотом, кислородом и водородом или для соединений с этими элементами, а также для двойных, тройных и более сложных систем.

Наиболее интересными, по нашему мнению, являются главы, посвященные практическому применению закономерностей физической химии к конкретным металлургическим процессам и явлениям. Научные работники, аспиранты и студенты старших курсов найдут в этой книге, если не готовые решения многих задач, то пути их решения, методики расчетов, необходимый справочный материал.

Весьма полезна вторая часть книги, в которой собран и, главное, систематизирован обширный, энциклопедический материал по всем известным металлам в рамках темы книги, т. е. по системам: металл — водород, кислород, азот и углерод. Сопровождение каждого конкретного свойства, рассматриваемой характеристики перечнем современных литературных источников существенно облегчает труд научного работника над библиографией и анализом имеющегося материала.

При подготовке издания на русском языке мы оставили в тексте без изменения используемые авторами системы единиц. Иллюстративный материал дан в двух системах единиц.

Научный редактор
профессор доктор технических наук
Б. В. Линчевский

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга выпущена в свет с целью собрать в одном издании данные о растворении газов и углерода в твердых и жидких металлах и проанализировать их с единой точки зрения, чтобы научные работники и инженеры могли быстро получить информацию о возникающих в этой области вопросах. Одновременно нужно было представить в их распоряжение необходимые основы для расчетов и формулы для проведения оценок и пересчетов. Благодаря переводу на русский язык читателем книги значительно расширяется, что соответствует желанию авторов и редакторов издания; труд, затраченный на создание этой книги, должен принести пользу возможно большому числу специалистов. Одновременно я хочу выразить благодарность русским коллегам, которые результатами своих работ вносят существенный вклад в современное состояние знаний в этой области исследования металлов.

Кроме исправления опечаток, книга не претерпела никаких изменений, что объясняется относительно коротким временем, которое прошло между двумя изданиями, а также тем, что начиная с 1976 г. в сборниках «Physics Data», издаваемых «Fachinformationszentrum, Energie, Physik, Mathematik», Karlsruhe, Kernforschungszentrum D—7514 Eggenstein — Leopoldshafen 2, научные сотрудники нашего института опубликовали серию выпусков № 5 «Газы и углерод в металлах», которые содержат новые данные для отдельных групп металлов и дополняют справочную часть книги, а также библиографию.

Можно лишь очень сожалеть, что проф. Гебхардт не смог дожить до русского перевода этой книги, которая была ему очень дорога и созданию которой он способствовал в значительной мере. Пользуясь случаем, от своего имени, а также от имени авторов я благодарю всех, кто способствовал переводу и выпуску русского издания книги, особенно канд. техн. наук В. Т. Бурцева и проф. докт. техн. наук Б. В. Линчевского.

Я желаю книге доброжелательного приема у наших русских коллег.

Штутгарт, март 1979 г.

Е. Фромм

ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

Физические и механические свойства металлических материалов значительно изменяются в зависимости от количества растворенных в них газов и углерода. Поэтому вопросы растворения газов в металлах имеют большое практическое и научное значение. В настоящее время для большинства металлов имеются данные, позволяющие предсказать области температур и давлений, в которых газы и углерод поглощаются или выделяются, и изменения свойств, происходящие при этом. Конкретные значения, необходимые для расчетов и оценок, могут быть взяты из различных обзоров, монографий, а для многих систем — из оригинальных работ. В данной книге мы пытались путем совместной работы с компетентными специалистами собрать воедино большинство имеющихся данных о твердых растворах и расплавах.

Справочные сведения во второй части книги унифицированы с тем, чтобы облегчить поиск необходимых значений и свести к минимуму потери времени на работы по пересчету. Авторы стремились не только к полноте сведений по всем без исключения работам в этой области, но и критически оценить различные значения. Это позволяет для каждой величины выбрать только одно значение, которое, по мнению автора, оптимально описывает то или иное соотношение. Специально заинтересованный читатель может осуществить поиск дополнительной литературы в соответствующих частях разделов.

В первой части книги представлены пять вступительных статей по термодинамике, кинетике и механизмам реакций, изменениям свойств, экспериментальным методам и техническим способам. Они предшествуют справочному обзору данных, а также разделу о формулах пересчета и сведениях о чистых газах и металлах. В них обсуждаются прежде всего вопросы, которые встречаются в методике проведения работ или при теоретической оценке данных, а также при оценке исследуемых или побочных реакций. С помощью указанных соотношений, диаграмм и типичных примеров даже неспециалист в этой области может относительно быстро решить, играют ли реакции газ — металл в его специальных проблемах какую-либо роль или нет. Отбор литературных данных авторами в единое целое был нелегким и потребовал нескольких лет работы. Чтобы учесть новейшие работы в Институте исследования металлов Макса-Планка и в Институте материаловедения, докт. Г. Йен создал картотеку, включающую соответствующие публикации с 1970 г. Это позволило включить в книгу многочисленные более поздние результаты уже при окончательном просмотре рукописи. Многократно поднимался вопрос, нужно ли приводить данные в новой системе СИ. Мы решили сохранить прежние

употребительные единицы, потому что они почти сплошь употребляются в обобщающих оригинальных работах и обзорах.

Мы благодарим всех соавторов за сотрудничество, без которого данная книга не была бы написана. Это касается прежде всего авторов второй части книги.

Докт. Г. Хёрц и докт. Г. Йен принимали активное участие в подготовительных обсуждениях и разработке главных направлений при окончательном редактировании книги. Мы выражаем особую благодарность проф. К. Вагнеру (Гёттинген) за многочисленные ценные дискуссии. Подготовкой рукописи занимались Р. Риик, С. Цинзер-Калнинс и Г. Киисслер, которая также перечертила большинство рисунков. Докт. Йен участвовал в рецензировании рукописи и корректировке гранок. Мы приносим им нашу искреннюю благодарность. Наконец, мы благодарим издательство Шпрингера за совместную работу и хорошее оформление книги.

Штутгарт, май 1976 г.

Е. Фромм, Е. Гебхардт



Раздел I ТЕРМОДИНАМИКА

(Е. Фромм)

ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика изучает изменение величин энергии при химических реакциях и фазовых превращениях, а также их зависимости от температуры и давления. Выводятся соотношения, с помощью которых могут быть рассчитаны неизвестные значения по измеренным числовым результатам. Вычисления основаны на том, что в изобарно-изотермических системах, к которым относится большинство термодинамических расчетов, в состоянии равновесия энергия Гиббса G равна минимуму. Это положение идентично требованию, что при равновесии химические потенциалы $\mu_{i\alpha}$ компонентов i во всех фазах α должны быть равны. Из данного условия равновесия относительно просто можно вывести большинство соотношений химической термодинамики.

Термодинамика считается классической основой физики, химии и металлургии; существуют многочисленные фундаментальные работы [1—13], в которых излагаются основные понятия и их применение при решении большого числа проблем. Однако, о целом ряде принципиальных вопросов, которые являются при изучении растворов металл—газ, в учебной литературе до сих пор ничего не сказано. Поэтому они могут быть взяты либо из оригинальных работ, либо должны решаться в процессе исследования. В этом разделе собраны и обсуждены соотношения и формулы, которые часто встречаются при обработке систем металл—газ, особенно в практическом применении физико-химических соотношений. Применение термодинамических уравнений можно рекомендовать по-разному: либо находить по имеющимся данным числовое значение для оценки специальной задачи, либо стремиться оптимально использовать полученные экспериментальные данные.

В главах 1—6 собраны необходимые соотношения для простых расчетов и оценок и содержатся указания для использования табличных данных. Кроме того, приведены различные графики для системы металл—газ и обсуждены типичные примеры расчетов реакций газ—металл. В главах 7—9 более подробно рассмотрены некоторые основные понятия химической термодинамики и учения о химическом строении, которые становятся необходимыми для полного объяснения экспериментальных данных в системах металл—газ.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A_i — атомная масса элемента;
- $a_i, a_{i\alpha}$ — активность компонента i в фазе α , стандартное состояние — чистый компонент i ;
- a'_i — активность конденсированных фаз, стандартное состояние — идеально разбавленный раствор i ;
- $c_i, c_{i\alpha}$ — концентрации компонента i в фазе α ;
- $c_{pi} = \partial h_i / \partial T$ — парциальная молярная теплота вещества i ;
- E — электрическое напряжение;
- F — константа Фарадея;
- $g = G \Big| \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha}$ — молярная свободная энергия (молярная энергия Гиббса) системы (изобарно-изотермический потенциал);
- g^i — молярная свободная энергия чистого вещества i ;
- $g^\alpha = G \Big| \sum_i n_{i\alpha}$ — молярная свободная энергия фазы α ;
- $g^M = \sum_i x_i (g_{i\alpha} - g^i)$ — молярная свободная энергия смешения фазы α ;
- $g^* = g^\alpha - \sum_i x_i g^i$;
- $g_i, g_{i\alpha} = \mu_{i\alpha} = (\partial G^\alpha) / (\partial n)_{i\alpha}$ — парциальная молярная свободная энергия компонента i в фазе α ;
- g_i° — молярная свободная стандартная энергия компонента i в смеси фаз, стандартное состояние — чистый компонент i ;
- $g_i^{\circ'}$ — молярная свободная стандартная энергия компонента i в смеси фаз, стандартное состояние — идеально разбавленный раствор i ;
- $g_i^M = g_{i\alpha} - g_i^\circ$ — парциальная молярная свободная энергия смешения компонента i в смеси фаз α ;
- $g_i^E = g_i^M - RT \ln x_i$ — парциальная молярная свободная избыточная энергия компонента i в фазе α ;
- $G = H - TS$ — свободная энергия системы (энергия Гиббса);
- G^α — свободная энергия фазы α ;
- ΔG — изменение свободной энергии реакции;

ΔG° — изменение стандартной свободной энергии реакции;

$$h = H \left| \sum_{i, \alpha} n_{i \alpha} \right. \text{ — молярная энтальпия системы;}$$

h^i — молярная энтальпия чистого компонента i ;

$$h^\alpha = H \left| \sum_i n_{i \alpha} \right. \text{ — молярная энтальпия фазы } \alpha;$$

h_i ; $h_{i \alpha} = (\partial H) / (\partial n_{i \alpha})$ — парциальная молярная энтальпия компонента i в фазе α ;

h_i° — парциальная молярная стандартная энтальпия;

$h_i^M = h_{i \alpha} - h^i$ — парциальная молярная энтальпия смешения компонента i в фазе α ;

$h_i^E = h_i^M$ — парциальная молярная избыточная энтальпия компонента i в фазе α ;

$H = U + pV$ — энтальпия системы;

H^α — энтальпия фазы α ;

ΔH — изменение энтальпии реакции;

k_i — константа Генри;

$K_p(T) = K$ — константа равновесия, если для газа справедливо $a_i = p_i$;

$K_x(p, T)$ — константа равновесия, если для газа справедливо $a_i = x_i$;

L^i — молярная энтальпия плавления чистого компонента i ;

n — число молей в системе;

n^k — число молей компонента k в системе;

$n_i, n_{i \alpha}$ — число молей компонента i в фазе α ;

$$n^\alpha = \sum_i n_{i \alpha} \text{ — число молей всех компонентов в фазе } \alpha;$$

N — число частиц в системе;

N^α — число частиц в фазе α ;

p — давление;

p_i° — давление пара чистого компонента i ;

p_i — парциальное давление компонента i ;

p_i^+ — летучесть компонента i в газовой фазе;

q — электрический заряд;

Q — количество тепла, которое поглощено системой;

$Q_{\text{обр}}$ — количество тепла, которое поглощено системой при обратном процессе;

$$s = S \left| \sum_{i, \alpha} n_{i \alpha} \right. \text{ — молярная энтропия системы;}$$

s^i — молярная энтропия чистого компонента i ;

$$s^\alpha = S \left| \sum_i n_{i \alpha} \right. \text{ — молярная энтропия фазы } \alpha;$$

$s_i, s_{i \alpha} = \partial S / (\partial n_{i \alpha})$ — парциальная молярная энтропия компонента i в фазе α ;

s_i° — парциальная молярная стандартная энтропия;

$s_i^M = s_{i \alpha} - s^i$ — парциальная молярная избыточная энтальпия компонента i в фазе α ;

$s_i^E = s_i^M - R \ln x_i$ — парциальная молярная избыточная энтропия компонента i в фазе α ;

S — энтропия системы;

- S^α — энтропия фазы α ;
 ΔS — изменение энтропии реакции;
 ΔS° — стандартное изменение энтропии реакции;
 T — температура;
 U — внутренняя энергия системы;
 U^α — внутренняя энергия фазы α ;
 v — молярный объем системы;
 v^i — молярный объем чистого компонента i ;
 v^α — молярный объем фазы α ;
 $v_i, v_{i\alpha} = (\partial V / \partial n_i \alpha)$ — парциальный молярный объем компонента i в фазе α ;
 $v_i^M = v_{i\alpha} - v^i$ — парциальный молярный объем смешения компонента i в фазе α ;
 $v_i^E = v_i^M$ — парциальный молярный избыточный объем компонента i в фазе α ;
 V — объем системы;
 V^α — объем фазы α ;
 ΔV — реакционный объем;
 w — число степеней свободы состояния равновесия;
 $x_i, x_{i\alpha}$ — число молей компонента i в фазе α ;
 Z — число зарядов иона;
 $\gamma_i, \gamma_{i\alpha}$ — коэффициент активности компонента i в конденсированной смеси фаз или в газовой фазе, стандартное состояние — чистый компонент i ;
 γ_i' — коэффициент активности компонента i в конденсированной смеси фаз, стандартное состояние — идеально разбавленный раствор i ;
 κ — сжимаемость;
 $\mu_i, \mu_{i\alpha} = g_{i\alpha}$ — химический потенциал компонента i в фазе α ;
 μ_i — химический стандартный потенциал в смеси фаз, стандартное состояние — чистый компонент i или в газовой фазе $p=1$;
 $\mu_i^{\circ'}$ — химический стандартный потенциал в смеси фаз, стандартное состояние — идеально разбавленный раствор i ;
 μ_i^M — химический потенциал доли смеси;
 ν — стехиометрический фактор;
 ρ — плотность;
 ξ — число изменения компонентов реакции;
 Al_r — газообразный алюминий;
 $Al_{ж}$ — жидкий алюминий;
 Al_r — твердый алюминий;
 $[Al]_\alpha$ — алюминий, растворенный в α .

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Экстенсивные величины. Величины, которые пропорциональны массе, например V, U, S, H, G .

Интенсивные величины. Величины, которые при разложении фазы, находящейся в состоянии внутреннего равновесия, не зависят от массы, например $p, T, c_{i\alpha}, \gamma_{i\alpha}, \mu_{i\alpha}, g_{i\alpha}, S_{i\alpha}$.

Состояние равновесия. Наиболее вероятное макросостояние, когда переменные величины независимо от выбора остаются постоянными при полном описании системы.

Нонвариантное равновесие. Состояние равновесия, при котором ни один параметр (например, T) не может измениться с тем, чтобы не уменьшилось число фаз.

Инвариантное равновесие. Состояние равновесия, при котором один параметр (например, T) может измениться так, чтобы не уменьшилось число фаз.

Бивариантное равновесие. Состояние равновесия, при котором могут измениться два параметра (например, T, p) так, чтобы не уменьшилось число фаз.

Интегральная молярная величина фазы α . Экстенсивная характеристика фазы α , деленная на число молей веществ, составляющих фазу: $g^\alpha = G^\alpha / (n_{1\alpha} + n_{2\alpha} + \dots)$

Термодинамическая вероятность. Число микросостояний, которое определяет состояние макросистемы.

Компонент (вещество). Частица системы, которая не может образоваться при рассматриваемых соотношениях из других компонентов (атом, химическая стабильная молекула или ион).

Макросостояние. Описание состояния системы с помощью легко измеряемых макроскопических параметров, например $p, T, x_{i\alpha}$.

Микросостояние. Описание текущего состояния системы с помощью установления координат (квантовые состояния) всех частичек (атомы, молекулы, ионы).

Функция смещения. Концентрационно зависящая часть термодинамической функции для смеси фаз (табл. 1).

Парциальная молярная величина вещества i в фазе α . Частная производная экстенсивной величины при постоянных p по $n_{i\alpha}$ и T по $n_k \neq n_{i\alpha}$, например,

$$g_{i\alpha} = \left. \frac{\partial G(p, T, n_k)}{\partial n_{i\alpha}} \right|_{p, T, n_k \neq n_{i\alpha}}$$

Все парциальные молярные величины являются интенсивными величинами.

Фаза. Область системы с гомогенным распределением существующих при этом компонентов, имеющая границу раздела и характеризующаяся постоянством состава и однородностью физико-химических свойств.

Стандартная функция. Термодинамическая функция при стандартных условиях (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые термодинамические функции неидеальной системы

Функция	Стандартная функция	Функция смеси	Дополнительная функция
$\mu_i = g_i$	$\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T)$	$\mu_i^M = RT \ln x_i \gamma_i$	$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$
h_i	$h_i^\circ = -T^2 \frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial T}$	$h_i^M = -RT^2 \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$	$h_i^E = -RT^2 \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
s_i	$s_i^\circ = -\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}$	$s_i^M = -RT \ln x_i \gamma_i - RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$	$s_i^E = -R \ln \gamma_i - RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
v_i	$v_i^\circ = \frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial p}$	$v_i^M = RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}$	$v_i^E = RT \frac{\ln \gamma_i}{\partial p}$

Система. Часть пространства, которая подчиняется термодинамическому рассмотрению.

Изолированная система. Термодинамическая система, которая не обменивается со средой ни теплом, ни работой, ни материей; например, $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Закрытая система. Термодинамическая система, которая может обмениваться со средой лишь теплом и работой, т. е. $N = \text{const}$.

Открытая система. Термодинамическая система, которая может обмениваться со средой теплом, работой и материей.

Дополнительная функция. Отклонение термодинамической функции для смеси фаз от идеального поведения (табл. 1).

Функция состояния. Определенная функция независимого переменного состояния.

Параметр состояния. Измеряемая величина, которая служит для макроскопического описания состояния (в большинстве случаев состояния равновесия).

Соотношения и формулы для практического применения

Глава 1 ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Большинство соотношений химической термодинамики исходят из условия равновесия

$$\delta G|_{p,T,N} = 0. \quad (1.1)$$

Это означает, что в системе с постоянным числом частиц энергия Гиббса G при равновесии минимальна, если p и T постоянны. G является функцией состояния. Она связана с внутренней энергией U , энтальпией H и энтропией S системы

$$G = H - TS; \quad (1.2)$$

$$H = U + pV. \quad (1.3)$$

Химическая термодинамика имеет делом главным образом с изменением величин G , H и S в изобарно-изотермических системах, в которых имеют место химические реакции и фазовые переходы. Эти реакции записываются с помощью уравнений равновесия, например $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C$.

В ходе реакции в замкнутой системе число молей различного сорта может измениться так, что оно будет описываться числом изменения компонентов реакции ξ . Тогда

$$\delta n_A = -\nu_A \delta \xi; \quad \delta n_B = -\nu_B \delta \xi; \quad \delta n_C = \nu_C \delta \xi. \quad (1.4)$$

Для системы, в которой может протекать реакция, условие равновесия (1.1) имеет вид:

$$(\partial G / \partial \xi)_{p, T} = 0. \quad (1.5)$$

После ввода обозначений:

$$\text{энергии реакции Гиббса } \Delta G = (\partial G / \partial \xi)_{p, T},$$

$$\text{энтальпии реакции: } \Delta H = (\partial H / \partial \xi)_{p, T},$$

$$\text{энтропии реакции: } \Delta S = (\partial S / \partial \xi)_{p, T};$$

$$\text{объема реакции: } \Delta V = (\partial V / \partial \xi)_{p, T}; \quad (1.6)$$

уравнение (1.5) перейдет в

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0. \quad (1.7)$$

Изменение функций состояния может происходить, если молекулы, участвующие в реакции в закрытой системе, подводятся извне открытой системой, а исчезающие по реакции молекулы удаляются. Из этого следует соотношение

$$G = \sum_{i, \alpha} n_{i \alpha} \mu_{i \alpha} \quad (1.8)$$

$$c \mu_{i \alpha} = g_{i \alpha} = \partial G / \partial n_{i \alpha} \Big|_{p, T, n_k \neq n_{i \alpha}}, \quad (1.9)$$

которое свидетельствует о том, что энергия Гиббса G системы аддитивно состоит из химических потенциалов различных составных частей фазы. Этим альтернативно определяется из уравнений (1.5) и (1.7) равновесное соотношение

$$\Delta G = \sum_{i, \alpha} \nu_i \mu_{i \alpha} - \sum_{j, \alpha} \nu_j \mu_{j \alpha} = 0, \quad (1.10)$$

в котором индексом i обозначаются возникающие, а индексом j исчезающие участники реакции. Для перехода вещества i из фазы α в фазу α' для каждого компонента i существует важное условие равновесия:

$$\mu_{i \alpha} = \mu'_{i \alpha}. \quad (1.11)$$

На практике расчеты производят в большинстве случаев по уравнениям (1.10) или (1.11), для чего необходимы прежде всего соотношения для химических потенциалов реагирующих веществ в различных фазах. Для вещества i в газовой фазе при не очень высоких давлениях можно принять, что

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (1.12)$$

а для твердого или жидкого чистого вещества и стехиометрического соединения

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) = g^i. \quad (1.13)$$

Для вещества в конденсированной смеси фаз справедливо:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i,$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_i x_i,$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + \mu_i^M(x_1, \dots, x_n, p, T). \quad (1.14)$$

Величины, зависящие только от температуры, называются химическими стандартными потенциалами. Они справедливы для $p=1$ или $a_i=1$ и поэтому зависят от определения активности a_i . Выражение $RT \ln a_i$ указывает на функцию смешения химического потенциала μ_i^M . В идеальной смеси фаз справедливо $a_i=x_i$, где x_i — молярная доля $n_i / \sum n_j$. Для реальных

смесей, однако, a_i является температурно- и концентрационно-зависящей функцией.

Выражение для химического потенциала вещества μ_i также можно переписать, учитывая уравнения (1.2) и (1.9):

$$\mu_i = g_i = h_i - T s_i, \quad (1.15)$$

причем справедливы:

$$h_i = h_{i\alpha} = \left. \partial H / \partial n_{i\alpha} \right|_{p,T,n_{k \neq i\alpha}}; \quad (1.16)$$

$$s_i = s_{i\alpha} = \left. \partial S / \partial n_{i\alpha} \right|_{p,T,n_{k \neq i\alpha}}. \quad (1.17)$$

В смеси фаз как парциальная молярная энтальпия h_i , так и парциальная молярная энтропия s_i могут расщепляться, как химический потенциал $\mu_i = g_i$, на стандартные функции h_i , s_i^M и на функции смесей h_i^M , s_i^M .

Для идеальных смесей применяют простые соотношения:

$$\mu_i^M = -T s_i^M = RT \ln x_i; \quad h_i^M = 0. \quad (1.18)$$

В бинарных идеальных смесях энергия Гиббса общей фазы α на 1 моль вещества A и B (интегральная молярная энергия Гиббса g^α) равна

$$g^\alpha = x_A h^A + x_B h^B - T(x_A s^A + x_B s^B) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.19)$$

или

$$g^M = -T s^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \text{ при } h^M = 0. \quad (1.20)$$

На рис. 1 представлены интегральные величины h^α , g^α и Ts^α идеальной смеси, состоящей из 1 моля ($A+B$), в функции концентрации x_B . В конце и начале эти кривые характеризуют молярные величины чистых компонентов. Значения для смесей показывают разницу между величинами для смеси и для обоих

компонентов перед смешиванием. Значение для смеси может быть получено с помощью прямой, соединяющей молярные величины чистых компонентов.

В реальных смесях, кроме деления h_i , μ_i и s_i на стандартные функции и функции для смесей, можно разделить эти величины на две части: одну для идеальной смеси и другую в виде дополнительной функции (избыточная функция), которая характеризует отклонение от идеального состояния. Эти дополнительные функции находятся в тесной связи с коэффициентом активности γ_i , который определяется как a_i/x_i . В табл. 1 представлены уравнения важнейших стандартных функций, функций для смесей и дополнительных функций для парциальных молярных величин. Для интегральных молярных величин фазы и для величин реакций применяют аналогичные соотношения.

Если разделить химические потенциалы на стандартные и потенциалы смесей [12—14], то условия равновесия уравнения (1.10) с учетом сокращения будут иметь вид:

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_j \nu_j \mu_j^\circ; \quad (1.21)$$

$$\frac{P_i p_i^{\nu_i} a_i^{\nu_i}}{P_j p_j^{\nu_j} a_j^{\nu_j}} = K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right). \quad (1.22)$$

Это выражение является известным законом действующих масс. Для расчета в уравнение (1.22) нужно вставить стандартную энергию реакции Гиббса и активности участников реакции.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ΔG°

Калориметрические измерения. Калориметрические измерения позволяют получить энтальпию реакции ΔH и теплоемкости c_p . Используя формулу Кирхгоффа:

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T c_p(T) dT$$

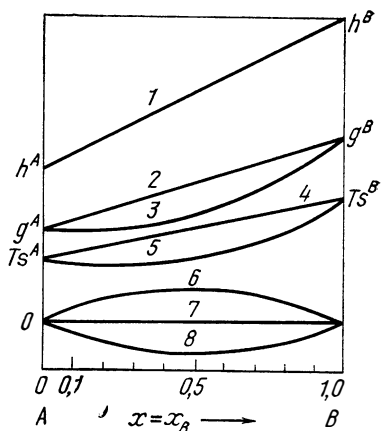


Рис. 1. Интегральные молярные величины и функции смешения идеальной бинарной смеси α :

$$1 - h^A; 2 - xg^B + (1-x)g^A; 3 - g^A; 4 - xTs^B + (1-x)Ts^A; 5 - Ts^A; 6 - Ts^M; 7 - h^M; 8 - g^M;$$

$$\text{и } s(T) = s(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT$$

совместно с третьим законом термодинамики

$$s(T = 0 \text{ K}) = s(0) = 0$$

и условием, что для химического элемента справедливо

$$h(T = 298 \text{ K}) = h_{298} = 0,$$

можно рассчитать молярные величины $h(T)$, $s(T)$ и $g(T) = h - Ts$ для чистых веществ и стехиометрических соединений, если известны соответствующие значения c_p и h_{298} .

Для определения ΔG° можно использовать соотношение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_j \nu_j \mu_j^\circ, \quad (1.23)$$

если известны значения $\mu_i^\circ = g_i^\circ$ для всех участников реакции в стандартном состоянии. ΔG° можно получать также, комбинируя известные значения ΔG_k° , соответствующие другим реакциям, по соотношению

$$\Delta G^\circ = \sum_k \nu_k \Delta G_k^\circ. \quad (1.24)$$

Константа равновесия. Если все активности участников реакции известны, то ΔG° можно получить из константы равновесия по соотношению

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (1.25)$$

Электрохимические измерения. Для реакций, которые могут обратимо проходить в электрохимической ячейке, справедливо выражение

$$\Delta G^\circ = -Z E^\circ F, \quad (1.26)$$

где ZF — количество зарядов, необходимых для каждого превращения; E° — электродвижущая сила, если реагирующие компоненты находятся в стандартном состоянии ($a_{i\alpha} = 1$).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ

Активность вещества i в смеси фаз равна

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ. \quad (1.27)$$

Экспериментально ее определяют, исследуя реакцию фазовых переходов из смеси фаз в фазу известной активности (например, в газовую).

Измерения давления пара. Если $p_i^\circ(T)$ — равновесное давление пара чистого компонента i , то справедливо соотношение

$$a_i(T) = p_i^a / p_i^\circ; \quad \gamma_i = p_i^a / x_i a_i p_i^\circ. \quad (1.28)$$

Равновесие химической реакции. Если для реакции известны значение ΔG° и все активности, за исключением одной, то по уравнению (1.22) можно рассчитать эту активность. Для этого особенно удобны реакции с газовой фазой (чистые газы, газовые смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2 + \text{CH}_4$, $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и $\text{CO} + \text{CO}_2$), потому что в этом случае активность легко можно варьировать, изменяя давление и концентрацию.

Электрохимические измерения. Если осуществить в электрохимической ячейке реакцию перехода фаз, то справедливо

$$RT \ln \frac{a_i(\alpha I)}{a_i(\alpha II)} = -Z_i E F,$$

причем Z_i — валентность компонента i в электролитах и E — э. д. с. должны быть известны. Также можно оценивать сложные электрохимические реакции, если известны все величины, кроме a_i в уравнении

$$ZF(E - E^\circ) = RT(\ln \Pi_j a_j^{\nu_j} + \ln a_i).$$

Калориметрические измерения. При калориметрических измерениях сначала получают значение интегральной теплоты смешения фазы h^M и по ней рассчитывают активности для бинарных систем. Принимают, что энтропия смешения s^M равна идеальной энтропии смешения

$$RT \ln \gamma_i = h_i^M = h^M + (1 - x_i)(dh^M/dx_i).$$

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И АКТИВНОСТИ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химический потенциал для идеального газа:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(p = 1 \text{ ат}, T) + RT \ln p_i, \quad (2.1)$$

а для идеальной смеси фаз

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i. \quad (2.2)$$

Чтобы можно было сохранить эти простые соотношения для термодинамических расчетов в реальных системах вместо p_i , в уравнение (II.1) подставляют летучесть $p_i^+(p, T, x_1, \dots)$, а в уравнение (II.2) вместо x_i — активность $a_i(T, x_1, \dots)$. Тогда

отклонения от идеального поведения устанавливаются с помощью коэффициентов активности

$$\gamma_i(p, T, x_1, \dots) = p_i^{\pm}/p_i \text{ или } \gamma_i(T, x_1, \dots) = a_i/x_i,$$

которые в большинстве случаев определяются из измеренных величин. Для газов свободная стандартная энергия является функцией температуры, для которой справедливо

$$\begin{aligned} \mu_i^{\circ}(T, 1 \text{ ат}) &= g_i^{\circ}(298 \text{ К}, 1 \text{ ат}) + \int_{298}^T c_{p_i} dT - T \int_{298}^T \frac{c_{p_i}}{T} dT = \\ &= g_i^{\circ}(298 \text{ К}, 1 \text{ ат}) - T \int_{298}^T \left[\int_{298}^{\theta} c_{p_i}(\tau) d\tau \right] \frac{d\theta}{\theta^2}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $c_{p_i} = (\partial h_i / \partial T)_p$ — парциальная молярная теплота компонента i . Для элементов, которые являются газообразными при 298 К и 1 ат. в термодинамике для стабильной молекулы (например, N_2) определяющим является $h_i = h^i = 0$ и поэтому $g_i^{\circ} = -T S_i^{\circ}(298 \text{ К}, 1 \text{ ат})$. Для газообразных соединений $g_i^{\circ}(298 \text{ К}, 1 \text{ ат})$ равно изменению стандартной энергии Гиббса ΔG° реакции образования 1 моля соединения из элементов при 298 К плюс значения стандартной энтропии элементов.

Для конденсированных фаз свободная стандартная энергия $\mu^{\circ}(T, p)$ в большинстве случаев также считается температурной функцией, потому что зависимость ее от давления при невысоких давлениях ($p < 1$ ат) очень незначительна. Для нее справедливо

$$\mu^{\circ}(p, T) = \mu^{++}(T) + p v_i (1 - 0,5 \kappa p), \quad (2.4)$$

где $\mu^{++} = \mu^{\circ}(p=0, T)$; v_i — мольный объем для $p=0$ и сжимаемость $\kappa = 1/v_i (\partial v_i / \partial p)_T$. Второй член в уравнении (2.4) для $p=1$ ат оценивается примерно в 0,5 кал/моль и поэтому почти всегда им можно пренебречь. Температурную зависимость $\mu^{\circ}(T)$ также следует определять по уравнению (2.3). Для элементов $h_{i,298} = 0$, поэтому $g_{i,298}^{\circ} = -T S_{i,298}^{\circ}$, и для соединений $g_{i,298}^{\circ}$ равно молярной стандартной энергии Гиббса ΔG° реакции образования из элементов плюс значения стандартной энтропии элементов. В реальных системах активности определяют по соотношению

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^{\circ} \text{ при } \mu_i^{\circ} = g_i^{\circ}. \quad (2.5)$$

Часто необходимо вычислить активность, которая определяется как отклонение химического потенциала вещества в смеси фаз от химического потенциала чистого вещества g_i , взятого при той же температуре, но при другом стандартном состоянии μ_i° , например в идеальном разбавленном состоянии.

Новая величина активности отличается от первоначальной только температурным фактором k_i .

2. ГАЗЫ

Идеальные разбавленные газы. Для невысоких давлений ($p \leq 1$ ат) и для температур, значительно отличающихся от критических, справедливо уравнение (2.1), а также

$$p_i^+ = p_i; \quad \gamma_i = 1; \quad s_i(p_i, T) \approx s_i^+(T) - R \ln p_i;$$

$$u = u(T); \quad h(T) = u(T) + RT; \quad RT = p_i v_i,$$

где u — молярная внутренняя энергия. При всех термодинамических расчетах газовую фазу можно принимать за идеальный газ.

Реальные газы. При высоких давлениях ($p \gg 1$ ат) и низких температурах ($T \approx T_k$) на внутреннюю энергию оказывает влияние взаимодействие между газовыми атомами, поэтому

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^+ = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_i p_i.$$

Коэффициент активности связан соотношением

$$RT \ln \gamma_i = \int_{p=0}^p (v_i - v_i^{\text{ид}}) dp = \int_{p=0}^p [v_i(p) - RT/p] dp$$

с отклонением молярного объема $v_i(p)$, соответствующего идеальному газу. Если отклонения реальных газов от идеального состояния выразить через коэффициенты для соответствующих равновесных состояний (состояние равновесия Ван-дер-Ваальса, вариальные коэффициенты), то коэффициент активности можно получить с помощью этих коэффициентов [8].

Идеальные газовые смеси ($p \leq 1$ ат, $T \gg T_k$):

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_i,$$

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i,$$

где $p_i = p x_i$; $\sum_i p_i = p$.

$\mu_i^\circ(T)$ идентично $\mu_i^\circ(T, p=1 \text{ ат})$ в уравнениях (2.1) и (2.3).

Реальные газовые смеси ($p \gg 1$ ат, $T \approx T_k$):

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^+(p_1, \dots, p_n, T) =$$

$$= \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i(p_1, \dots, p_n, T).$$

Летучесть p_i^+ и коэффициент активности γ_i зависят как от T , так и от p_i или p и $(n-1)$ мольной доли x_i .

Пары. Для равновесного давления пара элементов или чистых веществ

$$\mu_i(T) = g^i = \mu_{i,r}^\circ(T, p_i = 1 \text{ ат}) + RT \ln p_i^\circ,$$

где $p_i^\circ(T)$ — равновесное давление пара; g^i — стандартный потенциал конденсированного чистого вещества. Поэтому для любого парциального давления:

$$\mu_{i\Gamma} = \mu_{i\Gamma}(p, T);$$

$$\mu_{i\Gamma}(T) = \mu_{i\Gamma}^\circ(T, p_i = 1 \text{ ат}) + RT \ln p_i; a_i = p_i$$

$$\text{или } \mu_{i\Gamma}(T) = g^i(T) + RT \ln(p_i/p_i^\circ); a_i = p_i/p_i^\circ.$$

3. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФАЗЫ

Чистые вещества. Под чистыми веществами следует понимать компоненты i системы (большинство химических элементов)

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) = g^i(T); a_i = 1.$$

Соединения. Для твердых или жидких соединений, для которых в рамках исследуемой проблемы принимают, что они могут выступать только как стехиометрические фазы, справедливо

$$\mu_V(T) = \mu_V^\circ(T) = g^V(T); a_V = 1.$$

Несмотря на то, что активности компонентов твердого или жидкого соединения сильно зависят от отклонений в стехиометрическом составе [1, 2]', интегральная энергия Гиббса g^V на 1 моль компонентов, содержащихся в них, а также соединений с узкой областью гомогенности, остается почти постоянной, потому что концентрационные зависимости химических потенциалов в соотношениях $g(T, x_i) = \sum_i x_i \mu_i(T, x_i) \approx g^V(T)$

компенсируются. Поэтому в тех случаях, когда при равновесии реакции образуется соединение, в выражение константы равновесия можно подставлять активность $a_V = 1$.

Однако, если в реакции компонент соединения переходит в другую фазу, то нужно знать активность компонента в соединении в функции отклонения от стехиометрического состава. Для многофазного равновесия она идентична активности этого компонента в равновесной фазе и ее можно рассчитать для равновесного состава соединения, например, по уравнению (9.3).

4. СМЕСЬ ФАЗ

Идеальные смеси. Конденсированные смеси фаз ведут себя обычно идеально, если предположить, что для энергии связи E_{AB} двух разных атомов справедливо $E_{AB} = (E_{AA} + E_{BB})/2$, т. е. энергия связи должна быть равна среднему значению для энергии связи между одинаковыми атомами E_{AA} или E_{BB} . Дальше атомы обоих видов должны обладать тем же разме-

ром и находиться в одинаковых местах решетки (твердые растворы замещения, расплавы). Для этих специальных условий справедливы следующие соотношения:

$$\mu_i(x_i, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i;$$

$$a_i = x_i; \gamma_i = 1; \mu_i^\circ(T) = g^i;$$

$$\mu_i(x_i, T) = h^i - T s^i + RT \ln x_i.$$

Идеальные разбавленные растворы. Для граничного случая $x_i \rightarrow 0$ в реальных смесях растворенное вещество i переходит в состояние идеального разбавленного раствора, для которого применяют относительно простые соотношения. Законы идеальных разбавленных растворов играют важную роль при растворении газов в металлах.

Активность обоих компонентов бинарной смеси подчиняется двум важным предельным законам: для растворителя L (закон Рауля)

$$a_L = x_L = (1 - x_i) \quad (2.6)$$

и для растворенного вещества i (закон Генри)

$$a_i = k_i(T) x_i. \quad (2.7)$$

Коэффициент активности $\gamma_i(T) = k_i(T)$ определяется в качестве граничного значения для $x_i \rightarrow 0$ и не зависит от концентрации. Его называют также константой Генри k_i .

Можно легко понять закономерность этих соотношений; при сильном разбавлении атомы L (растворителя) практически окружены только атомами L и атомы i (растворенного вещества) также окружены только атомами L , поэтому при незначительном изменении x_i связи не изменятся. Таким образом, для обоих компонентов можно записать

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i. \quad (2.8)$$

Для растворителя L стандартная функция $\mu_L^\circ(T)$ идентична молярной энергии Гиббса чистого вещества g^L . Стандартное состояние растворенного вещества $\mu_i^{\circ'}$ значительно отличается от состояния чистого компонента i и здесь справедливо

$$\mu_i^{\circ'} = \lim_{x_i \rightarrow 0} [\mu_i(x_i, T) - RT \ln x_i] = g^i + RT \ln k_i, \quad (2.9)$$

поэтому стандартный потенциал для растворенного вещества может быть получен из идеального разбавленного состояния

$$\mu_i = \mu_i^{\circ'}(T) + RT \ln a_i' \quad (2.10)$$

$$\text{с } a_i' = a_i/k_i = \gamma_i' x_i \text{ и } \gamma_i' = \gamma_i/k_i; \gamma_i' = 1 \text{ для } x_i \rightarrow 0.$$

Константа Генри k_i по уравнениям (2.9) и (2.10) идентична константе равновесия реакции $i(L)=i$. Ее температурная зависимость определяется с помощью $\Delta H = h_i - h^i$ (теплота растворения i).

Идеальный разбавленный раствор двухатомных газов в конденсированных фазах. Реакция растворения имеет вид: $\frac{1}{2}\text{H}_2 = [\text{H}]_\alpha$. Если в качестве стандартного состояния растворенного газа выбрано $\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T)$, т. е. стандартное состояние $\frac{1}{2}$ моля H_2 при давлении $p=1$ ат (идеальная смесь), то по уравнению (1.10)

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + \frac{1}{2}RT \ln p_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + RT \ln a_{[\text{H}]_\alpha}.$$

Из основного уравнения для активности

$$\mu_{[\text{H}]_\alpha} = \mu_{[\text{H}]_\alpha}^\circ(T) + RT \ln a_{[\text{H}]_\alpha}$$

получается вследствие $\mu_{[\text{H}]_\alpha}^\circ(T) = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T)$,

$$\text{окончательно } a_{[\text{H}]_\alpha} = \sqrt{p_{\text{H}_2}},$$

$$\text{а также } \gamma_{[\text{H}]_\alpha} = \sqrt{p_{\text{H}_2}}/x_{[\text{H}]_\alpha}.$$

p_{H_2} является равновесным давлением H_2 над раствором. Для коэффициентов активности $\gamma_{[\text{H}]_\alpha}$ справедливо для идеального разбавления $\gamma_{[\text{H}]_\alpha} = k_{\text{H}_\alpha}$. Константа Генри k_{H} вычисляется по константе K_p закона Сивертса, если справедливо

$$\sqrt{p_{\text{H}_2}}/x_{[\text{H}]_\alpha} = K_p = \gamma_{[\text{H}]_\alpha} = k_{[\text{H}]_\alpha}.$$

Если в качестве стандартного потенциала принять потенциал растворенного газа при идеальном разбавлении, то по уравнению (2.10) получим

$$\mu_{[\text{H}]_\alpha}(x_{\text{H}}, T) = \mu_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'}(T) + RT \ln a_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'}.$$

В предельном случае $x_{[\text{H}]_\alpha} \rightarrow 0$, тогда справедливы простые соотношения:

$$a_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'} = x_{[\text{H}]_\alpha}; \gamma_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'} = 1.$$

Между $\mu_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'}$ и $\mu_{[\text{H}]_\alpha}^\circ$ существует связь

$$\mu_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'}(T) = \mu_{[\text{H}]_\alpha}^\circ(T) + RT \ln \gamma_{[\text{H}]_\alpha} = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + RT \ln K_{[\text{H}]_\alpha}$$

или

$$RT \ln \gamma_{[\text{H}]_\alpha} = RT \ln k_{[\text{H}]_\alpha} = RT \ln \left(\sqrt{p_{\text{H}_2}}/x_{[\text{H}]_\alpha} \right) = \mu_{[\text{H}]_\alpha}^{\circ'}(T) - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ(T, p = 1 \text{ ат}) = \Delta G^\circ,$$

где ΔG° — свободная стандартная энергия реакции растворения $1/2\text{H}_2 = [\text{H}]_\alpha$.

Смеси с идеальными энтропиями смешения (регулярные растворы). Регулярный раствор является простой моделью для описания реальной смеси. При этом принимают, что существует конечная интегральная теплота смешения h^M , однако энтропия смешения регулярного раствора s^M приближается к значению для идеального разбавленного раствора. В простейшем случае для бинарной двойной смеси, состоящей из компонентов A и B , используют следующие выражения:

$$s^M = s^{M,ид} = R [x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln (1 - x_B)]; \quad (2.11)$$

$$h^M = -x_B(1 - x_B)\Omega = (1 - x_B)h_A^M + x_B h_B^M, \quad (2.12)$$

где Ω — константа, равная разнице энергий связи между одинаковыми и неодинаковыми атомными парами в смеси. Из уравнений (2.11) и (2.12) следует:

$$h_A^M = -x_B^2 \Omega; \quad h_B^M = -(1 - x_B)^2 \Omega;$$

$$\ln a_A = \ln (1 - x_B) - x_B^2 \Omega / RT;$$

$$\ln \gamma_A = -x_B^2 \Omega / RT;$$

$$\ln a_B = \ln x_B - (1 - x_B)^2 \Omega / RT;$$

$$\ln \gamma_B = -(1 - x_B)^2 \Omega / RT.$$

Модель регулярных смесей приводит к следующим результатам: все интегральные величины становятся симметричными при $x_B = 1/2$. Если Ω положительна, то регулярная смесь смешивается при температуре ниже критической $T_K = \Omega / 2R$. Равновесные концентрации обеих смесей α_I и α_{II} подчиняются соотношению

$$1/(1 - 2x_B) \ln [x_B/(1 - x_B)] = \Omega / RT.$$

Хотя условия регулярных смесей выполняются только для систем, которые ведут себя почти идеально, эти соотношения с успехом используют для расчета простых систем с расслоением или линий солидуса и ликвидуса [2, 9]. Кроме этого приближения для h^M , несимметричные кривые h^M в бинарных двойных системах могут аппроксимироваться благодаря многочисленным выражениям с факторами $A x_B^k (1 - x_B^k)$ и коэффициентами активности по соотношениям:

$$RT \ln \gamma_A = h_A^M = h^M - x_B d h^M / d x_B;$$

$$RT \ln \gamma_B = h_B^M = h^M + (1 - x_B) d h^M / d x_B.$$

Согласно первоначальным предположениям, модель регулярного раствора ограничивалась твердым раствором замещения. Однако проводились также расчеты, которые распространили эту концепцию на твердые фазы внедрения [14, 15].

5. ОПИСАНИЕ РЕАЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Для математического описания химического потенциала или активности вещества в реальной конденсированной фазе можно выбрать два пути: либо приходят к соглашению об удобном изображении измеренных коэффициентов активности, причем выбирают разложение в ряд, приспособленное к формальным термодинамическим расчетам, либо ищут с помощью статистической термодинамики вывод уравнения химического потенциала из атомной структуры фазы, чего достигают подгонкой свободных параметров, принятых в модели [2, 4, 12, 13].

Разложение в ряд. Чтобы использовать экспериментально определенные коэффициенты активности или другие величины смешения реальных систем в термодинамических расчетах, устанавливают их концентрационную зависимость с помощью коэффициентов степенных рядов [2].

Если коэффициент активности γ_B бинарной смеси $A+B$ вблизи от $x_B=1$ разлагается в ряд в виде

$$\ln \gamma_B = \alpha_0 + \alpha_1 (1 - x_B) + \alpha_2 (1 - x_B)^2 + \alpha_3 (1 - x_B)^3 + \dots,$$

то по закону Генри [уравнение (2.6)] и правилу Дюгема [уравнение (7.13)] α_0 и α_1 исчезают и получается

$$\ln \gamma_B = \alpha_2 (1 - x_B)^2 + \alpha_3 (1 - x_B)^3 + \dots$$

или

$$\ln \gamma_B / (1 - x_B)^2 = \alpha_2 + \alpha_3 (1 - x_B) + \dots \quad (2.13)$$

В первом приближении значение $\ln \gamma_B$ пропорционально $(1 - x_B)^2$ (сравним регулярные смеси) и во втором приближении функция $\ln \gamma_B / (1 - x_B)^2$ воспроизводится прямой линией, которая применима для расширенной области концентраций [2, 3]. С помощью этих или аналогичных разложений можно изображать коэффициенты активности и другие функции смесей. Для описания взаимного влияния коэффициентов активности различных растворенных веществ также предложены разложения в ряд. Решение общей проблемы наталкивается на трудности. Для отдельных важных граничных случаев можно предложить удобные приближенные способы. Особенно важной проблемой в этой связи является взаимное влияние атомов растворенных элементов в избытке растворителя [2]. Для жидкой стали чаще всего необходимо знать влияние элементов добавок на коэффициенты активности отдельных эле-

ментов. Если предположить, что элементы от 2 до n растворены в одном, то для $\ln \gamma_2$ можно применить разложение в ряд:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2(x_2, \dots, x_n) &= \ln \gamma_2^\circ + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + \dots \\ &\dots + x_n \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_n} + \frac{1}{2} \left[x_2^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} + \right. \\ &\left. + x_2 x_3 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2 \partial x_3} + \dots + x_2 x_n \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2 \partial x_n} \right] + \dots \end{aligned}$$

Если принять во внимание только первую производную и провести сокращение, то

$$\epsilon_2^2 = \partial \ln \gamma_2 / \partial x_2; \quad \epsilon_2^3 = \partial \ln \gamma_2 / \partial x_3$$

и справедливо

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\circ + x_2 \epsilon_2^2 + \dots + x_n \epsilon_2^n. \quad (2.14)$$

Величины ϵ называются параметрами взаимодействия. Можно показать, что $\epsilon_i^j = \epsilon_j^i$.

Благодаря этому соотношению число независимых параметров взаимодействия значительно сокращается. Дальнейшие формулы для пересчета параметров взаимодействия представлены в главе 14. Наряду с этими часто употребляемыми формулами предложены и другие способы, в которых делают дальнейшие допущения или привлекают теоретические модельные представления [16, 22—28]'. Однако и они основаны на разложениях в ряд такого же или подобного рода. Из атомных моделей для тройных сплавов, которые содержат γ_2 для концентрационных областей $0 < x_3 < 1$; $x_2 \ll 1$, также можно вывести параметры взаимодействия из граничных условий [17—21, 53—57]'.
 Статистические модели [2, 12—15, 29, 30]. Химический потенциал компонента в конденсированной смеси фаз можно определить с помощью квантовой статистики, если выполняются следующие условия.

1. Для каждого возможного распределения различных атомов и вакансий в положениях атомов в решетке, т. е. для каждого макросостояния фазы, должно быть известно изменение общей энергии U , отнесенное к стандартному состоянию.

2. Необходимо знать число обменов, которые могут быть проведены для каждых двух одинаковых частичек без изменения существующего атомного распределения (энтальпия обмена S_p).

3. Должна быть известна часть суммарной энтропии S_V как функция атомного распределения, которая вызвана колебаниями решетки. Для практических расчетов необходимы значительные упрощения. Принимают, что колебательная энтро-

пия не зависит от распределения, она аддитивно составляется из характеристик компонентов. Вероятностное распределение атомов устанавливают по формуле, при этом исходят либо из полного статистического распределения (слабые силы взаимодействия), либо из упорядоченного распределения, например в соединении (большие силы взаимодействия).

Тогда связь между общей энергией и энергией распределения характеризуется простыми параметрами, например мольной долей x или степенью неупорядоченности α . Расчет проводят так, чтобы с помощью дополнительно введенных параметров определить отклонения от заранее заданного распределения. Главная трудность подобного расчета состоит в правильном определении энергии взаимодействия ΔU^M . Она может состоять из следующих частей [2, 12, 29]: химических сил связи между ионами или атомами, потенциальной энергии (объемный эффект), вклада от электронов проводимости и магнитного эффекта. Хотя для отдельной простой системы статистические расчеты дали ценный вклад в объяснение явлений, наблюдаемых в твердом и жидком состояниях, в общем случае теоретически невозможно охватить сложные энергетические взаимодействия для любых конденсированных фаз с достаточной точностью и получить необходимые термодинамические функции.

6. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ВНЕДРЕНИЯ

Благодаря относительно небольшому объему атомы газов и углерода располагаются в основном в вакантных узлах решетки металлической матрицы, т. е. в местах, которые не могут быть заняты атомами металлов. Поэтому при расчетах энтропии обмена нужно принимать во внимание только распределение компонента B в междоузлиях и в первом приближении из этого можно вывести, что металлические атомы не обмениваются своими местами [2, 14, 15]'. Тогда для энтропии смешения атомов B с пустотами решетки A можно получить следующее выражение:

$$S^M = -R \ln \frac{N_B}{Z N_A - N_B} = -R \ln \frac{\theta}{1 - \theta},$$

где Z — число пустот в решетке на один атом A , которое во многих моделях еще модифицируется с помощью фактора запрета для соседних мест, и $\theta = N_B / Z N_A$ является относительной частотой занятия имеющихся мест, которая служит мерой концентрации вместо молярной доли x_B .

Тогда для химического потенциала устанавливают

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad \text{с} \quad \mu_B^\circ = \mu_B \quad \text{для} \quad \theta = 1/2. \quad (2.15)$$

С помощью подстановки выражения $\theta = x_B/[Z(1-x_B)]$ в дальнейшем получают:

$$\mu_B = \mu_B^\circ (\theta = 1/2) + RT \ln \frac{x_B}{Z - x_B (1 + Z)} \quad (2.16)$$

с $\mu_B^\circ (\theta = 1/2) = \mu_B$ для $x_B = Z/(Z + 2)$

или

$$\mu_B = \mu_B^{\circ'} + RT \ln \frac{x_B}{1 - x_B (1 + Z)/Z} = \mu_B^{\circ'} + RT \ln \gamma x_B \quad (2.17)$$

с $\mu_B^{\circ'} = \mu_B^\circ (\theta = 1/2) - RT \ln Z$ и $\gamma = \frac{1}{1 - x_B (1 + Z)/Z}$.

В уравнении (2.16) стандартное состояние относится к твердому раствору, в котором половина междоузлий занята, в то время как в уравнении (2.17) в качестве стандартного состояния выбран идеальный разбавленный твердый раствор.

По выражению $g^a = x_B \mu_B + (1 - x_B) \mu_A$ для интегральной молярной энергии Гиббса получается

$$g^a = x_B \mu_B^\circ (\theta = 1/2) + (1 - x_B) g^A + x_B RT \ln \frac{x_B}{Z - x_B (1 + Z)} \quad (2.18)$$

с $g^m = x_B RT \ln \frac{x_B}{Z - x_B (1 + Z)}$.

На рис. 2 приведены факторы энтропии смешения s^m или g^m/RT для идеального твердого раствора замещения в сравнении со значениями для идеального твердого раствора внедрения с Z , равным 0,5; 1 и 2. Для $x_B < 0,03Z$ кривые для идеального твердого раствора замещения лишь незначительно отличаются от кривых для идеального твердого раствора внедрения. Поэтому выражение для μ° разбавленного раствора внедрения [$c \leq 1\%$ (ат.)] отличается только на постоянный фактор $RT \ln Z$ от соответствующих значений μ° для твердого раствора замещения. В кубической гранцентрированной и гексаго-

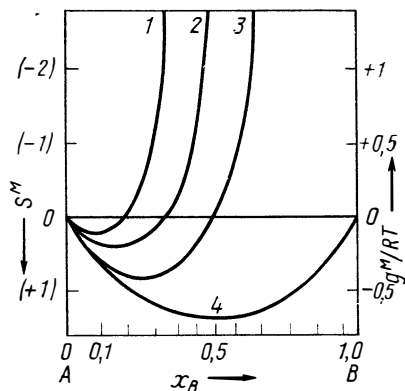


Рис. 2. Энтропия смешения для идеального твердого раствора внедрения при Z , равном 0,5 (1), 1 (2) и 2 (3), и для твердого раствора замещения (4)

нальной плотноупакованной решатках $Z=1$ для октаэдрической и $Z=3$ для тетраэдрических пустот. В кубической объемноцентрированной решетке $Z=3$ для октаэдрической, а для тетраэдрической пустоты $Z=6$.

Глава 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

По уравнению (1.10) при равновесии любой реакции справедливо

$$\Delta G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{p, T} = \sum_i \nu_i \mu_i - \sum_j \nu_j \mu_j = 0. \quad (3.1)$$

Тогда для μ_i устанавливается $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$, где для чистого вещества и точных стехиометрических соединений $a_i = 1$, для газов $a_i = \gamma_i p_i$ и для компонентов смеси фаз $a_i = \gamma_i x_i$. В связи с этим получается

$$\frac{P_i a_i^{\nu_i}}{P_j a_j^{\nu_j}} = \exp \left(- \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_p(T). \quad (3.2)$$

Это выражение постоянно для $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, так как значения μ_i° не зависят от молярных долей x_i . Численные значения K_p устанавливают определением отдельных μ_i° при стандартных состояниях. Для растворенного вещества можно выбрать, например, химический потенциал $\mu_i^\circ = g^i$ чистого вещества i или химический потенциал μ_i° вещества i в состоянии идеального разбавления. Тогда между активностями, определенными, как описано выше, существует связь.

$$RT \ln a_i = \mu_i, \quad \mu_i^\circ = \mu_i - \mu_i^{\circ'} + (\mu_i^{\circ'} - \mu_i) = RT \ln k_i a_i^{\circ'} \quad (3.3)$$

$$c RT \ln k_i = \mu_i^\circ - \mu_i^{\circ'}. \quad (3.4)$$

Если ввести коэффициент активности γ_i' , учитывающий концентрационную зависимость активности в идеально разбавленных растворах, то справедливо

$$a_i = \gamma_i x_i = k_i \gamma_i' x_i \quad \text{с} \quad \gamma_i = k_i \gamma_i'. \quad (3.5)$$

Поэтому получается соотношение, идентичное уравнению (3.2):

$$\frac{\Pi_i (k_i \gamma_i' x_i)^{\nu_i} \Pi_l (\gamma_l p_l)^{\nu_l}}{\Pi_j (k_j \gamma_j' x_j)^{\nu_j} \Pi_m (\gamma_m p_m)^{\nu_m}} = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = K_p (T), \quad (3.6)$$

которое можно преобразовать в

$$\begin{aligned} \frac{\Pi_i (\gamma_i' x_i)^{\nu_i} \Pi_l (\gamma_l p_l)^{\nu_l}}{\Pi_j (\gamma_j' x_j)^{\nu_j} \Pi_m (\gamma_m p_m)^{\nu_m}} &= \frac{\Pi_j k_j^{\nu_j}}{\Pi_i k_i^{\nu_i}} \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \\ &= \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ'}}{RT} \right) = K_p'(T) \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\text{с } \Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ + RT \left(\sum_i \nu_i \ln k_i - \sum_j \nu_j \ln k_j \right). \quad (3.8)$$

Когда в реакции участвуют только чистое вещество и стехиометрическое соединение, уравнения (3.6) и (3.7) идентичны. При измерениях определяют только связанные друг с другом p_i и x_i реакции. Из этого можно получить экспериментальное равновесное соотношение

$$K_p^{\text{эк}} (T, p_i, x_i) = \frac{\Pi_i x_i^{\nu_i} \Pi_l p_l^{\nu_l}}{\Pi_j x_j^{\nu_j} \Pi_m p_m^{\nu_m}} = \frac{\Pi_j \gamma_j^{\nu_j} \Pi_m \gamma_m^{\nu_m}}{\Pi_i \gamma_i^{\nu_i} \Pi_l \gamma_l^{\nu_l}} K_p'(T), \quad (3.9)$$

которое для идеальных разбавленных фаз идентично $K_p'(T)$. В этом случае устанавливают для реакции стандартное значение энергии Гиббса, которое не зависит от x_i . Из соотношения Гельмгольца получают изменение энтальпии реакции

$$\Delta H = \Delta H^{\circ'} = -R \frac{\partial \ln K_p^{\text{эк}}}{\partial (1/T)}, \quad (3.10)$$

а потом изменение стандартной энтропии реакции $\Delta S^{\circ'}$

$$\Delta S^{\circ'} = R \ln K_p^{\text{эк}} - \frac{R}{T} \cdot \frac{\partial \ln K_p^{\text{эк}}}{\partial (1/T)}. \quad (3.11)$$

Для неидеальных систем, стандартные состояния которых относятся к идеальному разбавленному состоянию, справедливо (см. табл. 1)

$$\begin{aligned} \Delta H = -R \frac{\partial \ln K_p^{\text{эк}}}{\partial (1/T)} &= -R \left[\frac{\partial \ln K_p'}{\partial (1/T)} - \sum_i \nu_i \frac{\partial \ln \gamma_i'}{\partial (1/T)} + \right. \\ &\left. + \sum_j \nu_j \frac{\partial \ln \gamma_j'}{\partial (1/T)} - \sum_l \nu_l \frac{\partial \ln \gamma_l}{\partial (1/T)} + \sum_m \nu_m \frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial (1/T)} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

или

$$\Delta H = \Delta H^{\circ'} + \sum_i \nu_i h_i^E - \sum_j \nu_j h_j^E + \\ + \sum_l \nu_l h_l^E - \sum_m \nu_m h_m^E = \Delta H^{\circ'} + \Delta H^E.$$

Это выражение свидетельствует о том, что фактическое изменение энтальпии реакции ΔH состоит из изменения энтальпии реакции $\Delta H^{\circ'}$ для выбранного стандартного состояния и дополнительного изменения энтальпии реакции ΔH^E , которая зависит от x_i , T и p . Для основного значения изменения энтропии реакции справедливые соответствующие выражения:

$$\Delta S - \Delta S^{\text{м.ид}} = R \ln K_p^{\text{экс}} - \frac{R}{T} \frac{\partial \ln K_p^{\text{экс}}}{\partial (1/T)}; \quad (3.13)$$

$$\Delta S - \Delta S^{\text{м.ид}} = \Delta S^{\circ'} + \sum_i \nu_i s_i^E - \sum_j \nu_j s_j^E + \\ + \sum_l \nu_l s_l^E - \sum_m \nu_m s_m^E = \Delta S^{\circ'} + \Delta S^E \quad (3.14)$$

$$\text{с } \Delta S^{\circ'} = R \ln K_p' - \frac{R}{T} \frac{\partial \ln K_p'}{\partial (1/T)}$$

$$\text{и } s_i^E = -R \ln \gamma_i' + \frac{R}{T} \frac{\partial \ln \gamma_i'}{\partial (1/T)}$$

(для газов подставляют $\gamma_i' = \gamma_i$).

С помощью уравнений (3.6—3.14) можно определить следующие данные по измеренным значениям для $K_p^{\text{экс}}$ (T , p , x_i):

1. ΔG , ΔH , $\Delta S - \Delta S^{\text{м.ид}}$ в качестве функций от T , p и x_i . Для идеальных разбавленных систем непосредственно получают $\Delta G^{\circ'}$, $\Delta H^{\circ'}$ и $\Delta S^{\circ'}$, т. е. стандартные значения реакции в функции от T .

2. Если значения μ° и связанные с этим ΔG° по уравнению (3.6), а также факторы $\gamma_i' k_i$ или γ_i для всех участников реакции известны, то можно определить неизвестные коэффициенты активности $\gamma_i = k_i \gamma_i'$ или γ_i в функции от p , T и x_i по уравнению (3.6). Кроме того, благодаря экстраполяции на $x_i = 0$ можно раздельно определять k_i и $\gamma_i'(x_i)$. Кроме того, по соотношениям

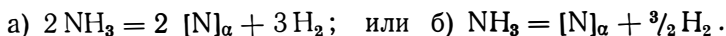
$$\mu_i^{\circ'}(T) - \mu_i^{\circ}(T) = (h_i^{\circ'} - h_i^{\circ}) - T (s_i^{\circ'} - s_i^{\circ}) = RT \ln k_i \\ \text{и } h_i^{\circ'} - h_i^{\circ} = R \frac{\partial \ln k_i}{\partial (1/T)}, \quad (3.15)$$

$$\text{а также } s_i^{\circ'} - s_i^{\circ} = -R \ln k_i + \frac{R}{T} \frac{\partial \ln k_i}{\partial (1/T)} \quad (3.16)$$

получают парциальную молярную энтальпию растворения и основное значение энтропии растворения компонента i в идеальном разбавленном состоянии. Если вставить вместо k_i в уравнения (3.15) и (3.16) в правую часть $\gamma_i(x, T) = k_i \gamma_i'$, то в левой части стоят парциальные молярные величины растворения $h_i - h_i^{\circ}$ или $s_i - s_i^{\circ} + RT \ln x_i$, которые справедливы для значений x_i , при которых проводили измерения. Благодаря подстановке γ_i' получают, наконец, соответствующие дополнительные функции $h_i - h_i^{\circ'}$ и $s_i - s_i^{\circ'} + RT \ln x_i$, которые дают отклонения от идеального разбавленного состояния. Эти формулы останутся верными, если вместо идеального разбавленного состояния в качестве стандартного будет выбрано другое состояние (например, раствор с 1%).

Пример интерпретации измеренных равновесных значений. Значения ΔG° можно рассчитать по величине измеренной константы равновесия относительно просто, если вывести формулу для константы равновесия по следующей схеме. В качестве примера рассмотрим поглощение азота металлом из смеси $\text{NH}_3 + \text{H}_2$.

1. Запишем уравнение для исследуемой реакции:



2. Вместо химических символов подставляем химические потенциалы, например, для а)

$$2 \mu_{\text{NH}_3} = 2 \mu_{[\text{N}]_{\alpha}} + 3 \mu_{\text{H}_2}. \quad (3.17)$$

3. Каждый химический потенциал разделим на стандартный потенциал и величину смешения:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i.$$

Величину активности нужно выбирать так, чтобы расчет был по возможности простым. Важно точно установить, к какому состоянию относится действующий стандартный потенциал μ_i° . Для газообразных компонентов в качестве примера можно установить

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2} \text{ (ат),}$$

$$\text{т. е. } \mu_{\text{H}_2}^{\circ} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ}(T, p = 1 \text{ ат}),$$

$$\text{или } \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2} \text{ (мм рт. ст.),}$$

$$\text{т. е. } \mu_{\text{H}_2}^{\circ} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ}(T, p = 1 \text{ мм рт. ст.})$$

Если для состояния $[N]'_\alpha$ соблюдаются условия идеального разбавления, то можно выбрать следующие стандартные потенциалы:

$$\mu_{[N]_\alpha} = \mu_{[N]_\alpha}^\circ + RT \ln k_N x_N,$$

т. е. $\mu_{[N]_\alpha}^\circ = 1/2 \mu_{N_2}$ ($T, p = 1 \text{ ат}$),

или $\mu_{[N]_\alpha} = \mu_{[N]_\alpha}^\circ + RT \ln x_N,$

т. е. $\mu_{[N]_\alpha}^\circ = \mu^{\circ'}$ ($T, x_N = 1$),

или $\mu_{[N]_\alpha} = \mu_{[N]_\alpha}^\circ + RT \ln c_N [\% \text{ (ат.)}],$

т. е. $\mu_{[N]_\alpha}^\circ = \mu^{\circ''}$ [$T, c_N = 1\% \text{ (ат.)}$].

4. Выбранные выражения для μ_i подставляют в формулу (3.17) и получается выражение для равновесия

$$K_p(T) = \frac{a_{[N]_\alpha}^2 p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^3} = \exp \left[- \frac{2\mu_{[N]_\alpha}^\circ + 3\mu_{H_2}^\circ - 2\mu_{NH_3}^\circ}{RT} \right]$$

с $\Delta G^\circ = 2\mu_{[N]_\alpha}^\circ + 3\mu_{H_2}^\circ - 2\mu_{NH_3}^\circ.$

Так полученное значение ΔG° дает изменение энергии Гиббса на каждое превращение реакции для системы, в которой существуют различные компоненты в выбранных стандартных состояниях. Если сравнивать эти значения ΔG° с литературными данными, то можно согласовать друг с другом уравнения реакций и стандартные состояния (сравни главу 5). Необходимо указать, во-первых, для измеренного численного значения изменения свободной энергии реакции, что понимается под «превращением во время реакции» (например, на 1 моль N_2 или на 1 моль N), и, во-вторых, четко определить стандартные состояния.

Из уравнения Гиббса — Гельмгольца получают

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial (1/T)} \Big|_{p, x_i} &= \Delta H(p, x_i) = -R \frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} = \\ &= -4,574 \frac{\partial \lg K_p}{\partial (1/T)}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

При практической оценке равновесных измерений ΔH вычисляют из температурной зависимости экспериментально определенных значений $K_p^{\text{эк}}$ для постоянных x_i , откладывая $\lg K_p^{\text{эк}}$ против $1/T$. По углу наклона прямой в точке $T = T'$ получают значение изменения энтальпии реакции [уравнение (3.18)] для температуры T' . Для большого интервала температур нормальным является независимость ΔH от температур с учетом точности измерений. В координатах $\lg K_p^{\text{эк}} - 1/T$

тангенс угла наклона дает по уравнению (3.13) основное значение изменения энтропии реакции $\Delta S - \Delta S^{\text{м.ид.}}$. Однако ошибки, существующие при определении ΔH , изменяют тангенс угла наклона и поэтому могут наблюдаться значительные ошибки при расчетах ΔS . Из уравнения (3.13) следует, что ошибка составляет $\Delta(\Delta H)/T$. Это означает, что ΔH при $T = 1000$ К имеет ошибку около ± 1000 кал/моль, тогда как величина изменения энтропии имеет ошибку около 1 э. е. Систематическая ошибка измерений, например факторы калибровки, также прямо входит в рассчитанное значение изменения энтропии. Если абсолютное значение константы равновесия отклоняется на 2 порядка от истинного значения, то это уже составляет абсолютную ошибку в 1,4 э. е. Из этого следует, что значения изменения энтропии, рассчитанные по этой методике (второй закон термодинамики), могут сопровождаться ошибками в несколько энтропийных единиц. Во многих случаях порядок ошибки может достигать величины энтропий реакции.

Определение изменения энтальпии реакции ΔH_{298} из экспериментальных значений $\Delta G^\circ(T)$ и c_p (третий закон термодинамики) [7, 9]

Для любой реакции справедливо

$$\Delta H_{298}^\circ - \Delta G^\circ(T) = -T \sum_i \nu_i [g_i^\circ(T) - h_{i,298}^\circ]/T. \quad (3.19)$$

Если для всех участников реакции известны значения функции $(g^\circ - h^\circ)/T$ и изменения стандартной свободной энергии реакции ΔG° , полученной из измеренных констант равновесия $K_p'(T)$, то из этого можно непосредственно получить изменения стандартных энтальпий реакции при 298 К. Зачастую для одного или большинства участников реакции не хватает точных значений $(g^\circ - h^\circ)/T$ или соответствующих значений c_p , из которых их можно было бы рассчитать по уравнению (4.20). Так как значения c_p для газовых молекул очень надежно рассчитываются по спектроскопическим данным [7, 31, 42] и для конденсированных фаз по эмпирическим правилам [7, 9], то значения ΔH_{298}° , определенные по уравнению (3.19), являются более точными, чем при определении из температурных зависимостей констант равновесия. Из значений ΔH_{298} можно рассчитать по уравнениям (4.20), (4.25) — (4.29) ΔG° , ΔH° и ΔS° для любых температур, если известны соответствующие значения c_p .

Зависимость констант равновесия K_x от давления. Образование газообразного соединения $A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ из атомов газов A и B по реакции $\nu_1 A + \nu_2 B = A_{\nu_1}B_{\nu_2}$ приводит в случае идеальной газовой смеси к константе равновесия

$$p_{A_{\nu_1} B_{\nu_2}} / p_A^{\nu_1} p_B^{\nu_2} = K_p = \exp [-\Delta G^\circ(T)/RT].$$

Часто удобнее устанавливать химический состав газовой смеси не через парциальные давления, а через общее давление p и молярные доли x_i , которые идентичны при идеальных газовых смесях объемным частям. Тогда из соотношения $p_i = x_i p$ следует

$$\frac{x_A^{v_1} x_B^{v_2}}{x_A^{v_1} x_B^{v_2}} = p^{(v_1 + v_2 - 1)} K_p = K_x.$$

Вообще для зависимости константы равновесия K_x от давления справедливо

$$K_x(p, T) = p^{\left(\sum_i v_j - \sum_i v_i\right)} K_p(T),$$

где i — появляющийся газовый компонент, j — исчезающий.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

При измерении в электрохимической ячейке химическая реакция делится на две электродные реакции. На электродах нейтральные атомы переходят в электролит, в котором они существуют в виде ионов. Одновременно идет переход электронов, происходит зарядка электродов. Это приводит электродные реакции в состояние равновесия. Если электроды соединить через электролит, то реакция выйдет из состояния равновесия и между электропроводящими частями обоих электродов возникнет разность потенциалов E , называемая электродвижущей силой. Реакция лишь тогда пойдет дальше, когда электропроводящие части обоих электродов будут соединены проводником, по которому может течь электрический ток. Между значением ΔG реакции и э. д. с. существует простое соотношение

$$\Delta G = -ZFE, \quad (3.20)$$

где Z — число зарядов ионов в электролите; ZF — количество электричества, которое может протекать через ячейку на каждое мольное превращение во время реакции.

Таким образом, с помощью измерений э. д. с. можно по уравнению (3.20) определить значение ΔG реакции. Если на электродах реагенты существуют в стандартном состоянии, то $\Delta G = \Delta G^\circ$. Если электродами являются фазовые смеси или металлические электроды, обдуваемые газом (например, H_2 , Cl_2), то э. д. с. зависит от активности, т. е. от давления или концентрации реагирующих веществ:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_i = -ZFE = -ZF(E^\circ + E'): \quad (3.21)$$

Если электрохимическая ячейка сконструирована так, что в ней осуществляется только переход элемента из одной фазы в другую, то справедливо простое соотношение

$$RT \ln \frac{a_{i, \alpha_I}}{a_{i, \alpha_{II}}} = -Z_i F E, \quad (3.22)$$

где $Z_i = Z$ — число зарядов иона в электролитах и разница потенциалов в $\varphi_{\alpha_I} - \varphi_{\alpha_{II}}$.

Из уравнений (1.7) и (3.20) следует

$$\Delta S = Z F \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p, a_i} \quad (3.23)$$

$$\text{и } \Delta H = -Z F \left[E - T \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p, a_i} \right]. \quad (3.24)$$

При электрохимических измерениях с помощью надежного анализа нужно достоверно установить вид реакций, протекающих на электродах, и обеспечить обратимость процессов [2, 9, 39].

Глава 4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Для расчета равновесных условий химической реакции существуют специальные таблицы [9, 31—38]. Они содержат или константы равновесия K_p образования соединений из элементов, или соответствующие значения ΔG° в функции температуры. Для константы равновесия справедливо

$$\lg K_p = -\Delta G^\circ / 4,574 T. \quad (4.1)$$

Часто табулируются и другие функции, с помощью которых можно рассчитать константы равновесия. Термодинамические данные можно найти в книгах Даркена и Гурри [3] и Льюиса и Рэндалла [7].

1. ОЦЕНКА ΔG_T° ПО ΔH_{298}° И ΔS_{298}°

Для 25°C справедливо $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$. Значения ΔH_{298}° и S_{298}° для важнейших соединений можно найти в учебниках, монографиях и справочниках. Выше 25°C ΔH° и ΔS° в большинстве случаев не сильно зависят от температуры. Для расчетов, в которых необходимо знать лишь порядок констант равновесия, используется соотношение

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ. \quad (4.2)$$

Если в распоряжении находится только ΔH_{298}° , то для ΔS_{298}° можно пользоваться следующим ориентировочным правилом: для реакций между твердыми и жидкими веществами ΔS° относительно мало и энтропией можно пренебречь:

$$\Delta G^{\circ}(T) \approx \Delta H_{298}^{\circ}. \quad (4.3)$$

Если в результате реакции образуется газообразное вещество, то ΔS° равно $+30 \pm 10$ кал/(моль·К) и соответственно — 30 кал/(моль·К) при исчезновении газообразного реагента. Для грубого пересчета можно использовать соотношение

$$\Delta G^{\circ}(T) \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta n_r \cdot 30, \quad (4.4)$$

где Δn_r — число молей газа, которое образуется добавочно на каждое превращение во время реакции.

2. ТАБЛИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ $\Delta G^{\circ}(T)$

В большинстве справочников для химических соединений приведены значения ΔG° от комнатной температуры до точки плавления через каждые 100°C [32, 34], в то время как другие авторы дают температурную зависимость ΔG° для образования соединений по формуле [9]:

$$\Delta G^{\circ}(T) = A + BT \lg T + CT. \quad (4.5)$$

Если значения ΔG° в температурной области $T_1 < T < (T_1 + \Delta T)$ внести в функции T , то можно увидеть, что табулированные значения или кривые ΔG° , полученные с помощью уравнения (4.5), для относительно большого интервала температур можно спрямить без больших ошибок, причем средняя прямая почти совпадет с кривой ΔG° и максимальное отклонение от первоначальной кривой будет чрезвычайно малым. Для расчета условий равновесия, при которых должны быть употреблены и относительно ненадежные значения ΔG° , удобнее использовать, так же как и для точно известных значений ΔG° , линейную зависимость от T . Следующие приближенные формулы дают оптимальные прямые в функции табулированных констант A , B и C . Если

$$\Delta G^{\circ} = A + BT \lg T + CT \quad \text{для} \quad T_1 < T < (T_1 + \Delta T) \quad (4.6)$$

$$\text{выразить через} \quad \Delta G^{\circ} = a + cT,$$

то справедливо

$$a = A - BT_1 \left[\left(0,434 + 0,1 \frac{\Delta T}{T_1} \right) + \frac{1}{2} \lg \left(1 + 0,45 \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right]; \quad (4.7)$$

$$c = C + B [0,434 + \lg (T_1 + 0,45 \Delta T)]. \quad (4.8)$$

Максимальная ошибка при этом равна

$$F = \frac{B \Delta T}{2} \left[0,2 - \frac{T_1}{\Delta T} \lg \left(1 + 0,45 \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right]. \quad (4.9)$$

Для малых B или малых ΔT ошибка мала. В большинстве случаев для больших интервалов ΔT ошибка также значительно меньше, чем различия данных у разных авторов.

Для интервала температур $T_1 < T < (T_1 + \Delta T)$ также из табличных значений для ΔG° устанавливают линейное соотношение ΔG° с минимальной ошибкой. Для этого необходимы значения: $\Delta G^\circ(T_1)$, $\Delta G^\circ(T_1 + 0,45\Delta T)$ и $\Delta G^\circ(T_1 + \Delta T)$. Тогда справедливо

$$a = \Delta G^\circ(T_1) \left[\frac{T_1}{\Delta T} + 0,72 \right] - \Delta G^\circ(T_1 + \Delta T) \left[\frac{T_1}{\Delta T} + 0,22 \right] + 0,5 \Delta G^\circ(T_1 + 0,45 \Delta T) \quad (4.10)$$

$$\text{и } c = [\Delta G^\circ(T_1 + \Delta T) - \Delta G^\circ(T_1)] / \Delta T. \quad (4.11)$$

Максимальная ошибка составляет

$$F = 0,28 \Delta G^\circ(T_1) + 0,22 \Delta G^\circ(T_1 + \Delta T) - 0,5 \Delta G^\circ(T_1 + 0,45 \Delta T). \quad (4.12)$$

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ΔG° ИЗ ЗНАЧЕНИЙ c_p

Если значение c_p (более точное значение c_{pi}° в соответствующих стандартных состояниях) всех реагентов и продуктов реакции представить путем приближенного выражения [9, 36, 38]

$$c_{pi} = a + bT - c/T^2, \quad (4.13)$$

то после интегрирования уравнения (2.3) получается

$$\Delta G^\circ = A + CT - \Delta a T \ln T - \Delta b T^2/2 + \Delta c/2T, \quad (4.14)$$

где A и C — константа интегрирования; Δa , Δb , Δc — сумма констант a_i , b_i , c_i , которые определяются из соотношений вида $\Delta a = \sum_i \nu_i a_i$. Если известна константа равновесия $K_p(T)$, то

вследствие $-\Delta G = RT \ln K_p$ можно написать

$$A/T + C = RT \ln K_p(T) + \Delta a T \ln T + \Delta b T/2 - \Delta c/2T^2. \quad (4.15)$$

Если нанести правую часть этого уравнения против $1/T$, то получится прямая, которая определяет A и C . Известно, что уравнение (4.14) является продолжением уравнения (4.5), причем необходимо принимать во внимание оба добавочных члена зависимости удельной теплоемкости от температуры.

Если все значения c_{p_i} даны в форме, определяемой аналитически по уравнению (4.13), и, кроме того, известны ΔH° и ΔS° для T_0 (в большинстве случаев $T_0=298$ К), то из уравнения Гельмгольца следует

$$\frac{\Delta G^\circ(T)}{T} - \frac{\Delta G^\circ(T_0)}{T_0} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ(\vartheta)}{\vartheta^2} d\vartheta =$$

$$= - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ(T_0) + \sum_i \nu_i [h_i^\circ(\vartheta) - h_i^\circ(T_0)]}{\vartheta^2} d\vartheta \quad (4.16)$$

и с $\frac{\Delta G^\circ(T_0) - \Delta H^\circ(T_0)}{T_0} = -\Delta S^\circ(T_0)$ и

$$\int_{T_0}^T \frac{\sum_i \nu_i [h_i^\circ(\vartheta) - h_i^\circ(T_0)]}{\vartheta^2} d\vartheta =$$

$$= \int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^{\vartheta} \sum_i \nu_i c_{p_i}(\tau) d\tau \right] \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} \quad (4.17)$$

получается

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) - T \Delta S^\circ(T_0) -$$

$$- T \int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^{\vartheta} \sum_i \nu_i c_{p_i}(\tau) d\tau \right] \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}. \quad (4.18)$$

Если вставить в уравнение (4.18) значения c_p по уравнению (4.13), то тогда

$$\Delta G^\circ(T) = [\Delta H^\circ(T_0) - \Delta a T_0 - \Delta b/2(T_0^2) - \Delta c/T_0] -$$

$$- T [\Delta S^\circ(T_0) - \Delta a (1 + \ln T_0) - \Delta b T_0 - \Delta c/2 T_0^2] -$$

$$- \Delta a T \ln T - \Delta b T^2/2 + \Delta c/2 T. \quad (4.19)$$

Если в реакциях в интервале T_0 и T появляются фазовые превращения, то можно провести поэтапное интегрирование, ячitando соответствующие энтальпии h^U и энтропии h^U/T_U превращений.

4. ВЫЧИСЛЕНИЯ $\Delta G^\circ(T)$ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИЙ

$$[g^\circ(T) - h^\circ(T_0)]/T \text{ И } h^\circ(T) - h^\circ(T_0)$$

Уравнение (4.18) можно переписать в виде

$$\sum_i \nu_i \frac{g_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0)}{T} = - \sum_i \nu_i s_i^\circ(T_0) -$$

$$- \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^{\vartheta} c_{p_i}(\tau) d\tau \right] \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}, \quad (4.20)$$

причем справедливо

$$\int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^{\vartheta} c_{pi}(\tau) d\tau \right] \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} = -\frac{1}{T} \int_{T_0}^T c_{pi}(\theta) d\theta + \int_{T_0}^{\vartheta} c_{pi}(\vartheta) \frac{d\vartheta}{\vartheta}. \quad (4.21)$$

Если принять $T_0=0\text{K}$, то по третьему закону термодинамики исчезнут все $s_i^\circ(T_0)$. Путем интегрирования значений $c_{pi}(T)$ участников реакции можно четко установить определенную функцию $[g_i^\circ(T) - h_i^\circ(T=0)]/T$ — функция свободной энергии, которая может быть аддитивной, как соответствующие химические потенциалы.

Кроме того, интегрированием по c_{pi} можно получить соотношение

$$h_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0) = \int_{T_0}^T c_{pi}(T) dT. \quad (4.22)$$

В таблицах, в которых приведены эти функции для различных температур, T_0 равно либо 0K , либо 298K , причем для пересчета справедливо

$$[g_i^\circ(T) - h_{i,298}^\circ]/T = [g_i^\circ(T) - h_i^\circ(0)]/T - 1/T [h_{i,298}^\circ - h_i^\circ(0)] \quad (4.23)$$

и

$$[h_i^\circ(T) - h_{i,298}^\circ] = [h_i^\circ(T) - h_i^\circ(0)] - [h_{i,298}^\circ - h_i^\circ(0)]. \quad (4.24)$$

С помощью обеих функций уравнений (4.20) и (4.22) определяют необходимые термодинамические значения по следующим соотношениям:

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta H_{i,298}^\circ - \sum_i \nu_i [h_{i,298}^\circ - h_i^\circ(0)] + T \sum_i \nu_i \frac{g_i^\circ(T) - h_i^\circ(0)}{T} \quad (4.25)$$

или

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta H_{i,298}^\circ + T \sum_i \nu_i \frac{g_i(T) - h_{i,298}^\circ}{T}, \quad (4.25a)$$

где $\Delta H_{i,298}^\circ$ — стандартная энтальпия соединений, принимающих участие в реакции, которая из-за соотношения $h_{i,298}^\circ = 0$ или $\sum_i \nu_i \Delta H_i^\circ = \sum_i \nu_i h_i^\circ$ должна быть использована вместо $h_{i,298}^\circ$.

Далее справедливо

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H_{298}^\circ + \sum_i \nu_i [h_i^\circ(T) - h_i^\circ(0)] - \sum_i \nu_i [h_i^\circ_{298} - h_i^\circ(0)] \quad (4.26)$$

$$\text{или } \Delta H^\circ(T) = \Delta H_{298}^\circ + \sum_i \nu_i [h_i^\circ(T) - h_i^\circ_{298}] \quad (4.26a)$$

и

$$\Delta S^\circ(T) = \sum_i \nu_i \frac{h_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0)}{T} - \sum_i \nu_i \frac{g_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0)}{T}. \quad (4.27)$$

T_0 может означать в табулированных функциях 0 или 298 К. Кроме того, справедливы следующие соотношения:

$$h_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0) = \frac{d}{d(1/T)} \left[\frac{g_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0)}{T} \right] \quad (4.28)$$

$$\text{и } c_{pi}(T) = (d/dT) [h_i^\circ(T) - h_i^\circ(T_0)]. \quad (4.29)$$

Если табулированные функции достаточно хорошо известны, то значения ΔG° , рассчитанные подобным образом, являются достоверными, потому что значения c_p не записаны в приближенных формулах, а используются непосредственно.

5. ВЫЧИСЛЕНИЯ $\Delta G^\circ(T)$ ПО ЗНАЧЕНИЯМ ΔG ИЗВЕСТНЫХ РЕАКЦИЙ

В справочниках представлены только значения ΔG° для образования соединений из элементов. Если в реакции участвует большое число соединений, то ΔG° реакции можно рассчитать с помощью значений ΔG° , участвующих соединений по следующей схеме.

$$\text{Найти: } 2\text{H}_2 + \text{MeO}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_r + \text{Me}; \quad \Delta G^\circ(T) \quad (4.30)$$

$$\text{Задано: } \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_r; \quad \Delta G_1^\circ(T), \quad (4.31)$$

$$\text{Me} + \text{O}_2 = \text{MeO}_2; \quad \Delta G_2^\circ(T). \quad (4.32)$$

Уравнение (4.30) получится, если уравнение (4.31) удвоить и вычесть из него уравнение (4.32). Тогда

$$\Delta G^\circ(T) = 2\Delta G_1^\circ(T) - \Delta G_2^\circ(T), \quad (4.33)$$

т. е. значения ΔG° следует складывать и умножать так же, как соответствующие уравнения реакций. Если при подобных расчетах вещество встречается в двух различных уравнениях, то активности следует определять для одних и тех же стандарт-

ных состояний, иначе и химический потенциал, например для O_2 по уравнениям (4.31) и (4.32), является не аддитивным.

Таким же образом можно рассчитать свободную энергию образования соединений, если ее нельзя определить непосредственно. Для этого необходимо использовать реакцию с известным значением ΔG° , в которой принимает участие это соединение. Величины ΔG° образования других соединений, участвующих в реакции, должны быть известны. Однако для значений ΔG° , рассчитанных таким образом, ошибки относительно велики, потому что погрешности использованных значений ΔG° складываются. В нашем примере общая ошибка равняется $F = 2F_1 + F_2$. Если используемые значения ΔG° точно известны с погрешностью ± 3 ккал, то в большинстве случаев максимальная погрешность рассчитанного значения ΔG° равна ± 9 ккал.

6. ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ΔG

Свободная энергия образования оксидов и других соединений часто может быть представлена в координатах ΔG° , T , причем вместо ΔG° по оси ординат записывают $RT \ln p_{O_2}$ (рис. 3). При этом необходимо, чтобы свободная энергия образования была нормирована на 1 моль O_2 , т. е. она относится при монооксиде на два моля, при диоксиде на 1 моль и при n -оксиде на $2/n$ молей соединения. Следовательно, реакция идет по уравнению $O_2 + yMe = Me_yO_2$. Из диаграмм (ΔG° , T) можно непосредственно определять стабильность отдельных оксидов в присутствии металлов. Значение ΔG° реакции $A + BO_2 = AO_2 + B$ можно представить аналогично выше рассмотренному примеру как сумму разностей свободных энергий образования соединений. Для определенной температуры T это равно расстоянию между двумя противоположно лежащими точками на кривой $\Delta G^\circ(T)$. Оксиды с большими отрицательными значениями ΔG° являются наиболее стабильными, они не восстанавливаются металлами, оксиды которых обладают малым отрицательным значением ΔG° .

Часто можно знать не ΔG° , а лишь давление диссоциации p_{O_2} оксида. Если справедливо соотношение $\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$, то принимают, что на рис. 3 тангенс угла наклона линии OP , которая проходит через значение ΔG° для T' и через начало координат, равен $R \ln p_{O_2}$. Поэтому можно нанести

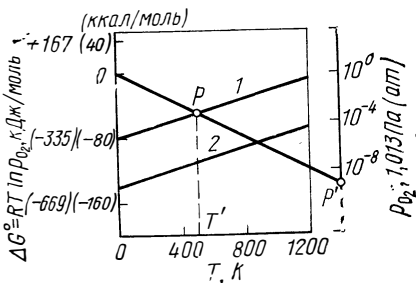


Рис. 3. Диаграмма (ΔG° , T) для оксида AO_2 (1) и BO_2 (2)

на правой стороне рис. 3 логарифмическую шкалу, которая непосредственно указывает p_{O_2} для T' , если вспомогательную прямую OP удлинить до точки пересечения P' с этой шкалой. Аналогичные шкалы можно построить для отношений парциальных давлений смесей CO_2+CO или H_2O+H_2 . Однако тогда прямые нужно проводить не через начало координат, а через соответствующую заданную точку на ординате ($T=0K$).

Глава 5

ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ ЗНАЧЕНИЯ ΔG° РЕАКЦИЙ ГАЗ — МЕТАЛЛ

1. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

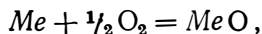
Образование соединения. При образовании стехиометрических соединений из негазообразных элементов существует простое соотношение. Для образования карбида $Me+C=MeC$ справедливо

$$\Delta G = \mu_{MeC} - \mu_{Me} - \mu_C = \Delta G^\circ(T),$$

потому что активности компонентов, как правило, могут быть равны 1. Равновесие характеризуется отношением $\Delta G^\circ(T)=0$. При нормальных условиях $\Delta G^\circ(T)$ является монотонно возрастающей или убывающей функцией от температуры. Поэтому равновесие, при котором рядом существуют три конденсированные фазы Me , C и MeC , может наступить только при температуре точки пересечения кривой ΔG° с кривой $\Delta G^\circ=0$. В температурном интервале, где значение ΔG° положительно, карбид распадается на составные части, а там, где отрицательное, карбид образуется до тех пор пока полностью не израсходуется либо металл, либо углерод.

Кроме того, равновесная температура характеризует значение ΔG° как меру стабильности соединения. Очень стабильные соединения обладают большой отрицательной величиной ΔG° . Положительное значение ΔG° свидетельствует о том, что соединение термодинамически нестабильно и оно должно разлагаться.

Образование соединения металл — газ. Если рассмотреть образование оксида



то для равновесия по уравнению (1.12) справедливо

$$\frac{1}{2} \ln p_{O_2} = \Delta G^\circ(T)/RT.$$

Благодаря этому для каждого значения ΔG° и для каждой температуры существует равновесное давление O_2 . Стабильные соединения с большим отрицательным значением ΔG° обладают очень низкими парциальными равновесными давлениями, в то время как легко разлагающиеся соединения с соответствующими высокими равновесными давлениями или давлениями диссоциации обладают меньшими по абсолютной величине отрицательными значениями ΔG° .

Равновесие раствор — газ. Если рассмотреть реакцию α -тв. раствор + $1/2 O_2 = [O]_\alpha$ + α -тв. раствор,

то при определении константы равновесия вычисляют химические потенциалы для раствора. По уравнению (1.21) это определяют в том случае, когда химические потенциалы сильно зависят от концентрации кислорода, поэтому уравнение равновесия можно записать в сокращенной форме $1/2 O_2 = [O]_\alpha$. Из этого следует

$$\ln a_{[O]_\alpha} - 1/2 \ln p_{O_2} = -\Delta G^\circ/RT$$

$$\text{или } a_{[O]_\alpha} = \sqrt{p_{O_2}} \exp(-\Delta G^\circ/RT).$$

Это известный закон Сивертса (\sqrt{p}), который вообще справедлив при растворении идеального двухатомного газа в твердом растворе, если газ растворяется атомарно. Если газ растворяется молекулярно, то можно, считая $a_{[O]_\alpha} \sim p_{O_2}$. Для случая, когда газевые молекулы состава $A_x B_y$ растворяются атомарно в α -твердом растворе, справедливо отношение

$$A_x B_{yT} = x [A]_\alpha + y [B]_\alpha;$$

$$a_{[A]_\alpha}^x a_{[B]_\alpha}^y = p_{A_x B_y T} \exp(-\Delta G^\circ/RT).$$

Равновесие между стехиометрическим соединением и раствором. Если в бинарной системе соединение находится в равновесии с твердым раствором компонента в металле (например, FeO и $[O]_\alpha$), то двухфазное равновесие (α -Fe + FeO) определяется следующей реакцией:

$$A_x B_{yT} = x [A]_\alpha + y [B]_\alpha$$

и константа равновесия имеет вид

$$a_{[A]_\alpha}^x a_{[B]_\alpha}^y / a_{A_x B_y} = K_p = \exp(-\Delta G^\circ/RT).$$

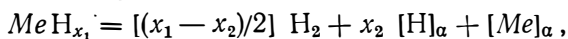
Если раствор компонента B в A является разбавленным, а соединение $A_x B_y$ стехиометричным, то справедливо

$$a_{A_x B_y} = 1; \quad a_B = \gamma'_B x_B; \quad a_A = x_A = (1 - x_B) \approx 1.$$

Из этого следует

$$x_B^y = [1/(\gamma'_B)^y] \exp(-\Delta G^\circ/RT).$$

Диссоциация соединения металл — газ на α -твердый раствор и газ. Пример: диссоциация нестехиометрического гидрида MeH_{x_1} в H_2 и α -твердый раствор состава $H/Me = x_2$. Согласно уравнению реакции



получено следующее соотношение для химических потенциалов:

$$\mu_{MeH_{x_1}} = \frac{x_1 - x_2}{2} \mu_{H_2} + x_2 \mu_{[H]_{\alpha}} + \mu_{[Me]_{\alpha}}$$

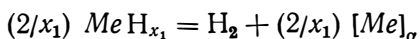
Так как для трехфазного равновесия справедливо

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_{[H]_{\alpha}},$$

можно упростить

$$(2/x_1) \mu_{MeH_{x_1}} = \mu_{H_2} + (2/x_1) \mu_{[Me]_{\alpha}}$$

Из равновесного давления над трехфазным равновесием ($\alpha + \beta + H_2$) соответственно можно определить значение ΔG° реакции



Если разложить $\mu_{MeH_{x_1}} = \mu_{\beta} + x_1 \mu_{\beta[H]_{\beta}}$ и принять во внимание, что в трехфазном равновесии справедливо $\mu_{[Me]_{\alpha}} = \mu_{[Me]_{\beta}}$, то ясно, что $RT \ln p_{H_2}$ также определяет значение ΔG° реакции $H_2 = 2[H]_{\beta}$. В качестве стандартного состояния водорода в β -фазе принимают $\mu_{[H]_{\beta}}(T, x_1)$, т. е. химический потенциал при составе x_1 трехфазного равновесия. Так как чаще всего x_1 зависит от температуры, то ΔG° является величиной, при которой не все значения концентраций постоянны, но при которой x_1 зависит определенным образом от T .

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ΔG ПО ХАРАКТЕРИСТИКАМ ИЗВЕСТНЫХ РЕАКЦИЙ.

Примеры, рассмотренные в этом разделе, должны показать, как из термодинамических данных и диаграмм состояний можно рассчитать константы равновесия важнейших реакций газ — металл. Если активности растворенных веществ относятся к идеально разбавленному состоянию и выражены в молярных долях и, кроме того, давления даны в атмосферах, то, чтобы рассчитать значения ΔG° неизвестных реакций, можно использовать данные, представленные в справочных частях книги. Если вычислять только константы равновесия, то можно складывать данные, представленные в таблицах под рубриками: растворимость, граница растворимости или

давление диссоциации, так же как это делается со значениями ΔG° . Давления в этом случае представлены в мм рт. ст., а концентрации растворенного вещества в атомных процентах. В табл. 18 приведены некоторые значения ΔG° и $\lg K_p$ для наиболее употребительных реакций.

Определение равновесного давления над кислородсодержащими α -твердыми растворами из концентраций насыщения и свободных энергий образования равновесных оксидов. Благодаря складыванию обоих уравнений

$$\frac{1}{2} O_2 + \nu Me = Me_\nu O; \quad -\Delta G_1^\circ = -\frac{1}{2} RT \ln p_{O_2} \quad (5.1)$$

$$Me_\nu O = [O]_\alpha + \nu [Me]_\alpha; \quad -\Delta G_2^\circ = RT \ln a_{[O]_\alpha} a_{[Me]_\alpha}^\nu \quad (5.2)$$

получается $\frac{1}{2} O_2 + \nu Me = [O]_\alpha + \nu [Me]_\alpha$.

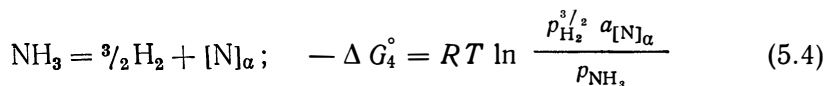
Если раствор при концентрации насыщения еще идеально разбавлен, то $a_O = x_O$ и $a_{Me} = (1 - x_O) \approx 1$. Соотношения для $c_O \lesssim 1\%$ (ат.) в большинстве случаев выполняются. Поэтому справедливо

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} O_2 &= [O]_\alpha; \quad -\Delta G_3^\circ = -(\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ) = \\ &= RT \ln (x_O / p_{O_2}^{1/2}). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Определение изменения свободной энергии образования оксидов при равновесии по концентрациям насыщения и равновесному давлению O_2 . Из уравнений (5.2) и (5.3) получено $\frac{1}{2} O_2 + \nu [Me]_\alpha = Me_\nu O$ и из-за $a_{[Me]_\alpha} \approx a_{Me} = 1$ справедливо $\Delta G_1^\circ = \Delta G_3^\circ - \Delta G_2^\circ$.

Комбинацией ΔG_1° и ΔG_3° можно получить границу растворимости из равновесных давлений над α -твердым раствором и уравнение свободной энергии Гиббса для образования соединения при равновесии.

Определение равновесного давления азота из равновесий $NH_3 + N_2$. Из реакции



и уравнения (1) табл. 18 получено

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]_\alpha; \quad -\Delta G_5^\circ = -(\Delta G_4^\circ + \Delta G_1^\circ) = RT \ln \frac{a_{[N]_\alpha}}{p_{N_2}^{1/2}}. \quad (5.5)$$

Для определения равновесного давления азота по уравнению (5.5) необходимо обеспечить, чтобы реакция (5.4) фактически была равновесной. В проточных смесях $NH_3 + N_2$ при высоких температурах можно удалять N_2 из пробы и транспортировать его дальше. Тогда концентрация N в α -фазе определяется не константой равновесия реакции (5.4), а как

результат стационарного состояния между приходом азота по уравнению (5.4) и расходом азота по реакции $[N]_{\alpha}' = = 1/2(N_2)$.

Определение активности углерода с помощью реакции со смесями $CO + CO_2$. Если константа равновесия реакции

$$2CO = [C]_{\alpha} + CO_2; \quad -\Delta G_6^{\circ} = RT \ln \frac{a_C' p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad (5.6)$$

известна и при этом принято $a_C' = x_C$, то активность углерода относится к идеально разбавленному состоянию. Однако с учетом стабильности зачастую необходимо относить стандартное состояние углерода к графиту. В этом случае нужно принимать во внимание перед уравнением (5.6) еще равновесие Бодуара [см. уравнение (II) табл. 18]:

$$CO_2 + C_T = 2CO; \quad -\Delta G_{II}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot 1}.$$

Путем складывания уравнений (5.6) и (II) табл. 18 получается формально реакция

$$C_T = [C]_{\alpha}; \quad -\Delta G_7^{\circ} = -(\Delta G_6^{\circ} + \Delta G_{II}^{\circ}) = RT \ln x_C \quad (5.7)$$

и для константы Генри k в идеально разбавленных растворах справедливо

$$k = a_C / a_C' = 1/x_C = \exp [-(\Delta G_6^{\circ} + \Delta G_{II}^{\circ})/RT], \quad (5.8)$$

поэтому в системах, где $x_C < a_C$, соотношение $x_{C_{\alpha}} = k^{-1}$ приближенно фиксирует линии растворимости в равновесии с графитом. Если существует стабильная карбидная фаза, то она описывает только линии растворимости α -твердого раствора в метастабильном равновесии с графитом, которое во многих случаях не имеет реального значения.

Определение активности кислорода путем исследования равновесия со смесями $CO + CO_2$. Константа равновесия следующей реакции известна:

$$CO_2 = [O]_{\alpha} + CO; \quad -\Delta G_9^{\circ} = RT \ln \frac{a_{[O]_{\alpha}}' p_{CO}}{p_{CO_2}}. \quad (5.9)$$

Если для низких концентраций кислорода его активность определяется с учетом идеального разбавленного состояния, то справедливо $a_{[O]_{\alpha}}' = x_O$. Для определения констант равновесия реакции растворения можно использовать реакцию распада CO_2

$$CO_2 = 1/2 O_2 + CO; \quad -\Delta G_{III}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

Уравнения (5.9) и (III) табл. 18 после суммирования дают следующие уравнения для малых x_O :

$$\frac{1}{2}O_2 = [O]_{\alpha}; \quad -\Delta G_{10}^{\circ} = -(\Delta G_9^{\circ} - \Delta G_{III}^{\circ}) = RT \ln \frac{x_O}{p_{O_2}^{1/2}}. \quad (5.10)$$

Это закон Сивертса. Путем соответствующих комбинаций ΔG_{10}° с уравнениями концентраций насыщения или со значениями ΔG° оксида при равновесии можно производить по уравнениям (5.1)—(5.3) различные расчеты.

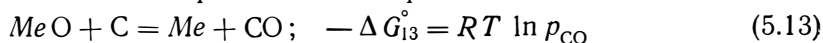
Определение термодинамических данных из равновесных давлений CO в системах Me—C—O. Если при температуре опыта T в системе Me—C—O справедливо

$$\lg p_{O_2} < 5,06 - 29\,500/T \quad (p_{O_2}, \text{ ат}), \quad (5.11)$$

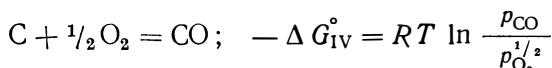
или для реакции 1 моля O_2 с конденсированными фазами (образование оксидов, образование растворов)

$$\Delta G^{\circ}(T) < -135\,000 + 23,2T, \quad (5.12)$$

то содержание CO_2 в газовой фазе лежит ниже 1% (объемн.), т. е. общее давление в этом случае практически равно давлению CO. Благодаря комбинации реакции



с уравнением (IV) табл. 18



получается

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}O_2 + Me = MeO; \quad -\Delta G_{14}^{\circ} &= -(\Delta G_{IV}^{\circ} - \Delta G_{13}^{\circ}) = \\ &= -RT \ln p_{O_2}^{1/2} \end{aligned} \quad (5.14)$$

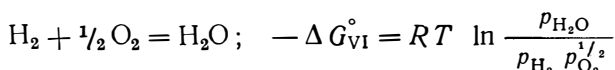
поэтому из равновесного давления CO над двухфазной смесью C+MeO можно рассчитать свободную энергию образования оксида. Этот метод можно использовать также для равновесного раствора. В этом случае справедливо $CO = [C]_{\alpha}' + [O]_{\alpha}$. Благодаря комбинации этой реакции с реакцией образования оксида углерода можно рассчитать активность растворенного кислорода, если известна активность углерода в растворе (отнесенная к графиту). Соответствующим образом можно определить активность углерода, если активность кислорода в твердом растворе (отнесенная к $p_{O_2} = 1$ ат) уже известна [40].

Определение активности кислорода по исследованию равновесия в смесях $H_2O + H_2$.

Из уравнения

$$H_2O = H_2 + [O]_{\alpha}; \quad -\Delta G_{15}^{\circ} = RT \ln \frac{a_{[O]_{\alpha}} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (5.15)$$

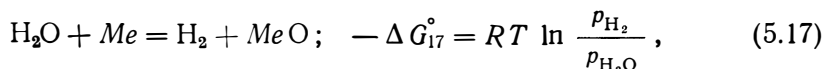
и уравнения (VI) табл. 18



получается реакция растворения

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]_\alpha; \quad -\Delta G_{\text{I6}}^\circ = -(\Delta G_{\text{I5}}^\circ + \Delta G_{\text{VI}}^\circ) = RT \ln \frac{a_{[\text{O}]_\alpha}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (5.16)$$

Если уравнение (5.15) заменить на

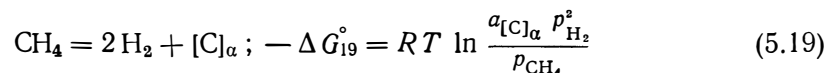


то для образования оксида справедливо выражение

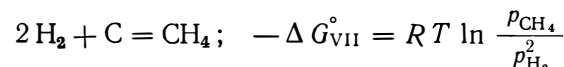
$$\text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MeO}; \quad -\Delta G_{\text{I8}}^\circ = -(\Delta G_{\text{I7}}^\circ + \Delta G_{\text{VI}}^\circ) = -RT \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (5.18)$$

Определение активности углерода из равновесий со смесями $\text{CH}_4 + \text{H}_2$

Из измеренных значений ΔG° для реакций



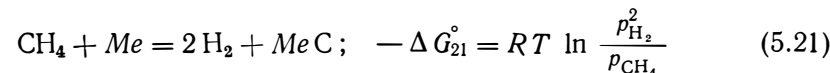
и уравнения (VII) табл. 18



следует

$$\text{C} = [\text{C}]_\alpha; \quad -\Delta G_{\text{20}}^\circ = -(\Delta G_{\text{I9}}^\circ + \Delta G_{\text{VII}}^\circ) = RT \ln a_{[\text{C}]_\alpha}. \quad (5.20)$$

Соответственно получается из



соотношение

$$\text{Me} + \text{C} = \text{MeC}; \quad -\Delta G_{\text{22}}^\circ = -(\Delta G_{\text{21}}^\circ + \Delta G_{\text{VII}}^\circ). \quad (5.22)$$

Активность водорода в водородсодержащих газовых смесях ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$; $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$). Для рассмотренных выше реакций в водородсодержащих газовых смесях существует еще равновесие и для реакции: $\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_\alpha$. Поэтому в α -твердых растворах растворимость водорода устанавливается с помощью константы равновесия, причем растворимость в большинстве случаев незначительна. Если содержание водорода в образцах при нагревании в водородсодержащих газовых смесях очень низкое, то следует обращать внимания не только на то, что состав смеси определяет соответствующие активности углеро-

да, азота или кислорода, но и на то, что парциальное давление водорода держится на невысоком уровне, так что равновесная концентрация водорода остается ниже желаемой границы.

Диссоциация газов при высоких температурах. Азот, оксид углерода и водяной пар являются стабильными при температурах выше 1500°C и давлениях от 1 ат и ниже. Водород, метан, аммиак и диоксид углерода при этих условиях значительно диссоциируют. Поэтому в системах металл—газ газовая фаза при высоких температурах и низких давлениях состоит в значительной мере из продуктов диссоциации (Н, О и т. д.). Если рассматривать равновесное давление над кислородсодержащим твердым раствором, то для парциального давления O_2 справедливо соотношение, выведенное из уравнений (5.1) — (5.3). Однако для вычисления давления можно комбинировать уравнения (5.3) с уравнением (X) табл. 18 и тогда получается

$$\text{O} = [\text{O}]_{\alpha}; \quad -\Delta G_{23}^{\circ} = -(\Delta G_3^{\circ} + \Delta G_x^{\circ}) = RT \ln \frac{a_{[\text{O}]_{\alpha}}}{p_{\text{O}}}. \quad (5.23)$$

Если встречается нелетучий оксид, то общее давление над твердым раствором складывается из p_{Me} , p_{O_2} и p_{O} .

Равновесие между летучими соединениями и конденсированными фазами. Во многих системах, главным образом с кислородом, при высоких температурах встречаются летучие соединения. Значение ΔG° реакции испарения можно рассчитать по константам равновесия, если измерено равновесное давление над фазой известного состава. Для этих реакций можно привести следующие примеры:

а. Испарение MeO из α -твердых растворов:

$$[\text{O}]_{\alpha} + [\text{Me}]_{\alpha} = \text{Me O}_{\Gamma}; \quad -\Delta G_{24}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{Me O}_{\Gamma}}}{a_{[\text{O}]_{\alpha}} a_{[\text{Me}]_{\alpha}}}. \quad (5.24)$$

Для разбавленных смесей a_{Me} может быть равным 1. Благодаря комбинации с уравнением (5.3) получают значение ΔG° реакции

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 + [\text{Me}]_{\alpha} = \text{Me O}_{\Gamma}; \quad -\Delta G_{25}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{Me O}_{\Gamma}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (5.25)$$

Подобные реакции играют важную роль при нагревах многих систем с кислородом [40, 41].

б. Разрушение оксида Me_vO при испарении MeO_{Γ} :

$$\begin{aligned} \text{Me}_v \text{O}_{\Gamma} &= (v-1) [\text{Me}]_{\alpha} + \text{Me O}_{\Gamma}; \quad -\Delta G_{26}^{\circ} = \\ &= RT \ln \frac{p_{\text{Me O}_{\Gamma}} a_{\text{Me}_{\alpha}}^{(v-1)}}{a_{\text{Me}_v \text{O}}}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Для разбавленных растворов $a_{[\text{Me}]_{\alpha}}^{v-1}$ может быть равным 1.

Глава 6

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ — ГАЗ НА ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ

Прежние рассуждения ограничивались химическим равновесием одной отдельной реакции. Однако в реальных системах между различными компонентами i в фазах α одновременно протекает большое число реакций. При постоянном давлении и постоянной температуре константа равновесия каждой реакции зависит только от молярных долей и коэффициентов активности компонентов в различных фазах. Если вещество i в фазе α одновременно принимает участие в большом числе реакций, то при равновесии молярная доля этого вещества будет равновеликой во всех константах равновесия. Из-за этого условия различные реакции зависят друг от друга и связаны между собой.

Можно показать, основываясь на уравнении (1.1) для термодинамического равновесия в изотермически изобарной системе, какое максимальное число фаз Φ может сосуществовать при независимом изменении параметров состояния (p, T, x_i) — число степеней свободы w — и данном числе компонентов k , составляющих систему

$$w = 2 + k - \Phi. \quad (6.1)$$

Число интенсивных параметров, которое может изменяться в известных границах, зависит от числа сосуществующих фаз Φ и числа компонентов k системы. Уравнение (6.1) показывает, что бинарная система металл — газ, в которой равновесие сильно зависит от давления, может быть изображена с помощью трехмерной диаграммы (p, T, x), в которой однофазное равновесие соответствует пространству, двухфазное — поверхности раздела этого пространства и трехфазное — трем равновесным кривым, лежащим на общей поверхности. Четырехфазное равновесие определяется с помощью разреза трех плоскостей трехфазного равновесия, т. е. с помощью четырех точек, лежащих на одной прямой. Описание тройных систем для систем металл — газ уже требует четырехмерного изображения, которое может быть наглядно описано только трехмерным разрезом.

1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Для относительно простой эвтектической системы только с одним инконгруэнтным соединением β на рис. 4 представлена трехмерная диаграмма (p, T, x). Выбранное таким образом объемное изображение различных одно- и двухфазных пространств, трехфазных поверхностей и четырехфазных линий уже

для этой простой системы является довольно ненаглядным. Поэтому в большинстве случаев более наглядным является описание системы с помощью необходимых разрезов или проекций.

Изображение (p, T, x) важнейших фазовых граничных поверхностей. Фазовые граничные поверхности, которые ограничивают двухфазные области $D+\alpha$, $D+\beta$, $D+l$ от фазовых

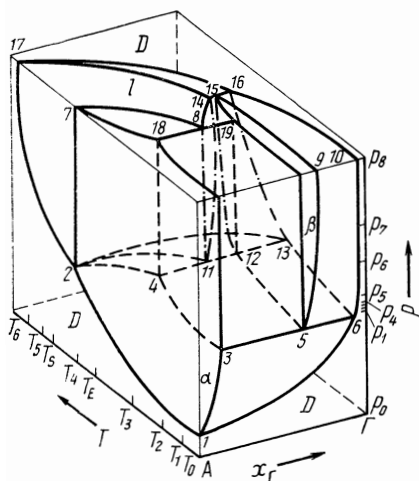


Рис. 4. Полная диаграмма (p, T, x) простой бинарной системы металл — газ:
 Γ — газовый компонент; A — металл; l — расплав; D — пар

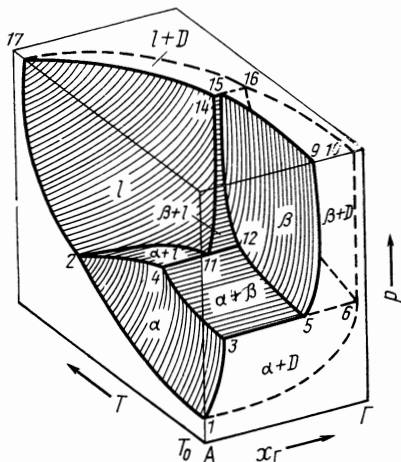


Рис. 5. Диаграмма (p, T, x) фазовых граничных поверхностей между конденсированными фазами и двухфазными пространствами, содержащими газовую фазу

пространств конденсированных фаз α , β и l , имеют особое значение, потому что в реальных системах металл — газ постоянно существует равновесие между газовой фазой D и конденсированными фазами. Если даже только эти поверхности изобразить на трехмерной диаграмме состояния, то они дадут значительную информацию для равновесных состояний. Для нашей системы эти поверхности изображены на рис. 5. Объемное изображение системы металл — газ, таким образом, имеет наглядное преимущество по сравнению с полным описанием, представленным на рис. 4. Однако невозможно полностью отказаться от трехмерного изображения, которое необходимо для познания системы.

Проекция (T, x) с нанесенными изобарами. Если на диаграмме (T, x) , принятой при изображении конденсированных фаз, нанесены изобары равновесного давления газообразных компонентов, то получается диаграмма состояния, представленная на рис. 6. Жирные линии между точками 2, 3, 4, 5, 11, 14 и 15 идентичны соответствующим линиям для изобарного разреза при давлении p_8 на рис. 4, где представлены независимые от давления области фазовых пространств конденса-

ванных фаз. Изобары на рис. 5 представляют собой высоты перпендикуляров для наклонных фазовых границ, которые ограничивают цилиндрические пространства однофазных областей для конденсированных фаз в нижней части от двухфазных пространств $D+\alpha$, $D+\beta$ и $D+l$. Если газовая фаза в основном состоит из молекул, например H_2 или N_2 , то из практических соображений в большинстве случаев достаточно изображать вместо общего давления только равновесное давление газового компонента и можно пренебрегать давлением пара металла или равновесным давлением диссоциированного

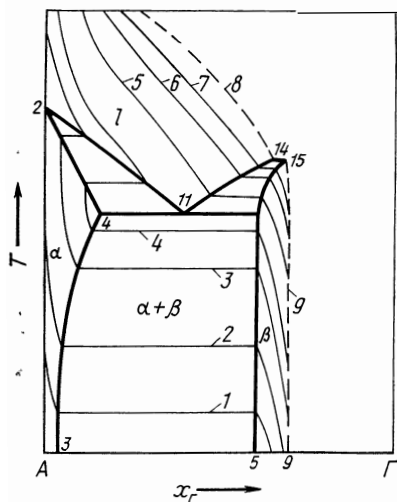


Рис. 6. Проекция (T, x) конденсированных фаз с нанесенными изобарами: 1-6 — для T_1-T_6 ; 7 — изотерма для $p=p_8$

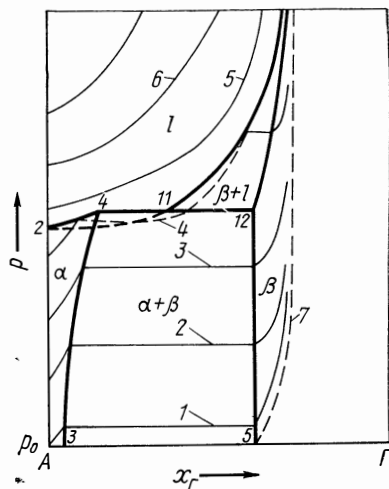


Рис. 7. Проекция (p, x) конденсированных фаз с нанесенными изотермами: 1-6 — для T_1-T_6 ; 7 — изотерма для $T=T_0$

газа и газообразных соединений. Давление в двухфазных областях над двумя конденсированными фазами можно получить по законам гетерогенных равновесий независимо от концентраций. Над конденсированными фазами изобарная равновесная растворимость уменьшается с ростом температуры, если теплота растворения ΔH отрицательна (экзотермическая реакция растворения), и возрастает с увеличением температуры, если она положительна (эндотермическая реакция).

Кривые растворимости. Зачастую приводятся лишь кривые для изобарной растворимости при одной атмосфере в зависимости от температуры. Если для α -фазы и расплава известна только одна равновесная изобара, то с ее помощью можно представить ход других изобар, если принять, что для невысоких концентраций двухатомных газов в обеих фазах выполняется закон Сиверта (\sqrt{p}). Если дополнительно известна еще

и граница растворимости α -фазы (кривые 3—4 на рис. 6), и линии солидуса и ликвидуса (2—4, 2—11), то этого будет достаточно для того, чтобы построить диаграмму p, T, x для низких концентраций газа.

Проекция (p, x) с нанесенными изотермами. Если равновесное давление при постоянной температуре измерено в зависимости от концентрации, то получается множество изотерм, как это показано на рис. 7. Они описывают проекции фазовых граничных поверхностей двухфазных пространств $\alpha+\beta$, $\beta+D$ и $l+D$ по отношению к фазовым пространствам конденсированных фаз (см. рис. 4 и 5) с плоскостью $T=T_0$. Эти изотермы изображают во многих простых системах металл—газ по существу равновесное давление газового компонента над различными конденсированными фазами (например, $p=p_{H_2}$). В этом случае изотермы равновесного давления для двухатомных газов при низких концентрациях должны возрастать в соответствии с законом Сивертса ($c \sim \sqrt{p}$). Над двухфазной областью ($\alpha+\beta$) изотермы проходят горизонтально.

Проекция (p, T). На рис. 8 изображена левая сторона системы, приведенной на рис. 4. Проявляются линии фазовых

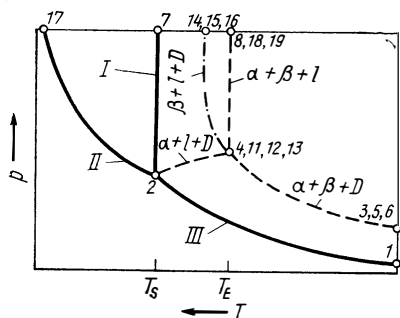


Рис. 8. Проекция (p, T):
I — $A_T + A_{ж}$; II — $A_{ж} + A_T$; III — $A_T + A_T$

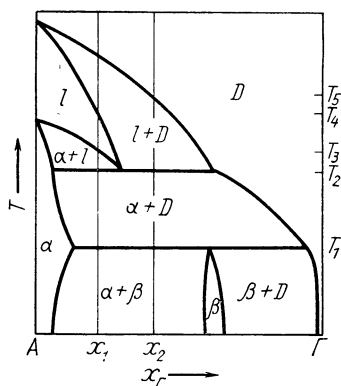


Рис. 9. Изобарный разрез при $p=p_2$

границ чистого компонента A (кривые 1—2, 2—7 и 2—17), а также трехфазные поверхности, нанесенные пунктиром. Кривые определяют температурную зависимость давления при трехфазном равновесии, т. е. общее давление над двухфазными сплавами, а также давление пара металла над твердым и жидким металлом A . При таком изображении можно нанести изостеры, которые устанавливают температурную зависимость равновесного давления над образцами постоянного состава.

Разрезы (p, x) при постоянной температуре. Плоскость разреза, отчетливо различимая на рис. 4 при $T=T_0$, изобража-

ет изотермический разрез (см. также рис. 10,а). Он определяет зависимость состава системы от равновесного давления. Точка 1 на рис. 4 указывает на давление пара металла A и кривые 1—3 характеризуют зависимость давления равновесной концентрации α -фазы. При более высоких давлениях газа, когда давлением пара металла во многих системах можно пренебречь, эта линия в соответствии с законом Сивертса становится параболой. Давление при трехфазном равновесии (кривая линия 3, 5, 6) идентично давлению диссоциации β -фазы, и кривая 5—9 соответствует равновесному давлению над β -фазой в зависимости от ее состава. Кривая 1—6—10 является кривой насыщения. Если давление газовой смеси $A+G$ возрастет настолько, что пересечет эту кривую, образуется конденсат α или β , состав которого определяется с помощью конечной точки коноды, выходящей из точки первоначального состава газа x . Продолжение кривой 1—3—5—9 идентично изотерме равновесного давления при $T=T_0$ для сплавов системы $A-G$. Если газовая фаза состоит в значительной мере только из молекул G_2 , то эта кривая определяет давление G_2 в зависимости от x . Поэтому для построения диаграмм состояния систем металл—газ имеет особое значение обнаружение этой кривой, потому что линии границ фаз для равновесия между конденсированными фазами проходят вертикально и кривая 6—10 может быть приближена к прямой $x_G \approx 1$, если справедливо $p_A \ll p_{G_2}$. Кривая насыщения для идеальных систем с одноатомными металлическими парами получается с помощью кривой $p_R = p_A/x_A$ (p_A — давление пара чистого металла A).

Разрезы (T, x) при постоянном давлении. На рис. 9 показан разрез (T, x) объемной диаграммы, представленной на рис. 4 при $p=p_2$. Такого вида диаграммы содержат сведения о том, как ведет себя сплав постоянного состава, если он нагревается при постоянном давлении. Если нагревается исходный двухфазный образец ($x=x_2$), то β -фаза диссоциирует при T_1 на α - и G_2 -молекулы. При T_2 α -фаза плавится и при T_5 расплав испаряется. Сплав состава x_1 между T_3 и T_4 поглощает все газовые молекулы и при постоянном давлении несколько сжимается, так что p_2 здесь изображает статическое давление, которое действует на конденсированную фазу. Другой изобарный разрез системы представлен на рис. 4 в качестве конечной поверхности системы при $p=p_3$.

Диссоциация и конгруэнтное испарение соединений. Газовая фаза над конденсированными сплавами газ—металл содержит всегда атомы металла A и атомы газа G или G_2 . Наряду с этим во многих системах в равновесии встречаются также летучие соединения (например, MoO_3 , TaO , VO , NbO_2 , ZrO), которые могут образовывать даже основную часть газовой фазы. Чтобы показать, какое влияние имеет состав газовой фазы

на вид диаграмм (p, T, x) , на рис. 10 показаны разрезы (p, x) для двух простых случаев. На рис. 10,а изображен уже обсужденный случай диссоциирующего соединения β , в котором газовая фаза должна состоять только из атомов A и молекул G_2 , в то время как на рис. 10,б принято, что соединение AG испаряется конгруэнтно. Кроме того, слева от x_1 газовая фаза в основном должна состоять только из атомов A и молекул

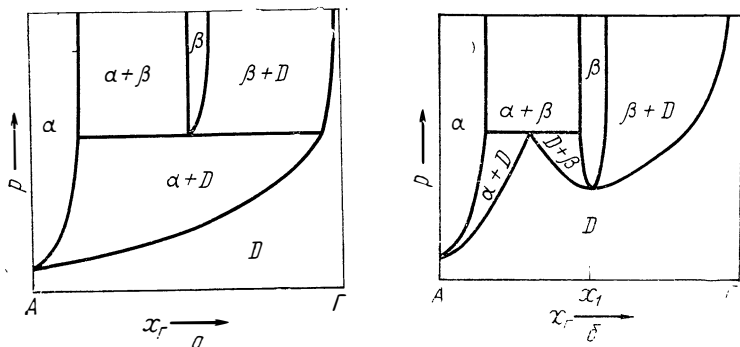


Рис. 10. Разрез (p, x) для соединения β :
 а — диссоциирующего; б — конгруэнтно испаряющегося

AG , т. е. из α -твердого раствора должны удаляться, кроме атомов A , только молекулы AG . Справа от x_1 газовая фаза содержит еще избыточные молекулы G_2 . Известно, что на рис. 10,а разрез (p, x) является перитектическим и на рис. 10,б разрез (T, x) эвтектическим. В реальных системах встречаются не только оба простых граничных случая, но и газовая фаза часто содержит, кроме одного или многих летучих соединений газ — металл, молекулы G_2 . Кривые на разрезах (p, x) подчиняются тем же правилам, что и соответствующие кривые границ фаз на обычных диаграммах (T, x) . Таким образом, диаграммы (p, T, x) состояния систем с летучими соединениями могут быть построены, если известны давления пара всех газовых молекул в зависимости от T и x_G [43, 44].

2. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Для наглядного изображения тройных систем следует иметь двух- или трехмерные разрезы четырехмерных фазовых диаграмм. Это определяется существованием четырех не зависящих друг от друга переменных (p, T, x_1, x_2) в случае, если два из них поддерживаются постоянными. Вопросы, связанные с этой проблемой, здесь отдельно не рассматриваются, укажем лишь на некоторые важные положения.

Изменения равновесного давления при постоянной температуре. Если в системе металл — газ оба металлических ком-

понента A и B изотермически насыщаются ($x_A/x_B = \text{const}$), то справедливы следующие правила.

1. Над однофазными сплавами равновесное давление увеличивается с возрастанием концентрации газа, при низком содержании газа справедлив закон Сиверта \sqrt{p} .

2. Над двухфазными сплавами с ростом содержания газа давление повышается медленнее, чем над однофазными сплавами.

3. Над трехфазными сплавами равновесное давление постоянно.

4. Для сплавов, отвечающих той же коноде двухфазной области, равновесное давление и состав газовой фазы равны. Только тогда, когда при насыщении или дегазации состав общей системы изменяется вдоль коноды, давление над двухфазными сплавами остается также постоянным. На рис. 11 по-

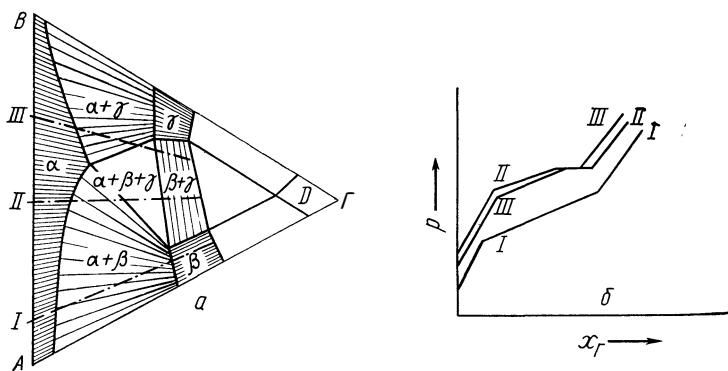


Рис. 11. Тройная система металл — газ $A-B-\Gamma$ (A, B — металлы):
 a — проекция s -содержащего пространства при постоянной температуре; b —
 изотермы равновесного давления при постоянном соотношении x_A/x_B

казан ход изменения давления вдоль линий I—III для представленной там же простой тройной системы $A-B-\Gamma$. Если для этой системы общее давление над изотермическим разрезом показать пространственно (см. рис. 11), то это снова приводит к изображению фазовых граничных поверхностей тех многофазных пространств, которые содержат газовую фазу (сравни с рис. 5). Однако при этом T должно оставаться постоянным. На рис. 12 эти поверхности отчетливо видны. Темные четверные фазовые поверхности $\alpha+\beta+\gamma+D$ и тонкие коноды двухфазных поверхностей изменяются параллельно основной поверхности $AB\Gamma$. Внешние поверхности, находящиеся над прямыми $A\Gamma$ и $B\Gamma$, соответствуют изотермическому разрезу двойной системы, показанному на рис. 10, a .

Равновесные температуры при постоянном давлении. По

той же методике можно изображать температурную зависимость состава отдельных фаз при постоянном общем давлении (рис. 13). Сплавы, которые находятся друг с другом в равновесии при выбранном общем давлении p , можно соединить с помощью коноид. Четырехфазное равновесие при давлении p можно установить только при определенной температуре, поэтому четырехфазная поверхность, изображенная на

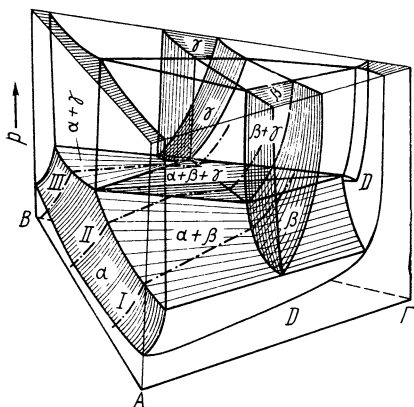


Рис. 12. Пространственное изображение изотермического равновесного давления в тройной системе металл—газ

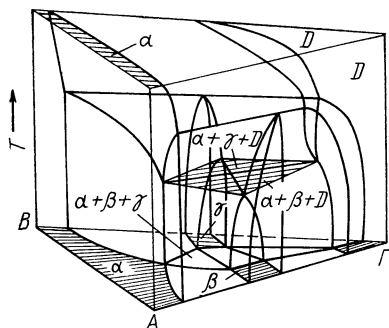


Рис. 13. Пространственное изображение изобарной равновесной температуры в тройной системе металл—газ

рис. 13, и коноиды, не показанные там, опять параллельны основной поверхности $BΓA$. Обычно диаграммы используются для наглядности термодинамических расчетов в системах $Me—C—O$, причем в большинстве случаев остается постоянным не общее давление; а давление CO и при нормальных условиях оно равно 1 ат. Если свободные энергии образования карбидной и оксидной фаз равны, то можно рассчитать температуру трехфазного равновесия между любыми тремя конденсированными фазами, для которых $p_{CO}=1$ ат. Тогда эти равновесные температуры наносят на соответствующие трехфазные поля [45, 46].

Теоретические основы

Глава 7

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для описания состояния равновесия в термодинамике всегда рассматривается прежде всего закрытая система, в которой содержится N_1 атомов 1, N_2 атомов 2 и т. д. При постоянном объеме V она обладает общей энергией U . Так как N_i — число порядка 10^{23} , то можно реализовать каждое макросостояние, т. е. каждое состояние, которое может быть описано макроскопическими параметрами с помощью очень многих микросостояний системы. Число микросостояний, которое необходимо для макросостояния (число комплексов W), является мерой вероятности. Из-за большого числа частичек в системе относительная вероятность наиболее вероятного макросостояния практически равна 1, и даже близкие соседние макросостояния являются относительно невероятными. Это наиболее вероятное состояние является термодинамическим равновесным. Для него справедливо

$$dW = 0 \quad \text{или} \quad dS = 0, \quad S = k \ln W, \quad (7.1)$$

где S — энтропия макросостояния; k — постоянная Больцмана. Это приводит ко второму закону термодинамики, который гласит $\delta S \geq 0$, т. е. энтропия в закрытой системе может только возрасти, потому что система всегда переходит от невероятного макросостояния к вероятному.

При равновесии все концентрации $x_{i\alpha}$ вещества i в фазах α не зависят от места, а p и T являются в каждой точке общей системы равнозначными. Если впоследствии под S всегда понимать только $S_{\max}(U, V, N_i)$, т. е. энтропию равновесного состояния, то S является функцией состояния, которая зависит только от независимых переменных состояния U , V и N_i . S является экстенсивной величиной, потому что W экспоненциально растет с числом частиц.

Закрытые системы мало подходят для практических расчетов, потому что величины U и V не являются постоянными. Напротив, p и T можно легко измерить и получить постоянными. Поэтому чаще вместо уравнения (7.1) используют равновесную теорему, которая относится к функциям состояния, зависимым от переменных величин p , T и N_i . При введении этих новых условий равновесия переходят к незакрытой системе I, которая соединяется с очень большой внешней системой раствора B, с которой может происходить обмен теп-

лом и работой расширения pdV , что обеспечивает постоянство p и T . Из условия $dS=0$ для общей системы $(B+I)$ следует, что рассмотренная незакрытая часть системы при постоянном p , T , N_i подчиняется условию равновесия

$$dG \Big|_{p, T, N_i} = 0. \quad (7.2)$$

При равновесии G минимально.

Для химической термодинамики, важно прежде всего изменение энергии Гиббса ΔG , которое испытывает система, если в ней происходят химические реакции или фазовые переходы. С помощью химической термодинамики пытаются связать эти величины с измеренными и установить соотношения, которые позволяют рассчитать из уже известных реакций равновесные значения для еще не исследованных реакций. Если реакции протекают при постоянных p и T , то справедливо

$$\Delta G = \Delta U + p \Delta V - T \Delta S = \Delta H - T \Delta S. \quad (7.3)$$

Чтобы можно было рассчитать ΔG , ΔH и ΔS , для химической реакции рассматривают незакрытую систему I , в которой происходит реакция, и окружающий систему раствор B , причем обе системы должны образовывать вместе закрытую систему. До и после реакции в обеих системах должно устанавливаться равновесие относительно p , T и распределения атомов. В системе I в результате реакции G_I изменяется в ΔG_I , а также H_I в ΔH_I и S_I в ΔS_I . Изменение термодинамических величин во внешней системе зависит от того, как протекает реакция. Однако из второго закона следует

$$\Delta S_B \geq -\Delta S_I. \quad (7.4)$$

Представим себе, что с помощью специального приспособления можно так управлять процессом, что $dS_B = -dS_I$. В этом случае реакция всегда обратима, т. е. она протекает при длительном равновесии в общей системе $(B+I)$. Хотя в реальных реакциях энтропия всегда производится дополнительно, должны существовать идеальные процессы, в которых выполняются теоретически эти условия (изотермический обмен тепла, изобарная компрессия, разделение газовой смеси путем подвижных полупроницаемых стенок, электрохимические реакции в идеализированных ячейках и т. д.). Эти реакции называются обратимыми. Можно доказать, что при обратимом проведении опыта количество тепла Q , поглощенное системой I , связано с изменением энтропии ΔS_I соотношением

$$\Delta S_I = Q_{обр}/T. \quad (7.5)$$

Это равенство помогает увязать величину ΔS_I , определяемую прежде абстрактно, с тепловой энергией для обратимого процесса.

Кроме граничного случая полностью обратимого проведения опыта, существует граничный случай полностью необратимой реакции. Здесь энтропия химической реакции ΔS_T компенсируется не столько убылью энтропии системы раствора B , сколько возрастанием энтропии общей системы ΔS_T , потому что в растворе B должны протекать основные необратимые процессы. Этот граничный случай реализуется, например, в калориметре.

Различные дифференциальные величины в уравнении (7.3) имеют следующее значение:

- ΔU — общая энергия, которую поглощает система I во время реакции. При полностью необратимом проведении опыта, например в калориметре, количество тепла, отданное при постоянном V_I , $-\Delta U$;
- $-p\Delta V$ — работа сжатия, которую должна совершать среда, чтобы p в системе I можно было принимать постоянным;
- ΔH — поглощенная энергия плюс работа сжатия при изобарном проведении опыта. При полностью необратимом проведении опыта количество тепла, отданное при постоянном p , $-\Delta H$;
- $T\Delta S$ — количество тепла, поглощенное средой при обратимом проведении опыта;
- ΔG — работа, поглощенная средой при обратимом проведении опыта. Система может заимствовать энергию $-\Delta G$ в качестве «полезной работы» (например, в качестве $E\Delta q$ при электрохимической реакции).

Условие равновесия $dG=0$ для изотермо-изобарической системы означает следующее. В системе I не может больше протекать процесс, который при обратимом проведении опыта отдает работу среде. При этом общая система ($B+I$) достигает максимальной энтропии, т. е. увеличение энтропии может произойти лишь тогда, когда в части системы I полезная работа ($-\Delta G$) превратится с помощью необратимого процесса в тепло.

2. ОПИСАНИЕ G КАК СУММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Чтобы можно было установить химическое равновесие для изотермо-изобарической системы, необходимо установить функцию состояния G в качестве функции молярной доли x_i и указать те концентрации, которые приводят энергию Гиббса G к минимуму. Так как G , H и S для постоянного p и T являются величинами аддитивными, то энергия Гиббса для многофазной системы может состоять из соответствующих величин отдельных фаз

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha} = \sum_{\alpha} H^{\alpha} - T \sum_{\alpha} S^{\alpha}. \quad (7.6)$$

Чтобы определить G для системы, нужно знать G^α для содержащихся в ней фаз α как функцию от p , T и всех факторов $n_{i\alpha}$, где $n_{i\alpha}$ — число молей i в α .

Так как энергия Гиббса каждой фазы является величиной экстенсивной, то удваивают ее численное значение, если число всех веществ $n_{i\alpha}$, содержащихся в фазе, возрастает вдвое. Тогда при увеличении всех компонентов в k раз энергия G умножается на постоянный фактор k

$$G^\alpha(p, T, k, n_{i\alpha}) = k G^\alpha(p, T, n_{i\alpha}). \quad (7.7)$$

Не ограничивая справедливость этого соотношения, можно записать

$$k = n^\alpha = \sum_i n_{i\alpha} \quad \text{и} \quad x_{i\alpha} = n_{i\alpha}/n^\alpha,$$

где n^α — число молей всех компонентов i в фазе α ; $x_{i\alpha}$ — мольная доля компонента i . Тогда получится

$$G^\alpha(p, T, n^\alpha x_{i\alpha}) = n^\alpha g^\alpha(p, T, x_{i\alpha}), \quad (7.8)$$

где $g^\alpha = G^\alpha/n^\alpha$ — молярная энергия Гиббса g^α фазы α .

Уравнение (7.8) свидетельствует о том, что энергия Гиббса G^α любой фазы равна молярной энергии Гиббса g^α , которая при постоянных p и T зависит только от молярных долей $x_{i\alpha}$ или от молей n^α , существующих в α . В дальнейшем необходимо рассматривать только единственную фазу, поэтому индекс α частично опускается. Можно показать, что для функций, которые подчиняются уравнению (7.8), справедливы следующие общие соотношения:

$$\sum_i n_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_1, n_2, \dots} = G; \quad (7.9)$$

$$\sum_i x_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_1, n_2, \dots} = g. \quad (7.9a)$$

Парциальные дифференциальные отношения $\partial G/\partial n_i$ являются важнейшими расчетными величинами химической термодинамики. Они называются парциальными молярными энергиями Гиббса $g_{i\alpha}$ или химическими потенциалами $\mu_{i\alpha}$ компонентов i в фазе α . По уравнению (7.9) общая энергия Гиббса фазы α аддитивно складывается из химических потенциалов ее компонентов i , умноженных на число молей:

$$G = \sum_i n_i \mu_i(p, T, x_1, \dots, x_i, \dots) \quad (7.10)$$

и для молярной энергии Гиббса соответственно справедливо

$$g = \sum_i x_i \mu_i(p, T, x_1, \dots, x_i, \dots) \quad (7.10a)$$

Наглядно химический потенциал можно представить как величину, на которую возрастает энергия Гиббса G очень большой фазы, если к ней добавляется 1 моль вещества i . Поэтому концентрации всех веществ i в фазах α практически остаются постоянными. Химические потенциалы являются интенсивными величинами и поэтому они не зависят от числа молей n_i , но зависят только от молярных долей x_i . Для производной химического потенциала по n_i или x_i справедливы важные соотношения Гиббса — Дюгема

$$\sum_i n_i \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = 0 \quad (7.11)$$

$$\text{или } \sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0, \quad (7.11a)$$

$$\text{а также } \sum_i x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0. \quad (7.11б)$$

Аналогичные связи так же, как для G , справедливы и для других экстенсивных функций состояния фазы, например V , U , S , H и т. д., причем эти величины должны быть связаны с давлением, температурой и числом молей n_i .

3. СВОЙСТВА ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ВЕЛИЧИН

Чтобы показать, что соотношения (7.9) — (7.11) для парциальных молярных величин следуют непосредственно из основного уравнения (7.8) для экстенсивных термодинамических функций, таких как G , на рис. 14 функция $G(n_1, n_2)$ для би-

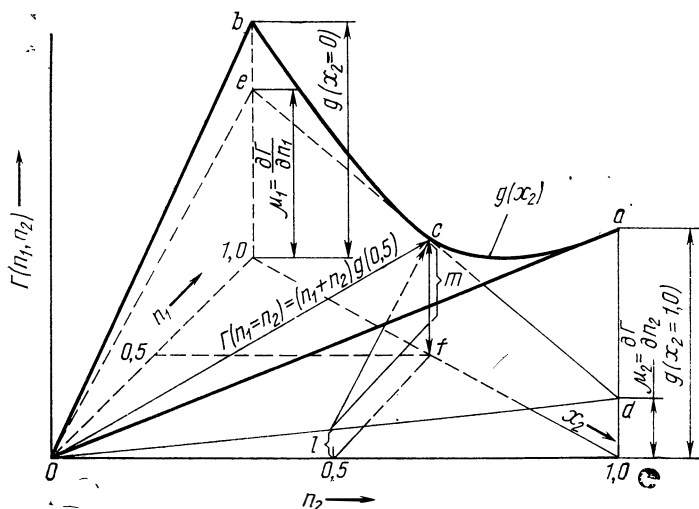


Рис. 14 Диаграмма (G, n_1, n_2) бинарной смеси фаз в прямоугольной системе координат

нарной фазовой смеси представлена в трехмерной диаграмме (G, n_1, n_2) как поверхность $a-b-0$ над плоскостью n_1-n_2 . В соответствии с уравнением (7.8) поверхность G должна быть конусообразной с образующими Ob и $0a$ для молярной свободной энергии g^α . Эта конусообразная поверхность продолжается также и для значений n^α больше чем 1. Химические потенциалы μ_1 и μ_2 для точки c ($n_1=0,5, n_2=0,5$) дают наклон поверхности G в направлении осей n_1 и n_2 и поэтому они образуют тангенциальную поверхность $0-d-e$. К конусообразной поверхности $G(n_1, n_2)$ принадлежат все точки на прямой $0-c$ той же тангенциальной плоскости $0-d-e$. Это позволяет сделать вывод о том, что химические потенциалы μ_1 и μ_2 зависят только от направления прямой $0-c$, т. е. только от соотношения n_1/n_2 , следовательно, от молярной доли

$$n_2/(n_1 + n_2) = x_2. \quad (7.12)$$

Из уравнения (7.10) следует, что значение G ($n_1=0,5; n_2=0,5$), которое получается с помощью отрезка $c-f$, должно аддитивно состоять из двух отрезков l и m . Так как химические потенциалы вследствие $x_1=1-x_2$ зависят только от x_2 , то для ясности по уравнениям (7.10а) и (7.11б) можно выбрать наглядную диаграмму g, x_2 (рис. 15), которая идентична разрезу $a-b$ на рис. 14. С помощью вспомогательных штрих-линий показана справедливость уравнения (7.10а) для бинарной системы. Уравнение (7.11) свидетельствует, что не существует концентрационной зависимости химических потенциалов μ_1 и μ_2 друг от друга. Оба значения μ на рис. 15 определяются касательной к кривой g . Если концентрация x_2 возрастает на dx_2 , то проводят новую касательную и значения μ изменяются на величины $d\mu_1/dx_2$ и $d\mu_2/dx_2$. В соответствии с геометрией для этого изменения в бинарной системе справедливо важное соотношение Дюгема — Маргулиса

$$x_2 \frac{d\mu_2(x_2)}{dx_2} + (1-x_2) \frac{d\mu_1(x_2)}{dx_2} = 0. \quad (7.13)$$

Поэтому из концентрационной зависимости $\mu_2(x_2)$ можно рассчитать химический потенциал $\mu_1(x_2)$ для концентрации x_2 по формуле

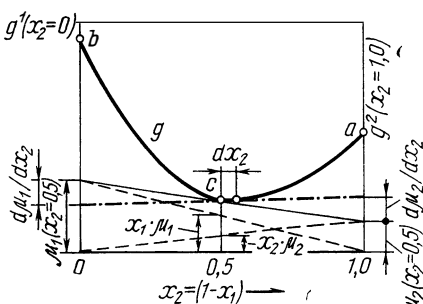


Рис. 15. Соотношения между химическими потенциалами и свободной энергией g смеси фаз

$$\mu_1(x_2') = \mu_1(x_2 = 0) - \int_0^{x_2'} \frac{x_2}{(1-x_2)} \frac{d\mu_2}{dx_2} dx_2.$$

На основании рис. 15 можно сделать вывод, что для зависимости молярной энергии Гиббса g от x_2 справедливо

$$dg/dx_2 = \mu_2 - \mu_1. \quad (7.14)$$

Кроме того, между интегральной молярной энергией Гиббса $g(x_2)$ и парциальной молярной энергией Гиббса $\mu_2(x_2)$ существует важное соотношение:

$$\mu_2(x_2) = g(x_2) + (1-x_2) \frac{dg(x_2)}{dx_2}.$$

Если в n -компонентной смеси фаз в выражении для интегральной энергии Гиббса $g(x_1, \dots, x_n)$ x_1 заменить на $1 - (x_2 + \dots + x_n)$, то вместо уравнения (7.13) справедливо $(n-1)$ дифференциальных уравнений вида

$$\sum_{i=2}^n x_i \frac{\partial \mu_i(x_2, \dots, x_n)}{\partial x_j} + \left[1 - (x_2 + \dots + x_n) \right] \frac{\partial \mu_1(x_2, \dots, x_n)}{\partial x_j} = 0, \quad (7.13a)$$

из которых в принципе можно рассчитать $\mu_n(x_2, \dots, x_n)$. Вместо уравнения (7.14) получается $(n-1)$ соотношений

$$\frac{\partial g(x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} = \mu_i - \mu_1. \quad (7.14a)$$

Если в бинарной системе известна активность a_2 или коэффициент активности γ_2 компонента 2 в функции от x_2 , то из уравнения (7.13) можно получить соотношение

$$\ln \gamma_1(x_2') = \ln \gamma_1(x_2 = 0) - \int_{\ln \gamma_2(x_2=0)}^{\ln \gamma_2(x_2')} \frac{x_2}{1-x_2} d \ln \gamma_2. \quad (7.15)$$

С помощью парциального интегрирования альтернативно получают

$$\ln \gamma_1(x_2') = \ln \gamma_1(x_2 = 0) - \frac{x_2'}{1-x_2'} \ln \gamma_2(x_2') + \int_0^{x_2'} \frac{\ln \gamma_2(x_2)}{(1-x_2)^2} dx_2. \quad (7.16)$$

По обоим уравнениям можно графически определить $\gamma_1(x_2')$: либо наносят $x_2/(1-x_2)$ против $\ln \gamma_2$, либо для опре-

деления интеграла в уравнении (7.16) $[\ln \gamma_2(x_2)]/(1-x_2)^2$ наносят против x_2 . Уравнение (7.16) имеет то преимущество, что для малых значений x_2 $\ln \gamma_2$ пропорционально $(1-x)^2$ [2, 9].

4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРЦИАЛЬНЫМИ И ИНТЕГРАЛЬНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Расчет парциальных молярных величин из интегральных величин. Если в бинарной системе известна интегральная молярная энергия Гиббса g для фазы с растянутой концентрационной областью в функции концентрации, то можно рассчитать химические потенциалы обоих компонентов

$$\mu_2(x_2) = g(x_2) + (1-x_2) \frac{dg(x_2)}{dx_2}, \quad (7.17)$$

$$\mu_1(x_2) = g(x_2) - x_2 \frac{dg(x_2)}{dx_2}. \quad (7.18)$$

Эти соотношения можно вывести непосредственно из рис. 15. Для тройных фаз $g(x_1, x_2, x_3)$ выводится как функция обеих

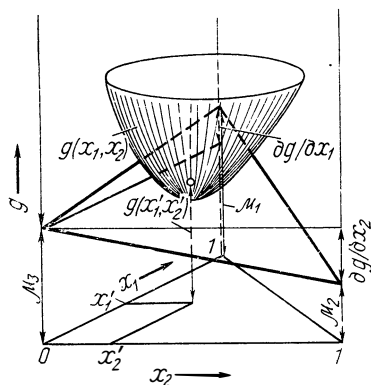


Рис. 16. Связь между молярной свободной энергией $g(x_1, x_2)$ тройной фазы и химическими потенциалами μ_1 , μ_2 и μ_3 на диаграмме (g, x_1, x_2) в прямоугольной системе координат

независимых переменных x_1 и x_2 благодаря $g[x_1, x_2, (1-x_1-x_2)]$. Тогда справедливо (рис. 16)

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x_1} \right|_{x_2} = \mu_1 - \mu_3 \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial g}{\partial x_2} \right|_{x_1} = \mu_2 - \mu_3, \quad (7.19)$$

$$\text{а также} \quad x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + (1-x_1-x_2) \mu_3 = g(x_1, x_2). \quad (7.20)$$

Из этих соотношений получается

$$\mu_1 = g(x_1, x_2) + (1-x_1) \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_2}; \quad (7.21)$$

$$\mu_2 = g(x_1, x_2) - x_1 \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_1} + (1-x_2) \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_2}; \quad (7.22)$$

$$\mu_3 = g(x_1, x_2) - x_1 \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial g(x_1, x_2)}{\partial x_2}. \quad (7.23)$$

Для системы с n веществами, в которой $g(x_1, \dots, x_n)$ из-за $x_n = 1 - x_1 - \dots - x_{n-1}$ должно быть описано в виде $g(x_1, \dots, x_{n-1})$, соответственно справедливо

$$\mu_{j=n} = g(x_1, \dots, x_{n-1}) - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial g(x_1, \dots, x_{n-1})}{\partial x_i} \quad (7.24)$$

и

$$\mu_{j \neq n} = g(x_1, \dots, x_{n-1}) + \frac{\partial g(x_1, \dots, x_{n-1})}{\partial x_j} - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial g(x_1, \dots, x_{n-1})}{\partial x_i}. \quad (7.25)$$

Для расчета других парциальных молярных величин по соответствующим интегральным молярным величинам можно использовать аналогичные соотношения.

Расчет интегральных величин по парциальным молярным величинам. Химический потенциал компонента в фазе определяют по величинам равновесного давления, э. д. с. и из линий растворимости на диаграмме состояния. В бинарной системе $g(x_2)$ можно рассчитать по уравнению (7.17), в котором это соотношение имеет вид

$$\frac{d \frac{g(x_2)}{(1-x_2)}}{dx_2} = \frac{\mu_2(x_2)}{(1-x_2)^2}; \quad (7.26)$$

из этого следует

$$g(x'_2) = (1-x'_2) \left[g(x_2=0) + \int_0^{x'_2} \frac{\mu_2(x_2)}{(1-x_2)^2} dx_2 \right], \quad (7.27)$$

где $g(x'_2)$ — интегральная свободная энергия на грамм-атом сплава с концентрацией x . Аналогичные соотношения справедливы также для расчета других интегральных величин по соответствующим парциальным молярным величинам [2].

В тройных фазах g можно рассчитывать по той же методике, если известны два значения μ , μ_1 и μ_2 в функции концентраций x_1 и x_2 . К тому же благодаря диаграмме (g, x_1, x_2) [см. уравнение (16)] существует квазибинарный разрез $0-b$ (рис. 17).

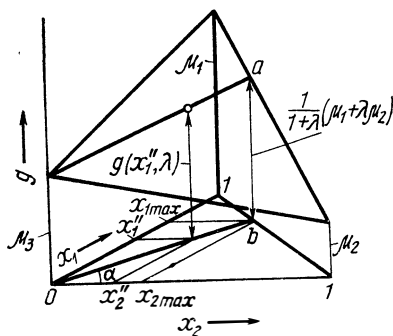


Рис. 17. Наглядное объяснение уравнения (7.28)

Для всех значений x_2 на этом разрезе справедливо $x_2 = \lambda x_1$ с постоянным значением $\lambda = x_2/x_1$. Один химический потенциал этой квазибинарной системы μ_3 , а другой соответствует отрезку $a-b$, для которого справедливо

$$x_{1, \max} \mu_1(x_1'', \lambda) + x_{2, \max} \mu_2(x_1'', \lambda) = g(x_1'', \lambda) + (x_{1, \max} - x_1'') \frac{dg(x_1'', \lambda)}{dx_1} \quad (7.28)$$

$$c \quad x_{1, \max} = \frac{1}{1 + \lambda} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}, \quad x_{2, \max} = \frac{\lambda}{1 + \lambda} = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$$

или, если для x_1' записать только x_1 :

$$\frac{1}{1 + \lambda} [\mu_1(x_1, \lambda) + \lambda \mu_2(x_1, \lambda)] = g(x_1, \lambda) + \left(\frac{1}{1 + \lambda} - x_1 \right) \frac{dg(x_1, \lambda)}{dx_1}. \quad (7.28a)$$

После преобразования в

$$\frac{d}{dx_1} \left[\frac{g(x_1, \lambda)}{1 - x_1(1 + \lambda)} \right] = \frac{\mu_1 + \lambda \mu_2}{[1 - x_1(1 + \lambda)]^2} \quad (7.29)$$

получается формула, аналогичная уравнению (7.27)

$$g(x_1', \lambda) = [1 - x_1'(1 + \lambda)] \times \left[g(x_1 = 0, \lambda) + \int_0^{x_1'} \frac{\mu_1 + \lambda \mu_2}{[1 - x_1(1 + \lambda)]^2} dx_1 \right] \quad (7.30)$$

В системах с n веществами существуют $(n-1)$ независимых концентрационных переменных x_i и должны быть известны $(n-1)$ значений μ . Кроме того, вводят $(n-2)$ значений λ_i для x_i/x_1 и тогда справедливо

$$x_{1, \max} (1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_{(n-1)}) = 1,$$

поэтому вместо уравнения (7.30) получается соотношение

$$g(x_1', \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}) = [1 + x_1'(1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_{n-1})] \times \left[g(x_1 = 0, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}) + \int_0^{x_1'} \frac{\mu_1 + \lambda_2 \mu_2 + \dots + \lambda_{n-1} \mu_{n-1}}{[1 - x_1(1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_{n-1})]^2} dx_1 \right]. \quad (7.31)$$

Глава 8

РАВНОВЕСИЕ

1. ПРАВИЛО ФАЗ

Благодаря связи химических реакций и фазовых переходов равновесные соображения в реальных системах значительно сложнее, чем при исследовании отдельной реакции. Так как состояние равновесия закрытой системы четко определяется числом содержащихся в ней атомов, а также с помощью двух дополнительных параметров (например, p и T), то этим определяется и равновесное значение каждой отдельной реакции. Кроме того, известно, что любые фазы не могут находиться в равновесии друг с другом. Их число устанавливается с помощью правила фаз Гиббса. Это уравнение является основой учения о химическом равновесии. Вывод этого важного правила также показывает, какие сведения необходимо знать, чтобы можно было рассчитать состояние равновесия системы. Так как диаграммы состояния систем металл — газ чаще всего исследуются не прямыми методами, а должны также рассчитываться, то эта тема и будет здесь кратко обсуждена. В закрытой системе, которая сначала должна состоять из N_H атомов H и N_O атомов O, могут образовываться с помощью химических реакций следующие частицы:

$H_g, O_g, H_{2g}, O_{2g}, H_2O_g, H_2O_{ж}, H_2O_{т}, O_2 [в H_2O_{ж}], O_2 [в H_2O_{т}], H_2 [в H_2O_{ж}], H_2 [в H_2O_{т}], H^+ [в H_2O_{ж}], OH^- [в H_2O_{ж}]$.

Это семь различных сортов частиц, которые распределяются на три фазы. Однако пять этих сортов молекул образуются благодаря химическим реакциям из обоих веществ или компонентов O и H и поэтому являются независимыми компонентами системы. Из определения термодинамического равновесия следует, что состояние равновесия этой системы четко определяется с помощью четырех переменных p, T, N_H, N_O и условия $\Delta G=0$. Эти величины достаточны, чтобы установить концентрации компонентов в различных фазах и количество отдельных фаз. Однако связь химических реакций и фазовых переходов влечет за собой то, что различные конденсированные фазы являются стабильными только при определенных давлениях и температурах. Напротив, газовая фаза исчезает либо тогда, когда система граничит с поверхностью конденсированной фазы, либо когда давление выбирают таким высоким, что объем системы сжимается до объема конденсированных фаз, при этом может быть еще оказано на систему добавочное статическое давление.

Если нужно определить не число n^α молей компонентов в каждой из существующих фаз, а только равновесные концентрации $x_{i\alpha}$ различных сортов молекул i в различных фазах α , то для описания системы необходимы следующие параметры: p, T ,

$x_{1,1}, \dots, x_{c,1}, \dots, x_{1,\Phi}, \dots, x_{c,\Phi}$. Вместе с сортами молекул c и фазами Φ это составляет $(2+c\Phi)$ параметров, если во всех фазах имеются все сорта молекул. Для расчета этих параметров применяются следующие уравнения:

1. Из $c\Phi$ химических потенциалов $\mu_{i\alpha}(p, T, x_{1\alpha}, \dots, x_{c\alpha})$ для фазовых переходов применяют $c(\Phi-1)$ уравнений вида $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha'}$; α и α' обозначают две различные фазы.

2. Химические реакции между различными сортами молекул определяют, смотря по обстоятельствам, условие равновесия $\sum_{i\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_{i\alpha} = 0$. Необходимо принимать во внимание только независимые химические реакции. Например, в системе из k компонентов, в которой имеется c сортов молекул [тогда $(c-k)$ молекул образуется из компонентов], число уравнений реакций будет равно $r = (c-k)$. Для этого можно выбрать r реакций для образования c сортов молекул, состоящих из k компонентов. Константы равновесия всех других реакций, которые могут протекать в данной системе, следует рассчитывать из констант равновесия r реакций и констант равновесия для фазовых переходов.

3. Наконец, смотря по обстоятельствам, для Φ фаз еще справедливо условие $\sum_i x_{i\alpha} = 1$, что определяет Φ последующих уравнений. Если сравнить число уравнений, которые должны быть выполнены для системы, в которой встречаются c сортов молекул во всех Φ фазах с числом параметров состояния $(p, T, x_{i\alpha})$, то можно определить максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом.

Справедливо

$$\Phi_{\max} = 2 + c - r, \quad (8.1)$$

но так как $c-r=k$, то

$$\Phi_{\max} = 2 + k. \quad (8.2)$$

Если один сорт молекул (или более) появляется не во всех фазах или существуют стехиометрические соединения, то это число не изменится. При нерастворимых компонентах отпадает и условие уравнения $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha'}$, но одновременно в соответствии с выражением $x_{i\alpha} = 0$ также выпадает один из определяемых параметров. Если в системе появляются стехиометрические соединения, такие как AB , то исчезают два уравнения для фазовых переходов ($\mu_{A,AB} = \mu_{A,\alpha}$ и $\mu_{B,AB} = \mu_{B,\alpha}$). Однако благодаря этому одновременно устанавливаются два значения концентраций, те же самые $x_{A,AB} = 1/2$ и $x_{B,AB} = 1/2$. Уравнения (8.1) и (8.2) свидетельствуют о том, что максимальное число фаз при термодинамическом равновесии может быть равно числу компонентов плюс 2. Однако максимальное число фаз стабильно лишь тогда, когда $x_{i\alpha}$, а также T и p имеют точно

определенные значения, т. е. значения для невариантного равновесия. Условия для появления невариантного равновесия могут выполняться для систем с одним или многими веществами, если при этом участвуют различные фазы. Если рассмотреть систему при определенной температуре, которая неидентична для невариантного равновесия, то остается лишь $(1+c\Phi)$ параметров. Поэтому в равновесии может находиться количество фаз $\Phi_{\max}-1=1+k$. Если температура этого равновесного состояния несколько изменится, то число сосуществующих фаз останется без изменения, если для всех других параметров снова установились равновесные значения. Таким образом, температура может изменяться в известных пределах без нарушения числа фаз. Поэтому говорят о моновариантном равновесии, потому что интенсивный параметр (T или выбранное также p или значение $x_{i\alpha}$) может изменяться без изменения числа фаз.

Число параметров, которые в известных пределах могут самопроизвольно меняться без нарушения состояния равновесия одной из фаз, называется числом степеней свободы ω . Число степеней свободы равно:

$$\omega = 2 + (c - r) - \Phi \quad (8.3)$$

$$\text{или } \omega = 2 + k - \Phi \quad (8.4)$$

Это известное правило фаз Гиббса, которое является основой гетерогенного равновесия и учения о фазовом анализе. Если равновесие не зависит от давления, то можно задаться давлением (например, 1 атм). Тогда формально число независимых параметров снижается на один и соответственно этому снижается число степеней свободы. Тогда справедливо

$$\omega = 1 + k - \Phi \quad (8.5)$$

2. ПОЛНОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ

Необходимо определить, сколько параметров состояния необходимо для полного описания системы [8]. К их числу относятся, кроме $(2+c\Phi)$ интенсивных переменных ($p, T, x_{i\alpha}$), которые определяют равновесные условия, Φ экстенсивных переменных n^α . Это моли $n^\alpha = \sum_i n_{i\alpha}$, находящиеся в различных фазах α , с помощью которых можно установить массы фаз в равновесии. Для их описания необходимо дополнительное уравнение. Кроме уравнения (8.1—8.3), должны быть выполнены еще k конечных условий

$$n^k = \sum_i n^\alpha x_{i\alpha} \nu_{ik}, \quad (8.6)$$

которые показывают, что число компонентов k , содержащихся во всех сортах молекул i , составляет n^k молей, при этом ν_{ik}

является стехиометрическим фактором. Тогда для определения $2+(c+1)$ Ф переменных существует $(c+1)$ Ф уравнений. Это означает, что состояние равновесия для закрытой системы, в которой не возможен обмен материей с окружающей средой (существует n^k молей), определяется с помощью численных значений для двух переменных. Эти две переменные могут быть интенсивными ($p, T, x_{i\alpha}$) или экстенсивными (V, n^α, V^α).

Можно показать, что при невариантном равновесии привлекают во внимание только две экстенсивные переменные, потому что интенсивные переменные уже установили по требованию «невариантное равновесие». При одновариантном равновесии один из двух параметров должен быть экстенсивным и лишь в двух- или многовариантных системах оба параметра могут быть также интенсивными величинами (например, p, T).

Чтобы наглядно пояснить это правило, рассмотрим бинарную систему. Если все $\mu_{i\alpha}(p, T, x_1, x_2)$ выразить через $x_2 = 1 - x_1$ в виде $\mu_{i\alpha}(p, T, x_1)$ и принять во внимание химические потенциалы сложных сортов молекул, потому что они определяют соответствующие константы равновесия, то условия для равновесия сокращаются на ряд уравнений $\mu_{i\alpha}(p, T, x_1) = \mu_{i\alpha'}(p, T, x_1)$. Если дополнительно рассмотреть двухфазное равновесие, то для описания можно использовать две интенсивные переменные p и T . Тогда из $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\alpha'}$; $\mu_{2\alpha} = \mu_{2\alpha'}$. Необходимо определить два интенсивных переменных состояния $x_{1\alpha}, x_{1\alpha'}$ и уравнение (8.6) дает два соотношения для расчета количества обеих фаз n^α и $n^{\alpha'}$, которые устанавливаются по плотности $\rho^\alpha(p, T, x_{i\alpha})$ с $\rho^\alpha = n^\alpha/V^\alpha$ и $V = V^\alpha + V^{\alpha'}$ также объемов обеих фаз и общей системы. С помощью интенсивных переменных p и T этим четко определяются все параметры для двухвариантного равновесия в рассматриваемой системе.

Если же рассматривать трехфазное равновесие, то для решения четырех уравнений $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha'}$ необходимо, кроме трех концентраций, еще использовать p в качестве зависимой переменной, т. е. существует одновариантное равновесие, при котором из интенсивных переменных неточным является значение T . Для полного описания этого состояния, кроме температуры T трехфазного равновесия, необходим один из экстенсивных параметров n^α , потому что теперь с помощью обоих конечных условий уравнения (8.6) можно определить только два из трех параметров n^α . Вместо значения n^α , которое устанавливает количество одной фазы, в большинстве случаев в качестве экстенсивного параметра состояния следует выбирать общий объем V . Из аналогичных рассуждений следует, что бинарная система лишь тогда точно может быть описана в невариантном четырехфазовом равновесии, если известны два экстенсивных параметра, например общий объем и число молей фазы n^α .

Это рассмотрение показывает, что полное описание системы,

которая состоит из n^1, \dots, n^i молей компонентов от 1 до i , может быть сделано следующим образом.

1. Нонвариантное равновесие между фазами $\alpha_1, \dots, \alpha_\Phi$ устанавливается с помощью двух экстенсивных величин (например, V и V^1 или V и $n_{1,1}$).

2. Одновариантное равновесие между фазами $\alpha_1, \dots, \alpha_\Phi$ устанавливается с помощью двух экстенсивных или с помощью одной экстенсивной и одной интенсивной величин.

3. Двух- или многовариантное равновесие между фазами $\alpha_1, \dots, \alpha_\Phi$ устанавливается с помощью двух величин, которые могут быть экстенсивными или интенсивными.

3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ (g, x)

Правило фаз только устанавливает число фаз (от 1 до Φ_{\max}). В системе с n веществами могут выполняться условия равновесия $\mu_i \alpha = \mu_i \alpha'$, и правило фаз определяет, сколько интенсивных параметров состояния может самопроизвольно измениться без исчезновения одной из фаз. Это соображение справедливо как для стабильного, так и для метастабильного состояний. Однако, если необходимо знать, какие фазы фактически находятся в термодинамическом равновесии, то нужно найти критерии, которые отличают стабильное состояние равновесия от метастабильного.

Для двухкомпонентной системы $A - B$ нужно установить значения молярных энергий Гиббса g^α различных фаз, предполагая в этой системе различные стабильные и метастабильные состояния равновесия. В качестве переменных состояния снова выбирают p, T и концентрации x_B компонента B и систему нормируют по молю ($A+B$), что по уравнению (7.8) не влияет на справедливость последующих рассуждений.

Дополнительно на диаграмму (g, x) для всех возможных α -фаз наносят молярные свободные энергии g или следующие функции для постоянного p и T :

$$g^* = g^\alpha(x) - x g^B - (1-x) g^A$$

или $g^* = x RT \ln a_B + (1-x) RT \ln a_A.$ (8.7)

Эта функция g^* является разницей между молярной энергией Гиббса α -фазы и энергией Гиббса системы того же состава, содержащей только чистые компоненты A и B . Для смесей функция g^* является частью интегральной молярной энергии Гиббса g^M смеси (см. рис. 1) и для стехиометрических соединений она равна молярной свободной энергии реакции $g^{A, B, \dots}$ на моль ($A+B$).

На рис. 18 представлены значения g^* для всех четырех фаз: кривая α соответствует непрерывной смеси обоих компонентов, кривая β — значению $\Delta G/3$ для стехиометрического соединения A_2B , кривая γ — значению g^* для фазы с растянутой концент-

рационной областью и кривая D описывает газовую фазу при давлении $p=1$. Значения g^* газовой фазы D для $x=0$ и $x=1$, смотря по обстоятельствам, дают свободную энергию испарения моля чистых веществ A и B при давлении пара 1 ат. Так как при равновесии g и также g^* при каждой концентрации должны иметь минимум, то на рис. 18 при всех концентрациях стабильна только α -фаза. Если изменяется только температура от T_1 до T_2 , то кривые g^* сдвигаются и возможно появление кривой какой-либо другой формы.

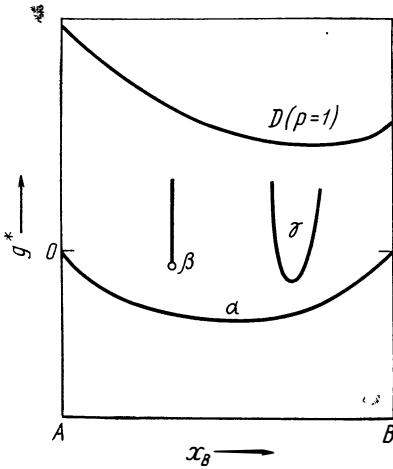


Рис. 18 Молярная свободная энергия для различных фаз в двухкомпонентной системе ($T=T_1$)

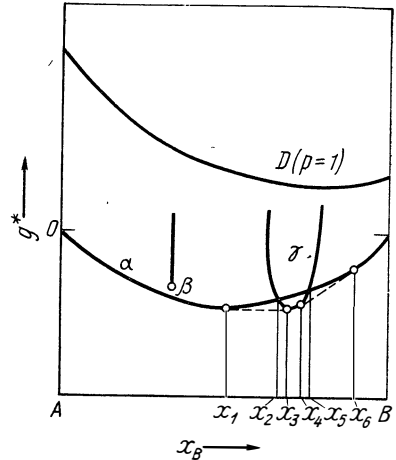


Рис. 19. Молярная свободная энергия для различных фаз в двухкомпонентной системе ($T=T_2$)

На рис. 19 кривая γ между x_2 и x_5 располагается ниже, чем кривая α . Можно показать, что значения g^* смеси из двух фаз с концентрациями x_1 и x_3 могут быть представлены в виде прямой линии, которая соединяет значение g^* α -фазы для x_1 и значение g^* γ -фазы для x_3 . Следовательно, с помощью построения общей касательной к кривым α и γ между x_1 и x_3 , а также между x_4 и x_6 можно достигнуть самого низкого значения g^* . На рис. 15 на диаграмме (g, x) была построена общая касательная к двум фазам идентично выше сказанному $\mu_{A\alpha} = \mu_{A\gamma}$ и $\mu_{B\alpha} = \mu_{B\gamma}$. То же самое справедливо для кривых (g^*, x) , потому что там точки пересечения касательной с ординами $x=0$ и $x=1$ дают величины $\mu_A^* = \mu_A - g^A$ или $\mu_B^* = \mu_B - g^B$.

Итак, если начертить кривую минимальных значений g^* в зависимости от x , то между $x=0$ и x_1 она состоит из кривой α . Там в равновесии стабильно только α . Между x_1 и x_3 существует двухфазное равновесие между α -фазой состава x_1 и γ -фазой состава x_3 . Между x_3 и x_4 располагается однофазная γ -область, к которой снова присоединяется двухфазная область $\alpha + \gamma$. Меж-

ду x_B и $x=1$ система снова однофазная. На рис. 20 температура выбрана так, что стабильна еще и β -фаза.

Если таким образом определена равновесная концентрация стабильных фаз при разных температурах, то можно нанести поля однофазных и двухфазных равновесий на обычную диаграмму

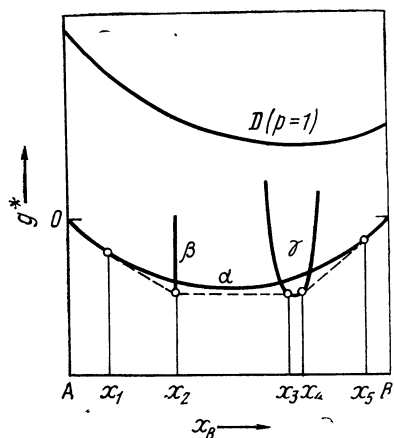


Рис. 20. Молярная свободная энергия для различных фаз в двухкомпонентной системе ($T=T_3$)

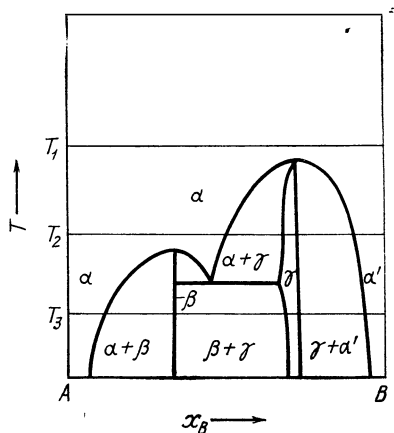


Рис. 21. Диаграмма (T, x) двухкомпонентной системы $A-B$

рамму (T, c) состояния и этим наглядно представить граничные концентрации фаз. На рис. 21 представлена диаграмма (T, c), которая находится в согласии с ранее рассмотренными диаграммами (g^*, x) на рис. 18—20.

4. РАВНОВЕСНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ДИАГРАММАХ (g, x)

Обсужденные в предыдущем разделе методы можно использовать также для наглядного объяснения равновесных давлений и составов газовой фазы. При этом снова исходят из диаграммы (g^*, x) и рассматривают кривые (g^*, x) различных фаз при постоянной температуре в зависимости от давления. Значения g^* конденсированных фаз очень незначительно зависят от давления, только кривые g^* газовой фазы изменяются больше. Это легко понять, если дополнительно принять, что газовая фаза содержит только оба компонента A и B , т. е. пар, состоящий из компонентов A и B . Так как газовая фаза при нормальных условиях ведет себя как идеальная смесь, справедливо

$$g^* = x (\mu_{B_r}^\circ - g^{B_r}) + (1-x) (\mu_{A_r}^\circ - g^{A_r}) + RT [x \ln p_B + (1-x) \ln p_A] \quad (8.8)$$

ИЛИ

$$g^* = (\mu_{A_r}^{\circ} - g^{A_r}) + x [(\mu_{B_r}^{\circ} - \mu_{A_r}^{\circ}) - (g^{B_r} - g^{A_r})] + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + RT \ln p. \quad (8.9)$$

Оба первых члена в уравнении (8.9) могут быть представлены прямой между точками молярных свободных энергий испарения чистых компонентов A и B при T , а третий член идентичен энтропии смешения идеальной системы (см. рис. 1). Так как давления паров двух элементов могут значительно отличаться, то сумма этих обоих членов изображается кривой, слегка прогибающейся вниз.

Если при постоянной температуре изменяется давление, то на диаграмме (g^*, x) из-за четвертого члена в уравнении (8.9) сдвигается только кривая g^* для газовой фазы без изменения кривизны. На рис. 22 представлены кривые g^* для газовой фазы для различных давлений. Над конденсированными фазами состава x устанавливается равновесное давление в соответствии с $\mu_{AD} = \mu_{A\alpha}$ так, что, смотря по обстоятельствам, кривая g^* газовой фазы имеет такую же касательную, как и равновесная кривая g^* рассмотренных конденсированных фаз α и β . Состав газовой фазы определяется, так же как и при двухфазном равновесии конденсированных фаз, с помощью точки соприкосновения обеих касательных.

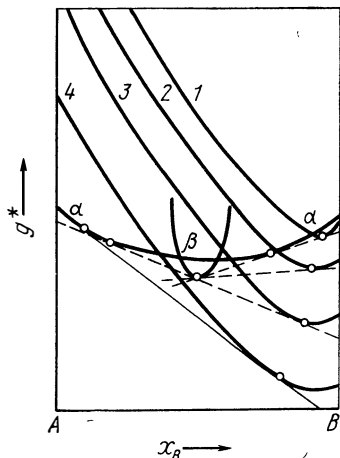


Рис. 22. Равновесие между конденсированными фазами (α , β) и газовой фазой (D) в двухкомпонентной системе на диаграмме (g^*, x) : 1 — D ($p=p_1$); 2 — D ($p=p_2$); 3 — D ($p=p_3$); 4 — D ($p=p_4$)

5. РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Фазовое равновесие в трех- и многокомпонентных системах устанавливают, исходя из равнозначности химических потенциалов во всех фазах. Для расчета можно использовать либо энергию Гиббса g^α для различных фаз, либо химические потенциалы μ_i как функцию концентраций $x_{i\alpha}$. При этом по условию $\sum_i x_{i\alpha} = 1$ имеются в качестве независимых переменных только

$(n-1)$ мольных долей в каждой фазе n -компонентной системы. Для наглядности существующей проблемы следует обсудить для тройной системы исходные уравнения, которые приводят к установлению равновесных концентраций в двух- или трехфазных равновесиях. Давление и температура должны быть по-

стоянными, а x_A, x_B, x_C соответствовать молярным долям трех компонентов A, B, C .

Расчет диаграмм состояния из химических потенциалов. Если химические потенциалы μ_i всех фаз α являются функциями $x_{i\alpha}$, то для трехфазного равновесия шести независимых концентрационных переменных ($x_{A\alpha}, x_{A\beta}, x_{A\gamma}, x_{B\alpha}, x_{B\beta}, x_{B\gamma}$) в трех фазах необходимо использовать шесть уравнений ($\mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta} = \mu_{A\gamma}, \mu_{B\alpha} = \mu_{B\beta} = \mu_{B\gamma}$ и $\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta} = \mu_{C\gamma}$). Три зависимые концентрации $x_{C\alpha}, x_{C\beta}$ и $x_{C\gamma}$ необходимо исключить путем подстановки $x_{C\alpha} = 1 - x_{A\alpha} - x_{B\alpha}$. Тогда концентрации трех фаз устанавливаются однозначно.

При двухфазном равновесии для определения четырех независимых $x_{A\alpha}, x_{B\alpha}, x_{A\beta}, x_{B\beta}$ применяют только три уравнения:

$\mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta}, \mu_{B\alpha} = \mu_{B\beta}$ и $\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta}$. Однако для каждой из фаз нужно рассчитать линии концентраций фазовых границ $x_{B\alpha} = F_{\alpha\beta}(x_{A\alpha})$ или $x_{B\beta} = F_{\beta\alpha}(x_{A\beta})$. Далее необходимо определить уравнения конод, в то время как исходные уравнения ($\mu_{A\alpha} = \mu_{A\beta}$) решаются в виде $x_{A\alpha} = F(x_{A\beta})$. Если соединить обе взаимосвязанные точки $x_{A\alpha}$ и $x_{A\beta}$ с обеими линиями фазовых границ $x_{B\beta} = F_{\alpha\beta}(x_{A\alpha})$ и $x_{B\beta} = F_{\beta\alpha}(x_{A\beta})$ прямыми, то эти коноды характеризуют состав обеих фаз, которые находятся в равновесии друг с другом. На рис. 23 схематически изображена взаимосвязь для изотермо-изобарического раз-

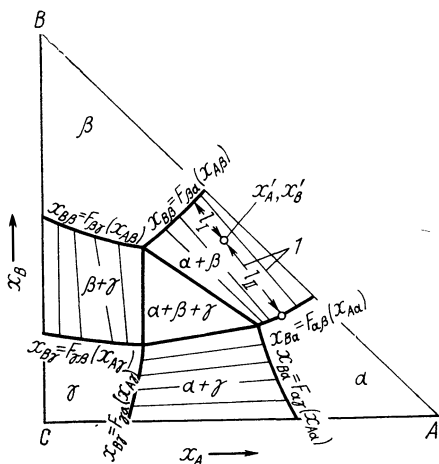


Рис. 23. Диаграмма (x_A, x_B) фазовых граничных поверхностей и конод (I) трехкомпонентной системы ($p, T = \text{const}$)

реза на прямоугольной диаграмме (x_A, x_B). Если состав общей системы имеет значения x'_A, x'_B , которые характеризуют двухфазную область, то конода, которая проходит через эти точки, дает состав обеих равновесных фаз. Доли этих фаз (выраженные в молярных долях) могут быть определены по правилу рычага из отрезков конод (l_I, l_{II} на рис. 23). Следовательно:

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{l_I}{l_{II}} = \frac{x'_A - x_{A\beta}}{x_{A\alpha} - x'_A} = \frac{x'_B - x_{B\beta}}{x_{B\alpha} - x'_B}. \quad (8.10)$$

На рис. 23 изображена при $x_{B\beta} = F_{\beta\alpha}(x_{A\beta})$ кривая насыщения фазы β , находящейся в равновесии с фазой α . В точке, в которой пересекаются обе линии $x_{B\beta} = F_{\beta\alpha}(x_{A\beta})$ и $x_{B\beta} = F_{\beta\gamma}(x_{A\beta})$, существует трехфазное равновесие и обе коноды участвуют в образовании трехфазной поверхности $\alpha + \beta + \gamma$ диаграм-

мы состояния. Слева от этой точки двухфазное равновесие $\alpha + \beta$ метастабильно.

О стабильности двухфазного равновесия можно судить по положению трехфазного равновесия на диаграмме состояния. Где это невозможно, определяют значение g в точке пересечения x_A^T, x_B^T с двумя конодами для двух конкурирующих двухфазных равновесий.

Для каждого из двух двухфазных равновесий справедливо уравнение в форме

$$g(x_A^T, x_B^T) = g^\alpha(x_{A\alpha}, x_{B\alpha}) + \frac{x_A^T - x_{A\alpha}}{x_{A\beta} - x_{A\alpha}} [g^\beta(x_{A\beta}, x_{B\beta}) - g^\alpha(x_{A\alpha}, x_{B\alpha})]. \quad (8.11)$$

В случае, если $x_{A\alpha}$ могла оказаться равной x , можно фактор $(x_A^T - x_{A\alpha}) / (x_{A\beta} - x_{A\alpha})$ заменить на $(x_B^T - x_{B\alpha}) / (x_{B\beta} - x_{B\alpha})$. Для g^α и g^β , смотря по обстоятельствам, устанавливают $g(x_A, x_B) = x_A \mu_A + x_B \mu_B + (1 - x_A - x_B) \mu_C$. Тогда это стабильное равновесие является тем двухфазным равновесием, которое отвечает в точке x_A^T, x_B^T меньшим значениям g .

Расчет диаграмм состояния из интегральных молярных свободных энергий. Если для различных фаз нет химических потенциалов μ , а есть свободные энергии $g^\alpha(x_A, x_B)$, то уравнения условий имеют другую форму. Третья концентрационная координата x_C снова должна быть исключена с помощью $x_C = 1 - x_A - x_B$. В этом случае $g^\alpha(x_A, x_B)$ фазы α для концентраций x_A, x_B можно получить с помощью следующего соотношения (сравни рис. 16 с $x_1 = x_A, x_2 = x_B, \mu_3 = \mu_C$):

$$g^\alpha(x_{A\alpha}, x_{B\alpha}) = \mu_C(x_{A\alpha}, x_{B\alpha}) + x_{A\alpha} \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_{A\alpha}} + x_{B\alpha} \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_{B\alpha}}. \quad (8.12)$$

Это соотношение является уравнением касательной плоскости к g^α — поверхности в точке $x_{A\alpha}, x_{B\alpha}$ на трехмерной диаграмме (g, x_A, x_B) . Она устанавливается с помощью значений g этой поверхности для $x_A = 0, x_B = 0$, т. е. с помощью $\mu_C(x_{A\alpha}, x_{B\alpha})$ и углов наклона $\partial g^\alpha / \partial x_{A\alpha}, \partial g^\alpha / \partial x_{B\alpha}$. Равновесие между двумя фазами определенного состава характеризуется только тем, что обе связанные друг с другом точки на существующей поверхности g имеют те же касательные поверхности. Поэтому справедливо

$$\partial g^\alpha / \partial x_A = \partial g^\beta / \partial x_A; \quad \partial g^\alpha / \partial x_B = \partial g^\beta / \partial x_B, \quad (8.13)$$

ливо а также $\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta}$, что с помощью уравнений (8.12) и (8.13) можно преобразовать в

$$g^{\alpha}(x_{A\alpha}, x_{B\alpha}) - g^{\beta}(x_{A\beta}, x_{B\beta}) = (x_{A\alpha} - x_{A\beta}) \frac{\partial g^{\alpha}}{\partial x_A} + (x_{B\alpha} - x_{B\beta}) \frac{\partial g^{\alpha}}{\partial x_B}. \quad (8.14)$$

Этим снова определяются три уравнения условий (8.13, 8.14) для определения четырех граничных концентраций $x_{A\alpha}$, $x_{A\beta}$, $x_{B\alpha}$, $x_{B\beta}$, из которых можно рассчитывать линии границ фаз и соотношения конод. Для трехфазного равновесия можно четко установить шесть значений концентраций из четырех уравнений условий для наклона (аналогично уравнению 8.13) и два для значений μ_C аналогично уравнению (8.14).

Для простой трехкомпонентной системы проводят такого же рода вычисления [45—49]. При нормальных условиях недостаточно существующих термодинамических значений, чтобы можно было надежно определить диаграммы состояния многокомпонентных систем. Другая трудность состоит в том, что нельзя теоретически предсказать, появятся ли в специальной многокомпонентной системе стабильные тройные фазы, которых не хватает в краевых системах.

6. ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ, p, T, x_i СООТВЕТСТВУЮЩИХ ФАЗ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ РАВНОВЕСИИ

Если многофазная система благодаря изменению переменных состояния переходит из одного состояния равновесия в соседнее состояние равновесия, то в обоих случаях для фазовых переходов каждого компонента справедливо выражение

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}, \quad (8.15)$$

поэтому химические потенциалы в обеих фазах α и β должны изменяться одинаково:

$$d\mu_{i\alpha} = d\mu_{i\beta}. \quad (8.16)$$

В фазе с n компонентов, смотря по обстоятельствам, значения $\mu_{i\alpha}$ зависят от p, T и $(n-1)$ независимых концентрационных переменных и поэтому они должны находиться в зависимости от этих $(n+1)$ параметров. Этим для $d\mu_{i\alpha}$ получен общий дифференциал:

$$d\mu_{i\alpha} = \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial p} dp + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial x_j} dx_j \quad (8.17)$$

$$c \quad \partial \mu_{i\alpha} / \partial T = -s_{i\alpha} \quad \text{и} \quad \partial \mu_{i\alpha} / \partial p = v_{i\alpha}. \quad (8.18)$$

Парциальные дифференциальные отношения теперь следует рассмотреть несколько подробнее. Если в g^α и во всех $\mu_{i\alpha}$ концентрации x_n выразить с помощью $1 - (x_1 + \dots + x_{n-1})$, то по уравнению (7.14а) справедливо

$$\partial g^\alpha / \partial x_{i\alpha} = \mu_{i\alpha} - \mu_{n\alpha}$$

и таким образом для $(n-1)$ факторов по уравнению (8.17) с $i \leq (n-1)$

$$\partial \mu_{i\alpha} / \partial x_j = \partial^2 g^\alpha / \partial x_i \partial x_j + \partial \mu_{n\alpha} / \partial x_j. \quad (8.19)$$

Однако по уравнению (7.24) для $i=n$

$$\frac{\partial \mu_{n\alpha}}{\partial x_j} = - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\partial g^\alpha(x_1, \dots, x_{n-1})}{\partial x_k} \right]. \quad (8.20)$$

Этим уравнением (8.19) для $i \leq n-1$ становится

$$\frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial x_i \partial x_j} - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial g^\alpha}{\partial x_k} \right). \quad (8.21)$$

Для двухкомпонентной фазы ($n=2$), состоящей из A и B , получают из уравнений (8.20) и (8.21) (см. также рис. 15):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{A\alpha}}{\partial x_B} &= -x_{B\alpha} \frac{\partial^2 g^\alpha(x_B)}{\partial x_B^2} \\ \text{и} \quad \frac{\partial \mu_{B\alpha}}{\partial x_B} &= (1 - x_{B\alpha}) \frac{\partial^2 g^\alpha(x_B)}{\partial x_B^2}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

Если подставить уравнения (8.17), (8.18) и (8.22) в выражение (8.16), то для двух бинарных смесей фаз α и β с компонентами A и B получают соотношения:

$$\begin{aligned} (s_{A\alpha} - s_{A\beta}) dT - (v_{A\alpha} - v_{A\beta}) dp + x_{B\alpha} \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial x_{B\alpha}^2} dx_{B\alpha} - \\ - x_{B\beta} \frac{\partial^2 g^\beta}{\partial x_{B\beta}^2} dx_{B\beta} = 0, \\ (s_{B\alpha} - s_{B\beta}) dT - (v_{B\alpha} - v_{B\beta}) dp + (1 - x_{B\beta}) \frac{\partial^2 g^\beta}{\partial x_{B\beta}^2} dx_{B\beta} - \\ - (1 - x_{B\alpha}) \frac{\partial^2 g^\alpha}{\partial x_{B\alpha}^2} dx_{B\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (8.23)$$

С помощью этого выражения, приняв $dp=0$, можно рассчитать изменения обонх равновесных составов в зависимости от температуры:

$$\left. \frac{dx_{B\alpha}}{dT} \right|_{\text{сосущ}} \quad \text{и} \quad \left. \frac{dx_{B\beta}}{dT} \right|_{\text{сосущ}}.$$

При двухфазном равновесии в однокомпонентной системе выпадают члены, содержащие концентрации, и тотчас можно получить из уравнения (8.23) зависимость давления при двухфазном равновесии от температуры в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}.$$

Рассмотренное здесь уравнение меньше всего годится для того, чтобы объяснить существование линий и поверхностей с помощью интегрирования, потому что для этого только в самых простых случаях существуют значения необходимых парциальных молярных величин. Тем не менее они имеют большое значение, когда обсуждаются условия для особо интересных точек диаграммы состояния, например для

$$\left. \frac{dx_B}{dT} \right|_{\text{сосущ}} = 0,$$

или выводятся общепринятые принципы, например Ле Шателье — Брауна. Подробное изложение этого вопроса представлено в некоторых работах по химической термодинамике [1, 8].

Глава 9

СВЯЗЬ МЕЖДУ ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

1. ДВУХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ БИНАРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Фазовые граничные концентрации системы могут быть также использованы для получения термодинамических величин [9]. Ход концентраций насыщения α -твердого раствора можно относительно легко объяснить, если принять, что для твердого раствора справедлив закон Генри. Энтальпии превращений (теплоты плавления) и температуры плавления чистых веществ двухфазной системы используют уже со ссылкой на ход линий солидуса и ликвидуса.

Бинарная система со слабой взаимной растворимостью. При условии (рис. 24):

$$a_{B\alpha} = \gamma_B(T) x_{B\alpha} \quad \text{для } x_B \ll 1 \quad (\text{закон Генри})$$

$$a_{B\beta} = x_{B\beta} \quad \text{для } x_{B\beta} \approx 1 \quad (\text{закон Рауля})$$

получают

$$\gamma_B(T) = x_{B\beta}(T)/x_{B\alpha}(T) \quad (9.1)$$

и соответственно

$$\gamma_A(T) = x_{A\beta}(T)/x_{A\alpha}(T) = (1 - x_{B\beta})/(1 - x_{B\alpha}). \quad (9.2)$$

По этим уравнениям можно сразу рассчитать $\gamma_A(T)$ и $\gamma_B(T)$ из хода линий растворимости. По уравнению (2.10) коэффициенты активности γ_B (константы Генри k) равны величинам парциальных молярных свободных энергий μ_B° вещества B , растворенного в A . Если известны коэффициенты активности в функции от температуры, то можно получить сведения о линиях

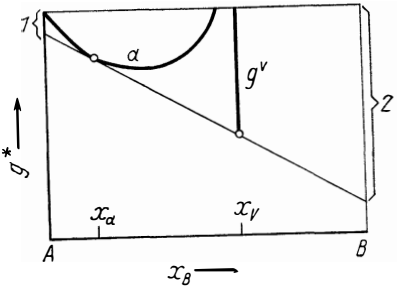
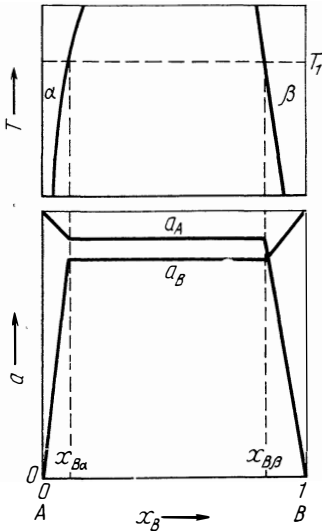


Рис. 25. Активности в системе соединений:
1 — $RT \ln a_A(x_\alpha)$; 2 — $RT \ln a_B(x_\alpha)$

◀ Рис. 24. Активности a_A и a_B в несмешиваемой системе при температуре T_1

растворимости. На рис. 24 показана связь между растворимостью и коэффициентами активности для $T = T_1$. Из этого видно, что в системах с расслоением для обоих компонентов должно быть $\gamma > 1$.

Равновесие между раствором и соединением. Условия равновесия следует выводить в этом случае из кривых (g^* , x). Если энергия образования Гиббса на моль компонента, находящегося в соединении, равна $g^v = \Delta G/\Sigma \nu$ и активности a_A и a_B выведены для состояния чистых компонентов A и B в качестве стандартного состояния ($\mu_A^\circ = g^A$, $\mu_B^\circ = g^B$), то по рис. 25 следует

$$g^v = RT [x_v \ln a_B + (1 - x_v) \ln a_A], \quad (9.3)$$

причем справедливо $a_B = \gamma_B x_\alpha$; $a_A = \gamma_A (1 - x_\alpha)$, где x_v — концентрация B в соединении и x_α — концентрация насыщения B в α -фазе. Из этого получается

$$\begin{aligned} g^v/RT - x_v \ln x_\alpha - (1 - x_v) \ln (1 - x_\alpha) = \\ = x_v \ln \gamma_B + (1 - x_v) \ln \gamma_A. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Если раствор идеально разбавленный, то $\ln \gamma_A = 0$ и поэтому

$$\ln \gamma_B = g^V/x_V RT - \ln x_\alpha - [(1-x_V)/x_V] \ln(1-x_\alpha) \quad (9.5)$$

или вследствие $\ln(1-x_\alpha) \approx 0$

$$\ln \gamma_B \approx g^V/x_V RT - \ln x_\alpha.$$

Поэтому можно рассчитать либо γ_B из g^V и x_α , либо по выбору x_α или g^V , если обе другие величины известны.

2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

Полностью смешиваемая система. Для чистых веществ i в реакции плавления

$$\begin{aligned} \Delta G &= g^{i ж} - g^{i т} = h^{i ж} - h^{i т} - T_\tau (s^{i ж} - s^{i т}) = 0; \\ \Delta G &= L^i - T_\tau \Delta s_L^i = 0 \\ \text{или } \Delta s_L^i &= L^i/T_\tau. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Так как теплоты плавления $L^i = h^{i ж} - h^{i т}$ и энтропии плавления $\Delta s_L^i = s^{i ж} - s^{i т}$ несильно зависят от температуры, то выше и ниже температуры плавления T_τ свободная энергия для неустойчивой фазы по выражению $\Delta g^i = L^i \times (1 - T/T_\tau)$ больше, чем для стабильной. Если существуют два полностью смешиваемых компонента с различными точками плавления, то получаются кривые g , изображенные на рис. 26, для твердой и жидкой фаз. В идеальных смесях для твердой фазы А справедливо:

$$\mu_{A\alpha} = \mu^A + RT \ln(1 - x_{B\alpha}), \quad (9.7)$$

$$\mu_{B\alpha} = \mu^B + RT \ln x_{B\alpha} \quad (9.8)$$

и для жидкой фазы:

$$\begin{aligned} \mu_{A ж} &= \mu_A + L_A (1 - T/T_{\tau A}) + \\ &+ RT \ln(1 - x_{B ж}), \end{aligned} \quad (9.9)$$

$$\begin{aligned} \mu_{B ж} &= \mu_B + L_B (1 - T/T_{\tau B}) + \\ &+ RT \ln x_{B ж}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Тогда при твердо-жидком равновесии $\mu_{A\alpha} = \mu_{A ж}$ и $\mu_{B\alpha} = \mu_{B ж}$. Из этого следует для состава расплава

$$x_{B ж}(T) = \frac{\exp \left[\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\tau A}} \right) \right] - 1}{\exp \left[\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\tau A}} \right) \right] - \exp \left[\frac{L_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\tau B}} \right) \right]} \quad (9.11)$$

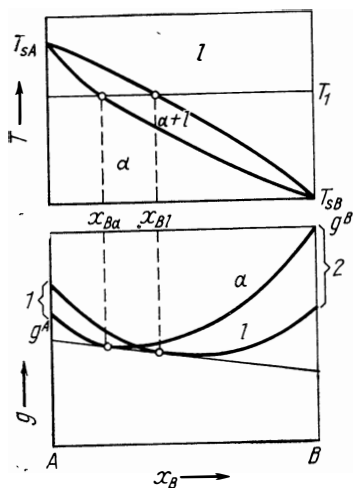


Рис. 26 Определение $x_{B\alpha}$ и x_{Bl} в полностью смешиваемой идеальной системе для $T=T_\tau$: 1 - $L_A (1 - T/T_{sA})$; 2 - $L_B (1 - T/T_{sB})$

и для концентрации твердой фазы α

$$x_{B\alpha}(T) = \frac{\exp \left[-\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TA}} \right) \right] - 1}{\exp \left[-\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TA}} \right) \right] - \exp \left[-\frac{L_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TB}} \right) \right]}. \quad (9.12)$$

При расчете неидеальной системы можно ввести приближенные формулы для химических потенциалов [8, 12].

Система с расслоением. При расчете диаграммы плавкости системы с расслоением нужно рассмотреть химические потенциалы трех фаз (α , β , ж) (сравни рис. 27). Химические потенциалы обеих фаз смеси α и β можно рассчитать в первом приближении из линий растворимости (см. выше):

$$\begin{aligned} \mu_{B\alpha} &= \mu_B^\circ + RT \ln \gamma_{B\alpha}(T) + \\ &+ RT \ln x_{B\alpha}; \\ \mu_{A\alpha} &= \mu_A^\circ + RT \ln (1 - x_{B\alpha}); \\ \mu_{B\beta} &= \mu_B^\circ + RT \ln x_{B\beta}; \\ \mu_{A\beta} &= \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_{A\beta}(T) + \\ &+ RT \ln (1 - x_{B\beta}). \end{aligned} \quad (9.13)$$

Расплав можно принять в качестве идеальной смеси:

$$\begin{aligned} \mu_{Aж} &= \mu^A + L_A (1 - T/T_{TA}) + \\ &+ RT \ln (1 - x_{Bж}); \\ \mu_{Bж} &= \mu^B + L_B (1 - T/T_{TB}) + \\ &+ RT \ln x_{Bж}, \end{aligned} \quad (9.14)$$

либо выбирают другое состояние, например регулярный раствор. Тогда справедливо для двухфазного равновесия $\alpha + ж$

$$\mu_{A\alpha} = \mu_{Aж} \quad \text{и} \quad \mu_{B\alpha} = \mu_{Bж} \quad (9.15)$$

и для двухфазного равновесия $\beta + ж$

$$\mu_{A\beta} = \mu_{Aж} \quad \text{и} \quad \mu_{B\beta} = \mu_{Bж}.$$

Расчет проводят так же, как в случае описанных выше систем смесей. Точка пересечения обеих линий ликвидуса дает эвтектическую точку.

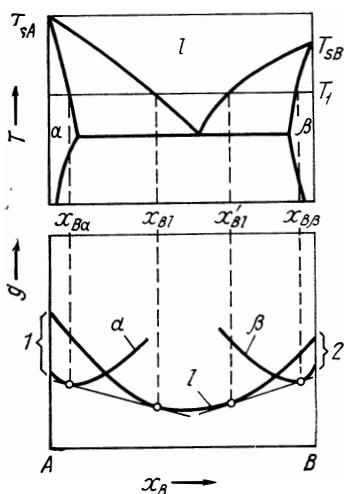


Рис. 27. Определение концентраций солидуса и ликвидуса в несмешивающейся системе для $T = T_1$: 1— $L_A (1 - T/T_{sA})$; 2— $L_B (1 - T/T_{sB})$

Несмешиваемая система. Здесь справедливы, кроме уравнения (9.14) для расплава, следующие соотношения для твердых фаз:

$$\mu_{A\alpha} = \mu^A, \quad \mu_{B\alpha} = 0, \quad \mu_{A\beta} = 0, \quad \mu_{B\beta} = \mu^B. \quad (9.16)$$

Если расплав принимают в качестве идеальной смеси, то для обеих линий ликвидуса используют формулы в простом виде

$$x_{Bж} = \exp \left[-\frac{L_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TB}} \right) \right]$$

и $x_{Aж} = 1 - \exp \left[-\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{TA}} \right) \right]. \quad (9.17)$

Это приближение в нормальных условиях для несмешиваемых систем, конечно, недостаточно, потому что в этом случае можно ожидать для расплава отклонений от идеального поведения. Если, кроме энтропии плавления $\Delta s_L^A = L_A/T_{TA}$ и энтальпии L_A плавления, известны еще парциальные молярные энтальпии смешения $h_{Aж}^M$ и энтропии смешения $s_{Aж}^M$ (см. табл. 1) для A в расплаве $ж$, то для эвтектической температуры справедливо соотношение

$$\mu^{A\tau} = \mu_{A1ж}^M(x_э) = g^{A\tau} + [g^{Aж} - g^{A\tau}] + [\mu_{Aж}(x_э) - g^{Aж}],$$

где $x_э$ — эвтектическая концентрация, $g^{Aж} - g^{A\tau} = L_A(1 - T_э/T_{TA})$ и $\mu_{Aж}(x_э) - g^{Aж} = h_{Aж}^M - Ts_{Aж}^M$.

Из этого следует

$$T_э = (h_{Aж}^M + L_A)/(s_{Aж}^M + L_A/T_{TA}),$$

где $T_э$ — эвтектическая температура.

Представленные здесь рекомендации для расчета диаграмм состояния кажутся довольно приближенными прежде всего из-за упрощенных выражений химических потенциалов. Однако проверка этих выражений показала, что во многих системах, для которых сегодня существуют надежные экспериментальные значения, точность рассчитанных диаграмм состояния находится в удовлетворительном согласии с экспериментально построенными диаграммами. Рассчитанные равновесные кривые часто более надежны при температурах ниже 1000°C, чем измененные в работах [50, 51], так как достижение состояния равновесия может достигаться очень долго. Если же термодинамические величины рассчитаны по диаграмме состояния, то точные значения можно ожидать там, где очень точно ($\Delta T < 0,5^\circ$) определена линия фазовой границы.

3. ОЦЕНКА ТРОЙНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ ИЗ ЗНАЧЕНИЙ ΔG° СОЕДИНЕНИЙ КРАЕВЫХ СОСТОЯНИЙ

На рис. 28 представлены шесть трехфазных областей в тройной системе ABC с бинарными соединениями D, E, F, G и H . Если все соединения стехиометричны и нет тройных фаз, то это изображение корректно. Если же предположить, что все значения ΔG° появляющихся соединений зависят от температуры, то можно прежде всего объяснить, какие два трехфазных равновесия, которые появляются между D, E, G и H , стабильны. Либо это $D+E+G$ и $E+G+H$, либо $D+G+H$ и $D+E+H$. Это можно узнать, если установить уравнение реакции для четырехфазного равновесия $\nu_1 D + \nu_2 H = \nu_3 G + \nu_4 E$ и определить значение ΔG° . При равновесии между конденсированными фазами в большинстве случаев ΔG° незначительно зависит от температуры, так что во всех случаях равновесие находится, как правило, на одной стороне диаграммы. Тогда в нашем примере справедливо $\nu_3 \Delta G_G^\circ + \nu_4 \Delta G_E^\circ < \nu_1 \Delta G_D^\circ + \nu_2 \Delta G_H^\circ$, т. е. если D и H существуют рядом, то они распадаются на G и E . Если в системе при T' существует четырехфазное равновесие (при четырехфазной реакции $\Delta G^\circ = 0$), то при этой температуре существует переход между двумя рассмотренными выше частями на каждые два трехфазных равновесия. По этой методике можно определять стабильные трехфазные равновесия, если в нем принимают участие тройные фазы с определенным стехиометрическим составом.

Если в трехфазном равновесии между твердыми или жидкими соединениями может протекать дополнительно еще и реакция, в результате которой образуется газообразное соединение, например O_2 в оксидной системе или CO в системе $C-O$, то справедливо соотношение $RT \ln p = \Delta G^\circ(T)$, которое устанавливает равновесное давление участвующих газовых компонентов в трехфазном равновесии в функции от температуры. Поэтому в таких системах диаграмму на рис. 28 можно понимать либо как изотермический разрез, на котором в трехфазном поле фиксируется равновесное парциальное давление интересующего газа, либо как изобарный разрез относительно парциального давления газового компонента, причем в этом случае на трехфазное поле наносятся соответствующие равновесные температуры. Формально было бы достаточно выбрать в качестве параметра общее давление Σp_i , которое также устанавливается

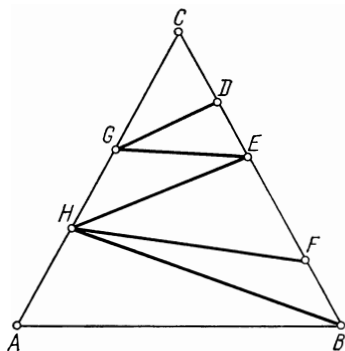


Рис. 28. Трехкомпонентная система с пятью бинарными соединениями

при заданной температуре в четырехфазном равновесии (три конденсированные фазы и газовая фаза). Однако это является недостоверным, так как нужно принимать во внимание значительную зависимость давления пара для различных газовых компонентов от температуры. Расчет изотермического парциального равновесного давления p_i или изобарной равновесной температуры относительно газовой компоненты может происходить следующим образом. Для рассматриваемого трехфазного равновесия откладывают $\lg p_i = -\Delta G^\circ / (4,574 T)$ против $1/T$. При этом ΔG° следует рассчитывать с помощью свободной энергии образования соединений, участвующих в трехфазных реакциях. Для этого можно привести следующий пример. Если рассматривать систему Nb—C—O, то справедливо для трехфазного равновесия $\text{Nb}_2\text{C} + \text{NbO} + \text{NbO}_2$ уравнение реакции $\text{Nb}_2\text{C} + 3\text{NbO}_2 = 5\text{NbO} + \text{CO}$. Из него следует

$$\lg p_{\text{CO}} = \exp \left[\frac{- (\Delta G_{\text{CO}}^\circ + 5 \Delta G_{\text{NbO}}^\circ - \Delta G_{\text{Nb}_2\text{C}}^\circ - 3 \Delta G_{\text{NbO}_2}^\circ)}{4,574 T} \right].$$

Такого рода (кривые $(\lg p_{\text{CO}}/T)$) могут быть изображены для всех трехфазных равновесий в этой системе. Тогда на изотермических разрезах можно определять только точки пересечений прямых $1/T = \text{const}$ с этими кривыми и можно перенести рассчитанные значения p_{CO} на соответствующие трехфазные поля. Наоборот, для изобарного разреза необходимо установить точки пересечения для прямых $\lg p_i = \text{const}$ и найти равновесные температуры. Более полные дискуссии о методах описания равновесных температур изобарных трехфазных равновесий представлены в работах о термодинамических соотношениях в системе C—O [45, 46].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Schottky, W., Ulich, H., Wagner, C. Thermodynamik. Berlin; Springer, 1929.
2. Wagner, C.: Thermodynamics of Alloys, Reading/Mass.; Addison — Wesley 1952.
3. Darken, L. S.; Gurry, R. W.: Physical Chemistry of Metals, New York; McGraw — Hill 1953.
4. Haase, R.: Thermodynamik der Mischphasen, Berlin, Gottingen. Heidelberg; Springer 1956.
5. Guggenheim, E. A.: Thermodynamics, 2. ed., Amsterdam; North — Holland Publ. 1957.
6. Denbigh, K.: Prinzipien des Thermodynamischen Gleichgewichtes, Darmstadt; Steinkopf 1959.
7. Lewis, G. N.; Randall, M.: Thermodynamics, 2. ed., K. S. Pitzer, L. Brewer, New York; McGraw — Hill 1961.
8. Prigóine, J.; Defay, R.: Chemische Thermodynamik, Leipzig; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962.
9. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4. ed., London; Pergamon 1967.
10. Vogel, R.: Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Aufl., Leipzig; Akad. Verlagsges. Geest & Portig 1959.

11. *Rhines, F. N.*: Phase Diagrams in Metallurgy, New York; McGraw — Hill 1956.
12. *Fowler, R.; Guggenheim, E. A.*: Statistical Thermodynamics, Cambridge; University Press 1960.
13. *Munster, A.*: Statistische Thermodynamik, Berlin, Heidelberg; Springer 1956.
14. *Hoch, M.*: Trans. AIME 230 (1964) 138.
15. *McLellan, R. B.*: Trans. AIME, 230, (1964) 1468.
16. *Darken, L. S.*: Trans. AIME 239 (1967) 80.
17. *Lupis, C. H. P.; Elliott, J. F.*: Acta Met. 14 (1966) 529.
18. *Lupis, C. H. P.; Elliott, J. F.*: Acta Met. 14 (1966) 1019.
19. *Lupis, C. H. P.; Elliott, J. F.*: Acta Met. 15 (1967) 265.
20. *Alcock, C. B.; Richardson, F. D.*: Acta Met. 6 (1958) 385.
21. *Alcock, C. B.; Richardson, F. D.*: Acta Met. 8 (1960) 882.
22. *Schenck, H.; Frohberg, M. G.; Steinmetz, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 671.
23. *Schenck, H.; Steinmetz, E.*: Stahleisen — Sonderberichte, Heft 7, Dusseldorf; Verlag Stahleisen 1966.
24. *Chipman, J.*: Trans. AIME 239 (1967) 1332.
25. *Scheil, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 22 (1951) 38, 315.
26. *Schürmann, E.; Kunze, H. D.*: Giess. Forsch. 19 (1967) 101.
27. *Kunze, H. D.; Schürmann, E.*: Giess. Forsch. 20 (1968) 35.
28. *Schürmann, E.; Kramer, D.*: Giess. Forsch. 21 (1969) 29.
29. *Speiser, R.; Müller, W. M.*: Energetics in Metallurgical Phenomena I, New York; Gordon and Breach 1965, S. 67.
30. *Darken, L. S.*: Trans. AIME 239 (1967) 90.
31. *Hultgren, R.; Orr, R.; Andersen, T. D.; Kelley, K.*: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York; Wiley 1963.
32. JANAF; Thermochemical Tables, 2. ed., Dow Chem. Comp. Midland Michigan Washington, DC; US Government Printing Office 1971.
33. *Hilsenrath, J. et al.*: Tables of Thermodynamics and Transport Properties of Air, Ar, CO₂, CO, H₂, N₂, O₂ and Steam, London; Pergamon 1960.
34. *Elliott, J. F.; Gleiser, M.*: Thermochemistry for Steelmaking, Reading/Mass; Addison — Wesley 1960.
35. *Rossini, F. D. et al.*: Selected Values of Thermodynamic Properties, Nat. Bureau of Standards Circular 500, Washington, DC.; US Government Printing Office 1952.
36. *Kelley, K. K.*: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XII High Temperature, Heat Contents, Heat Capacity and Entropy Data of Inorganic Compounds, Bureau of Mines Bulletin 584, Washington, DC.; US Government Printing Office 1960.
37. *Coughlin, J. P.*: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XII Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides, Bureau of Mines Bulletin 542, Washington, DC.; US Government Printing Office 1954.
38. *Landolt — Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Bd. II, 4. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg; Springer 1961.
39. *Vetter, K. J.*: Electrochemical Kinetics, New York: Academic Press 1967.
40. *Fromm, E.*; Less — Common Metals 14 (1968) 113.
41. *Drowart, J.; Goldfinger, P.*: Angew. Chem. 79 (1967) 589.
42. *Crawford, B. L.; Parr, R. G.*: J. Chem. Phys. 16 (1948) 233.
43. *Fromm, E.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 540.
44. *Ackermann, R. J.; Rauh, E. G.*: J. Phys. Chem. 67 (1963) 2596.
45. *Worrell, W. L.; Chipman, J.*: Trans. AIME 230 (1964) 1682.
46. *Worrell, W. L.*: Trans. AIME 233 (1965) 1173.
47. *Rudy, E.*: Z. Metallkde. 54 (1963) 112, 213.
48. *Hillert, M.*: Calculation of Phase Equilibria, in Phase Transformations, Metals Park/Ohio; ASM 1970.

49. Kaufman, L.; Bernstein, H.: Computer Calculations of Phase Diagrams, New York; Academic Press 1970.
50. Kubaschewski, O.; Chart, T. G.: J. Inst. Metals 93 (1964—65) 329.
51. Kubaschewski, O.: In Symp. on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids, Wien; International Atomic Energy Agency 1966.
52. Fromm, E.; Jehn, H.: Vacuum 19 (1969) 191.
53. Richardson, F. D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, London; Academic Press 1974.
54. Wagner, C.: Acta Met. 21 (1973) 1297.
55. Grabke, H. — J.: Z. Metallkde. 66 (1975) 286.
56. Schwerdtfeger, K.: Z. Metallkde. 66 (1975) 139.
57. Jacob, K. T.; Alcock, C. B.: Acta Met. 20 (1972) 221.

Раздел II

КИНЕТИКА (Г. Хёрц)

ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика определяет возможность протекания реакции в смеси различных компонентов при данных составе, давлении и температуре. Она указывает направление реакций и с учетом закона действующих масс дает возможность рассчитывать концентрации компонентов реакций в состоянии равновесия и максимально возможный выход. Однако термодинамика не определяет времени взаимодействия и поэтому нельзя заранее сказать, наступит ли вообще термодинамическое равновесие за выбранное время. Для термодинамики не имеет значения путь, по которому достигается равновесие, решающим является только исходное и конечное состояния. Химическая кинетика реакций дополняет термодинамику, она позволяет получить данные о скоростях и путях реакций, т. е. об их механизме.

Химическая кинетика прежде всего позволяет определить скорость химического и физического процессов в зависимости от условий реакции, т. е. от температуры, давления и концентрации отдельных участников реакции. Во многих случаях соответствующие экспериментальные результаты могут быть представлены в форме уравнений скорости, которые имеют большое практическое значение, потому что с их помощью можно рассчитать время, необходимое для перевода данной системы при выбранных условиях из одного состояния в другое. Кроме того, можно объяснить механизм реакций и определить лимитирующее звено реакции. Главной задачей кинетики и является объяснение механизма рассматриваемой реакции.

Для теоретического определения скоростей реакций существует несколько путей. Однако количественные выводы в об-

шем случае сделать трудно. Даже нельзя предсказать влияние концентраций компонентов на скорость реакций. Это объясняется прежде всего тем, что взаимодействие между молекулами для всех почти химических реакций не соответствует стехиометрическим уравнениям. Напротив, закономерности скоростей состоят из взаимосвязанного ряда отдельных ступеней. Следует обратить внимание на то, что вещества, которые не встречаются в химическом уравнении, например катализаторы и примеси, могут оказывать большое влияние.

Основы химической кинетики изложены в ряде монографий и учебников [1—12]. Поэтому в главе 10 кратко изложены основы кинетики и способы теоретического определения скорости реакций. Глава 11 посвящена процессам взаимодействия металлов с газами, в том числе адсорбционным явлениям при каталитических реакциях [13—22], а также процессам переноса [23—43]. В главе 12 рассматриваются процессы поглощения и выделения газов или углерода. Изложение основано на оригинальных работах. Для реакций образования соединений в главе 13 рассмотрено лишь несколько примеров, так как в литературе по этому вопросу существуют хорошие обзорные статьи [44—49]. О процессах выделения также имеются работы [50—60], поэтому глава 14 написана достаточно кратко.

Условные обозначения

К сожалению, в некоторых случаях одни и те же символы обозначают различные величины. В тексте используются буквы a ; b ; c ; A ; B ; C ; u ; a и β для обозначения констант и факторов пересчета.

- a — постоянная решетки;
- A — предэкспоненциальный фактор (частотный фактор) из уравнения Аррениуса $k = A \exp(-E_{\text{exp}}/RT)$;
- b_i — подвижность частиц сорта i (скорость на единицу силы $b_i = D_i/k_B T$);
- c_i — концентрация компонента i (в большинстве случаев объемная концентрация, число частиц на 1 см^3);
- c_{0i} — начальная концентрация для времени $t=0$ или концентрация для $x=0$;
- $c_{\infty i}$ — конечная концентрация для времени $t \rightarrow \infty$ или концентрация внутри пробы $x \rightarrow \infty$;
- $c_{e i}$ — равновесная концентрация;
- c_s — концентрация на поверхности;
- \bar{c} — средняя концентрация;
- c_{max} — концентрация насыщения;
- c_p — удельная теплоемкость;
- d — плотность;
- D_i — коэффициент диффузии частиц сорта i ;
- D_i^* — коэффициент диффузии частиц сорта i , определенный методом меченых атомов;
- \bar{D}_i — парциальный химический коэффициент диффузии [$\bar{D}_i = J_i / (dc_i/dx)$], для разбавленных растворов $\bar{D}_i \equiv D_i$;
- E — напряженность поля ($E = -d\Phi/dx$);
- E — молярная энергия;

- ΔE^* — энергия активации (стандартное значение);
 ΔE_0^* — энергия активации при абсолютном нуле;
 $E_{\text{экс}}$ — эмпирическая (экспериментальная) или эффективная энергия активации из уравнения Аррениуса $k = A \exp(-E_{\text{экс}}/RT)$;
 $E_{j'}$ — эффективная энергия активации $E_{\text{экс}}$, если лимитирующим звеном является этап реакции j' ($E_{j'} = E_i + \sum a_j \Delta H_j$, где E_i — энергия активации лимитирующего звена; ΔH_j — энтальпия реакции в условиях установившегося равновесия);
 E_m — энергия активации диффузии внедренных атомов;
 f — степень насыщения или степень дегазации при диффузионно контролирующем поглощении газа или удалении газа
 $f = (\bar{C} - c_0)/(c_s - c_0)$;
 F — константа Фарадея;
 F — поверхность пробы;
 g — ускорение силы тяжести;
 \bar{G} — молярная свободная энергия (энергия Гиббса);
 ΔG — изменение свободной энергии;
 ΔG_i° — изменение молярной свободной стандартной энергии образования вещества i ;
 ΔG° — изменение молярной свободной стандартной энергии реакции;
 ΔG^* — изменение свободной энергии активации (стандартное значение);
 ΔG_m — изменение свободной энергии активации внедренных атомов;
 h — половина толщины пластины или листа;
 h — постоянная Планка;
 H — молярная энтальпия;
 ΔH^* — изменение энтальпии активации (стандартное значение);
 ΔH_0^* — изменение энтальпии активации при абсолютном нуле;
 ΔH_m — изменение энтальпии активации диффузии внедренных атомов;
 ΔH_j — изменение энтальпии этапа реакции j ;
 $\Delta \bar{H}$ — изменение парциальной молярной энтальпии (например, $\Delta \bar{H}_s$ при растворении);
 i — индекс компонента, сорта частиц ($i = A, B, \dots, Me, G, \dots$);
 $i, -i$ — индекс элементарной реакции (i — прямая реакция; $-i$ — обратная реакция, $i = 1, 2; -i = -1, -2, \dots$);
 I — скорость образования зародыша;
 j — индекс этапа реакции ($j = I, II, \dots$); j' — лимитирующее звено;
 J — плотность материального потока или плотность жидкости при процессах переноса частиц, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;
 k — константа скорости;
 k_i, k_{-i} — константы скорости элементарных реакций $i, -i$;
 $k_{j'}$ — эффективная константа скорости, если j' является лимитирующим звеном $k_j = k_i \sum K^{a_i j}$; k_i — константа скорости лимитирующего звена; k_j — константа скорости установившегося равновесия);
 k_B — константа Больцмана;
 K — константа равновесия;
 K^* — модифицированная константа равновесия для образования активированного комплекса;
 K_j — константа равновесия для этапа реакции j ($K_j = k_i/k_{-i}$);
 l — длина пробы;
 l — величина перескока при процессах обмена мест;
 L — характеристическая длина тела;
 m — наклон прямых;
 m — экспонента времени при процессах выделения;

- m — масса частицы;
 Δm — изменения массы;
 M — молекулярная масса;
 n — порядок общей реакции;
 n_i — порядок реакции относительно компонента i ;
 n_i — число молей компонента i ;
 N_i — число частиц компонента i ;
 p — давление (p_c — постоянное; p_0 — начальное; p_f — конечное, p_e — равновесное);
 p_i — парциальное давление компонента i ;
 P — стерический фактор;
 q_i — сумма состояний компонента i ;
 Q — количество газа;
 Q^* — тепло переноса;
 r — цилиндрические координаты, сферические координаты;
 r — радиус (r_0 — радиус шара, радиус цилиндра, $r_{ш}$ — радиус шарообразных выделений, r_c — радиус растущих выделений, r_n — радиус пузыря);
 r — коэффициент реакции ($r = v/v_{Tr}$, скорость реакции v , v_{Tr} — скорость подвода вещества);
 R — газовая константа;
 S — соотношение числа атомов ($R = N_G/N_{Me}$);
 s — путь;
 s — вероятность сцепления;
 S — впитывающая способность;
 S — молярная энтропия;
 ΔS^* — изменение энтропии активации (стандартное значение);
 ΔS_m — изменение энтропии активации диффузии внедренных атомов;
 t — время (в большинстве случаев время реакции);
 $t_{1/2}$ — время полураспада;
 t_s — выдержка;
 t_i — числа переноса частиц сорта i ($t_i = \sigma_i / \sum \sigma_i$);
 T — абсолютная температура;
 u — скорость потока;
 \bar{u}_i — средняя молекулярная скорость частиц сорта i ;
 U — электрическое напряжение [$U = El = -(d\varphi/\partial x)l$];
 U_{th} — термосила;
 v — эффективная скорость реакции в квазистационарном состоянии для превращения исходного вещества в конечный продукт ($v = v_j$);
 v_i — скорость изменения концентрации компонента i ;
 v_i, v_{-i} — скорость элементарной реакции $i, -i$;
 v_j^* — возможная максимальная скорость этапа реакции j ;
 V — объем тела;
 V_i — мольный объем вещества i ;
 ω — степень выделения $\omega = (c_0 - c)/(c_0 - c_e)$;
 ω — часть пересыщенного растворенного металлоида;
 W_j — сопротивление этапа реакции j ;
 x — координаты места;
 Δx — плотность поверхностного слоя;
 x — молярная доля;
 x — переменная обмена;
 z — число ближайших междоузлий;
 z_i — число заряда иона i ;
 Z — число ударов;
 α — коэффициент конденсации (коэффициент энергии аккумуляции);

- β — коэффициент массопереноса ($\beta = D/\delta$);
 γ — поверхностное натяжение (свободная поверхностная энергия);
 γ — термический коэффициент расширения;
 Γ — частота обмена мест;
 δ — толщина эффективного пограничного слоя при массопереносе;
 $\epsilon_0 i$ — молекулярная энергия при нулевой точке вещества;
 $\Delta \epsilon_0$ — молекулярная энергия реакции при абсолютном нуле;
 $\Delta \epsilon_0^*$ — молекулярная энергия активации при абсолютном нуле;
 η — динамическая вязкость;
 η' — кинематическая вязкость ($\eta' = \eta/d$);
 η — относительная потеря металла;
 θ — поверхностная концентрация физически сорбированных молекул;
 θ — степень заполнения поверхности металла химически сорбированными атомами [$(1-\theta)$ — доля свободной поверхности];
 χ — фактор пропускания;
 Λ — средняя свободная длина пробега;
 μ — модуль сдвига (μ_0 — модуль сдвига при абсолютном нуле);
 μ_i — химический потенциал компонента i ;
 ν_i — стехиометрический фактор компонента реакции i ;
 ν_s — частота колебаний (ν_D — частота Дебая);
 ξ — специальные координаты места;
 ρ — удельное электрическое сопротивление;
 σ — электропроводность ($\sigma = \sum \sigma_i$);
 τ — постоянная затухания, время релаксации;
 Φ — электрический потенциал;
 ω — частота перескока;
 G_2 — двухатомный газ в газовой фазе (например, O_{2r});
 G — диссоциированный газ в газовой фазе;
 $G_{2 ад}$ — физически сорбированный газ;
 $G_{ад}$ — диссоциированный (химически сорбированный) газ;
 G_{α} — газ, растворенный в α -фазе;
 M_T — твердый металл;
 Me_G — газообразное соединение;
 S — активные места на поверхности, активные центры;
 Z — междуузлия.

Глава 10

ВВЕДЕНИЕ В РЕАКЦИОННУЮ КИНЕТИКУ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Классы реакций и системы исследования

Реакции можно разделить на следующие классы.

По механизму реакции делятся на простые или элементарные, которые имеют один этап, и комплексные, состоящие из многих этапов.

По фазовому составу: гомогенная и гетерогенная. Гомогенные реакции протекают в одной фазе, а гетерогенные — участники находятся в различных фазах или реакция протекает на границе фаз. К обширной группе гетерогенных реакций принадлежат газовые реакции, протекающие с помощью твердого катализатора, и взаимодействия газ — металл.

По виду фазы, в которой протекает реакция, гомогенные реакции можно подразделить на реакции в газе, растворе и твердом теле.

По порядку существуют реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков.

По природе: реакции химические и физические по молекулярным процессам. К физическим относятся процессы диффузии, реакции проникновения через границы раздела. Взаимодействия газа с металлом являются смешанными химико-физическими процессами. Исследование реакций можно осуществлять в закрытых (статическая система) или открытых системах (проточная). В закрытой системе вещество не подводят и не отводят, общий объем остается постоянным. В открытой системе материя постоянно подводится или отводится, остается постоянным общее давление. Закрытая и открытая система может быть либо гомогенной, либо гетерогенной. В общем случае открытая система имеет гетерогенное строение, например реакции газ — металл. Кроме того, такие системы в большинстве своем являются изотермическими.

Уравнение и механизм реакции

Уравнение реакции



можно определить, если исходные вещества A и B реагируют с образованием продуктов реакции C и D . Однако уравнение не говорит о пути, по которому C и D образуются из A и B , т. е. не содержит сведения о механизме реакции.

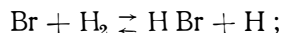
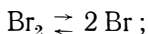
Элементарные реакции, в которых конечный продукт образуется из исходного вещества в результате одного этапа, протекают редко только при наличии не более трех исходных молекул. Например, гомогенная реакция иод — водород



происходит при температуре ниже $300^\circ C$ [10] в результате прямого соударения молекулы водорода с молекулой иода. При более высоких температурах необходимо принимать во внимание комплексный механизм реакции [61]. Образование бромистого водорода по стехиометрии аналогично уравнению (10.2)



но является комплексной реакцией, которая протекает по следующему механизму:



вследствие элементарных реакций с образованием короткоживущих промежуточных продуктов H и Вг [10].

Итак, механизм реакции необходимо характеризовать по виду и времени протекания элементарных промежуточных реакций и учитывать промежуточные продукты. При взаимодействии газа с металлом механизм реакций включает в себя перенос и реакции на границах, причем во многих случаях этапы реакции протекают последовательно. В качестве промежуточных продуктов появляются адсорбированные частицы.

Скорость реакции и уравнение скорости

Скорость реакции определяют по изменению концентрации вещества, принимающего участие в реакции, во времени. Для реакции (I.1) получают выражения:

$$v_A = - \frac{dc_A}{dt}, \quad v_B = - \frac{dc_B}{dt}, \quad v_C = + \frac{dc_C}{dt}, \quad v_D = + \frac{dc_D}{dt}, \quad (10.5)$$

где t — время; c_A, c_B, c_C и c_D — концентрации компонентов реакции; знак выбирают так, чтобы скорости $v_i (i=A, B, \dots)$ были положительными. Скорости по уравнению (10.5) в закрытой системе при постоянном объеме и при установившемся квазистационарном состоянии связаны друг с другом стехиометрическим уравнением реакции (10.1), т. е. справедливо

$$v = - \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = - \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{dt}, \quad (10.6)$$

поэтому вводят v как единую скорость реакции уравнения (10.1), отнесенную к эквивалентной концентрации. При гомогенных реакциях концентрации $c_i (i=A, B, \dots)$ следует выражать в молях на литр (моль/л) или в молекулах на кубический сантиметр (молекула/см³). Этим значение скорости v с t в секундах связано размерностью моль — литр в минус первой степени в секунду в минус первой степени (моль · л⁻¹ · с⁻¹) или молекула — сантиметр в минус третьей степени в секунду в минус первой степени (молекула см⁻³ · с⁻¹). При гетерогенных реакциях газ — металл в газовой фазе выбирают парциальное давление, а в конденсированной фазе выбирают процент газа либо по массе, либо атомный, или соотношение атомов газа к металлу. Тогда скорость реакции имеет размерность атомный процент в секунду [% (ат.) / с], однако чаще она выражается как изменение массы на поверхности металла в молях — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени; молекулах — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени или граммах — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени или миллиграммах — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени.

Скорость реакций можно определять с помощью следующих факторов: концентрациями участников реакций; температурой;

концентрациями веществ, не появляющихся далее в уравнениях реакции (катализаторы и ингибиторы). Катализаторы являются веществами, повышающими скорость реакции, количество катализатора при этом остается без изменения. Благодаря добавке ингибиторов скорость реакции может уменьшиться, однако в противоположность катализатору ингибитор, как правило, при реакции расходуется или изменяется химически. Если реакция ускоряется благодаря появляющемуся продукту, то говорят об автокатализе. Если продукт замедляет протекание реакции, то говорят об автоингибировании. Функциональная связь между скоростью реакции и факторами, определяющими ее, описывается уравнением скорости. Если v зависит только от концентраций участников реакции c_i и от температуры T , то справедливо уравнение

$$v = v(c_A, c_B, \dots, T), \quad (10.7)$$

причем для v используют временное изменение концентрации участника реакции [см. уравнения (10.5) и (10.6)]; c_A, c_B, \dots являются временными функциями. Итак, уравнение скорости является дифференциальным. Его следует определять не из стехиометрического уравнения, а по механизму реакции.

Образование бромистого водорода из элементов по уравнению (10.3) подчиняется соответственно комплексному механизму (10.4), например сложное уравнение скорости:

$$v = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k'(T) c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k''(T) c_{\text{HBr}} c_{\text{Br}_2}}. \quad (10.8)$$

Для образования молекулярного водорода по стехиометрическому уравнению реакции (10.2) при пренебрежении обратной реакцией и не очень высокой температуре может быть записано простое уравнение скорости:

$$v = k(T) c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}, \quad (10.9)$$

где $k(T)$, $k'(T)$, $k''(T)$ являются зависимыми от T константами [10]. Это объясняется тем, что эта реакция является элементарной.

Для реакций со сложными механизмами также получены относительно простые уравнения скорости. При этом следует изображать, как обычно в уравнении (10.9), функции $v = v(c_A, c_B, \dots, T)$ с помощью выражения

$$v = k(T) c_A^{n_1} c_B^{n_2} \dots, \quad (10.10)$$

где скорость реакции пропорциональна концентрации исходных веществ в степени. Температурная зависимость заключена в коэффициенте пропорциональности k , который называют константой скорости; k не зависит от концентрации.

Порядок реакции и молекулярность

В уравнении (10.10) показатели степени n_1, n_2, \dots называют порядком реакции относительно компонентов ее, а сумму

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad (10.11)$$

называют общим порядком реакции. Концентрации c_i , во время реакции изменяющиеся незначительно, можно включать в константу скорости k уравнения (10.10). Тогда получается псевдопорядок, это происходит в случае преобладания реагента над обычными участниками реакции. Если общий порядок $n=1, 2$ или 3, то соответствующие уравнения скоростей и реакции, отражающие эти уравнения, имеют первый, второй и третий порядки. Итак, при образовании иодистого водорода имеет место реакция второго порядка, причем уравнение скорости (10.9) относительно как водорода, так и иода имеет первый порядок.

Если существует элементарная реакция, например уравнение (10.2), то экспоненты n_i концентраций в большинстве случаев равны стехиометрическим коэффициентам ν_i уравнения реакции:

$$n_1 = \nu_A, \quad n_2 = \nu_B, \dots \quad (10.12)$$

или для общего порядка справедливо

$$n = \nu_A + \nu_B + \dots, \quad (10.13)$$

где $n=1, 2$ или 3, но не больше 3. Поэтому при элементарных реакциях в общем случае порядок равен так называемой молекулярности, т. е. числу исходных молекул, участвующих в элементарном процессе. Элементарные реакции с $n=1, 2$ или 3 называются моно-, би- и тримолекулярными.

В сложных реакциях недробный порядок реакций является прежде всего эмпирической величиной, которая в отдельных случаях может быть объяснена видом и числом молекул или атомов, которые в лимитирующих звеньях реакции образуют активированные комплексы.

Константа скорости и энергия активации

Константа скорости $k(T)$, введенная в уравнение (10.10) как коэффициент пропорциональности, численно равна скорости при концентрации всех исходных веществ равной единице. Для реакции первого порядка k имеет простую размерность — единица, деленная на время, т. е. с^{-1} .

Константа скорости k термически активной элементарной реакции зависит от абсолютной температуры T по уравнению Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_{\text{экс}}/RT), \quad (10.14)$$

где A является приближенной, не зависящей от температуры константой, которая называется предэкспоненциальным или ча-

стотным фактором; $E_{\text{экс}}$ является экспериментальной или эмпирической энергией активации, которая также определяется как энергия активации Аррениуса. $E_{\text{экс}}$ находится в тесной связи с изменением энтальпии активации ΔH^* , которая способствует переходу реакционной системы из исходного в активное состояние.

В сложных реакциях с простым порядком эффективную константу скорости можно получить из действительной константы скорости и термодинамической константы равновесия. В этом случае эффективная энергия активации $E_{\text{экс}}$ является и энтальпией реакции.

Из уравнения (10.14) в результате логарифмирования и подстановки значения газовой постоянной следует

$$\lg k = \lg A - E_{\text{экс}}/4,574 T. \quad (10.15)$$

Графически получают прямую в координатах $\lg k - 1/T$, из которой можно определить угол наклона и $E_{\text{экс}}$. $E_{\text{экс}}$ можно также рассчитать (неточно) по константам скоростей k_1 и k_2 , измеренных при двух различных температурах T_1 и T_2 . Тогда справедливо

$$E_{\text{экс}} = - \frac{4,574}{(1/T_1 - 1/T_2)} \lg \frac{k_1}{k_2}. \quad (10.16)$$

Решения простых уравнений скорости

Уравнения скорости в простой форме (10.10) с положительными недробными показателями n_i и соответственно общим порядком n , а также уравнения скорости нулевого порядка можно легко проинтегрировать (см. табл. 2). При этом c и c_0 означают концентрации исходного вещества (например, A) для времени t или для $t=0$. Зависимость скорости от времени изображают в форме прямолинейной зависимости

$$f(c) = kt, \quad (10.17)$$

где константы скорости k характеризуют наклоны прямых (f, t). Интересным является время полураспада $t_{1/2}$, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается от c_0 наполовину до $c_0/2$. Для этого случая справедливо

$$f(c = c_0/2) = kt_{1/2}. \quad (10.18)$$

В табл. 2 представлены для $n=1, 2$ и 3 также уравнения элементарных реакций. Уравнение нулевого порядка (скорость реакции не зависит от концентрации) наблюдается только для сложных реакций. Табл. 2 содержит данные для общего случая, когда порядок реакции равен n ($n \neq 1$), при этом допускаются дробные значения n для сложных реакций.

Уравнения скорости для $n=2$ и 3 содержат при известных обстоятельствах концентрации двух или трех исходных веществ (см. табл. 2 для $n=2$). В этом случае уравнение скоро-

Решение кинетических уравнений

Порядок n	Элементарная реакция	Уравнение скорости	Решение уравнения	Время полураспада
0		$-\frac{dc}{dt} = k$	$c_0 - c = kt$	$c_0/2k$
1	$A \rightarrow P$	$-\frac{dc}{dt} = kc$	$\ln \frac{c_0}{c} = kt$	$\ln 2/k$
2	$2A \rightarrow P$	$-\frac{dc}{dt} = kc^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$	$1/kc_0$
2	$A + B \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$	$\frac{1}{c_{0A} - c_{0B}} \times$ $\times \ln \frac{c_{0B} c_A}{c_{0A} c_B} = kt$	$\frac{\ln(2 - c_{0A}/c_{0B})}{(c_{0B} - c_{0A})k}$
3	$3A \rightarrow P$	$-\frac{dc}{dt} = kc^3$	$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt$	$3/2kc_0^2$
$n \neq 1$		$-\frac{dc}{dt} = kc^n$	$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] = kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_0^{n-1}}$

сти должно быть преобразовано для интегрирования так, чтобы, кроме времени, существовала бы только еще одна переменная величина. К тому же вводится переменная обмена x , которая описывает уменьшение концентрации исходного вещества или возрастание концентрации конечного продукта во время реакции, которая должна протекать квазистационарно. В случае $n=2$ получается для уравнения реакции



с уравнением скорости

$$dc_A/dt = -kc_A c_B \quad (10.20)$$

вследствие

$$dc_A = dc_B, \quad \text{т. е. } c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B = x \quad (10.21)$$

желаемое дифференциальное уравнение для x

$$dx/dt = k(c_{0A} - x)(c_{0B} - x). \quad (10.22)$$

После интегрирования получают выражение

$$\frac{1}{c_{0A} - c_{0B}} \ln \frac{c_{0B}(c_{0A} - x)}{c_{0A}(c_{0B} - x)} = kt, \quad (10.23)$$

которое может быть преобразовано с помощью уравнения (10.21) в соответствующее решение, представленное в табл. 2. Если исходные вещества A и B взаимодействуют в стехиометрическом соотношении, т. е. при равной концентрации или $c_{0A} = c_{0B} \equiv c_0$, то с $c_A = c_B \equiv c$ получают по уравнению (10.23) простое решение

$$x/c_0 (c_0 - x) = kt, \quad (10.24)$$

которое приведено при $c_0 - x = c$ формально к решениям табл. 2 для $n=2$ и единственного исходного вещества. Это справедливо и при $n=3$ для реакций с двумя или тремя различными исходными веществами.

2. АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Теоретический вывод скоростей элементарных реакций на базе молекулярных моделей основывается на двух теориях: столкновений и переходного состояния. Для гетерогенных реакций газ — металл большое значение имеет теория переходного состояния. Теория столкновений более предпочтительна для элементарных реакций в газовой фазе; несмотря на это рассмотрим ее и прежде всего энергетические соотношения при элементарных реакциях.

Энергетические соотношения

Если исходные вещества A и B взаимодействуют с образованием продуктов C и D в один этап, то при протекании реакции потенциальная энергия проходит через максимум. При этом в максимуме исходные вещества существуют в энергетически неустойчивой конфигурации $(AB)^*$. Конфигурацию $(AB)^*$ называют активированным комплексом. Это положение можно описать уравнением реакции



а также с помощью молекулярной энергии, представленной на рис. 29 в зависимости от пути реакции. При этом $\epsilon_{0A} + \epsilon_{0B}$ — сумма энергий исходных веществ $A+B$, от нулевой точки отсчета $\epsilon_{0C} + \epsilon_{0D}$ — сумма энергий продуктов реакции $C+D$, $\Delta\epsilon_0$ — разница энергий исходных молекул и молекул продуктов и $\Delta\epsilon_0^*$ — молекулярная энергия активации при абсолютном нуле температуры. Энергия молекул при нуле градусов в зависимости от обстоятельств будет промежуточной между энергиями возбужденных атомов в их состояниях равновесий.

Энергетическая кривая на рис. 29 изображает профиль действительного пути реакции на энергетической гиперповерхности (потенциальной поверхности). Для определения этой поверхности нужно рассмотреть комбинацию реакционноспособных

молекул с N атомных ядер. Положение N атомных ядер относительно друг друга может быть описано для нелинейных структур молекул с помощью $f=3N-6$ независимых переменных (число степеней свободы уменьшается на каждые три для общего поступательного движения и вращения). Тогда потенциальная энергия N атомных образований является функцией от f переменных. Эта функция служит f -размерной энергетической гиперповерхностью в $(f+1)$ -размерном пространстве.

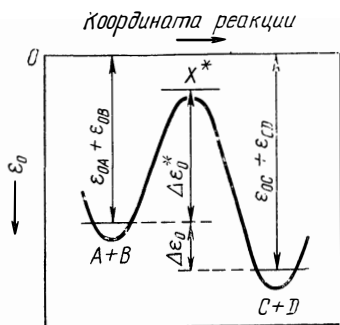


Рис. 29. Молекулярная энергия ϵ_0 (от нулевой точки) элементарной реакции $A+B \rightleftharpoons X^* \rightleftharpoons C+D$ (энергия ϵ_0 на одну молекулу)

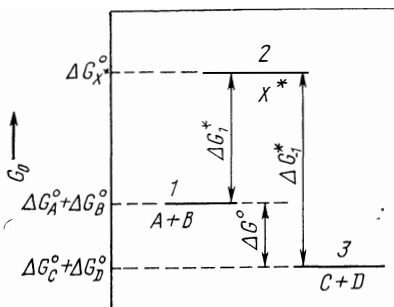


Рис. 30. Молярная свободная стандартная энергия G° элементарной реакции $A+B \rightleftharpoons X^* \rightleftharpoons C+D$;

1 — исходное состояние; 2 — активированное состояние; 3 — конечное состояние

Путь реакции энергетически наиболее благоприятен для реакционной системы на энергетической гиперповерхности. Он ведет через точку максимальной энергии, при этом энергия, принимая во внимание альтернативный путь, является минимальной. Это означает, что точка наивысшей энергии на пути реакции имеет положение экстремума. Если рассматривать только ход элементарной реакции при макроскопических соотношениях, то можно связать исходные вещества, продукты, а по теории переходного состояния также и активированные комплексы с термодинамическими функциями. На рис. 30 изображено изменение молярной свободной стандартной энергии во время реакции (10.25). При этом ΔG_A° , ΔG_B° , ΔG_C° , ΔG_D° и $\Delta G_{X^*}^\circ$ — изменения свободных стандартных энергий образования компонентов реакций и активированных комплексов; ΔG° — изменение стандартной энтальпии реакции; ΔG_1^* — дополнительная свободная энергия, необходимая для системы, чтобы перейти из исходного состояния в активное (свободная энергия активации); ΔG_{-1}^* — свободная энергия активации для возможной обратной реакции, так что

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^* - \Delta G_{-1}^* \quad (10.26)$$

Теория столкновений

Теория столкновений объясняет частотный фактор A уравнения Аррениуса (10.14) для элементарных газовых реакций на основе кинетической теории газов с помощью числа столкновений. В простейшем случае [62] частоту столкновений реагирующих молекул выводят в предположении, что молекулы ведут себя как упругие твердые шары. Эта модель пренебрегает внутренней структурой молекул и учитывает передачу поступательного движения, а также импульса и энергии при столкновении. Для сложных молекул вводят рассеяние, чтобы объяснить простую теорию столкновений. Для подгонки действительных соотношений используют стерический фактор P , который должен принимать во внимание то, что реакция может протекать только в случае особой взаимной ориентации молекул при столкновении. Тогда для константы скорости k бимолекулярной элементарной реакции получается выражение

$$k = P Z \exp(-E_0/RT) = B T^{1/2} \exp(-E_0/RT), \quad (10.27)$$

где E_0 — энергия активации; Z — число столкновений, пропорциональное $T^{1/2}$; B — фактор, зависящий от P и Z .

Однако это выражение приводит к трудностям, особенно если рассматривать обратимые реакции [10].

Теория переходного состояния

В теории переходного состояния, развитой примерно в одно и то же время Г. Эйрингом с сотрудниками [3, 63, 64], а также М. Г. Эвансом и М. Поляни [65, 66], учитываются не подробности столкновений молекул, а внутренние движения молекул. Теория Эйринга [63] основывается на предположении, что система в пути от исходного состояния к конечному проходит через переходное состояние, которое характеризуется максимумом потенциальной энергии (см. рис. 29) и соответствует активированному комплексу. Этот активированный комплекс должен находиться в равновесии с исходными веществами и иметь все свойства нормальной молекулы с той лишь особенностью, что степень свободы колебаний вырождается в степень свободы поступательного движения. Это движение превращает активированный комплекс в продукт. Тогда наблюдаемая скорость реакции равна скорости превращения активированного комплекса в конечный продукт.

Итак, если для реакции (10.25) принимать равновесие между активированным комплексом $(AB)^* \rightleftharpoons X^*$ и исходными веществами A и B , то для концентраций X^* справедливо

$$c_{X^*} = K c_A c_B. \quad (10.28)$$

При гомогенных реакциях все концентрации выражены в объемных единицах. С помощью статистической термодинамики для константы равновесия выводят выражение

$$K = \frac{q_{X^*}}{q_A q_B} \exp(-\Delta \epsilon_0^*/k_B T), \quad (10.29)$$

где q_{X^*} , q_A и q_B выражают в объемных единицах суммами состояний различных частиц; $\Delta \epsilon_0^*$ — разница энергий от нулевой точки активированного комплекса и исходных веществ, т. е. молекулярная энергия активации при абсолютном нуле (см. рис. 29). Сумма состояния вырожденного колебания, которое приводит к разрушению активированного комплекса, выражается как

$$q_s^* = k_B T/h \nu_s, \quad (10.30)$$

где ν_s — частота колебания; h — постоянная Планка; k_B — постоянная Больцмана. Так как сумму общего состояния молекулы следует изображать в виде отдельных сумм состояний, то для суммы состояния активированного комплекса получают

$$q_{X^*} = k_B T q_*/h \nu_s, \quad (10.31)$$

где только в q_* недостает вырожденной степени свободы колебаний. Тогда скорость реакции с учетом уравнений (10.28) и (10.31) выражается с помощью

$$v = \nu_s c_{X^*} = c_A c_B \frac{k_B T}{h} \frac{q_*}{q_A q_B} \exp(-\Delta \epsilon_0^*/k_B T). \quad (10.32)$$

Из этого следует для константы скорости k реакции (10.25) известное соотношение

$$k = (k_B T/h) (q_*/q_A q_B) \exp(-\Delta \epsilon_0^*/k_B T). \quad (10.33)$$

В экспоненциальной функции можно заменить $\Delta \epsilon_0^*/k_B T$ на $\Delta E^*/RT$, причем ΔE_0^* — молярная энергия активации при абсолютном нуле. Величина $k_B T/h$ имеет размерность частоты и при 300 К равна $6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Уравнение (10.33) основано на предположении, что каждый активированный комплекс превращается в продукт. С учетом того, что из активированного комплекса снова может возникнуть исходное вещество, вводится так называемый фактор пропускания в уравнении (10.33), причем $\kappa \leq 1$. Расчет константы скорости по уравнению (10.33) предполагает, что энергия активации при абсолютном нуле, а также суммы состояний исходных веществ и активированного комплекса известны. Для определения активированного комплекса можно вывести требуемые для этого параметры точно так же, как энергию активации из энергетических гиперповерхностей, которые, однако, до сих

пор рассчитываются только квантомеханически для простых реакций.

Для случаев, когда суммы состояний реакций также труднодоступны, можно выражать константы скорости через термодинамические функции. Если подставить что-то не соответствующее в уравнение (10.29)

$$K^* = (q_*/q_A q_B) \exp(-\Delta \epsilon_0^*/k_B T), \quad (10.34)$$

где $K^* = h \gamma_s K / k_B T$,
то для константы скорости получим

$$k = (k_B T/h) K^*. \quad (10.35)$$

K^* можно связать с изменением свободной стандартной энергии при переходе системы от исходного в активное состояние, т. е. со свободной активированной энергией ΔG^* :

$$-RT \ln K^* = \Delta G^*, \quad (10.36)$$

при этом для связи между ΔG^* изменением энтальпии активации ΔH^* , а также изменением энтропии активации ΔS^* (стандартное значение) справедливо

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*, \quad (10.37)$$

так что уравнение (10.35) переходит в соотношение

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^*/RT) = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^*/R) \times \\ \times \exp(-\Delta H^*/RT), \quad (10.38)$$

которое известно как уравнение Эйринга. Сообразно с этим скорость реакции тем больше, чем меньше ΔG^* и ΔH^* и чем больше ΔS^* .

В константе равновесия K^* , выраженной уравнением (10.34), не учтены колебания, приводящие к распаду активированного комплекса. Таким образом, эта особенность справедлива и для термодинамических функций, введенных в уравнения (10.36) и (10.37).

Сравнение уравнений Эйринга (10.38) и Аррениуса (10.14) показывает, что энтальпия активации связана с эмпирической энергией активации $E_{\text{экс}}$ соотношением¹

$$E_{\text{экс}} = \Delta H^* + RT \quad (10.39)$$

Соответственно энтропию активации можно связать с предэкспоненциальным фактором A . Значение ΔS^* показывает природу активированного комплекса. Так, положительная энтро-

¹ Однако часто исходят из уравнения (10.35) и с $d \ln K^*/dt = \Delta E^*/RT^2$ получают вместо уравнения (10.39) $E_{\text{экс}} = \Delta H^* - p \Delta V^* + RT$ (ΔV^* — изменение объема) [6].

уменьшение энтропии при переходе свидетельствует об образовании прочного активированного комплекса, в котором возможности движения ограничены. Можно отметить, что значение ΔS^* зависит от выбора стандартного состояния [10].

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАКЦИЙ

Типы комплексных реакций

Большинство реакций газ — металл являются сложными, состоящими из большого числа элементарных реакций.

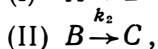
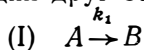
Сложные реакции делятся на последовательные, когда конечные продукты образуются из исходных веществ последовательно во времени друг за другом, и параллельные, когда одновременно протекает большое число различных реакций, не зависящих друг от друга, и получаются различные конечные продукты. Кроме того, отдельные ступени реакции могут протекать в обратную сторону, т. е. быть обратимыми. Итак, можно различать следующие основные типы реакций.



Комбинацией этих основных типов можно конструировать любые сложные реакции. Математическая обработка таких реакций имеет большое значение.

Точный вывод теоретического уравнения скорости

Целью математического исследования механизмов реакций является вывод уравнения скорости. Путь такого расчета может быть показан на примере реакции $A \rightarrow C$ (субстанция A переходит в субстанцию C) с простым механизмом двух следующих друг за другом элементарных реакций первого порядка:



(10.40)

при этом целесообразно сделать следующее:

1. Составить уравнения скорости для элементарных реакций:
 $v_1 = k_1 c_A; \quad v_2 = k_2 c_B. \quad (10.41)$

2. Составить систему дифференциальных уравнений, которые свяжут временное изменение концентраций компонентов реакции при участии промежуточного продукта B со скоростями элементарных реакций v_1 и v_2 :

$$dc_A/dt = -v_1 = -k_1 c_A; \quad (10.42)$$

$$dc_B/dt = v_1 - v_2 = k_1 c_A - k_2 c_B; \quad (10.43)$$

$$dc_C/dt = v_2 = k_2 c_B, \quad (10.44)$$

$$\text{при этом: } dc_A/dt + dc_B/dt + dc_C/dt = 0, \quad (10.45)$$

т. е. скорость расхода A и появление C различны:

$$v_A = -dc_A/dt \neq dc_C/dt = v_C, \quad (10.46)$$

так что нельзя дать уравнение скорости для общего процесса.

3. Интегрировать дифференциальные уравнения: с начальными условиями

$$c_A = c_{0A}; \quad c_{0B} = c_{0C} = 0 \quad \text{для } t = 0 \quad (10.47)$$

из уравнений (10.42)–(10.44) получается временной закон

$$c_A = c_{0A} e^{-k_1 t}; \quad (10.48)$$

$$c_B = c_{0A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (10.49)$$

$$c_C = c_{0A} \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]. \quad (10.50)$$

В этом случае возможно строгое математическое решение. Однако уже механизм реакции с последовательными степенями более высоких порядков приводит к значительным осложнениям, так что можно и не получить в большинстве случаев законченного решения.

Такое состояние, когда многие реакции, несмотря на сложный механизм, могут иметь относительно простые уравнения скорости, позволяет предположить, что при математической обработке сложных механизмов реакции можно производить упрощения. При этом речь идет об упрощениях квазистационарных состояний и лимитирующих звеньев.

Упрощение квазистационарного состояния

Квазистационарное состояние отличается тем, что временное изменение концентраций промежуточных продуктов пренебрежимо мало по сравнению с изменениями концентраций конечных продуктов, а также исходных веществ. Такое состояние

устанавливается через определенное время протекания реакции, особенно когда промежуточные продукты обладают коротким временем жизни (радикалы, адсорбированные частицы в реакциях газ — металл), и они существуют только при незначительных концентрациях. Можно заметить, что в том случае, когда изменяются концентрации исходных веществ, настоящего стационарного состояния не существует. Соответственно этому в упрощении квазистационарного состояния концентрации промежуточных продуктов являются функциями от времени. Это становится ясным, если приближение распространяется на механизмы реакции (10.40). Вследствие

$$dc_B/dt \ll dc_A/dt, \quad dc_C/dt \quad (10.51)$$

$$\text{можно заменить } dc_B/dt = 0. \quad (10.52)$$

При этом условии квазистационарности дифференциальное уравнение (10.43) переходит в алгебраическое уравнение:

$$c_B = k_1 c_A / k_2. \quad (10.53)$$

После подстановки уравнения (10.53) в (10.44) получается связь

$$v_C = dc_C/dt = -dc_A/dt = v_A = k_1 c_A \equiv v, \quad (10.54)$$

т. е. скорости последовательных реакций (I) и (II) равны и идентичны эффективной скорости v превращения A в C . Итак, в этом случае уравнение скорости для общего процесса: $v = v_1 = v_2 = k_1 c_A$. Вместо временного закона (10.49) и (10.50) получены простые соотношения:

$$c_B = c_{0A} e^{-k_1 t} (k_1/k_2) \quad (10.55)$$

$$\text{и } c_C = c_{0A} [1 - (1 + k_1/k_2) e^{-k_1 t}]. \quad (10.56)$$

Сравнение уравнений (10.55), (10.56) и (10.49), (10.50) показывает, что приближения следуют из строгих решений с учетом предположения

$$k_2 \gg k_1 \quad (10.57)$$

$$\text{и } t \gg 1/k_2. \quad (10.58)$$

Первое условие означает, что промежуточный продукт B должен быть реакционноспособным по отношению к исходному веществу A и поэтому существует только в незначительных концентрациях. По второму условию приближение должно быть использовано только после определенного времени протекания реакции. Однако в большинстве случаев, для которых используется упрощенное квазистационарное состояние, время протекания мало по сравнению с длительностью реакции.

Упрощение лимитирующего звена

Необратимые последовательные реакции. Требование (10.57) следует интерпретировать как условие того, что стадия реакции (I) является лимитирующей. Скорость v общей реакции при $k_2 \gg k_1$ определяется элементарной реакцией (I). При этом первая ступень реакции идет гораздо медленнее, чем вторая. Реакция (I) является медленной, реакция (II) быстрой. Однако при установившемся квазистационарном состоянии в системе следующих друг за другом ступеней реакции скорости отдельных этапов равны и идентичны эффективности скорости превращения в целом исходного вещества в конечный продукт, как показывает уравнение (10.54) для механизма реакции (10.40). Итак, понятия медленно или быстро означают в общем случае не скорость отдельных этапов, а время пребывания индивидуальных молекул на различных ступенях реакции.

Однако, если для механизма (10.40) вместо уравнения (10.57) имеет место

$$k_2 \ll k_1, \quad (10.59)$$

то промежуточный продукт B реагирует медленнее, чем образуется, и квазистационарное состояние может не появиться. В этом случае этап реакции (II) является лимитирующим и протекает медленнее, чем этап реакции (I). Вместо уравнений (10.49) и (10.50) для c_B и c_C получают решения:

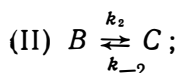
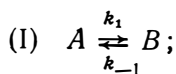
$$c_B = c_{0A} e^{-k_2 t}; \quad (10.60)$$

$$c_C = c_{0A} (1 - e^{-k_2 t}). \quad (10.61)$$

Итак, скорость образования C определяется только по константе скорости k_2 этапа (II), потому что исходное вещество A практически немедленно превращается в промежуточный продукт B .

Обратимые последовательные реакции. При обратимых стадиях реакций упрощение лимитирующего звена используют лишь тогда, когда одновременно допускают квазистационарное состояние. Если система содержит последовательные реакции с обратимыми и необратимыми ступенями, то, смотря по обстоятельствам, этап реакции, который следует за необратимой стадией, может быть быстрым, и поэтому может установиться квазистационарное состояние.

Теперь следует рассмотреть реакцию $A \rightleftharpoons D$, состоящую из последовательных обратимых этапов первого порядка:





Математическая обработка осуществляется по схеме, приведенной на с. 106.

1. Уравнения скорости для элементарных реакций:

$$v_1 = k_1 c_A; \quad v_{-1} = k_{-1} c_B;$$

$$v_2 = k_2 c_B; \quad v_{-2} = k_{-2} c_C;$$

$$v_3 = k_3 c_C; \quad v_{-3} = k_{-3} c_D. \quad (10.63)$$

2. Система связанных дифференциальных уравнений:

$$dc_A/dt = -v_1 + v_{-1} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B; \quad (10.64)$$

$$dc_B/dt = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B + k_{-2} c_C; \quad (10.65)$$

$$dc_C/dt = v_2 - v_{-2} - v_3 + v_{-3} = k_2 c_B - k_{-2} c_C - k_3 c_C + k_{-3} c_D; \quad (10.66)$$

$$dc_D/dt = v_3 - v_{-3} = k_3 c_C - k_{-3} c_D. \quad (10.67)$$

3. Упрощение квазистационарного состояния

$$dc_B/dt \approx 0, \quad dc_C/dt \approx 0, \quad (10.68)$$

поэтому дифференциальные уравнения (10.65) и (10.66) перейдут в два алгебраических уравнения для c_B и c_C , которые здесь не представлены.

4. Уравнение скорости для общего процесса. Чтобы получить скорость общего процесса, подставляют выражения концентраций для c_B и c_C в уравнения (10.64)—(10.67) и после введения констант равновесия получают для этапов реакции (III) и для общей реакции

$$K_I = k_1/k_{-1}, \quad K_{II} = k_2/k_{-2}, \quad K_{III} = k_3/k_{-3}$$

$$K = K_I K_{II} K_{III} = c_{eD}/c_A \quad (10.69)$$

соотношение

$$v = \frac{1 - c_D/(c_A K)}{1/k_1 c_A + 1/k_2 K_I c_A + 1/k_3 K_{II} K_I c_A}. \quad (10.70)$$

Это уравнение следует преобразовать в

$$v = \frac{(c_{eD} - c_D)}{K/k_1 + K/(k_2 K_I) + K/(k_3 K_{II} K_I)}, \quad (10.71)$$

где c_{eD} — концентрация D , которая получена при равновесии с A для c_A . В уравнении (10.71) ($c_{eD} - c_D$) можно понимать как

движущую разницу концентраций Δc и члены в знаменателе — как сопротивления реакции W_j стадий реакции. Вследствие этого уравнение (10.71) по аналогии с законом Ома имеет следующий вид:

$$v = \Delta c / W = \Delta c / (W_I + W_{II} + W_{III}), \quad (10.72)$$

где W — общее сопротивление реакции.

Если, по К. Вагнеру [67, 68], ввести возможные максимальные скорости v_j^* отдельных этапов, которые наблюдаются при существующих концентрациях A и D , то для всех этапов, кроме рассматриваемого, практически устанавливается равновесие:

$$\begin{aligned} v_I^* &= k_1 (c_A - c_D/K); \\ v_{II}^* &= k_2 K_I (c_A - c_D/K); \\ v_{III}^* &= k_3 K_{II} K_I (c_A - c_D/K), \end{aligned} \quad (10.73)$$

и уравнение (10.70) переходит в

$$v = \frac{1}{1/v_I^* + 1/v_{II}^* + 1/v_{III}^*}. \quad (10.74)$$

5. Упрощение лимитирующего звена. Уравнение (10.74) можно использовать, если эффективная скорость v последовательных реакций (I), (II), (III) практически равна возможной максимальной скорости v_j^* этапов I, II или III в случае, если выполняются условия

$$\begin{aligned} v_I^* &\ll v_{II}^*, v_{III}^* \quad \text{для} \quad v \cong v_I^* \\ \text{или} \quad v_{II}^* &\ll v_I^*, v_{III}^* \quad \text{для} \quad v \cong v_{II}^* \\ \text{или} \quad v_{III}^* &\ll v_I^*, v_{II}^* \quad \text{для} \quad v \cong v_{III}^* \end{aligned} \quad (10.75)$$

Соответствующие условия можно сформулировать для уравнения (10.72), т. е. определить v с помощью стадии реакции с наибольшим сопротивлением W_j . Условия (10.75)

$$v_{j'}^* \ll v_{j \neq j'}^* \quad (10.76)$$

характеризуют почти всегда скорость лимитирующего звена j' . Соотношение

$$v \approx v_{j'}^* \quad (10.77)$$

справедливо с учетом равенств (10.73), но только для $c_D/c_A \leq \leq K$, где обратная реакция является заметной в лимитирующем звене j и вследствие этого устанавливается равновесие для всех этапов $j \neq j'$ до и после этапа j' .

Для $c_D/c_A \ll K$ или $c_D/(c_A K) \ll 1$ обратная реакция является пренебрежимой в лимитирующем звене и равновесие устанавливается только до лимитирующего звена. В этом случае можно

в уравнении (10.70) пренебречь в числителе выражением $c_D/(c_A K)$ по сравнению с 1. Если этапы I, II или III являются лимитирующими, то получаются следующие уравнения скорости:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad v &= k_1 c_A = k_1 c_A; \\ \text{II} \quad v &= k_2 K_1 c_A = k_{II} c_A; \\ \text{III} \quad v &= k_3 K_{II} K_I c_A = k_{III} c_A, \end{aligned} \quad (10.78)$$

где $v = -dc_A/dt$. Эти уравнения являются уравнениями первого порядка по c_A . Они отличаются только структурой эффективных констант скорости k_i' . Известно, что k_I является истинной константой скорости k_I ; однако k_{II} и k_{III} состоят из констант скоростей лимитирующих этапов реакции и констант K_I или K_I и K_{II} существующих равновесий. Этим определяются также различные температурные зависимости констант скоростей

$$k_{j'} = k_{0j'} \exp(-E_{j'}/RT), \quad (10.79)$$

потому что для эффективной энергии активации $E_{j'}$ существуют соотношения

$$E_I = E_1, \quad E_{II} = E_2 + \Delta H_I, \quad E_{III} = E_3 + \Delta H_{II} + \Delta H_I. \quad (10.80)$$

В первом случае $E_{j'}$ равна энергии активации лимитирующего звена реакции. В обоих других случаях $E_{j'}$ состоят из энергии активации лимитирующего звена и энтальпии реакции существующего равновесия.

5. Интегрирование уравнений скорости. Путем интегрирования уравнений скоростей (10.78) получены простые временные зависимости

$$c_A = c_{0A} e^{-k_{j'} t}. \quad (10.81)$$

Обратимые последовательные реакции более высокого порядка

При участии элементарных реакций более высокого порядка после введения упрощенного квазистационарного состояния механизм реакции получается малодоступным для расчета уравнения скорости общего процесса. Часто нельзя вообще указать единого решения. В таких случаях можно использовать упрощенную теорию, которая прямо приводит к уравнениям скоростей для различных возможных лимитирующих этапов. При этом остается справедливым условие (10.76) для характеристики лимитирующего звена.

Энергетические соотношения в последовательных реакциях

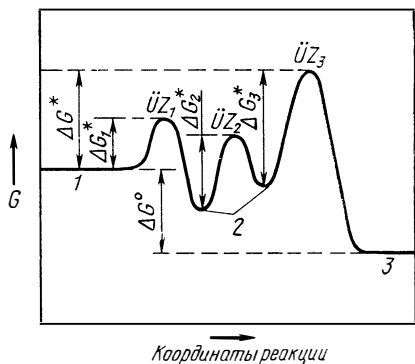
На рис. 31 представлено изменение свободной энергии для трех последовательных реакций. Минимумам свободной энергии исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов со-

ответствуют максимумы переходных состояний $\ddot{U}Z_1$, $\ddot{U}Z_2$ и $\ddot{U}Z_3$, т. е. активированных комплексов. Итак, элементарная реакция описывается с помощью перехода от минимума через переходное состояние к ближайшему минимуму; ΔG_1^* , ΔG_2^* и ΔG_3^* — соответствующие свободные энергии активации.

Глубина минимумов между $\ddot{U}Z_1$, $\ddot{U}Z_2$ или $\ddot{U}Z_3$ является доказательством стабильности промежуточных продуктов. Если

Рис. 31. Молярная свободная стандартная энергия реакции, протекающей в три последовательные стадии:

1 — исходное вещество; 2 — промежуточный продукт; 3 — конечный продукт



существует глубокий минимум, то соответствующий промежуточный продукт относительно стабилен и его концентрация повышается к началу реакции до заметных значений. Если, несмотря на это, через некоторое время наступает квазистационарное состояние относительно всех промежуточных продуктов, то общая скорость реакции определяется разницей ΔG^* между свободными энергиями исходного состояния и высшего переходного состояния. Наивысший барьер характеризует также лимитирующее звено; на рис. 31 это третья элементарная реакция. С этого этапа устанавливается равновесие.

Параллельные реакции

При параллельных реакциях первого порядка по механизму



для изменения концентрации по A существует уравнение первого порядка, как и для простых реакций:

$$c_A = c_{0A} \exp(-kt) \quad \text{с} \quad k = k_1 + k_2. \quad (10.83)$$

Для $c_{0B} = c_{0C} = 0$ при $t=0$ отношение концентраций конечных продуктов равно отношению соответствующих констант скоростей.

$$c_B : c_C = k_1 : k_2. \quad (10.84)$$

Так как каждое значение k_i подчиняется уравнению Аррениуса, температурная зависимость для k по уравнению (10.83)

достаточно сложна, так что при нанесении $\ln k$ против $1/T$ в общем случае получается изогнутая кривая. Если энергии активации для обеих стадий реакции значительно различаются, то могут появиться соотношения, представленные на рис. 32, на котором в определенном температурном интервале

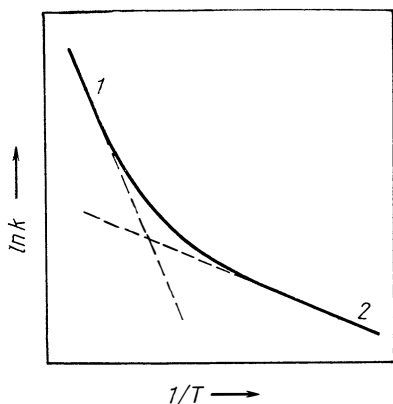


Рис. 32. Температурная зависимость константы скорости k параллельных реакций $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$:
 $1 - m = -E_1/R$; $2 - m = -E_2/R$

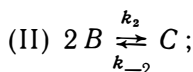
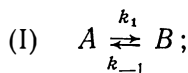
практически протекает только одна реакция (линейный участок). Это свидетельствует о том, что реакция имеет наибольшую k_i , она будет наиболее быстрой реакцией расхода исходного вещества.

Можно сделать вывод, что температурная зависимость эффективных констант скоростей, показанная на рис. 32, может появляться не только при гомогенных параллельных реакциях, но и при протекании реакции по двум различным механизмам, например как гомогенная и как гетерогенная реакция. В соответствии с этим при последовательных реакциях в различных температурных интервалах могут быть

различные лимитирующие звенья. Возвращаясь к рис. 32, отметим, что в этом случае стадия реакции I имеет большую энергию активации E_1 , а стадия реакции II — меньшую энергию активации E_2 и может быть лимитирующей.

Простой вывод теоретического уравнения скорости

Существует реакция $2A \rightleftharpoons D$, идущая по следующему механизму:



Этот механизм в стадии (II) содержит элементарную реакцию второго порядка.

Если предположить, что наступило квазистационарное состояние и существует лимитирующий этап, то можно избежать подробного математического описания и для различных лимитирующих звеньев написать соответствующие уравнения скоро-

сти. При этом предполагают, что до лимитирующего этапа существует равновесие и в лимитирующем этапе можно пренебречь обратной реакцией. Условия того, что этапы I, II или III являются лимитирующими, вытекают из требования $v_j' \ll v_{j \neq j}'$:

1) если стадия реакции $A \rightarrow B$ лимитируется, т. е. $k_2 c_B \gg k_{-1}$, $k_3 \gg k_{-2}$, то

$$v = k_1 c_A = k_{II} c_A; \quad (10.86)$$

2) если лимитирует стадия реакции $2B \rightarrow C$, т. е. $k_2 c_B \ll k_{-1}$, $k_3 \gg k_{-2}$, то

$$v = k_2 c_B^2 = k_2 K_I^2 c_A^2 = k_{II} c_A^2; \quad (10.87)$$

3) если стадия реакции $C \rightarrow D$ является лимитирующей, т. е. $k_2 c_B < k_{-1}$, $k_3 \ll k_{-2}$, то

$$v = k_3 c_C = k_3 K_{II} K_I^2 c_A^2 = k_{III} c_A^2. \quad (10.88)$$

Следовательно, в случае 1 получено уравнение скорости первого порядка, в случаях 2 и 3 — уравнения второго порядка по c_A . При этом для случаев 2 и 3 эффективные константы скорости равны произведениям констант скоростей лимитирующих звеньев и констант равновесия (в первой и второй степенях) существующего равновесия. Уравнения (10.86) — (10.88) можно просто интегрировать с учетом $v = -dc_A/dt$ (см. табл. 2).

4. АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной целью кинетики является объяснение механизмов реакции, т. е. определение этапов реакции или элементарных реакций и их взаимной связи. Кроме того, необходимо получить данные об отдельных элементарных реакциях, которые, например, связаны с константами скоростей и энергиями активации. Наконец, интересна зависимость между структурой и реакционной способностью реагентов.

Исходным пунктом объяснения механизма реакции являются экспериментальные результаты, полученные с помощью исследования кинетики. В большинстве случаев эти результаты существуют в форме связи между концентрациями c_i веществ, участвующих в реакции, и временем реакции t для различных исходных концентраций c_{0i} и для различных температур T . Для реакции газ — металл эти соотношения являются более точными, хотя чаще обходятся только концентрационными параметрами c . С методами исследования и определением концентраций следует ознакомиться в главе IV.

Анализ кинетических результатов целесообразно проводить по схеме, приведенной на рис. 33 поэтапно:

1. Экспериментальные данные представляют в той или иной форме уравнений скорости.

2. На основании полученных результатов, особенно уравнений скорости, и с учетом другой информации о реакции, моделируют наиболее простой механизм реакции.

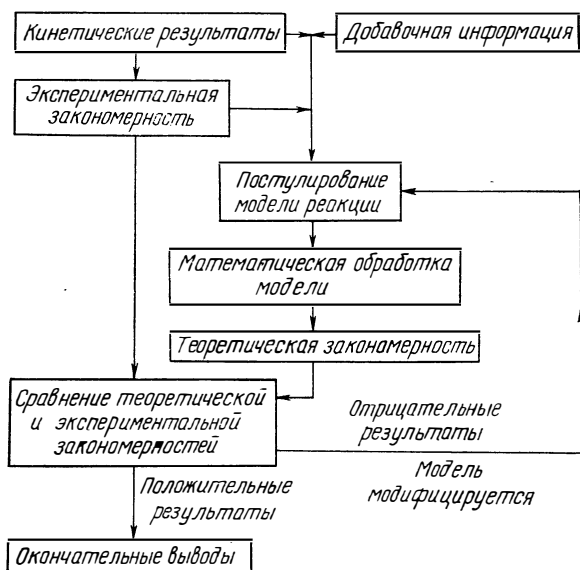


Рис. 33. Схема анализа кинетических результатов

3. Модель реакции обрабатывается математически и выводят теоретическую формулу.

4. Теоретическую зависимость сравнивают с опытным уравнением.

Выведение опытной зависимости

Полученные кинетические результаты могут быть легко изображены с помощью уравнений скорости, если реакция имеет недробный положительный порядок, т. е. если скорость реакции может быть выражена в виде простой степенной функции от концентрации исходного вещества по уравнению вида (10.10). Проверка с помощью интегрального и дифференциального методов помогает установить существование такой зависимости. Дифференциальный метод полезен тогда, когда существующая реакция не имеет простого порядка.

Определение порядка общей реакции значительно облегчается, если исходные вещества взаимодействуют в стехиометрическом соотношении. Тогда концентрацию c_i можно выразить с

помощью единственного концентрационного параметра c и можно получить простое уравнение скорости

$$v = -dc/dt = k(T) c^n. \quad (10.89)$$

Если нужно определить порядок реакции относительно единственного реагента, то полезно все исходные вещества, кроме интересующего, иметь в большом избытке с тем, чтобы скорость реакции зависела только от концентрации компонента.

Интегральный метод является пробным. В этом случае выбирают уравнение скорости, интегрируют его и проверяют, можно ли описать экспериментальные данные по зависимости $c=c(t)$ с помощью этого уравнения. Прежде всего стараются взять простейшие уравнения (см. табл. 2) и выражения для времени полураспада. Так, например, можно попробовать, получится ли при нанесении концентрации c исходного вещества против времени реакции t прямая линия и зависит ли полученное таким образом время полураспада $t_{1/2}$ от исходной концентрации c_0 .

При дифференциальной методике исходят из скоростей реакции $v = -dc/dt$, которые получают по углу наклона экспериментальных кривых в координатах концентрация — время. Если реакция имеет порядок n , то из уравнения (10.89) после логарифмирования следует

$$\lg v = \lg k + n \lg c. \quad (10.90)$$

При переходе от $\lg v$ к $\lg c$ получается прямая, наклон которой дает порядок реакции, при этом дело идет о порядке относительно времени n_t . Напротив, если применить дифференциальную методику к начальной скорости v_0 при $t=0$ для различных начальных концентраций c_0 исходного вещества, то получают порядок относительно концентрации n_c , который является истинным. Оба порядка n_t и n_c могут различаться, если образующиеся в ходе реакции промежуточные или конечные продукты замедляют ($n_t > n_c$) или ускоряют ($n_t < n_c$) реакцию.

Разработка модели реакции

Модель для механизма реакции основывается, с одной стороны, на исследовании формы уравнения скорости, с другой, — на дополнительной информации о существующих реакциях.

По форме уравнения скорости, однако, принципиально нельзя выявить механизм реакции. Многие сложные реакции со сложным механизмом имеют простые уравнения скорости с порядками реакций, которые могут даже соответствовать стехиометрии уравнения реакции. Однако совпадение уравнения скорости со стехиометрическим уравнением реакции является необходимым критерием того, что в рассматриваемой общей реакции протекает элементарная.

Важно то, что уравнение скорости с недробным порядком может дать информацию о виде и числе молекул, которые строят активированный комплекс в лимитирующем звене. О виде и числе молекул, реагирующих друг с другом в этом звене, заранее сказать ничего нельзя. Правда, в реакциях газ — металл порядок реакции чаще всего равен молекулярности, и он определяет скорость лимитирующего звена. О реакциях, являющихся лимитирующими, уравнение скорости, ничего не говорит, пока пренебрегают обратной реакцией.

Дополнительную информацию для рассматриваемых реакций получают на основе таких факторов, как:

а) химизм реакции, под этим понимают в первом приближении данные об исходных, конечных и промежуточных продуктах реакции и их распределении, которое в реакциях газ — металл может быть определено с помощью масс-спектрометрического исследования;

б) воздействие изменения параметров реакции, например концентрации исходного вещества, на реакцию систему;

в) влияние внесенных изотопов на промежуточные и конечные продукты;

г) изменение протекания реакции, если молекулы реагентов заменяются теми же атомными компонентами.

Наконец, объяснению механизма данной реакции способствуют знания об известных механизмах аналогичных реакций. Так, например, для объяснения механизмов в реакциях газ — металл используются простейшие реакции.

Привлечение максимально большей информации для разработки моделей процессов чрезвычайно важно, потому что это помогает сузить круг возможных моделей.

Математическая обработка модели реакции

Теоретическая обработка механизмов реакций с целью получения уравнения скорости уже была рассмотрена. Если в механизмы включить последовательные реакции не только первого порядка, но и более высокого, а также параллельные реакции, то выводы весьма усложняются. Для последовательных реакций можно получить уравнение скорости, если использовать приближения квазистационарного состояния лимитирующего звена (см. гл. 10).

Сравнение теоретических и экспериментальных уравнений

При сравнении теоретических и экспериментальных уравнений проверяют соответствие формул, рассчитанных для определенных лимитирующих звеньев, экспериментальным формулам. Если модель совпадает с экспериментальными результатами, то на основании анализа модели получают информацию о лимитирующем звене и связанные с этим данные об эффективных

константах скорости и эффективных энергиях активации. Однако только из совпадения теоретических и экспериментальных уравнений нельзя делать вывод о правильности модели. Такое совпадение хотя и необходимо, но не имеет решающего значения. Различного вида механизмы могут подчиняться одним и тем же уравнениям. Поэтому важно с помощью возможно большей дополнительной информации обосновать модель реакции и исключить другие варианты моделей.

Если же соответствия между теоретическими и экспериментальными уравнениями, выведенными из модели реакции, нет, то дополнительно нужно проверить, допустимы ли приближения в расчетах квазистационарного состояния и лимитирующего звена. Но если приближения гарантируют некоторую вероятность реальности, то тогда можно основываться на модифицированной модели (см. рис. 33).

Глава 11

ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ГАЗ — МЕТАЛЛ

Взаимодействие газа с металлом состоит из химических и физических стадий, среди которых имеются и граничные реакции. Итак, речь идет о сложных гетерогенных реакциях. Стадии процессов следует разделять по процессам переноса в газовой фазе, металле или расплаве, по процессам адсорбции и десорбции, по реакциям перехода через граничные поверхности и по превращениям на поверхностях металла или расплава. При этом основное значение имеют адсорбционные явления, особенно в случае каталитических реакций на металлических поверхностях.

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Адсорбция

Адсорбция газов на поверхности твердого тела является сложным процессом. Возможны многочисленные адсорбционные явления, характеризующиеся различными взаимосвязанными факторами, например природой сил взаимодействия (физическими или химическими), видом соединений газовых молекул или атомов на поверхности (локализованная или нелокализованная адсорбция), подвижностью адсорбированных частиц (неподвижный или подвижный адсорбат), видом образованного адсорбционного слоя (моно- или полислой) и, наконец, природой поверхности по отношению к активным адсорбционным центрам (гомогенная или гетерогенная). Формально различают два вида адсорбции: физическую, называемую также сорбцией, и хемосорбцию.

В состоянии сорбции молекулы связаны с поверхностью слабыми силами Ван-дер-Ваальса или дисперсионными силами. При этом молекулы не связаны с определенными местами поверхности, они двигаются по ней и могут образовывать большое число молекулярных слоев. Теплота адсорбции мала и составляет максимально несколько килокалорий на моль.

При хемосорбции адсорбированные молекулы связаны химическими силами с атомами поверхности твердого тела, которые в значительной мере объясняются тем, что валентность атомов на поверхности не полностью насыщена. Поэтому можно говорить о химическом взаимодействии между газовыми молекулами и атомами на поверхности металла, которое приводит к диссоциации или разрушению газовой молекулы, при этом адсорбция имеет большой тепловой эффект (до 200 ккал/моль).

Энергетические соотношения при сорбции и хемосорбции.

На рис. 34 представлена потенциальная энергия E двухатомной газовой молекулы или потенциальная энергия двух газовых атомов в диссоциированном состоянии на расстоянии d от металлической поверхности. Потенциальная кривая Ph относится к сорбции газовой молекулы Γ_2 . Она имеет широкий плоский потенциальный минимум, глубина которого равна энтальпии сорбции $\Delta\bar{H}_{Ph}$. Потенциальная кривая C описывает хемосорбцию диссоциированного газа. Она характеризуется узким глубоким минимумом, который определяет величину энтальпии хемосорбции $\Delta\bar{H}_c$. Энергия активации хемосорбции E_c относительно молекулярного состояния получается из пересечения обеих потенциальных кривых Ph и C . Следовательно, величина E_c зависит от хода обеих кривых.

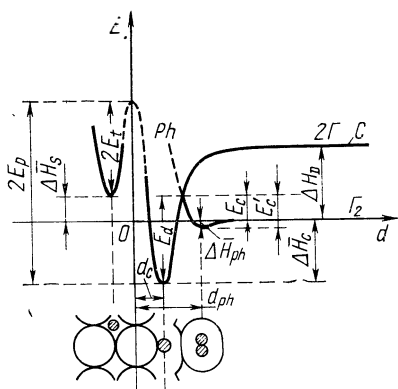


Рис. 34. Потенциальные кривые физической сорбции и хемосорбции двухатомного газа на поверхности металла (E — потенциальная энергия; d — расстояние от поверхности металла)

Для E_c в принципе возможны все значения между нулем и энергией диссоциации ΔH_D . Если хемосорбция предшествует растворению газа в металле, то потенциальная диаграмма может быть дополнена потенциальной кривой растворенного газового атома. На рис. 34 сопоставлено эндотермическое растворение с энтальпией растворения $\Delta\bar{H}_s$ (см. также рис. 47).

Переход от физического адсорбированного к хемосорбированному состоянию в большинстве случаев происходит только на специальных местах поверхности, которые называются ак-

тивными центрами. В качестве таких центров служат углы и грани кристаллитов, а также дефекты решетки (точечные, границы зерен, дислокации). Центры в общем случае имеют различную активность. Это означает, что поверхность энергетически не гомогенна, а гетерогенна, и что для каждого сорта активных центров существует диаграмма вида, приведенного на рис. 34. Тогда форма кривой C зависит от состояния активного центра, причем сумма энтальпии хемосорбции с уменьшением активности центров становится меньше и энергия активации хемосорбции увеличивается. Аналогичные соотношения сохраняются, если принимать во внимание взаимодействие адсорбированных газовых атомов. С увеличением степени заполнения поверхности θ эти соотношения получают большее развитие. Как представлено на рис. 35, с повышением θ уменьшается величина $|\Delta\bar{H}_c|$ и возрастает E_c .

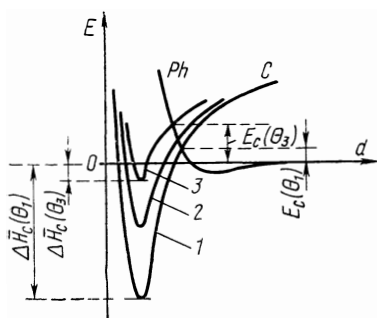


Рис. 35. Влияние степени заполнения θ на потенциальную кривую хемосорбции:

1 — θ_1 ; 2 — θ_2 ; 3 — θ_3 ($\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$)

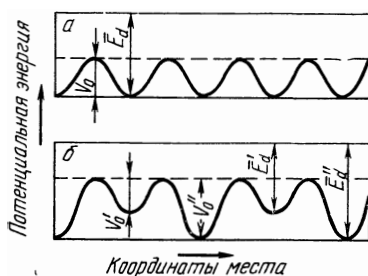


Рис. 36. Потенциальная энергия локализованной адсорбции на гомогенной (а) и гетерогенной (б) поверхности металла

В состоянии сорбции молекулы на металлической поверхности свободно передвигаются. При хемосорбции от сил связи между адсорбированными атомами неметалла и активными центрами, а также от температуры зависит, продолжают атомы двигаться по поверхности или они неподвижны. Эти соотношения наглядно объяснены на рис. 36 для гомогенной и гетерогенной поверхностей, при этом потенциальные минимумы характеризуют активные центры, которые должны быть расположены на равном расстоянии. При гомогенной поверхности энергия \bar{E}_d для десорбции хемосорбированного газового атома равна для всех активных центров, в то время как при гетерогенной существуют два вида активных центров с энергиями десорбции E'_d и E''_d . Энергии V_0 , V'_0 и V''_0 означают высоты потенциальных порогов для поверхностной диффузии. Для $V_0 \approx k_B T$ при соответствующих температурах T возможна диффузия и поэтому адсорбат становится подвижным.

Кинетика сорбции и хемосорбции. Сорбция и десорбция из физически адсорбированного состояния для двухатомного газа может быть описана уравнением

$$\Gamma_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \Gamma_{2 \text{ ад}}. \quad (11.1)$$

Скорости процесса описываются формулами:

$$v_1 = k_1 p, \quad v_{-1} = k_{-1} \vartheta, \quad (11.2)$$

где k_1 и k_{-1} — константы скорости; p — давление газа; ϑ — поверхностные концентрации физически сорбированного газа. По кинетической теории газов $p/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ соответствует числу газовых молекул Γ_2 , которые достигают единицы поверхности металла за единицу времени (где m — масса газовой молекулы; k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура газа). Если обозначить через α коэффициент конденсации, равный части ударяющихся молекул, которые физически адсорбируются на поверхности, то для v_1 получим

$$v_1 = k_1 p = \alpha p / (2\pi m k_B T)^{1/2}. \quad (11.3)$$

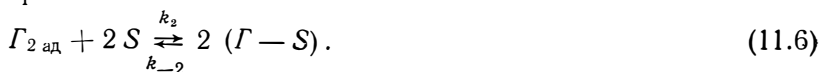
Это уравнение скорости имеет первый порядок по p и лишь незначительно зависит от температуры. Напротив, десорбция из физически адсорбированного состояния термически слабо активна и для константы скорости k_{-1} справедливо уравнение Аррениуса

$$k_{-1} = k_{-01} \exp(-E_{-1}/RT), \quad (11.4)$$

причем энергия активации равна сумме энтальпии сорбции

$$E_{-1} = |\Delta \bar{H}_{ph}|. \quad (11.5)$$

Хемосорбцию Γ_2 из физически сорбированного состояния путем диссоциации можно представить как реакцию между физически адсорбированными молекулами и активными центрами поверхности



Путем разрушения адсорбированного комплекса $(\Gamma - S)$ и рекомбинации 2Γ при обратной реакции снова образуются физические адсорбированные молекулы. Если существует гомогенная поверхность с однородными активными центрами S , то можно ввести в качестве меры для поверхностной концентрации хемосорбированных атомов Γ степень заполнения θ , которая указывает, какая часть активных центров или поверхности занята атомами газа. Этим для скоростей v_2 и v_{-2} хемосорбции или рекомбинации определяются соотношения:

$$v_2 = k_2 \vartheta f_2(\theta) = k_2 \vartheta (1 - \theta)^2 \quad (11.7)$$

и

$$v_{-2} = k_{-2} f_{-2}(\theta) = k_{-2} \theta^2. \quad (11.8)$$

Функция $f_2(\theta)$ указывает на ту часть поверхности, которая может быть использована для хемосорбции. Для этой функции важно, чтобы при локализованной адсорбции путем диссоциации $\Gamma_{2ад}$ могли бы присутствовать два свободных активных центра. Если хемосорбированные атомы передвигаются путем диффузии, как предполагается в уравнении (11.7), так что существует статистическое распределение атомов, то можно $f_2(\theta)$ выразить через $(1-\theta)^2$. В соответствии с этим в реакции рекомбинации следует обратить внимание на то, что только два находящихся рядом атома могут образовать молекулу Γ_2 . Тогда придвигающихся атомах справедливо $f_{-2}(\theta) = \theta^2$, как это принято в уравнении (11.8).

Для температурной зависимости констант скоростей k_2 и k_{-2} по уравнениям (11.7) и (11.8) справедливы уравнения Аррениуса:

$$k_2 = k_{02} \exp(-E'_c/RT); \quad (11.9)$$

$$k_{-2} = k_{-02} \exp(-E_d/RT), \quad (11.10)$$

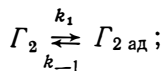
где E'_c — энергия активации для хемосорбции Γ_2 из сорбированного состояния; E_d — энергия активации для рекомбинации 2Γ (см. рис. 34). E_d равна сумме энергий активации E_c для хемосорбции Γ_2 из газового состояния и сумме энтальпий хемосорбции

$$E_d = E_c + |\Delta \bar{H}_c|. \quad (11.11)$$

При высоких степенях заполнения θ особенно необходимо принимать во внимание взаимодействие между хемосорбированными атомами. В этом случае энергии активации E_c , E'_c и E_d являются функциями от θ . При энергетически гомогенной поверхности часто справедлива линейная связь

$$E_c = E_{0c} + a\theta, \quad (11.12)$$

где a — константа. При энергетически негомогенной поверхности дополнительно появляется распределение различных энергий активации, которые могут быть интегрированы. Если рассматривать только общий процесс обратимой сорбции с последующей хемосорбцией без обратной реакции, т. е. по механизму в квазистационарных условиях



то с учетом соотношений (11.2) — (11.5), а также (11.7) — (11.9) для уравнения скорости получено [69, 70]

$$v = \alpha \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \frac{k_2 (1-\theta)^2}{k_{-1} + k_2 (1-\theta)^2} =$$

$$= \alpha \frac{p}{(2 \pi m k_B T)^{1/2}} \frac{1}{1 + \frac{1}{(1-\theta)^2} \frac{k_{-01}}{k_{02}} \exp [(E_2 - E_{-1})/RT]}, \quad (11.14)$$

где $(E_2 - E_{-1})$ — энергия активации для хемосорбции E_c (см. рис. 34).

Для той части ударяющихся молекул, которые хемосорбируются, вероятность прилипания s получают из уравнения (11.3):

$$s = \frac{v}{v_1/\alpha} = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{(1-\theta)^2} \frac{k_{-01}}{k_{02}} \exp [(E_2 - E_{-1})/RT]} \quad (11.15)$$

и при $\alpha = 1$

$$\frac{s}{1-s} = (1-\theta)^2 \frac{k_{02}}{k_{-01}} \exp [-(E_2 - E_{-1})/RT]. \quad (11.16)$$

Разница энергий $(E_2 - E_{-1})$ получается из наклона кривых $\ln[s/(1-s)]_\theta, 1/T$.

Интересной является связь между вероятностью прилипания s и степенью заполнения θ при постоянной температуре. Если пренебречь зависимостью энергии активации от θ , то из уравнения (11.15) при $\alpha = 1$ следует

$$s = \frac{1}{1 + B [1/(1-\theta)^2]}, \quad (11.17)$$

причем значение B взято из уравнения (11.15). Известно, что вероятность прилипания s уже при малых степенях заполнения θ сильно зависит от θ если $B \geq 1$. В противоположность настоящему рассмотрению, при котором, по данным [70, 71], сорбция является необходимым предшественником хемосорбции, в приближении теории Лангмюра [72, 13] чаще дискутируется прямой переход газовой молекулы в хемосорбированное состояние без сорбции. В этом случае получено выражение для скорости диссоциативной хемосорбции Γ_2

$$v_c = \frac{p}{(2 \pi m k_B T)^{1/2}} \alpha' (1-\theta)^2 \exp (-E_c/RT) \quad (11.18)$$

и для скорости десорбции после рекомбинации 2Γ в Γ_2

$$v_d = k_{0d} \theta^2 \exp (-E_d/RT), \quad (11.19)$$

где k_{0d} — константа; α' — коэффициент конденсации хемосорбции. Этот коэффициент указывает хемосорбированную долю ударяющихся молекул, которые находятся на свободных местах поверхности и характеризуют энергию активации E_c .

Термодинамическое равновесие приводит при $v_c = v_d$ к известной лангмюровской изотерме адсорбции, которая при диссоциативной адсорбции имеет вид

$$\theta = (bp)^{1/2} / [1 + (bp)^{1/2}], \quad (11.20)$$

где b — постоянная.

Если с металлами взаимодействуют многоатомные молекулы, то при сорбции молекулы на металлической поверхности разрушаются, причем образующиеся частицы в согласии с появляющимися силами связи адсорбируются по-разному. Разрушение может происходить постепенно и на поверхности могут образоваться новые молекулы, которые непосредственно десорбируются.

При существовании металлических расплавов можно формально перенести на взаимодействие газ—металл положения энергетики и кинетики адсорбции газов на твердом теле. Однако концепция активных поверхностных центров может быть модифицирована, и чистая поверхность характеризоваться одинаковой активностью. В расплавах, перемещающихся путем конвекции, поверхность постоянно обновляется, так что адсорбция происходит на чистой поверхности. Далее следует принять во внимание то, что при высокой степени заполнения поверхности расплава определенными частицами, например кислородсодержащими частицами на жидком железе, движение расплава на поверхности замедляется и поэтому скорость переноса вещества через диффузионный граничный слой уменьшается [140].

Переход через граничную поверхность

При реакциях перехода речь чаще всего идет о переходе атомов газа или углерода из хемосорбированного во внедренное растворенное состояние, или наоборот. Для твердого металла можно описать переход с помощью реакции



где Z — междоузлия, в которых располагаются атомы газа. Если принять во внимание, что из очень многих междоузлий заняты лишь некоторые, то уравнение скорости для прямой и обратной реакций с малой степенью заполнения θ имеет вид:

$$v = k\theta, \quad v' = k'c, \quad (11.22)$$

где c — концентрация растворенных атомов G непосредственно под поверхностью металла. Температурная зависимость констант скоростей k и k' подчиняется уравнениям Аррениуса:

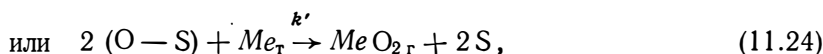
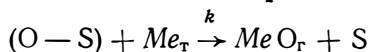
$$k = k_0 \exp(-E_p/RT) \\ \text{и } k' = k'_0 \exp(-E_t/RT). \quad (11.23)$$

Значения энергий активации E_p и E_t можно определить из рис. 34, при этом следует обратить внимание на то, что значения энергии на рис. 34 относятся к молекуле G_2 или к двум атомам (или 1 моль G_2 или 2 г-атома G), в то время как в элементарной реакции перехода участвует только один атом G .

Уравнения скорости (11.22) могут быть использованы чисто формально для оценки перехода атомов газа через граничную поверхность газовая фаза — металлический расплав.

Химические превращения на поверхности

К реакциям превращения на поверхности принадлежат главным образом реакции образования нелетучих и летучих соединений. Если при дегазации металлов появляются летучие оксиды MeO или MeO_2 в соответствии с уравнениями реакций



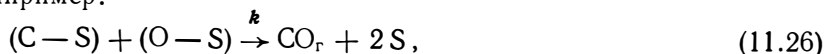
то справедливы уравнения скоростей:

$$v = k\theta \quad \text{или} \quad v' = k'\theta^2. \quad (11.25)$$

В уравнении (11.25) концентрация металла, находящегося в избытке, входит в константу скорости, и в уравнении (11.24) принято, что оксид после образования сразу же испаряется, т. е. десорбция оксида должна быть более быстрым процессом.

При процессах дегазации имеют значение также реакции взаимодействия адсорбированных атомов газа или углерода, которые диффундируют из объема металла, с адсорбированными компонентами из газовой фазы.

Например:



скорость которого равна

$$v = k\theta_C \theta_O, \quad (11.27)$$

где θ_C и θ_O — степени заполнения поверхности углеродом и кислородом. По уравнению (11.26) оба металлоида могут поступать на поверхность из объема металла. К реакциям превращений на граничной поверхности относится распад сложных молекул на металлической поверхности с образованием новых молекул. К этим процессам принадлежит также разложение углеводородов на металлах с образованием свободного водорода.

Рассмотренные выше химические превращения происходят и на поверхности металлических расплавов, при этом формально могут быть использованы уравнения скоростей (11.25) и (11.27).

2. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛЕ

Диффузия

Диффузия атомов газа или углерода в металле чаще всего является лимитирующим звеном в реакциях газ — металл. При определенных энергетических соотношениях это реализуется не-

зависимо от толщины пробы. Но почти всегда диффузия является лимитирующей при большой толщине образца.

В процессах, контролируемых диффузией, интересным является распределение концентрации $c=c(x, y, z, t)$ в металле в зависимости от места (x, y, z) и времени реакции t . Для решения задачи необходима также информация об изменении средней концентрации \bar{c} в образце в зависимости от времени реакции, которая непосредственно связана с поглощающимся или выделяющимся газом. Диффузионные процессы описываются законами Фика.

Феноменологическое описание. Если в однофазном твердом теле существует разница концентраций компонентов вещества, то появляется перенос материи, который может быть описан плотностью потока J . Вектор J дает направление материального потока и количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярную этому направлению. J пропорционален пространственному градиенту концентрации c , т. е.

$$J = -D \text{grad } c, \quad (11.28)$$

при этом константа пропорциональности, т. е. коэффициент диффузии в общем случае является функцией места, времени, концентрации и температуры. С помощью уравнения непрерывности

$$\text{div } J = -\partial c/\partial t \quad (11.29)$$

из уравнения (11.28) получено выражение изменения концентрации во времени

$$\partial c/\partial t = \text{div } (D \text{grad } c), \quad (11.30)$$

где D — скалярная величина для изотропной субстанции (кубическая кристаллическая система, поликристалл и др.). Если различия в концентрации появляются только в направлении x , то существует одномерная диффузионная задача и уравнение (11.28) переходит в первый закон Фика:

$$J = -D \partial c/\partial x. \quad (11.31)$$

Если впоследствии D не зависит от концентрации c , то из уравнения (11.30) вытекает второй закон Фика

$$\partial c/\partial t = D \partial^2 c/\partial x^2, \quad (11.32)$$

который связывает изменение концентрации во времени с изменением c в направлении x .

При цилиндрической симметрии концентрация зависит только от цилиндрических координат r . Тогда вместо уравнения (11.32) справедливо

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right], \quad (11.33)$$

в то время как при сферической симметрии получается соотношение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right]. \quad (11.34)$$

Диффузионные уравнения (11.32—11.34) являются парциальными дифференциальными уравнениями второго порядка, которые могут быть решены для специальных начальных и граничных условий. В самом простом случае, если устанавливается стационарное состояние диффузии, т. е. когда распределение концентрации в пробе во времени остается постоянным, то

$$\partial c / \partial t = 0. \quad (11.35)$$

Тогда из уравнения (11.32) следует

$$D \partial^2 c / \partial x^2 = 0 \quad \text{и} \quad \partial c / \partial x = \text{const}. \quad (11.36)$$

Примером этого является диффузия газа через мембрану толщиной h при граничных условиях $c = c_1$ для $x = 0$ и $c = c_2 < c_1$ для $x = h$. Из уравнения (11.36) путем интегрирования получается линейное изменение концентрации

$$c = c_1 + (c_2 - c_1) x/h, \quad (11.37)$$

так что поток материи через мембрану по уравнению (11.31) подчиняется простому соотношению

$$J = -D (c_2 - c_1)/h. \quad (11.38)$$

Если на поверхности мембраны устанавливается равновесие с газовой фазой и речь идет о двухатомном газе, который идеально растворяется при диссоциации в металле, то справедлив закон Сивертса $c = S \sqrt{p}$ (S — константа) и также для $p_2 < p_1$

$$J = -DS \frac{\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1}}{h}, \quad (11.39)$$

при этом выражение DS характеризует проницаемость.

Соотношения становятся значительно сложнее, если переходить к нестационарным диффузионным процессам. В этом случае необходимо дополнительно рассматривать диффузию в бесконечном полупространстве. Этот случай реализуется, если длина образца в направлении диффузии (направление x) значительно превышает расстояние, на котором происходит значительное изменение концентрации. С учетом начальных и граничных условий

$$\begin{aligned} c &= c_0 \quad \text{для} \quad 0 < x < \infty \quad \text{и} \quad t = 0, \\ c &= c_s \quad \text{для} \quad x = 0 \quad \text{и} \quad t > 0 \end{aligned} \quad (11.40)$$

(образец имеет вначале однородную концентрацию c_0 ; концентрация на поверхности в момент времени $t=0$ равна c_s и остается постоянной). Если D не зависит от концентрации, то из второго закона Фика (11.32) следует решение интеграла

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-\lambda^2) d\lambda \quad (11.41)$$

(λ — переменная интегрирования) или

$$(c - c_0)/(c_s - c_0) = 1 - \operatorname{erf} [x/2 \sqrt{Dt}]. \quad (11.42)$$

Эта функция представлена на рис. 37 и протабулирована [32]. В соответствии с этим, например, значение $(c - c_0)/(c_s - c_0) = 0,5$, сли $x/\sqrt{Dt} = 0,9538 \approx 1$, т. е. если выполняется

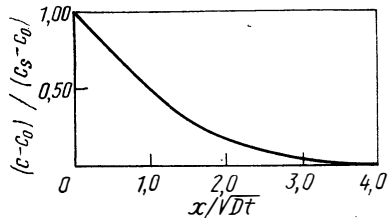


Рис. 37. Распределение концентрации при диффузии в бесконечном полупространстве ($0 < x < \infty$) с начальной концентрацией c_0 и постоянной концентрацией c_s на поверхности

соотношение $t \approx x^2/D$. Общее количество диффундирующего компонента, которое перемещается за время t через единицу поверхности образца, равно [32]

$$Q = (2\sqrt{\pi}) \sqrt{Dt} (c_s - c_0). \quad (11.43)$$

Для диффузии в пластине (толщиной $2h$) или из нее необходимо соблюдать начальные и граничные условия:

$$c = c_0 \quad \text{для} \quad -h < x < h \quad \text{и} \quad t = 0$$

$$c = c_s \quad \text{для} \quad x = -h \quad \text{и} \quad x = h \quad \text{и} \quad t > 0 \quad (11.44)$$

(рис. 38). Если D не зависит от концентрации и потоком материи через поверхность боковых граней пренебречь, то с помощью второго закона Фика (11.32) получают зависимость концентрации от места и времени в форме бесконечного ряда

$$\begin{aligned} \frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{h^2} \right] \times \\ \times \cos \left(\frac{2n+1}{2} \pi \frac{x}{h} \right). \end{aligned} \quad (11.45)$$

Чтобы освободиться от параметров специальной диффузионной системы, целесообразно ввести безразмерные параметры

$$T = Dt/h^2, \quad X = x/h. \quad (11.46)$$

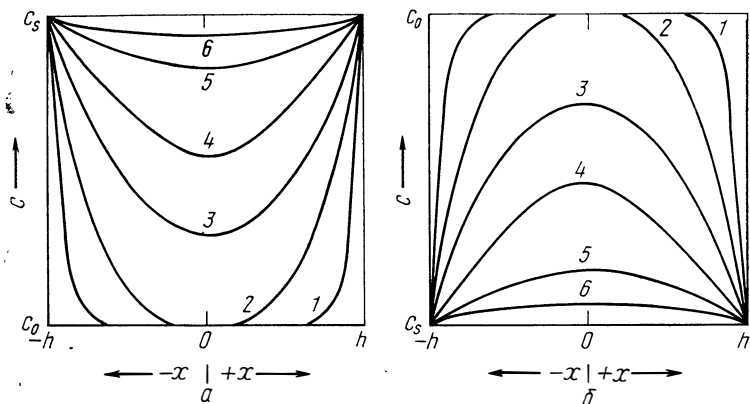


Рис. 38. Изменение концентрации в пластине толщиной $2h$ при поглощении (а) и удалении газа (б), если лимитирующим звеном процессов является диффузия, в зависимости от времени реакции t (c_0 — начальная концентрация; c_s — постоянная концентрация на поверхности, произвольные единицы для c , x и t) [23]:

1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 0,3

На рис. 39 представлены величины $(c - c_0)/(c_s - c_0)$ в зависимости от места $X = x/h$ для различных времен $T = Dt/h^2$ [26]. Упрощение достигается, если использовать только зависимость средней концентрации \bar{c} , определяемую с помощью

$$\bar{c} = \frac{1}{h} \int_0^h c dx, \quad (11.47)$$

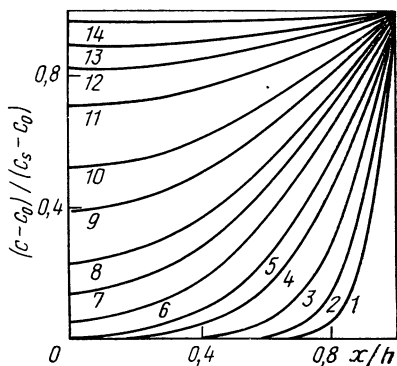


Рис. 39. Изменение концентрации при диффузии в пластине ($-h < x < h$) с начальной концентрацией c_0 и постоянной концентрации c_s на поверхности в зависимости от времени; Dt/h^2 [26]:

1 — 0,005; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,04; 5 — 0,06; 6 — 0,1; 7 — 0,15; 8 — 0,2; 9 — 0,3; 10 — 0,4; 11 — 0,6; 12 — 0,8; 13 — 1,0; 14 — 1,5

от времени реакции t . Тогда из уравнения (11.45) следует

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{h^2} \right]. \quad (11.48)$$

Если пластиной за время t и за бесконечно долгое время поглощаются количества газа $Q(t)$ и Q_∞ , то справедливо

$$f = Q(t)/Q_\infty = (\bar{c} - c_0)/(c_s - c_0), \quad (11.49)$$

где коэффициент называют степенью насыщения. В соответствии с этим для процессов дегазации существует f степень дегазации.

При достаточно долгом времени t первый член разложения в ряд уравнения (11.48) имеет хорошее приближение

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{с} \quad \tau = \frac{4h^2}{\pi^2 D}. \quad (11.50)$$

При дегазации пластины в высоком вакууме $c_s \approx 0$, и из этого соотношения следует

$$\bar{c}/c_0 = (8/\pi^2) \exp(-t/\tau), \quad (11.51)$$

что соответствует уравнению скорости первого порядка

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \bar{c} = -k\bar{c} \quad \text{с} \quad k = \frac{\pi^2}{4h^2} D. \quad (11.52)$$

Для вывода уравнения диффузии в цилиндре с радиусом r_0 следует считать непроницаемыми торцовые поверхности, коэффициент диффузии D должен не зависеть от концентрации. С учетом начальных и граничных условий:

$$c = c_0 \quad \text{для} \quad 0 < r < r_0 \quad \text{и} \quad t = 0;$$

$$c = c_s \quad \text{для} \quad r = r_0 \quad \text{и} \quad t > 0 \quad (11.53)$$

существует решение уравнения (11.33) при введении средних концентраций \bar{c} :

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\zeta_n^2} \exp\left(-\zeta_n^2 \frac{Dt}{r_0^2}\right). \quad (11.54)$$

Здесь ζ_n является корнем уравнения $J_0(x) = 0$, где $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка. При достаточно долгом времени t существует приближенное решение

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} \approx 1 - \frac{4}{(2,405)^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{с} \quad \tau = \frac{r_0^2}{(2,405)^2 D}. \quad (11.55)$$

Для диффузии в шаре с радиусом r_0 при граничных условиях уравнения (11.53) из уравнения диффузии (11.34) для средней концентрации получают решение

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{r_0^2}\right), \quad (11.56)$$

а для достаточно долгого времени приближенное уравнение

$$\frac{\bar{c} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{с} \quad \tau = \frac{r_0^2}{\pi^2 D}. \quad (11.57)$$

В решениях для пластины, цилиндра и шара по уравнениям (11.48), (11.54)–(11.56) в экспоненциальных членах встречаются величины в общей форме Dt/L^2 или \sqrt{Dt}/L , где L — характеристическая длина рассматриваемого тела. Следовательно, средняя концентрация \bar{c} при поглощении или выделении газа, контролируемого диффузией, является функцией этой величины

$$\bar{c} = \bar{c}(\sqrt{Dt}/L). \quad (11.58)$$

На рис. 40 представлено частное от деления $f = (\bar{c} - c_0)/(c_s - c_0)$ против \sqrt{Dt}/L для шара ($L = r_0$), цилиндра ($L = r_0$) и для пластины ($L = h =$ половине толщины) [32]. Для $c - c_0$ спра-

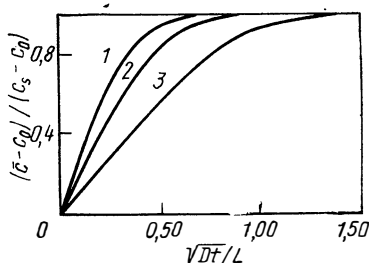


Рис. 40. Доля газа $(\bar{c} - c_0)/(c_s - c_0)$, поглощенного или удаленного при помощи диффузии, при начальной концентрации c_0 и постоянной концентрации c_s на поверхности в зависимости от времени реакции (\sqrt{Dt}/L) для шара радиусом L (1), цилиндра радиусом L (2) и пластины толщиной $2L$ (3)

ведливо $f = 0$, для $c = c_s$ $f = 1$, т. е. поглощение или выделение газа происходит полностью. Функции, представленные на рис. 40, табулированы в [32] (см. табл. 28); в табл. 29, кроме того, представлены концентрации в центре пробы по данным [32]. Эти значения и графическое изображение на рис. 40 можно использовать в других случаях:

- 1) если $\bar{c} = \bar{c}(t)$, c_0 и c_s известны, можно рассчитать D ;
- 2) зная D , можно предсказать для заданных вперед значений c_0 и c_s ход функции $\bar{c} = \bar{c}(t)$;
- 3) если D известно, можно рассчитать время реакции, необходимое для достижения определенных степеней насыщения или дегазации.

Рассмотрим это на нескольких примерах:

1. При дегазации, определяемой диффузией, по изотермам дегазации уравнений (11.51) и (11.52) можно определить коэффициент диффузии (см. рис. 82).

2. Определить время дегазации $t_{1/2}$, в течение которого средние концентрации \bar{c} уменьшаются в два раза по сравнению с исходной величиной c_0 . Если допустить $c_s = 0$, то можно найти время, для которого $f = 0,5$. По рис. 40 и табл. 28 получается

для пластины (толщина $2h$):

$$\frac{D t_{1/2}}{L^2} = \frac{D t_{1/2}}{h^2} = 0,198, \quad t_{1/2} = 0,198 \frac{h^2}{D}; \quad (11.59)$$

цилиндра (радиус r_0):

$$\frac{D t_{1/2}}{L^2} = \frac{D t_{1/2}}{r_0^2} = 0,064, \quad t_{1/2} = 0,064 \frac{r_0^2}{D}; \quad (11.60)$$

шара (радиус r_0):

$$\frac{D t_{1/2}}{L^2} = \frac{D t_{1/2}}{r_0^2} = 0,03, \quad t_{1/2} = 0,03 \frac{r_0^2}{D}. \quad (11.61)$$

3. Для пластины с толщиной $2h$ процесс диффузии закончен на 93 %, если $Dt/L^2 = Dt/h^2 \cong 1$.

4. Стальной лист толщиной 1 мм ($=2h$) должен быть дегазирован от водорода. Далее он должен при 600°C в течение 1 мин находиться в атмосфере водорода. Для коэффициента диффузии $D=10^{-4}$ см²/с справедливо $Dt/L^2 = Dt/h^2 = 10^{-4} \cdot 60 : : 0,05^2 = 2,4$, т. е.

$$\sqrt{Dt}/L \approx 1,5.$$

С учетом этих условий по рис. 40 лист насытится водородом. Но это правильно лишь тогда, когда диффузия является лимитирующей в процессе поглощения водорода.

Атомистическое объяснение. Атомы газа и атомы углерода занимают в металлах места в междоузлиях, поэтому при рассмотрении возможных механизмов диффузии необходимо принимать во внимание также межузельный механизм, при котором атомы металлоида перемещаются по незанятым межузельным местам. Для атомистического объяснения коэффициентов диффузии исходят из статистической трактовки случайного движения атомов. Для кубической решетки получено [24, 36, 137]

$$D = 1/6 (l^2 \Gamma) = g a_0^2 \Gamma, \quad (11.62)$$

где Γ — общее число перескоков внедренного растворенного атома в единицу времени на возможные соседние места (частота смены мест); l — длина перескока; a_0 — постоянная решетки; g — геометрический фактор, зависящий, как и l , от кристаллической структуры и вида междоузлий. Если атом металлоида находится в решетке октаэдра, то для

$$\text{о. ц. к. решетки} \quad l = a/2, \quad g = 1/24;$$

$$\text{г. ц. к. решетки} \quad l = a/\sqrt{2}, \quad g = 1/12. \quad (11.63)$$

Γ пропорционально числу перескоков в единицу времени (частоте перескока ω), с которым атом перескакивает к определенному соседнему незанятому междоузлию, и пропорционально числу z ближайших междоузлий:

$$\Gamma = z \omega, \quad (11.64)$$

где $z=4$ в о. ц. к. решетке и $z=12$ в г. ц. к. решетке. Поэтому уравнение (11.62) переходит в

$$D = 1/6 (l^2 z \omega) = g a_0^2 z \omega = g' a_0^2 \omega \quad (11.65)$$

с $g' = 1/6$ для о. ц. к. решетки и $g' = 1$ для г. ц. к. решетки.

Частота перескока ω может быть выведена с помощью теории переходного состояния [24, 36, 74, 138]. При этом принято

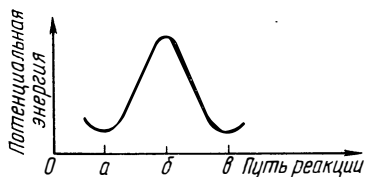
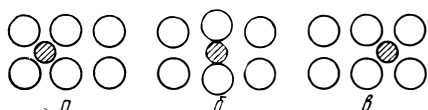


Рис. 41. Потенциальная энергия и положение диффундирующего междоузельного атома при смене мест (а, б, в)

(рис. 41), что при смене мест атом движется от стабильного равновесного положения (исходное положение а) через максимум энергии (переходное состояние, положение точки на перевале б) во второе стабильное равновесное положение (конечное состояние в). В положении точки на перевале диффундирующий атом существует в активированном состоянии и образует активированный комплекс. Число атомов, перескакивающих в единицу времени, определяет концентрацию активированных комплексов n_s и частоту распада ν_s этих комплексов. Для молярной доли n_s активированного комплекса, отнесенной к общему числу комплексов, справедливо

$$n_s = \exp \left(- \frac{\Delta G_m}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_m}{RT} \right), \quad (11.66)$$

где ΔG_m — повышение свободной энергии системы при изотермическом или изобарном образовании 1 моля активированного комплекса (молярная свободная энергия активации перемещения); ΔH_m и ΔS_m — изменение энтальпии и энтропии активации перемещения, или просто энтальпия и энтропия перемещения. При частоте распада ν_s речь идет о частоте, с которой атомы перескакивают через точку на перевале. Значение ν_s имеет порядок величины средней частоты колебания внедренного атома около своего положения равновесия, поэтому частота Дебая ν_D является удобным приближением. Тогда для частоты перескока получено уравнение

$$\omega = \nu_s n_s = \nu_D \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_m}{RT} \right). \quad (11.67)$$

Если подставить выражение (11.67) в уравнение (11.65), то это приведет к искомому соотношению для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad \text{с} \quad D_0 = g' a_0^2 \nu_D \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right). \quad (11.68)$$

Величину изменения энтальпии активации ΔH_m межузельной диффузии можно грубо оценить по А. Ферро [73]. При этом принято что ΔH_m является энтальпией, которая требуется для осуществления упругой деформации решетки в положении точки на перевале. Энтальпия деформации решетки рассчитывается в зависимости от диаметра внедренного атома, а также от геометрических и упругих констант (модуль сдвига) матрицы. В результате получено, как и следовало ожидать, что ΔH_m возрастает с размером внедренного атома. Для расчета энтропии активации ΔS_m существует полуэмпирическая теория К. Ценера [74]. Из нее следует уравнение

$$\Delta S_m = -\frac{d(\Delta G_m)}{dT} = -\Delta G_0 \frac{d(\Delta G_m/\Delta G_0)}{dT}, \quad (11.69)$$

где ΔG_0 равно ΔG_m при $T=0\text{K}$. Так как ΔG_m связана с энергией искажения решетки при положении точки на перевале, то изменение ΔG_m с T можно приближенно учесть с помощью температурной зависимости модуля сдвига μ . Если далее ΔG_0 заменить на ΔH_m и учесть, что модуль сдвига для большинства поликристаллических металлов уменьшается линейно с температурой [139], то окончательно для энтропии перемещений получено [74]

$$\Delta S_m = \beta_m \frac{\Delta H_m}{T_s} \quad \text{с} \quad \beta_m = -d\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)/d\left(\frac{T}{T_s}\right), \quad (11.70)$$

где μ и μ_0 — модули сдвига при температурах T или 0K ; T_s — температура плавления металла. Для большинства металлов β_m лежит в интервале от 0,25 до 0,45. Далее следует упомянуть о том, что известна связь для о. ц. к. металлов между явлениями релаксации и диффузией атомов газа и углерода, растворенных в твердом растворе внедрения.

Тепло- и электроперенос

Растворенные атомы перемещаются в результате не только градиента концентраций, но и температурного градиента в электрическом поле. Происходящие при этом явления характеризуются как тепло- и электроперенос. Они приводят к перемещению концентраций примесей, так что при этом всегда происходит диффузия как сопутствующее явление. В качестве примера на рис. 42 представлен профиль концентраций в кислородсодержащей танталовой ленте для заданного изменения температу-

ры в результате нагрева переменным или постоянным током [75, 76].

Феноменологическое описание. Для твердых растворов металл — металлоид можно принять, что атомы (Н, С, N и О), расположенные в междоузлиях, значительно подвижнее, чем атомы металла, и для раствора справедливы законы Генри или

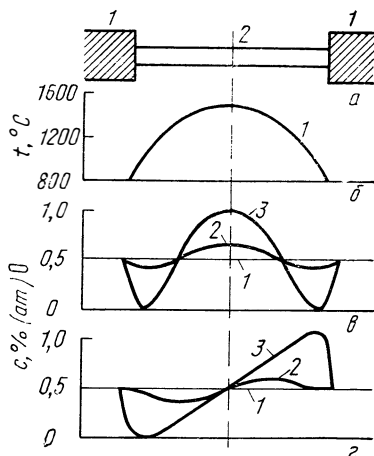


Рис. 42. Изменение концентрации в образце металла после нагрева переменным или постоянным током при заданном распределении температуры (результаты исследования системы Та—О) [75, 76]: а — схема нагрева образца: 1 — электроды; 2 — образец тантала; б — изменение заданной температуры (результаты исследования системы Та—О) [75, 76]: 1 — 0; 2 — 5; 3 — ≥ 100 ; з — нагрев постоянным током в зависимости от времени t , ч: 1 — 0; 2 — 5; 3 — ≥ 100

Сивертса. Если рассматривать одномерный перенос, то можно с помощью основных законов термодинамики необратимых процессов [34, 35] вывести следующие соотношения для плотности потока частиц одного сорта

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{Dc}{RT^2} Q^* \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{Dc}{RT} F Z^* \frac{d\Phi}{\partial x}. \quad (11.71)$$

При этом Φ — электрический потенциал; $-d\Phi/\partial x = E$ — напряженность электрического поля; F — константа Фарадея; Q^* и Z^* — постоянные. Общий поток частиц по уравнению (11.71) зависит от трех членов, которые содержат градиенты концентраций, температурные градиенты и градиенты электрического потенциала в качестве движущей силы, а также описывают диффузию, тепло- и электроперенос. Все три члена уравнения содержат коэффициент диффузии D , что выражает пропорциональность потоков частиц подвижности внедренных атомов $b = D/k_B T$. Потоки частиц при тепло- и электропереносе пропорциональны концентрации c растворенных атомов. Дополнительные характеристики тепло- и электропереноса в значительной мере получают из величин переноса тепла Q^* или эффективных зарядов Z^* .

Для ответа на вопросы, появляются ли заметные потоки частиц при градиентах температур или при приложении постоянного напряжения к металлу и как этим управлять, нужно знать абсолютные значения и знаки величин Q^* и Z^* . Однако расчет

изменения концентрации в функции от времени с помощью уравнения (11.71) очень сложен, потому что Q^* и Z^* , как и D , могут зависеть от концентраций и температур.

Более простыми являются соотношения, когда после длительного времени нагрева устанавливается стационарное состояние, при котором потоки частиц, обусловленные тепло- и электропереносом, прямо компенсируются диффузионным потоком, текущим в противоположном направлении. Для выполнения граничных условий можно принять, что атомы, перемещающиеся к концам образца, становятся в избытке или в недостатке. На практике это приводит к тому, что на концах образца возникают вещества, которые меньше растворяют газ или углерод, или к тому, что температура на концах образца становится настолько низкой, что подвижность растворенных атомов становится пренебрежимо малой. Стационарное состояние устанавливается в согласии с экспоненциальным законом с постоянной времени $\tau = L^2/\pi^2 D$.

Таким образом, в течение времени

$$t = (\ln 10) (L^2/\pi^2 D) \quad (11.72)$$

на 90 % устанавливается стационарное состояние.

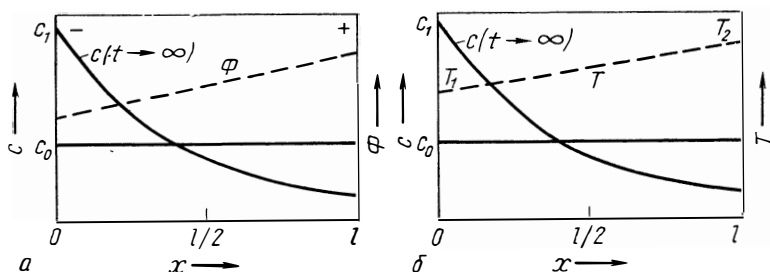


Рис. 43. Изменение концентрации вдоль образца длиной l с начальной концентрацией c_0 :

a — электроперенос, $dT/dx=0$, $Z^* > 0$; b — теплоперенос, $d\Phi/dx=0$, $\Delta T = (T - T_1) < > T_1$, $Q > 0$

Для электропереноса в стационарном состоянии с $\partial T/\partial x = 0$, т. е. $T = \text{const}$, для $J = 0$ из уравнения (11.71) получено соотношение

$$\frac{\partial \ln c / \partial x}{\partial \Phi / \partial x} = - \frac{F Z^*}{RT}, \quad (11.73)$$

из которого, зная $E = -\partial \Phi / \partial x$ или $U = El$ (U — электрическое напряжение, l — длина пробы) и $\partial \ln c / \partial x$, можно определить эффективный заряд Z^* . После интегрирования уравнения (11.73) для постоянного заряда Z^* получается экспоненциальная концентрационная зависимость (рис. 43,а) [75]

$$c(x) = c_1 \exp(\alpha x/l) \quad (11.74)$$

$$\alpha = U F Z^* / RT. \quad (11.75)$$

Из-за условия

$$\int_0^l c dx = c_0 l \quad (11.76)$$

для концентрации c_1 в точке $x=0$ с начальной концентрацией c_0 получают соотношение

$$c_1 = c_0 \alpha / [\exp(\alpha) - 1], \quad (11.77)$$

при этом c_1 для $\alpha < 0$ стремятся к максимальной концентрации, а для $\alpha > 0$ — к минимальной.

Положительный эффективный заряд Z^* означает перенос частиц к отрицательному концу образца (катод), отрицательный заряд Z^* — перенос к положительному концу образца (анод).

Для теплопереноса в стационарном состоянии из уравнения (11.71) с $E = -\partial\Phi/\partial x = 0$ для $J = 0$ получается соотношение

$$\frac{\partial \ln c / \partial x}{\partial (1/T) / \partial x} = \frac{Q^*}{R}, \quad (11.78)$$

из которого можно определить теплоту переноса Q^* . Зная Q^* , можно рассчитать по известным температурным градиентам обратные градиенты концентраций. Приняв, что Q^* приближенно не зависит от c и T , что существует линейная температурная зависимость $\partial T / \partial x = (T_2 - T_1) / l = \Delta T / l$ и что выполняется условие

$$\Delta T = (T_2 - T_1) \ll T_1, \quad (11.79)$$

можно проинтегрировать уравнение (11.78) и $1/T$ до T_1 разложить в простой ряд. В качестве приближенного решения получим выражение (рис. 43,б)

$$c(x) = c_1 \exp(-\beta x/l) \quad (11.80)$$

$$c_1 = c_0 \beta / [1 - \exp(-\beta)] \quad \text{и} \quad \beta = \Delta T Q^* / R T_1^2. \quad (11.81)$$

Для концентрации c_1 в точке $x=0$ для $\beta < 0$ концентрация минимальна, для $\beta > 0$ она максимальна. Положительное тепло переноса Q^* означает перенос частиц от горячего конца образца к холодному, отрицательное тепло Q^* — перенос в обратном направлении. В табл. 3 и 4 представлены взятые из литературы [36, 37, 75, 78—84] известные значения теплоты переноса Q^* и эффективные заряды Z^* для H, C, N и O в различных металлах.

Атомистическое объяснение. Параметры переноса Q^* и Z^* в литературе объясняются различными механизмами [36]. Для внедренных атомов, очевидно, заслуживающими внимание являются только модели, основанные на сильном взаимодействии между растворенными атомами и электронами металлической решетки. Сообразно с этим электроны и дырки, которые в электрическом поле и при температурных градиентах осуществляют дрейфовое движение, испытывают силу трения с внедренными атомами. Вызванный этим поток частиц тесно связан

Таблица 3

Теплота переноса Q^* для H, C, N, O в различных металлах

Me	Элемент	V	Q^* , ккал/моль	t , °C	c, % (ат.)	Литература		
α -Ti	H	+	4,5—7,7	275—650		[36]		
	N	—?		830—880		[36]		
	O	—?		830—880		[36]		
β -Ti	H	—	—0,63±0,2 —1, ±1	320—590		[36]		
	C	—		930—990		[36]		
	N	+		880—1130		[36]		
	O	+		880—1130		[36]		
α -Zr	H	+	5,9	300—500		[36]		
β -Zr	H	+	6—12	630—860		[36]		
	C	—		25; 30		1130—1580		[36]
	N	+						
	O	+	21,3±2,9	1300—1500		[36]		
α -Hf	C	—						
	N	—						
	O	—						
β -Hf	C	—						
	N	—						
	O	—						
V	C	—	—4,9±1	935—1000		[36]		
	N	—						
	O	+					5	1230—1790
Nb	C	—	Нет эффекта От —17 до 1*	980—1840	0,15—1,2	[36] [76]		
	N	—						
	O	—						
Ta	C	—	От —7 до —1* От —19 до —2*	700—1100	0,2—1,5	[36, 76]		
	N	—						
	O	—					980—1480	0,3—2
Mo	C	—						
W	C	—						
α -Fe	H, D	—	От —8 до —5,5 —24; —14 —18	400—600		[36]		
	C	—		500—800		[36]		
	N	—		420—800		[36]		
γ -Fe	H	—	От —1 до —2	910—1200		[36]		
	C	—						
	N	—						
Co	C	+	1,5±1,5	920—980		[36]		
Ni	H, D	—	От —1,5 до —0,2	400—600		[36]		
	C	—					—1,6±1,4	925—1000
Pd	H	+	1,5	400—550		[36]		
	C	+	8,4±1,5	915—960		[36]		

* Зависит от концентрации.

Эффективный заряд Z^* для H, C, N, O в различных металлах

Me	Элемент	V	Z^*	$t, ^\circ\text{C}$	$c, \%$ (ат.)	Литература
Cu	H	+	+5	40—80		[36]
	H	—	—(15—20)	700—1000		[36]
Y	H	—	—(0,26—0,9)	775—950		[36, 37]
	C	—	—(0,5—1,1)	1235—1460		[36, 37]
	N	—	—(0,9—2,8)	1235—1460		[36, 37]
	O	—	—(1,2—2,6)	1235—1460		[36, 37]
Ce	C		Нет эффекта			[37]
	O	—				[37]
Cd	C	—	—(3,7—1,4)	1050—1265		[78]
	N	—	—(2,6—6,4)	1050—1265		[78]
	O	—	—(3,2—1,2)	1050—1265		[37, 78]
Lu	C	—	—(2,4—5,1)	1330—1600		[36, 37]
	N	—	—(3,2—5,7)	1330—1600		[36, 37]
	O	—	—(2,9—2,3)	1330—1600		[36, 37]
Th	C	—	—(1,9—3,8)	1440—1675	1,4	[36, 37]
	N	—	—(4,4—2,8)	1480—1685	1	[36, 37]
	O	—	—(2,4—6)	1450—1680	0,45	[36, 37]
U	O	—		900—1100		[37]
	C	—	—5,0	855—995		[84]
Pu	C	+		500		[37]
α -Ti	H					
	N					
	O					
β -Ti	H		0,32—0,11	950—1650	0,1	[37, 80]
	C	+	—(0,14—0,05)	1335—1575	0,2	[80]
	N	—	—(0,7—0,17)	1127—1575	0,25	[36, 37, 80]
α -Zr	H					
	C	—	—(0,2—0,1)	1625—1800	0,4	[36]
	N	—	—(1,7—0,9)	1625—1800		[36]
α -Hf	O	—	—1,5	1625—1800		[36]
	C	—	—(1,9—1,2)	1650—1720	0,45	[79]
	N	—	—(2,7—1,9)	1650—1720	0,3	[79]
β -Hf	O	—	—(1,5—1,6)	1670—1710	0,6	[79]
	C	—	—(0,49—0,63)	1800—2100	0,45	[79]
	N	—	—(1,5—1,1)	1830—2110	0,3	[79]
V	O	—	—(1,9—1,0)	1815—2130	0,6	[79]
	C	+	2,2	1650—1830	0,063	[36]
	O	+	1,7	1650—1830	0,07	[36]
	O	+	1,2	1650—1830	0,065	[36]

Me	Элемент	V	Z*	t, °C	c, % (ат.)	Литература
Nb	C	+, -	+5,6—(-3*)	1870—2415		[36, 83]
	N	+	1,7	1200	0,15	[75]
	O	+, -	+1,0—(-0,2*)	1230—2000	0,2—0,5	[81]
Ta	C	+	4—2,6	2200—2680		[36]
	N	+	3,4	1390	0,25	[75]
	O	+	1,9—0,5	1200—1600	0,2—1,5	[75]
Mo	C	+	2,3—1,8*	1890—2320		[84]
W	C	+		1800—2800	1,5	[36]
α-Fe	H, D	+	0,24—0,38	440—550		[36, 37]
	C	+	3,5—13,7	500—90	0,1—1,9	[36]
	N	+	4,3	890—5		[80]
γ-Fe	H	+		400—800		[36]
	C	+	11—2,7	800—1400	4,5	[36, 37]
	N	+	4	995		[80]
Co	C	+	6—10	600—1400	0,25—0,6	[36, 37]
Ni	H, D	-	-(1,2—3)	40—80		[36]
		+	0,55—0,68	450—650		[36]
	C	+	6,2	1200	1	[36]
Pd	H	+	0,5	20—800		[36]
	C	+				

* Зависит от температуры.

с движением электронов и, так же как и он, сложным образом зависит от электронной структуры металла.

По новым теоретическим представлениям [36, 76], для переходных металлов эффективный заряд Z^* следует связывать с электропроводностью металла σ и теплоту переноса Q^* с термоэлектродвижущей силой U_{th} по соотношениям

$$Z^* \sim \sigma \Delta \rho \quad \text{и} \quad Q^* \sim U_{th} \Delta \rho, \quad (11.82)$$

где $\Delta \rho$ — добавочное удельное сопротивление, обусловленное растворенными атомами, на единицу концентрации растворенных атомов. В этой модели положительный знак перед Z^* объясняется преобладающим вкладом дырок.

3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В РАСПЛАВЕ

Массоперенос в расплаве может происходить путем смешения и термического движения атомов, т. е. с помощью конвекции и диффузии. Исходя из этого в процессах дегазации играет роль также перенос растворенных газов с поднимающимися газовыми пузырями.

Конвекция

Внутри металлического расплава в большинстве случаев происходит быстрое выравнивание концентраций атомов растворенных газов и углерода. Макроскопические процессы смешения обусловлены различными причинами. Различают свободную конвекцию, происходящую вследствие разницы в плотности, и конвекцию, происходящую благодаря вращению или процессам течения. Различия в плотностях могут возникнуть, если из-за потерь тепла излучением поверхность верхних слоев расплава будет холоднее нижних. Вращательное действие может быть достигнуто индукционным нагревом или продувкой инертным газом. Схема потоков, приводящих к конвекции на поверхности расплава, представлена на рис. 44. При свободной конвекции,

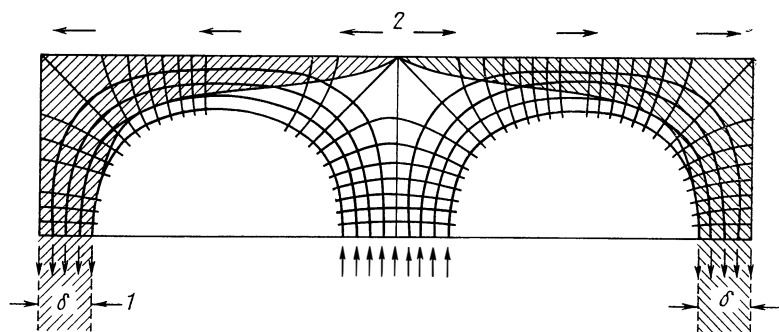


Рис. 44. Линии потока и диффузионный граничный слой (1) на свободной поверхности (2) металлического расплава, перемешиваемого индукционным путем

вызванной индукционным нагревом, потоки направляются из внутренних частей расплава к поверхности. Там они поворачивают, текут параллельно ограничивающей поверхности, а потом устремляются в объем расплава. По этой схеме параллельно поверхности движутся отдельные элементы объема расплава известное время t_s . В течение времени t_s образуется граничный слой, через который происходит массообмен диффузией растворенных газов. Толщина диффузионного граничного слоя растет до максимального значения, которое определяется коэффициентом диффузии D растворенного компонента и временем пребывания t_s . Если процессы течения и время пребывания t_s можно описать математически, то возможно также рассчитать диффузию через граничный слой. Модельные представления о возможных процессах течения развиты Е. С. Махлиным [85], а также Т. Краусом [86] (см. также [38]).

Диффузия

Для диффузии через граничный слой толщиной δ с учетом граничных условий $c = c_{ms}$ для $x=0$ (поверхность) и $c = c_m$ для $x > \delta$ (объем расплава) можно принять в квазистационарном состоянии линейное распределение концентрации между c_m и c_{ms} (рис. 45), так что справедливо соотношение

$$dc/dx = (c_m - c_{ms})/\delta. \quad (11.83)$$

С помощью первого закона Фика [31] для диффузионного потока через граничный слой получается выражение

$$J = -D/\delta (c_m - c_{ms}) = -\beta (c_m - c_{ms}). \quad (11.84)$$

Средняя толщина граничного слоя возрастает пропорционально корню квадратному из времени пребывания t_s текущего элемента объема на поверхности расплава [38]:

$$\delta \approx \sqrt{Dt_s}. \quad (11.85)$$

Тогда для коэффициента массопереноса β справедливо

$$\beta = D/\delta \approx \sqrt{Dt_s} = \sqrt{Du/s}, \quad (11.86)$$

где s — путь, который проходит элемент объема на поверхности расплава; u — скорость потока. По гидравлической модели

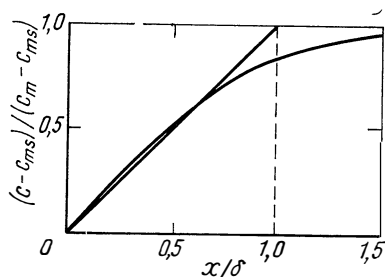


Рис. 45. Изменение концентрации в диффузионном граничном слое расплава (c_{ms} — концентрация на поверхности для $x=0$, c_m — концентрация внутри расплава для $x > \delta$, δ — толщина эффективного граничного слоя)

Т. Крауса [86] можно описать время пребывания t_s ламинарного потока при отсутствии трения

$$t_s = s/u = \sqrt{\eta c_p / g \gamma' q}, \quad (11.87)$$

где η — динамическая вязкость; c_p — удельная теплоемкость; γ' — термический коэффициент расширения расплава; q — плотность потока тепла, направленного вверх к поверхности расплава при свободной конвекции; g — ускорение силы тяжести.

Газовые пузыри

Кроме выделения газа со свободной поверхности расплава, при определенных условиях играет роль перенос газа пузырями, которые поднимаются из объема расплава к поверхности. При

этом поверхность обмена между расплавом и пузырями в начале дегазации значительно больше, чем свободная поверхность.

Предположение о дегазации с помощью газовых пузырей основано на существовании газовых зародышей, способных к росту. При равновесном давлении растворенного в металле газа p_c можно считать, что в пузырьке газа давление равно также p_c , поэтому пузырь становится жизнеспособным, однако значение p_e должно быть равно сумме давлений, действующих извне на пузырь: внешнему давлению p_g ; гидростатическому давлению p_h столба жидкости, находящейся над газовым пузырем, и давлению p_s поверхностного натяжения γ . Итак, должно быть справедливым уравнение

$$p_e \cong p_g + p_h + p_s = p_g + g d (h + r_B) + 2 \gamma / r_B, \quad (11.88)$$

где h — расстояние от верхней границы пузыря до поверхности металла; r_B — радиус пузыря; d — плотность расплава. Критический радиус $r_{B,c}$ для способных расти пузырей получается из уравнения (11.88) при условии

$$\frac{d p_e}{d r_B} = g d - 2 \gamma / r_B^2 = 0. \quad (11.89)$$

$$c \quad r_{B,c} = \sqrt{2 \gamma / g d}. \quad (11.90)$$

Из уравнений (11.88) и (11.90) можно рассчитать для способных к росту пузырей требуемое равновесное давление $p_{e \min}$. Оно составляет в близких к поверхности слоях при $p_g \approx 0$ и $p_h \approx 0$ примерно

$$p'_{e \min} = \sqrt{2 \gamma g d}. \quad (11.91)$$

Так как поверхностное натяжение γ для газовых пузырей в металлических расплавах велико, то можно считать $p_{e \min}$ особенно в нижних слоях расплава значительной величиной. Поэтому маловероятно спонтанное гомогенное образование пузырей в расплаве. Практически принимают во внимание только гетерогенное образование зародышей на поверхностях твердых тел, например на шлаковых частичках или стенках тигля. Центрами зарождения пузырей служат поры, щели и другие углубления на граничных поверхностях жидкой и твердой фаз. С учетом этих условий поверхностное натяжение снижается и давление внутри пузыря $p_{e \min}$ уменьшается.

Для массопереноса из расплава в газовый пузырь имеет значение скорость подъема пузыря, а также потоки жидкости вдоль граничных поверхностей. Потоки образуют так же, как и на поверхностях расплава, диффузионный граничный слой, через который растворенные компоненты диффузионным путем попадают в пузырь. Эти соотношения теоретически обсуждаются в модели Т. Крауса [86] и используются при расчетах уда-

ления оксида углерода из расплавленной стали (см. также [38]).

Выделение оксида углерода из жидкой стали с помощью газовых пузырей является примером, где равновесное давление становится так велико, что даже на большой глубине газовые зародыши могут расти. В других случаях существенная дегазация с помощью газовых пузырей происходит только благодаря продувке инертным газом [38].

4. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Перенос вещества в газе может происходить, как и в расплаве, конвекцией или диффузией. При этом можно различать два интервала давлений, в одном преобладают соударения между газовыми молекулами, в другом — удары молекул о стенки аппаратуры. Эти интервалы давлений разграничивают с помощью числа Кнудсена $K = \Lambda/L$, где Λ — средняя длина свободного пробега; L — характеристическая величина, определяющая размеры аппарата. Для воздуха $\Lambda \approx 5 \cdot 10^{-3} p$ (Λ и L в сантиметрах, p — давление в мм рт. ст.) можно получить следующие области [43]:

Вязкий поток:

$$\Lambda/L < 0,01 \quad \text{или} \quad pL > 0,5 \text{— диффузия газа.} \quad (11.92)$$

Молекулярный поток:

$$\Lambda/L > 1 \quad \text{или} \quad pL < 5 \cdot 10^{-3} \text{— диффузия Кнудсена.} \quad (11.93)$$

Низкие давления

С учетом условия (11.93) происходит выравнивание разницы концентраций и давлений путем диффузии Кнудсена в результате ударов молекул о стенки. Скорость этой диффузии значительно меньше, чем нормальной диффузии газов. Число частиц, ударяющихся об единицу поверхности в единицу времени, по кинетической теории газов равно частоте соударений с поверхностью. Для скорости доставки v_{Tr} , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, справедливо

$$v_{Tr} = 58,33 p \sqrt{M/T}, \quad (11.94)$$

где p — парциальное давление, мм рт. ст.; M — молекулярная масса ударяющегося газа. Одновременно уравнение (11.94) показывает максимально возможную скорость, с которой может происходить поглощение газов металлом. Этот случай имеет место, если реакции на граничной поверхности газ — металл и диффузионные процессы внутри объема металла протекают быстро, а доставка газа к поверхности металла является лимитирующим звеном (см. рис. 41). Если рассмотреть выделение

газа или летучего соединения при дегазации металла при низких давлениях, то уравнение (11.94) дает максимально возможную скорость реакции. В этом случае p является не действительным давлением газа или пара в реципиенте, а парциальным давлением газа или летучего соединения, которое устанавливается при равновесии с растворенным газом. Давление p зависит также от концентраций растворенного газа и температуры. Максимальная скорость по уравнению (11.94) на практике достигается лишь тогда, когда процесс на граничной поверхности лимитирует общий процесс дегазации, а обратная реакция невозможна. Этот случай соответствует, например, удалению кислорода из тугоплавких металлов путем испарения оксидов в случае, если образцы тонкие и диффузия кислорода из объема металла является быстрым процессом (см. гл. 12).

Высокие давления

При высоких давлениях уравнение (11.94) также характеризует частоту столкновений, когда под p понимают давление в непосредственной близости от поверхности. Если с поверхности металла при высоких температурах испаряются атомы металла и при данных условиях летучие соединения, то эти частицы взаимодействуют с молекулами газа и уменьшают количество газа над поверхностью металла. Этот процесс приводит к уменьшению частоты соударений с поверхностью.

Диффузия. С учетом условия (11.92) по кинетической теории газа для самодиффузии приближенно получается

$$D = 1/2 \Lambda \bar{u}_m \varphi, \quad (11.95)$$

где Λ — средняя свободная длина пробега; \bar{u}_m — средняя молекулярная скорость; φ — корректирующий фактор. Для диффузии компонента 1 в смеси газов различных сортов молекул 1 и 2 соответственно справедливо

$$D_1 = 1/2 \Lambda_1 \bar{u}_1 \varphi_1. \quad (11.96)$$

Для зависимостей от температуры и давления получены соотношения

$$D_1 \approx T^n \quad \text{с } n \text{ от } 1,5 \text{ до } 2 \text{ для } p = \text{const}, \quad (11.97)$$

а также $D_1 \approx 1/p$ для $T = \text{const}$.

Величины D в газах имеют при нормальных условиях порядок от 1 до 10^{-1} см²/с, так что различия в концентрациях быстро выравниваются.

Потоки, массоперенос. Потоки газов или жидкостей можно разделять на ламинарные и турбулентные. Ламинарный характер имеют потоки при малых скоростях и характеризуются тем, что скорость в каждой точке пространства во времени не изменяется и векторы скоростей двух соседних точек направлены параллельно друг другу. Напротив, турбулентный поток неор-

ганизован и скорость в каждой точке имеет постоянные неупорядоченные колебания. Переход от ламинарного к турбулентному потоку характеризуется безразмерным числом Рейнольдса $Re = (u/\eta')L$, где u — скорость потока; η' — кинематическая вязкость. В области ламинарного потока (малое число Рейнольдса) массоперенос, перпендикулярный к направлению потока, осуществляется диффузией с теми же коэффициентами. В области турбулентного потока (большие числа Рейнольдса) скорость массопереноса возрастает с ростом числа Рейнольдса.

Если газовая смесь течет над поверхностью металла и компоненты газа реагируют с ним, то в непосредственной близости от поверхности образуется граничный слой. В ядре потока существует равномерная концентрация компонентов реакции, в то время как в граничном слое устанавливается градиент концентрации, благодаря чему компоненты реакции (например, кислород в аргоне или гелии) диффундируют к поверхности металла (диффузионный граничный слой). С учетом стационарной диффузии можно описать массоперенос через этот граничный слой, так же как и для расплава, с помощью соотношения

$$J = \beta (c_g - c_{gs}) = (D/\delta) (c_g - c_{gs}) = v_1, \quad (11.98)$$

где β — коэффициент массопереноса; δ — толщина граничного слоя; c_g — концентрации компонентов реакции в ядре потока; c_{gs} — концентрации на поверхности металла. Толщина δ диффузионного граничного слоя зависит от скорости потока.

Скорость реакции на граничной поверхности является функцией концентрации газа c_{gs} непосредственно на поверхности металла. Если речь идет о необратимой реакции первого порядка, то справедливо

$$v_2 = k c_{gs}. \quad (11.99)$$

При квазистационарном протекании реакции скорости v_1 и v_2 равны

$$v_1 = \beta (c_g - c_{gs}) = k c_{gs} = v_2, \quad (11.100)$$

$$\text{так что } c_{gs} = [\beta/(k + \beta)] c_g. \quad (11.101)$$

Для эффективной скорости общего процесса следует соотношение

$$v = v_2 = k c_{gs} = \frac{c_g}{1/\beta + 1/k} = \frac{c_g}{W_1 + W_2} = k^* c_g, \quad (11.102)$$

где k^* — эффективная константа скорости; величины $1/\beta$ и $1/k$ можно трактовать как сопротивления реакции диффузии W_1 или реакции на граничной поверхности W_2 . Для $W_1 \gg W_2$, т. е. $\beta = D/\delta \ll k$, скорость общего процесса определяется с помощью массопереноса (диффузионная область), для $W_1 \ll W_2$, т. е. $\beta = D/\delta \gg k$, реакция на поверхности является лимитирующей (кинетическая область).

Глава 12

ПОГЛОЩЕНИЕ И УДАЛЕНИЕ ГАЗОВ ИЛИ УГЛЕРОДА

1. СИСТЕМАТИКА РЕАКЦИЙ ГАЗ — МЕТАЛЛ

Взаимодействие газа с металлом приводит либо к поглощению, либо к выделению газов или углерода из металла. Осуществляются процессы абсорбции и дегазации. Однако чистую абсорбцию или дегазацию можно ожидать только при определенных условиях; чаще имеет место наложение обоих процессов. При абсорбции может образовываться раствор металлоида (H, C, N, O) в металле или твердые или жидкие летучие соединения на поверхности металла; это зависит от термодинамических соотношений в рассматриваемой системе газ — металл, а также от внешних условий, таких как температура, давление, концентрация и время реакции. Так, при взаимодействии газов с металлами, обладающими незначительной растворимостью газов, имеет значение только образование соединений. В металлах с высокой растворимостью газов при низких температурах и высоких давлениях газов также преобладает образование соединений, в то время как при высоких температурах и низких давлениях газов в короткое время доминирует растворение металлоида.

При реакциях растворения имеют значение следующие типы реакций:

1. Двухатомные молекулы растворяются при диссоциации в металле:



Если диссоциация газов произошла, то справедливо уравнение



где Г = H, N или O.

2. Более сложные молекулы распадаются на поверхности металла; атомы одного сорта растворяются, в то время как другие образуют новые молекулы, которые переходят в газовую фазу. Примером служат реакции:



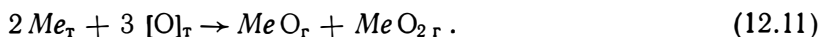


При определенных условиях (быстротекущий газ) парциальные давления $\text{H}_{2\text{г}}$, образующегося в реакциях (12.6), (12.7) и (12.9), или $\text{CO}_{2\text{г}}$, образующегося в реакции (12.10), могут быть низкими. Однако на практике поглощение металлоидов O, N или C в большинстве случаев происходит в смесях определенного состава ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ или $\text{CO} + \text{CO}_2$).

Реакции дегазации следует подразделять по виду веществ, участвующих в них:

1. Реакции дегазации, в которых участвуют только растворенные атомы. Растворенные атомы рекомбинируют или ассоциируют на металлической поверхности в молекулы, которые вслед за этим десорбируются. К этим реакциям относятся обратимые реакции по уравнениям (12.1) — (12.4).

2. Реакции дегазации, в которых на металлической поверхности образуются летучие соединения металл — газ, испаряющиеся в газовую фазу, например,



3. Реакции дегазации, в которых принимают участие молекулы газовой фазы. При этом на металлической поверхности образуются новые молекулы, переходящие в газовую фазу. К этим реакциям относятся обратимые реакции по уравнениям (12.6), (12.7), (12.9) и (12.10) и, например, обезуглероживание углеродсодержащих металлов в струе кислорода с образованием оксида углерода:



В главах 13 и 14 мы приведем в качестве типичных примеров процессы, протекающие с внешним и внутренним образованием соединений, а также с выделением соединений из пересыщенных твердых растворов металл — металлоид.

В главе 12 представлено большинство металлов или сплавов в твердом состоянии, взаимодействующих с газом. Особое внимание уделено протеканию реакций с участием металлических расплавов.

В последующих разделах не учитываются диффузионные процессы в газовой фазе. Рассматривается только случай, в котором при более низких давлениях поглощение газа ограничивается подводом газа к металлической поверхности (частота столкновений, подвод). При более высоких давлениях на протекание реакций может влиять диффузия в газовой фазе, например поглощение активного газа металлом из текущего защитного или несущего газа. При ламинарном потоке газа этот случай описан в разделе 12 (см. также [141]).

2. ОБРАТИМОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУХАТОМНОГО ГАЗА

Механизм реакции и кинетика

Реакции обратимого поглощения и выделения двухатомных газов Γ_2 могут протекать в принципе по простому механизму, представленному на рис. 46,а [87]. В соответствии с ним при растворении Γ_2 при высоких температурах можно различать следующие этапы:

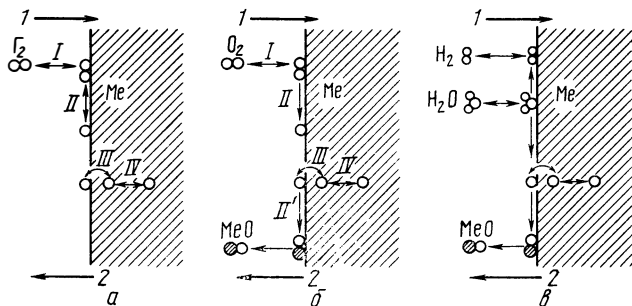


Рис. 46. Механизмы реакции поглощения и выделения газа:
 а — обратимое поглощение и выделение двухатомного газа; 1 — растворение; 2 — дегазация; б — молекулярное поглощение кислорода и испарение оксида; 1 — растворение; 2 — дегазация; в — диссоциация водяного пара и испарение оксида; 1 — диссоциация и растворение; 2 — дегазация

I. Перенос газовой молекулы через газовую фазу к металлической поверхности с последующей физической адсорбцией молекулы.

II. Диссоциация газовой молекулы с одновременной хемосорбцией газовых атомов.

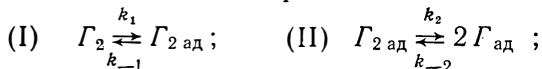
III. Переход атома газа через металлическую поверхность.

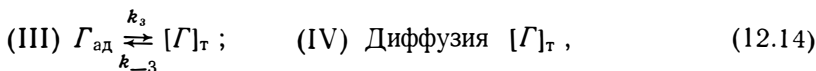
IV. Диффузия атома газа в кристаллическую решетку.

При выделении газа эти этапы повторяются в обратном порядке. Лишь на II этапе происходит рекомбинация адсорбированных атомов в молекулу, которая удаляется на этапе I в газовую фазу. Такое поведение наблюдается в некоторых системах водорода и азота с металлами, а также в некоторых системах металл — кислород. Если модифицировать схему взаимодействия на рис. 46,а, то она справедлива также для поглощения и выделения оксида углерода. Обратимое поглощение и удаление двухатомных газовых молекул по уравнению



соответствует последовательности реакций:





где Γ_2 — газовые молекулы; $\Gamma_{2 ад}$ — физически адсорбированные молекулы; $\Gamma_{ад}$ — хемосорбированные атомы; $[\Gamma]_T$ — растворенный атом газа. Для упрощения на этапах II и III активные центры S в качестве партнеров реакций не рассматриваются. Так как при растворении имеется необходимое количество междоузлий Z для поглощения газовых атомов, то их не нужно учитывать на этапе III в качестве участников реакции (ограничение для разбавленных растворов).

Следует также принять, что существует энергетически гомогенная поверхность и соответственно этому все адсорбционные места имеют такую же активность. В будущем предполагается идеальное поведение газа во всех состояниях. Тогда можно ввести в качестве единиц концентраций: p — парциальное давление газа Γ_2 , мм рт. ст.; ϑ — концентрация физически адсорбированного газа $\Gamma_{2 ад}$, молекула/см²; θ — степень заполнения металлической поверхности хемосорбированными газовыми атомами $\Gamma_{ад}$; $(1-\theta)$ — незанятая часть поверхности; c — концентрация газа, растворенного в металле, г-атом/см³.

Для скоростей v_i , v_{-i} элементарных реакций этапов I—III в уравнении (12.14) справедливо (v_i , v_{-i} , г-атом/см² поверхности и в c ; Γ_2 считается в качестве двух атомов):

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 p; & v_{-1} &= k_{-1} \vartheta; \\ v_2 &= k_2 \vartheta (1-\theta)^2; & v_{-2} &= k_{-2} \theta^2; \\ v_3 &= k_3 \theta; & v_{-3} &= k_{-3} c (1-\theta). \end{aligned} \quad (12.15)$$

Между константами скоростей этапов и соответствующими равновесными константами существуют соотношения

$$K_I = k_1/k_{-1}, \quad K_{II} = k_2/k_{-2}, \quad K_{III} = k_3/k_{-3}, \quad (12.16)$$

причем по уравнению (12.13)

$$K = k/k' = K_I K_{II} K_{III}^2, \quad (12.17)$$

где K — равновесная константа общей реакции. Уравнение скорости (12.15) следует упростить, если принять, что при высоких температурах степень заполнения металлической поверхности хемосорбированными газовыми атомами очень мала:

$$\theta \ll 1, \quad \text{т. е.} \quad (1-\theta) \approx 1. \quad (12.18)$$

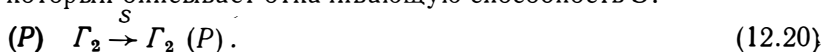
Для дальнейшей математической обработки механизма реакции (12.14) предполагают, что в отношении промежуточных продуктов $\Gamma_{2 ад}$ и $\Gamma_{ад}$ при малых значениях ϑ и θ устанавливается квазистационарное состояние с

$$d\vartheta/dt \approx 0 \quad \text{и} \quad d\theta/dt \approx 0 \quad (12.19)$$

и что этапы II—IV контролируют скорость реакции.

Контроль скорости с помощью этапа I является допустимым только для однозначного поглощения газа и лишь тогда, когда

физическая сорбция ограничивает переход газа к металлической поверхности, т. е. подвод газа к поверхности пробы. При дегазации в случае высоких температур переход газовых молекул из физически адсорбированного состояния в состояние газа является процессом более быстрым, так что его не принимают во внимание. Напротив, вод газа из камеры играет роль. В этом случае реакционная схема (12.14) может быть добавлена этапом P , который описывает откачивающую способность S :



Лимитирующий этап II. Если диссоциативная хемосорбция растворения газа и в соответствии с этим по принципу микроскопической обратимости (12.4) рекомбинация при выделении газа являются лимитирующими, то уравнение скорости для общей реакции необходимо записать в виде

$$v = k_2 \vartheta - k_{-2} \theta^2. \quad (12.21)$$

Так как этапы I и III можно считать равновесными, то из этого вместе с уравнениями (12.16) и (12.17) следует

$$v = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 K_I p - \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} = k_2 K_I p \left(1 - \frac{c^2}{K_p} \right), \quad (12.22)$$

где V/F — геометрический фактор; F — поверхность пробы; V — объем пробы. При термодинамическом равновесии в уравнение (12.22) можно подставить $dc/dt=0$. При постоянном давлении p_c получается для c_e известный закон Сиверта

$$c_e = \sqrt{K p_c}. \quad (12.23)$$

С его помощью следует преобразовать выражение (12.22) с учетом уравнений (12.16) и (12.17) в дифференциальное, содержащее концентрации c в качестве переменной времени:

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} (c_e^2 - c^2). \quad (12.24)$$

Уравнение (12.24) констатирует, что концентрация c в металле возрастает или убывает; соответственно этому c либо меньше, либо больше c_e . Следовательно, уравнение (12.24) записывают как для поглощения, так и для выделения газа. Путем интегрирования при постоянном давлении p_c и постоянной температуре, т. е. постоянных c_e , k_{-2} и K_{III} получают

$$\begin{aligned} \ln \left| \frac{c_e + c}{c_e - c} \right| - \ln \left| \frac{c_e + c_0}{c_e - c_0} \right| &= 2 \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} c_e t = \\ &= 2 \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} \sqrt{K p_c} \cdot t, \end{aligned} \quad (12.25)$$

где c_0 — исходная концентрация для времени $t=0$. Решение уравнения (12.25) по c приведено в литературе [88]

$$c = c_e \frac{1 - \frac{c_e - c_0}{c_e + c_0} \exp\left(-2 \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} \sqrt{K p_c} t\right)}{1 + \frac{c_e - c_0}{c_e + c_0} \exp\left(-2 \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} \sqrt{K p_c} t\right)}. \quad (12.26)$$

Лимитирующий этап III. Если лимитирующим является переход через металлическую поверхность, то справедливо уравнение скорости

$$v = k_3 \theta - k_{-3} c. \quad (12.27)$$

Если считать этапы I и II равновесными, то с учетом уравнений (12.16) и (12.17) получим соотношение:

$$v = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_3 \sqrt{K_I K_{II} p} - k_{-3} c = k_3 \sqrt{K_I K_{II} p} \times \left(1 - \frac{c}{\sqrt{K p}}\right), \quad (12.28)$$

которое для $dc/dt=0$ и постоянном давлении p_c переходит в закон Сивертса (12.23). Поэтому из соотношения (12.28) получают дифференциальное уравнение по c

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_{-3} (c_e - c), \quad (12.29)$$

которое можно интегрировать:

$$\ln \frac{c_e - c}{c_e - c_0} = - \frac{F}{V} k_{-3} t \quad (12.30)$$

или после решения по c

$$c = c_e + (c_0 - c_e) \exp\left(-\frac{F}{V} k_{-3} t\right). \quad (12.31)$$

Лимитирующий этап IV. Если лимитирующей является диффузия, то можно использовать соотношения, полученные для пластины, цилиндра или шара в разделе 11 в зависимости от времени и средних концентраций c в металле [(11.50) для пластины, (11.55) для цилиндра, (11.57) для шара с $c_s \equiv c_e$].

Образование раствора

Часто используемые соотношения для кинетики поглощения газа по механизмам реакции (12.14) представлены в табл. 5 с упрощенным предположением $c_0=0$ ($t=0$) для различных лимитирующих этапов. Из этого следуют уравнения (25а) и (26а) непосредственно из (12.25) и (12.26), если принять $c_0=0$. В соответствии с этим можно соотношения (12.30а) и (12.31а) вывести из уравнений (12.30) и (12.31), а также (11.50а) и

(11.50). Формула (11.50а) получается из (11.55) и (11.57) с $c_0=0$, $c_s \equiv c_c$ и является годной для пластины, цилиндра и шара.

Константа k^* , определяемая из наклона прямых m , имеет значение константы скорости k_{-3} , если учитывать геометрические факторы этапа III для перехода газовых атомов из растворенного состояния в хемосорбированное, а на этапе IV имеет значение диффузионной константы D , в то время как на этапе II она является составной величиной. Константа k^* зависит по уравнению Аррениуса от температуры T

$$k^* = k_0^* \exp(-E^*/RT), \quad \text{где } -R = \frac{d \ln k^*}{d(1/T)} = E^*. \quad (12.32)$$

Значение энергии E^* следует из рис. 47 [87], на котором представлены энергетические соотношения для сильно экзотермического и сильно эндотермического растворения газа. При этом принято, что в случае экзотермического растворения газа лимитирующим звеном является диссоциативная хемосорбция

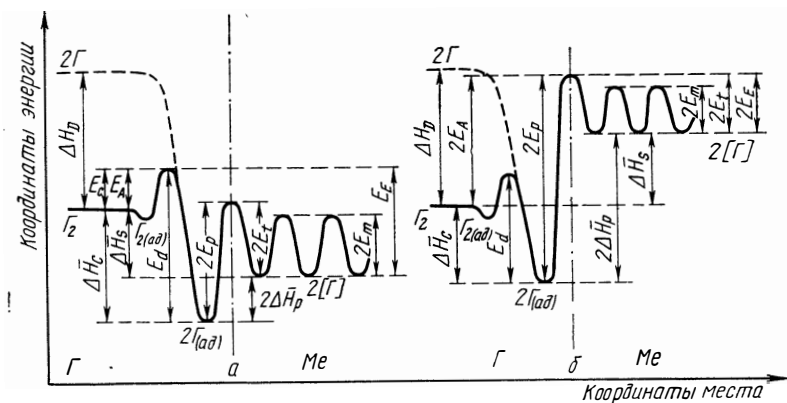


Рис. 47. Изменение энергии для обратимого поглощения и удаления двухатомного газа:
а — экзотермическое растворение; б — эндотермическое растворение [87]

Величины	Значения	Реакции
E_c	Энергия активации хемосорбции	$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma_{ад}$
E_p	Энергия активации для перехода хемосорбция	$\Gamma_{ад} \rightarrow \Gamma_a$
E_m	Энергия активации диффузии	
E_t	Энергия активации для перехода растворение	$\Gamma_a \rightarrow \Gamma_{ад}$
E_d	Энергия активации рекомбинации и десорбции	$2\Gamma_{ад} \rightarrow \Gamma_2$
E_A	Эффективная энергия активации растворения	$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma_a$
E_E	Эффективная энергия активации дегазации	$2\Gamma_a \rightarrow \Gamma_2$
ΔH_D	Энтальпия диссоциации	$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma$
$\Delta \bar{H}_c$	Энтальпия хемосорбции	$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma_{ад}$
$\Delta \bar{H}_s$	Энтальпия растворения	$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma_a$
$\Delta \bar{H}_p$	Энтальпия перехода хемосорбция/растворение	$\Gamma_{ад} \rightarrow \Gamma_a$

Кинетика растворения газа по механизму реакции (12.14) при малой степени заполнения поверхности θ и квазистационарном состоянии для различных лимитирующих звеньев; давление $p_c = \text{const}$, начальная концентрация $c_0 = 0$, конечная концентрация $c_e = \sqrt{K p_c}$, \bar{c} — средняя концентрация, K — константа равновесия, F — поверхность пробы, V — объем пробы; $k' = 8/\pi^2$ для пластины

Лимитирующее звено	Хемосорбция (II)	Переход (III)	Диффузия (IV)
Предположение	$k_2 \ll k_{-1}, k_3 \gg k_{-2} \theta$	$k_3 \ll k_{-2} \theta, k_2 < k_{-1}$	t бесконечно долго, $c = c_e$ на поверхности для $t > 0$
Уравнение скорости	$dc/dt = k(c_e^2 - c^2)$	$dc/dt = k(c_e - c)$	$dc/dt = k(c_e - \bar{c})$
Зависимость от времени	$c/c_e = \text{tg}(k \sqrt{K p_c} t)$ (12.26 а)	$c/c_e = 1 - \exp(-kt)$ (12.31 а)	$\bar{c}/c_e = 1 - k' \exp(-kt)$ (11.50 а)
Зависимость от времени в прямой форме ($j(c) = mt + a$)	$\ln \frac{c_e + c}{c_e - c} = 2k \sqrt{K p_c} t$ (12.25 а)	$\ln \frac{c_e}{c_e - c} = kt$ (12.30 а)	$\ln \frac{c_e}{c_e - \bar{c}} = kt - \ln k'$ (11.50 б)
Наклон прямой	$m = 2k \sqrt{K p_c} = k^* \sqrt{p_c}$	$m = k = k^*$	$m = k = k^*$
Постоянная	$k^* = 2 \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2} \sqrt{K}$	$k^* = \frac{F}{V} k_{-3}$	$k^* = \frac{\pi^2}{4h^2} D$ (пластина, толщина $2h$)
Величины энергии из $-Rd(\ln k^*)_j/d(1/T)$	$E^* = E_d - 2\Delta \bar{H}_p + \Delta \bar{H}_s/2 = E_c - \Delta H_s/2$	$E^* = E_t = E_p - \Delta \bar{H}_p$	$E^* = E_m$

и соответственно для дегазации — рекомбинация (этап II), в то время как при эндотермическом растворении лимитирующими должны быть реакции перехода (этап III).

С целью определения энергетических величин нужно знать граничные соотношения для начальной скорости растворения газа v_0 при малой продолжительности, где можно пренебрегать обратной реакцией. С учетом температурной зависимости v_0 для процессов растворения, которые контролируются хемосорбцией (II) или переходом (III), из уравнений (12.22) или (12.28) с $c^2/(K_p) \ll 1$ или $c/\sqrt{K_p} \ll 1$ получают соотношения:

$$\text{II } v_0 = k_2 K_I p = k_0' p \exp(-E_c/RT); \quad (12.33)$$

$$\text{III } v_0 = k_3 \sqrt{K_I K_{II}} p = k_0'' p \exp[-(E_p + 1/2 \Delta \bar{H}_c)/RT]. \quad (12.34)$$

При этом предполагают, что уже при малой продолжительности реакции устанавливается квазистационарное состояние (см., однако, [89]). В уравнениях (12.33) и (12.34) E_c или $(E_p \pm \Delta \bar{H}_c/2)$ является энергией активации E_A чистого растворения (абсорбция). Для энергии активации E_E молекулярной дегазации, которая определяется рекомбинацией (II) или переходом (III), по рис. 47 получены $(E_c - \Delta \bar{H}_s)$ или E_t соответственно. Итак, справедливо:

$$\text{II } E_A = E_c, \quad E_E = E_c - \Delta \bar{H}_s; \quad (12.35)$$

$$\text{III } E_A = E_p + 1/2 \Delta \bar{H}_c = E_t + 1/2 \Delta \bar{H}_s, \quad E_E = E_t. \quad (12.36)$$

Из уравнения (12.35) следует $E_A - E_E = \Delta \bar{H}_s$, из равенства (12.36) $E_A - E_E = \Delta \bar{H}_s/2$, т. е. энтальпия реакции для растворения газа в металле.

Для различных лимитирующих этапов (см. табл. 4) ниже приведены некоторые дополнительные указания.

Лимитирующая хемосорбция (II). Этот случай имеет место в тонких образцах в системах с сильно экзотермическим растворением, например в системах тантал — азот [90]. Тогда справедливо уравнение (25а) в табл. 3, т. е. если нанести концентрационный член $\ln[(c_e + c)/(c_e - c)]$ против времени реакции t , то при постоянном давлении p_c это приводит к прямой линии (ср. рис. 48 для растворения азота в тантале). Из температурной зависимости наклона прямых m или констант k^* [см. уравнение (12.32)] можно определить разницу между энергией активации хемосорбции E_c и половиной энтальпии растворения $\Delta \bar{H}_s/2$. Температурная зависимость начальной скорости v_0 по уравнению (12.33) добавочно определяет E_c , так что $\Delta \bar{H}_s$ можно рассчитать.

Лимитирующий переход (III). Если в системах металл — газ с сильно эндотермическим растворением появляется этот случай, то нужно проверить справедливость уравнения (12.30а)

в табл. 4. Для этого строят график в координатах $\ln[c_e/(c_e-c)]-t$ и получают прямую линию. Из температурной зависимости наклона прямой m или констант k^* [см. уравнение (12.32)] получают разницу энергий $E_p-\Delta\bar{H}_p$, которая равна энергии активации дегазации $E_E=E_t$. Из начальной скорости v_0 далее следует по уравнению (12.34) энергия активации растворения $E_A=E_p+\Delta\bar{H}_c/2$ [атомарная дегазация: $E_E=(\Delta H_D-\Delta\bar{H}_s)/2$] [142].

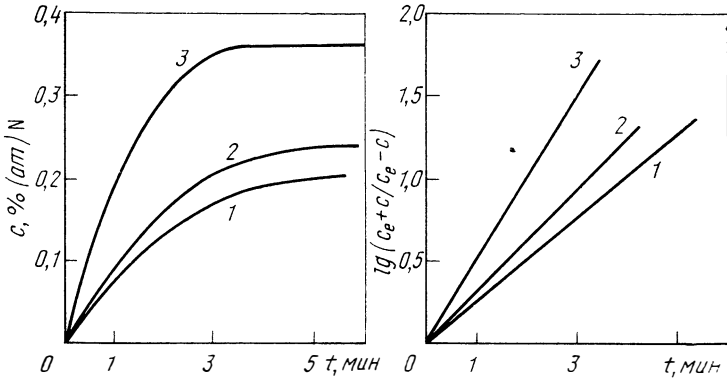


Рис 48. Изобары поглощения азота танталом (образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм) при 2100°C (лимитирующим звеном процесса является диссоциативная хемосорбция) [см. табл. 5, уравнение (12.25а)] [90] и давлении, 133 Па (мм рт. ст.):

1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $3 \cdot 10^{-4}$; 3 — $7 \cdot 10^{-4}$

Лимитирующая диффузия (IV). Контролируемые диффузией процессы растворения, как правило, могут наблюдаться в толстых заготовках. Они возможны в системах металл — газ с сильно эндотермическим растворением, если существуют обычные энергетические соотношения, как на рис. 47,б, но с $E_m > E_t$. Табл. 5 показывает, что формулы (11.50а) и (11.50б) очень похожи на формулы (12.31а) и (12.30а) для лимитирующего перехода. Однако при диффузии справедливо для $t=0$ не $c/c_e=0$, как при переходе, а $c/c_e=1-k'$ ($k'=8/\pi^2$ для пластины). Это связано с тем, что уравнения (11.50а) и уравнения (11.50б) являются приближенными для более длительных времен реакции. Из температурной зависимости для k^* получают энергию активации диффузии E_m . Если реакция имеет механизм (12.14) с обратной реакцией, то доставка газа к металлической поверхности не будет контролирующей ступенью [92]. Для скорости доставки v_1 с последующей физической адсорбцией справедливо уравнение (11.3). Если коэффициент конденсации $\alpha=1$, то при растворении получают максимально возможную скорость v_{tr} [см. также (11.9)]. Целесообразно определить коэффициент реакции r , замедленной последующими

этапами. Этот коэффициент равен отношению наблюдаемой скорости v растворения газа к максимальной скорости доставки газа v_{Tr} :

$$r = v/v_{Tr} = v/(v_1/a). \quad (12.37)$$

Это определение соответствует введению вероятности прилипания с помощью уравнения (11.15) и только тогда имеет смысл, когда можно пренебречь одновременными реакциями дегазации, как при начальной скорости v_0 , или когда протекают необратимые реакции растворения.

Дегазация

Дегазация по механизму уравнения (12.14) может быть описана при постоянном давлении p_c с помощью соотношения (12.15). В большинстве случаев дегазацию проводят в высоком вакууме, где давление от начального значения p_0 , соответствующего начальной концентрации c_0 , понижается до p_j .

Давление в камере печи определяется выделением газа из металла, натеканием газа через течь аппаратуры, отделением газа со стенок и скоростью откачки насосов. Изменение количества газа Q в камере можно определить по балансу

$$dQ/dt_{\text{кам}} = dQ/dt_{\text{обр}} + dQ/dt_{\text{течь}} - dQ/dt_{\text{насос}} \quad (12.38)$$

$$\text{или } V_{\text{кам}} (dp/dt) = -(V/u) (dc/dt) + Sp_j - Sp, \quad (12.39)$$

где $V_{\text{кам}}$ — объем камеры, см^3 ; u — фактор пересчета, $\text{атом} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$; S — скорость откачки насоса, $\text{см}^{-3}/\text{с}$, независимая от давления. Таким образом, при дегазации принимают во внимание процесс откачки, соответствующий уравнению реакции (12.20). Возможны два граничных случая. Во-первых, когда откачка газа идет медленно, она может стать лимитирующим звеном дегазации. Во-вторых, откачка происходит быстро, поэтому скорость удаления газа из камеры не влияет на процесс дегазации и лимитирующим звеном может быть диффузия в металле, переход через границу фаз или рекомбинация.

В табл. 6 представлены формулы для описания кинетики дегазации в высоком вакууме по механизмам уравнений (12.14) и (12.20) для различных лимитирующих звеньев [93]. В этом случае упрощенное квазистационарное состояние относится к газу в камере печи, т. е. справедливо $d\theta/dt \approx 0$ и $d\theta/dt \approx 0$ и $dp/dt \approx 0$. Далее в случаях IV, III и II при очень больших скоростях откачки $S \gg k_1$ давление p в камере становится настолько малым, что в течение значительного времени реакции можно пренебречь поглощением газа. Это означает, что давление в камере p должно быть во много раз меньше, чем равновесное давление p_e , которое соответствует текущей концентрации газа c в металле. Напротив, в случае p при малых скоростях откачки $S \ll k_1$ дегазация при длительном равновесии протекает при условии $p(t) = p_e(t)$.

Кинетика дегазации в высоком вакууме по механизмам реакций (12.14) и (12.20) при малой степени заполнения поверхности θ и квазистационарном состоянии для различных лимитирующих звеньев; начальная концентрация c_0 , конечная концентрация $c_e \approx 0$, c — средняя концентрация, F — поверхность пробы, V — объем пробы, k — константа равновесия, S — скорость откачки, $k' = 8j\pi^2$ и $k'' = 0,198 h^2$ для пластины толщиной $2h$

Лимитирующее звено	Диффузия (IV)	Переход (III)	Рекомбинация (II)	Откачка (P)
Предположение	t бесконечно долго, $c=0$ на поверхности для $t > 0$	$S \gg k_1, k_{-2} \theta \gg k_3$ $k_{-1} \gg k_2$	$S \gg k_1, k_{-2} \theta \ll k_3$ $k_{-1} \gg k_2$	$S \ll k_1, k_{-1} < k_2$ $k_{-2} \theta < k_3$
Уравнение скорости	$dc/dt = -k\bar{c}$	$dc/dt = -kc$	$dc/dt = -kc^2$	$dc/dt = -kc^2$
Зависимость от времени	$\frac{\bar{c}}{c_0} = k' \exp(-kt)$	$\frac{c}{c_0} = \exp(-kt)$	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{k c_0 t + 1}$	$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{k c_0 t + 1}$
Зависимость от времени в прямолинейной форме ($\dot{f}(c) = mt + a$)	$\ln \frac{c}{c_0} = -kt + \ln k'$	$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$	$\frac{c_0}{c} = k c_0 t + 1$	$\frac{c_0}{c} = k c_0 t + 1$
Наклон прямой	$m = -k$	$m = -k$	$m = k c_0$	$m = k c_0$
Время полупревращения	$t_{1/2} = k''/D$	$t_{1/2} = \ln 2/k$	$t_{1/2} = 1/(k c_0)$	$t_{1/2} = 1/(k c_0)$
Константа скорости	$k = \frac{\pi^2}{4 h^2} D$	$k = \frac{F}{V} k_{-3}$	$k = \frac{F}{V} \frac{k_{-2}}{K_{III}^2}$	$k = \frac{u}{V} \frac{S}{K}$
Эффективная энергия активации	$E_{\text{exp}} = E_m$	$E_{\text{exp}} = E_t$	$E_{\text{exp}} = (E_d - 2 \Delta \bar{H}_p) =$ $= (E_c - \Delta \bar{H}_s)$	$E_{\text{exp}} = -\Delta \bar{H}_s$

Связь между изменением концентрации во времени dc/dt в образце и давлением в печи p получается из уравнения (12.39) для $dp/dt \approx 0$ и $S_{p_f} \approx 0$:

$$-V \frac{dc}{dt} = u S p \quad \text{или} \quad p = -\frac{1}{u} \frac{S}{V} \frac{dc}{dt}. \quad (12.39a)$$

Уравнение слева является уравнением скорости для процесса откачки насосом (12.20).

Ниже кратко рассмотрены закономерности дегазации.

Уравнения скорости. По табл. 6 уравнение скорости имеет первый порядок, если диффузия (IV) или переход (III) являются лимитирующими. Уравнение скорости имеет второй порядок, если общую дегазацию контролируют рекомбинация (II) или процесс откачки (P). Уравнения скоростей для случаев II или III непосредственно следуют из общих уравнений (12.28) или (12.22), если при малых давлениях p пренебречь давлением по отношению к концентрации. Если даже дегазация остается квазистационарной, когда не выполняется условие $\theta \ll 1$, то в случае II (рекомбинация — лимитирующее звено) при любой степени заполнения получается уравнение скорости [93].

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = -k_{-2} \left[\frac{c/K_{III}}{1 + c/K_{III}} \right]^2 = -a c^n, \quad (12.40)$$

где $a = \text{const}$ и $0 \leq n \leq 2$. При степени заполнения $\theta = 1$ n равно 0 и дегазация становится реакцией нулевого порядка. В случае P, когда процесс откачки контролирует дегазацию, напротив, уравнение скорости, которое независимое от степени заполнения, имеет второй порядок.

Законы дегазации. Точно так же, как уравнения скоростей, эти законы справедливы только для определенной продолжительности времени, потому что концентрацию c нельзя уменьшать безгранично. С понижением давления в печи p до предельного значения аппаратуры p_f она достигает граничного значения c_f . Если принимать во внимание поглощение газа, соответствующее конечному давлению p_f , то в случае II (рекомбинация — контролирующая стадия) получается общая закономерность (12.25) или (12.26), если принять $p_e = p_f$ и $c_e = c_f$. Соответственно получается с $c_e = c_f$ в случае (III) (переход лимитирует процесс) общая закономерность (12.30) или (12.31).

Время полураспада. Под этим понимают время, в течение которого концентрация газа c в металле от начального значения c_0 снижается в два раза: $c_0/2$. Это происходит при диффузионном контроле дегазации (IV) для пластины толщиной $2h$ или для проволоки с радиусом r_0 :

$$t_{1/2} = 0,198 h^2/D \quad \text{или} \quad t_{1/2} = 0,064 r_0^2/D, \quad (12.41)$$

¹ p или p_f — всегда парциальное давление или конечное парциальное давление растворенного газа.

где h, r_0 , см; D , см²/с; t , с. Для проволоки в случае IV $t_{1/2}$ пропорционально r_0^2 , а в случае III пропорционально r_0 .

Эффективные энергии активации. Они следуют из температурной зависимости соответствующих констант скорости k . Их значения даны в табл. 6 и на рис. 47. Так, в случае II (рекомбинация является лимитирующей) $E_{\text{экс}}$ равна разнице между энергией активации E_d рекомбинации и двойной энтальпии реакции $2\Delta\bar{H}_p$ для перехода хемосорбция—растворение или ($E_c - \Delta\bar{H}_s$), в то время как в случае P (откачка—контролирующая стадия) $E_{\text{экс}}$ равна отрицательной энтальпии растворения $-\Delta\bar{H}_s$.

Зависимость давления от времени дегазации. Временная зависимость давления дегазации p в печи может быть получена вопреки квазистационарным условиям $dp/dt \approx 0$ (ср. [93]). Эта функция $p=p(t)$ тесно связана с соответствующим временным законом $c=c(t)$. Если рекомбинация (II) является лимитирующей, то из уравнения (39а) [94, 95] получается

$$p = \frac{1}{u} \frac{F}{S} \frac{k_{-2}}{K_{\text{III}}^2} c^2, \quad (12.42)$$

откуда после подстановки соответствующей закономерности из табл. 6 следует соотношение

$$p^{-1/2} = \frac{\sqrt{uFS}}{V} \frac{\sqrt{k_{-2}}}{K_{\text{III}}} t + \frac{1}{c_0} \sqrt{\frac{uS}{F}} \frac{K_{\text{III}}}{\sqrt{k_{-2}}} \quad (12.43)$$

$$\text{или } p^{-1/2} = a \frac{\sqrt{k_{-2}}}{K_{\text{III}}} t + b \frac{K_{\text{III}}}{\sqrt{k_{-2}}} = At + B. \quad (12.44)$$

где $a = \sqrt{uFS}/V$ и $b = (1/c_0) \sqrt{uS/F}$ — независимые от температуры константы, в то время как k_{-2} и K_{III} экспоненциально зависят от температуры. Тогда справедливо (см. табл. 6)

$$\begin{aligned} \frac{d [\ln (\sqrt{k_{-2}} / K_{\text{III}})]}{d (1/T)} &= - \frac{1}{2R} (E_d - 2 \Delta \bar{H}_p) = \\ &= - \frac{1}{R} \frac{E_{\text{экс}}}{2}, \end{aligned} \quad (12.45)$$

следовательно, из температурной зависимости наклона прямой A и отрезка ординаты B можно определить энергию активации дегазации, контролируемую рекомбинацией.

Если процесс откачки (P) является лимитирующим, то для связи давления дегазации p с концентрацией газа c в металле получают из уравнений (12.39а) [94, 95]

$$p = (1/K) c^2, \quad (12.46)$$

т. е. закон Сивертса для диссоциативного растворения двухатомных газов. Благодаря подстановке формулы из табл. 6 следует соотношение

$$p^{-1/2} = a (1/\sqrt{K}) t + b \sqrt{K} = At + B \quad (12.47)$$

с $a = uS/V$ и $b = 1/c_0$, а также

$$\frac{d [\ln (1/\sqrt{K})]}{d (1/T)} = \frac{1}{2R} \Delta \bar{H}_s = - \frac{1}{R} \frac{E_{\text{экс}}}{2}, \quad (12.48)$$

следовательно, из температурной зависимости наклона прямых по уравнению (12.47) можно определять энтальпии растворения.

Дегазация, контролируемая рекомбинацией, реализуется в системах металл — газ с сильно экзотермическим растворением газа (см. рис. 47,а), например в системах ниобий — азот [94, 96] и тантал — азот [95]. На рис. 49 представлены для

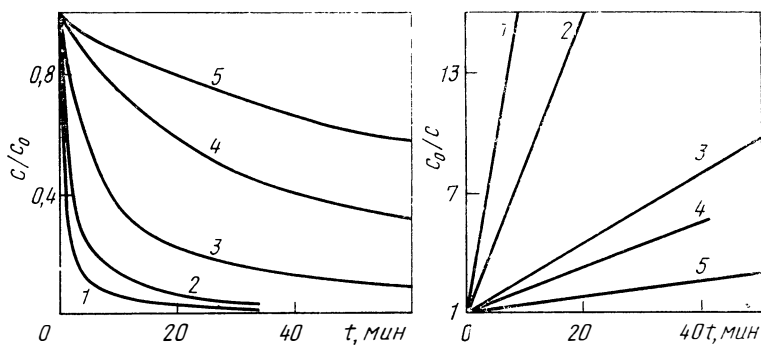


Рис. 49. Изотермы дегазации азотсодержащего ниобия (образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм) с начальной концентрацией c_0 примерно 3% (ат.) N (лимитирующим звеном является рекомбинация, см. табл. 6) [94, 96]:

1 — 1970°C, c_0 — 2,8% (ат.); 2 — 1880°C, c_0 — 3,2% (ат.); 3 — 1790°C, c_0 — 3,0% (ат.); 4 — 1700°C, c_0 — 3,0% (ат.); 5 — 1630°C, c_0 — 3,0% (ат.)

случая удаления азота из ниобия (тонкие образцы) с большой скоростью откачки экспериментальные кривые (c/c_0 , t) при различных температурах и прямые, полученные из соотношения (c_0/c , t). В соответствии с этим при изображении в координатах ($p^{-1/2}$, t) получены прямые, причем оценка по уравнению (12.45) приводит к половинной эффективной энергии активации [94]. Если уменьшить скорость откачки, чтобы она стала лимитирующей стадией, то снова получают прямые ($p^{-1/2}$, t): однако оценка по уравнению (12.48) приводит к энтальпии растворения $\Delta \bar{H}_s/2$ известной из равновесных измерений [94].

Существуют и другие соотношения при дегазации систем с сильно эндотермическим растворением газа (см. рис. 47,б), на-

пример в системах молибден — азот и вольфрам — азот [97]. В этом случае выделение газа из тонких пластин также контролируется диффузией. Тогда по табл. 6 следует представить экспериментальные результаты для известного начального периода в виде прямых в координатах $(\lg(\bar{c}/c_0, t))$, как это показано на рис. 82 для системы молибден — азот. Следовательно, в этом случае $E_m > E_t$ (см. рис. 47,б).

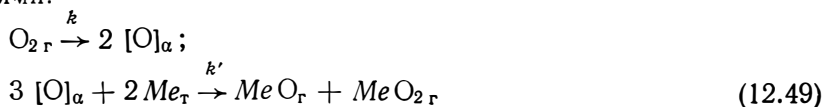
3. ПОГЛОЩЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

Механизмы реакций и кинетика

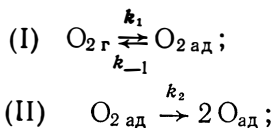
В то время как в системах металл — водород и металл — азот выделение и поглощение газа являются обратимыми, это справедливо только для небольшого числа систем с кислородом, например для благородных металлов. Растворение кислорода в других металлах происходит хотя и по тем же стадиям I—IV, что и при растворении азота (см. рис. 46,а), но имеет другой механизм (см. рис. 46,б [87]). При этом после перехода атома газа через граничную поверхность (этап III) на металлической поверхности образуется молекула оксида металла MeO (этап II'), которая испаряется в газовую фазу. В вакуумной аппаратуре оксид конденсируется на холодных стенках и исключается из зоны реакции.

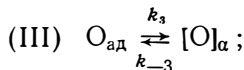
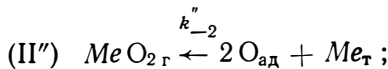
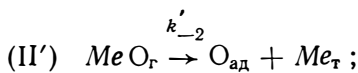
Если одновременно протекают реакции растворения и удаления, скорости реакций равны, а испаряющиеся оксиды конденсируются, то в этих системах могут устанавливаться равновесноподобные стационарные состояния. Эти состояния характеризуются тем, что хотя концентрация кислорода в металле остается постоянной и точно зависит от давления кислорода и температуры, но благодаря испарению оксида происходит непрерывный перенос металла, что рано или поздно приведет к исчезновению вещества. Такие стационарные состояния могут появляться у определенных металлов при нагреве в водяном паре. Когда водяной пар диссоциирует на металлической поверхности, кислород растворяется в металле, а водород переходит в газовую фазу (см. рис. 46,в).

Поглощение и выделение кислорода описываются уравнениями:



этим уравнениям соответствует по рис. 46,б механизм реакции:





причем принимается во внимание испарение двух оксидов MeO и MeO_2 . Если существует энергетически гомогенная поверхность и поведение кислорода идеально, то для скоростей этапов реакций в системе (12.50) получены уравнения с концентрациями, введенными ранее (Γ -атом \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$):

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 p & v_{-1} &= k_{-1} \vartheta; \\ v_2 &= k_2 \vartheta (1 - \theta)^2 & v'_{-2} &= k'_{-2} \theta; \\ & & v''_{-2} &= k''_{-2} \theta^2; \\ v_3 &= k_3 \theta & v_{-3} &= k_{-3} c (1 - \theta). \end{aligned} \quad (12.51)$$

Изменения во времени p , ϑ , θ и c связаны с этими скоростями системой двойных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} a \quad (dp/dt) &= -v_1 + v_{-1}; \\ 2 \quad (d\vartheta/dt) &= v_1 - v_{-1} - v_2; \\ b \quad (d\theta/dt) &= v_2 - v_3 + v_{-3} - v'_{-2} - v''_{-2}; \\ (V/F) \quad (dc/dt) &= v_3 - v_{-3}, \end{aligned} \quad (12.52)$$

где a и b — факторы пересчета, которые выбраны так, что левая сторона уравнений имеет размерность атом \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$. В случае предположения о квазистационарном состоянии по уравнению (12.19) можно заменить $d\vartheta/dt \approx 0$ и $d\theta/dt \approx 0$, так что два дифференциальных уравнения в системе уравнений (12.52) переходят в алгебраические уравнения. Отсюда получают соотношения [98]:

$$\vartheta = k_1 p / [k_{-1} + k_2 (1 - \theta)^2]; \quad (12.53)$$

$$(k_3 + k'_{-2}) \theta + k''_{-2} \theta^2 = k_2 \vartheta (1 - \theta)^2 + k_{-3} c (1 - \theta); \quad (12.54)$$

$$\begin{aligned} (V/F) \quad (dc/dt) &= k_3 \theta - k_{-3} c (1 - \theta) = \\ &= k_2 \vartheta (1 - \theta)^2 - k'_{-2} \theta - k''_{-2} \theta^2, \end{aligned} \quad (12.55)$$

которые могут служить основой для обработки результатов в специальных случаях.

Стационарное состояние

Особенно простыми становятся соотношения, если при $p_c = \text{const}$ в уравнении (12.49) $v = v'$ устанавливается стационарное состояние, для которого справедливо

$$\begin{aligned} dp/dt = 0, \quad (d\vartheta/dt)_{c.c.} = 0, \quad (d\theta/dt)_{c.c.} = 0; \\ (dc/dt)_{c.c.} = 0. \end{aligned} \quad (12.56)$$

С учетом условий стационарности равенств (12.56) из уравнений (12.53) можно получить простые соотношения [98, 99]. Прежде всего из уравнения (12.55) следует

$$\theta_{c.c.} = \frac{(k_{-3}/k_3) c_{c.c.}}{1 + (k_{-3}/k_3) c_{c.c.}} = \frac{(1/K_{III}) c_{c.c.}}{1 + (1/K_{III}) c_{c.c.}} \quad (12.57)$$

и из этого для очень малой степени заполнения $\theta \ll 1$

$$\theta_{c.c.} = c_{c.c.}/K_{III}. \quad (12.58)$$

Таким образом, существует равновесие между хемосорбированными и растворенными атомами кислорода. Поэтому уравнение (12.54) с $(1-\theta) \approx 1$ переходит в соотношение

$$v'_{c.c.} = \frac{k'_{-2}}{K_{III}} c_{c.c.} + \frac{k''_{-2}}{K_{III}^2} c_{c.c.}^2 = k_2 \frac{k_1 p_c}{k_{-1} + k_2} = v_{c.c.}, \quad (12.59)$$

по которому скорость удаления газа $v'_{c.c.}$ равна скорости поглощения газа $v_{c.c.}$. Между $c_{c.c.}$ и p_c существует связь

$$p_c = \frac{k_{-1} + k_2}{k_2 k_1} \left[\frac{k'_{-2}}{K_{III}} c_{c.c.} + \frac{k''_{-2}}{K_{III}^2} c_{c.c.}^2 \right]. \quad (12.60)$$

Такие стационарные состояния, где два оксида MeO и MeO_2 испаряются одновременно, наблюдаются при нагреве ниобия и тантала в кислороде или водороде при $t > 1700^\circ\text{C}$ и давлениях $< 10^{-3}$ мм рт. ст. [100—102]. При более низких концентрациях $c_{c.c.}$ преобладает испарение MeO и при высоких концентрациях $c_{c.c.}$ — испарение MeO_2 . В соответствии с уравнением (12.60) получают для малых значений $c_{c.c.}$ связь $p_c \sim c_{c.c.}$, в то время как для больших значений $c_{c.c.}$ справедливо $p_c \sim c_{c.c.}^2$ (ср. рис. 50 для стационарного состояния в системе $Nb-O_2$).

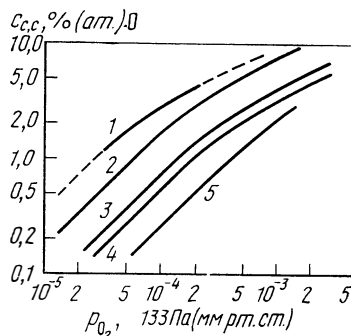


Рис. 50. Изотермы стационарного состояния при нагреве ниобия в кислороде [100] при температуре, $^\circ\text{C}$:

1 — 1870; 2 — 1930; 3 — 2050; 4 — 2080; 5 — 2200

Образование раствора

Соотношения (12.53) — (12.55) позволяют также описывать переходный период до установления стационарного состояния. При этом могут различаться два случая. В случае А, во-первых, для поглощения кислорода доставка и хемосорбция могут стать лимитирующими звеньями, во-вторых, для выделения кислорода — образование и испарение оксида могут быть лимитирующими. Тогда реакции перехода являются быстрыми и наступает равновесие между значениями адсорбированного и растворенного кислорода. В случае Б поглощение и выделение кислорода могут контролироваться переходом атомов кислорода через граничную поверхность, при этом скорости процессов доставки и хемосорбции, а также испарения настолько велики, что уже в переходном периоде приближенно устанавливается стационарная степень заполнения $\theta_{c.c.}$.

Математическая обработка, которая здесь не представлена, проводится аналогично тому, как и при обратимом поглощении газа [99]. В качестве стандартного состояния при постоянном давлении p_c служит состояние со стационарной концентрацией газа $c_{c.c.}$. Для случая А при $\theta \ll 1$ из выражения (12.55) и (12.59) получено интегрируемое дифференциальное уравнение [99]

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k'_{-2}}{K_{III}} (c_{c.c.} - c) + \frac{k''_{-2}}{K_{III}^2} (c_{c.c.}^2 - c^2), \quad (12.61)$$

где второй член правой стороны с $c_{c.c.} = c_c$ и $k''_{-2} = k_{-2}$ переходит в уравнение (12.24). В случае Б из уравнений (12.55) и (12.58) получается соотношение

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_{-3} (c_{c.c.} - c), \quad (12.62)$$

которое для $c_{c.c.} = c_c$ идентично уравнению (12.29).

При достаточно низких температурах возможен случай чистого раствора без одновременного испарения оксида, который характеризуется условием

$$v'_{-2} + v''_{-2} \ll v_2. \quad (12.63)$$

Из уравнения скорости (12.55) с учетом (12.53) получается простая связь [98]

$$v = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = k_2 \theta (1 - \theta)^2 = \frac{k_1 p}{1 + [1/(1 - \theta)^2] (k_{-1}/k_2)}. \quad (12.64)$$

Для $k_1 = \alpha / (2\pi m k_B T)^{1/2}$ и удобного выбора единиц это соотношение идентично уравнению (11.14), которое приведено для комбинированных значений физической сорбции и хемосорбции. Уравнение (11.14) предусматривает температурную зависимость для v , которая определяется с помощью энергии $(E_2 - E_{-1}) =$

$= (E'_c - \Delta \bar{H}_{ph}) = E_c$, т. е. с помощью энергии активации хемосорбции (ср. рис. 34 и 47). Для коэффициента реакции $r \equiv s$ справедливы уравнения (11.15) и (11.16). Возможны два граничных случая [98]. Если $k'_2 \gg k_{-1}$, то лимитирующим этапом является доставка (I) кислорода к металлической поверхности. В этом случае уравнение (12.64) упрощается и справедливо [$k'_2 = k_2(1 - \theta^2)$]

$$v = k_1 p, \quad \text{т. е. } r = \alpha. \quad (12.65)$$

Для $k'_2 \ll k_{-1}$ лимитирующей является хемосорбция (II); здесь с $(1 - \theta) \approx 1$ и $\alpha = 1$ получено [см. уравнения (11.15) и (11.16)]

$$v = k_2 K_1 p, \quad \text{т. е. } r \ll 1 \text{ и } r/(1 - r) \approx r. \quad (12.66)$$

Эти соотношения можно пояснить примером растворения кислорода в тонких образцах ванадия [103, 104]. На рис. 51 представлен коэффициент реакции r как отношение $r/(1 - r)$ в полулогарифмических координатах против обратной температуры. Известно, что кривая $(r, 1/T)$ при высоких температурах асимптотически приближается к прямой $r = 1$ (доставка является скоростью определяющей и $\alpha = 1$), в то время как при более низких температурах кривая $(r, 1/T)$ в полулогарифмических координатах асимптотически переходит в прямую $r/(1 - r)$, $1/T$ (хемосорбция — лимитирующая). При условии (12.63) и предложении квазистационарного состояния с $d\theta/dt \approx 0$ переход (III) кислорода из хемосорбированного в растворенное состояние в случае чистого растворения не может быть лимитирующим. Диффузия (IV) контролирует скорость реакции. Этот случай трудно описать математически, потому что граничные условия не так просты, как при обратимом поглощении и выделении газа. Однако если заменить исходную концентрацию $c_0 = 0$ ($t = 0$) и предположить, что концентрация вблизи поверхности равна концентрации насыщения c_{max} кислорода ($t > 0$), то скорость для достаточно длительной реакции будет равна

$$v = k' D (c_{max} - \bar{c}), \quad (12.67)$$

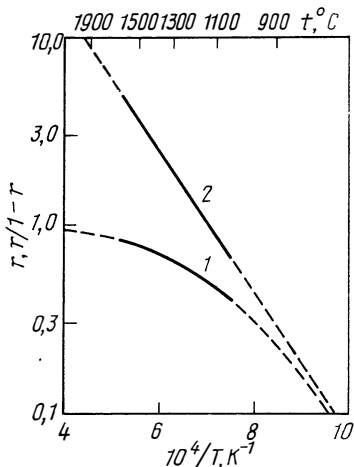


Рис. 51. Температурная зависимость коэффициента реакции r и соотношения $r/(1 - r)$ при поглощении кислорода ванадием [$p_{O_2} < 399 \cdot 10^{-3}$ Па

(мм рт. ст.)] [103]:

1 — r ; 2 — $r/(1 - r)$

где v уменьшается с ростом средней концентрации кислорода \bar{c} . Однако уменьшение v до нуля невозможно, потому что после насыщения металла кислородом на металлической поверхности образуется слой оксида.

Дегазация (испарения летучего оксида)

Чистая дегазация имеет место, если выполняется условие

$$v'_{-2} + v''_{-2} \gg v_2 \quad (12.68)$$

для очень малых давлений p . В табл. 7 собраны соответствующие закономерности для механизма реакции (12.50) при малых степенях заполнения и установившемся квазистационарном состоянии для различных лимитирующих этапов [98, 105]. При этом принято, что жидкий летучий оксид MeO испаряется только тогда, когда лимитирующим звеном является образование соединений (II', II''). При этом условии не могут выполняться случаи III и IV и уравнение скорости всегда имеет первый по-

Таблица 7

Кинетика дегазации в высоком вакууме по механизму реакции (12.50) при малой степени заполнения поверхности θ и квазистационарном состоянии для различных лимитирующих звеньев; начальная концентрация c_0 , конечная концентрация $c_f \approx 0$, \bar{c} — средняя концентрация; F — поверхность пробы, V — объем пробы, $k' = 8/\pi^2$ и $k'' = 0,198 h^2$ для пластины толщиной $2h$

Лимитирующее звено	Диффузия (IV)	Переход (III)	Образование срединения и испарение (II')
Предположение	t бесконечно долго $c=0$ на поверхности для $t > 0$	$k'_{-2} + k''_{-2} \theta \gg k_3$	$k'_{-2} + k''_{-2} \theta \ll k_3$ $k''_{-2} \theta \ll k'_{-2}$
Уравнение скорости	$dc/dt = -k\bar{c}$	$dc/dt = -kc$	$dc/dt = -kc$
Зависимость от времени	$\frac{\bar{c}}{c_0} = k' \exp(-kt)$	$\frac{c}{c_0} = \exp(-kt)$	$\frac{c}{c_0} = \exp(-kt)$
Зависимость от времени в прямой форме [f(c) = mt + a]	$\ln \frac{\bar{c}}{c_0} = -kt + \ln k'$	$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$	$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$
Наклон прямой	$m = -k$	$m = -k$	$m = -k$
Время полупревращения	$t_{1/2} = k''/D$	$t_{1/2} = \ln 2/k$	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Константа скорости	$k = \frac{\pi^2}{4h^2} D$	$k = \frac{F}{V} k_{-3}$	$k = \frac{F}{V} \frac{k'_{-2}}{K_{III}}$
Эффективная энергия активации	$E_{\text{exp}} = E_m$	$E_{\text{exp}} = E_t$	$E_{\text{exp}} = E_f (MeO) - \Delta \bar{H}_p (O)$

рядок. Однако константы скорости k и эффективные энергии активации $E_{\text{экс}}$ получаются разными. При дегазации путем испарения молекул оксидов давление в печи остается практически равным конечному давлению p_f . Одновременное с дегазацией растворение кислорода происходит так долго, что стационарная концентрация кислорода $c_{c.c}$ в металле, соответствующая p_f , падает на порядок. Поэтому после длительной дегазации уравнения скорости в табл. 7 становятся непригодными.

Энергетические соотношения при дегазации над испаряющимся оксидом MeO представлены в энергетической схеме на рис. 52 [106]. При этом атомы металла на поверхности и в объеме энергетически одинаковы. Если образование соедине-

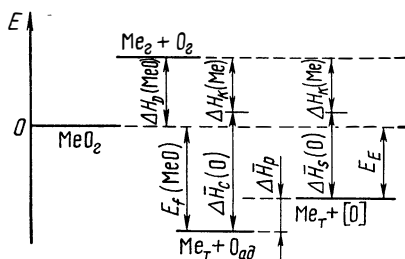


Рис. 52. Схема энергетических уровней дегазации кислородсодержащего металла с образованием и испарением летучего оксида MeO [106]:

Величины	Значения	Реакции
$E_f(MeO)$	Энергия активации образования и испарения MeO	$Me_T + O_{ад} \rightarrow MeO_p$
E_E	Эффективная энергия активации дегазации	$Me_T + [O]_{\alpha} \rightarrow MeO_p$
$\Delta H_D(MeO)$	Энтальпия диссоциации	$MeO_p \rightarrow Me_T + O_p$
$\Delta \bar{H}_c(O)$	Энтальпия хемосорбции	$O_p \rightarrow O_{ад}$
$\Delta \bar{H}_s(O)$	Энтальпия растворения	$O_p \rightarrow [O]_{\alpha}$
$\Delta \bar{H}_p(O)$	Энтальпия перехода хемосорбция/растворение	$O_{ад} \rightarrow [O]_{\alpha}$
$\Delta H_k(Me)$	Энтальпия конденсации (теплота сублимации)	$Me_p \rightarrow Me_T$

ния и испарение (II') являются лимитирующими, то в соответствии с рис. 52 и табл. 7 для энергии активации дегазации с $\Delta \bar{H}_p \equiv \Delta \bar{H}_p(O) = \Delta \bar{H}_s(O) - \Delta \bar{H}_c(O)$ получено

$$E_E = E_f(MeO) - \Delta \bar{H}_p(O) = \sim \Delta \bar{H}_s(O) - \Delta H_K(Me) - \Delta H_D(MeO). \quad (12.69)$$

Дегазация испаряющимся оксидом осуществляется, например, в системах ванадий — кислород (VO , [107]), ниобий — кислород ($Nb + NbO_2$ [105, 106]) и тантал — кислород ($TaO +$

+TaO₂ [105, 109]). На рис. 53 показано, что в координатах $\lg c/c_0$ — время изотермы дегазации ванадия имеют вид прямых. Из этого факта и данных табл. 7 нельзя, конечно, сделать вывод, что образование VO_г является лимитирующим звеном. Такой вывод можно было бы связать лишь с очень высоким опытным значением энергии активации, равным 136 ккал/моль, что значительно превышает энергию активации диффузии и примерно равно величине энергии испарения оксида VO.

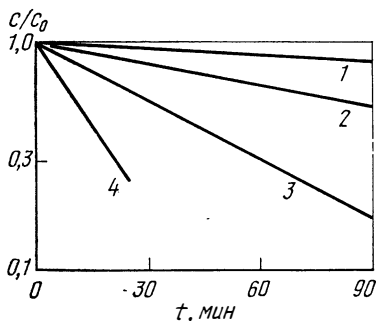


Рис. 53. Изотермы дегазации кислородсодержащего ванадия (образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм) при начальной концентрации c_0 примерно 0,7% (ат.) O (лимитирующими звеньями процесса являются образование и испарение летучего оксида VO (см. табл. 7) [107] при температуре, °C:

1 — 1450; 2 — 1500; 3 — 1550; 4 — 1600

Интересным является вопрос, почему в системах азота с ниобием и танталом дегазация идет с выделением молекулярного азота, а в системе кислорода с теми же металлами дегазация происходит путем испарения оксидов. К тому же можно сравнить энергии активации по уравнению (12.69) с соответствующим выражением по уравнению (12.35) (рекомбинация является контролирующей стадией). Дегазация кислорода из тонких образцов происходит путем удаления молекулярного кислорода или испарения оксидов, что зависит (если пренебречь энтропийным членом) от соотношения [см. уравнения (12.69) и (12.35)]

$$Z = \frac{-\Delta \bar{H}_s(O) - \Delta H_K(Me) - \Delta H_D(MeO)}{E_c(O_2) - \Delta \bar{H}_s(O_2)}. \quad (12.70)$$

В системе ниобий — кислород [106, 110]

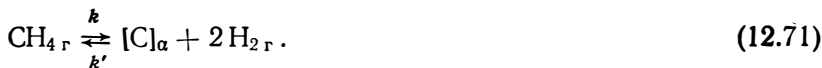
$$Z = \frac{152,5 + 173 - 180}{14 + 185} = \frac{145,5}{199}$$

(цифровые данные в килокалориях на моль или килокалориях на грамм-атом) и вследствие этого дегазация в виде оксида NbO энергетически более благоприятна, чем дегазация в виде молекулярного кислорода. Так как выделение атомарного кислорода имеет энергию активации $E_E = -\Delta \bar{H}_s(O) = 152,5$ ккал/г-атом, то испарение оксида является более предпочтительным [142, 143].

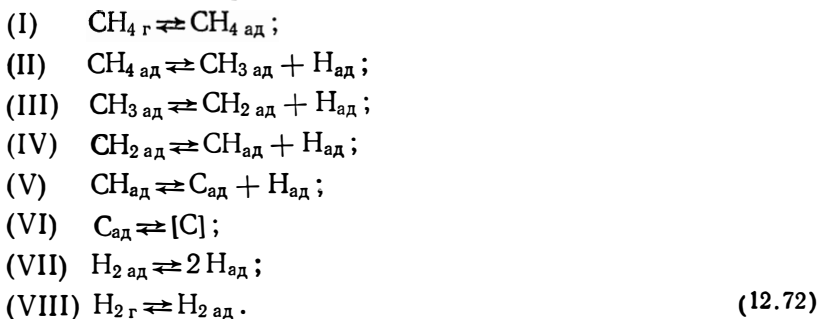
4. ПОГЛОЩЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Науглероживание

При взаимодействии металлов с углеводородами при высоких температурах и низких давлениях молекулы углеводородов распадаются на горячей металлической поверхности с адсорбцией углерода и выделением молекулярного водорода. Особенно хорошо исследовано науглероживание в метане по уравнению



Принято, что распад метана происходит ступенчато с последовательным отщеплением атомов водорода и образованием радикалов CH_3 , CH_2 и CH на металлической поверхности. Соответственно при обратных реакциях вероятно ступенчатое присоединение водорода к атому углерода. Итак, для науглероживания и обезуглероживания предложен следующий механизм реакций (см. также [92]):



Для тонких образцов диффузионные процессы не имеют значения.

При низких давлениях метана p_{CH_4} и больших скоростях потока метана парциальное давление водорода в газовой фазе остается незначительным и науглероживание происходит практически в чистом метане. С учетом этих соотношений в квазистационарном состоянии измерена скорость отщепления первого атома водорода от молекулы метана (этап II). Если хотя бы раз образуется радикал CH_3 , то он должен из-за малой скорости обратной реакции «разваливаться» снова до появления на этапе VI растворенного углерода. При этом в квазистационарном состоянии все скорости распада одинаково велики и равны эффективной скорости реакции. Если при высоких температурах предположить, что заполнение имеет малую степень и достигается равновесие относительно адсорбционного этапа I, то для скорости растворения углерода получим уравнение [111].

$$v = dcdt = k_2 K_1 p_{\text{CH}_4}. \quad (12.73)$$

Напротив, при более высоких парциальных давлениях водорода в газовой фазе метан — водород имеет место науглероживание. В этом случае оно зависит от равновесия общей реакции (12.71) и обратной реакции взаимодействия водорода и углерода с образованием метана.

При науглероживании в метане металлов IVa и Va групп периодической системы равновесие смещается сильно в правую сторону уравнения (12.71) [113, 114]. Поэтому можно пренебречь обратной реакцией вплоть до высоких давлений водорода и для тонких образцов следует считать справедливым уравнение скорости (12.73). Это соотношение подтверждено экспериментально, например при науглероживании ниобия и тантала [113, 115], а также α -Ni [114]. Совсем по-другому выглядит процесс при науглероживании α - и γ -железа в смесях метан — водород. Здесь равновесие (12.71) также сдвинуто в правую сторону, но все же обратной реакцией (12.72) пренебрегать нельзя, поэтому уравнение реакции выглядит более сложно. Экспериментально найдено, что при науглероживании α [112] и γ -железа [111], а также при обезуглероживании лимитирующим является этап III в уравнении (12.72), т. е. распад или возникновение радикала CH_3 . В этом случае с учетом предположений о малой степени заполнения поверхности адсорбированными частицами можно получить уравнение скорости

$$v = k_3 \theta_{\text{CH}_3} - k_{-3} \theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}}, \quad (12.74)$$

где θ_{CH_3} , θ_{CH_2} и θ_{H} — степени заполнения по отношению к CH_3 , CH_2 и H. Так как до этапа III и за ним устанавливается равновесие, то из уравнения (12.74) следует

$$v = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_3 K_I K_{II}}{\sqrt{K_{VII} K_{VIII}}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} - \frac{k_{-3} (K_{VII} K_{VIII})^{3/2}}{K_{IV} K_V K_{VI}} p_{\text{H}_2}^{3/2} c \quad (12.75)$$

и отсюда с константами равновесия общей реакции (12.71)

$$K - \frac{k}{k'} = \frac{K_I K_{II} K_{III} K_{IV} K_V K_{VI}}{K_{VII}^2 K_{VIII}^2} = c_e \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}. \quad (12.76)$$

дифференциальное уравнение

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_3 K_I K_{II}}{\sqrt{K_{VII} K_{VIII}}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \left[1 - \frac{c}{K (p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2)} \right] \quad (12.77)$$

или

$$\frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = \frac{k_{-3} (K_{VII} K_{VIII})^{3/2}}{K_{IV} K_V K_{VI}} p_{\text{H}_2}^{3/2} (c_e - c), \quad (12.78)$$

где c — концентрация углерода в металле; $c_e = K(p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2)$ — концентрация углерода при равновесии, регулируемая постоянным отношением $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2$. Уравнение (12.78) имеет ту же форму, что и (12.29), при обратимом поглощении и выделении двухатомного газа. В соответствии с этим интегрированием получают уравнение зависимости концентрации от времени, которое аналогично уравнению (12.30):

$$\ln \frac{c_e - c}{c_e - c_0} = - \frac{F}{V} \frac{k_{-3} (K_{\text{VII}} K_{\text{VIII}})^{3/2}}{K_{\text{IV}} K_{\text{V}} K_{\text{VI}}} p_{\text{H}}^3 t, \quad (12.79)$$

где c_0 — начальная концентрация. Уравнения (12.78) и (12.79) справедливы при $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2 = \text{const}$, как для науглероживания ($c < c_e$), так и для обезуглероживания ($c > c_e$)*.

Необратимой реакцией при не очень высоких температурах является науглероживание в ацетилене



В качестве обратной реакции принимают, как и в уравнении (12.71), образование метана, которое при взаимодействии с металлами IVa и Va групп не играет никакой роли. Науглероживание тонких образцов ниобия [113, 115], тантала [113, 115] и α -гафния [114] в ацетилене контролируется преимущественно доставкой ацетилена к поверхности, так что коэффициент реакции r почти равен единице. Этот коэффициент на много порядков больше, чем значение r для соответствующих реакций науглероживания в метане [113—115]. На рис. 54 представле-

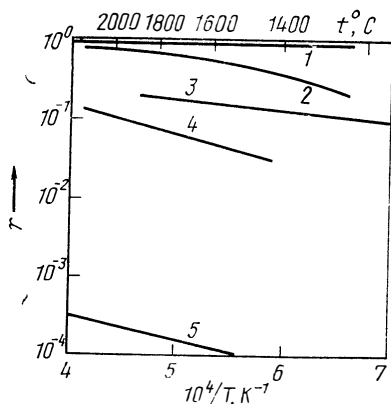


Рис. 54. Температурная зависимость коэффициента реакции r для взаимодействия ниобия с некоторыми газами [толщина образца $d \leq 1$ мм, незначительное время реакции, $p < 133 \cdot 10^{-2}$ Па (мм рт. ст.) [113]:
1 — C_2H_2 ; 2 — O_2 ; 3 — $\text{H}_2\text{O г}$; 4 — N_2 ; 5 — CH_4 .

ны различные значения коэффициента реакции в зависимости от температуры для взаимодействия ниобия с метаном, ацетиленом и другими газами.

* Другие реакции науглероживания и обезуглероживания α - и γ -железа в смесях $\text{CO}-\text{CO}_2$ или $\text{O}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ представлены в литературе [92, 141].

Ряд металлов, например α - и γ -железо, может эффективно обезуглероживаться при нагреве в струе водорода по уравнению (12.71) [111, 112]. Если следовать механизму реакции (12.72), то лимитирующим звеном является образование CH_3 из CH_2 (этап III), тогда для скорости дегазации по уравнению (12.75), пренебрегая членом с p_{CH_4} , следует соотношение

$$v = \frac{V}{F} \frac{dc}{dt} = - \frac{k_{-3} (K_{\text{VII}} K_{\text{VIII}})^{3/2}}{K_{\text{IV}} K_{\text{V}} K_{\text{VI}}} p_{\text{H}_2}^{3/2} c. \quad (12.81)$$

После интегрирования получается формула (12.79) с $c_e = 0$.

Обезуглероживание ниобия и тантала в струе водорода не происходит, потому что равновесие реакции (12.71) сдвинуто далеко вправо. Однако в этом случае обезуглероживание при нагреве в струе кислорода может происходить при низких давлениях с образованием и выделением оксида углерода [113, 116]:



Эта реакция обратима; взаимодействие CO с ниобием или танталом приводит, скорее, к обратимому растворению углерода и кислорода:



Растворение кислорода в металле может также происходить по реакции



Здесь мы имеем дело со сложным механизмом реакции, который схематически представлен на рис. 55. Важным является то, что этап II необратим и кислород, хемосорбирующийся на металлической поверхности, может либо растворяться в металле по стадии III, либо реагировать по стадии V с углеродом, образуя оксид углерода. Это означает, что этапы III и V конкурируют друг с другом.

Возможны два граничных случая.

1. Весь кислород, хемосорбирующийся на металлической поверхности, взаимодействуют с углеродом, образуя оксид углерода, т. е. практически в металле кислород не растворяется. В этом случае на металлической поверхности углерод находится в избытке и обезуглероживание контролируется достатком и хемосорбцией кислорода.

2. В избытке на поверхности ме-

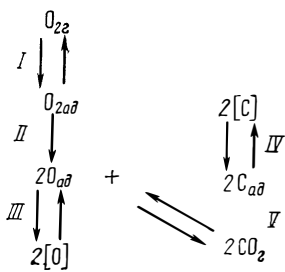


Рис. 55. Механизм реакции обезуглероживания металлов в потоке кислорода [113, 116]

талла находится кислород, частично растворенный в металле. Для образования оксида углерода важна дополнительная доставка углерода из объема металла, т. е. скорость обезуглероживания будет определяться диффузией углерода в металле. Математическая обработка этих процессов значительно сложнее, чем обезуглероживания в потоке водорода. Однако некоторые соотношения могут быть получены, если предположить малую степень заполнения и квазистационарное состояние. Так, если пренебречь обратной реакцией, то для изменения концентраций кислорода и углерода в металле справедливы уравнения:

$$(V/F) (dc_O/dt) = k_2 \vartheta - k' p_{CO} \quad (12.85)$$

$$\text{и } (V/F) (dc_C/dt) = -k' p_{CO} \quad (12.86)$$

$$\text{с } \vartheta = k_1 p_{O_2} / (k_{-1} + k_2). \quad (12.87)$$

Случай 1, где доставка и хемосорбция кислорода контролируют обезуглероживание, характеризуется соотношением

$$dc_O/dt \approx 0, \text{ т. е. } k' p_{CO} = k_2 \vartheta, \quad (12.88)$$

$$\text{так что } (V/F) (dc_C/dt) = -k_1 p_{O_2} / [1 + (k_{-1}/k_2)]. \quad (12.89)$$

Полученное соотношение аналогично уравнению для чистой абсорбции кислорода, которая контролируется доставкой и хемосорбцией [сравни уравнение (12.64) для $(1-\vartheta) \approx 1$].

В случае 2, где лимитирующим звеном является диффузия углерода, можно использовать законы диффузии. Если имеется проволока с радиусом r_0 , то для средней концентрации углерода \bar{c}_C в металле при достаточной длительности реакции [см. уравнение (11.55)] получается

$$\frac{\bar{c}_C}{c_{0C}} = \frac{4}{2,405^2} \exp\left(-\frac{2,405^2 D}{r_0^2} t\right) \quad (12.90)$$

в случае, если c_{0C} — начальная концентрация и на поверхности пробы концентрация углерода равна $c_s \approx 0$. Для парциального давления оксида углерода в печи справедливо уравнение, вытекающее из выражения (12.90) при удобном выборе нулевой точки [116]:

$$p_{CO} = p_{0CO} \exp(-2,405^2 Dt/lr_0^2). \quad (12.91)$$

Эти соотношения позволяют определять коэффициент диффузии углерода. При нагреве углеродсодержащего ниобия в струе кислорода обезуглероживание при высоких концентрациях углерода подчиняется уравнению (12.89), а при его низких концентрациях — уравнению (12.90) или (12.91) [113, 116].

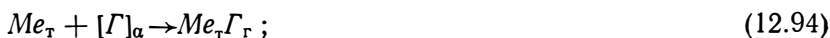
5. ДЕГАЗАЦИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩАЯСЯ ПОТЕРЯМИ МЕТАЛЛА

В главе 12 подразделах 2—4 представлены закономерности дегазации для различных механизмов реакций и различных ли-

митирующих стадий в предположении, что потери металла пренебрежимо малы. Ниже обсуждаются только те соотношения, когда, кроме выделения газа, происходят одновременно значительные потери металла путем испарения как металла, так и летучих соединений [117, 118]. При этом сделаны следующие предположения:

а) существует идеально разбавленный раствор двухатомного газа в металле;

б) выделение газа происходит атомарно, молекулярно или в виде испаряющегося соединения:



в) во время дегазации при нагреве практически нет локальных различий в концентрациях в растворе металл — газ, т. е. скорость выделения определяется процессами на границе фаз;

г) все атомы или молекулы, испаряющиеся с поверхности раствора, не возвращаются снова в раствор; пренебрегают поглощением газа из атмосферы печи.

Если при дегазации устанавливается квазистационарное состояние и при малых концентрациях газа степень заполнения частицами, адсорбированными на металлической поверхности, мала, то для выделения газа получено выражение

$$v_r = -dn_r/dt = F k_r x^n. \quad (12.95)$$

где x — молярная доля растворенного газа:

$$x = n_r / (n_{Me} + n_r), \quad (12.96)$$

где n_r — число молей газа; n_{Me} — число молей металла в растворе металл — газ; F — поверхность пробы, см²; k_r — константа скорости выделения газа, моль·см⁻²·с⁻¹; n — порядок реакции.

Первый порядок реакции может возникнуть, если во всех трех механизмах (12.92), (12.93) и (12.94) выделение газа контролируется переходом атомов газа через граничную поверхность. Также $n=1$ при атомарном выделении газа по уравнению (12.92), когда лимитирующим звеном является десорбция атома газа с металлической поверхности или при выделении газа в виде испаряющегося соединения по уравнению (12.94) лимитирующим этапом является образование или испарение соединения. Порядок реакции $n=2$, если газ выделяется молекулярно по уравнению (12.93) и скорость дегазации определяется рекомбинацией газовых атомов и последующей десорбцией.

Скорость испарения металла может быть описана для малых концентраций газа x и малых степеней заполнения металлической поверхности адсорбированными атомами газа, молекула-

ми газа или молекулами соединений с помощью простого соотношения

$$v_{Me} = -dn_{Me}/dt = Fk_{Me}, \quad (12.97)$$

причем k_{Me} — константа скорости, моль·см⁻²·с⁻¹. В случае, когда, кроме испарения металла, возникают еще и потери металла испарением соединения $Me\Gamma$, то для малых концентраций газа x справедливо

$$v_{Me} = -dn_{Me}/dt = Fk_{Me} + Fk_{\Gamma}x. \quad (12.98)$$

Слагаемые n_{Γ} и n_{Me} в уравнении (12.96) характеризуют одновременное удаление газа и металла, а функция x зависит от времени t . Путем дифференцирования уравнения (12.96) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{n_{Me}}{(n_{Me} + n_{\Gamma})^2} \frac{dn_{\Gamma}}{dt} - \frac{n_{\Gamma}}{(n_{Me} + n_{\Gamma})^2} \frac{dn_{Me}}{dt} \quad (12.99)$$

$$\text{или } \frac{dx}{dt} = \frac{n_{Me}}{(n_{Me} + n_{\Gamma})^2} \left[\frac{n_{\Gamma}}{n_{Me}} v_{Me} - v_{\Gamma} \right]. \quad (12.100)$$

Уменьшение, возрастание и неизменность концентрации газа

С помощью уравнения (12.100) можно получить условия того, что при одновременном удалении газа и металла концентрации x в растворе металл — газ либо уменьшаются, либо остаются постоянными, либо возрастают, т. е. $dx/dt \leq 0$ [117, 118].

Эти условия могут быть представлены по-разному:

$$\frac{v_{\Gamma}}{n_{\Gamma}} \geq \frac{v_{Me}}{n_{Me}}, \quad \frac{v_{\Gamma}}{x} \geq \frac{v_{Me}}{1-x} \quad (12.101)$$

$$\text{или } R' = \frac{x'}{1-x'} = \frac{v_{\Gamma}}{v_{Me}} \geq \frac{n_{\Gamma}}{n_{Me}} = \frac{x}{1-x} = R, \quad (12.102)$$

$$\text{или } x' = \frac{v_{\Gamma}}{v_{Me} + v_{\Gamma}} \geq \frac{n_{\Gamma}}{n_{Me} + n_{\Gamma}} = x, \quad (12.103)$$

где x и x' — молярные доли газа в растворе или в отходящей смеси паров; R и R' — молярные или атомные соотношения газа и металла в растворе или в паре. Знак $>$ означает уменьшение, $=$ постоянство и $<$ возрастание x . По уравнению (12.103) уменьшение концентрации газа x в растворе металл — газ возможно лишь тогда, когда концентрация x' газа в паре больше, чем x , т. е. если справедливо $x' > x$. В соответствии с этим по уравнению (12.102) получается выражение для уменьшения концентрации

$$\frac{R'}{R} = \frac{(N_{\Gamma}/N_{Me})_{\text{пар}}}{(N_{\Gamma}/N_{Me})_{\text{раст}}} > 1, \quad (12.104)$$

где N_{Γ} — число атомов газа; N_{Me} — число атомов металла. Это соотношение всегда используют в рассуждениях о дегазации кислорода из металлов путем испарения летучих оксидов [120]. Однако при этом вопрос обсуждался чисто термодинамически без учета кинетического аспекта, а соотношение (N_{Γ}/N_{Me}) пар заменяли соответствующими парциальными давлениями. Как показывает уравнение (12.104), требование, чтобы давление пара оксида было больше, чем давление пара металла, что приводит к снижению x [119], вряд ли приемлемо [38]. Чтобы решить, по какому механизму протекает процесс, необходимо в условия (12.101) — (12.103) вставить уравнения скоростей для удаления газа (12.95) и для удаления металла (12.97) или (12.98). Тогда, принимая во внимание выражение (12.96), для $x \ll 1$, получается соотношение

$$K_{\Gamma} x^n \gtrless k_{Me} x, \text{ т. е.}$$

$$x^{n-1} \gtrless \frac{k_{Me}}{k_{\Gamma}} \quad (12.105)$$

для уменьшения ($>$), постоянства ($=$) или возрастания ($<$) x . Если порядок реакции $n=1$, то следует

$$\frac{k_{Me}}{k_{\Gamma}} \gtrless 1 \text{ для уменьшения, постоянства, возрастания } x, \quad (12.106)$$

причем значения x в области $0 < x \leq 0,01$ могут быть ограничены. Для $n=2$ по уравнению (12.105) справедливо

$$x \gtrless \frac{k_{Me}}{k_{\Gamma}} = x_g \text{ для уменьшения, постоянства, возрастания } x \quad (12.107)$$

с учетом подобных ограничений для значений x . В области $< 0,01$ отношение k_{Me}/k_{Γ} имеет значение граничной концентрации x_g , к которой стремится концентрация газа x во время дегазации при нагреве [118].

Временные зависимости

Для получения производной временной зависимости $x=x(t)$ концентрации газа в растворе металл—газ при одновременном удалении газа и металла можно прямо использовать уравнение (12.100). Принимая во внимание выражения (12.95) и (12.97) или (12.98) для $x \ll 1$, получают интегрально-дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(k_{Me} x - k_{\Gamma} x^n)}{n_{Me}(t)} = \frac{F(k_{Me} x - k_{\Gamma} x^n)}{n_{0 Me} - \int_0^t F k_{Me} dt}, \quad (12.108)$$

где $n_{Me}(t)$ — текущее количество металла, моль; n_{0Me} — количество металла в начале дегазации; $\int_0^t F k_{Me}$ — потери металла

за время t , моль. При данном приближении возможными потерями металла в результате испарения соединения можно пренебречь [118]. Если оставить поверхность пробы F во время дегазации постоянной (например, лист), то уравнение (12.108) можно упростить

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(k_{Me}x - k_{\Gamma}x^n)}{n_{0Me} - Fk_{Me}t} \quad (12.109)$$

Решение дифференциального уравнения [118] представлено в табл. 8 для $n=1$ и $n=2$, при этом соотношение констант скоростей удаления металла и газа равно α , а коэффициент η определяет относительные потери металла

$$\alpha = k_{Me}/k_{\Gamma}; \quad \eta = Fk_{Me}t/n_{0Me} \quad (12.110)$$

Можно заметить, что всегда должно быть $\eta \leq 1$. Из временной зависимости (12.117) для $n=1$ в табл. 8 принято, что в

Таблица 8

Кинетика дегазации в высоком вакууме при одновременном удалении газа и металла для случая, когда выделение газа подчиняется закону скорости первого или второго порядка; концентрация газа $x \ll 1$, поверхность пробы $F = \text{const}$, x и x_0 — мольные доли газа в растворе за время t или $t=0$; k_{Me} и k_{Γ} — константы скорости для удаления металла или выделения газа; значения α и η см. по уравнению (12.110)

Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Зависимость от времени	Потери металла
$n = 1$	$\frac{dx}{dt} = \frac{F(k_{Me} - k_{\Gamma})x}{n_{0Me} - Fk_{Me}t} \quad (12.116)$	$\frac{x}{x_0} + (1 - \eta)^{1/\alpha - 1} \quad (12.117)$	$\eta = 1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\alpha/(1-\alpha)} \quad (12.118)$
$n = 2$	$\frac{dx}{dt} = \frac{F(k_{Me} - k_{\Gamma}x)x}{n_{0Me} - Fk_{Me}t} \quad (12.119)$	$\frac{x}{x_0} = \frac{\alpha/x_0}{(\alpha/x_0 - 1) \times (1 - \eta) + 1} \quad (12.120)$	$\eta = 1 - \frac{\alpha/x_0 - 1}{(\alpha/x_0) - 1} \quad (12.121)$

соответствии с уравнением (12.106) для $\alpha=1$ концентрация газа x остается постоянной и равной x_0 , в то время как для $\alpha < 1$ x снижается до нуля и для $\alpha > 1$ x возрастает. Для $\alpha < 1$ конечная концентрация $x=0$ достигается лишь на границе для исчезающего количества металла ($\eta \rightarrow 1$).

Из временной зависимости (12.120) для $n=2$ в табл. 8, как и из уравнения (12.107), следует, что для $x_0 > \alpha$ концентрация газа x снижается до $x_g = \alpha$, в то время как для $x_0 < \alpha$ x возрастает до $x_g = \alpha$ и для $x_0 = \alpha$ остается постоянной. При этом пограничная концентрация x_g по уравнению (12.120) достигается лишь при исчезающе малых количествах металла. Из-за ограничения x или $x_0 \leq 0,01$ для $\alpha > 0,01$ всегда $x_0 < \alpha$ и поэтому x возрастает.

Из уравнения (12.117) с учетом условий

$$\alpha = \frac{k_{Me}}{k_{\Gamma}} \ll 1 \quad \text{и} \quad \eta = \frac{F k_{Me} t}{n_0 Me} \ll 1, \quad (12.111)$$

т. е. при пренебрежимых потерях металла следует предельное отношение

$$\frac{x}{x_0} = \exp\left(-\frac{F}{n_0 Me} k_{\Gamma} t\right), \quad (12.112)$$

которое с $x/x_0 = c/c_0$ и $F k_{\Gamma} / n_0 Me \equiv k$ переходит в соответствующую закономерность, приведенную в табл. 6 и 7. В соответствии с этим из уравнения (12.120) вместе с

$$\alpha = \frac{k_{Me}}{k_{\Gamma}} \ll x_0, \quad \eta = \frac{F k_{Me} t}{n_0 Me} \ll 1 \quad (12.113)$$

получается предельное отношение

$$\frac{x_0}{x} = \frac{F}{n_0 Me} k_{\Gamma} x_0 t + 1, \quad (12.114)$$

которое с $x_0/x = c_0/c$, а также $F k_{\Gamma} x_0 / n_0 Me \equiv k c_0$ идентично временной зависимости, лимитирующей рекомбинацией в табл. 6.

Потери металла

В табл. 8 представлена связь между относительными потерями металла η и относительными концентрациями газа x/x_0 [118]. Эта зависимость справедлива при $\eta = (n_{0Me} - n_{Me}) / n_{0Me} = \Delta n_{Me} / n_{0Me}$ для любых временных функций от n_{Me} , т. е. также

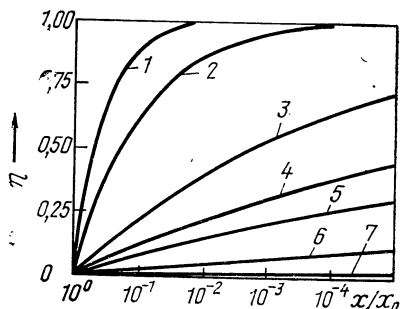


Рис. 56. Относительная потеря металла η в зависимости от относительной концентрации газа x/x_0 для различных значений соотношения k_{Me}/k_{Γ} при дегазации разбавленного раствора металл-газ; удаление газа описывается уравнением скорости первого порядка [118] при k_{Me}/k_{Γ} разном:

1 — $5 \cdot 10^{-1}$; 2 — $3 \cdot 10^{-1}$; 3 — $1 \cdot 10^{-1}$; 4 — $5 \cdot 10^{-2}$; 5 — $3 \cdot 10^{-2}$; 6 — $1 \cdot 10^{-2}$; 7 — $\leq 10^{-3}$

для случая, где поверхность пробы изменяется со временем. В уравнении (12.118) можно предположить $\alpha \neq 1$, в (12.121) $\alpha/x_0 \neq 1$. Для случая $n=1$ на рис. 56 по уравнению (12.118) представлена зависимость η от x/x_0 для различных значений $\alpha = k_{Me}/k_r$. Для $\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$ получено, что при $x/x_0 = 10^{-2}$, т. е. при снижении концентрации газа x в 100 раз от исходного значения x_0 , потери металла составляют около 20%. Такое соотношение существует, например, при удалении кислорода из тонких образцов ванадия при 1600°C [107]. На рис. 57 для $n=2$ по соответствующему уравнению (12.121) представлена η в функции от x для точно выбранного соотношения $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ и различных исходных концентраций x_0 . В соответствии с этим концентрации газа x в растворе металл — газ меняются таким образом, что граничное значение $x = x_g = \alpha$ достигается лишь при $\eta = 1$, т. е. при исчезающем количестве металла. Такого рода поведение наблюдают при дегазации азотсодержащего расплава ванадия [117, 121]. Рис. 58 показывает, наконец, по уравнению (12.121) связь между η и x/x_0 для различных значений $\alpha/x_0 < 1$.

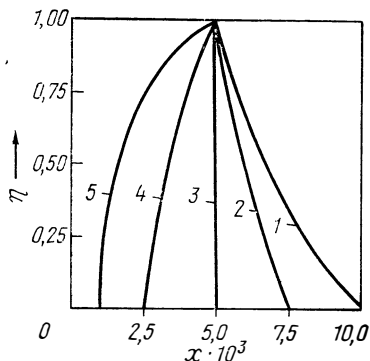


Рис. 57. Относительная потеря металла η в зависимости от концентрации газа x для $k_{Me}/k_r = 5 \cdot 10^{-3}$ и различной начальной концентрации x_0 при дегазации разбавленного раствора металл — газ; удаление газа описывается уравнением скорости второго порядка [118] при x_0 , равном: 1 — $1 \cdot 10^{-2}$; 2 — $7,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$

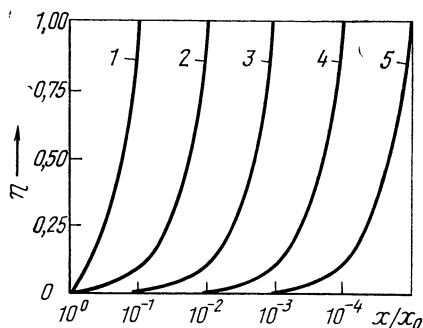


Рис. 58. Относительная потеря металла η в зависимости от относительной концентрации газа x/x_0 для различных значений $k_{Me}/(k_r x_0)$ при дегазации разбавленного раствора металл — газ; удаление газа описывается уравнением скорости второго порядка [118] при $\frac{k_{Me}}{k_r} \cdot \frac{1}{x_0}$, равном: 1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-5}

При этом кривые для $\alpha \ll x_0$ описываются с помощью соотношения

$$\eta = (\alpha/x_0)/(x/x_0), \quad (12.115)$$

которое следует как приближение из уравнения (12.121).

6. РЕАКЦИИ ПРИ УЧАСТИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

До сих пор мы рассматривали участие твердых металлов. Вышеописанные механизмы реакций для металлических расплавов могут быть использованы, если заменить диффузию в металле на процессы переноса в расплаве. Это означает, что для расплавов остаются пригодными уравнения скорости, производные для различных лимитирующих граничных реакций и временные зависимости. Однако вместо формул для диффузии в металле помещают соответствующие соотношения для массопереноса в расплаве. Решающее значение в производстве стали имеют прежде всего процессы переноса в расплавах ([140]). В качестве примера может быть приведена дегазация жидкого металла. Этот процесс состоит из следующих стадий:

I. Перенос в граничном диффузионном слое расплава.

II. Фазовый переход (переход через граничную поверхность, химическое превращение на поверхности расплава, десорбция).

III. Перенос в граничном слое газовой фазы.

Можно предположить, что все граничные реакции имеют первый порядок. Эти упрощения сведены к совместной стадии «фазовые переходы». Для скоростей реакций справедливо:

$$I \quad v_m = \beta_m (c_m - c_{ms});$$

$$II \quad v_t = k_m c_{ms} - k_g c_{gs};$$

$$III \quad v_g = \beta_g (c_{gs} - c_g), \quad (12.122)$$

c_m и c_g — концентрации газа в объеме расплава и газовой фазы, c_{ms} и c_{gs} — соответствующие концентрации непосредственно под поверхностью расплава или над ней; β_m и β_g — коэффициенты массопереноса для диффузии в расплаве и в газовой фазе; k_m и k_g — константы скорости для фазового перехода, причем $k_m/k_g = K$.

Если установить квазистационарное состояние и если степень заполнения адсорбированными частицами поверхности расплава очень мала, то для эффективной скорости дегазации получается уравнение, аналогичное (1.71)

$$v = - \frac{V}{F} \frac{d c_m}{d t} = \frac{c_m [1 - c_g/(c_m K)]}{1/\beta_m + 1/k_m + 1/\beta_g K}, \quad (12.123)$$

где V — объем; F — поверхность расплава. Если ввести суммарный коэффициент массопереноса β , соответствующий

$$1/\beta = 1/\beta_m + 1/k_m + 1/\beta_g K, \quad (12.124)$$

уравнение (12.123) переходит в соотношение

$$v = - (V/F) (d c_m/d t) = \beta c_m [1 - c_g/(c_m K)],$$

которое для очень малых концентраций c_g в газовой фазе (дегазация в высокий вакуум) упрощается

$$v = - (V/F) (d c_m/d t) = \beta c_m. \quad (12.125)$$

По уравнениям (12.123) и (12.124) общее сопротивление $1/\beta$ для массопереноса состоит из суммы отдельных сопротивлений в расплаве, при фазовом переходе и в газовой фазе. Наибольшее сопротивление определяет скорость общей реакции. Если это $1/\beta_m$, т. е. перенос в расплаве является лимитирующим, то с $c_g \approx 0$ справедливо

$$v = - (V/F) (dc_m/dt) = \beta_m c_m. \quad (12.126)$$

Условия, которые на практике влияют на различные стадии, обсуждаются в работе [38].

Глава 13

ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ОКИСЛЕНИЕ)

1. ВНЕШНЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Взаимодействие металлов с газами при определенных условиях уже через короткое время приводит к образованию соединения на поверхности металла. С двухатомными газами G_2 (например, O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 , B_2) металл по уравнению



образует пленку продуктов реакции MeG . Если речь идет о тонких пленках, то говорят о начальных процессах, в то время как рост толстых слоев соответствует процессу образования окислы.

Это разделение имеет свои причины при рассмотрении процессов окисления и основано на существовании различных механизмов реакции.

При появлении компактных сцепляющихся слоев оба участника реакции отделены один от другого. Дальнейшее протекание реакции возможно лишь тогда, когда хотя бы одно из двух исходных веществ диффундирует через пленку к другому. Это приводит к тому, что во многих случаях протекание реакции определяется не собственно химической реакцией, а процессами переноса.

На рис. 59 наглядно показаны такие процессы в окисленных пленках при катионных дефектах в решетке оксида. Ионы металла диффундируют к фазовой границе пленка — газовая фаза и там взаимодействуют с кислородом до образования MeO . При анионных дефектах в решетке оксида ионы кислорода диффундируют к фазовой границе металл — пленка и там образу-

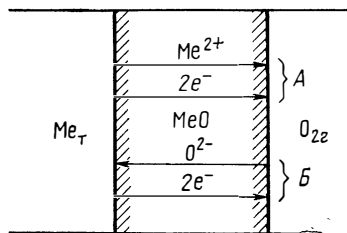


Рис. 59. Схематическое изображение процессов переноса при росте пленки MeO :

A — катионная неупорядоченность;
Б — анионная неупорядоченность

ют MeO . Если основываться на процессах образования зародышей, то необходимо при этом учитывать основные реакции взаимодействия на границах фаз и процессы переноса.

К реакциям на границах фаз относятся следующие.

1. Диссоциация газовых молекул при одновременной химической сорбции появляющихся ионов газа.

2. Переход хемосорбированных ионов в решетку пленки.

3. Переход ионов металла и электронов в пленку.

4. Взаимодействие прибывающих на границу фаз металл — пленка ионов неметалла с атомами металла и ионов металла, прибывающих на границу фаз пленка — газовая фаза, с атомами кислорода. Процессы переноса включают в себя: а) диффузию катионов металла и анионов неметаллов через пленку по местам дефектов, вызванную градиентом химических потенциалов и диффузию вдоль границ зерен или через поры; б) процессы переноса в тонких пленках, обусловленных пространственными зарядами и электрическим полем.

Большому числу возможных реакционных стадий соответствует множество механизмов реакций. Получены различные эмпирические временные зависимости образования соединений, при этом речь идет о логарифмических, обратнo логарифмических, линейных, параболических и кубических зависимостях: логарифмический

$$\Delta m = k_{lg} \lg t; \quad (13.2)$$

обратнo логарифмический

$$1/\Delta m = C - k_{o.l} \lg t; \quad (13.3)$$

$$\text{линейный } \Delta m = k_{л} t; \quad (13.4)$$

$$\text{параболический } (\Delta m)^2 = k_{п} t; \quad (13.5)$$

$$\text{кубический } (\Delta m)^3 = k_{к} t, \quad (13.6)$$

где Δm — возрастание массы металла на единицу поверхности; t — время реакции; k_{lg} , $k_{o.l}$, $k_{п}$, $k_{к}$ — константы скорости; C — константа.

Параболическая зависимость

При высоких температурах реакция (13.1) протекает со многими металлами по параболическому закону [уравнение (13.5)]. Существование этой важнейшей закономерности образования пленки указывает на то, что процессы переноса через компактную, связанную с металлом пленку являются лимитирующим звеном. Если реакции на границах фаз идут быстрее процессов переноса, то устанавливается линейный градиент концентраций диффундирующих компонентов, причем градиент концентрации (более точно градиент химического потенциала как движущая сила диффузии) обратнo пропорционален текущей толщине пленки Δx . Следовательно, для диффузионного потока справед-

лива пропорциональность $1/\Delta x$ и поэтому для роста слоя можно записать выражение

$$d(\Delta x)/dt = k_p' / \Delta x, \quad (\Delta x)^2 = 2k_p' t, \quad (13.7)$$

где k_p' — практическая константа окалины, или константа Таммана.

Параболический закон образования пленки был открыт Ц. Вагнером [122, 123]. Эта теория образования окалины в первом приближении справедлива для окисления, а также для образования соединений в галогено- и серусодержащих атмосферах. Основные положения теории следующие: а) на границах фаз $Me-Me\Gamma_v$ и $Me\Gamma_v-\Gamma_2$ и локально в компактной, прочно связанной с металлом пленке $Me\Gamma_v$ существует термодинамическое равновесие; б) поток вещества через пленку осуществляется с помощью ионов и электронов при соблюдении электронейтральности. Если катионы металла Me , анионы неметаллов Γ и электроны e перемещаются через пленку вследствие электрохимического градиента, то, по Ц. Вагнеру [122, 123], константа окалины k_r равна (она определяется числом эквивалентных ионов, которые проходят через единицу поверхности в единицу времени через слой толщиной, равной единице, $d(n_{э\text{кв}}/F')/dt = k_r/\Delta x$, F' — поверхность):

$$k_r = \frac{1}{z_{Me} F^2} \int_{\mu_{Me}^{(a)}}^{\mu_{Me}^{(i)}} (t_{Me} + t_r) t_e \sigma d\mu_{Me} \quad (13.8)$$

или

$$k_r = \frac{1}{z_r F^2} \int_{\mu_r^{(i)}}^{\mu_r^{(a)}} (t_{Me} + t_r) t_e \sigma d\mu_r, \quad (13.9)$$

где z_{Me} и z_r — валентности ионов металла и газа; t_{Me} , t_r и t_e — числа переноса катионов, анионов и электронов; σ — электропроводность; μ_{Me} и μ_r — химические потенциалы металла и газа. Интегрирование распространяется на всю толщину слоя окалины Δx между фазовыми границами $Me/Me\Gamma_v$ (индекс i) и $Me\Gamma_v/\Gamma_2$ (индекс a). Из уравнений (13.8) и (13.9) следует, что процесс образования окалины в значительной степени зависит от природы соединений в слое. Необходимо различать ионную и электронную проводимость в слое окалины. Для ионного проводника справедливо $(t_{Me} + t_r) \gg t_e$, что электронная проводимость контролирует скорость общей реакции. Однако такой случай при окислении не наблюдается. Большинство оксидов обладают частичной или полной электронной проводимостью. Для $(t_{Me} + t_r) \ll t_e$, т. е. из-за $t_{Me} + t_r + t_e = 1$ для $t_e \cong 1$, перенос тока в слое окалины происходит исключительно благодаря движению неупорядоченных электронов, но необходимо различать, вызва

на ли проводимость решетки электронами избыточными (n -тип полупроводника) или электронными дырками (p -тип полупроводника). В этих случаях скорость окисления определяется путем переноса катионов или анионов. Если заменить числа переноса и подвижности катионов металла и ионов газа на коэффициенты диффузии меченых атомов D_{Me}^* и D_{Γ}^* , то, по Ц. Вагнеру [123], из уравнения (13.9) для $t_e \approx 1$, т. е. для электронно-го полупроводника, и с $\mu_{\Gamma} = (1/2)\mu_{\Gamma_2} = RT \ln p_{\Gamma_2}$ следует

$$k_r = c_{\Gamma} \int_{p_{\Gamma_2}^{(i)}}^{p_{\Gamma_2}^{(a)}} \left(\frac{z_{Me}}{z_{\Gamma}} D_{Me}^* + D_{\Gamma}^* \right) d \ln p_{\Gamma_2}, \quad (13.10)$$

где p_{Γ_2} — парциальное давление газа в газовой фазе; $p_{\Gamma_2}^{(i)}$ — парциальное давление газа на границе $Me - Me\Gamma_n$ (равновесное давление диссоциации оксида в контакте с металлом); c_{Γ} — концентрации анионов в оксиде.

На зависимость давления и температуры на k_r влияют дефекты структуры слоя окислы и упругость диссоциации соединения. В работе [44] получены соотношения в предположении, что упругость диссоциации оксида по отношению к парциальному давлению кислорода в газовой фазе пренебрежимо мала. При образовании слоя оксида из MeO с электронной проводимостью (n -тип полупроводника) k_r не зависит от давления кислорода, в случае дефектной структуры оксида существуют преимущественно ионнокислородные вакансии и $D_{O}^* \gg D_{Me}^*$. Напротив, для слоя оксида из MeO с дырочной проводимостью (p -тип полупроводника) получена зависимость константы образования окислы от давления вида $k_r \sim p_{O_2}^{1/n}$ с $n \geq 2$, если дефекты структуры оксида содержат преимущественно металлоидные вакансии и $D_{Me}^* \gg D_{O}^*$. Температурная зависимость k_r в обоих случаях для $n = \text{const}$ определяется коэффициентами диффузии, т. е. с помощью энергии активации диффузии. При этом энергия активации содержит энтальпию движения и образования соответствующего дефекта [44].

Линейная временная зависимость

Если реакции на границах фаз (например, хемосорбция неметалла, размещение ионов неметалла в решетке соединения, удаление ионов металла из решетки металла) являются лимитирующими, то образование соединений подчиняется линейной временной зависимости [44, 46, 49]. Этот случай может возникнуть в начале реакции, а также при появлении пористых пленок любой толщины. Если образуется компактная пленка, то диффузия в растущей пленке приобретает возрастающее значение и становится лимитирующим звеном. Так как реакции на границах фаз в большинстве случаев имеют слабую температурную

зависимость и лишь диффузия значительно зависит от температуры, то при пониженных температурах диффузия может стать лимитирующей, в то время как при высоких температурах возрастающее значение имеют реакции на границах фаз. Эти соотношения необходимо описать с помощью понятия о диффузионном сопротивлении W_D и сумме сопротивлений реакций W_R , общее сопротивление реакции равно $W = W_R + W_D$.

Реакции на границах фаз в большинстве случаев сильно зависят от давления. Чаше всего скорость окисления пропорциональна $p_{O_2}^{1/2}$ и лимитирующей является диссоциативная хемосорбция кислорода.

Логарифмическая и кубическая зависимости

Образование тонких пленок (пленки с цветами побежалости) на металлах при низких температурах можно описать во многих случаях с помощью обратной логарифмической, логарифмической или кубической зависимости от времени [46, 49, 124, 125]. Такого рода закономерности существуют, если можно учесть влияние электрического поля на скорость переноса ионов в слое. Электрические поля возникают в тонких пленках вследствие пространственных зарядов между границами пленок, а также появления поверхностных зарядов на границах фаз. На очень тонких пленках, имеющих толщину порядка нескольких десятков ангстрем, пространственными зарядами можно пренебречь и пленку приравнять конденсатору, причем внешние поверхностные заряды будут отрицательными из-за отрицательно заряженных хемосорбированных газов (например, $O_{ад}^{2-}$).

Простой логарифмический закон получается тогда, когда при постоянных поверхностных зарядах лимитирующим звеном является туннельный переход электронов из металла через пленку к границе фазы, противоположной газовой фазе. Если электронная проводимость достаточно велика и лимитирующим для роста пленки является перенос ионов в электрическом поле, то получается обратный логарифмический закон. В толстых пленках (несколько сотен ангстрем) необходимо принимать во внимание пространственные заряды, с помощью которых модифицируется электрическое поле. С учетом этих условий можно получить кубический временной закон [46, 49].

Процессы окалинообразования при одновременном образовании раствора

Довольно часто встречается на практике образование пленки одновременно с растворением газа в металле (рис. 60). Если принять локальное равновесие на границах фаз, то ионный поток J_i , необходимый для роста слоя $Me\Gamma (Me^{2+} \Gamma^{2-})$, через пленку подчиняется соотношению $J_i = k_r / 2\xi$, причем k_r — константа образования окарины и ξ — место образования пленки

толщиной Δx . Для расчета роста толщины пленки $d\xi/dt$ нужно учитывать то, что только часть ионного потока, уменьшающегося при удалении Γ из металла, используется для роста пленки. Так как общая реакция, исключая диффузионные процессы,

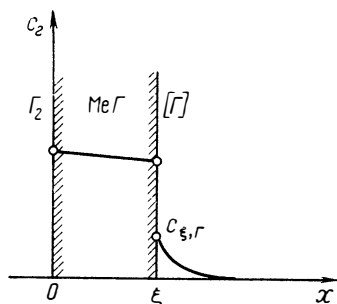


Рис. 60. Изменение концентрации газа Γ при образовании пленки и одновременном растворении газа в металле

включает и другие процессы, то можно сделать замену $\xi = \alpha \sqrt{t}$. Тогда справедливо [49]

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\alpha}{2\sqrt{t}} = V_{Me\Gamma} \left[\frac{k_r}{2\xi} + \bar{D}_\Gamma \left(\frac{\partial c_\Gamma}{\partial x} \right)_\xi \right], \quad (13.11)$$

где α — константа; t — время реакции; $V_{Me\Gamma}$ — молярный объем соединения $Me\Gamma$; C_Γ — концентрация газа; D_Γ — парциальный химический коэффициент диффузии газа в металле. Первый член уравнения (13.11) описывает общий поток ионов, второй член — доставку газа в металл в соответствии с первым законом Фика. Кроме того, изменение концентрации газа в металле $c_\Gamma = c_\Gamma(x, t)$ происходит благодаря растворению по второму закону Фика с учетом граничных условий $c_\Gamma = c_\xi$ для $x = \xi$, $c_{\infty, \Gamma} \rightarrow 0$ для $x \rightarrow \infty$. Эта функция содержит в качестве неизвестной константу α из уравнения (13.11). Если поставить производную $(\partial c / \partial x)$ от $c_\Gamma(x, t)$ вместо ξ в уравнение (13.11), то окончательно получается трансцендентное уравнение для α , которое при известных k_r , \bar{D}_Γ и $V_{Me\Gamma}$ может быть решено графически [49].

2. ВНУТРЕННЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ

На поведение бинарных сплавов в газовых атмосферах влияет ряд параметров. Так же, как и в случае чистых металлов, на поверхности образуются пленки из соединения металл — газ с одним легирующим компонентом, с двумя компонентами или из смеси соединений. Однако наряду с этим возможно образование соединения и внутри сплава. Если существует бинарный металлический твердый раствор $A - B$ и образуются толь-

ко два соединения металл — газ AG и BG , то это может иметь место, если выполняются следующие условия:

а) существует значительная растворимость газа G в твердом растворе $A-B$;

б) соединение BG обладает большей по величине отрицательной свободной энергией образования, чем соединение AG , т. е. существует $|\Delta G_{BG}^{\circ}| \gg |\Delta G_{AG}^{\circ}|$; следовательно, легирующий компонент B значительно менее благороден, чем компонент A ;

в) подвижность растворенного атома газа G значительно больше, чем подвижность менее благородного легирующего компонента B ;

г) менее благородный легирующий компонент B содержится в относительно меньшей концентрации.

С учетом этих условий газ диффундирует в твердый раствор и реагирует с менее благородным легирующим элементом, образуя частицы соединения. Этот процесс называется по виду газа внутренним окислением, нитрированием и т. д. Соотношения концентраций в зоне внутреннего образования соединения и в твердом α -растворе перед фронтом выделения представлены схематически на рис. 61. При достаточно отрицательной величине $|\Delta G_{BG}^{\circ}|$ в области $x < \xi$, где растворенный газ находится в избытке, концентрация B пренебрежимо мала. В соответствии с этим в области $x > \xi$ концентрация G очень мала. Если диффузия является лимитирующей, то фронт внутреннего образования соединения в α -твердом растворе продвигается по параболической временной зависимости. Следовательно, справедливо выражение [49]

$$\xi = 2\alpha \sqrt{D_G t} \quad \text{или} \quad \xi^2 = 4\alpha^2 D_G t = k_s t, \quad (13.12)$$

где α — константа; k_s — константа окалинообразования по параболическому закону. С учетом условия, что коэффициент массопереноса растворенного газа значительно больше коэффициента массопереноса неблагородного легирующего компонента B

$$D_G c_G \gg D_B c_B, \quad (13.13)$$

при выделении соединения BG , получены для α и k_s из уравнения (13.12) [46, 49, 127]

$$\alpha = \left[\frac{c_{0G}}{2\nu c_{\infty B}} \right]^{1/2}, \quad k_s = \frac{2D_G c_{0G}}{\nu c_{DB}}, \quad (13.14)$$

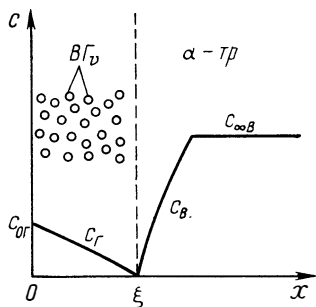


Рис. 61 Схематическое изображение изменения концентрации растворенного газа G (c_G) и легирующего металла B (c_B) при внутреннем образовании соединения

где $C_{0Г}$ — концентрация газа на поверхности металла; $c_{ДВ}$ — концентрация компонента B перед фронтом выделения. Так как легирующий компонент B практически не диффундирует, то за фронтом реакции в области $x < \xi$ с учетом соотношения эффектов укрупнения устанавливается равномерное распределение частиц соединения, причем количество частиц соответствует концентрации c_B неблагородного компонента перед выделением. Если коэффициент массопереноса металлического компонента B не очень мал по сравнению с коэффициентом массопереноса растворенного газа Γ , то, несмотря на это, может иметь место еще и внутреннее образование соединения. Однако в этом случае в зоне образования соединения количество $B\Gamma_v$ больше, чем оно соответствует начальному содержанию B . Тогда при возрастающем обогащении $B\Gamma_v$ может происходить переход от внутреннего образования соединения к внешнему. Эти соотношения подробно разобраны Ц. Вагнером [127].

Глава 14 ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЯ

1. ПРЕДПОСЫЛКИ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Для выделения фаз, которые могут состоять из металла A и растворенного компонента Γ (например, H, C, N, O), в твердых растворах необходимо пересыщение твердого раствора растворенным компонентом. Такое пересыщение может быть достигнуто тогда, когда концентрация насыщения $\bar{c}_{\max\Gamma}$ по Γ уменьшается при снижающейся температуре.

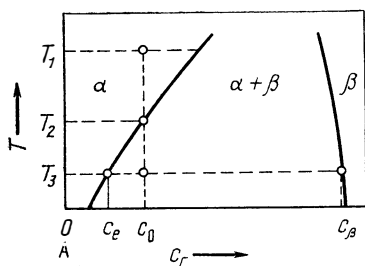


Рис. 62. Бинарная диаграмма (T, c) с пределами растворимости c_{Γ} в A_{α}

Если охладить гомогенный α -твердый раствор от T_1 , то при температуре T_2 (рис. 62) пересекаем линию растворимости и при более низких температурах твердый раствор будет пересыщенным и предрасположенным к появлению второй фазы. Изотермическая выдержка твердого раствора при $T = T_3$ должна привести (см. рис. 62) к выделению β -фазы по уравнению

$$\alpha_0 \rightarrow \alpha_e + \beta, \quad (14.1)$$

где α_0 — исходный твердый раствор с концентрацией c_0 растворенного компонента; α_e — β -фаза (Γ — концентрация c_{β}), выделяющаяся при T_3 и находящаяся в равновесии с α -фазой с концентрацией c_e .

Вообще процессы выделения фазы складываются из образования зародышей второй фазы, состав которой значительно отличается от состава матрицы, из роста этих зародышей в результате процессов на граничных поверхностях, а также диффузионных процессов. Выделение может происходить как одновременно и непрерывно по всей матрице α -твердого раствора, так и прерывисто вдоль фронта расслоя,двигающегося внутри пересыщенного твердого раствора. При этом концентрация твердого раствора изменяется непрерывно или же прерывисто вдоль фронта реакции. В системах с ограниченной растворимостью существует возможность того, что в концентрационной и температурной области, ограниченной линией расслоения, происходит спонтанное разделение пересыщенного раствора без образования зародышей. При этом непрерывном разделении возникает реакция в области концентрационных изменений исходного твердого раствора, амплитуда которых постепенно растет благодаря диффузии. Однако здесь такие процессы не рассматриваются.

При старении пересыщенных твердых растворов в соответствии с уравнением (14.1) могут образовываться равновесные фазы. Однако чаще при более низких температурах в начальных стадиях процесса выделения появляются метастабильные фазы, которые имеют в системах металл — металлоид упорядоченные структуры. Хотя при этом и не происходит максимально возможного уменьшения свободной энергии системы, свободная энергия активации образования критических зародышей метастабильных фаз может быть значительно меньше, чем для образования зародышей стабильных фаз. Это приводит к тому, что метастабильные фазы могут входить в состав матрицы в связанном или частично связанном виде и таким образом энергия граничных поверхностей получается относительно мала. Форма таких связанных частиц в большинстве случаев определяется упругой энергией искажений, которая возникает при взаимодействии частиц в матрице с различными объемами молекул матрицы и метастабильной фазы. Напротив, морфология несвязанных частиц зависит преимущественно от анизотропии энергии граничных поверхностей (например, видманштеттовы пластины).

2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫША

Процесс выделения фазы может протекать только тогда, когда образуются способные к росту зародыши, при этом различают гомогенное и гетерогенное образование зародышей. Для гомогенного образования зародышей можно предположить, что малые элементы объема матрицы структурно, химически и энергетически идентичны. В действительности же твердое тело имеет дефекты кристаллической решетки на поверхности границ зерен, а также дислокации и атомы примесей, на которых образование

зародышей энергетически наиболее благоприятно. Образование зародышей на предпочтительных местах называется гетерогенным.

Гомогенное образование зародышей

Описание гомогенного образования зародышей приведено по классическим теориям М. Фольмера и А. Вебера [128], а также Р. Беккера и В. Дёринга [129]. При этом принимают, что энергии граничных поверхностей между зародышами (β -фазы) и матрицей (α -фазы) являются независимыми от кристаллографической ориентации и что пренебрегают энергией искажения существующих зародышей при примерно равных молярных объемах α - и β -фаз. Тогда по принципу минимальных поверхностных энергией можно ожидать образования шарообразных зародышей. Изменение свободной энергии при образовании β -зародыша с радиусом r внутри α -фазы следует из соотношения

$$\Delta G = 4 \pi r^3 \Delta G_V / 3 + 4 \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta}, \quad (14.2)$$

где ΔG_V — разность между свободными энергиями α - и β -фаз на единицу объема β -фазы; $\gamma_{\alpha\beta}$ — свободная энергия на границах поверхности α - и β -фаз на единицу граничной поверхности, которая не должна зависеть от r . Второй член всегда положителен. Первый член также всегда положителен, если α -фаза стабильна относительно β -фазы, и отрицателен, если β -фаза стабильна по отношению к α -фазе.

Большинство фазовых превращений связано с изменением удельных объемов существующих фаз, поэтому при образовании зародыша появляются искажения, которые обеспечивают положительный вклад ΔG_e на единицу объема зародыша при изменении общей свободной энергии. Для шарообразного зародыша справедливо

$$\Delta G = (\Delta G_V + \Delta G_e) 4 \pi r^3 / 3 + 4 \pi r^2 \gamma_{\alpha\beta}. \quad (14.3)$$

В зависимости от r изменение свободной энергии ΔG проходит через максимум, благодаря чему появляется свободная энергия активации ΔG_c , которая необходима для образования стабильного и способного к росту β -зародыша с критическим радиусом r_c . Для ΔG_c и r_c получено соотношение

$$\Delta G_c = \frac{16 \pi \gamma_{\alpha\beta}^3}{3 (\Delta G_V + \Delta G_e)^2} \quad \text{и} \quad r_c = - \frac{2 \gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_V + \Delta G_e)}. \quad (14.4)$$

Таким образом, по мере падения температуры, т. е. с ростом пересыщения, свободная энергия активации уменьшается по сравнению с ΔG_V , т. е. становится более отрицательной (рис. 63, образование зародыша с $\Delta G_e = 0$). ΔG_c очень сильно зависит от энергии граничных поверхностей $\gamma_{\alpha\beta}$, что справедливо также для скорости образования зародышей I (зародыши β на единицу

объема матрицы в единицу времени). Для I имеется приближенное соотношение в теории Фольмера — Вебера [128].

$$I = A' \exp [-(U_i + \Delta G_c)/k_B T], \quad (14.5)$$

где A' — константа; U_i — энергия активации для перехода атомов через граничные поверхности α - и β -фаз. При более медленной диффузии растворенного компонента Γ к зародышам величина U_i может быть равной энергии активации диффузии (ΔG_c приведено здесь, как и U_i , на 1 г-атом).

Если из-за появляющихся искажений отказаться от существования шарообразных частиц, то можно вместо уравнения (14.3) написать

$$\Delta G = (\Delta G_V + \Delta G_e) a i + b i^{2/3} \gamma_{\alpha\beta}, \quad (14.6)$$

где i — число атомов в зародыше; a — объемы атомов в зародыше; b — фактор, зависящий от формы зародыша.

Баланс свободной энергии по уравнению (14.6) сильно зависит от вида образования зародышей: связанного, частично связанного или несвязанного (рис. 64). При связанном образовании зародышей энергия граничных поверхностей значительно меньше, чем в случае несвязанного. Поэтому часто процессы выделения фаз на ранних стадиях протекают связано

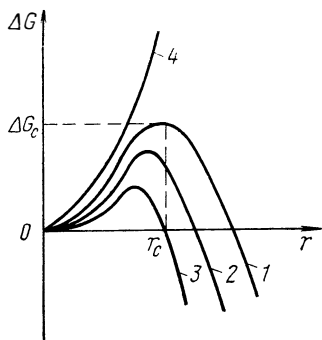


Рис. 63. Свободная энергия образования ΔG шарообразного зародыша в зависимости от радиуса r для различных температур T без учета свободной энергии искажения решетки [см. уравнение (14.2)]

$$(T_e > T_1 > T_2 > T_3):$$

1 — T_1 ; 2 — T_2 ; 3 — T_3 ; 4 — T_e

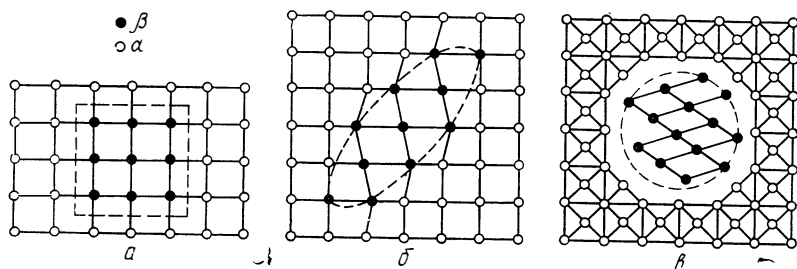


Рис. 64. Возможности образования зародышей: a и b — когерентных; v — некогерентных

[сравни уравнения (14.4) и (14.5)], в то время как позже при растущей энергии искажений происходит образование дислокаций на граничных поверхностях и переход к частично связанному или к несвязанному выделению фаз.

Современные представления исключают возможность гомогенного образования зародышей в твердом теле. Более вероятным является гетерогенное образование зародыша, которое происходит на местах дефектов решетки, а также на границах зерен и двойников, на дефектах упаковки, дислокациях, примесных атомах. Если зародыши образуются на дефектах структуры равновесных точек, например на вакансиях, которые распределяются неупорядоченно по матрице, то также неупорядоченно распределяются и зародыши выделений. В этом случае есть смысл говорить о гомогенном образовании зародышей. При образовании зародышей на дефектах решетки снижается работа образования критического зародыша, в связи с уменьшением энергии граничных поверхностей и энергии искажения, а также в случае добавочного отрицательного вклада в изменение свободной энергии вследствие исчезновения дефектных мест. Если образуется зародыш, например на границе зерна, то часть граничной поверхности образуется благодаря граничной поверхности зерна. Тогда уравнение (14.6) переходит в

$$\Delta G = (\Delta G_V + \Delta G_e) a i + (b \gamma_{\alpha\beta} - c \gamma_{\alpha\alpha}) i^{2/3}, \quad (14.7)$$

где $c\gamma^{\alpha\alpha}$ — часть свободной энергии граничной поверхности, которая принимается от уже существующей поверхности.

3. РОСТ ВЫДЕЛЕНИЙ

Рост выделяющихся частиц требует как перехода атомов через α - β -граничную поверхность, так и нового распределения компонентов твердого раствора. В твердых растворах внедрения в большинстве случаев растворенный компонент Γ диффундирует к β -выделениям, которые имеют более высокое содержание Γ , чем α -твердый раствор. Следовательно, скорость роста выделений зависит от скорости, с которой атомы Γ переносятся к β -фазе, а также от скорости, с которой эти атомы переходят α - β -граничные поверхности. Во время начальных стадий роста при малых α - β -граничных поверхностях и коротких путях диффузии процессы на граничных поверхностях являются лимитирующими. Напротив, при больших β -частицах с большей граничной поверхностью и при более длительных путях диффузии, а также уменьшающихся градиентах концентраций диффузия является лимитирующей.

Рост шарообразных выделений с диффузионным контролем

Рост выделений в пересыщенном твердом растворе должен рассматриваться с учетом следующих условий (сравни теории Ц. А. Верта и Ц. Ценера [130—132], а также Ф. С. Хама [133], [51, 52]):

а) для времени $t=0$ в единице объема существует n статистически распределенных зародышей, которые все одновременно могут начать расти; n не зависит от t ;

б) частицы растут как шары с радиусом r_a , причем $r_a=0$ для $t=0$;

в) равновесие роста определяется с помощью диффузии растворенного компонента Γ к β -фазе;

г) каждое выделение упорядочивается шарообразной питающей областью с радиусом r_z (половина расстояния между частицами), из которой осуществляется приток компонента Γ ;

д) влиянием энергий искажения и граничных поверхностей на рост выделений пренебрегают.

Соотношения концентраций в окружающей среде растущего выделения представлены на рис. 65 для случая, когда диффузия является лимитирующей и в соответствии с этим на α - β -граничных поверхностях устанавливается равновесная концентрация c_e компонента Γ , растворенного в α -твердом растворе, относительно β -фазы с Γ -концентрацией c_β ; c_0 является исходной концентрацией Γ для времени $t=0$. Если обозначить с помощью $c(t)$ текущую среднюю концентрацию Γ в матрице, то можно выразить выделяющуюся часть ω компонента Γ или невыделенную часть $(1-\omega)$ с помощью соотношения

$$\omega(t) = \frac{c_0 - \bar{c}(t)}{c_0 - c_e}, \quad 1 - \omega(t) = \frac{\bar{c}(t) - c_e}{c_0 - c_e}. \quad (14.8)$$

Задача теории состоит в выводе временной зависимости для $\omega(t)$ [51, 52]. Для незначительно пересыщенных растворов и короткого времени реакции выделения зародышей с радиусом r_a можно принимать изолированными, так что питающие области с радиусом r_z не имеют общих границ и на границах этих областей исчезает перенос материи ($\partial c / \partial r_{r_z} \approx 0$). Для начала процесса выделения с $r_a \ll r_z$ получено в качестве решения ($\omega < 0,2$)

$$\omega = k t^{3/2}, \quad \text{т. е. } d\omega/dt = 3 k t^{1/2}/2, \quad (14.9)$$

где k — константа. Отсутствие общих границ между питающими областями различных выделений в значительно пересыщенных твердых растворах и при более длительном времени реакции можно частично учесть с помощью умножения правой части второго соотношения в уравнении (14.9 на $(1-\omega)$ [50]:

$$d\omega/dt = 3 k t^{1/2} (1-\omega)/2. \quad (14.10)$$

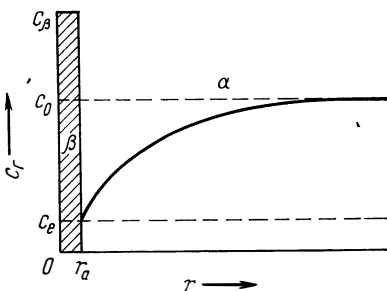


Рис. 65. Изменение концентрации компонента Γ в α -твердом растворе вблизи растущего выделения β с радиусом r_a (лимитирующим звеном является диффузия)

Из этого после интегрирования следует зависимость, справедливая для достаточно короткого времени реакции ($\omega < 0,2$):

$$\omega = 1 - \exp(-kt^{3/2}) = 1 - \exp[-(t/\tau)^{3/2}], \quad (14.11)$$

где τ имеет значение времени релаксации (для $t = \tau$ становится $1 - \omega = 1/e$). Для значительного времени реакции и соответственно этому большого значения ω получается асимптотический закон [132]

$$\omega = 1 - 2 \exp(-t/\tau). \quad (14.12)$$

Рост выделений любой формы, контролируемых диффузией

Временная зависимость (14.11) для малого времени реакции имеет общую форму

$$\omega = 1 - \exp[-(t/\tau)^m], \quad (14.13)$$

причем экспонента времени m для роста шарообразных частиц равна $3/2$. Можно предположить, что экспонента m позволяет судить о морфологии выделяющихся частиц. Так, по Ц. А. Верту и Ц. Ценеру [132], для пластины или стержня m равна $5/2$ или 2. Напротив, Ф. С. Хам показал, что рост зародышей в форме эллипсоида вращения независимо от того, что лежит в основании — шар, пластина или стержень, для зародышей с постоянным соотношением осей (c/b) происходит по экспоненте с $m = 3/2$. Предпосылкой является то, что все зародыши уже существуют при времени $t = 0$ и выделения растут из пренебрежимо малых образований с диффузионно определяющей стадией. Длинный цилиндр, растущий радиально, по Ф. С. Хаму [133], имеет $m = 1$. Диффузионно контролируемые выделения и выделения на дислокациях, наиболее благоприятных с учетом напряжений решетки, также имеют $m = 1$.

Однако представления Ф. С. Хама [133] ограничиваются тем, что пренебрегают всеми эффектами, связанными с энергиями граничных поверхностей и искажений. Кроме того, принимают, что геометрические формы растущих фазовых границ остаются стабильными. По В. В. Муллинсу и Р. Ф. Секерка [134], очень маленькие выделения с учетом напряжений граничных поверхностей должны расти шарообразно, в то время как у больших частиц может появляться нестабильность на граничных поверхностях, например при образовании дендритов (о стабильности движущих границ см. [135]). Энергия искажений может быть благоприятна росту пластинообразных выделений.

Представляет интерес и опытная зависимость (14.13) для $\omega < 0,5$, которая удовлетворительно описывает процессы выделения. Так, уравнение (14.13) подтверждается процессами выделения, в которых либо число зародышей изменяется во время реакции, либо процессы на границах фаз являются лимитирую-

щими. Обзор значений экспоненты времени m , полученной при различных механизмах выделения, содержится в работе [50].

Для определения m уравнение (14.13) преобразуется в соотношение

$$\ln \left[\ln \frac{1}{1-\omega} \right] = m \ln \left(\frac{t}{\tau} \right). \quad (14.14)$$

Следовательно, если нанести левую часть уравнения против $\ln(t/\tau)$, то это должно привести к прямым с наклоном m . Примером может служить непрерывное выделение Nb_2N из пересыщенного твердого раствора ниобий—азот при температурах 450—600°C [136]. На рис. 66,а представлена концентрация c

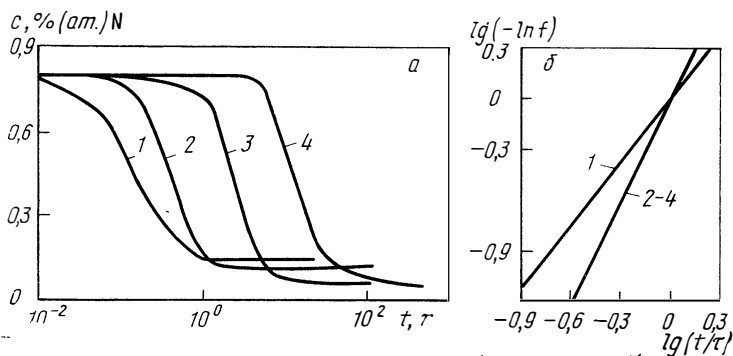


Рис. 66. Изотермы концентраций при старении пересыщенных твердых растворов ниобий—азот с $c_0=0,8\%$ (ат.) N ($f \equiv 1-\omega$) [136] при температуре, °C:

1 — 600; 2 — 550; 3 — 500; 4 — 450

азота в α -твердом растворе в зависимости от времени старения. На этих кривых можно различить три области: 1 — исходную область, в которой c меняется незначительно, так как зародыши только образуются и растут до определенной величины; 2 — среднюю область, в которой c изменяется значительно и осуществляется первоначальное выделение; 3 — конечную область, в которой после появления выделений возникает состояние равновесия.

Известно, что с ростом температуры время инкубационного периода становится короче и концентрация азота, растворенного при равновесии с выделяющейся фазой, возрастает. На рис. 66,б представлена средняя область начальных кривых на рис. 38,а в соответствии с уравнением (14.14). При этом для $0,1 < 1-\omega < 0,9$ и 450, 500 и 550°C получены кривые с наклоном $m=2$, для 600°C прямая с наклоном $m=1,2$. Принимая во внимание ход кривых и дальнейшую информацию, следует объяснить эти результаты с помощью теорий выделения фаз следующим образом. При $m=1,2$ процесс выделения контролируется диффузией, причем практически все зародыши сущест-

вуют с начала старения. При $m=2$ диффузия также является лимитирующей, но число частиц со временем возрастает.

Для определения температурной зависимости процесса выделения сравнивают время начала процесса, которое соответствует тем же самым состояниям выделения при различных температурах. Из этого можно определить время релаксации τ (для $t=\tau$ справедливо $1-\omega=1/e$) или время полураспада $t_{1/2}$ (для $t=t_{1/2}$ справедливо $1-\omega=1/2$). В настоящем примере получается $t_{1/2}=t_{\text{оexp}}(E/RT)$, причем энергия E соответствует энергии активации диффузии азота в ниобии.

Однако такие простые соотношения малореальны, потому что при диффузионно определяющих процессах время релаксации, кроме коэффициентов диффузии, содержит число n растущих выделений и равновесную концентрацию c_e азота, растворенного в α -твердом растворе; и n и c_e зависят от температур старения. Поэтому энергию активации, определенную из температурной зависимости процесса выделения, не следует приписывать вообще элементарному процессу и она имеет только феноменологическое значение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Benson, S. W.*: The Foundations of Chemical Kinetics, New York; McGraw — Hill 1960.
2. *Frost, A. A.; Pearson, R. G.*: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Weinheim: Verlag Chemie 1964 (Kinetics and Mechanism, A Study of Homogeneous Chemical Reactions, New York; John Wiley 1961).
3. *Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H.*: The Theory of Rate Processes, New York; McGraw — Hill 1941.
4. *Laidler, K. J.*: Chemical Kinetics, New York: McGraw — Hill 1965.
5. *Laidler, K. J.*: Theories of Chemical Reaction Rates, New York: McGraw — Hill 1965.
6. *Laidler, K. J.*: Reaktionskinetik I, Homogene Gasreaktionen, B. I. — Hochschultaschenbücher 290/290a, Mannheim: Bibliographisches Institut 1970 (Reaction Kinetics, Vol. I. Homogeneous Gas Reactions London; Pergamon Press 1963).
7. *Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H.* (Hrsg.): Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 1. The Practice of Kinetics, Vol. 2. The Theory of Kinetics, Amsterdam; Elsevier 1969.
8. *Weston, Jr., R. F.; Schwarz, H. A.*: Chemical Kinetics, Englewood Cliffs, New Jersey; Prentice — Hall 1972.
9. *Skinner, G. B.*: Introduction to Chemical Kinetics, New York: Academic Press 1974.
10. *Schwetlick, K.; Dunken, H.; Pretschner, G.; Scherzer, K.; Tiller, H. J.*: Chemische Kinetik, Fachstudium Chemie, Lehrbuch 6, Weinheim; Verlag Chemie 1973.
11. *Kolditz, L.* (Hrsg.): Anorganikum, Lehr — und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie mit einer Einführung in die physikalische Chemie, Berlin; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1970, S. 156.
12. *Moore, W. J.*: Physikalische Chemie; bearbeitet und erweitert von D. O. Hummel, Berlin; Walter de Gruyter 1973, S. 356.
13. *Clark, A.*: The Theory of Adsorption and Catalysis, New York: Academic Press 1970.
14. *Bond, G. C.*: Catalysis by Metals, London; Academic Press 1962.

15. *Thomas, J. M.; Thomas, W. J.*: Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, London; Academic Press 1967.
16. *Flood, E. A.* (Hrsg.): The Solid — Gas Interface, Vol. 1, New York; Marcel Dekker 1967.
17. *Young, D. M.; Crowell, A. D.*: Physical Adsorption of Gases, London; Butterworths 1962.
18. *Trapnell, B. M. W.; Hayward, D. O.*: Chemisorption, London; Butterworths 1964.
19. *Wedler, G.*: Adsorption, Eine Einführung in die Physisorption, und Chemisorption, Chemische Taschenbücher, 9, Weinheim Verlag Chemie; 1970.
20. *Schlosser, E. G.*: Heterogene Katalyse, Chemische Taschenbücher 18, Weinheim: Verlag Chemie 1972.
21. *Hauße, K.; Morrison, S. R.*: Adsorption. Eine Einführung in die Probleme der Adsorption, de Gruyter Studienbuch, Berlin; Walter de Gruyter 1974.
22. *Somorjai, G. A.*: Principles of Surface Chemistry, Englewood Cliffs New Jersey; Prentice — Hall 1972.
23. *Jost, W.*: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York; Academic Press 1960.
24. *Shewmon, P. G.*: Diffusion in Solids, New York; McGraw — Hill 1963.
25. *Seith, W.*: Diffusion in Metallen, Berlin, Göttingen, Heidelberg; Springer 1955.
26. *Crank, J.*: The Mathematics of Diffusion, Oxford; Clarendon Press 1967.
27. *Carlslaw, H. S.; Jaeger, J. C.*: Conduction of Heat in Solids, Glasgow; Oxford University Press 1959.
28. *Manning, J. R.*: Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, Princeton: D. van Nostrand Comp. 1969.
29. *Hauße, K.*: Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York; Springer 1966, S. 372.
30. *Schmalzried, H.*: Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes, Weinheim; Verlag Chemie 1971, S. 55.
31. *Lazarus, D.*: Intermetallic Diffusion, in: W. M. Mueller (Hrsg.), Energetics in Metallurgical Phenomena, Vol. 1, New York; Gordon and Breach 1965, S. 1.
32. *Darken, L. S.; Gurry, R. W.*: Physical Chemistry of Metals, New York: McGraw — Hill 1953, S. 437.
33. *Adda, Y.; Philibert, J.*: La Diffusion dans les Solides, Paris; Presses Universitaires de France 1966.
34. *Haase, R.*: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Darmstadt; Steinkopf 1963.
35. *DeGroot, S. R.; Mazur, P.*: Non — Equilibrium Thermodynamics, Amsterdam; North Holland Publ. Comp. 1962.
36. *Wever, H.*: Elektro- und Thermotransport in Metallen, Leipzig; Johann Ambrosius Barth 1973.
37. *Pratt, J. N.; Sellors, R. G.*: Electrotransport in Metals and Alloys, in: Y. Adda, A. D. LeClaire L. M. Slifkin, F. H. Wohlbiel (Hrsg.), Diffusion and Defect Monograph Series, Trans. Tech. SA Riehen, Schweiz 1973.
38. *Winkler, O.*: Thermodynamics and Kinetics of Vacuum Metallurgy, in: O. Winkler, R. Bakish (Hrsg.) Vacuum Metallurgy, Chap. 1, Amsterdam: Elsevier 1971, S. 1.
39. *Brötz, W.*: Grundriss der chemischen Reaktionstechnik, Weinheim; Verlag Chemie 1970.
40. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967. 491 с. с ил.
41. *Satterfield, C. N.*: Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, Cambridge: M. I. T. Press 1970.
42. *Szekely, J.; Themelis, N. J.*: Rate Phenomena in Process Metallurgy, New York: Wiley — Interscience 1971.
43. *Dushman, S.*: Scientific Foundations of Vacuum Technique, New York: John Wiley 1962.

44. *Kofstad, P.*: High — Temperature Oxidation of Metals, New York: John Wiley 1966.
45. *Kubaschewski, O.*; *Hopkins, B. E.*: Oxidation of Metals and Alloys, London; Butterworths 1962.
46. *Haufler, K.*: Oxidation of Metals, New York; Plenum Press 1965.
47. *Lawless, K. R.*: Oxidation of Metals, in: W. M. Mueller (Hrsg.), Energetics in Metallurgical Phenomena, Vol. I, S. 345, New York; Gordon and Breach 1965.
48. *Haufler, K.*: Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York; Springer 1966, S. 605.
49. *Schmalzried, H.*: Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes, Weinheim: Verlag Chemie 1971, S. 135.
50. *Christian, J. W.*: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Oxford; Pergamon Press 1965.
51. *Fine, M. E.*: Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems, New York; The MacMillan Company 1965.
52. *Burke, J.*: The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Oxford; Pergamon Press 1965.
53. *Shewmon, P. G.*: Transformation in Metals, New York; McGraw — Hill 1969.
54. *Hardy, H. K.*; *Heal, T. J.*: Report on Precipitation, in Progr. Met. Phys. 5 (1954) 143.
55. *Kelly, A.*; *Nicholson, R. B.*: Precipitation Hardening, in Progr. Mat. Sci. 10 (1963) 149.
56. Precipitation from Solid Solution, American Society of Metals, Cleveland, Ohio 1959.
57. *Bever, M. B.*: Nucleation Processes, in: W. M. Mueller (Hrsg.). Energetics in Metallurgical, Vol. I. New York: Gordon and Breach 1965, S. 111,
58. *Roberts, E. C.*: Transformations, in: W. M. Mueller (Hrsg) Energetics in Metallurgical Phenomena, Vol. I. New York; Gordon and Breach 1965, S. 161.
59. Phase Transformations, American Society of Metals, Metals Park, Ohio 1969.
60. The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, The Institute of Metals, London 1968.
61. *Raff, L. M.*; *Thompson, D. L.*; *Sims, L. B.*; *Porter, R. N.*: J. Chem. Phys. 56 (1972) 5998.
62. *McLewiss, W. C.*: J. Chem. Soc. 113 (1918) 471.
63. *Eyring, H.*: Chem. Phys. 3 (1935) 107.
64. *Wynne — Jones, W. F. K.*; *Eyring, H.*: J. Chem. Phys. 3 (1935) 492.
65. *Evans, M. G.*; *Polanyi, M.*: Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 875; 33 (1937) 448.
66. *Polanyi, M.*: J. Chem. Soc. (1937) 629.
67. *Wagner, C.*: Z. Phys. Chem. 64 (1969) 49.
68. *Wagner, C.*: Advan. Catal. 21 (1970) 323.
69. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 59 (1968) 141.
70. *Ehrlich, G.*: J. Phys. Chem. 59 (1955) 473, J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 3.
71. *Becker, J. A.*; *Hartman, C. D.*: J. Phys. Chem. 57 (1953) 157.
72. *Langmuir, I.*: J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
73. *Ferro, A.*: J. Appl. Phys. 28 (1957) 895.
74. *Zener, C.* in: W. Shockley (Hrsg.) Imperfections in Nealy Perfect Crystals. New York; John Wiley 1952, S. 289.
75. *Kirchheim, R.*; *Fromm, E.*: Acta Met. 22 (1974) 1937.
76. *Kirchheim, R.*; *Fromm, E.*: Acta Met. 22 (1974) 1543.
77. *Okabe, T.*; *Guy, A. R.*; Met. Trans. 1 (1970) 3705.
78. *Peterson, D. T.*; *Schmidt, F. A.*; J. Less — Common Metals 29 (1972) 321.
79. *Carlson, O. N.*; *Schmidt, F. A.*; *Sever, T. C.*: Met Trans. 4 (1973) 2407.

80. *Carlson, O. N.; Schmidt, F. A.; Lichtenberg, R. R.*: Met. Trans. 6A (1975) 725.
81. *Fromm, E.; Kirchheim, R.; Mathuni, G.*: J. Less — Common Metals 43 (1975).
82. *Fromm, E.; Carlson, O. N.; Mathuni, G.*, unveröffentl. Ergebnisse.
83. *Hofmann, S.; Grünwald, W.*, private Mitteilung.
84. *Schmidt, F. A.; Carlson, O. N.*; private Mitteilung.
85. *Machlin, E. S.*; Trans. AIME 218 (1960) 314.
86. *Kraus, T.*: Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech. 28 (1962) 452.
87. *Hörz, G.*: Met. Trans. 3 (1972) 3069.
88. *Grunwald, W.; Haessner, F.; Hemminger, W.; Lukas, H. L.*: Z. Metallkunde 65 (1974) 184.
89. *Rosner, D. E.; Feng, H. H.; Steinheil, E.*, in: Z. A. Foroulis, W. W. Smeltzer (Hrsg.): Metal — Slag — Gas Reactions and Processes, Electrothermics and Metallurgy and Corrosion Divisions, The Electrochemical Society, Princeton/New Jersey 1975, S. 548.
90. *Hörz, G.*, unveröffentlicht.
91. *Grabke, H. J.*: Ber. Bunsenges. 72 (1968) 541.
92. *Crabke, H. J.*: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) 75.
93. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 57 (1966) 703.
94. *Hörz, G.; Gebhardt, E.*: Z. Metallkunde 57 (1966) 737.
95. *Hörz, G.; Gebhardt, E.*: Z. Metallkunde 57 (1966) 812.
96. *Gebhardt, E.; Durrschnabel, W.; Hörz, G.*: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 149.
97. *Fromm, E.; Jehn, H.*: High Temperatures — High Pressures 3 (1972) 553.
98. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 59 (1968) 141.
99. *Rosner, D. E.; Chung, H. M.; Feng, H. H.*: J. Chem. Soc. (London) Faraday Transactions I.
100. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Z. Metallkunde 58 (1967) 61.
101. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Z. Metallkunde 58 (1967) 120.
102. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Vacuum 19 (1969) 191.
103. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 59 (1968) 180.
104. *Hörz, G.; Gebhardt, E.*: Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 995.
105. *Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.*: Z. Metallkunde 55 (1964) 432.
106. *Hörz, G.*, in: Thin Films and Surface Phenomena, Proceedings, Vacuum Congress, Postojna, 1973, Bilten 14, Ljubljana; Jugoslav Committee for Vacuum Techniques 1975, S. 55.
107. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 60 (1969) 50.
108. *Jupille, J.; Michel, J. M.*: Less — Common Metals 39 (1975) 17.
109. *Rosner, D. E.; Chung H.; Feng, H.*: Met. Trans. 5 (1974) 2305.
110. *Hörz, G.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
111. *Grabke, H. J.*: Ber. Bunsenges. 69 (1965) 409.
112. *Grabke, H. J.; Martin, E.*: Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) 837.
113. *Hörz, G.*: Metall 37 (1973) 680.
114. *Hörz, G.; Kanbach, H.*, in: Z. A. Foroulis, W. W. Smeltzer (Hrsg.): Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Electrothermics and Metallurgy and Corrosions Divisions, The Electrochemical Society, Princeton New Jersey 1975, s. 534.
115. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 85.
116. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.*: Z. Metallkunde 63 (1972) 240.
117. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 60 (1969) 115, 121.
118. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 62 (1971) 409, 416.
119. *Smith, H. R.; Hunt, Ch.; Hanks, CH. W.*: J. Metals 11 (1959) 112.
120. *Brewer, L.; Rosenblatt, G. M.*: Trans. AIME 224 (1962) 1268.
121. *Gottwald, H. S.; Krone, K.; Kruger, J.*: Metall 23 (1969) 1284.
122. *Wagner, C.*: Z. phys. Chem. B 21 (1933) 25.
123. *Wagner, C.*: Diffusion and High-Temperature Oxidation of Metals in: Seminar on Atom Movements, Amer. Sc. Metals, Cleveland 1951, S. 153.

124. *Mott, N. F.*: Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1175; 36 (1940) 472; 43 (1947) 429; J. Chim. phys. 44 (1947) 172; Research 2 (1949) 169.
125. *Cabrera, N.*; *Mott, N. F.*: Rpt. Progr. in Phys. 12 (1949) 163.
126. *Rhines, F. N.*; *Johnson, W. A.*; *Anderson, W. A.*: Trans. AIME 147 (1942) 205.
127. *Wagner, C.*: Z. Electrochem. 63 (1959) 772.
128. *Volmer, M.*; *Weber, A.*: Z. Phys. Chem. 119 (1925) 277.
129. *Becker, R.*; *Doring, W.*: Ann. Phys. 24 (1935) 719.
130. *Wert, C. A.*: J. Appl. Phys. 20 (1949) 943.
131. *Zener, C.*: J. Appl. Phys. 20 (1949) 950.
132. *Wert, C. A.*; *Zener, C.*: J. Appl. Phys. 21 (1950) 5.
133. *Ham, F. S.*: J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 335; J. Appl. Phys. 30 (1959) 915.
134. *Mullins, W. W.*; *Sekerka, R. F.*: J. Appl. Phys. 34 (1963) 323.
135. *Schmalzried, H.*: Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes, Weinheim: Verlag Chemie 1971, S. 128.
136. *Gebhardt, E.*; *Dürschnabel, W.*; *Hörz, G.*: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 134.
137. *Fast, J. D.*: Interaction of Metals and Gases, Vol. 2, Kinetics and Mechanisms, London, MacMillan Press 1971.
138. *Seeger, A.*: Theorie der Gitterfehlstellen, in: S. Flugge (Hrsg.): Handbuch der Physik, Bd. VII, Teil 1, Kristallphysik 1, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955, S. 383.
139. *Koster, W.*: Z. Metallkunde 39 (1948) 1.
140. *Dahl, W.*; *Lange, K. W.*; *Papamentellos, D.* (Hrsg.): Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung, Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1972.
141. *Grabke, H. J.*; *Tauber, G.*: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) 215.
142. *G. Hörz*: J. Less-Common Metals (demnächst).
143. *Weber, B.*; *Cassuto, A.*: Surface Sci. 39 (1973) 83.

Раздел III

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ

(Г. Х ёрц)

Глава 15

ВВОДНАЯ

1. ОБЗОР

Свойства металлов и сплавов значительно изменяются в зависимости от содержания газов и углерода. Величина изменения свойств зависит от вида и количества примесей. Кроме того, это изменение определяется состоянием соответствующего металлоида. Водород, углерод, азот и кислород могут находиться в металле в виде растворенных атомов, в виде составляющих соединений пленок на поверхности или входить в состав неметаллических фаз внутри металла. С одной стороны, можно улучшать определенные свойства материалов путем регулирования содержания газов и углерода. Здесь следует упо-

мянуть о повышении прочностных свойств металлов, особенно износостойкости путем азотирования, науглероживания и карбонитрирования. С другой стороны, неконтролируемое растворение водорода, углерода, азота и кислорода в металлах может привести к значительному ухудшению свойств, что при неблагоприятных условиях вызывает полное охрупчивание. При образовании пленки окалины на металлической поверхности механические свойства материала изменяются в худшую сторону и это может привести к его разрушению. Процессы выделения фаз также зачастую неблагоприятно влияют на свойства металла. При определенной морфологии выделяющихся частиц, например в системе тантал — кислород (пластинообразные выделения), или при образовании выделений на границах зерен, например в молибдене и вольфраме, возникают напряжения, которые могут привести к разрушению материала. Напротив, выделения фаз оказывают благоприятное влияние при дисперсионном твердении в процессе старения определенных сплавов.

В этой главе речь пойдет преимущественно об изменениях свойств металлов в зависимости от растворения неметаллов и будет дано объяснение этим изменениям. В справочниках имеются количественные экспериментальные результаты для переходных металлов Va или IVa групп периодической системы элементов V, Nb и Ta, а также Ti, Zr и Hf, т. е. для металлов с относительно большими пределами растворимостей газов и углерода. Поэтому данные о связи концентрации со свойствами относятся преимущественно к этим двум группам металлов. В настоящее время только для немногих явлений, вызванных растворенными металлоидами, существует возможность единого теоретического описания, например для эффекта Снука и эффекта Горского. Для упрочнения твердых растворов имеется ряд хороших теоретических объяснений, однако есть еще трудности объяснения феноменологического порядка. До сих пор изменения электрических и магнитных свойств в зависимости от растворенных примесей объясняли только качественно, так как уже электронные структуры чистых металлов, особенно переходных, чрезвычайно сложны.

Прежде чем рассматривать свойства в отдельности, нужно сначала сделать некоторые принципиальные замечания о растворах газов и углерода в металлах и вызванных ими эффектах.

2. МЕЖДОУЗЛИЯ

Металлоиды с малыми атомными радиусами, такие как H, O, N, C, при растворении в металлах располагаются в междоузлиях. В кубической объемноцентрированной (о.ц.к.), кубической гранцентрированной (г.ц.к.) и в гексагональной плотноупакованной (г.п.у) решетках существуют два различных типа геометрических мест, а именно — октаэдрические и тетраэдрические [1]. В о.ц.к. решетке средние точки октаэдриче-

ских междоузлий лежат на серединах ребер и в центрах поверхностей одной ячейки кубической решетки (рис. 67,а). Шесть атомов металла окружают октаэдрическое место и образуют несимметричный октаэдр. Как видно на рис. 67,а, расстояние AB равно постоянной решетки a в о.ц.к. структуре, в то время как расстояние CE и DF равны $a/\sqrt{2}$. При этом кратчайшее расстояние AB в этом же направлении является одной

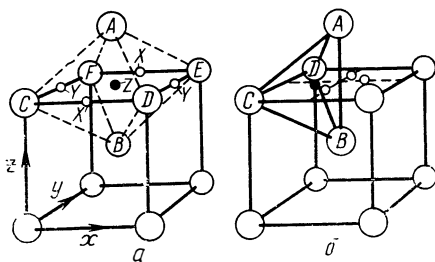


Рис. 67. Междоузлия в о. ц. к. решетке: а — октаэдрические места на позициях X, Y и Z (светлые точки); октаэдрическое упорядочение атомов основы A, B, C, D, E и F вокруг определенного места (черная точка); б — тетраэдрические места (светлые точки); тетраэдрическое упорядочение атомов основы A, B, C и D вокруг определенного места (черная точка)

из осей кубической единичной ячейки. В о.ц.к. решетке существуют три таких взаимно перпендикулярных направления x , y , z , образующих три различные группы октаэдрических мест. Соответствующие места появляются в равном количестве и называются как X-, Y- и Z- места (см. рис. 67,а).

Центры тетраэдрических мест находятся на поверхности единичной ячейки о.ц.к. структуры (см. рис. 67,б). Каждая поверхность содержит четыре таких центра, которые лежат на середине прямых между средней точкой поверхности и четырьмя серединами ребер. Тетраэдрическое междоузлие является средней точкой несимметричного тетраэдра, который образуется двумя углами и двумя центрами кубической единичной ячейки.

На один атом металла в о.ц.к. решетке приходится три октаэдрических или шесть тетраэдрических мест, которые образуют тетрагональную симметрию. Октаэдрические пустоты занимают в о.ц.к. решетке меньше места, чем тетраэдрические, в то время как в г.ц.к. и в г.п.у. решетках соотношение обратное. Если обозначить через r радиус шара, который может занимать междоузлие без искажения решетки, и через R радиус шарообразного атома металла, то справедливо [1] для

$$\text{о. ц. к.: } r (\text{октаэдр}) = 0,115 R, \quad r (\text{тетраэдр}) = 0,291 R; \quad (15.1)$$

$$\text{г. ц. к., г. п. у.: } r (\text{октаэдр}) = 0,414 R, \quad r (\text{тетраэдр}) = 0,225 R. \quad (15.2)$$

Однако уравнения (15.1) и (15.2) не позволяют сделать заключение о виде мест, которые заняты в данном металле, и о внедренном атоме. Взаимодействие междоузлий с растворенными атомами в о.ц.к. решетке рассматривается, например, в работе Д. Н. Бесхерса [2]. В соответствии с ней O и N в Nb, а также N и C в V должны занимать тетраэдрические места, в

то время как O в V и C в Ta, а также N и C в α -Fe предпочитают октаэдрические места (но имеются и другие данные — см. [101, 102]).

3. ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ (РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР, УПРУГИЙ ДИПОЛЬ)

Атомные радиусы внедренных атомов H, O, N и C составляют, по Л. Паулингу [3], в ковалентном окружении: 0,30; 0,66; 0,70 и 0,77 Å (см. также [103]). Однако эти радиусы мало что говорят о величине металлоида в растворенном состоянии. Размеры атома или иона зависят от окружения, связи, электронных эффектов и т. д., и они меняются от металла к металлу. Однако несомненным является то, что большие атомы металлоидов O, N, C требуют больше места, чем может обеспечить междоузлие [1]. Поэтому при внедрении этих атомов из-за размерных соотношений происходят искажения металлической решетки, которые приводят впоследствии к расширению решетки.

Локальные искажения, вызываемые внедренными атомами, необходимо описывать с помощью аппарата теории упругости [4, 5]. Особенно многообещающей является концепция упругого диполя [6—9], которая описывает математически с помощью симметричных тензоров диполи двух типов: диполи смещения и диполи сил [7]. Чаще поведение дефекта как упругого диполя характеризуется с помощью λ -тензора [9]. Этот тензор является симметричным и поэтому может быть изображен с помощью поверхности второго порядка, т. е. эллипсоидом с тремя перпендикулярными по отношению друг к другу осями. В главной системе осей существует λ -тензор в диагональной форме.

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (15.3)$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ являются удлинениями на мольную долю дефекта в направлении главных осей (основные значения). Симметрия тензора [3] соответствует симметрии искажений, т. е. симметрии дефекта. Если речь идет о кубических дефектах, то справедливо

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 \quad (15.4)$$

и эллипсоид вырождается в шар. При тетрагональном дефекте справедливо

$$\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3, \quad (15.5)$$

т. е. эллипсоид является симметричной поверхностью вращения. В случае растворов внедрения атомов примеси в о.ц.к. решетке два основных значения равны, в то время как третья основная ось (основные значения λ_1) указывает на направление основной

симметрии дефекта, т. е. на направление одной из трех кубических осей решетки. Существуют три возможные ориентации тетрагональных λ_1 -осей, а именно — параллельно направлениям $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Эллипсоид удлинения может быть обозначен с помощью структурного фактора ($\lambda_1 - \lambda_2$), который является мерой тетрагональности поля искажения, вызванного внедренным атомом.

С точки зрения концепции упругого диполя можно объяснить ряд явлений в о.ц.к. решетке, в том числе внутреннее трение с релаксацией дефектов, представляемых с помощью упругого диполя в периодически изменяющемся поле напряжений и старение твердого раствора благодаря внедренным атомам, в основе которого лежит взаимодействие упругого диполя с полями искажений при перемещениях (см. $[100]$).

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Кроме искажений решетки, появляется электронное взаимодействие между внедренными растворенными атомами и металлом, которое влияет прежде всего на электрические и магнитные свойства металла. При этом электроны могут покидать атом неметалла или приходить к нему. Для переходных металлов в ряде работ $[10-15]$ (см. также $[1, 16]$) принят переход электронов от атомов неметалла на незаполненную d -оболочку металла. Особенно это возможно для раствора водорода, а также для образования соответствующих гидридов металлов (протонная теория $[1, 12]$). Но и переход электронов от металла к неметаллу также необходимо принимать во внимание (анионная теория $[1]$).

Электронному распределению в окружении примесных атомов в моновалентных металлах посвящена теоретическая работа Д. Фриделя $[17]$. В соответствии с ней при экранировании положительного заряда примеси, например в случае протона, могут возникать связанные состояния. По Д. Фриделю $[18, 19]$, особенные соотношения существуют при растворении атомов примеси, если эти атомы обладают p -, d - или f -электронными уровнями и энергия электронного уровня атома примеси примерно равна энергии Ферми основного металла. Тогда появляется эффект резонанса, который приводит к так называемым виртуально связанным состояниям. Такие состояния сильно увеличивают электросопротивление основного металла $[18, 19]$. Однако эта концепция виртуально связанных состояний используется до сих пор только для металлического состояния переходные металлы в ряду нормальных металлов $[18]$.

Ранее считалось, что заряженное состояние растворенного металлоида можно вывести из исследований электропереноса $[1]$. Однако в настоящее время известно, что на эффективный

заряд атома неметалла значительно влияет импульсный перенос перемещающихся электронов или дырок. Однако о состоянии заряда внедренного растворенного атома можно получить сведения с помощью исследования электропереноса в полях Холла (например, углерода и азота в α -железе [104]) или мессбауэровской спектроскопии (например, при исследовании эффекта Мессбауэра в мартенситных и аустенитных сплавах Fe—C и Fe—N [105]).

Глава 16 СВОЙСТВА

1. ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ

Расширение решетки металлов из-за внедренных примесных атомов может быть понято в рамках концепции упругого диполя. Тогда для относительного изменения постоянной решетки a в кубических кристаллах [8, 9] справедливо

$$(1/a_0) (da/dc) = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)/3. \quad (16.1)$$

Следовательно, постоянная решетки должна линейно возрастать с концентрацией c дефектов, а именно тем сильнее, чем больше $(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)$, т. е. чем больше внедренный атом. Это положение в значительной мере подтверждается экспериментальными данными табл. 9 для о. ц. к. решетки металлов Va группы периодической системы. Значения свойств чистых металлов собраны в табл. 10. Из табл. 9 следует, что значения $\Delta a/\Delta c$ в ряду H, O, N вообще растут и абсолютные значения приняты от 0,002 до 0,006 Å/% (ат.) (рис. 68), что соот-

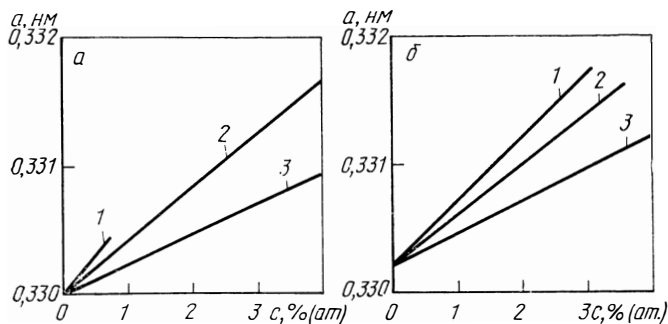


Рис. 68. Влияние азота, кислорода и водорода на постоянную решетки a при комнатной температуре:
 а — система ниобия [23—25]; б — система тантала [32, 33]; 1 — N;
 2 — O; 3 — H

Изменения свойств ванадия, ниобия и тантала в результате растворения 1% (ат.) водорода, азота или кислорода

Свойства	V-H	V-N	V-O	Nb-H	Nb-N	Nb-O	Ta-H	Ta-N	Ta-O
Константы решетки $\Delta a/\Delta c$ при комнатной температуре, $\text{Å}/\%$ (ат.) $\cdot 10^{-3}$	2,1[20]	4,8[21]	4,8[22]	2,3[23]	6[24]	4,1[25]	2,5[26]	4,95[27]	3,9[28]
Удельное электросопротивление $\Delta \rho/\Delta c$ при комнатной температуре, $\text{МОм} \cdot \text{см}/\%$ (ат.)	1,12[29]	4,7[22]	5,3[22]	0,66[30]	4,1[31]	4,1[25]	0,92[32]	4,9[33]	5,1[33]
Удельная магнитная проницаемость $\Delta \chi/\Delta c$ при комнатной температуре, $\text{см}^3/\%$ (ат.) $\cdot 10^{-6}$	-0,13 [34]	-0,116[22]	-0,18 [22]	—	-0,053 [35]	-0,057[25]	—	—	-0,024 [36]
Внутреннее трение (эффект Снука), удельная интенсивность релаксации $\Delta \Delta_s/\Delta c$, % (ат.) $^{-1}$	—	0,160[37]	0,164[37]	—	0,071[31]	0,098[38]	—	0,095[27]	0,144[36]
Частота, ц	—	0,73[37]	0,73[37]	—	0,73[31]	0,55[38]	—	1[27]	1[36]
Твердость по Виккерсу $\Delta H/\Delta c$ при комнатной температуре, $\text{кгс}/[\text{мм}^2 \%$ (ат.)	—	175[22]	175[22]	6,9[39]	180[31]	120[25]	6,3[40]	175[41]	155[42]
Нагрузка, кгс	—	300[22]	300[22]	—	50	50	1[40]	500[41]	500[42]
Нижний предел текучести $\Delta \sigma_{su}/\Delta c$ при комнатной температуре, $\text{кгс}/[\text{мм}^2 \%$ (ат.) (скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$)	—	52[43]	50[43]	—	60,3[43]	39[43]	—	69[43]	40[43]

Некоторые свойства ванадия, ниобия и тантала

Свойства	Ванадий	Ниобий	Тантал
Постоянная решетки a при 20°C, Å	3,0255	3,3000	3,3020
Удельное электросопротивление ρ при 10°C, мОм·см	19,5	13,5	12,9
Удельная магнитная восприимчивость χ при 20°C, см ³ /г	$5,82 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$0,93 \cdot 10^{-6}$
Твердость по Виккерсу HV при 20°C, кгс/мм ²	55	63	70
Нагрузка, кгс	300	50	500
Нижний предел текучести σ_{su} при 25°C, кгс/мм ²	5,0	3,5	12,5
Остаточное содержание неметалла, % (ат.)	0,1	0,02	0,1
Скорость ползучести $\epsilon \cdot 10^{-5}$ с ⁻¹	4,7	4,7	4,7

ветствует повышению примерно от 0,07 до 0,2%. В г. ц. к. металлах получены обычные значения:

для Pd—N $\Delta a/\Delta c = 0,0026 \text{ \AA}/\%$ (ат.) N, 0,07% [44];

для γ -Fe—N $\Delta a/\Delta c = 0,0077 \text{ \AA}/\%$ (ат.) N, 0,2% [45];

для γ -Fe—C $\Delta a/\Delta c = 0,0073 \text{ \AA}/\%$ (ат.) C, 0,2% [46].

2. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Теоретически объяснить изменение электросопротивления внедрением растворенных атомов примеси очень трудно особенно для переходных металлов. В принципе периодичность потенциалов поля в металлической решетке испытывает изменения вследствие как внедрения атомов примеси в междоузлия, так и перемещения соседних атомов, поэтому электросопротивление металла растет. При этом имеют значение заряженное состояние атома примеси и экранирование заряда примеси электронами проводимости, а также величина внедренного атома [47, 48]. Кроме того, по Д. Фриделю [17, 18], при известных обстоятельствах могут играть роль связанные или виртуально связанные состояния. У переходных металлов, очевидно, возможен переход электронов от внедренных атомов неметаллов на незаполненную d -оболочку. В этом случае при значительных концентрациях металлоида может снижаться рассеяние s -электронов на d -оболочке (s — d -рассеяние), что способствует отрицательному вкладу в электросопротивление (например, водород в палладии [49]).

Абсолютное увеличение электросопротивления при 1% (ат.) газа составляет у металлов Va группы при комнатной темпе-

ратуре от 0,7 до 5,3 мОм·см/% (ат.) (см. табл. 9), соответствующее относительное изменение 5—40%. Поразительным является относительно слабое влияние водорода и значительно более сильное, но примерно одинаковое влияние кислорода и азота во всех трех металлах. Электросопротивление при комнатной температуре металлов IVa группы (Ti, Zr, Hf), которые при температуре ниже 882,862 и 1740°C имеют г. п. у. решетку, значительно повышается до 8—9 мОм·см/% (ат.) благодаря растворенным кислороду и азоту [50, 51]. При большем собственном сопротивлении чистых металлов IVa группы по сравнению с металлами Va группы получается меньшее относительное возрастание сопротивления от 18 до 26%.

Часто из этого следует, что для электросопротивления, обусловленного растворенными атомами примеси, справедливо правило Маттисена [106]

$$\rho(c, T) = \rho(T) + \rho_0(c), \quad (16.2)$$

для малых значений c , где $\rho(c, T)$ — общее сопротивление; $\rho(T)$ — электросопротивление неискаженной решетки, зависящее от температуры; $\rho_0(c)$ — добавочное сопротивление, обусловленное атомами примеси и не зависящее от температуры. Однако более точные исследования показывают, что правило Маттисена выполняется нестрого и появляются более или менее значительные отклонения. Тогда уравнение (16.2) переходит в

$$\rho(c, T) = \rho(T) + \rho_0(c) + \Delta(c, T), \quad (16.3)$$

где $\rho_0(c)$ — добавочное сопротивление при 0 К; $\Delta(c, T)$ — отклонения от правила Маттисена [107].

Правило Маттисена лежит в основе предположения о том, что рассеяние электронов на фонах и на атомах примесей обуславливает вклады в общее сопротивление, которые не зависят друг от друга и являются аддитивными. Следовательно, отклонения от правила Маттисена появляются закономерно, если при более значительном содержании примесных атомов изменяются свойства металлической матрицы, например параметр решетки, упругие константы или электронная структура [47]. Важной причиной отклонений от правила Маттисена также является неупругое и анизотропное рассеяние электронов [107]. Можно ожидать отклонений от правила Маттисена, если существуют два уровня проводимости с различными вкладами в проводимость или анизотропия поверхностей Ферми [48, 57, 107], как это имеет место у переходных металлов.

Отклонения от правила Маттисена существуют практически во всех системах металлов IVa группы с кислородом, азотом и углеродом. Относительно небольшой эффект наблюдается и при низких температурах (примерно около 50 К), например при введении азота в ниобий до содержаний примерно 0,2% (ат.) [108]. При температурах выше 1000 К добавочное сопротивление

металлов IVa и Va групп (разница между электросопротивлениями чистого металла и твердого раствора металл — металлоид) при постоянном содержании металлоида с ростом температуры резко падает [22, 31, 32—56]. Это видно на рис. 69

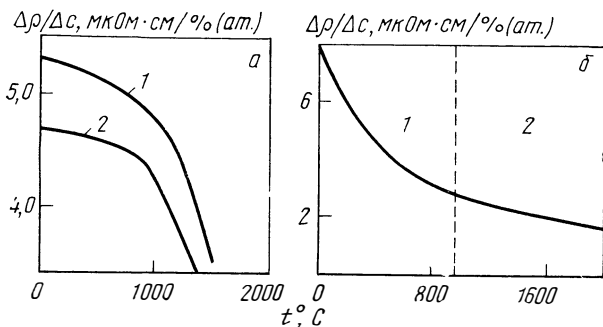


Рис. 69. Влияние температуры на добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ в результате растворения газа:
 а — система V—O (1) и V—N (2) [22]; б — система Zr—O :
 : α -Zr—O (1); β -Zr—O (2) [51, 55]

для систем V—O и V—N [22], а также для Zr—O [55]. При этом добавочное сопротивление при постоянной температуре до концентраций неметалла примерно несколько атомных процентов практически пропорционально концентрации.

3. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Уменьшение магнитной восприимчивости при растворении водорода в палладии или никеле часто рассматривается как указание на ионизацию атомов водорода и переход электронов от водорода на d -уровень металла (протонная теория) [1, 12]. Однако нужно принимать во внимание, что соответствующие сплавы при комнатной температуре двухфазны [12]. Более точные выводы должны быть подкреплены экспериментальными результатами в системах газ — металлы Va группы. Табл. 9 показывает, что в этих системах в области α -твердых растворов магнитная восприимчивость постоянно уменьшается с ростом концентрации газа. Эти значения свидетельствуют, очевидно, о переходе электронов на d -уровень. В этом случае нужно еще принимать во внимание, что магнитная восприимчивость также испытывает влияние от изменения межатомного расстояния в металлической решетке. Расширение решетки происходит как при внедрении атома в матрицу металлов Va группы, так и при повышении температуры. Точный анализ результатов в системах Nb—N и Nb—O показывает, что для определенного изменения параметра решетки получают обычные величины уменьшения восприимчивости, когда произошло рас-

ширение решетки, с одной стороны, из-за растворения азота или кислорода и, с другой, — из-за повышения температуры [31].

По табл. 9 абсолютное уменьшение магнитной восприимчивости благодаря растворенным газам в ряду V, Nb, Ta снижается. Однако в такой же последовательности уменьшаются основные параметры для чистых металлов, так что для растворенных азота и кислорода получается меньшее различие в изменениях — от 2 до 3% на 1% (ат.) газа.

4. ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ

Существо и классификация процессов

Если в колеблющемся твердом теле механическая энергия колебаний превращается в результате внутренних процессов в тепло, то говорят о внутреннем трении. Это выражается в затухании колебаний, т. е. в уменьшении амплитуды колебаний свободно колеблющегося тела. Затухание связано с неупругим поведением. Это означает, что под влиянием внешнего напряжения σ , кроме упругого удлинения ϵ , по закону Гука появляется еще дополнительное удлинение ϵ_z , которое понижает модуль упругости M . Такого рода неупругие удлинения приводят к тому, что, кроме обратимого сдвига атомов кристаллической решетки, протекают еще другие необратимые процессы, которые приводят к термическим, магнитным, электрическим или атомным перераспределениям. При этом особый интерес вызывает возникший в результате напряжений новый порядок мест дефектов решетки (внедренные или замещенные растворенные атомы, вакансии, дислокации, границы зерен) [1, 5, 8, 9, 58, 59].

Процессы, протекающие при внутреннем трении, могут быть подразделены по зависимости напряжения от добавочного удлинения:

А. ϵ_z пропорционально σ ($\epsilon_z = \alpha\sigma$);

Б. ϵ_z является определенной функцией от σ [$\epsilon_z = f(\sigma)$];

В. ϵ_z не зависит определенным образом от σ . По функциям времени, с помощью которых описываются процессы:

1. Текущее состояние $f(t) = \text{const}$.

2. Неустановившийся процесс $f(t) = \exp(-t/\tau)$.

3. Случай резонанса $f(t) = \exp(-\beta t) \exp(i\omega t)$, где t — время; τ — время релаксации; α , β — константы; ω — круговая частота [60]. Важными являются комбинации А2, В1 и А3, т. е. процессы релаксации, механический гистерезис и процессы резонанса. Ниже будут рассмотрены подробно только процессы релаксации.

Релаксация и неупругость

Материал, подчиняющийся закономерностям типа А2, Ц. Зинер [61] назвал «неупругим», или «линейным стандарт-

ным твердым телом». Для него вместо закона Гука для упругого тела

$$\sigma = M \varepsilon \quad (16.4)$$

справедливо линейное дифференциальное уравнение

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M (\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon}), \quad (16.5)$$

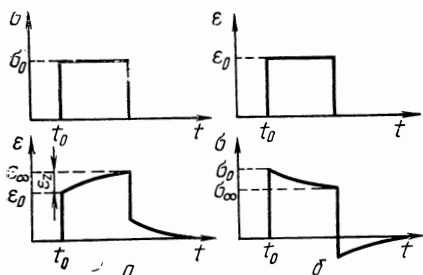
где σ — напряжение; ε — удлинение; $\dot{\sigma}$ и $\dot{\varepsilon}$ — производные по времени; τ_ε и τ_σ — времена релаксации; M — модуль упругости.

Рассмотрим специальные случаи уравнения (16.5).

а. Релаксация при постоянном напряжении (рис. 70,а). При приложении напряжения σ_0 за время $t=t_0$ мгновенно происходит упругое удлинение ε_0 . Неупругое удлинение возрастает

Рис. 70. Зависимость напряжения σ и удлинения ε от времени в материале с релаксационным поведением:

а — релаксация удлинения при постоянном напряжении; б — релаксация напряжения при постоянном удлинении



экспоненциально от ε_0 до ε_∞ . При снятии напряжения удлинение тотчас падает до ε_0 и далее экспоненциально приходит к нулю. При этом постоянная затухания равна времени релаксации τ_σ для постоянного напряжения (упругое последствие).

б. Релаксация при постоянном удлинении (рис. 70,б). За время $t=t_0$ устанавливается удлинение ε_0 . Тогда напряжение падает экспоненциально от начального значения σ_0 до σ_∞ , причем появляется время релаксации τ_σ для постоянного удлинения.

При циклической нагрузке с круговой частотой ω удлинение ε оказывается не в фазе с нагрузкой σ . Следовательно, можно записать

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}, \quad (16.6)$$

где δ — угол сдвига фаз. Если заменить уравнение (16.6) на (16.5), то в изменяющемся состоянии для фазового угла получим

$$\operatorname{tg} \delta = \omega (\tau_\sigma - \tau_\varepsilon) / (1 + \omega^2 \tau_\sigma \tau_\varepsilon). \quad (16.7)$$

В качестве динамического модуля $M(\omega)$ принято соотношение напряжения к части удлинения (действительная часть), которое находится в фазе с напряжением:

$$M(\omega) = \frac{\sigma_0}{\operatorname{Re} \varepsilon} = M_r \frac{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2}{1 + \omega^2 \tau_\sigma \tau_\varepsilon}, \quad (16.8)$$

при этом M_r является релаксирующим упругим модулем из уравнения (16.5), который связан с нерелаксирующим модулем M_u по соотношению

$$M_u = (\tau_\sigma / \tau_\varepsilon) M_r. \quad (16.9)$$

Из-за $M_u > M_r$ получается $\tau_\sigma > \tau_\varepsilon$. С помощью сокращения $\sqrt{\tau_\sigma \tau_\varepsilon} = \tau$ и из уравнения (16.8) с учетом (16.9) получается выражение

$$M(\omega) = M_u \left[1 - \frac{M_u - M_r}{M_u} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (16.10)$$

$$\text{или } M(\omega) = M_u \left[1 - \Delta \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad \text{с } \Delta = \frac{M_u - M_r}{M_u}, \quad (16.11)$$

причем для:

$$\begin{aligned} \omega \tau \ll 1 & \quad M(\omega) = M_r; \\ \omega \tau = 1 & \quad M(\omega) = (M_u + M_r)/2; \\ \omega \tau \gg 1 & \quad M(\omega) = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} M_r = M_u. \end{aligned} \quad (16.12)$$

Относительное рассеяние энергий на одно колебание составляет при малых углах сдвига фаз δ

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \sin \delta \approx 2\pi \operatorname{tg} \delta = 2\pi \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (16.13)$$

На рис. 71 по уравнениям (16.11) и (16.13) представлены динамический модуль $M(\omega)$ и рассеяние энергии $\Delta W/W$ от $\omega \tau$ в логарифмическом масштабе. Начиная с малых $\omega \tau$, значение $M(\omega)$ растет от M_r до M_u при высоких $\omega \tau$. Отношение $\Delta W/W$

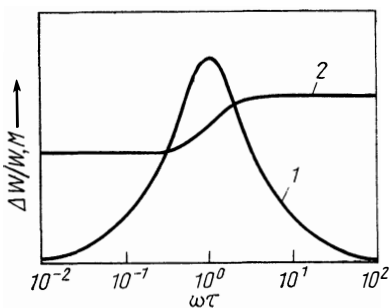


Рис. 71. Зависимость частоты затухания (потеря энергии $\Delta W/W$) и упругий модуль M релаксирующего материала:
1 — $\Delta W/W \approx 2\pi \operatorname{tg} \delta$; 2 — $M(\omega)$

проходит при $\omega \tau = 1$ через максимум, причем при очень низких и высоких частотах потери исчезают. Если время релаксации τ известно, то можно определить положение максимума на кривых $\Delta W/W$ при изменении частоты ω . Так как, однако, в большинстве случаев τ зависит от температуры, то максимум может быть установлен при постоянной частоте по изменению температуры.

Для описания затухания колебаний можно использовать, кроме угла сдвига фаз δ и рассеяния энергии $\Delta W/W$, логарифмический декремент затухания ϕ и величину, обратную добротности Q^{-1} и называемую «затуханием, или внутренним трени-

ем»

см». Между этими величинами при малых эффектах существует связь

$$\delta = \frac{\vartheta}{\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = Q^{-1}. \quad (16.14)$$

О возможных релаксационных явлениях свидетельствуют также эффекты Снука и Горского, рассмотренные ниже. С помощью этих эффектов обнаруживают распределение внедренных атомов в металлической решетке при приложении внешнего напряжения или градиентов расширения.

Эффект Снука

Эффект Снука, появляющийся в о. ц. к. решетках [1, 8, 9, 61—66], связан с возникшей в результате напряжений диффузией внедренных растворенных атомов. Этот эффект был открыт в α -железе, которое содержит незначительные количества растворенных углерода и азота. При этом атомы примеси располагаются в октаэдрических междуузлиях и вызывают тетрагональное искажение. Как следует из рис. 67,а, существуют три различных вида октаэдрических позиций (X, Y, Z), причем тетрагональные оси искажений совпадают с осями кубической решетки x, y, z . Если на кристалл не действует внешнее напряжение, то каждый из трех видов мест на одну треть занят внедренными атомами. При приложении напряжений, например, в направлении z вследствие удлинения ребра z энергетически благоприятны места Z . Поэтому равномерное распределение внедренных атомов на трех видах мест изменяется в пользу мест Z и появляется последующее удлинение. Однако при этом происходит только смена мест соседних междуузлий, так что время релаксации примерно одного порядка с обратной частотой смены мест Γ диффузии. Для углерода и азота в α -железе при комнатной температуре наблюдается примерно один перескок в секунду.

Время релаксации и константы диффузии. Эффект Снука может быть описан при малых концентрациях растворенных компонентов с помощью единственного времени релаксации τ_r . Это связано со средним временем пребывания τ атома в междуузлии или со средней частотой смены мест (частотой перескока) $\Gamma = 1/\tau$ по соотношению [1]

$$\tau_r = 2\tau/3 = 2\Gamma/3. \quad (16.15)$$

Тогда при использовании уравнений (11.62) и (11.63) для коэффициента диффузии получается

$$D = a_0^2 \Gamma/24 = a_0^2/36\tau_r, \quad (16.16)$$

где a_0 — постоянная решетки. При этом предполагают, что атомы в междуузлиях в о. ц. к. решетке сидят только на окта-

эдрических местах и атомы перескакивают только на соседние октаэдрические места.

Интенсивность релаксации. При более низких концентрациях неметаллов интенсивность релаксации определяется выражением

$$\Delta_r = \frac{M_u - M_r}{M_r} = 2 Q_{\max}^{-1}, \quad (16.17)$$

где Q_{\max}^{-1} соответствует максимальному затуханию для $\omega\tau_r = 1$. Δ_r точно так же, как Q_{\max}^{-1} при малых концентрациях c атомов на междоузлиях, пропорционально c :

$$\Delta_r = \alpha c, \quad (16.18)$$

так что $\Delta\Delta_r/\Delta c = \alpha$ — удельная интенсивность релаксации на единицу концентрации. M в уравнении (16.17) при изгибных колебаниях представляет собой модуль упругости E , при крутильных колебаниях — модуль сдвига G . В монокристалле E и G , а также Δ_r зависят от кристаллографической ориентации.

С помощью концепции упругого диполя интенсивность релаксации можно связать с удельными свойствами дефекта. При существовании дефектов тетрагональной симметрии в монокристалле о. ц. к. решетки получается при приложении напряжения в направлениях $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ [8].

$$\Delta_{E\langle 100 \rangle} = \frac{2}{9} \frac{c v}{k_B T} E_{\langle 100 \rangle} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (16.19)$$

$$\text{или } \Delta_{E\langle 111 \rangle} = 0; \quad (16.20)$$

т. е. в направлении $\langle 111 \rangle$ эффект Снука должен исчезнуть. В уравнении (16.19) c — концентрация атомов на междоузлиях, выраженная в молярных долях; v — атомные объемы металла; $E_{\langle 100 \rangle}$ — модуль упругости в направлении $\langle 100 \rangle$; k_B — постоянная Больцмана. Хотя по существу поликристаллический материал имеет изотропное поведение, в этом случае интенсивности релаксаций зависят от величины зерна и от одной из существующих текстур. Поэтому удельные силы релаксации, представленные в табл. 9 для металлов группы Va, не сравнимы друг с другом.

В заданном материале удельная сила релаксации $\Delta\Delta_r/\Delta c$ должна зависеть от величины атома в междоузлии, в случае азота и кислорода заняты одинаковые группы междоузлий. Однако по табл. 9 для систем V—N и V—O при равных условиях опытов и свойств материалов получены примерно одинаковые значения $\Delta\Delta_r/\Delta c$, в то время как для ниобия и тантала обнаружены значительно большие силы релаксации. При другом подборе литературных данных, однако, можно установить обратную тенденцию [9, 76]. Более значительные удельные силы релаксации появляются в системе Fe—C (0,43) и в системе Fe—N (0,40) [9, 76].

Влияние температуры. Для температурной зависимости коэффициента диффузии справедливо

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_m/RT), \quad (16.21)$$

где ΔH_m — энтальпия перемещения. Тогда с учетом уравнения (16.16) следует соотношение

$$\tau_r = \tau_{0r} \exp(\Delta H_m/RT) \quad \text{с} \quad \tau_{0r} = \frac{a_0^2}{36 D_0}. \quad (16.22)$$

Температурная зависимость внутреннего трения Q^{-1} описывается уравнением [1]

$$\begin{aligned} Q^{-1} &\approx \frac{Q_{\max}^{-1}}{\cos \left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]} = \\ &= Q_{\max}^{-1} \sec \left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right], \end{aligned} \quad (16.23)$$

где T_m — температура, при которой Q^{-1} в случае постоянной частоты достигает максимума.

Взаимодействия. При более высоких концентрациях неметаллов, которые фиксируются в о. ц. к. решетках переходных металлов Va группы периодической системы, наблюдают отклонения от простого эффекта Снука [1, 9, 37, 67—73]. Это может быть следствием образования кластеров из двух или более внедренных атомов. Если кластер образуется из двух атомов, то пик Снука расширяется, причем он может быть зафиксирован как два отдельных максимума с двумя временами релаксации. Высота первого максимума линейно возрастает с ростом концентрации неметалла (релаксация отдельных атомов); высота второго максимума растет пропорционально квадрату концентрации (релаксация пар). Взаимодействие может возникнуть также между внедренными и замещенными атомами примеси, которое также приводит к расширению максимума пика Снука [1, 9, 74, 75].

Затухание эффекта Снука в г. ц. к. решетке. В г. ц. к. решетках эффект Снука не обнаруживается, так как атомы на междоузлиях вызывают искажения кубической симметрии. Внутреннее трение может появиться лишь при более высоких концентрациях вследствие релаксации от пар атомов на междоузлиях в положении гантели [1].

Эффект Горского. Эффект Горского был открыт еще в 1935 г. [77], но лишь в последние годы он подтвержден в системах металл — водород и более точно описан [78, 79]. Упругое последствие и внутреннее трение измеряли в системах металлов Va группы с водородом [80—84]. Эффект Горского является процессом диффузионной релаксации, который может возникнуть, если на междоузлиях в металлической решетке

находятся атомы, вызывающие расширение решетки и обладающие большой подвижностью. Если в образце создать градиент дилатации, например, с помощью изгиба, то атомы на междоузлиях следуют этому градиенту и образуют градиент концентрации дефектов. При этом атомы на междоузлиях диффундируют на расстояния, которые соответствуют размерам образца. Этот процесс приводит к добавочному зависимому от времени (неупругому) удлинению. Эффект Горского описывается с помощью времени релаксации τ и интенсивности релаксации Δ_E . При этом τ — время, за которое образуются градиент концентраций и добавочное удлинение ε_z . Интенсивность релаксации равна отношению ε_z к полученному удлинению ε : $\Delta_E = \varepsilon_z / \varepsilon$.

Затухание колебаний при изгибе односторонне нагруженной пластины толщиной h можно описать с помощью выражения

$$Q^{-1} = \Delta_E \frac{96}{\pi^4} \sum_{m=1,3,5} \frac{1}{m^4} \frac{\omega \tau_m}{1 + (\omega \tau_m)^2}, \quad (16.24)$$

где для времени релаксации справедливо

$$\tau_m = \frac{h^2}{m^2 \pi^2 D}. \quad (16.25)$$

С учетом экспериментальной точности членами более высокого порядка можно пренебречь, так что

$$Q^{-1} = \Delta_E \frac{96}{\pi^4} \frac{\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} \quad \text{с} \quad \tau_1 = \frac{h^2}{\pi^2 D}. \quad (16.26)$$

Следовательно, на основе измерений внутреннего трения можно определить коэффициент диффузии водорода.

5. ТВЕРДОСТЬ

Твердость является широко используемой характеристикой прочности вещества; однако физически ее смысл еще не вполне ясен. Поэтому теоретические положения представлены в ближайшем разделе, посвященном пределу текучести при растяжении. В табл. 9 приведены изменения твердости металлов Va группы в результате растворения 1% (ат.) водорода, азота и кислорода при комнатной температуре и малых нагрузках. Согласно этим данным, водород относительно мало влияет на твердость. Абсолютные изменения от 6 до 7 кгс/мм² на 1% (ат.) соответствуют изменениям примерно на 10% (см. табл. 10). В то же время в результате растворения азота и кислорода твердость повышается до 120 и 180 кгс/мм² на 1% (ат.), т. е. на 190 и 320% на 1% (ат.). На ниобий и тантал азот воздействует сильнее, чем кислород. Возрастание твердости пропорционально размеру атома газа. Как видно рис. 72, увеличение

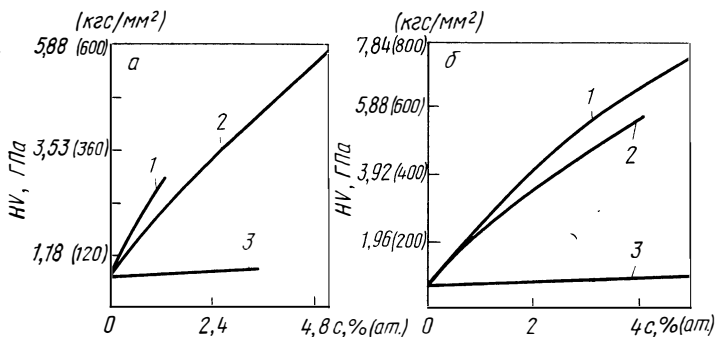


Рис. 72. Влияние азота, кислорода и водорода на твердость HV при комнатной температуре:
 а — система ниобия [25, 31, 39]; 1 — N (50 кгс); 2 — O (50 кгс); 3 — H, б — система тантала [40—42]; 1 — N (500 кгс); 2 — O (500 кгс); 3 — H (1 кгс)

твердости с ростом концентраций азота и кислорода происходит нелинейно. Твердость чистого металла изменяется сильнее, чем твердость металла, содержащего газ [85].

Предел текучести (упрочнение твердого раствора)

Из табл. 9 и 10 следует, что нижняя граница предела текучести металлов очень сильно возрастает при растворении азота или кислорода. При содержании газов выше 0,1% (ат.) (ванадий и тантал) или 0,02% (ат.) (ниобий) предел текучести при комнатной температуре линейно повышается, от 39 до 60 кгс/мм² на 1% (ат.), что соответствует возрастанию примерно на 1000—1700% от исходного значения для чистого металла. Как и в случае твердости, предел текучести ванадия практически не повышается, для ниобия и тантала эта величина сильно зависит от вида газа. Соотношение коэффициентов упрочнения α_N/α_O ($\alpha_r = \Delta\sigma/\Delta c$) для азота и кислорода составляет по данным табл. 9: для V 1,04; для Nb 1,55; для Ta 1,73 [43]. Как следует из рис. 73 для системы Ta—N, коэффициент упрочнения в

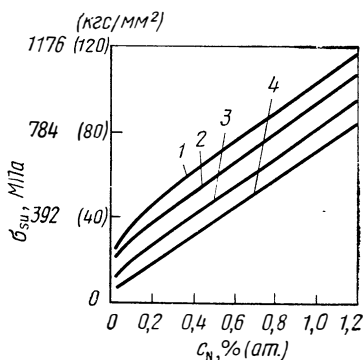


Рис. 73. Влияние азота на нижний предел текучести $\sigma_{0.2}$ тантала ($\epsilon = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) при различных температурах [43], °С:
 1 — минус 60; 2 — минус 30; 3 — 25; 4 — 90

области линейного роста предела текучести при растяжении практически не зависит от температуры в интервале $-60+90^{\circ}\text{C}$.

Растворенные газы оказывают сильное влияние на предел текучести металлов IV а группы Ti, Zr, Hf, которые при комнатной температуре обладают г. п. у. решеткой [50, 51]. При комнатной температуре в системах Zr и Hf получены следующие коэффициенты упрочнения $\alpha_r = \Delta\sigma/\Delta c$, кгс/мм² на 1% (ат.) газа [51]: 36 для Zr—N, 29 для Zr—O, 38 для Hf—N, 12 для Hf—O. Следовательно, и в металлах Va группы азот оказывает более сильное влияние на упрочнение, чем кислород. На рис. 74 представлено влияние кислорода на предел текучести титана при различных температурах. Изображение в логарифмических координатах (рис. 74,б) показывает, что при низких температу-

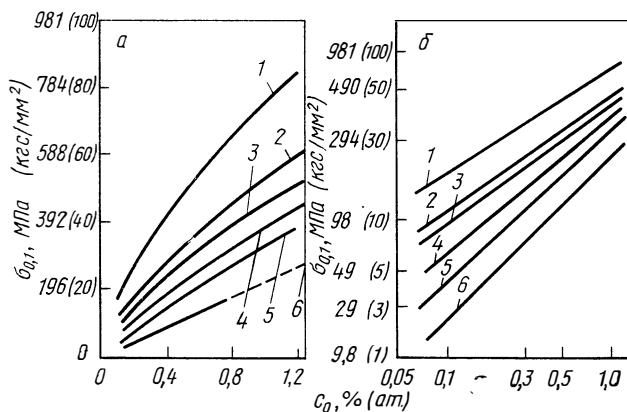


Рис. 74. Влияние кислорода на предел текучести $\sigma_{0.1}$ титана ($\epsilon = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) при различных температурах, $^{\circ}\text{C}$ [50]:
 а — линейная шкала: 1 — минус 196; 2 — минус 70; 3 — минус 26; 4 — минус 25; 5 — 91; 6 — 227; б — двойная логарифмическая шкала: 1 — минус 196, $\sigma_{0.1} \sim c^{1/2}$; 2 — минус 70; 3 — минус 26; 4 — 25; 5 — 91; 6 — 227, $\sigma_{0.1} \sim c$

рах существует параболическая ($\sigma \sim c^{1/2}$), а при высоких температурах — линейная ($\sigma \sim c$) зависимость предела текучести при растяжении от концентрации кислорода. Можно ожидать, что эти результаты так же как и данные табл. 9 для металлов Va группы, относятся к бамбуковидной структуре. Соответствующие результаты для монокристаллов можно найти в справочной части (см. например, систему Ta—N) [109, 110].

Увеличение предела текучести с ростом содержания азота и кислорода, т. е. упрочнение твердого раствора зависит от взаимодействия дислокаций с растворенными атомами примеси, внедренными в металлическую решетку. Исходным пунктом каждой теории упрочнения твердого раствора является расчет

сил взаимодействия атома примеси с дислокацией. Вторым шагом является статистическое суммирование взаимодействий многих атомов примеси с дислокацией в предположении конечного линейного напряжения. Тогда минимальная сила, которая необходима, чтобы дислокация могла двигаться по плоскости скольжения, дает критическое напряжение сдвига.

Силы взаимодействия между дислокациями и атомами примеси могут делиться на близко- и дальнедействующие и обычно обсуждаются вклады обеих частей в напряжение сдвига τ_A и τ_B вместе и порознь. При этом компонент τ_B для преодоления дальнедействующего поля напряжений слабо зависит от температуры. Компонент τ_A , который характеризует взаимодействие с препятствием, напротив, зависит от температуры, так как препятствия для близкодействующих сил взаимодействия могут быть преодолены с помощью термической активации. Различные теории упрочнения кристаллов твердых растворов различаются по механизму взаимодействия атомов примеси и дислокаций, а также по суммированию взаимодействий многих атомов примеси с дислокациями. Особенно можно отметить теории Р. Л. Флейшера и Д. Фриделя [86—90], Р. Лабуша [91], Г. Щека и А. Зеегера [92, 93] (см. также [94—96]).

В о. ц. к. решетке внедренные растворенные атомы примеси вызывают тетрагональные искажения, которые могут быть описаны как упругие диполи, и обнаруживают сильное упругое взаимодействие с дислокациями [86, 97, 98]. Упругие диполи, находящиеся в непосредственной близости от плоскости скольжения дислокации, осуществляют близкодействующее взаимодействие. Этот случай может быть описан с помощью теорий Р. Л. Флейшера и Д. Фриделя [89, 90]. При этом предполагаются очень разбавленные твердые растворы и неподвижные точкообразные препятствия. С введением среднего удаления атомов примеси, касающихся дислокаций, получается соотношение для критического напряжения сдвига τ_c при ОК

$$\tau_c = \beta \frac{F_{\max}^{2/3}}{b^2 E_L^{1/2}} c^{1/2}, \quad (16.27)$$

где β — константа; c — концентрации препятствий; F_{\max} — максимальная сила взаимодействия; E_L — линейное напряжение; b — вклад вектора Бюргера дислокации.

Для концентрированного твердого раствора Р. Лабуш [91] исходил из спектра различных сил взаимодействий или различных расстояний между соседними атомами примеси, прилегающими к дислокациям. Он получил уравнение путем статистических расчетов для критического напряжения сдвига τ_c при ОК

$$\tau_c = \beta' \frac{F_{\max}^{4/3} z^{1/3}}{b^{7/3} E_L^{1/3}} c^{2/3}, \quad (16.28)$$

где β' — константа; z — удаление препятствия от плоскости скольжения.

Внутренние процессы в кристаллах с о. ц. к. решеткой проявляются, по данным [92, 93], наведенным эффектом Снука и вызывают упругие диполи в поле напряжения дислокаций. При этом устанавливаются энергетически наиболее благоприятные диполи и образуются условия для эффекта Снука, который при более низких температурах опытов замораживается. Тогда дислокации находятся в потенциальных ямах и для их движения необходима сила, которая выражается во вкладе в критическое напряжение сдвига τ_c , в дальнейшем зависящее от температуры и возрастающее пропорционально концентрации атомов примеси (см. также В. Франк [95]).

С помощью рассмотренных теорий можно объяснить отдельные аспекты повышения предела текучести в металлах Va группы с о. ц. к. решеткой [43]. В рамках концепции упругого диполя особенно понятны причины того, почему азот по сравнению с кислородом вызывает более сильное возрастание твердости твердого раствора. Однако очень большие трудности возникают при объяснении влияния растворенных газов на предел текучести металлов IVa группы, которые при не очень высоких температурах обладают г. п. у. структурой. В идеальной г. п. у. решетке отдельные растворенные атомы примеси не вызывают тетрагональных искажений. Несмотря на это, экспериментально наблюдают сильное повышение предела текучести. Для его описания существует несколько подходов [51]. Так, Б. В. Р. Тусон [99] предложил близкодействующие взаимодействия между дислокациями и атомами примеси считать в сфере ядра дислокации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Fast, J. D.*: Interaction of Metals and Gases. v. 1.2, Kinetics and Mechanisms, London, Macmillan, 1971.
2. *Beshers, D. N.*: — J. Appl. Phys. 36, (1965), 290
3. *Pauling, L.*: The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, New York: Cornell Univ. Press, 1960.
4. *Eshelby J. D.* The Continuum Theory of Lattice Defects, in F. Seitz, D. Turnbull (Hrsg.), Solid State Physics, vol. 3, New York, Academic Press, 1956, s. 79.
5. *Van Bueren, H. G.*: Imperfections in Crystals, Amsterdam, North — Holland Publ. 1960.
6. *Kröner, E.* Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Berlin, Cottingen, Heidelberg, Springer, 1958.
7. *Dehlinger, U.; Kroner, E.* Z. Metallkunde, 51 (1960) 157.
8. *Berry, B. S.; Nowick, A. S.*: Anelasticity and Internal Friction due to Point Defects in Crystals, in: W. P. Mason (Hrsg.), Physical Acoustics, New York: Academic Press 1966.
9. *Nowick, A. S.; Berry, B. S.*: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, New York: Academic Press 1972.
10. *Robins, D. A.*: J. Less-Common Metals 1 (1959) 396.
11. *McGuillan, A. D.*: AGARD Conference on Refractory Metals, Oslo Univ., Oxford: Pergamon Press (1963) M 1.

12. *Ebisuzaki, Y.; O'Keefe, M.*: The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Alloys, in: H. Reiss (Hrsg.), Progr. Solid-State Chem. Vol. 4, Oxford: Pergamon Press 1967, S. 187.
13. *Ralls, K. M.; Wulff, J.*: J. Less-Common Metals 11 (1966) 127.
14. *Dempsey, E.*: Phil. Mag. 8 (1963) 285.
15. *Aronson, S.; Reilly, S. S.; Wiswall, Jr., R. H.*: J. Less-Common Metals 21 (1970) 439.
16. *Hörz, G.; Steinheil, E.*: Z. Metallkunde 62 (1971) 849.
17. *Friedel, J.*: Trans. AIME 230 (1964) 616.
18. *Friedel, J.*: Phil. Mag. 43 (1952) 153.
19. *Friedel, J.* in: J. Friedel, A. Guinier (Hrsg.), Metallic Solid Solutions, New York: Benjamin (1963) XIX.
20. *Maeland, A. J.*: J. Phys. Chem. 68 (1964) 2197.
21. *Hörz, G.*: J. Less-Common Metals 35 (1974) 207.
22. *Hörs, G.*: Z. Metallkunde 61 (1970) 371.
23. *Albrecht, W. M.; Goode, W. D.; Mallett, W. M.*: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 981.
24. *Волков А. К., Кудин И. Н., Рожнова Т. М. Штремель М. А.* — ФММ, 1971, № 31, с. 330.
25. *Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.*: Z. Metallkunde 54 (1963) 443.
26. *Waite, T. R.; Wallace, W. E.; Craig, R. C.*: J. Chem. Phys. 24 (1956) 634.
27. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.; Dürrschnabel, W.*: Z. Metallkunde 49 (1958) 577.
28. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.*: Z. Metallkunde 50 (1959) 521.
29. *Westlake, D. G.*: Trans AIME 239 (1967) 1341.
30. *Westlake, D. G.*: Trans. AIME 245 (1969) 287.
31. *Gebhardt, E.; Dürrschnabel, W.; Hörz, G.*: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 119.
32. *Pryde, J. A.; Tsong, I. S. T.*: Acta Met. 19 (1971) 1333.
33. *Puhr-Westerheide, J.*, Dissertation, Universität Stuttgart 1973.
34. *Zanowick, R. L.; Wallace, W. E.*: J. Chem. Phys. 36 (1962) 2059.
35. *Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.; Kvernes, I.*: Z. Metallkunde 58 (1967) 703.
36. *Gebhardt, T.; Preisendanz, H.*: Z. Metallkunde 46 (1955) 560.
37. *Hörz, G.*: Z. Metallkunde 59 (1968) 712.
38. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
39. *Imgram, A. G.; Bartlett, E. S.; Ogden, H. R.*: Trans. AIME 227 (1963) 131.
40. *Perkins, R. H.*: Rpt. LA-2136 (1957).
41. *Popović M.*: Dissertation, Universität Stuttgart (1975).
42. *Hörz, G.; Lele, S.*: unveröffentlichte Ergebnisse.
43. *Elsner, G.; Hörz, G.*: Z. Metallkunde 62 (1971) 217.
44. *Lewis, F. A.*: The Palladium-Hydrogen System, London: Academic Press 1967.
45. *Paranjpe, V. G.; Cohen, M.; Bever, M. B.; Floe, C. F.*: Trans. AIME 188 (1950) 257.
46. *Ridley, N.; Styart, H.; Zwell, L.*: Trans. AIME 245 (1969) 1834.
47. *Ziman, J. M.*: Electrons and Phonons, The Theory of Transport Phenomena in Solids, Oxford: Clarendon Press 1963.
48. *Haug, A.*: Theoretische Festkörperphysik, Bd. 2, Wien: Franz Deuticke 1970.
49. *Maeland, A. J.* in: L. H. Bennett (Hrsg.), Electronic Density of States, Nat. Bur. Stand. (US) (1971) 727.
50. *Krohn, U.*: Untersuchungen zur Mischkristallhärtung im System Titan-Sauerstoff, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1974.
51. *Ruano, O.*: Zur Mischkristallhärtung von Zirkonium und Hafnium mit Sauerstoff und Stickstoff, Dissertation, Universität Stuttgart 1975.
52. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.; Klaiss, R.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 77.
53. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.*: Z. Metallkunde 64 (1973) 348.
54. *Hörs, G.*, unveröffentlicht.
55. *Hörs, G.; Hammel, M.; Kanbach, H.*: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 291.
56. *Kanbach, H.*: Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1974).

57. *Fischer, K.*: Phys. kondens. Materie 6 (1967) 171.
58. *De Batist, R.*: Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids, Amsterdam: North — Holland Publ. 1972.
59. *Dehlinger, U.*: Theoretische Metallkunde, Berlin, Gottingen, Heidelberg: Springer 1955.
60. *Schiller, P.*: Z. Metallkunde 53 (1962) 9.
61. *Zener, C.*: Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago: Chicago Univ. Press 1948.
62. *Snoek, J. L.*: Physica 8 (1941) 711.
63. *Snoek, J. L.*: New Developments in Ferromagnetic Materials, Amsterdam: Elsevier 1947.
64. *Polder, D.*: Philips Res. Rep. 1 (1945) 5.
65. *Dijkstra, L. S.*: Philips Res. Rep. 2 (1947) 357.
66. *Nowick, A. S.*: Internal Friction in Metals, Progr. in Metal Phys. 4 (1953) 1.
67. *Ahmad, M. S.; Szkopiak, Z. C.*: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1799.
68. *Ahmad, M. S.; Szkopiak, Z. C.*: J. Mater. Sci. 7 (1972) 701.
69. *Gibala, R.; Wert, C. A.*: Acta Met. 14 (1966) 1095, 1105.
70. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: Acta Met. 4 (1956) 233.
71. *Hantel, M.; Schittko, F. J.*: Z. angew. Phys. 24 (1968) 118.
72. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: Trans. AIME 215 (1959) 655.
73. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
74. *Wert, C. A.*: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1771.
75. *Dickenscheid, W.*: Die Beeinflussung der Snoek — Dampfung durch Gitterfehler und Fremdatome, Berlin: Gebr. Borntraeger 1964.
76. *Tewari, S. N.*: Scripta Met. 8 (1974) 59.
77. *Gorsky, S.* (Горский В. С.): Physik. SU 8 (1935) 457.
78. *Schaumann, G.; Volkl, J.; Alefeld, G.*: Phys. Rev. Letters 21 (1968) 891.
79. *Alefeld, G.; Völkl, J.; Schaumann, G.*: Phys. Stat. Sol. 37. (1970) 337.
80. *Schaumann, G.; Völkl, J.; Alefeld, G.*: Phys. Stat. Sol. 42 (1970) 401.
81. *Völkl, J.*: Ber Bunsenges. 76 (1972) 797.
82. *Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.*: Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 597.
83. *Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.*: J. Phys. Chem. Sol. 31 (1970) 1811.
84. *Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.*: Appl. Phys. 1 (1973) 27.
85. *Szkopiak, Z. C.*: J. Less — Common Metals 19 (1969) 93.
86. *Fleischer, R. L.*: Acta Met. 10 (1962) 835.
87. *Fleischer, R. L.*: J. Appl. Phys. 33 (1962) 3504.
88. *Fleischer, R. L.* in: D. Peckner (Hrsg.), The Strengthening of Metals, London: Reinhold 1964, S. 93.
89. *Fleischer, R. L.; Hibbard, W. R.*: The Relation between Structure and Mechanical Properties at N. P. L., Vol. 1 (1963) 262.
90. *Friedel, J.*: Electron Microscopy and Strength of Crystals, Proc. Ist Berkeley Int. Mat. Conf., New York: Interscience 1963, p. 634.
91. *Labusch, F.*: Phys. Stat. Sol. 41 (1970) 659; Acta Met. 20 (1972) 917.
92. *Schöck, G.*: Phys. Rev. 102 (1956) 1458.
93. *Schöck, G.; Seeger, A.*: Acta Met. 7 (1959) 469.
94. *Frank, W.*: Z. Naturf. 22 a (1967) 365.
95. *Frank, W.*: Z. Naturf. 22 a (1967) 377.
96. *Haasen, P.*: Physikalische Metallkunde, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1974, S. 322.
97. *Nabarro, R. F. N.*: Report of a Conference on the Strength of Solids, London: The Physical Society 1958, p. 38.
98. *Cochardt, A.; Schöck, G.; Wiedersich, H.*: Acta Met. 3 (1955) 533.
99. *Tyson, W. R.*: Canad. Met. Quart. 6 (1967) 301.
100. *Schultz, H.*: Mater. Eci. Eng. 3 (1968/69) 189.
101. *Yang et al.*: Acta physica sinica 22 (1966) 281.
102. *Шаталов Г. А. Хачатурян А. Г.* — ФММ, 1968, № 25, с. 637.
103. *Barrett, C. S.; Massalski, T. B.*: Structure of Metals, New York, McGraw-Hill 1966.

104. *Bibby, M. J.; Youdelis, W. V.*; Can J. Phys. 44 (1966) 2363.
105. *Gielen, P. M.; Kaplow, R.*; Acta Met. 15 (1967) 49.
106. *Matthiessen, A.; Vogt, C.*; Ann. Phys. Lpzg. 122 (1864) 19.
107. *Bass, J.*; Adv. Phys. 21 (1972) 431.
108. *Fuss, J.; Schultz, H.*: private Mitteilung.
109. *Lachenmann, R.; Schultz, H.*; Scripta Met. 6 (1972) 731.
110. *Lachenmann, R.; Schultz, H.*; Z. Metallkunde 66 (1975) 443.

Раздел IV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

(Х. Йен)

Глава 17

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При реакциях и равновесиях в системах металл — газ в противоположность конденсированным системам необходимо принимать во внимание газовую фазу. Это означает, что при исследованиях в подобных системах, кроме температуры и концентрации газа, в конденсированных фазах необходимо определять парциальные давления газов. Из этих трех величин в большинстве случаев давление и температура определяются непосредственно. Напротив, концентрации определяют почти всегда косвенно или аналитическими методами.

Поведение металлов по отношению к газам весьма различно. Так, равновесные давления над соединениями или твердыми растворами систем металл — газ колеблются от 10^{-30} до 10^{+5} ат, причем давления между 10^{-13} — 10^{+3} ат могут быть измерены непосредственно. Температурный интервал охватывает область от комнатной температуры до температуры на несколько сотен градусов выше точки плавления, что для тугоплавких металлов означает температуру выше 3000°C . Наконец, в твердых растворах концентрации атомов газа составляют от 10^{-4} до 30% (ат.), т. е. примерно от 10^{-4} до 10% (по массе). Кроме того, во многих случаях устанавливается состав фаз соединений с более или менее широкой областью гомогенности. В настоящей книге обсуждаются преимущественно экспериментальные методы исследования систем металл — газ — твердый раствор. При обсуждении некоторых способов они уже были или будут упомянуты в предыдущих или в последующих главах. Методы исследований должны выбираться в согласии с существующими или ожидаемыми результатами, и они направлены прежде всего на определение концентраций газов, находящихся

в металле, и на парциальные давления газов. Часто различные методы исследования не ограничиваются строго один от другого (например, волюметрический — манометрический) или используются одновременно (гравиметрический — манометрический). Кроме того, во многих случаях концентрации в дозированных пробах определяются или проверяются с помощью аналитических способов.

Во многих исследованиях систем металл — газ устанавливали изменения концентраций растворенного газа в зависимости от парциального давления газа и температуры, а в кинетических исследованиях определяли концентрацию во времени. Кроме взаимодействия между металлами и чистыми газами или газовыми смесями, необходимо принимать во внимание еще процессы, в которых летучие соединения металл — газ испаряются или в которых играют роль выделение и растворение соединений фаз. Здесь в большинстве случаев определение концентраций также является важной задачей экспериментальных исследований.

При всех измерениях целесообразно выбирать такие методы, с помощью которых можно получить наибольшее число экспериментальных точек для одной и той же пробы. В этих случаях при определении равновесий металл — газ или при измерении кинетики растворения или удаления газа преимущественно используют волюметрические, манометрические, а также гравиметрические способы. Они могут быть с успехом использованы лишь тогда, когда реакции обратимы и можно достичь исходного состояния пробы. Это обычно получается при проведении опыта с чередующимися процессами растворения и удаления газа. К прерывным или непрерывным методам фиксации изменения концентраций можно отнести также контроль изменения свойств, вызванных внедренными растворенными газами (например, метод измерения электросопротивления). Но в большинстве систем содержание газа можно определять только аналитически. Однако для этого требуется, чтобы каждое измерение проводилось с новой пробой, что, как правило, сопряжено с добавочными ошибками.

Газообразные примеси, содержащиеся в металлической пробе, могут находиться в виде внедренных растворенных газов, включений или газовых пузырей. На такое различие необходимо обращать внимание при определении содержания газа. Так, в большинстве способов химического анализа или при гравиметрических измерениях определяется общее содержание газа, в то время как при измерении изменения свойств (например, электросопротивления, параметров решетки, твердости) прежде всего важна только часть, растворенная в металлической решетке. Поэтому при измерении свойств подходят особенно осторожно в случае определения растворимости и концентраций насыщения, а также в случае исследования процессов

выделения в пересыщенных твердых растворах. Если измеряют значения свойств в закаленных пробах при комнатной температуре, то принимают во внимание то, что во время охлаждения случайно могут образовываться включения, которые снижают содержание растворенного газа. Появление включений можно предотвратить с помощью более быстрой закалки, однако во многих системах этого не происходит. В таких случаях растворимость определяют путем измерения свойств при температуре опыта (например, электросопротивление при высоких температурах). Применение волюметрических, гравиметрических или аналитических методов для определения содержания газов предполагает, что при температуре опыта газы существуют в пробе только в растворенной форме.

Точное определение очень малых содержаний газа, примерно в области нескольких тысячных долей процента, встречается с экспериментальными трудностями потому, что газ, адсорбированный на поверхности, включается в аналитически определяемое значение, так как его количество имеет тот же порядок. Этот вклад может быть оценен с помощью холостого опыта или проб, имеющих различные отношения поверхности к массе. Таким образом, определяли нижний предел концентрации растворенного газа с помощью разных аналитических способов. Этот предел был равен примерно 0,0001%.

При определении содержания растворенного газа необходимо принимать во внимание, как распределен газ в пробе: гомогенно или существуют локальные различия в концентрациях. Это играет роль в кинетических исследованиях. Если выравнивание концентраций контролируется диффузией внутри образца, то оно происходит относительно медленно и устанавливается значительное различие в концентрациях на поверхности и в объеме образца. В таких случаях применение волюметрического, гравиметрического, аналитического методов или метода измерения сопротивления дает среднюю концентрацию газа. Изменение концентрации по сечению пробы можно устанавливать по микротвердости или с помощью микрозонда или методом радиоактивного индикатора. Оба последних способа используются наиболее часто при диффузионных исследованиях. Если необходимо иметь гомогенное распределение растворенного газа в пробе, то следует проводить соответствующие гомогенизирующие отжиги.

1. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ

Знание механических и физических свойств в зависимости от содержания газа представляет дополнительный интерес для технического использования металла или для металлофизических представлений. Они могут быть использованы и для определения концентраций. Правда, это не дает однозначного

ответа, так как при одновременном растворении нескольких газов изменение свойств является суммарным. Свойства металла изменяются благодаря растворенным газам и выделению фаз соединений, причем влияние последних в нормальных условиях значительно меньше. Поэтому в дальнейшем необходимо говорить, главным образом, об изменениях физических и технологических свойств в зависимости от содержания растворенных газов.

Прежде всего необходимо осуществить гомогенное распределение газа в пробе, для чего после насыщения обычно проводят гомогенизирующий отжиг. Далее выясняют, полностью ли растворился газ в металлической решетке или он частично существует в форме включений. Необходимо особое внимание обратить на то, как охлаждались первоначально гомогенные однофазные пробы до комнатной температуры, потому что при этом могут появляться пересыщенные твердые кристаллы. Если, напротив, определяется связь между свойством и газом, содержащемся во включениях, то при сравнении величины и формы включений необходимо принимать во внимание границы и центр зерен.

Для получения экспериментальных проб с определенным содержанием газа обычно используют образцы в виде проволоки или ленты, которые могут нагреваться прямым пропусканием тока, а также образцы в виде прутков, цилиндров или шайб для индукционного нагрева. Насыщение газом наиболее рационально проводить в вакуумной аппаратуре. С помощью вакуумного отжига при определенных условиях из ряда металлов можно удалять газообразные примеси и углерод. Заданное содержание газа получают путем помещения образца в объем, в который напускают известное количество газа. Этот способ используется прежде всего в области низких равновесных давлений ($p \leq \leq 10^{-2}$ мм рт. ст., волюметрический метод). Образец можно также насытить газом в проточной атмосфере. Чаще всего содержание газа определяется аналитически, потому что скорость поглощения газа сильно зависит от давления, температуры и состояния поверхности образца, поэтому она редко известна с большой степенью точности.

Определенное содержание газа можно устанавливать, если для α -твердого раствора известны равновесные давления или условия стационарного состояния, которые лежат в легко достижимой с помощью вакуумной аппаратуры области ($p \geq \geq 10^{-5}$ мм рт. ст.). В данном случае образец выдерживается так долго при соответствующем давлении, пока в нем не установится равновесная концентрация. Этот способ имеет преимущества прежде всего при относительно высоких равновесных давлениях ($p \geq \geq 10^{-2}$ мм рт. ст.). Здесь также следует рекомендовать аналитическую перепроверку установленных значений концентраций. Многочисленные методики измерения различных

физических и механических свойств здесь не обсуждают. Мы сошлемся на соответствующие учебники и монографии по металлловедению и измерительной технике [1—4].

2. РАВНОВЕСИЯ

Равновесия металл — газ

Для прямого определения равновесных соотношений между давлением в газовой фазе, температурой и концентрацией газа в пробе могут быть использованы две возможности.

1. Давление газа или состав газовой смеси заданы заранее (статическое состояние или поток газа), и образец нагревается до установления равновесной концентрации [5—6]. Затем содержание газа определяется гравиметрически или при нагреве в закрытом откаченном объеме манометрически, или волюметрически собирательным насосом. Кроме того, можно использовать изменения свойств или провести газовый анализ.

2. Загружают образцы с известным количеством газа и измеряют установившееся равновесное давление (волюметрический метод) [5, 9]. Этот метод особенно пригоден для низких давлений ($p \leq 10^{-2}$ мм рт. ст.) и относительно высоких концентраций [$c \geq 0,5\%$ (ат.)]. О превышении концентраций насыщения α -твердого раствора узнают в опытах насыщения при постоянном давлении по длительному и сильному поглощению газа и образованию соединений на поверхности пробы. В этом случае реакция протекает значительно дольше до превращения всего образца в соединение с составом, соответствующим давлению насыщения. Изотермы давление — концентрация, представленные на рис. 75, отвечают насыщению до равновесных концентраций в α -твердом растворе при давлениях p_1 и p_2 , в то время как при p_3 равновесие отвечает β -фазе. При использовании метода дозирования газа о превышении концентрации насыщения узнают по тому, что в трехфазном равновесии $\alpha + \beta + \text{газ}$ равновесное давление, которое идентично давлению диссоциации фазы соединений β , больше не возрастает при дальнейшей добавке газа. Этот случай представлен на рис. 75 для концентраций c_3 и c_4 , в то время как c_1 и c_2 лежат в области α -твердого раствора.

Для определения активности кислорода, равновесное давление которого лежит так низко, что оно недоступно прямому измере-

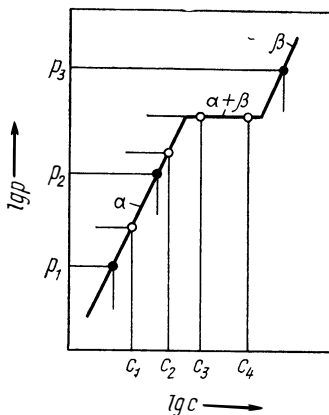


Рис. 75. Определение изотермы давление — концентрация при выбранном давлении (p_1 — p_3) или заданной концентрации (c_1 — c_4)

нию, используют метод э.д.с. [10—13, 69]. Образцы включают в цепь электрохимической ячейки и сравнивают с электродом, активность кислорода которого известна. Соответствующие измерения можно также проводить в расплавах [66—68].

В большинстве систем соотношения давление — температура — концентрация следует рассчитывать также из линий насыщения и термодинамических значений β -фазы.

Границы растворимости

В системах металл — газ под границей растворимости или концентрацией насыщения понимают такие концентрации α -твердого раствора, при которых α -фаза находится в равновесии с фазой соединения β . Однако при изображении на обычной диаграмме температура — концентрация нужно принимать во внимание, что в действительности дело идет о температурно-зависимом моновариантном трехфазном равновесии $\alpha + \beta + \text{газ}$ и поэтому каждой точке линии насыщения отвечает соответствующее равновесное давление газовой фазы. Концентрация насыщения может быть определена, даже если в образце она возрастает скачкообразно или непрерывно, а измеренные величины равновесного давления и изменения свойств зависят от концентрации.

В случае равновесного давления это следует в соответствии с ранее описанными методами; концентрация насыщения, зависящая от температуры, получается как точка пересечения прямых изотерм α и $\alpha + \beta$ на рис. 75. Если же равновесные давления лежат значительно ниже, так что реакция до полного образования соединения может протекать при очень низких давлениях, то границы растворимости устанавливаются по измерениям изменения свойств, например электросопротивления [14, 15, 59]. На кривых свойство — концентрация при достижении границы растворимости появляется перегиб, так как соединения, образующиеся на поверхности, при дальнейшей добавке газа или вообще не влияют или влияют незначительно. При измерении свойств закаленных образцов необходимо принимать меры, чтобы во время охлаждения не происходило никаких выделений, которые могли бы исказить кривые. Для измерений при комнатной температуре пригодны такие характеристики, как микротвердость, параметры решетки, максимальное затухание, при внутреннем трении изменение которого в зависимости от общей концентрации после нагрева при температурах опытов $T_1 < T_2 < T_3$ схематически представлено на рис. 76 [59—61]. Величина этих характеристик зависит только от содержания газа, растворенного в решетке, в то время как на электросопротивление влияет образующаяся β -фаза.

При более высоких температурах достижение концентраций насыщения во многих системах фиксируют по появлению соединений, образующихся на поверхности, если они обладают отличающимися от α -фазы эмиссионными свойствами [14, 16]. Нужно принимать во внимание то, что весь образец равномерно поглощает газ вплоть до насыщения благодаря его медленному напуску или гомогенизирующему отжигу. В этом случае определение концентрации газа можно проводить волюметрическим, гравиметрическим, манометрическим методами, с помощью измерения изменений свойств или аналитически.

В системах с кислородом можно определять концентрации насыщения измерением э.д.с. [12, 13]. При этом в ячейке: $\alpha \parallel \text{электролит} \parallel (\alpha + \beta)$ используется однофазная проба α -твердого раствора с известной концентрацией кислорода и двухфазная проба с β -выделениями $(\alpha + \beta)$ в качестве электродов. Если считать, что для всей α -области твердого раствора справедлив закон Генри, то достаточно нескольких измерений для каждой температуры. Если же это не выполняется, то с помощью проб из α -области при различных концентрациях кислорода устанавливают кривую, которая показывает, при каких концентрациях кислорода э.д.с. ячейки исчезает.

Определение границы растворимости может быть предпринято на двухфазных пробах, которые нагреваются при температурах опытов до установления равновесия $\alpha + \beta$ [15, 17]. Если после закалки весь газ, растворенный при температуре опытов, остается в растворе, то измерением свойств определяют концентрации насыщения α -твердого раствора при температуре опытов. Критериями, которые характеризуют концентрацию части газа, растворенного в решетке, могут быть ее параметры. Наконец, граница растворимости рассчитывается также из термодинамических значений величин растворимости газа в кристаллическом α -твердом растворе и образования β -фазы. Подобная же оценка необходима также там, где невозможно экспериментальное определение.

3. КИНЕТИКА

При исследовании кинетики реакций газ — металл определяют изменение концентрации газа во времени dc/dt , причем другие параметры поддерживают постоянными. При этом величина dc/dt зависит от температуры, парциального давления газа, концентрации газа и поверхности образца. Для определения

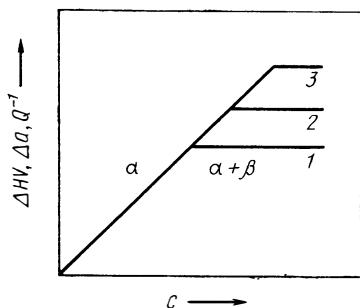


Рис. 76. Определение концентраций насыщения с помощью измерения свойств после нагрева при различных температурах опыта ($T_1 < T_2 < T_3$)

концентрации, например при равновесных исследованиях, применяют волюметрические или гравиметрические методы, измерения изменений свойств и аналитические способы. За исключением измерения свойств все методы ведут к получению данных о средних концентрациях газа в образце, неомогенное распределение газа внутри пробы не учитывается. Измерения свойств закаленных образцов проводят с оговоркой, так как при этом весь газ должен находиться в растворе. При неомогенном распределении газа при комнатной температуре получаемые результаты либо справедливы только для определенного места образца (например, твердость), либо их нельзя практически использовать (например, параметр решетки). Измерения сопротивления при определенных допущениях характеризуют среднее содержание газа, но они должны при очень значительных различиях в концентрации газа корректироваться соответствующими функциями [18, 25]. Распределение концентрации газа внутри образца может быть определено измерениями микротвердости или с помощью радиоактивных примесей, что имеет значение при диффузионных измерениях.

Разброс экспериментальных точек в большинстве случаев будет значительно меньше, если на одном образце проводить большое количество измерений. Конечно, это возможно только тогда, когда реакции поглощения и выделения газов обратимы и могут быть достигнуты путем дегазации и насыщения первоначальные состояния образцов, не содержащих или содержащих газ. Необходимо выбирать такие методики, которые позволяют периодически или непрерывно определять растворенное содержание газов без извлечения образца при температуре опыта или после охлаждения до комнатной температуры. Более всего пригодны измерения электросопротивления [19, 20] и гравиметрические методы [5, 21]. Если образцы охлаждаются до комнатной температуры, то необходимо принимать во внимание поглощение или выделение газа во время нагрева или охлаждения.

Поглощение газа (насыщение)

Исследование кинетики насыщения, т. е. рост концентрации газа в образце во времени в зависимости от парциального давления газа, температуры и концентрации газа, осуществляют в проточной атмосфере при постоянном давлении или постоянном соотношении компонентов в газовой смеси, причем концентрации определяются непрерывно или в отдельные этапы насыщения (например, измерением сопротивления [19, 20, 58] или гравиметрическими способами [21]). Если давление в закрытом откаченном объеме остается постоянным в результате постоянной добавки газа, то количество газа, поглощаемое образцом, может быть определено также волюметрически с помощью бюретки [5, 24]. При определенных условиях скорость

насыщения определяют манометрически по уменьшению давления в закрытом объеме [5].

Другая методика определения скорости поглощения газа состоит в измерении падения давления [57, 58]. В этом случае образцы для исследования помещают в проточную газовую атмосферу и выдерживают при постоянной входной скорости от комнатной температуры до температуры опыта. Тогда для Q поглощаемого количества газа справедливо

$$Q = S_0 p_0 - S_1 p_1,$$

где S_0 и S_1 — скорости откачки насосов при p_0 и p_1 холодной и соответственно горячей пробах. Для широких интервалов в области низких давлений скорость откачки не зависит от давления и для поглощения газа получают при давлении p_1

$$Q = S_0 (p_0 - p_1).$$

Для контроля названных способов можно насыщать образцы, варьируя время выдержки при заданных давлениях и температуре, и определять содержание газа в них по свойствам (остаточному электросопротивлению, параметрам решетки, затуханию), газоаналитическими, волюметрическим или манометрическим методами.

Подобные методы применяют тогда, когда не могут быть использованы ранее названные, потому что при большом числе проб в одной серии экспериментов получаются результаты с большим разбросом.

Реакции газ — металл, которые приводят к образованию соединений на поверхности, например пленки оксидов, обычно исследуются непрерывно гравиметрическим методом. Периодическое измерение выборочных закаленных образцов может приводить к резко различающимся результатам, если пленка оксида отслаивается или имеет трещины. Наряду с этим рост толщины пленки определяется металлографически и по виду пленки можно заключить о механизме протекающей реакции.

Выделение газа (дегазация)

Для исследования кинетики дегазации в большинстве случаев образцы с известным содержанием газа нагревают в высоком или в ультравысоком вакууме, и остаточное содержание газа определяют непрерывно или периодически (путем измерения электросопротивления [25, 26] или гравиметрическим методом [27]). Выделение газа во времени можно устанавливать также манометрически по повышению давления в закрытом откаченном объеме, если равновесные давления значительно больше, чем давление в объеме [5, 28]. Выделившийся газ определяют волюметрически собирательным насосом [5, 29] или рассчитывают его количество по изменению давления в объеме во время дегазации и по скорости откачки насоса. Состав газа

в каждом случае проверяют прибором, измеряющим парциальные давления газов.

Остаточную концентрацию газа в пробе определяют также измерением свойств (остаточного электросопротивления [25]) или газоаналитически. Для периодического исследования реакции дегазации необходимо извлекать образцы или нагревать большое число образцов с одинаковым исходным содержанием газа в течение различного времени.

Дегазация может протекать также при испарении летучих соединений из твердого раствора металл — газ. В этом случае во время дегазации при нагреве не наблюдают падения давления, потому что летучие соединения конденсируются на стенках откаченного объема. Остаточные концентрации газа в пробе необходимо определять с помощью измерения свойств. Можно применять и аналитические способы. Можно использовать и простые гравиметрические измерения, если известно, что испаряется единственное соединение определенного состава. По потере в массе можно рассчитать выделяющееся количество газа. В случае двух одновременно испаряющихся соединений металл — газ расчет значительно усложняется [30], а при большом количестве летучих соединений, которые испаряются примерно одинаково по гравиметрическим измерениям, нельзя ничего сказать о кинетике реакции. Химический состав и температурную зависимость испарения отдельного соединения можно определить масс-спектрометрически [31]. С помощью химического анализа конденсата, осаждающегося на холодных поверхностях, также можно установить средний состав испаряющегося соединения [33, 34].

По скоростям испарения летучих соединений из твердых растворов металл — газ можно рассчитать зависимости давления пара от температуры и концентрации с помощью соотношения [32]

$$p = 2,85 \cdot 10^{-4} \alpha \frac{1}{F} \left(\frac{\Delta g}{\Delta t} \right) \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2},$$

где p — давление пара, мм рт. ст.; $\Delta g/\Delta t$ — потери массы, мг/мин; F — поверхность, см²; M — молекулярная масса испаряющейся молекулы; T — абсолютная температура. В большинстве случаев коэффициент аккомодации принимают равным единице, а влиянием состояния поверхности образца пренебрегают.

Стационарные состояния

Если одновременно с поглощением газа из газовой фазы происходит удаление газа в виде летучих соединений, то устанавливается стационарное состояние, т. е. обе реакции протекают с равными скоростями. Тогда концентрация газа в металле

зависит от парциального давления газовой фазы и температуры образца. Благодаря постоянному испарению соединения дополнительно к испарению металла появляется еще постоянная во времени потеря металла, которая зависит от давления и температуры [35—38]. Для исследования стационарного состояния необходимо определять концентрацию газа в образце и скорость испарения в зависимости от давления и температуры, причем экспериментальные образцы должны нагреваться в проточной газовой атмосфере. Содержание газа может быть определено по изменению свойств или газоаналитически [39]. Однако оно может быть получено также гравиметрически непосредственно при дегазации и нагреве, если известно соотношение газ — металл в испаряющемся соединении [27, 30]. Потери металла в стационарном состоянии определяются в самом простом случае гравиметрически, причем уменьшение массы образца характеризует непосредственно потерю металла, потому что часть газа компенсируется одновременным поглощением газа [35, 36]. Испаряющийся поток можно определять также оптически, в этом случае нагреваемый образец увеличивают с помощью системы линз и измеряют уменьшение диаметра в зависимости от времени [40]. Химический состав летучего соединения или соединений лучше всего определять масс-спектрометрически [31, 41], но тогда нужно работать при давлениях ниже чем 10^{-4} мм рт. ст. Средний состав соединения может быть определен в закрытом объеме по соотношению количества испарившегося металла (гравиметрически) и расхода газа (волюметрически).

Гравиметрическое измерение стационарных состояний представлено схематически на рис. 77 [35]. Между 0 и t_1 проба нагревается до температуры опыта в высоком вакууме, и кривая $(\Delta g, t)$ проходит горизонтально, если пренебречь чистым испарением металла. К моменту времени t_1 устанавливается выбранное парциальное давление газовой фазы, образец поглощает газ и одновременно начинается испарение соединения металла, которое зависит от концентрации. К моменту времени t_2 устанавливается стационарное состояние, и наблюдается постоянное уменьшение массы во времени, которое соответствует скорости испарения металла $(g_1 - g_2)/(t_3 - t_2)$. До момента времени t_3 продолжается дегазирующий нагрев в высоком вакууме, который заканчивается к моменту t_4 . После этого дальнейшего

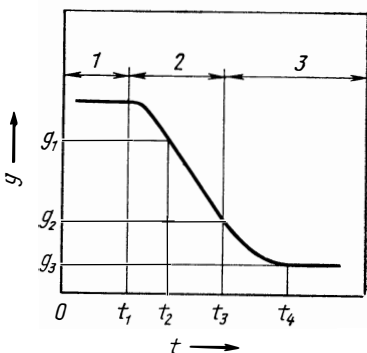


Рис. 77. Гравиметрическое определение скорости испарения металла и концентрации газа в стационарном состоянии: 1 — $p=0$; 2 — $p=p_{ст}$; 3 — $p \approx 0$

изменения массы не происходит. Из разницы масс ($g_2 - g_3$) можно определить концентрацию газа в стационарном состоянии [27, 30, 35].

Диффузия

Чаще всего реакции поглощения и удаления газа при определенных условиях экспериментов осуществляются с помощью диффузии атомов газа в металле. В этом случае диффузионные параметры относительно просто определяются по уравнению теории диффузии из изменения концентраций в металле после экспериментов по поглощению и удалению газа или из остаточной концентрации газа в металле во время дегазации [42—44]. Профиль концентрации может быть определен с помощью измерения микротвердости или при использовании радиоактивных индикаторов [45, 49] радиографическими измерениями. Можно применить и послойный анализ образца [46]. Среднее содержание остаточного газа в исследуемых образцах в зависимости от времени дегазации может быть определено с помощью измерения сопротивления [25], волюметрически или манометрически [28, 29] из разницы начального и конечного содержаний газа, которые определяются гравиметрически или аналитически. Для простой математической обработки наиболее удобны образцы в виде шайб и проволок. В этом случае для продолжительных выдержек при дегазации проводят разложение в ряд или используют функции Бесселя для первого члена и в координатах $[\lg(\bar{c} - c_e)/(c_0 - c_e)] - t$ получают прямую линию (рис. 78), по наклону которой рассчитывают коэффициент диф-

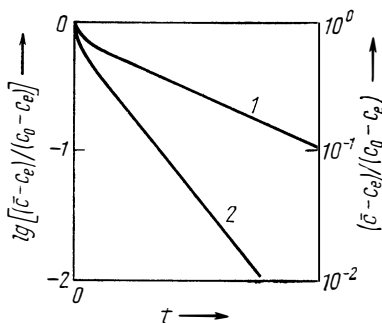


Рис. 78. Определение коэффициента диффузии с помощью изменения во времени средней концентрации ($T_1 < T_2$)

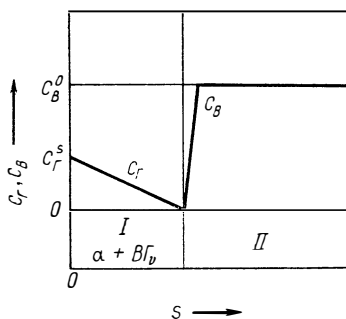


Рис. 79. Схематическое изображение изменения концентрации при внутреннем образовании соединения:

I — внутренняя реакционная зона ($\alpha + B\Gamma_v$); II — твердый раствор ($\frac{D_B}{D_\Gamma} < \frac{c_\Gamma^s}{c_B}$) (s — расстояние от поверхности)

фузии [47]. Для пробы в виде проволоки определена следующая зависимость:

$$\lg \frac{\bar{c} - c_e}{c_0 - c_e} = -0,161 - 2,51 \frac{D}{r_0^2} t$$

и для пробы в виде шайбы ($r \gg d$)

$$\lg \frac{\bar{c} - c_e}{c_0 - c_e} = -0,161 - 4,28 \frac{D}{d^2} t,$$

где \bar{c} — средняя концентрация за время t ; c_0 — начальная концентрация; c_e — конечная концентрация, причем в случае дегазации в вакууме $c_e = 0$; D — коэффициент диффузии; r — радиус; d — толщина.

Коэффициент диффузии газов в сплавах можно рассчитывать также при исследовании внутреннего образования соединений [42, 50] (рис. 79). Рост дисперсионного слоя фиксируется металлографически или с помощью измерений микротвердости, или рентгеновского микроанализа. В этих экспериментах считают, что диффузия металлических компонентов значительно меньше, чем газообразных компонентов. Это всегда верно, когда атомы газа образуют растворы внедрения. При образовании соединений внутри образца без одновременного протекания внешней реакции металла матрицы появляющаяся внутренняя зона описывается соотношениями, представленными на рис. 79 с упомянутыми приближениями [50]

$$s^2 = \frac{2 D_\Gamma}{\nu} - \frac{c_\Gamma^s}{c_B^0},$$

где s — ширина внутренней зоны реакции; D_Γ , D_B — коэффициенты диффузии газа Γ или металлической добавки B в металлической решетке; ν — число, эквивалентное образовавшемуся соединению $B\Gamma_\nu$; c_Γ^s — растворимость газа в твердом растворе на поверхности; c_B^0 — начальная концентрация добавленного компонента B .

Константу диффузии получают из измерений внутреннего трения или упругости [51], а также магнитного эффекта последнего [52]. Кроме того, она связана с константами проницаемости газа P и растворимости S соотношением $D = P/S$ [53].

Проницаемость

Проницаемость определяет количество газа, диффундирующего через пластину, если по обеим сторонам ее существуют различные парциальные давления газа. Она описывает общую реакцию, которая состоит из различных этапов, в частности доставку газа к металлической поверхности, диссоциацию, переход через металлическую поверхность, диффузию в металле.

выход, рекомбинацию и выделение в газовую фазу. Во многих случаях вся реакция контролируется диффузией атомов газа в металле. Лучше всего измерения осуществлять в высоком или ультравысоком вакууме, причем количество газа, диффундирующее через пластину, определяют волюметрически или манометрически. Эти измерения можно проводить как непосредственно по изменению давления, так и в стационарном состоянии при постоянной разнице давлений [53, 55]. Если речь идет о двухатомных газах, которые диссоциируют и диффундируют через металл в виде атомов, то поток газа подчиняется соотношению

$$J = P (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) F/d,$$

где p_1, p_2 — давления; F — поверхность; d — толщина мембраны; $P = P_0 \exp(-Q_p/RT)$ — константа проницаемости.

По соотношению $P = SD$ константа проницаемости связана с константой растворимости S и коэффициентом диффузии D , и поэтому ее рассчитывают по этим значениям [53]. В нашем случае P имеет размерность миллиметр ртутного столба в степени $1/2$ — литр — сантиметр в минус первой степени в секунду в минус первой степени (мм рт. ст.^{1/2} л. см⁻¹ с⁻¹); это означает, что вместе с D , см²/с, нужно подставить растворимость газа $S = c\sqrt{p}$, мм рт. ст.^{1/2} л. см⁻³ (металл) в противоположность только лишь обычным результатам в атомных процентах на корень квадратный из миллиметров ртутного столба

$$[\% \text{ (ат.)} / \sqrt{\text{мм рт. ст.}}].$$

Кинетика выделения фаз

Кинетику процессов выделения фаз в пересыщенных твердых растворах изучают измерением свойств, которые преимущественно оказывают влияние на содержание газа, растворенного в твердом кристалле, и не влияют или влияют в незначительной степени на появляющиеся фазы, такие как параметр решетки, затухание колебаний, электросопротивление, микротвердость и э.д.с. [17, 59, 61—65]. Электросопротивление можно определять относительно легко и непрерывно при температурах старения, так как процессы выделения фаз происходят постоянно [59, 62, 63, 65]. Для всестороннего описания процессов необходимы также исследования с помощью оптической и электронной микроскопии, позволяющие определить структуру, распределение, форму, величину и рост выделяющейся фазы, а также возможные промежуточные стадии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Glocker, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 5. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1971.*

2. Reich, R.: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research. Vol. III A, Electrical Resistivity and Hall Effect Measurements, New York: Wiley-Interscience.
3. Passaglia, E. (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. VI, Measurement of Physical Properties, New York: Wiley-Interscience 1973.
4. Bunshah, R. F. (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. V, Pt. 1 und 2, Measurements of Mechanical Properties, New York: Wiley-Interscience 1971.
5. Lange, K. W.; Schenck, H.: In R. A. Rapp (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. IV, PT. 1, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 267.
6. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 62 (1971) 372.
7. Horz, G.; Steinheil, E.: Z. Metallkde 62 (1971) 849.
8. Schwerdtfeger, K.; Turkdogan, E. T.: In R. A. Rapp (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. IV, Pt. 1, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 321.
9. Gebhardt, E. et. al.: Z. Metallkde. 52 (1961) 464; 55 (1964) 423.
10. Rapp, R. A.; Shores, D. A.: In R. A. Rapp (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. IV, Pt. 2, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 123.
11. Steele, B. C.; Alcock, C. B.: Trans. AIME 233 (1965) 1359.
12. Fromm, E.; Kirchheim, R.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 403.
13. Jehn, H.; Fromm, E.: Metall 26 (1972) 1007.
14. Horz, G.; Lindenmaier, K.: Z. Metallkde 63 (1972) 145.
15. Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.: Z. Metallkde 54 (1963) 11.
16. Jehn, H.; Olzi, E.: J. Less-Common Metals 27 (1972) 293.
17. Gebhardt, E.; Durrschnabel, W.; Horz, G.: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 134.
18. Rosner, D. E.: Met. Trans. 3 (1972) 2493.
19. Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.: Z. Metallkde. 54 (1963) 689.
20. Jehn, H.: Met. Ital. 66 (1974) 651; Jehn, H.; Horz, G.: Z. Metallkde 67 (1976).
21. Horz, G.; Steinheil, E.: Z. Metallkde. 62 (1971) 849.
22. Horz, G.: Z. Metallkde. 57 (1966) 703; 59 (1968) 141; 60 (1969) 115.
23. Griffith, R.; Pryde, J. A.: Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 507.
24. Horz, G.: Z. Metallkde. 59 (1968) 180.
25. Evans, T. H.; Eyre, B. L.: Acta Met. 17 (1969) 1109.
26. Horz, G.; Gebhardt, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 737, 812.
27. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde. 55 (1964) 432.
28. Fromm, E.; Jehn, H.: High Temperatures — High Pressures 3 (1971) 553.
29. Eichenauer, W. et. al.: Z. Metallkde. 48 (1957) 373; 49 (1958) 220.
30. Fromm, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 477.
31. Buchler, A.; Berkowitz-Mattuck, J. B.: In R. A. Rapp (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. IV, Pt. 1, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 161.
32. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967, S. 173.
33. Wahl, G.: Z. Naturforschung 27a (1972) 1741.
34. Wahl, G.; Batzies, P.: Thermionic Spec. Conf. Oct. 26—29, Miami/USA 1970, S. 119.
35. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 58 (1967) 61.
36. Jehn, H.; Fromm, E.: Z. Metallkde. 64 (1973) 535.
37. Batty, J. C.; Stickney, R. E.: J. Chem. Phys. 31 (1969) 4475; Oxidation of Metals 3 (1971) 331.
38. Fromm, E.; Jehn, H.: Vacuum 19 (1969) 191.
39. Puhr-Westerheide, J.: Dissertation, Universität Stuttgart 1972.
40. Bartlett, R. W.: Trans. AIME 230 (1964) 1097; J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 744.
41. Berkowitz-Mattuck, J. B. et. al.: J. Chem. Phys. 39 (1963) 2272.
42. Seith, W.: Diffusion in Metallen, 2. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955.

43. Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford: Clarendon-University Press 1970.
44. Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York: Academic Press 1960.
45. Kunze, J.; Reichelt, W.: J. Less-Common Metals 20 (1970) 327.
46. Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н. — ФММ, 1966, № 22, с. 234.
47. Seith, W. In (42) 20.
48. Iden, D. I.; Himmel, L.: Acta Met. 17 (1969) 1483.
49. Shepala, A.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 33.
50. Wagner, C.: Z. Elektrochem. 63 (1959) 772.
51. Powers, R. W.; Doyle, M. V.: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
52. Dander, W.; Kronmuller, H.: Proc. Int. Meeting on Hydrogen in Metals KFA Julich, 6 (1972) 524.
53. Barrer, R. M.: Diffusion In and Through Solids, New York: Cambridge University Press 1951.
54. Conn, P. K. et. al.: Trans. AIME 242 (1968) 626; 239 (1967) 1565.
55. Frauenfelder, R.: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3955.
56. Lamb, W. G. P.: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 1137.
57. Рябиков Л. Н. Вьюгов Л. В. — ФХОМ, 1971, № 1, с. 85.
58. Horz, G.; Hammel, M.: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 284.
59. Horz, G.: J. Less-Common Metals 35 (1974) 207.
60. Monroe, F. M.; Cost, J. R.: Trans. AIME 245 (1969) 1079.
61. Klein, M. J.; Clauer, A. H.: Trans. AIME 233 (1965) 1771.
62. Gebhardt, E.: Proc. Mem. Lecture Meeting 10th Anniv. Foundation Natl. Res. Inst. Metals Tokyo (1966) 60; Gebhardt, E.; Horz, G.: Met. Ital. 61 (1969) 289.
63. Ruhle, M.: Dissertation, Universitat Stuttgart 1968.
64. Sasaki, Y.; Amano, M.: Trans. Jap. Inst. Metals 10 (1969) 29.
65. Weaver, C. W.: Acta Met. 10 (1962) 1151.
66. Steffen, R.: Stahl und Eisen 94 (1974) 547.
67. Sundermann, H.: Mikrochim. Acta (1974) Suppl. 5, 303.
68. Wagner, H.; Sundermann, H.: Z. anal. Chem. 222 (1966) 217.
69. Goto, K. S.; Pluschkell, W.: In J. Hladik (Hrsg.): Physics of Electrolytes, Vol. 2, London: Academic Press 1972, S. 540.

Глава 18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

1. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Волюметрический метод

Волюметрический метод исследования поглощения газа металлом был введен А. Сивертсом [1]. Этот метод является важнейшим способом определения растворимостей газов [2], и он может быть использован прежде всего для равновесных исследований металлов с высокой растворимостью газа в α -твердом растворе при низких равновесных давлениях [3]. Изменение давления в объеме, наблюдаемое этим методом во время изменения равновесия, схематично представлено на рис. 80. Сначала из бюретки или из газового дозировочного крана в закрытый

сосуд впускается определенное количество газа, давление поднимается (время t_1 , давление p_1). При последующем нагреве образец поглощает газ, и давление в установке падает на Δp до равновесного значения p_2 , что происходит за время t_2 . Если равновесное давление более чем на порядок ниже исходного, то определенное количество газа почти полностью растворилось в образце. Растворение газа в металле соответствует уменьшению объема газа в сосуде. При повторном проведении описанного опыта концентрация газа в пробе возрастает ступенчато, одновременно измеряется соответствующее равновесное давление. Если равновесное давление p_2 несколько отличается от исходного p_1 , то в образце растворяется небольшое количество газа и часть газа, оставшегося в сосуде, необходимо вычесть из общего количества газа. Содержание газа в расчете на каждый этап равно:

$$M = V_V p_V - V_y p_2 = V_y (p_1 - p_2),$$

где M — количество газа, адсорбированное образцом; V_V и p_V — объем и давление во вспомогательном объеме (бюретке); V_y — откаченный объем установки. В благоприятном случае $p_1 \gg p_2$, членом с p_2 можно пренебречь.

Если с помощью волюметрического метода необходимо исследовать процесс чистого поглощения [4], что возможно при значительно более низких равновесных давлениях, то после впуска газа во время нагрева в закрытом объеме давление постоянно будет понижаться, пока не достигнет величины, сравнимой с погрешностью холостого опыта. Кинетику поглощения газа металлами можно изучать, если постоянно восполнять количество газа, поглощаемое с металлом, и сохранять постоянное давление в реакционном сосуде. Расход газа во времени определяется бюреткой [2]. Для практического проведения насыщения рекомендуется между отдельными этапами эвакуировать рабочий объем, чтобы получить возможно низкие погрешности, появляющиеся при возрастании поправок холостого хода аппаратуры. Обсуждение дальнейших источников ошибок и особенно практическое проведение измерительных операций представлено в специальной литературе [2,5—9]. В различных работах точность волюметрического метода колеблется между 0,1 и 30%, снижаясь для малых концентраций [2].

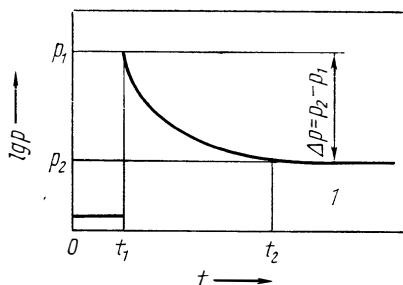


Рис. 80. Кинетика изменения давления в откачиваемом объеме во время волюметрического определения равновесия.

1 — p -равновесие

Манометрический метод

При манометрическом методе измеряют изменение давления в реакционном объеме, по которому определяют количество газа, выделяемое или поглощаемое образцом во время опыта. Этот способ особенно пригоден для систем газ — металл с высокими равновесными давлениями при низких концентрациях газа в α -твердом растворе. На рис. 81 схематически показано измене-

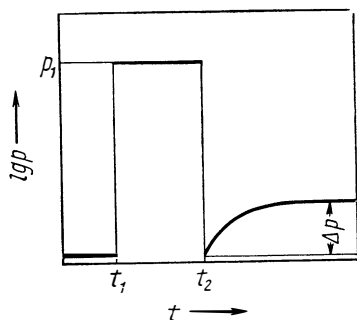
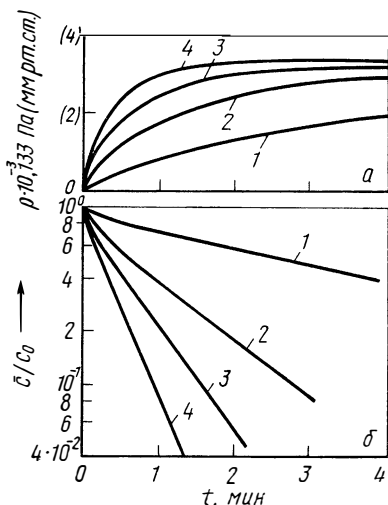


Рис. 81. Кинетика изменения давления в откачиваемом объеме во время определения равновесия манометрическим методом

Рис. 82. Изотермы дегазации образцов азотсодержащей молибденовой проволоки диаметром 1 мм [14] при температуре, °С: 1 — 1320; 2 — 1595; 3 — 1790; 4 — 1980



ние давления во время экспериментального определения состояния равновесия [10]. В момент t_1 в закрытый откачанный сосуд напускают газ до необходимого равновесного давления p_1 . После этого образец нагревают до температуры опыта и установления равновесия между газовой фазой и α -твердым раствором. Затем образец охлаждают и от момента времени t_2 сосуд снова откачивают и пробу дегазируют. Газ, растворившийся в образце во время предшествовавшего равновесного нагрева, практически полностью снова выделяется. Из подъема давления в сосуде, часть которого обусловлена холостым опытом, можно по формуле

$$M = V_p \Delta p$$

(где M — количество выделенного газа; V_p — рабочий объем, Δp — подъем давления) рассчитать количество газа, выделенного при нагреве и дегазации с учетом холостого опыта; с помощью этого метода можно определять содержание газа с достаточной степенью надежности до 0,0001% [10—12]. Погрешность этого метода составляет 1—20% [2], при очень малых концентрациях погрешность значительно возрастает.

Так как изменение давления во время дегазации в вакууме можно легко измерить, то манометрический метод часто используют в исследованиях кинетики реакций дегазации [2, 13, 14]. В рассматриваемых способах получаемые кривые дегазации следует тщательно обрабатывать. При этом, во-первых, должно быть соответствие подъема давления во времени и необходимо умножать подъем давления на объем рабочего пространства. Во-вторых, можно определить остаточное среднее количество газа в образце по общему количеству выделившегося в определенный промежуток времени. В качестве примера на рис. 82 представлены в координатах давление—время и $[\lg(\bar{c}/c_0), t]$ -изотермы деазотирования в системе Mo—N для образцов в виде проволоки [14] (\bar{c}, c_0 —средняя и начальная концентрация азота).

Аналогичным образом в экспериментах по насыщению за счет уменьшения давления в закрытом объеме можно рассчитать скорость поглощения газа [15, 16].

Гравиметрический метод

Во многих случаях исследования равновесий или кинетики в системах металл—газ происходят с изменением массы образца. Для равновесных измерений наиболее выгодно сначала нагреть образец, не содержащий газа, в проточной газовой атмосфере, причем масса образца фиксируется с помощью микровесов либо непрерывно при температуре опыта, либо периодически после охлаждения образцов [17—19]. Кривые в координатах изменение массы—время, схематически представленные на рис. 83, ко времени t_1 достигают равновесных значений, и

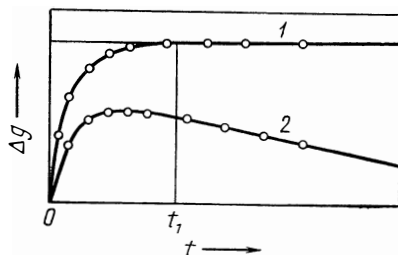


Рис. 83. Изменение массы образца во время гравиметрического определения равновесия [18] с одновременным испарением металла (2) и без него (1)

концентрация газа в образце может быть рассчитана по измеренной разности масс образца. Кривая 1 отражает случай, в котором во время нагрева металл образца практически не испаряется, в то время как кривая 2 представлена для случая значительного испарения металла, которое регистрируется как дополнительное постоянное уменьшение массы в единицу времени, что и должно учитываться соответствующим образом [3, 18].

Из начального подъема кривых, представленных на рис. 83, можно прямым способом получить скорость поглощения газа образцом, не содержащим газа, в зависимости от давления и температуры [18]. Гравиметрический метод можно применять для исследования реакций дегазации, причем среднее содержание газа в образце учитывается при взвешивании. Гравиметрический метод особенно пригоден для исследования реакций, в которых из твердого раствора испаряются летучие соединения, как это имеет место в процессах дегазации во многих системах с кислородом [20--22]. На рис. 84 представлен ход дегазации

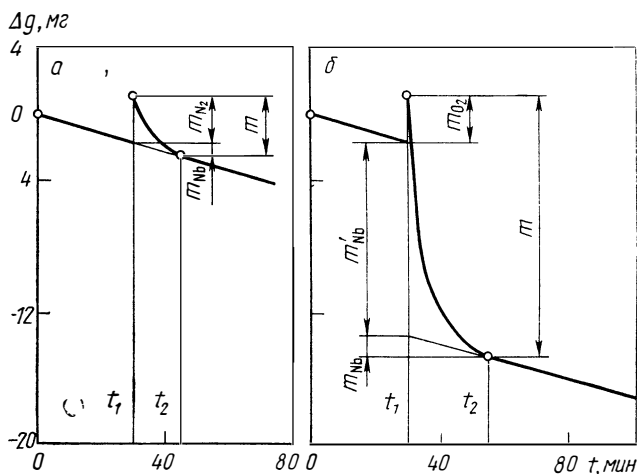


Рис. 84. Изменение массы образца при дегазации азотсодержащего (а) и кислородсодержащего (б) ниобия. Температура дегазации 2100°C

ниобия [20]. Здесь сравниваются кривые дегазации для насыщенных образцов (за время t_1) при выделении газовых молекул (система Nb—N) (а) и при испарении летучих соединений (система Nb—O) (б). В случае кислородсодержащих ниобиевых образцов, кроме кислорода, в количестве m_{O_2} образец отдает также добавочно и металл m_{Nb} . Слабоизменяющийся ход кривых в начале и конце нагрева воспроизводит чистое испарение металла при температуре дегазации.

Гравиметрическое исследование реакций металл — газ предъявляет высокие требования к точности и чувствительности микровзвешивания и предполагает тщательную работу при исследованиях [19]. На это следует обращать внимание особенно при низких концентрациях газа, поскольку масса газа в образце значительно меньше массы образца. С учетом известных допущений можно определять содержание газа, фиксировать изменения его концентрации с точностью до нескольких десятитысячных процента, что соответствует примерно 0,5 мкг газа/

/200 мг металла [18]. Кроме обычных весов, для взвешивания в области миллиграммов и микрограммов в принципе можно использовать магнитные весы [23], в которых связь массы образца с системой весов осуществляется электронно управляемой магнитной схемой. Таким образом, весы настраиваются вне реакционной системы, что особенно важно при исследовании с агрессивными газами.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

Для определения содержания водорода, азота, кислорода и углерода в металлах используется большое число различных аналитических методов. Важнейшие методы и границы их точности приведены в табл. 11. Метод горячей экстракции имеет то преимущество, что водород, азот и кислород могут быть опре-

Таблица 11

Способы анализа газов и углерода в металлах

Способы анализа	H	N	O	C	Наименьшие значения при определении концентраций, ppm (по массе)	Примечания
Вакуумная экстракция	×	×	×		1	
Экстракция в инертном газе	×	×	×		1	
Восстановление водородом			×		0,1	Преимущественно для Си, Рб; оксиды многих металлов не восстанавливаются; масса ≥ 100 г
Метод Кьельдаля		×			5—0,5	
Сжигание в O ₂	×			×	0,1	
Активационный анализ		×	×	×	1—0,001	Определяемая концентрация зависит от ядерных реакций и матрицы; используются большие пробы
Эмиссионная спектроскопия	×	×	×	×	10	
Масс-спектрометрия твердого тела		×	×	×	0,1	
Ионный зонд	×	×	×	×	10 ⁻¹	
Ожи-спектрометрия		×	×	×	100	Анализируется поверхность диаметром от 1,0 до 100 мкм
Микрозонд		×	×	×	50—20	Анализируется поверхность диаметром < 1 мкм
Инфракрасная абсорбция			×	×	0,01	Только для Si, Ge
Внутреннее трение	×	×	×	×	0,1	Образцы в виде проволоки, только для о. ц. к. металлов

делены одновременно или последовательно один за другим. В указанном случае и в методах второй группы определяется газ, выделяющийся из пробы непосредственно (H_2 , N_2) или в результате реакций (CO , H_2O). Эти методы пригодны для абсолютного определения. Способы обеих первых групп называются экстракционными, или выделительными. Выделяющиеся газы отделяются один от другого различными химическими и физическими способами и количественно фиксируются. На практике эти аналитические методы наиболее распространены.

К третьей группе относятся прямые физические способы, которые называются по принципу действия. За исключением инфракрасного анализа и анализа, основанного на измерении затухания, эти методы являются весьма сложными и в настоящее время используются как арбитражные для особо ответственного анализа.

Выбор одного из аналитических способов и оценка возможностей газового анализа зависят главным образом от анализируемого металла и от предъявляемых требований. В одном случае необходимо получить за короткое время анализа хорошо воспроизводимые результаты, например, при контроле процессов плавки и разлива в промышленном производстве, причем часто контролируют газ только одного вида. В этом случае желательна максимальная автоматизация способов. Для научных исследований в системах металл — газ, напротив, требуются точные абсолютные значения содержания газа или доказательства наличия исчезающе малых концентраций, затраты времени и средств при этом не играют роли.

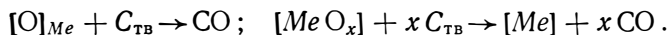
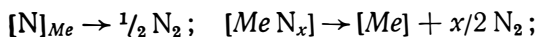
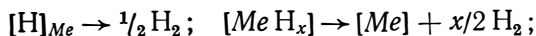
Отбор и подготовка образцов имеют решающее значение [24—26, 97]. При отборе проб из жидкого металла необходимо учитывать выделение газа, происходящее при этом. Существует ряд способов, при которых содержание газа в пробе соответствует содержанию газа в расплаве [26, 27, 98, 99]. При отборе проб из твердого металла можно получить ложные результаты по содержанию газа из-за неравномерного распределения его в образце. До анализа образцы обрабатывают механически, химически или электрохимически, чтобы поверхность их стала ровной и чистой [96]. Но из-за этого могут возникнуть ошибки. Например, в результате нагрева при механической обработке образец окисляется. Это можно предотвратить, обрабатывая образец в атмосфере защитного газа. При предварительной обработке в кислотах многие металлы поглощают водород или кислород. Благодаря адсорбции газов из окружающей среды поверхностных загрязнений избежать практически не удастся, так как даже в высоком вакууме (около 10^{-6} мм рт. ст.) адсорбционный слой образуется за несколько секунд. Более точные исследования влияния поверхностно адсорбированного газа на результат анализа показывают, что поверхностную концентрацию кислорода можно принять равной от 1 до 5 мкг/см²

[25]. Это соответствует дополнительному вкладу в объемную концентрацию газа порядка 0,0002—0,0010%, что для таких металлов, как медь [28] или вольфрам [29], содержащих мало кислорода, превосходит обычную объемную концентрацию. Поэтому для анализа в области 0,0001% используют методы, в которых поверхностное содержание кислорода или не анализируется (измерение затуханий, активационный анализ), или можно различать доли объемной и поверхностной концентрации (например, активационный анализ различного возбуждения, температурная программа при экстракционных методах анализа, анализ методом Оже электронов). Кроме различий между поверхностными и объемными концентрациями, также необходимо принимать во внимание, в каких формах существуют газы в металле, растворяются ли они в металлической решетке, присутствуют ли в качестве соединений (например, оксидов) или в виде газовых пузырей. В большинстве аналитических методов определяется газ только в одной или другой форме (измерение затуханий, метод Кьельдаля или методы изоляции неметаллических включений для доказательства содержания газов в соединениях [30]).

Наконец, следует сказать, что только способы анализа двух первых групп, дают абсолютные результаты определения углерода и газов в металлах. Это осуществляют с помощью измерений объемов или давлений выделяющихся газов или с помощью гравиметрического определения адсорбции на выбранном адсорбенте. Также титрование и кулонометрия могут быть использованы для абсолютного определения газа. Относительные результаты дает анализ с помощью хроматографии, масс-спектроскопии, кондуктометрии или инфракрасной адсорбции. Они требуют соответствующей градуировки. Наконец, физические способы третьей группы позволяют получать только относительные данные о содержании газов, причем градуировка из-за ошибок существующих стандартных проб зачастую затруднена.

Способы горячей экстракции

Характерным для способов вакуумной экстракции и экстракции в инертный газ является выделение газов при высоких температурах в присутствии углерода в соответствии с уравнениями реакций:



При этом восстанавливаемый металл реагирует с углеродом, образуя карбид. Выделяющиеся газы могут быть собраны, разделены и количественно определены.

После вакуумной экстракции анализ газа осуществляется чаще всего хроматографически с помощью разделительной колонки и детектора, а для малых количеств газа — масс-спектрометрически с замером парциальных давлений газа. Наряду с этим находят применение манометрические, титрометрические или кондуктометрические методы, а также метод инфракрасной абсорбции. При способах экстракции в инертный газ — носитель анализируемый газ, увлекаемый потоком инертного газа, либо собирается вымораживанием или адсорбцией за время анализа и в конце концов определяется вышеуказанными методами. При чрезвычайно коротком времени дегазации может быть использован прямой хроматографический анализ. Непрерывное определение газа получается в результате интегрирования кривой инфракрасной абсорбции или с помощью продолжающихся химических превращений. Возможные способы определения водорода, азота и оксида углерода даны в табл. 12.

Таблица 12

Способы определения газов при горячей экстракции

Способы определения	H ₂	N ₂	CO
Измерения давления или объема (с учетом отделения компонентов)	x	x	x
Кулонометрия			x
Кондуктометрия			x
Инфракрасная абсорбция			x
Газовая хроматография (детектор по теплопроводности)	x ¹	x ¹	x ¹
Анализ парциальных давлений газов (масс-спектрометрически)	x ¹	x ¹	x ¹
Эмиссионная спектроскопия	x	x	x

¹ Газы определяются последовательно.

Методы горячей экстракции используют наиболее часто, для определения водорода, азота и кислорода, так как они универсальные и дают результаты в короткое время. Существует большое число приборов, созданных для решения различных конкретных проблем, работающих на основе различных экстракционных и аналитических методов. Экстракционная часть приборов состоит из высокотемпературной печи с графитовым тиглем, а также из откачной, собирательной и аналитической систем. Создание систем откачки, сбора и анализа газа не вызывает значительных трудностей. Эти системы позволяют легко определять количество газа в интервале до 1 см³. Экстракция газа вызывает определенные трудности, во-первых, из-за природы газа, попавшего в собирательную часть прибора, во-

вторых, из-за степени соответствия газа, попавшего в собирательную часть, всему содержанию газа в образце. Проблемы холостой поправки и полноты экстракции, а также предложения для практического использования описаны ниже в разделе различных способов горячей экстракции.

Способы вакуумной экстракции. Вакуумную экстракцию осуществляют двумя способами: вакуумным плавлением и вакуумным нагревом. В первом случае образец дегазируется в жидком состоянии, во втором — в твердом. При экстракции вакуумплавлением [31—34, 24] образец нагревают в графитовом тигле до точки плавления, далее он либо расплавляется вследствие образования низкоплавкой эвтектики металл — карбид, либо растворяется во вспомогательной металлической ванне. Для правильности и точности анализа имеют значения следующие моменты: а) нагрев тигля и значения холостого опыта; б) расплав вспомогательной ванны; в) растворимость газа в расплаве ванны; г) взаимодействие газа с конденсатом.

Тигель нагревают графитовой печью сопротивления, индукционным или электроннолучевым способом, либо пропусканьем тока. Ранее широко использовали печь сопротивления или индукционный нагрев тигля, термически изолированного графитовым порошком или фольгой. При этом расходовали большое количество графита, который должен был быть отдегазирован, что само по себе обуславливало даже после долгой предварительной дегазации значительную холостую поправку. В настоящее время используют маленькие графитовые тигли, рассчитанные на один образец, которые нагреваются либо индуктивно генераторами большой мощности, либо током. После тщательной дегазации значение холостой поправки достигает $1 \text{ см}^3 \text{ СО/ч}$ при температуре анализа. Дегазация тигля должна проходить при температурах от 2300 до 2500°C. Ниже этих температур могут вообще не получиться малые значения холостой поправки. Более высокие температуры помогают сократить время дегазации до нескольких минут.

С целью создания наиболее благоприятных условий дегазации используют вспомогательную металлическую ванну. Для изготовления ванны используют платину, палладий, железо, никель, медь, а также сплавы платина — олово, никель — церий и никель — олово.

Преимущество металлической ванны, насыщенной углеродом, состоит в быстром растворении образца и существовании углерода в металлическом расплаве для последующего взаимодействия с кислородом, находящимся в образце. Использование железа в качестве материала для ванны нежелательно, так как за время работы ванна становится вязкой вследствие выделений пластинчатого графита и металлических карбидов, что приводит к более замедленному и неполному растворению образца и выделению газа. Такое состояние стараются улучшить, до-

бавляя олово или обновляя ванну особенно часто при пользовании платиновой ванной. При этом одновременно с анализируемым образцом добавляют определенное количество материала ванны. Благодаря этому приему анализ идет быстрее и для каждого анализируемого образца нужно меньше материала для новой металлической ванны. После анализа удаляют либо тигель вместе с расплавом [78—80], либо расплав после каждого анализа из тигля вращением печи [81, 82]. Малое количество металлической ванны сокращает также время дегазации, что обеспечивает более короткое время пребывания образца в графитовом тигле. Обычные рабочие температуры для анализов с применением вспомогательных ванн из триады железа 1600—1900°C, а при использовании платины 1950—2200°C [31,32]. Расплав платины позволяет вести анализ при более высоких рабочих температурах и достигать больших скоростей растворения и дегазации; дополнительным преимуществом является то, что жидкая платина вследствие более низкой по сравнению с железом растворимости углерода обуславливает меньшее выделение пластинчатого графита. При анализе тугоплавких металлов наиболее благоприятно образование гомогенного металлического расплава вместо карбидов и графита [35]. Однако для всех расплавов характерно то, что отношение анализируемого металла к количеству вспомогательной ванны не превышает 10—20% (по массе).

Растворимость газа в металлической ванне, прежде всего азота, чаще всего является дополнительным фактором для скептического отношения к анализу экстракционным методом. Растворимость азота расплавами железа, насыщенными углеродом, значительно возрастает при добавке других металлов [36, 37], например хрома, урана, ниобия, тантала или титана. В самом деле, равновесные концентрации азота при давлении азота около 10^{-6} мм рт. ст. для большинства металлов и сплавов с 10% (по массе) легирующего лежат в области $2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-7}$ % (по массе) [32]. Это означает, что только незначительная часть газа из состава образца остается в расплаве, который не превышает ошибки определения в области 10^{-4} %. Кроме того, концентрация газа, растворенного в расплаве, из-за выделений карбидов чаще всего еще меньше, чем номинальное содержание газа в образце.

Результаты анализа могут быть неправильно оценены вследствие того, что составные части анализируемой пробы конденсируются на холодных частях аппаратуры и поэтому выделяющийся газ может взаимодействовать с конденсатом (геттерный эффект). Так, оксид углерода сильно взаимодействует с пленками из олова, кадмия и марганца. Однако в общем случае это может стать источником ошибок только при анализе очень малых содержаний газа. Благодаря применению закрытых графит-

товых тиглей, например в электродных печах, испарением металла из тигля можно практически пренебречь.

Рассмотренные положения позволяют видеть трудности способа экстракции при вакуумном плавлении. Процессы, протекающие во время реакций дегазации, до сих пор объяснены только частично и кинетика выделения газа зависит как от термодинамических соотношений, так и вида и состава ванны, рабочей температуры, типа насосов. Проведение газового анализа требует больших эмпирических сведений об оптимальном составе ванны, рабочей температуре и времени анализа. Эти сведения можно получить на специальной установке для соответствующих образцов металла с помощью сравнительных исследований или стандартных проб. Для большинства металлов в литературе уже есть рекомендации по условиям работы [31]. Данные по газам в железе и сталях представлены в работе [24], для тугоплавких металлов — в исследованиях [25, 36, 38—42]. По анализу водорода и азота во всех металлах в присутствии марганца представлены достоверные данные в литературе [43]. Определение азота, прежде всего в тугоплавких металлах [4], сопряжено со значительными трудностями, до сих пор при анализе ниобия существует ряд невыясненных вопросов [41].

Вакуумная экстракция при нагреве [29—31] характеризруется теми же реакциями дегазации анализируемого образца, что и экстракция при плавлении. Однако в этом случае кинетика выделения газа определяется преимущественно диффузией растворенного газа к поверхности образца. Чтобы обеспечить кратчайший путь диффузии и связанное с этим более короткое время дегазации, образцы должны быть относительно тонкими. Вакуумная экстракция при нагреве используется главным образом для определения водорода. Из-за высокой скорости диффузии водорода в металлах рабочие температуры относительно невысокие: для железа и стали 600—1100°C, для тугоплавких металлов IV—VI групп 1400°C. При этих температурах диффузия водорода преобладает над диффузией азота и кислорода, так что эти газы практически не выделяются в свободном виде. Экстрагированный и собранный водород определяется количественно с помощью указанных выше методов.

В тугоплавких металлах — ниобии, тантале, молибдене, вольфраме и рении — с помощью диффузионной экстракции определяют кислород или частично азот, причем рабочие температуры составляют около 2000°C [29, 35]. Атомы кислорода, диффундирующие к поверхности, реагируют либо с углеродом, испаряющимся из графитового тигля, либо с образующимися летучими оксидами. Таким образом, эта методика может быть использована только для анализа относительно чистых металлов [33]. При анализе на азот образец дегазируют до равновесной концентрации азота, соответствующей парциальному давлению остаточного газа в той части установки, где проис-

ходит дегазация. При 2000°C и давлении азота около $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. молибден, вольфрам и рений полностью дегазируются, в то время как в ниобии и тантале остается еще растворенным примерно 0,0015—0,0050% азота [3].

Преимуществом способа диффузионной экстракции прежде всего является простота применяемой аппаратуры. Работа без вспомогательной металлической ванны при относительно низкой температуре, которая позволяет к тому же использовать кварцевый тигель, дает очень малые холостые поправки. В большинстве случаев можно определять с помощью прецизионного анализа выделение газа во времени, устанавливая удаление газа с поверхности или из объема образца, который можно нагревать по определенной температурной программе.

Способы экстракции несущим газом. Способ несущего газа [32, 24, 44, 108] подобен вакуумной экстракции, поскольку при выделении газа протекают аналогичные реакции. Образцы для анализа также дегазируются в твердом или расплавленном состоянии в графитовом тигле, причем чаще используется вспомогательный металлический расплав [83], которому сопутствуют вышерассмотренные проблемы. Однако выделившийся газ постоянно транспортируется газовым потоком при атмосферном давлении к собирательной части, где выделившийся газ отделяется от потока несущего газа. При определении кислорода, для которого этот способ широко используется, выделившийся оксид углерода в большинстве случаев окисляется в диоксид углерода, а далее собирается и определяется количественно. Для этого может быть использовано измерение подъема давления после вымораживания или адсорбции, кулонометрический или кондуктометрический методы. Однако выделенный оксид углерода может адсорбироваться также самостоятельно на специальных охлаждаемых материалах и далее после десорбции при нагреве определяться хроматографически. Непрерывное измерение содержания оксида углерода в струе несущего газа осуществляется с помощью инфракрасной адсорбции, причем используется интеграция по времени дегазации содержания газа в образце.

Для определения азота приходится разделять газ и производить анализ путем адсорбции и десорбции, а затем газохроматографическим способом. При необходимом оборудовании можно методом несущего газа проводить анализ на водород. При этом дегазация образца происходит с помощью диффузионной экстракции и выделяющийся водород несущим газом транспортируется через нагретую палладиевую трубу, через которую он диффундирует в вакуумное пространство установки, где и определяется волюметрически или манометрически. При соответствующем устройстве аналитической части можно определять одновременно кислород, азот, а также водород. Одновременное определение всех трех газов при известных условиях можно проводить и в том случае, если дегазация образца про-

исходит в течение очень короткого времени. Это достигается при высокой температуре и непродолжительном нагреве. Выделенные газы анализируются хроматографическим путем.

Преимущество способа экстракции газа методом несущего газа, который применяли прежде всего для анализа кислорода в металлах, заключается в относительно простом устройстве аналитической аппаратуры и в возможностях дальнейшей автоматизации процесса анализа, что уменьшает время анализа до 1—2 мин. В качестве несущего газа в большинстве случаев используют аргон и гелий. При определении кислорода в качестве несущего газа можно выбрать азот. Несущий газ после тщательной очистки подается через соответствующие вентили во время анализа через печь в аналитическую часть установки, либо через шлюз для образца и через печь к аналитической части. Различные способы применения несущего газа и техника анализа для различных металлов описана в работе [32], а для сталей — в [24]. Способ несущего газа имеет также дополнительные преимущества, если исследуются металлы и сплавы, обладающие повышенным давлением пара, которым нельзя пренебречь. В этом случае при открытом тигле металл испаряется и возникает значительная опасность взаимодействия газа с конденсатом, особенно для оксида углерода. Уменьшение испарения металла в атмосфере несущего газа позволяет повысить рабочую температуру и сократить время анализа. Для проведения прецизионного анализа важным является метод подготовки образцов, например, с помощью механической зачистки под защитным газом. В этом случае образец должен помещаться в печь под защитным газом.

Химические методы анализа

При химических методах анализа всегда определяется только один элемент, поэтому их используют тогда, когда применение способа горячей экстракции встречает трудности, например при анализе азота, а химический анализ, например на углерод, является наиболее простым. Для определения кислорода, азота и углерода существуют индивидуальные методы, нашедшие широкое распространение. Другие способы практического применения не имеют и могут быть использованы только в специальных целях.

Анализ содержания водорода путем сжигания его в струе кислорода и последующем определении образовавшейся воды имеет незначительное применение, так как экстракционные способы более быстрые и точные [24].

Азот определяют по классической методике Кьельдаля [45]. Используемое в этом случае растворение пробы в кислотах с последующей отгонкой аммиака основывается на классических способах растворения, например, с применением пероксида натрия, хромовокислого свинца или оксида свинца, при которых

азот связывается после выделения газа. Наряду с этим азот, связанный в нитриды, также определяется путем растворения матрицы и последующего растворения нитридов [24]. Иногда содержание азота определяют и другими методами [100, 101].

Принцип способа Кьельдаля [24, 25, 45, 89, 95] состоит в отделении аммиака, образующегося из азота во время процесса растворения образца в кислоте. Необходимо при этом, чтобы нитриды были полностью растворены. Для этого обычно растворяют образец в концентрированной серной кислоте при подогреве. Для не растворимых в этих условиях нитридов кремния и бора и стабильных карбонитридов используют специальные методы растворения. При растворении образца происходит дистилляция аммония из кипящего щелочного раствора. Последующее количественное определение аммиака, а следовательно, и азота осуществляется либо титрованием соляной или серной кислотами с применением соответствующих индикаторов, либо фотометрическими методами, причем дистиллят смешивают с реагентом Несслера и измеряют поглощение коллоидного комплекса, содержащего аммиак и реагент Несслера, в диапазоне длин волн 410—450 мкм. Способ Кьельдаля требует прежде всего чистых по азоту химических реагентов и тщательной работы на всех этапах анализа. Так определяют только растворенный и связанный азот и не учитывают азот, находящийся в закрытых порах или молекулярный адсорбированный. Недостатком этого точного абсолютного метода является длительность анализа, обусловленная процессами растворения и дистилляции. Несмотря на этот недостаток, для большинства металлов, включая тугоплавкие и прежде всего ниобий, существуют надежные методики [40, 41]. Аппаратурное оформление метода Кьельдаля весьма разнообразно, особенно для анализа в области сверхнизких концентраций; чувствительность и точность метода может быть еще улучшена [95]. Методы анализа сталей представлены в работах [24, 31, 51], а тугоплавких металлов — [25, 38, 95].

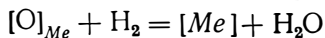
Определение кислорода, помимо методов горячей экстракции, проводят также с помощью способа восстановления водородом [24, 43, 102]. Наряду с этим имеет значение бром-углеродный метод [46, 47], причем взаимодействие металлической части пробы с бромом проходит при одновременном восстановлении оксидов углеродом и последующим определением оксида углерода. Имеется метод замещения серой или хлоридом серы, при котором определяются образующиеся оксиды серы [48]. Для определения части кислорода, содержащегося в металле, можно химически или электролитически изолировать соответствующие оксиды и анализировать их [24, 30, 40]. Кислород в расплавах железа и меди определяют также измерением э. д. с. [49, 84, 103]. Активность кислорода при этом зависит от других примесей.

Способы восстановления водородом [24, 43] основаны на возможности восстановления ряда оксидов металлов при высоких температурах водородом с образованием воды по реакции

$$[MeO] + H_2 = [Me] + H_2O.$$

Этот способ используют для благородных металлов, а также для анализа кислорода в меди и свинце. Таким же образом восстанавливаются оксиды железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама. Но использование этого метода для анализа кислорода в этих металлах не имеет большого значения. Металлы нагреваются в твердом или расплавленном состоянии в проточном водороде. Образующийся водяной пар переносится потоком водорода в собирательную и аналитическую части установки. Там его определяют с помощью титрования или непосредственно после восстановления водородом измерением давления или объема. Непрерывное измерение содержания водяного пара в струе водорода можно осуществлять с помощью инфракрасной абсорбции или детектором по теплопроводности. При этом разницу в теплопроводности измеряют по необходимости до и после восстановительной печи, что сокращает очистку водорода и дает возможность определить количество водяного пара, образующегося в результате восстановления. Приблизительное определение содержания кислорода осуществляют и по измерению потерь массы образца.

Способ восстановления водородом используется также для исследования и определения кислорода и водяного пара, адсорбированных на поверхности металла. Скорость взаимодействия водорода с кислородом, растворенным в объеме пробы, определяется диффузионными процессами и водяной пар образуется в результате этого процесса позже. Так как анализ основан на диффузии атомов кислорода в металле, то образцы должны быть минимальных размеров, с тем, чтобы время анализа было наименьшим. Поэтому способ восстановления водородом хорошо себя зарекомендовал для анализа кислорода в металлических порошках. При анализах сплавов нужно принимать во внимание, что в пробе иногда присутствуют трудновосстановимые оксиды, и тогда результаты анализа могут не соответствовать общему содержанию кислорода. Наконец, нужно отметить, что полное определение кислорода получают лишь тогда, когда его растворимость в металле пренебрежимо мала и весь кислород находится в форме оксидов или когда растворенный кислород практически полностью восстанавливается при нагреве водородом, т. е. если равновесие реакции



сдвинуто в правую сторону.

Углерод можно определять с помощью контролируемого окисления образца и измерения образовавшегося диоксида уг-

лерода [50—52, 94]. Для этого образец сжигают в проточном кислороде в печи сопротивления или в печи с индукционным нагревом. Температура анализа составляет 1100—1300°C. Часто для реакции используют плавни, которые образуют с оксидами анализируемой пробы легкоплавкий расплав. Ход реакции и выделение диоксида углерода ускоряются, а образование нежелательных летучих оксидов сильно снижается. В качестве добавок используют прежде всего олово, медь, железо и свинец. При индукционном нагреве тугоплавкие металлы сгорают уже при температурах 1500—2000°C, причем экономится добавочный материал и не образуются летучие оксиды [25].

Диоксид углерода, образовавшийся во время сгорания и перенесенный потоком кислорода, определяют волюметрически или манометрически после отделения с помощью вымораживания или адсорбции. В настоящее время приобрели большое значение экспрессные методы определения углерода с использованием кондуктометрии, кулонометрии, титрования, газовой хроматографии и инфракрасной абсорбции [25, 50—54, 94].

Физические методы анализа

Физические методы анализа являются прямыми процессами, при которых газы и углерод определяются непосредственно в пробе, последующее отделение или растворение не нужно. Физические методы не являются абсолютными, при всех анализах необходимо устанавливать калибровочные кривые для зависимости между измеренными значениями и содержанием газа в стандартной пробе. Такие стандартные пробы существуют для многих систем металл — газ, но для очень малых концентраций это сопряжено с большими трудностями. Ниже дано краткое описание аналитических способов, которые пригодны для ряда элементов и могут быть использованы для определения газов и углерода. В большинстве случаев требуются более высокие издержки на аппаратуру и больше времени на определение. Эти методы для обычного анализа не применяются, но имеют большое значение в специальных исследованиях. При этом многие способы ограничены лишь некоторыми металлами или газами.

Активационный анализ. Активационный анализ основан на применении ядерных реакций, протекающих при облучении анализируемого образца нейтронами или другими частицами. При этом образуются изотопы, изучение которых измеряют при их распаде. Для определения кислорода, азота и углерода используют все три известных активационных метода: с быстрыми нейтронами, γ -квантами и заряженными частицами [25, 53]. Вид активирующей частицы выбирают прежде всего в зависимости от того, какую часть пробы необходимо анализировать [85]. Быстрые нейтроны и высокоэнергетические γ -кванты имеют настолько большую глубину проникновения, что позволя-

ют исследовать весь образец. Если после активации удалить поверхностные слои, то при последующем анализе определяют фактическое содержание газа в объеме образца. Ошибки за счет газов, адсорбированных на поверхности, в данном случае отсутствуют, потому что адсорбционные или реакционные слои, возникшие после первого удаления поверхностного слоя, не содержат активных атомов и молекул. Глубина проникновения заряженных частиц (фотонов, дейтронов, тритонов, гелия-3 и γ -частиц) даже при высоких энергиях так мала, что только газы и углерод на поверхности или в приповерхностной зоне пробы могут активироваться. Поэтому активационный анализ с помощью заряженных частиц используют для исследования поверхности.

Возможности обнаружения при активационно-аналитических определениях увеличиваются благодаря множеству изотопов, большим эффективным поперечным сечениям и сильному потоку частиц. В то же время побочные реакции, в которых появляются такие же изотопы или выделяются подобные энергии при распаде, сказываются отрицательно. Возможности обнаружения изотопов уменьшаются также из-за сокращения времени полураспада изотопов, образующихся в результате активационных реакций. Время полураспада изотопов во многих ядерных реакциях составляет от 10 мин до 2 ч. Вообще известно, что возможности анализа с помощью γ -квантов и заряженных частиц при незначительных содержаниях примесей лежат на уровне нейтронного активационного анализа. В случае исследования монокристаллов при активации с помощью заряженных частиц аналитические значения зависят от кристаллографической ориентации по отношению к направлению падающего пучка частиц, так как от этого зависит и глубина проникновения.

Обзор ядерных реакций, которые используются при активационном анализе, представлен в литературе [25, 53—55, 91], для тугоплавких металлов — [35, 86, 90].

Эмиссионная спектроскопия. Эмиссионно-спектроскопические методы [24, 31, 56, 57, 93] основаны в принципе на экстракции из микрорасплава выделяющихся газов с эмиссионно-спектроскопическим окончанием. Первичные продукты: оксид углерода, азот и водород разрушаются при высоком нагреве дуговым и искровым разрядом на возбужденные отдельные атомы, эмиссия которых определяется количественно с помощью обычной дифракционной спектрографии. Возбуждение возникает в результате дугового разряда постоянного тока, искрового или высокочастотного разряда.

При возбуждении дуговым разрядом постоянного тока анализируемые пробы плавятся в полом графитовом электроде в атмосфере чистого инертного газа [56, 34]. Благодаря высоким температурам происходит быстрая дегазация; разумеется, в данном случае наблюдаются трудности, названные ранее при

использовании методов горячей экстракции для железа и стали, главная из которых — возрастание вязкости расплава с ростом содержания углерода. Благоприятными факторами являются длительное движение расплава вследствие горения дуги и очень высокие температуры, которые под дугой достигают 3500°C , так что дегазация заканчивается примерно за 60 с.

Эмиссионно-спектроскопический метод применяют также в соединении с обычными установками горячей экстракции [58]. Выделяющийся при этом газ возбуждается в высокочастотной разрядной трубке. Таким образом успешно может быть определен азот, а также кислород в виде оксида углерода. Кроме того, можно анализировать спектроскопически газовые смеси [31].

Масс-спектроскопия. Масс-спектроскопический анализ [24, 25, 59] обладает максимально высокой чувствительностью обнаружения. Для случая определения газов и углерода в общем виде можно рассмотреть ряд препятствий, ограничивающих его применение. При этом методе образец используется непосредственно в виде электрода и испаряется с помощью высокочастотной искры. Возникшие при этом ионы анализируются масс-спектрометрически и по потемнению линий на фотопластинке определяют количественно содержание газов в пробе с помощью стандартных образцов [87, 88, 104].

Результаты могут быть искажены из-за атмосферы остаточных газов в приборе и газов, адсорбированных на поверхности проб. Интерпретация спектров затрудняется также образованием летучих соединений, если большинство их испаряется с неизвестными температурными и концентрационными зависимостями. Это происходит, например, в случае кислородсодержащих ниобия, тантала, молибдена или вольфрама, из которых кислород удаляется исключительно в виде летучих оксидов [20, 60] и независимо от того, существуют ли в твердой матрице оксиды или нет. В этих системах адсорбированные газы выступают дополнительно как летучие субоксиды [61, 62].

Масс-спектрометрический способ находит применение также при горячей экстракции во время плавки в вакууме [28, 64]. В этом случае для анализа газовых смесей используют квадрупольный масс-спектрометр, с помощью которого определяют парциальные давления до 10^{-13} мм рт. ст. [63].

Ионный зонд. В масс-спектрометрии твердых тел используется ионный зонд [65, 66], в котором ударами ионов аргона выбиваются атомы и молекулы из поверхности пробы с последующим масс-спектральным анализом. Трудности метода заключаются во влиянии на результаты анализа остаточного газа и газа, расположенного на поверхности, а также удаляющихся молекул металл — газ. Преимуществом ионного зонда является возможность послойного анализа, когда происходит последовательное стравливание слоя за слоем металла вследствие ионного удара, что позволяет получить относительно хорошее пред-

ставление о распределении газов и углерода внутри пробы [105].

Оже- и микронзондовый анализ. Оже-спектроскопия [67, 68] основана на анализе энергий вторичных электронов, образующихся при электронной бомбардировке пробы и являющихся характерными для отдельных элементов. Вследствие очень малых глубин, на уровне которых появляются оже-электроны, анализируются только область в непосредственной близости к поверхности и адсорбционные слои. Поэтому каждый оже-спектр дает анализ области примерно около 100 мкм диаметром. После предварительной обработки поверхности в ультравысоком вакууме можно осуществлять оже-анализ содержания компонентов в объеме пробы. Особое преимущество этого современного способа состоит в возможности обнаружения легких элементов, таких как газы и углерод. Граница обнаружения лежит примерно около 0,01 % (ат.).

В случае микронзондового анализа [69, 70] исследуют рентгеновское излучение, возникающее при ударе электронов о поверхность образца, являющееся также характерным для элемента. По мере необходимости полученные аналитические значения соответствуют области образца < 1 мкм диаметром, причем глубина соответствует примерно 1 мкм. Кроме рентгеновского излучения, для точного наблюдения за образцами привлекают обратно отраженные и вторичные электроны. Непрерывным или периодическим анализом образца можно определять распределение газов. С помощью послойного анализа и выбора типичной линии элемента получается непосредственная картина распределения элемента на рассматриваемой поверхности металла. В противоположность оже-анализу при микронзондовом анализе легкие элементы определяются плохо.

Инфракрасная абсорбция. Определение внедренного растворенного кислорода в силиции и германии возможно благодаря измерению абсорбционных полос в инфракрасной области спектра [71, 72, 77, 92]. При равной плотности почернения между концентрацией кислорода и стандартом существует линейная связь, поэтому после градуировки при более высоких содержаниях кислорода можно определить очень низкие количества кислорода, например 0,02 % (по массе) кислорода в кремнии [77]. Возможно определение углерода в этих двух металлах.

Измерение затуханий. Содержание газа в кубических гранцентрированных металлах можно установить с помощью измерения внутреннего трения (эффект Снука) [74—76, 106, 107]. При этом речь идет об упругом последствии, которое определяется расположением в металле внедренных растворенных примесных атомов, вызывающих напряжения (см. также главу 15). Затухание при постоянной частоте колебаний имеет при характеристических температурах максимум, свидетельствующий о расположении растворенных газов и углерода. По про-

порциональности между наибольшими значениями затухания и растворенным количеством газа можно определить очень малые концентрации, но после ранее сделанной градуировки при высоких содержаниях газа. Граница определения для азота, кислорода или углерода составляет 0,1 % (по массе); так как при измерениях затуханий определяется только часть газа, растворенного в матрице, то, с одной стороны, отсутствуют ошибки за счет газов, находящихся на поверхности, а с другой, не учитываются соединения металл — газ, которые существуют в виде включений, что может иметь значение для разнообразных исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sieverts, A.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 60 (1907) 129.
2. Lange, K. W.; Schenck, H. In R. A. Rapp (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. IV, Pt. 1, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 267.
3. Jehn, H.; Horz, G.; Fromm, E.: Metall 25 (1971) 783.
4. Horz, G.: Z. Metallkde. 59 (1968) 180.
5. Pehlke, R. D.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 227 (1963) 844.
6. Gebhardt, E.; Seghezzi, H.-D.; Fromm, E.: Z. Metallkde. 52 (1961) 464.
7. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde. 55 (1964) 423.
8. Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhuttenw. 37 (1966) 739.
9. Weinstein, M.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 227 (1963) 382.
10. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 62 (1971) 372.
11. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 62 (1971) 378.
12. Jehn, H.; Hohloch, K.-D.; Fromm, E.: J. Less-Common Metals 27 (1972) 98.
13. Eichenauer, W.; Pebler, A.: Z. Metallkde. 48 (1957) 373; 49 (1958) 220.
14. Fromm, E.; Jehn, H.: High Temperatures — High Pressures 3 (1971) 553.
15. Seybolt, A. U.; Sumsion, H. T.: Trans AIME 192 (1953) 292.
16. Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhuttenw. 37 (1966) 809.
17. Katz, O. M.; Berger, J. A.: Trans. AIME 233 (1965) 1005.
18. Horz, G.; Steinheil, E.: Z. Metallkde. 62 (1971) 849.
19. Steinheil, E.: In Th. Gast.; E. Robens (Hrsg.): Proc. IXth Conf. Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 1, Berlin 1970; London: Heyden 1970, S. 111.
20. Gebhardt, E.; Tromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde. 55 (1964) 432.
21. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 58 (1967) 61.
22. Jehn, H.; Fromm, E.: Z. Metallkde. 64 (1973) 353.
23. Gast, Th.: In K. H. Behrndt: Proc. Conf. Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 3, Los Angeles 1962.
24. Fischer, W.; Forster, W.; Zimmermann, R.: Gasbestimmung in Eisen und Stahl, Leipzig: VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1968.
25. Friedrich, K.: In H.-J. Eckstein (Hrsg.): Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1970, S. 202.
26. Habel, L.: Arch. Eisenhuttenw. 42 (1971) 95; 43 (1972) 249.
27. Aschehoug, A.; Lauritzen, J. L.: Aluminium 49 (1973) 430.
28. Gunther, K. G.; Bohm, H.; Kuhl, W.: Z. anal. Chem. 209 (1963) 198.
29. Friedrich, K.; Barthel, J.; Kunze, J.: J. Less-Common Metals 14 (1968) 55.
30. Koch, W.: Metallkundliche Analyse, Dusseldorf: Verlag Stahleisen 1965.
31. Turoutseva, Z. M.; Kunin, L. L.: Analysis of Gases in Metals, New York: Consultants Bureau 1961.
32. Mallett, M. W.; Kallmann, S.: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. III, Pt. 1, Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 69.

33. *Lassner, E.*: In O. Winkler, R. Bakish (Hrsg.): Vacuum Metallurgy, Amsterdam: Elsevier 1971, S. 649.
34. *Goward, G. W.*: Anal. Chem. 37 (1965) 117 R.
35. *Lassner, E.; Kraft, G.*: J. Less-Common Metals 22 (1970) 83.
36. *Pehlke, R. D.; Elliott, J. F.*: Trans. AIME 218 (1960) 1088.
37. *Chipman, J.*: J. Iron Steel Inst. 180 (1955) 97.
38. *Friedrich, K.; Lassner, E.*: J. Less-Common Metals 13 (1967) 156.
39. *Friedrich, K.; Lassner, E.*: J. Less-Common Metals 13 (1967) 171.
40. *Friedrich, K.* et al.: In F. Benesovsky (Hrsg.): Hoctemperaturwekstoffe, 6. Planseeseminar, Wien: Springer 1959, S. 1016.
41. *Friedrich, K.; Lassner, E.; Paesold, G.*: J. Less-Common Metals 22 (1970) 429.
42. *Lassner, E.; Schedle, H.*: J. Les-Common Metals 25 (1971) 171.
43. *Kraft, G.*: Chemische Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff in NE-Metallen, Informationsheft 71, Eurisotop-Buro, Brussel 1972.
44. *Dallmann, W. E.; Fassel, V. A.*: Anal. Chem. 39 (1967) 133 R.
45. *Kjeldahl, J.*: Z. anal. Chem. 22 (1883) 366.
46. *Caddel, M.; Norwitz, Cr.*: Anal. Chem. 27 (1955). 1083; 28 (1956) 2006; 30 (1958) 524.
47. *Durand, R.; Nouygirat, F.*: Rev. Met. 57 (1960) 347.
48. *Elwell, W. T.*: Spec. Rpt. no. 68, The Iron and Institute, London 1960.
49. *Fischer, W. A.; Ackermann, F.*: Arch. Eisenhuttenw. 36 (1965) 643, 695; 37 (1966) 43.
50. *Boyle, W. G. jr.*: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. III, Pt. 1, Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 115.
51. *Spauszus, S.*: Methoden der chemischen Stahl- und Eisenanalyse, Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie 1967.
52. *Friedrich, K.*: Mikrochim. Acta (1963) 674.
53. *Albert, P.; Laverlochere, J.; Engelmann, C.*: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol III, Pt. 2, Modern Analytical Ttchniques for Metals and Alloys, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 683.
54. *Vandecastelle, C.* et al.: The Determination of Oxygen in Non-Ferrous Metals by 14 MeV Neutron Activation Analysis, Informationsheft 68, Eurisotop — Buro, Brussel 1972.
55. *Van Grieken, R.* et al.: Determination of Oxygen, Silicon, Phosphorus and Copper in Iron and Steel by 14 MeV Neutron Activation Analysis, Informationsheft 57, Eurisotop — Buro, Brussel 1971.
56. *Fassel, V. A.; Jabeling, R. W.*: Spectrochim. Acta 8 (1956) 201.
57. *Mossotti, V. G.*: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol .III, Pt. 2, Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, New-York: Wiley-Interscience 1970, S. 533.
58. *Koch, W.; Eckhard, S.; Stricker, F.*: Angew. Chemie 71 (1959) 545; Arch. Eisenhuttenw. 30 (1959) 137.
59. *Hintenberger, H.*: Z. anal. Chem. 209 (1965) 176.
60. *Drowart, J. F.* et al.: OAR-Rpt. AF 61 (052)—700 (1964).
61. *Greaves, W.; Stickney, R. E.*: Surface Sci. 11 (1968) 395.
62. *Ptushinkii, Yu. G.; Chuikov, B. A.*: Surface Sci. 6 (1967) 42.
63. *Gunther, K. G.*: Vacuum 10 (1960) 293.
64. *Aspinal, M. L.*: Analyst 91 (1966) 33.
65. *Philibert, J.* In R. F. Bunshah: Techniques of Metals Research, Vol. III, Pt. 2, Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, New York: Wiley-Interscience 1970, S. 641.
66. *McHugh, J. A.; Stevens, J. F.*: Anal. Chem. 44 (1972) 2187.
67. *Stein, D. F.; Weber, R. E.; Palmberg, P. W.*: J. Metals 23 (1971)39.
68. *Palmberg, P. W.* In D. A. Shirley (Hrsg.): Electron Spectroscopy, Amsterdam: North-Holland Publ. 1972, S. 835.
69. *Philibert, J.* In (65) 419.
70. *Birks, L. S.*: Electron Probe Microanalysis, New York: Interscience 1963.

71. *Reitzenstein, W.*: Jenaer Rundschau 12 (1967) 211.
72. *Kaiser, W.; Keck, P. H.; Lange, C. F.*: Phys. Rev. 101 (1956) 1264; J. Appl. Phys 28 (1957) 882.
73. *Endo, Y.; Yatsurugi, Y.; Akiyama, N.; Nozoki, T.*: Anal. Chem. 44 (1972) 2258.
74. *Friedrich, K.* In (25) 227.
75. *Horz, G.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 712, 831; 60 (1969) 50.
76. *Snoeck, J. L.*: Physica 8 (1941) 711.
77. *Graff, K.; Grallath, E.; Ades, S.; Goldbach, G.; Tolg, G.*: Solid State Electronics 16 (1973) 887.
78. *Kraus, Th.*: Balzers Hochvakuum — Fachber. no. 18 (1969).
79. *Frohberg, M. G.; Leygraf, H.*: Giesserei 57 (1970) 531.
80. Leybold-Heraeus, Hanau, Elektrodenofen.
81. *Kraus, Th.*: Balzers Hochvakuum-Fachber. no. 6 (1965).
82. *Gebhardt, A.; Kraus, Th.; Frohberg, M. G.*: Giesserei — Techn.-Wiss. Beih. 17 (1965) 203.
83. *Ashley, R. W.; Longhurst, T. H.*: Rpt. AECL-3743 (1970).
84. *Wagner, H.; Sundermann, H.*: Z. anal. Chem. 222 (1966) 217.
85. *Faure-Mazagol, L.; Tousset, J.; Boissier, M.*: Analysis 2 (1973) 287.
86. *Engelmann, Ch.*: Informationsheft 74, Eurisotop-Buro, Brussel 1972.
87. *Beske, H. E.*: Z. anal. Chem. 256 (1971) 103.
88. *Clegg, J. B.; Gale, I. G.; Millett, E. J.*: Analyst 98 (1973) 69.
89. *Davis, W. F.; Graab, J. W.; Merkle, E. J.*: Talanta 18 (1971) 263.
90. *Lutz, G. J.; Masters, L. W.*: Anal. Chem. 42 (1970) 948.
91. *Lutz, G. J.*: Anal. Chem. 43 (1971) 93.
92. *Thurber, W. R.*: Natl. Bur. Stand. Techn. Note 529 (1970).
93. *Bruch, J.*: Chim. Anal. 51 (1969) 166.
94. *Schoch, P.; Grallath, E.; Tschopel, P.; Tolg, G.*: Z. Anal. Chem. 271 (1974) 12.
95. *Werner, W.; Tolg, G.*: Z. anal. Chem. 276 (1975) 103.
96. *Boisot, P.; Cuypers, M.; Kraft, G. et al.*: Einfluss der Oberflächen-Vorbehandlung der Proben auf die Bestimmung von Sauerstoff in Nichteisenmetallen, Bericht 76. Eurisotop-Buro, Brussel 1972.
97. *Aschehoug, H.*: Giesserei-Forsch. 25 (1973) 81.
98. *Guionnet, M.; Jecko, G.; Wittmann, A.*: Rev. Met. 71 (1974) 479.
99. *Saarni, K.*: FAO-Rpt. C. 20059-F9 (1975), Conf. Gases in Metals, Stockholm, 27./28. 2. 1975.
100. *Kern, W.; Brauer, G.*: Talanta 11 (1964) 1177.
101. *Rottmann, J.; Nickel, H.*: Z. anal. Chem. 247 (1969) 208.
102. *Lahl, W.; Fischer, W.*: Chemia Analit. 17 (1972) 669.
103. *Sundermann, H.*: Mikrochim. Acta (1974) Suppl. 5, 303.
104. *Beske, H. E.; Frerichs, G.; Melchers, F. G.*: Z. anal. Chem. 267 (1973) 99.
105. *Walsh, J. M.*: Met. Trans. 5 (1974) 2104.
106. *Lenz, E.; Dahl, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 45 (1974) 541.
107. *Mills, B.; Bowman, J.; Banerjee, K. G.*: J. Phys. E. (Sci. Instrum.) 7 (1974) 983.
108. *Koch, W.; Lemm, H.*: Z. Anal. Chem. 215 (1966) 377.

Глава 19 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ГАЗОВ

1. ЧИСТЫЕ ГАЗЫ

Для исследования систем металл — газ изучаемые газы должны содержать минимальное количество загрязнений. Однако допустимые загрязнения могут быть очень различными и

зависят от изучаемых систем, научных проблем и используемых методов анализа. Так, например, при исследовании кинетики насыщения ниобия или тантала незначительные загрязнения в кислороде или ацетилене не влияют на процесс, в то время как загрязнения в азоте или метане оказывают большое влияние на результаты опытов. Это объясняется различными значениями констант равновесия реакций, которые для кислорода или ацетилена очень велики по сравнению с азотом или метаном [1]. Кроме того, в системах газ—металл могут протекать нежелательные реакции, например, если в кислородсодержащей атмосфере находятся углеводороды, которые с образцом могут образовать оксид углерода.

Получение газа в общем случае не является самоцелью, так как практически все газы поставляются в стальных или стеклянных сосудах с чистотой до 99,999%, которая вполне достаточна для большинства исследований. Если в поставляемом газе обнаруживают более высокое содержание загрязнений, то его подвергают очистке, реакционный газ можно получать также в результате термической диссоциации соединений.

Для очистки газов существуют различные методы, выбор которых зависит от вида газа и загрязнения. Высокотемпературные газы и пары можно вымораживать в ловушках путем конденсации. Водяной пар удаляют с помощью осушителей [например, P_2O_5 , $Mg(ClO_4)_2$, KOH]. От загрязнений газы очищают селективной адсорбцией на адсорбентах (например, активированном угле, молекулярном сите при низких температурах). Для очистки больших количеств газа используются химические процессы с применением геттеров, которые образуют с загрязнениями соединения или растворы, а также адсорбируют их. Эти способы используют для очистки инертных газов. Очень чистые газы используют в вакуумной аппаратуре, в которую соответствующие газы должны диффундировать через нагретый полупроницаемый металл. Для этого применяют такие металлы, в которых газы имеют высокую растворимость и большую скорость диффузии, например палладий и сплавы палладия для водорода или серебро для азота. Другое преимущество этого метода заключается в том, что путем изменения температуры мембраны или трубки можно менять скорость напуска газа. Получение и очистка газов описаны в работах [2, 3].

2. СМЕСИ ГАЗОВ

Смеси газов используют чаще всего для исследования активностей углерода, азота или кислорода, в основном применяют смеси $CH_4 + H_2$, $CO + CO_2$, $NH_3 + H_2$ и $H_2O + H_2$. Активности углерода, кислорода и азота представлены на рис.116—119 в зависимости от состава смесей при общем давлении 1 ат и для различных температур. Другие газовые смеси служат в качест-

ве восстановительной защитной газовой атмосферы при отжиге или плавке металлов, например защитный газ H_2+N_2 .

Газовые смеси из отдельных компонентов можно получить с помощью специальных насосов. Система смешения состоит из двух плунжерных насосов с общим двигателем и с переменной передачей. Благодаря различным скоростям действия обоих насосов можно устанавливать состав смеси от 1 до 99%. Смеси, содержащие менее 1% компонента и многокомпонентные газовые смеси, получают в результате последовательного соединения многих насосов. Другим методом получения газовых смесей при нормальных давлениях является регулируемое добавление компонентов в струю газа по измерению скорости потока. В этом случае можно непрерывно устанавливать соотношения смеси. Для работы в вакууме газы с помощью капилляров можно напускать в смесительный сосуд. Соотношения в смеси в широких границах можно изменять капиллярами с разной пропускной способностью в зависимости от различных предварительных давлений. В большинстве случаев необходимые газовые смеси поставляют в стальных или стеклянных баллонах. При этом парциальные давления тех газов, которые при комнатной температуре могут быть сжижены, должны быть ниже равновесного давления пара, потому что при появлении жидкой фазы состав смеси выбранных газов не будет соответствовать составу газовой смеси в баллоне.

Необходимо обращать внимание на то, что при работе с газами нужно постоянно учитывать ошибки, возникающие при использовании загрязненного газа. Требуемая чистота газа зависит от вида и реакционной способности примесей, величины давлений и температур эксперимента и конечного давления в аппаратуре. В обычных высоковакуумных установках с конечным вакуумом около 10^{-6} мм рт. ст. при давлении газа около 10^{-3} мм рт. ст. загрязнения около 0,1% (по массе) соответствуют уже области давлений остаточного газа. При более высоких давлениях газа или в опытах с ультравысоковакуумной аппаратурой чистота газа должна быть соответственно более высокой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hörz, G.; Met. Trans. 3 (1972) 3096.
2. Müller, G.; Gnauck, G.: Reinste Gase, Berlin; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965.
3. Klemenc, A.: Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien; Springer 1948.

**ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА
И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ****1. ВАКУУМНАЯ И УЛЬТРАВЫСОКОВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА**

Равновесные и кинетические исследования в системах металл — газ лишь в немногих случаях могут быть проведены при атмосферном давлении. Вакуумная и высоковакуумная техника находит широкое применение как в научных исследованиях, так и при вакуумно-металлургических способах получения и переработки металла. При этом относительно легко достигаемыми являются давления до 10^{-6} мм рт. ст., получаемые на обычной аппаратуре и просто измеряемые. Скорости взаимодействия с остаточной атмосферой при давлениях около 10^{-5} мм рт. ст. чаще всего малы, но для процессов дегазации во многих случаях такие давления вполне достаточны.

В настоящее время исследования проводятся все больше и больше в ультравысоком вакууме от 10^{-8} до 10^{-11} мм рт. ст., в котором возможность взаимодействия металла с газом остаточной атмосферы ничтожно мала. Время образования одноатомного адсорбционного слоя на поверхности металла, ранее свободной от газа, составляет при давлении $5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. примерно 1 ч. Однако для реакций дегазации преимущества ультравысоковакуумных установок ничтожны, потому что для малых равновесных давлений дегазация получается очень длительной [1]. Однако применение вакуумной техники играет важную роль не только в исследованиях, которые проводятся при низких давлениях для определения равновесных давлений или скоростей реакций, но и в экспериментах при высоких давлениях, так как необходимо работать в очень чистых условиях и образцы перед опытом следует предварительно отжигать в высоком вакууме для удаления газообразных соединений и подвергать рекристаллизации.

Вакуумная аппаратура

Конструирование и создание вакуумной аппаратуры зависят в первую очередь от программы исследований и формы образцов. Для размеров откачиваемого объема решающим является прежде всего форма образцов: длинные в виде проволоки или ленты, которые могут нагреваться путем прямого пропуска тока при небольшом напряжении, цилиндрические или в виде шайб, нагреваемые индукционным способом, или расплавленные. Кроме того, играет роль количество газа, впускаемое во время опытов в откачиваемый объем или выделяющееся из образца, а также работа в проточной газовой атмосфере. При волюметрических или манометрических измерениях необходимо соизмерять друг с другом массу образца и откачиваемый объем

так, чтобы отношение количества газа в образце к количеству газа в объеме было наиболее благоприятным (см. главу 18).

Для откачки объема аппаратуру выполняют из стекла или металла. Преимуществами стеклянных систем являются относительно простое их изготовление в необходимой форме, гладкие и чистые внутренние поверхности, а в случае создания ультравысокого вакуума в откачиваемом объеме важным фактором является незначительная адсорбция газа на стеклянных стенках. В случае агрессивных газов практически отсутствует взаимодействие с материалом сосуда. Стекло относительно недорого. Недостатками стеклянных систем являются хрупкость, особенно при механических и термических воздействиях и ограничения для относительно малых вакуумных объемов. Создание больших металлических аппаратов не вызывает особенных затруднений. Преимуществами металлических систем являются значительная механическая стабильность, простота охлаждения и нагрева, а также возможность подсоединять и заменять большое число широко используемых запасных частей и узлов, таких как измерительные датчики на фланцах, наблюдательные окна, вентили, вводы для электрического тока и передачи движения. Однако металлические поверхности адсорбируют много газа и это создает определенные трудности при волюметрических измерениях или при исследованиях в ультравысоком вакууме.

Во многих случаях вакуумную аппаратуру создают частично из стекла и частично из металла. Детальные подробности о конструкциях вакуумных установок и методах их расчета можно взять из специальной литературы. При проектировании вакуумной системы необходимо принимать во внимание прежде всего скорость действия насосов. Конечное давление должно достигаться в разумное время. Эффективная скорость откачки объема при включении насосов должна быть достаточно большой, чтобы откачивать газы, появляющиеся в результате десорбции и натекания (холостая поправка). Необходимо учитывать газы, выделяющиеся из образца, или газы, напускаемые в ходе эксперимента из проточной атмосферы в объем. Принимают во внимание как специальные требования при изготовлении вакуумной аппаратуры, например создание «безмасленного вакуума», так и явления конденсации исследуемого газа в охлаждаемой ловушке, когда невозможно установить необходимое давление.

Насосы и насосные системы

Для получения вакуума в пределах от атмосферного давления до ультравысокого (10^{-10} мм рт. ст.) существует большое число насосов разнообразных конструкций, основанных на различных принципах работы. Рабочие области некоторых насосов представлены на рис. 85. Насосы подразделяются на следующие

группы: механические, с рабочей жидкостью, конденсационные и сорбционные. Принципы работы и конструкции представлены в справочниках. Выбор насосов и подбор эффективных насосных систем зависит от областей конечных давлений, размеров откачиваемых объемов с учетом выделения газа во время опыта и от специальных условий, например требований к безмасляному вакууму. Насосы должны быть выбраны с таким расчетом, чтобы скорость откачки объема камеры, после ловушки,

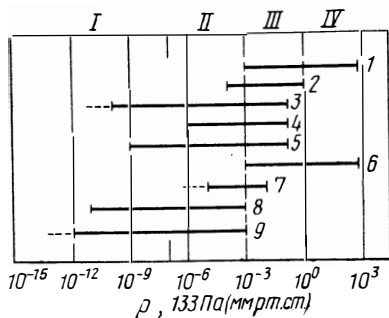


Рис. 85. Области применения различных вакуумных насосов:

I — ультравысокий вакуум; II — высокий вакуум; III — средний вакуум; IV — форвакуум:

1 — двухступенчатый ротационный; 2 — насос Рутса; 3 — масляный или ртутный диффузионный; 4 — ртутный пароструйный; 5 — турбомолекулярный; 6 — сорбционный; 7 — испарительный; 8 — ионно-геттерный; 9 — криогенный

блокировочного устройства или вентиля сохранялась в требуемых пределах. Магистраль, ловушки и вентили между насосом и откачиваемым объемом должны иметь возможно большее сечение и короткие соединительные узлы. При использовании охлаждаемых ловушек необходимо обращать внимание на то, чтобы результаты измерений в системах газ — металл не искажались конденсацией газа.

Измерения общего и парциального давлений

Для измерения давления от 760 до 10^{-12} мм рт. ст. используются приборы, основанные на различных физических измерительных принципах. В большинстве случаев вакуумметры фиксируют давление в интервале нескольких порядков (рис. 86). При определении давления, как правило, измеряют общее давление газов и паров. Во многих случаях показания прибора за-

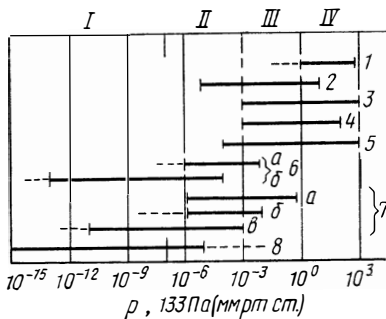


Рис. 86. Области применения различных приборов для измерения давления:

I — ультравысокий вакуум; II — высокий вакуум; III — средний вакуум; IV — форвакуум: 1 — мембранный вакуумметр; 2 — компрессионный манометр (Мак Леода); 3 — емкостный манометр; 4 — манометр, работающий по изменению теплопроводности; 5 — альфа-трон; 6 — манометры (а — с холодным катодом; б — ионизационный); 7 — ионизационные манометры с горячим катодом (а — манометр для измерения в области 0,133 Па (мм рт. ст.); б — манометры различных моделей; в — манометр (Байярда-Альперта); 8 — масс-спектрометр

висят от вида газа. Корректирующие коэффициенты для различных газов представлены в табл. 37 для измерительных приборов, отградуированных по воздуху или азоту.

При точных измерениях давления нужно обращать внимание на расположение измерительных датчиков. Давление необходимо измерять возможно ближе к исследуемой зоне, а не рядом с откачным патрубком насоса, прямо перед ловушкой или у газового впускного вентиля. Узкие и длинные магистрали между откачиваемым объемом и измерительным датчиком искажают значения давления.

Для многих исследований взаимодействия газа с металлом, кроме общего давления, нужно знать точный состав газовой смеси или остаточной атмосферы. Для этого используют измерители парциального давления, которые работают по принципу масс-спектрометра [2—4]. В этом случае измерительная система является настолько малой, что ее непосредственно присоединяют к вакуумной системе или встраивают в нее. Ионы различных масс и зарядов чаще всего разделяют с помощью явления резонанса ионов в электрическом или магнитном переменных полях. Данные по параметрам, характеризующим приборы для измерений парциальных давлений, таких как ширина пика, область масс, наименьшее парциальное давление и область линейности, представлены в литературе [2, 4, 5, 11].

При измерении парциальных давлений в основном нужно обращать внимание на то, что вероятность ионизации различных газовых молекул различна и что они частично диссоциируют в процессе ионизации. Большинство приборов для измерения парциальных давлений из-за своей ограниченной разрешающей способности не в состоянии разделять ионы различных молекул с одинаковыми массами. В большинстве случаев ионы CH_4^+ и O_2^{2+} с массой 16 не могут быть разделены, так же как ионы CO^+ , N_2^+ или C_2H_4^+ с массой 28. В таких случаях в результате критической обработки спектра оценивают вклад соответствующей массы в долю парциального давления газов. Например, присутствие воздуха в откачиваемом объеме, что может указывать на течь, определяется тем, что масса 32 (O_2^+) составляет примерно $\frac{1}{5}$ от массы 28 (N_2^+). Если, напротив, кислорода в спектре нет, то пик массы 28 указывает на оксид углерода; в этом случае почти всегда масса 44 (CO^+)₂ появляется перед массой 28 (CO^{2+}). Наряду с этим при наличии оксида углерода еще появляются массы 12 (C^+) и 16 (O^+), в то время как масса 14 (CO^{2+}) очень маленькая. В случае присутствия N_2 , кроме массы 28 (N_2^+), появляется масса 14 (N^+ , N_2^{2+}). Такие же соображения должны быть представлены в каждом отдельном случае. В табл. 38 для быстрой ориентации в некоторых газах представлены относительные высоты пиков для различных массовых чисел. Эти результаты являются ориентировочными зна-

чениями, которые варьируются на различных приборах и в различных положениях в известных границах. Для точного анализа в каждом случае измеряемые газы должны иметь свой спектр.

Теоретические соотношения и основы расчетов

Области давлений и единицы давлений. Области давлений в вакуумной технике и некоторые их характеристические свойства представлены в табл. 34. Табл. 35 и рис. 122 содержат сравнение различных единиц измерения давления.

Число частиц. Число частиц в единице объема $n = 9,66 \cdot 10^{18} \times (p/T)$. Для 20°C $n = 3,3 \cdot 10^{16} p$, где n в молекулах на кубический сантиметр; T — абсолютная температура, К; p — давление, мм рт. ст.

Средняя свободная длина пробега. Расстояние, которое проходит частица в среднем между двумя столкновениями с другой частицей, равно

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4 \pi r^2 n} = 5,82 \cdot 10^{-21} \frac{T}{r^2 p},$$

где λ в сантиметрах; r — радиус молекулы, см; T — температура, К; p — давление, мм рт. ст.; n — число частиц, молекула/см³.

Для воздуха при комнатной температуре справедливо $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-3}/p$, при этом λ для воздуха, O₂, N₂, CO, Ar примерно одинаковы, для CO₂ и H₂O на 30% меньше и для H₂ вдвое больше. Средняя свободная длина пробега отдельных газов в зависимости от давления представлена в табл. 34 и на рис. 123. Данные по газокинетическим радиусам молекул отдельных газов представлены в табл. 32.

Число молекул, ударяющихся о поверхность. Число молекул, ударяющихся об единицу площади за единицу времени, равно

$$A = 3,5 \cdot 10^{22} p \sqrt{MT},$$

где A — число молекул — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени; p — давление, мм рт. ст.; M — молекулярная масса; T — абсолютная температура, К.

Масса частиц, ударяющихся об единицу площади в единицу времени, равна

$$\mu = 58,33 p \sqrt{MT},$$

где μ в миллиграммах — сантиметр в минус второй степени в секунду в минус первой степени.

Время заполнения поверхности. Это время, необходимое для возникновения монослоя на свободной от газа поверхности в предположении, что каждая частица остается на поверхности. Если для монослоя принять приближенное значение около 3×10^{14} частиц/см², то получается

$$\tau = 8,5 \cdot 10^{-9} \sqrt{MT/p},$$

где τ в секундах. Для воздуха при комнатной температуре справедливо $\tau \approx 10^{-6}/p$.

Коэффициент реакции — отношение числа частиц, реагирующих с поверхностью, к общему числу частиц, ударяющихся о поверхность. В случае исследования адсорбции чаще всего говорят также о прилипающей способности.

Скорость испарения — число молекул вещества, которое испаряется в единицу времени с единицы свободной поверхности тела или жидкости. Давление пара молекул зависит от скорости испарения по соотношению

$$p = 4,74 \cdot 10^{-25} (v/\alpha) \sqrt{MT},$$

где p — давление пара, мм рт. ст. v — скорость испарения, молекула \cdot см⁻² \cdot мин⁻¹; M — молекулярная масса; T — температура, К; α — коэффициент конденсации. При выражении скорости испарения G в миллиграммах — сантиметр в минус второй степени в минуту в минус первой степени получается уравнение

$$p = 2,86 \cdot 10^{-4} (G/\alpha) \sqrt{T/M}.$$

Количество газа. В вакуумной технике и исследованиях систем металл — газ количество газа чаще всего используется, например в случае проводимости арматуры, неплотностей, проницаемости или растворимости газа, в виде отношения величины давления к объему. При пересчете на массу, однако, следует учитывать температуру газа. При нормальных условиях (760 мм рт. ст., 0°C) справедливо 1 мм рт. ст. \cdot л = 1,316 см³.

При пересчете в единицы масс следует

$$m = (pVM)/(RT),$$

где m в граммах; pV в миллиметрах ртутного столба — литр; R — 62,36 мм рт. ст. \cdot л \cdot моль⁻¹ \cdot К⁻¹. Дальнейшие пересчеты представлены в табл. 36.

Конечное давление. Это самое низкое давление, которое может быть достигнуто в вакуумной установке при существующей организации откачки. Оно устанавливается из суммы конечного давления p_k насосов и потоков газа от неплотностей J_n , десорбции J_d и проницаемости J_p , деленных на скорость откачки

$$p = \frac{J_n + J_d + J_p}{S} + p_k.$$

Скорость натекания. Величина газового потока, которые текут через неплотности в откачиваемый объем, определяется из объема, деленного на увеличение давления в единицу времени, мм рт. ст. \cdot л. с⁻¹. Возрастание давления, измеренное в вакуумной аппаратуре после прекращения откачки (холостой опыт), вызывается выделением газа из неплотностей и стенок, а также материалов уплотнения. При этом течь обуславливает постоян-

ный подъем давления, в то время как выделение газа из стенок с подъемом давления уменьшается. Целесообразно, чтобы неплотности не превышали 10% скорости откачки насосов.

Влияние атмосферы остаточного газа. Если нагревать или плавить металлы под вакуумом, то происходит взаимодействие их с атмосферой остаточного газа. Для оценки максимального поглощения газа во время вакуумной обработки принимают, что все молекулы газа, достигшие поверхности металла, реагируют с ней. Тогда поглощенное количество газа следует рассчитывать из числа молекул, ударяющихся о поверхность, или из их массы μ . Тогда для подъема концентрации Δc в пробе справедливо

$$\Delta c = 5,8 \frac{n_r p t}{\sqrt{M_r T_r}} \frac{F M_{Me}}{m_{Me}},$$

где c — концентрация, % (ат.); p — давление, мм рт. ст.; t — время, с; n_r — число атомов в газовой молекуле; T_r — температура газа, К; M_r , M_{Me} — молекулярные массы газа и металла; F — поверхность, см²; m_{Me} — масса металла, г. Для примерного расчета можно принять $M_r = 30$, $n_r = 2$, $T_r = 300$ К, а также

$(F M_{Me}/m_{Me}) \approx (1/d) (M_{Me}/\gamma)$ или $M_{Me}/\gamma \approx 10$ (γ — плотность, г/см³; d — толщина пробы, см) и тогда получается для подъема концентрации [1]

$$\Delta c \approx pt/d.$$

Рост концентрации, рассчитанный по этому уравнению, дает максимальные значения. Чаще коэффициенты реакции, особенно при низких температурах, оказываются ниже 1. Вообще для толстых образцов можно пренебречь ошибкой, возникающей вследствие поглощения остаточного газа, однако для тонких образцов происходит очень быстрое возрастание концентрации газа. Из рис. 87 можно определить время, достаточное для подъема концентрации на 1% (ат.) в зависимости от давления, как это следует из упрощенного уравнения [1].

Влияние значения холостого опыта. Если исследования металл — газ проводятся в закрытом откачиваемом объеме, например в случае насыщения, контролируемого по изменению объема, то необходимо принимать во внимание подъем давления, обусловленный значениями холостого опыта, остаточного газа и поглощения газа образцом. Во время опыта давление остаточного газа возрастает до значения $p_L = Q_L t / V_y$ (Q_L — значе-

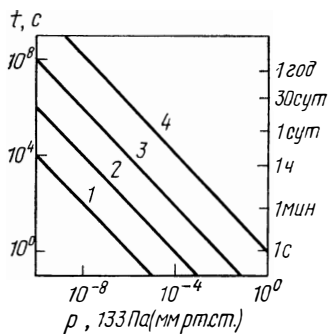


Рис. 87. Максимальное поглощение газа пластиной различной толщины, $\Delta c = 1\%$ (ат.):

1 — 100 Å; 2 — 1 мкм; 3 — 0,1 мм; 4 — 1 см

ние холостого опыта, мм рт. ст. · л · с⁻¹; t — время опыта, с; V_y — величина откачиваемого объема установки, л). Тогда максимальный подъем концентрации, при коэффициенте реакции 1 определяется с помощью уравнения

$$\Delta c = 2,9 \frac{n_{\Gamma} p_L t}{\sqrt{M_{\Gamma} T_{\Gamma}}} \frac{F M_{Me}}{m_{Me}},$$

которое после упрощений принимает вид $\Delta c \approx (1/2) (p_L t/d)$.

Эта оценка предполагает, что общая атмосфера остаточного газа или общая величина холостого опыта зависит от вида газа, участвовавшего в поглощении. Для точного определения роста давления необходимо принимать во внимание значительно меньшие парциальные давления и соответствующие коэффициенты реакции. Кроме того, уменьшается поглощение газа за счет поверхностных слоев или диффузии газа в металле, так что фактическое количество поглощенного газа меньше вычисленного значения.

Литературные источники

Сведения о теоретических основах вакуумной техники, практическом создании откачиваемых объемов, насосах и измерительных приборах, а также о материалах приведены в следующих работах.

Вуц М. Теория и практика вакуумной техники [13]. обстоятельно рассмотрено измерение общего давления, парциальных давлений, процессов течения газов, а также описаны различные насосные системы и связанные с ними проблемы. Все разделы содержат теоретические и практические основы. Этой цели служат расчеты, примеры из промышленной практики, ссылки на литературу, а также раздел об экспериментальной технике, в котором излагаются сведения о материалах и конструкциях экспериментальной техники по вакуумным аппаратам для различных интервалов давлений.

Дилльс К и Яакель Р. Справочник по вакууму фирмы «Лейбольд — Герес» [6]. Кроме основ вакуумной техники, дано описание некоторых насосов и измерительных приборов, ультравакуумной техники, а также многочисленных элементов вакуумных установок. Приведено чрезвычайно много формул, таблиц, номограмм и рисунков по кинетической теории газов и процессам течения их, рассмотрены свойства металлических и неметаллических материалов, уплотнителей и масел (физические и механические свойства, давление насыщенного пара, проницаемость газов и газовыделение).

Эспе В. и Кюль М. Материаловедение высоковакуумной техники [7]. Приведены многочисленные данные о получении, свойствах, переработке и применении металлов, стекла, материалов для уплотнений и специальных веществ, а также газов и паров. Изложены сведения о катодах, гетерирующих электродах и вакуумплотных соединениях (их свойства и техническое применение).

Грин Г. В. Расчеты и конструкции малых вакуумных систем [8]. Основное внимание сосредоточено на детальном описании конструкций и практическом использовании малых вакуумных аппаратов. Содержатся сведения о металлических и стеклянных аппаратах (составные части соединений, техническое изготовление и арматура), вводы для электрического тока, дополнительные вводы, а также методы нагрева и испарения в вакууме. Кратко изложены важнейшие формулы для вакуумных расчетов, насосы, измерительные приборы и арматура.

Деннис Н. Т. М. и Хеппель Т. А. Расчеты вакуумных систем [9]. Кратко и наглядно описано введение в газовую кинетику и физику вакуума, ва-

куумные насосы, составные части и измерительные методы вакуумных систем. Особенный упор сделан на практическом аспекте, а также на источниках ошибок различных приборов. Рассмотрено практическое применение откачиваемых объемов, насосных систем и методов течения.

Бани Р. Ф. Техника исследования металлов, т. I, ч. I [11] — описывает вакуумная техника с учетом применения ее в исследованиях с металлами. Представлены практические данные о конструировании и создании вакуумной аппаратуры (основы, насосы, измерительные приборы, материалы и арматура).

Дэшман С. и Лафферти Д. М. Научные основы вакуумной техники [10]. Кроме подробного изложения газокINETической теории, теории течения газов, вакуумных насосов и приборов для измерения давления, эта книга содержит подробные сведения об адсорбции газов на твердых телах, активированном угле и силикатах, о газах и металлах (растворимость, проницаемость и дегазация), о гетерировании газов, давлении паров и скоростях испарения, а также о давлении диссоциации оксидов, гидридов и нитридов.

Тренделенбург Е. А. Ультравысокий вакуум [12]. Описаны особенности ультравысоковакуумной техники, измерительные методы, методы откачки, проблемы конструций и источники ошибок. Указаны многие изготовители вакуумных приборов, что дополняет рассмотренные выше принципы и проблемы получения и измерения вакуума, основы расчета, а также использования его в промышленности.

2. ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Основные проблемы в создании аппаратуры для исследований при высоком давлении возникают при конструировании объема, в котором получается высокое давление, при осуществлении вводов тока для измерительных целей и нагрева проб, при размещении наблюдательных окон и выборе необходимого уплотнительного материала, получении необходимого давления и измерения его. Баллоны, в которых создается высокое давление, должны иметь толстые стенки и малый объем. Толщина стенок большинства цилиндрических автоклавов для давлений до 1000 ат составляет примерно 2—4 см и до 6000 ат — 8 см. Часто баллоны для высокого давления делают с более тонкими стенками, но состоящими из двух цилиндрических стенок или с добавочными вспомогательными плитами. В качестве материалов используют высокопрочные стали или сплавы. С конструктивными подробностями, например устройством вводов электрического тока и наблюдательных окон, можно познакомиться в литературе [14—17]. При высокотемпературных экспериментах целесообразно предусмотреть охлаждение оболочки сосуда, где проводятся опыты при высоком давлении. Нагрев стенок автоклава предотвращается с помощью изолирующих материалов таких, как графитовый войлок, стекловата или керамика. При этом снижается свободная конвекция газа. В качестве уплотнительного материала используют обычные металлические уплотнения или кольца из пластических материалов [18]. Упругие уплотнители имеют те преимущества, что они берут на себя в случае непредвиденных повышений давления функции вентиля безопасности. В качестве примеров можно назвать автоклавы среднего и высокого давления на 30—1000 ат с объе-

мом от 3 до 400 см³ [14]. В автоклавах, рассчитанных на 6000—30000 ат, объем составляет от 1 до 40 см³ [16]. Автоклавы для работы с расплавами описаны в работе [20].

Высокое давление получают либо сжатием газа [16], либо нагревом образца или специального элемента до температуры опыта [14—16], причем с ростом температуры давление увеличивается в два—три раза. Достижение давлений, которые могут значительно превышать давления в баллоне, приводит к тому, что газ конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, при давлении ~200 ат, а после отключения баллона снова может нагреваться. Измеряют давление обычными манометрами или тензометрическими устройствами на натяжных болтах [14, 17]. Образцы нагревают чаще всего внутри трубы или тигля из металла, графита или керамики, нагреваемых при прямом прохождении тока или за счет нагревательных устройств [14, 17]. Исследуемые образцы могут нагреваться путем прямого пропускания тока [19]. В качестве тоководов могут служить, кроме специальных тоководов [15, 17], также кожух и крышка автоклавов, если они электрически изолированы, нагревательная труба, образец, сжатый между ними. Измерение температуры осуществляют в большинстве случаев пирометрически через кварцевое окно, причем необходимо учитывать поглощение излучений горячим газом. При температурах ниже 1500—1600°C можно использовать платина-платинородиевые термодпары [14, 15, 17].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Fromm, E.*: Vacuum 21 (1971) 585; Erzmetall 25 (1972) 604.
2. *Günther, K. G.*: Vacuum 10 (1960) 293.
3. *Dennis, N. T. M.; Heppel, T. A.*: In [9] 94.
4. *Aspinal, M.*: Analyst 91 (1966) 33.
5. *Huber, W. K.*: Vacuum 13 (1964) 399.
6. *Diels, K.; Jaeckel, R.*: Leybold Vakuum — Taschenbuch, 2. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg; Springer 1962.
7. *Espe, W.; Knoll, M.*: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Berlin; Springer 1936; Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1959.
8. *Green, G. W.*: The Design and Construction of Small Vacuum Systems, London; Chapman and Hall 1968.
9. *Dennis, N. T. M.; Heppel, T. A.*: Vacuum System Design, London: Chapman and Hall 1968.
10. *Dushman, S.; Lafferty, J. M.* (Hrsg.): Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2. Aufl., New York: Wiley 1962.
11. *Bunshah, R. F.; Batzer, T. H.*: In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. I, Pt. 1, New York: Wiley — Interscience 1968.
12. *Trendelenburg, E. A.*: Ultrahochvakuum, Karlsruhe; Braun 1963.
13. *Wutz, M.*: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Braunschweig; Vieweg 1965.
14. *Ettmayer, P.; Priemer, H.; Kieffer, R.*: Metall 23 (1969) 307.
15. *Wilhelmi, K. — A.*: J. Sci. Inst. (J. Physics E) Ser. 2, 1 (1968) 1240.
16. *Baranowski, B.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 715; Roczniki Chem. 44 (1970) 2271.

17. Masumoto, T.; Naka, M.; Imai, Y.: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A 24 (1972) 16.
18. Karl, E.: Chemie — Ingenieur — Technik 43 (1971) 698.
19. Jehn, H.; Ettmayer, P.: High Temp. — High Pressures 7 (1976).
20. Prochazka, V.; Nedred, M.: Coll. Czech. Chem. Commun. 38 (1973) 2845.

Глава 21

НАГРЕВ И ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

1. НАГРЕВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Косвенный нагрев. В печах сопротивления различных типов можно получать температуры до 2400°C. Примерно до 1800°C как в защитном газе, так и в вакууме используются спиральные или стержневые нагревательные элементы. Для температур выше 1800°C нагревательные элементы выполняют в виде лент, проволоки или трубок из тантала, молибдена или вольфрама. Эти элементы работают в среде защитного газа или в вакууме, чтобы исключить взаимодействие с кислородом, азотом, углеводородами и водяным паром. Косвенный нагрев в исследованиях систем газ — металл практически используется только до температур ниже 1200°C. В этом случае принимают во внимание взаимодействие образцов в кварцевых или керамических трубах с выбранным газом, такие образцы можно дегазировать с целью гомогенизирующего отжига, расплавить или нагреть в эвакуированных стеклянных или кварцевых ампулах. Исследование без отделения реакционного пространства от нагреваемого возможно только в виде исключения из-за взаимодействия нагревателя и защитных приспособлений с газовой атмосферой. Кроме того, продолжительность косвенного нагрева получается относительно большой.

Прямой нагрев. Если исследуемые образцы изготовлены в виде проволоки или ленты, то можно использовать нагрев прямым пропусканием тока, что позволяет достигать температуры несколько ниже температуры плавления металла. В то время как нагреваются образцы, стенки откачиваемого объема охлаждаются. В данном случае необходимо принимать во внимание снижение температуры к концам образцов, помещенных в водоохлаждаемых электродах. Это играет особую роль при насыщении образцов с фиксацией объема и давления, потому что в холодных зонах устанавливается другая концентрация газа по сравнению с изотермической зоной, причем в этих зонах наблюдаются либо повышенные, либо пониженные концентрации газа.

Расчеты изменения температуры и особенно концентрационных профилей вблизи зажимов связаны со значительными трудностями, потому что необходимо знать электропроводность, теплопроводность, потерю энергии при излучении, а также

скорости реакций и состояния равновесий протекающих реакций газ — металл в функции от температуры [1—3]. Экспериментальное определение температурных и концентрационных потерь в большинстве случаев может быть проведено относительно просто. Температурный профиль выше 800°C определяют пирометрически, если на образце нанесена маркировка [4, 7], а концентрационный профиль — измерением микротвердости [5—7]. К оценке этого можно привлекать также известные равновесные соотношения давление — температура — концентрация [4]. Часто при исследованиях насыщения или равновесия вводят так называемую «длину насыщения», равную длине образца, когда насыщение происходит гомогенно по всей длине. Графическое изображение длины насыщения и связанных с этим концов образца представлены на рис. 88 для двух различ-

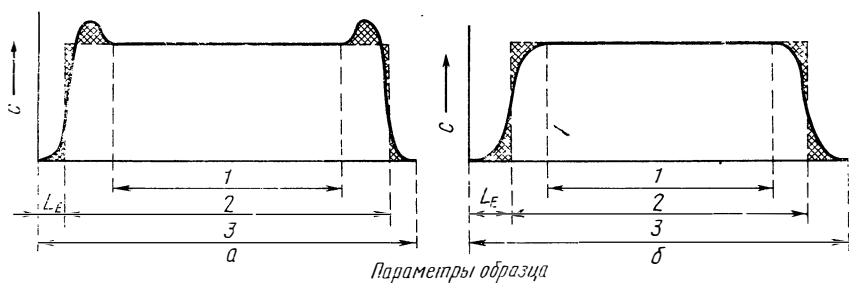


Рис. 88. Определение длины насыщения образца:

a — ниобий, равновесие в N_2 , $\Delta H < 0$; *b* — тантал, чистое насыщение в O_2 , значительная температурная зависимость скорости насыщения; 1 — зона постоянной температуры; 2 — длина насыщения образца, ($L - 2L_E$); 3 — длина закрепленного образца (L)

ных случаев изменения концентраций. При этом определяются уменьшение и возможное образование максимума на концентрационной кривой в зависимости от температуры равновесия и скорости реакции в различных системах металл — газ. Простая методика определения длины насыщения состоит в исключении конечных зон, что достигается применением двух образцов с различными длинами зажимов при всех прочих равных условиях. Различия в измеряемых величинах, например увеличение сопротивления или реагирующего объема газа, дает непосредственно разницу длин образцов. Тогда из этой связи и общего изменения измеряемых величин получается длина насыщения, которая зависит от температуры опытов и выбранной системы металл — газ. Для различных размеров образцов можно пересчитать конечные участки один за другим в соответствии с уравнением [1]

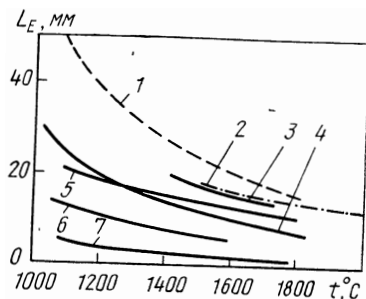
$$L_F \approx \sqrt{\frac{\text{Сечение}}{\text{Периметр}}}.$$

Итак, ошибки, обусловленные уменьшением температуры вблизи охлаждаемых концов образца, тем меньше, чем больше

длина и меньше диаметр или толщина исследуемых образцов и выше температура опыта. На рис. 89 показано влияние на результаты равновесных и кинетических исследований концов образца для некоторых систем высокотемпературных металлов [4, 6, 9].

Рис. 89. Длины наконечников L_E образцов в виде проволоки некоторых систем тугоплавких металлов:

1 — Nb—O, насыщение, диаметр образца 2,0 мм; 2 — Mo—N, равновесие, диаметр образца 0,5 мм; 3 — Nb—N; 4 — Nb—O; 5 — Ta—O; 6 — V—O; 7 — Zr—O; диаметр образцов 0,5 мм



На концы образца можно не обращать внимания, если в исследовании используется только его часть, расположенная внутри зоны постоянной температуры, и не нужно оценивать общее количество прореагировавшего газа. Это тот случай, когда концентрации после опытов определяются аналитически или в результате изменения свойств. Особенно просто это осуществляется во многих случаях при непрерывном определении концентрации газов во время опыта путем измерения удельного электросопротивления, если известно соотношение между концентрацией и сопротивлением при температуре опыта [10—14].

Индукционный нагрев. При индукционном нагреве [15, 16] теплота возникает непосредственно в образце и вследствие этого он нагревается. В цилиндрических индукционных катушках можно нагревать цилиндрические образцы или в виде шайб. Шайбы могут иметь форму, значительно отклоняющуюся от идеальной формы круга, при этом возникают значительные температурные градиенты внутри образца. Так как исследования обычно проводятся с относительно малыми образцами ($d \leq 1$ см), то для индукционного нагрева рекомендуется выбирать частоту в интервале от 200 кГц до 1,5 мГц, широко применяемую в ламповых генераторах. Для потребляемой мощности электромагнитного переменного поля соответствующую роль играет глубина проникновения электромагнитного поля (скин-эффект). Она зависит от удельного электросопротивления ρ (мкОм·см), относительной проницаемости μ , которая в большинстве случаев равна 1, и от частоты ν (Гц) по соответствующему соотношению

$$\delta = 5,03 \sqrt{\rho/\mu \nu},$$

где δ в сантиметрах. На рис. 124 представлена глубина проникновения в зависимости от частоты и удельного электросопротивления

тивления для неферромагнитных металлов. Для заданной потребляемой мощности необходимо достигать наибольшей глубины проникновения того же порядка, что и диаметр образца. Внутренний диаметр индукционной катушки должен быть не на много больше, чем диаметр образца. Цилиндрический образец в большинстве случаев нагревается не совсем равномерно, как это показано на рис. 90 [17]; однако в дальнейшем неравномерность сокращается за счет теплопроводности и ею можно пренебречь.

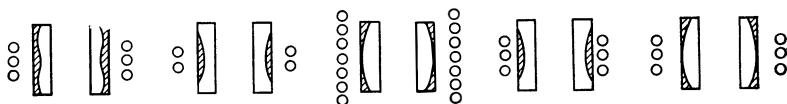


Рис. 90. Влияние высоты индукционной катушки и зазора на распределение тепловой энергии при индукционном нагреве полого цилиндра [17]

Экспериментальные образцы целесообразно подвешивать в центре индукционной катушки в виде очень тонких проволок (например, 0,2 мм диаметром), которые либо образуют корзину, либо протягиваются через индуктор. Таким образом, потери тепла в результате подвески проволок очень незначительны. В большинстве случаев в качестве материала подвески используют материал образца, а также тугоплавкие металлы, например вольфрам. При известных обстоятельствах можно использовать образцы на тонких металлических или керамических штифтах.

Нагрев с помощью электронного луча. При электроннолучевом нагреве на образец направляют [18, 19] ускоренные электроны, кинетическая энергия которых превращается при соударении в тепловую. В противоположность другим способам нагрев электронным лучом дает возможность концентрировать высокую температуру на очень маленьких поверхностях. Применение электроннолучевого нагрева при исследованиях реакций газ — металл имеет тот недостаток, что нагретый катод может реагировать с газовой атмосферой и при давлениях выше 10^{-3} мм рт. ст. электроны сильно отклоняются от начальной траектории.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ С РАСПЛАВАМИ

Плавление в тигле. Если металл косвенным или индукционным подогревом расплавить в керамическом тигле, то, с одной стороны, сразу же начинается взаимодействие между расплавом и материалом тигля, с другой стороны, в реакциях газ — металл принимает участие относительно малая свободная поверхность расплава, что может замедлить установление равновесий. Небольшое сокращение времени реакции может произойти при индукционном нагреве благодаря электромагнитному

движению ванны или в том случае, когда газ проходит через расплав. В обоих случаях корректное исследование кинетики невозможно, потому что не существует четких условий опыта. Для исследований в тигле используется только косвенный метод нагрева. Однако выше 1800°C практически все материалы тиглей взаимодействуют с расплавами, но и при более низких температурах возможны реакции между тиглем и расплавом. В табл. 13 представлены допустимые температуры для различных огнеупорных материалов, причем можно только предполагать, что между расплавом и тиглем не происходит взаимодействия.

Таблица 13

Свойства материалов для тиглей

Материал тигля	Точка плавления °C	Применим в ванне до t, °C	Герметичность	Материал тигля	Точка плавления °C	Применим в ванне до t, °C	Герметичность
SiO ₂	1750	1200	Очень хорошая	BeO	2550	2100	Хорошая
MgO	7200	1600	Низкая	ThO ₂	3000	2200	»
				ZrO ₂	2700	2300	Низкая пористость
Al ₂ O ₃	2050	1900	Хорошая	C	—	2300	Низкая

Капельная плавка. Чтобы избежать взаимодействия с тиглем, а также расплавить тугоплавкие металлы, можно применять частичное плавление металла на поверхности индукционным или электроннолучевым нагревом [20, 21]. Расплавленная капля, как это показано на рис. 91, висит на нижнем конце

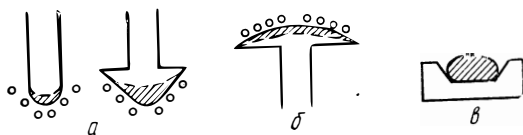


Рис. 91. Вид расплавленной зоны при исследовании реакций газ — металл

твердого металлического образца *а* или равномерно располагается на подставке *б*. На этом рисунке представлен индукционный нагрев, однако может быть использован и электроннолучевой. При висящей капле *а* с индукционным нагревом форма катушки одновременно определяет силу, действующую на расплав. В большинстве случаев верхняя часть пробы находится в охлаждающем устройстве. При электроннолучевом нагреве можно расплавлять каплю в водоохлаждаемом медном тигле *в*. Все эти способы обладают тем недостатком, что в расплаве возникает градиент температур. В случаях *а* и *б* температура

на поверхности лишь несколько ниже температуры плавления металлов, и условия опытов становятся неопределенными из-за температурных градиентов и больших количеств нагретых масс твердого металла. Для многих экспериментов используют плавку капли металла *в* с помощью электрической дуги.

Канальная плавка. Соотношения становятся наиболее благоприятными, если образцы плавятся током высокой частоты в водоохлаждаемых каналах, медных или серебряных [21, 43], как это показано на рис. 92. С помощью индукционной катушки

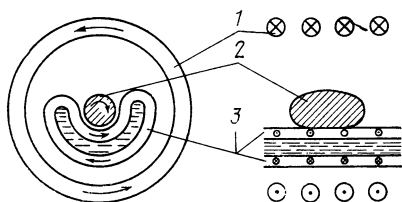


Рис. 92. Канальная плавка с индукционным нагревом:
1 — индукционная катушка; 2 — образец;
3 — канал

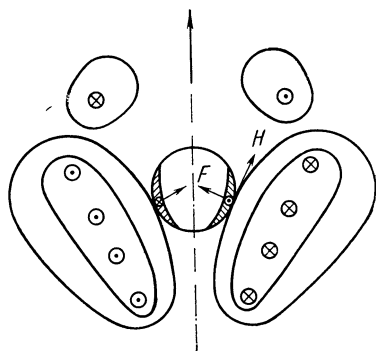


Рис. 93. Плавка металла во взвешенном состоянии

в канале и образце индуцируется ток, который в плоскости образца направлен в противоположную сторону, благодаря чему возникает отталкивающая сила между образцом и расплав поднимается в канале. Это значительно снижает температурный градиент, вследствие чего расплав хорошо перемешивается; температуры практически не ограничены.

Плавка во взвешенном состоянии. Принцип плавки во взвешенном состоянии основан на том, что в металлическом образце электромагнитным высокочастотным полем индуцируются токи, которые нагревают металл и вызывают появление отталкивающих сил. В индукторе специальной формы эти силы так велики, что они поднимают образец, который нагревается во взвешенном состоянии (рис. 93). Действующие силы и мощность поля индуктора для плавки металла во взвешенном состоянии определяются следующими величинами: удельным электросопротивлением, магнитной проницаемостью, массой и размерами образца, формой индуктора, а также частотой и силой тока.

При индукционном нагреве решающую роль играет отношение радиуса пробы к глубине проникновения индуктируемого тока. При практическом использовании названные величины согласуются между собой. Основная проблема организации плавки во взвешенном состоянии заключается в том, что действующие силы и мощность являются не регулируемыми, а вза-

имозависимыми. Обе указанные величины определяются током катушки. Размер расплавляемого образца в значительной мере зависит от поверхностного натяжения металла [25, 26]. Преимущество способа состоит в том, что металл может быть расплавлен без взаимодействия с тиглем в вакууме или в газовой атмосфере, весь образец имеет одинаковую температуру и состояние равновесия достигается относительно быстро, так как вся поверхность может реагировать с газом. Основные проблемы плавки во взвешенном состоянии обсуждаются в литературе [22—29], а использование для изучения систем металл — газ — в работах [30—35, 42].

3. ЗАКАЛОЧНЫЕ СПОСОБЫ

Обычно в конце исследований систем газ — металл образцы закаливают, чтобы предотвратить протекание реакции в неконтролируемых условиях или подавить выделение частиц при низких температурах. Из-за высоких скоростей охлаждения этот способ является основным для определения части газа, растворенного при температурах опыта в металле и зафиксированного с помощью измерения свойств при комнатной температуре. Образцы должны быть небольшими, чтобы можно было быстро охлаждать весь металл. Принципиально закалка может осуществляться в жидкой или газообразной среде.

Жидкая среда. Используют следующие жидкости: воду, масло, жидкие газы или металлы. Воду применяют преимущественно для закалки металла в стеклянных ампулах. После растрескивания ампулы образец быстро закаливается. Однако в этом случае может происходить поглощение металлом водорода и кислорода. Металл с охлаждающей жидкостью может взаимодействовать также при использовании углеводородсодержащего масла (например, диффузионного). Диффузионные масла имеют те преимущества, что их можно применять внутри откачиваемого объема, не нарушая высокий вакуум или газовую атмосферу. Однако при проведении экспериментов с закалкой откачиваемый объем очень сильно загрязняется. Расплавленный металл также может выполнять роль закалочной ванны в откачиваемом объеме, при этом с успехом используют серебро [36] или легкоплавкие сплавы. В этих случаях образцы, нагреваемые индукционным или прямым способом, быстро сбрасываются или погружаются в ванну. Для проволоки диаметром около 0,2 мм можно получать скорости охлаждения от 10^3 до 10^5 °C/с.

Газообразная среда. При давлении ниже 10^{-2} мм рт. ст. тепло от образца передается только излучением и теплопроводностью через зажим. Поэтому при температуре менее 1000°C происходит относительно медленное последующее охлаждение. Впуск инертного газа в откачиваемый объем до давлений примерно 100—400 мм рт. ст. позволяет значительно ускорить охлаждение. Наиболее эффективно используется чистый гелий,

так как он обладает наибольшей теплопроводностью. Также для охлаждения применяют аргон или другие газы, скорость взаимодействия которых с металлом весьма мала и ею можно пренебречь. В этой методике заковки хорошо то, что автоматическое устройство закрывает откачку одновременно с выключением нагрева и быстрым впуском охлаждающего газа в систему. Влияние окружающей атмосферы на охлаждение представлено на рис. 94 для ниобиевой проволоки и ленты. В этом

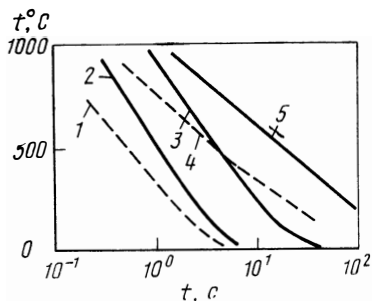


Рис. 94. Изменение температуры при охлаждении образцов ниобия при различных условиях после нагрева до $1460^\circ C$ [37]:

1 — толщина образца 0,1 мм, охлаждение в гелии; 2 — диаметр образца 0,8 мм, гелий; 3 — диаметр образца 0,8 мм, аргон; 4 — толщина образца 0,1 мм, вакуум; 5 — диаметр образца 0,8 мм, вакуум

случае изменение температуры после выключения тока в высоком вакууме и после впуска аргона повторяет изменение профиля температуры при напуске гелия [37]. Скорость заковки достигает 10^3 — 10^4 $^\circ C/c$. Если во время исследования давление газа было выше 10 мм рт. ст., то получают высокую скорость заковки, которую практически превосходит лишь скорость заковки в жидкости.

Заковка жидкого металла. Быстрое охлаждение расплавленного металла при исследованиях систем газ — металл в большинстве случаев нужно для закаливания жидкого состояния, чтобы впоследствии аналитически определять содержание газа. Расплавленные металлы при плавке в тиглях или во взвешенном состоянии могут быть разлиты в изложницы, охлаждаемые водой или жидким азотом. При других способах плавки быстрое охлаждение металла получают либо через затвердевшие концы образца, либо через медный охлаждаемый тигель. При напуске атмосферы, во время опыта или непосредственно после него охлаждение ускоряется. Обычно в системах газ — металл могут быть использованы специальные способы заковки, применяемые в металловедении для структурных исследований [38].

4. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР

Термопары. Термопары позволяют осуществлять определения в большом температурном интервале и измерять температуры точек переходов. Термопары не взаимодействуют с газовой фазой или металлом, поэтому можно изменять градуировку или заменять разрушенный электрод. Для небольших образцов или относительно тонких проволок возможно значительное снижение

температуры металла в местах контакта вследствие теплопроводности. Проблемы, появляющиеся при практическом использовании термопар в исследовании металлов, состоят в установке, изоляции, включении и подборе, а также в характеристике различных пар термоэлементов [39, 40]. В табл. 14 представлены верхние граничные температуры и чувствительности медь-константановой, железо-константановой, никель-никельхромовой, платина-платинородиевой, вольфрам-вольфрамрениевой, а также других термопар, которые могут быть использованы в специальных условиях.

Таблица 14

Свойства термопар [39]

Термопара	Предельная температура, °C	Средняя чувствительность, мкВ/°C
Cu — константан	1200	38—61 (0—370°C)
Fe — константан	800	50—64 (0—760°C)
Ni — NiCr	1400	40 (0—1200°C)
Pd — IrPt*1, *4	1400	45 (1400°C)
Pt — PtRh*2	1600	13 (1000°C)
PtRh — PtRh*2	до 1850	5—12 (1600°C)
Ir — IrRh*3	2100	6 (1900°C)
W — Re*4	2300	7,2 (2100°C)
W — WRe*2, *4	2200	15,7 (2200°C)
WRe — WRe*2, *4	2200	10—12 (2200°C)
W — Ir*4	2000	26 (2000°C)
W — графит*5	2400	29
Re — графит*5	2400	40
B ₄ C — C*5	2400	330
Графит — SiC*5	2700	300

*1 15% Ir.

*2 Различные сплавы; кроме того, при длительном использовании появляются ошибки при измерениях из-за частичного испарения легирующих элементов.

*3 Очень хрупкая.

*4 Область применения зависит от атмосферы.

*5 Для специального применения.

Измерение излучения. Излучение, исходящее от нагретого тела, можно использовать для измерения температуры. При этом излучение от исследуемого тела сравнивается с известным излучением визуально или фотодетектором. Истинную температуру можно определить в случае, если в месте измерения имеются условия абсолютно черного тела или известна излучательная способность ϵ поверхности образца. При пирометрическом измерении визуально сравнивают яркость излучающей нити лампы пирометра с яркостью металла и рассчитывают истинную температуру $T_{и}$ из температуры абсолютно черного тела $T_{ч}$. Для этого необходимо знание нормальных спектральных излучательных способностей $\epsilon_{н\lambda}$ и из законов Кирхгоффа и Вина следует соотношение [39, 41]

$$1/T_{и} - 1/T_{ч} = (\lambda/C_2) \ln \epsilon_{н\lambda}.$$

где T_{II} , $T_{ч}$ в градусах Кельвина; λ — длина волны, Å; C_2 — константа закона Вина, равная $1,438 \cdot 10^8$ Å К. Значения спектральных излучательных способностей тел, которые зависят от температуры, при обычно используемой длине волны $\lambda = 6500$ Å и данные по связи между температурами абсолютно черного тела и истинными для чистых металлов представлены в литературе. Если нет соответствующих данных, то можно экспериментально определять соответствующие значения методом цилиндрической полости. При этом температура абсолютно черного тела чистой поверхности образца сравнивается с соответствующей температурой цилиндрической полости. Если отношение глубины полости к радиусу¹ $L/r > 5$, то условия излучения абсолютно черного тела полностью соблюдаются [41].

Так как в большинстве случаев исследования систем металл — газ проводят в вакууме, то необходимо принимать во внимание потери излучения на поглощение и отражение в наблюдательных окнах. Корректирующие значения, которые для образца в виде шайбы составляют около 1% от фиксируемой температуры, в самом простом случае могут быть установлены с помощью градуировочных измерений. Кроме монохроматических, существуют пирометры частичного и общего излучения, а также цветные [39].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Seghezzi, H.* — D.: Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart 1956; *Dürschnabel, W.*: Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart 1958.
2. *Baerwald, H. G.*: Phil. Mag. 21 (1936) 641.
3. *Worthing, A. G.*; *Halliday, D.*: Heat, New York 1948.
4. *Jehn, H.*: Dissertation, Universität (T. H.) Stuttgart 1970.
5. *Gebhardt, E.*; *Rothbacher, R.*: Z. Metallkde. 54 (1963) 443.
6. *Gebhardt, E.*; *Dürschnabel, W.*; *Horz, G.*: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 119.
7. *Lohnert, W.*; *Fromm, E.*: Z. Metallkde. 62 (1971) 457.
8. *Gebhardt, E.*; *Seghezzi, H.* — D.; *Dürschnabel, W.*: J. Nucl. Mater. 4 (1961) 241.
9. *Hörz, G.*; *Hammel, M.*; *Kanbach, H.*: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 291.
10. *Hörz, G.*; *Hammel, M.*: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 284.
11. *Hörster, H.*; *Kauer, E.*: Z. Elektrochem. — Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66 (1962) 667.
12. *Grabke, H. J.*: Ber. Bunsenges. 69 (1965) 409.
13. *Hörz, G.*; *Lindenmaier, K.*: Z. Metallkde. 63 (1972) 99, 103, 240.
14. *Jehn, H.*; *Horz, G.*: Z. Metallkde. 67 (1976).
15. *Brunst, W.*: Die induktive Wärmebehandlung, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.
16. *Benkowsky, G.*: Induktionserwärmung, Berlin: VEB Verlag Technik 1970.
17. *Green, G. W.*: The Design and Construction of Small Vacuum Systems, London: Chapman and Hall 1968.
18. *Bunshah, R. F.*; *Cocca, M. A.* In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. I, Pt. 2, New York: Wiley — Interscience 1968, S. 717.
19. *Ardenne, M. V.*: Tabellen zur angewandten Physik, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1962.
20. *Kozina, L. N.*; *Revyakin, A. V.*; *Samarin, A. M.*: Vorabdr. 7. Plansee — Seminar, Reutte/Osterreich, 1971.

21. *Sterling, H. F.; Warren, R. W.*: Metallurgia 67 (1963) 301.
22. *Okress, E. C. et al.*: J. Appl. Phys. 23 (1958) 545.
23. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 653.
24. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Z. Metallkde. 56 (1965) 599; 58 (1967) 366.
25. *Bunshah, R. F.* In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. 1, Pt. 2, New York: Wiley — Interscience 1968, S. 775.
26. *Rony, P.*: Trans. Vacuum Met. Conf. 1964, American Vacuum Soc., Boston / Mass. (1964) 55; Prt. UCRL 16073.
27. *Фогель А. А.* — «Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо», 1959, № 2, вып. 2, с. 24.
28. *Slater, W. J.; Barton, J. W.; Taggart, R.*: Science and Industry 7 (1960) 89
29. *Domke, H.; Kapoor, M. L.*: Z. Metallkde. 65 (1974) 691.
30. *Jenkins, E. A.*: Chem. Eng. News 39 (1961) 38.
31. *Pfeifer, W. A.*: J. Metals 17 (1965) 487.
32. *Toop, G. W.; Richardson, F. D.*: J. Metals 16 (1964) 106.
33. *Shimmyo, K.; Takani, T.*: Proc. Intern. Conf. Sci. Techn. Iron Steel, Tokyo, Sept. 1970 (1971) 543.
34. *Sano, N.; Matsushita, Y.*: Trans. Iron Steel Inst. Jap. 11 (1971) 232.
35. *Domke, H.; Froberg, M. G.*: Z. Metallkde. 65 (1974) 615.
36. *Evans, J. H.; Eyre, B. L.*: Acta Met. 17 (1969) 1109.
37. *Rothenbacher, R.; Skudelny, G.; Gebhardt, E.*: Z. Metallkde. 62 (1971) 787.
38. *Duwez, P.* In R. F. Bunshah (Hrsg.): Technique of Metals Research, Vol. 1, Pt. 1, New York: Wiley — Interscience 1968, S. 347.
39. *McElroy, D. L.; Fulkerson, W.* In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. 1, Pt. 1, New York: Wiley — Interscience 1968, S. 105.
40. *Schulze, A.*: Metallische Stoffe der Elektrotechnik, Berlin: Metall — Verlag 1950.
41. *Euler, J.; Ludwig, R.*: Arbeitsmethoden der optischen Pyrometrie, Karlsruhe: Braun 1960.
42. *Sunderland, M.; Hamielek, A. E.; Lu, W. K.; McLean, A.*: Met. Trans. 4 (1973) 575.
43. *Wyadlowski, T.; Rochette, J.; Tardy, R.; Boos, J. Y.*: Mem. Sci. Rev. Met. 70 (1973) 77.

Раздел V

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

(Х. Д. Сегеци)

Изучение систем металл — газ представляет не только научный интерес, но и практический, так как взаимодействие газа с металлом в процессе его производства оказывает существенное влияние на эксплуатационные свойства металлических материалов. При этом свойства в большинстве случаев улучшаются благодаря уменьшению содержания газообразных компонентов, но есть примеры, когда поглощение газа повышает эксплуатационные свойства металла.

Для наглядного объяснения этих возможностей в последующих разделах описаны некоторые из широко используемых производственных способов. Они касаются, с одной стороны, дегазации (плавка, дегазация стали, дегазация в твердом со-

Таблица 15

Осаждение металлов из газовой фазы [1]

Материал	Соединение	Точка кипения, °С	Температура осаждения, °С	Скорость осаждения, мм/ч	
				нормальная	максимальная
Никель	Карбонил никеля	43	150—250	0,25	6,35
Вольфрам	Гексафторид вольфрама	17	540—650	0,25	2,5
Алюминий	Триизобутил алюминия	205	230—290	0,05	...
Хром	Дикумол хрома	295	260—400	0,04	0,12
Графит	Метан	—160	2200	0,08	...

Таблица 16

Виды защитного газа, нормированные в США [2]

Класс	Защитный газ	Химический состав, % (объемн.)					Точка росы, °С	Расход топлива*1	Воздух: газ*1
		N ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄			
101	Бедный, экзотермический	86,8	1,5	10,5	1,2		*3	120	9,0
102	Богатый, экзотермический	71,5	10,5	5,0	12,5	0,5	*3	155	6,0
201	Бедный, азот	97,1	1,7		1,2		—40	135	9,0
202	Богатый, азот	75,3	11,0		13,2 ₁	0,5	—40	160	6,0
301	Бедный, эндотермический	45,1	19,6	0,4	34,6	0,3	—(7—10)	190*4	2,6
302	Богатый, эндотермический	39,8	20,7		38,7	0,8	—(6—21)	200*4	2,
402	Древесноугольный	64,1	34,7		1,2		—29	5,5 кг угля	
501	Бедный, экзотермический	63,0	17,0		20,0		—57	120	7,5
502	Богатый, экзотермический	60,0	19,0		21,0		—46 ₁	220	7,2
601	Диссоциированный аммиак	25,0			75,0		—52	10,7 кг NH ₃	
621	Бедный после сгорания NH ₃	99,0			1,0		*3	6,2 кг NH ₃	3,7
622	Богатый после сгорания NH ₃	80,0			20,0		*3	6,8 кг NH ₃	1,9

*1 Расход природного газа, м³ с теплотворной способностью около 8900 ккал/м³ на 1000 м³ печного газа.

*2 Отношение объемной части воздуха к объемной части природного газа с теплотворной способностью около 1.

*3 Точка росы лежит около 6°С над температурой замерзания воды. Благодаря охлаждению можно снизить точку росы до 4°С, благодаря адсорбентам — до —45°С.

*4 Плюс 25% дополнительно для обогащения эндотермического газа.

стоянии), с другой, насыщения газом (науглероживание, азотирование, карбонитрирование). Рассмотрены только те методы, которые являются промышленно важными и в которых большую роль играет взаимодействие металла с газом. Кроме того, развиваются и другие многочисленные методы, имеющие большое значение для решения отдельных промышленных задач или для специальных производств. Под этим подразумеваются такие процессы, как восстановление окисленных руд, способы раскисления металлического расплава и рафинирование чугуна, а также методы перерабатывающей промышленности, например электролитическое нанесение покрытий алюминием. В ряду других производственных способов реакции газ — металл служат как средство создания и разрушения промежуточных состояний. Это относится к нанесению металла из газовой фазы (табл. 15). Наконец, знание равновесий металл — газ приносит пользу процессам, связанным с предотвращением взаимодействия металла с окружающим газом [2] (табл. 16).

Глава 22

СПОСОБЫ ПЛАВКИ

Впервые вакуум в металлургии был использован Роном в 1917 г. при плавке сплавов на основе никеля в вакуумной печи сопротивления. Однако лишь спустя пятьдесят лет, когда были значительно улучшены вакуумные насосы, получило развитие в большом масштабе производство новых материалов, таких как титан, а возросшие требования к качеству сталей и сплавов для турбин привели к широкому применению вакуума в металлургии.

1. ВАКУУМНАЯ ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА

В вакуумных индукционных печах (рис. 95 и 96) переплавляют металл или скрап без загрязнения его из воздушной атмосферы, рафинируют при выдержке и разливают под вакуумом [4]. Для откачки атмосферы из печей применяют следующие насосы: масляные механические, пароструйные, Рутса, пароежекторные, масляные бустерные и масляные диффузион-

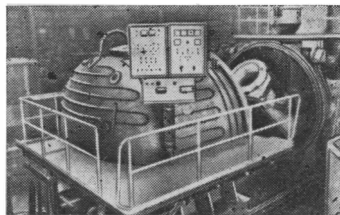


Рис. 95. Общий вид вакуумной индукционной плавильной установки с садкой 1,2 т и открытой крышкой. Вид на наклонный тигель (заводское фото «Элфиак»-«Бальцерс»)

ные. Выбор насосов зависит от требуемого времени откачки, выделения газа во время рафинирования, требуемого рабочего давления и неплотностей установки.

Шихту загружают в тигель специальным устройством, причем сначала подают менее активные легирующие, а затем более реакционные компоненты и, наконец, легко испаряющиеся составляющие шихты. Большие установки работают также на жидкой завалке.

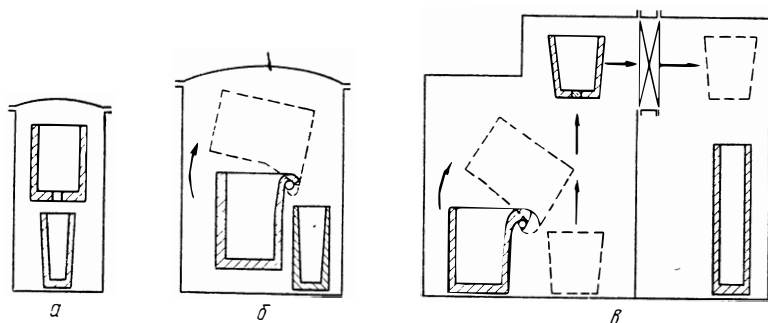


Рис. 96. Типы конструкций вакуумных установок для плавки и разливки металлов [4]:

а — неподвижный ковш для разливки в неподвижную изложницу; *б* — подвижный тигель; *в* — подвижный тигель для разливки в разливочный ковш, перемещающийся через шлюз из плавильной в разливочную часть установки

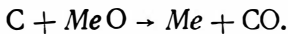
Материал тигля должен обладать механической прочностью при высоких температурах и не реагировать с расплавом. Тигли на основе оксидов магния и алюминия или смеси обоих компонентов соответствуют указанным требованиям. Для особо реакционных расплавов используют тигли из стабилизированного диоксида циркония. Для плавков до 25 кг применяют готовые тигли, для больших плавков тигли изготавливают в печи и там же их обжигают.

Для нагрева шихты служит индуктор, соединенный с генератором средней частоты (табл. 17), мощность которого определяется необходимым временем плавления (около 2 ч). Вместе с рафинированием продолжительность плавки достигает 4—6 ч. Во многих случаях индуктируемый ток приводит в энергичное движение ванну и перемешивает жидкий расплав. Однако в особых случаях во время рафинирования необходимо интенсивное движение ванны, что достигается дополнительной подачей на плавильный индуктор однофазного переменного тока частотой 50 Гц (табл. 17). Реже используют два индуктора с трехфазным током. На агрегатах от 10 т и более установлены статические преобразователи на 150 или 180 Гц, в очень больших установках можно применять непосредственно сетевой ток с частотой около 50—60 Гц при постоянном энергичном перемешивании ванны.

Типичные энергетические характеристики вакуумных индукционных печей [4]

Характеристики	Садка печей, т					
	0,080	0,3	1	3,5	5	30
Плавление:						
мощность, кВт	100	300	600	1200	1600	2400
напряжение, В	250	400—600	400—600	400—600	400—600	600
частота, кГц	2—4	1—2,5	0,5—1	0,5—1	0,15—0,5	0,06
Перемешивание:						
мощность, кВт			700	1800	2500	
напряжение, В			20—65	20—65	20—65	
частота, Гц			50	50	50	

При рафинировании можно снизить содержание газов (водорода, азота, кислорода), углерода и летучих металлических компонентов таких, как кадмий, теллур, свинец, селен, медь, цинк, магний, алюминий, кальций, сурьма, марганец и хром, причем степень очищения зависит от времени рафинирования, температуры, состояния равновесия и возможных действующих стационарных состояний. Важнейшей реакцией является удаление кислорода



При использовании металлических раскислителей (марганца, алюминия, кальция, кремния) происходит загрязнение металла неметаллическими включениями, что снижает механические свойства, например длительную прочность. Металл под вакуумом разливают прямо через дно тигля (рис. 96,а), с помощью опрокидывания тигля (рис. 96,б) или разливочным ковшом (рис. 96,в). Кроме обычной разливки в изложницу, можно в этих печах делать точное литье. С помощью шлюзов в специальные литейные машины вводят слитки массой 15—20 кг, предварительно переплавленные в вакууме. В шлюз может быть помещена обогреваемая разливочная форма (рис. 97).

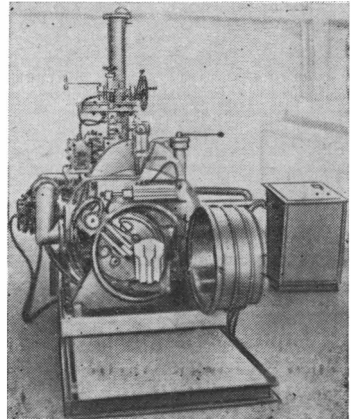


Рис. 97. Ввод формы для прецизионного литья с помощью шлюза в вакуумную индукционную установку (заводское фото «Бальцерс»)

Индукционная вакуумная плавка целесообразна при выплавке легированных сплавов,

так как можно варьировать время рафинирования, температуру и давление. Этим способом получают сплавы для нагревателей, магнитномягких материалов и сложных сплавов на основе никеля. В настоящее время вакуумную индукционную плавку используют в производстве электродов для переплава в вакуумных дуговых и в электрошлаковых печах.

2. ПЛАВКА В ВАКУУМНЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧАХ

В вакуумных дуговых печах (рис. 98 и 99) металл плавится электрической дугой с большой силой тока. Дуга горит непрерывно, между постоянными электродами (нерасходуемым или расходуемым) и металлическим расплавом [5]. Во время переплава происходит очистка металла и более равномерное распределение неметаллических включений.

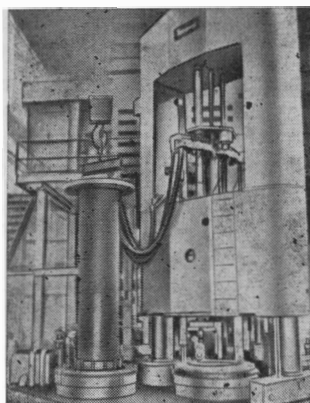


Рис. 98 Поворотная вакуумная электропечь с двумя сменными кристаллизаторами (заводское фото «Геркус»)

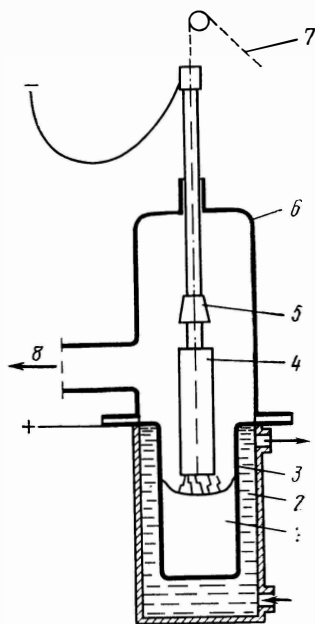


Рис. 99. Схема вакуумной электропечи с расходуемым электродом [5]:

1 — слиток; 2 — охлаждающая вода; 3 — медный кристаллизатор; 4 — электрод; 5 — зажим; 6 — корпус; 7 — механизм подачи; 8 — откачка

В промышленности отрицательным электродом является переплавляемая заготовка (см. рис. 99), которая соединена с электрододержателем. Изготавливают электроды различными способами, электроды из реакционноактивных и тугоплавких металлов приготавливают из порошка или стружки, причем короткие заготовки сваривают в длинный электрод. Так как порошок и стружка обладают большой пористостью и значи-

тельно загрязнены, то приходится очищать металл многократным переплавом.

Электроды из стали или сплавов получают ковкой, прокаткой или литьем. Особенно высокое качество имеет металл, когда электроды отливают в вакуумной индукционной печи.

Положительным электродом является ванна в медном водоохлаждаемом тигле. В результате охлаждения металл постепенно затвердевает и образуется слиток, структура которого представлена на рис. 100. Расходуемый электрод перемещается

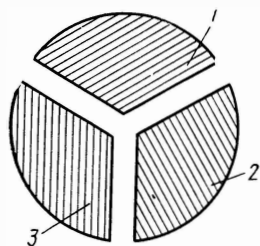
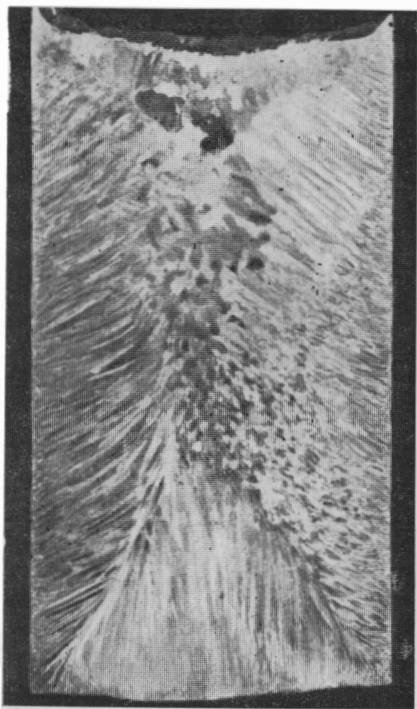


Рис. 101. Сечение электрода, состоящего из трех электрически проводящих частей, при использовании трехфазного тока

◀ Рис. 100. Поперечный разрез слитка диаметром 150 мм из аустенитной стали [5]

механизмом подачи в соответствии с расходом электрода и образованием слитка так, чтобы сохранились постоянными условия горения электрической дуги. В дуговой вакуумной печи время плавки, температура и давление взаимосвязаны. Управление осуществляется путем сравнения напряжения дуги с заданным значением. Так как длина дуги при плавке различных металлов незначительно влияет на напряжение, то этот параметр не рекомендуется в качестве регулируемой величины. Для стабилизации дуги применяют соленоид, окружающий кристаллизатор. Соленоид создает поле, коаксиальное по отношению к дуге.

Источниками тока служат сварочные генераторы, селеновые, кремниевые и германиевые выпрямители. Напряжение дуги при плавке большинства металлов и сплавов равно 25—35 В. Напряжение холостого хода обычно 70—90 В. Постоянный ток необходим потому, что напряжение переменного тока после каждого полупериода проходит через нуль и электрическая дуга гаснет. Эту трудность можно устранить применением трехфазного переменного тока в печи с тремя расходующимися электродами (рис. 101). Расплавленная ванна и кристаллизатор остаются при этом обесточенными, однако нужно вводить непрерывно КС1 для ионизации газа.

Современная печь имеет вакуумный кожух, откачиваемый вакуумными насосами до давлений 10^{-3} — 10^{-2} мм рт. ст. Насосы выбирают и размещают с учетом возможно короткого времени откачки (10—20 мин) и количества выделяющегося газа при плавлении электродов.

Газ выделяется в основном из электродов, прессованных из порошка и стружки, и усадочных раковин литых электродов. Значительное количество водорода выделяется из титана, циркония и из сталей; углерода, азота и кислорода — из тугоплавких металлов, причем менее стабильные субоксиды и нитриды диссоциируют. Восстановление оксидов происходит, как и при индукционной плавке, в результате взаимодействия с углеродом; образующийся оксид углерода откачивается насосами. При переплаве сталей остаются вредные неметаллические включения из Al_2O_3 и шпинелей, содержание фосфора и серы не изменяется. Однако после переплава в вакуумной дуговой печи величина и распределение неметаллических включений изменяются в благоприятную сторону, поверхность (например, валков) улучшается, предел усталости (шарикоподшипниковой стали) и механические свойства в поперечном направлении повышаются.

Высокая степень рафинирования, равномерное распределение неметаллических включений и благоприятная структура слитка могут быть достигнуты электрошлаковым переплавом. В настоящее время этот способ получил широкое промышленное распространение.

С помощью гарниссажной техники вакуумная дуговая печь может работать с нерасходующим электродом и опрокидываемым водоохлаждаемым кристаллизатором [5]. Способ широко используется в производстве тугоплавких и реакционноактивных металлов. Получение отливок в виде готовых деталей (например, прецизионное литье титановых сплавов для деталей самолетов и ракет) или вытяжка слитков из зоны плавления описаны ниже.

3. ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА

Пирани запатентовал электроннолучевую плавку еще в 1907 г. в США, но лишь после 1954 г. этот способ получил про-

мышленное развитие, когда возросли требования к тугоплавким металлам для ядерной и космической техники.

При электроннолучевой плавке (рис. 102 и 103) электроны ускоряются в электростатическом поле при напряжении 15—35 кВ и бомбардируют расплавленный металл и электрод. Благодаря высокой кинетической энергии электронов электрод

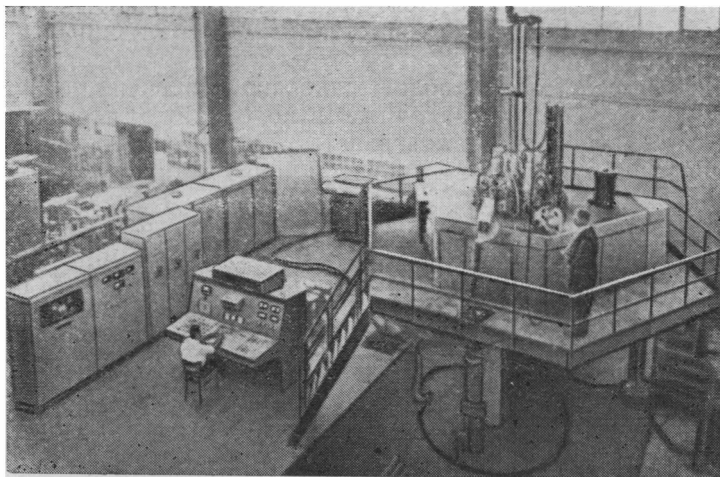


Рис. 102. Общий вид электроннолучевой установки для плавки металлов (фирма «Геркус» ESP 5/260, заводское фото)

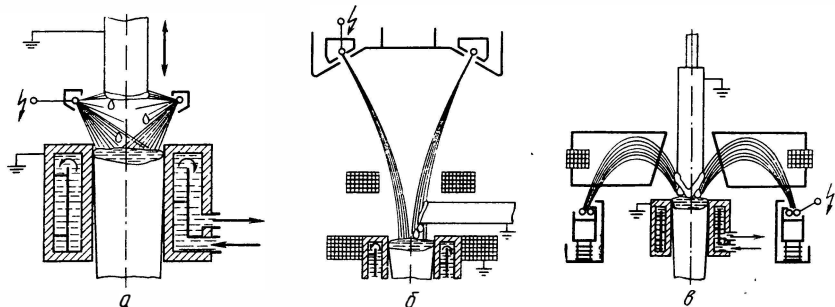


Рис. 103. Схематическое изображение печей для электроннолучевой плавки (по данным фирмы «Геркус»):

a — капельная плавка с кольцевым катодом; *б* — горизонтальный подвод переплавляемого материала; *в* — расположение электронных пушек, защищенных от испарения металла, с сильным магнитным отклонением луча

плавится и образующиеся капли падают в ванну, которая остается жидкой в течение времени, достаточного для рафинирования [6, 7]. При электроннолучевой плавке, так же как и при вакуумной индукционной, металл для достижения нужной степени рафинирования можно выдерживать в жидком состоя-

нии необходимое время при любой температуре и низком давлении, но при этом, так же как и в вакуумной дуговой печи, исключено взаимодействие с тиглем.

Требуемая мощность для плавки обеспечивается одной или несколькими электронными пушками. Схема расположения электронных пушек (см. рис. 103) может быть различной, так как электронный луч может быть отклонен и сфокусирован магнитными линзами. Таким же образом можно уменьшить вредную конденсацию паров металлов на электронных пушках (см. рис. 103,в).

Шихтовые заготовки подают либо по оси печи сверху, либо сбоку. Так как слиток находится в водоохлаждаемом кристаллизаторе и непрерывно вытягивается, то расплавленная жидкая ванна остается на одном уровне и происходит постоянное затвердевание, как при непрерывной разливке. Если применяется шихта в виде металлического порошка или гранул, то ее засыпают в расплавленную ванну [7].

Корпус электроннолучевой печи насосной системой откачивают до давления не выше чем 10^{-3} мм рт. ст., а сама электроннолучевая пушка работает при давлении не более 10^{-5} мм рт. ст. Низкое давление и большая длительность плавки способствуют особо действенному очищению металла благодаря испарению субоксидов, выделению кислорода, азота, водорода и оксида углерода, а также испарению летучих примесей. Электроннолучевой плавкой переплавляют тугоплавкие металлы: тантал, ниобий, частично молибден и вольфрам, которые раньше получили спеканием; в больших количествах плавят реакционноактивные металлы — цирконий, гафний, титан.

Глава 23

ДЕГАЗАЦИЯ СТАЛИ

Из экономических соображений плавку и рафинирование обычных металлов, сплавов и сталей проводят отдельно. Разделение процесса на два этапа позволило разработать более эффективные вакуумные установки для дегазации и рафинирования, благодаря чему значительно снизились общие капитальные затраты.

Первые предложения по вакуумированию были сделаны еще Х. Бессемером в середине прошлого столетия. Впоследствии были изобретены новые способы [9]. Лишь в пятидесятых годах настоящего столетия вакуумирование нашло широкое промышленное применение с появлением производительных вакуумных насосов, работавших без повреждений в тяжелых условиях металлургического завода. Обычные механические насосы не могли откачивать сильно запыленные атмосферы,

состоявшие в основном из продуктов испарения летучих компонентов, и лишь с развитием пароструйных насосов эта проблема была решена [9].

Все методы дегазации стали, которые можно разделить на 4 группы, направлены на снижение содержания водорода, азота и кислорода в жидкой стали. В процессе дегазации заметно снижалось содержание водорода; удаление азота и кислорода на разных установках было различным. Содержание кислорода можно значительно снизить, если раскислять металл углеродом с образованием оксида углерода. Добавки раскислителей и легирующие вводят после раскисления углеродом.

1. ДЕГАЗАЦИЯ В КОВШЕ

В самом простом случае разливочный ковш помещают в вакуумную камеру, к которой присоединены вакуумные насосы (рис. 104). В таких установках, впервые примененными А. М. Самариным с сотрудниками [10] в СССР, уже в начале откочки начинается энергичное выделение газа, приводящее к кипению металла. Через несколько минут кипение прекращается и давление понижается до нескольких миллиметров ртутного столба. Обработка 30-т ковша длится 10—20 мин. Для интенсификации рафинирования и увеличения массы обрабатываемого металла во время дегазации необходимо ускорять движение ванны. Это осуществляется различными способами, один из них — введение в металл аргона. Другой состоит в том, что ковш устанавливают в индуктор и для перемешивания металла подают ток низкой частоты — от 0,5 до 1 Гц. В этом случае корпус ковша должен быть изготовлен из немагнитной стали. Третий способ предусматривает установку в крышке камеры трех электродов для нагрева стали электрическими дугами (процессы Финкл-Моор и ASEA-SKF). При этом усиливается циркуляция металла и происходит дополнительный нагрев.

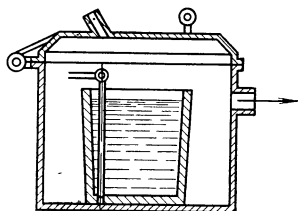


Рис. 104. Схема установки для дегазации жидкого металла в ковше (фирма «Лейбольд — Герес»)

2. ДЕГАЗАЦИЯ СТРУИ

По способу фирмы «Бохум Ферайн» разливочный ковш ставят на вакуумную камеру, откачанную до давления 0,5—10 мм рт. ст., открывают стопор ковша и струя металла направляется в ковш, стоящий в камере (рис. 105,а). Вся дегазация протекает практически во время свободного падения капель. Вследствие развитой поверхности капель выделение газов получает большое развитие, снижается содержание водорода, азота и кислорода, несмотря на короткое время обработ-

ки. При такой обработке стали значительно снижается температура расплавленного металла. По другому варианту (рис. 105,б) металл из печи непосредственно сливается в откачанный разливочный ковш. В этом случае падение температуры при скоростях разливки около 10 т/мин составляет около 50°С.

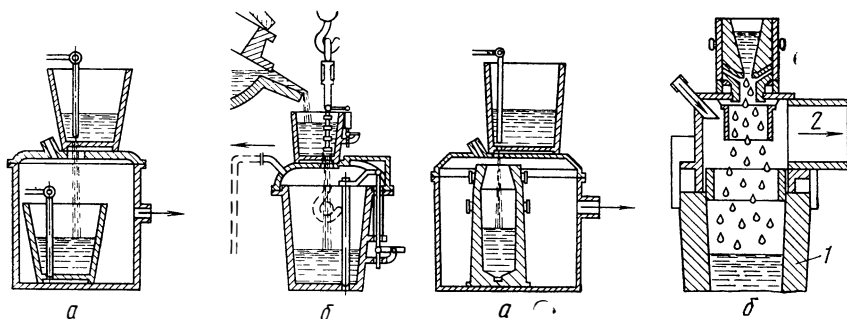


Рис. 105. Схемы дегазации жидкой стали (фирма «Лейбольд — Гереус»):

а — дегазация в вакууме при переливе металла из ковша в ковш; *б* — дегазация в вакууме при выпуске металла из печи в ковш

Рис. 106. Схемы дегазации жидкой стали в изложнице:

а — вакуумная разливка слитка 300 т и более (фирма «Лейбольд — Гереус»); *б* — процесс Геро со специальной надставкой [9]:

1 — изложница; 2 — откачка

3. ДЕГАЗАЦИЯ В ИЗЛОЖНИЦЕ

На дегазацию струи металла или дегазацию при переливе из ковша в ковш очень похож способ дегазации в изложнице, при котором выделение газа происходит во время и после заливки металла в изложницу вплоть до затвердевания в ней. В этом случае в откачиваемую камеру либо помещают вместо второго разливочного ковша изложницу (рис. 106,а), либо накрывают ее специальной крышкой с вакуумной откачкой (рис. 106,б). Во время разливки стали изложницу герметизируют и подключают к вакуумному насосу.

4. ДЕГАЗАЦИЯ ПРИ ПОРЦИОННОМ ВАКУУМИРОВАНИИ

При такой дегазации лишь часть расплава находится некоторое время в вакууме и затем возвращается в ковш. Цикл периодически повторяется несколько раз. Способ ДН был разработан фирмой «Дортмунд Хёрдер Хюттенунион», его широко используют на многочисленных заводах для вакуумирования масс жидкого металла от 10 до 400 т. Рукав вакуумной камеры опускают в открытый разливочный ковш (рис. 107,а). В результате откачки металл поднимается в камеру, где из него выделяется газ. Далее вакуумная камера поднимается (рис. 107,б) так, что расплав вытекает из нее и рукав остается

заполненным до высоты 1,4 м над уровнем металла в ковше. Это уравнивает атмосферное давление. При последующем опускании камера снова наполняется свежим расплавом, при подъеме освобождается. Этот цикл периодически повторяется, причем подъемы давления газовой фазы в камере после вакуумирования отдельных порций обычно становятся ниже (рис. 107,в), что свидетельствует о все меньшем выделении газа. Для уменьшения тепловых потерь вакуумную камеру в

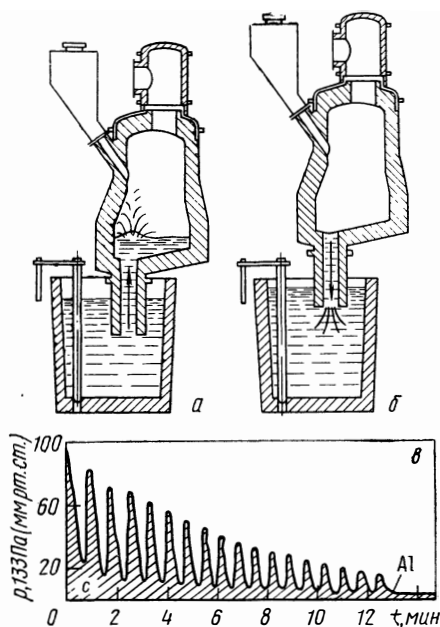


Рис. 108. Схема циркуляционного вакуумирования RH [9]

▲ Рис. 107. Схема порционного вакуумирования ДН [9]:

а — опущенная вакуумная камера;
 б — поднятая вакуумная камера;
 в — изменение давления во времени при периодическом повторении опускания и подъема вакуумной камеры

большинстве случаев обогревают. Дегазация может по необходимости сопровождаться добавкой раскислителей и легирующих.

В RH-процессе, разработанном фирмами «Руршталль АГ» и «Геркус», вакуумирование происходит непрерывно. Вакуумная камера (рис. 108) имеет два рукава, причем в один рукав после погружения в расплав и откачки вакуумной камеры подается аргон. Газ поднимается в металле и увлекает за собой жидкий металл так, что со стороны этого рукава металл поднимается выше чем на 1,4 м по сравнению с зеркалом металла ковша. Из камеры металл вытекает по второму рукаву. При постоянной подаче газа расплав непрерывно циркулирует через вакуумную камеру и непрерывно выделяется газ.

ДЕГАЗАЦИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Скорости реакций в жидком состоянии при высоких температурах на порядок выше, чем в твердом состоянии, и поэтому дегазацию практически всегда проводят в жидком состоянии. Правда, при обработке в твердом состоянии, например при нагреве или закалке, газы выделяются, причем речь идет о нежелательном или побочном результате используемого процесса [11]. Например, при спекании частиц процесс дегазации не может быть проведен в жидком состоянии. С помощью спекания в вакууме путем нужного управления процессом возможна очистка спекающихся частиц. Так, при спекании тантала и ниобия удаляется водород и азот, а также кислород в виде летучих субоксидов.

Дегазация в твердом состоянии становится необходимой, если после разливки в результате последующих обработок снова возрастает содержание газов. Содержание водорода увеличивается до нежелательных концентраций после травления или гальванической обработки, особенно в закаливаемых сталях, которые после травления следует специально дегазировать путем вылеживания при 20—250°C. Титан после травления дегазируется в высоком вакууме при 550—800°C. Известна также дегазация деталей для радиоламп и высоковакуумных установок [12].

АЗОТИРОВАНИЕ

Возрастание статических и динамических прочностных свойств благодаря увеличению содержания растворенного азота обуславливает высокую твердость и повышенную износостойкость в результате образования слоев нитридов, получаемых при определенной обработке металлов и сталей. Азотирование приводит к образованию слоев нитридов на поверхности стальных деталей одновременно с диффузионной зоной под поверхностью с повышенным содержанием растворенного азота (или без нее).

Перед азотированием стали закаливают, а при температурах азотирования их отпускают для достижения высокой прочности в центральной части деталей и минимального коробления. Так как коэффициент диффузии азота в железе ниже температуры γ — α -превращения имеет еще достаточную величину, то можно получать азотированную зону шириной от 2 до 500 мкм за 20 мин—150 ч. Высокая энергия образования молекулы N_2 осложняет ее диссоциацию и дальнейшее поглощение азота на поверхности металла при температуре около 550°C. Поэтому

при практическом использовании способа азот вводят в виде легко распадающихся соединений таких, как аммиак или соли циановой кислоты.

1. АЗОТИРОВАНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В печь с контролируемой атмосферой при температурах 490—570°C непрерывно подают при давлении 1 ат аммиак чистотой 99,98% NH_3 . Степень диссоциации азота и водорода зависит от температуры и поверхности обрабатываемых деталей, а также от скорости потока аммиака, которую выбирают такой, чтобы во время первых 4 ч наименьшая степень диссоциации составляла 15—30%. Если позднее степень диссоциации желательно повысить до 80%, то за счет диссоциации аммиака на поверхности обрабатываемых деталей такой величины достичь нельзя; для этого необходимо аммиак частично разлагать перед вводом в печь. Обычно время азотирования занимает около 10—150 ч, причем внешний твердый слой нитридов образуется на лежащей под ним диффузионной зоне. Толщина обеих зон 0,25—0,5 мм. Трудность состоит в том, что в углеродистых и некоторых легированных сталях образуется очень хрупкий слой соединений, легко отслаивающийся из-за нитрида Fe_2N . Если сталь содержит сильные нитридообразующие элементы, такие как алюминий, хром, ванадий и молибден, то образуется не Fe_2N , а нитрид данного элемента. Азотированию подвергают стали с высоким содержанием таких компонентов, например с 0,85—1,5% Al.

2. АЗОТИРОВАНИЕ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Щелочные цианаты в жидком состоянии достаточно быстро отдают свой азот поверхности металла при температурах от 520 до 570°C. На этом основано азотирование в печах с солевыми ваннами [13]. Кроме цианатов, солевые ванны содержат другие компоненты для придания расплаву необходимых свойств (вязкость, точка плавления). Типичным составом ванны является следующий: 65% (по массе) NaCN , 30% KCN , около 5% Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KCl , NaCNO , KCNO . Однако при таком составе доля цианатов для азотирования мала, поэтому ванну до погружения в нее азотируемых деталей предварительно нагревают в течение 12 ч при 570—600°C. В результате поглощения кислорода и диоксида углерода из атмосферы и в результате взаимодействия с цианидом доли цианата и карбоната значительно возрастают. После предварительного нагрева доля цианида должна измениться до 21—26%, а доля цианата до 14—18%.

Вместо предварительного нагрева фирма «Дегусса» предложила способ непрерывной продувки ванны воздухом («Тенифер-способ»), причем ванну дополнительно перемешивают (рис. 109). В промышленных ваннах концентрация KCN падает

от 50 до 47% KCN O. Благодаря обработке сталь имеет поверхностный слой из нитрида и расположенной под ним диффузионной зоны с высоким содержанием азота (рис. 110). После обработки в течение 30 мин — 4 ч толщина азотированного слоя

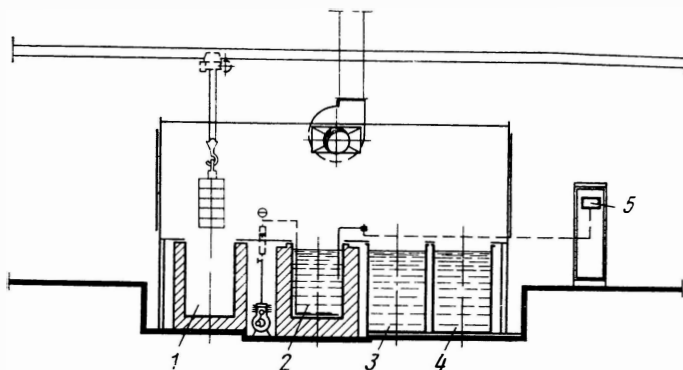


Рис. 109 Схема автомата Тенифера:
1 — предварительный нагрев; 2 — ванна Тенифера; 3 — закалка; 4 — промывка

возрастает от 2,5 до 7,5 мкм, в некоторых случаях — до 15 мкм, в то время как толщина диффузионной зоны составляет 0,5 мм и более.

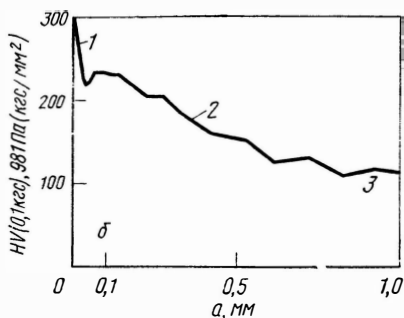
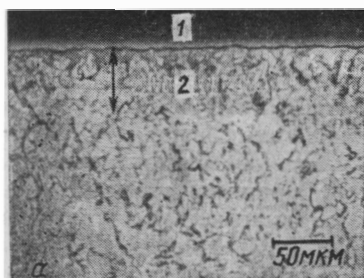


Рис. 110. Сечение образца после азотирования стали марки 35:
а — структура до отпуска; 1 — нитрид; 2 — диффузионная зона; б — изменение твердости HV в зависимости от расстояния; 1 — слой нитрида; 2 — диффузионная зона; 3 — матрица

Углеродистые стали могут иметь азотированный слой из Fe_3N и азотсодержащего карбида Fe_3C . Раньше этот способ назывался «мягким азотированием». В этом способе не только азот, но также и углерод в небольших количествах переходит из смеси цианид — цианат. Изменением соотношений в соли и температуры можно влиять на процессы азотирования, карбонитрирования, цементации.

Глава 26

ЦЕМЕНТАЦИЯ

Вместо азота для улучшения свойств поверхности сталей можно использовать углерод. На практике существуют такие способы цементации (науглероживания), которые соответствуют возрастающему значению углерода в технологии производства стали. Цементация используется шире, чем азотирование [13]. Если теоретически имеются условия для поглощения элементарного азота из газовой фазы, то для углерода это исключено. Во всех способах науглероживания используются соединения углерода. В случае работы с газовой фазой используются оксид углерода и метан, в соляных ваннах важнейшим компонентом является цианид и т. д. α -Железо требует чрезвычайно длительной обработки, так как коэффициент диффузии углерода в α -железе примерно на порядок меньше соответствующего коэффициента для азота. Поэтому способы науглероживания используются в области γ -железа при температурах от 820 до 1100°C. Можно одновременно проводить закалку стали с науглероживанием или осуществлять ее после повторного нагрева.

1. ЦЕМЕНТАЦИЯ ПОРОШКОМ

В самом простом варианте обрабатываемую деталь вместе с порошком угля помещают в коробку из углеродистой стали, содержащей алюминий, или из жаростойкой стали и выдерживают много часов при определенной температуре. В большинстве случаев порошок угля состоит из смеси древесного угля с коксом и 10—20% карбонатов, чаще всего карбоната бария. При взаимодействии угля с кислородом воздуха, а также с карбонатом образуется оксид углерода, который на поверхности металла распадается на диоксид углерода и атомарный углерод. Карбонаты превращаются в оксиды, которые реагируют с диоксидом углерода и снова образуют карбонаты. Этот кругоборот проходит до тех пор, пока не израсходуется весь уголь. Процесс предпочтительно проводить при 820—950°C. Применение более жаростойких мелкозернистых сталей повышает температуру науглероживания до 1100°C, что приводит к образованию науглероженого слоя толщиной более чем 1 мм. Способ прост, гибок и не требует значительных капиталовложений. Однако при этом нельзя управлять углеродным потенциалом газовой фазы, что приводит к его очень большим колебаниям. Колебания толщины слоев зависят от шихты и составляют часто $\pm 0,25$ мм. Процесс очень сложно автоматизировать, а наполнение коробок является чрезвычайно трудоемкой работой. Кроме того, этому способу присущ еще один недостаток, состоящий в том, что из-за выделения теплоты при науглероживании закалка может не происходить.

2. ЦЕМЕНТАЦИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Недостатком цементации порошком является отсутствие науглероживания через газовую фазу. При цементации из газовой фазы углеродсодержащий газ определенного состава получают в отдельной установке и напускают в печь для науглероживания в количестве, необходимом для поддержания на одном уровне углеродного потенциала в атмосфере печи [14—16]. Благодаря этому существует возможность создать полуавтоматизированные или полностью автоматизированные установки, в которых печи для науглероживания совмещены с закалочными приспособлениями (рис. 111 и 112).

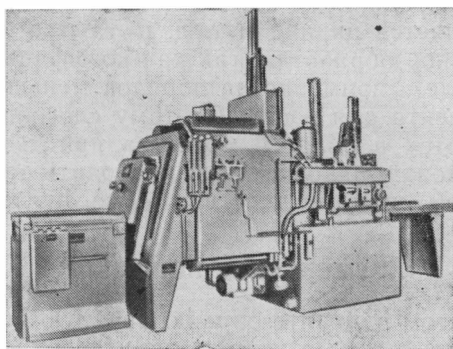


Рис. 114. Общий вид универсальной установки для термической обработки, используемой для газовой цементации и карбонитрирования (заводское фото «Ипсен»)

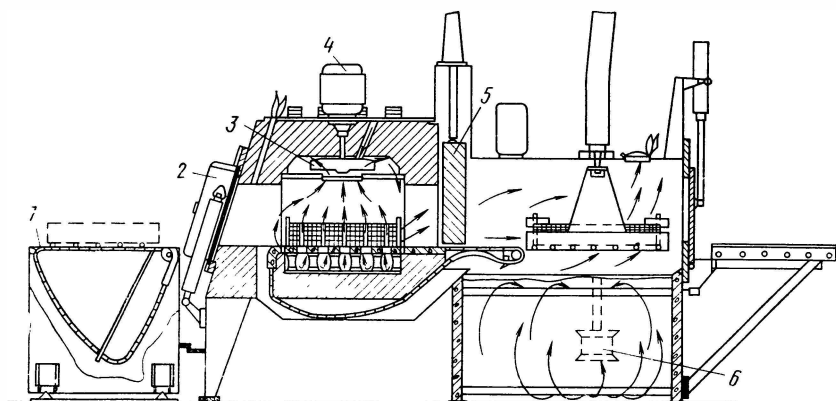


Рис. 112. Схема установки для газовой цементации и закалки фирмы «Ипсен» (см. рис. 111):

1 — загрузочное устройство; 2 — загрузочное окно; 3 — вентилятор; 4 — мотор вентилятора; 5 — внутреннее окно; 6 — закалочная система

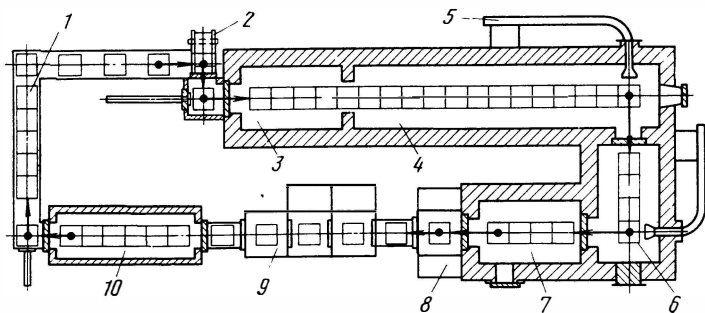


Рис. 113. Схема полностью автоматизированной непрерывной установки для цементации, образования перлита, нагрева до температуры закалки, для закалки, промывки и отпуска (по данным «Аихелин»):

1 — стол для загрузки и разгрузки; 2 — шлюз с точкой; 3 — зона нагрева; 4 — зона цементации и диффузионная зона; 5 — направление поперечного движения; 6 — промежуточная зона охлаждения; 7 — зона закалки; 8 — масляная ванна; 9 — машины очистки, промывки и сушки; 10 — печь для отжига

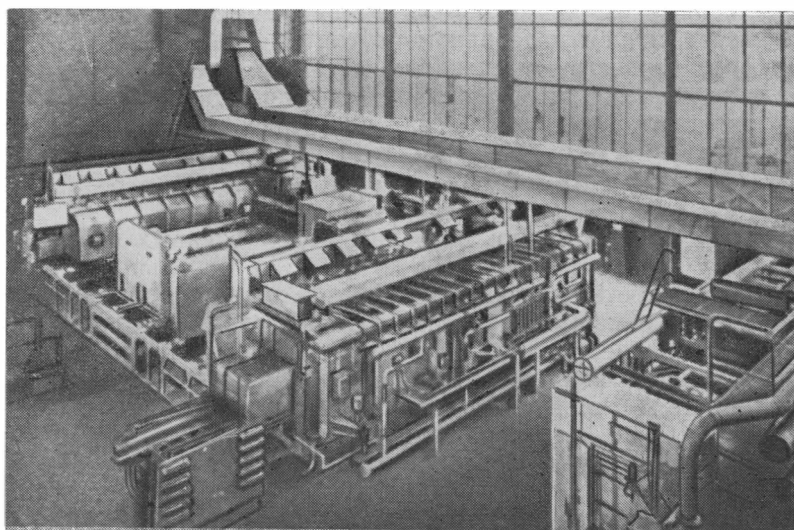


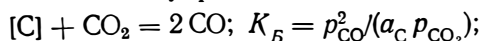
Рис. 114. Общий вид двух симметрично смонтированных непрерывных установок с общей машиной для промывки и печью для отжига (заводское фото «Аихелин»)

Устройства для предварительного нагрева, промежуточного охлаждения, повторного нагрева, промывки, обезжиривания, отпуска, очистки и сушки прямо встроены в основную установку (рис. 113 и 114). Источником углерода в большинстве случаев служит пропан. По хозяйственным и техническим причинам газ разбавляется каким-либо несущим газом, для чего используют защитный газ (см. в табл. 16). Благодаря подготовке углерод-

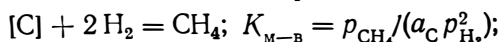
содержащего газа в установке с несущим газом и управлению процессом при науглероживании можно достичь равновесия между отдельными компонентами углеродсодержащего газа.

Особое значение имеют следующие реакции:

равновесие Бодуара



равновесие метан — водород



равновесие водяного пара

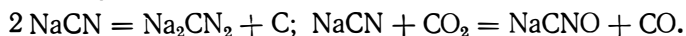


где p — парциальное давление газа; K — константа равновесия, зависящая от температуры и определяемая из литературы; a_C — активность растворенного углерода, если существует равновесие между газовой фазой и поверхностью обрабатываемой детали. Концентрации c_C , относящиеся к соответствующим значениям a_C , называются углеродным потенциалом газовой фазы. Эти соотношения позволяют измерять парциальные давления газа при интересующем углеродном потенциале и управлять этим фактором. Существуют специальные способы и приборы для измерения давления водяного пара при точке росы. Содержание CO_2 измеряют прибором Орса или инфракрасным анализатором.

3. ЦЕМЕНТАЦИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

При науглероживании из ванны расплавленных солей [13] выбирают температуру от 850 до 950°C, в отдельных случаях до 1100°C и соответственно этому используют определенные цианиды. В зависимости от этих условий сталь поглощает значительное количество углерода и сравнительно мало азота, что приводит к образованию карбидов на поверхности металла. Толщина цементированного слоя определяется температурой и видом соли. Так, для получения слоя толщиной около 0,5 мм необходима температура от 860 до 930°C, в то время как для получения слоев толщиной около 3 мм необходима температура 1100°C.

Химические процессы в углеродсодержащих ваннах достаточно сложны. Используемые смеси солей содержат щелочные цианиды, щелочные хлориды и карбонаты, а также другие вещества такие, как оксиды марганца и бора, фторид натрия или карбид кремния и так называемые активаторы. Благодаря реакциям в ванне и на поверхности металла появляются углерод, карбонат, азот, оксид и диоксид углерода, цианат и цианамид. Для науглероживания имеют значения реакции, идущие с образованием углерода и оксида углерода:



Для ванны расплавленной соли необходим доступ кислорода воздуха, если он участвует в реакции; в противном случае необходимо защищать поверхность ванны порошком угля от окисления.

Науглероживание проводят в тигельных печах с ванной расплавленной соли. Печи обогреваются газом, мазутом или электрическим током. При соблюдении мер предосторожности можно переносить обрабатываемые детали из одной ванны в другую, например из закалочной в отжигательную. Науглероживающая ванна в большинстве случаев используется в комбинации с другими ваннами (рис. 115). Для автоматизации можно использовать передачу деталей между ваннами с помощью автоматической линии.

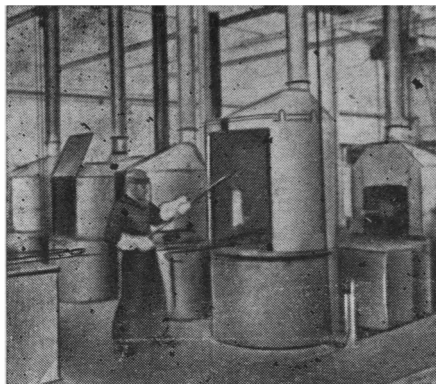


Рис. 115. Участок термического цеха с соляными ваннами и зонами для цементации в комбинации с ваннами для закалки и отпуска (заводское фото «Хилги»)

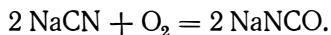
Глава 27

НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ

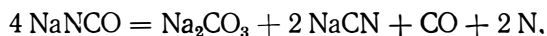
При нитроцементации температуру ($710\text{--}900^\circ\text{C}$) и среду (газ или расплав соли) выбирают с таким расчетом, чтобы азот и углерод диффундировали примерно в одинаковом количестве через поверхность детали. Диффузионная зона получается тоньше, чем при цементации, ее толщина составляет в большинстве случаев $0,1\text{--}0,3$ мм. Слой соединений на поверхности, всегда образующийся при азотировании и чаще при цементации, при нитроцементации получается только в особых случаях. Граничная зона при нитроцементации обычно очень хорошо закалена и содержит немного остаточного аустенита, остальные характеристики такие же, как у цементированного слоя.

Способы и установки для нитроцементации и цементации во многих отношениях одинаковы. При газовой нитроцементации несущим газом, кроме пропана, может служить аммиак. Смеси готовят до ввода их в печь. Необходимые углеродные и азотные потенциалы в печи устанавливают смешением пропана и аммиака. На отношение азота к углероду в граничной зоне обрабатываемой детали сильно влияет выбранная температура. При более низких температурах (750°C) преобладающим процессом является поглощение азота, при более высоких температурах — поглощение углерода.

При нитроцементации в солевой ванне работают при температурах от 750 до 850°C, используя специальные соли. На отношение азота к углероду в граничной зоне обрабатываемой детали, кроме температуры, влияет отношение цианида к цианату в ванне. Как и при азотировании, цианат появляется по реакции:



Этот процесс ускоряется предшествующим старением расплавленной ванны в течение 4—8 ч при 700°C или перемешиванием и пропусканием через ванну воздуха. Цианат натрия отдает как азот, так и углерод поверхности металла по реакции



В особых случаях получают не диффузионные зоны, а тонкие слои соединений из железа, азота и углерода на поверхности. В случае нелегированных сталей этим достигается высокая износостойкость и хорошая коррозионная стойкость. Такие способы разработаны при 700°C для α -железа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metals Handbook, 8. Auflage. Vol. 2, ASM. Metals Paek, Ohio, 1964—Chapter Gas Plating, 529.
2. In [1], S. 67.
3. Winkler, O., Bakish, R.: Vacuum Metallurgy, Amsterdam, London, New York: Elsevier 1971.
4. Child, H. C.; Oldfield, G. E.: In [3], Chapter V, Section 2.
5. Child, H. C.; Oldfield, G. E.: In [3], Chapter, V, Section 3.
6. Bakish, R.: In [3], Chapter V, Section 4.
7. Gruber, H.: Z. Metallkunde 52 (1961) 291.
8. v. Pirani, H.: US Patent 848600. 1907.
9. Ruttiger, K. In [3], Chapter IV, Section 1.
10. Самарин А. М., Новик Л. М., Гончаренко Н. И., Трегубенко А. Ф. — «Сталь», 1956, т. 16, № 8, с. 700.
11. Seghezzi, H. D.; Köstlin, K. In [3], Chapter IV, Section 2.
12. Espe, W.: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Vol. 1, 1959.
13. Handbuch der Durferrit — Hartetechnik, 9. erw. Aufl., Frankfurt: Degussa 1955.
14. Wunning, J.: Harterei — Techn. Mitteilungen 23 (1968) 101.
15. Springer, H.: Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung 63 (1968) 451, 565.
16. Chatterjee — Fischer, R.: Microtechnic XX (1966) Heft 3, 4 und 5.

Раздел VI

ТАБЛИЦЫ И ФОРМУЛЫ

(Х. Йен)

1. Реакции в газах, табл. 18.
2. Активности в смесях газов, рис. 116—119.

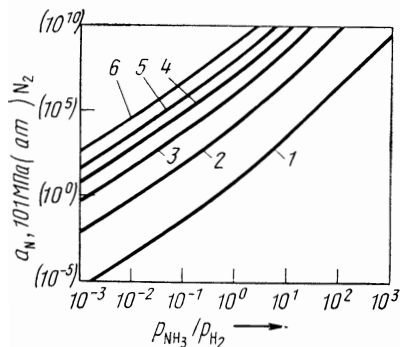


Рис. 116. Активность азота a_N в смесях $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ при 0,1 МПа (1 ат) ($\text{NH}_3 + \text{H}_2$) (сравни уравнение I, табл. 18) и температуре, °С:

1 — 200; 2 — 400; 3 — 600; 4 — 800; 5 — 1000; 6 — 1400; $a_N \sim 1/(p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2})$

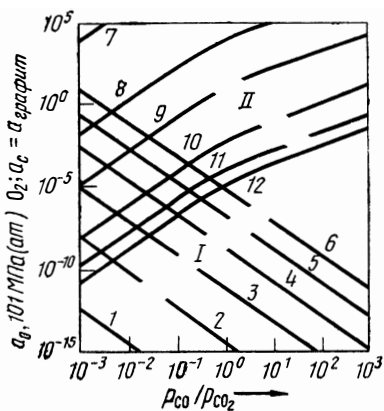


Рис. 117. Активности кислорода a_O - и углерода a_C в смесях $\text{CO} + \text{CO}_2$ при 0,1 МПа (1 ат) ($\text{CO} + \text{CO}_2$) (сравни уравнения II и III, табл. 18):

I — активность кислорода a_O не зависит от давления при температуре, °С:
 1 — 800; 2 — 1000; 3 — 1200; 4 — 1400; 5 — 1600; 6 — 1800; II — активность углерода a_C при температуре, °С: 7 — 200; 8 — 400; 9 — 600; 10 — 1000; 11 — 1400; 12 — 1800

3. Свободная энергия ΔG° и константы равновесия K_p .
 Стандартные состояния для ΔC° и $\lg K_p$.

Между ΔG° и K_p справедливы соотношения

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -4,574 T \lg K_p;$$

$$\lg K_p = -\Delta G^\circ / (4,574 T).$$

В термохимических справочниках в большинстве случаев свободная энергия реакций выражается уравнениями, в которые входят K_p ; для определения величин констант необходимо давление обозначать в паскалях и концентрации в молярных долях. Чаще в измеренных константах равновесий значения выражены в миллиметрах ртутного столба, или в процентах по

Реакции в газовой

Номер реакции	Реакции	ΔG° , кал
I	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_{3r}$	$-12050 + 26,7 T$
II	$CO_2 + C = 2CO$	$+40500 - 41,3 T$
III	$CO_2 = \frac{1}{2}O_2 + CO$	$+67550 - 20,75 T$
IV	$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	$-26700 - 20,95 T$
V	$C + O_2 = CO_2$	$-94200 - 0,2 T$
VI	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_r$	$-58900 + 13,1 T$
VII	$2H_2 + C = CH_{4r}$	$-21550 + 26,16 T$
VIII	$\frac{1}{2}H_2 = H$	$+53100 - 13,9 T$
IX	$\frac{1}{2}N_2 = N$	$+86400 - 15,6 T$
X	$\frac{1}{2}O_2 = O$	$+59900 - 15,7 T$

Пересчет значений ΔG°

Искомые значения	Заданные значения	
	$\Delta G^\circ, \lg K_p$ (ат., x)	$\Delta G^{\circ'}, \lg K'_p$ (мм рт. ст., x)
ΔG° (ат, x)	ΔG°	$\Delta G^{\circ'} + T \cdot 13,2 \Delta \nu^f$
$\lg K_p$ (ат, x)	$\lg K_p$	$\lg K'_p - 2,88 \Delta \nu^f$
$\Delta G^{\circ'}$ (мм рт. ст., x)	$\Delta G^\circ - T \cdot 13,2 \Delta \nu^f$	$\Delta G^{\circ'}$
$\lg K'_p$ (мм. рт. ст., x)	$\lg K_p + 2,88 \Delta \nu^f$	$\lg K'_p$
$\Delta G^{\circ''}$ [ат, %(ат.)]	$\Delta G^\circ - T \cdot 9,15 \Delta \nu^k$	$\Delta G^{\circ'} + T (13,2 \Delta \nu^f - 9,15 \Delta \nu^k)$
$\lg K''_p$ [ат, %(ат.)]	$\lg K_p + 2 \Delta \nu^k$	$\lg K'_p - 2,88 \Delta \nu^f + 2 \Delta \nu^k$
$\Delta G^{\circ'''}$ [мм рт. ст., %(ат.)]	$\Delta G^\circ - T(13,2 \Delta \nu^f + 9,15 \Delta \nu^k)$	$\Delta G^{\circ'} - T \cdot 9,15 \Delta \nu^k$
$\lg K'''_p$ [мм рт. ст., %(ат.)]	$\lg K_p + 2,88 \Delta \nu^f + 2 \Delta \nu^k$	$\lg K'_p + 2 \Delta \nu^k$

фазе [1—3]

$\lg K_p$ (р. мм рт. ст.)	Т, К
$\lg p_{\text{NH}_3} - 1/2 \lg p_{\text{N}_2} - 3/2 \lg p_{\text{H}_2} = -8,72 + 2630/T$	298—1000
$2 \lg p_{\text{CO}} - \lg p_{\text{CO}_2} - \lg a_{\text{C}} = +11,90 - 8850/T$	298—2000
$1/2 \lg p_{\text{O}_2} + \lg p_{\text{CO}} - \lg p_{\text{CO}_2} = +5,97 - 14770/T$	298—2000
$\lg p_{\text{CO}} - 1/2 \lg p_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{C}} = +6,02 + 5840/T$	298—2500
$\lg p_{\text{CO}_2} - \lg p_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{C}} = +0,04 + 20600/T$	298—2000
$\lg p_{\text{H}_2\text{O}} - \lg p_{\text{H}_2} - 1/2 \lg p_{\text{O}_2} = -4,30 + 12880/T$	298—2500
$\lg p_{\text{CH}_4} - 2 \lg p_{\text{H}_2} - \lg a_{\text{C}} = -8,60 + 4710/T$	298—1200
$\lg p_{\text{H}} - 1/2 \lg p_{\text{H}_2} = +4,48 - 11610/T$	298—3000
$\lg p_{\text{N}} - 1/2 \lg p_{\text{N}_2} = +4,85 - 18900/T$	298—3000
$\lg p_{\text{O}} - 1/2 \lg p_{\text{O}_2} = +4,87 - 13100/T$	298—3000

Таблица 19

и констант равновесий K_p

Искомые значения	Заданные значения	
	$\Delta G^{\circ''}$, $\lg K_p''$ [ат, % (ат.)]	$\Delta G^{\circ'''}$, $\lg K_p'''$ [мм рт. ст., % (ат.)]
ΔG° (ат, x)	$\Delta G^{\circ''} + T9,15 \Delta \nu^{\text{K}}$	$\Delta G^{\circ'''} + T(13,2 \Delta \nu^{\text{r}} + 9,15 \Delta \nu^{\text{K}})$
$\lg K_p$ (ат, x)	$\lg K_p'' - 2 \Delta \nu^{\text{K}}$	$\lg K_p''' - 2,88 \Delta \nu^{\text{r}} - 2 \Delta \nu^{\text{K}}$
$\Delta G^{\circ'}$ (мм рт. ст., x)	$\Delta G^{\circ''} - T(13,2 \Delta \nu^{\text{r}} - 9,15 \Delta \nu^{\text{K}})$	$\Delta G^{\circ'''} + T9,15 \Delta \nu^{\text{K}}$
$\lg K_p'$ (мм рт. ст., x)	$\lg K_p'' + 2,88 \Delta \nu^{\text{r}} - 2 \Delta \nu^{\text{K}}$	$\lg K_p''' - 2 \Delta \nu^{\text{K}}$
$\Delta G^{\circ''}$ [ат, % (ат.)]	$\Delta G^{\circ''}$	$\Delta G^{\circ'''} + T13,2 \Delta \nu^{\text{r}}$
$\lg K_p''$ [ат, % (ат.)]	$\lg K_p''$	$\lg K_p''' - 2,88 \Delta \nu^{\text{r}}$
$\Delta G^{\circ'''}$ [мм рт. ст., % (ат.)]	$\Delta G^{\circ''} - T13,2 \Delta \nu^{\text{r}}$	$\Delta G^{\circ''}$
$\lg K_p'''$ [мм рт. ст., % (ат.)]	$\lg K_p'' + 2,88 \Delta \nu^{\text{r}}$	$\lg K_p'''$

массе и атомных. Формулы для пересчета ΔG° и $\lg K_p$ представлены в табл. 19. При этом пользуются сокращениями

$$\Delta v^k = \sum_i v_i^k - \sum_j v_j^k \text{ и } \Delta v^r = \sum_i v_i^r - \sum_j v_j^r,$$

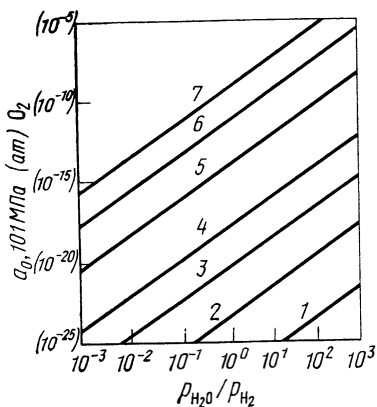


Рис. 118. Активность кислорода a_O в смесях H_2O+H_2 при 0,1 МПа (1 ат) (H_2O+H_2) (сравни уравнение V, табл. 18); активность кислорода a_O не зависит от давления при температуре, °С:

1 — 500; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 1000; 6 — 1200; 7 — 1400

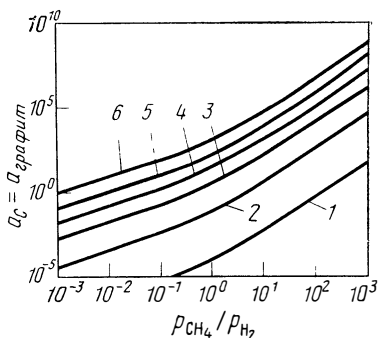


Рис. 119. Активность углерода a_C в смесях CH_4+H_2 при 1 ат (CH_4+H_2) (сравни уравнение VII, табл. 18); $a_C \sim 1/(p_{CH_4} + p_{H_2})$ при температуре, °С:

1 — 200; 2 — 400; 3 — 600; 4 — 800; 5 — 1000; 6 — 1400

где индекс i означает возникающие, а j исчезающие компоненты в растворе (v^k) и газовой фазе (v^r). Далее справедливо

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ (\text{ат}, x) &= \Delta H^{\circ'} (\text{мм рт. ст.}, x) = \Delta H^{\circ''} [\text{ат}, \% (\text{ат.})] = \\ &= \Delta H^{\circ'''} [\text{мм рт. ст.}, \% (\text{ат.})] \end{aligned}$$

и отсюда

$$\Delta S^{\circ'} - \Delta S^\circ - (\Delta G^{\circ'} - \Delta G^\circ)/T \text{ и т. д.}$$

Аддитивные члены для пересчета, представленные в табл. 19, изменяют таким образом только энтропийные члены в выражении свободной энергии ΔG° .

Если концентрации при равновесии выражены в процентах по массе, то для ΔG° и $\lg K_p$ для малых концентраций в бинарных системах справедливы формулы для пересчета (p , ат):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ (\%) - RT \ln \frac{0,01 A_1}{A_2} = \Delta G^\circ (\%) - 4,574T \lg \frac{0,01 A_1}{A_2};$$

$$\Delta G^\circ (\%) = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{100 A_2}{A_1} = \Delta G^\circ - 4,574 T \lg \frac{100 A_2}{A_1};$$

$$\lg K_p = \lg K_p (\%) + \frac{0,01 A_1}{A_2};$$

$$\lg K_p (\%) = \lg K_p + \frac{100 A_2}{A_1}.$$

Вычисление $\lg K_p$ по ΔG° :

а) Раствор Γ_2 в Me : $(1/2) \Gamma_2 = [\Gamma]$.

Из уравнения $\Delta G^\circ = A + BT$ следует:

$$\lg x_{\Gamma} - (1/2) \lg p_{\Gamma_2} = -B/4,574 - (A/4,574) (1/T)$$

(x_{Γ} , молярные доли, p_{Γ_2} , ат);

$$\lg C_{\Gamma} - (1/2) \lg p_{\Gamma_2} = 0,56 - B/4,574 - (A/4,574) (1/T)$$

[C_{Γ} , % (ат.), p_{Γ_2} , мм рт. ст.].

Из уравнения

$$\lg C_{\Gamma} - (1/2) \lg p_{\Gamma_2} = C + D/T$$

[C_{Γ} , % (ат.), p_{Γ_2} , мм рт. ст.]

следует $\Delta G^\circ = -4,574 D - 4,574 (C - 0,56) T$.

б) Раствор соединения $Me\Gamma_x$ в Me :

$(1/x) Me\Gamma_x = [\Gamma]_{Me} + (1/x) \text{ в } Me$]:

Из уравнения $\Delta G^\circ = A + BT$ следует

$$\lg x_{\Gamma_{\max}} = -B/4,574 - (A/4,574) (1/T)$$

(x_{Γ} , молярные доли);

$$\lg C_{\Gamma_{\max}} = 2 - B/4,574 - (A/4,574) (1/T) [C_{\Gamma}, \% (\text{ат.})]$$

и из $\lg c_{\Gamma_{\max}} = C + D/T [C_{\Gamma}, \% (\text{ат.})]$

следует

$$\Delta G^\circ = -4,574 D - 4,574 (C - 2) T.$$

в) Диссоциация $Me\Gamma_x$:

$(1/x) Me\Gamma_x = (1/2) \Gamma_2 + (1/x) [Me]$.

Из уравнения $\Delta G^\circ = A + BT$ следует:

$$\lg p_{\Gamma_2} = -0,437 B - 0,437 A (1/T) (p_{\Gamma_2}, \text{ ат});$$

$$\lg p_{\Gamma_2} = 2,88 - 0,437 B - 0,437 A (1/T) (p_{\Gamma_2}, \text{ мм рт. ст.})$$

и из

$$\lg p_{\Gamma_2} = C + D/T (p_{\Gamma_2}, \text{ мм рт. ст.})$$

следует

$$\Delta G^\circ = -2,287 D - 2,287 (C - 2,88) T.$$

4. Единицы измерения концентраций. Данные по концентрациям выражаются в большинстве теоретических ориентировоч-

Пересчет единиц

Определение	Даны концен- трации в:	Нужной найти	
		x	
<p>Молярная доля</p> $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{m_i/A_i}{\sum_j m_j/A_j} =$ $= \frac{c_i [\% (\text{по массе})]/A_i}{\sum_j c_j [\% (\text{по массе})]/A_j}$	x	x_i	
<p>% (ат.)</p> $c_i [\% (\text{ат.})] = \frac{100 n_i}{\sum_j n_j} =$ $= \frac{100 c_i [\% (\text{по массе})]/A_i}{\sum_j c_j [\% (\text{по массе})]/A_j}$	% (ат.)	$10^{-2} c_i [\% (\text{ат.})]$	
<p>ppm (ат.)</p> $c_i [\text{ppm} (\text{ат.})] = \frac{10^6 n_i}{\sum_j n_j} =$ $= \frac{10^6 c_i [\% (\text{по массе})]/A_i}{\sum_j c_j [\% (\text{по массе})]/A_j}$	ppm (ат.)	$10^{-6} c_i [\text{ppm} (\text{ат.})]$	
<p>% (по массе)</p> $c_i [\% (\text{по массе})] = \frac{100 m_i}{\sum_j m_j} =$ $= \frac{100 n_i A_i}{\sum_j n_j A_j} = \frac{100 c_i [\% (\text{ат.})] A_i}{\sum_j c_j [\% (\text{ат.})] A_j}$	% (по массе)	$\frac{c_i [\% (\text{по массе})]}{\sum_j c_j [\% (\text{по массе})] (A_i/A_j)}$	
<p>ppm [ppm (по массе)]</p> $c_i (\text{ppm}) = \frac{10^6 m_i}{\sum_j m_j} =$ $= \frac{10^6 c_i [\% (\text{ат.})] A_i}{\sum_j c_j [\% (\text{ат.})] A_j}$	ppm	$\frac{c_i (\text{ppm})}{\sum_j c_j (\text{ppm}) (A_i/A_j)}$	

концентраций

концентрации в:		
% (ат.)	% (по массе)	ppm
$100 x_i$	$\frac{100 x_i}{\sum_j x_j (A_j/A_i)}$	$\frac{10^6 x_i}{\sum_j x_j (A_j/A_i)}$
$c_i, \% (\text{ат.})$	$\frac{100 c_i [\% (\text{ат.})]}{\sum_j c_j [\% (\text{ат.})] (A_j/A_i)}$	$\frac{10^6 c_i [\% (\text{ат.})]}{\sum_j c_j [\% (\text{ат.})] (A_j/A_i)}$
$10^{-4} c_i [\text{ppm} (\text{ат.})]$	$\frac{100 c_i [\text{ppm} (\text{ат.})]}{\sum_j c_j [\text{ppm} (\text{ат.})] (A_j/A_i)}$	$\frac{10^6 c_i [\text{ppm} (\text{ат.})]}{\sum_j c_j [\text{ppm} (\text{ат.})] (A_j/A_i)}$
$\frac{100 c_i [\% (\text{по массе})]}{\sum_j c_j [\% (\text{по массе})] (A_i/A_j)}$	$c_i [\% (\text{по массе})]$	$10^4 c_i [\% (\text{по массе})]$
$\frac{100 c_i (\text{ppm})}{\sum_j c_j (\text{ppm}) (A_i/A_j)}$	$10^{-4} c_i (\text{ppm})$	$c_i (\text{ppm})$

ных расчетов в молярных долях $x_i = n_i / (\sum_j n_j)$ или в виде связанных с этим величинами таких, как атомные проценты $c_i [\% \text{ (ат.)}] = 100 x_i$, а для очень малых содержаний в атомных миллионных долях (ppm) $c_i [\text{ppm (ат.)}] = 10^6 x_i$, потому что они непосредственно характеризуют состав фазы и позволяют сравнивать эти составы. Для атомистического рассмотрения твердых растворов внедрения чаще всего используют соотношение атомов n_i/n_j . В технике и аналитической химии наиболее употребительными являются $\% c_i$ (по массе), $c_i [\text{ppm (по массе)}] = 10^4 c_i [\% \text{ (по массе)}]$.

При выражении концентрации в частях по массе компоненты с более высокими атомными массами имеют большие значения, в то время как для легких атомов таких, как Н или С, лишь при x около 0,5 концентрация в процентах по массе выражается меньшими значениями. Для газообразных компонентов, например Н, в металлах концентрации выражаются чаще в кубических сантиметрах газа на 100 г металла ($\text{см}^3/100 \text{ г}$).

Формулы для пересчета названных единиц концентраций представлены в табл. 20. A_i означает атомную массу рассматриваемого компонента i ; A_j — всех компонентов системы n веществ относительно компонента i . Например, если концентрацию 7% (ат.) вещества 2 в сплаве (1+2) пересчитать в ppm (по массе), то справедливо: $7\% \text{ (ат.)} = 7 \cdot 10^6 / [7 + 93(A_1/A_2)]$ ppm. Для малых концентраций выражение

$$\sum_j c_j [\% \text{ (ат.)}] A_j/A_i \text{ равноценно } \sum_j c_j [\% \text{ (по массе)}] A_j/A_i$$

и является величиной постоянной, если

$$c_i [\% \text{ (ат.)}] \leq 0,01 \sum_j c_j [\% \text{ (ат.)}] A_j/A_i$$

Численные значения для соотношения атомов

	0	1	2	3	4
0	0	0,0101	0,0204	0,0309	0,0416
10	0,1111	0,1235	0,1363	0,1494	0,1627
20	0,2500	0,2658	0,2820	0,2987	0,3157
30	0,4285	0,4492	0,4705	0,4925	0,5151
40	0,6666	0,6949	0,7118	0,7543	0,7857
50	1,0000	1,0408	1,0833	1,1276	1,1739
60	1,5000	1,5641	1,6315	1,7027	1,7777
70	2,3333	2,4482	2,5714	2,7037	2,8461
80	4,0000	4,2631	4,5555	4,8823	5,2500
90	9,0000	10,1111	11,5000	13,2857	15,6666

$$n = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1 [\% \text{ (ат.)}]}{100 - c_1 [\% \text{ (ат.)}]} ;$$

или

$$c_i [\% \text{ (по массе)}] \leq 0,01 \sum_j c_j [\% \text{ (по массе)}] A_i/A_j.$$

Для выражения концентрации в бинарной системе (1+2) справедливо

$$x_2 = 1 - x_1, c_2 [\% \text{ (ат.)}] = 100 - c_1 [\% \text{ (ат.)}],$$

$$c_p [\% \text{ (по массе)}] = 100 - c_1 [\% \text{ (по массе)}].$$

Отсюда получается соотношение между процентами по массе и атомными для атомных масс A_1 и A_2 .

$$\frac{c_2 [\% \text{ (по массе)}]}{100 - c_2 [\% \text{ (по массе)}]} = \frac{A_2}{A_1} \frac{c_2 [\% \text{ (ат.)}]}{100 - c_2 [\% \text{ (ат.)}]}$$

Фактор $c/(100-c)$ идентичен функции, представленной в табл. 21. Для $c_2 [\% \text{ (ат.)}] A_2/A_1 < 1$ получается в упрощенном виде $c_2 [\% \text{ (по массе)}] \approx (A_2/A_1) c_2 [\% \text{ (ат.)}]$.

Для водорода, углерода, азота и кислорода факторы пересчета для малых концентраций и важнейших металлов представлены в табл. 21. Можно использовать также номограммы [4] или табулированные значения [5] функции $\lg[x/(100-x)]$. Если концентрации находятся вблизи 100%, то расчеты целесообразнее проводить по веществу 1:

$$x_1 = 1 - x_2 \text{ или } c_1 = 100 - c_2.$$

Численные значения для пересчета концентрации в атомных процентах в соотношения атомов n представлены в табл. 21.

Таблица 21

n в бинарных системах

5	6	7	8	9
0,0526	0,0638	0,0752	0,0869	0,0989
0,1764	0,1904	0,2048	0,2195	0,2345
0,3333	0,3513	0,3698	0,3888	0,4084
0,5384	0,5625	0,5873	0,6129	0,6393
0,8181	0,8518	0,8867	0,9230	0,9607
1,2222	1,2727	1,3255	1,3809	1,4390
1,8571	1,9411	2,0303	2,1250	2,2258
3,0000	3,1666	3,3478	3,5454	3,7619
5,6666	6,1428	6,6923	7,3333	8,0909
19,0000	24,0000	32,3333	49,0000	99,0000

$$c_1 [\% \text{ (ат.)}] = \frac{100 n}{1 + n}$$

Пересчет концентрации в кубических сантиметрах на 100 г металла в атомные проценты и по массе для двухатомных газов (H_2 , N_2 , O_2) можно провести по формулам:

$$c [\% (\text{ат.})] = \frac{100}{1 + \frac{1,12 \cdot 10^6}{c (\text{см}^3/100 \text{ г}) A_{Me}}}$$

или

$$c (\text{см}^3/100 \text{ г}) = \frac{1,12 \cdot 10^6}{A_{Me}} \frac{c [\% (\text{ат.})]}{100 - c [\% (\text{ат.})]} ;$$

$$c [\% (\text{по массе})] = \frac{100}{1 + \frac{2,24 \cdot 10^6}{c (\text{см}^3/100 \text{ г}) M_G}} ;$$

$$c (\text{см}^3/100 \text{ г}) = \frac{2,24 \cdot 10^6}{M_G} \frac{c [\% (\text{по массе})]}{100 - c [\% (\text{по массе})]} ,$$

где A_{Me} — атомная масса металла и M_G — молекулярная масса газа.

Для малых концентраций, т. е.

$$\frac{10^6}{c (\text{см}^3/100 \text{ г}) M_G} \gg 1, \frac{10^6}{c (\text{см}^3/100 \text{ г}) A_{Me}} \gg 1, c [\% (\text{ат.})] < 1$$

или $c [\% (\text{по массе})] < 1$ можно использовать простые соотношения:

$$c [\% (\text{ат.})] = \frac{A_{Me}}{1,12 \cdot 10^4} c (\text{см}^3/100 \text{ г}) \text{ и}$$

$$c (\text{см}^3/100 \text{ г}) = \frac{1,12 \cdot 10^4}{A_{Me}} c [\% (\text{ат.})]$$

или

$$c [\% (\text{по массе})] = \frac{M_G}{2,24 \cdot 10^4} c (\text{см}^3/100 \text{ г}) \text{ и}$$

$$c (\text{см}^3/100 \text{ г}) = \frac{2,24 \cdot 10^4}{M_G} c [\% (\text{по массе})].$$

Факторы пересчета для малых концентраций газов H_2 , N_2 и O_2 представлены в табл. 31. Для сплавов в качестве атомной массы металла выбирают среднюю атомную массу сплава $\bar{A}_{\text{сп}} = \sum_i x_i A_i$.

5. Величины активности, параметры взаимодействия.

Бинарные системы

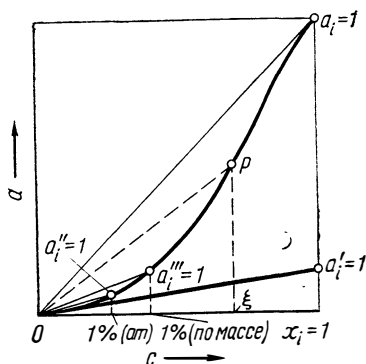
Активность компонента i в бинарной системе определяется как

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

причем концентрации x_i выражены в молярных долях и в качестве стандартного состояния выбрано чистое вещество i ($x_i=1$, для газов $p=1$ ат). Для идеальной смеси коэффициент активности $\gamma_i=1$ или $\ln \gamma_i=0$. При положительном или отрицательном отклонении от закона Рауля $\gamma_i>1$ или $\gamma_i<1$ и соответственно $\ln \gamma_i>0$ или $\ln \gamma_i<0$. Во многих работах, кроме этих первоначальных коэффициентов активности, в константах равновесия используют и другие величины активности в зависимости от выбора стандартного состояния. Так, идеальные разбавленные растворы (проэкстраполированные на $x_i=1$) и растворы с концентрацией около 1% (ат.) или 1% (по массе) выбираются в качестве стандартного состояния. На рис. 120 представлены эти

Рис. 120. Активности a для различных стандартных состояний:

a_i — чистый компонент i ; a_i' — идеальный разбавленный раствор i ; a_i'' — раствор с 1% (ат.) i ; a_i''' — раствор с 1% (по массе) i



различные активности. Коэффициенты активности γ , γ' , γ'' и f для концентрации ξ сравниваются как углы наклона прямой OP с углом наклона прямых Oa_i , Oa_i' , Oa_i'' или Oa_i''' , которые проведены в точки, соответствующие концентрации, равной 1.

Идеально разбавленный раствор. Для очень малых концентраций ($x_i \rightarrow 0$) в неидеальных смесях существует пропорциональность между активностью и концентрацией (закон Генри). Тангенс угла наклона прямой, отвечающей закону Генри, равен 1, и концентрация x_i выражается в молярных долях. Тогда справедливо

$$a_i' = \gamma_i' x_i; \quad \gamma_i' = 1 \text{ для } x_i \rightarrow 0$$

$$a_i' = a_i/k_i; \quad \gamma_i' = \gamma_i/k_i$$

$$\text{и } \mu_i'' = \mu_i + RT \ln k_i,$$

где k_i — постоянная Генри.

Атомные проценты. Если в константах равновесия в качестве единицы концентрации выбрать c_i [% (ат.)], то величины активности a_i'' определяются как

$$a_i'' = \gamma_i'' c_i \text{ [% (ат.)]; } \quad \gamma_i'' = 1 \text{ для } c_i = 1 \text{ \% (ат.)}.$$

С активностью a_i , определяемой первоначально для реальной системы, при $x_i=0,01$ c_i [% (ат.)] существуют соотношения:

$$a_i'' = \frac{100 a_i}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (ат.)}]}; \quad \gamma_i'' = \frac{\gamma_i (c_i = \xi)}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (ат.)}]}$$

и для стандартного потенциала

$$\mu_i^{0''} = \mu_i^0 = 9,15 T + RT \ln \gamma_i (x_i = 0,01).$$

Тогда для идеальной системы для всех x_i $a_i'' = 100a$ и для идеальных разбавленных растворов в области до $c_i=1\%$ (ат.):

$$a_i'' = 100 a_i' = 100 (a_i/k_i); \quad \gamma_i'' = 1$$

$$\text{и } \mu_i^{0''} = \mu_i^{0'} - 9,15 T = \mu_i^0 - 9,15 + RT \ln k_i.$$

Эти соотношения вплоть до $RT \ln 100=9,15$ идентичны нормировке при идеальном разбавленном состоянии.

Проценты по массе. В качестве другого стандартного состояния чаще выбирают активность для концентрации $c_i=1\%$ (по массе):

$$a_i''' = f_i c_i [\% \text{ (по массе)}], \quad f_i = 1 \text{ для } c_i = 1\% \text{ (по массе)}.$$

Условие $f=1$ для всех концентраций c_i [% (по массе)] не описывает идеальной смеси, потому что связь между c [% (ат.)] и c [% (по массе)] не линейна. Однако для малых концентраций справедливо

$$c_i [\% \text{ (ат.)}] \approx c_i [\% \text{ (по массе)}] A_L/A_i$$

(A_L, A_i — атомные массы растворителя L и растворенного вещества i) и тогда получается для c_i [% (ат.)] $\leq 10^{-2} A_L/A_i$:

$$a_i''' = \frac{100 a_i}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (по массе)}]} \frac{A_L}{A_i}; \quad f_i = \frac{\gamma_i (c_i = \xi)}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (по массе)}]}$$

и

$$\mu_i^{0'''} = \mu_i^0 - 9,15 T - 4,574 \lg \frac{A_L}{A_i} + RT \ln \gamma_i [c_i = 1\% \text{ (по массе)}].$$

Идеальный раствор нельзя непосредственно определить при использовании концентрационных данных в процентах по массе из кривых активность — концентрация. Для неидеальных растворов в этом изображении получают прямые линии.

Для идеально разбавленного раствора следует в области до $c_i=1\%$ (по массе):

$$a_i''' = 100 a_i' (A_L/A_i), \quad f_i = 1;$$

$$a_i''' = (100 a_i/k_i) (A_L/A_i)$$

Определения и пересчеты активностей и коэффициентов активности

Стандартное состояние ($\gamma_i, f_i = 1$)	Раствор	Активность, определение	Активность, пересчет	Коэффициент активности	Коэффициент активности, пересчет
$x_i = 1$	Реальный Идеальный	$a_i = \gamma_i x_i$ $a_i = x_i$		γ_i $\gamma_i = 1$	
$x_i \rightarrow 0$	Идеальный разбавленный	$a_i' = \gamma_i' x_i$	$a_i' = a_i / k_i$	γ_i'	$\gamma_i' = \gamma_i / k_i$
$c_i = 1\%$ (ат.)	Реальный	$a_i'' = \gamma_i'' c_i [\% \text{ (ат.)}]$	$a_i'' = \frac{100 a_i}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (ат.)}]}$	γ_i''	$\gamma_i'' = \frac{\gamma_i (c_i = \xi)}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (ат.)}]}$
	Идеальный	$a_i'' = c_i [\% \text{ (ат.)}]$	$a_i'' = 100 a_i$	$\gamma_i'' = 1$	
	Идеальный разбавленный	$a_i'' = c_i [\% \text{ (ат.)}]$	$a_i'' = 100 a_i' = 100 a_i / k_i$	$\gamma_i'' = 1$	$\gamma_i'' = \gamma_i / k_i$
$c_i = 1\%$ (по массе)	Реальный (малые концентрации)	$a_i''' = f_i c_i [\% \text{ (по массе)}]$	$a_i''' = \frac{100 a_i \cdot A_L / A_i}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (по массе)}]}$	f_i	$f_i = \frac{\gamma_i (c_i = \xi)}{\gamma_i [c_i = 1\% \text{ (по массе)}]}$
	Идеальный разбавленный	$a_i''' = c_i [\% \text{ (по массе)}]$	$a_i''' = 100 a_i' \frac{A_L}{A_i} = \frac{100 a_i}{k_i} \frac{A_L}{A_i}$	$f_i = 1$	$f_i = \gamma_i / k_i$

и

$$\mu_i^{\circ\prime\prime} = \mu_i^{\circ\prime} - 9,15 T - 4,574 \lg \frac{A_L}{A_i},$$

$$\mu_i^{\circ\prime\prime} = \mu_i^{\circ} - 9,15 T - 4,574 \lg \frac{A_L}{k_i A_i}.$$

Определения и пересчеты активностей и коэффициентов активностей представлены в табл. 22.

Тройные системы

Влияние легирующих элементов (вещество 3, 4...) на коэффициент активности растворенного вещества 2 можно описать с помощью разложения в ряд Тейлора величины $\ln \gamma_2$ в функции молярной доли растворенного (x_2) и добавленных веществ ($x_3, x_4 \dots$). Стандартным состоянием вещества 2 является бесконечно разбавленный раствор в растворителе 1 без добавок, коэффициент активности которого обозначается как γ_2 . В области низких концентраций можно пренебречь более высокими производными и получить для многокомпонентной системы соотношение:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\circ} + \varepsilon_2^2 x_2 + \varepsilon_2^3 x_3 + \varepsilon_2^4 x_4 + \dots$$

$$\text{с } \varepsilon_2^i = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_i} \text{ и } \lg \gamma_2^i = \varepsilon_2^i x_i.$$

Если подставить концентрации c_i в процентах по массе, то получится соответствующее соотношение

$$\lg f_2 = f_2^{\circ} + e_2^2 c_2 + e_2^3 c_3 + e_2^4 c_4 + \dots;$$

$$e_2^i = \frac{\partial \lg f_2}{\partial c_i [\% \text{ (по массе)}]}; \lg f_2^i = e_2^i c_i [\% \text{ (по массе)}].$$

Из этих уравнений вытекает, что при малых добавках большинства легирующих элементов их действия на коэффициенты активности аддитивны. Отдельные члены определяются как произведения параметров взаимодействия ε_2^i или e_2^i и концентраций x_i или c_i . В системах металл — газ целесообразно выражать изменение растворимости газа при постоянном давлении в результате малых добавок $\Gamma, 3, \dots n$ следующим образом:

$$\ln x_{\Gamma} = \ln x_{\Gamma}^{\circ} + \sum_{i=\Gamma, 3, \dots n} \varepsilon_{\Gamma}^i x_i$$

или

$$\begin{aligned} \lg c_{\Gamma} [\% \text{ (по массе)}] &= \lg c_{\Gamma}^{\circ} [\% \text{ (по массе)}] - \\ &+ \sum_{i=\Gamma, 3, \dots n} e_{\Gamma}^i c_i [\% \text{ (по массе)}]. \end{aligned}$$

Параметры взаимодействия ϵ_2^i и e_2^i , относящиеся к различным стандартным состояниям, могут быть пересчитаны при условии идеального разбавленного раствора, т. е. для малых концентраций всех добавляемых элементов, причем для тройных систем можно получить следующие соотношения [6, 7]:

$$\epsilon_2^3 = (230 e_2^3 - 1) (A_3/A_1) + 1;$$

$$e_2^3 = 0,00434 [(\epsilon_2^3 - 1) (A_1/A_3) + 1].$$

Известно, что $e_2^3 \approx (0,434 A_1 \epsilon_2^3) / (100 A_3)$ только тогда справедливо, когда $A_1 \approx A_3$. При очень больших различиях в атомных массах изменение средних атомных масс благодаря добавке элемента 3 можно ошибочно принять за изменение растворимости от элемента 2 (измеренное в процентах по массе), хотя оно может остаться постоянным при выражении концентрации в молярных долях или атомных процентах.

Изменение активности растворенного вещества 2 (газ Г) в результате легирующей добавки 3 в системах металл — газ свидетельствует о том, что при постоянных концентрациях изменяется равновесное давление или, наоборот, при постоянном давлении газа изобарная равновесная растворимость c_G в сплаве по отношению к чистому металлу (Me) повышается или понижается. Однако если γ_G^3 и f_G^3 указывают на идеально разбавленное состояние ($\gamma^0, f^0 = 1$ для $c \rightarrow 0$), то из-за

$$a_G = \gamma^0 \gamma_G^F [c_G]_{Me} = \gamma^0 \gamma_G^F \gamma_G^3 [c_G]_{\text{спл}}$$

или

$$a_G = f^0 f_G^F [c_G]_{Me} = f^0 f_G^F f_G^3 [c_G]_{\text{спл}}$$

справедливы следующие соотношения:

$$c \text{ [\% (ат.)]: } \lg \frac{[c_G]_{\text{спл}}}{[c_G]_{Me}} \Big|_{a_G = \text{const}} = \lg \frac{[x_G]_{\text{спл}}}{[x_G]_{Me}} \Big|_{a_G = \text{const}} = \lg \frac{1}{\gamma_G^3};$$

$$c \text{ [\% (по массе)]: } \lg \frac{[c_G]_{\text{спл}}}{[c_G]_{Me}} \Big|_{a_G = \text{const}} = \lg \frac{1}{f_G^3};$$

соответственно при справедливости закона Сиверта \sqrt{p} в общей форме

$$c \text{ [\% (ат.)]: } \lg \left[\frac{[c_G]_{\text{спл}} / \sqrt{p_{G_2}}}{[c_G]_{Me} / \sqrt{p_{G_2}}} \right] = \lg \frac{1}{\gamma_G^3} = - \lg \gamma_G^3;$$

$$c \text{ [\% (по массе)]: } \lg \left[\frac{[c_G]_{\text{спл}} / \sqrt{p_{G_2}}}{[c_G]_{Me} / \sqrt{p_{G_2}}} \right] = \lg \frac{1}{f_G^3} = - \lg f_G^3.$$

В тройной системе можно использовать для пересчета $\lg \gamma_f^3$ в $\lg f_f^3$ следующее соотношение:

$$\lg f_f^3 = \lg \gamma_f^3 + \lg [(1 - x_3) + x_3 (A_3/A_1)],$$

где A_1, A_3 — атомные массы растворителя 1 и добавки 3. Фактор $\lg [(1 - x_3) + x_3 (A_3/A_1)]$ представлен на рис. 121 как функция

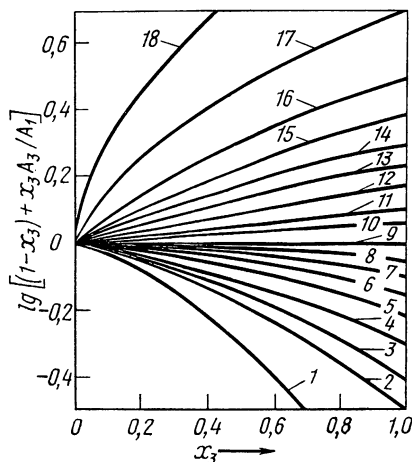


Рис. 121. Корректирующие функции для пересчета коэффициентов активности γ_f^3 и f_f^3 при A_3/A_1 , равном:

- 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 0,4; 4 — 0,5; 5 — 0,6;
 6 — 0,7; 7 — 0,8; 8 — 0,9; 9 — 1,0; 10 — 1,2;
 11 — 1,3; 12 — 1,5; 13 — 1,7; 14 — 2,0; 15 —
 2,5; 16 — 3; 17 — 5; 18 — 10

x_3 для различных значений A_3/A_1 . Известно также, что при очень различающихся атомных массах влияние добавки 3 на растворимость элемента 2 (Γ) изображается различно, если использованы единицы концентраций в процентах по массе вместо атомных.

В неидеальных разбавленных системах для составления дифференциального отношения $\frac{\partial \ln \gamma}{\partial x}$ или $\frac{\partial \lg f}{\partial c [\% \text{ (по массе)]}$ необходимо точно определить условия. Будет ли определяться изменение $\ln \gamma$ при постоянных концентрациях, постоянных отношениях концентраций или при постоянных активностях. В трехкомпонентной системе определяют следующие параметры взаимодействия [6]:

$$\varepsilon_2^3 = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right|_{x_2}; \quad e_2^3 = \left. \frac{\partial \lg f_2}{\partial c_3 [\% \text{ (по массе)]} \right|_{c_2};$$

$$\beta_2^3 = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right|_{x_1/x_2/x_3}; \quad b_2^3 = \left. \frac{\partial \lg f_2}{\partial c_3 [\% \text{ (по массе)]} \right|_{c_1/c_2/c_3};$$

$$\omega_2^3 = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right|_{a_2} = - \left. \frac{\partial \ln x_2}{\partial x_3} \right|_{a_2};$$

$$\sigma_2^3 = \left. \frac{\partial \lg f_2}{\partial c_3 [\% \text{ (по массе)]} \right|_{a_2} = - \left. \frac{\partial \lg c_2}{\partial c_3 [\% \text{ (по массе)]} \right|_{a_2}.$$

Наряду с этим находят применение параметры растворимости m_2^3 и $m_2^{3'}$:

$$m_2^3 = \left. \frac{\partial x_2}{\partial x_3} \right|_{a_2} = \left. \frac{\partial c_2 [\% \text{ (ат.)}]}{\partial c_3 [\% \text{ ат.)}]} \right|_{a_2};$$

$$m_2^{3'} = \left. \frac{\partial c_2 [\% \text{ (по массе)}]}{\partial c_3 [\% \text{ (по массе)}]} \right|_{a_2}.$$

Формулы для пересчета этих параметров для общего случая и при более высоком разбавлении веществ 2 и 3 или только 3 представлены в работе [6].

6. Измерение э. д. с.

$$\Delta G = Z 23026 E,$$

где ΔG , кал/моль; E — э. д. с., В; Z — заряд подвижного иона в электролитах. 1 мВ = $Z 23,026$ кал/моль; 1 кал = 0,04343 мВ.

Концентрационная цепь:

$$E = \frac{1,98 \cdot 10^{-4}}{Z} T \lg \frac{a_1}{a_2},$$

где E — э. д. с., В; T , К.

7. Кинетика газовой абсорбции.

Линейная зависимость от времени

Между возрастанием массы Δg , скоростью реакции v и константой равновесия k_1 существуют соотношения: $\Delta g = k_1 t$; $v = k_1$.

Факторы пересчета в случае различных единиц представлены в табл. 23. При реакции первого порядка скорость реакции v пропорциональна давлению газа p и коэффициенту реакции r : $v = Apr$.

В табл. 24 константы A для различных газов представлены при температуре газа 25°C и давлении p .

Таблица 23

Пересчет констант скоростей или скоростей реакции для линейной зависимости от времени. Константы скорости представлены для поглощения газа в единицу времени и на единицу поверхности

Константа скорости k_1	мг·см ⁻² ·с ⁻¹	мг·см ⁻² ·мин ⁻¹	мг·см ⁻² ·ч ⁻¹
мг·см ⁻² ·с ⁻¹	1	60	3600
мг·см ⁻² ·мин ⁻¹	$1,67 \cdot 10^{-2}$	1	60
мг·см ⁻² ·ч ⁻¹	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	1
г·см ⁻² ·ч ⁻¹	0,278	16,7	1000

* M — атомная или молекулярная масса.

Константа скорости k_1	г·атом·см ⁻² ·с ⁻¹	г·атом·см ⁻² ·ч ⁻¹
МГ·СМ ⁻² ·С ⁻¹	6,023·10 ²³ /М*	2,168·10 ²⁷ /М
МГ·СМ ⁻² ·МИН ⁻¹	1,004·10 ²² /М	3,614·10 ²⁵ /М
МГ·СМ ⁻² ·Ч ⁻¹	1,673·10 ²⁰ /М	6,023·10 ²³ /М
Г·СМ ⁻² ·Ч ⁻¹	1,673·10 ²³ /М	6,023·10 ²⁶ /М

Таблица 24

Константа А для расчета скоростей реакций

Абсорбция газа	МГ·СМ ⁻² ·С ⁻¹	МГ·СМ ⁻² ·МИН ⁻¹	МГ·СМ ⁻² ·Ч ⁻¹ ·10 ⁴
Н из Н ₂	4,73	2,87·10 ²	1,72
Н из N ₂	17,88	1,07·10 ³	6,44
О из O ₂	19,11	1,15·10 ³	6,88
Н из NH ₃	11,47	6,88·10 ²	4,13
О из H ₂ O	12,47	7,65·10 ²	4,59
С из CH ₄	10,14	6,08·10 ²	3,65
С из C ₂ H ₂	17,23	1,03·10 ³	6,20
С из C ₂ H ₄	15,32	9,12·10 ²	5,52

Параболическая зависимость от времени

Между возрастанием массы Δg и константой скорости k_p существует связь: $(\Delta g)^2 = k_p t$. Факторы пересчета для различных единиц представлены в табл. 25. В табл. 26 приведены данные по поглощению газа Δg за различное время в различных единицах констант скорости k_p .

Таблица 25

Пересчет констант скоростей для параболической зависимости от времени

Константа скорости k_p	МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·С ⁻¹	МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·МИН ⁻¹	МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·Ч ⁻¹	Г ² ·СМ ⁻⁴ ·Ч ⁻¹
МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·С ⁻¹	1	60	3600	3,6·10 ⁻³
МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·МИН ⁻¹	1,67·10 ⁻²	1	60	6·10 ⁻⁵
МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·Ч ⁻¹	2,78·10 ⁻⁴	1,67·10 ⁻²	1	10 ⁻⁶
Г ² ·СМ ⁻⁴ ·Ч ⁻¹	278	1,67·10 ⁴	10 ⁶	1

Таблица 26

Поглощение газа за различное время в различных единицах константы скорости для параболической зависимости от времени

Константа скорости k_p	Поглощение газа Δg , мг/см ²			Δg , г/см ² , 1 ч
	1 с	1 мин	1 ч	
x [МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·С ⁻¹]	\sqrt{x}	$7,75\sqrt{x}$	$60\sqrt{x}$	$6 \times 10^{-2}\sqrt{x}$
y [МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·МИН ⁻¹]	$0,129\sqrt{y}$	\sqrt{y}	$7,75\sqrt{y}$	$7,75 \times 10^{-3}\sqrt{y}$
z [МГ ² ·СМ ⁻⁴ ·Ч ⁻¹]	$1,67 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{z}$	$0,129\sqrt{z}$	\sqrt{z}	$10^{-3}\sqrt{z}$

8. Диффузия.

Числовые значения для изменения концентрации во времени и в пространстве собраны в табл. 27—29.

Таблица 27

Изменение концентрации в бесконечном полупространстве (концентрация на поверхности $x=0$ постоянна) [8]; c — текущая концентрация на расстоянии x (см) на поверхности за время t [с]; c_0 — равномерная начальная концентрация; c_s — постоянная концентрация на поверхности; D — константа диффузии (см²/с)

x	$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}$	x	$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}$	x	$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}$	x	$\frac{c-c_0}{c_s-c_0}$
\sqrt{Dt}		\sqrt{Dt}		\sqrt{Dt}		\sqrt{Dt}	
0	1,0000	0,8	0,5716	2,0	0,1573	3,6	0,0109
0,1	0,9436	0,9	0,5245	2,2	0,1198	3,8	0,0072
0,2	0,8875	0,9538	0,5000	2,4	0,0897	4,0	0,0047
0,3	0,8320	1,0	0,4795	2,6	0,0660	4,4	0,0019
0,4	0,7773	1,2	0,3961	2,8	0,0477	4,8	0,0007
0,5	0,7237	1,4	0,3222	3,0	0,0399	5,2	0,0002
0,6	0,6714	1,6	0,2579	3,2	0,0236	5,6	0,0001
0,7	0,6206	1,8	0,2031	3,4	0,0162	6,0	0,0000

Таблица 28

Средние концентрации во время диффузии в пластине, цилиндре и шаре [8]; c_m — средняя концентрация за время t (с); c_0 — равномерная начальная концентрация; c_s — постоянная концентрация на поверхности; L — радиус шара или цилиндра или половина толщины пластины (см); D — константа диффузии (см²/с)

Dt/L^2	$\frac{c_m-c_0}{c_s-c_0}$			Dt/L^2	$\frac{c_m-c_0}{c_s-c_0}$		
	пластина	цилиндр	шар		пластина	цилиндр	шар
0,005	0,078	0,157	0,226	0,30	0,612	0,878	0,969
0,01	0,110	0,216	0,310	0,40	0,702	0,9316	0,988
0,02	0,161	0,302	0,421	0,50	0,764	0,9616	0,9957
0,03	0,195	0,360	0,500	0,60	0,816	0,9785	0,9984
0,04	0,227	0,412	0,560	0,70	0,856	0,9879	0,9994
0,05	0,251	0,452	0,604	0,80	0,887	0,9932	0,9998
0,06	0,275	0,488	0,648	0,90	0,912	0,9960	0,9999
0,08	0,320	0,550	0,720	1,00	0,931	0,9979	
0,10	0,357	0,606	0,774	1,50	0,980	0,9999	
0,15	0,438	0,708	0,861	2,00	0,9942		
0,20	0,503	0,781	0,916	3,00	0,9995		
0,25	0,560	0,832	0,948				

Концентрации в центре пластин и цилиндров во время диффузии [8]; c — концентрации на средней поверхности пластины или оси цилиндра за время $t(s)$; c_0 — равномерная начальная концентрация; c_s — постоянная концентрация на поверхности; L — толщина пластины или радиус цилиндра (см); D — константа диффузии (см²/с)

Dt/L^2	$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{c_s - c}{c_s - c_0}$		Dt/L^2	$\frac{c - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{c_s - c}{c_s - c_0}$	
	пластина (толщина L)	цилиндр (радиус L)		пластина (толщина L)	цилиндр (радиус L)
0	0,00000	0,00000	0,12	0,61047	0,22707
0,01	0,00081	0,00000	0,14	0,68024	0,30202
0,02	0,02484	0,00001	0,16	0,73752	0,37308
0,03	0,08245	0,00047	0,18	0,78454	0,43874
0,04	0,15420	0,00373	0,20	0,82313	0,49855
0,05	0,22769	0,01290	0,22		0,55245
0,06	0,29780	0,02946	0,25		0,62316
0,07	0,36278	0,05303	0,30		0,71751
0,08	0,42224	0,08228	0,35		0,78839
0,09	0,47637	0,11564	0,40		0,84151
0,10	0,52551	0,15164			

9. Проницаемость.

Для потока J , проходящего через мембрану, справедливо, если двухатомный газ растворяется в металлической решетке атомарно и диффузия определяет скорость проникания:

$$J = PF(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})/d, P = DS,$$

Таблица 30

Пересчет констант проницаемости

Константа проницаемости P	$\frac{\text{торр} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1} \times}{\text{см}^{-1} \times \text{торр}^{-1/2}}$	$\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-1} \times}{\text{см}^{-1} \times \text{атм}^{-1/2}}$	$\frac{\text{молекула} \times}{\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \times \text{торр}^{-1/2}}$	$\frac{\text{моль} \cdot \text{см}^{-1} \times}{\text{см}^{-1} \times \text{торр}^{-1/2}}$
	(торр·л) количество газа · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (торр) ^{-1/2} давление газа	1	36,27	3,54 · 10 ¹⁹
(см ³) количество газа · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (атм) ^{-1/2} давление газа	2,76 · 10 ⁻²	1	9,76 · 10 ¹⁷	1,62 · 10 ⁻⁶
молекула · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (торр) ^{-1/2} давление газа	2,82 · 10 ⁻²⁰	1,02 · 10 ⁻¹⁸	1	1,66 · 10 ⁻²⁴
молекула · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (атм) ^{-1/2} давление газа	1,02 · 10 ⁻²¹	3,70 · 10 ⁻²⁰	3,63 · 10 ⁻²	6,02 · 10 ⁻²⁵
моль · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (торр) ^{-1/2} давление газа	1,70 · 10 ⁴	6,16 · 10 ⁵	6,023 · 10 ²³	1
моль · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (атм) ^{-1/2} давление газа	6,16 · 10 ²	2,23 · 10 ⁴	2,18 · 10 ²²	3,63 · 10 ⁻²
молекула · см ⁻¹ × × с ⁻¹ (Па) ^{-1/2} давление газа	3,26 · 10 ⁻¹⁹	1,18 · 10 ⁻¹⁷	11,55	1,92 · 10 ⁻²³

Свойства металлов и факторы пересчета для единицы концентраций [$c_{Г}$, % (ат.) ($A_{Г}/A_{Me}) \leq 1$] [1, 2, 9—12]

Элемент	Атомная масса	Плотность (20 °С), г/см ³	Температура, °С			Тип решетки (20 °С)	Константы решетки, А	Удельное электропроводление, мКом. см	Содержание, % (по массе) % (ат.)				Концентрация, см ³ /100 г на 1 % (ат.)
			плавления	кипения	превращения				Н	С	N	О	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	(227)	10,1	(1050)	(3200)	—	Г.ц.к.	$a = 5,3110$						
Ag	107,87	10,5	961,3	2180	—	Г.ц.к.	$a = 4,0856$	1,49	0,00934	0,111	0,130	0,148	103,9
Al	26,98	2,70	660,1	2450	—	Г.ц.к.	$a = 4,0491$	2,06	0,0374	0,445	0,519	0,593	415,4
Am	(243)	11,7	1176	—	—		$a = 3,6420$	—	0,00415	0,0494	0,0576	0,0658	46,1
					1079	Г.п.у.	$c = 1,7600$						
Au	196,97	19,3	1064,8	2950	—	Г.ц.к.	$a = 4,0783$	2,06	0,00512	0,0610	0,0711	0,0812	56,9
Ba	137,34	3,59	725	1640	—	α : о.ц.к.	$a = 5,0250$	35,7	0,00734	0,0874	0,102	0,116	81,6
					370	β : —							
Be	9,01	1,85	1285	2470	—	α : г.п.у.	$a = 2,2858$	3,23	0,1119	1,333	1,555	1,776	1243,8
					1254	β : о.ц.к.	$c = 3,5842$ $a = 2,5460$ (1245°С)						
Bi	208,98	9,79	271	1560	—	Ромбэдр.	$a = 4,7457$ $a = 57,1589$	110	0,00482	0,0575	0,0670	0,0766	53,6
Ca	40,08	1,55	839	1490	—	α : г.ц.к.	$a = 5,5820$	4,58	0,0251	0,300	0,350	0,399	279,6
					448	β : о.ц.к.	$a = 4,3800$						
Cd	112,40	8,64	321	765	—	г.п.у.	$a = 2,9787$ $c = 5,6170$	7,4	0,00897	0,107	0,125	0,142	99,7
Ce	140,18	6,76	797	3470	—	α : г.ц.к.	$a = 4,8500$	74	0,00719	0,0857	0,0999	0,114	79,9
					—178	β : г.п.у.	$a = 3,6800$ $c = 11,9200$						
					—10	γ : г.ц.к.	$a = 5,1580$						
					725	δ : о.ц.к.	$a = 4,1100$						
Co	58,93	8,9	1495	2930	—	ϵ : г.п.у.	$a = 2,5071$ $c = 4,0686$	5,57	0,0171	0,204	0,238	0,272	190,2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cr	51,99	7,19	≈ 1875	2670	~ 430	α: г.ц.к.	$a = 3,5480$						
Cs	132,90	1,87	28,6	670	—	О.ц.к.	$a = 2,8845$	12,8	0,0194	0,231	0,269	0,308	215,6
Cu	63,54	8,96	1083	2570	—	О.ц.к.	$a = 6,0760$	18,9	0,00758	0,0904	0,105	0,120	84,3
Dy	162,50	8,54	1407	(2560)	—	Г.ц.к.	$a = 3,6153$	1,55	0,0159	0,189	0,220	0,252	176,4
						α: г.п.у.	$a = 3,5903$	105	0,00620	0,0739	0,0862	0,0985	69,0
							$c = 5,6475$						
					1384	β: о.ц.к.	$a = 3,9800$						
Er	167,26	9,05	1497	(2600)	—	α: г.п.у.	$a = 3,5588$	85	0,00603	0,0718	0,0837	0,0957	67,0
							$c = 3,5874$						
					1370	β: о.г.ц.	$a = 3,9400$						
Eu	151,96	5,26	826	(1600)	—	О.ц.к.	$a = 4,5820$	83	0,00663	0,0790	0,0922	0,105	73,7
Fe	55,85	7,86	1536	3000	—	α: о.ц.к.	$a = 2,8664$	8,6	0,0180	0,215	0,251	0,286	200,6
					910	γ: г.ц.к.	$a = 3,6560$						
							(950°C)						
					1391	δ: о.ц.к.	$a = 2,9400$						
							(1425°C)						
Fr	(223)		(24)	(750)		Орторомб.	$a = 4,5240$	50	0,01445	0,172	0,201	0,229	163,4
Ga	69,72	5,91	29,8	2237	—	г.ц.							
							$b = 4,5230$						
							$c = 7,6610$						
Gd	175,25	7,89	1312	3270	—	α: г.п.у.	$a = 3,6360$	135	0,00575	0,0685	0,0799	0,0913	63,9
							$c = 5,7826$						
					1264	β: о.ц.к.	$a = 4,0600$						
Ge	72,59	5,32	927	2830	—	Куб. А4	$a = 5,6584$	Полупроводник	0,0139	0,165	0,193	0,220	154,4
Hf	178,49	13,1	2222	4600	—	α: г.п.у.	$a = 3,1883$	32	0,00565	0,0673	0,0785	0,0896	62,8
							$c = 5,0422$						
					1740	β: о.ц.к.	$a = 3,5100$						
Hg	200,61	13,55	— 38,7	357	—	ромбоэдр.	$a = 3,005$	94	0,00502	0,0599	0,0698	0,0798	55,9
							$a = 3,13,52^{\circ}$						
							(-195°C)						
					(<—	(тетр. оц.	$a = 3,9950$						
					194)	при давлении)	$c = 2,8250$						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ho	164,93	8,8	1461	(2695)	—	α : г.п.у.	$a=3,5773$ $c=5,6158$	108	0,00611	0,0728	0,0849	0,0970	68,0
In	114,82	7,31	156,8	2050	1428	β : о.ц.к. тетр. г.ц.	$a=3,9600$ $a=4,5940$ $c=4,9510$	9,0	0,00878	0,105	0,122	0,139	97,6
Ir	192,2	22,65	2443	4500	—	Г.ц.к.	$a=3,8389$	4,8	0,00524	0,0625	0,0729	0,0832	58,3
K	39,10	0,86	63,4	760	—	О.ц.к.	$a=5,3437$	6,1	0,0258	0,307	0,358	0,409	286,6
La	138,91	6,17	920	3460	—	α : гекс. (п.у. АВАС)	$a=3,7700$ $c=12,1590$	61	0,00726	0,0865	0,101	0,115	80,7
Li	6,94	0,53	181	~1330	~310 ~864	β : г.ц.к. γ : о.ц.к. α : г.п.у.	$a=5,3040$ $a=4,2600$ $a=3,1110$ $c=5,0930$	9,3	0,145	1,731	2,018	2,305	1614,8
					—190	β : о.ц.к. (г.ц.к. при де- форма- ции —195 °C)	$a=3,5089$ $a=4,400$						
Lu	174,97	9,84	1652	(3400)	—	α : г.п.у. (β : г.ц.к. вблизи $t_{пл}$)	$a=3,5031$ $c=5,5509$ $a=3,9000$	59	0,00576	0,0686	0,0801	0,0914	64,1
Mg	24,31	1,74	650	~1100	—	Г.п.у.	$a=3,2088$ $c=5,2095$	4,5	0,0415	0,494	0,575	0,685	461,0
Mn	54,94	7,43	1244	~2100	—	α : куб. (A12)	$a=8,9120$	185	0,0183	0,219	0,255	0,291	204,0
					~707	β : куб. (A13)	$a=6,3130$						
					~1095	γ : г.ц.к.	$a=3,8620$ (1095°C)						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
					1134	δ : о.ц.к.	$a = 3,0800$ (1,134°C)						
Mo	95,94	10,22	2615	(4860)	—	О.ц.к.	$a = 3,1466$	5,26	0,0105	0,125	0,146	0,167	116,8
Na	22,99	0,97	98	882	—	α : г.п.у.	$a = 3,7670$ $c = 6,1540$	4,6	0,0438	0,522	0,609	0,696	487,5
					—233	β : о.ц.к.	$a = 4,2906$						
Nb	92,91	8,55	2468	(4740)	—	О.ц.к.	$a = 3,3001$	14,1	0,0108	0,129	0,151	0,172	120,6
Nd	144,24	7,00	1024	(3070)	—	α : гекс. (п.у., АВАС)	$a = 3,6579$ $c = 11,7992$	65	0,00700	0,0833	0,0971	0,111	77,7
					862	β : о.ц.к.	$a = 4,1300$						
Ni	58,71	8,91	1453	(2780)	—	Γ : ц.к.	$a = 3,5238$	6,14	0,0172	0,205	0,239	0,273	190,3
Np	(237)	19,5	637	(3880)	—	α : орто- ромб.	$a = 4,7210$ $b = 4,8880$ $c = 6,6610$	—	0,00425	0,0507	0,0591	0,0675	47,3
					280	β : тетра.	$a = 4,8940$ $c = 3,3860$						
					577	γ : о.ц.к.	$a = 3,5200$						
Os	190,2	22,6	3027	~5020	—	Γ .п.у.	$a = 2,7341$ $c = 4,3197$	8,3	0,00530	0,0631	0,0736	0,0841	58,9
Pa	(231)	15,4	(1425)	(4410)	—	Тетр. о.ц.	$a = 3,9250$ $c = 3,2380$	—	0,00436	0,0520	0,0606	0,0693	48,5
					—	Γ .ц.к.	$a = 4,9495$	21,7	0,00487	0,0580	0,0676	0,0772	54,1
Pb	207,19	11,4	327,4	1750	—	Γ .ц.к.	$a = 3,8902$	10,7	0,00947	0,113	0,132	0,150	105,3
Pd	106,4	12,02	1552	~2950	—								
Pm	(149)	7,2	(1035)	(2700)	—								
Pr	140,91	6,77	931	(3340)	—	α : гекс. (п.у., АВАС)	$a = 3,6725$ $c = 11,8354$	66	0,00715	0,0852	0,0994	0,114	79,5
					795	β : о.ц.к.	$a = 4,1300$						
Pt	195,06	21,4	1769	3830	—	Γ .ц.к.	$a = 3,9310$	10,5	0,00517	0,0616	0,0718	0,0820	57,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pu	242	19,7	640	3230	—	α : моно- клин.	$a = 6,1820'$ $b = 4,8260'$ $c = 10,9560'$ $\beta = 101,74^\circ$	143	0,00417	0,0496	0,0579	0,0661	46,3
					122	β : моно- клин. о.ц.	$a = 9,2840'$ $b = 10,4630'$ $c = 7,8590'$						
					207	γ : орто- ромб. г.ц.	$a = 3,1590'$ $b = 5,7680'$ $c = 10,1620'$						
					317	δ : г.ц.к.	$a = 4,6371'$ (321°C)						
					451	δ : тетра- о.ц.	$a = 3,3270'$ $c = 4,4820'$ (465°C)						
					480	ϵ : о.ц.к.	$a = 3,6361'$ (490°C)						
Rb	85,47	1,53	39	688	—	О.ц.к.	$a = 5,7100'$	12,5	0,0118	0,141	0,164	0,187	131,1
Re	186,2	21,04	3180	(5700)	—	Г.п.у.	$a = 2,7609'$ $c = 4,4583'$	19,6	0,00541	0,0645	0,0752	0,0859	60,2
Rh	102,91	12,41	1960	~3700	—	Г.ц.к.	$a = 3,8034'$	4,5	0,00979	0,117	0,136	0,155	108,9
Ru	101,07	12,2	2250	~4100	—	Г.п.у.	$a = 2,7038'$ $c = 4,2816'$	7,2	0,00997	0,119	0,139	0,158	110,9
Sc	44,96	2,99	1538	2830	—	α : г.п.у.	$a = 3,090'$ $c = 5,2733'$	52	0,0224	0,267	0,312	0,356	249,3
Si	28,09	2,33	1414	(3270)	1335	β : о.ц.к. Куб. (A4)	$a = 5,4282'$	Полупро- водник	0,0359	0,428	0,499	0,570	399,0
Sm	150,35	7,54	1072	1800	—	α : ром- боэдр.	$a = 8,996'$ $\alpha = 23,144^\circ$	94	0,00670	0,0799	0,0932	0,106	74,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sn	118,69	7,30	231,9	(2600)	917 —	β : о.ц.к. α : куб. (A4)	$a=4,070$ $a=6,4892$	11,3	0,00849	0,101	0,118	0,135	94,4
Sr	87,62	2,67	768	1380	13,2 — 215	β : тетра. о.ц. α : г.ц.к. β : г.п.у. (возмож- но гид- рид, тогда $T_{\alpha-\gamma} =$ $=557^\circ\text{C}$ γ : о.ц.к.	$a=5,8314$ $c=3,1815$ $a=6,0850$ $a=4,3200$ $c=7,0600$ (248°C)	23,3	0,0115	0,137	0,160	0,183	127,9
Ta	180,95	16,6	3000	~5460	605 —	О.ц.к.	$a=4,8500$ (614°C)	13,1	0,00557	0,0664	0,0774	0,0884	61,9
Tb	158,82	8,27	1356	(3220)	—	α : г.п.у.	$a=3,3024$ $a=3,6010$ $c=5,6936$	120	0,00634	0,0756	0,0881	0,101	70,5
Tc	(99)	11,5	2200	(4600)	1287 —	β : о.ц.к. Г.п.у.	$a=4,0200$ $a=2,7400$ $c=4,3990$	18	0,0102	0,123	0,141	0,162	113,2
Th	232,04	11,71	1750	(4800)	—	α : г.ц.к.	$a=5,0860$	13	0,00434	0,0518	0,0604	0,0690	48,3
Ti	47,90	4,51	1668	~3280	1360 —	β : о.ц.к. α : г.п.у.	$a=4,1200$ $a=2,9506$ $c=4,6788$	42	0,0214	0,255	0,297	0,340	240,2
Tl	204,37	11,85	303	1460	882 — 226	β : о.ц.к. α : г.п.у. β : о.ц.к.	$a=3,3060$ (900°C) $a=3,4564$ $c=5,5310$ $a=3,8820$ (262°C)	16,2	0,00493	0,0588	0,0685	0,0783	54,8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tm	168,93	9,33	1545	(1950)	—	α : г.п.у.	$a=3,5375$ $c=5,5546$	72	0,00597	0,0711	0,0829	0,0947	66,3
U	238,03	19,07	1132	(3900)	—	β : о.ц.к. Вблизи $t_{пл}$ α : орто- ромб: A20	$a=3,9200$ $a=2,8545$ $b=5,8681$ $c=4,9566$	35,7	0,00423	0,0505	0,0588	0,0672	47,1
					668	β : тетра.	$a=10,7580$ $c=5,6560$						
					775	γ : о.ц.к. (800°C)	$a=3,4900$						
V	50,94	6,12	1900	3350	—	О.ц.к.	$a=3,0270$	19,5	0,0198	0,236	0,275	0,314	220,0
W	183,85	19,27	3380	(5600)	—	О.ц.к.	$a=3,1648$	5,5	0,00548	0,0653	0,0762	0,0870	61,0
Y	88,91	4,47	1526	3340	—	α : г.ц.у.	$a=3,6474$ $c=5,7306$	53	0,0113	0,135	0,158	0,180	126,0
					1485	β : о.ц.к.	$a=4,1100$						
Yb	173,04	6,98	824	(1520)	—	α : г.ц.к.	$a=4,8620$	28,5	0,00583	0,0694	0,0810	0,0925	64,8
					798	β : о.ц.к.	$a=4,4400$						
Zn	65,37	7,13	419,5	907	—	Г.п.у.	$a=2,6649$ $c=4,9470$	5,65	0,0154	0,184	0,214	0,245	171,4
Zr	91,22	6,49	1852	4370	—	α : г.п.у.	$a=3,2312$ $c=5,1477$	41,5	0,0111	0,132	0,154	0,175	122,8
					862	β : о.ц.к.	$a=3,6200$ (867°C)						

где P — константа проницания; F — поверхность; d — толщина мембраны; p — давление; D — константа диффузии; S — константа растворимости закона Сиверта. Факторы пересчета в различных единицах для констант проницания приведены в табл. 30.

10. Металлы.

Отдельные свойства металлов и факторы пересчета в различных единицах концентраций представлены в табл. 31.

11. Газы.

Некоторые свойства газов приведены в табл. 32, состав воздуха — в табл. 33.

Таблица 32

Свойство газов и количество молекул, ударяющихся о поверхность

Газ	Атомная масса	Плотность, мг/см ³ (0°C, 760 мм рт. ст.)	Температура кипения, °C	Радиус молекулы (0°C) Å	Количество молекул, ударяющихся о поверхность (20°C, 1 мм рт. ст.)	
					молекула × × см ⁻² .с ⁻¹	мг·см ⁻² × × с ⁻¹
H ₂	2,016	0,08989	-252,76	2,75	1,44 · 10 ²¹	4,84
C	12,011	—	—	—	—	—
N ₂	28,0134	1,25046	-195,81	3,78	3,86 · 10 ²⁰	18,03
O ₂	31,9988	1,4289	-183,0	3,62 (7°C)	3,61 · 10 ²⁰	19,27
He	4,003	0,17847	-268,94	2,19	1,02 · 10 ²¹	6,82
Ne	20,183	0,9006	-246,08	2,59 (20°C)	4,55 · 10 ²⁰	15,30
Ar	39,95	1,7837	-185,87	3,66	3,24 · 10 ²⁰	21,53
Kr	83,80	3,744	-153,2	4,18	2,23 · 10 ²⁰	31,19
Xe	131,30	5,896	-108,1	4,93	1,78 · 10 ²⁰	39,04
H ₂ O	18,015	0,6059 (100°C)	+100	4,59 (20°C)	4,82 · 10 ²⁰	14,46
CH ₄	16,050	0,7168	-161,5	4,18	5,10 · 10 ²⁰	13,65
CO	28,010	1,2502	-190	3,77	3,86 · 10 ²⁰	18,03
CO ₂	44,010	1,9767	-78,48	4,64 (7°C)	3,08 · 10 ²⁰	22,60
NH ₃	17,036	0,7713	-33,5	4,47	4,95 · 10 ²⁰	14,06
Воздух	—	1,293	-193	—	—	—

Таблица 33

Состав воздуха

Газ	Содержание		P_i , мм рт. ст.	Газ	Содержание		P_i , мм рт. ст.
	% (объемн.)	% (по массе)			% (объемн.)	% (по массе)	
N ₂	78,09	75,52	594	He	5 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻³
O ₂	20,95	23,15	159	Kr	1 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁴
Ar	0,93	1,28	7,1	Xe	8 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁵
CO ₂	0,03	0,05	0,23	H ₂	5 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁴
Ne	1,8 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻²				

12. Вакуумная техника.

Области давлений (табл. 34)
Единицы давлений (рис. 122 и табл. 35)

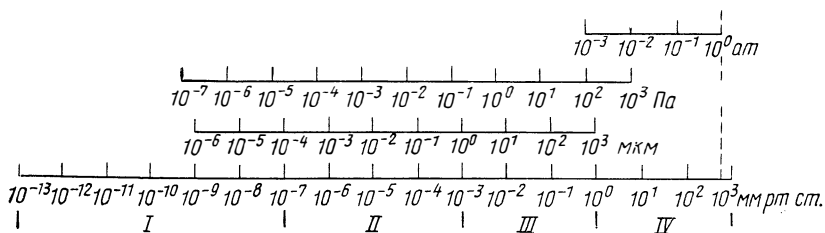
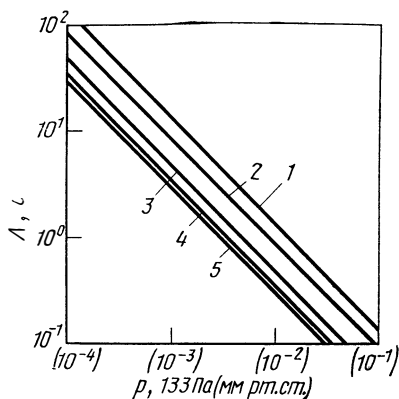


Рис. 122. Интервалы вакуума и единицы измерения давления:
I — ультравысокий вакуум; II — высокий вакуум; III — средний вакуум; IV — форвакуум

Рис. 123. Средняя длина свободного пробега λ молекул газов при 20°C:

1 — He; 2 — H₂; 3 — O₂, N₂, CO, Ar; 4 — NH₃; 5 — H₂O, CO₂.
При температуре 20°C и давлении 133·10⁻³ Па (мм рт. ст.) значения λ , см, равны: He — 13,32; H₂ — 8,81; O₂ — 4,82; Ar — 4,73; N₂ — 4,50; CO — 4,48; NH₃ — 3,40; CO₂ — 2,96; H₂O — 2,96; Hg — 2,20



Единицы количества газа (табл. 36)

Число частиц

$$n = 9,66 \cdot 10^{18} (p/T); \text{ при } 20^\circ \text{C } n = 3,3 \cdot 10^{16} p,$$

где n , молекула · см⁻³.

Средние свободные длины пробегов (рис. 123)

$$\lambda = 5,82 \cdot 10^{-21} (T/r^2 p);$$

для воздуха при комнатной температуре $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-3}/p$, где λ , см; молекулярный радиус r , см.

Число молекул, ударяющихся о поверхность

$$A = 3,5 \cdot 10^{22} p/\sqrt{MT}; \quad \mu = 58,33 p \sqrt{M/T},$$

где A , молекула · см⁻² · с⁻¹; μ , мг · см⁻² · с⁻¹; M — молекулярная масса.

Диапазоны давлений

Вакуум	Давление, мм рт. ст.	Число частиц в 1 см ³	Средняя длина пробега, см	Число молекул, ударяющихся о поверхность, см ⁻² ·с ⁻¹	Число столкновений между молекулами в 1 см ³ за 1 с
Низкий	760—1	10 ¹⁹	< 10 ⁻²	10 ²³ —10 ²⁰	10 ²⁹ —10 ²³
Средний	1—10 ⁻³	10 ¹⁶ —10 ¹³	10 ⁻² —10	10 ²⁰ —10 ¹⁷	10 ²³ —10 ¹⁷
Высокий	10 ⁻³ —10 ⁻⁷	10 ¹³ —10 ⁹	10—10 ⁵	10 ¹⁷ —10 ¹³	10 ¹⁷ —10 ⁹
Ультравысокий	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁹	> 10 ⁵	< 10 ¹³	< 10 ⁹

Пересчеты единиц

Единицы измерений	торр (мм рт. ст.)	микрон (мкм)	Н/м ² (паскаль)	дин/см ² (мкбар)
торр = 1 мм рт. ст.	1	1 · 10 ³	1,333 · 10 ²	1,333 · 10 ³
мкм (микрон) = 10 ⁻³ мм рт. ст.	1 · 10 ⁻³	1	0,1333	1,333
Н/м ² = 1 Па	7,5 · 10 ⁻³	7,5	1	10
дин/см ² = 1 мкбар	7,5 · 10 ⁻⁴	0,75	0,1	1
мбар (миллибар)	0,75	7,5 · 10 ²	100	1000
бар	750	7,5 · 10 ⁵	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶
кгс/см ² = 1 ат (техн. атм.)	735,6	7,356 · 10 ⁵	9,81 · 10 ⁴	9,81 · 10 ⁵
атм (физ. атм.) = 760 мм рт. ст.	760	7,6 · 10 ⁵	1,013 · 10 ⁵	1,013 · 10 ⁶
psi (фунт-сила на квадратный дюйм) = 1 lb/in ²	51,71	5,171 · 10 ³	6,89 · 10 ³	6,89 · 10 ⁴

Т а б л и ц а 36

Пересчеты количества газа

	см ³	торр·л	г	мг	молекула
см ³ (0°C, 760 торр)	1	0,760	4,46 · 10 ⁻⁵ M*	4,46 · 10 ⁻² M	2,69 · 10 ¹⁹
торр·л (0°C)	1,316	1	5,87 · 10 ⁻⁵ M	5,87 · 10 ⁻² M	3,54 · 10 ¹⁹
г	2,24 · 10 ⁴	1,70 · 10 ⁴	1	1000	6,023 · 10 ²³
	M*	M			M
мг	22,4	17,0	10 ⁻³	1	6,023 · 10 ²⁰
	M	M			M
моль	2,24 · 10 ⁴	1,70 · 10 ⁴	M	1000 · M	6,023 · 10 ²³

* M — молекулярная масса газа.

и их характеристика

Время заполнения поверхности, с	Вид газового потока	Другие особые свойства
$< 10^{-5}$	Непрерывный поток (вязкое течение)	Конвекция зависит от давления
$10^{-5} - 10^{-2}$	Кнудсеновский поток	Сильное изменение теплопроводности
$10^{-2} - 100$	Молекулярный поток	Перенос пропорционален давлению
> 100	То же	Частицы на поверхности преобладают по сравнению с частицами в газовой фазе

Таблица 35

давления

мбар	бар	кгс/см ²	атм	lb/in ² (psi)
1,333	$1,333 \cdot 10^{-3}$	$1,3595 \cdot 10^{-4}$	$1,316 \cdot 10^{-3}$	$1,934 \cdot 10^{-2}$
$1,333 \cdot 10^{-3}$	$1,333 \cdot 10^{-6}$	$1,3595 \cdot 10^{-6}$	$1,316 \cdot 10^{-6}$	$1,934 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,87 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^3$	1	1,02	0,987	14,5
981	0,981	1	0,968	14,22
1013	1,013	1,033	1	14,7
689,9	$6,89 \cdot 10^{-2}$	$7,02 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	1

Время заполнения

$$\tau = 8,5 \cdot 10^{-9} \sqrt{M \cdot T / p},$$

для воздуха при комнатной температуре $\tau \approx 10^{-6} / p$, где τ , с; M — молекулярная масса. Принимают, что все падающие частицы остаются на поверхности и получается монослой $3 \cdot 10^{14}$ частиц/см².

Давление пара и скорость испарения

$$p = 4,74 \cdot 10^{-25} \frac{v}{\alpha} \sqrt{M/T}; \quad v = 2,11 \cdot 10^{24} \frac{\alpha p}{\sqrt{MT}},$$

где v — молекула \cdot см⁻² \cdot мин⁻¹; M — молекулярная масса; α — коэффициент конденсации.

$$p = 2,86 \cdot 10^{-4} \frac{G}{\alpha} \sqrt{TM}; \quad G = 3,50 \cdot 10^3 \alpha p \cdot 1 / \sqrt{TM},$$

(G , мг \cdot см⁻² \cdot мин⁻¹).

Градуировочные факторы для приборов измерения давления
(табл. 37 и 38)

Таблица 37
Значения градуировочных факторов различных газов в приборах
для измерения давления

Газ	Ионизационный манометр	Альфатрон	Газ	Ионизационный манометр	Альфатрон
Воздух	1,0	1,0	O ₂	1,2	0,85
He	6	4,74	H ₂ O	1,1	1,16
Ar	0,8	0,84	CO	0,9	0,9
H ₂	2	4,0	CO ₂	0,7	0,63
N ₂	0,95	1,04	CH ₄	0,8	0,86
NH ₃		0,043	C ₂ H ₂		0,67

Таблица 38

Значения относительных высот пиков при масс-спектрометрическом измерении парциальных давлений газов (осколочные пики возникают в результате диссоциативной ионизации молекул) [13, 14]

Газ	Молекулярная масса													
		1	2	4	12	13	14	15	16	17	18	20		
H ₂	2	1	100											
He	4		2	100										
CH ₄	16	1	2		2	5	12	80	100					
NH ₃	17	*					2	7	90	100	2			
H ₂ O	18	6	2						3	25	100			
N ₂	28						7							
CO	28				4		*		2					
C ₂ H ₄	28	*	1		*	*	3	2	*					
O ₂	32								8					
Ar	40													20
CO ₂	44				2				5					

Продолжение табл. 38

Газ	Молекулярная масса													
		26	27	28	29	30	32	36	38	40	44			
H ₂	2													
He	4													
CH ₄	16													
NH ₃	17													
H ₂ O	18													
N ₂	28			100		*								
CO	28			100							*			
C ₂ H ₄	28	20	30	100	20	25								**
O ₂	32						100							
Ar	40							*	*	100				
CO ₂	44			13							100			

* Высоты пиков меньше 1% от основного пика.

** Другой пик при 24, 25, 31.

13. Глубина проникновения при индукционном нагреве (рис. 124).

$$\delta = 5,03 \sqrt{\rho/\mu \nu},$$

где δ — глубина проникновения, см; ρ — удельное электросопротивление мкОм·см; ν — частота, Гц, μ — относительная магнитная проницаемость (для ферромагнитных металлов $\mu \approx 1$).

Рис. 124. Глубина проникновения δ , см, при индукционном нагреве:
1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,2;
6 — 0,5; 7 — 1; 8 — 2; 9 — 5

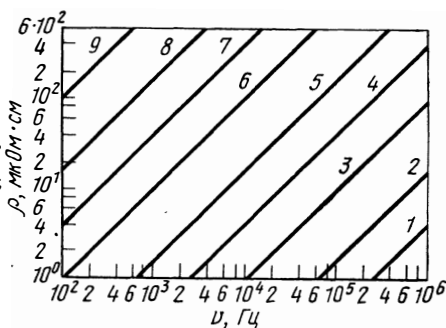


Таблица 39

Пересчет единиц температуры

К	К ⁻¹	°С	°F	К	К ⁻¹	°С	°F
0	—	-273,16	-459,67	1273	7,855	1000	1832
23	4,347 · 10 ⁻²	-250	-418	1373	7,283	1100	2012
73	1,369	-200	-328	1473	6,788	1200	2192
123	8,130 · 10 ⁻³	-150	-238	1573	6,357	1300	2372
173	5,780	-100	-148	1673	5,977	1400	2552
223	4,484	-50	-58	1773	5,640	1500	2732
273	3,663	± 0	+ 32	1873	5,339	1600	2912
323	3,095	50	122	1973	5,068	1700	3092
373	2,680	100	212	2073	4,823	1800	3272
423	2,364	150	302	2173	4,601	1900	3452
473	2,114	200	392	2273	4,399	2000	3632
523	1,912	250	482	2373	4,214	2100	3812
573	1,745	300	572	2473	4,043	2200	3992
623	1,605	350	662	2573	3,886	2300	4172
673	1,485	400	752	2673	3,741	2400	4352
723	1,383	450	842	2773	3,606	2500	4532
773	1,293	500	932	2873	3,480	2600	4712
823	1,215	550	1022	2973	3,363	2700	4892
873	1,145	600	1112	3073	3,254	2800	5072
923	1,083	650	1202	3173	3,151	2900	5252
973	1,027	700	1292	3273	3,055	3000	5432
1023	9,775 · 10 ⁻⁴	750	1382	3373	2,965	3100	5612
1073	9,319	800	1472	3473	2,879	3200	5792
1123	8,904	850	1562	3573	2,799	3300	5972
1173	8,525	900	1652	3673	2,723	3400	6152
1223	8,176	950	1742	3773	2,650	3500	6332
				4273	2,340	4000	7232

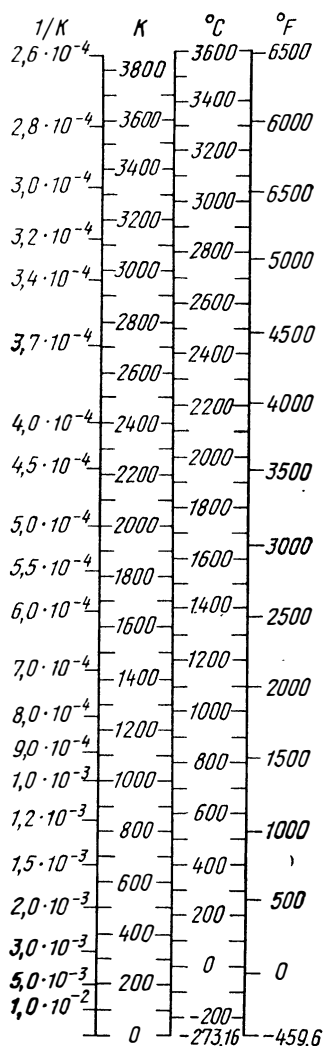


Рис. 125. Температурная шкала в различных единицах

14. Единицы измерения температуры (рис. 125 и табл. 39)

$$^{\circ}\text{C} = 5/9 (^{\circ}\text{F} - 32); \quad ^{\circ}\text{F} = 9/5 ^{\circ}\text{C} + 32; \quad \text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,16; \\ ^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,16.$$

15. Другие единицы измерения.

Сила: $1 \text{ кгс} = 9,81 \text{ Н} = 9,81 \times 10^5 \text{ дин}$; $1 \text{ Н} = 0,102 \text{ кгс}$.

Механическое давление: $1 \text{ кгс/см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,81 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ Н/м}^2 = 1,02 \times 10^{-5} \text{ кгс/см}^2$; $1,02 \cdot 10^{-7} \text{ кгс/мм}^2$.

Давление газа и количества газа (см. табл. 35 и 36)

Энергия: $1 \text{ кал} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4,184 \text{ Дж} = 4,184 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{с} = 4,132 \times 10^{-2} \text{ ат} \cdot \text{л} = 31,403 \text{ торр} \cdot \text{л}$; $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$; $1 \text{ ккал/моль} = 4,335 \times 10^{-2} \text{ эВ/молекула}$; $1 \text{ эВ/молекула} = 23,069 \text{ ккал/моль}$

16. Константы.

Число Лошмидта $L = 6,023 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Константа Больцмана $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Константа Планка $h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Газовая константа $R = 1,9867 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \times \text{моль} = 8,2078 \cdot 10^{-2} \text{ ат} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \times \text{моль} = 62,379 \text{ торр} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}$

Молярный объем $v_0 = 22414 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Элементарный заряд $e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{с}$.

Заряд Фарадея $F = 96487 \text{ А} \cdot \text{с}/\text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: Pergamon 1967.
2. Elliott, J. F., Gleiser, M.: Thermochemistry for Steelmaking. London: Addison — Wesley 1960.
3. Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, Eisenhütte, 5. Aufl., Berlin: Ernst 1961, S. 76.
4. Rechenscheibe Aristo — Chemie, System Dr. Buckle, Nr. 630.
5. Smith, C. S.: Amer. Inst. Met. Eng., Publ. no. 60 (1933).

6. *Schenck, H.; Steinmetz, E.*: Stahleisen — Sonderberichte Heft 7, Düsseldorf: Stahleisen 1966.
7. *Schenck, H.; Frohberg, M. G.; Steinmetz, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 671; C. H. P. Lupis, J. F. Elliott, Trans. AIME 233 (1965) 257.
8. *Darken, L.; Curry, R.*: Physical Chemistry of Metals, New York: McGraw — Hill 1953.
9. *Kieffer, R.; Jangg, G.; Ettmayer, P.*: Sondermetalle, Wien: Springer 1971.
10. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw—Hill 1965.
11. *Hultgreen, R.; Orr, R. L.; Anderson, Ph. D.; Kelley, K. K.*: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York: Wiley 1963; 2nd ed., ASM, Cleveland/Ohio 1973.
12. Verschiedene Monographien einzelner Metalle.
13. *Bunshah, R. F.; Batzer, T. H.* In R. F. Bunshah (Hrsg.): Techniques of Metals Research, Vol. I, Pt. 1, New York: Wiley — Interscience 1968, S. 75.
14. *Dennis, N. T M.; Heppel, T. A.*: Vacuum System Desing, London: Chapman and Hall 1968, S. 94.



СПРАВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПОЛЬЗОВАНИЯ СПРАВОЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ

Единицы. Используются следующие единицы измерений: концентрация c , % (ат.); давление p , мм рт. ст.; температура T , К; ΔG° , кал/моль; стандартным состоянием для растворов является идеальное разбавленное состояние, $x_r=1$; $p_r=1$ ат; константа диффузии D , см²/с. Формулы для пересчета в другие единицы представлены в предыдущей части.

Если ссылка дана со звездочкой, то численное значение при использовании данных из этой работы рассчитано или оценено.

Введение. Обработанные элементы представлены в последовательности групп периодической системы. Каждый элемент рассмотрен лишь в бинарной системе в следующей последовательности: водород, углерод, азот и кислород. Внутри бинарных систем данные распределены по следующим рубрикам: диаграмма состояния, растворимость при равновесии с газовой фазой, пределы растворимости при равновесии с соединениями, давление диссоциации и давление пара, термодинамические значения, диффузия и проницаемость, кинетика реакций газ—металл, процессы выделения фаз, изменения физических и механических свойств вследствие растворения газов и углерода.

В тройных системах обработаны лишь системы с двумя газами или с одним газом и углеродом. Тройные системы рассмотрены в последовательности: с водородом, углеродом, азотом и кислородом; систематизированы по алфавиту добавляемых элементов и для отдельных металлов представлены еще данные по сплавам. Распределение такое же, как в бинарных системах.

Изображение. Значения и кривые, взятые из литературы, представлены в единой форме и изображены так, что данные, необходимые для практических вопросов, рассчитываются из возможно простых соотношений, а качественное рассмотрение может быть осуществлено прямо по рисункам. Термодинамические значения представлены в виде двухчленных выражений. Так как разброс данных различных авторов почти всегда больше, чем влияние корректирующих поправочных членов в соответствующих формулах, то нет смысла их использовать.

Из имеющихся значений мы стремились выбрать только одно с возможно широкой областью использования и в скобках дать экспериментально принятую область использования и соответствующую ссылку. Многие бинарные системы были пересчитаны, иногда принимали оценочные значения, которые могут дать указание на растворимость. Это отметили соответствующей ссылкой со звездочкой.

В тройных системах ограничились частью результатов, в основном ссылками на литературу, и не привели почти никаких формул и рисунков. Только для влияния тройных добавок на изобарную растворимость или растворимость углерода представлены полуколичественные или количественные значения.

Воспроизводимость. В рамках возможного старались охватить и включить новую литературу о бинарных системах. Так как в этой книге для многих систем ранее появившиеся работы не могли быть полностью пере-

числены, что было нецелесообразно, выбор ссылок провели на основе разумной целесообразности. Новые, доступные работы с хорошим литературным обзором во многих случаях предпочтены старым оригинальным работам, потому что представляют читателю хороший обзор и облегчают литературную работу. Ссылки после значений не всегда указывают автора, который определил значение первоначально, но указывают на источник, из которого взято это число.

При наличии литературы работы о тройных системах полностью не проматривались и не оценивались. Данные были приняты больше, как ссылки, которые помогут читателю иметь представление об уже разработанных темах и должны облегчить ему литературный поиск существующих ссылок.

Точность. Мы отказались воспроизводить интервалы ошибок, указанные авторами, потому что они охватывают в большинстве случаев только разброс измеренных значений, без данных о систематических ошибках измерений, как например, ошибки при градуировке, и поэтому читателю эти значения мало полезны. Отклонения между значениями, полученными различными авторами для систем газ—металл, могут быть описаны с помощью следующих опытных данных.

В случае равновесных результатов (давление пара, растворимость) для систем, которые могут считаться легко доступными экспериментально, в большинстве случаев отклонения различаются меньше чем в 2—3 раза, граница растворимости при нормальных условиях определяется значительно точнее. Данные по температурным зависимостям констант равновесия, напротив, сопровождаются значительно большими ошибками. Значения ΔG° , рассчитанные из равновесных значений, совпадают в исследованных температурных интервалах примерно от ± 1 до 5 ккал/моль, в то время как значения ΔH° и ΔS° отличаются значительно больше. Для значения ΔS° отклонения имеют значения нескольких энтропийных единиц. С повышением температуры и понижением растворимости, естественно, ненадежность указанных значений повышается. Значения для кинетики (константы диффузии, проницаемость, константы окисления) имеют больший разброс, чем равновесные значения. При сравнении экспериментальных данных различных авторов разница обычно не превышает одного порядка, а для диффузии нередко представлены значения энергии активации, которые различаются в 2 раза или более. Прежде всего вызывают большую неуверенность значения при низких температурах, потому что измерениям могут мешать процессы на поверхности.

Глава 1

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ (К. Д. Фишманн)

ЛИТИЙ

Литий — водород

Диаграмма состояния [1—5], рис. 126. Фазы: Li о. ц. к.; LiH о. ц. к.
Растворимость [H]_{L1,ж}, рис. 127

$$\lg c = (1/2) \lg p - 2,6 + 3100/T \quad (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [4-6]^*.$$

Пределы растворимости [H]_{L1,ж}, рис. 128

$$\lg c_{\max} = 5,2 - 3710/T \quad (624 - 683 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [4]^*.$$

Давление диссоциаций для L₂ (область расслаивания L₁+L₂), рис. 126
и 127

$$\lg p_{\text{H}_2} = 9,93 - 8224/T \quad (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [5].$$

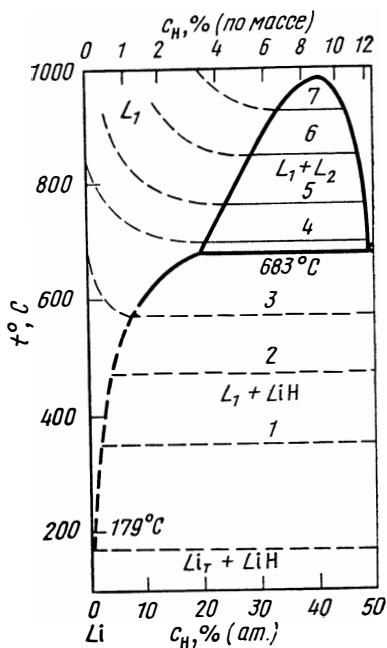


Рис. 126. Система Li—H [4] с изобарами 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-3} ; 2 — 10^{-1} ; 3 — 10^0 ; 4 — 30; 5 — 10^2 ; 6 — $4 \cdot 10^2$; 7 — 10^3

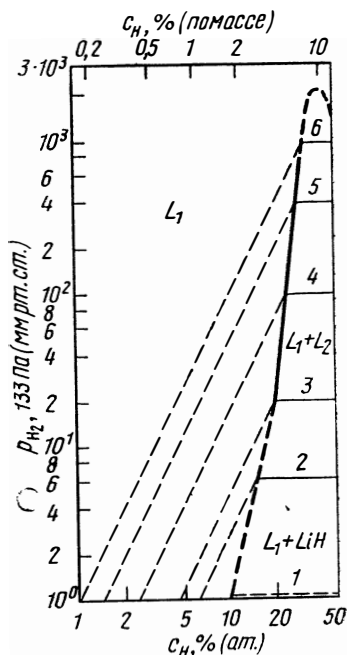
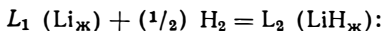


Рис. 127. Изотермы (p_{H_2}) в системе Li—H [4], °C:
 1 — 560; 2 — 650; 3 — 683; 4 — 775;
 5 — 850; 6 — 925

Данные о равновесном давлении изотопов D и T при 700—800°C представлены в работе [6].

Термодинамические значения [4, 5, 8, 9]:



$$\Delta G^\circ = -18820 + 16,12 T \quad (600 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [5]$$

или

$$\Delta G^\circ = -21610 + 16,4 T \quad [8, 9].$$

Реакции H_2 с Li_T [4]. С дистиллированным литием при комнатной температуре идет взаимодействие H_2 до LiH в течение 24 ч примерно до 9% и за один месяц до 36%. С недистиллированным литием при комнатной температуре взаимодействия не установлено. При 25—250°C скорость реакции прямо пропорциональна количеству лития и давлению водорода.

Литий — углерод

Диаграмма состояния [7], рис. 129. Фазы: Li_2C_2 полиморфна с фазовыми переходами при 410, 440 и 560°C.

Пределы растворимости $[C]_{Li_{ж}}$, Рис. 128

$$\lg c = 1,7 - 970/T \quad (200 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [7]^*.$$

Термодинамические значения Li_2C_2 : $\Delta H_{298}^\circ = -14200$ [8].

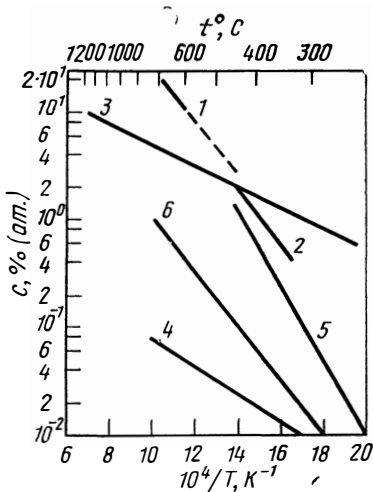


Рис. 128. Пределы растворимости водорода, углерода, азота и кислорода в литии, а также водорода в калии и углерода в цезии:

- 1 — [H]_{Li_ж} [4]; 2 — [H]_{K_ж} [68];
 3 — [C]_{Li_ж} [7]; 4 — [C]_{Cs_ж} [60];
 5 — [N]_{Li_ж} [11]; 6 — [O]_{Li_ж} [11, 14]

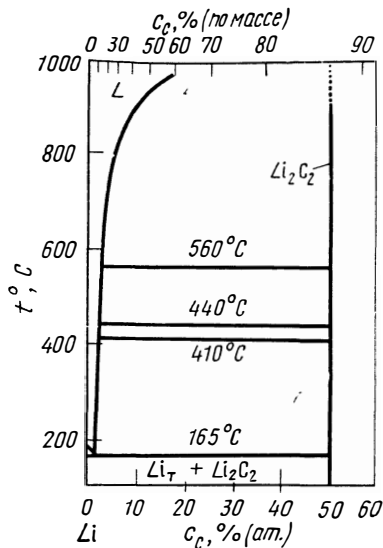


Рис. 129. Система Li—C [7]

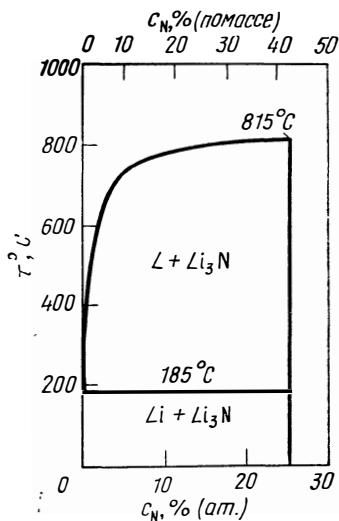


Рис. 130. Система Li—N [7, 9]

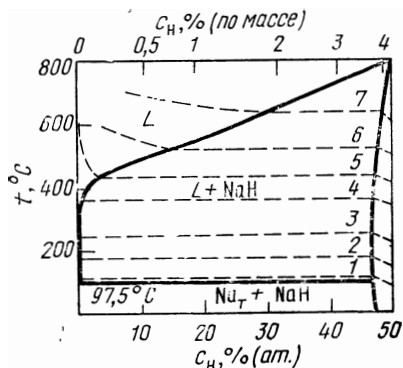


Рис. 131. Система Na—H [22, 23] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10⁻⁴; 2 — 10⁻²; 3 — 10⁰; 4 — 10²; 5 — 10³; 6 — 10⁴; 7 — 10⁵

Литий — азот

Диаграмма состояния [7, 10], рис. 130. Фазы: Li_3N гексагональная (можно получить только мокрым химическим путем).

Пределы растворимости $[\text{N}]_{\text{Li,ж}}$ [7, 11], рис. 128 и 130

$$\lg c_{\max} = 5,0 - 3480/T \quad (250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [11].$$

Термодинамические значения [8, 12, 31].

$$3 \text{Li}_T + 1/2 \text{N}_2 = \text{Li}_3\text{N}: \quad \Delta G^\circ = -47500 + 34,2 T \quad (0 - 179 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [31];$$

$$3 \text{Li}_ж + 1/2 \text{N}_2 = \text{Li}_3\text{N}: \quad \Delta G^\circ = -50170 + 40,1 T \quad (179 - 500 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [31].$$

Абсорбция. При 400°C скорость реакции очень сильно зависит от движения ванны и размеров реакционного пространства. Переход от линейной к логарифмической и параболической зависимостям от времени не зависит от давления [13].

Литий — кислород

Диаграмма состояния [7, 28]. Фазы: Li_2O г.д.к., тип CaF_2 .

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Li,ж}}$ [11, 14], рис. 128

$$\lg c_{\max} = 2,5 - 2500/T \quad (250 - 600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [11, 14]^*.$$

Термодинамические значения [8, 31]

$$2 \text{Li}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}: \quad \Delta G^\circ = -142500 + 29,3 T \quad (0 - 179 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [31];$$

$$2 \text{Li}_ж + 1/2 \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}: \quad \Delta G^\circ = -138500 + \\ + 33,0 T \quad (179 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [31].$$

Литий — гелий

Растворимость $[\text{He}]_{\text{Li,ж}}$

$$\lg c = \lg p_{\text{He}} - 8,21 - 840/T \quad (650 - 870 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [17, 63].$$

Тройные системы

Li — Hg — N. Реакцию Li в расплавах Li—Hg с N_2 до Li_3N наблюдали только при концентрации менее 50% (ат.) Li, потому что соединение LiHg с N_2 не реагирует [15].

НАТРИЙ

Натрий — водород

Диаграмма состояния [3, 16—21], рис. 131. Фазы: Na о.д.к.; NaN г.д.к.

Растворимость $[\text{H}]_{\text{Na,ж}}$ [6, 7, 21], рис. 132 и 133

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,87 - 180/T \quad (300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [24]^*$$

или

$$\lg c = 1/2 \lg p + 1,72 - 2020/T \quad (250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [23]^*.$$

Пределы растворимости $[\text{H}]_{\text{Na,ж}}$ [22, 24, 25, 28], рис. 133

$$\lg c_{\max} = 7,47 - 5020/T \quad (250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [23]$$

или

$$\lg c_{\max} = 3,88 - 3180/T \quad (300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [24].$$

Давление диссоциации NaH [22—24, 29], рис. 132

$\lg p_{H_2} = 11,5 - 6000/T$ (250 — 500 °С, среднее значение).

Термодинамические значения [5, 22—25].

$Na_{ж} + 1/2 H_2 = NaH$: $\Delta G^\circ = -13630 + 19,70 T$ (200 — 500 °С) [5].

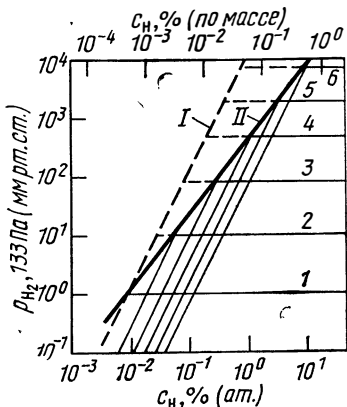


Рис. 132. Изотермы (p, c) в системе Na—H [°С] по данным [23] (I) и [24] (II):

1 — 250; 2 — 300; 3 — 350; 4 — 400;
5 — 450; 6 — 500

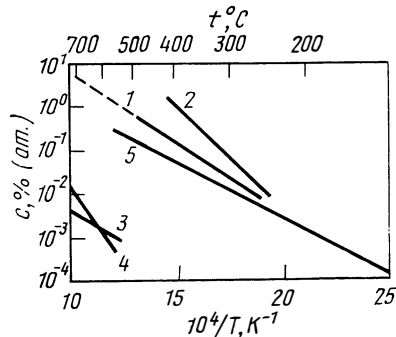


Рис. 133. Пределы растворимости водорода, углерода и кислорода в $Na_{ж}$:

1 — H [24]; 2 — H [23]; 3 — C [29]; 4 — C [30]; 5 — O [36]

Абсорбция. При 150—250°С справедливо [26].

$v = 8,3 p \cdot \exp(-16560/RT)$ (v , мг·см⁻²·мин⁻¹).

Натрий — углерод

Диаграмма состояния [27, 28]. Фазы: Na_2C_2 тетрагональная; возможна еще $C_{24}Na$.

Пределы растворимости $[C]_{Na_{ж}}$ [7, 29, 30], рис. 133

$\lg c = 0,02 - 2440/T$ (575 — 700 °С) [29]

или

$\lg c = 3,5 - 5466/T$ (600 — 950 °С) [30].

Термодинамические значения [8, 31, 32, 44].

$Na_T + C = 1/2 Na_2 C_2$: $\Delta G^\circ = -4830 + 5,15 T$ (25°С) [31].

Натрий — азот

Диаграмма состояния [7, 28]. Фазы: Na_3N ; NaN_3 ромбоэдрическая, превращение при 18°С, диссоциирует при 300°С; $Na(N_3)_2$.

Растворимость $[N]_{Na_{ж}}$ [30, 31, 33, 34]

$\lg c = \lg p - 12,14 - 2780/T$ (450 — 600 °С) [30, 31].

Термодинамические значения [8, 31]

$1/3 Na_T + 1/2 N_2 = 1/3 NaN_{3T}$;

$\Delta G^\circ = 1700 + 21,4 /T$ (25°С) [8, 31].

Натрий — кислород

Диаграмма состояния [7]. Фазы: Na_2O г.ц.к. Na_2O_2 полиморфные переходы, гексагональная $< 512^\circ\text{C}$; Na_2O_3 тетраэдрическая; NaO_2 г.ц.к.

Растворимость $[\text{O}]_{\text{Na}_\text{ж}}$ [35—40]

$$\lg c = 1/2 \lg p - 5,6 + 18600/T \quad (300 - 700^\circ\text{C}) \quad [39, 40]^*$$

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Na}_\text{ж}}$ [35—40, 69], рис. 133

$$\lg c_{\text{max}} = 2,62 - 2600/T \quad (125 - 550^\circ\text{C}) \quad [39].$$

Давление диссоциации Na_2O [31, 32, 39, 40]

$$\lg p_{\text{O}_2} = 16,3 - 42500/T \quad (440 - 660^\circ\text{C}) \quad [40].$$

Термодинамические значения [31, 32, 35—42].

$$\text{Na}_2\text{O}_\text{T} = [\text{O}]_{\text{Na}_\text{ж}} + 2 \text{Na}_\text{ж}; \quad \Delta G^\circ = 11900 - 2,84 T \quad (125 - 550^\circ\text{C}) \quad [39];$$

$$2 \text{Na}_\text{ж} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}; \quad \Delta G^\circ = -96945 + 30,8 T \quad (440 - 660^\circ\text{C}) \quad [40].$$

Натрий — инертные газы

Растворимости

$$[\text{He}]_{\text{Na}}: \lg c = \lg p_{\text{He}} - 3,22 - 3600/T \quad (300 - 600^\circ\text{C}) \quad [64];$$

$$[\text{Ar}]_{\text{Na}}: \lg c = \lg p_{\text{Ar}} - 4,89 - 3450/T \quad (340 - 480^\circ\text{C}) \quad [17, 63]$$

или

$$\lg c = \lg p_{\text{Ar}} - 3,14 - 4370/T \quad (300 - 600^\circ\text{C}) \quad [64];$$

$$[\text{Kr}]_{\text{Na}}: \lg c = \lg p_{\text{Kr}} - 5,22 - 3500/T \quad (202 - 480^\circ\text{C}) \quad [17, 66];$$

$$[\text{Xe}]_{\text{Na}}: \lg c = \lg p_{\text{Xe}} - 4,13 - 522/T \quad (100 - 200^\circ\text{C}) \quad [57, 67].$$

Тройные системы

Na—H—O. Термодинамический анализ системы при $100\text{—}700^\circ\text{C}$ [42].

Na—C—N. Пределы растворимости $[\text{NaCN}]_{\text{Na}}$:

$$\lg c = -9,075 - 9146/T \quad (400 - 565^\circ\text{C}) \quad [41].$$

Na—C—O. Термодинамический анализ системы при $25\text{—}760^\circ\text{C}$ [43].
Реакции с CO_2 при $170\text{—}4450^\circ\text{C}$ [44].

КАЛИЙ

Калий — водород

Диаграмма состояния [3, 5, 16, 21, 45]. Фазы: K о.ц.к., температура плавления 63°C ; KH г.ц.к., тип NaCl .

Растворимость $[\text{H}]_{\text{K}_\text{ж}}$ рис. 134

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,26 \quad (340 - 440^\circ\text{C}) \quad [68].$$

Растворимость H практически не зависит от температуры.

Пределы растворимости $[\text{H}]_{\text{K}_\text{ж}}$ рис. 134 и 128

$$\lg c_{\text{max}} = 4,4 - 2930/T \quad (340 - 440^\circ\text{C}) \quad [68].$$

Давление диссоциации KH [5, 17, 46, 47, 68]

$$\lg p_{\text{H}_2} = 11,3 - 5860/T \quad (340 - 440^\circ\text{C}) \quad [68].$$

Термодинамические значения [5, 47—49, 68].

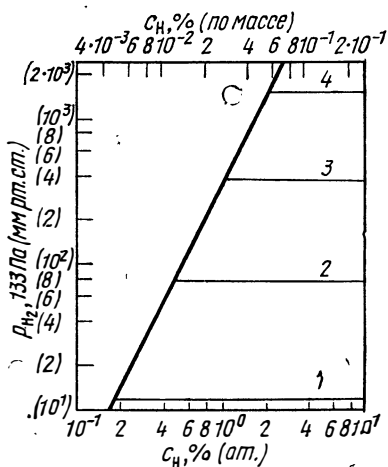
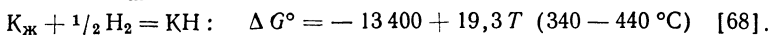
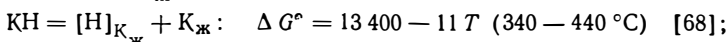
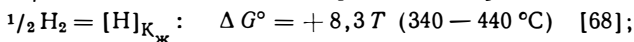


Рис. 134. Изотермы (р, с) в системе $\text{K}_\text{ж}-\text{H}$ [68], $^\circ\text{C}$:
1 — 300; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 450

Калий — углерод

Диаграмма состояния [7, 28]. Фазы, обогащенные С: от C_4K ; C_8K ; C_{16}K до C_{60}K .

Термодинамические значения KC_4 : $\Delta H_{298}^\circ = -3900$ [32].

Калий — азот

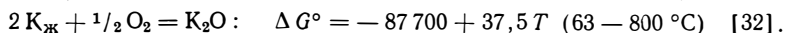
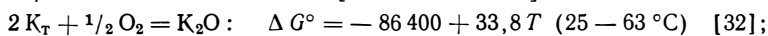
Диаграмма состояния [7]. Фазы: K_3N , температура плавления 343°C , диссоциирует при 355°C ; KN_3 , температура плавления 387°C .

Термодинамические значения K_3N : $\Delta H_{298}^\circ = -17500$ [32].

Калий — кислород

Диаграмма состояния [7, 28]. Фазы: K_2O г.к.к., температура плавления 380°C ; KO_2 тетрагональная, тип CaC_2 ; нестабильные фазы: K_2O_2 и KO_3 .

Термодинамические значения [12, 31, 32, 49, 59]



Калий — гелий

Растворимость $[\text{He}]_{\text{K}_\text{ж}}$

$$\lg c = \lg p_{\text{He}} - 4,18 - 1550/T \quad (480 - 705^\circ \text{C}) \quad [17, 63].$$

Тройные системы

K—Na—H. Растворимость в NaK_{78} [33% (ат.) Na] [17, 50—52]. $[\text{H}]_{\text{NaK}_{78}} : \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,83 + 240/T \quad (330 - 705^\circ \text{C})$ [51, 52]. Благодаря содержанию кислорода примерно 0,7% (ат.) растворимость водорода в эвтекти-

ческом расплаве при 380°C и 50 мм рт. ст. H₂ возрастает от 0,3 до 0,8% (ат.) [50].

Предел растворимости [H]_{NaK78} [17, 51, 52].

$\lg c_{\max} = 4,08 - 2825/T$ (330 — 705 °C) [51].

Равновесное давление над насыщенным NaK78 [51, 57, 58]

$\lg p_{H_2} = -12,1 - 6280/T$ (330 — 705 °C) [51].

РУБИДИЙ

Рубидий — водород

Диаграмма состояния [37, 53, 54]. Фазы: Rb о.ц.к., температура плавления 39°C; RbH г.ц.к., тип NaCl.

Давление диссоциации RbN [5, 55]

$\lg p_{H_2} = 11,80 - 5680/T$ (246 — 350 °C) [55].

Термодинамические значения

$Rb_{ж} + 1/2 H_2 = RbH: \Delta G^\circ = -13\,000 + 20,4 T$ (246 — 350 °C) [5, 55].

Рубидий — углерод

Диаграмма состояния [7, 32]. Углеродсодержащие фазы от C₄Rb до C₆₀Rb.

Рубидий — азот

Диаграмма состояния [7]. Фазы Rb₃N; RbN₃.

Рубидий — кислород

Диаграмма состояния [7]. Фазы: Rb₂O г.ц.к., структура обратная CaF₂. RbO, Rb₂O₃, RbO₂.

Термодинамические значения Rb₂O [12, 56, 59]: $\Delta H_{298}^\circ = -78900 \pm \pm 3000$ [12].

ЦЕЗИЙ

Цезий — водород

Диаграмма состояния [3, 7, 54]. Фазы: Cs о.ц.к.; CsH г.ц.к.; тип NaCl. *Давление диссоциации CsH* [5, 46, 55]

$\lg p_{H_2} = 9,25 - 4410/T$ (340 — 440 °C) [5, 55].

$\lg p_{H_2} = 11,79 - 5900/T$ (245 — 378 °C) [5, 55].

Термодинамические значения [58]

$Cs_{ж} + 1/2 H_2 = CsH: \Delta G^\circ = -13\,500 + 20,4 T$ (245 — 378 °C) [5].

Цезий — углерод

Диаграмма состояния [7, 28]. Фазы типа CsO_n с n=8, 24, 36, 48, 60.

Пределы растворимости [C]_{Cs,ж}, рис. 128

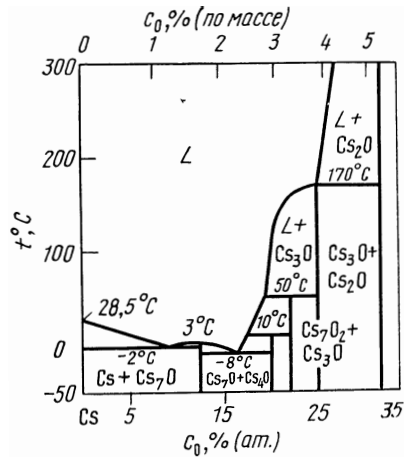
$\lg c = 0,13 - 1240/T$ (330 — 650 °C) [60].

Цезий — азот

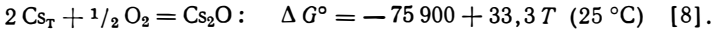
Диаграмма состояния [7]. Фазы Cs₃N, температура плавления 326°C, диссоциирует при 390°C; CsN₃, температура плавления 314°C.

Диаграмма состояния [7, 61], рис. 135. Фазы: Cs_7O ; Cs_4O ; Cs_7O_2 ; Cs_3O ; Cs_2O гексагональная; Cs_2O_3 ; CsO_2 .

Рис. 135. Система Cs—O [7, 54]



Термодинамические значения



Изменения свойств, плотность, электросопротивление и коэффициент холла [62], см. рис. 136 и 137.

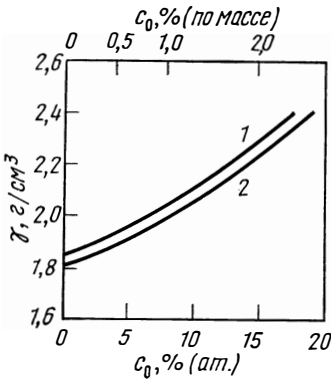


Рис. 136. Плотность γ расплавов Cs—O [62] при $30^\circ C$ (1) и $100^\circ C$ (2)

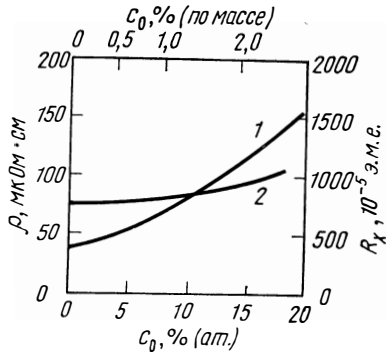


Рис. 137. Электросопротивление ρ (1) и постоянная Холла R_H (2) расплавов Cs—O при комнатной температуре [62]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Davis, T. F.: Lithium and Lithium Hydride, Chemical and Physical Properties, Rpt. TID 3558, Nov. 1960.
2. Коган Б. И. — «Литий. Области освоенного и возможного применения». Сб. 3 (Гос. науч.-техн. ком. Совета Министров СССР. Акад. Наук СССР. Всесоюз. ин-т науч.-техн. информации.). М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 90—111.

3. Symposium on Handling and Uses of the Alkali Metals, Amer. Chem. Soc. (1957) no. 19.
4. Messer, C. E. et al.: J. Phys. Chem. 62 (1958) 220; Rpt. NYO 9470 (1960) 64.
5. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
6. Heumann, F. K.; Salomon, O. N.: USAEC — Rpt. KAPL 1667 (1956) 54.
7. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
8. D'Ans — Lax: Taschenbuch f. Physiker u. Chemiker, Bd. I, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967.
9. Weast, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland: Chemical Rubber Publishing Co. 1969/70.
10. Большаков К. А., Федоров П. И., Степина Л. А. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1959, вып. 4, с. 52.
11. Hoffmann, E. E.: ASTM Spec. Techn. Publ. 272 «newer Metals», (1960) 195; USAEC — Rpt. ORNL 2924 (1960).
12. Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: Pergamon 1967.
13. Addison, C. C.; Davies, B. M.: J. Chem. Soc. (A) (1969) 1822.
14. Konovalov, E. E. et al.: Russ. Metallurgy (1968) no. 3, 77.
15. Addison, C. C.; Davies, B. M.: J. Chem. Soc. (A) (1969) 1831.
16. Liquid Metals Handbook, Sodium NaK, Supplement, Rpt. TID 5277 (1955).
17. Foust, O. J. L Sodium NaK Engineering Handbook, Vol. I, Sodium Chemistry and Physical Properties, New York usw.: Gordon and Breach 1972.
18. Sittig, M.: Sodium. its Manufacture, Properties and Uses. New York: Reinhold 1956.
19. Plesek, J.; Hermanek, S.: Sodium Hydride, London: Iliffe 1968.
20. Hofer, G.: Trans. Amer. Nucl. Soc. 13 (1970) 167.
21. Femej, S. H.: Bibliography on Liquid Metals (1964) 65, Rpt. TRG Inf. Series 312 (R) First Supplement.
22. Addison, C. C.; Pulham, R. J.; Roy, R. J.: J. Roy. Chem. Soc. (1965) 116.
23. Banus, M. D.; McSharry, J. J.; Sullivan, E. A.: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2007.
24. Meacham, S. A.; Hill, E. F.; Gordus, A. A.: Rpt. APDA 241 (1970).
25. McClure, D. W.; Halsey, G. D. jr.: J. Phys. Chem. 69 (1965) 3542.
26. Naud, G.; Sannier, J.; Vallet, P.: Compt. Rend, 257 (1963) 1276.
27. Kelly, K. J.; Hobart, E. N.; Bjork, R. G.: Rpt. CNLM 6337 (1965).
28. Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
29. Salzano, F. J.; Newmann, L.: Trans. Amer. Nucl. Soc. 14 (1971) 623.
30. Longson, B.; Thorley, A. W.: J. Appl. Chem. 20 (1970) 372.
31. Wicks, C. E.; Block, F. E.: Thermodynamic Properties of 65 Elements, their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides, Bureau of Mines, Bull 605, Washington: U. S. Government Printing Office 1963.
32. Elliott, J. F.; Gleiser, M.: Thermochemistry for Steelmaking, Reading Ma.: Addison — Wesley 1960.
33. Rpt. ANL 7550 (1968).
34. Veleckis, E.; Anderson, K. E.: Rpt. ANL 7575 (1969) 122.
35. Rutkauskas, V. J.: Rpt. LA 3879 (1968).
36. Eichelberger, R. L.: Rpt. AI — AEC — 12685 (1968).
37. Smith, D. L.; Kassner, T. F. In J. E. Dralley, J. R. Weeks (eds.): Corrosion by Liquid Metals, Plenum, New York (1970) 137.
38. Beisswenger, H.; Dorner, S.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 297.
39. Minushkin, B.; Kissel, G.: In J. E. Dralley, J. R. Weeks (eds.): Corrosion by Liquid Metals, New York: Plenum (1970) 515.
40. Alcock, C. B.; Stavropoulos, G. P.: Can. Metall. Quart. 10 (1971) 257.
41. Veleckis, E.; Redding, G. W.; Kremsner, W. H.: Rpt. ANL 7575 (1969).

42. Jansson, S. A.: In J. E. Dralley, J. R. Weeks (eds.): Corrosion by Liquid Metals, New York; Plenum (1970) 523.
43. Hofer, G.: Z. Metallkde. 60 (1969) 457.
44. Cordjunkte, E. H. P.; Oieweltjes, W.: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 328.
45. Elson, R. E.; Horning, H. C.; Jolly, W. Z.; Kury, J. W.; Ramsey, W. J.; Zalkin A.: USAEC — Rpt. UCRL — 4519 rev (1956).
46. Messer, C. E.: USAEC — Rpt. NYO 3955 (1953).
47. Gunn, S. R.; Green, L. G.: J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 4782.
48. Messer, C. E.; Fasolino, L. G.; Thalmeyer, C. E.: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 4524.
49. Kelley, K. R.: The Entropies of Inorganic Substances, Revision of Data, Bull. U. S. Bur. Mines (1950) no. 477.
50. Arnol'dov, M. N. et al.: High Temp. 8 (1970) 82.
51. Savage, H. W. et al.: USAEC — Rpt. ORNL 3898 (1965).
52. Compere, E. L.; Savolainen, J. E.: Trans. Amer. Nucl. Soc. 8 (1965) 18.
53. Perelman, F. M.: Rubidium and Cesium, New York: Pergamon 1965.
54. Simons, E. C.: Guide to Uncommon Metals, New York: Hart 1967.
55. Herold, A.: Ann. Chim. 6 (1951) 536.
56. Rossini F. D.; Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Lenine, S.; Jaffe, I.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bureau of Standards 1952.
57. Savage, H. W. et al.: USAEC Rpt. ORNL 3823 (1965).
58. Savage, H. W. et al.: USAEC — Rpt. ORNL 3784 (1965).
59. Brewer, L.: Critical Review of the Thermodynamical Properties of the Metals Oxides, Chem. Rev. 52 (1953) 1.
60. Tepper, F.; Geer, J.: Rpt. AFML — TR — 64—327 (1964).
61. Rengade, M. E.: Compt. Rend. 148 (1909) 1199.
62. Kendall, P. W.: J. Nucl. Mater. 35 (1970) 41.
63. Slotnick, H.; Kapelner, S. M.; Clesry, R. E.: USAEC — Rpt. PWAC — 380.
64. Thormeier, K.: Nucl. Eng. Design 14 (1970) 69; Bericht KFK 1166 (1970).
65. Dhar, S. K.: USAEC — Rpt. ANL — 6800 (1964).
66. Dhar, S. K.: USAEC — Rpt. ANL — 6900 (1964).
67. Mitra, C.: Diss. Abstr., 22:100 (1961).
68. Arnol'dov, M. N. et al.: Russ. Metallurgy (1973) no. 1,44.
69. Noden, J. D.: Rpt. RD/B/R 2146 (1972).

Глава 2

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ (К. Д. Фишманн)

КАЛЬЦИЙ

Кальций — водород

Диаграмма состояния [1, 2], рис. 138. Фазы: α -Ca г.д.к.; β -Ca о.д.к.; γ -Ca гексагональная; α -CaH₂ орторомбическая; β -CaH₂.

Пределы растворимости [1, 2]. В α -Ca очень низкая растворимость, в β -Ca см. рис. 138.

Давление диссоциации CaH₂

$$\beta\text{-Ca} - \alpha\text{-Ca} : \lg p_{\text{H}_2} = 10,2 - 9610/T \quad (600 - 780^\circ\text{C}) \quad [3, 4];$$

$$\beta\text{-Ca} - \beta\text{-CaH}_2 : \lg p_{\text{H}_2} = 9,5 - 8890/T \quad (780 - 890^\circ\text{C}) \quad [3, 4].$$

Термодинамические значения [3, 4].

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\beta\text{-Ca} + \frac{1}{2}\text{H}_2 &= \frac{1}{2}\alpha\text{-CaH}_2 : \Delta G^\circ = \\ &= -22\,000 + 16,8T \quad (600 - 780^\circ\text{C}) \quad [4]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\beta\text{-Ca} + \frac{1}{2}\text{H}_2 &= \frac{1}{2}\beta\text{-CaH}_2 : \Delta G^\circ = \\ &= -20\,350 + 15,1T \quad (780 - 890^\circ\text{C}) \quad [4]. \end{aligned}$$

Кальций — углерод

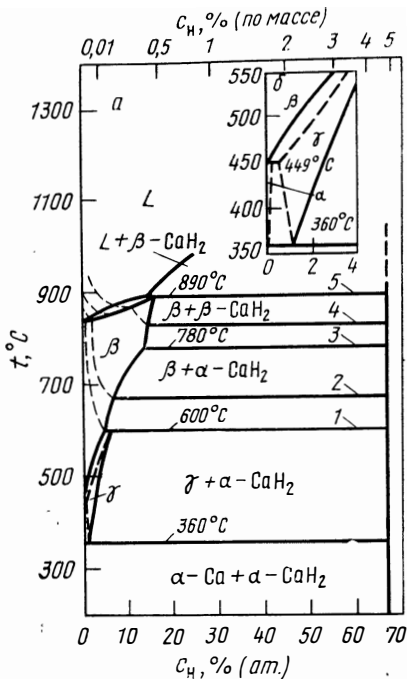
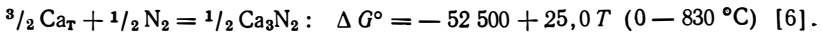


Рис. 138. Система Ca—H [1, 2] с изобарями, 133 Па (мм рт. ст.) [3]:
1 — 1,7·10⁻¹; 2 — 1; 3 — 11; 4 — 30; 5 — 75

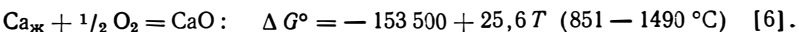
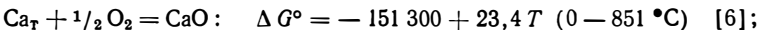


Кальций — кислород

Диаграмма состояния [2, 7]. Фазы: CaO г.к.к., температура плавления 2615°C; CaO₂ тетрагональная; CaO₄. Система Ca—CaO эвтектическая с $t_0 = 834 \pm 1,5^\circ \text{C}$ и рассчитанным значением $c_0 = 0,15\%$ (ат.) O.

Растворимость [O]_{Ca ж}: 10% (ат.) при 1350°C [2].

Термодинамические значения [6, 8]



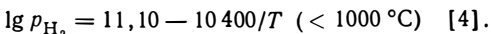
СТРОНЦИИ

Стронций — водород

Диаграмма состояния [4, 7, 10], рис. 139. Фазы: Sr г.к.к.; α-SrH₂ орторомбическая; SrH₂, существует γ-фаза, подобная той, что в системе Ca—H.

Пределы растворимости, рис. 139.

Давление диссоциации SrH₂ [4, 11]



Термодинамические значения [4, 11, 12]

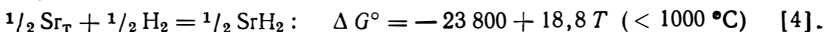
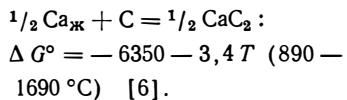
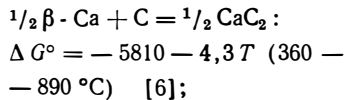
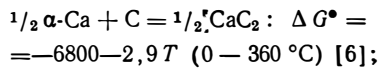
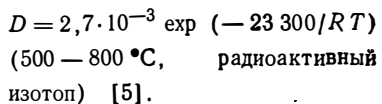


Диаграмма состояния [2]. Фазы: CaC₂ тетрагональная; 4 модификации, температура плавления 2160°C. Термодинамические значения [6, 8, 9].



Диффузия [C]_{Ca T}



Кальций — азот

Диаграмма состояния [2, 7]. Фазы: Ca₃N₂, температура плавления 1250°C; Ca₃N₄, CaN₆.

Термодинамические значения [6, 8]

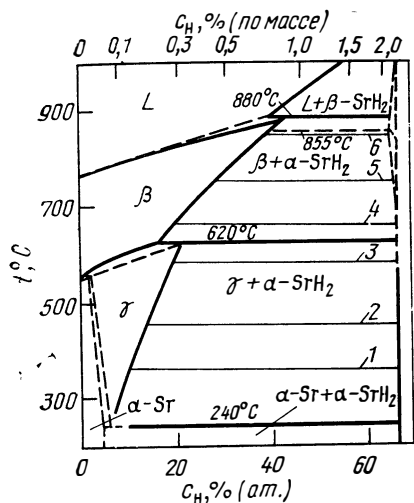


Рис. 139. Система Sr—H с изобарами [7], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 10^2 ; 5 — 10^4 ; 6 — 10^7

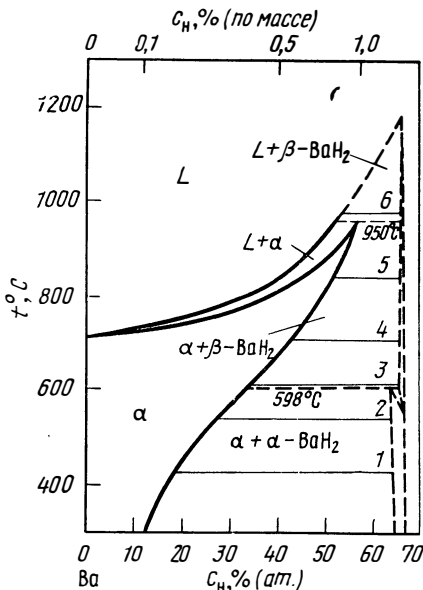


Рис. 140. Система Ba—H с изобарами [15], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-3} ; 2 — 10^{-1} ; 3 — 10^2 ; 4 — 10^4 ; 5 — 10^7 ; 6 — 10^9

Стронций — углерод

Диаграмма состояния [13]. Фазы: $SrC_2 > 370^\circ C$ высокотемпературная кубическая модификация, от -30 до $+370^\circ C$ тетрагональная, меньше $-30^\circ C$ модификация более низкой симметрии.

Стронций — азот

Диаграмма состояния [2]. Фазы: Sr_2N_2 ; Sr_3N_2 псевдогексагональная (как Ba_3N_2), температура плавления $1027^\circ C$; Sr_3N_4 ; $Sr(N_3)_2$ орторомбическая, выше $165^\circ C$ взрывоопасна.

Термодинамические значения [6, 8]

$$\frac{3}{2} Sr_T + \frac{1}{2} N_2 = \frac{1}{2} Sr_3 N_2 : \Delta G^\circ = -46700 + 26,9 T \quad (25^\circ C) \quad [6].$$

Стронций — кислород

Диаграмма состояния [2]. Фазы: SrO г.к.к.; SrO_2 тетрагональная объемноцентрированная, тип CaC_2 .

Термодинамические значения [6, 14].

$$Sr_T + \frac{1}{2} O_2 = SrO : \Delta G^\circ = -141100 + 24,5 T \quad (25^\circ C) \quad [8].$$

БАРИЙ

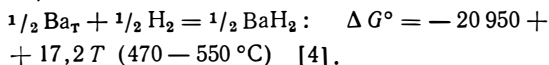
Барий — водород

Диаграмма состояния [2, 15, 16], рис. 140. Фазы: Ba о.к.к.; α -BaH₂ орторомбическая; β -BaH₂ г.к.к.

Пределы растворимости [17], рис. 140.
Давление диссоциации BaH_2 [4, 11, 20]

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,40 - 9150/T \quad (470 - 550 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [4].$$

Термодинамические значения [4, 11, 12, 18, 20].



Диффузия [17] $[\text{H}]_{\text{Ba}_T}$:

$$D = 4,0 \cdot 10^{-3} \exp(-4540/RT) \quad (200 - 620 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ концентрационный профиль}).$$

Барий — углерод

Диаграмма состояния [13]. Фазы: BaC_2 при комнатной температуре треугольная; $>150^\circ\text{C}$ г.д.к., температура плавления $1770-2300^\circ\text{C}$.

Барий — азот

Диаграмма состояния [2]. Фазы: Ba_2N ; Ba_3N_2 ; BaN_2 ; $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ моноклинная.

Термодинамические значения [6, 8]



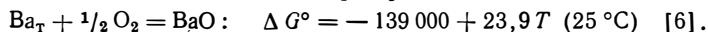
Барий — кислород

Диаграмма состояния [2, 7]. Фазы: BaO г.д.к.; температура плавления 1923°C ; BaO_2 тетрагональная объемноцентрированная; $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$.

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Ba}_\text{ж}}$

$$\lg c_{\text{max}} = 2,03 - 800/T \quad (725 - 1250 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [19]^*.$$

Термодинамические значения [6, 8]



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Peterson, D. T.; Fattore, V. G.: J. Phys. Chem. 65 (1961) 2062.
2. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
3. Curtis, R. W.; Chiotti, P.: J. Phys. Chem. 67 (1963) 1061.
4. Mueller W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
5. Павлинов Л. В., Гладышев А. М., Быков В. Н. — ФММ, 1968, т. 26, вып. 5, с. 823.
6. Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: pergamon 1967.
7. Shunk, K. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
8. D'Ans — Lax: Taschenbuch fur Chemiker und Physiker Bd. I, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967.
9. Wicks, C. E.; Block, F. E.: Thermodynamic Properties of 65 Elements, their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides, Bull. 605, Bureau of Mines, Washington: U. S. Government Printing Office 1963.
10. Peterson, D. T.; Colburn, R. P.: J. Phys. Chem. 70 (1966) 468.
11. Banus, M. D.; Gragron, R. W.: Rpt. ORNL CF — 52 — 2 — 212 (1952).
12. Ehrlich, P.; Peik, K.; Koch, E.: Z. anorg. allg. Chem. 324 (1963) 113.

13. Hansen M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill. 1958.
14. Weast, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland: Chemical Rubber Publishing Co. 1969/70.
15. Peterson, D. T.; Indig, M.: J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 5645.
16. Zintl, E.; Harder, A.: Z. Elektrochem. 41 (1935) 34.
17. Peterson, D. T.; Hammerberg, C. C.: J. Less — Common Metals 16 (1968). 457.
18. Worsham, J. E. Jr.; Wilkinson, N. K.; Shull, C. G.: J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 303.
19. Schriell, M.: Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937) 313.
20. Schumb, W. C. et al.: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1974) 2029.

Глава 3 МЕТАЛЛЫ IIIa ПОДГРУППЫ (В. ДИИЦ)

СКАНДИЙ

Скандий — водород

1. Диаграмма состояния [1—4], рис. 141. Фазы [5]: α -Sc гексагональная; β -Sc о.ц.к.; ScH_{2-x} г.ц.к.

Растворимость [H] α -Sc, рис. 142

$$\lg c = 1/2 \lg p - 2,5 + 4700/T \quad [600 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}, < 5 \text{ \% (ат.) H}] \quad [2].$$

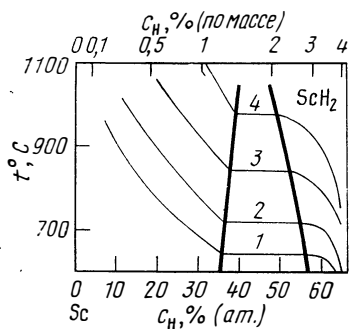


Рис. 141. Система Sc—H с изобарами [2], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10⁻¹; 2 — 10⁰; 3 — 10¹; 4 — 10²

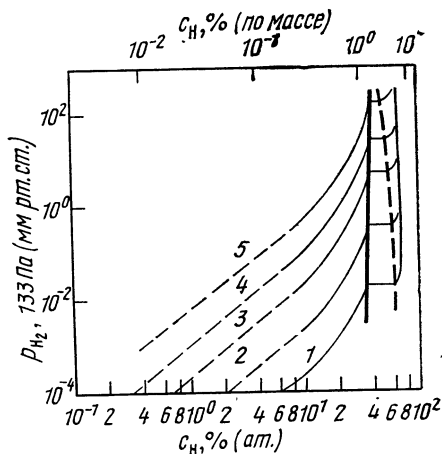


Рис. 142. Изотермы (p, c) в системе Sc—H [2], $^\circ\text{C}$:
1 — 600; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1000

Пределы растворимости [H] α -Sc

$$\lg c_{\text{max}} = 1,7 - 132/T \quad (600 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [2]^*.$$

Давление диссоциации ScH_{2-x} [2, 4]:

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,48 - 10490/T \quad (600 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [2].$$

Термодинамические значения [2, 3].

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Sc}}: \Delta G^\circ = -21\,600 + 14,2 T \text{ [9\% (ат.), 600 — 1050 }^\circ\text{C]} \text{ [2];}$$

$$\Delta G^\circ = -23\,050 + 16,46 T \text{ [23\% (ат.), 600 — 1050 }^\circ\text{C]} \text{ [2];}$$

$$\Delta G^\circ = -21\,730 + 16,86 T \text{ [35,50\% (ат.), 600 — 1050 }^\circ\text{C]} \text{ [2];}$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 + 1/(2-x) \alpha\text{-Sc} = 1/(2-x) \text{ScH}_{2-x}: \Delta G^\circ = -24\,000 + 17,4 T \text{ (600 — 1050 }^\circ\text{C)} \text{ [2].}$$

Скандий — углерод

Диаграмма состояния [6—8]. Фазы: Sc_4C_3 ; ScC г.д.к., тип NaCl , возможна еще Sc_2C .

Скандий — азот

Диаграмма состояния [6—8]. Фазы: ScN г.д.к., тип NaCl , температура плавления 2650°C , $\Delta H_{298}^\circ = -75,0$ кал/моль [9].

Скандий — кислород

Диаграмма состояния [10], рис. 143. Фазы: Sc_2O_3 о.д.к., тип Mn_2O_3 .

Термодинамические значения

$$\frac{2}{3} \text{Sc}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{3} \text{Sc}_2\text{O}_3: \Delta G^\circ = -151\,870 + 23,8 T \text{ (25 }^\circ\text{C)} \text{ [9]*.}$$

Термо-э.д.с. по сравнению с Cu при $0-70^\circ\text{C}$ в сплавах [O — примерно до 2% (ат.) O] возрастает от 5 до 15 мкВ/°C и составляет примерно 10 мкВ/°C между 2 и 35% (ат.) O и увеличивается линейно от 10 до 40 мкВ/°C при 35—50% (ат.) O [10].

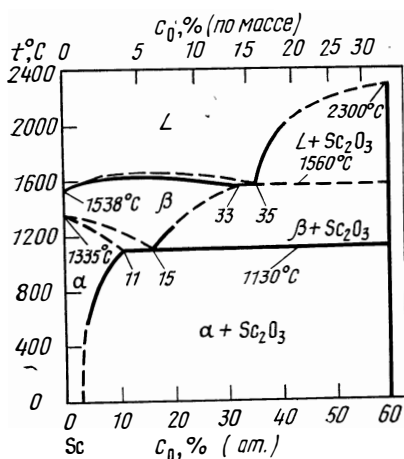


Рис. 143. Система $\text{Sc}-\text{O}$ [10]

Пределы растворимости $[\text{H}]_{\alpha\text{-Y}}$ [11, 12]

$$\lg c_{\text{max}} = 1,7 - 171/T \text{ (600 — 1300 }^\circ\text{C)} \text{ [11]*.}$$

Давление диссоциации YH_x [$x=1, 2$]

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,52 - 11\,870/T \text{ (600 — 950 }^\circ\text{C)} \text{ [12];}$$

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,09 - 11\,190/T \text{ (900 — 1300 }^\circ\text{C)} \text{ [11]*.}$$

ИТТРИЙ

Иттрий — водород

Диаграмма состояния [1, 11—13, 34], рис. 144. Фазы [11, 14, 15]: $\alpha\text{-Y}$ г.п.у.; $\beta\text{-Y}$ о.д.к., температура плавления 1226°C ; YH_x ($x=0,9\div 2,1$) г.д.к.; YH_x ($x=2,8\div 3,0$) гексагональная.

Растворимость $[\text{H}]_{\alpha\text{-Y}}$ [1, 11, 12], рис. 145

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,0 + 4250/T \text{ [900 — 1300 }^\circ\text{C, } < 10\% \text{ (ат.) H]} \text{ [11]*.}$$

Термодинамические значения [1, 2].

$$\frac{1}{2}H_2 = [H]_{\alpha-Y}: \Delta G^\circ = -18950 + 11,6T \quad [900 - 1300^\circ\text{C},$$

16% (ат.) Н] [11];

$$\Delta G^\circ = -19705 + 12,5T \quad [900 - 1300^\circ\text{C}, 33\% \text{ (ат.) Н}] [11];$$

$$\frac{1}{2}H_2 + 1/x \alpha - Y = 1/x Y_x H_x: \Delta G^\circ = -22200 + 13,6T \quad (900 - 1300^\circ\text{C}, x = 1, 2) [11].$$

Диффузия [H] $\alpha-Y$ $D = 3 \cdot 10^2 \exp(-36600/RT)$ (775—950°C, перемещение водорода в электрическом поле [16].

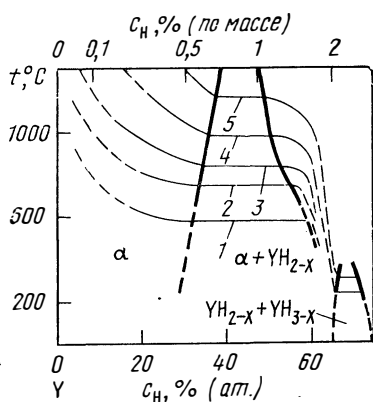


Рис. 144. Система Y—H с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.) [11—13]:
1 — 10⁻²; 2 — 10⁻¹; 3 — 10⁰; 4 — 10¹; 5 — 10²

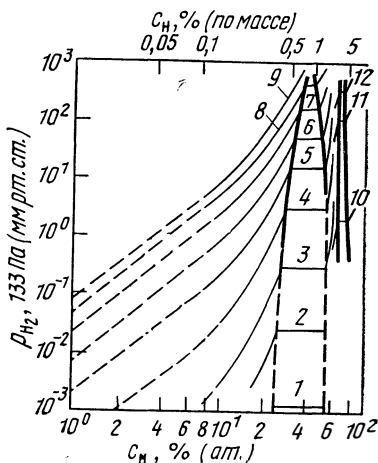


Рис. 145. Изотермы (p, c) в системе Y—H [11—13] °C:
1 — 600; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1000;
6 — 1100; 7 — 1200; 8 — 1300; 9 — 1400; 10 — 250; 11 — 300; 12 — 325

Электроперенос, см. табл. 4.

Процессы выделения фаз [1, 13]. При охлаждении α -твердого раствора выделяется гидридная фаза гексагональной структуры [10].

Плотность [17]. В первом приближении линейно уменьшается от 4,47 для чистого иттрия до 4,40 г/см³ для YH_{0,5} [33% (ат.)].

Электрические и магнитные свойства [1, 18]. Электросопротивление уменьшается от 78 [0% (ат.) Н] до 62 [10% (ат.) Н], т. е. на 42 мкОм × см [33% (ат.) Н] и магнитная восприимчивость линейно от 2,1 · 10⁻⁶ до 0,63 · 10⁻⁶ э.м.е. (электромагнитные единицы) при 62% (ат.) Н.

Механические свойства [19, 20]. Линейное возрастание твердости примерно от 65 (алмазная пирамида) до 128 HV при 33,3% (ат.) Н. Однако значения твердости для иттрия в сильной степени зависят от содержания кислорода [19]. Равномерное удлинение уменьшается от 15% при 0,1% (ат.) Н до 0,5% при 1% (ат.) Н, причем предел текучести возрастает в три раза [20].

Иттрий — углерод

Диаграмма состояния [8, 21, 22], рис. 146. Фазы [22—25]: γ г.д.к.; δ ; ϵ ; β -YC₂ тетрагональная объемноцентрированная; α -YC₂ г.д.к.

Пределы растворимости [C]_{α-γ} [26, 27], рис. 147

$$\lg c = 1,92 - 1750/T \quad (600 - 1520 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [26, 27].$$

Диффузия [C]_{α-γ}: $D = 2 \cdot 10^{-1} \exp(-29400/RT)$ (1235—1460°C, перемещение углерода в электрическом поле) [16].

Электроперенос, см. табл. 4.

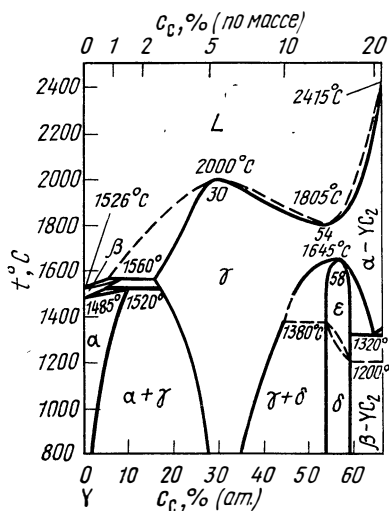


Рис. 146. Система Y—C [22]

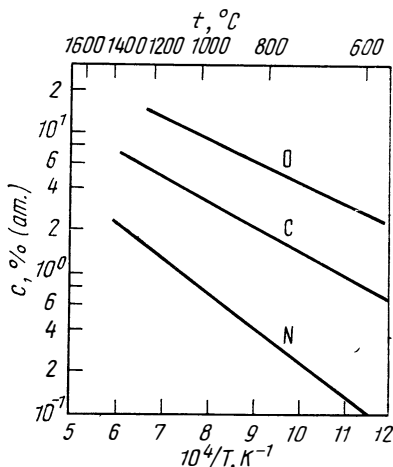


Рис. 147. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода в иттрии [27]

Иттрий — азот

Диаграмма состояния [7, 8, 27—30]. Фазы [28, 29]: YN г.ц.к., диссоциирует примерно при 1600°C. Незначительный подъем температуры плавления и превращения α — β происходит при добавках азота [27].

Пределы растворимости [N]_{α-γ} [27; 30], рис. 147

$$\lg c_{\max} = 1,92 - 2540/T \quad (600 - 1450 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [27].$$

Термодинамические значения

$$YN = [N]_{\alpha-Y} + \alpha - Y: \quad \Delta G^\circ = 11\,620 + 0,37T \quad (600 - 1450 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [27]^*;$$

$$YN: \quad \Delta H_{298}^\circ = -71,5 \pm 5 \text{ ккал/моль} \quad [9].$$

Диффузия [N]_{α-γ} [16, 31]: $D = 1 \cdot 10^{-3} \exp(-60000/RT)$ (1235—1460°C, перемещение азота в электрическом поле) [16].

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция. Реакция Y с N₂ между 800 и 1300°C крайне медленна, потому что YN действует как диффузионный барьер [31].

Твердость увеличивается от 86 при 1,9% (ат.) N до 110 HV при 7,6% (ат.) N [31].

Иттрий — кислород

Диаграмма состояния [32, 33], рис. 148. Фаза: Y₂O₃ о.ц.к.

Пределы растворимости [O]_{α-γ} [27, 33], рис. 147

$$\lg c_{\max} = 2,17 - 1480/T \quad (600 - 1200 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [27].$$

Термодинамические значения

$$\frac{1}{3} \text{Y}_2\text{O}_3 = [\text{O}]_{\alpha\text{-Y}} + \frac{2}{3} \alpha\text{-Y} : \Delta G^\circ = 6770 -$$

$$- 0,78 T \quad (600 - 1200^\circ\text{C}) \quad [27]^*;$$

$$\frac{2}{3} \alpha\text{-Y} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{3} \text{Y}_2\text{O}_3 : \Delta G^\circ = - 151\,800 + 23,3 T \quad (25^\circ\text{C}) \quad [9].$$

Диффузия $[\text{O}]_{\alpha\text{-Y}}$ [16, 38]: $D = 1 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (1200—1400°C, окисление [38], и перемещение кислорода в электрическом поле [16]).

Электроперенос, см. табл. 4.

Окисление на воздухе [35—39].

Наблюдают различные формы кинетических зависимостей: линейную [39] — линейную — параболическую [36], параболическую [38] и кубическую [39]. Незначительное совпадение результатов. Фтор оказывает сильное влияние на окисление [37]. Энергия активации для области линейной зависимости 10,71 ккал/моль [35]. Температурная зависимость при параболической закономерности (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 5,15 \cdot 10^{-6} \exp(-44500/RT)$ (900—1400°C) [38]. Катастрофическое окисление начинается уже при 900—1000°C [36].

Механические свойства [40, 41]. Соотношение растворенного кислорода к кислороду, выделенному в виде оксидов, а также распределение оксидов сильно изменяет зависимость твердости от содержания кислорода.

При росте от 0,3 до 2,8% (ат.) O твердость возрастает от 62 до 100 HV (литой материал). В опытах при комнатной температуре возрастание содержания кислорода от 0,6 до 1,4 или 3,7% (ат.) уменьшает удлинение от 12,6 до 6,1, или 7% [40]. Разница между Y с $0,5\%$ (ат.) O и Y с 2,1% (ат.) O незначительна [41].

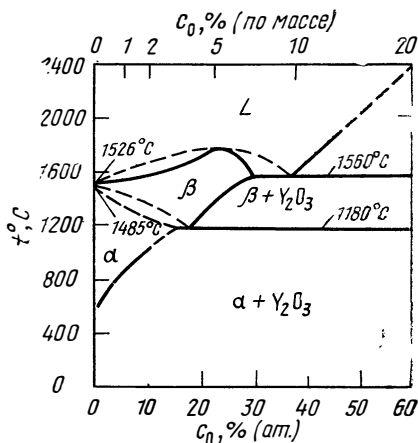


Рис. 148. Система Y—O [33]

Тройные системы

Y—Sc—H [1, 42]. Равновесное давление, диаграмма состояния, изотермический разрез при 800°C.

Y—Zr—H. Диаграмма состояния при 25 и 700°C. Отсутствие тройных фаз [43]. Данные по прочности сплава Y с 30% (ат.) Zr, содержащего водород, при 310—1100°C [1, 44].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
2. Liebermann, M. L.; Wahlbeck, P. G.: J. Phys. Chem. 69 (1965) 3514.
3. Stampfer, J. F.: Rpt. LA—3473 (1966).
4. Beck, R. L.: DRI—Rpt. LAR—10 (1960).
5. McGuire, J. C.; Kemper, C. P.: J. Chem. Phys. 33 (1960) 1584.
6. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw—Hill 1958.
7. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw—Hill 1965.

8. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
9. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: pergamon 1967.
10. *Купрашвили И. С., Наумкин О. П., Савицкий Е. М.* — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1969, т. 5, вып. 12, с. 2123.
11. *Blackledge, J.; Lundin, C. E.*: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 838.
12. *Edwards, R. K.; Wahlbeck, G. P.; Yannopoulos, L. N.*: J. Phys. Chem. 69 (1965) 2510.
13. Eigene Untersuchungen.
14. *Dailer, K.; Frank, B. Z.*: Z. Naturforschung 15b (1966) 58.
15. *Pebler, A.; Wallace, W. E.*: J. Phys. Chem. 66 (1962) 148.
16. *Carlson, O. N.; Schmidt, F. A.; Peterson, D. T.*: J. Less-Common Metals 10 (1966) 1.
17. *Funston, E. S.*: Nuclear Metallurgy 7 (1960) 53.
18. *Parker, D. S.*: USAEC-Rpt. APEX-558 (1960).
19. *Lundin, C. E.; Klodt, D. T.*: USAEC-Rpt. APEX-308 (1957).
20. *Carlson, O. N.; Gibson, E. D.*: Rpt. IS351 (1961) 43.
21. *Chubb, W.; Keller, D. L.*: USAEC-Rpt. BMI-1685 (1964).
22. *Carlson, O. N.; Paulson, W. M.*: Trans. AIME 242 (1968) 846.
23. *Spedding, F. H.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 4499.
24. *Dean, G. et al.*: Compt Rend. 259 (1964) 2442.
25. *Bachella, G. L.* et al.: Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 89 (1966) 226.
26. *Paulson, W. M.*: USAEC-Rpt IS-T-193 (1967).
27. *Carlson, O. N.; Lichtenberg, R. R.; Warner, J. C.*: J. Less-Common Met. 35 (1974) 275.
28. *Spedding, F. H.; Daane A. H.*: The Rare Earths, New York: Wiley 1961, s. 258.
29. *Kemper, C. P.* et al.: J. Phys. Chem. 61 (1957) 1237.
30. *Carlson, O. N.; Warner, J. C.*: Rpt. IS-1500 (1966).
31. Rpt. APEX-360 (1958).
32. *Carlson, O. N.; Mc Mullen, W. D.; Gibson, E. D.*: USAEC-Rpt. IS-351 (1961) 26.
33. *Tucker, R. C.; Carlson, O. N.*: USAEC-Rpt. IS-812 (1964).
34. *Landin, N. A.*: Zhur. Neorg. Khim 16 (1971) no. 2, 519.
35. *Love, B.*: USAEC-Rpt. WADD-TR 61 (1961).
36. *Carlson, O. N.; Schmidt, F. A.; Wells, R. L.*: Rpt. IS-115 (1960).
37. *Carlson, O. N.; Haefling, J. A.*: Rpt. IS-351 (1961) 124.
38. *Borchardt, J. H.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 711.
39. *Greene, N. D.; Hodge, F. G.*: Corrosion 22 (1966) 206.
40. *Simmons, C. R.* In [28] 439.
41. *Carlson, O. N.* et al.: ASTM-Special Techn. Publ. Nr. 272 (1960) 144.
42. *Liebermann, M. L.* et al.: J. Phys. Chem. 69 (1965) 3973.
43. *Sherbak, V. I.*: Zhur. Neorg. Khim 17 (1972) no. 4, 1156.
44. *Parker, D. S.; Huffine, C. L.*: USAEC Rpt. APEX-562 (1960).

Глава 4

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ (В. Диитц)

О растворимости газов и углерода в редкоземельных металлах существуют точные данные только для отдельных систем с водородом. Ряд исследований посвящен преимущественно соединениям. Чтобы выдержать порядок изложения в этой главе, мы представили сведения о 14 элементах и только для систем лантан—водород и церий—водород данные соответствуют обычной схеме. Важнейшие результаты для остальных систем представлены

в табл. 40 и 41. В виде исключения отказались от ссылок на частично существующие диаграммы из соответствующих оригинальных или обзорных работ.

СИСТЕМЫ С ВОДОРОДОМ

Исследования выполнены почти целиком с гидридами. Вид диаграмм состояния (T, C) легких редкоземельных металлов (лантана, церия, празеодима и неодима) отличается от диаграмм состояния тяжелых редкоземельных металлов (самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция) (рис. 149 и 150). В частности, получены следующие значения.

Лантан — водород

Диаграмма состояния [1—5], рис. 151. Фазы: α -La гексагональная; β -La г.ц.к.; γ -La о.ц.к.; температуры переходов 310 и 864°C; температура плавления 920°C; LaH_x ($2 < x < 3$) г.ц.к.

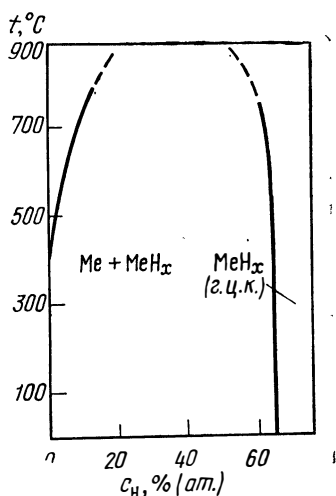


Рис. 149. Схематическая диаграмма (T, c) систем водорода с лантаном, церием, празеодимом и неодимом [8]

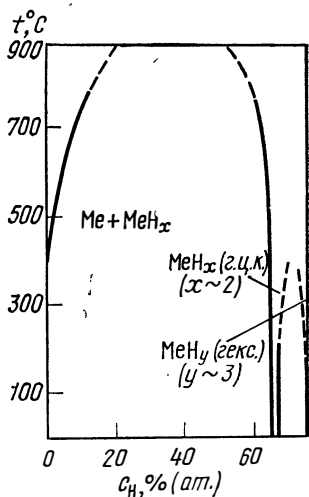


Рис. 150. Схематическая диаграмма (T, c) систем водорода с самарием, гадолинием, диспрозием, европием, тербием, гольмием, тулием и лютецием [8]

Растворимость $[\text{H}]_{\beta\text{-La}}$

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,0 + 4170/T \quad (300 - 750^\circ\text{C}) \quad [1, 4]^*$$

Пределы растворимости $[\text{H}]_{\beta\text{-La}}$

$$\lg c_{\text{max}} = 2,4 - 1260/T \quad (300 - 750^\circ\text{C}) \quad [4].$$

Давление диссоциации LaH_x [1, 3]

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,8 - 10860/T \quad (300 - 750^\circ\text{C}) \quad [1].$$

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\beta\text{-La}}: \quad \Delta G^\circ = -19100 + 16,3T \quad (300 - 750^\circ\text{C}) \quad [1, 4]^*;$$

$$\frac{1}{x} \beta\text{-La} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{x} \text{LaH}_x: \quad \Delta G^\circ = -24840 + 18,1T \quad (500 - 800^\circ\text{C}) \quad [4].$$

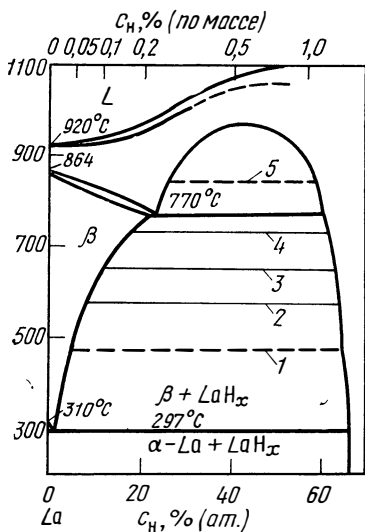


Рис. 151. Система La—H с изобарами [3], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-4} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 10^0 ; 5 — 10^1

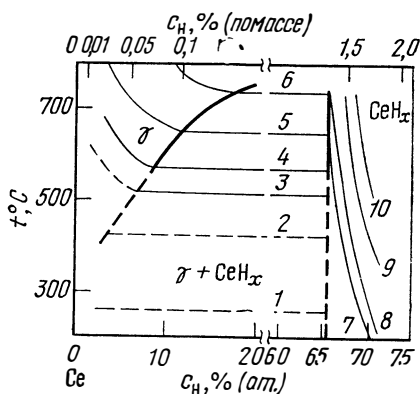


Рис. 152. Система Ce—H с изобарами [6], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-10} ; 2 — 10^{-5} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-2} ; 5 — 10^{-1} ; 6 — 10^0 ; 7 — 10^{-1} ; 8 — 10^0 ; 9 — 10^2 ; 10 — 10^3

Церий — водород

Диаграмма состояния [1, 6], рис. 152. Фазы [1, 7, 18—20]: γ -Ce г.ц.к.; δ -Ce о.ц.к.; температура перехода 725°C , температура плавления 797°C ; низкотемпературные модификации α -Ce г.ц.к., β -Ce г.п.у., температура перехода $\alpha - \beta$ 178°C , $\beta - \gamma$ 10°C ; CeH_x ($x = 1,9 \div 3,0$) г.ц.к.

Растворимость $[\text{H}]_{\gamma\text{-Ce}}$

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,6 + 3900/T \quad (500 - 700^\circ\text{C}) \quad [6]^*$$

Пределы растворимости $[\text{H}]_{\gamma\text{-Ce}}$

$$\lg c_{\text{max}} = 2,8 - 1560/T \quad (550 - 700^\circ\text{C}) \quad [6]^*$$

Давление диссоциации CeH_x [1, 3, 6, 7]:

$$\lg p_{\text{H}_2} = 10,8 - 10920/T \quad (500 - 750^\circ\text{C}) \quad [6].$$

Термодинамические значения [1, 3, 6, 7]:

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\gamma\text{-Ce}}: \quad \Delta G^\circ = -17800 + 14,4T \quad (500 - 800^\circ\text{C}) \quad [6];$$

$$1/x \gamma\text{-Ce} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = 1/x \text{CeH}_x: \quad \Delta G^\circ = -24970 + 18,1T \quad (300 - 750^\circ\text{C}) \quad [6].$$

Другие системы с водородом

Табл. 40 содержит данные о фазах, для которых известны давления диссоциации дигридов и пределы растворимости. Значения ΔG° реакции $1/x \text{Me} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = 1/x \text{MeH}_x$ позволяют рассчитать из известной зависимости $\lg p_{\text{H}_2} = A + B/T$ значения $\Delta G^\circ = 2,287 [(A - 2,88) T + B]$. Оценки растворимости из концентраций насыщения и давлений диссоциации для MeH_x см. главу 18.

Данные о системах с водородом редкоземельных металлов

Металлы	Фазы [2, 11, 12]	Давление диссоциации MeH_x [2] $\lg p_{H_2}$ (мм рт. ст.)	Пределы растворимости
Pr	α гекс.; β о. ц. к. (795—931°C); PrH_x ($x=2\div 3$) г. ц. к.	10,526—10,870/ T [2] 10,229—10,446/ T [1] (600—800°C)	850°C: ~33% (ат.) [2] 650°C: ~16,5% (ат.) [2]
Nd	α гекс.; β о. ц. к. (862—1024°C), NdH_x ($x=2\div 3$) г. ц. к.	10,482—11,031/ T [2] 9,370—9,796/ T [1] (600—800°C)	$\lg c_{max} = 2,5 - 1265/T$ [диаграмма (T, c)] 300—680°C [9]
Sm	α ромбоэдр.; β о. ц. к. (917—1072°C); SmH_2 г. ц. к.; SmH_3 гекс.	11,4—11,700/ T [8] 8,616—9,393/ T [10] (600—800°C)	
Eu	α о. ц. к., $t_{пл} = 826^\circ C$; EuH_2 орторомб.		
Gd	α гекс.; β о. ц. к. (1264—1312°C); GdH_2 г. ц. к.; GdH_3 гекс.	9,72—10,250/ T [13] 9,426—9,871/ T [10] (600—800°C)	800°C: 30% (ат.) [2] 650°C: 25% (ат.) [2]
Tb	α гекс.; β о. ц. к. (1287—1356°C); TbH_2 г. ц. к., TbH_3 гекс.	10,28—11,320/ T [14]	См. также [16]
Dy	α гекс.; β о. ц. к. (1384—1407°C) DyH_2 г. ц. к.; DyH_3 гекс.	11,16—12,120/ T [14]	
Ho	α гекс.; β о. ц. к. (1428—1461°C); HoH_2 г. ц. к.; HoH_3 гекс.	11,4—12,110/ T [14]	
Er	α гекс.; β о. ц. к. (1370—1497°C); ErH_2 г. ц. к.; ErH_3 гекс.	10,57—11,500/ T [15] (600—950°C)	$\lg c_{max} = 1,66 - 155/T$ $c \sim \sqrt{p}$ до 40% (ат.) [15]
Tm	α гекс. (β о. ц. к.), $t_{пл} = 1545^\circ C$; TmH_2 г. ц. к.; TmH_3 гекс.	10,82—11,750/ T [14]	
Yb	α г. ц. к., β о. ц. к. (798—824°C); YbH_2 орторомб.; YbH_2 куб.		Другие гидридные фазы $YbH_{2,55}$ [2]
Lu	α гекс. (β о. ц. к.), $t_{пл} = 1652^\circ C$; LuH_2 г. ц. к.; LuH_3 гекс.	10,20—10,730/ T [14]	Переход α -фазы [31]

Данные о системах углерода и кислорода с редкоземельными металлами [18—21]

Редкоземельные металлы	Системы с углеродом	Системы с кислородом				
	фазы, структуры, температура плавления	фазы	структуры	температура плавления, °С	ΔH_{298}° , ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)
La	La ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ (1415 °С) δ - LaC ₂ тетр.о.ц. ε - LaC ₂ куб., тип FeS ₂ (2356 °С)	LaO La ₂ O ₃	г.ц.к., тип NaCl А: гекс. С: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2350	430,5	30,6
Ce	Ce ₂ C ₃ о.ц.к. (>1700 °С) CeC ₂ тетр.о.ц.к, тип CaC ₂ (2300 °С)	CeO Ce ₂ O ₃ CeO ₂	г.ц.к., тип NaCl А: гекс. С: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃ β-, γ-, δ-Ce ₂ O ₃ ромбоэдр. г.ц.к., тип CaF ₂	>2600	434,9 260,2	36,0 14,0
Pr	Pr ₂ C ₃ о.ц.к, тип U ₂ C ₃ (возможно, не стабильны) PrC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂ (2535 °С)	Pr ₂ O ₃ PrO _{1,714} PrO _{1,778} PrO _{1,800} PrO _{1,818} Pr ₆ O ₁₁ (PrO _{1,833}) PrO ₂	А: гекс., тип La ₂ O ₃ С: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃ О.ц.к., тип Mn ₂ O ₃ Куб. Г.ц.к., тип CaF ₂	1400 450—1050	436,8 224	 227,7 240
[Nd	Nd ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ NdC ₂ тетр.г.ц., тип CaC ₂ (>2000 °С)	NdO Nd ₂ O ₃	Г.ц.к., тип NaCl А: гекс., тип La ₂ O ₃ В: моноклин. С: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	1800 2272	432,1	

Редкоземельные металлы	Системы с углеродом	Системы с кислородом				
	фазы, структуры температура плавления, °С	фазы	структуры	темпера- тура плав- ления, °С	ΔH_{298}° , ккал/моль	S_{298}° , кал/ /моль·К
Pm	—	Pm ₂ O ₃	О.ц.к., тип Mn ₂ O ₃			
Sm	Sm ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Sm ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ SmC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂ (2200 °С)	SmO _{0,4} SmO Sm ₂ O ₃	Г.ц.к., тип ZnS Г.ц.к., тип NaCl B: моноклин. C: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2350	433,9	36,1
Eu	EuC _{1,87±0,5} тетр.о.ц., тип CaC ₂	EuO Eu ₁₆ O ₂₁ Eu ₃ O ₄ Eu ₂ O ₃	Г.ц.к., тип NaCl Орторомб. B: моноклин. C: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2050	393,9	
Gd	Gd ₂ C ромбоэдр Gd ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Gd ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ GdC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Gd ₂ O GdO	A: гекс. B: моноклин. C: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2350	443,0	36,0
Tb	Tb ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Tb ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ TbC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Tb ₂ O ₃ TbO _{1,715} TbO _{1,81} TbO _{1,83}	B: моноклин. C: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃ Ромбоэдр. } давление O ₂ Триклин. } частично Ромбоэдр. } > 1ат [30]	2387	436,8 223,3 226,4	
Dy	Dy ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Dy ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ DyC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Dy ₂ O ₃	B: моноклин. C: о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2340 2150	445,2	[23]

Редкоземельные металлы	Системы с углеродом	Системы с кислородом				
	фазы, структуры, температура плавления	фазы	структуры	температура плавления, °С	ΔH_{298}° , ккал/моль	S_{298}° , ккал/моль·К
Ho	Ho ₂ C ромбоэдр. Ho ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Ho ₂ C ₃ о.ц.к., тип U ₂ C ₃ и Y ₂ C ₃ HoC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Ho ₂ O ₃	<i>B</i> : моноклин. (закаленный) при 25 кбар (1000 °С) <i>C</i> : о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2350	449,6	37,8
Er	Er ₂ C ромбоэдр. Er ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Er ₂ C ₃ , тип Y ₂ C ₃ ErC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Er ₂ O ₃	<i>B</i> : моноклин. (закаленный) при 30 кбар (1020 °С) <i>C</i> : о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃		453,6	36,6
Tm	Tm ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Tm ₂ C ₃ , тип Y ₂ C ₃ TmC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Tm ₂ O ₃	<i>B</i> : моноклин. (закаленный) при 40 кбар (1005 °С) <i>C</i> : о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2400		
Yb	Yb ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N, см. также [22] Yb ₂ C ₃ YbC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂ диссоциирует при $p < 10^{-4}$ мм рт.ст. и 800 °С	YbO Yb ₂ O ₃	<i>A</i> : г.ц.к., тип NaCl <i>B</i> : моноклин. (закаленный) при 40 кбар (1000 °С) <i>C</i> : о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	>2500		
Lu	Lu ₃ C г.ц.к., тип Fe ₄ N Lu ₂ C ₃ , тип Y ₂ C ₃ LuC ₂ тетр.о.ц., тип CaC ₂	Lu ₂ O ₃	<i>B</i> : моноклин, тип Sm ₂ O ₃ [закаленный при 40 кбар (1000 °С)] <i>C</i> : о.ц.к., тип Mn ₂ O ₃	2410		

Изменения свойств. Влияние водорода на параметры решетки (гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, лютеция, иттрия, скандия) Параметры решеток насыщенных проб в ряду Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu (Y, Sc) возрастают, очень большие значения — для тулия и лютеция [17].

СИСТЕМЫ С УГЛЕРОДОМ

Сведения о диаграммах состояния, как они представлены в работах [18—20], приведены в табл. 41.

Электроперенос углерода в лютеций, см. табл. 4.

СИСТЕМЫ С АЗОТОМ

По данным [18—20], существуют мононитриды типа MeN г.д.к., тип $NaCl$; температура плавления CdN $2500^{\circ}C$; температура точки Кюри TbN $43 K$; ΔH_{298} , ккал/моль: LuN — 71,5, CeN — 78.

Электроперенос азота в лютеций, см. табл. 4.

СИСТЕМЫ С КИСЛОРОДОМ

Данные о диаграммах состояния [18—20] и термодинамические значения [21] представлены в табл. 41. Дискуссионна стабильность более низких оксидов, особенно EuO , SmO и YbO [24]. Существуют тщательные исследования диаграммы (p , T , C), особенно в области фаз от $PrO_{1,5}$ до PrO_2 [25], от $TbO_{1,5}$ до $TbO_{1,85}$ [30]. Обзор оксидов дан авторами [29]. *Электроперенос* кислорода в лютеций, см. табл. 4.

Тройные системы

Ce—C—O. Диаграмма состояния, изотермические разрезы при 1150 — $1600^{\circ}C$ [26].

Ce—O—N. Диаграмма состояния, оксинитрид $CeN_{0,55}O_{0,68}$ представлен в работе [27].

La—Ca—H. Равновесное давление над тройными сплавами с $La/Ca > 0,5$ в области $(La+Ca)H_{2,2-2,6}$ [28].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mulford, R. N. R.; Holley, C. E.*: J. Phys. Chem. 59 (1955) 1222.
2. *Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
3. *Korst, W. L.; Warf, J. C.*: Inorg. Chem. 5 (1966) 1719.
4. *Peterson, D. T.; Straatmann, J. A.*: J. Phys. Chem. 70 (1966) 2980.
5. *Hardcastle, K. I.; Warf, J. C.*: Inorg. Chem. 4 (1966) 1728.
6. *Lundin, C. E.*: Trans. AIME 236 (1966) 978.
7. *Streck, R.; Dialer, K.*: Z. anorg. u. allg. Chem. 306 (1960) 141.
8. *Mulford, R. N. R.*: USAEC-Rpt. AECU-3813.
9. *Peterson, D. T. et al.*: J. Less-Common Metals 23 (1971) 183.
10. *Jones, P. M. S.; Aslett, T.*: AWRE-Rpt. 0—31/66 (1966).
11. *Gschneidner, K. A.*: Rare Earth Alloys, Princetown: D. van Nostrand Comp. 1961, s. 13.
12. *Spedding, F. H.; Daane, A. H.*: The Rare Earths, New York: Wiley 1961, s. 182.
13. *Sturdy, G. E.; Mulford, R. N. R.*: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 1084.
14. *Jones, P. M. et. al.*: AWRE-Rpt. 0—22/64 (1964)
15. *Lundin, C. E.*: Trans. AIME 242 (1968) 903.
16. *Libowitz, G. G.; Pack, J. G.*: J. Phys. Chem. 73 (1969) 2352.
17. *Spedding, F. H.; Beandry, B. J.*: J. Less-Common Metals 25 (1971) 61.

18. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
19. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
20. Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
21. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry 4th ed. Oxford: Pergamon Press 1967.
22. Haschke, J. M.; Eick, H. A.: J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 1526.
23. Huber, E. J. et al.: J. Chem. Thermodynamics 3 (1971) 643.
24. McCathy, G. J.; White, W. B.: J. Less-Common Metals 22 (1970) 409.
25. Hyde, B. G. et al.: Proc. Roy. Soc. A 259 (1966) 583.
26. Clark, N. J.; Mc Colm, I. J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 117.
27. Manske, K. J.: Dissertation, Michigan State University, East Lansing/Mich. USA 1969.
28. Messer, C. E. et al.: J. Less-Common Metals 27 (1972) 371.
29. Eyring, L. In A. M. Alper: High Temperature Oxides, Pt. II, New York: Academic Press 1970.
30. Hyde, B. G.; Eyring, L. In L. Eyring (ed.): Rare Earth Research III, New York: Gordon and Breach 1965.
31. Daou, J. N.; Bonnet, J.: Compt. Rend. 269 (1969) 368.

Глава 5 АКТИНИДЫ

Из актинидов только актиний, торий, протактиний и уран существуют в природе, причем актиний и протактиний появляются в очень малых количествах. Из искусственно получаемых актинидов от нептуния (порядковый номер 93) до лоуренсия (порядковый номер 103) только плутоний существует в большом количестве и играет важную роль в атомной технике. В этой главе подробно представлены только системы урана, тория и плутония. Для остальных металлов этой группы имеющиеся в распоряжении значения представлены в обычном порядке.

УРАН (Е. Гебхардт и Р. Ротенбахер)

Растворимость газов и углерода в твердом уране относительно мала [$< 0,5\%$ (ат.)], за исключением высоких давлений водорода. Так как уран практически используется только в реакторостроении и главным образом в виде соединений UO_2 , UC , UN , то сведений о газах и углероде в уране существует немного и они противоречивы [1—6].

Уран — водород

Диаграмма состояния [1—10], рис. 153. Фазы: α -U орторомбическая; β -U тетрагональная; γ -U о.ц.к.; β - UH_3 кубическая, тип β -W, $> -40^\circ C$; α - UH_3 кубическая; $< -40^\circ C$ возможны метастабильные.

Растворимость [7, 11], рис. 154—156. Для $c < 1\%$ (ат.) H справедливо [7]:

$$[H]_{\alpha-U}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,31 - 388/T (< 668^\circ C);$$

$$[H]_{\beta-U}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,22 - 892/T (667 - 775^\circ C);$$

$$[H]_{\gamma-U}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,68 - 227/T (775 - 1132^\circ C);$$

$$[H]_U \text{ ж}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,20 - 587/T (> 1132^\circ C).$$

Для $c > 10\%$ (ат.) Н и $t > 400^\circ\text{C}$ вместо выражения Ψp по [8] принимают приближенно $c \approx p^2$. Результаты [7] и [8] находятся в противоречии, рис. 154.

Пределы растворимости [8], рис. 153.

Давление диссоциации UH_3

$$\text{UH}_3 - \alpha\text{-U}: \lg p_{\text{H}_2} = 9,39 - 4590/T \quad (300 - 600^\circ\text{C}) \quad [7];$$

$$\text{UH}_3 - \alpha\text{-U}: \lg p_{\text{H}_2} = 8,93 -$$

$$- 4200/T \quad (570 - 660^\circ\text{C}) \quad [8];$$

$$\text{UH}_3 - \beta\text{-U}: \lg p_{\text{H}_2} = 7,88 -$$

$$- 3250/T \quad (660 - 750^\circ\text{C}) \quad [8];$$

$$\text{UH}_3 - \gamma\text{-U}: \lg p_{\text{H}_2} = 5,98 -$$

$$- 1290/T \quad (750 - 820^\circ\text{C}) \quad [8];$$

Термодинамические значения. Теплота растворения [8] равна при 5–30% (ат.) — 10 ккал/моль Н. Напротив, по [7] можно рассчитать при $> 0,5\%$ (ат.) ΔH от +1,05 до +4,02 ккал/моль Н). Хотя переход от эндотермической реакции растворения к экзотермической принципиально невозможен, оба результата являются взаимноисключающими.

Диффузия

$$[\text{H}]_{\alpha\text{-U}}:D = 1,95 \cdot 10^{-2} \times$$

$$\times \exp(-11070/RT) \quad (450 - 650^\circ\text{C}) \quad [7,9];$$

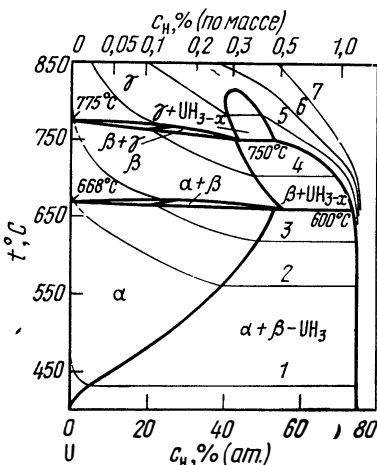


Рис. 153 Система U—H с изобарами [8], 0,1 МПа (ат.):

1 — 1; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50; 5 — 75; 6 — 100; 7 — 150

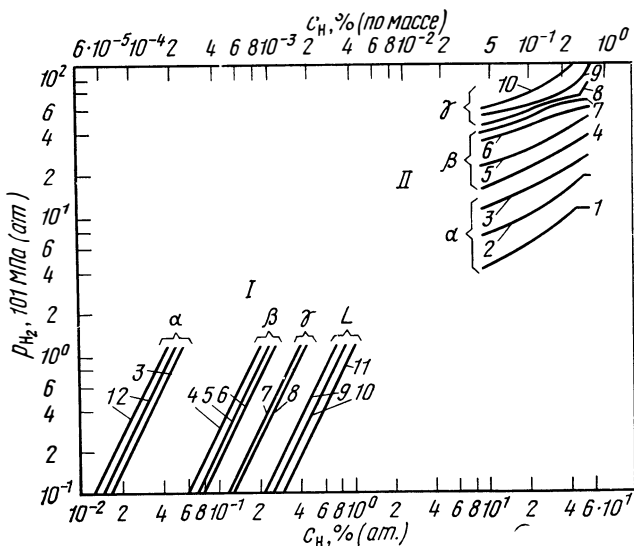


Рис. 154. Изотермы (p, c) в системе U—H, $^\circ\text{C}$:

I — по данным [7]: 1 — 450; 2 — 550; 3 — 660; 4 — 670; 5 — 725; 6 — 770; 7 — 780; 8 — 1125; 9 — 1140; 10 — 1400; 11 — 1800;
II — по данным [8]: 1 — 570; 2 — 620; 3 — 650; 4 — 680; 5 — 710; 6 — 740; 7 — 770; 8 — 800; 9 — 830; 10 — 860

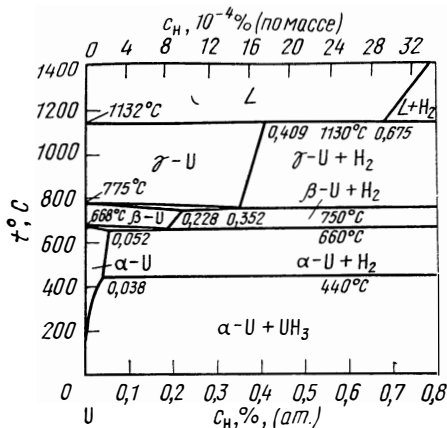


Рис. 155. Изобарный разрез системы U-H при $p=1$ ат H_2 [1, 13]

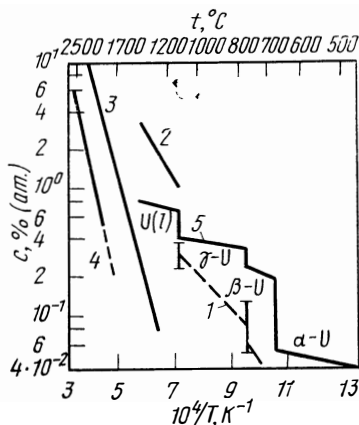


Рис. 156. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода и изобарная растворимость водорода в уране: 1 - $[C]_{\gamma-U}$ [18]; 2 - $[C]_{U_{ж}}$ [18]; 3 - $[N]_{U_{ж}}$ [58]; 4 - $[O]_{U_{ж}}$ [48]; 5 - H, 1 ат [3, 7]

$$[H]_{\beta-U}: D = 3,3 \cdot 10^{-4} \exp(-3600/RT) (660 - 750^\circ\text{C}) \quad [9];$$

$$[H]_{\gamma-U}: D = 1,5 \cdot 10^{-3} \exp(-11400/RT) (750 - 1000^\circ\text{C}) \quad [9];$$

Абсорбция [6, 9, 12]. Линейная зависимость от времени, максимальная скорость при 250°C с последующим уменьшением, рис. 157. По [12], справедливо при $95-250^\circ\text{C}$ (v , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$): $v = 1,3 p^{0,75} \exp(-1820/RT)$.

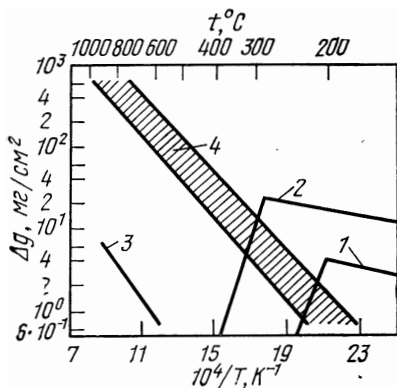


Рис. 157. Увеличение массы образцов Δg урана в H_2 , N_2 , O_2 и на воздухе в течение 1 ч при давлении, 133 Па (мм рт. ст.): 1 - H_2 , 70 [12]; 2 - H_2 , 430 [12]; 3 - N_2 [28]; 4 - O_2 , воздух [36]

Ниже 100°C справедливо [13].

$$v = \frac{6,1 \cdot 10^4 \cdot p_{H_2} \cdot \exp(-15700/RT)}{3 \cdot 10^4 \exp(-9700/RT) + 6,3 \cdot p_{H_2} \exp(-600/RT)}$$

Выше 250°C справедливо $v \sim (p - p_0)^{2,5}$ с p_0 , равным равновесному давлению H_2 [9]. Для D_2 скорость абсорбции значительно меньше [9].

Дегазация

При 400—700°C лимитирующим звеном является диффузия [7].

Механические свойства [9, 14]. Переход из хрупкого состояния в пластичное при нагреве до 600°C в H_2 сдвигается в область более высоких температур (от 0 до 50°C). Удлинение при разрыве δ и прочность на разрыв σ_B , уменьшаются с возрастанием содержания водорода. Условия опытов влияют больше, чем содержание водорода [14, 15], рис. 158.

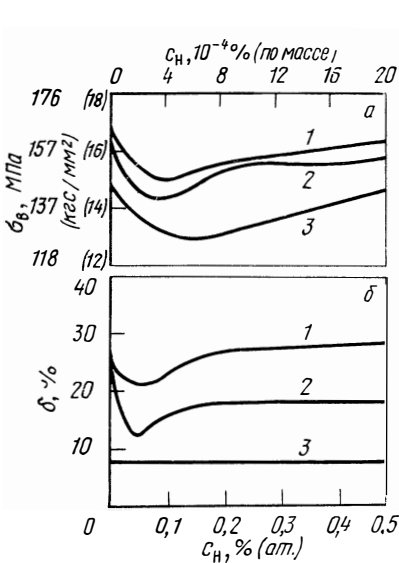


Рис. 158. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_B и относительное удлинение при разрыве δ урана при различных условиях испытаний:

1 — вакуум; 2 — воздух; 3 — вода

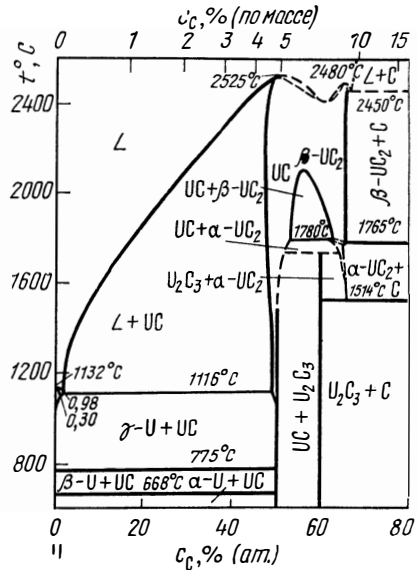


Рис. 159 Система U—C [2, 17]

Уран — углерод

Диаграмма состояния [2, 16—21], рис. 159. Фазы [16, 20]: UC г.д.к., тип NaCl при $>1780^\circ C$; U_2C_3 о.д.к. при $<1780^\circ C$; $\alpha-UC_2$ тетрагональная объемноцентрированная, тип CaC_2 при $1514-1765^\circ C$; $\beta-UC_2$ г.д.к., тип FeS_2 при $1765-2450^\circ C$.

Пределы растворимости, рис. 156

$$[C]_{\alpha-U}: c < 0,006\% (\text{ат.}) (< 3 \text{ ppm}) \quad [18];$$

$$[C]_{\beta-U}: c < 0,020\% (\text{ат.}) (< 10 \text{ ppm}) \quad [18];$$

$$[C]_{U_{\text{ж}}}: \lg c = 2,87 - 4000/T \quad (1117 - 1400^\circ C) \quad [18].$$

Термодинамические значения [17—19, 22, 23]

$$UC = [C]_{U_{\text{ж}}} + U_{\text{ж}}: \Delta G^\circ = 18300 - 4,0 T \quad (1117 - 1400^\circ C) \quad [18];$$

$$U_T + C = UC: \Delta G^\circ = -21600 - 1,5 T \quad (25 - 1117^\circ C) \quad [23];$$

$$U_{\text{ж}} + C = UC: \Delta G^\circ = -24600 + 1,2 T \quad (1117 - 2500^\circ C) \quad [23];$$

Диффузия. Существуют доказательства диффузии углерода в расплавах урана [18].

Уран — азот

Диаграмма состояния [2, 24, 58], рис. 160. Фазы: UN г.д.к., тип NaCl; α - U_2N_3 о.д.к., тип Mn_2O_3 при $< 1130^\circ C$; β - U_2N_3 гексагональная, тип La_2O_3 при $> 1130^\circ C$; UN_2 г.д.к., тип CaF_2 , возможно, в области, богатой азотом, существует фаза U_2N_3 [24].

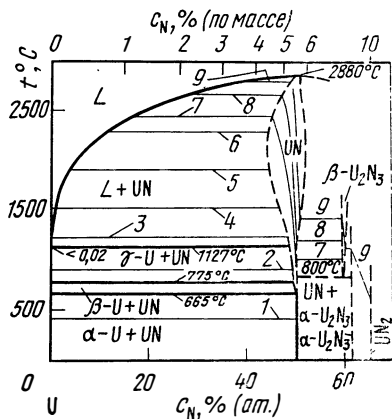


Рис. 160. Система U—N с изобарами [2, 24], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-30} ; 2 — 10^{-15} ; 3 — 10^{-8} ; 4 — 10^{-5} ;
 5 — 10^{-2} ; 6 — 10^0 ; 7 — 7,6; 8 — 76; 9 — 760

Пределы растворимости [58].

$$[N]_{\alpha-U}, [N]_{\beta-U}, [N]_{\gamma-U}: c_{\max} < 0.017\% (\text{ат.}) (10 \text{ пр}) [2];$$

$$[N]_{U_{ж}} \lg c_{\max} = 4,41 - 8480/T (1250 - 2800^\circ C) [58].$$

Давление диссоциации UN [24—26], рис. 160

$$UN - U_T: \lg p_{N_2} = 11,2 - 30500/T (25 - 1130^\circ C) [24];$$

$$UN - U_{ж}: \lg p_{N_2} = 12,7 - 31980/T (1250 - 2250^\circ C) [58].$$

Давление диссоциации для U_2N_3 [24, 54, 58], изотермы (p, C) для α - U_2N_3 [58].

Термодинамические значения [23, 24, 26, 58].

$$UN = [N]_{U_{ж}} + U_{ж}: \Delta G^\circ = 38790 - 11T (1250 - 2800^\circ C) [58]*;$$

$$U_T + 1/2 N_2 = UN: \Delta G^\circ = -70000 + 20,5T (25 - 1130^\circ C) [23];$$

$$U_{ж} + 1/2 N_2 = UN: \Delta G^\circ = -71200 + 21,5T (1130 - 1700^\circ C) [23].$$

Абсорбция [28], рис. 157. В атмосфере N_2 ($550-900^\circ C$, 1 ат) образуются слои нитридов (UN, U_2N_3, UN_2). Рост слоя происходит в значительной мере по параболической зависимости от времени с константами скоростей ($k_p, \text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$):

$$k_p = 1,4 \cdot 10^6 \exp(-25500/RT) (550 - 750^\circ C);$$

$$k_p = 1,7 \cdot 10^4 \exp(-15100/RT) (775 - 900^\circ C).$$

Уран — кислород

Диаграмма состояния [2, 19, 20, 29—32, 48], рис. 161. По данным [29], существуют 23 различные фазы оксидов. Точно идентифицированы следующие фазы: UO_2 г.д.к., тип CaF_2 ; α - U_3O_8 гексагональная; α - UO_3 орторомбическая;

стабильными фазами, возможно, являются: UO г.ц.к. тип $NaCl$; U_4O_9 г.ц.к.; $\alpha-U_3O_7$ тетрагональная гранецентрированная; U_2O_5 орторомбическая.

Пределы растворимости. Приближенные значения [2, 20] см. на рис. 156 и 161. На очень незначительную растворимость кислорода в $\alpha-U$ при $400^\circ C$ указывает кинетика окисления $[O]_{U_{ж}}$ [27]:

$$\lg c_{max} = 4,3 - 10200/T \quad (1700 - 2400^\circ C) \quad [48].$$

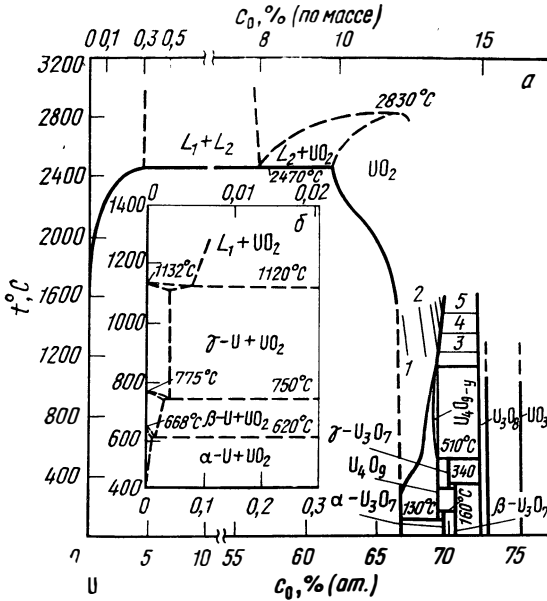


Рис. 161. Система $U-O$ с изобарами [2, 30, 31, 48].

$133 \text{ Па (мм рт. ст.)}$:

1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^0 ; 4 — 10^1 ; 5 — 10^2

Равновесное давление [19, 30—32], рис. 161. При $c < 66\%$ (ат.) 0, $t < 1400^\circ C$ в $U_{ж}$ и U_T , $p_{O_2} \ll 10^{-6}$ мм рт. ст.

Термодинамические значения [19, 23, 31—33]

$$\frac{1}{2}UO_2 = [O]_{U_{ж}} + \frac{1}{2}U_{ж}: \Delta G^\circ = 46600 - 10,5 T \quad (1700 - 2400^\circ C) \quad [48]*;$$

$$\frac{1}{2}U_T + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}UO_2: \Delta G^\circ = -129000 + 20 T \quad (25 - 1132^\circ C) \quad [23];$$

$$\frac{1}{2}U_{ж} + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}UO_2: \Delta G^\circ = -129350 + 20,5 T \quad (1132 - 1700^\circ C) \quad [23].$$

Абсорбция [29, 34—36], рис. 157. На воздухе и в кислороде при $200-600^\circ C$ соблюдается примерно линейная зависимость от времени [36]. Образуются слои оксидов на поверхности (10^{-3} мм рт. ст. O_2 , $200-400^\circ C$, 10 мин) [27].

Электросопротивление при образовании оксидов во время насыщения проволоч [27] и испарения слоев оксидов см. [25, 37].

Механические свойства. При температуре ниже комнатной прочность снижается из-за водяного пара [39]. Ползучесть зависит от поверхностных оксидов и величины зерна [38].

Тройные системы .

U—C—N. Диаграмма состояния, преимущественно в области фаз UN, UC, UC_x N_{1-x} [22, 42—44]. Влияние вольфрама на стабильность карбонитридов [51].

U—C—O. Диаграмма состояния для c_U > 40% (ат.) при 1400 и 1600°C [40]. Термохимический анализ системы U—C—O [19, 40]. Окисление урана в CO и CO₂, образование UO₂ и частично C [41].

U—N—O. Диаграмма состояния в области U—UN—UO₂ и UO₂—UN—N₂ [45].

U—Nb—H. Равновесие в сплавах U—22% (ат.) Nb и U—95,8% (ат.) Nb, 250—500°C [56], 1—760 мм рт. ст. [56].

U—Me—C. Тройные карбиды, Me—Ru, Os, Rh, Ir, Pt [57].

U—Pu—W—C. Диаграмма состояния, фазы, 1400—1700°C [50].

U—Ru—C. Диаграмма состояния, термохимический анализ [52].

U—Zr—C. Диаграмма состояния (U, Zr) C-фазы [53].

U—Me—N. Термохимический анализ, Me—Pu, Th, Y, La, Ce, Pr, Nd, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W [55].

U—Y—N/U—La—N/U—Pr—N. Диаграмма состояния нитридных фаз (U, Y) N, (U, La) N, (U, Pr) N [46].

U—Nb—Zr—O. Окисление сплавов U—Nb—Zr, 500—1000°C [49].

Системы урана с Al, Fe, Mn, Si, Zr. Стабильность окислению интерметаллических фаз и сплавов на квазибинарных разрезах при 400—700°C на воздухе [47].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hansen, M.: *Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
2. Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
3. Rundle, R. E.; Wilson, A. S.; McDonald, R. A.: Chemistry of Uranium, Oakridge/Tennessee USA, Atomic Energy Commission Technical Information Service Extension (1958).
4. Gittus, J. H.: Uranium, New York: Butterworths 1963, s. 444.
5. Gebhardt, E.; Thummler, F.; Seghezzi, H. D.: Metallische Werkstoffe, Teil 1, Stuttgart: Teubner 1964.
6. Katz, J.; Rabinowitch, E.: Chemistry of Uranium, New York: McGraw-Hill 1958, s. 53.
7. Mallett, M. W.; Trzeciak, M. J.: Trans. ASM 50 (1958) 981.
8. Chevallier, J.; Desre, P.; Spitz, J.: J. Nucl. Mater. 23 (1967) 289.
9. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
10. Guinet, Ph.: J. Nucl. Mater. 25 (1968) 24.
11. Matraw, H. C.: J. Phys. Chem. 59 (1955) 93.
12. Albrecht, W. M.; Mallett, M. W.: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 404.
13. Wicke, E.; Otto, K.: Z. physikal. Chemie 31 (1962) 222.
14. Adamson, P.; Orman, S.; Picton, G.: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 215.
15. Hughes, A. N.; Orman, S.; Picton, G.; Thorne, M. A.: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 165.
16. Nickel, H.; Saeger, H.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 93.
17. Storms, E. K.: Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
18. Blumenthal, B.: J. Nucl. Mater. 2 (1960) 197.
19. Knacke, O.; Krahe, J.; Muller, F.: Z. Metallkde. 58 (1967) 814.
20. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
21. Sears, M. B.; Ferris, L. M.: J. Nucl. Mater. 32 (1969) 101.
22. Katsura, M.; Sano, T.: J. Nucl. Sci. Technol. 3 (1966) 194.
23. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemi-

- stry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
24. Ragoss, H. Dissertation T. H. Aachen (1967).
 25. Benz, R.; Hutchinson, W. B.: J. Nucl. Mater. 36 (1970). 135.
 26. Alexander, C. A.; Ogden, J. S.; Pardue, W. M.: J Nucl. Mater. 31 (1969) 13.
 27. Gebhardt, E.; Seghezzi, H.-D.; Rothenbacher, R.: Z. Metallkde. 53 (1962) 513.
 28. Mallett, M. W.; Gerds, A. F.: J. Electrochem. So. 102 (1955) 292.
 29. Steeb, S.: Z. Metallkde. 55 (1964) 455.
 30. Roberts, L. E. J.; Walter, A. J.: J. Anorg. Nucl. Chem. 22 (1961) 213.
 31. Aukrust, E.; Forland, F.; Hagemark, K.: Thermodynamics of Nuclear Materials, International Atomic Energy Agency, Wien (1962) 713.
 32. Anthony, A. M.; Kiyoura, R.; Sata, T.: J. Nucl. Mater. 10 (1963) 8.
 33. Markin, T. L.; Roberts, L. E. J.; Walter, A.: Thermodynamics of Nuclear Materials, International Atomic Energy Agency, Wien (1962) 693.
 34. Бессонов А. Ф., Власов В. Г. — ФММ, 1963, т. 15, с. 477.
 35. Steeb, S.; Knoll, W.: J. Nucl. Mater. 20 (1966) 133.
 36. Baker, L. Jr.; Bingle, J. D.: J. Nucl. Mater. 20 (1966) 11.
 37. Steeb, S.; Rossberg, R.: Z. Metallkde. 54 (1963) 483.
 38. Kench, J. R.; Chamberlain, J.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 61.
 39. Hughes, A. N.; Orman, S.; Picton, G.; Thorne, M. A.: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 99.
 40. Steele, B. C. H.; Javed, N. A.; Alcock, C. B.: J. Nucl. Mater. 35 (1970) 1.
 41. Pearce, R. J.; Whittle, I.; Hilton, D. A.: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 1.
 42. Katsura, M.; Imoto, S.; Sano, T.: J. Nucl. Sci. Technol. 1 (1964) 22.
 43. Katsura, M.; Naoumidis, A.; Nickel, H.: J. Nucl. Mater. 34 (1970) 169.
 44. Benz, R.: J. Nucl. Mater. 31 (1969) 93.
 45. Martin, J.: J. Nucl. Mater. 34 (1970) 81.
 46. Holleck, H.; Smailos, E.; Thummler, F.: J. Nucl. Mater. 32 (1969) 281.
 47. Thummler, F.; Exner, H. E.; Petzow, G.: J. Nucl. Mater. 24 (1967) 328.
 48. Martin, A. E. et al.: J. Chem. Phys. 69 (1965) 1788.
 49. Cathcart, J. V.; Paurel, R. E.; Peterson, C. F.: Oxidation of Metals 3 (1971) 497.
 50. Ugajiu, M.; Suzuki, Y.; Shimokawa, J. J. Nucl. Mater. 43 (1972) 277.
 51. Ugajin, M.: J. Nucl. Mater. 40 (1971) 175.
 52. Holleck, H.; Kleykamp, H.: J. Nucl. Mater. 35 (1970) 158.
 53. Nickel, H.; Inauc, O.; Lucke, K.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 79.
 54. Holleck, H.; Ishii, T.: Thermal Analysis, Vol. 2, Proc. 3rd ICTA Davos 1971, Basel: Birkhauser; Rpt. KFK 1485.
 55. Holleck, H.; Ishii, T.: Rpt. KFK 1754 (1973).
 56. Katz, O. M.; Gulbransen, E. A.: J. Nucl. Mater. 5 (1962) 269.
 57. Holleck, H.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 339.
 58. Tagawa, H.: J. Nucl. Mater. 51 (1974) 78.

ТОРИЙ (Х. Е. ШМИДТ)

Торий — водород

Диаграмма состояния [1, 2, 4, 5], рис. 162. Фазы: α -Th г. ц. к.; β -Th о. ц. к., ThH₂ тетрагональная объемноцентрированная; Th₄H₁₅ о. ц. к. (?)
 Растворимость [H] _{α -Th}

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,78 + 2090/T \quad (200 - 800^\circ\text{C}) \quad [3-5]^*.$$

Пределы растворимости [H] _{α -Th} [3, 4], рис. 163

$$\lg c_{\max} = 2,97 - 1732/T \quad (300 - 800^\circ\text{C}) \quad [3],$$

c сильно повышается из-за загрязнения углеродом [3].

Давление диссоциации ThH₂ [4, 5]

$$\lg p_{\text{H}_2} = 9,50 - 7650/T \quad (300 - 800^\circ\text{C}) \quad [5].$$

Термодинамические значения [2—5]

$$\frac{1}{2}\text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{ThT}} : \Delta G^\circ = -9550 + 10,7 T \quad (300 - 800^\circ\text{C}) \quad [3-5]^*;$$

$$\frac{1}{2}\alpha\text{-Th} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{ThH}_2 : \Delta G^\circ = -17500 + 15,1 T \quad (300 - 800^\circ\text{C}) \quad [5].$$

Диффузия $[\text{H}]_{\alpha\text{-Th}}$

$$D = 2,92 \cdot 10^{-3} \exp(-9750/RT) \quad (300-900^\circ\text{C}, \text{дегазация}) \quad [6].$$

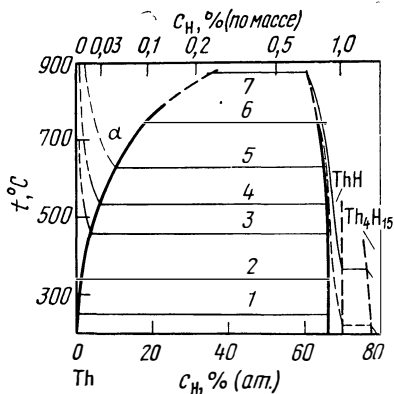


Рис. 162. Система Th—H с изобарами [4, 5], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 10^0 ;
5 — 10^1 ; 6 — 10^2 ; 7 — 760

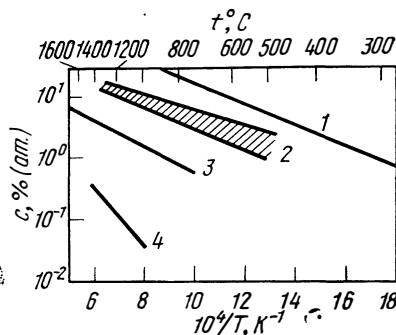


Рис. 163. Пределы растворимости водорода, углерода, азота и кислорода в $\alpha\text{-Th}$:
1 — H [3]; 2 — C [7]; 3 — N [17]; 4 — O [18, 19]

Абсорбция [6, 22, 23], рис. 164. При 350—550°C и 160 мм рт. ст. наблюдается параболическая зависимость от времени (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 2 \times 10^{-7} \exp(-19600/RT)$ [22]. Дегазация при 300—900°C контролируется диффузией [6].

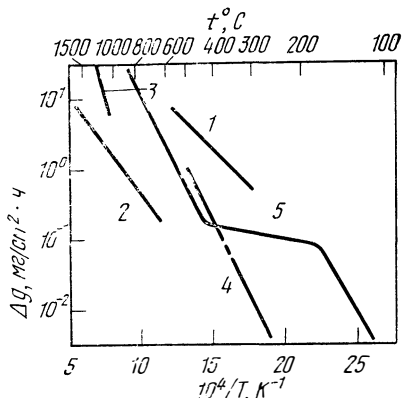


Рис. 164. Изменение массы образцов Δg теория в H_2 , N_2 , O_2 и на воздухе 133 Па (мм рт. ст.):
1 — H_2 , 160 [22]; 2 — N_2 , 760 [17]; 3 — O_2 , 760 [19]; 4 — O_2 , 200 [24]; 5 — воздух [22]

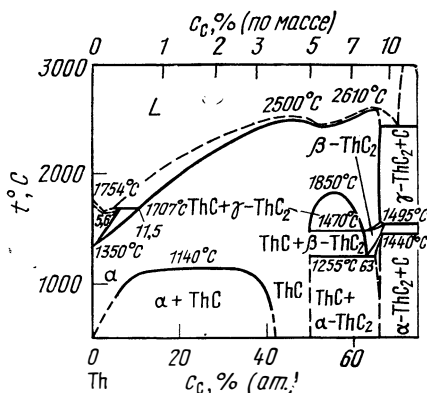


Рис. 165. Система Th—C [7]

Торий — кислород

Диаграмма состояния [7, 8, 21, 66, 67], рис. 165. Фазы [7]: ThC г.ц.к., тип NaCl; α -ThC₂ моноклинная; β -ThC₂ тетрагональная; γ -ThC₂ г.ц.к. В работе [7] представлена диаграмма состояния, в которой α -Th и ThC при высоких температурах не смешиваются. При 1850°C происходит перитектическая реакция с $c_L \approx 5\%$ (ат.) C, $c_\alpha \approx 15\%$ (ат.) C и $c_{ThC} \approx 40\%$ (ат.) C. Температура перехода α -Th — β -Th увеличивается с ростом содержания углерода от 1350°C [0, 17% (ат.) C] до 1650°C [6% (ат.) C] [14].

Растворимость, рис. 163. Результаты различных авторов [7, 9, 10] значительно расходятся.

Диффузия

$$[C]_{\alpha-Th}: D = 2,7 \cdot 10^{-2} \exp(-38000/RT) (1000 - 1200^\circ\text{C}) \quad [10];$$

$$[C]_{\beta-Th}: D = 2,2 \cdot 10^{-2} \exp(-27000/RT) (1440 - 1715^\circ\text{C}) \quad [11].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Параметры решетки [9], рис. 166.

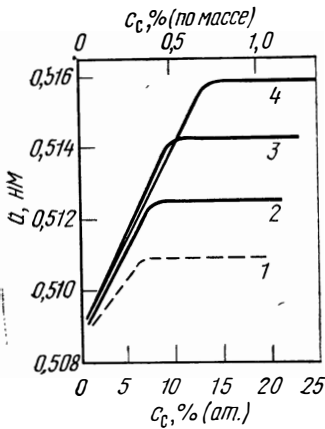


Рис. 166. Параметры решетки a проб тория, которые медленно охлаждались от 900°C (1) или закаливались с 800 (2), 1080 (3), и 1215°C (4) [9]

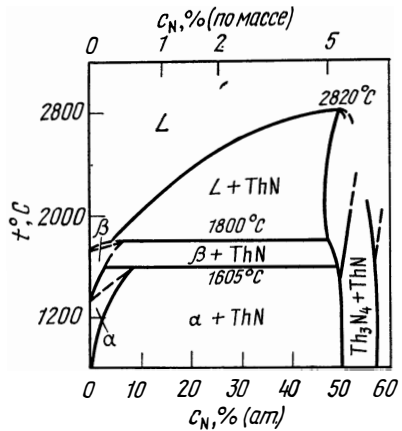


Рис. 167. Система Th—N [16]

Электросопротивление увеличивается [4] с ростом содержания углерода до 4% (ат.) в соответствии с формулой: $\rho = 16,09 + 4,223 c$ (ρ , мкОм. см). Твердость отпущенного тория [11] между 0,19 и 1,9% C растет примерно линейно от 43 до 93 HV.

Предел текучести. Влияние концентрации углерода исследовано в работе [15]. Термически активируемые компоненты повышаются с возрастанием содержания углерода, термически неактивируемые зависят гораздо меньше от содержания углерода.

Торий — азот

Диаграмма состояния [16], рис. 167. Фазы: ThN г.ц.к., тип NaCl; Th₂N₃ изотропна с La₂O₃, неточно; Th₃N₄ ромбическая.

Пределы растворимости [N] _{α -Th} [17], рис. 169

$$1g c_{\max} = 1,9 - 2150/T (800 - 1500^\circ\text{C}) \quad [17].$$

Термодинамические значения

Теплота растворения атомарного азота в тории $\Delta H = 11$ ккал/моль [14]:

$$\text{Th N} = [\text{N}]_{\alpha\text{-Th}} + \alpha\text{-Th} : \Delta G^\circ = 9830 + 0,46 T (800 - 1500^\circ\text{C}) \quad [17].$$

Диффузия

$$[\text{N}]_{\alpha\text{-Th}} : D = 2,1 \cdot 10^{-3} \exp(-22500/RT) (900 - 1400^\circ\text{C}) \quad [17];$$

$$[\text{N}]_{\beta\text{-Th}} : D = 3,2 \cdot 10^{-3} \exp(-17000/RT) (1450 - 1700^\circ\text{C}) \quad [11].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [17, 22], рис. 164. При 670—1500°C и 1 ат существует параболическая зависимость (k_p , мг²·см⁻⁴·ч⁻¹): $k_p = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-24300/RT)$.

Торий — кислород

Диаграмма состояния [18—20]. Фазы: ThO г.ц.к., тип NaCl; ThO₂ г.ц.к., тип CaF₂, температура плавления 3250°C.

Пределы растворимости [O]_{α-Th}, рис. 163

$$\lg c_{\max} = 2,15 - 4450/T (1000 - 1400^\circ\text{C}) \quad [18, 19].$$

Термодинамические значения

$$\text{Th O} = [\text{O}]_{\alpha\text{-Th}} + \alpha\text{-Th} : \Delta G^\circ = 20350 - 0,7 T$$

(1000 — 1400°C) [18, 19]*;

$$1/2\text{Th}_T + 1/2\text{O}_2 = 1/2\text{Th O}_2 : \Delta G^\circ = -146500 + 21,2 T$$

(25 — 1500°C) [65].

Диффузия

$$[\text{O}]_{\alpha\text{-Th}} : D = 1,3 \cdot 10^2 \exp(-49000/RT) (1000 - 1200^\circ\text{C}) \quad [18];$$

$$[\text{O}]_{\beta\text{-Th}} : D = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp(-11000/RT) (1450 - 1700^\circ\text{C}) \quad [11].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [22, 24], рис. 165. При 250—350°C и 200 мм рт. ст. зависимость имеет параболический характер, при 350—450°C — линейный [24]; при 1 ат O₂ и 800—1400°C — параболический (k_p , мг²·см⁻⁴·ч⁻¹) [19]: $k_p = 4 \cdot 10^{11} \exp(-62800/RT)$. На воздухе при 100—900°C получена линейная зависимость от времени [22], рис. 164.

Тройные системы

Th—C—N. Диаграмма состояния, 1400—2200°C, $p_{\text{N}_2} < 2$ ат, азот растворим в ThC₂ до 2,5% (ат.) [62]. Образование нитридов в Th_ж и карбонитридов, диффузия азота в Th(CN) [64].

ПЛУТОНИЙ (Х. Е. Шмидт)

Плутоний — водород

Диаграмма состояния [25, 26], рис. 168. Фазы α-Pu моноклинная; β-Pu моноклинная объемноцентрированная; γ-Pu орторомбическая гранецентрированная; δ-Pu г.ц.к.; δ'-Pu тетрагональная гранецентрированная; ε-Pu о.ц.к., температуры переходов 122, 207, 317, 451 и 480°C, температура плавления 640°C; PuH_{2.0-2.7} г.ц.к., тип CaF₂; PuH₃ гексагональная.

Пределы растворимости. По измерениям парциальных давлений [26] существует растворимость Н и D в твердом и жидком плутонии между 600 и 1000°C при 5—15% (ат.).

Давление диссоциации PuH₂ [4, 26]

$$\lg p_{H_2} = 10,0 - 8165/T \quad (500 - 800^\circ\text{C}) \quad [26].$$

Значения для PuD₂ примерно в 1,5 раза больше.

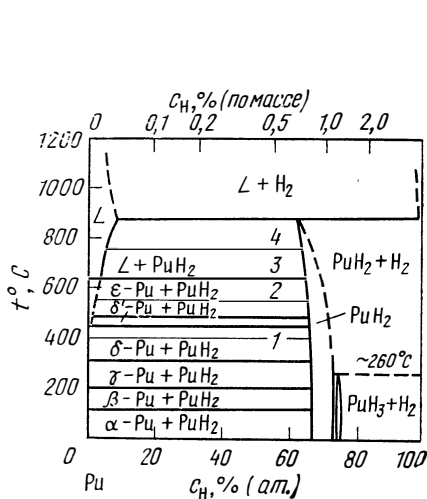


Рис. 168. Система Pu—H с изобарами [25, 26], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10⁻²; 2 — 10⁰; 3 — 10¹; 4 — 10²

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2}\text{Pu}_{\text{т.ж}} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{PuH}_2 : \quad \Delta G^\circ = -18700 + 16,3T \quad (500 - 800^\circ\text{C}) \quad [26].$$

Абсорбция. Изменения массы, отмеченные при поглощении водорода во время нагрева 40 мг пробы плутония, показали при 270°C скачкообразное увеличение в 5 раз, связанное с растворением поверхностной оксидной пленки [27].

Плутоний — углерод

Диаграмма состояния [7, 28], рис. 169. Фазы: Pu₃C₂; PuC_{1-x} г.ц.к., тип NaCl; Pu₂C₃ о.ц.к., PuC₂ тетрагональная. В результате незначительной добавки углерода температура плавления снизилась примерно на 8°C [32].

Пределы растворимости [C]_{Pu,ж}, рис. 170

$$\lg c = 0,5 - 2300/T \quad (700 - 950^\circ\text{C}) \quad [31].$$

Нет данных о растворимости углерода в δ-, δ'- и ε-Pu [30].

Термодинамические значения

$$\text{PuC} = [\text{C}]_{\text{Pu,ж}} \quad \Delta G^\circ = 10500 + 6,9T \quad (700 - 950^\circ\text{C}) \quad [31];$$

$$1,15\text{Pu}_{\text{ж}} + \text{C} = 1,15\text{PuC}_{0,97} : \quad \Delta G^\circ = -11205 - 1,71T \quad (650 - 1700^\circ\text{C}) \quad [43].$$

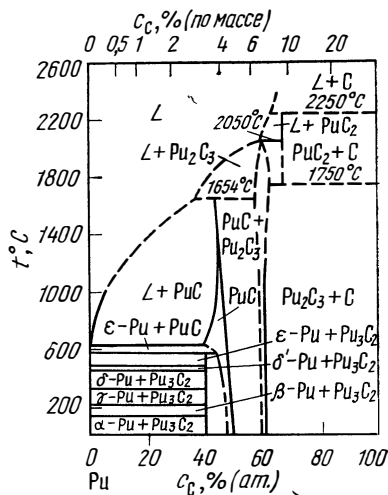
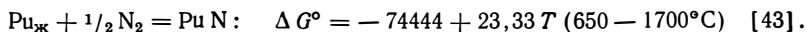


Рис. 169. Система Pu—C [7, 28]

Плутоний — азот

Диаграмма состояния [33, 34]. Фаза PuN г.д.к., тип NaCl.
Термодинамические значения



Абсорбция. Чистый плутоний нагревали до 1000°C и охлаждали в прочном азоте. При этом происходило очень медленное поглощение азота при низких температурах, выше 900°C реакция протекала быстрее. Рентгенографически на поверхности обнаружили образовавшийся PuN [35].

Изменения свойств. Поглощение азота приводит к появлению хрупкости плутония [35].

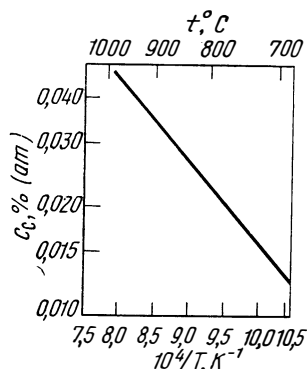


Рис. 170. Пределы растворимости углерода в $\text{Pu}_{\text{ж}}$ [31]

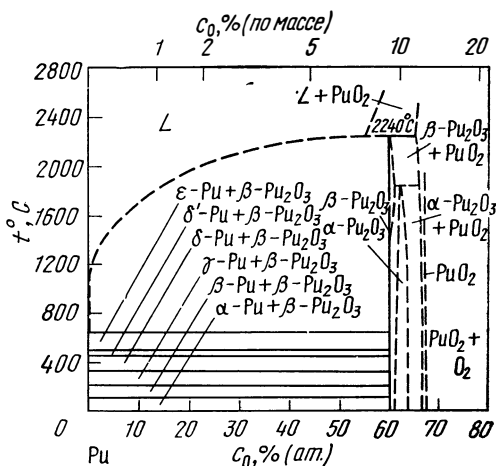


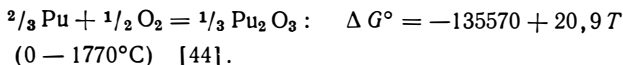
Рис. 171. Система Pu—O [25]

Плутоний — кислород

Диаграмма состояния [25, 36—38], рис. 171. Фазы: PuO г.д.к., тип NaCl (неточно); $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ гексагональная; $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ о.д.к., $\alpha'\text{-Pu}_2\text{O}_3$ г.д.к. PuO_{2-x} г.д.к., тип CaF_2 .

Пределы растворимости. Лежат между 580 и 1150°C при $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.) O [36].

Термодинамические значения



Окисление, рис. 172. При низких температурах зафиксирована логарифмическая зависимость от времени [39]. Выше 340°C абсорбция кислорода во времени может быть представлена в виде $v \sim t^n$ с $n > 1$. Обычными опытами [40] установлено, что при 140—300°C образуется компактный слой из $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$, который выше 400°C становится более плотным и частично состоит из $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$. Увеличение массы Δg описывается в виде полинома $\Delta g = k_1 t + k_2 t^2$ (Δg , мг/см²; t , мин): $k_1 = 1,6 \cdot 10^5 \exp(-16800/RT)$, $k_2 = 1,6 \times 10^{12} \exp(-27400/RT)$ (140—300°C); $k_1 = 8,8 \cdot 10^6 \exp(-26400/RT)$, $k_2 = 1,8 \cdot 10^9 \exp(-22500/RT)$ ($> 400^\circ\text{C}$).

Исследованием [41] при 125—200°C в аргоне с 20% O₂ обнаружен линейный начальный период (10—100 мин, рис. 173), за которым следует пе-

риод ускоренного окисления (100.—500 мин). В слое оксидов прежде всего обнаружен α -Pu₂O₃, который позднее переходит в PuO₂. Между 400 и 1000°C в O₂, H₂O и воздухе зафиксировано сложное поведение [63] ($\Delta g = 0,1 \div 50$ мг/см² в 1 ч).

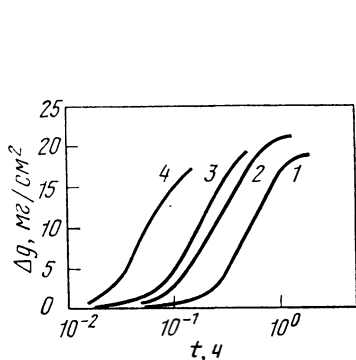


Рис. 172. Изменение массы образцов Δg высокоочищенного плутония в O₂ при температуре, °С:
1 — 315; 2 — 325; 3 — 345; 4 — 400

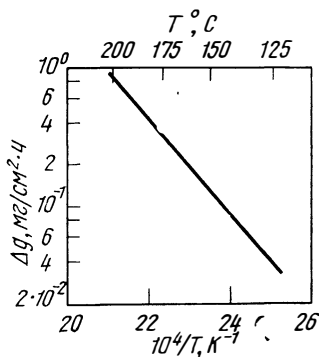


Рис. 173 Изменение массы образцов Δg β -Pu в Ag—20% O в области линейного окисления [41]

Тройные системы

Pu—C—N. Диаграмма состояния, термохимический анализ 1400—1600°C [43].

Pu—Cr—N. Диаграмма состояния, $p=1$ ат, 790—1700°C [42].

Pu—U—O. Термохимический анализ [44].

Pu—W—C, Pu—U—W—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез для 1400°C [29].

ДРУГИЕ АКТИНИДЫ (Х. Е. Шмидт)

Системы с водородом

Ac: Ac г.ц.к., температура плавления 1050°C; AcH₂ г.ц.к. [46].

Ra: Ra тетрагональная фаза, температура плавления 1425°C; RaH₃ кубическая, тип UH₃ [4].

Np: α -Np орторомбическая фаза, β -Np тетрагональная; γ -Np о.ц.к., температуры переходов 280 и 577°C; NpH_{2+x} г.ц.к., тип CaF₂; NpH₃ гексагональная, тип PuH₃ [48]. Давление диссоциации NpH₂: $\lg p_{H_2} = 9,14 - 6126/T$ (350—650°C [48]).

Am: α -Am гексагональная; β -Am кубическая, температура перехода 1079°C, температура плавления 1176°C; AmH_{2+x} г.ц.к., тип CaF₂; AmH₃ гексагональная тип PuH₃ [49]. Пределы растворимости при 800°C примерно 16% (ат.) H. Давление диссоциации AmH₂: $\lg p_{H_2} = 10,07 - 8812/T$ (500—800°C [49]).

Системы с углеродом

Ra: RaC [47].

Np: NpC_{1-x} г.ц.к., тип NaCl; Np₂C₃ кубическая, тип Pu₂C₃; NpC₂ тетрагональная [46, 50, 51].

Am: Am₂C₃ о.ц.к., тип Pu₂C₃ [51].

- Pa: PaN г. ц. к., тип CaCl, при $p \geq 10^{-2}$ мм рт. ст. стабильно до 2200°C [47].
 Np: NpN г. ц. к., тип NaCl, температура плавления 2830°C при 10 ат [52].
 Am: AmN г. ц. к., тип NaCl [53].

Системы с кислородом

- Ac: Ac₂O₃ гексагональная, тип La₂O₃ [46].
 Pa: PaO г. ц. к., тип NaCl; PaO₂; Pa₄O₉ г. ц. к., тип CaF₂; Pa₂O₅ тетрагональная, а также 4 других оксида между PaO₂ и Pa₂O₅ [46, 47, 54]. Термодинамические [54] значения и давление диссоциации для оксидов в интервале PaO₂—PaO_{2,5} [54].
 Np: NpO г. ц. к., тип NaCl; Np₂O г. ц. к., тип CaF₂; Np₂O₅ моноклинная; Np₃O₈ орторомбическая; NpO₃ орторомбическая [55—58].
 Am: диаграмма состояния при 30—66% (ат.) O [61]. Фазы: AmO г. ц. к., тип NaCl; β-Am₂O₃ гексагональная, тип La₂O₃; α-Am₂O₃ о. ц. к., тип Mn₂O₃; α'-Am₂O₃ г. ц. к.; AmO₂ г. ц. к., тип CaF₂ [59—61].
 Cm: Cm₂O₃ гексагональная, тип La₂O₃ [47].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Zachariasen, W. H.: Acta Cryst. 6 (1953) 393.
- Nottorf, R. W.; Wilson, A. S.; Rundle, R. E.; Newton, A. S.; Powel, J. E.: USAEC — Rpt. TID—5223 (1) (1952) 350.
- Peterson, D. T.; Westlake, D. G.: Trans. AIME 215 (1959) 444.
- Muller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
- Peterson, D. T.; Rexer, J.: J. Less — Common Metals 4 (1962) 92.
- Peterson, D. T.; Westlake, D. G.: J. Phys. Chem. 64 (1960) 649.
- Storms, E. K.: The Refractory Carbides, New York: Academic Press, 1967.
- Rough, I. A.; Bauer, A. A.: USAEC — Rpt. BMI—1300 (1958) 104.
- Mickelson, R.; Peterson, D. T.: USAEC — Rpt. ISC—463 (1954).
- Peterson, D. T.: Trans. ASM 53 (1961) 765.
- Peterson, D. T.; Carnahan, T.: Trans. AIME 245 (1969) 213.
- Peterson, D. T.; Schmidt, F. A.; Verhoeven, J.: Trans. AIME 236 (1966) 1311.
- Satow, T.: J. Nucl. Mater. 21 (1967) 255.
- Chiotti, P.; Dooley, G. J.: J. Nucl. Mater. 23 (1966) 45.
- Skaggs, R. L.: USAEC — Rpt. IS—T—148 (1967).
- Benz, R.; Hoffman, C. G.; Rupert, G. N.: J. Amer. Ceram. Soc. 89 (1967) 191.
- Gerds, A. F.; Mallet, M. W.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 175.
- Peterson, D. T.: Trans. AIME 221 (1961) 924.
- Gerds, A. F.; Mallet, M. W.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 171.
- Lambertson, W. et al.: J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1953) 397.
- Carlson, O. N.; Stevens, E. R.: Nucl. Eng. and Design 17 (1971) 439.
- Blumenthal, B.; O'Byrne, D. R.: Nucl. Eng. and Design 17 (1971) 281.
- Peterson, D. T.; Westlake, D. S.: J. Phys. Chem. 63 (1959) 1514.
- Levesque, P.; Cubicciotti, C.: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 2028.
- Ellinger, F. H. et al.: In O. J. Wick: Plutonium Handbook, Bd. 1, New York: Gordon & Breach 1965.
- Mulford, R. N. R.; Sturdy, G. E.: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 3449.
- Brown, F.; Ockenden, H. M.; Welch, G. A.: J. Chem. Soc. 77 (1955) 3932.
- Reavis, J. G.; Leary, J. A.; Miner, W.: Proc. Int. Conf. Plutonium and other Actinides, Santa Fe 1970, S. 809.
- Ugajin, M. et al.: J. Nucl. Mater. 43 (1972) 277.

30. *Elliot, R. O.; Larson, A. C.* In A. S. Coffinberry; W. N. Miner: The Metal Plutonium, University of Chicago Press 1961, S. 265.
31. *Bowersox, D. F.; Leary, J. A.:* J. Nucl. Mater. 21 (1967) 219.
32. *Mulford, R. N. R.* et al. In E. Grison et al.: Plutonium 1960, London: Cleave Hume Press 1961, 301.
33. *Olson, W. M.; Mulford, R. N. R.:* J. Phys. Chem. 70 (1966) 2932.
34. *Ellinger, F. H.* In A. S. Coffinberry; M. N. Miner: The Metal Plutonium, University of Chicago Press (1961) 281.
35. *Brown, F.; Ockenden, H. M.; Welch, G. A.:* J. Chem. Soc. 77 (1955) 4196.
36. *Holley, C. E. jr.* et al.: Proc. 2nd U. N. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy, Geneva 6 (1958) 215.
37. *Chikalla, T. D.; McNeilly, C. E.; Skavdahl, R. E.:* J. Nucl. Mater. 12 (1964) 131.
38. *Sari, C.; Benedict, U.; Blank, H.:* Rpt. EUR — 3564e (1967).
39. *Waber, J. T.; Wrigth, E. S.* In A. S. Coffinberry, W. N. Miner: The Metal Plutonium, University of Chicago Press (1961) 200.
40. *Schnitzlein, J. G.; Fischer, D. F.:* J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 23.
41. *Lindsay, J. W.; Terada, K.; Thomson, M. A.:* J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 726.
42. *de Luca, J. P.; Leitnacker, J. M.:* J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 273.
43. *Potter, P. E.:* J. Nucl. Mater. 34 (1970) 193.
44. The Pu—O and U—Pu—O—Systems, A Thermochemical Assessment Technical Rpt. Series No 79, Int. Atom Energy Agency, Vienna 1967.
45. *Hansen, M.; Anderko, K.:* Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw—Hill 1958.
46. *Elliot, R. P.:* Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw—Hill 1965.
47. *Shunk, F. A.:* Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw—Hill 1969.
48. *Mulford, R. N. R.; Wielandt, T. A.:* J. Phys. Chem. 69 (1965) 1641.
49. *Olson, W. M.; Mulford, R. N. R.:* J. Phys. Chem. 70 (1966) 2934.
50. *Lorenzelli, R.:* Comp. Rend. C 266 (1968) 900.
51. *Mitschell, A. W.; Lam, D. J.:* J. Nucl. Mater. 36 (1970) 110.
52. *Olson, W. M.; Mulford, R. N. R.:* J. Phys. Chem. 70 (1966) 2932.
53. *Akimoto, Y.:* J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2650.
54. *Knoch, W.; Schieferdecker, B.:* Rpt. BMW — FBK — 71—17 (1971).
55. *Zachariasen, W. H.:* Acta Cryst. 2 (1949) 388.
56. *Roberts, L. E. J.; Walters, A. J.:* Rpt. AERE—3624 (1963).
57. *Bagnall, K. W.; Laidler, J. B.:* J. amer. Chem. Soc. 86 (1964) 2693.
58. *Keller, C.:* Fortschr. Chem. Forsch. 13 (1969) 1.
59. *Zachariasen, W. H.:* Acta Cryst. 2 (1949) 388, Phys. Rev. 73 (1948) 1104.
60. *Chikalla, T. D.; Eyring, L.:* J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 133.
61. *Sari, C.; Zamorani, E.:* J. Nucl. Mater. 37 (1970) 324.
62. *Benz, Troxel, J. E.:* High Temp. Sci. 3 (1971) 422.
63. *Holloway, P. H.; Evans, E. B.:* Oxidation of Metals 4 (1972) 27.
64. *Benz, R.:* J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1596.
65. *Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.:* Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: Pergamon 1967.
66. *Holley, C. E.:* J. Nucl. Mater. 51 (1974) 36.
67. *Benz, R.; Stone, P. L.:* High Temp. Sci. 1 (1969) 114.

Глава 6 МЕТАЛЛЫ IVa ПОДГРУППЫ

ТИТАН (Х. Бекер и У. Цвикер)

Титан — водород

Диаграмма состояния [1—15], рис. 174. Фазы: α -Ti г. п. у.; β -Ti о. ц. к., температура плавления 1668°C; γ -(TiH_{1,5}-TiH₂), при >37°C г. ц. к. при <37°C тетрагональная гранецентрированная [16—18, 153].

Растворимость [5, 10, 15, 19, 85, 127], рис. 175

$$[H]_{\alpha-Ti}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,0 + 2360/T \quad (< 7\% \text{ (ат.) H, } 550 - 880^\circ\text{C}) \quad [15];$$

$$[H]_{\beta-Ti}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,3 + 3040/T \quad (< 20\% \text{ (ат.) H, } 600 - 1000^\circ\text{C}) \quad [15].$$

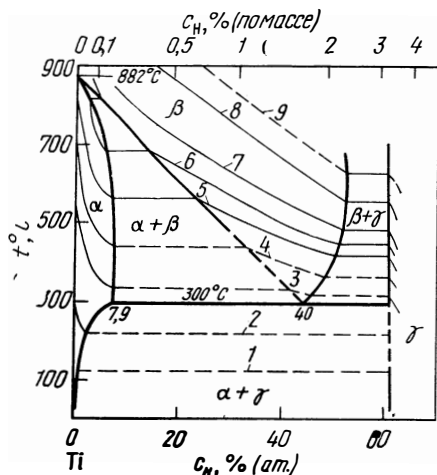


Рис. 174. Система Ti—H с изобарами [11, 13, 15, 20], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10⁻⁸; 2 — 10⁻⁵; 3 — 10⁻²; 4 — 10⁻¹; 5 — 1; 6 — 3; 7 — 10; 8 — 10²; 9 — 760

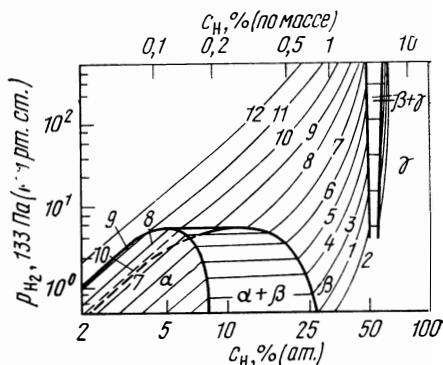


Рис. 175. Изотермы (p, c) в системе Ti—H [15], °C:

1 — 433; 2 — 465; 3 — 527; 4 — 555; 5 — 596; 6 — 635; 7 — 680; 8 — 727; 9 — 780; 10 — 837; 11 — 903; 12 — 977

Для более высоких концентраций справедливо:

$$[H]_{\beta-Ti}: \lg p = 2 \lg c - 4,65 + 5,8 \cdot 10^{-5} \cdot c_{2,64} +$$

$$+ (6080 + 5,7 \cdot 10^{-5} \cdot c^{2,4})/T$$

[600 — 1000°C, c > 10% (ат.) H] [15]:

$$[H]_{Ti_{ж}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p = -2,0 + 2460/T \quad (1665 - 1880^\circ\text{C}) \quad [85].$$

Получены более высокие примерно в 1,6 раза значения [24].

Пределы растворимости [H]_{α-Ti} [5, 20—22], рис. 174 и 176

$$\lg c_{\max} = 2,6 - 1090/T \quad (44 - 300^\circ\text{C}) \quad [20].$$

Давление диссоциации TiH_2 и $\beta\text{-Ti}$ [15, 20, 25]*

$$\gamma\text{-TiH}_2 - \alpha\text{-Ti}: \lg p_{\text{H}_2} =$$

$$= 9,2 - 6900/T (< 300^\circ\text{C});$$

$$\gamma\text{-TiH}_2 - \beta\text{-Ti}: \lg p_{\text{H}_2} =$$

$$= 13,5 - 9500/T (300 - 600^\circ\text{C});$$

$$\beta\text{-Ti} - \alpha\text{-Ti}: \lg p_{\text{H}_2} =$$

$$= 5,8 - 5000/T (300 - 600^\circ\text{C}).$$

Термодинамические значения [5, 11, 12, 23, 24], табл. 42

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Ti}}: \Delta G^\circ = -10,800 +$$

$$+ 11,7 T [< 7\% (\text{ат.}) \text{H}, 550 -$$

$$- 880^\circ\text{C}] [15];$$

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\beta\text{-Ti}}: \Delta G^\circ = -13900 +$$

$$+ 13,1 T [< 20\% (\text{ат.}) \text{H}, 600 -$$

$$- 1000^\circ\text{C}] [15];$$

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Ti}_{\text{ж}}}: \Delta G^\circ = -11250 +$$

$$+ 11,7 T (1655 - 1800^\circ\text{C}) [85];$$

$$1/2 \alpha\text{-Ti} + 1/2 \text{H}_2 = 1/2 \text{TiH}_2: \Delta G^\circ = -16000 +$$

$$+ 14,4 T (< 300^\circ\text{C}) [15, 25]*.$$

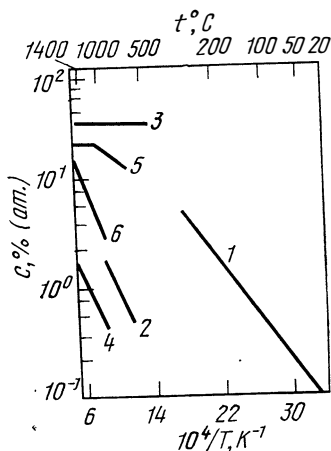


Рис. 176. Пределы растворимости водорода, углерода, азота и кислорода в α - и β -Ti:

1 — $[\text{H}]_{\alpha\text{-Ti}}$ [20]; 2 — $[\text{C}]_{\alpha\text{-Ti}}$ [43]; 3 — $[\text{O}]_{\alpha\text{-Ti}}$ [46]; 4 — $[\text{C}]_{\beta\text{-Ti}}$ [43]; 5 — $[\text{N}]_{\alpha\text{-Ti}}$ [53]; 6 — $[\text{N}]_{\beta\text{-Ti}}$ [53]

Таблица 42

Энтальпии реакций в системах Ti—H и Ti—D по данным [5, 11, 15, 23, 24]

Реакции	ΔH, ккал/моль	
	водорода	дейтерия
$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Ti}}$	-10,8 [$< 7\%$ (ат.) H, 550—880°C] [15]	-11,3 (350—560°C) [23]
$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\beta\text{-Ti}}$	-13,9 [$< 20\%$ (ат.) H, 600—1000°C] [15]	—
$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\gamma\text{-TiH}_2}$	-16,2 [$< 20\%$ (ат.) H, 450°C] [11]	—
$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Ti}_{\text{ж}}}$	-16,5 (TiH _{1,55} —TiH _{1,88}) [11]	-14,5 (350—560°C) [23]
	-10,8 (1600—2300°C) [24]	—
	-11,25 (1655—1800°C) [85]	—
$1/2 \alpha\text{-Ti} + 1/2 \text{H}_2 = 1/2 \gamma\text{-TiH}_2$	-15,9 (450°C) [11]	—
	-16,0 ($< 300^\circ\text{C}$) [15, 20]	—
$\alpha\text{-Ti} + 1/2 \text{H}_2 = \beta\text{-Ti}$	-12,5 (450°C) [11]	-15,9 (350—560°C) [23]
	-11,4 ($< 600^\circ\text{C}$) [15, 20]	—
$\beta\text{-Ti} + 1/2 \text{H}_2 = \gamma\text{-TiH}_2$	-20,2 (450°C) [11]	-15,6 (350—560°C) [23]
	-21,7 ($< 600^\circ\text{C}$) [15, 20]	—

ΔH и ΔS° для H и D в β -Ti при температуре около 920°C очень сильно зависят от c [12].

Диффузия в иодидном Ti [14, 22, 29, 30]

$$[H]_{\alpha\text{-Ti}}: D = 1,45 \cdot 10^{-2} \exp(-12750/RT) \quad (650 - 850^\circ\text{C}) \quad [22];$$

$$[H]_{\beta\text{-Ti}}: D = 3,75 \cdot 10^{-3} \exp(-8440/RT) \quad (900 - 1020^\circ\text{C}) \quad [22].$$

Теплоперенос, см. табл. 3.

Проницаемость. Контролируется реакцией на поверхности [101] и справедливо: $J = P^* F p$,

$$P^* = 0,27 \exp(-14900/RT) \quad (400 - 800^\circ\text{C}, 4 \cdot 10^{-3} - 2 \text{ мм рт. ст. } H_2).$$

Абсорбция. При $250 - 300^\circ\text{C}$ и $1 - 60$ мм рт. ст. скорость реакции приблизительно не зависит от времени, пропорциональна $\sqrt{p_{H_2}}$ и сильно растет с увеличением температуры (рис. 177 и 178). Пленки оксидов на поверхности при

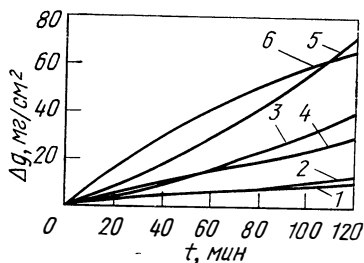


Рис. 177. Влияние давления H_2 на абсорбцию водорода в титане при 275°C [26] 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 1; 2 — 6; 3 — 11; 4 — 22; 5 — 22; 6 — 60

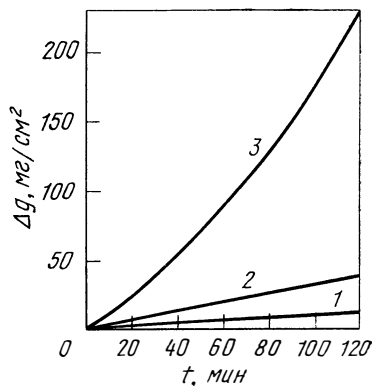


Рис. 178. Влияние температуры, $^\circ\text{C}$, на абсорбцию водорода в титане при 2,793 кПа (21 мм рт. ст.) [26]:
1 — 250; 2 — 275; 3 — 300

700°C и 100 мм рт. ст. очень сильно замедляют абсорбцию H [28]. Для мелкозернистого титана скорость абсорбции значительно выше, чем для крупнозернистого [6]. При комнатной температуре титан очень сильно поглощает водород: $\cong 5 \text{ см}^3 H_2$ на 1 мг Ti за 16 мин [27, 155]. Поглощение водорода при комнатной температуре очень четко зависит от чистоты поверхности и газа [154, 165].

Дегазация. Для стержня и листа [22] дегазацию можно описать следующими уравнениями:

$$\text{стержень } \lg \frac{c}{c_0} = -0,252 - \left(\frac{4,28}{l^2} + \frac{2,52}{R^2} \right) D t,$$

$$\text{лист } \lg \frac{c}{c_0} = -0,0913 - 1,07 \frac{D}{a^2} t,$$

где t — время дегазации, с; D — коэффициент дегазации (табл. 43); c_0 — начальная концентрация; c — концентрация через время t ; R — радиус стержня, см. ($>0,3$ см); l — длина стержня, см; a — половина толщины листа, см ($>0,3$ см).

Коэффициенты диффузии D при дегазации титана и его сплавов [22]

Сплавы	$D \cdot 10^{-5}$, см ² /с при температуре, °С			
	600	700	800	900
Иодидный титан	—	2,0	3,5	10
Титан технической чистоты (высокие содержания С, Н, N, O)	0,7	1,4	2,6	7,2
Титан технической чистоты (низкие содержания С, Н, N, O)	—	1,0	—	—
TiMn4A14	1,0	1,6	2,6	—
TiAl5Sn2,5	0,8	1,7	—	—
TiMn8	0,7	0,9	1,5	—
TiFe2Mo2Cr2	—	1,2	—	—
TiAl5Cr5	—	1,0	—	—

Поверхностное нанесение никеля и слои оксидов замедляют выделение водорода [33].

Процессы выделения фаз [13, 86]. Гидрид примерного состава от $TiH_{1,5}$ до TiH_2 [16, 18] некогерентен, выделяется в форме пластины с плоскостью габитуса $\{10\bar{1}0\}$ и $\{10\bar{1}1\}$. Длина пластины гидрида зависит от размера зерна и концентрации водорода [87]. Критическая концентрация для спонтанного образования зародышей в чистом титане при комнатной температуре составляет примерно 0,4% (ат.) Н [89,90]. В пересыщенном растворе водорода в титане благодаря медленной деформации энергия активации образования зародышей уменьшается [88].

Параметры решетки. В α -фазе нет измеряемого эффекта [15], увеличение параметров решетки от $a=2,940$ и $c=4,680$ Å для чистого титана до $a=2,951$ и $c=4,740$ Å для насыщенного α -твердого раствора [3]. Для незакаленной β -фазы данных нет; γ -фаза, см. [5].

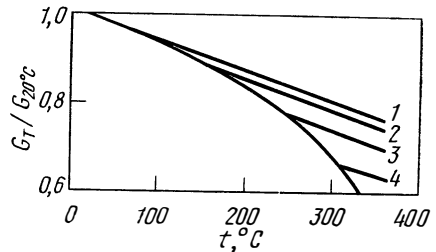
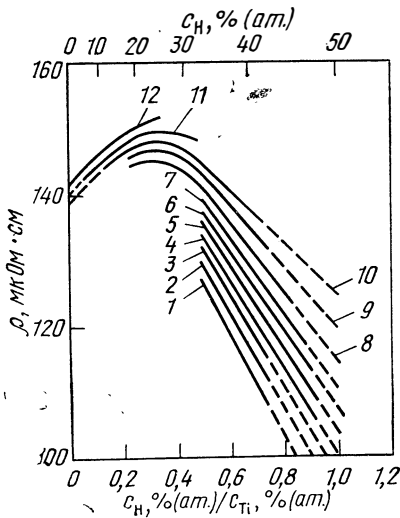


Рис. 180. Влияние температуры на модуль сдвига G образцов водородсодержащего титана [21] при концентрации, % (ат.) Н: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 2,8; 4 — 6,7

Рис. 179. Влияние водорода на электропроводление ρ титана [36] при температуре, °С:

1 — 400; 2 — 450; 3 — 490; 4 — 527; 5 — 560; 6 — 597; 7 — 636; 8 — 679; 9 — 727; 10 — 780; 11 — 838; 12 — 904

Плотность [25, 32]. γ уменьшается в $(\alpha+\gamma)$ -области примерно линейно от 4,45 до 3,7 г/см³ [25].

Электросопротивление [32, 35, 36]. При комнатной температуре не обнаружено влияния водорода на ρ [36], при повышенной температуре — см. рис. 179 [36].

Коэффициент Холла для TiH_{1,06} и TiH_{1,86} см. [37].

Магнитная восприимчивость. χ возрастает с увеличением концентрации водорода до максимума при $4,24 \cdot 10^{-6}$ э. м. е./г для TiH_{1,8} [38].

Модуль сдвига. G уменьшается в α -твердом растворе с возрастанием содержания водорода (рис. 180) [21]. Модуль E показывает обычное поведение (рис. 181) [64].

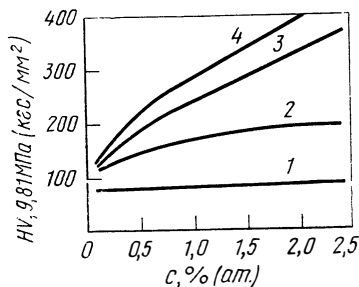


Рис. 181. Влияние водорода, углерода, кислорода и азота на твердость HV иодидного титана при комнатной температуре [13, 48]:

1— H (HV (5 кгс)); 2— C (HV 10 кгс); 3— O (HV (10 кгс)); 4— N (HV (10 кгс))

Внутреннее трение [21, 34]. Максимум затухания при -73 и -19°C , четкая пропорциональность до содержания примерно 30% (ат.) H. Так как концентрация насыщения водородом в α -Ti лежит ниже 1% (ат.) H, то высота максимума затухания определяется объемной частью гидрида и числом вакансий водорода в решетке гидрида [34].

Механические свойства [13, 39]. Из-за незначительной растворимости водорода [0,1% (ат.)] нет заметного влияния при комнатной температуре на

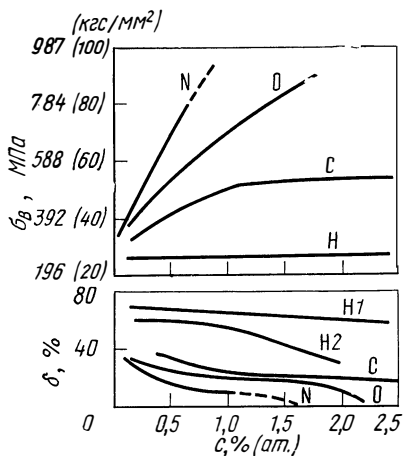


Рис. 182. Влияние водорода, углерода, азота и кислорода на предел прочности при растяжении $\sigma_{0.2}$ и относительное удлинение при разрыве δ иодидного титана при комнатной температуре:

H1 — $\dot{\epsilon} = 0,008$ мин⁻¹; H2 — $\dot{\epsilon} = 0,13$ мин⁻¹ [13, 48]

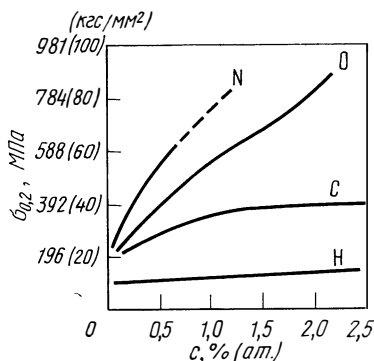
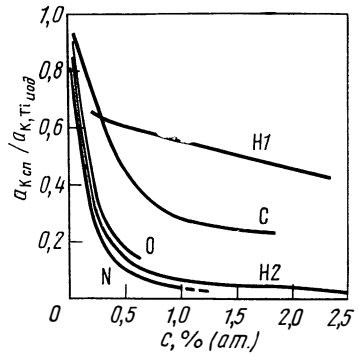


Рис. 183. Влияние водорода, углерода, азота и кислорода на предел текучести $\sigma_{0.2}$ иодидного титана при комнатной температуре [13, 48]

значения относительного удлинения δ , предел прочности при растяжении σ_v , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и твердости HV (рис. 182—184). Значения механических свойств двухфазных $\alpha + \gamma$ -сплавов приведены в работах [5, 13]. Наблюдается сильная зависимость от загрязнений и надрезов, а также обработки. Ударная вязкость, см. рис. 185.

Рис. 184. Влияние водорода, углерода, азота и кислорода на ударную вязкость a_H нидридного титана при комнатной температуре [13, 140]:

H1—64 ч, 400°C, закалка в воду; H2—64 ч; 400°C, медленное охлаждение, выделение гидридов; для C, N и O: 2 ч, 850°C, закалка в воду



Ползучесть [40, 41] При комнатной температуре удваивается время до разрушения надрезанных проб с повышением концентрации водорода от 0,24 до 2,5% (ат.) при нагрузке 55 кгс/мм² [40]. Выше 2,8% (ат.) Н длительная прочность сильно падает в надрезанных образцах [41].

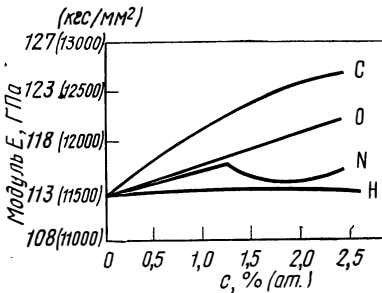


Рис. 185. Влияние водорода, углерода, азота и кислорода на модуль E в титане при комнатной температуре [50, 64]

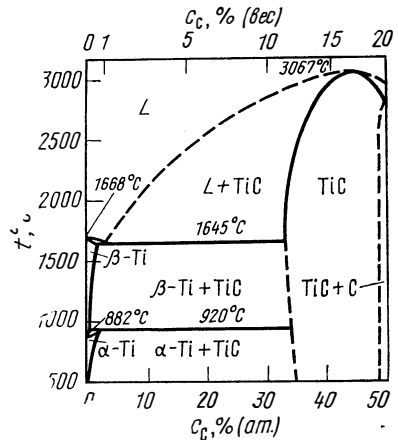


Рис. 186 Система Ti—C [45]

Предел усталости. С возрастанием концентрации водорода от 0 до 0,7% (ат.) кривая Велера незначительно сдвигается к более высоким значениям [42, 148].

Титан — углерод

Диаграмма состояния [43—45], рис. 186. Фаза: TiC г.ц.к., тип NaCl.

Пределы растворимости [43—45], рис. 176 и 185

$[C]_{\alpha-Ti}$: $\lg c = 1,74 - 1800/T$ (600 — 920°C) [43]*;

$[C]_{\beta-Ti}$: $\lg c = 1,4 - 2100/T$ (920 — 1645°C) [43]*.

Термодинамические значения [45, 46, 54, 156]

$\alpha\text{-Ti} + \text{C} = \text{TiC} : \Delta G^\circ = -43700 + 2,41 T (25 - 920^\circ\text{C})$ [46];

$\beta\text{-Ti} + \text{C} = \text{TiC} : \Delta G^\circ = -44600 + 3,16 T (920 - 1700^\circ\text{C})$ [46].

Диффузия [47, 181]

$[\text{C}]_{\alpha\text{-Ti}} : D = 5,06 \exp(-43500/RT) (700 - 880^\circ\text{C})$ [47];

$[\text{C}]_{\beta\text{-Ti}} : D = 6 \cdot 10^{-3} \exp(-22600/RT) (1300 - 1600^\circ\text{C})$ [181].

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Образование карбида. Титан образует с графитом слой TiC [163].

Процессы выделения фаз. После нагрева до 850°C при концентрации ниже 1% (ат.) с помощью оптической микроскопии не удалось наблюдать выделения фаз, при 2% C (ат.) выделения наблюдались в направлении прокатки. С 920°C и выше в закаленных пробах появились равномерно распределенные в матрице однофазные включения карбида титана [48].

Параметры решетки возрастают для $\alpha\text{-Ti}$ линейно [0—2% (ат.) C]. В растворе с 1% (ат.) C значения a увеличиваются с 2,951 до 2,954 Å и c — от 4,683 до 4,696 Å (рис. 187) [43].

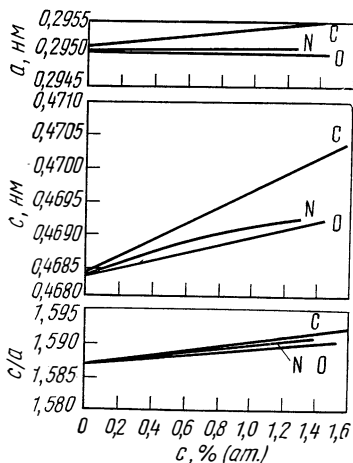


Рис. 187. Влияние углерода, азота и кислорода на параметры решетки a , c и c/a $\alpha\text{-Ti}$ [43, 59]

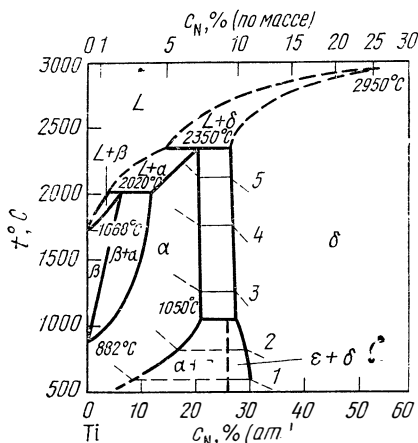


Рис. 188. Система: Ti—N [8, 53] с изобарами; 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-30} ; 2 — 10^{-20} ; 3 — 10^{-10} ; 4 — 10^{-5} ; 5 — 10^{-2}

Линейный коэффициент расширения. Для сплава с 1,6% (ат.) C (при температуре между комнатной и 870°C получены значения $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [32].

Внутреннее трение. Хорошо разрешаемый максимум затухания при 400°C (0,8 Гц), высота которого пропорциональна c^2 [0,2 до 1,2% (ат.) C] [49].

Модуль упругости. E возрастает благодаря добавкам до 1% (ат.) C от 11450 до 12100 кгс/мм² (рис. 181) [50].

Механические свойства [48, 51, 52]. Предел прочности при растяжении σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение при разрыве δ и твердость HV (рис. 182—184). Измерения температурных зависимостей σ_b и δ для образцов с 0,1—0,6% C (ат.) обнаружили ниже 600°C незначительное

увеличение σ_{δ} от концентрации углерода, но не обнаружили влияния на δ [52]. Ударная вязкость при добавках углерода уменьшается [52] (см. рис. 185).

Титан—азот

Диаграмма состояния [8—10], рис. 188. Фазы: ϵ -Ti₂N тетрагональная; δ -TiN г. ц. к., тип NaCl.

Пределы растворимости [53], рис. 176 и 188.

Давление диссоциации TiN

$$\lg p_{N_2} = 12,58 - 35100/T \quad (25 - 1200^\circ\text{C}) \quad [54]^*$$

Термодинамические значения [54, 55]

$$\alpha\text{-Ti} + 1/2 N_2 = \text{TiN}: \quad \Delta G^\circ = -80250 + 22,2 T \quad (25 - 882^\circ\text{C}) \quad [54];$$

$$\beta\text{-Ti} + 1/2 N_2 = \text{TiN}: \quad \Delta G^\circ = -80850 + 22,7 T \quad (882 - 1200^\circ\text{C}) \quad [54].$$

Диффузия [56—58, 181]

$$\left. \begin{aligned} [N]_{\alpha\text{-Ti}}: \quad D &= 1,2 \cdot 10^{-2} \exp(-45250/RT) \\ [N]_{\beta\text{-Ti}}: \quad D &= 3,5 \cdot 10^{-2} \exp(-33800/RT) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (900 - 1500^\circ\text{C} \quad [56], \\ \text{насыщение}) \end{array}$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Образование нитридов [26, 56], рис. 189. При 800—1200°C слой состоит из TiN, Ti₂N и из α -фазы. Выше 1100°C Ti₂N больше не образуется [91]. Существует параболический закон образования слоя нитридов с константой скорости k_p , мг²·см⁻⁴·ч⁻¹; $k_p = 1,18 \cdot 10^8 \exp(-26900/T)$ (800—1400°C) [56];

$$k_p = 1,15 \cdot 10^5 \exp(-18150/T) \quad (550 - 800^\circ\text{C}) \quad [26].$$

Влияние давления N₂ значительно меньше, чем по законам \sqrt{p} или p (0,76—76 мм рт. ст., 800°C). При 10⁻³—10⁻⁵ мм рт. ст. и 600—800°C суще-

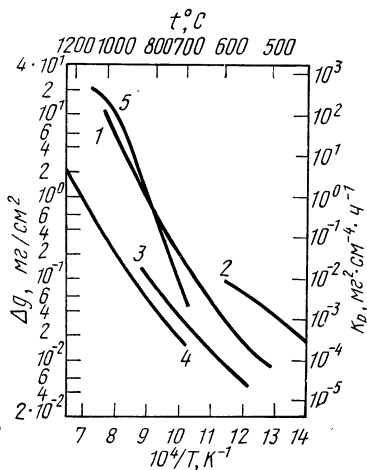


Рис. 189. Увеличение массы образцов титана в O₂, N₂ и на воздухе в течение 1 ч, при давлении 0,1 МПа (ат): 1—O₂; 1 [92]; 2—O₂, 0,1 [26]; 3—N₂, 0,1 [26]; 4—N₂, 1 [56]; 5—воздух, 1 [176]

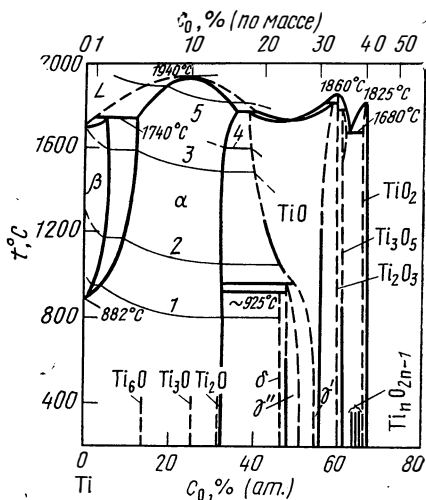


Рис. 190. Система Ti—O [8, 9, 67, 75] — изобары [158], 133 Па (мм рт. ст.): 1—10⁻⁴⁰; 2—10⁻³⁰; 3—10⁻²⁰ O₂; 4—10⁻⁴ TiO_T; 5—10⁻¹⁵

стствует зависимость $v \sim p$ и линейная зависимость от времени, которая переходит далее в параболическую. Коэффициент реакции при 800°C $r = 4,5 \times 10^{-2}$ и для v ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), справедливо выражение: $v = 46,8 p_{\text{N}_2}$ [157].

Параметры решетки, рис. 187. Благодаря добавкам 1% (ат.) N значение a возрастает от 2,9504 до 2,9506 Å и c от 4,6833 до 0,46900 Å [59].

Внутреннее трение. Слабый ясно выраженный максимум затухания при 515°C [0—4% (ат.) N] [60].

Электросопротивление. ρ возрастает при добавке около 1% (ат.) N от 48 до 56 мкОм. см [55].

Модуль упругости, рис. 185. E растет, вероятно, до 1% (ат.) N (от 11450 до 11700 кгс/мм²) [50]. По данным [48], E возрастает от содержания только углерода, но не азота и кислорода. Влияние кислорода и азота на анизотропию и текстуру может в этом случае играть определенную роль.

Коэффициент трения. Статический коэффициент трения по меди значительно уменьшается при содержании 0,4% (ат.) N от 1,1 до 0,5 достигает при 1% (ат.) N постоянной величины 0,48 [61].

Механические свойства [4, 13, 48, 62]. Твердость HV , предел прочности при растяжении σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение при разрыве δ , см. рис. 182—184. Измерения температурных зависимостей σ_b и δ для металлической чистоты с 0,2—1,6% (ат.) N дают ниже 600°C возрастание σ_b на 50—70% [52]. Влияние величины зерна, см. [63]. Ударная вязкость при добавке азота сильно уменьшается [52] (рис. 184).

Титан — кислород

Диаграмма состояния [8—10, 65—67, 75, 160]. Диаграмма состояния, представленная на рис. 190, составлена по результатам многих авторов [8, 9, 67, 75], однако во многих точках она еще неточна. Фазы: кроме пространственных областей α и β , описаны: 40—55% (ат.) O: TiO при $>990^\circ\text{C}$ г. ц. к., тип NaCl; при $<990^\circ\text{C}$ γ' моноклинная; γ'' тетрагональная; объемноцентрированная; δ тетрагональная; 60—63% (ат.) O: Ti₂O₃ ромбоэдрическая; Ti₃O₅ моноклинная, по меньшей мере две модификации; 65—67% (ат.) O: TiO₂ тетрагональный объемноцентрированный анатаз; орторомбический брукит; тетрагональный рутил.

По данным [7], существует гомологическая серия $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ с $4 \leq n \leq 10$. В области 0—33% (ат.) O существуют следующие субоксиды с гексагональной структурой: Ti₆O, Ti₃O, Ti₂O [69—73, 149]. Начиная примерно с 5% (ат.) O, на основании асимметричных напряжений решетки делают вывод о том, что атомы кислорода упорядоченно располагаются в решетке [68].

Растворимость [75—77], рис. 190

$$[\text{O}]_{\alpha\text{-Ti}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,3 + 29300/T \quad [0 - 10\% (\text{ат.}),$$

$$700 - 1000^\circ\text{C}] \quad [158];$$

$$\text{и } \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,2 + 27800/T \quad [15 - 33\% (\text{ат.}), 700 - 1000^\circ\text{C}] \quad [158].$$

$$[\text{O}]_{\beta\text{-Ti}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,3 + 29300/T \quad (900 - 1600^\circ\text{C}) \quad [75].$$

Пределы растворимости, рис. 176 и 190.

Давление диссоциации TiO

$$\lg p_{\text{O}_2} = 12,2 - 53300/T \quad (3000 - 1700^\circ\text{C}) \quad [54]^*.$$

По данным [158], это давление лежит гораздо ниже.

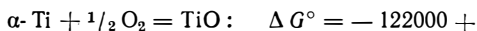
Термодинамические значения [54, 75—78]

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]_{\alpha\text{-Ti}}: \Delta G^\circ = -134000 + 22,2T \quad [0 - 10\% (\text{ат.}),$$

$$700 - 1000^\circ\text{C}] \quad [158]$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = -127000 + 21,7T \quad [15 - 33\% (\text{ат.}), 700 - 1000^\circ\text{C}] \quad [158];$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]_{\beta\text{-Ti}}: \Delta G^\circ = -134000 + 22,1T \quad (900 - 1600^\circ\text{C}) \quad [75]$$



$$+ 21,3 T \text{ (300—1700}^\circ\text{C)} \quad [54].$$

Диффузия $[\text{O}]_{\alpha\text{-Ti}} \quad D = 0,8 \exp(-48000/RT) (400—850^\circ) \quad [79, 80].$

Данные различных авторов [79—83, 175] между 700 и 850°C отличаются примерно на два порядка и для энергии активации существуют данные от 33 до 52 ккал/моль.

$[\text{O}]_{\beta\text{-Ti}} : D = 0,45 \exp(-36000/RT) (900—1400^\circ\text{C}) \quad [82].$ Здесь также наблюдается разброс более чем на два порядка и для энергии активации существуют значения от 27 до 59 ккал/моль [56, 80, 82—85, 181].

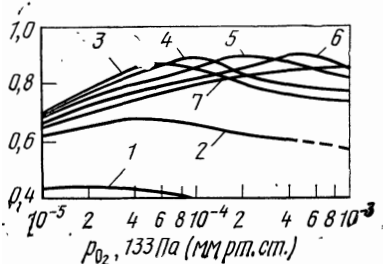
Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Окисление [26, 92, 93], рис. 189. По данным различных исследователей авторы [92] рассчитали константы скорости, соответствующую параболическому закону (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 10^{10} \exp(-25500/T) (600—1000^\circ\text{C})$ [92], которая справедлива при 1 ат O_2 и толщине проб 1 мм и больше. При 600, 650 и 700°C отсутствует зависимость скорости реакции от давления для 1—760 мм рт. ст. [94]. Диффузия является лимитирующим звеном. При 1000 и 1025°C значения v пропорциональны \sqrt{p} между 10 и 760 мм рт. ст. [95]. При 900°C около 45—80% кислорода переходит в раствор [92, 95]. При 600—800°C титан еще энергичнее реагирует с O_2 при 10^{-6} — 10^{-5} мм рт. ст.

Коэффициент реакции r для поглощения кислорода $\beta\text{-Ti}$ (тонкие образцы) при 1000—1400°C и 10^{-5} — 10^{-3} мм рт. ст. зависит от давления O_2 и температуры (рис. 191 и 192). Снижение r при высоких температурах объяс-

Рис. 191. Влияние давления O_2 на коэффициент реакции r для абсорбции кислорода в $\beta\text{-Ti}$ (образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм) [177] при температуре, °C:

1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1250;
5 — 1300; 6 — 1350; 7 — 1400



няется взаимодействием испаряющегося титана с кислородом, поступающим к металлической поверхности. Для v , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$, справедливо приближенное уравнение: $v = 1,16 \cdot 10^3 r \cdot p_{\text{O}_2}$.

Процессы выделения фаз. После старения в α -области остается растворенный кислород, α -структура. После закалки ($\alpha + \beta$)-области образуется пятнистая структура α - и β -фазы, которая подверглась превращению; доля указанной области возрастает с превращением β -фазы, вызванным ростом температур закалки или уменьшением содержания кислорода [48]. Порядок фаз см. [69—73].

Параметры решетки [59, 160, 161], рис. 193. При растворении около 10% (ат.) O, a увеличивается от 2,950 до 2,959 Å, c от 4,680 до 4,720 Å [161]. По [65], значение c растет от 4,680 до 4,816 Å при 33% (ат.) O.

Электросопротивление [35, 66, 96, 160] при комнатной температуре и 1% (ат.) O ρ растет примерно линейно от 48 до 55 мкОм·см [35]. ρ при более высоких концентрациях и температурах см. рис. 194 [66]. При температурах от 900 до 1400°C для твердого раствора Ti—O справедливо [178]: $\rho = 131,8 + 2,20 \cdot 10^{-2} \cdot T + (4,34 - 0,167 T) \cdot c / (100 - c)$. Последний член характеризует температурную зависимость добавочного сопротивления $\Delta\rho$.

Коэффициент Холла [160]. R_H остается постоянным ($+8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \times \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) до 14% (ат.) O и снижается примерно линейно до $-15 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 8,5% (ат.) O.

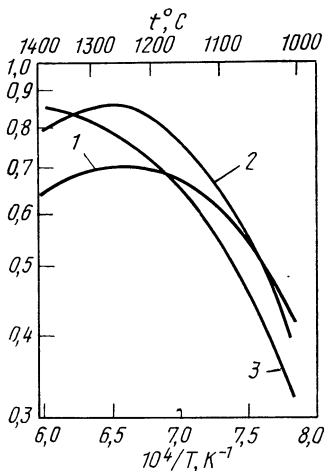


Рис. 192. Коэффициент реакции r для абсорбции кислорода на β -Ti при различных давлениях (образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм) [177].
 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-3}

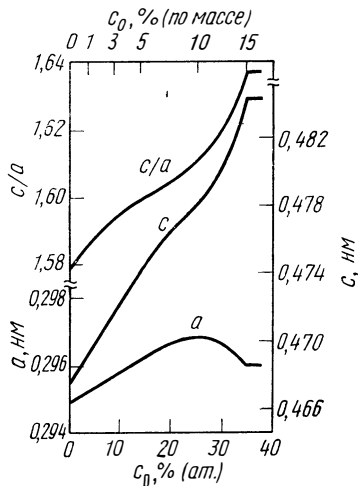


Рис. 193. Влияние кислорода на параметры решетки a и c α -Ti [160, 161]

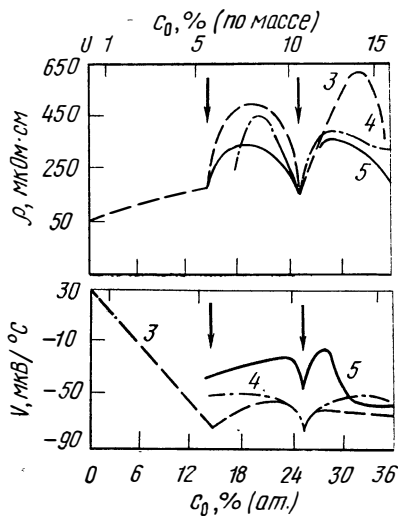
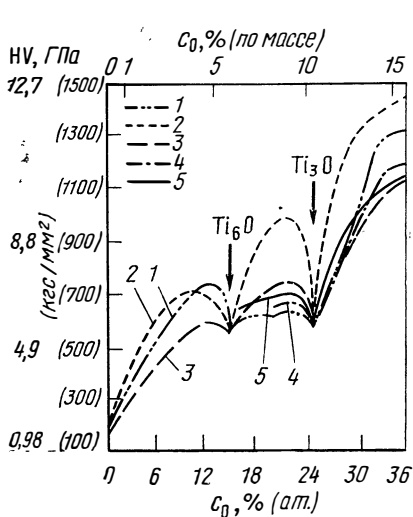


Рис. 194. Изменение термо-э. д. с V , электросопротивления ρ и твердости HV титана в зависимости от содержания кислорода [66] при температуре, $^{\circ}\text{C}$:
 1 — 400; 2 — 600; 3 — 800; 4 — 1000; 5 — 1400

Термо-э.д.с. [66, 160], рис. 194. Она снижается при 800°C с возрастанием содержания кислорода до 14% (ат.) с $+30$ до $-80 \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C}$.

Магнитная восприимчивость [97, 102, 160] χ уменьшается с возрастанием содержания кислорода примерно линейно от $3,15 \cdot 10^{-6}$ до $2,47 \times 10^{-6}$ э.м.е./г при 20% (ат.) O.

Удельная теплоемкость. Измерения c_p для 6 и 34% (ат.) О и 50—298 К; для 6% (ат.) увеличение нелинейно от 0,012 до 0,130 кал·г⁻¹·К⁻¹; кривая для 34% (ат.) О лежит при 220 К ниже 0,01 кал·г⁻¹·К⁻¹ [32]. Из температурной зависимости значений c_p сделан вывод о фазовом переходе в области 10—30% (ат.) О при 300—600°C [160].

Коэффициент линейного расширения [98]. Для титана с 12,24 и 31% (ат.) О значение α при 25—600°C в среднем равно $9 \cdot 10^{-6}$ в направлении базисной плоскости и $1,1 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ в направлении c . Для 16,4% (ат.) О значение α равно $1,1 \cdot 10^{-5}$ или $1,6 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

Модуль упругости, рис. 181. Благодаря добавкам до 1% (ат.) О значение E растет при комнатной температуре от 11450 до 11750 кгс/мм² [50]. По данным [48], значение E растет только за счет углерода, а не кислорода и азота, влияние которых сказывается на анизотропии и текстуре.

Внутреннее трение [49, 79]. Максимум затухания наблюдается при 420°C и 0,8 Гц, высота которого пропорциональна c^2 . Энергия активации равна 58 ккал/моль [49].

Коэффициент трения [61]. Статический коэффициент трения по меди уменьшается вплоть до содержания 1% (ат.) О с 1,1 до 0,5 и достигает для $c > 20\%$ (ат.) О значения 0,44.

Механические свойства [48, 62]. Твердость HV [13, 48, 179], см. рис. 181 и 194; при температурах до 1000°C [162]. По данным [179], твердость образцов из проволок со структурой бамбука [ось проволоки $\approx <11\bar{2}0>$, 0—1,2% (ат.) О] анизотропна, твердость шлифа HV (50 кгс) = $100+132 c$, твердость поперечного шлифа HV (50 кгс) = $110+96 c$. Предел прочности при растяжении σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение при разрыве (см. рис. 183 и 183). Измерение температурных зависимостей σ_b и δ технически чистого титана показало при температуре ниже 600°C возрастание σ_b на 50—70%, если концентрация кислорода увеличивается от 0,5 до 20% (ат.) [5]. Температурная зависимость кислородсодержащих образцов чистого титана в виде проволок со структурой бамбука, рис. 195. Влияние

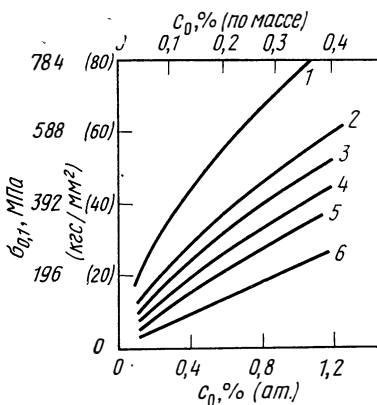


Рис. 195. Влияние кислорода на предел прочности σ_b титана (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ [179] при температуре, °С:

1 — минус 196; 2 — минус 70; 3 — минус 26; 4 — минус 25; 5 — минус 91; 6 — минус 227

величины зерна, см. [68, 99]. Ударная вязкость благодаря кислороду значительно падает (см. рис. 184) [52, 140]. Предел усталости при комнатной температуре при повышении содержания кислорода от 0,25 до 0,75% (ат.) возрастает от 9 до 24 кгс/мм² [100].

Тройные системы

Ti—H—C.

Реакции титана с CH₄ при 1200°C [27].

Ti—H—O.

Проведены тщательные измерения равновесного давления H₂ до 30% (ат.) Н и 30% (ат.) О при 600—800°C [77, 103]. В области обычных технических содержаний кислорода ниже 1% (ат.) наблюдали не-

значительное расширение α -области [при 800°C примерно с 3,7 до 3,9% (ат.) Н]. При постоянном парциальном давлении H_2 уменьшалась растворимость водорода с возрастанием содержания кислорода; например, при 1 мм рт. ст. H_2 и 800°C примерно на 0,1% (ат.) при переходе от Ti к Ti—1% (ат.) O. При 33% (ат.) O растворимость водорода снижается практически до 0 (1 мм рт. ст. H_2 , 600—800°C). Теплота растворения водорода в сплавах Ti—0 до 30% (ат.) O составляет 10,8 ккал/моль H независимо от концентрации кислорода. Для концентрации $0 < 1\%$ (ат.) растворимость водорода примерно такая же, как для титана. Скорость реакции с H_2 O между 800 и 900°C в 0,5—0,8 раза меньше, чем O_2 [27, 105, 147].

Выделение TiH_2 , возможности изменения формы и поведение при разрывении титана до 0,8% (ат.) O и до 2,5% (ат.) H при —200 до +300°C, см. [87].

Ti—C—N. Диаграмма состояния [106, 107]. 0—7,5% (ат.) C, 0—15% (ат.) N, 500—1400°C [106]. Растворимость углерода в α -Ti возрастает благодаря азоту и кислороду, причем кислород оказывает большее воздействие.

Ti—C—O. Изотермические разрезы для 800, 900, 1000 и 1300°C, 0—7,5% (ат.) C, 0—13,5% (ат.) O [2, 106, 150]. При окислении в смесях $CO+CO_2$ при 850—1150°C возникает поверхностная пленка TiO_2 [164]. Параметры δ -фазы в системе TiO—TiC [2]. Кислород значительно повышает растворимость углерода в α -Ti, например, от 0,3 до 1,5% (ат.) C при 800°C [2].

Ti—N—O. Диаграмма состояния [2, 106]. 0—20% (ат.) N, 0—18% (ат.) O, 1000—1400°C [106]. Растворимость кислорода в TiN [165].

Ti—Al—H. Диаграмма состояния [108]. Алюминий повышает кажущуюся растворимость водорода при комнатной температуре [90, 136] и снижает константу диффузии водорода в 2—4 раза [109, 167]. Абсорбция водорода в TiAl6 при 600°C [109]. Абсорбция водорода, образование гидридов в сильных кислотах при травлении [110, 111]. *Внутреннее трение*, высоты максимумов пиков затухания при —73 и —19°C возрастают при постоянных концентрациях водорода с ростом содержания алюминия [34].

Механические свойства [6]. Алюминий уменьшает тенденцию к водородному охрупчиванию, так как с ростом его содержания до 12% (ат.) Al энергия образования зародыша для выделения TiH_2 возрастает. Меньшее влияние, вероятно, оказывает увеличение растворимости водорода [88], который улучшает возможность изменения формы сплавов Ti—Al при нагреве [109, 167]. Резкое падение ударной вязкости сдвигается благодаря алюминию к более высоким содержаниям водорода [90].

Ti—Cr—H. Влияние хрома, кобальта, меди, никеля, железа и ванадия на растворимость водорода в титане. Измерение температурной зависимости p_{H_2} для 0,05% (ат.) H и 0—5% (ат.) добавок при 700—1000°C [6, 19, 127]. Для соотношения $lg c = \frac{1}{2} lg p_{H_2} - \frac{1}{2} lg K + Q/9,15 T$ константы K и Q представлены на рис. 196. Аналогичные измерения проведены для хрома, кобальта, меди,

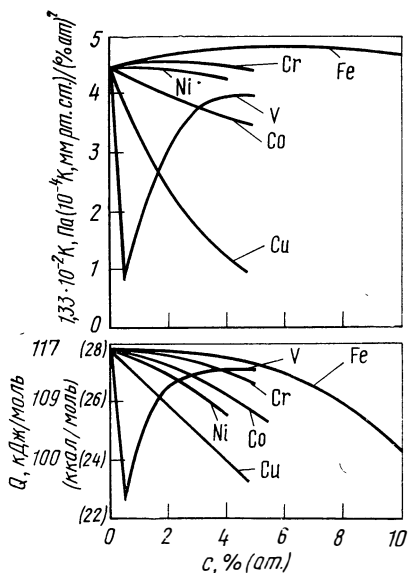


Рис. 196. Влияние добавок i на растворимость водорода в титане, $p_{H_2} = Kc^2 \exp(-Q/RT)$ [6, 19, 127]

железа, марганца, молибдена, ниобия, никеля, тантала, ванадия, циркония [170].

- Ti—Co—H.** см. Ti—Cr—H
Ti—Cu—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Fe—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Mn—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Mo—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Nb—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Ni—H. см. Ti—Cr—H, растворимость водорода в Ti_2Ni и $TiNi$ [171].
Ti—Ta—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—V—H. см. Ti—Cr—H.
Ti—Zr—H. Изотермический разрез при 750°C, 0—40% (ат.) H [122]. Квазибинарный разрез для $Ti/Zr=1,86$ [173]. Растворимость [170]. Равновесное давление H_2 для 550—650°C, теплота растворения ΔH возрастает от —13,1 для чистого титана до —15,2 ккал/(г-атом H) для чистого циркония [123].
Ti—Al—C. Разрезы (T, c), 900—1100°C, 0—4% (ат.) C, 0—17% (ат.) Al [112]. Твердость, 0—17% (ат.) Al, 0—4% (ат.) C, 600—1100°C [112].
Ti—Cr—C. Изотермические разрезы для 600, 800, 1000°C, 0—20% (ат.) Cr, 0—4% (ат.) C [116].
Ti—Fe—C. Полный изотермический разрез для 1000°C [119].
Ti—Mo—C. Изотермический разрез для 1710°C [124].
Ti—Ni—C. Изотермический разрез для 870°C, 0—50% (ат.) C [121].
Ti—W—C. Поверхность плавления и изотермический разрез при 1900°C [126].
Ti—Al—N. Разрезы (T, c), 900—1100°C, 0—17% (ат.) Al, 0—3,3% (ат.) N [112]. Твердость, 0—17% (ат.) Al, 0—3,3% (ат.) N, 700—1100°C [112].
Ti—Cr—Ni Диаграмма состояния 1000—1200°C [169].
Ti—Al—O. Разрезы (T, c), 900—1100°C, 0—3% (ат.) O, 0—17% (ат.) Al [112], 1250°C, 0—12,6% (ат.) Al, 0—3% (ат.) O [113]. Твердость, 0—17% (ат.) Al, 0—3% (ат.) O, 700—1100°C [112].
Ti—Cr—O. Диаграмма состояния [114, 115]. Изотермические разрезы для 800, 1000, 1200 и 1400°C, 0—20% (ат.) Cr, 0—25% O [114].
Ti—Fe—O. Диаграмма состояния [115, 117, 118]. Изотермические разрезы для 550, 650, 800, 900, 1000, 1100°C, 0—4% (ат.) Fe, 0—16% (ат.) O [117].
Ti—Ni—O. Диаграмма состояния [115, 120]. Изотермический разрез для 900°C, 0—75% (ат.) Ni, 0—50% (ат.) O [120].
Ti—Pu—O. Влияние кислорода на α — β -переход [172].
Ti—Sn—O. Диаграмма состояния 800—1300°C [125].
Ti—V—O. Диаграмма состояния; α -, β -фазы [174].
Ti—W—O. Изотермические разрезы при 1400 и 1700°C [104].
Ti—Zr—O. Внутреннее трение, с увеличением содержания Zr растет максимум затухания при 420°C и 0,8 Гц и сдвиг к более низким температурам [49].

Титановые сплавы

Растворимость водорода в различных титановых сплавах при 10^{-2} мм рт. ст. и 600—1000°C [22], рис. 197. *Поглощение* водорода титановыми сплавами из гарниссажа соли [128], а также из органических и неорганических электролитов [129—131] во время процессов, связанных с образованием трещин вследствие внутренних напряжений при коррозии, может приводить к водородной хрупкости. Водородная хрупкость при медленной (особенно для β -сплавов) и быстрой деформации сплавов титана с β -стабилизирующими элементами (молибденом, ванадием, танталом, ниобием и марганцем, хромом, железом), а также вместе с α -стабилизирующими элементами

(алюминием, оловом) и различными добавками внедряемых элементов описана в работах [132—134]. В большинстве случаев молибден как β -стабилизирующий элемент повышает растворимость водорода и снижает этим опасность выделения гидридов.

Выделение гидридов титана в сплавах TiV2, TiTa3, TiAl3 и TiZr10 см. [89], в TiAl8 Mo1V1 [88]. Распределение водорода между α - и β -фазами в сплавах титана исследовано методом радиоактивных изотопов [135].

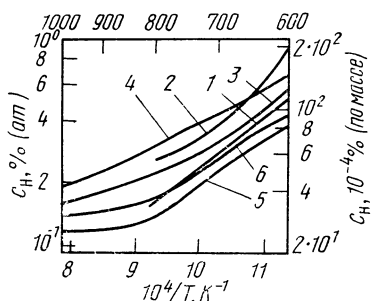


Рис. 197. Растворимость водорода в титане и его сплавах ($p_{H_2} = 10^{-2}$ мм рт. ст.):

1 — иодидный титан; 2 — титан с незначительными добавками углерода, азота, кислорода; 3 — титан, содержащий значительные количества углерода, азота, кислорода; 4 — TiMn8; 5 — TiAl5Sn2,5; 6 — TiAl4Mn4 [22]

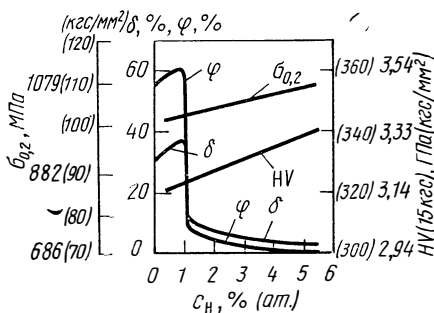


Рис. 198. Влияние водорода на предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение δ , уменьшение поперечного сечения ψ и твердость HV сплава TiMn8 [132]

TiMn8 [7% (ат.) Mn]. Растворимость водорода [4, 22], рис. 197. Коэффициенты дегазации для 600, 700 и 800°C см. табл. 43. Диффузия водорода в TiMn8: $D = 0,405 \cdot 10^{-3} \exp(-7170/RT)$ (600—800°C) [22] (десорбция) [4].

Внутреннее трение в водородсодержащем сплаве TiMn6 и TiMn3,25 [34]. Механические свойства, предел прочности $\sigma_{0,2}$, твердость HV (15 кгс), относительное удлинение δ , 0—5,5% H [132], рис. 198. Влияние водорода и величины зерна на ползучесть [137]; мелкое зерно повышает предел ползучести [138]. Усталость, 1,75% (ат.) H не приносит еще ухудшения [137, 138]. Ударная вязкость TiMn7, азот оказывает при -40°C более сильное влияние, чем кислород и углерод [151].

TiAl4Mn4 [7% (ат.) Al, 3,5% (ат.) Mn]. Равновесные концентрации водорода [4, 22, 139], рис. 197. Диффузия водорода в TiAl4Mn4: $D = 1,86 \times 10^{-3} \exp(-8920/RT)$ (600—800°C, десорбция) [4, 22]. Коэффициенты дегазации водорода для 600, 700 и 800°C, см. табл. 43. Механические свойства [132, 135]. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_b , на относительное удлинение δ , уменьшение поперечного сечения ψ [132], рис. 199. Влияние кислорода и углерода на ударную вязкость [140]. Влияние водорода на механические свойства сплавов TiAlMn с добавками по мере надобности от 0,5 до 4,5% (по массе) Al и Mn [141, 142].

TiAl5Sn2,5 [8,5% (ат.) Al, 1% (ат.) Sn]. Растворимость водорода [4, 22], рис. 197. Диффузия водорода в TiAl5Sn2,5: $D = 1,22 \cdot 10^{-2} \exp(-12700/RT)$ (600—700°C, десорбция) [4, 22].

Коэффициенты дегазации водорода для 600 и 700°C, см. табл. 43 [22]. Механические свойства. Влияние углерода и кислорода на предел прочности при растяжении σ_b , относительное удлинение δ [143] и ударную вязкость [140, 151]. Кислород при комнатной температуре незначительно влияет на σ_b и δ [140, 151]. Влияние водорода на ударную вязкость [144], прочностные свойства (рис. 200) [145] и поведение при разрушении [146].

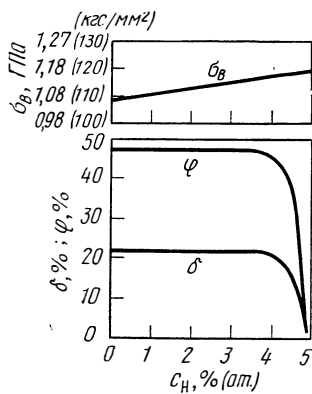


Рис. 199. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_B , относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ сплава TiAl4Mn4 [132]

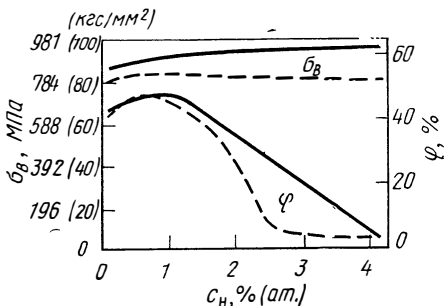


Рис. 200. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_B и уменьшение поперечного сечения ψ сплава TiAl5Sn2,5 [145] (сплошные кривые — высокие скорости деформации; пунктирные кривые — низкие)

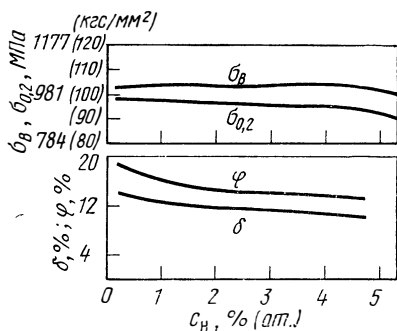


Рис. 201. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_B , предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ сплава TiAl6V4 [6]

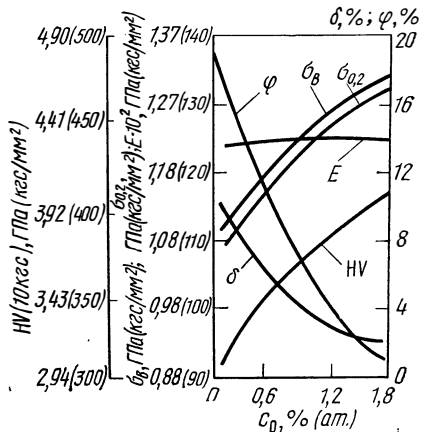


Рис. 202. Влияние кислорода на твердость HV , предел прочности при растяжении $\sigma_{0,2}$, модуль E , относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ сплава TiAl6V4 (30 мин, 950°C, закалка в воду) [4, 176]

TiAl6V4 [10% (ат.) Al, 4% (ат.) V]. Диаграмма состояния системы Ti—Al—V—O [174]. Исследование строения [166]. Абсорбция водорода в H_2 (600°C, <100 мм рт. ст. H_2) и H_2O (750°C, 15 мм рт. ст. H_2O), а также при механической деформации (комнатная температура, 1 ат H_2). Механические свойства. Влияние водорода и кислорода на предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности при растяжении σ_B , относительное удлинение δ , уменьшение поперечного сечения ψ и поведение при ползучести [4, 6, 176], рис. 201 и 202. Охрупчивание α — β -сплавов [147, 180]. Поглощение водорода при вибрационных напряжениях между —73°C и комнатной температурой надрезанными пробамн. С ростом температуры уменьшается вибра-

ционная прочность, так как диффундирует возрастающее количество водорода. Влияние водорода на ударную вязкость [144]. Поведение при разрушении в H_2 (комнатная температура, 10^{-2} —680 мм рт. ст. H_2) [147]. Поведение при ползучести в H_2 , см. [28, 147, 152].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *McQuillan, A. D.*: *McQuillan, M. K.*: Titanium, London: Butterworths 1956.
2. *Молчанова Е. К.* Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. Под ред. С. Г. Глазунова. М., «Машиностроение», 1964. 392 с. с черт.
3. *Корнилов И. И.* — В кн.: Титан и его сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1963. 367 с. с ил.
4. *Zwicker, U.*: Titan und Titanlegierungen, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1974.
5. *Mueller, W. M.*; *Blackledge, J. P.*; *Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
6. *Ливанов В. А.*, *Буханова А. А.*, *Колачев Б. А.* Водород в титане. М., Металлургиздат, 1962. 245 с. с ил.
7. *Jaffee, R. I.*; *Promisel, N. E.*: The Science, Technology and Application of Titanium, Proceedings of the First International Conference, London, 21. — 24.5. 1968, Oxford: Pergamon 1970.
- 7а. *Jaffee, R. I.*; *Barthe, H. M.*: Titanium Science and Technology, Proceedings of the Second International Conference, 2. — 5. 72, New York: Plenum 1973.
8. *Hansen, M.*; *Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
9. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
10. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
11. *Haag, R. M.*; *Shipko, F. I.*: J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 5155.
12. *McQuillan, A. D.*; *Wallbank, A. D.*: J. Chem. Phys. 51 (1969) 1026.
13. *Lenning, G. A.*; *Craighead, C. M.*; *Jaffee, R. I.*: Trans. AIME 200 (1954) 367.
14. *McQuillan, A. D.*: J. Chem. Phys. 53 (1970) 156.
15. *McQuillan, A. D.*: Proc. Roy. Soc. A 204 (1950) 309.
16. *Jaffee, L. D.*: Trans. AIME 206 (1956) 861.
17. *Sidhu, S. S.*; *Heaton, L.*; *Zauberis, D. D.*: Acta Cryst. 9 (1956) 607.
18. *Stalinski, B.*; *Coogan, C. K.*; *Gutowisky, H. S.*: J. Chem. Phys. 34 (1961) 1191.
19. *McQuillan, A. D.*: J. Inst. Metals 79 (1951) 73.
20. *Vitt, R. S.*; *Ono, K.*: Trans. AIME 2 (1971) 608.
21. *Köster, W.*; *Bangert, L.*; *Ewers, M.*: Z. Metallkde. 47 (1956) 564.
22. *Albrecht, W. M.*; *Mallet, M. W.*: Trans. AIME 212 (1958) 204.
23. *Morton, S. R.*; *Stark, D. S.*: Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 351.
24. *Лакомский В. И.*, *Калинюк Н. Н.* — «Издв. АН СССР. Металлы», 1966, № 2, с. 149.
25. *Beck, R. L.*: USAEC — Rpt. LAR 10, 1960.
26. *Gulbransen, E. A.*; *Andrew, K. F.*: Trans. AIME 185 (1949) 741.
27. *Stout, V. L.*; *Gibbons, M. D.*: J. Appl. Phys. 26 (1955) 1488.
28. *Williams, D. N.*; *Albrecht, W. M.*; *Mallet, M. W.*; *Jaffee, R. I.* et al.: Rpt. WADC TR 56—616, Teil IV (März 1957).
29. *Wasilewski, R. I.*; *Kehl, G. L.*: Metallurgia 50 (1954) 225.
30. *Papzoglou, T. P.*; *Hepworth, M. T.*: Trans. AIME 242 (1968) 682.
31. *Chretien, A.*; *Freundlich, W.*; *Bichora, M.*: Compt. Rend. 238 (1954) 1423.
32. *Touloukian, Y. S.* Ed.; Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials (6 Bde.), New York: The MacMillan Company 1967.
33. *Крылов Б. В.* — В кн.: Титан и его сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 167.
34. *Semenio, M.*; *Saito, H.* In [7] 393.

35. Jaffee, R. I.; Campell, I. E.: J. Metals 1 (1949) 588.
36. Ames, A. D.; McQuillan, A. D.: Acta Met. 4 (1956) 609.
37. Gesi, K.; Takagi, Y.; Takeuchi, T.: J. Phys. Soc. Jap. 18 (1963) 306.
38. Trzebiatowski, W.; Stalinski, B.: Bull. Acad. Pol. Sci. 1 (1953) 131.
39. Beevers, C. S.; Warren, M. R.; Edmonds, D. V.: J. Less-Common Metals 14 (1968) 387.
40. Claus, K.: Z. Metallkde. 49 (1958) 201.
41. Rüdiger, O.; Knorr, W.: Techn. Mitt. Krupp 14 (1956) 105.
42. Beevers, C. S. In [7] 535.
43. Cadoff, I.; Nielsen, S. P.: Trans. AIME 197 (1953) 248.
44. Bickerdike, R. L.; Hughes, G.: J. Less-Common Metals 1 (1959) 42.
45. Storms, E. K.: The Refractory Carbides, New York, London: Academic Press 1967.
46. Richardson, F. D.: J. Iron Steel Inst. 175 (1953) 53.
47. Wagner, F. C.; Bucur, E. I.; Steinberg, M. A.: Trans. ASM 48 (1956) 742.
48. Jaffee, R. I.; Ogden, H. R.; Maykuth, D. J.: Trans. AIME 188 (1950) 1261.
49. Miller, D. R.; Browne, K. M. In [7] 401.
50. Grajt, W. H.; Levinson, D. W.; Rostocker, W.: Trans. ASM 49 (1957) 263.
51. Ogden, H. R.; Jaffee, R. I.; Holden, F. C.: J. Metals 7 (1955) 73.
52. Suiter, J. W.: J. Inst. Metals 83 (1955) 460.
53. Paly, A. E.; Margolin, H.; Nielson, I. P.: Trans. ASM 46 (1954) 312.
54. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford, Pergamon 1967.
55. Pearson, J.; Ende, U. J. C.: J. Iron Steel Inst. 175 (1953) 52.
56. Wasilewski, R. S.; Kehl, G. L.: J. Inst. Metals 83 (1954) 94.
57. Еремеев В. С., Иванов Ю. М., Панов А. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 4, с. 262.
58. Левинский Ю. В., Строгонов Ю. Д., Салибеков С. Е., Левинская М. Х., Прокофьев С. А. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1968, т. 4, вып. 12, с. 2068.
59. Clark, H. T.: Trans. AIME 185 (1949) 588.
60. Miller, D. R.: Trans. AIME 224 (1962) 275.
61. Yankee, W. R.; Machlin, E. S.: Trans. AIME 200 (1954) 989.
62. Ramsdell, S. D.; Matthews, D. R.: Rpt. BM-RI-5701 (1960).
63. Conrad, H.; Jones, R. In [7] 489.
64. Колачев Б. А., Константинов К. М., Буханова А. А. ФММ, 1968, т. 26, вып. 3, с. 572.
65. Vumps, E. S.; Kessler, H. D.; Hansen, M.: Trans. ASM 45 (1953) 1008.
66. Корнилов И. И.: В [7] 407.
67. Jostons, A.; McDougall, P.: In [7] 745.
68. Weissmann, S.; Shrier, A.: In [7] 441.
69. Корнилов И. И.: Met. Trans. 1 (1970) 2569.
70. Koiwa, M.; Hirabayashi, M.: J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 801.
71. Holmberg, B.: Acta Chem. Scand. 16 (1962) 1245.
72. Корнилов И. И., Глазова В. В. — В кн.: Металловедение титана. Труды Пятого совещания по металлургии, металловедению и применению титана и его сплавов. М., 1964, с. 15.
73. Корнилов И. И., Глазова В. В. — ДАН СССР, 1963, т. 150, № 1, с. 113.
74. Anderson, S.; Magneli, A. et al.: Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641.
75. Kubaschewski, O.; Dench, W. A.: J. Inst. Metals 82 (1953) 87.
76. Mah, A. D.; Kelley, K. K. et al.: Rpt. BM-RI 5316 (1957).
77. Herworth, M. T.; Schuhmann, R. jr.: Trans. AIME 224 (1962) 928.
78. Gilles, W.: J. Chem. Phys. 46 (1967) 4987, 2465, 2461.
79. Pratt, J. N.; Bratina, W. J.; Chalmers, B.: Acta Met. 2 (1954) 203.
80. Rosa, C. J.: Met. Trans. 1 (1970) 2517.
81. Roe, W. P.: Trans. ASM 52 (1960) 191.
82. Сокирянский Д. В., Игнатов Л. Б., Шиняев А. Я. — ФММ, 1969, т. 28, вып. 2, с. 287.

83. Сокирянский Л. Ф. — В кн.: Титановые сплавы для новой техники. М., «Наука», 1968 (Материалы совещания), с. 279 с ил.
84. Тихомиров В. И., Дьячков В. И. — ЖПХ, 1967, т. 40, вып. 11, с. 2405.
85. Явойский В. И., Костерев Л. Б., Чучурюкин А. Д., Мусатов М. И., Вишкарев А. Ф., Виляева Н. Г. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1969, № 1, с. 106.
86. Craighead, C. M.; Lenning, G. A.; Jaffee, R. I.: Trans. AIME 194 (1952) 1317.
87. Beevers, C. S.; Edmonds, D. V.: Trans. AIME 245 (1969) 2391.
88. Boyd, J. D.: Trans. ASM 62 (1969) 977.
89. Liu, T. S.; Steinberg, M. A.: ASM Trans. Quart. 50 (1958) 455.
90. Berger, L. W.; Williams, D. N.; Jaffee, R. I.: Trans. AIME 212 (1958) 509.
91. McDonald, N. R.; Wallwork, G. R.: Oxidation of Metals 2 (1970) 263.
92. Kofstad, P.: High Temperature Oxidation of Metals, New York: Wiley 1966.
93. Hauffe, K.: Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1966.
94. Hurlen, T.: J. Inst. Metals 89 (1960/61) 128.
95. Stringer, J.: Acta Met. 8 (1960) 810; J. Less-Common Metals 6 (1964) 207.
96. Wasilewski, R. I.: Trans. AIME 224 (1962) 8.
97. Yao, Y. L.: Trans. AIME 215 (1959) 851.
98. Wasilewski, R. I.: Trans. AIME 221 (1961) 1231.
99. Okazaki, K.; Conrad, H.: Acta Met. 21 (1973) 1117.
100. Beevers, C. J.; Robinson, J. L.: J. Less-Common Metals 17 (1969) 345.
101. Johnson, D. L.; Nelson, H. G.: Met. Trans. 4 (1973) 569.
102. Wasilewski, R. J.: J. Appl. Phys. 40 (1969) 2677. 1318.
103. Jostons, A.; Jenkins, A. E.: Trans. AIME 239 (1967).
104. Chang, L. Y.; Scroger, M. G.; Phillips, B.: J. Less-Common Metals 12 (1967) 51.
105. Nelson, H. G.; Williams, D. P.; Stein, J. E.: Met. Trans. 3 (1972) 469.
106. Stones, L.; Margolin, H.: J. Metals 5 (1953) 1498.
107. Grieverson, P.: Proc. Brit. Ceram. Soc. 8 (1967) 139.
108. Williams, D. N.; Schwarzberg, F. K.; Jaffee, R. I.: Trans. ASM 60 (1959) 802.
109. Schleicher, H. W.; Zwicker, U.: Z. Metallkde. 47 (1956) 570.
110. Sanderson, G.; Scully, J. C.: Trans. AIME 239 (1967) 1883.
111. Margolin, H.; Portisch, H.: Trans. AIME 242 (1968) 1901.
112. Van Thyne, R. I.; Kessler, H. D.: Trans. AIME 200 (1954) 193.
113. Chofield, T. H.; Bacon, A. E.: J. Inst. Metals 85 (1957) 193.
114. Wang, C. — C.; Grant, N. J.: J. Metals 6 (1954) 200.
115. Rostoker, W.: J. Metals 7 (1955) 113.
116. Курнаков Н. Н., Тронева М. Я. ЖХХ, 1962, т. 7, вып. 1, с. 157.
117. Allen, N. P.; Shefild, T. H.; Melish, B.: J. Inst. Metals 82 (1954) 534.
118. Ence, E.; Margolin, H.: J. Metals 8 (1956) 572.
119. Murakami, V.; Kimura, H.; Nishimura, J.: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 19 (1957) 302.
120. Rostoker, W.: J. Metals 4 (1952) 209.
121. Slover, E. R.; Wulff, J.: Trans. AIME 215 (1959) 127.
122. Pessall, N.; McQuillan, A. D.: Trans. AIME 224 (1962) 538.
123. Labaton, V. Y.; Garner, E. V.; Whitehead, E.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1200.
124. Albert, H. J.; Norton, J. T.: Planseeberichte Pulvermet. 4 (1956) 2.
125. Кенина Е. М., Вавилова В. В., Корнилов И. И. — ДАН СССР, 1970, т. 192, вып. 1, с. 95.
126. Nowothen, H.; Parthe, E.; Kieffer, R.; Benesovsky, F.: Z. Metallkde. 45 (1954) 97.
127. McQuillan, A. D.: J. Inst. Metals 79 (1951) 371.
128. Gray, H. R.: Intern. Symposium on Stress-Corrosion Mechanisms in Titanium Alloys, Atlanta 27.—29. 1. 1971.

129. Sanderson, G.; Powell, D. T.; Scully, J. C.: Corrosion Science 8 (1968) 437, 541.
130. Blackburn, M. J.; Feeny, S. A.; Beck, T. R.: In M. G. Fontana, R. Staehle (eds.): Advances in Corrosion Science and Technology, Bd. 3, New York: Plenum (1973) 67.
131. Jackson, J. D.; Boyd, W. K.: In [7] 267.
132. Jaffee, R. I.; Lenning, G. A.; Craighead, C. M.: J. Metals 8 (1956) 907.
133. Jaffee, R. I.; Williams, D. N.: Trans. ASM 60 (1959) 820.
134. Williams, D. N.; Schwarzberg, F.; Jaffee, R. I.: Trans. ASM 60 (1959) 802.
135. Tiner, N. A. et al.: Trans. ASM 61 (1968) 1.
136. Paton, N. E.; Hickmann, B. S.; Leslie, D. H.: Met. Trans. 2 (1971) 2791.
137. Fleitman, A. H.: Trans. ASM 52 (1960) 170.
138. Craighead, C. M.; Lenning, G. A.; Jaffee, R. I.: Trans. AIME 206 (1956) 923.
139. McKinsley, T. D.: J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 117.
140. Ogden, H. R.; Jaffee, R. S.: Rpt. TML-20 (1955); J. Metals 6 (1954) 1282.
141. Haynes, R.; J. Inst. Metals 88 (1959—60) 509; 100 (1972) 325.
142. Haynes, R.; Maddocks, P. J.: Metal Sci. J. 3 (1969) 190.
143. Christian, J. L. et al.: Proc. ASTM 63 (1963) 578.
144. Ливанов В. А. В [7] 561.
145. Haynes, R.: J. Inst. Metals 90 (1961/62) 80.
146. Williams, D. P.; Nelson, H. G.: Met. Trans. 3 (1972) 2107.
147. Nelson, H. G.: Met. Trans. 4 (1973) 364.
148. Berger, L. W. et al.: Trans. AIME 212 (1958) 41
149. Jostons, A.; Malin, A. S.: Acta Cryst. 24B (1968) 211.
150. Nischimura, H.; Kimura, H.: J. Jap. Inst. Metals 20 (1956) 589.
151. Steiger, E. A.: Titanium Course, New York University, Sept. 8.—11. 1969, Lecture 4.
152. Pittinato, G. F.: Trans. ASM 62 (1969) 410.
153. Crane, R. L.; Chattoraj, S. C.; Strobe, M. B.: J. Less-Common Metals 25 (1971) 225.
154. Williams, D. N., Koehl, G. B.; Bartlett, E. S.: J. Less-Common Metals 19 (1969) 385.
155. Reichardt, J. W.: J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 548.
156. Феценко В. В., Турчанин А. Г., Гусева Е. А. — ЖФХ, 1971, т. 45, вып. 8, 1966.
157. Nagasaka, M.; Yamashina, T.: J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 543.
158. Komarek, K. L.; Silver, M.: In Proc. IAEA Symp., Thermodynamics of Nuclear Material, Wien 1962.
159. Nagasaka, M.; Yamashina, T.: J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 605.
160. Hirabayashi, M.; Yamaguchi, S.: Bull. Jap. Inst. Metals 10 (1971) 591.
161. Wasilewski, R. J.: Trans. AIME 221 (1961) 1231.
162. Коробков И. И., Осипов В. В. — ФММ, 1969, т. 27, вып. 5, с. 935.
163. Ушаков Б. Ф., Загряжкин В. Н., Панов А. С. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1972, т. 8, вып. 11, с. 1921.
164. Тихомиров В. И., Рябов Е. М. — ЖПХ, 1970, т. 43, вып. 2, с. 432.
165. Нечаев Ю. А., Камышев В. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 6, с. 50.
166. Pittinato, G. F.; Hanna, W. P.: Met. Trans. 3 (1972) 2905.
167. Сыщиков В. И. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1970, вып. 5, с. 66.
168. Колачев Б. А., Носов В. К., Ливанов В. А., Шипунов Г. И., Чучурюкин А. Д. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1972, № 4, с. 137.
169. Kieffer, R.; Etmayer, P. E.; Petter, F.: Monatsh. Chem. 102 (1971) 1182.
170. Saito, H.; Someno, M.: J. Jap. Inst. Metals 36 (1972) 791.
171. Buchner, H. et al.: Z. Metallkde. 63 (1972) 497.
172. Langnille, A.; Remy, C.; Calais, D.: Mem. Sci. Rev. Met. 69 (1972) 671.
173. Мирон Н. Ф., Щербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 2, с. 324.

174. Корнилов И. И., Вавилова В. В., Максимов Ю. А., Лященко А. Б. — ФММ. 1972, т. 33, вып. 4, с. 881.
 175. Игнатов Д. В. и др. В [7а] Vol. 4, 2535.
 176. Becker, H.; Breme, J.; Zwicker, U.: FHG-Rpt. C 02420/92420/91422 (1972).
 177. Kanbach, H.: Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1974).
 178. Hörz, G.; Kanbach, H.: unveröffentlichte Ergebnisse.
 179. Krohn, U.: Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1974).
 180. Zwicker, U.: Werkstoffe und Korrosion 19 (1968) 905.
 181. Carlson, O. N.; Schmidt, F. A.; Lichtenberg, R. R.: Met. Trans. 6 A (1975) 725.

ЦИРКОНИЙ (П. Паец и Ф. Шпернер)

Цирконий — водород

Диаграмма состояния [1—21, 175], рис. 203. Фазы: α -Zr г.п.у.; β -Zr о.д.к.; δ -ZrH₂ г.д.к.; ϵ -ZrH₂ тетрагональная, гранецентрированная $c/a < 1$; γ -ZrH тетрагональная, $c/a > 1$.

Растворимость [15, 16], рис. 204 и 205:

$$[H]_{\alpha-Zr}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,42 + 3110/T \quad (425 - 660^\circ\text{C}) \quad [15];$$

$$[H]_{\beta-Zr}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,25 + 3350/T \quad (< 10\% \text{ (ат.) H, } 800 - 950^\circ\text{C}) \quad [16].$$

Холодная деформация до 80% между 360—460°C не оказывает влияния на растворимость водорода [12].

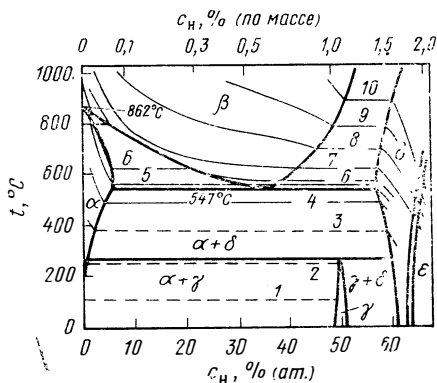


Рис. 203. Система Zr—H с изобарами [4, 11, 15, 16, 175], 133 Па (мм рт. ст.): 1—10⁻¹⁵; 2—10⁻⁸; 3—10⁻⁴; 4—10⁻²; 5—10⁻¹; 6—0,3; 7—10⁰; 8—10¹; 9—10²; 10—10³

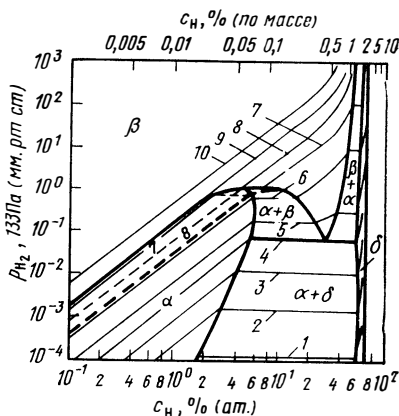


Рис. 204. Изотермы (p, c) в системе Zr—H [4, 11, 16], °C. 1—400; 2—450; 3—500; 4—550; 5—600; 6—700; 7—800; 8—900; 9—1000; 10—1100

Пределы растворимости [4, 12, 23], рис. 206.

$$[H]_{\alpha-Zr}: \lg c_{\max} = 3,0 - 1870/T \quad (300 - 550^\circ\text{C}) \quad [12].$$

$[H]_{\beta-Zr}$, рис. 203. При быстром охлаждении, например, от 300°C можно получить пересыщенные α -твердые растворы [12, 13 24].

Давления диссоциации $\delta = \text{ZrH}_2$

$$\delta\text{-ZrH}_2 - \alpha\text{-Zr}: \lg p_{\text{H}_2} = 10,9 - 9960/T \quad (400 - 550^\circ\text{C}) \quad [15, 16];$$

$$\delta\text{-ZrH}_2 - \beta\text{-Zr}: \lg p_{\text{H}_2} = 12,5 - 11100/T \quad (550 - 900^\circ\text{C}) \quad [10, 16].$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Zr}} : \Delta G^\circ = -14220 + 13,63 T \text{ (425 — 660}^\circ\text{C) [15];}$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\beta\text{-Zr}} : \Delta G^\circ = -15320 + 12,85 T \text{ [< 10\% (ат.) H, 800 — 950}^\circ\text{C] [16];}$$

$$\frac{1}{2} \delta\text{-Zr H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Zr}} + \frac{1}{2} \alpha\text{-Zr} : \Delta G^\circ = -8550 - 4,56 T \text{ (300 — 550}^\circ\text{C) [12];}$$

$$\frac{1}{2} [\text{Zr}]_{\alpha} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{2} \delta\text{-Zr H}_2 : \Delta G^\circ = -22780 + 18,3 T \text{ (400 — 550}^\circ\text{C) [15, 16];}$$

$$\frac{1}{2} [\text{Zr}]_{\beta} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{2} \delta\text{-Zr H}_2 : \Delta G^\circ = -25400 + 22,0 T \text{ (550 — 900}^\circ\text{C) [10, 16]}$$

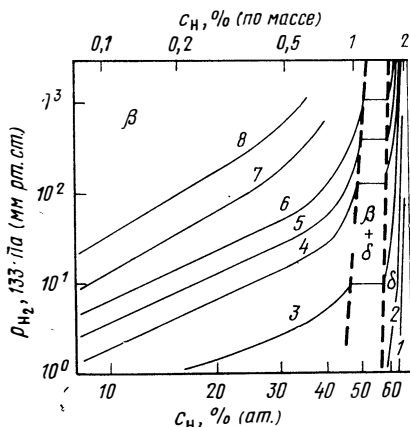


Рис. 205. Разрез диаграммы, представленной на рис. 203 с изотермами [10], $^\circ\text{C}$:
1 — 650; 2 — 700; 3 — 750; 4 — 800; 5 — 850;
6 — 900; 7 — 1000; 8 — 1100

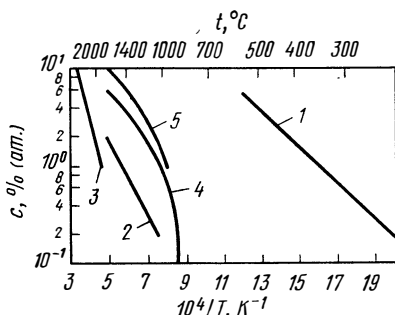


Рис. 206. Пределы растворимости водорода, углерода, азота и кислорода в цирконии:

- 1 — $[\text{H}]_{\alpha\text{-Zr}}$ [12]; 2 — $[\text{C}]_{\beta\text{-Zr}}$ [43].
3 — $[\text{C}]_{\text{Zr-ж}}$ [38]; 4 — $[\text{N}]_{\beta\text{-Zr}}$ [50];
5 — $[\text{O}]_{\beta\text{-Zr}}$ [68]

В $\beta\text{-Zr}$ при 1% (ат.) H или 1% (ат.) D появляется минимум теплоты растворения ΔH [22].

Диффузия $[\text{H}]_{\alpha\text{-Zr}}$ [2, 4, 19, 25—28]:

$$D = 4 \cdot 10^{-2} \exp(-9470/RT) \text{ (200 — 700}^\circ\text{C) [26].}$$

Результаты различных авторов имеют разброс значений в интервале температур 200—700 $^\circ\text{C}$ примерно в 2—8 раз. Энергия активации равна 7—11 ккал/моль. Цирколой-2 и -4 имеют такие же диффузионные параметры, как и цирконий [27]:

$$[\text{H}]_{\beta\text{-Zr}} : D = 7 \cdot 10^{-3} \exp(-8540/RT) \text{ [0 — 41\% (ат.) H,}$$

$$800 — 1100^\circ\text{C] [26, 28].}$$

Теплоперенос, см. табл. 3.

Абсорбция. Поглощение водорода характеризуется параболической зависимостью от времени при 250—425 $^\circ\text{C}$ и 1 ат H_2 и для времени до 150 мин в случае цилиндрических проб (20×6 мм диаметром), т. е. абсорбция конт-

ролируется диффузией. Константа появления пленки k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 207) [29]: $k_p = 1.8 \cdot 10^3 \exp(-17200/RT)$.

Выделение гидридов, электронномикроскопическое исследование [139].

Параметры решетки. В α -Zr значения a возрастают незначительно и примерно линейно с ростом содержания водорода [230]. В β -гидриде a остается постоянным с ростом содержания водорода, в то время как у ϵ -гидрида c/a становится меньше [10, 20].

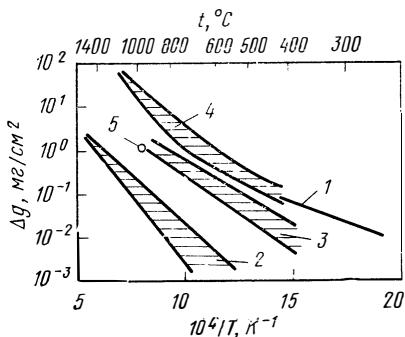


Рис. 207. Увеличение массы образцов Δg циркония в H_2 , N_2 , O_2 , на воздухе, в CO и CO_2 в течение 1 ч при давлении, 01МПа (ат.):
1 — H_2 [29]; 2 — N_2 , 1 [51, 52, 59]; 3 — O_2 , 1 [73]; 4 — воздух [63]; 5 — CO , CO_2 [104]

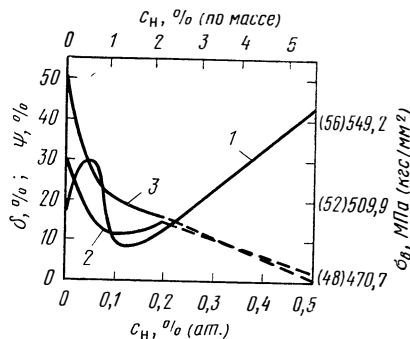


Рис. 208. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_v (1), относительное удлинение δ (2) и уменьшение поперечного сечения ψ (3) при комнатной температуре [3]

Внутреннее трение [2, 32]. Максимумы затухания зафиксированы при -45 , $+5$ и $+230^\circ\text{C}$. Два максимума при низких температурах объясняются выделениями гидридов, максимум при 230°C может быть описан процессами обмена местами атомов водорода в α -Zr [2].

Механические свойства. Предел прочности при растяжении σ_v , относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ , см. рис. 208 [3]. Уменьшение пластичности с ростом содержания водорода объясняется выделением гидридов [2, 3, 33—36]. Содержание до 2,5% (ат.) H увеличивает температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное в цирконии и циркалое-2 [35].

Коррозия в водных растворах. Содержание ниже 0,1% (ат.) H приводит к слабому возрастанию коррозии [1].

Физические и механические свойства δ - и ϵ -гидридов, см. [2, 4]

Цирконий — углерод

Диаграмма состояния [36—39, 171], рис. 209. Фазы: ZrC г.ч.к.

Пределы растворимости. Углерод в α -Zr имеет очень малую растворимость [40].

$$[\text{C}]_{\beta\text{-Zr}}: \lg c = 2,2 - 3800/T \quad (1000 - 1800^\circ\text{C}) \quad [43], \text{ рис. 206.}$$

$$[\text{C}]_{\text{Zr}} \quad [38], \text{ рис. 206 и 209.}$$

Диффузия [41—43]

$$[\text{C}]_{\beta\text{-Zr}}: D = 3,6 \cdot 10^{-2} \exp(-34000/RT) \quad (1100 - 1800^\circ\text{C}) \quad [42, 43].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Образование карбидов. Образование ZrC при взаимодействии с графитом при 2000—2800°C контролируется диффузией

$$D_{\text{CвZrC}} = 0,95 \exp(-78000/RT) \quad [38].$$

Физические и термодинамические свойства ZrC [1, 37, 38, 44—48].

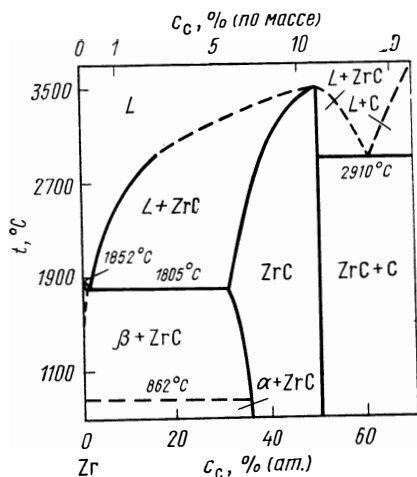


Рис. 209. Система Zr — C [36—38]

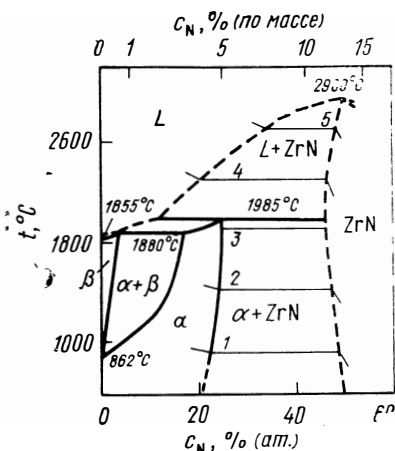


Рис. 210. Система Zr — N с изобарами [5, 49], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-20} ; 2 — 10^{-10} ; 3 — 10^{-5} ; 4 — 10^{-2} ;
5 — 10^0

Цирконий — азот

Диаграмма состояния [5—7, 49], рис. 210. Фаза: ZrN г.д.к., тип NaCl. Пределы растворимости [49—51], рис. 206 и 210.

Давление диссоциации ZrN:

$$\lg p_{\text{H}_2} = 12,6 - 38040/T \quad (25 - 1200^\circ\text{C}) \quad [8]^*.$$

Термодинамические значения

$$\alpha\text{-Zr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{ZrN} : \quad \Delta G^\circ = -87000 + 22,3T \quad (25 - 862^\circ\text{C}) \quad [8];$$

$$\beta\text{-Zr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{ZrN} : \quad \Delta G^\circ = -87920 + 23,1T \quad (862 - 1300^\circ\text{C}) \quad [8].$$

Диффузия [43, 51—55]

$$[\text{N}]_{\alpha\text{-Zr}} : \quad D = 0,3 \exp(-57000/RT) \quad (1350 - 1700^\circ\text{C}) \quad [53];$$

$$[\text{N}]_{\beta\text{-Zr}} : \quad D = 1,5 \cdot 10^{-2} \exp(-30700/RT) \quad (900 - 1600^\circ\text{C}) \quad [43, 51].$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Абсорбция, рис. 207. Реакции с N_2 ниже 400°C протекают очень медленно. При давлении около 1 ат N_2 до температуры 1400°C наблюдается параболическая зависимость от времени [56—62]. Поглощение азота не зависит от давления [44]. В качестве лимитирующего звена принята диффузия азота в α -Zr или β -Zr, а также в случае образования пленки, возможно, из ZrN. В интервале температур 600—1400°C в качестве среднего значения для постоянной пленки k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$, принято [51, 52, 59]: $k_p = 1,3 \cdot 10^7 \exp(-52000/RT)$.

При высоких температурах (1440°C) и малых давлениях (10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.) поглощение подчиняется линейной зависимости от времени и не зависит от давления. Длительность этой начальной фазы пропорциональна $p_{N_2}^{-2}$. Если на поверхности, кроме β Zr и α -Zr, образуется еще ZrN, то реакция подчиняется параболической зависимости от времени [57].

Параметры решетки. При растворении 20% (ат.) N в α -Zr значение a возрастает линейно от 3,240 до 3,260 Å и c также линейно от 5,155 до 5,215 Å [2].

Электросопротивление. Для циркония с 0,5% (ат.) O справедливо при 10°C, 0—1,5% (ат.) N (ρ , мкОм·см): $\rho = 47,4 + 9,1 c$ [176].

Механические свойства [1, 64—66]. Влияние азота на твердость HV [64], предел прочности при растяжении σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение δ [1, 65], рис. 211. Напряжение течения между -196 и $+360$ °C возрастает примерно на 45 кгс/мм² на каждый атомный процент. Выше 360°C упругие свойства сказываются меньше [66].

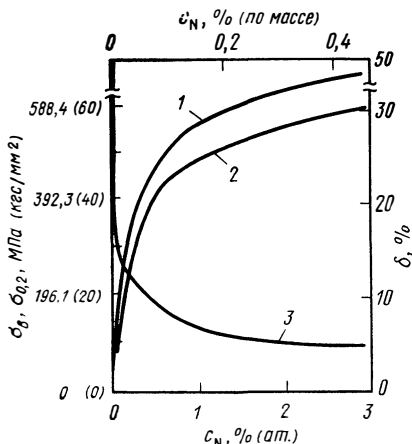


Рис. 211. Влияние азота на предел прочности при растяжении σ_b (1), предел текучести $\sigma_{0,2}$ (2) и относительное удлинение δ (3) циркония при комнатной температуре [65]

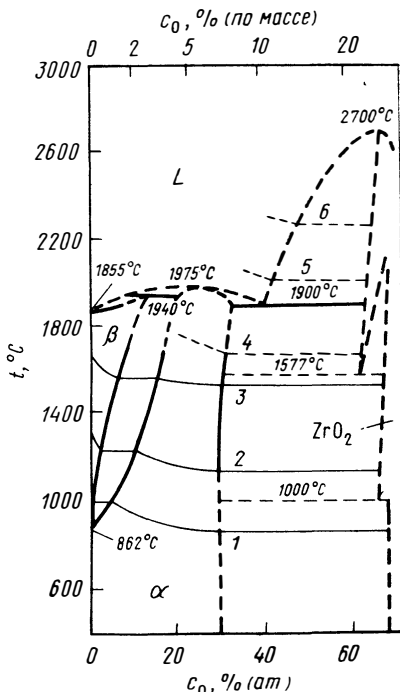


Рис. 212. Система Zr—O с изобарами [6, 68, 69, 152], 133 Па (мм рт. ст.): 1 — 10^{-40} O₂; 2 — 10^{-30} O₂; 3 — 10^{-20} O₂; 4 — 10^{-10} ZrO₁; 5 — 10^{-5} ZrO_{2r}; 6 — 10^{-10} O₂

Цирконий — кислород

Диаграмма состояния [2, 5—7, 67—69], рис. 212. Фазы [5—7]: ZrO₂ до 1000°C моноклинная, далее тетрагональная, при очень высоких температурах возможно кубическая (г.ц.к.). Кроме ZrO₂, существуют еще субоксиды Zr₈O₇, Zr_{5,6}O₄; Zr_{3,7}O₃; Zr_{3,1}O₂; Zr₃O₂; Zr_{2,8}O₂; Zr_{2,7}O₂ и Zr₂O с гексагональной структурой и ZrO с кубической [70—72].

Растворимость [O]_{α-Zr}

$$\lg c = 1/2 \lg p - 3,85 + (32360 - 310 c)/T \quad [< 10\% \text{ (ат.) O, } 600 - 1000^\circ\text{C}] \quad [152]^*;$$

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,7 + 29500/T \quad [> 15\% \text{ (ат.) O}, \\ 600 - 1000^\circ\text{C}] \quad [152^*]$$

Пределы растворимости [68, 172], рис. 206 и 212.

Равновесные давления

Давление диссоциации ZrO_2

$$\lg p_{O_2} = 12,7 - 56600/T \quad (25 - 1900^\circ\text{C}) \quad [8]^*.$$

Давление пара ZrO_Γ и $ZrO_{2\Gamma}$ над $ZrO_{2\Gamma} - \alpha-Zr$ и $ZrO_{2\Gamma} - Zr_{ж}$:

$$\lg p_{ZrO} = 11,4 - 31500/T \quad (1900^\circ\text{C}) \quad [95]^*;$$

$$\lg p_{ZrO_2} = 11,2 - 36950/T \quad (2000 - 2200^\circ\text{C}) \quad [95]^*.$$

В двухфазной области ($ZrO_{2\Gamma} - \alpha-Zr$) парциальное давление ZrO_Γ и $ZrO_{2\Gamma}$ примерно на 5—10 порядков выше парциального давления O_2 (рис. 212).

Термодинамические значения [8, 75, 76, 95, 152]

$$\frac{1}{2} O_2 = [O]_{\alpha-Zr}: \quad \Delta G^\circ = - (148000 - 1400 c) +$$

$$+ 20,2 T \quad [< 10\% \text{ (ат.)}, 600 - 1000^\circ\text{C}] \quad [152] \text{ и } 1$$

$$\Delta G^\circ = - 135000 + 24,2 T \quad [15 - 30\% \text{ (ат.) O}, 600 - 1000^\circ\text{C}] \quad [152];$$

$$\frac{1}{2} \alpha-Zr + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} Zr O_2: \quad \Delta G^\circ = - 129400 + 22,5 T \quad (0 - 860^\circ\text{C}) \quad [8];$$

$$\frac{1}{2} \beta-Zr + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} Zr O_2: \quad \Delta G^\circ = - 127650 + 21,1 T \times \\ \times (1200 - 1900^\circ\text{C}) \quad [8];$$

$$\frac{1}{2} Zr O_{2\Gamma} + \frac{1}{2} \alpha-Zr = Zr O_\Gamma: \quad \Delta G^\circ = - 144300 + 39,0 T \quad (1900^\circ\text{C}) \quad [95];$$

$$\frac{1}{2} Zr O_{2\Gamma} + Zr_{ж} = \frac{1}{2} Zr O_{2\Gamma} + Zr_{ж}: \quad \Delta G^\circ = - 84500 + \\ + 19,0 T \quad (2000 - 2200^\circ\text{C}) \quad [95].$$

Диффузия [74, 73]:

$$[O]_{\alpha-Zr}: \quad D = 5,4 \exp(-50800/RT) \quad (400 - 1500^\circ\text{C}) \quad [73];$$

$$[O]_{\beta-Zr}: \quad D = 0,98 \exp(-41000/RT) \quad (1050 - 1800^\circ\text{C}) \quad [43, 74].$$

Среднее значение, полученное для $\alpha-Zr$ [73], подтверждено многочисленными измерениями других авторов, для $\beta-Zr$ результаты основываются на данных обеих цитированных работ, которые хорошо совпадают.

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Абсорбция [73—84]. В работе [73] представлены и проанализированы многочисленные исследования окисления чистого циркония. При 400—1000°C после короткого начального периода выше 1 мм рт. ст. O_2 реакция не зависит от давления и контролируется диффузией. В качестве средней константы образования пленки k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$, для $t < 500$ ч можно получить следующее соотношение (рис. 207): $k_p = 8 \cdot 10^6 \exp(-33675/RT)$ (400—1000°C [73]).

В области давлений 10^{-5} — 10^{-2} мм рт. ст. при 600—850°C прежде всего наблюдается область линейной зависимости от времени, которая с падением давления и подъемом температуры удлиняется от 10 до 1000 мин. К ней присоединяется область с параболической зависимостью от времени [77, 78], рис. 213. При 1100—1650°C скорость поглощения кислорода в $\beta-Zr$ (тонкие пробы) при давлении ниже 10^{-3} мм рт. ст. не зависит от времени реакции, пропорциональна давлению O_2 и очень слабо зависит от температуры. По данным [63], справедливо выражение (v , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$): $v = 1,16 \times \times 10^3 \cdot (p_{O_2} r)$, причем коэффициент реакции r растет от 0,67 при 1100°C до 0,75 при 1700°C, v в значительной степени определяется переносом O_2 к металлической поверхности. Скорость окисления циркония на воздухе выше, чем в чистом кислороде [44], рис. 226.

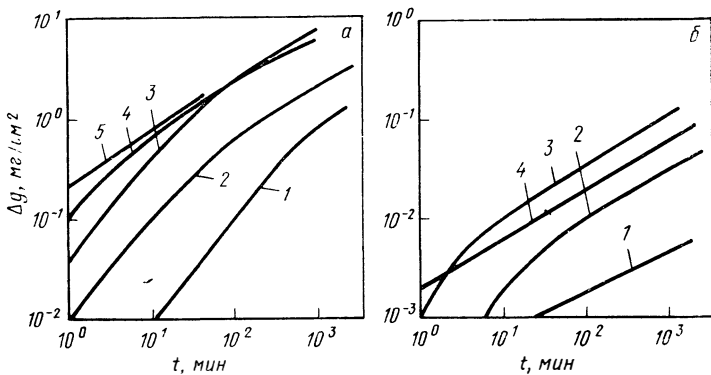


Рис. 213. Увеличение массы образцов Δg циркония при различных давлениях O_2 [79], 133 Па (мм рт. ст.):
 а — 850°C; 1 — 10^{-5} ; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-2} ; 5 — 760; б — 600°C: 1 — 10^{-4} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} ; 4 — 760

Рекристаллизация [83]. Температура рекристаллизации t_p возрастает с ростом содержания кислорода по выражению:

$$t_p = 162 + 135 c [t_p, \text{°C}; 0 - 2,5\% (\text{ат.}) O].$$

Параметры решетки [85—87], рис. 214. Значения a линейно возрастают от 3,2322 до 3,2445 Å при 10% (ат.) O и c от 5,1476 до 5,1790 Å при 15% (ат.) O [85]. Отклонения при концентрации выше 10% (ат.) объясняются влиянием субоксидов.

Изменения объема [85], рис. 215.

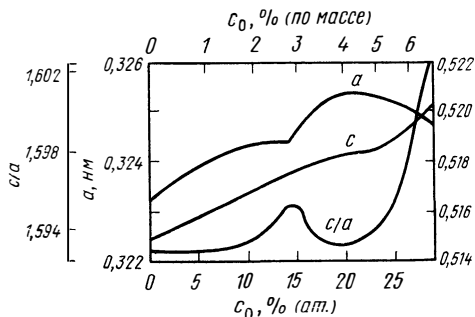


Рис. 214. Влияние кислорода на параметры решетки a и c циркония (нагрев в течение 24—400 ч при 850°C) [85]

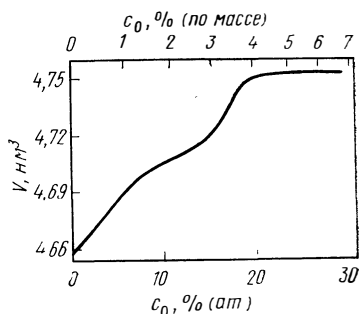


Рис. 215. Влияние кислорода на изменение объема V элементарной ячейки циркония [85]

Электросопротивление [2, 64, 68, 88, 176], рис. 216. Значение ρ растет между 0 и 10% (ат.) O на 20—25% на каждый атомный процент кислорода [88, 89]. Пики между 15 и 30% (ат.) O объясняются появлением субоксидов [88, 89]. Изменения сопротивления очень сильно зависят от скорости охлаждения проб. Для циркония с 0,5% (ат.) O в начальном состоянии при 10°C, 0—1,5% (ат.) O справедливо выражение [176] (ρ , мкОм·см): $\rho = 47,4 + 8,9 \cdot c$. Сопротивление при высоких температурах [64, 68], рис. 217. Электросопротивление в интервале температур 1100—1700°C для твердого раствора $\beta\text{-Zr}-O$ описывается уравнением

$$\rho = 91,9 + 2,30 \cdot 10^{-2} T + (375 - 0,103 T) c / (100 - c)$$

(ρ , мкОм·см, T °С). Последний член описывает температурную зависимость добавочного сопротивления $\Delta\rho$ в β -Zr [64].

Работа выхода электронов. Φ падает в β -Zr линейно от 4,0 эВ для чистого до 3,4 эВ для сплава с 9% (ат.) O, в α -Zr линейно от 4,3 эВ при 18,5% (ат.) O до 3,95 эВ при 31% (ат.) O (1770°C) [31].

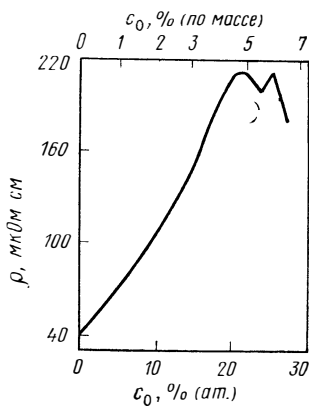


Рис. 216. Влияние кислорода на электросопротивление ρ циркония при 25°C (образцы закалены с 1300°C) [88]

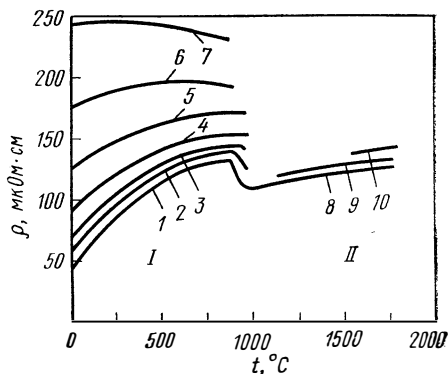


Рис. 217. Влияние температуры на электросопротивление ρ кислородсодержащего α -Zr (I) и β -Zr (II) [64, 68] при c , % (ат.) O: 1—0; 2—1,8; 3—3,5; 4—5,5; 5—9,5; 6—15; 7—18; 8—0; 9—1,9; 10—5,3

Термо-э.д.с. [169], рис. 218.

Внутреннее трение. Пик затухания в кислородсодержащем цирконии описывается преимущественно старением после холодной деформации [91—94]. Наряду с этим [94] существует максимум, который может быть описан как возникший в результате напряжений при диффузии атомов кислорода.

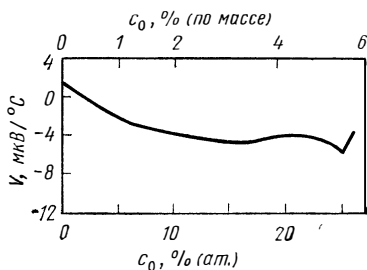


Рис. 218. Влияние кислорода на термо-э. д. с. V циркония [169]

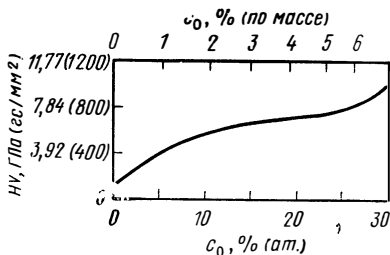


Рис. 219. Влияние кислорода на твердость HV циркония [167, 168]

Механические свойства [1, 3, 65, 96, 99, 125, 165, 167, 168, 173]. Влияние кислорода на твердость HV , рис. 219. В работе [173] твердость описана при комнатной температуре и $c < 1,2\%$ (ат.) O выражением: HV (50 кгс) = $88 + 67c$. Предел прочности σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение δ , рис. 220 и 221. Исследованы монокристаллы между -196 и $+700$ °С с содержаниями до 0,7% (ат.) [96]. Испытание на обжатие при 500 и 600°С [125].

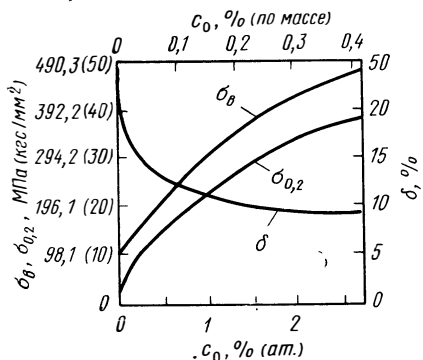


Рис. 220. Влияние кислорода на предел прочности при растяжении σ_B , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение при разрыве δ циркония при комнатной температуре [65]

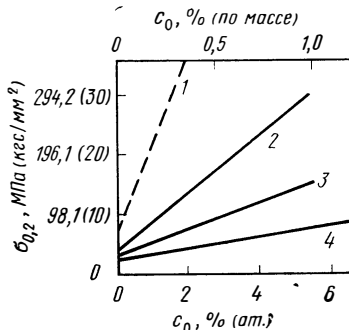


Рис. 221. Влияние кислорода на предел текучести $\sigma_{0,2}$ циркония при различных температурах, °С [99]: 1 — 20 [65]; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 700

Тройные системы

Zr—H—O. *Диаграмма состояния* [13, 16, 100]. Изобарный разрез при 750°C, с возрастанием содержания кислорода изотермические равновесные линии $\beta/(\beta+\delta)$ и $(\beta+\delta)/\delta$ сдвигаются к более низким концентрациям водорода, между 650 и 800°C при возрастании кислорода [5—10% (ат.)] граница растворимости водорода в α -Zr изменяется незначительно [16], при температуре ниже 500°C уменьшается [102], что при повышенном содержании кислорода сдвигает обратно растворимость водорода.

Zr—C—N. Свойства систем ZrC—ZrN [103].

Zr—C—O. *Диаграмма состояния* при 1700°C, растворимость кислорода в ZrC [106]. Реакции CO и CO₂ с α -Zr, появление ZrO₂ и частично углерода, рис. 207 [104]. Окисление ZrC при 1 ат O₂, 470—580°C [105].

Zr—X—H. [12, 13, 24]. Растворимость водорода в α -Zr уменьшается выше эвтектической температуры (550°C) благодаря β -стабилизирующим элементам (ниобий, титан), возрастает благодаря α -стабилизирующим элементам (кислород, свинец, индий, сурьма, иттрий, гафний). При температуре ниже 550°C добавки легирующих в большом количестве не оказывают действия на растворимость водорода в α -Zr. Быстрым охлаждением можно получить пересыщенные твердые растворы.

Zr—Hf—H. *Диаграмма состояния.* Гафний снижает при 700°C изобарную растворимость водорода при 1 ат в δ -фазе [107].

Zr—Nb—H. *Диаграмма состояния* [2, 108]. Изобарный разрез для 540°C [2]. Исследование растворимости для сплавов Zr—Nb с 5, 10 и 20% (ат.) Nb при 700—950°C; 0,5—760 мм рт. ст. H₂. Nb снижает растворимость водорода при постоянном p_{H_2} и сдвигает фазовые границы $\beta/(\beta+\delta)$ и $(\beta+\delta)/\delta$ к малым концентрациям водорода [108]. Растворимость водорода в Zr—2,5% Nb [121]. Механические свойства для Zr—1% Nb [0,3—10% (ат.) H, 0—600°C] [135].

Zr—Ti—H. Изотермический разрез для 750°C. Теплота растворения водорода в β -фазе возрастает от 13,2 ккал/моль H при 20% (ат.) Zr до 14,7 ккал/моль H при 80% (ат.) Zr [109].

Zr—U—H. Изотермический разрез для 800°C. Уран значительно снижает границы растворимости водорода в β -фазе [110].

Zr—Hf—C. Термодинамические свойства тройных карбидов [111].

Zr—Mo—C. *Диаграмма состояния, изотермические разрезы* для 1500 и 2100°C [112, 114].

- Zr—Nb—C.** Термодинамические свойства тройных карбидов [113, 114].
- Zr—Re—C.** Диаграмма состояния, изотермический разрез для 1900° [115].
- Zr—Th—C.** Диаграмма состояния [116].
- Zr—U—C.** Диаграмма состояния системы UC—ZrC—C, изотермические разрезы для 1700—2000°C [117].
- Zr—V—C.** Диаграмма состояния псевдобинарной системы ZrC—VC [118, 119].
- Zr—Cr—N.** Диаграмма состояния, 1000—1400°C, 1—250 ат N₂ [120].
- Zr—Ce—O.** Сплавы циркония с Ce₂O₃—2ZrO₂, прочностные свойства [126].
- Zr—Co—O.** Диаграмма состояния, изотермический разрез при 950°C [2, 122].
- Zr—Cr—O.** Диаграмма состояния, 0—4% (ат.) Cr, 0—2,5% O, 850—950°C [123].
- Zr—Cu—O.** Реакции циркония с 0,7—3% (ат.) Cu в CO₂ поведение, как при цирконии [124]. Подробное исследование влияния кислорода [до 10% (ат.)] на механические свойства Zr с 3,3% (ат.) Cu [125].
- Zr—Hf—O.** Диаграмма состояния, изотермические разрезы 1000—1600°C [69].
- Zr—La—O.** Сплавы Zr с La₂O₃, прочностные свойства [126].
- Zr—Nb—O.** Окисление Zr—2,7% (ат.) Nb, 650—1000°C [134]. Реакции CO₂ со сплавами циркония с 1—20% (ат.) Nb [127]. $\alpha/(\alpha+\beta)$ — граница в цирконии, с 0—5% (ат.) Nb [128]. Влияние кислорода на сверхпроводимость циркония с 25%—35% (ат.) Nb [129].
- Zr—Ni—O.** Изотермический разрез для 950°C [2, 122].
- Zr—Th—O.** Легированный цирконий с ThO₂, прочностные характеристики [126].
- Zr—U—O.** Диаграмма состояния, изотермические разрезы для 540 и 650°C [2, 131, 132]. Кинетика разложения промежуточной ϵ -фазы [2].
- Zr—Y—O.** Легированный цирконий с Y₂O₃, прочностные свойства [126]. Внутреннее окисление сплавов Zr—Y [133].

Сплавы на основе циркония

К важнейшим циркониевым сплавам, которые нашли применение в реакторной технике, относятся циркалой-2, -3, -4. Они различаются содержанием олова, железа и никеля. Химический состав сплавов циркалой-2, -3 и -4 представлен в табл. 44. Добавки должны улучшать прежде всего поведение при окислении и прочностные характеристики губчатого циркония. Другие сплавы на основе циркония подчиняются соотношениям *ATR* и *AJR* и имеют в своем составе медь и молибден до 1,5% (по массе). В этой связи техническое значение имеют бинарные сплавы Zr—Nb [3].

Таблица 44

Состав сплавов на основе циркония, % (по массе)

Сплав	Sn	Fe	Cr	Ni
Циркалой-2	1,5	0,15—0,2	0,1	0,03—0,05
Циркалой-3	0,3	0,3—0,4	0,1	0,003—0,005
Циркалой-4	1,5	0,12—0,24	0,1	0,003—0,007

Поведение важнейшего сплава циркалоя-2 по отношению к газам различно и лишь незначительно отличается от чистого металла. Диффузия водорода в циркалоя-2 и -4 такая же, как и в цирконии [27]. Коэффициенты диффузии кислорода равны [136]:

$$[O]_{\alpha\text{-циркалоя-2}}: D = 0,2 \exp(-41000/RT)(1000 - 1500^\circ\text{C});$$

$$[O]_{\beta\text{-циркалоя-2}}: D = 0,045 \exp(-28200/RT)(1000 - 1500^\circ\text{C}).$$

Они находятся в рамках обычного разброса в согласии с данными для чистого циркония. Выделение гидридов в циркалоя-2 [139, 140]. Кинетика окисления циркалоя-2 при 350—500°C может быть разделена на ступени. При концентрации ниже 0,1 мг/см² образование пленки подчиняется параболической, между 0,1 и 0,3 мг/см² — кубической и далее линейной зависимостям от времени [137]. Влияние нейтронного и γ -облучения на окисление сплавов циркония в H₂O при 400°C рассмотрено в работе [138].

ГАФНИЙ (П. Паец и Ф. Шпернер)

Гафний — водород

Диаграмма состояния [5—7, 142], рис. 222. Фазы: α -Hf г.п.у.; β -Hf о.ц.к.; δ -HfH₂ г.ц.к.; δ' -HfH тетрагональная гранецентрированная ε -HfH₂ тетрагональная гранецентрированная, $c/a < 1$.

Растворимость [H] _{α -Hf} рис. 223

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,82 + 1964/T (600 - 900^\circ\text{C}) [142].$$

Пределы растворимости [H] _{α -Hf} рис. 222

$$\lg c_{\max} = 2,3 - 1460/T (600 - 900^\circ\text{C}) [142]*.$$

Давление диссоциации δ -HfH₂

$$\lg p_{H_2} = 8,26 - 6846/T (600 - 900^\circ\text{C}) [142].$$

Термодинамические значения

$$1/2 H_2 = [H]_{\alpha\text{-Hf}}: \Delta G^\circ = -8980 + 10,9 T (600 - 900^\circ\text{C}) [142];$$

$$1/2 \delta\text{-HfH}_2 = [H]_{\alpha\text{-Hf}} + 1/2 \alpha\text{-Hf}: \Delta G^\circ = 6680 - 1,4 T (600 - 900^\circ\text{C}) [142];$$

$$1/2 \alpha\text{-Hf} + 1/2 H_2 = 1/2 \delta\text{-HfH}_2: \Delta G^\circ = -15660 + 12,3 T (600 - 900^\circ\text{C}) [142].$$

Изменение свойств. Качественные данные о хрупкости из-за водорода [143].

Гафний — углерод

Диаграмма состояния [5—7, 145—147], рис. 224. Фазы HfC г.ц.к., тип NaCl. Точных данных о растворимости углерода в α -Hf и β -Hf нет.

Диффузия

$$[C]_{\alpha\text{-Hf}}: D = 74 \exp(-74600/RT)(1100 - 1740^\circ\text{C},$$

метод радиоактивных изотопов) [148];

$$[C]_{\beta\text{-Hf}}: D = 4,2 \cdot 10^{-2} \exp(-40000/RT)(1800 - 2100^\circ\text{C},$$

метод радиоактивных изотопов) [148].

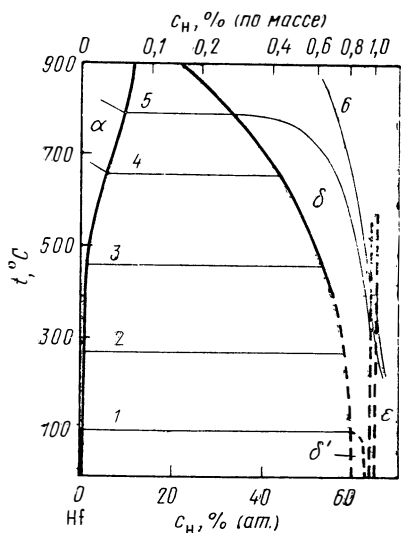


Рис. 222. Система Hf—H с изобарами [142], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-10} ; 2 — 10^{-4} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 10^1 ;
 5 — 76; 6 — 760

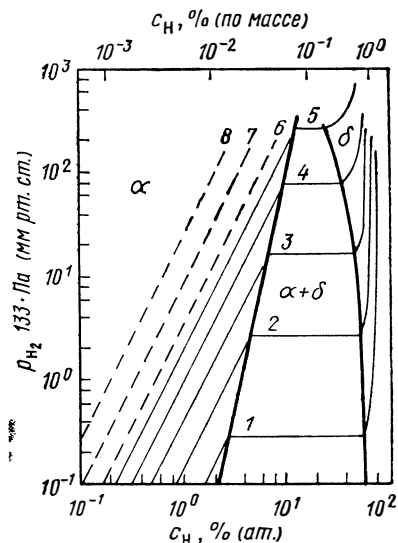


Рис. 223. Изотермы (p, c) в системе Hf—H [142], °C:
 1 — 500; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 900; 6 — 1000; 7 — 1200; 8 — 1500

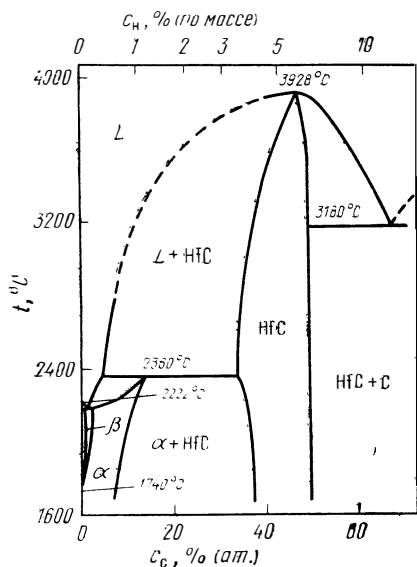


Рис. 224. Система Hf—C [7, 145]

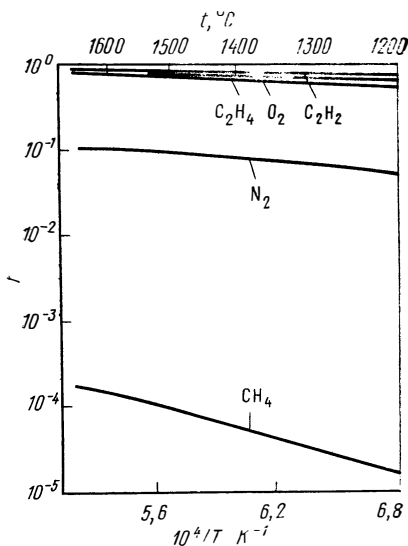


Рис. 225. Коэффициент реакции γ для абсорбции углерода, азота и кислорода α -Hf [163, 174]

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция углерода из углеводородов [163]. Кинетика поглощения углерода α -Hf (тонкие образцы) из C_2H_2 , C_2H_4 и CH_4 при 1200—1650°C и $8 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. для C_2H_2 , CH_4 и $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. для C_2H_4 . Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 225. Для скорости поглощения углерода справедливы выражения (v , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v = 6,1 \cdot 10^2 \cdot r p_{C_2H_4}$; $v = 9,6 \cdot 10^2 \cdot r p_{C_2H_2}$; $v = 9,3 \cdot 10^2 \cdot r p_{C_2H_4}$.

Поглощение углерода из C_2H_4 и C_2H_2 в значительной степени контролируется подачей углеводорода к металлической поверхности.

Электросопротивление. Для гафния с 0,3% (ат.) О справедливо выражение для 10°C, 0—6% (ат.) С, ρ , в мкОм·см: $\rho = 34,0 + 14,0 c$ [163]. Зависимость при более высоких температурах, рис. 226. Температурная зависимость добавочного сопротивления $\Delta\rho$ в α -Hf, рис. 227 [163].

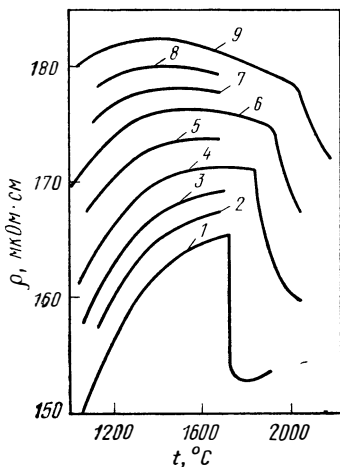


Рис. 226. Влияние температуры на электросопротивление ρ углеродсодержащего α -Hf [163] при концентрации c , % (ат.) С:

1 — 0; 2 — 0,75; 3 — 1,3; 4 — 2,0; 5 — 2,8; 6 — 3,5; 7 — 4,1; 8 — 4,5; 9 — 5,1

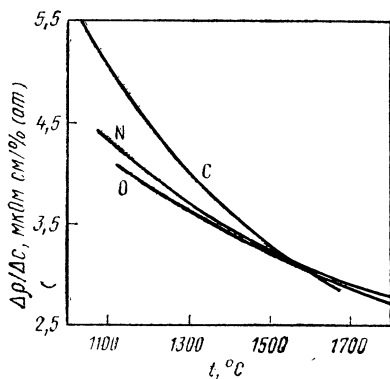


Рис. 227. Добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ α -Hf в результате растворенных углерода, азота и кислорода [163]

Гафний — азот

Диаграмма состояния [5—7, 145], рис. 228. Фазы: ϵ -Hf₂N; δ -HfN г.ц.к., тип NaCl.

Давление диссоциации HfN

$$\lg p_{N_2} = 11,7 - 38560/T \quad [8]^*$$

Термодинамические значения

$$\alpha\text{-Hf} + \frac{1}{2}N_2 = \text{HfN} : \Delta G^* = -88200 + 20,3 T \quad [8]^*$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция рис. 229. При 870—1040°C и 38—400 мм рт. ст. N_2 реагирует по параболической зависимости от времени. Предполагают, что поглощение N_2 незначительно зависит только от давления, получили константу образования пленки k_p , мг²·см⁻⁴·ч⁻¹: $k_p = 1 \cdot 10^8 \exp(-57000/RT)$, которая в исследованном интервале температур примерно такая же, как и для цирко-

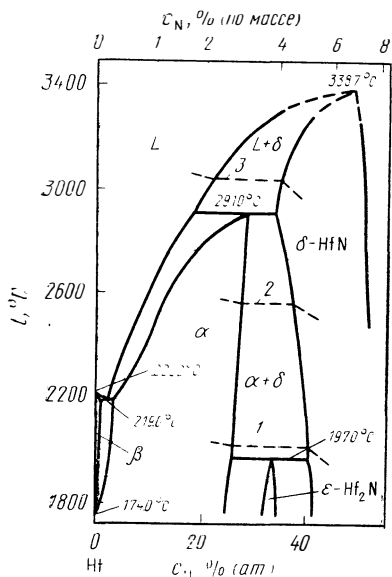


Рис. 228. Система Hf-N [145] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10⁻⁵; 2 — 10⁻²; 3 — 1

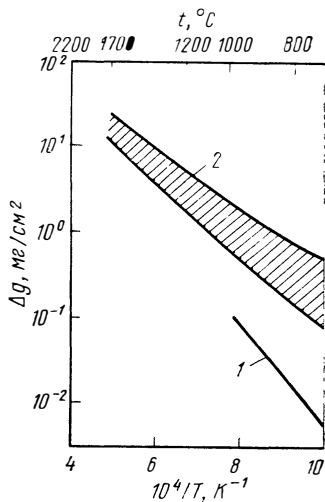


Рис. 229. Увеличение массы образцов Δg α -Hf в N₂, O₂ и на воздухе в течение 1 ч при давлении 0,1 МПа (1 ат.):
1 — N₂ [149]; 2 — O₂, воздух [154, 161]

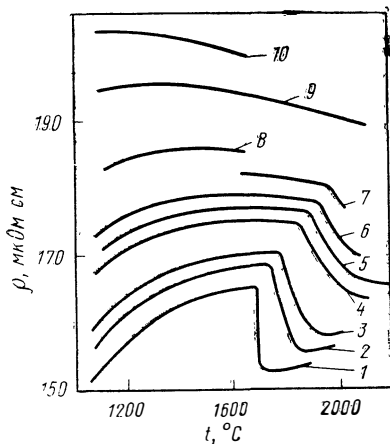


Рис. 230. Влияние температуры на электропроводность ρ азотсодержащего α -Hf [163] при c , % (ат.) N:
1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 1,7; 4 — 3,2; 5 — 3,8;
6 — 4,5; 7 — 5,35; 8 — 6,4; 9 — 8,8; 10 — 10,3

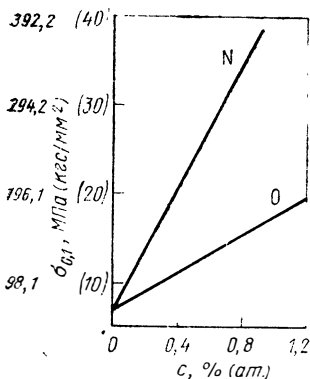
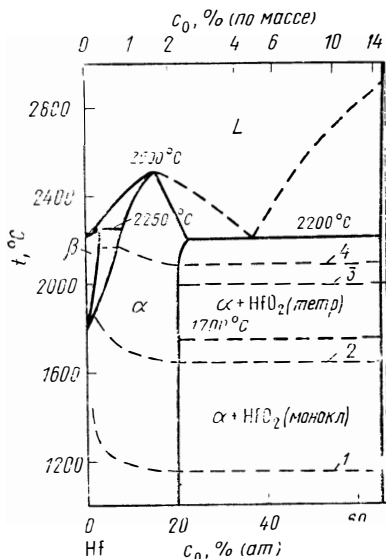


Рис. 231. Влияние азота и кислорода на предел прочности при растяжении $\sigma_{0.1}$ α -Hf при комнатной температуре [165]

ния [149]. Кинетика поглощения азота (тонкие образцы) при 1200—1650°C и $8 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. N_2 представлена в работе [163]. Температурная зависимость коэффициента реакции r показана на рис. 225. Для скорости поглощения азота справедливо уравнение v , $mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$): $v = 1,04 \cdot 10^3 \times \sqrt{r \cdot p_{N_2}}$.

Электросопротивление. Для Hf с 0,3% (ат.) O справедливо выражение при 10°C, 0—10% (ат.) N (ρ , $mkOm \cdot cm$): $\rho = 34,0 + 11,2 c$ [163]. При более высоких температурах, см. рис. 230. Температурная зависимость добавочного сопротивления $\Delta\rho$ в α -Hf от растворенного азота, рис. 227 [163].

Предел текучести. Значение $\sigma_{0,1}$ при комнатной температуре (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой, ось проволоки $\langle 1120 \rangle$, исходный материал содержит около 0,2% (ат.) O (рис. 231) [165].



Гафний — кислород

Диаграмма состояния [5—7, 69, 156, 162], рис. 232. Фаза HfO_2 при температуре ниже 1700°C моноклинная, выше тетрагональная.

Растворимость $[O]_{\alpha-Hf}$ [151, 152]

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,6 + 28860/T \quad [< 10\% \text{ (ат.) O, } 650\text{—}1000 \text{ }^\circ\text{C}] [151].$$

Пределы растворимости [69], рис. 232

Равновесные давления

Давление диссоциации HfO_2 :

$$\lg p_{O_2} = 12,5 - 57760/T \quad (0 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [153]^*.$$

Рис. 232. Система Hf—O [6, 69, 151] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):

1 — $10^{-30} O_2$; 2 — $10^{-20} O_2$; 3 — $10^{-5} HfO_2$; 4 — $10^{-15} O_2$

Давление пара HfO_2 над HfO_{2T} :

$$\lg p_{HfO} = 11,3 - 38000/T \quad (1950 - 2300^\circ\text{C}) \quad [170].$$

Термодинамические значения [151—153].

$$\frac{1}{2} O_2 = [O]_{\alpha-Hf} : \Delta G^\circ = - (132000 - 470 c) + (19 - 0,12 c) T$$

$$[< 25\% \text{ (ат.) O, } 650 - 1000^\circ\text{C}] \quad [151];$$

$$\frac{1}{2} \alpha - Hf + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} Hf O_2 : \Delta G^\circ = - 132100 + 21,9 T$$

$$(0 - 1500^\circ\text{C}) \quad [153];$$

$$\frac{1}{2} Hf O_{2T} = \frac{1}{2} Hf O_2 + \frac{1}{2} O_2 : \Delta G^\circ = 174000 -$$

$$- 38,5 T \quad (1950 - 2300^\circ\text{C}) \quad [170].$$

Диффузия $[O]_{\alpha-Hf}$ [154, 155, 158, 161]:

$$D = 0,66 \exp (- 50800/R T) (500 - 1800^\circ\text{C}) \quad [158].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [154, 155, 157—161]. Окисление Hf характеризуется наложением растворения кислорода в гафнии и образованием пленки HfO_2 на поверхности. В начальной фазе окисления преобладает образование раствора

и прежде всего справедлива линейная зависимость от времени. Этот период уменьшается с ростом температуры и давления [154, 159]. При более высоких температурах ($>600^{\circ}\text{C}$) справедливой становится параболическая зависимость от времени, которая частично переходит в кубическую зависимость, далее может быть частично описана линейно [154]. При низких температурах ($<700^{\circ}\text{C}$) результаты представляются в виде логарифмической зависимости [57]. При высоких температурах ($>1400^{\circ}\text{C}$) и малых давлениях ($<10^{-3}$ мм рт. ст.) реакция пропорциональна p_{O_2} , при более низких температурах и высоких давлениях, она не зависит от давления [154]. Нагрев на воздухе приводит к обычным результатам [160, 161]. В качестве среднего значения для параболической зависимости роста пленки в O_2 и на воздухе

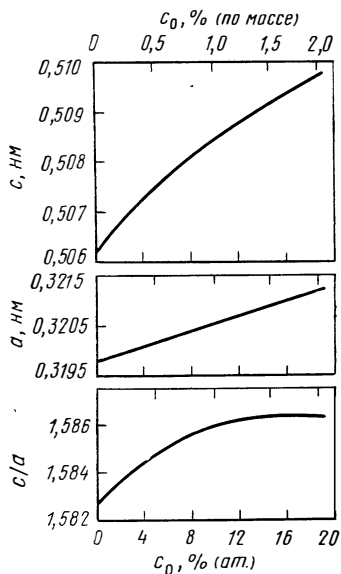


Рис. 233. Влияние кислорода на параметры решетки c , a и c/a α -Нf [151]

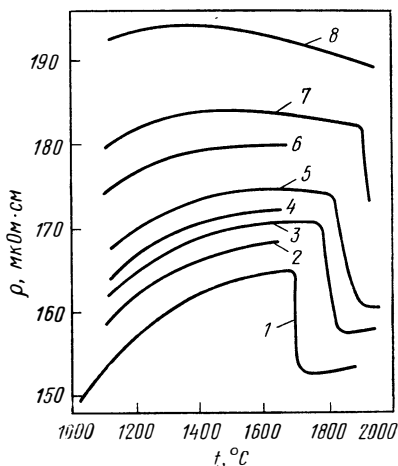


Рис. 234 Влияние температуры на электросопротивление ρ кислородсодержащего α -Нf [163] при c , % (ат.) O:

1 — 0; 2 — 1,2; 3 — 1,9; 4 — 2,4; 5 — 3,1; 6 — 4,7; 7 — 5,6; 8 — 8,6

можно представить выражение, рис. 230 (k_p , $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 4 \cdot 10^6 \exp(-36000/RT)$ ($700-1700^{\circ}\text{C}$) [154, 157, 161].

Исследованы кинетика поглощения кислорода в α -Нf (тонкие образцы) при $1200-1650^{\circ}$ и $6 \cdot 10^{-7}-1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 [163]. Температурная зависимость коэффициент r представлена на рис. 225.

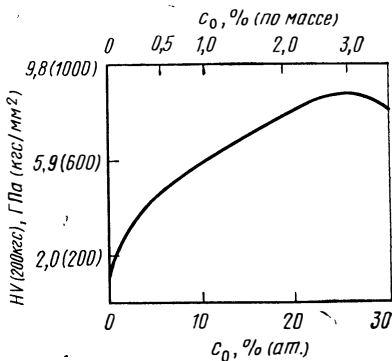


Рис. 235. Влияние кислорода на микротвердость HV α -Нf [162]

Для скорости поглощения кислорода справедливо следующее выражение (v , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v = 1,16 \cdot 10^3 r p_{O_2}$. Поглощение кислорода в значительной мере контролируется подачей O₂ к поверхности металла.

Параметры решетки [161, 162]. Между 0 и 20% (ат.) O значение a линейно возрастает от 3,198 до 3,213 Å и c — нелинейно от 5,062 до 5,098 Å [151], рис. 233.

Электросопротивление. Для гафния с 0,3% (ат.) O в начальный период справедливо выражение при 10°C, 0—9% (ат.) O (ρ , мкОм·см): $\rho = 34,0 + +9,6 c$ [163]. При более высоких температурах, рис. 234. Температурная зависимость сопротивления добавочного $\Delta\rho$ за счет растворенного кислорода, см. рис. 227 [153].

Твердость [14], рис. 235. Твердость HV увеличивается между 0 и 25% (ат.) O нелинейно от 140 до 800 кгс/мм² [162]. Для 0—1,2% (ат.) O получено [16, 165] соотношение: HV (50 кгс) = $128 + 74 c$.

Предел текучести. Значения $\sigma_{0,1}$, рис. 231 (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой, ось ориентации проволоки $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [165].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Miller, G. L.: Zirconium, London: Butterworths 1957.
2. Douglas, D. L. The Physical Metallurgy of Zirconium, Atomic Energy Review, IAEA, Wien 1963.
3. Gebhardt, E.; Thümmel, F.; Seghezzi, H. D.: Reaktorwerkstoffe, Teil 1, Stuttgart: Teubner 1964.
4. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York, London: Academic Press 1968.
5. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
6. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
7. Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
8. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
9. Libowitz, G. G.: J. Nucl. Mater. 5 (1962) 228.
10. Beck, R. L.: Trans. ASM 55 (1962) 542.
11. Moore, M.; Young, W.: J. Nucl. Mater. 27 (1968) 316.
12. Kearns, J.: J. Nucl. Mater. 22 (1967) 292.
13. Erickson, W.; Hardis, D.: J. Nucl. Mater. 13 (1964) 254.
14. Raymond, J.: Rpt. NAA-SR-9374 (1964).
15. Gulbransen, E.; Andrew, K.: Trans. AIME 203 (1955) 136.
16. Ells, C. E.; McQuillan, A.: J. Inst. Metals 85 (1957) 89.
17. Bradbrook, J. S.: J. Nucl. Mater. 42 (1972) 142.
18. Ells, C. E.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 129.
19. Paetz, P.; Lücke, K.: Z. Metallkde. 62 (1971) 657.
20. Paetz, P.; Lücke, K.: Z. Metallkde. 62 (1971) 662.
21. Moore, K. E.: J. Nucl. Mater. 32 (1969) 46.
22. McQuillan, A. D.; Wallbank, A. D.: J. Chem. Phys. 51 (1969) 1026.
23. Mishima, Y.; Ishino, S.; Nakajima S.: J. Nucl. Mater. 27 (1968) 335.
24. Stattery, G.: J. Inst. Metals 95 (1967) 43.
25. Gulbransen, E.; Andrew, K.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 560.
26. Someno, M.: Nippon Kinzoku Gakkaishi 24 (1960) 249.
27. Kearns, J. J.: J. Nucl. Mater. 43 (1972) 330.
28. Gelezunas, V. L.; Conn, P. K.; Price, R. H.: J. Electrochem Soc. 110 (1963) 799.
29. Belle, J.; Cleland, B.; Mallet, W.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 211.
30. Korst, W.: Rpt NAA-SR-6880 (1962).
31. Nagel, H.; Goretzki, H.; Mayer, R.; Hauffler, G.: Z. Metallkde. 60 (1969) 460.

32. *Pouvois, F.; Bisogni, E. A.*: J. Nucl. Mater. 29 (1969) 82.
33. *Beevers, C. J.; Edmonds, D. V.*: J. Nucl. Mater. 33 (1969) 107.
34. *Ливанов В. А., Колачев Б. А., Буханова А. А.* — «Газы в легких металлах». М., «Машиностроение», 1970 (МАТИ. Сб. № 71), с. 23.
35. *Hardie, D.*: J. Nucl. Mater. 42 (1972) 317.
36. *Годин Ю. Г., Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Русаков А. А., Сучков И. И.* — «Металлургия и металловедение чистых металлов», 1966. вып. 5. М., Атомиздат, с. 25.
37. *Storms, E. K.*: The Refractory Carbides, New York, London: Academic Press 1967
38. *Adélsberg, L. M.; Cadoff, L. H.; Tobin, J. M.*: Trans. AIME 236 (1966) 972.
39. *Benesovsky, F.; Rudy, E.*: Planseeberichte Pulvermet. 8 (1960) 2.
40. *Anderson, C. T.; Hayes, E T.; Roberson, A. H.; Kroll, W. J.*: Rpt. BM-RI 4658 (1950).
41. *Suzuki, H. et al.*: Bull. Tokyo Inst. Technol. no. 90 (1969) 105.
42. *Andrievskii, R. A. et al.*: NASA Rpt. N 67—34377.
43. *Schmidt, F. A.; Carlson, O. N.; Swanson, C. E.*: Met. Trans. 1 (1970) 1371.
44. *Lustman, B.; Kerze, F.*: The Metallurgy of Zirconium, New York: McGraw-Hill 1955.
45. *Grossman, L. N.*: J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 9.
46. *Krikorian, N. H.; Wallace, T. C. et al.*: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 6.
47. *Levinson, L. S.*: J. Chem. Phys. 42 (1965) 8.
48. *Taylor, R. E.; Morreale, J.*: J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964) 2.
49. *Domagala, R. F.; Mc Pherson, D. J.; Hansen, M.*: Trans. AIME 206 (1956) 98.
50. *Fast, J. D.*: Metallwirtschaft 17 (1938) 641.
51. *Mallett, M. W.; Belle, J.; Cleland, C. B.*: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 1.
52. *Mallett, M. W.; Baroody, E. M.; Nelson, H. R.; Rapp, C. A.*: J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 103.
53. *Еремеев В. С., Иванов Ю. М., Панов А. С.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, вып. 4, с. 262.
54. *Левинский Ю. В., Кипарисов С. С., Строганов Ю. Д.* — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1970, № 6; с. 91.
55. *Rosa, C. J.; Smeltzer, W. W.*: Electrochem. Technol. 4 (1966) 149.
56. *Paidassi, J.; Le Dellion, R.*: Compt. Rend. C 272 (1971) 249.
57. *Sallach, R. A.*: J. Phys. Chem. 76 (1972) 2156.
58. *Самсонов Г. В., Каплина Г. С.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 6, с. 222.
59. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.*: Trans. AIME 185 (1949) 515.
60. *Ehrke, L. F.; Slack, C. M.*: J. Appl. Phys. 11 (1940) 129.
61. *Dravnieks, A.*: J. Amer. Chem. Soc. 72 (1951) 3568.
62. *Guldner, W. G.; Wooten, L. A.*: Trans. Electrochem. Soc. 93 (1948) 223.
63. *Hörz, G.; Hammel, M.*: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 284.
64. *Hörz, G.; Hammel, M.; Kanbach, H.*: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 291.
65. *Ажажа С. М., Вьюгов П. В., Рябчиков Л. Н., Финкель В. А.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 6, с. 1298.
66. *Tyson, W. R.; Craig, G. B.*: Can. Met. Quart. 7 (1968) No 3, 119.
67. *Domagala, R. F.; Mc Pherson, D. J.*: Trans. AIME 200 (1954) 238.
68. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.; Dürrschnabel, W.*: J. Nucl. Mater. 4 (1961) 255.
69. *Domagala, R. F.; Ruh, R.*: Trans. ASM Quart. 62 (1969) 915.
70. *Модель М. С., Шубина Г. Ю.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 6, 143.
71. *Yataguchi, S.; Hirabayashi, M.*: J. Appl. Crystallography 3 (1970) 319.
72. *Steeb, S.; Riekert, A.*: J. Less-Common Metals 17 (1969) 429.
73. *Rosa, C. J.*: J. Less-Common Metals 16 (1968) 173.
74. *Debuigue, J.*: Met. Corros. Ind. 501 (1967) 186.
75. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.*: Trans. AIME 185 (1949) 515.
76. *Boureau, G.; Gerdanian, P.*: High Temp.-High Pressure 2 (1970) 681.

77. Dechamps, M.; Lehr, P.: Compt. Rend. C 270 (1970) 169.
78. Dechamps, M.; Lehr, P.: Compt. Rend. C 270 (1970) 1933.
79. Dechamps, M.; Lehr, P.: Comps. Rend. C 271 (1970) 1533.
80. Dechamps, M.; Debuigne, J.; Lehr, P.: Mem. Sci. Rev. Met. 68 (Apr. 1971) 267.
81. Nierlich, J.; Paidassi, J.: Compt. Rend. C 267 (1968) 1429.
82. Madeyski, A.; Paulton, D. J.; Smeltzer, W. W.: Acta Met. 17 (1969) 579.
83. Billion, M.; Ailloud, P.; Renucci, L.; Langeron, J. Compt. Rend. C 272 (1971) 524.
84. Srivastava, L. P.; Archbold, T. F.: J. Nucl. Mat. 45 (1972) 258.
85. Boisot, P.; Beranger, G.: Compt. Rend. C 269 (1969) 587.
86. Lichter, B. D.: Trans. AIME 218 (1960) 1015.
87. Holmberg, B.; Dagerhamn, B.: Acta Chem. Scand. 15 (1961) 919.
88. Giam, T. M.; Claisse, F.: J. Nucl. Mater. 34 (1970) 325.
89. Treco, R. M.: Trans. ASM 45 (1953) 872.
90. Claisse, F.; Giam, T. M.: J. Less-Common Metals 30 (1973) 377.
91. Bedford, A. J.; Fuller, P. G.; Miller, D. R.: J. Nucl. Mater. 43 (1972) 164.
92. de Paula, E.; Silvia, E et al.: Scripta Met. 5 (1971) 795.
93. Gacognolle, J. L.; Sarrazin, S.; de Fouquet, J.: J. Physique 32 (Juli 1971) Suppl. 7, C 2—21.
94. Browne, K. M.: Scripta Met. 5 (1971) 519.
95. Chupka, W. A.; Berkowitz, J.; Ingram, G.: J. Chem. Phys. 26 (1957) 1207.
96. Mills, D.; Craig, G. B.: Trans. AIME 242 (1968) 1881.
97. Tyson, W. R.: Can. Met. Quart. 6 (1967) 301.
98. Hörz, G.; Kanbach, H.: unveröffentlichte Ergebnisse.
99. Com-Nougè, J.; Béranger, G.: Compt. Rend. C 272 (1971) 999.
100. Singh, K.; Parr, G.: Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2248.
101. Edwards, R.; Levesque, P.: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1312.
102. Roy, C.: J. Nucl. Mater. 13 (1964) 275.
103. Вильк Ю. Н., Данисина И. Н., Омельченко Ю. А., Рыжкова Т. П. — ЖПХ, 1968, 41, с. 918.
104. Hussey, R. J.; Smeltzer, W. W.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 6.
105. Bartlett, R. W.; Wadsworth, M. E.; Cutler, J.: Trans. AIME 227 (1963) 467.
106. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1970, т. 6, № 1, с. 118.
107. Katz, O.; Berger, J.: Trans. AIME 233 (1965) 1005.
108. Sinha, V. K.; Singh, K. P.: Met. Trans. 3 (1972) 1581.
109. Pessal, N.; Mc Quillan, A.: Trans. AIME 224 (1962) 536.
110. La Grange, L. et al.: J. Phys. 63 (1959) 2035.
111. Hoch, M. et al.: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1503.
112. Wallace, T. C.: J. Phys. Chem. 67 (1963) 796.
113. Jun, C. K.; Hoch, M.: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1498.
114. Hoch, M.; Yamachi, S.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 970.
115. Горшкова Л. В., Ворошилов Ю. В., Федоров Т. Ф. — «Порошковая металлургия», 1969, вып. 2, с. 82.
116. Rudy, E.; Benesovsky, F.: Monatsh. Chem. 93 (1962) 1279.
117. Nickel, H.; Inanc, O.; Lücke, K.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 79.
118. Ettmayer, P.; Kieffer, R.; Usner, L.: Planseeberichte Pulvermet. 16 (1968) 2.
119. Norton, J. T.; Mowry, A. L.: Trans. AIME 185 (1949) 133.
120. Kieffer, R.; Ettmayer, P.; Petter, F.: Monatsh. Chem. 102 (1971) 1182.
121. Erickson, W. H.: Electricchem. Technol. 4 (1966) 205.
122. Nevitt, M. V.; Downey, J. W.: Trans. AIME 221 (1961) 1014.
123. Rumball, W. M.; Elderder, F. G.: J. Less — Common Metals 19 (1969) 345.
124. Guerlet, J. P.; Lehr, P.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 152.
125. Kaden, W.: J. Nucl. Mater. 27 (1968) 225.
126. Skelly, H. M.; Dixon, C. F.: J. Less — Common Metals 23 (1971) 415.
127. Guerlet, J. P.; Lehr, P.: J. Nucl. Mater. 28 (1968) 165.

128. *Hunt, C. E. L.; Niessen, P.*: J. Nucl. Mater. 35 (1970) 134.
129. *Бычков Ю. Ф., Гончаров И. Н., Кукарева И. С.* — В кн.: *Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников*. М., «Наука», 1967,
130. *Bauer, A. A.; Beatty, G. H.; Rough, F. A.*: Trans. AIME 221 (1961) 225.
131. *Holden, A. N.; Seymour, W. E.*: Trans. AIME 206 (1956) 1312.
132. *Duffey, J. F.; Bruch, C. A.*: Trans. AIME 212 (1958) 17.
133. *Wilkins, B. J. S.; Cater, J.*: J. Nucl. Mater. 31 (1969) 288.
134. *Urbanic, V. F.; Smeltzer, W. W.*: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1527.
135. *Et — Shanshoury, I. A. et al.*: J. Nucl. Mater. 17 (1968) 102.
136. *Mallett, M. W.; Albrecht, W. M.; Wilson, P. R.*: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 181.
137. *Dawson, J. K. et al.*: J. Nucl. Mater. 25 (1968) 179.
138. *Cox, B.*: J. Nucl. Mater. 28 (1968).
139. *Bradbrook, J. S.; Lorimer, G. W.; Ridley, N.*: J. Nucl. Mater. 42 (1972) 142.
140. *Lunde, L.*: J. Nucl. Mater. 44 (1972) 241.
141. *Kearns, J. J.*: J. Nucl. Mater. 43 (1972) 330.
142. *Edwards, R. K.; Veleckis, E.*: J. Chem. Phys. 66 (1962) 1657.
143. *Seelinger, S. M.; Stoloff, N. S.*: Met. Trans. 2 (1971) 1481.
144. *Libowitz, G.*: J. Nucl. Mater. 2 (1960) 1.
145. *Rudy, E.*: USAF — Rpt. 33 (615) — 1249 (1969).
146. *Sara, R. V.*: Trans. AIME 233 (1965) 1683.
147. *Benesovsky, R.; Rudy, E.*: Planseeberichte Pulvermet. 8 (1960) 2.
148. *Мещеряков Г. Я., Андриевский П. А., Загразкин В. Н.* — ФММ, 1968, т. 25, № 1, с. 189.
149. *Edwards, R. K.; Malloy, G. T.*: J. Phys. Chem. 62 (1958) 45.
150. *Rudy, E.; Stecher, P. A.*; J. Less Common Metals 5 (1963) 78.
151. *Silver, M. D.; Farar, P. A.; Komarek, K. L.*: Trans. AIME 227 (1963) 876.
152. *Komarek, K.; Silver, M.*: Proc. IAEA Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Wien 1962.
153. *Wicks, C. E.; Block, F. E.*: Bureau of Mines, Bull. 605. (1963).
154. *Kofstad, P.; Espevik, S.*: J. Less — Common Metals 12 (1967) 382.
155. *Pemslar, J. P.*: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 1067.
156. *Швейкин Г. П., Алямовский С. И., Гельд П. В.* — сб. «Исследование физико-химических свойств соединений редких тугоплавких элементов». М., «Наука», 1970 (Институт химии Уральского филиала АН СССР. Сб. № 17), с. 34.
157. *Smeltzer, W. M.; Simnad, M. T.*: Acta Met. 5 (1957) 328.
158. *Pemslar, J. P.*: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1339, 113 (1966) 619.
159. *Vahldiek, F. W.*: J. Less — Common Metals 19 (1969) 305.
160. *Gadd, J. D.; Evans, E. B.*: Corrosion 17 (1961) 109.
161. *Pieraggi, B.; Dabosi, F.*: J. Nucl. Mater. 46 (1973) 183.
162. *Domagala, R. F.; Ruh, R.*: Trans. ASM 58 (1965) 164.
163. *Klaim, R.*: Dissertation, Universität Stuttgart (1976).
164. *Hörz, G.; Klaim, R.*: unveröffentlichte Ergebnisse.
165. *Ruano, O.; Elßner, G.*: J. Less — Common Metals 40 (1975) 121.
166. *Нечаев Ю. А., Камышов В. М.* — ЖХХ, 1970, т. 15, № 12, с. 3249.
167. *Dubertret, A., Lehr, P.*: Compt. Rend. 262 (1966) 1147.
168. *Dubertret, A., et al.*: Mem. Sci. Rev. Mét. 54 (1967) 895.
169. *Корнилов И. И., Глазова В. В., Кенина Е. М.* — ДАН СССР, 1966, т. 169, № 2, с. 343.
170. *Panish, M. B.; Reif, L.*: J. Chem. Phys. 38 (1963) 253.
171. *Nickel, H.; Inanc, O.; Lücke, K.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 935.
172. *Kanbach, H.*: Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1974).
173. *Elßner, G.; Krohn, U.; Ruano, O.*: Z. Metallkde. 67 (1976).
174. *Hörz, G.; Klaim, R.*: Unveröffentlichte Ergebnisse.
175. *Mishra, S.; Sirarama Krishnan, K. S.; Asundi, M. K.*: J. Nucl. Mater. 45 (1972/73) 235.
176. *Ruano, O.*: Dissertation, Universität Stuttgart (1976).

Глава 7

МЕТАЛЛЫ Va ПОДГРУППЫ (Г. Хёрц и Е. Фромм)

ВАНАДИЙ

Ванадий — водород

Диаграмма состояния [1—16, 139—141], рис. 236 и 237. Фазы V—H: α , α' о.ц.к.; β ($VH_{0,45}$ — $VH_{0,95}$) тетрагональная объемноцентрированная; γ (VH_2) г.ц.к. В области поля β -фазы существуют упорядоченные структуры фаз составов V_2H [10], V_3H_2 [15] и V_4H_3 [12]. Фазы V—D: α , α' о.ц.к.; β (V_2D) тетрагональная объемноцентрированная упорядоченная; δ (VD_{1-x}) и γ (V_4D_3) слегка искаженная структура г.ц.к., упорядоченная [14].

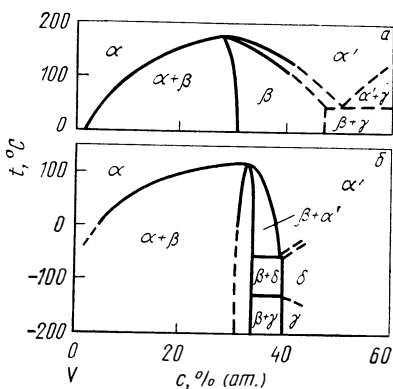


Рис. 236. Системы V—H [4, 5, 7] (а) и V—D [13, 14, 16] (б) при низких температурах

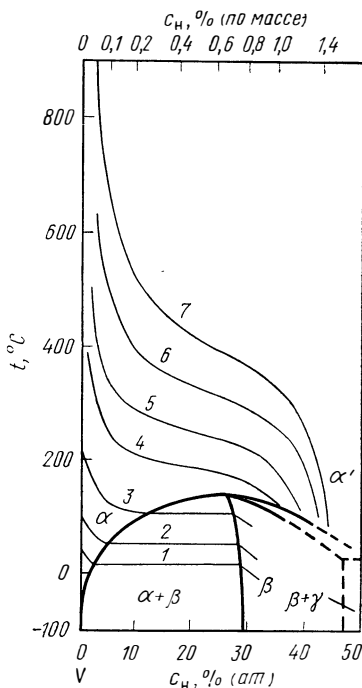


Рис. 237. Система V—H [17] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10⁻⁵; 2 — 10⁻⁴; 3 — 10⁻²; 4 — 10⁰;
5 — 10¹; 6 — 10²; 7 — 760

Растворимость [H]_{α-γ} [1, 2, 6, 7, 17], рис. 238. Для более высоких температур справедливы большие концентрации водорода:

$$\frac{1}{2} \lg p = \lg r - \lg (0,779 - r) + 4,34 - T^{-1} [1515 + 1421 r - 1112 r^2 + 330 r^3 - 2092 r^4] [r = c/(100 - c), c < 25\% \text{ (ат.) H}, 250 - 550^\circ\text{C}] \quad [6].$$

Из измерений [17] можно вывести соотношение для весьма малых концентраций [H]_{α-V}:

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,62 + 1695/T [< 8\% \text{ (ат.) H}, 100 - 500^\circ\text{C}] \quad [17]^*,$$

которое также хорошо описывает изотермы (p, C) [6] при малых содержаниях водорода.

Пределы растворимости [4—7, 9, 13, 14, 16, 18—22], рис. 239.

$$[H]_{\alpha-V}: \lg c = 2,53 - 641/T \text{ (от } -50 \text{ до } +60^\circ\text{C)} \quad [18];$$

$$[D]_{\alpha-V}: \lg c_{\max} = 2,77 - 634/T \text{ (от } -60 \text{ до } +60^\circ\text{C)} \quad [22].$$

Равновесное давление над двухфазной областью ($\alpha + \beta$)

$$\lg p_{H_2} = 9,6 - 4340/T \text{ (10 — } 140^\circ\text{C)} \quad [7].$$

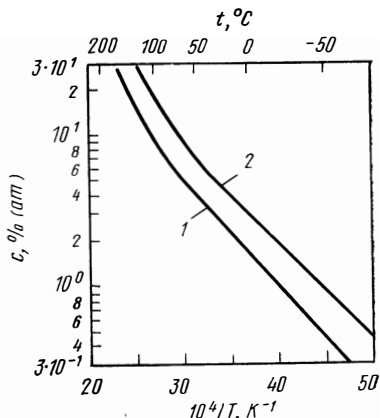
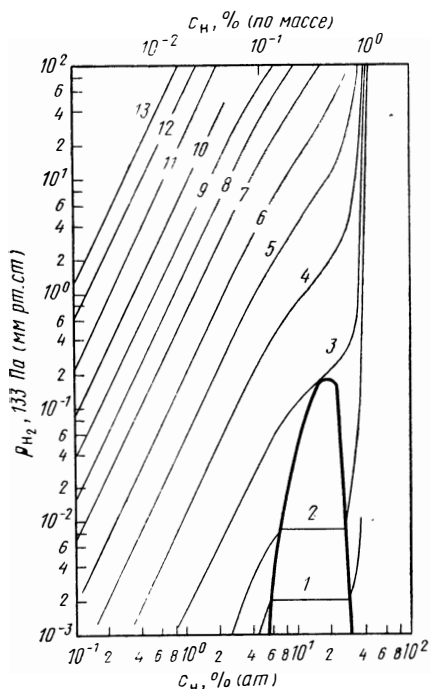


Рис. 239. Пределы растворимости водорода и дейтерия в V_T
1 — [H] [18, 20]; 2 — [D] [13, 22]

Рис. 238. Изотермы (p, c) системы V—H [17] при температуре, $^\circ\text{C}$:
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

Термодинамические значения [1, 6, 7, 17, 18, 22, 23]

$$\frac{1}{2} H_2 = [H]_{\alpha-V}: \Delta G^\circ = -7752 + 14,5 T \text{ [} < 8\% \text{ (ат.) H, } 100 - 500^\circ\text{C]} \quad [17]^*;$$

$$\beta-V_x H = [H]_{\alpha-V} + x \alpha-V: \Delta G^\circ = 2932 - 2,4 T \text{ (от } -50 \text{ до } +60^\circ\text{C)} \quad [18]^*;$$

$$\beta-V_2 D = [D]_{\alpha-V} + 2 \alpha-V: \Delta G^\circ = 2899 - 3,5 T \text{ (от } -60 \text{ до } +60^\circ\text{C)} \quad [22];$$

$$x \alpha-V + \frac{1}{2} H_2 = \beta-V_x H: \Delta G^\circ = -9925 + 15,4 T \text{ (10 — } 140^\circ\text{C)} \quad [7]^*.$$

Представленные здесь простые формулы не следуют одна из другой из-за кривизны линий $\lg c_{\max} - 1/T$ (рис. 239). Однако значения ΔG° , рассчитанные различными авторами, совпадают.

$[H]_{\alpha-V}$: $D = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-1150/RT)$ ($0 - 300^\circ\text{C}$,

эффект Горского) [24];

$[D]_{\alpha-V}$: $D = 3,7 \cdot 10^{-4} \exp(-1850/RT)$ (от -50 до $+300^\circ\text{C}$,

эффект Горского) [24]

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [1, 6, 7, 29]. Скорость поглощения водорода зависит от состояния поверхности, следовательно, предварительной обработки металла. Без предварительной активации поверхности (например, высоковакуумного нагрева при 1100°C [1] или цикла: высоковакуумная дегазация при $800-900^\circ\text{C}$, многократное насыщение водородом и дегазация, также охлаждение в высоком вакууме [6]) водород не абсорбируется в ванадии [1]. Поглощение водорода при температуре выше 300°C происходит очень быстро, а ниже 300°C медленно [1]. После дегазации при 1100°C и ионного травления водород абсорбируется и при комнатной температуре [7].

Дегазация [6, 7]. Водородсодержащий ванадий может быть отдегазирован в высоком вакууме, например при $800-900^\circ\text{C}$ и 10^{-5} мм рт. ст. [6].

Процессы выделения [20, 30—34]. При охлаждении ванадия с $0,27\%$ (ат.) H при -73°C выделяется β -гидрид мартенситного вида в форме тонких пластин [33]; определена плоскость роста [31, 34]. Электронномикроскопическое исследование выделения гидридов твердых растворов V—H от 27 до -196°C [30].

Параметры решетки [4, 5]. Для значений a , Å, при комнатной температуре справедливо выражение:

$$a = 3,627 + 0,0021c \quad [0 - 4,8\% \text{ (ат.) H}] \quad [5].$$

Электросопротивление [9, 18]. ρ растет в области α -V в интервале $0-70^\circ\text{C}$ линейно на $1,12$ мкОм·см/% (ат.) H [18]. Также в области β -фазы при комнатной температуре зафиксирован линейный рост сопротивления, который составляет $1,7$ мкОм·см/% (ат.) H [9].

Магнитная восприимчивость [4, 35, 36]. Для χ , см³/г, при комнатной температуре справедливо выражение $\chi = 5,85 \cdot 10^{-6} - 0,13 \cdot 10^{-6}c$ [$0-4\%$ (ат.) H] [4].

Внутреннее трение [19, 20, 26, 37, 38]. Растворенные водород и дейтерий способствуют появлению максимума затухания, который объясняется эффектом Горского [положение максимума для $0,3\%$ (ат.) H и $9,6$ Гц при -73°C , для $2,2\%$ (ат.) D и $8,0$ Гц при -38°C] [26]. Выделение гидридов обуславливает максимум затухания [19, 20, 38], который для $1,6$ Гц лежит при -75°C и линейно возрастает с ростом концентрации водорода до 36% (ат.) [38]. Другие максимумы затухания появляются в деформированном водородсодержащем ванадии (максимум от деформации, максимум Снука—Кестера) [19, 38].

Модуль упругости [39]. При комнатной температуре в области α -V справедливо выражение $E = 12852 + 62c$ (E , кгс/мм²).

Предел текучести [33, 40, 142]. В монокристаллах ванадия при температуре выше комнатной водород не влияет на критическое напряжение сдвига τ_s , однако между -50 и -130° влияет значительно, рис. 240 [142].

Равномерное удлинение [33, 40, 41, 43], рис. 241 [40]. Характерным для водородсодержащего ванадия является изменение ϵ_g , проходящее через минимум с возрастанием температуры. По рис. 241 ϵ_g падает при комнатной температуре при растворении до $0,5\%$ (ат.) H на $23-28\%$ [40]. Взаимосвязь между ϵ_g , температурой и скоростью удлинения для ванадия с $0,03\%$ (ат.) H по [43], рис. 242.

Уменьшение поперечного сечения [20, 33, 40, 41], рис. 243 [40]. Значения ψ водородсодержащего ванадия проходят с уменьшением температуры через минимум.

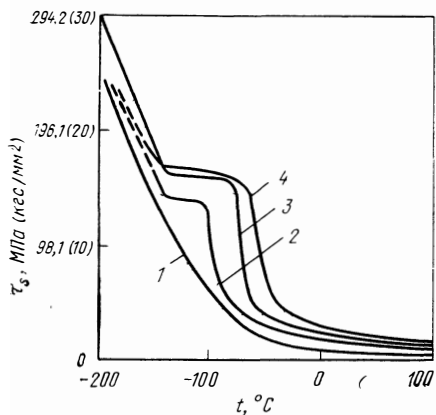


Рис. 240. Влияние температуры на критическое напряжение сдвига водородсодержащих монокристаллических образцов ванадия (скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [142] при $c, \%$ (ат.) Н:

1 — дегазированный образец; 2 — 0,0145; 3 — 0,180; 4 — 0,270

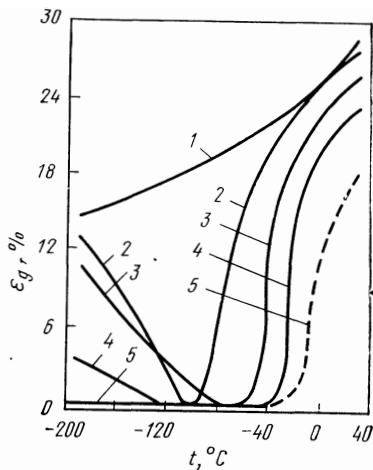


Рис. 241. Влияние температуры на равномерное удлинение образцов, водородсодержащего ванадия (диаметр зерна 0,5 мм, скорость удлинения $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) при $c, \%$ (ат.) Н:

1 — дегазированный в вакууме образец; 2 — 0,05; 3 — 0,25; 4 — 0,5; 5 — 3,8, двухфазная область [40]

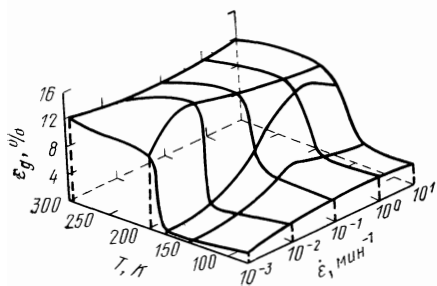


Рис. 242. Зависимость равномерного удлинения ϵ_g образцов V с 0,03% (ат.) Н от температуры и скорости удлинения (диаметр зерна 0,019 мм) [43]

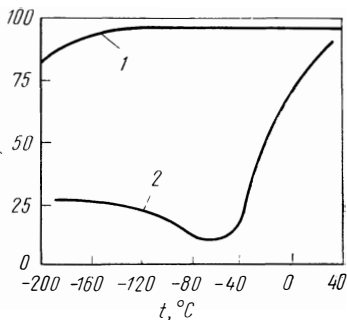


Рис. 243. Влияние температуры на уменьшение поперечного сечения ψ образцов ванадия, не содержащих водорода и содержащих его (диаметр зерна 0,5 мм, скорость удлинения $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) [40]:

1 — дегазированный в вакууме образец; 2 — 0,25% (ат.) Н

Переход из хрупкого состояния в пластичное [20, 33, 40—43]. Рекристаллизованный иодидный ванадий, не содержащий водорода, пластичен при растяжении до -196°C (см. рис. 241 и 243) [40]; 0,05% (ат.) Н достаточно, чтобы материал стал хрупким при -100°C в ограниченной температурной области [40]. Необходимо обратить внимание на новый подъем пластичности при низких температурах (см. рис. 241 и 243). Подъем скорости удлинения [41, 43] обусловил сдвиг области хрупкости к низким температурам. При возрастании концентрации водорода значительно повышается

температура перехода t_{Π} из хрупкого состояния в пластичное (рис. 244) [20, 33, 40—43]. Механизм хрупкости не ясен; по-видимому, большое значение имеет образование гидридов после превышения пределов растворимости водорода в ванадии; дискуссия по этому вопросу [20, 33, 41].

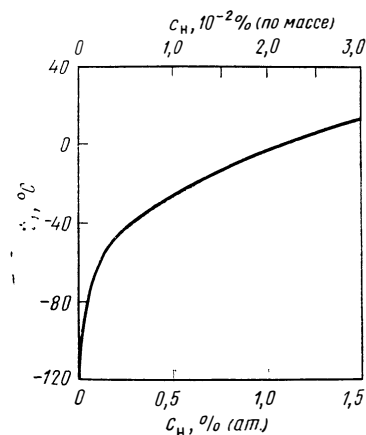


Рис. 244. Влияние водорода на температуру перехода ванадия t_{Π} из пластичного состояния в хрупкое (испытание на растяжение, скорость удлинения изменяется в интервале от $8,3 \cdot 10^{-5}$ до $3,4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ [20, 33, 40, 41, 43]; испытание на изгиб [42])

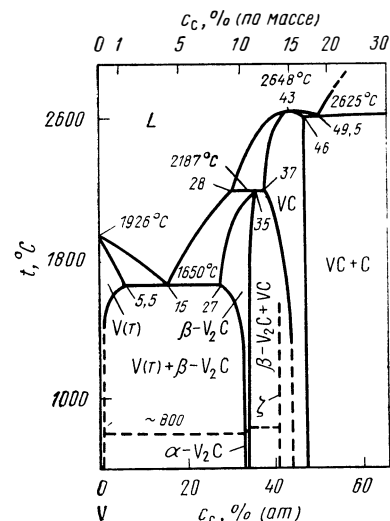


Рис. 245. Система V—C [45]

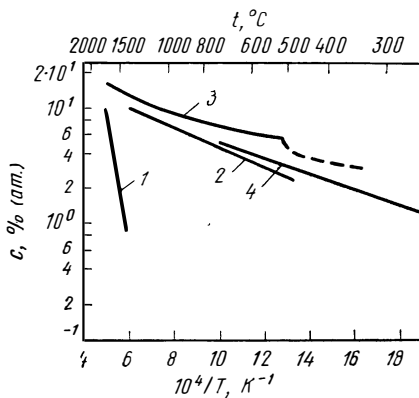


Рис. 246. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода в V $_T$: 1 — [C] [47]; 2 — [N] [71]; 3 — [O] [101, 111]; 4 — [O] [112]

Ванадий — углерод

Диаграмма состояния [1, 3, 44—46], рис. 245. Фазы: β - V_2C при $\geq 800^\circ C$ гексагональная; α - V_2C при $< 800^\circ C$ орторомбическая упорядоченная; ξ - VC_{1-x} при 40% (ат.) C; VC г.ц.к.

Пределы растворимости [C] $_V$ [45, 47], рис. 246.

$$\lg c = 7,4 - 12800/T \quad (1500 - 1600^\circ C) \quad [47]^*$$

Термодинамические значения [45, 47—49]

$$V_2C = [C]_{V_T} + 2V_T: \quad \Delta G^\circ = +58600 - 24,7T \quad (1500 - 1600^\circ C) \quad [47]^*;$$

$$2V_T + C = V_2C: \quad \Delta G^\circ = -35200 + 1,0T \quad (900 - 1100^\circ C) \quad [49]^*$$

или $\Delta G^\circ = -11500 - 0,5T \quad (700 - 1000^\circ C) \quad [48]^*$.

Диффузия $[C]_{V_T}$ [50—53, 57]:

$$D = 8,8 \cdot 10^{-3} \exp(-27793/RT) \quad (60 - 1825^\circ C) \quad [53].$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Процессы выделения [54, 55, 143, 144]. Исследовано выделение карбидов из пересыщенных твердых растворов V—C с 0,2—0,4% C при 100—600°C. Для 0,3% (ат.) C и 200—500°C происходит многоступенчатое выделение с образованием нескольких метастабильных карбидов вначале пластинчатой формы когерентного, очевидно, внедренного упорядоченного карбида с плоскостью роста {310} до появления стабильного некогерентного V_2C [54, 143, 144]. При 200 и 260°C твердость достигает сначала постоянного уровня, а затем проходит через три максимума, в то время как электросопротивление падает. В интервале температур 100—260°C выделение фаз подчиняется следующей зависимости от времени: $\omega = 1 - \exp[-(t/\tau)^{0,5}]$, где ω — доля выделившихся углеродсодержащих частиц; t — время выдержки; τ — константа для постоянной температуры. Для энергии активации получено значение 27,0 ккал/моль. Из этого следует, что образование зародышей карбидов происходит достаточно легко и диффузия углерода контролирует общий процесс выделения карбидов [55, 143, 144]. Влияние 40%-ной деформации на выделение карбидов при 200—500°C представлено в работе [144].

Параметры решетки. Значения a при комнатной температуре возрастают от 3,027 до 3,031 Å вследствие добавки 0,18% (ат.) C [56]. Это возрастание является достаточно высоким.

Внутреннее трение [57, 58]. Растворенный углерод является причиной появления максимума затухания (эффект Снука), который наблюдается для 0,55 Гц при 162°C [57], для 1 Гц при 170° [58].

Твердость [59—61], рис. 247. Для твердости по Виккерсу при комнат-

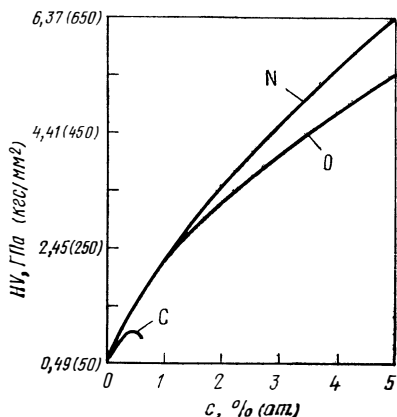


Рис. 247. Влияние углерода, азота и кислорода на твердость HV ванадия при комнатной температуре. Для N, O — 300 кгс [90]; для C — 10 кгс [60]

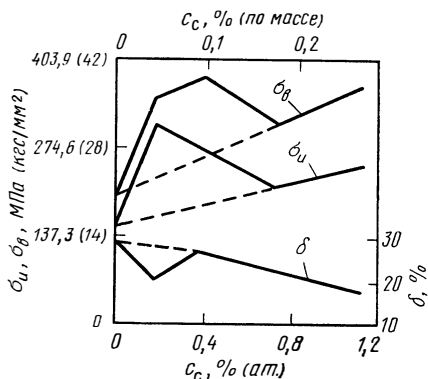


Рис. 248. Влияние углерода на нижний предел текучести σ_y , предел прочности при растяжении σ_u и относительное удлинение образцов δ при комнатной температуре (диаметр зерна 0,038 мм, скорость удлинения $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) [56]

ной температуре справедливо выражение: HV (10 кгс) = $40 + 184 c$ [$0 - 0,34\%$ (ат.) С] [60]. При концентрации углерода выше $0,34\%$ (ат.) твердость больше не растет, так как выделяются карбиды [60].

Механические свойства [56, 61, 62]. Нижний предел текучести σ_n , предел прочности при растяжении σ_b и относительное удлинение δ при комнатной температуре, рис. 248 [56] [сплавы с $0,18\%$ (ат.) С гомогенны, при более высоких содержаниях углерода появляются выделения карбидов].

Переход из хрупкого состояния в пластичное [42, 59—61]. Для рекристаллизованного иодидного ванадия, содержащего до $0,46\%$ С, температура перехода t_n лежит ниже -196°C [60].

Ванадий — азот

Диаграмма состояния [1, 3, 63—71]. Фазы: β ($\text{VN}_{0,37} - \text{VN}_{0,49}$, $\text{V}_3\text{N} - \text{V}_2\text{N}$) г. п. у.; γ ($\text{VN}_{0,71} - \text{VN}_{1,00}$, VN) г. ц. к., тип NaCl. При более низких температурах появляются упорядоченные, в большинстве случаев метастабильные, нитридные фазы внедрения: V_{16}N тетрагональная объемноцентрированная [66]; V_xN (V_9N) тетрагональная объемноцентрированная [67, 69]; V_yN о. ц. к. [69, 71]; см. также процессы выделения.

Растворимость [N] $v_{\text{ж}}$ [72, 73]

$$\lg c = 1/2 \lg p + 0,56 \quad (< 20\% \text{ (ат.) N, } < 50 \text{ мм рт. ст. N}_2, 1930^\circ\text{C}) \quad [72].$$

Пределы растворимости [N] v_{T} [65, 69—71, 74], см. рис. 246

$$\lg c_{\text{max}} = 1,50 - 831/T \quad (500 - 1500^\circ\text{C}) \quad [71].$$

Давление диссоциации V_3N [63, 71] лежит, по данным [71], при 1400°C ниже 10^{-6} мм рт. ст.

Термодинамические значения [71, 75—77]

$$\text{V}_3\text{N} = [\text{N}]_{\text{V}_\text{T}} + 3 \text{V}_\text{T} : \quad \Delta G^\circ = 3800 + 2,3 T \quad (500 - 1500^\circ\text{C}) \quad [71];$$

$$2,15 \text{V}_\text{T} + 1/2 \text{N}_2 = \text{V}_{2,15}\text{N}; \quad \Delta G^\circ = -67450 + 23,0 T \quad (25 - 1525^\circ\text{C}) \quad [75]*.$$

Диффузия [N] v_{T} [50, 52, 53, 78, 79]:

$$D = 4,17 \cdot 10^{-2} \exp(-35460/RT) \quad (60 - 1825^\circ\text{C}) \quad [53].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [29, 80—83]. Поглощение азота происходит при $600 - 900^\circ\text{C}$ и 76 мм рт. ст. N_2 с образованием нитридного слоя на металлической поверхности по параболической зависимости от времени. Влияние давления N_2 при $1,5 - 76$ мм рт. ст. незначительно и экспоненциально зависит от температуры. Изменения массы, рис. 249 [80]. В работе [82] представлена линейная зависимость от времени при $600 - 800^\circ\text{C}$ и $10^{-6} - 10^{-4}$ мм рт. ст. N_2 . Для образца в виде листа толщиной 1 мм за короткое время реакции справедлива параболическая зависимость от времени (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$; T , К) (рис. 249) [83]: $k_p = 1,15 \cdot 10^4 T \exp(-38720/RT)$ ($7 \cdot 10^{-2} - 700$ мм рт. ст., $900 - 1450^\circ\text{C}$) [83]. Примерно 95% увеличения массы приходится на растворение азота в ванадии, остаток — на образование тонкого слоя V_3N . При высоких температурах и 1 ат. N_2 при более длительных выдержках происходит переход скорости реакции от параболической к кубической зависимости от времени. Для константы скорости существует выражение (k_c , $\text{мг}^3 \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{ч}^{-1}$; T , К) [83]: $k_c = 4,18 \cdot 10^6 T \exp(-49700/RT)$. В области кубической зависимости скорости реакции от времени образуется тонкий слой VN над толстым промежуточным слоем V_3N и насыщенным твердым раствором V—N. При низких давлениях N_2 перед параболической областью наблюдается линейная зависимость от времени, характеризующая упорядоченный раствор азота [83].

Дегазация [83—88]. При 1550°C из твердых растворов V—N с $0,25 - 1\%$ (ат.) N даже в условиях ультравысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.) не происходит дегазации. При 2100°C и $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. концентрация азо-

та снижается в $V_{ж}$, если $c > 1\%$ (ат.) N; она возрастает, если $c < 1\%$ (ат.) N [86]. Граничная концентрация 1% (ат.) N соответствует высоким потерям ванадия при испарении [86, 88]. Выделение N_2 из $V_{ж}$ следует по уравнению скорости второго порядка [86].

Процессы выделения [66—71, 89]. Если твердые растворы V—N охладить от 1400°C до комнатной температуры, проволока диаметром 0,5 мм.

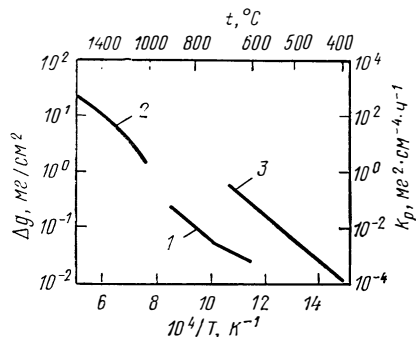


Рис. 249 Увеличение массы образцов Δg ванадия в N_2 и O_2 в течение 1 ч, 133 Па (мм рт. ст.):

1—76 Na_2 [80]. 2—700 N_2 [83]; 3—76 O_2 [80]

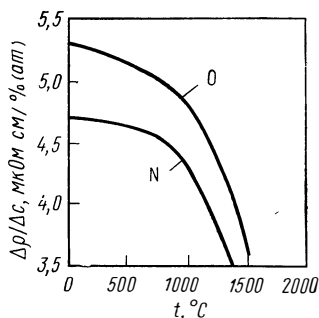


Рис. 250. Влияние температуры на добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ азот- и кислородсодержащих образцов ванадия [90]

Охлаждение излучением от 1400 до 400°C за время меньше чем 30 с, тогда сплавы, содержащие менее 6% (ат.) N, однофазны, в то время как для сплавов, содержащих $> 6\%$ (ат.) N, получается полосчатая структура, переходная к метастабильной фазе V_xN [67, 70, 71]. При старении сплавов с $> 6\%$ (ат.) N при 600—900°C вновь образуется переходная структура и выделяется стабильная фаза V_3N . При 500°C наблюдается метастабильная кубическая нитридная фаза ($V_\beta N$) с параметрами решетки, подобными α -фазе, при этом возникает видообразная структура выделений [71]. Если пересыщенные твердые растворы V—N с 6% (ат.) N при 600°C или более высоких температурах подвергаются дисперсионному твердению, то всегда выделяется V_3N . При 500°C образуются метастабильные фазы [71], прежде всего $V_{16}N$ [69], распадающийся при длительном старении на V_xN и $V_\beta N$. При 280—350°C $V_{16}N$ когерентно выделяется [66, 71, 89], при этом происходит также дисперсионное твердение [71].

Параметры решетки [65, 69, 71, 90]. Для значения a , Å, при комнатной температуре справедливо выражение:

$a = 3,0255 + 0,0048 c$ [0—5% (ат.) N] [69] или $a = 3,0273 + 0,0038 c$ [0—8% (ат.) N] [69].

Электросопротивление. Для ρ , мкОм·см, при 10°C справедливо уравнение: $\rho = 19,5 + 4,7 c$ [0—5% (ат.) N] [90]. При 940—1400°C ρ линейно растет с концентрацией азота; однако добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ меньше, чем при 10°C, и оно падает от 4,7 при 10°C до 3,5 мкОм·см/% (ат.) N при 1400°C (рис. 250) [90].

Термо-э. д. с., ванадия по сравнению с медью [90] возрастает при комнатной температуре линейно от $-2,0$ до $+0,3$ мкВ/°C при растворении 5% (ат.) N, т. е. на 0,46 мкВ/°C на 1% (ат.) N.

Магнитная восприимчивость. Для χ , см³/г, при комнатной температуре справедливо выражение: $\chi = 5,74 \cdot 10^{-6} - 0,116 \cdot 10^{-6} c$ [0—5% (ат.) N] [90].

Внутреннее трение [74, 78, 91—94, 98]. Растворенный азот обуславливает максимум затухания (эффект Снука), который существует для 0,73 Гц при 267°C [91], для 1 Гц при 272°C [93]. Для затухания в Q_{\max}^{-1} справедливо выражение (проволока с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, кристаллы примерно длиной 1,5 мм и диаметром 0,5 мм) $Q_{\max}^{-1} =$

$= 0,080 c$ [0—1% (ат.) N] [91]. Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_r \Delta c = 0,160$ [% (ат.) N] $^{-1}$. Пик затухания при более высоких содержаниях азота асимметричен, что, очевидно, объясняется взаимодействием N—N (сравни Ta—N).

Твердость [59, 61—71 90], рис. 247. Твердость HV (300 кгс) при комнатной температуре растет нелинейно от 55 до 650 кгс/мм² при растворении до 5% (ат.) N [90]. Для HV , кгс/мм², при больших нагрузках и комнатной температуре справедливо выражение:

$$HV (10 \text{ кгс}) = 40 + 249 c [0 - 0,36\% (\text{ат.}) N] [60].$$

Предел текучести и предел прочности при растяжении [61, 95—98]. Температурная зависимость нижнего предела текучести $\sigma_{и}$ и предела прочности при растяжении $\sigma_{в}$ азотсодержащего ванадия, см. рис. 251 [95]. Око-

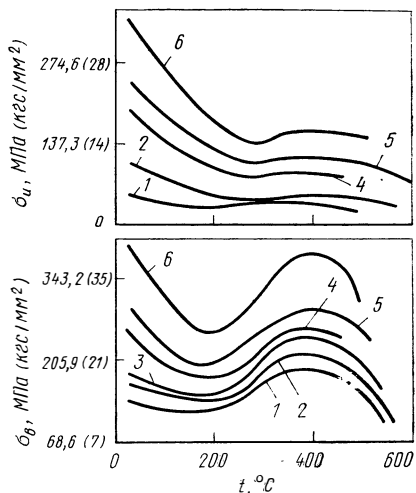


Рис. 251. Влияние температуры на нижний предел текучести $\sigma_{и}$ и предел прочности при растяжении $\sigma_{в}$ азотсодержащих образцов ванадия (45—50 зерен на 1 мм², скорость удлинения $2,2 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$) [95] при c , % (ат.) N:

1 — 0,018; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,17; 5 — 0,21; 6 — 0,42

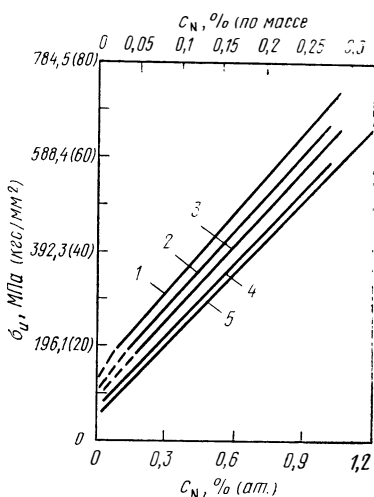


Рис. 252. Влияние азота на нижний предел текучести $\sigma_{и}$ образцов ванадия (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$) [96] при температурах, °C:

1 — минус 60; 2 — минус 45; 3 — минус 30; 4 — минус 15; 5 — 27

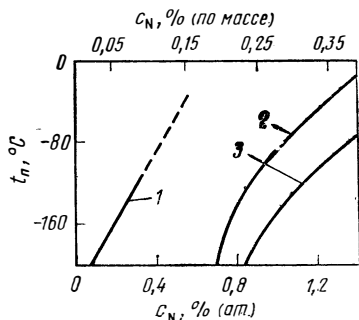


Рис. 253. Влияние азота на температуру $t_{п}$ перехода из пластичного состояния в хрупкое образцов ванадия:

1 — испытание на растяжение [60]; 2 — испытание на изгиб [59], поликристаллические образцы, 25 зерен на 1 мм²; 3 — монокристаллические образцы

ло 400°C наблюдается максимум, который описывается динамическим упрочнением за счет азота [95]. Для нижнего предела текучести σ_{π} при комнатной температуре справедливо уравнение [96] (проволока с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$): $\sigma_{\pi} = 5,0 + 5,2 \text{ с} [0,1 - 1\% (\text{ат.}) \text{ N}]$ [96]. Влияние азота на σ_{π} при различных температурах, см. рис. 252. Для 0,2—1% (ат.) и интервала $-60 \div +27^{\circ}\text{C}$ получен практически не зависящий от температуры коэффициент упрочнения около 52 кгс/мм² на 1% (ат.) N [96].

Переход из хрупкого состояния в пластичное [42, 59—61]. При испытаниях на изгиб азотсодержащего рекристаллизованного диоксида ванадия с менее чем 0,7% (ат.) N при -196°C и более высоких температурах не обнаружено хрупкого разрушения. Влияние азота на температуру перехода t_{π} из хрупкого состояния в пластичное см. рис. 253. Результаты испытания на растяжение электролитически очищенного рекристаллизованного ванадия, по данным [60], резко отличаются от значений, полученных при испытании на изгиб [59].

Ванадий — кислород

Диаграмма состояния [1, 3, 99—109], рис. 254. Фазы: α' (V_9O) тетрагональная объемноцентрированная [100, 101, 107]; β ($\text{VO}_{0,15} - \text{VO}_{0,28}$, V_xO) тетрагональная объемноцентрированная; γ (V_2O) моноклиная; δ ($\text{VO}_{0,85} - \text{VO}_{1,24}$, VO) г.ц.к., тип NaCl; ε ($\text{VO}_{1,27}$) тетрагональная объемноцентрированная; ξ (V_2O_3) ромбическая; η (V_3O_5) моноклиная; $\theta_4 - \theta_8$ ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$): V_4O_7 ,

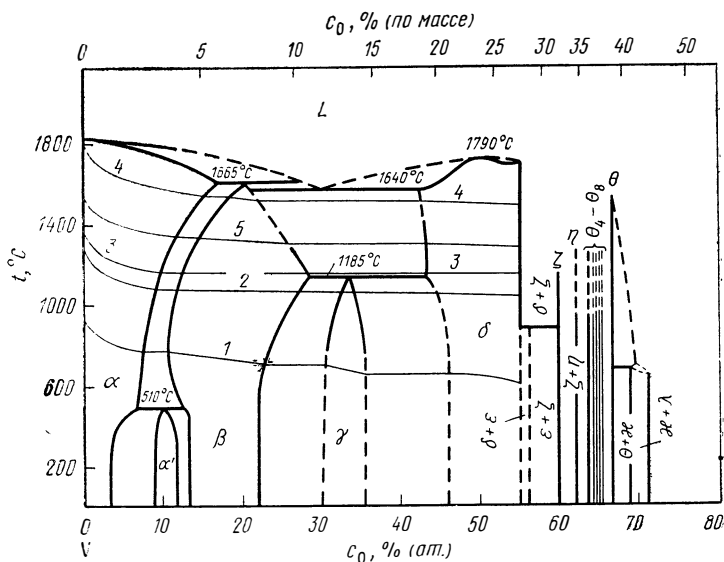


Рис. 254. Система V—O [99, 101] с изобарами [111, 113, 114], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-30} O_2 ; 2 — 10^{-20} O_2 ; 3 — 10^{-7} VO_T ; 4 — 10^{-3} VO_T ; 5 — 10^{-15} O_2

V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} , все фазы триклинные; θ (VO_2), при $< 70^{\circ}$ α -модификация моноклиная, при $\geq 70^{\circ}\text{C}$ β -модификация тетрагональная, тип рутила; κ (V_6O_{13}) моноклиная; λ (V_2O_5) ромбическая. Между 6 и 9% (ат.) O появляются два метастабильных мартенситоподобных тетрагональных объемноцентрированных субоксида, которые структурно похожи на α' - или β -фазу [100, 101].

Растворимость $[O]_{V_T}$ [110, 111]:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 4,7 + 22050/T \quad (600 - 1100^\circ \text{C}) \quad [111].$$

Пределы растворимости $[O]_{V_T}$ [100, 101, 111, 112], рис. 246

$$\lg c_{\max} = 1,20 - 515/T \quad (200 - 750^\circ \text{C}) \quad [112]$$

или

$$\lg c_{\max} = 1,35 - 482/T \quad (550 - 1100^\circ \text{C}) \quad [101, 111].$$

Равновесные давления [111, 113, 114]

Давление диссоциации $\beta\text{-V}_x\text{O}_T$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 12,1 - 45100/T \quad (600 - 1100^\circ \text{C}) \quad [111]*.$$

Давление пара VO_T

$$\text{VO}_T \text{ над } V_T: \lg p_{\text{VO}} = \lg c_{\text{O}_{V_T}} + 11,7 - 29900/T \quad (1450 - 1610^\circ \text{C}) \quad [113];$$

$$\text{VO}_T \text{ над } \text{VO}_T: \lg p_{\text{VO}} = 10,9 - 26200/T \quad (1600^\circ \text{C}) \quad [114].$$

Термодинамические значения [1, 99, 103, 104, 110, 111, 114, 115]

$$1/2 \text{O}_2 = [O]_{V_T}: \Delta G^\circ = -103970 + 24,1T \quad (600 - 1100^\circ \text{C}) \quad [111];$$

$$\beta = V_x\text{O} = [O]_{V_T} + x V_T: \Delta G^\circ = 2200 + 3,0T \quad (550 - 1100^\circ \text{C}) \quad [101, 111];$$

$$x V_T + 1/2 \text{O}_2 = \beta\text{-V}_x\text{O}: \Delta G^\circ = -103140 + 21,1T \quad (600 - 1100^\circ \text{C}) \quad [111]*.$$

Диффузия $[O]_{V_T}$ [50, 52, 53, 57, 78]:

$$D = 2,46 \cdot 10^{-2} \exp(-29500/RT) \quad (60 - 1825^\circ \text{C}) \quad [53].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция

Высокие давления [29, 80, 116—118]. Абсорбция кислорода происходит при 400—600°C и 76 мм рт. ст. O_2 с образованием оксидов и подчиняется после начальной стадии параболической зависимости от времени с энергией активации 30,7 ккал/моль (см. рис. 249). При 1,5—76 мм рт. ст. O_2 существует значительное влияние давления O_2 на начальную скорость абсорбции кислорода [80]. Выше 675°C (температура плавления V_2O_5) скорость реакции возрастает так значительно, что жидкий V_2O_5 стекает с металлической поверхности. При этом выделяется тепло и при определенных условиях протекает «реакция горения». Наименьшее давление O_2 , необходимое для загорания, линейно падает с температурой от 380 мм рт. ст. O_2 при 700°C до 130 мм рт. ст. O_2 при 1000°C [116, 117]. В случае реакции, протекающей без воспламенения для реагирующего количества кислорода (без учета начального периода), справедливо выражение: $\Delta m = k p_{\text{O}_2}^m t^{0,7} \exp(-8000/RT)$ (10—450 мм рт. ст. O_2 , 700—1050°C) [116, 117], причем k является константой, и m независимо от температуры линейно падает с ростом давления O_2 от 0,9 при 100 мм рт. ст. до 0,7 при 450 мм рт. ст. В работе [118] исследована кинетика поглощения O_2 ванадием (лист толщиной 0,5 мм) в кислородсодержащем гелии (7—682 мм рт. ст. He, 0,75 мм рт. ст. O_2) при 600—900°C и для скорости взаимодействия полученная зависимость для непродолжительной реакции (v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v_0 = 3,08 \cdot 10^{-1} p_{\text{O}_2} p_{\text{He}}^{-2/3} \exp(4030/RT)$.

Низкие давления [82, 88, 106, 109, 119—121]. Абсорбция кислорода при 350°C и 0,1 мм рт. ст. O_2 приводит к образованию субоксидов с тетрагональной объемноцентрированной решеткой [109]. При 600—800°C и 10^{-7} — 10^{-5} мм рт. ст. O_2 получен коэффициент реакции r , равный 0,185 [109]. При 1100°—1520°C и $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. O_2 справедлива скорость v_0

растворения кислорода до 6,5% (ат.) O (проволока диаметром 0,5 мм, примесь 0,25% (ат.) N, v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹) [119]:

$$v_0 = 1,16 \cdot 10^3 \cdot r \cdot p_{O_2} = 1,16 \cdot 10^3 p_{O_2} / [1 + 1,85 \cdot 10^{-3} \exp(17600/RT)].$$

Из этого следует зависимость возрастания содержания кислорода [с, % (ат.)] в тонких листах ванадия (толщина $d < 1$ мм):

$$c = 61,0 F/V p_{O_2} t / [1 + 1,85 \cdot 10^{-3} \exp(17600/RT)],$$

где F — поверхность пробы, см²; V — объем пробы, см³; t — время реакции, мин).

Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 255. Растворение кислорода контролируется его подачей к металлической поверхности с последующей физической адсорбцией и хемосорбцией с диссоциацией O_2 на металлической поверхности (энергия активации хемосорбции равна 17,6 ккал/моль O_2 [19]. Скорость поглощения кислорода из водяного пара ванадиевой проволокой диаметром 0,5 мм при 1100—1500°C и $5 \cdot 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. определяется из уравнения (v_0 мг·см⁻²·мин⁻¹) [120, 121]: $v_0 = 7,71 \cdot 10^2 r p_{H_2O} = 3,06 \cdot 10^2 p_{H_2O} \exp(-4400/RT)$. Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 225. При диссоциации H_2O растворение водорода в ванадии не происходит.

Дегазация [84—86, 113, 122]. Для выделения кислорода из твердых растворов V—O [проволока диаметром 0,5 мм, начальная концентрация 0,15—0,7% (ат.) O, примесь 0,25% (ат.) N] в высоком вакууме при 1450—1610°C получено изменение скорости, соответствующее реакции первого порядка [v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹, c , % (ат.) O] [113]: $v_0 = 8,0 \cdot 10^{13} c \exp(-136700/RT)$, откуда следует для уменьшения концентрации кислорода во времени из образцов в виде тонких пластин (толщина $d < 1$ мм):

$$\lg c/c_0 = -1,10 \cdot 10^{13} F/M t \exp(-136700/RT),$$

где F — поверхность пробы; см²; M — масса пробы, г; t — время дегазации, мин.

Энергичная дегазация начинается при температуре выше 1400°C, при этом кислород улетучивается в виде оксида VO_x [113, 122]. Лимитирующими звеньями процесса являются образование и испарение VO_x (энергия активации 136,7 ккал/моль VO) [113]. При испарении из-за высокого давления пара наблюдаются значительные потери ванадия [88].

Процессы выделения [100, 101]. Если твердый раствор V—O быстро охладить от 600—1000°C (например, в воде) до комнатной температуры, то сплавы с $< 6\%$ (ат.) O будут однофазные, в сплавах с 6—9% (ат.) O, напротив, обнаруживают переходную полосчатую структуру. Появляются две метастабильные фазы (тетрагональные объемноцентрированные) при 6,3—6,7% (ат.) с $c/a < 1$ и при более высоких концентрациях с $c/a > 1$ [101]. Структура сплавов с более высокими содержаниями кислорода при старении около 210—253°C превращается в структуру со стабильными фазами α и α' (V_9O). При 400°C также наблюдается выделение V_9O [100].

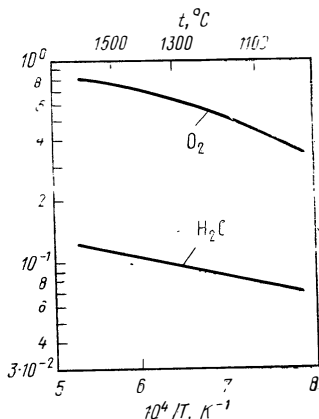


Рис. 255. Влияние температуры на коэффициент реакции r при абсорбции кислорода ванадием в O_2 и водяном паре [(толщина образца $d < 1$ мм, незначительное время реакции, $p < 133 \cdot 10^{-2}$ Па (мм рт. ст.)) [119—121]

Параметры решетки [71, 90, 99—101, 127]. Для значения a , Å, при комнатной температуре справедливо: $a = 3,0255 + 0,0048 c$ [0—4 % (ат.) O] [71, 90].

Электросопротивление. Для значения ρ , мкОм·см, при 10°C справедливо выражение: $\rho = 19,5 + 5,3 c$ [0—4% (ат.) O] [90]. При 930—1400°C ρ возрастает линейно с ростом концентрации кислорода. Однако добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ меньше, чем при 10°C, и падает от 5,3 мкОм·см/% (ат.) O при 10°C до 4,0 мкОм·см/% (ат.) O при 1400°C (рис. 250) [90].

Термо-э.д.с. по отношению к меди [90] линейно растет при комнатной температуре от -2,0 до +0,36 мкВ/°C при растворении 4% (ат.) O, т. е. на 0,59 мкВ/°C на 1% (ат.) O.

Сверхпроводимость [123]. Критическая температура падает от 5,2 до 1,8 К при растворении до 2,6% O, т. е. на 1,35 K/% (ат.) O.

Магнитная восприимчивость. Для значения χ , см³/г, при комнатной температуре справедливо выражение: $\chi = 5,82 \cdot 10^{-6} - 0,18 \cdot 10^{-6} c$ [0—4% (ат.) O] [90].

Внутреннее трение [57, 91—94, 112, 124, 138]. Растворенный кислород обуславливает максимум затухания (эффект Снука), который находится для 0,73 Гц при 186°C [91] и для 1 Гц тоже при 186°C [94]. Для затухания в Q_{\max}^{-1} справедливо выражение (проволока с бамбуковидной структурой с ориентацией $\langle 110 \rangle$, кристаллы длиной 1,5 мм и диаметром 0,5 мм: $Q_{\max}^{-1} = 0,082 \cdot c$ [0—1% (ат.) O] [91]. Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_r/\Delta c = 0,164$ [% (ат.) O]⁻¹. Пик затухания [91] при возрастании концентрации кислорода асимметричен и поэтому сложнее, что свидетельствует о взаимодействии O—O и O—N (примесь азота около 0,25%).

Твердость [60, 61, 90, 99, 118, 127, 145, 146], рис. 247. Твердость по Виккерсу HV (300 гс) растет [90] при комнатной температуре нелинейно от 55 до 550 кгс/мм² при растворении 5% (ат.) O. Для HV при больших нагрузках и комнатной температуре справедливо выражение: HV (10 кгс) = $44 + 189 c$ [0—0,7% (ат.) O] [60].

Предел текучести и предел прочности при растяжении [61, 96—98, 125, 126, 147]. Температурная зависимость нижнего предела текучести

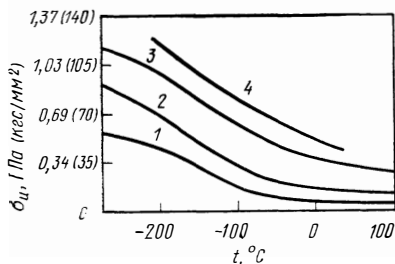


Рис. 256. Влияние температуры на нижний предел текучести $\sigma_{0.2}$ образцов кислородсодержащего ванадия [147] при c , % (ат.) O:

1 — 0,0225; 2 — 0,210; 3 — 0,665; 4 — 1

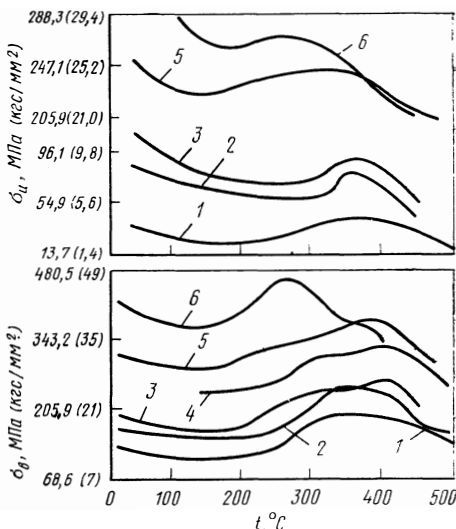


Рис. 257. Влияние температуры на нижний предел текучести $\sigma_{0.2}$ и предел прочности при растяжении σ_b кислородсодержащих образцов ванадия (диаметр зерна 0,06 мм, скорость удлинения $1,7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) [125] при c , % (ат.) O:

1 — 0,015; 2 — 0,048; 3 — 0,084; 4 — 0,24; 5 — 0,30; 6 — 0,54

$\sigma_{\text{ж}}$ и предела прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ кислородсодержащего ванадия, рис. 256 [147] и 257 [125]. Максимум при 350—400°C на рис. 257 объясняется динамическим упрочнением за счет кислорода [125]. Для нижнего предела текучести $\sigma_{\text{н}}$ при комнатной температуре справедливо [96] выражение (проволока с бамбуковидной структурой с ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$): $\sigma_{\text{н}} = 5,0 + 50 \text{ с } [0,1 - 0,1\% \text{ (ат.) O}]$ [96]. При -30°C для 0,2—0,1% (ат.) O коэффициент упрочнения $\Delta\sigma_{\text{н}}/\Delta\text{с}$ равен около $50 \text{ кгс} \cdot \text{м}^{-2} \cdot [\% \text{ (ат.) O}]^{-1}$ [96].

Переход из хрупкого состояния в пластичное [40, 42, 60, 61, 127]. Рекристаллизованный иодидный ванадий с 0,35 или 0,5% (ат.) O при растяжении [40] или при испытании на изгиб [128] до -196°C пластичен, при более высоких содержаниях кислорода появляется хрупкость. Влияние кислорода на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное, рис. 258 [40, 127].

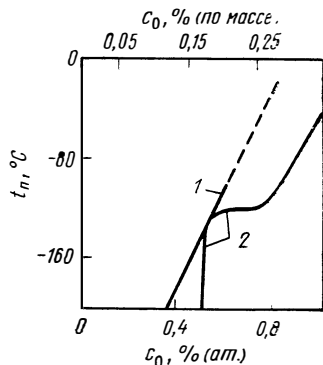


Рис. 258. Влияние кислорода на температуру $t_{\text{п}}$ перехода из пластичного состояния в хрупкое образцов ванадия [40, 127]:

1 — испытание на растяжение [40];
2 — испытание на изгиб [127]

Тройные системы

V—H—C. При внедрении водорода в карбиды V_2C и VC сохраняет существующая решетка. Давление диссоциации карбогидридов гораздо больше, чем соответствующих гидридов [128]. Пределы растворимости водорода в ванадии в интервале температур от -80 до $+30^\circ\text{C}$ возрастают при добавке углерода вследствие образования кластеров H—C [21].

V—H—N. Пределы растворимости водорода в ванадии повышаются в интервале температур от -90 до $+50^\circ\text{C}$ при добавке азота вследствие образования кластеров H—N [21].

V—H—O. Пределы растворимости водорода в ванадии возрастают в интервале температур от -90 до $+20^\circ\text{C}$ при добавке кислорода вследствие образования кластеров H—O [21]. Об абсорбции кислорода ванадием из водяного пара см. V—O [120, 121].

V—C—N. Изотермический разрез части диаграммы V—VC—VN для 1100 — 1400°C [129]. Между V_2C и V_2N , а также между VC и VN появляется ряд непрерывных твердых растворов $V_2(C, N)$ или V(C, N) [129, 130]. Влияние концентрации или давления N_2 (50—600 мм рт. ст.) и температур (1200—1600°C) на параметры решетки V(C, N) [130].

V—C—O. Диаграмма состояния для 980 — 2300°C [1, 132]. С учетом термодинамических значений для карбидов и оксидов ванадия стабильные фазы образуются выше 1030°C при 1 ат CO [131].

V—N—O. Полная взаимная растворимость VN и VO, линейная зависимость констант решетки от добавок VO в VN [1].

V—Cr—C. Изотермический разрез при 1000°C [135].

V—Ti—C. Изотермический разрез при 1450°C . VC и TiC образуют при 1500 — 2100°C ряд непрерывных твердых растворов [133].

V—Zr—C. Диаграмма состояния, незначительная взаимная растворимость VC и ZrC при 2100°C [133].

V—Ce—N. Изотермический разрез при 1200°C [136].

V—Fe—N. Растворимость азота возрастает в V_ж и в расплавах V—Fe с 6,4—53% (ат.) V, а также с 69,6 и 75% (ат.) V при 1800 — 2100°C с ростом содержания ванадия, при этом существует заметное отклонение от закона Сивертса γ/p . Теплоты растворения и параметры взаимодействия для растворов азота в расплавах V—Fe [73].

- V—Pr—N.** Изотермический разрез при 1200°C [136].
- V—Sc—N.** Изотермический разрез при 1200°C [136].
- V—Y—N.** Изотермический разрез при 1200°C [136].
- V—Cr—O.** Коэффициент реакции r не зависит от температуры и давления в случае абсорбции кислорода сплавом ванадия с 10,4% (ат.) Cr при 600—800°C и 10^{-7} — 10^{-5} мм рт. ст. O_2 и равен 0,185, как и для чистого ванадия [82].
- V—Hf—O.** Скорость окисления v сплавов V—Hf на воздухе при 625°C очень незначительная и добавки водорода оказывают слабое влияние, лишь очень быстро окисляется V_2Hf . При 800°C V становится очень большой и падает с ростом содержания гафния до 60% (ат.) V_2Hf не занимает особых мест. Слой оксидов при 800°C плавится и растекается по поверхности образца. Примеси азота и углерода ускоряют скорость окисления [133].
- V—Mo—O.** Коэффициент реакции r не зависит от температуры и давления в случае поглощения кислорода сплавом ванадия с 5,3% (ат.) Mo при 600—800°C и 10^{-7} — 10^{-5} мм рт. ст. O_2 и равен 0,185, как для чистого ванадия [82].
- V—Na—O.** Коэффициент равновесного распределения кислорода при 600—750°C [110]. На коррозию ванадия в $Na_{ж}$ значительно влияет содержание кислорода в $Na_{ж}$. При 600°C образуется тройной оксид Na_4VO_4 на поверхности ванадия, под ним образуются оксиды ванадия [137].
- V—Ti—O.** Фазы в тройной системе V_2O_5 — Ti_2O_3 , V_2O_5 — Ti_3O_5 и VO_2 — TiO_2 исследованы в области существования α -фазы ванадия при 800—1500°C [133]. Об окислении сплавов V—Ti на воздухе при высоких температурах существуют многочисленные исследования [133]. Линейная зависимость от времени для сплавов, обогащенных ванадием, при высоких температурах обусловлена стеканием жидкого оксида V_2O_5 (начало плавления 675°C для сплава с содержанием $>43\%$ (ат.) V [133, 134].
- V—Zr—O.** Диаграмма состояния тройной системы V_2O_5 — ZrO_2 [133]. Пленки оксидов, образующиеся на воздухе, начинают плавиться в сплавах вплоть до 31,5% (ат.) Zr при 670°C, на сплавах с 31,5—69% (ат.) Zr при 750°C. При более высоких температурах наблюдается значительное увеличение скорости окисления [133].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Vanadium, Teil B, Lieferung 1, Weinheim: Verlag Chemie 1967.
- Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press. 1968.
- Goldschmidt, H. J.: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
- Zanowick, R. L.; Wallace, W. E.: J. Chem. Phys. 36 (1962) 2059.
- Maeland, A. J.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 2197.
- Veleckis, E.; Edwards, R. K.: J. Phys. Chem. 73 (1969) 683.
- Griffiths, R.; Pryde, J. A.; Righini — Brand, A.: Trans. Faraday Soc. 68 (1972) 2344.
- Reilly, J. J.; Wiswall, R. H. Jr.: Inorg. Chem. 9 (1970) 1678.
- Westlake, D. G.; Ockers, S. T.; Gray, W. R.: Met. Trans. 1 (1970) 1361.
- Wanagel, J.; Sass, S. L.; Batterman, B. W.: Phys. stat. sol. (a) 10 (1972) 49.
- Wanagel, J.; Sass, S. L.; Batterman, B. W.: Phys. stat. sol. (a) 11 (1972) 767.
- Westlake, D. G.; Ockers, S. T.; Mueller, M. H.; Anderson, K. D.: Met. Trans. 3 (1972) 1709.
- Hardcastle, K. I.; Gibb, T. R. P. Jr.: J. Phys. Chem. 76 (1972) 927.
- Asano, H.; Hirabayashi, M.: Phys. stat. sol. (a) 15 (1973) 267.
- Asano, H.; Hirabayashi, M.: Phys. stat. sol. (a) 16 (1973) 69.
- Westlake, D. G.; Mueller, M. H.; Knott, H. W.: J. Appl. Cryst. 6 (1973) 206.

17. Huang, Y. C.; Fujita, K.: Tokai University, Tokyo, private Mitteilung.
18. Westlake, D. G.: Trans. AIME 239 (1967) 1341.
19. Cannelli, G.; Mazzolai, F. M.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1913.
20. Owen, C. V.; Scott, T. E.; Met. Trans. 3 (1972) 1715.
21. Chang, H. Y.; Wert, C. A.: Acta Met. 21 (1973) 1233.
22. Westlake, D. G.; Ockers, S. T.: Met. Trans. 4 (1973) 1355.
23. Langeberg, J. C.; McLellan, R. B.: Acta Met. 21 (1973) 897.
24. Schaumann, G.; Völkl, J.; Alefeld, G.: Phys. stat. sol. 42 (1970) 401.
25. Völkl, J.; Schaumann, G.; Alefeld, G.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1805.
26. Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1811.
27. Völkl, J.: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 797.
28. Birnbaum, H. K.; Wert, C. A.: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 806.
29. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Vanadium, Teil A., Lieferung 2, Weinheim: Verlag Chemie 1968.
30. Chiba, T.; Takano, S.: Technical Rpt. ISSP Ser. A, no. 443, University of Tokyo 1970.
31. Westlake, D. G.: J. Less — Common Metals 23 (1971) 89.
32. Owen, C. V.; Sherman, D. H.; Scott, T. E.: Trans. AIME 239 (1967) 1666.
33. Sherman, D. H.; Owen, C. V.; Scott, T. E.: Trans. AIME 242 (1968) 1775.
34. Wanagel, J.; Sass, S. L.; Batterman, B. W.: Met. Trans. 5 (1974) 105.
35. Gibb, T. R. P. Jr.; Norder, W. A.: Inorg. Chem. 5 (1966) 1947.
36. Aronson, S.; Reilly, J. J.; Wiswall, R. H. Jr.: J. Less — Common Metals 21 (1970) 439.
37. Butera, R. A.; Kofstad, P.: J. Appl. Phys. 34 (1963) 2172.
38. Chang, H. Y.; Wert, C. A.: Ber. Bunsenges. 77 (1973) 42.
39. Wriedt, H. A.; Oriani, R. A.: Scripta Met. 8 (1974) 203.
40. Eustice, A. L.; Carlson, O. N.: Trans. AIME 221 (1961) 238.
41. Hardie, D.; McIntyre, P.: Met. Trans. 4 (1973) 1247.
42. Loomis, B. A.; Carlson, O. N.: In W. R. Clough (Ed.) Proc. Third Annual Reactive Metals Conf. AIME, Vol. 2, New York: Interscience (1959) 227.
43. van Fassen, R. H. Jr.; Scott, T. E.; Carlson, O. N.: J. Less — Common Metals 9 (1965) 437.
44. Storms, E. K.: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
45. Rudy, E.; Windisch, St.; Brukl, C. E.: Planseeber. Pulvermet. 16 (1968) 3.
46. Rudy, E.; Brukl, C. E.: J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 265.
47. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Roy, U.: Z. Metallkde. 57 (1966) 682.
48. Алексеев В. И., Шварцман Л. А. — ФММ, 1961, т. 11, вып. 4, с. 545.
49. Worrell, W. L.; Chipman, J.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 860.
50. Powers, R. W.; Doyle, M. V.: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
51. Son, P.; Miyake, M.; Sano, T.: Technol. Rpt. Osaka Univ. 18 (1968) 317.
52. Schmidt, F. A.; Warner, J. C.: J. Less — Common Metals 13 (1967) 493.
53. Schmidt, F. A.; Warner, J. C.: J. Less — Common Metals 26 (1972) 325.
54. Diercks, D. R.; Wert, C. A.: Met. Trans. 3 (1972) 1699.
55. Mosher, D. K.; Diercks, D. R.; Wert, C. A.: Met. Trans. 3 (1972) 3077.
56. Mathews, D. R.; Price, C. E.: J. Less — Common Metals 11 (1966) 403.
57. Powers, R. W.; Doyle, M. V.: Acta Met. 6 (1958) 643.
58. Beale, H. A.; Arsenault, R. J.: Met. Trans. 1 (1970) 3355.
59. Thompson, R. W.; Carlson, O. N.: J. Less — Common Metals 9 (1965) 354.
60. Loria, E. A.: J. Less — Common Metals 10 (1966) 296.
61. Mathews, D. R.; Keith, G. H.; Loria, E. A.: Rpt. BM — RI 6637 (1965).
62. Rostoker, W.: The Metallurgy of Vanadium, New York: Wiley 1958.
63. Brauer, G.; Schnell, W. D.: J. Less — Common Metals 6 (1964) 326.
64. Hahn, H.: Z. anorg. allg. Chem. 258 (1949) 58.
65. Henry, J. L.; O'Hare, S. A.; McCune, R. A.; Krug, M. P.: J. Less — Common Metals 25 (1971) 39.
66. Potter, D. I.; Altstetter, C.: Acta Met. 19 (1971) 881.
67. Potter, D. I., Altstetter, C.: Acta Met. 20 (1972) 313.
68. Potter, D. I.: J. Less — Common Metals 31 (1973) 299.

69. *Potter, D. I.; Epstein, H.; Goldstein, B.*: Met. Trans. 5 (1974) 2075.
70. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 62 (1971) 208.
71. *Hörz, G.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 207.
72. *Ревякин А. В., Козина Л. Н.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 2, с. 79.
73. *Wada, H.*: Trans. Iron Steel Inst. Japan 9 (1969) 399.
74. *Monroe, F. M.; Cost, J. R.*: Trans. AIME 245 (1969) 1079.
75. *Pankratz, L. B. et al.*: Rpt. BM — RI 7585 (1971).
76. *Кожеев В. А., Жихарев В. М., Шишков В. И., Грицишина Г. В.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1972, № 8, с. 10.
77. *Farber, M.; Srivastava, R. D.*: Trans. Faraday Soc. 69 (1973) 390.
78. *Stanley, J. T.; Wert, C. A.*: Acta Met 3 (1955) 107.
79. *Сншак И. И.* — ФММ, 1966, т. 22, вып. 6, с. 859.
80. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.*: J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 396.
81. *Верхолядова Т. С., Дубовик Т. В., Самсонов Г. В.* — «Порошковая металлургия», 1961, вып. 4, с. 9.
82. *Svedberg, R. C.*: J. Vac. Sci Technol. 8 (1971) VM 41.
83. *Muije, P.; Horton, R. M.; Duran, S. A.*: Met. Trans. 5 (1974) 97.
84. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 832.
85. *Krüger, J.; Winterhager, H.*: Metall 20 (1966) 430.
86. *Gottwald, H. J.; Krone, K.; Krüger, J.*: Metall 23 (1969) 1284.
87. *Bressers, J.; Heerschap, M.; de Meester, P.*: Metall 25 (1971) 765.
88. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 115, 121; 62 (1971) 409, 416.
89. *Potter, D. I.; Altstetter, C.*: Mater. Sci. Eng. 9 (1972) 43.
90. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 61 (1970) 371.
91. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 712.
92. *Stanley, J. T.; Williams, J. M.; Brundage, W. E.; Wechsler, M. S.*: Acta Met. 20 (1972) 191.
93. *Mondino, M. A.; Vassallo, D.; de Achterberg, M. C.*: J. Mater. Sci. 4 (1969) 1117.
94. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: Acta Met. 2 (1954) 604.
95. *Thompson, R. W.; Carlson, O. N.*: J. Less — Common Metals 7 (1964) 321.
96. *Elssner, G.; Hörz, G.*: J. Less — Common Metals 23 (1971) 237.
97. *Elssner, G.; Hörz, G.*: Z. Metallkde. 62 (1971) 217.
98. *Keith, G. H.; Iverson, H. G.*: Rpt. BM — RI 7222 (1969).
99. *Stringer, J.*: J. Less — Common Metals 8 (1965) 1.
100. *Henry, J. L.; O'Hare, S. A.; McCune, R. A.; Krug, M. P.*: J. Less — Common Metals 21 (1970) 115.
101. *Alexander, D. G.; Carlson, O. N.*: Met. Trans. 2 (1971) 2805.
102. *Wakihara, M.; Katsura, T.*: Met. Trans. 1 (1970) 363.
103. *Anderson, J. S.; Khan, A. S.*: J. Less — Common Metals 22 (1970) 209.
104. *Suito, H.; Gaskell, D. R.*: Met. Trans. 2 (1971) 3299.
105. *Stenström, G.; Westman, S.*: Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1712.
106. *Edington, J. W.; Smallman, R. E.*: Acta Met. 13 (1965) 155.
107. *Cambini, M.; Heerschap, M.; Gevers, R.*: Mat. Res. Bull. 4 (1969) 633.
108. *Cambini, M.*: Mat. Res. Bull. 5 (1970) 287.
109. *Geiss, R. H.; Ladd, R. L.; Lawless, K. R.*: Jernkont. Ann. 155 (1971) 454.
110. *Smith, D. L.*: Met. Trans. 2 (1971) 579.
111. *Fromm, E.; Kirchheim, R.*: J. Less — Common Metals 26 (1972) 403.
112. *Smith, D. L.*: J. Less — Common Metals 31 (1973) 345.
113. *Hörz, G.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 50.
114. *Berkowitz, J.; Chupka, W. A.; Inghram, M. G.*: J. Chem. Phys. 27 (1957)
115. *Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., London: Pergamon 1967.
116. *Price, W. R.; Stringer, J.*: J. Less — Common Metals 8 (1965) 165.
117. *Price, W. R.; Kennett, S. J.; Stringer, J.*: J. Less — Common Metals 12 (1967) 318.
118. *Kohl, H. K.*: J. Nucl. Mater. 41 (1971) 231; Werkstoffe und Korrosion 22 (1971) 1008.

119. Hörz, G.: Z. Metallkde. 59 (1968) 180.
120. Jehn, H.: Metall 28 (1974) 699.
121. Jehn, H.; Hörz, G.: Z. Metallkde. 67 (1976) 417.
122. Rovner, L. H.; Drowart, A.; Degreve, F.; Drowart, J.: Rpt AFML, Contract AF 61 (052) —700 (1967).
123. deSorbo, W.: Phys. Rev. 130 (1963) 2177; 132 (1963) 107.
124. Hasson, D. F.; Arsenault, R. J.: Scripta Met. 5 (1971) 75.
125. Bradford, S. A.; Carlson, O. N.: Trans. AIME 224 (1962) 738.
126. Arsenault, R. J.; Pink, E.: Mater. Sci Eng. 8 (1971) 141.
127. Bradford, S. A.; Carlson, O. N.: Trans. ASM 55 (1962) 169.
128. Самсонов Г. В., Антонова М. М., Морозов В. В. — «Порошковая металлургия», 1970, вып. 4, с. 66.
129. Brauer, G.; Schnell, W. D.: J. Less — Common Metals 7 (1964) 23
130. Spear, K. E.; Leitnaker, J. M.: High Temp. Sci. 1 (1969) 401.
131. Worrell, W. L.; Chipman, J.: Trans. AIME 230 (1964) 1682.
132. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф. — ЖНХ, 1968, т. 3, вып. 2, с. 403.
133. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Vanadium, Teil B, Lieferung 2, Weinheim: Verlag Chemie 1967.
134. Rostoker, W.; Yamamoto, A. S.; Riley, R. E.: Trans. ASM 48 (1956) 560.
135. Федоров Т. Ф., Попова Н. М., Горшкова Л. В., Сколоздря Р. В., Кузьма Ю. Б. — «Порошковая металлургия», 1968, вып. 3, с. 42.
136. Барабаш О. Н., Шурин А. К., Яковчук Ю. Е. — «Изв. АН СССР, Металлы», 1973, № 1, с. 212.
137. Barker, M. G.; Wood, D. J.: J. Less — Common Metals 34 (1974) 215.
138. Beguin, P.; de Fouquet, J.: Mém. Sci. Rev. Mét. 65 (1968) 521.
139. Arons, R. R.; Bohn, H. G.; Lütgemeier, H.: J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 207.
140. Pedersen, B.; Stotfeldt — Ellingsen, D.: J. Les — Common Metals 23 (1971) 223.
141. Соменков В. Н. — «Физика твердого тела», 1972, т. 13, вып. 9, с. 2178.
142. Chen, C. C.; Arsenault, R. J.: Acta Met. 23 (1975) 255.
143. Chang, H. Y.; Viswanadham, R. K.; Wert, C. A.: Met. Trans. 5 (1974) 1907.
144. Chang, H. Y.; Wert, C. A.: Met. Trans. 5 (1974) 1671.
145. Seybolt, A. U.; Sumsion, H. T.: Trans. AIME 197 (1953) 292.
146. Alexander, D. G.: Thesis, Iowa State University 1970.
147. Wechsler, M. S.; Alexander, D. G.; Bajaj, R.; Carlson, O. N.: In Proceedings of the 1973 International Conference on Defects and Defect Clusters in B. C. C. Metals and Their Alloys, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland (1973) 127.

НИОБИЙ

Ниобий — водород

Диаграмма состояния [1—12, 22 271, 272], рис. 259. Фазы: α , α' о.ц.к.; β (NbH_{1-x}) орторомбическая гранцентрированная, упорядоченная [10, 11]; при охлаждении β -фазы в результате перехода при -45°C появляются ξ -фаза и при -65°C ϵ -фаза (Nb_4H_3), обе фазы упорядоченные [12]; γ кубическая, δ кубическая [272]. При охлаждении $\text{NbD}_{0.75}$ (β -фаза) ниже -163°C появляется упорядоченная фаза Nb_4D_3 [271].

Растворимость [1, 4, 6, 7, 9, 13, 14, 16, 23], рис. 260. Для более высоких температур и до высоких концентраций водорода справедливо выражение:

$$[\text{H}]_{\alpha\text{-Nb}}: \quad 1/2 \lg p = \lg r - \lg (0,904 - r) + 4,45 -$$

$$- T^{-1} \cdot [1843 + 1738 r - 3847 r^2 + 8395 r^3 - 7039 r^4]$$

$$[r = c/(100 - c), < 28\% \text{ (ат.) H, } 350 - 700^\circ\text{C}][6].$$

Из результатов [6, 7, 9, 13, 23] путем усреднения результатов для разных концентраций водорода получено корректное выражение

$$[H]_{\alpha-Nb}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,85 + 2070/T \quad (< 5\% \text{ (ат.) Н, } (150 - 1500^\circ \text{ С}).$$

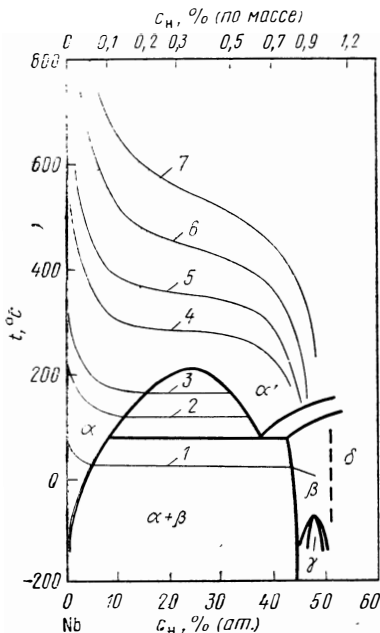


Рис. 259. Система Nb—H [10, 23] с изобарами [23], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-8} ; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} ; 4 — 10^0 ;
5 — 10^1 ; 6 — 10^2 ; 7 — 760

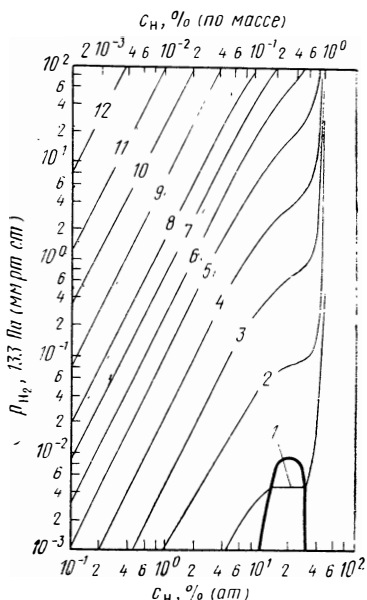


Рис. 260. Изотермы (p, c) в системе Nb—H [23], °С:
1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 300; 5 — 350; 6 — 400; 7 — 450; 8 — 500; 9 — 600; 10 — 700; 11 — 900; 12 — 1200

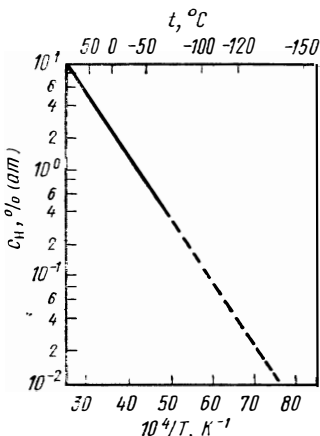


Рис. 261. Пределы растворимости водорода в Nb_T [17]

Для расплавов: ниобия справедливо

$$[H]_{Nb_{ж}}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,94 + 1620/T \quad (2600 - 2820^\circ \text{ С}) \quad [16].$$

Пределы растворимости [6, 8, 17, 18],
рис. 261

$$[H]_{\alpha-Nb}: \lg c_{\max} = 2,58 - 598/T \quad (\text{от } -60 \text{ до } +100^\circ \text{ С}) \quad [117].$$

Равновесные давления над двухфазной областью ($\alpha + \beta$):

$$\lg p_{H_2} = 7,8 - 4310/T \quad (60 - 200^\circ \text{ С}) \quad [9].$$

Термодинамические значения [6, 7, 14—17, 19—21]

$$1/2 H_2 = [H]_{\alpha-Nb}: \Delta G^\circ = -9470 + 15,6 T$$

[<5% (ат. Н, 150—1500° С) [6, 7, 9, 13, 23]*;

$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}} : \Delta G^\circ = -7400 + 11,3T \text{ (2600—2820° С)} [16]^*$;

$[1/(1-x)] \beta\text{-NbH}_{1-x} = [\text{H}]_{\alpha\text{-Nb}} + [1/(1-x)] \alpha\text{-Nb} : \Delta G^\circ = 2735 - 2,65T \text{ (от } -60 \text{ до } +100^\circ \text{ С)} [17]^*$.

Диффузия [7, 24—29]. В литературе представлены коэффициенты диффузии, полученные различными методами (абсорбция и дегазация водорода при высоких температурах, фиксация эффекта Горского). Поверхностные реакции, а также дефекты и внедренные примеси (кластеры типа Н—О и Н—Н) могут существенно препятствовать указанному определению. Поэтому диффузионные параметры значительно различаются. При высоких температурах обнаружены более высокие энергии активации по сравнению с измерениями эффекта Горского [27].

$[\text{H}]_{\alpha\text{-Nb}} : D = 0,9 \cdot 10^{-4} \exp(-1570/RT) \text{ (от } -150 \text{ до } 0^\circ \text{ С, эффект Горского)} [24];$

$D = 5,0 \cdot 10^{-4} \exp(-2445/RT) \text{ (от } 0 \text{ до } 300^\circ \text{ С, эффект Горского)} [24];$

$D = 1,8 \cdot 10^{-2} \exp(-10000/RT) \text{ (200—700° С, абсорбция)} [28];$

$[\text{D}]_{\alpha\text{-Nb}} : D = 5,4 \cdot 10^{-4} \exp(-2980/RT) \text{ (от } -50 \text{ до } +300^\circ \text{ С, эффект Горского)} [24].$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция [1, 6, 9, 30—32]. Скорость v поглощения водорода зависит от состояния поверхности и предварительной обработки металла. Большие значения v получены при низких давлениях H_2 только после высокотемпературного нагрева, например при 1800—2000°С в высоком или ультравысоком вакууме. Примесь O_2 в водороде способствует получению неправильных результатов по кинетике поглощения водорода.

Высокие давления [7, 28, 30, 31]. Поглощение водорода линейно зависит от времени t при 300—550°С, и малом времени реакции в образцах в виде цилиндров диаметром 3—9 мм и возрастает с температурой (энергия активации 33,6—39,8 ккал/моль [7]). При 600—700°С, 117—330 мм рт. ст. H_2 и малом времени реакции наблюдается параболическая зависимость от времени, которая определяется диффузией водорода в ниобий (энергия активации 9,4 ккал/моль Н [7]). По данным [28], при 200—300°С, а также 600—700°С и 1 ат H_2 диффузия водорода является лимитирующим звеном процесса (образцы диаметром 4,7 мм, энергия активации 10 ккал/моль Н).

Низкие давления [9, 32]. После дегазирующего нагрева при 2000°С и 10^{-9} мм рт. ст. водород очень быстро поглощается ниобием (образцы в виде проволоки диаметром 0,23 мм в интервале температур от —78 до +300°С и 10^{-6} —1 мм рт. ст. H_2 , причем существует лишь слабая зависимость от температуры и концентрации водорода до 60% (ат.). Подача водорода к металлической поверхности с последующей адсорбцией является лимитирующим звеном процесса. При —196°С водород медленно абсорбируется активированным ниобием [9]. Исследована кинетика абсорбции водорода образцами ниобия диаметром 0,25 мм при 90—730°С, $4 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. H_2 и 0—4,3% (ат.) Н [32]. После дегазационного нагрева при 1800°С в ультравысоком вакууме коэффициент реакции r не зависит от температуры и составляет для чистой поверхности примерно 0,13 [32].

Дегазация [9, 14]. Определена скорость выделения водорода из образцов ниобия диаметром 0,23 мм в высоком вакууме (10^{-7} — 10^{-3} мм рт. ст.) при 190—280°С и при $s < 2\%$ (ат.) Н. Она лимитируется рекомбинацией атомов водорода на металлической поверхности с последующей десорбцией молекул H_2 ; энергия активации составляет 16,1 ккал/моль H_2 [14].

Процессы выделения [12, 17, 33, 34, 272]. Исследовано выделение гидридов из закаленных пересыщенных твердых растворов Nb—H, $c < 5\%$ (ат.) H в интервале от -183 до -196°C методом измерения электросопротивления. Справедлива зависимость от времени: $\omega = 1 - \exp[-(t/\tau)^{0,33}]$, где ω — доля выделенного водорода; t — время выделения; τ — константа для постоянной температуры; энергия активации составляет 2,3 ккал/моль [34]. По данным [33], выделение гидридов в интервале от комнатной температуры до -120°C для $c < 3\%$ (ат.) обнаруживает признаки атермического мартенситного превращения; гидрид обладает тригональной объемноцентрированной структурой.

Параметры решетки [7, 8, 33, 35]. Значение a возрастает при комнатной температуре в области $\alpha\text{-Nb}$ [7] на $0,0023 \text{ \AA}/\%$ (ат.) H ($a = 3,3008 \text{ \AA}$ для чистого ниобия) [35].

Электросопротивление [9, 17, 32—34, 36, 37]. Значение ρ растет при комнатной температуре для $\alpha\text{-Nb}$, по данным [17], на $0,655 \text{ мкОм}\cdot\text{см}/\%$ (ат.) H, по данным [37], на $0,75 \text{ мкОм}\cdot\text{см}/\%$ (ат.) H ($\rho = 14,7 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ для чистого ниобия при 20°C) [17]. Влияние водорода на ρ при $0\text{—}270^\circ\text{C}$ [9]. Влияние температуры на ρ в водородсодержащем ниобии [33].

Сверхпроводимость [35, 49, 50]. Критическая температура снижается с $9,30 \text{ K}$ для чистого ниобия до $9,25$ или $9,0 \text{ K}$ после растворения $0,35$ или $1,66\%$ (ат.) H [35].

Магнитная восприимчивость [38, 39]. Значение χ снижается при $550\text{—}800^\circ\text{C}$ и $0\text{—}2,4\%$ (ат.) H, по данным [38], на $0,012 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ на каждый 1% (ат.) H.

Внутреннее трение [24—27, 40, 41, 51]. Обзор в максимумах затухания, появляющихся между -250 и $+120^\circ\text{C}$ для 13 Гц , в водородсодержащем ниобии [40]. Слабо выраженный максимум при -173°C обусловлен эффектом Снука. Широкий максимум при -60°C , высота которого линейно растет с концентрацией водорода, свидетельствует о выделении гидридов. Далее в деформированном материале появляется α -пик при -110°C [40]. Растворенный водород вызывает дополнительное затухание, фиксируемое с помощью эффекта Горского. Для 16 Гц максимум лежит примерно около 200°C [25].

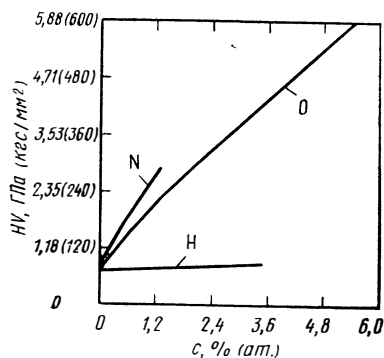


Рис. 262. Влияние водорода, азота и кислорода на твердость HV ниобия при комнатной температуре H [42]. N (50 кгс) [113], O (50 кгс) [118]

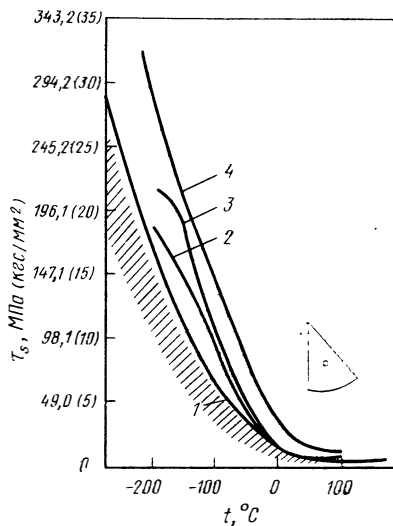


Рис. 263. Влияние температуры на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических водородсодержащих образцов Nb (скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) [44] при $c, \%$ (ат.) H:

1 — дегазированные в вакууме образцы; 2 — 0,010; 3 — 0,038; 4 — 0,072

Твердость [2, 30, 42]. Твердость по Виккерсу HV растет при комнатной температуре, по данным [42], от 64 до 88 кгс/мм² при растворении 3,5% (ат.) Н (рис. 262).

Модуль пластичности [43]. Для E справедливо выражение при комнатной температуре в области α -Nb $E = 10210 + 59 c$.

Предел прочности [30, 44, 45]. Критическое напряжение сдвига τ_s незначительно растет для образцов монокристалла ниобия в результате добавки водорода до 0,072% (ат.) при комнатной и высоких температу-

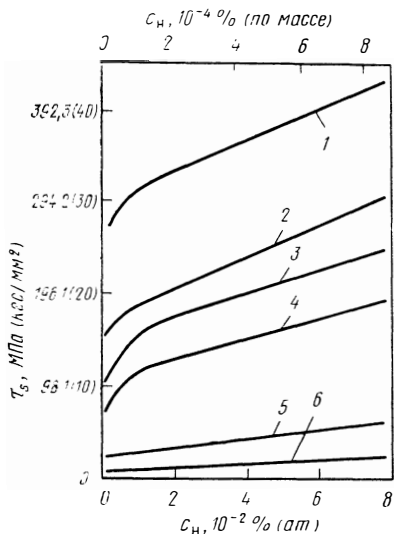


Рис. 264. Влияние водорода на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических образцов ниобия (скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) при температуре, °С: 1 — минус 273 (экстраполированные значения). 2 — минус 196; 3 — минус 160; 4 — минус 123; 5 — минус 23; 6 — 25

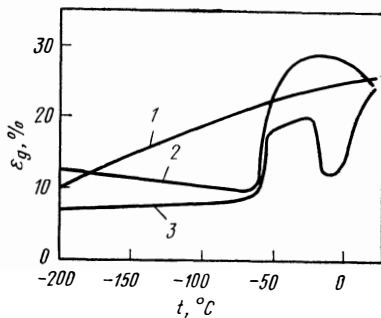


Рис. 265. Влияние температуры на равномерное удлинение ϵ_d водородсодержащих образцов ниобия (величина зерна 0,039 мм, скорость удлинения $3,4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) [46] при c , % (ат.) Н: 1 — 0; 2 — 0,23; 3 — 0,92

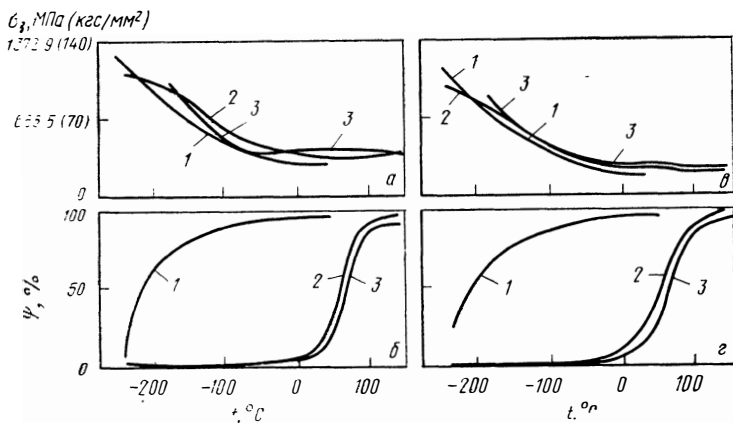


Рис. 266. Влияние температуры на предел прочности при растяжении σ_B и уменьшение поперечного сечения ψ водородсодержащих образцов ниобия после деформации (а, б) и рекристаллизации (в, г) (величина зерна по ASTM б), скорость удлинения $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$): при c , % (ат.) Н:

1 — чистый ниобий; 2 — 1,8; 3 — 3,5 [42]

рах, однако при низких температурах этот рост значительно больше (рис. 263) [44]. Влияние водорода на t_s для образцов монокристалла ниобия при различных температурах см. рис. 264 [44]. Коэффициент упрочнения $\Delta t_s / \Delta C$ составляет при комнатной температуре для содержания водорода до 0,08% (ат.) 15,3 кгс/мм² на 1% (ат.) Н [44].

Равномерное удлинение [46]. Влияние температуры на ϵ_g водородсодержащего ниобия, рис. 265.

Предел прочности и уменьшение поперечного сечения [30, 42, 46, 47], рис. 266 [42] и 267 [46]. Предел прочности σ_b деформированного и рекри-

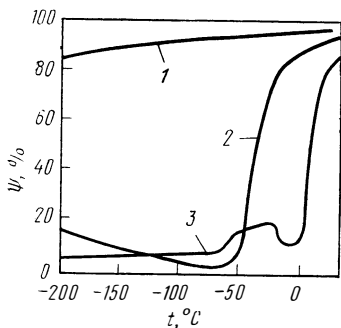


Рис. 267. Влияние температуры на уменьшение поперечного сечения ψ водородсодержащих образцов ниобия (величина зерна 0,039 мм, скорость удлинения $3,4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) [46] при c , % (ат.) Н:

1 — 0; 2 — 0,23; 3 — 0,92

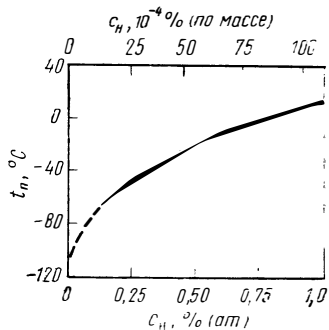


Рис. 268. Влияние водорода на температуру t_n перехода ниобия из пластичного состояния в хрупкое (испытание на растяжение, скорость удлинения $3,4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) [46]

сталлизованного ниобия незначительно изменяется в интервале от -196 до $+150^\circ\text{C}$ в результате добавок водорода до 3,5% (ат.) Н [42]. Уменьшение поперечного сечения ψ чистого ниобия незначительно снижается с падением температуры до -100°C , напротив, значение водородсодержащего ниобия резко падает до весьма малых значений [42, 46].

Переход из хрупкого состояния в пластичное [17, 42, 46, 47, 48]. Водород значительно охрупчивает ниобий. Для 0,23% (ат.) Н переход из хрупкого состояния в пластичное наблюдается примерно при -50°C , при более низких температурах пластичность снова возрастает (см. рис. 265 и 267) [46]. Положение минимума пластичности зависит от скорости растяжения [46]. Влияние водорода на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное t_n , рис. 268.

Ниобий — углерод

Диаграмма состояния [1—3, 5, 52—61], рис. 269. Фазы: α -Nb₂C при -1200°C орторомбическая, упорядоченная; β -Nb₂C, 1200 — 2500°C , гексагональная упорядоченная; γ -Nb₂C, при $>2500^\circ\text{C}$ гексагональная неупорядоченная; Nb₃C₂ гексагональная [61]; NbC (NbC_{0,7}—Nb_{1,0}) г.д.к., тип NaCl.

Пределы растворимости $[C]_{\text{Nb}_T}$ [57, 58, 62—64, 66], рис. 270

$$\lg c = 3,65 - 7600/T \quad (1500 - 2200^\circ\text{C}) [66].$$

Термодинамические значения [62—66]

$$\text{Nb}_2\text{C} = [C]_{\text{Nb}_T} + 2\text{Nb}_T: \quad \Delta G^\circ = 34800 - 7,53 T \quad (1500 - 2200^\circ\text{C}) [66];$$

$$2\text{Nb}_T + \text{C} = \text{Nb}_2\text{C}: \quad \Delta G^\circ = -37900 - 2,0 T \quad (1500 - 2200^\circ\text{C}) [66].$$

Диффузия [C]_{Nb} [67—72]

$$D = 1,0 \cdot 10^{-2} \exp(-33920/RT) \quad (130 - 2340^\circ \text{C}) \quad [71].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция углерода из углеводородных веществ [73—76]. Реакции ниобия с метаном CH₄ или ацетиленом C₂H₂ протекают при высоких температурах и низких давлениях в сторону образования твердых растворов NbC,

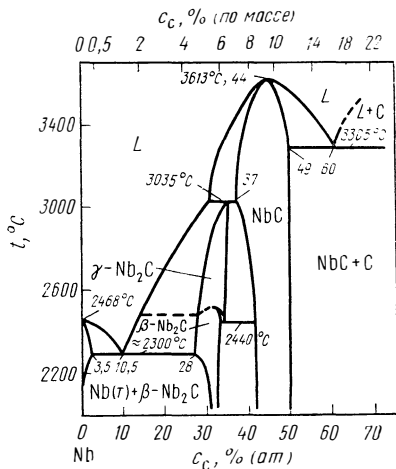


Рис. 269. Система Nb—C [53, 62]

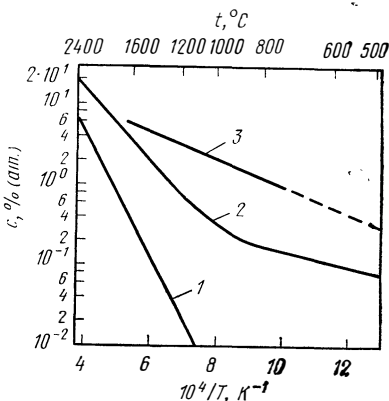
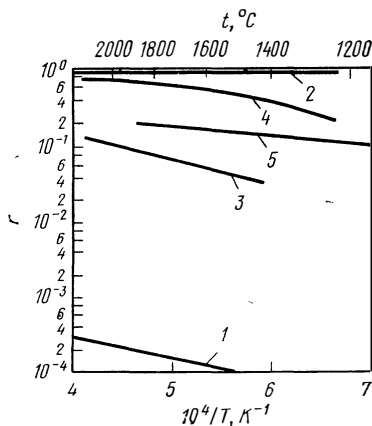


Рис. 270. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода в Nb_{0,1}.
1 — [C] [62, 64]; 2 — [N] [66, 100]; 3 — [O] [66, 145, 147]

Рис. 271. Влияние температуры на коэффициент реакции r для абсорбции углерода в ниобии из CH₄ и C₂H₂, для начальной абсорбции азота из N₂, а также для абсорбции кислорода из O₂ и водяного пара [толщина образцов $d < 1$ мм, незначительное время реакции, $p < 133 \cdot 10^{-1}$ Па (мм рт. ст.)]:

1 — CH₄ [74, 75]; 2 — C₂H₂ [74, 75]; 3 — N₂ [105]; 4 — O₂ [162]; 5 — H₂O_г [165, 166]



причем H₂, выделяющийся при диссоциации углеводородов, переходит в газовую фазу [74]. Кинетика поглощения углерода образцами ниобиевой проволоки диаметром 0,5 мм из CH₄ или C₂H₂ при 1500—2150°C и 2·10⁻³—1·10⁻¹ мм рт. ст. CH₄ или 2·10⁻⁶—3·10⁻⁵ мм рт. ст. C₂H₂ исследована

в работах [75, 74]. В области твердого раствора Nb—C для скорости растворения углерода v_C справедливо выражение (v_C , мг·см⁻²·мин⁻¹) [74, 75].

$$\text{CH}_4: v_C = 6,13 \cdot 10^2 r p_{\text{CH}_4} = 3,4 p_{\text{CH}_4} \exp(-14600/RT);$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: v_C = 9,62 \cdot 10^2 r p_{\text{C}_2\text{H}_2} = 8,4 \cdot 10^2 p_{\text{C}_2\text{H}_2}.$$

Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 271. Результаты справедливы также для смесей углеводородов с H_2 при давлении до 10⁻¹ мм рт. ст. H_2 . Лимитирующим звеном процесса взаимодействия с CH_4 является диссоциация молекулы CH_4 на металлической поверхности; реакция взаимодействия с C_2H_2 лимитируется подачей газа C_2H_2 к металлической поверхности [74, 75].

Обезуглероживание [72, 76]. Удаление углерода из твердых растворов Nb—C при высокотемпературном нагреве в H_2 невозможно. Напротив, углерод может удаляться при нагреве ниобия в проточном O_2 с образованием СО. Исследована кинетика обезуглероживания образцов в виде проволоки диаметром 0,5 мм, 0,3—1% (ат.) С, 1600—2120°C и $2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. O_2 . При малом времени реакции для скорости удаления углерода v_C справедливо выражение (v_C , мг·см⁻²·мин⁻¹) [72]: $v_C = 8,3 \cdot 10^2 p_{\text{O}_2} [1 + 8,8 \cdot 10^{-3} \times X \exp(17680/RT)]$.

Скорость процесса определяется подачей O_2 к металлической поверхности и хемосорбцией кислорода при диссоциации. Практически в начале процесса ниобий не содержит кислорода. При более длительных выдержках скорость процесса определяется диффузией углерода к металлической поверхности и растворением кислорода в ниобии.

Процессы выделения [77—80]. При закалке в твердых растворах Nb—C углерод может содержаться в них при комнатной температуре лишь в незначительном количестве [77, 79], по данным [77], примерно 0,1% (ат.) С при закалке в инертном газе (He). При высоких содержаниях углерода во время охлаждения образуются очень мелкие равномерно распределенные карбиды Nb_2C [77]; появляются карбиды Nb_3C_2 и $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ [178]. Исследована кинетика выделения карбидов из пересыщенных твердых растворов Nb—C с 0,3% (ат.) С при 180—400°C и в течение 10⁵ мин [80]. Из измерений электросопротивления определили зависимость от времени в виде [80] $\omega = 1 - \exp[-(t/\tau)^{0,6}]$ (ω — доля выделенного углерода; t — время старения; τ — константа при постоянной температуре). Выделение карбидов в значительной мере лимитируется диффузией углерода. Электронномикроскопически наблюдали пластинчатые выделения только при 400°C и длительных выдержках [80].

Параметры решетки [63]. Значение a возрастает от 3,296 до 3,301 Å, т. е. на 0,0044 Å/% (ат.) С, при комнатной температуре за счет увеличения содержания углерода до 0,55% (ат.).

Электросопротивление [77]. При 1500—2100°C значение ρ линейно возрастает при постоянной температуре с концентрацией углерода до предела растворимости. Для температурной зависимости добавочного сопротивления $\Delta\rho/\Delta c$, мкОм·см/% (ат.) С справедливо выражение (t' , °C); $\Delta\rho/\Delta c = 4,65 - 8,33 \cdot 10^{-4} t'$ ($c < c_{\text{max}}$, 1500—2100°C) [77].

Внутреннее трение [67]. Растворенный углерод обуславливает максимум пика затухания (эффект Снука), который находится для 1 Гц при 268°C (для 0,55 Гц — при 258°C, в то время как максимум для азота находится при 275°C). Высота максимума уменьшается с увеличением времени опыта, так как углерод выпадает в виде карбидов.

Твердость [82, 83]. Значение HRb растет до 0,15% (ат.) С от 40 до 60 кгс/мм². При более высоком содержании углерода HRb снижается из-за выделения Nb_2C [83].

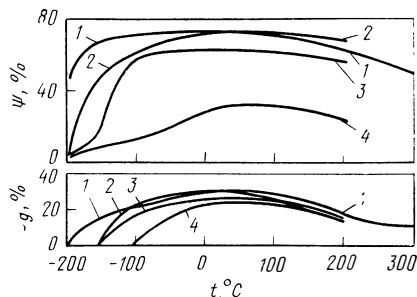
Модуль упругости [81]. Значение E при комнатной температуре растет от $1,07 \cdot 10^4$ до $11,1 \cdot 10^4$ кгс/мм², при 1000°C от $1,06 \cdot 10^4$ до $1,14 \cdot 10^4$ кгс/мм² при добавке 0,42% (ат.) С.

Предел текучести и предел прочности при растяжении [81, 82]. Значение σ_T возрастает при 730°C от 4 до 12 кгс/мм² при добавке 0,42% (ат.) С [81]. Влияние углерода на σ_T и σ_B ниобия при 0—200°C незначительно [82].

Равномерное удлинение и уменьшение поперечного сечения [82]. Влияние температуры на ϵ_g и ϕ углеродсодержащего ниобия, рис. 272.

Рис. 272. Влияние температуры на уменьшение поперечного сечения ϕ и равномерное удлинение ϵ_g углеродсодержащих образцов ниобия [82] при c , % (ат.) С:

1 — 0,27; 2 — 0,77; 3 — 1,3; 4 — 4,0



Переход из хрупкого состояния в пластичное [82, 84]. Как следует из рис. 272, пластичность ниобия с 0,27—1,3% (ат.) С при температуре ниже —100°C значительно снижается; для 4,0% (ат.) С равномерное удлинение ϵ_g уже при —100°C равно нулю [82].

Ниобий — азот

Диаграмма состояния [1—3, 85—93, 273], рис. 273. Фазы: β ($\text{NbN}_{0,39}$ — $\text{NbN}_{0,45}$, Nb_2N) гексагональная, тип W_2C ; γ ($\text{NbN}_{0,75}$ — $\text{NbN}_{0,80}$, Nb_4N_3) тетрагональная; δ [$\text{NbN}_{0,88}$ — $\text{NbN}_{0,91}$ (III)] кубическая, тип NaCl; δ' [$\text{NbN}_{0,96}$, NbN (II)] гексагональная, тип анти-NiAs, метастабильная; ϵ [$\text{NbN}_{0,92}$ — $\text{NbN}_{1,00}$, NbN (I)] гексагональная, тип TiP [88]; Nb_4N_5 тетрагональная и Nb_5N_6 гексагональная появляется при азотировании сконденсированного слоя ниобия в NH_3 [90].

Растворимость [66, 86, 87, 94, 95, 101], рис. 274

$$[\text{N}]_{\text{Nb}_T} : \lg c = 1/2 \lg p - 3,1 + 9300/T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66];$$

$$[\text{N}]_{\text{Nb}_ж} : \lg c = 1/2 \lg p + 0,28 \quad \{ < 15\% \text{ (ат.) N, } 2530^\circ \text{C} \} \quad [101].$$

Пределы растворимости $[\text{N}]_{\text{Nb}_T}$ [66, 86, 87, 95, 96, 99, 100], рис. 270:

$$\lg c_{\text{max}} = 0,06 - 875/T \quad (450 - 800^\circ \text{C}) \quad [100]$$

$$\text{и } \lg c_{\text{max}} = 3,17 - 4920/T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66].$$

Давление диссоциации Nb_2N [86, 87]

$$\lg p_{\text{N}_2} = 12,6 - 28400/T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66].$$

Термодинамические значения [66, 86, 87, 95, 100]

$$1/2 \text{N}_2 = [\text{N}]_{\text{Nb}_T} : \Delta G^\circ = -42500 + 16,8 T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66];$$

$$\text{Nb}_2\text{N} = [\text{N}]_{\text{Nb}_T} + 2 \text{Nb}_T : \Delta G^\circ = 22500 - 5,35 T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66];$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = 4000 + 8,88 T \quad (450 - 800^\circ \text{C}) \quad [100].$$

$$2 \text{Nb}_T + 1/2 \text{N}_2 = \text{Nb}_2\text{N} : \Delta G^\circ = -65100 + 22,2 T \quad (1500 - 2200^\circ \text{C}) \quad [66].$$

Диффузия $[\text{N}]_{\text{Nb}_T}$ [67, 68, 97, 102]

$$D = 9,8 \cdot 10^{-2} \exp(-38600/RT) \quad (200 - 1600^\circ \text{C}) \quad [97, 102].$$

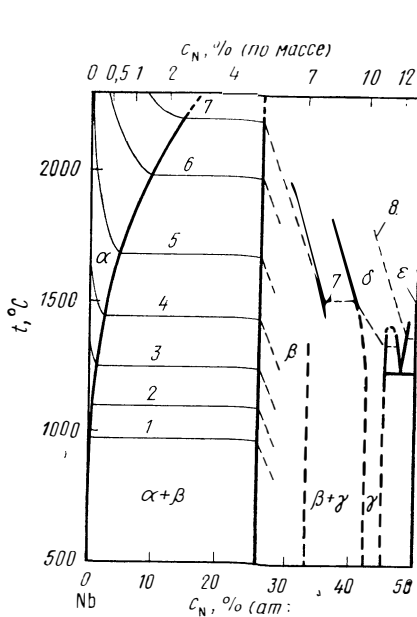


Рис. 273. Система Nb—N с изобарами [87, 273], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10^{-10} ; 2 — 10^{-8} ; 3 — 10^{-6} ; 4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-2} ; 6 — 10^0 ; 7 — 10^1 ; 8 — 760

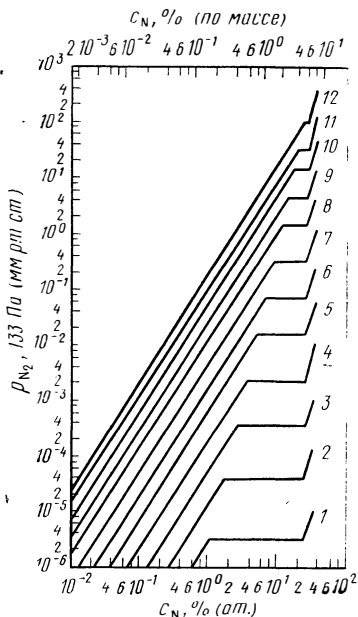


Рис. 274. Изотермы (ρ , v) в системе Nb—N [87], °C:
 1 — 1300; 2 — 1400; 3 — 1500; 4 — 1600; 5 — 1700; 6 — 1800; 7 — 1900; 8 — 2000; 9 — 2100; 10 — 2200; 11 — 2300; 12 — 2400

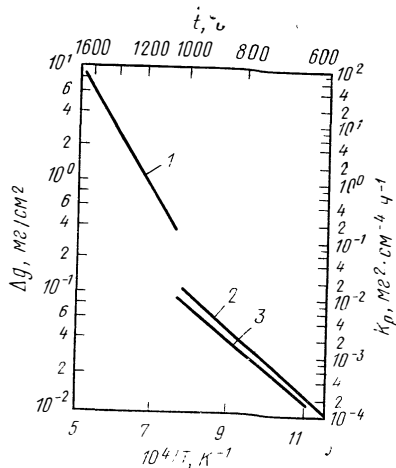


Рис. 275. Увеличение массы образцов Δg ниобия в N_2 при 0,1 МПа (1 ат.) в течение t ч по данным:
 1 — [97]; 2 — [31]; 3 — [97]

Электро- и теплоперенос, см. в табл. 3 и 4.

Абсорбция. Высокие давления [30, 31, 97, 103]. При 675—1600°C и 1 ат. N_2 поглощение азота описывается параболической зависимостью от времени, для константы скорости k_p ($mg^2 \cdot cm^{-4} \times ch^{-1}$) справедливы выражения (рис. 275.):

$$k_p = 1,3 \cdot 10^2 \exp(-24400/RT) \quad (675 - 975^\circ C) \quad [97];$$

$$k_p = 3,2 \cdot 10^7 \exp(-50000/RT) \quad (1100 - 1600^\circ C) \quad [97].$$

При температуре ниже 1000°C [97] образуются нитриды Nb_2N и NbN , а с 1200°C только NbN . Однако, по данным [103], при 1405—2035°C появляется пленка нитрида NbN (внешний слой), и очевидно нитрида Nb_2N (внутренний слой) и считается, что переход одной области реакции в другую связан с превращением NbN (I) в NbN (III) при 1300°C.

Низкие давления [94, 104, 105]. Кинетика абсорбции азота образцами из ленты ниобия (толщина 0,04 мм) при температуре от комнатной до 1880°C и $6 \cdot 10^{-9}$ – $6 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. [94, 104]. При высоких температурах коэффициент реакции равен 0,1 [104]. При 1650–2100°C и 10^{-4} – 10^{-2} мм рт. ст. N_2 для скорости начального периода v_N^0 поглощения азота шайбами толщиной 0,3 мм справедливо выражение (v_N^0 , мг·см²·мин⁻¹) [105]: $v_N^0 = 1,08 \cdot 10^3 r_{N_2} = 3,95 \cdot 10^3 r_{N_2} \exp(-16000/RT)$. Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 271. Лимитирующим звеном является диссоциативная хемосорбция N_2 .

Дегазация [94, 106, 107]. Скорость выделения азота из твердого раствора Nb–N (образцы из проволоки диаметром 0,5 мм; $c_0 = 3,2\%$ (ат.) N] в высокому вакууме при 1630–1970°C подчинялась уравнению реакции второго порядка (v_N , мг·см²·мин⁻¹; c , % (ат.)) [106, 107] по выражению $v_N = 1,26 \cdot 10^{11} \cdot c^2 \exp(-124000/RT)$, что позволило выразить уменьшение концентрации азота [% (ат.)] в образцах из тонкой ленты Nb (толщина $d < 1$ мм) в виде уравнения:

$$c_0/c = 1 + 8,30 \cdot 10^{10} (F/M) c_0 t \exp(-124000/RT).$$

(F — поверхность образца, см²; M — масса, г; t — время дегазации, мин). Значительная дегазация происходит лишь выше 1600°C благодаря выделению N_2 . Лимитирующим звеном является рекомбинация атомов азота на металлургической поверхности в N_2 и последующая десорбция N_2 в газовую фазу [106, 107]. Авторами [94, 107] проведено исследование удаления азота во время равновесия с N_2 при ступенчатой откачке, в результате чего была получена теплота растворения азота в ниобии.

Процессы выделения [95, 96, 100, 108–112]. При закалке твердых растворов Nb–N (образцы проволоки диаметром 1 мм) от температур $< 2000^\circ\text{C}$ до комнатной можно получить только около 1% (ат.) N в растворе [95, 100]. Выделение Nb_2N из пересыщенных твердых растворов Nb–N с 0,8% (ат.) N при 350–600°C, измеренное по параметрам решетки и твердости по Виккерсу, подчиняется зависимости от времени в виде $\omega = 1 - \exp[-(t/\tau)^m]$, где $t_{1/2} = t_0 \exp(Q/RT)$ [100] (ω — доля выделенного азота; t — время старения; τ — константа для постоянной температуры; m — константа; $t_{1/2}$ — время полураспада; Q — энергия активации). Для 450–500°C $m = 2$ и вначале включения нитрида распределяются по матрице неравномерно; число частиц возрастает со временем. При 600°C $m = 1,2$ и вначале наблюдается равномерное и частое распределение выделений фаз, причем число частиц остается постоянным. Q составляет 35 ккал/моль и соответствует энергии активации диффузии азота в ниобии [100]. При старении сплавов Nb–N с 2,3% (ат.) N и при 350 и 400°C наблюдается упрочнение металла [108].

При старении деформированных сплавов Nb–N [11–63% относительно сужения, $s < 0,4\%$ (ат.) N] при 270–500°C выделение нитридов подчиняется названной выше зависимости от времени, причем для 300°C $m = 2/3$, для 400 и 500°C $m \approx 1$ [109]. Существует корреляция между этими значениями и наблюдаемой электронномикроскопически морфологией выделяющихся частиц [109].

Параметры решетки [95, 113, 114]. Для значений a , Å, при комнатной температуре справедливо выражение $a = 3,2995 + 0,006c$ [0–0,7% (ат.) N] [114]. По данным [113], $\Delta a/\Delta c = 4,1 \cdot 10^{-3}$ Å/% (ат.) N.

Электросопротивление [113–116]. Для ρ , мкОм·см, при 10°C найдена зависимость $\rho = 14,1 + 4,1c$ [0–1% (ат.) N] [113]. При 1800°C добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c = 3$ мкОм·см/% (ат.) N [113].

Сверхпроводимость [30, 35, 49, 117]. Критическая температура T_K уменьшается от 9,30 до 9,25 К при растворении 1,25% (ат.) N [35]. О влиянии азота на свойства сверхпроводящих объемных резонаторов из ниобия см. [117].

Магнитная восприимчивость [116, 118]. Для χ , см³/г, при комнатной температуре справедливо выражение

$$\chi = 2,283 \cdot 10^{-6} - 0,653 \cdot 10^{-6} c \quad [0 - 1\% \text{ (ат.) N}] \quad [116].$$

Эмиссионная способность [119, 120]. Спектральная эмиссионная способность ϵ_λ ($\lambda=65$ мкм) составляет при 800—2130°C величину 0,345 и не изменяется при растворении азота. Общая эмиссионная способность ϵ_t несколько повышается благодаря азоту.

Внутреннее трение [67, 96, 113, 121—126]. Растворенный азот обуславливает максимум затухания (эффект Снука), который лежит для 0,73 Гц при 270°C. Для затухания в Q_{\max}^{-1} справедливо выражение (образцы из проволоки диаметром 0,8 мм, бамбуковидная структура с ориентацией $\langle 110 \rangle$, кристаллы длиной 1,5 мм): $Q_{\max}^{-1} = 0,0357 c$ [0—0,5% (ат.) N] [113]. Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_r/\Delta c = 0,0714$ [% (ат.) N]⁻¹. Для проволоки диаметром 0,76 мм с величиной зерна 0,1 мм и 1 Гц получено соотношение [123]: $Q_{\max}^{-1} = 0,0464 c$, $\Delta\Delta_r/\Delta c = 0,0928$ [% (ат.) N]⁻¹ [0—0,5% (ат.) N]. По данным [25], фактор K в выражении $c = K\delta_{\max}$ (δ — затухание) не зависит от c до 0,25% (ат.) N для образцов в виде проволоки диаметром 0,76 мм с диаметром зерна $d = 0,06 \div 0,62$ мм и 1 Гц. Однако K зависит по выражению $K = K_0 + k_K d^{-1/2}$ от d , что взаимосвязано с сегрегацией азота на границах зерен [125]. Выше 0,25% (ат.) N K возрастает с концентрацией c и пик Снука расширяется. Это объясняется релаксацией азота в N-парах и N-триплетях [125]. Широкий пик разрешается в отдельные пики [124]. Исследован пик холодной деформации [126].

Твердость [108, 113, 116, 127], рис. 262. Твердость по Виккерсу (50 кгс) возрастает при комнатной температуре нелинейно от 63 до 245 кгс/мм² при растворении 1% (ат.) [113]. По данным [123], для HV , кгс/мм², при комнатной температуре справедливо выражение HV (1 кгс) = 64,8 + 200 c [0,05—0,45% (ат.) N]. При концентрации менее 0,05% (ат.) N твердость уменьшается параболически в зависимости от концентрации c до HV (1 кгс) = 440 кгс/мм² для чистого ниобия [123]. О зависимости твердости HV (1 кгс) от величины зерна см. [123].

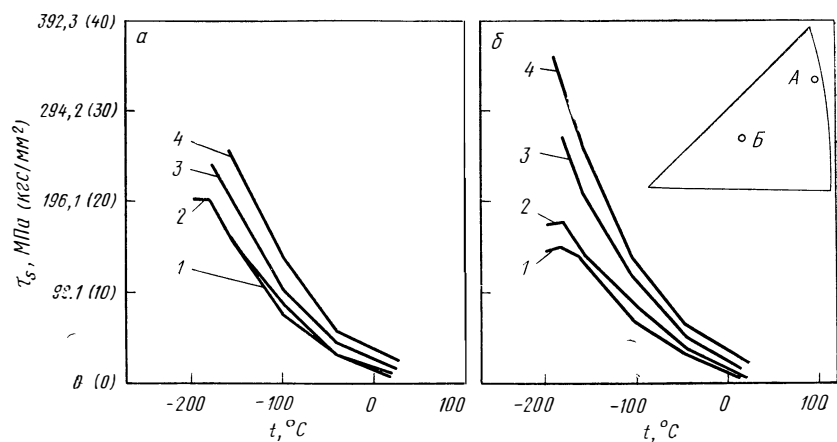


Рис 276 Влияние температуры на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических азотсодержащих образцов ниобия [133] при c , 10⁻⁴% (ат.) N:

a — ориентация А; b — ориентация В:

1 — 0,3; 2 — 3,0; 3 — 3,0; 4 — 15,0

Предел прочности [45, 128—134]. Влияние температуры на критическое напряжение сдвига τ_s азотсодержащих монокристаллов ниобия см. на рис. 276 [133]. При комнатной температуре для σ_n справедливо выражение (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$): $\sigma_n = 3,5 + 60,3 c$ [0,02—1% (ат.) N] [130]. Ниже 0,02% (ат.) N значение σ_n уменьшается сильнее, чем линейно с концентрацией азота [130]. Исследовано влияние азота до 0,5% (ат.) на верхний предел текучести σ_0 , на нижний предел текучести σ_n , раз-

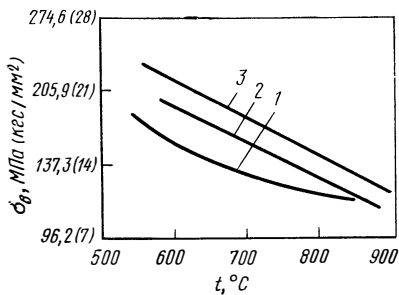


Рис. 277. Влияние температуры на предел прочности при растяжении σ_B азотсодержащих образцов ниобия [величина зерна ASTM8, скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, содержание 0,23% (ат.) O] при c , % (ат.) N

1 — 0,058; 2 — 0,132; 3 — 0,225

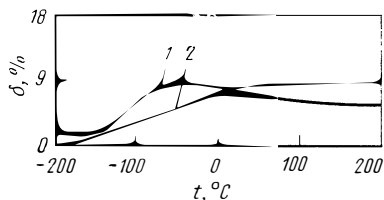


Рис. 278. Влияние температуры на относительное удлинение при разрыве δ азотсодержащих образцов ниобия (величина зерна 0,02—0,03 мм) [134] при c , % (ат.) N:

1 — 0,52; 2 — 1,17

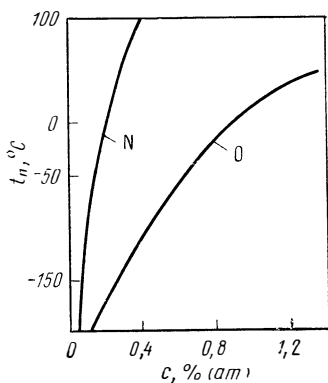


Рис. 279. Влияние азота и кислорода на температуру t_n перехода ниобия из пластичного состояния в хрупкое (испытание на изгиб) [84]

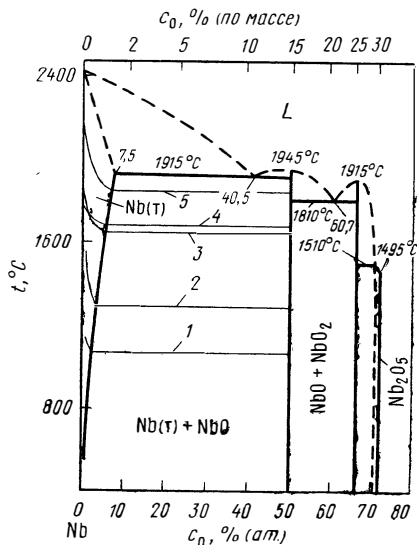


Рис. 280. Система Nb—O с изобарами [66], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-20} O_2 ; 2 — 10^{-15} O_2 ; 3 — $10^{-5} \text{ Nb}_2\text{O}_5$; 4 — $10^{-5} \text{ Nb}_2\text{O}_5$; 5 — 10^{-3} O_2

ницу $\sigma_0 - \sigma_n$, а также на параметры σ_i и k_y соотношения Холла-Печа $\sigma_n = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$ (d — диаметр поперечного сечения зерна) для скорости удлинения $\dot{\epsilon}$ между $1 \cdot 10^{-4}$ и $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ [129]. Для влияния $\dot{\epsilon}$ на σ_n справедливо выражение $\lg \sigma_n = \lg B + r \lg \dot{\epsilon}$ (B — константа; коэффициент r уменьшается с ростом концентрации азота) [129].

Предел прочности при растяжении [134, 135]. Влияние температуры на σ_B азотсодержащего ниобия см. на рис. 277 [135].

Относительное удлинение при разрыве [30, 134]. Влияние температуры на относительное удлинение δ азотсодержащего ниобия, см. на рис. 278. Выше -50°C для сплавов с содержанием $< 1\%$ (ат.) N δ незначительно зависит от температуры; δ также слабо зависит от содержания азота [134].

Переход из хрупкого состояния в пластичное: [84, 134, 135]. Чистый ниобий до -196°C пластичен. Влияние азота на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное t_n (рис. 279) оказывает большее влияние, чем кислород [84].

Ниобий — кислород

Диаграмма состояния [1—3, 5, 136—143, 168], рис. 280. Фазы: NbO кубическая, тип NaCl с 25% вакансий; NbO₂ тетрагональная, тип деформированный рутил; гомологический ряд оксидов Nb_{3n+1}O_{8n-2} с $n=6, 7, 8$, вероятно, неустойчивыми до температуры плавления; Nb₁₉O₄₆ орторомбическая и моноклинная модификация; Nb₂₂O₅₄ и Nb₂₅O₆₂ моноклинная; Nb₂O₅, многочисленные модификации со сложной структурой [1]. Метастабильные металлические субоксидные фазы появляются при окислении ниобия или при старении пересыщенных Nb—O твердых растворов ниже 700°C [142]; эти характерные сверхструктуры α -фазы (о. ц. к.) представлены в работе [141]: NbO_x (Nb₆O тетрагональная; NbO_y часть α кубическая, часть β (Nb₄O) тетрагональная; NbO_z тетрагональная; существуют другие еще неточно изученные оксиды [142].

Растворимость [O]_{NbT}

$$\lg c = 1/2 \lg p - 4,45 + 20020/T \quad (1300 - 2000^\circ\text{C}) \quad [66].$$

Пределы растворимости [O]_{NbT} [66, 136, 144—148, 275], рис. 270

$$\lg c_{\text{max}} = 1,67 - 1680/T \quad (800 - 1500^\circ\text{C}) \quad [66].$$

Давления диссоциации [66, 167, 168]

Давление диссоциации над NbO_T

$$\lg p_{\text{O}_2} = 12,3 - 43700/T \quad (800 - 1500^\circ\text{C}) \quad [66].$$

Давление пара летучего оксида Nb_T

$$\text{NbO}_T: \quad \lg p_{\text{NbO}} = \lg c_{[\text{O}]_{\text{Nb}_T}} + 9,0 - 28400/T \quad (1600 - 2200^\circ\text{C}) \quad [66];$$

$$\text{NbO}_2 T: \quad \lg p_{\text{NbO}_2} = 2 \lg c_{[\text{O}]_{\text{Nb}_T}} + 7,0 - 24300/T \quad (1600 - 2200^\circ\text{C}) \quad [66].$$

Термодинамические значения [66, 147, 149]

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Nb}_T}: \quad \Delta G^\circ = -92300 + 23,0 T \quad (1500 - 2200^\circ\text{C}) \quad [66];$$

$$\text{NbO} = [\text{O}]_{\text{Nb}_T}: \quad \Delta G^\circ = 7700 + 1,5 T \quad (800 - 1500^\circ\text{C}) \quad [66];$$

$$\text{Nb}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{NbO}: \quad \Delta G^\circ = -100000 + 21,5 T \quad (700 - 1700^\circ\text{C}) \quad [66].$$

Диффузия [O]_{NbT} [68, 102, 150—152]:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-2} \exp(-27600/RT) \quad (150 - 1600^\circ\text{C}) \quad [102, 274].$$

Электро- и теплоперенос, см. в табл. 3 и 4.

Абсорбция [153, 163]. При реакции ниобия с кислородом в зависимости от температуры, давления. O_2 и времени получаются различные продукты реакции (раствор Nb—O, фазы субоксидов NbO_x , NbO_y , NbO_z ; NbO, NbO_2 ; различные модификации Nb_2O_5). При высоких давлениях окисление происходит сложным образом [153]. При низких давлениях ($<10^{-2}$ мм рт. ст. O_2), высоких температурах ($>1000^\circ C$) и малом времени реакции образуется преимущественно раствор кислорода в ниобии, что обуславливает четкий механизм реакции [153, 163].

Высокие давления [30, 153—169].

$t < 650^\circ C$: вначале значительная параболическая зависимость поглощения кислорода (в основном не зависящая от давления, раствор кислорода в ниобии, образование субоксидов); в конце реакция с переходом к линейной зависимости окисления (сильная зависимость от давления, образование пористого слоя оксида Nb_2O_5). $t > 650^\circ C$: вначале параболическая зависимость протекания реакции (дальнейший рост защитного оксидного слоя, в основном из NbO_2), наконец, линейная зависимость окисления (образование пористого Nb_2O_5 при 700 и $800^\circ C$ пропорционально $p_{O_2}^{1/2}$). Температурную зависимость линейной константы скорости k_1 , см. на рис. 281 [153]. При 1 ат. O_2 получен сложный ход кривой с промежуточным максимумом при $580^\circ C$, ниже 100 мм рт. ст. O_2 максимум больше не появляется [153]. При 1 ат. воздуха также существует максимум скорости окисления, рис. 281 [155]. Окисление ниобия в водяном паре [30, 158, 159].

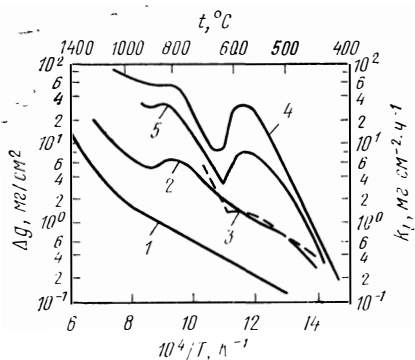


Рис. 281. Увеличение массы образцов Δg ниобия в O_2 [153] и на воздухе [155] в течение 1 ч:

1 — 0,1; 2 — 10; 3 — 76 мм рт. ст. O_2 ; 4 — 1 ат. O_2 ; 5 — 1 ат. воздух

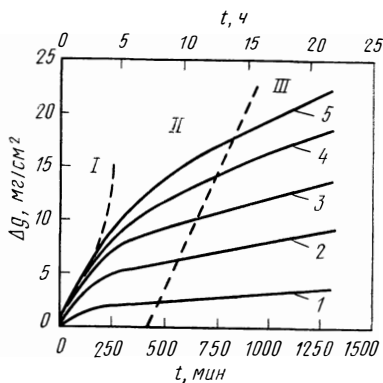


Рис. 282. Увеличение массы образцов Δg ниобия при абсорбции кислорода в случае высоких температур и низких давлений O_2 [153], $p=665 \cdot 10^{-4}$ Па (мм рт. ст.) при температуре, $^\circ C$:

1 — 1000; 2 — 1200; 3 — 1300; 4 — 1400, 5 — 1500

Низкие давления [141, 153, 160—166]. При насыщении кислородом монокристаллических образцов ниобия в виде фольги при $200\text{--}600^\circ C$ и $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 прежде всего кислород растворяется в металлической решетке (статистическое распределение кислорода на междоузлиях). Далее с возрастанием концентрации кислорода образуются субоксидные фазы NbO_x , NbO_y , NbO_z с предельно расположенными в периодическом порядке атомами кислорода; в случае NbO появляется новая кристаллическая решетка монооксида [141]. Для поглощения кислорода при $1000\text{--}1500^\circ C$ и $p_{O_2} < 10^{-2}$ мм рт. ст. в зависимости от времени наблюдаются три области реакции, рис. 282 [153, 160]: линейная зависимость в области I (раствор кислорода в металле без образования оксидов), параболическая зависимость в области II (защитная пленка NbO_2 , NbO растет внутри металла, скорость v

пропорциональна $p_{O_2}^{1/2}$ энергия активации 44 ккал/моль), линейная зависимость в области III (пористый оксид α -Nb₂O₅ растет на пленке NbO₂, $v \sim p_{O_2}^{1/2}$, энергия активации 24 ккал/моль). Выше 1500°C в области III образуется жидкий Nb₂O₅ и справедливо выражение $v \sim p_{O_2}$. Выше 1600°C, кроме образования оксидов, происходит их испарение. В интервале линейной зависимости области I справедливо выражение [162, 164] для скорости растворения кислорода до 1,5% (ат.) (образцы из проволоки диаметром 0,5 мм) при 1100—2000°C и $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O₂ (v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v_0 = 1,16 \cdot 10^3 r p_{O_2} = 1,16 \cdot 10^3 p_{O_2} = [1 + 1,31 \cdot 10^{-2} \exp(14\,200/RT)]$. Из этого уравнения для возрастания концентрации кислорода во времени s , % (ат.) в тонких пластинах ниобия (толщина $d < 1$ мм) справедливо соотношение $c = 78,3(F/V)p_{O_2} t / [1 + 1,31 \cdot 10^{-2} \exp(14\,200/RT)]$, где F — поверхность образца, см²; V — объем образца, см³; t — время реакции, мин.

Температурную зависимость коэффициента реакции r см. на рис. 271 [162, 164]. Лимитирующим звеном процесса является подача кислорода к металлической поверхности и его диссоциативная хемосорбция (энергия активации 14,2 ккал/моль O₂). При более высоких давлениях скорость растворения кислорода уменьшается с увеличением времени реакции, так как степень заполнения кислородом, адсорбированным на металлической поверхности, возрастает. Выше 1800°C происходит наслаивание на процесс растворения O удаление O при испарении летучих оксидов NbO_r и NbO_{2r}, что приводит к замедлению роста концентрации кислорода в металле.

В водяном паре для скорости поглощения кислорода образцами из проволоки диаметром 0,5 мм при $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., 1100—1700°C и для малого времени реакции справедливо выражение (v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹) [165, 166].

$$v_0 = 7,71 \cdot 10^2 r p_{H_2O} = 7,17 \cdot 10^2 p_{H_2O} \exp(-6330/RT).$$

Температурную зависимость коэффициента реакции r см. на рис. 271.

Одновременно растворения водорода в ниобии при высоких температурах не наблюдали [165, 166].

Дегазация [140, 161, 167—171]. Кислород удаляется из твердых растворов Nb—O лишь при температуре выше 1600°C в виде летучих оксидов NbO_r и NbO_{2r}. При начальной концентрации $c_0 < 1\%$ (ат.) преобладает испарение NbO_r, скорость процесса описывается уравнением первого порядка [1700—2050°C, 0,01—1% (ат.) O, толщина образца < 1 мм, v_0 мг·см⁻²·мин⁻¹, s , % (ат.)]: $v_0 = 2,32 \cdot 10^{11} c \cdot \exp(-129\,700/RT)$ [167]. Из этого следует выражение для уменьшения концентрации кислорода в тонких пластинах: $\lg c/c_0 = -5,87 \cdot 10^{10} (F/M)t \exp(-129\,700/RT)$, где F — поверхность образца, см²; M — масса образца, г; t — время дегазации, мин.

При высоких концентрациях справедливо уравнение $v_0 = v_1 c + v_2 c^2$, причем $v_2 c^2$ — скорость испарения NbO_{2r} [169]. Лимитирующими звеньями являются образование и испарение летучих оксидов (энергия активации: NbO_r = 130 ккал/моль, NbO_{2r} = 111 ккал/моль) [169].

Стационарные состояния [169, 171—174] между поглощением кислорода из O₂ и удалением кислорода с помощью летучих оксидов NbO_r и NbO_{2r} при 1870—2200°C и $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. O [173]. Для $c < 1\%$ (ат.) O (предпочтительно испарение NbO_r) справедливо выражение: $c = 4,43 \times 10^{-4} p_{O_2} \exp(76\,300/RT)$ и для скорости суммарного процесса поглощения и удаления кислорода v_0 получено уравнение (v_0 , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v_0 = 2,96 \cdot 10^6 p_{O_2} \exp(-39\,140/RT)$ (1870—2100°C).

Изотермы (p , c), рис. 283 [173]. В водяном паре при нагреве при $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и 1870—2160°C также возникает стационарное состояние [174]. Для $c < 0,8\%$ (ат.) (предпочтительно испарение NbO_r) справедливо выражение: $c = 8,55 \cdot 10^{-6} p_{H_2O} \exp(89\,800/RT)$ и для скорости суммарного процесса поглощения и удаления кислорода v_0 получено выражение (v_0 мг·см⁻²·мин⁻¹): $v_0 = 7,7 \cdot 10^5 p_{H_2O} \exp(-38\,150/RT)$.

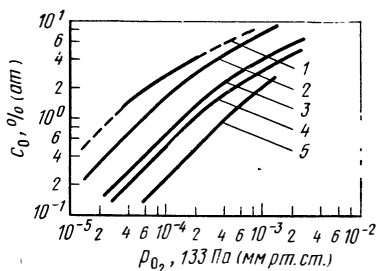


Рис. 283. Изотермы (p, c) стационарного состояния при нагреве образцов ниобия в O_2 [173], °С:
1 — 1870; 2 — 1930; 3 — 2050; 4 — 2080; 5 — 2200

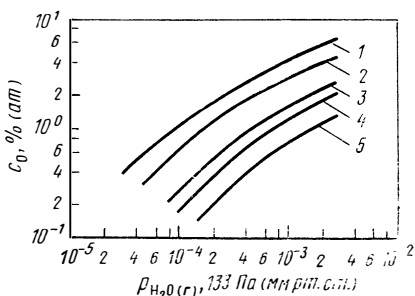


Рис. 284. Изотермы (p, c) стационарного состояния при нагреве образцов ниобия в водяном паре [174], °С:
1 — 1870; 2 — 1930; 3 — 2030; 4 — 2080; 5 — 2160

Изотермы (p, c), рис. 284 [174].

Процессы выделения [175—177]. На рис. 285 [176, 177] представлено изменение электросопротивления пересыщенного твердого раствора Nb—O с 4,2% (ат.) O после старения при 500—800°C. Скорость процесса выделения зависит от температуры (энергия активации 35 ккал/моль). При 600—800°C NbO выделяется в форме пластин или глобулей. При 550°C происходит выделение в две ступени как в виде пластин NbO₂, так и в виде NbO; последняя либо является результатом превращения из NbO₂, либо образуется в результате дополнительного выделения. Однако двухступенчатое снижение сопротивления получается только при $c > 3,6\%$ (ат.) O [176, 177]. Для 3,9—4,6% (ат.) O ниже 500°C [175] образуются только пластины NbO₂, выше 800°C NbO выделяется на границах зерен.

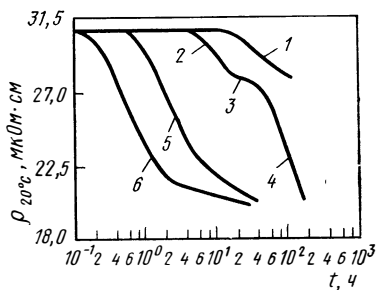


Рис. 285. Изотермы электрического сопротивления ρ после старения пересыщенного твердого раствора Nb—O с 4,2% (ат.) O [176, 177]:

1 — NbO₂, 500°C; 2 — NbO₂; 3 — (NbO + NbO₂); 4 — NbO; 2—4 — 550°C; 5 — NbO, 700°C; 6 — NbO, 800°C

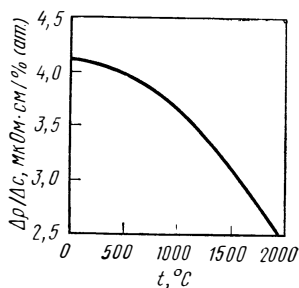


Рис. 286. Влияние температуры на добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ кислородсодержащих образцов ниобия [164]

Параметры решетки [118, 146, 178, 179]. Для значения $a, \text{Å}$, при комнатной температуре справедливо выражение: $a = 3,3001 + 0,0041c$ [0—4,2% (ат.) O] [118].

Электросопротивление [118, 161, 164, 180, 275]. Для $\rho, \text{мкОм}\cdot\text{см}$, при 10°C справедливо уравнение: $\rho = 13,46 + 4,1c$ [0—3% (ат.) O] [118]. При 0—1000°C и 0—1,8% (ат.) O справедливо выражение ($t', \text{°C}$) [118]:

$\rho_{c,t'} = 13,43(1 + 3,2 \cdot 10^{-3} t' - 5,5 \cdot 10^{-7} t'^2 + 3,05 \cdot 10^{-1} c)$. Добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ независимо от температуры равно $4,1 \text{ мкОм} \cdot \text{см}/\%$ (ат.) O; в работе [275] представлено значение $4,65 \text{ мкОм} \cdot \text{см}/\%$ (ат.) O для $0-1425^\circ\text{C}$. По данным [164], значение $\Delta\rho/\Delta c$ падает от $4,1 \text{ мкОм} \cdot \text{см}/\%$ (ат.) O при 10°C до $3,0 \text{ мкОм} \cdot \text{см}/\%$ (ат.) O при 1600°C (рис. 286). При постоянной температуре ($>1200^\circ\text{C}$) $\Delta\rho$ растет линейно с концентрацией кислорода до 5% (ат.) O [164].

Сверхпроводимость [35, 49, 117, 181]. Критическая температура в результате растворения 3,9% (ат.) O линейно снижается от 9,46 до $5,84 \text{ K}$, т. е. на $0,93 \text{ K}/\%$ (ат.) O [49]. Критическая плотность тока растет благодаря растворенному кислороду до 0,03% (ат.), далее наступает насыщение, см. рис. 287 [181]. О влиянии кислорода на свойства объемных резонаторов из ниобия см. [117].

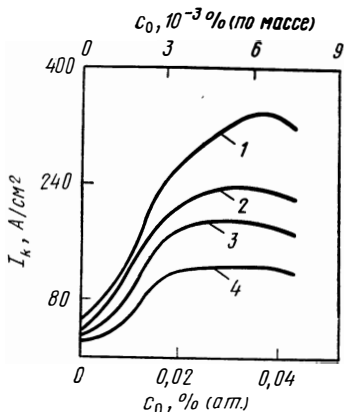


Рис. 287. Влияние кислорода на критическую плотность тока I_k монокристаллических образцов ниобия (измерения после гомогенизирующего отжига при 1350°C , магнитное поле $2,50 \text{ кГ}$ в направлении [110], ток в направлении [110]) [181] при температуре, $^\circ\text{C}$:

1 — минус 271, 20; 2 — минус 270; 35; 3 — минус 269, 55; 4 — минус 268, 80

Магнитная восприимчивость [118, 182]. Для χ , $\text{см}^2/\text{г}$, при комнатной температуре справедливо выражение $\chi = 2,283 \cdot 10^{-6} - 0,057 \cdot 10^{-6} c$ [0—5% (ат.) O] [118].

Внутреннее трение [68, 96, 121, 124, 125, 183—185]. Растворенный кислород обуславливает появление максимума затухания (эффект Снука), который лежит для 0,55 Гц при $138,5^\circ\text{C}$. Влияние кислорода на затухание Q_{max}^{-1} описывается уравнением [68]: $Q_{\text{max}}^{-1} = 0,049 c$ [0—0,5% (ат.) O]. Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_r/\Delta c = 0,0984$ [% (ат.) O] $^{-1}$. По данным [183], для кислородосодержащего ниобия, выплавленного в электроннолучевой печи, при 1 Гц справедливо выражение $Q_{\text{max}}^{-1} = 0,0649 c$; $\Delta\Delta_r/\Delta c = 1,30$ [% (ат.) O] $^{-1}$ [0—0,5% (ат.) O]. По данным [125], фактор K в $c = K\delta_{\text{max}}$ (затухание δ) для образцов из проволоки диаметром 0,76 мм, с диаметром зерна $d = 0,061 \div 0,62$ мм и 1 Гц не зависит от c до 0,35% (ат.) O. Однако K зависит по выражению $K_0 + k_K d^{-1/2}$ от d , что связано с сегрегацией кислорода на границах зерен. Выше 0,35% (ат.) O значение K возрастает с концентрацией и пик Снука расширяется. Это свидетельствует о релаксации кислорода в O-парах и O-триплетах [125]. Решение более широкого пика приводит к отдельному пику [124]. Для твердых растворов Nb—O с 1,1% (ат.) O при 0,82 Гц в работе [152] представлены четыре максимума затухания с энергией активации 26,8; 28,6; 29,3 и 29,8 ккал/моль и они обусловлены релаксацией атомов кислорода, а также кластеров кислорода с 2—4 атомами. Исследован пик, характерный для холодной деформации [184, 185].

Твердость [118, 123, 134, 143, 180], рис. 262. Твердость по Виккерсу HV (50 кгс) при комнатной температуре растет линейно от 73 до $600 \text{ кгс}/\text{мм}^2$

при растворении 5,5% (ат.) О. Значение HV (5 кгс) во всей области концентраций находится ниже примерно на 25 кгс/мм² [HV (5 кгс) = 50 кгс/мм² для дегазированного ниобия] [118]. По данным [123], при комнатной температуре справедливо выражение: HV (1 кгс) = 64,4 + 102 c [0,07—0,65% (ат.) О]. При концентрации ниже 0,07% (ат.) О твердость параболически уменьшается с c до 46 кгс/мм² для чистого ниобия [123]. О зависимости HV (1 кгс) от величины зерна см. [123].

Константы упругости [187]. Концентрация 0,3% (ат.) О в интервале от -268 до +40°C действует в направлении незначительного снижения констант упругости, за исключением двух констант сдвига по ориентации $\langle 110 \rangle$ C' и C_{44} .

Модуль упругости. Для значения E , кгс/мм², при комнатной температуре справедливо выражение: $E = 1,1 \cdot 10^4 + 0,05 \cdot 10^4 c$ [0—6% (ат.) О] [186].

Предел текучести [45, 129—131, 134, 188—190]. Влияние кислорода на критическое напряжение сдвига τ_s в монокристаллах ниобия см. на рис. 288. При температуре ниже комнатной для $c < 0,05\%$ (ат.) О происходит разупрочнение сплавов [188]. При комнатной температуре для нижнего предела текучести σ_n справедливо выражение (проволока с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} c^{-1}$) (σ_n , кгс/мм²): $\sigma_n = 3,5 + 39 c$ [0,02—1% (ат.) О] [130].

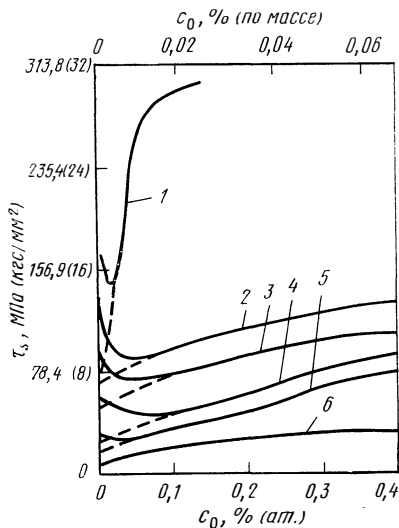


Рис. 288. Влияние кислорода на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических образцов ниобия (скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-4} c^{-1}$) [188] при температуре, °C:

1 — минус 196; 2 — минус 160; 3 — минус 123; 4 — минус 88; 5 — минус 23; 6 — 25

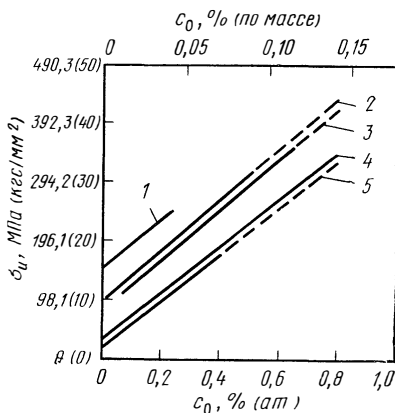


Рис. 289. Влияние кислорода на нижний предел текучести σ_n образцов ниобия при различных температурах (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} c^{-1}$) [130] при температуре, °C:

1 — минус 73; 2 — минус 50; 3 — минус 38; 4 — 27; 5 — 90

Ниже 0,02% (ат.) О σ_n уменьшается сильнее, чем линейное изменение с концентрацией кислорода. Влияние кислорода на σ_n при температурах между -73 и +90°C, см. рис. 289. Коэффициент упрочнения $\Delta\sigma_n/\Delta c$ практически не зависит от температуры и составляет примерно 390 кгс/мм² на 1% (ат.) О [130]. Исследовано влияние кислорода [$< 0,35\%$ (ат.)] на верхний предел текучести σ_0 , нижний предел текучести σ_n , разницу $\sigma_0 - \sigma_n$, а также па-

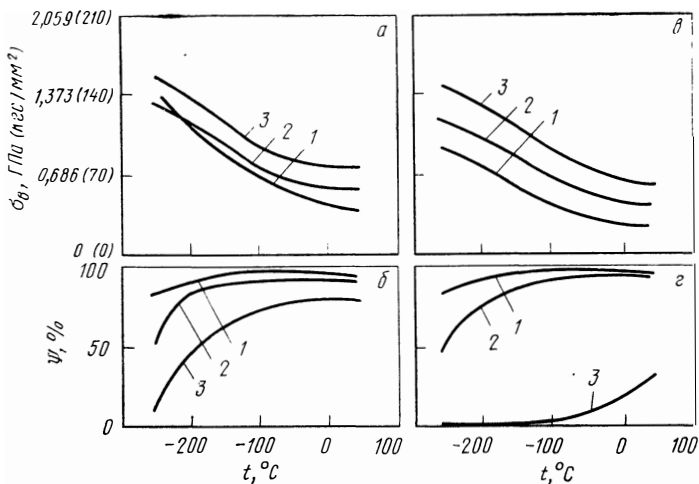


Рис. 290. Влияние температуры на предел прочности при растяжении σ_B и уменьшение поперечного сечения ψ кислородсодержащих образцов ниобия после деформации (а, б) и рекристаллизации (в, г) (величина зерна ASTM 6; скорость удлинения $6.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) [42] при с, % (ат.) O:

1 — образцы чистого ниобия; 2 — 0,28; 3 — 0,76

параметры σ_i и k_y соотношения Холла-Печа $\sigma_n = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$ (d — средний диаметр зерна) при комнатной температуре [129].

Предел прочности и уменьшение поперечного сечения [30, 42, 191]. Влияние температуры на σ_B и ψ кислородсодержащего ниобия см. на рис. 290 [42] и 291 [191]. Максимум при 500 $^\circ\text{C}$ и на рис. 291 объясняется деформационным старением из-за кислорода [191].

Относительное удлинение при разрыве [30, 134]. Влияние температуры на δ в кислородсодержащем ниобии см. на рис. 292 [134]. При температуре выше -50°C для содержания O $< 1,9\%$ значения δ лишь незначительно зависят от температуры; δ лишь слабо определяется концентрацией кислорода.

Переход из хрупкого состояния в пластичное [84, 134]. Чистый ниобий до -196°C пластичен. Влияние кислорода на температуру перехода t_H из хрупкого состояния в пластичное см. на рис. 279 [84].

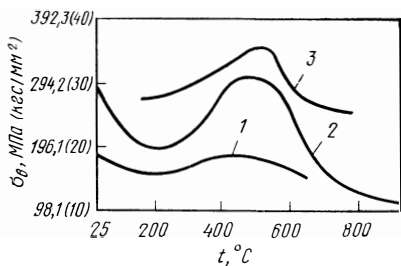


Рис. 291. Влияние температуры на предел прочности σ_B кислородсодержащих образцов ниобия [191] при с, % (ат.) O:
1 — 0,006; 2 — 0,15; 3 — 2,45

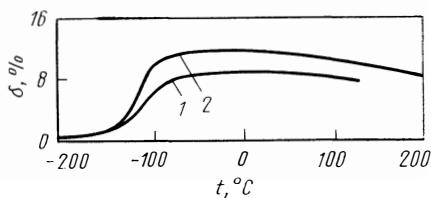


Рис. 292. Влияние температуры на относительное удлинение δ кислородсодержащих образцов ниобия (величина зерна 0,02—0,03 мм) [134] при с, % (ат.) O:
1 — 0,29; 2 — 1,64

Тройные системы

Nb—H—C. Присутствие водорода в Nb₂C и NbC не влияет на решетку. Давление диссоциации карбонитридов значительно больше, чем соответствующих гидридов [194]. *Абсорбция* углерода из CH₄ и C₂H₂ см. Nb—C [74—76].

Nb—H—N. Механические свойства [195].

Nb—H—O. *Абсорбция* кислорода из водяного пара, см. NbO [165, 166]. Стационарные состояния между поглощением кислорода из водяного пара и удалением кислорода в виде летучих оксидов NbO_г, NbO_{2г}, см. Nb—O [174]. *Механические свойства* [195].

Nb—C—N. Диаграмма состояния [1, 196, 197], *изотермический* разрез системы Nb—NbC—NbN для 1250—1450°C [196]. α-фаза может растворять при 1250—1450°C до 3% (ат.) (N+C).

Nb—C—O. *Диаграмма состояния.* Из термодинамических значений для карбидов и оксидов ниобия определяют стабильные фазы выше 1030°C при 1 ат. СО [198]. *Равновесное давление* СО над твердыми растворами Nb—C—O [66, 199]:

$$\lg p_{\text{CO}} = \lg [C] + \lg [O] + 6,2 - 14700/T \quad (1630 - 1900^\circ \text{C}) \quad [66];$$

$$\text{CO} = [C]_{\text{Nb}_T} + [O]_{\text{Nb}_T} : \quad \Delta G^\circ = -67000 + 33,5 T \quad (1600 - 1900^\circ \text{C}) \quad [66].$$

Nb—N—O. *Диаграмма состояния* [1, 197, 200, 201]. Соотношения фаз в системе Nb—NbO₂—NbN при 1250—1450°C [201]. Пределы растворимости кислорода, также O+N [с 0,3—0,7% (ат.) N] в ниобии при 1000—1500°C практически одинаковы, т. е. внутри известных пределов кислород заменяется азотом [116].

Абсорбция [116, 202, 203, 270]. Скорость поглощения кислорода ν с ниобием уменьшается из-за азота (в металле или газовой фазе в виде N₂).

Процессы выделения [204, 205]. Исследованы процессы выделения в пересыщенных твердых растворах Nb—N—O с 0—1% (ат.) N и 2—5,8% O при 250—500°C. Для 0,4% (ат.) N и 3,8% (ат.) O появляются фазы старения (два следующих один за другим максимума твердости при средних температурах отпуска и времени старения до 80 мин); при этом структура, наблюдаемая в оптический микроскоп, остается гомогенной. Выделения фиксируются микроскопически лишь при более длительных выдержках в процессе старения или при более высоких температурах. Выделение оксидных фаз из твердых растворов Nb—O резко замедляется из-за присутствия азота [205].

Физические свойства [116, 205, 270]. Если в ниобии сначала растворяется 0,7% N, а затем кислород, то при комнатной температуре электросопротивление ρ возрастает в зависимости от концентрации (N+O) до 4,4% линейно на 3,9% мкОм·см/% (ат.). При 4,4—6,5% (ат.) значение ρ растет линейно на 5,7 мкОм·см/% (ат.) [270]. Магнитная восприимчивость χ падает при комнатной температуре линейно от концентрации (N+O) до 4,5 (ат.) на 0,0529·10⁻⁶ см³/г на 1% (ат.) (0,8% (ат.) N, остальное кислород [116]. В ниобии с 0,18% (ат.) O+0,05% (ат.) N или 0,11% (ат.) O+0,003% (ат.) N появляются два максимума затухания для 0,93 Гц при 150°C (кислород) и 280°C (азот). Они отражают сложное взаимодействие, которое может быть описано одним или двумя пиками, обусловленными парами O—O или O—N [206].

Механические свойства. Представлены данные по HV ниобия, который содержит прежде всего 0,9% (ат.) N и переменное количество кислорода до общей концентрации 4,8% (ат.) [116]. Для нижнего предела текучести σ_H , кгс/мм², при комнатной температуре справедливо выражение (образцы проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией <110>, скорость удлинения 4,7·10⁻⁵ с⁻¹); $\sigma_H = 3,5 + 60,3 c_N + 39,0 c_O [0,02 - 1,0\% \text{ (ат.) (N+O)}]$ [130] т. е. значение σ_H аддитивно по отношению к взаимодействию как Nb—N, так и Nb—O.

Nb—Mo—H. Теплота растворения для водорода [0,05% (ат.)] в сплавах Nb—Mo [207].

Nb—Re—H. Теплота растворения для водорода [0,05% (ат.)] в сплавах Nb—Re [207].

Nb—Ti—H. Фазы: β о. ц. к., моногидрид; γ о. ц. к., дигидрид [208]. Пределы растворимости водорода в сплавах Nb—Ti до 100% (ат.) Ti [208, 209].

Nb—Zr—H. Фазы [210, 211]. Растворимость гидрида Zr в гидриде ниобия изменяется от 5 до 13% [210]. Растворимость водорода или дейтерия в сплавах Nb—Zr с 10 или 20% (ат.) Zr при 900°C [212]. Диффузия водорода в сплавах Nb—Zr [211]. В результате добавок от 10 до 20% (ат.) Zr кинетика абсорбции и десорбции водорода или дейтерия при 900°C значительно не изменяется [212].

Nb—Cr—C. Изотермический разрез для 1050°C. Nb₂C растворяет 6% (ат.) Cr; в NbC растворяется не больше 5% (ат.) Cr, в карбидах хрома растворяется не менее чем 1% (ат.) Nb [213].

Nb—Hf—C. Диаграмма состояния [63, 214, 215, 221]. Предел растворимости углерода в ниобии значительно снижается в зависимости от гафния, при 2000°C от 0,55 до 0,2% (ат.) C при растворении 5% (ат.) Hf [63]. Исследованы процессы выделения фаз [215, 216]. Представлены параметры решетки фазы (Nb, Hf) C, кубической в зависимости от концентрации гафния [63]. Механические свойства [192, 216, 217].

Nb—Mo—C. Диаграмма состояния [67, 78, 193, 218]. Полная диаграмма состояния для температур выше 1500°C, термодинамические значения [218]. Предел растворимости углерода в ниобии снижается в зависимости от содержания молибдена [63]. Диффузия углерода в Nb—Mo; в зависимости от концентрации молибдена до 19,5% (ат.) наблюдаются сложные изменения энергии активации Q и коэффициента диффузии D₀ [219]. Процессы выделения фаз [78]. В зависимости от добавок молибдена скорость выделения карбидов из сплавов Nb—C значительно снижается: главным образом появляются карбиды (Nb, Mo)₂C гексагональные.

Nb—Ti—C. Диаграмма состояния [193, 220, 221]. Пределы растворимости углерода в сплавах Nb—Ti до 21% (ат.) Ti при 1200, 1800 и 2100°C [220]. Диффузия углерода в сплавах Nb—Ti; справедливо выражение (D₀, см²/с; Q, ккал/г·атом C) [219]: lg D₀ = -8,27 - 2,26 ст_i; Q = 10,1 - 0,093 ст_i (< 57% (ат.) Ti; 800—1250°C).

Nb—W—C. Диаграмма состояния [63, 193, 222]. Изотермический разрез для 2500°C [63]. Предел растворимости углерода в фазе α -(Nb, W) выше 2000°C лежит между 0,55 и 1% (ат.) C [63]. Диффузия углерода в сплаве Nb—W; в зависимости от концентраций вольфрама до 18,0% наблюдаются сложные изменения энергии активации Q и коэффициента диффузии D₀ [121]. Механические свойства [224]. Влияние углерода на предел текучести при растяжении σ_T , предел прочности при растяжении σ_B и относительное удлинение при разрыве δ сплавов Nb—W с 9% (ат.) W и 0,85 или 1,27% (ат.) C [224].

Nb—Zr—C. Диаграмма состояния [220, 221, 223]. Изотермические разрезы для 1800 и 2100°C [220]. Диффузия углерода в сплавах Nb—Zr; справедливо выражение (D₀ см²/с; Q кал/г·атом C) [219]: lg D₀ = 7,78 - 0,59 с_{Zr}; Q = 12,3 - 0,120 с_{Zr} [< 36,6% (ат.) Zr, 800—1250°C].

Процессы выделения [216]. Из сплавов Nb—Zr—C с 1% (ат.) Zr и до 0,2% (ат.) C при 500—1200°C выделяется Nb₂C. Механические свойства [81, 217]. Температурная зависимость модуля E сплавов Nb—Zr—C с 1,6% (ат.) Zr и 0,06% (ат.) C [81]. Предел прочности сплавов Nb с 0,76—5,2% (ат.) Zr и 0,65—6,95% (ат.) C при 1315°C [217].

Nb—Hf—N. Диаграмма состояния. Предел растворимости азота в зависимости от содержания гафния выше 3% (ат.) при 1500°C находится около с < 0,5% (ат.) N [225].

Процессы выделения и предел прочности [226]. При старении сплавов Nb—Hf—N [2,7% (ат.) Hf, 0,7 или 1,4% (ат.) N] при 800—900°C наблюда-

ется упрочнение в результате выделения когерентных нитридов HfN . Благодаря этому улучшается высокотемпературная прочность до 900°C . Выше 982°C уменьшается твердость (после термической обработки), однако значения твердости до 1315°C еще значительно выше, чем соответствующие значения для сплавов Nb—Hf с низким содержанием азота.

Внутреннее трение [227]. В твердых растворах Nb—Hf—N с 1 или 2% (ат.) Hf и 0,45% (ат.) N появляется максимум затухания (эффект Снука) при 50 Гц и 362°C , который соответствует релаксации атомов азота, которые окружены только атомами азота (энергия активации 32 ккал/г-атом N). Второй максимум при 495°C вызван релаксацией атомов азота, которые окружены атомами ниобия и гафния (энергия активации 39,0 ккал/г-атом N).

Nb—Mo—N. *Диаграмма состояния* [225, 228]. Изотермический разрез для 2000°C [228]; поверхность насыщения твердого раствора α (Nb , Mo , N) [228]. При $1650—2150^\circ\text{C}$ и в интервале концентраций молибдена до 100% (ат.) растворимость подчиняется закону Сиверта \sqrt{p} и падает при постоянном давлении N_2 и постоянной температуре в области 0—100% (ат.) Mo для каждой температуры на 3—5 порядков. В сплавах Nb—Mo при постоянной температуре с возрастанием содержания молибдена до 80% (ат.) предел растворимости азота резко падает, при этом равновесное давление N_2 возрастает на несколько порядков [228].

Растворимость азота в твердых растворах Nb—Mo приблизительно подчиняется соотношению [229, 230]

$$\lg c_{\text{N}} = \frac{1}{2} \lg p - 3,3 + 10050/T + (0,01 - 84,4/T) c_{\text{Mo}} [c_{\text{Mo}} < 40\% \text{ (ат.)}, \\ 1650 - 2200^\circ\text{C}] \text{ или } \lg \gamma_{\text{N}}^{\text{Mo}} = - (0,01 - 84,4/T) c_{\text{Mo}}.$$

Для сплавов с высоким содержанием молибдена справедливо выражение $\lg c_{\text{N}} = \frac{1}{2} \lg p - 0,82 - 4350/T - (0,04 - 204/T) c_{\text{Nb}}$. [$c_{\text{Nb}} < 40\%$ (ат.), $1600—2200^\circ\text{C}$] или $\lg \gamma_{\text{N}}^{\text{Nb}} = (0,04 - 204/T) c_{\text{Nb}}$.

Абсорбция и процессы выделения [105]. Начальная скорость поглощения азота сплавами Nb—Mo резко уменьшается при $1650—2100^\circ\text{C}$ с возрастанием содержания молибдена и при 2100°C и 1 мм рт. ст. N_2 она на три порядка меньше для молибдена, чем для ниобия. Из пересыщенных твердых растворов Nb—Mo выделяется Nb_2N .

Параметры решетки [225]. В твердых растворах Nb—Mo—N азот обуславливает рост, а молибден — уменьшение параметров решетки при комнатной температуре.

Nb—Re—N. *Диаграмма состояния* [240]. Растворимость азота при $1650—2250^\circ\text{C}$ и концентрациях рения до 40% (ат.) подчиняется закону Сиверта \sqrt{p} и падает при постоянном давлении и постоянной температуре в области 0—40% Re для каждой температуры на 2—3 порядка. Предел растворимости азота в сплавах Nb—Re также резко падает при постоянной температуре с ростом содержания рения до 40% (ат.), при этом равновесное давление N_2 возрастает на несколько порядков.

Растворимость азота в твердых растворах Nb—Re приблизительно подчиняется соотношению [240]

$$\lg c_{\text{N}} = \frac{1}{2} \lg p - 3,4 + 10170/T + (0,01 - 121/T) c_{\text{Re}} [c_{\text{Re}} < 20\% \text{ (ат.)}, \\ 1650 - 2250^\circ\text{C}] \text{ или } \lg \gamma_{\text{N}}^{\text{Re}} = - (0,01 - 121/T) c_{\text{Re}}.$$

Абсорбция [240]. Начальная скорость поглощения азота сплавами Nb—Re резко уменьшается при $1650—2250^\circ\text{C}$ с ростом содержания рения. *Параметры решетки* [240].

Nb—Ta—N. При старении азотсодержащих сплавов $\text{Nb}_{80}\text{Ta}_{20}$ при 600 и 1000°C выделяется Nb_2N [231].

Nb—Ti—N. *Абсорбция* [232]. Поглощение азота сплавами Nb—Ti с Ti до 50% (ат.) приводит при 76 мм рт. ст. N_2 и 1000°C к образованию пленки бинарных нитридов, рост которой подчиняется параболическому закону от

времени. Лимитирующим звеном процесса является диффузия азота через нитридный слой, а при более высоких содержаниях титана диффузия азота по границам зерен. *Сверхпроводимость* [233]. Критические поля и потоки в сплавах Nb—Ti—N (образцы из тонкой фольги с толщиной 100—800 нм).

Nb—V—N. Диаграмма состояния [234].

Nb—W—N. *Диаграмма состояния*; в сплавах Nb—W—N с 5 или 10% (ат.) W существует нитрид Nb₂N. При 1500—2000°C в сплавах Nb—W растворимость азота подчиняется закону Сиверта \sqrt{p} . Предел растворимости азота в сплавах Nb—W с ростом содержания вольфрама уменьшается [225].

Nb—Zr—N. *Растворимость* [235, 236]. Растворимость азота в сплавах Nb—Zr с 0,86; 1,02 и 1,5% (ат.) Zr при 1400—2200°C такая же, как и в ниобии [236]. Пределы растворимости азота в сплавах Nb—Zr с 0,86 и 1,5% Zr [235].

Абсорбция [237]. Кинетика поглощения азота сплавом ниобия с 1% Zr (образцы в виде ленты толщиной 0,3 мм) при 800—1600°C и 10^{-9} — 10^{-7} мм рт. ст. N₂. Коэффициент реакции r зависит от температуры, давления N₂ и концентрации азота (меньше 0,10).

Процессы выделения [108]. Благодаря добавкам циркония от 0,84 до 1,5% (ат.) ускоряется выделение нитридов из сплавов Nb—N. *Внутреннее трение* [227, 238, 239]. В сплавах Nb—Zr—N с 0,6% (ат.) Zr и 0,26% (ат.) N при частотах до 2 Гц, кроме нормального пика Снука, в результате релаксации азота в ниобии появляются два других: пик взаимодействия I при 390°C для $c_{Zr} < 0,2\%$ (ат.) (кластеры Zr—N) и дополнительный пик взаимодействия II при 500°C для $c_{Zr} > 0,2\%$ (ат.) (кластеры Zr—N—Zr [238]).

Nb—Al—O. Обогащенные алюминием сплавы при 500—900°C на воздухе не окисляются. С ростом содержания ниобия всегда образуются толстые окисленные пленки, которые не защищают металл от последующего окисления [192].

Nb—Hf—O. *Диаграмма состояния* [241—243]. Изотермические разрезы при 1000 и 1500°C [241], а также для 1000 и 1600°C [242, 243]. При 1500°C предел растворимости кислорода в ниобии в результате добавок гафния до 2,0% растет от 4,75 до 9% (ат.) [241]. При последующем возрастании содержания гафния до 12% (ат.) предел растворимости снижается до 0,2% (ат.) O; см. также расчеты [244] на основе определения параметров решетки [241]. Растворимость кислорода в ниобии при добавке 0,005% (ат.) Hf снижается при 1000—1600°C уже на 0,025% (ат.) [243].

Для сплавов Nb—Hf с 17,5—66% (ат.) Nb при 800—1300°C и 10 мм рт. ст. O₂ и для не очень большого времени реакции *окисление* подчиняется параболическому закону от времени. Константа скорости k_p имеет максимальное значение при 950—980°C с ростом температуры. Главным продуктом реакции являются α - и γ -Nb₂O₅, Nb₂O₅·6HfO₂ и HfO₂ [246]. При окислении сплавов Nb—Hf на воздухе при 600—1000°C и концентрации 5 и 90% (ат.) Hf наблюдаются максимальные значения скорости, а при 50% (ат.) — минимальное [245].

Параметры решетки ниобия возрастают при комнатной температуре в результате добавок как кислорода, так и гафния. Однако при концентрациях кислорода до 6% (ат.) с ростом содержания гафния при комнатной температуре параметры решетки линейно уменьшаются, достигая минимального значения для Hf : O = 1 : 2 (кластер HfO₂), а далее линейно возрастают [241].

Nb—K—O. *Коррозия* [247]. Если ниобий и K_ж или Na_ж не содержат кислорода, то они не взаимодействуют. Если содержание кислорода в ниобии превышает границу, определяемую температурой, то происходит проникновение калия или натрия в ниобий. В кислородсодержащем K_ж или Na_ж растворимость ниобия в них возрастает с ростом концентрации кислорода. Влияние кислорода в K_ж на растворимость ниобия в K_ж, а также распределение кислорода между Nb и K_ж при 600°C; описание результатов с помощью параметров взаимодействия.

Nb—Mo—O. *Диаграмма состояния* [144, 249]. Изотермический разрез богатого ниобием угла диаграммы состояния Nb—Mo—O для 1500°C [249]. Пределы растворимости кислорода в сплавах Nb—Mo резко снижа-

ются при 1000—1500°C с ростом концентрации молибдена [144, 249], по данным [249], при 1500°C от 4,75% (ат.) O в чистом ниобии до 1,75% (ат.) O с добавками до 10,5% (ат.) Mo.

Окисление [250—253]. Незначительные добавки молибдена обуславливают значительное снижение скорости окисления ниобия при 400—1400°C [251]. Окисление сплавов Nb—Mo с 9,7% (ат.) Mo в сухом O₂ при 400—1200°C [253]; окисление ниобия с 5,5% Mo (моно-, поликристаллы) в сухом O₂, 700 мм рт. ст., 530—1100°C [251].

При комнатной температуре параметры решетки ниобия увеличиваются под влиянием кислорода, под влиянием молибдена снижаются. При одновременном растворении кислорода и молибдена эффект аддитивен [249].

Nb—Na—O. Коррозия [248], см. также Nb—K—O [247]. Увеличение содержания кислорода в Na_ж приводит к росту растворения ниобия в натрии при 600°C. Определение равновесного коэффициента распределения кислорода, описание результатов с помощью параметров взаимодействия. Если концентрация кислорода в ниобии превосходит определенный порог, то натрий проникает в ниобий [248].

Nb—Pb—O. Окисление на воздухе [192].

Nb—Re—O. Предел растворимости кислорода в ниобии сначала незначительно возрастает при 1000°C в зависимости от добавок рения до 3% (ат.), а потом при возрастании концентраций его до 30% очень незначительно снижается [144].

Nb—Ru—O. Предел растворимости кислорода в ниобии падает в результате добавок рутения до 10—25% примерно на 30% от значения для чистого ниобия [144].

Nb—S—O. Диаграмма состояния системы Nb—S—O между NbO, Nb^{1-x}S, NbS₂ и Nb₂O₅ [254].

Nb—Ta—O. Кинетика окисления сплавов Nb—Ta при 550—1050°C, продукты реакции [255].

Nb—Th—O. Окисление на воздухе [192].

Nb—Ti—O. Пределы растворимости [144]. При 1000°C максимальная концентрация c_{\max} возрастает от 2,0 до 4% (ат.) O при добавке титана до 40% (ат.). Окисление [192, 250, 256, 257]. Добавки титана улучшают устойчивость против окисления как Nb, так и Nb, покрытого пленкой силицида. Сплавы с 25% (ат.) Ti обладают лучшим сопротивлением против окисления [256]. Скорость окисления v сплавов ниобия с добавками титана до 6% (ат.) максимальна в сухом O₂ с возрастанием температуры до 600—700°C, а при 700—800°C минимальна. Выше 10% (ат.) наблюдается монотонное возрастание v [192, 250, 257]. Окисление ниобия с 39% (ат.) Ti подчиняется параболической зависимости от времени при 76 мм рт. ст. O₂ и 650—800°C (растворение кислорода в металле, выделение оксидов внутри металла, следы внешнего окисления, энергия активации 19,5 ккал/моль). При 800—1000°C справедлива параболическая зависимость от времени лишь в течение длительного начального периода (толстая внешняя оксидная пленка при охлаждении частично отслаивается, энергия активации 76 ккал/моль). Поведение при окислении на воздухе [256].

Сверхпроводимость [258]. Поведение сверхпроводящих сплавов Nb—Ti—O с 40% (ат.) Nb и более и различными концентрациями кислорода в зависимости от предварительной обработки.

Nb—V—O. Устойчивость против окисления ниобия значительно не возрастает при 500—900°C благодаря добавкам ванадия от 1,8 до 8,8% (ат.) [259]. Скорость окисления сплавов с 65, 73 и 81% (ат.) V в чистом O₂ при 700—900°C; окисление сплава с 7% (ат.) V при 800°C [192].

Nb—W—O. При 1500°C предел растворимости кислорода в ниобии снижается от 4,75 до 2,3% (ат.) в зависимости от добавки 10,5% (ат.) W. Параметры решетки ниобия возрастают в зависимости от содержания кислорода при комнатной температуре, а от концентрации вольфрама снижаются; оба эффекта аддитивны [249].

Nb—Zn—O. Окисление сплавов Nb—Zn на воздухе при 870 и 980°C [192].

Nb—Zr—O. Диаграмма состояния, изотермический разрез [242, 260, 261]. Пределы растворимости c_{\max} кислорода в ниобии значительно снижаются при 1400—1900°C [144, 260—263]. В сплавах с 2 и 5% (ат.) Zr c_{\max} наблюдается при 0,01—0,3% (ат.) O [261].

$$[O]_{(Nb-Zr)_T} : \lg c_{\max} = -1/2 \lg c_{Zr} + 3,42 - 8480/T$$

$$[c_{Zr} < 5\% \text{ (ат.)}, \quad 1400 - 1900^\circ \text{C}] [261].$$

Абсорбция [252, 259, 261, 264, 265]. Кинетика окисления сплавов Nb—Zr с 10—40% (ат.) Zr при 1 ат O₂ и 1000°C; внутреннее окисление с образованием ZrO₂ и одновременным ростом внешней пленки оксидов [264]. Коэффициент реакции поглощения кислорода сплавами Nb—Zr (образцы в виде проволоки диаметром 0,8 мм) с 1,2 и 5% (ат.) Zr $\tau = 0,2 \div 0,7$ при 1100°C—1800°C и $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. O₂. Он аналогичен r чистого ниобия. У краев образцов появляются зоны внутреннего окисления с выделением ZrO₂ [261]. Для сплава ниобия с 1% (ат.) Zr при 927°C и 10^{-7} мм рт. ст. O₂ коэффициент реакции r равен 0,65 для чистой поверхности.

Дегазация [266]. Скорость удаления кислорода в виде летучих оксидов ниобия из сплавов Nb—Zr—O (образцы в виде проволоки диаметром 1 мм) с 5% (ат.) Zr и 1,2 или 2,4% (ат.) O при 1900—2100°C. При комнатной температуре параметры решетки [262, 263] ниобия возрастают благодаря добавкам циркония или кислорода в отдельности, при одновременных добавках они могут образовывать твердые растворы Nb—Zr—O и ZrO₂ или только ZrO₂; сложное изменение параметров решетки.

Внутреннее трение [267, 268]. Для сплавов Nb—Zr—O с 1% (ат.) Zr и 0,0015—0,53% (ат.) O зафиксирован сложный спектр пиков затухания при 50 Гц. Это позволило разрешить 5 максимумов: максимум пика Снука релаксации кислорода и азота и максимумы пиков, которые соответствуют релаксации кластеров Zr—O, Zr—N и O—Zr—O [267].

Механические свойства [267]. Значения предела текучести σ_T и предела прочности при растяжении σ_B сплавов ниобия с 1% (ат.) Zr при комнатной температуре удваиваются после внутреннего окисления при 800°C. Предел ползучести также значительно возрастает при 800—1200°C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Niob, Teil B 1, Weinheim: Verlag Chemie 1970.
2. Miller, G. L.: Tantalum and Niobium, London: Butterworths 1959.
3. Kieffer, R.; Braun, H.: Vanadium, Niob, Tantal, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1963.
4. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
5. Goldschmidt, H. J.: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
6. Veleckis, E.; Edwards, R. K.: J. Phys. Chem. 73 (1969) 683.
7. Albrecht, W. M.; Goode, W. D.; Mallett, W. M.: J. Electrochem. Soc. 106. (1959) 981.
8. Walter, R. J.; Chandler, W. T.: Trans. AIME 233 (1965) 762.
9. Pryde, J. A.; Titcomb, C. G.: Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 2758.
10. Schober, T.; Pick, M. A.; Wenzl, H.: Phys. stat. sol. (a) 18 (1973) 175.
11. Rashid, M. S.; Scott, T. E.: J. Less-Common Metals 30 (1973) 399.
12. Schober, T.: Scripta Met. 7 (1973) 1119.
13. Komjathy, S.: J. Less-Common Metals 2 (1960) 466.
14. Pryde, J. A.; Titcomb, C. G.: J. Phys. C.: Solid State Phys. 5 (1972) 1293.
15. Pryde, J. A.; Titcomb, C. G.: J. Phys. C.: Solid State Phys. 5 (1972) 1301.
16. Калинин Н. Н., Лаконский В. И. — «Изв. АН СССР, Металлы», 1968, № 4, с. 28.
17. Westlake, D. G.: Trans. AIME 245 (1969) 287.

18. *Buck, O.; Thompson, D. O.; Wert, C. A.*: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 2331.
19. *McQuillan, A. D.; Wallbank, A. D.*: J. Chem. Phys. 52 (1970) 965.
20. *Langeberg, J. C.; McLellan, R. B.*: Scripta Met. 7 (1973) 301.
21. *Langeberg, J. C.; McLellan, R. B.*: Acta Met. 21 (1973) 897.
22. *Reilly, J. J.; Wiswall, R. H. Jr.*: Inorg. Chem. 9 (1970) 1678.
23. *Huang, Y. C.; Fujita, K.*: Tokai University, Tokyo, private Mitteilung.
24. *Schaumann, G.; Völkl, J.; Alefeld, G.*: Phys. stat. sol. 42 (1970) 401.
25. *Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.*: Phys. stat. sol. 34 (1969) 597.
26. *Völkl, J.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 797.
27. *Birnbaum, H. K.; Wert, C. A.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 806.
28. *Ogurtani, T. Ö.*: Met. Trans. 2 (1971) 3035.
29. *Baker, C.; Birnbaum, H. K.*: Acta Met. 21 (1973) 865.
30. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Niob, Teil A, Weinheim: Verlag Chemie 1969.*
31. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.*: Trans. AIME 188 (1950) 586.
32. *Johnson, L.; Dresser, M. J.; Donaldson, E. E.*: J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 857.
33. *Hardie, D.; McIntyre, P.*: Metal Sci. J. 6 (1972) 40.
34. *Sasaki, Y.; Amano, M.*: Trans. Jap. Inst. Met. 10 (1969) 29.
35. *Wiseman, C. D.*: J. Appl. Phys. 37 (1966) 3599.
36. *Sasaki, Y.; Matsumoto, T.*: Jap. J. Appl. Phys. 11 (1972) 617.
37. *Borgucci, M. V.; Verdini, L.*: Phys. stat. sol. 9 (1965) 243.
38. *Jones, D. W.*: J. Less-Common Metals 6 (1964) 100.
39. *Aronson, S.; Reilly, J. J.; Wiswall, R. H. Jr.*: J. Less-Common Metals 21 (1970) 439.
40. *Wert, C. A.; Thompson, D. O.*: J. Phys. Chem. Solids 32 (1970) 1793.
41. *Buck, O.; Thompson, D. O.; Wert, C. A.*: J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 591.
42. *Imgram, A. G.; Bartlett, E. S.; Ogden, H. R.*: Trans. AIME 227 (1963) 131.
43. *Wriedt, H. A.; Oriani, R. A.*: Scripta Met. 8 (1974) 203.
44. *Ravi, K. V.; Gibala, R.*: Met. Trans. 2 (1971) 1219.
45. *Ulitschny, M. G.; Gibala, R.*: J. Less-Common Metals 30 (1973) 177.
46. *Hardie, D.; McIntyre, P.*: Met. Trans. 4 (1973) 1247.
47. *Oakwood, T. G.; Daniels, R. D.*: Trans. AIME 242 (1968) 1327.
48. *Westlake, D. G.*: Trans. AIME 245 (1969) 1969.
49. *deSorbo, W.*: Phys. Rev. 132 (1963) 107.
50. *Ralls, K. M.; Wulff, J.*: J. Less-Common Metals 11 (1966) 127.
51. *Cannelli, G.; Verdini, L.*: Ricerca Scient. 36 (1966) 98.
52. *Storms, E. K.*: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
53. *Rudy, E.; Windisch, St.; Brukl, C. E.*: Planseeber, Pulvermet. 16 (1968) 3.
54. *Kieffer, R.; Benesovsky, F.*: Hartstoffe, Wien: Springer 1963.
55. *Brauer, G.; Renner, H.; Wernet, J.*: Z. anorg. allg. 277 (1954) 249.
56. *Storms, E. K.; Krikorian, N. H.*: J. Phys. Chem. 64 (1960) 1471.
57. *Elliott, R. P.*: Trans. ASM 53 (1961) 13.
58. *Kimura, H.; Sasaki, Y.*: Trans. Jap. Inst. Metals 2 (1961) 98.
59. *Brizes, W. F.; Brody, H. D.*: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 277.
60. *Terao, N.*: Jap. J. Appl. Phys. 3 (1964) 104.
61. *Crane, R. L.; Ostermann, F.*: Met. Trans. 2 (1971) 3487.
62. *Gebhardt, E.; Fromm, E.; Roy, U.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 682.
63. *Taylor, A.; Doyle, N. J.*: J. Less-Common Metals 13 (1967) 511.
64. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.; Klais, R.*: J. Less-Common Metals 35 (1974) 97.
65. *Worrell, W. L.; Chipman, J.*: J. Phys. Chem. 68 (1964) 860.
66. *Fromm, E.*: J. Less-Common Metals 14 (1968) 113.
67. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: Trans. AIME 209 (1957) 1285.
68. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
69. *Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н.* — ФММ, 1966, т. 22, вып. 2, с. 234.
70. *Son, P.; Miyake, M.; Sano, T.*: Technol. Rpt. Osaka Univ. 18 (1968) 317.

71. Schmidt, F. A.; Carlson, O. N.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 247.
72. Hörz, G.; Lindenmaier, K.: Z. Metallkde. 63 (1972) 240.
73. Dawson, P. H.; Robertson, A. J. B.: Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 157, 1122.
74. Hörz, G.; Lindenmaier, K.: Z. Metallkde. 63 (1972) 99, 103.
75. Hörz, G.; Lindenmaier, K.: J. Less-Common Metals 35 (1974) 85.
76. Hörz, G.: Metall 27 (1973) 680.
77. Hörz, G.; Lindenmaier, K.; Klais, R.: J. Less-Common Metals 35 (1974) 77.
78. Ostermann, F.; Kibbey, E. E.: Met. Trans. 1 (1970) 2257.
79. Ostermann, F.: J. Less-Common Metals 25 (1971) 243.
80. Viswanadham, R. K.; Wert, C. A.: Met. Trans. 5 (1974) 123.
81. Надеждин Г. Н., Малащенко И. С. — «Проблемы прочности», 1969, № 2, с. 83.
82. Begley, R. T.; Lewis, A. I. In *Columbium Metallurgy* (Eds. D. L. Douglass, F. W. Kunz): Met. Soc. Conf., Vol. 10, New York: Interscience 1961, S. 53.
83. Cortes, F. R.; Feild, A. L. Jr.: J. Less-Common Metals 4 (1962) 169.
84. Anders, F. J. Jr.: In *Refractory Metals and Alloys* (Eds. M. Semchyshen J. J. Harwood): Met. Soc. Conf., Vol. 11, New York: Interscience 1961, 219.
85. Brauer, G.; Esselborn, R.: Z. anorg. allg. Chem. 309 (1961) 151.
86. Cost, J. R.; Wert, C. A.: Acta Met. 11 (1963) 231.
87. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde. 55 (1964) 423.
88. Guard, R. W.; Savage, J. W.; Swarthout, D. G.: Trans. AIME 239 (1967) 643.
89. Terao, N.: Jap. J. Appl. Phys. 4 (1965) 353.
90. Terao, N.: J. Less-Common Metals 23 (1971) 159.
91. Bennett, R. A.; Hooper, H. O.; Roy, U.: J. Appl. Phys. 40 (1969) 2441.
92. Червяков А. Ю., Соменков В. А., Уманский Я. С., Шильштейн С. Ш., Янчур В. П. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1971, № 5, с. 140.
93. Savage, H.; Altstetter, C.: J. Less-Common Metals 22 (1970) 399.
94. Pasternak, R. A.; Evans, B.; Bergsnov-Hansen, B.: J. Electrochem. Soc. (1966) 731.
95. Taylor, A.; Doyle, N. Y.: J. Less-Common Metals 13 (1967) 399.
96. Ang, C. Y.; Wert, C. A.: Trans. AIME 197 (1953) 1032.
97. Albrecht, W. M.; Goode, W. D. Jr.: Rpt. BMI-1360 (1959).
98. Elliott, R. P.; Komjathy, S. In *Columbium Metallurgy* (Eds. D. L. Douglass, F. W. Kunz): Met. Soc. Conf., Vol. 10, New York: Interscience 1961, s. 367.
99. Evans, B.; Pasternak, R. A.: Trans. AIME 236 (1966) 942.
100. Gebhardt, E.; Dürschnabel, W.; Hörz, G.: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 134.
101. Ревякин А. В., Козина Л. Н. — Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 2, с. 79.
102. Ang, C. Y.: Acta Met. 1 (1953) 123.
103. Левинский Ю. В., Купарисов С. С., Строгонов Ю. Д. — «Изв. АН СССР, Металлы», 1973, № 1, с. 70.
104. Pasternak, R. A.; Gibson, R.: Acta Met. 13 (1965) 1031.
105. Hörz, G.; Steinheil, E.: Z. Metallkde. 62 (1971) 849.
106. Gebhardt, E.; Dürschnabel, W.; Hörz, G.: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 149.
107. Hörz, G.; Gebhardt, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 737.
108. de Lamotte, E.; Huang, Y.; Altstetter, C.: Trans. AIME 239 (1967) 1625.
109. Dollins, C. C.; Wert, C. A.: Acta Met. 17 (1969) 711.
110. Dollins, C. C.: Acta Met. 18 (1970) 1209.
111. Hennessy, D.; Altstetter, C.: Met. Trans. 1 (1970) 1185.
112. Dahlstrom, N.; Eyre, B. L.: Met. Sci. J. 6 (1972) 96.
113. Gebhardt, E.; Dürschnabel, W.; Hörz, G.: J. Nucl. Mater. 18 (1966) 119.
114. Волков А. К., Кудин И. Н., Рожнова Т. М., Штремель М. А. — ФММ, 1971, т. 31, вып. 2, с. 330.
115. Pasternak, R. A.; Evans, B.: Trans. AIME 233 (1965) 1194.
116. Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.; Kvernes, I.: Z. Metallkde. 58 (1967) 703.
117. Giordano, S. et al.: J. Appl. Phys. 44 (1973) 4185.
118. Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.: Z. Metallkde. 54 (1963) 443.
119. Cost, J. R.: Trans. AIME 224 (1962) 634.

120. Hörz, G.: unveröffentlicht.
121. Marx, J. W.; Baker, G. S.; Sivertsen, J. M.: Acta Met. 1 (1953) 193.
122. Hoffman, R. A.; Wert, C. A.: J. Appl. Phys. 37 (1966) 237.
123. Szkopiak, Z. C.: J. Less-Common Metals 19 (1969) 93.
124. Ahmad, M. S.; Szkopiak, Z. C.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1799.
125. Ahmad, M. S.; Szkopiak, Z. C.: J. Mater. Sci 7 (1972) 701.
126. Dahlstrom, N.; Dollins, C. C.; Wert, C. A.: Acta Met 19 (1971) 955.
127. Stoop, J.; Shahirian, P.: Trans. ASM 59 (1966) 411.
128. Evans, P. R. V.: J. Less-Common Metals 4 (1962) 78.
129. Szkopiak, Z. C.: J. Less-Common Metals 21 (1970) 383.
130. Elssner, G.; Hörz, G.: J. Less-Common Metals 21 (1970) 451.
131. Szkopiak, Z. C.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 9.
132. Szkopiak, Z. C.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 19.
133. Taylor, G.; Bowen, D. K.: The Effect of Interstitial Nitrogen on Thermally Activated Flow in Nb Single Crystals, Second International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Paper 1. 2(1970) 78.
134. Анушкин А. М., Волков А. К., Горицкий В. М., Кишин И. Н., Рожнова Т. М., Штрель М. А. — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 366.
135. Mincher, A. L.; Shely, W. F.: Trans. AIME 221 (1961) 19.
136. Elliott, R. P.: Trans. ASM 52 (1960) 990.
137. Chang, L. L. Y.; Phillips, B.: J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 527.
138. Marucco, J.-F.: Compt. Rend. C 275 (1972) 1391.
139. Terao, N.: Jap. J. Appl. Phys. 2 (1963) 156; Jap. J. Appl. Phys. 4 (1965) 8.
140. Fromm, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 477.
141. Steeb, S.: Renner, J.: Metall 21 (1967) 93.
142. Niebuhr, J.: J. Less-Common Metals 11 (1966) 191.
143. Kodama, H.; Kikuchi, T.; Goto, M.: J. Less-Common Metals 29 (1972) 415.
144. Bryant, R. T.: J. Less-Common Metals 4 (1962) 62.
145. Gebhardt, E.; Rothenbacher, R.: Z. Metallkde. 54 (1963) 623.
146. Taylor, A.; Doyle, N. J.: J. Less-Common Metals 13 (1967) 313.
147. Nickerson, W.: Altstetter, C.: Scripta Met. 7 (1973) 229.
148. Jehn, H.; Fromm, E.: Metall 26 (1972) 1007.
149. Worrell, W. L. In Symposium on Thermodynamics, Wien 1965, Vol. 1, Wien: IAEA, 1966, S. 131.
150. Jaffee, R. I.; Klopp, W. D.; Sims, C. T.: Trans. ASM 51 (1959) 282.
151. Litman, A. P.: Phys. stat. sol. 11 (1965) K 47.
152. Gibala, R.; Wert, C. A.: Acta Met. 14 (1966) 1095, 1105.
153. Kofstad, P.: High Temperature Oxidation of Metals, New York: Wiley 1966.
154. Hurlen, T.: J. Inst. Metals 89 (1960/61) 273.
155. Bollenrath, F.; Poddey, P.: Metall 22 (1968) 702.
156. Stringer, J.: Acta Met. 17 (1969) 1227.
157. McKee, I.; Wallwork, G. R.: J. Less-Common Metals 30 (1973) 249.
158. Blackburn, P. E.: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1142.
159. Kilpatrick, M.; Lott, St. K.: J. Less-Common Metals 8 (1965) 299.
160. Kofstad, P.; Espevik, S.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 153.
161. Pasternak, R. A.; Evans, B.: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 452.
162. Hörz, G.: Z. Metallkde. 59 (1968) 283.
163. Hörz, G.; Gebhardt, E.: Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 995.
164. Hörz, K.; Lindenmaier, K.: Z. Metallkde. 64 (1973) 348.
165. Jehn, H.: Metall 28 (1974) 699.
166. Jehn, H.; Hörz, G.: Z. Metallkde. 67 (1976).
167. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde. 55 (1964) 432.
168. Fromm, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 540.
169. Fromm, E.: In Symposium on Thermodynamics, Wien 1965, Vol. 11, Wien: IAEA, 1966, 455.
170. Агеев В. Н. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, № 11, с. 3353.
171. Jupille, J.; Pacia, N.; Weber, B.: Le Vide no. 164 (1973) 51.
172. Pemsler, J. P.: J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 744.
173. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 58 (1967) 61.

174. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Z. Metallkde. 58 (1967) 120.
175. *Rothenbacher, R.*: Dissertation, Universität Stuttgart 1963.
176. *Rühle, M.*: Dissertation, Universität Stuttgart 1968.
177. *Gebhardt, E.; Hörz, G.*: Met. Ital. 61 (1969) 289.
178. *Seybolt, A. U.*: Trans. AIME 200 (1954) 774.
179. *Волков А. К., Горицкая Э. А., Кидин И. Н., Рожнова Т. М., Штрельмель М. А.* — ФММ, 1970, т. 29, вып. 5, с. 957.
180. *Tottle, C. R.*: J. Inst. Met. 85 (1956/57) 375.
181. *Jones, K. A.; Rose, R. M.*: Trans. AIME 245 (1969) 67.
182. *Collings, E. W.; Smith, R. D.*: J. Less-Common Metals 27 (1972) 389.
183. *Szkopiak, Z. C.*: TRG Rpt. 1151 (C/X) 1965.
184. *Lupinc, V.*: Scripta Met. 6 (1972) 459.
185. *Beguin, P.; DeFouquet, J.*: Mém. Sci. Mét. 65 (1968) 521.
186. *Деканенко В. М., Вавилова В. В., Лященко А. Б.* — ФММ, 1970, т. 29, вып. 6, с. 1319.
187. *Jones, K. A.; Moss, S. C.; Rose, R. M.*: Acta Met. 17 (1969) 365.
188. *Ravi, K. V.; Gibala, R.*: Acta Met. 18 (1970) 623.
189. *Loomis, B. A.; Gerber, S. B.*: Scripta Met. 4 (1970) 921.
190. *Szkopiak, Z. C.* In Physical Basis of Yield and Fracture, Conf. Proc. No. 1, Inst. Phys. and Phys. Soc., Oxford 1966, s. 108.
191. *Enrietto, J. F.; Sinclair, G. M.; Wert, C. A.* In Met Soc. Conf. 10, New York: Interscience 1961, s. 503.
192. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Niob, Teil B2, Weinheim: Verlag Chemie 1971.
193. *Rudy, E.*: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, U. S. Air Force Contracts AF 33 (615) — 1249 and AF 33 (615) — 67—C—1513, Air Force Materials Laboratory (1964—1969).
194. *Самсонов Г. В., Антонова М. М., Мороз В. В.* — «Порошковая металлургия», 1970, вып. 4, с. 66.
195. *Kieger, R.; Clauss, A.; Forestier, H.*: Mém. Sci. Rev. Mét. 64 (1967) no. 2, 195.
196. *Brauer, G.; Lesser, R. L.* Z. Metallkde. 50 (1959) 487.
197. *Brauer, G.*: J. Less-Common Metals 2 (1960) 131.
198. *Worrell, W. L.; Chipman, J.*: Trans. AIME 230 (1964) 1682.
199. *Fromm, E.; Späth, G.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 65.
200. *Komjathy, S.; Elliott, R. P.*: Rpt. ARF 2120—7 (1960) 1.
201. *Brauer, G.; Esselborn, R.*: Z. anorg. allg. Chem. 308 (1961) 52.
202. *McLintock, C. H.; Strunger, J.*: J. Inst. Metals 90 (1962) 190.
203. *Catella, C.; Streiff, R.*: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1006.
204. *Gebhardt, E.; Bothenbacher, R.; Kvernes, I.*: Z. Metallkde. 58 (1967) 790.
205. *Skudelny, G.*: Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
206. *Gibala, R.; Wert, C. A.*: Trans. AIME 236 (1966) 924.
207. *Jones, D. W.; McQuillan, A. D.*: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1441.
208. *Stalinski, B.; Nowak, B.; Zogal, O. J.*: J. Less — Common Metals 19 (1969) 289.
209. *Jones, D. W.; Pessall, N.; McQuillan, A. D.*: Phil. Mag. 6 (1961) 455.
210. *Ходосов Е. Ф., Ходос И. И.* — «Физика твердого тела», 1969, т. 11, № 11, с. 3325.
211. *Ходосов Е. Ф., Курьшико В. И.* — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 424.
212. *Charlot, L. A.; Westerman, R. E.*: J. Nucl. Mater. 41 (1971) 227.
213. *Федоров Т. Ф., Попова Н. М., Горшкова Л. В., Сколздра Р. В., Кузьма Ю. Б.* — «Порошковая металлургия», 1968, вып. 3, с. 42.
214. *Захаров А. М., Даниелич Е. П.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 1, с. 190.
215. *Williams, A. J.; Briggs, D. C.*: J. Less — Common Metals 21 (1970) 255.
216. *Григорьевич В. К., Шефтель Е. Н., Транковская Г. Р.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 1, с. 205.
217. *Delgrosso, E. J.; Carlson, C. E.; Kaminsky, J. J.*: J. Less — Common Metals 12 (1967) 173.

218. Rudy, E.; Brukl, C. E.: *Windisch, St.*: Trans. AIME 239 (1967) 1796.
219. Любимов В. Д., Гельд Н. В., Богомолов Г. Д., Цхай В. А., Швейкин Г. П. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 3, с. 201.
220. Дружинин И. И., Захаров А. М., Новиков И. И. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1972, № 1, с. 118.
221. Stecher, P. et al.: *Monatsh. Chem.* 95 (1964) 1630.
222. Ковальский А. Е., Уманский Я. С. — ЖФХ, 1946, т. 20, вып. 8, с. 769.
223. Ordan'yan, S. S.; Augustinnik, A. I.; Vigdergauz, V. Ch.: *J. Appl. Chem.* 39 (1966) 312.
224. Малашенко И. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 3, с. 159.
225. Taylor, A.; Doyle, N. J.: *J. Less — Common Metals* 13 (1967) 413.
226. Begley, R. T.; Gokshall, J. L.; Stickler, R. In F. Benesovsky, *Metalle für die Raumfahrt*, 5. Plansee — Seminar, Reutte/Tirol 1965. Wien: Springer 1965, S. 401.
227. Елютин В. П., Максимов Д. Г., Мозжухин Е. И. — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 412.
228. Hörz, G.; Steinheil, E.: *Z. Metallkde.* 62 (1971) 893.
229. Hörz, G.; Steinheil, E.: *Z. Metallkde.* 62 (1971) 887.
230. Hörz, G.; Steinheil, E.: *J. Less — Common Metals* 27 (1972) 243.
231. Schober, T.; Antesberger, G.: *Scripta Met.* 7 (1973) 731.
232. Felten, E. J.: *J. Less — Common Metals* 17 (1969) 207.
233. Zbasnik, J.; Toth, L. E.; Shy, Y. M.: *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 2147.
234. Duwez, P.; Odell, F.: *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 299.
235. de Lamotte, E.; Huang, Y. C.; Altstetter, C. J. In *Met. Soc. Conf.* 11 (1967) 283.
236. Inouye, H.: Rpt. ORNL — TM — 1355 (1966).
237. Inouye, H.: Rpt. ORNL — 4403 (1969).
238. Mosher, D.; Dollins, C.; Wert, C. A.: *Acta Met.* 18 (1970) 797.
239. Heulin, B.; Geschier, R.; Vercaemer, C.: *Mem. Sci. Rev. Met.* 69 (1972) no. 4, 309.
240. Hörz, G.; Ziegeldorf, R.: *Z. Metallkde.* 67 (1976), 655; 661
241. Taylor, A.; Doyle, N. J.: *J. Less — Common Metals* 13 (1957) 331.
242. Тылкина М. А., Цыганова И. А., Савицкий Е. М. — ЖНХ, 1964, вып. 7, с. 1650.
243. Шурин А. К., Локтионов В. А. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 4, с. 46.
244. Liu, C. T.; Inouye, H.; Carpenter, R. W.: *J. Less — Common Metals* 25 (1971) 123.
245. Коробков И. И., Баринов И. П. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 6, с. 200.
246. Kofstad, P.; Kvernes, I. In F. Benesovsky: *Hochtemperatur-Werkstoffe*, 6. Plansee — Seminar, Reutte/Tirol 1968. Wien: Springer 1969, S. 291.
247. Klueh, R. L.: *Corrosion* 25 (1969) 416.
248. Klueh, R. L.: *Corrosion* 27 (1971) 342.
249. Taylor, A.; Doyle, N. J.: *J. Less — Common Metals* 13 (1967) 338.
250. Argent, B. B.; Phelps, B.: *J. Less — Common Metals* 2 (1960) 181.
251. Taylor, A.; Stringer, J.: *Corrosion Sci.* 12 (1972) 349.
252. Соколова Г. В., Юрьев С. Ф., Михайлов С. К. — ФММ, 1970, т. 30, вып. 6, с. 1157.
253. Kolski, T. L.: *Trans. ASM* 57 (1964) 690.
254. Hodouin, D.: *J. Less — Common Metals* 30 (1973) 127.
255. Коробков И. И., Осипов В. В., Запleshко Н. Н. — ФММ, 1968, т. 25, вып. 1, с. 85.
256. Felten, E. J.: *J. Less — Common Metals* 17 (1969) 185, 199.
257. Argent, B. B.: *Sci. Progr. (London)* 52 (1964) 608.
258. Rauch, G. C.; Courtney, T. H.; Wulff, J.: *Trans. AIME* 242 (1968) 2263.
259. Трегубов И. А., Григорьев А. Т. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 4, с. 209
260. Шурин А. К., Локтионов В. А. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 1, с. 231.

261. Jehn, H.; Ortali, P. L.: Z. Metallkde. 65 (1974) 586.
 262. Marcotte, V. C.; Larsen, W. L.: J. Less — Common Metals 10 (1966) 229.
 263. Marcotte, V. C.; Larsen, W. L.; Williams, D. E.: J. Less — Common Metals 7 (1964) 373.
 264. Rapp, R. A.; Goldberg, G. N.: Trans. AIME 236 (1966) 1619.
 265. Lyon, T. F.: J. Vacuum Sci. Technol. 8 (1971) VM 48.
 266. Jehn, H.; Olzi, E.: Met. Ital. 64 (1972) 487.
 267. Miner, R. E.; Gibbons, D. F.; Gibala, R.: Acta Met. 18 (1970) 419.
 268. Bunn, P. M.; Cummings, D. G.; Leavenworth, H. W. Jr.: J. Appl. Phys. 33 (1962) 3009.
 269. Rowcliffe, R. J.; Bonesteel, R. M.; Tietz, T. E.: In Ansell, G. S. et al. (Eds.): Oxide Dispersion Strengthening, New York: Gordon & Breach 1968, p. 741.
 270. Rotthenbacher, R.; Skudelny, G.; Gebhardt, E.: Z. Metallkde. 62 (1971) 787.
 271. Somenkov, V. A.: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 733.
 272. Schober, T.; Linke, U.; Wenzl, H.: Scripta Met. 8 (1974) 805.
 273. Brauer, G.; Kern, W. In Stickstoff in Metallen, Berlin: Akademie — Verlag 1965; W. Kern, Dissertation, Universität Freiburg 1964.
 274. Mathuni, J.: Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1974.
 275. Jupille, J.; Michel, J. — M.; Wach, J.; J. Chem. Phys. 71 (1974) 262.

ТАНТАЛ

Тантал — водород

Диаграмма состояния [1—15, 49], рис. 293. Фазы: α , о.д.к.; β_1 -Ta₂H при <35°C, псевдотетрагональная, упорядоченная; β_2 -Ta₂H при 35—60°C, тетрагональная объемноцентрированная, частично упорядоченная [49]. В системе Ta—D наблюдаются упорядоченные фазы Ta₂D и TaD [11]. Сведения о фазах противоречивы. Это связано с тем, что при низких температурах происходит упорядочение путем фазовых превращений, существуют упорядоченные структурно различные фазы, при этом наблюдается аналогия с системой V—H [8, 14].

Растворимость [1, 6, 9, 16—20, 34], рис. 294. Для высоких температур и высоких концентраций водорода справедливо выражение:

$$[H]_{\alpha\text{-Ta}}: \quad \frac{1}{2} \lg p = \lg r - \lg (0,702 - r) + 4,33 - T^{-1} \times \\ \times (1760 + 1447 r - 3629 r^2 + 7411 r^3 - 7367 r^4) \\ [r = c/(100 - c), < 21\% \text{ (ат.) H, } 350 - 630^\circ \text{ C}] [6].$$

Из данных [19, 20] в результате усреднения получено корректное соотношение, которое правильно воспроизводит также соответствующие результаты работ [6, 16]

$$[H]_{\alpha\text{-Ta}}: \quad \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,5 + 1900/T \quad [< 10\% \text{ (ат.) H, } 100 - 500^\circ \text{ C}].$$

Соответственно справедливо уравнение

$$[D]_{\alpha\text{-Ta}}: \quad \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,93 + 2070/T \quad [< 3\% \text{ (ат.) D, } 80 - 160^\circ \text{ C}].$$

Пределы растворимости [H]_{α-Ta} [6, 8, 21, 48], рис. 293 и 295:

$$\lg c_{\max} = 5,3 - 1180/T \quad (\text{от } -100 \text{ до } 0^\circ \text{ C}) [48]$$

или

$$\lg c_{\max} = 2,37 - 395/T \quad (\text{от } -200 \text{ до } -50^\circ \text{ C}) [21].$$

Термодинамические значения [6, 9, 16—22].

$$\frac{1}{2} H_2 = [H]_{\alpha\text{-Ta}}: \quad \Delta G^\circ = -8690 + 14,0 T \quad [< 10\% \text{ (ат.) H, } 100 - 500^\circ \text{ C}] [19, 20].$$

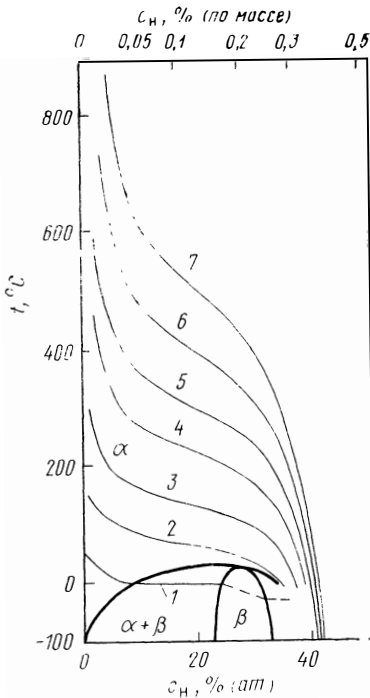


Рис. 293. Система Та—Н [7—9] с изобарами [20], 133 Па (мм рт. ст.):
 1 — 10⁻⁷; 2 — 10⁻⁴; 3 — 10⁻²; 4 — 10⁰;
 5 — 10¹; 6 — 10²; 7 — 760

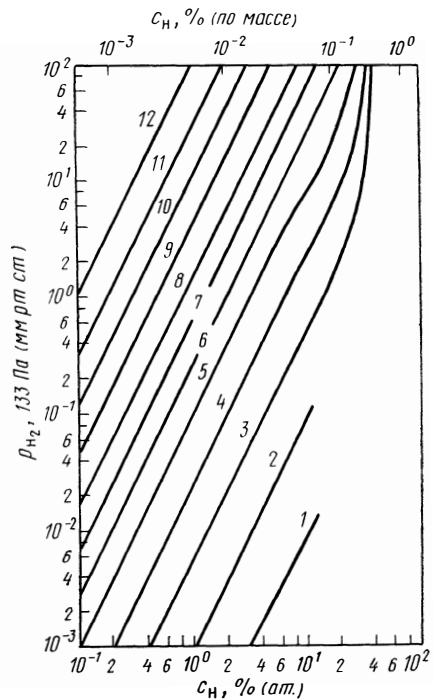
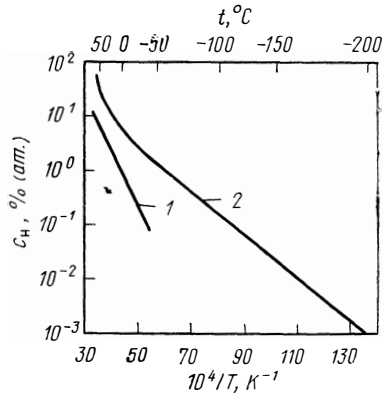


Рис. 294. Изотермы (p, c) системы Та—Н [19, 20], °C:
 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 300; 5 — 350;
 6 — 400; 7 — 450; 8 — 500; 9 — 600;
 10 — 700; 11 — 800; 12 — 1000

Рис. 295. Пределы растворимости водорода в Та_T по данным:
 1 — [48]; 2 — [21]



$$\frac{1}{2} D_2 = [D]_{\alpha\text{-Ta}} : \Delta G^\circ = -9468 + 15,9T \text{ [}<3\% \text{ (ат.) } D, \text{ 80 — 160}^\circ \text{C]} \text{ [9].}$$

Диффузия [23—30]. Приведены коэффициенты диффузии, определенные различными методами (абсорбция и проницаемость при высоких температу-

рах, электросопротивление при низких температурах, параметры решетки и эффект Горского). Поверхностные реакции, а также дефекты решетки и различного вида примеси внедрения (образование кластеров Н—О и Н—N) оказывают существенное влияние на процесс диффузии, поэтому параметры диффузии значительно различаются. При высоких температурах по сравнению с измерениями при низких температурах получены более высокие значения энергии активации [30].

$[H]_{\alpha\text{-Ta}} : D = 4,4 \cdot 10^{-4} \exp(-3230/RT)$ (от -20 до $+300^\circ\text{C}$, эффект Горского [23];

$D = 6,1 \cdot 10^{-4} \exp(-3500/RT)$ ($0 - 160^\circ\text{C}$, измерения электросопротивления [26]);

$[D]_{\alpha\text{-Ta}} : D = 4,9 \cdot 10^{-4} \exp(-3760/RT)$ ($10 - 200^\circ\text{C}$, эффект Горского) [23].

Электроперенос см. табл. 4.

Абсорбция [1, 6, 18, 31, 32]. Скорость поглощения водорода v зависит от состояния поверхности и предварительной обработки металла. Большие значения v получены при низких давлениях H_2 после высокотемпературного нагрева тантала (например, при 2100°C) в вакууме (или ультравысоком вакууме). Примесь кислорода в H_2 может исказить результаты кинетики поглощения водорода.

Высокие давления [2, 31—33]. Поглощение водорода образцами тантала в виде проволоки диаметром $0,6-0,7$ мм при $450-700^\circ\text{C}$ и давлении H_2 $12-762$ мм рт. ст. [33]. Значения температуры и p_{H_2} были выбраны так, что при термодинамическом равновесии концентрации водорода оказались равными $5, 10$ или 25% (ат.). При 500°C и выше поглощение водорода подчинялось первоначально параболической зависимости от времени. Скорость реакции резко зависела от температуры (энергия активации $32-33$ ккал/моль) [33].

Низкие давления [18]. Исследовано поглощение водорода образцами тантала из проволоки диаметром $0,25$ мм в интервале от -196 до $+80^\circ\text{C}$ и давлений $\text{H}_2 < 10^{-5}$ мм рт. ст. После предварительной дегазации при 2100°C в ультравысоком вакууме при $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. первоначальная скорость реакции v велика лишь при -196°C (коэффициент реакции $r=0,23$). После образования монослоя на металлической поверхности значение v падает при -196°C до очень низкого значения, соответствующего диффузии водорода из хемосорбированного слоя внутрь металла. При -80°C и выше не наблюдается насыщения поверхности, значение v остается постоянным в течение длительного времени (малая степень заполнения поверхности, быстрая диффузия, адсорбция H_2 является лимитирующим звеном процесса, $r=0,11$ при -80°C ; $r=0,06$ при $+80^\circ\text{C}$). Абсорбция водорода полностью заторможена, если заранее пробы не отдегазированы при температурах выше 1900°C или если они охлаждены при давлениях выше $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. (остаточное давление — водяной пар).

Дегазация. [6, 19]. Водородсодержащий тантал может быть отдегазирован в высоком вакууме (например, при $800-900^\circ\text{C}$ и 10^{-5} мм рт. ст. [6]. Из танталовой проволоки диаметром $0,25$ мм при $123-240^\circ\text{C}$ и $10^{-4}-10^{-7}$ мм рт. ст. скорость удаления водорода лимитируется рекомбинацией его атомов в молекулы на металлической поверхности (энергия активации $15,8$ ккал/моль H_2) [19].

Процессы выделения [48]. Гидрид тантала выделяется в виде пластин при охлаждении водородсодержащего тантала от 850 до $60-100^\circ\text{C}$.

Параметры решетки [7, 8, 35]. Для значения a , Å, в области $\alpha\text{-Ta}$ при комнатной температуре справедливо выражение [7]: $a = 3,3020 + 0,0025 c$.

Плотность [36, 37]. Для значения ρ , г/см³, при комнатной температуре существует выражение: $\rho = 16,615 - 0,0315 c$ [$0 - 10\%$ (ат.) Н] [36].

Электросопротивление [1, 38, 39]. Добавочное сопротивление $\Delta\rho$, обусловленное растворением водорода или дейтерия в α -Ta, не зависит от температуры в интервале 70—160°C (выполняется правило Маттисена). Для $\Delta\rho$, мкОм·см и c , % (ат.) Н или D, справедливо уравнение (рис. 296) [38]:

$$[H]_{\alpha\text{-Ta}}: \Delta\rho = 98,4 [c/(100 - c)] [0,94 - c/(100 - c)];$$

$$[D]_{\alpha\text{-Ta}}: \Delta\rho = 81,5 [c/(100 - c)] [1 - c/(100 - c)].$$

Для малых значений $c < 1\%$ (ат.) получено $\Delta\rho/\Delta c = 0,92$ мкОм·см/% (ат.) Н или 0,815 мкОм·см/% (ат.) D. Ниже 70°C начинается выделение гидрида и дейтерида тантала; на кривых ($\Delta\rho$, c) появляется острый минимум, соответствующий составу Ta₂H или Ta₂D (см. рис. 296). По данным [39], добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ составляет 0,624 мкОм·см/% (ат.) Н при 400°C для 9,1—23,1% (ат.) Н и при 190°C для 4,8—28,6% (ат.) Н.

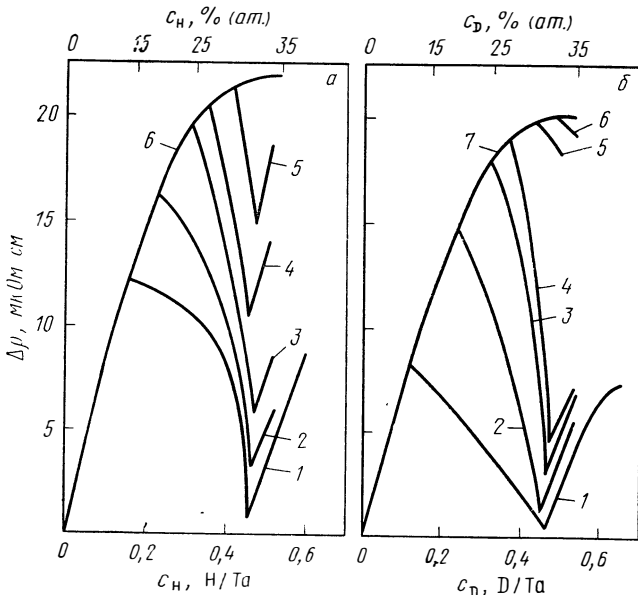


Рис. 296. Влияние водорода (а) и дейтерия (б) на добавочное сопротивление $\Delta\rho$ тантала при температуре, °С [38]:

а — 1 — 9; 2 — 23; 3 — 40,5; 4 — 50; 5 — 58,5; 6 — (69,5—160);
б — 1 — 0; 2 — 22,5; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60; 6 — 70; 7 — (72—160)

Сверхпроводимость [40, 41, 112]. При добавке 12% (ат.) Н критическая температура линейно падает от 4,08 до 2,80К [0,11К/% (ат.) Н] и переходная область линейно растет от 0,35 до 1,83К.

Магнитная восприимчивость [1, 35, 42]. Значение χ линейно падает при комнатной температуре от $0,85 \cdot 10^{-6}$ до $0,75 \cdot 10^{-6}$ см³/г в случае добавки 20% (ат.) Н.

Внутреннее трение [24, 25, 44]. Обсуждаются максимумы затухания, появляющиеся при содержании водорода до 42% (ат.) и 100 или 175 Гц в интервале температур от —190 до +250°C [43]. По данным [44], при добавках водорода не фиксируется эффект Снука. Максимумы затухания водорода и дейтерия обусловлены эффектом Горского [24, 25].

Твердость [45]. Твердость по Виккерсу HV (1 кгс) возрастает линейно от 70 до 170 кгс/мм² при добавке 16% (ат.) Н при комнатной температуре (рис. 297).

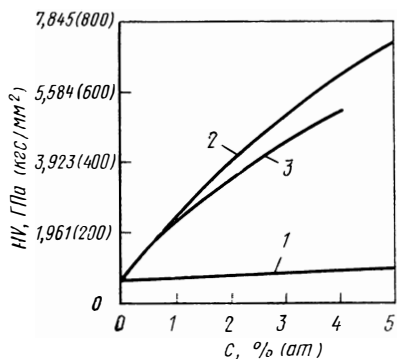


Рис. 297. Влияние водорода, азота и кислорода на твердость HV тантала при комнатной температуре:

1 — Н (1 кгс) [45]; 2 — N (500 кгс) [89]; 3 — O (500 кгс) [162]

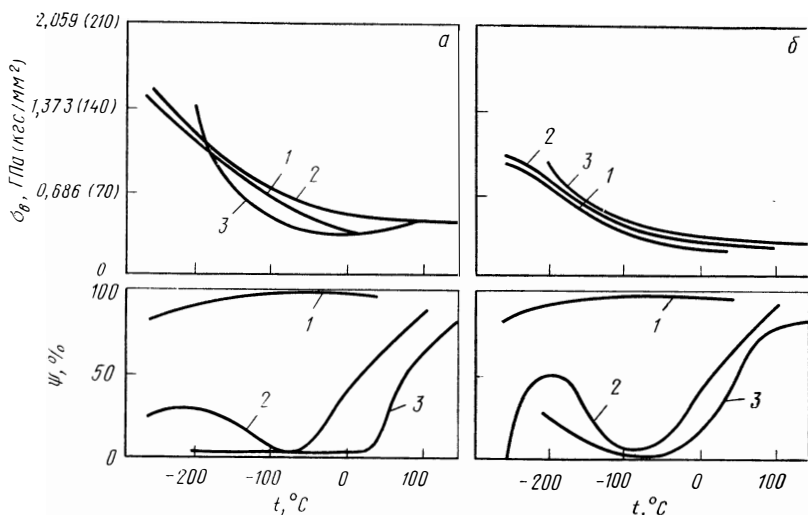


Рис. 298. Влияние температуры на предел прочности при растяжении σ_b и уменьшение поперечного сечения ψ водородсодержащих образцов тантала после деформации (а) и рекристаллизации (б) (величина зерна ASTM3; скорость удлинения $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [47] при c , % (ат.) Н:

1 — образцы чистого тантала; 2 — 2,46; 3 — 9,5%;

Модуль упругости [46]. В области α -Та для E , кгс/мм², справедливо выражение при комнатной температуре: $E = 19\,176 + 14,28 c$.

Модуль сдвига [44]. При 20—180°C с добавлением водорода модуль сдвига G образцов из монокристаллов тантала становится меньше, температурная зависимость модуля сдвига G увеличивается. При комнатной температуре справедливо выражение:

$$\Delta G_{[111]}/G_{[111]} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ для } 1\% \text{ (ат.) Н.}$$

Предел прочности при растяжении, уменьшение поперечного сечения [47, 48]. Влияние температуры на σ_b и ψ образцов тантала, которые содержат водород и различно обработаны, см. рис. 298 [47]. Обращают на себя внимание резкое падение ψ , которое сдвигается с ростом содержания водорода к более высоким температурам, и подъем ψ при низких температурах (см. также рис. 299) [48].

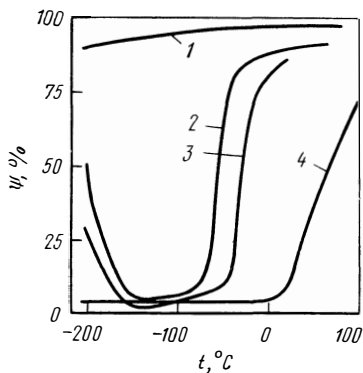


Рис. 299. Влияние температуры на уменьшение поперечного сечения ψ водородсодержащих образцов тантала (величина зерна 0,02 мм, скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$) [48] при c , % (ат.):
1 — 0; 2 — 0,63; 3 — 1,0; 4 — 10,5

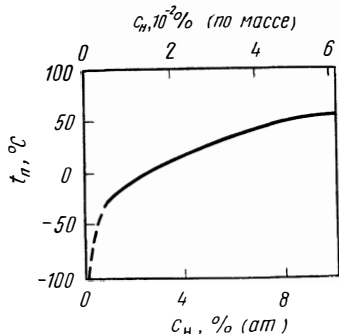


Рис. 300. Влияние водорода на температуру t_p перехода тантала из пластичного состояния в хрупкое (испытание на растяжение, скорость удлинения $8,3 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$) [48]

Переход из хрупкого состояния в пластичное [47, 48]. Влияние водорода на температуру t_p перехода из хрупкого состояния в пластичное представлено на рис. 300 [48]. Тантал, не содержащий водорода, еще пластичен при -196°C .

Тантал — углерод

Диаграмма состояния [1—3, 5, 50—57], рис. 301. Фазы $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$ ($>1900^\circ\text{C}$) г. п. у.; $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$ ($<1900^\circ\text{C}$) упорядоченная; $\zeta(\text{Ta}_3\text{C}_2 < 1800^\circ\text{C})$, тип Sn_4P_3 [56, 57]; $\psi(\text{TaC}_{1-x})$ г. ц. к., тип NaCl. При низких температурах и концентрациях C существует сверхструктурная фаза Ta_{64}C тетрагональная объемноцентрированная [54, 55].

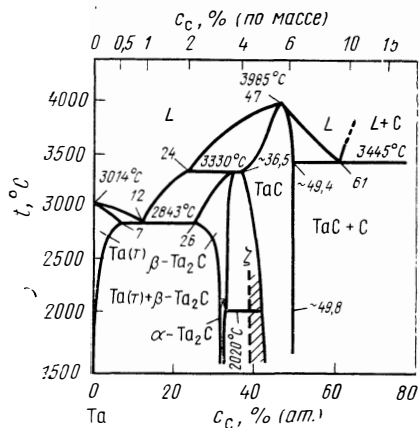


Рис. 301. Система Ta—C [50, 52]

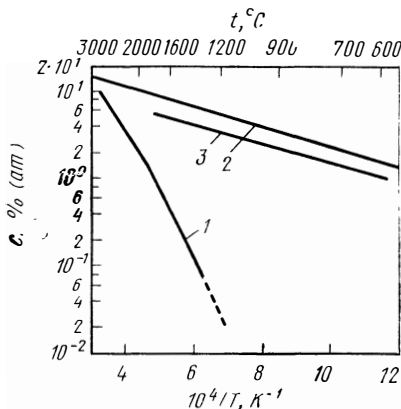


Рис. 302. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода в Ta $_{\gamma}$:
1 — [C] [61]; 2 — [N] [62]; 3 — [O] [132]

Пределы растворимости $[C]_{Ta_T}$ [58—62], рис. 302:

$$\lg c = 3,82 - 7900/T \quad (1500 - 1850^\circ \text{C}) \quad [61];$$

$$\lg c = 2,67 - 5520/T \quad (1850 - 2300^\circ \text{C}) \quad [61].$$

Термодинамические значения [60—63]

$$Ta_2C = [C]_{Ta_T} + 2Ta_T: \Delta G^\circ = 36160 - 8,33 T \quad (1500 - 1850^\circ \text{C}) \quad [61]^*;$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = 25230 - 3,05 T \quad (1850 - 2300^\circ \text{C}) \quad [61]^*;$$

$$2Ta_T + C = Ta_2C: \Delta G^\circ = -30200 - 9,26 T \quad (1500 - 2000^\circ \text{C}) \quad [62].$$

Диффузия [64—69]

$$[C]_{Ta_T}: D = 6,7 \cdot 10^{-3} \exp(-38600/RT) \quad (190 - 2680^\circ \text{C}) \quad [67].$$

Электроперенос см. табл. 4.

Абсорбция углерода из углеводородов [70—72, 204, 205].

При высоких температурах и низких давлениях углеводородов взаимодействие тантала с метаном (CH_4) и ацетиленом (C_2H_2) протекает необратимо в направлении образования твердых растворов $Ta-C$, причем образующийся H_2 переходит в газовую фазу [70]. Кинетика поглощения углерода образцами из проволоки тантала диаметром 0,5 мм в CH_4 или C_2H_2 при $1600-2300^\circ\text{C}$ и $1 \cdot 10^{-3}-6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. CH_4 или $2 \cdot 10^{-6}-1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. C_2H_2 [70, 71]. В области твердых растворов $Ta-C$ для скорости растворения углерода v_C справедливо соотношение (v_C , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \times \text{X}_{\text{мин}}^{-1}$) [70, 71]:

$$CH_4: v_C = 6,13 \cdot 10^2 r p_{CH_4} = 16,8 p_{CH_4} \exp(-16300/RT);$$

$$C_2H_2: v_C = 9,62 \cdot 10^2 r p_{C_2H_2} = 9,62 \cdot 10^2 p_{C_2H_2} / [1 + 0,18 \exp(6720/RT)].$$

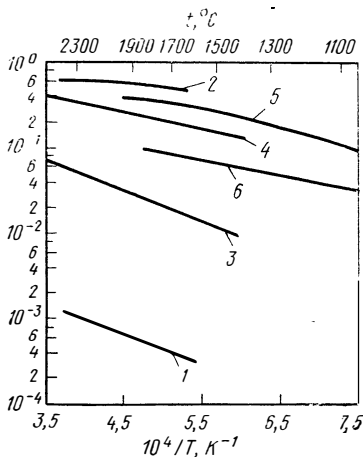


Рис. 303. Влияние температуры на коэффициент реакции γ для абсорбции углерода в тантал из CH_4 и C_2H_2 , для начальной абсорбции азота из N_2 и N , а также для абсорбции кислорода из O_2 и водяного пара (толщина образцов $d < 1$ мм, незначительное время реакции, $p < 133 \times 10^{-7}$ Па (мм рт. ст.))
1 — CH_4 [70, 71]; 2 — C_2H_2 [70, 71]; 3 — N_2 [103]; 4 — N [103]; 5 — O_2 [154]; 6 — H_2O [165, 166]

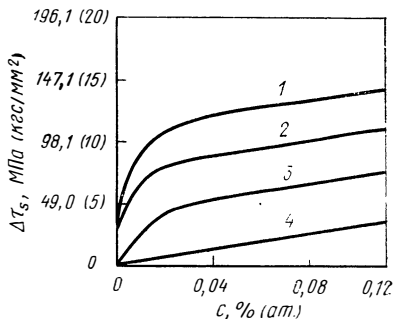


Рис. 304. Возрастание критического напряжения сдвига ΔT_S монокристаллических образцов тантала в результате углерода, азота и кислорода при температуре, $^\circ\text{C}$ [77]:

1 — N, минус 196; 2 — O, минус 196; 3 — N, минус 196; 4 — C, N, O, 177 $^\circ\text{C}$

Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 303. Результаты справедливы также для смесей углеводородов с H_2 и давлений H_2 до 10^{-4} мм рт. ст. Лимитирующим звеном в реакциях с CN_4 является диссоциация молекул CN_4 на металлической поверхности; в реакциях с C_2H_2 лимитирующими являются подача ацетилена к металлической поверхности и диссоциации C_2H_2 [70, 71]. Кинетика взаимодействия пентана (C_5H_{12}) с танталом (образцы из ленты толщиной 1 мм) при 10^{-7} — 10^{-4} мм рт. ст. и 1030—2030°C [204, 205].

Обезуглероживание [71]. Удаление углерода из твердых растворов Ta—C при высокотемпературном нагреве в H_2 невозможно. Напротив, углерод удаляется при нагреве тантала в проточном O_2 с образованием CO. Исследована кинетика обезуглероживания [образцы из проволоки диаметром 0,5 мм; 0,3—2% (ат.) C, 1600—2300°C, $2 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-5} мм рт. ст. O_2]. Существуют две реакционные области I и II, причем в области II лимитирующим звеном является диффузия углерода к металлической поверхности (энергия активации 48,6 ккал/г-атом. C для $t < 1900^\circ C$). В области I скорость образования CO контролируется реакциями на поверхности и коэффициент реакции для O_2 имеет большее значение, чем соответствующее значение для чистого раствора кислорода в тантале в атмосфере O_2 (область I характеризуется более коротким временем реакции, область II — более длительным).

Процессы выделения [58, 60, 73—75]. При закалке твердых растворов Ta—C до комнатной температуры растворимость углерода в растворе незначительна, по данным [73], 0,3% (ат.) при закалке в He. При более высоких содержаниях углерода во время охлаждения образуются карбиды Ta_2C , которые при больших пересыщениях равномерно распределены [73]. О выделении Ta_2C в TaC и α -фазы в Ta_2C см. [60, 75].

Параметры решетки при комнатной температуре [58]. Значение a возрастает от 3,3029 до 3,3042 Å в результате растворения 0,1% (ат.) C.

Электросопротивление. Значение ρ растет линейно до 0,3% (ат.) C на 5,5 мкОм·см/% (ат.). При 1500—2100°C ρ также увеличивается при постоянной температуре линейно с концентрацией до предела растворимости C. Для температурной зависимости добавочного сопротивления $\Delta\rho/\Delta c$, мкОм·см/1% (ат.) C, справедливо выражение (t' , °C):

$$\Delta\rho/\Delta c = 5,9 - 1,0 \cdot 10^{-3} t' \quad (< c_{\max}, 1530 - 2100^\circ C) \quad [73].$$

Внутреннее трение [76]. Растворенный углерод обуславливает максимум затухания (эффект Снука), который существует для 0,55 Гц при 338°C. Отличие максимума затухания азота при 329°C состоит в уменьшении максимума затухания углерода во время измерений. Q_{\max}^{-1} растет при 0,0154% (ат.) C, справедливо выражение (t' , °C):

Твердость [58]. Из-за низкой растворимости углерода в тантале при комнатной температуре твердость изменяется также незначительно.

Предел прочности при растяжении [77]. Влияние углерода на критический модуль сдвига τ_s для образцов из монокристаллов тантала при +177 и -196°C, рис. 304.

Тантал — азот

Диаграмма состояния [1—3, 5, 78—89], рис. 305. Фазы: β ($TaN_{0,4-0,5}$, Ta_2N) г.п.у.; δ ($TaN_{0,8-0,9}$) гексагональная тип WC; ϵ (TaN) гексагональная, тип CoSn. Другие нитриды с высоким содержанием азота: Ta_5N_5 гексагональная, Ta_4N_5 тетрагональная; Ta_3N_5 тетрагональная [86]. Субнитридные фазы ниже 700°C, тетрагональные объемноцентрированные, упорядоченные, метастабильные [89], противоречивые данные о составе ($Ta_{27}N$, $Ta_{20}N$, Ta_9N или Ta_9N_2). Растворимость [62, 78, 90, 91], рис. 305 и 306.

$$[N]_{Ta_T} : \lg c = 1/2 \lg p - 2,6 + 9500/T \quad (1500 - 2500^\circ C) \quad [62];$$

$$\text{и } \lg c = 1/2 \lg p - 3,36 + 10400/T \quad (< 0,1\% \text{ (ат.) N, } (1300 - 2000^\circ C)) \quad [90];$$

$$[N]_{Ta_{ж}} : \lg c = 1/2 \lg p - 0,95 \quad (< 10^0 \text{ (ат.) N, } 3345^\circ C) \quad [91].$$

Пределы растворимости $[N]_{Ta_T}$ [58, 62, 78, 89, 92], рис. 302:

$$\lg c_{\max} = 1,52 - 1140/T \quad (300 - 2500^\circ \text{C}) \quad [62].$$

Давление диссоциации Ta_2N [62, 78]:

$$\lg p_{N_2} = 8,2 - 21300/T \quad (1300 - 2500^\circ \text{C}) \quad [62].$$

Термодинамические значения [62, 78, 90]

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]_{Ta_T}: \quad \Delta G^\circ = -43500 + 14,4 T \quad (1500 - 2500^\circ \text{C}) \quad [62];$$

$$Ta_2N = [N]_{Ta_T} + 2 Ta_T: \quad \Delta G^\circ = 5300 - 2,2 T \quad (300 - 2500^\circ \text{C}) \quad [62];$$

$$2 Ta_T + \frac{1}{2} N_2 = Ta_2N: \quad \Delta G^\circ = -48700 + 12,2 T \quad (1300 - 2500^\circ \text{C}) \quad [62].$$

Диффузия $[N]_{Ta_T}$ [64, 94—96]:

$$D = 1,23 \cdot 10^{-2} \exp(-39800/RT) \quad (100 - 1300^\circ \text{C}) \quad [94, 95].$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Абсорбция. Высокие давления [31, 32, 95, 96]. При 800—1300°C (давление N_2 1 ат) образуется раствор азота в металле, а также нитриды на металлической поверхности, при этом вначале преобладает реакция растворения

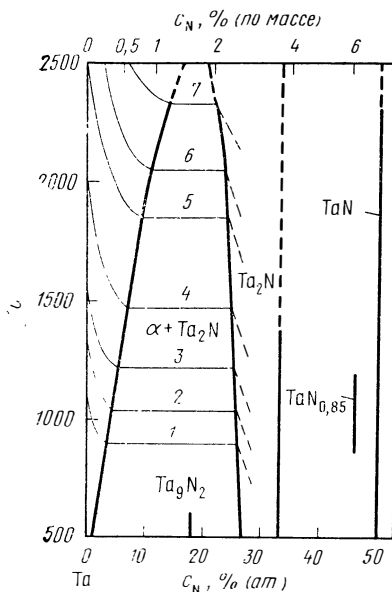


Рис. 305. Система Ta—N [78, 81] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-10} ; 2 — 10^{-8} ; 3 — 10^{-6} ; 4 — 10^{-4} ;
5 — 10^{-2} ; 6 — 10^{-1} ; 7 — 10^0

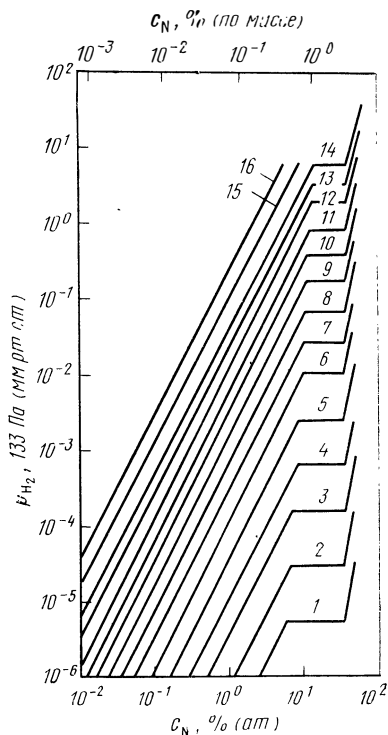


Рис. 306. Изотермы (p, c) системы Ta—N [62, 78], °C:

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

азота [96]. При температуре ниже 1000°C происходит в основном образование Ta_2N , выше 1000°C $TaN_{0,8-0,9}$ и TaN , а также наблюдаются следы $Ta_{20}N$ (состав под вопросом, см. фазы). Скорость поглощения азота при высоких давлениях N_2 не зависит от давления p_{N_2} . После вычета содержания азота, перешедшего в раствор, образование нитридов ($TaN_{0,8-0,9} + TaN$) подчиняется линейной зависимости от времени, а образование Ta_2N подчиняется примерно параболической зависимости. Температурную зависимость возрастания

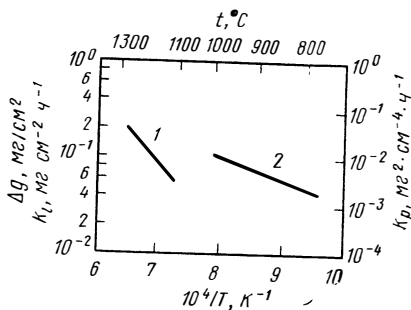


Рис. 307. Увеличение массы образцов Δg тантала в N_2 в течение 1 ч [96]. Происходит только образование слоя нитридов, без учета образования раствора;

1 — Δg , k_i ; 2 — Δg , k_p

массы образцов тантала см. на рис. 307 [96]. По данным [85], в интервале 400—700°C справедлива кубическая зависимость от времени (k_c , $mg^3 \cdot cm^{-6} \times ch^{-1}$): $k_c = 3,78 \cdot 10^{-6} \exp(-3650/RT)$. При 800—1475°C существует параболическая зависимость от времени k_p , $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot ch^{-1}$): $k_p = 20,8 \exp(-50900/RT)$.

Хорошее совпадение с данными [96] наблюдается только для 800—1000°C.

Низкие давления [97—103]. Кинетика абсорбции азота при 400—1160°C и $1 \cdot 10^{-6}$ — $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. N_2 для различных образцов тантала после обработки [102]. По данным [103], для начальной скорости поглощения образцами тантала из проволоки диаметром 0,38 мм в N_2 и N при 1430—2730°C и $2,5 \cdot 10^{-4}$ — $1,0 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. N_2 или N справедливо выражение (v_N° , $mg \times cm^{-2} \cdot min^{-1}$):

$$v_N^\circ(N_2) = 1,08 \cdot 10^3 r p_{N_2} = 1,40 \cdot 10^3 p_{N_2} \exp(-16200/RT)$$

(1500—2700°C) [103];

$$v_N^\circ(N) = 7,65 \cdot 10^2 r p_N = 1,45 \cdot 10^3 p_N \exp(-8500/RT)$$

(1500—2700°C) [103].

Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 303. Лимитирующим звеном реакции являются хемсорбция азота.

Дегазация [104—106]. Скорость удаления азота из твердых растворов $Ta-N$ [образцы в виде проволоки диаметром 0,5 мм; $c_0 = 2,7 \div 6,5\%$ (ат.) N] при 1670—2170°C в высокомолекулярном вакууме подчиняется уравнению второго порядка [v_N , $mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$, c , % (ат.)] [104]: $v_N = 2,15 \cdot 10^{11} c^2 \exp(-134300/RT)$. Из этого следует уравнение для оценки уменьшения концентрации азота c , % (ат.) в образцах из тонкой ленты тантала (толщина < 1 мм): $c_0/c = 1 + 2,77 \cdot 10^{11} F/Mc_0 t \exp(-134, 300 RT)$, где F — поверхность образцов, cm^2 ; M — масса металла, г; t — время дегазации, мин.

Значительная дегазация в случае удаления N_2 происходит лишь при температуре выше 1700°C. Лимитирующим звеном процесса является рекомбинация атомов азота на металлической поверхности в N_2 и последующая десорбция N_2 в газовую фазу. Дегазацию азота во время равновесия с N_2 при дросселирующей откачке см. [104], в этом случае определили теплоту растворения азота в тантале.

Процессы выделения [79, 88, 89, 107, 108]. Выделение нитридов из пересыщенных твердых растворов Ta—N с 1—11,5% (ат.) N при 300—900°C вплоть до 1000 ч (кинетику, природу и стабильность нитридов) см. [89]. При 300—500°C электросопротивление уменьшается с увеличением времени старения, причем при 400°C и выше наблюдается постоянное значение (для 330 и 420°C см. также [88]). При 300—400°C происходит упрочнение; при 500—900°C твердость падает в зависимости от времени до постоянного значения. Влияние времени старения на твердость и электросопротивление для 300—500°C и 4% (ат.) N см. рис. 308 [89]. В области упрочнения выделяет-

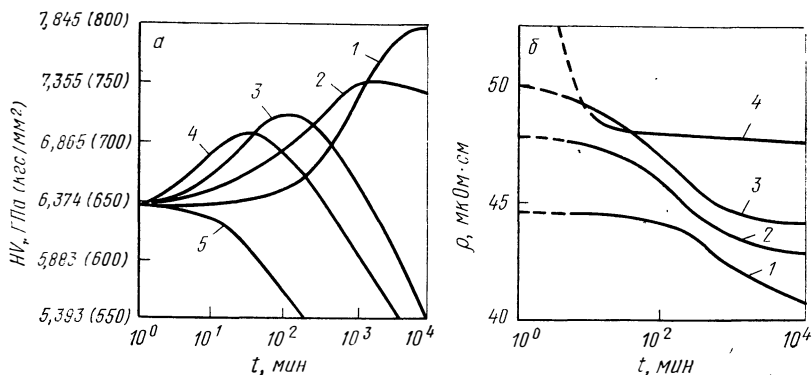


Рис 308. Изменения твердости HV (а) и электросопротивления (б) образцов сплавов Ta—N с 4% (ат.) N после старения при температуре, °C [16]:
1 — 300; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 450; 5 — 500

ся упорядоченный нитрид (тетрагональный объемноцентрированный). Если при более длительных выдержках старения твердость падает ниже исходного значения, то когерентность пропадает. При более высоких температурах, вплоть до 700°C, появляется также метастабильный нитрид (тетрагональный объемноцентрированный), однако в течение более длительного времени он становится некогерентным и укрупняется. При температуре выше 700°C выделяется глобулярный нитрид Ta_2N [89]. По данным [79], выше 790°C образуется Ta_2N , в то время как ниже 790°C появляются две упорядоченные кубические нитридные фазы (кубический стабильный нитрид Ta_2N_2 при 600—700°C и кубический метастабильный нитрид при <500°C). Дискуссию «зонной модели» для выделения нитридов из твердых растворов Ta—N с 1—6% (ат.) N при 330 и 420°C см. [108].

Параметры решетки [58, 79, 107, 109]. Для значения a , Å, при комнатной температуре справедливо выражение

$$a = 3,3024 + 0,00495c \quad [0 - 3\% \text{ (ат.) N}] \quad [107].$$

Электросопротивление [107, 109—111]. Для ρ , мкОм·см, при 10°C справедливо выражение: $\rho = 12,9 + 4,9c$ [0—1,2% (ат.) N] [110]. При высоких температурах ρ растет линейно с c , но добавочное сопротивление $\Delta\rho$ падает с ростом температуры от 4,85 мкОм·см/% (ат.) N при 900°C до 4,0 мкОм·см/% (ат.) N при 1900°C, рис. 309 [111].

Сверхпроводимость [31, 112, 203]. Критическая температура падает от 4,483 до 3,586 при растворении 1,9% (ат.) N [31, 112].

Внутреннее трение [107, 113—117]. Растворенный азот обуславливает максимум затухания (эффект Снука), который лежит для 1 Гц при 350°C [107]. Для затухания в Q_{\max}^{-1} справедливо выражение (образцы в виде проволоки диаметром 0,8 мм, величина зерна 0,2 мм);

$$Q_{\max}^{-1} = 0,0477c \quad [0,5 - 1,5\% \text{ (ат.) N}] \quad [107].$$

Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_T/\Delta c = 0,095$ [% (ат.) N]⁻¹. При более высоких концентрациях азота происходит расширение пика затухания, которое объясняется взаимодействием атомов азота [114]. В работе [114] широкий пик разрешен в два отдельных пика при 334 и 362°C (0,6 Гц) с различными временами релаксации, причем Q_{\max}^{-1} зависит от c линейно (релаксация отдельных атомов азота) или она соответствует квадратичной зависимости от c (релаксации атомов N, пар N) (см. также [116]).

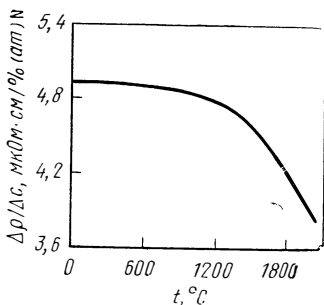


Рис. 309. Влияние температуры на добавочное сопротивление $\Delta\rho/\Delta c$ азотсодержащих образцов тантала [111]

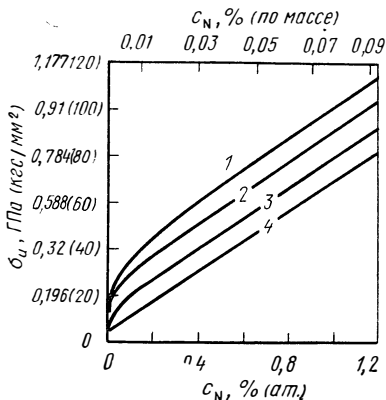


Рис. 310. Влияние азота на нижний предел текучести σ_n тантала при температуре, °С (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [118]: 1 — минус 60; 2 — минус 30; 3 — 25; 4 — 90

Твердость [58, 89, 107], см. рис. 297. Твердость по Виккерсу HV (500 кгс) нелинейно возрастает при комнатной температуре от 70 до 745 кгс/мм² при растворении до 5% (ат.) N [80].

Предел текучести [77, 110, 118, 119]. Для нижнего предела текучести σ_n , кгс/мм², при комнатной температуре справедливо выражение (образцы в виде проволоки бамбуковидной структуры с ориентацией $\langle 110 \rangle$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$): $\sigma_n = 12,5 + 68 c$ [0,1—1% (ат.) N] [118]. При концентрации ниже 0,1% (ат.) N значение σ_n уменьшается сильнее, чем по линейной зависимости от c ($\sigma_n = 7$ кгс/мм² для очищенного от газов тантала). Влияние азота на σ_n для различных температур см. рис. 310 [118]. Для 0,2—1% (ат.) N и интервала температур от -60 до +90°C получен практически не зависящий от температуры коэффициент упрочнения 69 кгс/мм² на 1% (ат.) N [118]. Зависимости τ_s от температуры и содержания азота для монокристаллических образцов тантала и малых содержаний азота см. рис. 311 и 312 [119].

Предел прочности при растяжении, уменьшение поперечного сечения, относительное удлинение при разрыве [107]. Влияние азота на σ_b , ψ и δ при комнатной температуре см. рис. 313.

Пластичность [107] резко падает с ростом концентрации азота при комнатной температуре (рис. 313). С 3—4% (ат.) N тантал при комнатной температуре хрупок.

Тантал — кислород

Диаграмма состояния [1—3, 5, 84, 120—131], рис. 314. Фазы: Ta₂O₅, термодинамически стабильная, выше 1360°C существует α -модификация (противоречивые данные о структуре), ниже 1360°C β -модификация, т. е. поли-

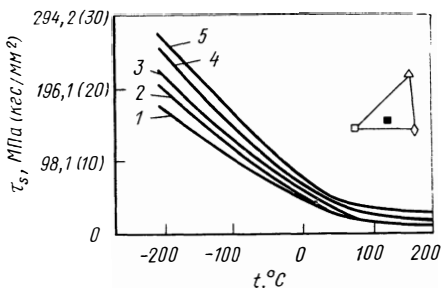


Рис. 311. Влияние температуры на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических азотсодержащих образцов тантала (система скольжения $\langle 111 \rangle \{101\}$, скорость удлинения $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [119] при $c_N \cdot 10^{-4} \%$ (ат. N):
1 — 3,5; 2 — 9; 3 — 97; 4 — 157; 5 — 326

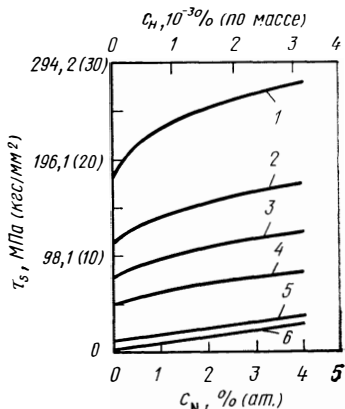


Рис. 312. Влияние азота на критическое напряжение сдвига τ_s монокристаллических образцов тантала при температуре, °C (система скольжения $\langle 111 \rangle \{101\}$, скорость удлинения $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [119]:
1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 0; 5 — 100; 6 — 200

Рис. 313. Влияние азота на предел прочности тантала при растяжении σ_B , относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ (величина зерна 0,015 мм, скорость удлинения $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) [107]

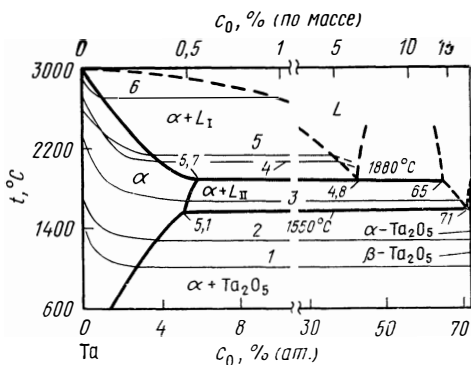
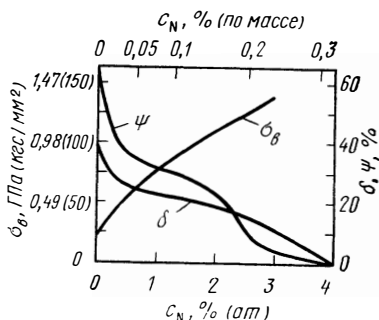


Рис. 314. Система Ta — O [121] с изобарами [62], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10^{-20} ; 2 — 10^{-15} ; 3 — 10^{-10} O₂;
4 — 10^{-2} TaO_{2r}; 5 — 10^{-2} TaO_r;
6 — 10^{-5} O₂

морфный переход. Существует ряд низших оксидов тантала, которые, очевидно, все являются метастабильными. К этому типу относятся метастабильные субоксиды, которые возникают при температуре ниже 900°C или появляются в результате окисления ниже 1200°C, структуры и составы которых еще окончательно не выяснены: $Ta_{16}O$ тетрагональная [84]; TaO_x (Ta_6O) тетрагональная, TaO_y (Ta_4O) кубическая; TaO_z (Ta_2O) кубическая [125]. Промежуточными продуктами при окислении и дегазации [158] являются: TaO , тип $NaCl$ и TaO_2 , тип рутил.

Растворимость $[O]_{Ta_T}$ [62, 132, 133]

$$\lg c = 1/2 \lg p - 4,45 + 200/T \quad (1000 - 1800^\circ C) \quad [132]^*.$$

Пределы растворимости $[O]_{Ta_T}$ [62, 121, 132, 133—136], рис. 302:

$$\lg c_{\max} = 1,22 - 980/T \quad (700 - 1880^\circ C) \quad [132].$$

Равновесные давления

Давление диссоциации Ta_2O_{5T}

$$\lg p_{O_2} = 11,3 - 42000/T \quad (1100 - 1550^\circ C) \quad [62].$$

Давление пара летучих оксидов над Ta_T

$$TaO_T: \quad \lg p_{TaO} = \lg c_{[O]_{Ta_T}} + 8,85 - 28800/T \quad (1600 - 2500^\circ C) \quad [62];$$

$$TaO_{2T}: \quad \lg p_{TaO_2} = 2 \lg c_{[O]_{Ta_T}} + 7,3 - 24500/T \quad (1600 - 2500^\circ C) \quad [62].$$

Термодинамические значения [62, 121, 132, 139—142]

$$1/2 O_2 = [O]_{Ta_T}: \quad \Delta G^\circ = -91500 + 22,9T \quad (1000 - 1800^\circ C) \quad [132];$$

$$1/5 Ta_2O_5 = [O]_{Ta_T} + 2/5 Ta_T: \quad \Delta G^\circ = 4500 + 3,6T \quad (700 - 1880^\circ C) \quad [132].$$

$$2/5 Ta_T + 1/2 O_2 = 1/5 Ta_2O_5: \quad \Delta G^\circ = -96000 + 19,3T \quad (1100 - 1550^\circ C) \quad [62].$$

Диффузия $[O]_{Ta_T}$ [64, 94, 114, 143]:

$$D = 1,9 \cdot 10^{-2} \exp(-27300/RT) \quad (100 - 1400^\circ C) \quad [94, 143].$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Абсорбция [124, 155]. При окислении тантала кислородом для каждой температуры, давления кислорода и времени реакции появляются различные продукты (раствор $Ta-O$; субоксидные фазы TaO_x , TaO_y ; TaO_z , TaO , Ta_2O_5 , а также Ta_2O_5). При более высоких давлениях характерно сложное взаимодействие при окислении, описанное во многих работах [124]. При более низких давлениях ($< 10^{-2}$ мм рт. ст.) и высоких температурах ($> 1000^\circ C$) для непродолжительного времени реакции вначале происходит растворение кислорода в тантале, что приводит к известным механизмам реакции [124, 155].

Высокие давления [95, 124, 129, 130, 144—150]. Конспективный обзор зависимостей окисления от времени при 300—1300°C и 10—760 мм рт. ст. O_2 приведен на рис. 315 [124]. В области окисления, подчиняющейся логарифмическому закону ($< 400^\circ C$), на поверхности образца вдоль определенных плоскостей металлической решетки внутри тантала растут пластинки TaO_y и TaO_z , а также в металле растворяется кислород. В области окисления, подчиняющейся параболическому закону I (450—600°C), образуются TaO_y (только до 500°C) и TaO_z , а также в тантале растворяется кислород. Лимитирующим звеном процесса окисления является диффузия кислорода. Во время окисления, которое подчиняется линейному закону I (600—800°C), образуется пористый оксид Ta_2O_5 на TaO_z . Увеличение массы образца в результате растворения кислорода невелико. Выше 800°C окисление подчиняется прежде всего параболическому закону II и образуется компактная пленка из $\beta-Ta_2O_5$; наряду с этим наблюдаются следы TaO и раствора кислоро-

да. Лимитирующим звеном процесса является диффузия кислорода через $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. При более длительном времени реакции и $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит окисление, подчиняющееся линейному закону II, при этом пленка оксидов $\text{TaO}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ теряет свой защитный характер. Константа скорости $k_{\text{дI}}$, как и $k_{\text{дII}}$, при более высоких температурах и низких давлениях O_2 пропорциональ-

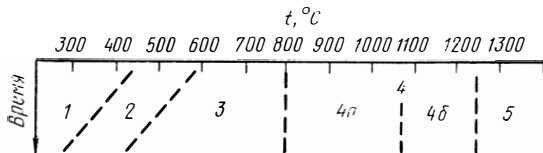


Рис. 315. Схематическое изображение зависимостей окисления тантала от времени при 133-100 Па (мм рт. ст.) O_2 [124]:

1 — логарифмическая; 2 — параболическая I; 3 — линейная I; 4 — параболическая II; 4a — линейная II; 4b — близкая к параболической; 5 — увеличение оксидного слоя колеблется во времени

на $p_{\text{O}_2}^{1/2}$, в то время как она при более низких температурах и высоких давлениях меньше зависит от p_{O_2} . Влияние температуры на $k_{\text{дI}}$ и $k_{\text{дII}}$ при $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ и $0,01\text{--}760$ мм рт. ст. O_2 см., рис. 316 [124]. Дискуссию о механизмах реакции в области линейного окисления при $500\text{--}950^\circ\text{C}$ и $1\text{--}6 \times 10^4$ мм рт. ст. O_2 см. [145]. При $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ за начальной областью окисления, подчиняющейся параболической зависимости II, следует другая, в которой оксидная пленка частично является защитной и скорость окисления v уменьшается со временем. Выше 1200°C значение v экстремально велико при 1 ат O_2 [124]. Окисление монокристаллических образцов тантала при $850\text{--}1100^\circ\text{C}$ и 700 мм рт. ст. O_2 [146]. Влияние азота ($0\text{--}250$ мм рт. ст. N_2) на окисление тантала при $600\text{--}925^\circ\text{C}$ и 360 мм рт. ст. O_2 [148]. Окисление тантала в водяном паре [149, 150].

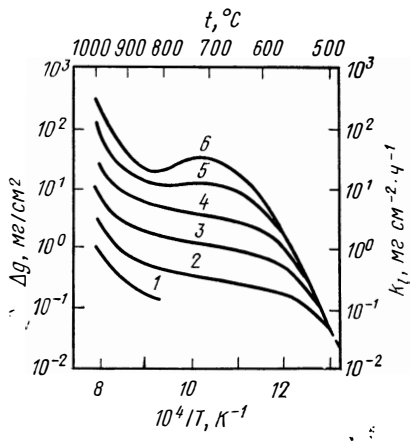


Рис. 316. Увеличение массы образцов Δg тантала в O_2 в течение 1 ч [124], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-2} ; 2 — 10^{-1} ; 3 — 10^0 ; 4 — 10^1 ; 5 — 10^2 ; 6 — 760

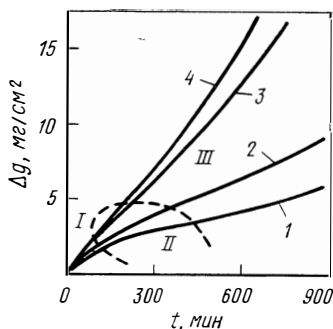


Рис. 317. Увеличение массы образцов Δg при абсорбции кислорода танталом при низких давлениях O_2 $p_{\text{O}_2} = 665 \times 10^{-4}$ Па (мм рт. ст.) и температуре, $^\circ\text{C}$:

1 — 1200; 2 — 1300; 3 — 1500; 4 — 1600

Низкие давления [124, 125, 151—157, 163—166, 204, 206]. При насыщении кислородом образцов монокристаллического тантала в виде фольги при 200—600°C и $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 сначала происходит растворение кислорода в металлической решетке (статистическое распределение кислорода на междоузлиях). С ростом концентрации кислорода далее образуются субоксиды TaO_x , TaO_y , TaO_z с периодическим порядком атомов кислорода; при составе TaO возникает новая кристаллическая решетка монооксида [125]. При 1200—1600°C и $p_{O_2} < 10^{-2}$ мм рт. ст. поглощение кислорода во времени может быть разделено на три области (рис. 317) [124, 136]: линейная область I (растворение кислорода в металле без различия образования оксидов, хемосорбция кислорода является лимитирующим звеном); параболическая область II, в которой скорость поглощения кислорода снижается со временем реакции t (растворение кислорода в металле, первые следы оксидов, диффузия в тантал является лимитирующим звеном); область III, в которой значение v возрастает во времени t (образование Ta_2O_5 , хемосорбция кислорода является значительным фактором в определении лимитирующего звена процесса). При температуре выше 1700°C, кроме образования оксидов, происходит их испарение. В линейной области I для скорости растворения кислорода v_0 в образцах из проволоки тантала диаметром 0,5 мм при 1100—2000°C и $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. справедливо уравнение (v_0 , $mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$) [154]: $v_0 = 1,16 \cdot 10^3 r p_{O_2} = 1,16 \cdot 10^3 p_{O_2} / [1 + 1,11 \cdot 10^{-1} \exp(11\,500/RT)]$. Температурная зависимость коэффициента реакции r , рис. 303.

Лимитирующим звеном является в значительной степени диссоциативная хемосорбция O_2 (энергия активации 11,5 ккал/моль O_2).

При более длительной реакции (более высокие концентрации кислорода) скорость растворения кислорода снижается; возрастает степень заполнения металлической поверхности атомами кислорода, адсорбированными на ней [154, 155].

В водяном паре для скорости поглощения кислорода v_0 образцами тантала в виде проволоки диаметром 0,5 мм при $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и 1100—1700°C и для непродолжительной реакции справедливо выражение (v_0 , $mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$) [165, 166]: $v_0 = 7,71 \cdot 10^2 r p_{H_2O} = 4,39 \cdot 10^2 p_{H_2O} \exp \times (-7340/RT)$.

Температурная зависимость коэффициента реакции, рис. 303. Одновременное растворение кислорода и водорода в тантале при высоких температурах происходит не может [165, 166]. Кинетику реакции водяного пара с танталом (образцы в виде пластины толщиной 1 мм) при 10^{-6} — 10^{-3} мм рт. ст. и 1000—1430°C см. [204].

Дегазация [137, 138, 152, 158, 163, 206, 207]. Кислород выделяется из твердых растворов $Ta-O$ лишь при температурах выше 1600°C в форме летучих оксидов TaO_r и TaO_{2r} . При начальной концентрации $c_0 < 0,3\%$ (ат.) O преобладает испарение TaO_r , скорость испарения подчиняется уравнению реакции первого порядка, и справедливо выражение [1700—2200°C, 10^{-2} — $0,3\%$ (ат.) O , толщина образцов < 1 мм, v_0 , $mg \cdot O \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$, c , % (ат.)] [136]: $v_0 = 2,07 \cdot 10^{14} c \exp(-132\,100/RT)$. Из него можно вывести уравнение для поглощения кислорода образцами в виде тонких пластин: $lg c/c_0 = -1,02 \cdot 10^{11} F/Mt \exp(-132\,100/RT)$, где F — поверхность образцов, cm^2 ; M — масса образца, g ; t — время дегазации t , мин. При более высоких концентрациях кислорода справедливо соотношение: $v_0 = v_1 c + v_2 c^2$, причем $v_2 c^2$ — ответственно за скорость испарения TaO_{2r} [158]. Лимитирующими звеньями процесса являются образование и испарение летучих оксидов (энергия активации TaO_r 132 ккал/моль, TaO_{2r} — 110 ккал/моль) [158].

Стационарные состояния [153, 156, 160, 161] существуют между поглощением кислорода из O_2 и удалением его в виде летучих оксидов TaO_r и TaO_{2r} при 1940—2500°C и $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. O_2 [160]. Для $c < 0,5\%$ (ат.) O справедливо выражение (предпочтительно испарение TaO): $c = 2,03 \cdot 10^{-3} p_{O_2} \exp(68\,350/RT)$ и для скорости суммарного процесса поглощения и удаления кислорода существует уравнение (v_0 , $mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$): $v_0 = 3,55 \cdot 10^6 p_{O_2} \exp(-43\,000/RT)$ (1940—2100°C).

Изотермы, связывающие p и c , представлены на рис. 318 [160].

По данным работы [161], в водяном паре при $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и $1850 - 2560^\circ\text{C}$ возникает стационарное состояние. Для $c < 0,3\%$ (ат.) О справедливо выражение (предпочтительно испарение TaO): $c = 1,35 \times 10^{-2} p_{\text{H}_2\text{O}} \exp(54640/RT)$ и для скорости суммарного процесса (v_0 мг·см $^{-2}$ ·мин $^{-1}$): $v_0 = 1,5 \cdot 10^6 p_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-44100/RT)$ ($1850 - 2150^\circ\text{C}$). Изотермы, связывающие p и c , представлены на рис. 319 [161].

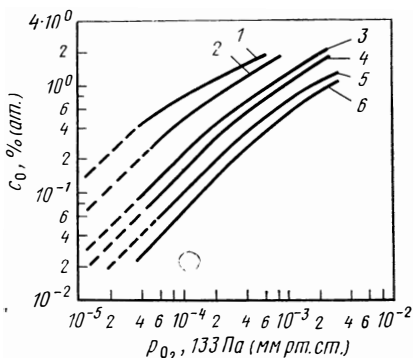


Рис. 318. Изотермы (p, c) стационарного состояния при нагреве тантала в O_2 [160], $^\circ\text{C}$:

1 — 1940; 2 — 2030; 3 — 2190; 4 — 2250; 5 — 2400; 6 — 2500

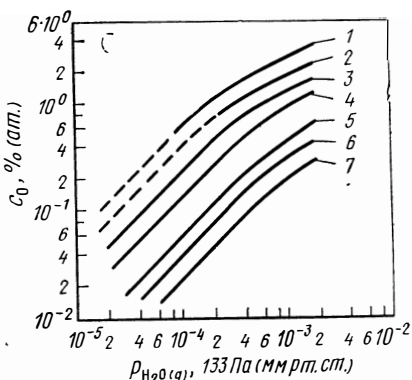


Рис. 319. Изотермы (p, c) стационарного состояния при нагреве тантала в водяном паре [161], $^\circ\text{C}$:

1 — 1850; 2 — 1910; 3 — 2020; 4 — 2130; 5 — 2250; 6 — 2430 7 — 2560

Процессы выделения [58, 84, 123, 162]. В пересыщенных твердых растворах $\text{Ta}-\text{O}$ с 3 или 4% (ат.) О при старении около $500 - 900^\circ\text{C}$ происходит выделение пластинчатых частиц TaO_x , которые растут по свободной поверхности или границам зерен внутри металла [162], по данным [123] — по поверхностям $\{100\}$ Та. При 900°C выделения состоят из отдельных тонких параллельных пластин, четко фиксируемых оптически [123]. При 400°C , кроме TaO_x , образуется TaO_y , при 300°C — только TaO_y . При 200 и 150°C возникает упрочнение, очевидно, обусловленное когерентным выделением кубического оксида. Влияние времени старения на твердость после старения твердых растворов $\text{Ta}-\text{O}$ с 4% (ат.) О при $150 - 300^\circ\text{C}$, рис. 320 [162].

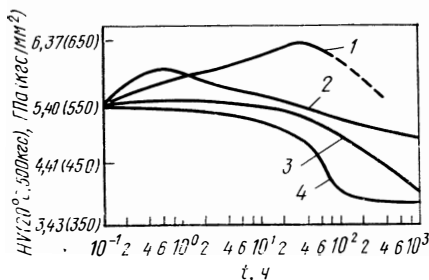


Рис. 320. Изменение твердости HV образцов сплавов $\text{Ta}-\text{O}$ с 4% (ат.) О после старения при $150 - 300^\circ\text{C}$ [162] при температуре, $^\circ\text{C}$:

1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 300

Параметры решетки [58, 123, 162]. Для значения $a, \text{Å}$, при комнатной температуре справедливо выражение: $a = 3,3020 + 0,0039c$ [0 — 3,6% (ат.) О] [123].

Электросопротивление [110, 167—169, 204]. Для значения ρ , мкОм·см, при 10°C справедливо выражение: $\rho = 12,9 + 5,1c$ [0—1,2% (ат.) O] [110]. При 0—1170°C и 0—3% (ат.) O получено следующее выражение (t' , 0°C) [204]: $\rho = 12,7(1 + 3,05 \cdot 10^{-3} t' + 0,366 c)$, причем добавочное сопротивление независимо от температуры составляет 4,6 мкОм·см/% (ат.) O.

Сверхпроводимость [31, 112, 203]. Критическая температура падает от 4,483 до 3,425 К при растворении до 3% (ат.) O [31, 203].

Термо-э. д. с., по сравнению с медью [123] возрастает при 65°C от —4,75 мкВ/°C на —0,5 мкВ/°C при растворении 4% (ат.) O.

Магнитная восприимчивость [170]. Для χ , см³/г, при комнатной температуре справедливо выражение: $\chi = 0,93 \cdot 10^{-6} - 0,024 \cdot 10^{-6}c$ [0—4,4% (ат.) O].

Внутреннее трение [113—115, 117, 169—172]. Растворенный кислород обуславливает появление максимума затухания (эффект Снука), который находится для 1 Гц при 155°C [115]. Для затухания в Q_{\max}^{-1} справедливо выражение: $Q_{\max}^{-1} = 0,0722c$ [0—1,3% (ат.) O] [170]. Это соответствует удельной интенсивности релаксации $\Delta\Delta_r/\Delta c = 0,144$ [% (ат.) O]⁻¹. Пик Снука расширяется с возрастанием концентрации кислорода, что объясняется взаимодействием его атомов. В работе [114] широкий пик разрешен как два отдельных пика при 162 и 137°C (0,6 Гц) с различными временами релаксации, причем Q_{\max}^{-1} зависит от c линейно (релаксация отдельных атомов кислорода) или по квадратичной зависимости от c (релаксация атомов O, пары атомов O). Об образовании пар кислорода см. также [172].

Твердость [58, 123, 143, 162, 170], рис. 297. Твердость по Виккерсу HV (500 кгс) возрастает нелинейно при комнатной температуре от 70 до 555 кгс/мм² при растворении до 4% (ат.) O [162].

Модуль упругости [170]. Значение E растет линейно от 18 200 до 19 150 кгс/мм² при растворении до 1% (ат.) O.

Предел текучести [77, 110, 118]. Для нижнего предела текучести σ_H , кгс/мм², при комнатной температуре справедливо выражение (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией <110>, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} c^{-1}$): $\sigma_H = 12,5 + 40c$ [0,1—1% (ат.) O] [110, 118].

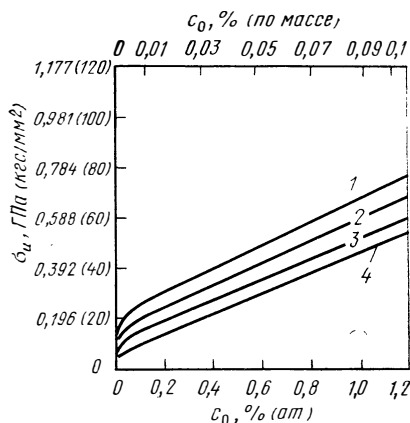


Рис. 321. Влияние кислорода на нижний предел текучести σ_H тантала при температуре, °C (образцы в виде проволоки с бамбуковидной структурой и ориентацией <110>, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} c^{-1}$) [110]:

1 — минус 60; 2 — минус 30; 3 — 25; 4 — 90

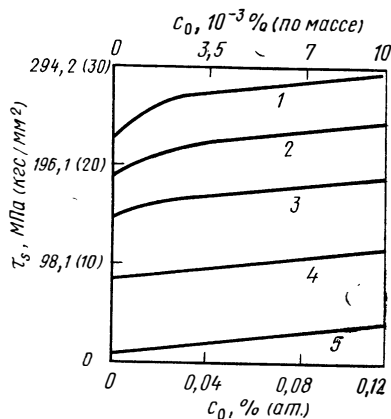


Рис. 322. Влияние кислорода на критическое напряжение сдвига монокристаллических образцов тантала при температуре, °C [77]:

1 — минус 196; 2 — минус 160; 3 — минус 117; 4 — минус 45; 5 — 177

При концентрации ниже 0,1% (ат.) О значение $\sigma_{и}$ уменьшается сильнее, чем при линейной зависимости ($\sigma_{и}=7$ кгс/мм² для тантала, в значительной степени очищенного от газов). Влияние кислорода на $\sigma_{и}$ для различных температур см. рис. 321 [110]. Для 0,2—1% (ат.) О и интервала температур от -60 до +90°C получен практически не зависящий от температуры коэффициент упрочнения около 40 кгс/мм² на 1% (ат.) О. Концентрационную зависимость τ_{S} для образцов монокристаллов тантала с очень незначительным содержанием кислорода при различных температурах см. на рис. 303 и 322 [77].

Предел прочности при растяжении, уменьшение поперечного сечения, относительное удлинение при разрыве [47, 170]. Влияние кислорода на $\sigma_{в}$, ψ

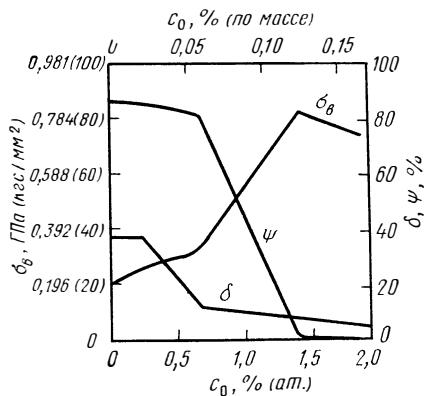


Рис. 323. Влияние кислорода на предел прочности тантала при растяжении $\sigma_{в}$, уменьшение поперечного сечения ψ и относительное удлинение при разрыве δ [170]

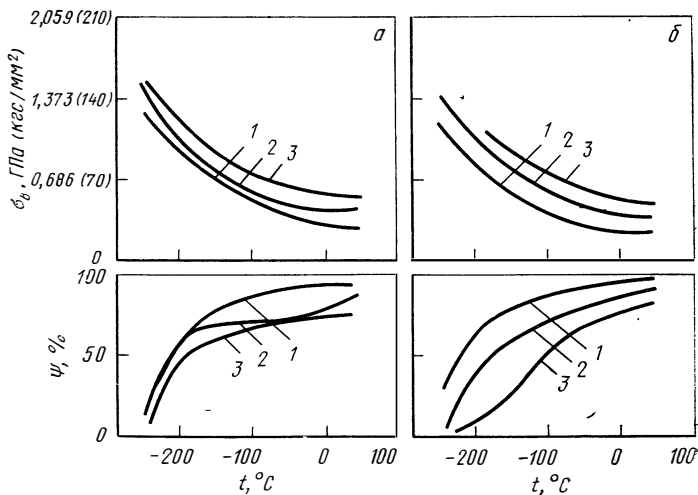


Рис. 324. Влияние температуры на предел прочности при растяжении $\sigma_{в}$ и уменьшение поперечного сечения ψ образцов кислородсодержащего тантала после деформации (а) и рекристаллизации (б) (величина зерна ASTM 3, скорость удлинения $6,7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) [47], при $c, \%$ (ат.) О:

1 — образцы чистого тантала; 2 — 0,55; 3 — 0,85

и δ при комнатной температуре см. на рис. 323 [170]. Температурную зависимость σ_B и ψ для разных концентраций кислорода и различных видов обработки материалов см. на рис. 324 [47].

Переход из хрупкого состояния в пластичное [47]. Влияние кислорода на температуру перехода t_n тантала см. на рис. 325.

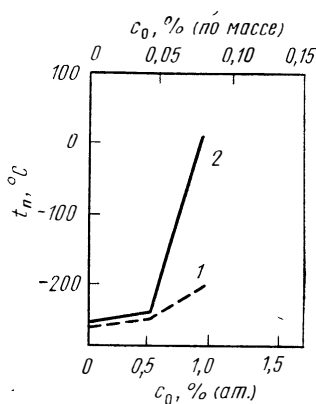


Рис 325. Влияние кислорода на температуру t_n перехода тантала из пластичного состояния в хрупкое [47]:

1 — деформированные образцы; 2 — рекристаллизованные

Тройные системы

Ta—H—C. Абсорбция углерода в тантал из CH_4 , C_2H_2 и C_5H_{12g} , см. Ta—C [70—72, 204, 205].

Ta—H—O. Абсорбция углерода в тантал из CH_4 , C_2H_2 и C_5H_{12} , см. Ta—O [165, 166, 204]. Стационарное состояние между поглощением кислорода из водяного пара и удалением в виде летучих оксидов: TaO_g , TaO_2g , Ta—O [161].

Ta—C—N. Диаграмма состояния [1, 174]. Диаграмма состояния системы Ta—TaC—Ta₃N для 1250—1450°C [174].

Ta—C—O. Диаграмма состояния [1, 175]. Используя термодинамические значения для карбидов и оксидов тантала в работе [175], определили стабильные фазы выше 1030°C при 1 ат СО.

Равновесное давление СО над твердыми растворами Ta—C—O [62, 176]:

$$\lg p_{\text{CO}} = \lg c_{[\text{C}]} + \lg c_{[\text{O}]} + 5,1 - 14200/T \quad (1700 - 2000^\circ \text{C}) \quad [62];$$

$$\text{CO} = [\text{C}]_{\text{Ta}_T} + [\text{O}]_{\text{Ta}_T} : \quad \Delta G^\circ = -65000 + 28,3 T \quad (1700 - 2000^\circ \text{C}) \quad [62].$$

Окисление тантала в CO_2 при атмосферном давлении и 700—950°C [177].

Ta—N—O. Диаграмма состояния [1]. Тройные фазы: $\text{TaN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$; $\text{TaN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$; $\text{TaN}_{0,65}\text{O}_{0,35}$; $\text{TaN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ [178]; $\text{Ta}_2(\text{O}_x, \text{N}_{1-x})$ гексагональная [179]; TaON моноклинная [85].

Скорость окисления тантала в O_2 при 360 мм рт. ст. и 600—925°C снижается по сравнению с взаимодействием с N_2 (до 250 мм рт. ст.) [148].

Для нижнего предела текучести σ_n , кгс/мм², при комнатной температуре и одновременном растворении азота и кислорода справедливо соотношение (образцы из проволоки бамбуковидной структуры с ориентацией $\leq 110^\circ$, скорость удлинения $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$): $\sigma_n = 12,5 + 69 c_{[\text{N}]} + 40 c_{[\text{O}]} \quad [0,1 - 1\% \text{ (ат.) (O+N)}]$ [110, 118]. При концентрации ниже 0,1% (ат.) (N+O) значение σ_n уменьшается сильнее, чем линейная зависимость концентрации металлоида ($\sigma_n = 7 \text{ кгс/мм}^2$ для тантала, в значительной степени очищенного от газа).

Ta—Cr—C. Изотермический разрез при 1000°C [180].

Ta—Hf—C. Диаграмма состояния [173, 181, 182]. Изотермический разрез при 2050°C [173, 181]; изотермический разрез при 1850°C [182]. Образование твердого непрерывного раствора между TaC и HfC при 2050°C [173].

Ta—Nb—C. Диаграмма состояния [173, 183, 184]. Изотермические разрезы при 1730°C [183] и 1000°C [184].

Ta—Ti—C. Диаграмма состояния [173, 184, 185]. Изотермический разрез при 1820°C [184]. Образование непрерывных твердых растворов между TaC и TiC [173].

Ta—V—C. Диаграмма состояния [173, 183, 184, 187]. Изотермический разрез при 1730°C [183], часть диаграммы состояния системы TaC—VC при 1100—3800°C ниже 1350°C характеризуется изменением растворимости [186, 187].

Ta—Zr—C. Диаграмма состояния [173, 184, 188]. Изотермический разрез при 1450°C [184, 188].

Ta—Re—N. Внутреннее трение [189]. Измерения пиков затуханий образцов сплавов Ta с 1,3; 2,1 и 3,8% (ат.) Re, а также с 0,06% (ат.) N при 0,8 Гц. Кроме идеального максимума пика затухания эффекта Снука (энергия активации $Q=37,5$ ккал/моль), с помощью ЭВМ на кривой затухания зафиксированы два широких максимума для 3,8% (ат.) Re, которые обусловлены взаимодействием пар Re—N (380°C, $Q=40,2$ ккал/моль) или комплексов Re_xN (425°C, $Q=42,5$ ккал/моль). Интенсивность релаксации обычного максимума затухания эффекта Снука снижается с ростом содержания азота вследствие взаимодействия Re—N. Этим может быть объяснено разупрочнение сплавов Nb—Re—N [189, 190].

Ta—Si—N. Диаграмма состояния [1, 191]. Изотермический разрез для 1600°C [191].

Ta—Hf—O. Окисление сплавов тантала с 7,3% (ат.) Mo при 950°C поликристаллических образцов тантала в O_2 увеличивается в результате добавки 4,04% (ат.) Hf при 760 мм рт. ст. и в интервале температур 850—1000°C [193]. При более высоких концентрациях гафния, напротив, стойкость к окислению тантала улучшается при температурах выше 1200°C. Для 1400°C наблюдается наименьшая скорость окисления сплавов тантала при добавках гафния до 20% [195]. В работе [201] сообщается о высокой стойкости к окислению сплавов тантала с 20% (ат.) Hf; это объясняется существованием прочного стабилизированного окисла HfO_2 , растущего по параболической зависимости от времени.

Ta—K—O. Диаграмма состояния части системы $Ta_2O_5—K_2O$ [173]. Коррозия [192, 196]. Исследовано влияние кислорода на совместимость тантала и $K_{ж}$ при 600, 800 и 1000°C. Увеличение концентрации кислорода в калии приводит к дополнительному растворению тантала в $K_{ж}$, причем образуется, очевидно, тройной оксид. Если содержание кислорода в тантале превышает определенную величину, то калий проникает в тантал. Предельная концентрация для коррозии по границам зрен составляет 0,56; 0,8 или 1,1% (ат.) O для 600, 800 или 1000°C.

Ta—Li—O. Диаграмма состояния части системы $Ta_2O_5—Li_2O$ [173]. Расчет термодинамического равновесия реакции $[O]_{Ta_T}=[O]_{Li_{ж}}$ для 500—800°C [173].

Ta—Mo—O. Окисление сплавов тантала с 7,3% (ат.) Mo при 950°C [197].

Ta—Na—O. Диаграмма состояния части системы $Ta_2O_5—Na_2O$ [173]. Термодинамический расчет равновесия реакции $[O]_{Ta_T}=[O]_{Na_{ж}}$ [173]. Коррозия [198]. Исследовано влияние кислорода на совместимость тантала с $Na_{ж}$ при 600°C. Увеличение содержания кислорода в $Na_{ж}$ от 0,007 до 1,7% (ат.) приводит к дополнительному растворению тантала в $Na_{ж}$, при этом на тантале образуется, очевидно, прочный тройной оксид.

Ta—Nb—O. Окисление [173, 195, 199]. Сплавы тантала с 3,55; 5,95 и 11,15% (ат.) Nb (образцы моно- или поликристаллические) в сухом O_2 при 740 мм рт. ст. и 850—1050°C. Для поликристаллических образцов тантала до-

бавки ниобия снижают скорость окисления, подчиняющуюся линейной зависимости от времени, при всех температурах [199].

Ta—Th—O. Диаграмма состояния [173]. Окисление на воздухе [173, 195].

Ta—Ti—O. Диаграмма состояния части системы $TaO_2—TiO_2$ и $Ta_2O_5—TiO_2$ (диаграмма состояния в интервале температур 0—1900°C), тройные оксиды [173]. Окисление сплавов Ta с 71,5% (ат.) Ti на воздухе при 1000, 1200 и 1400°C; увеличение массы, константы скорости [173, 195].

Ta—V—O. Диаграмма состояния части системы $TaO_2—VO_2$ и $Ta_2O_5—V_2O_5$, тройные оксиды [173]. Окисление сплавов тантала с 15,7; 28,4 и 60,4% (ат.) V при 1200°C [173, 195].

Ta—W—O. Диаграмма состояния [202]. Окисление сплавов тантала с различным содержанием вольфрама в кислороде или на воздухе при 700—1300°C (например, сплавы тантала с 3,9% (ат.) W, образцы моно- и поликристаллические, 740 мм рт. ст. O_2 , 850—1100°C, см. обзор [200]).

Ta—Zr—O. Диаграмма состояния [173]. Окисление сплавов с цирконием до 57% (ат.) в сухом воздухе при 1000, 1200 и 1400°C; увеличение массы в зависимости от концентрации циркония [173, 195].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, Teil B, Lieferung 1, Weinheim: Verlag Chemie 1970.
2. Miller, G. L.: Tantalum and Niobium, London: Butterworths 1959.
3. Kieffer, R.; Braun, H.: Vanadin, Niob, Tantal, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1963.
4. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metals Hydrides, New York: Academic Press 1968.
5. Goldschmidt, H. J.: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
6. Veleckis, E.; Edwards, R. K.: J. Phys. Chem. 73 (1969) 683.
7. Waite, T. R.; Wallace, W. E.; Craig, R. S.: J. Chem. Phys. 24 (1956) 634.
8. Ducastelle, F.; Chaudron, R.; Costa, P.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 1247
9. Pryde, J. A.; Tsong, I. S. T.: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 297.
10. Amato, I.; Negro, A.: J. Less — Common Metals 16 (1968) 468.
11. Соменков В. А., Гурская А. В., Землянов М. Г., Кост М. Е., Черноплёков Н. А., Чертков А. А. — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, вып. 9, с. 2697.
12. Saba, W. G.; Wallace, W. E.; Sandmo, H.; Craig, R. S.: J. Chem. Phys. 35 (1961) 2148.
13. Stalinski, B.: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 724.
14. Wanagel, J.; Sass, S. L.; Batterman, B. W.: Phys. stat. sol. (a) 11 (1972) K 97.
15. Wallace, W. E.: J. Chem. Phys. 35 (1961) 2156.
16. Mallett, M. W.; Koehl, B. G.: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 611.
17. Kofstad, P.; Wallace, W. E.; Hyvönen, L. J.: J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 5015.
18. Poulter, K.; Pryde, J. A. In Proc. 4 th Int. Vac. Congr. I. P. P. S., Part 1. Manchester (1968) 111.
19. Pryde, J. A.; Tsong, I. S. T.: Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 2766.
20. Huang, Y. C.; Fujita, K.: Tokai University, Tokyo, private Mitteilung.
21. Hanada, R.; Suganuma, T.; Kimura, H.: Scripta Met. 6 (1972) 483.
22. Langeberg, J. C.; McLellan, R. B.: Acta Met. 21 (1973) 897.
23. Schaumann, G.; Völkl, J.; Alefeld, G.: Phys. stat. sol. 42 (1970) 401.
24. Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.: J. Physique 32 (1971) C 2—59.
25. Cantelli, R.; Mazzolai, F. M.; Nuovo, M.: Appl. Phys. 1 (1973) 27.
26. Мерисов Б. А., Хоткевич В. И., Карнус А. И. — ФММ, 1966, т. 22, вып. 2, с. 308.
27. Мерисов Б. А., Сердюк А. Д., Фалько И. И., Хаджай Г. Я., Хоткевич В. И. — ФММ, 1971, т. 32, вып. 3, с. 604.

28. *Wicke, E.; Obermann, A.*: Z. physik. Chem. N. F. 77 (1972) 163.
29. *Völkl, J.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 797.
30. *Birnbaum, H. K.; Wert, C. A.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 806.
31. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, Teil A, Lieferung 2, Weinheim: Verlag Chemie 1969.*
32. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.*: Trans. AIME 188 (1950) 586.
33. *Mallett, M. W.; Koehl, B. G.*: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 968.
34. *Мазаев А. А., Аварбэ П. Г.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 4, с. 268.
35. *Stalinski, B.*: Bull. Acad. Polon Sci. Classe 111, 2 (1954) 245.
36. *Kelley, K. K.*: J. Chem. Phys. 8 (1940) 316.
37. *Sieverts, A.; Gotta, A.; Halberstadt, S.*: Z. anorg. allgem. Chem. 187 (1930) 155.
38. *Pryde, J. A.; Tsong, I. S. T.*: Acta Met. 19 (1971) 1333.
39. *Garcia, E. A.*: Z. Metallkde. 63 (1972) 561.
40. *Horn, F. H. et al.*: Phys. Rev. 61 (1942) 738.
41. *Horn, F. H.; Ziegler, W. T.*: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2762.
42. *Hillig, W. B.*: Diss. Univ. of Michigan 1954.
43. *Koffstad, P.; Butera, R. A.*: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1517.
44. *Buchholz, J.; Völkl, J.; Alefeld, G.*: Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 318.
45. *Perkins, R. H.*: Rpt. LA — 2136 (1957) 1.
46. *Wriedt, H. A.; Oriani, R. A.*: Scripta Met. 8 (1974) 203.
47. *Imgram, A. G.; Bartlett, E. S.; Ogden, H. R.*: Trans. AIME 227 (1963) 131.
48. *Owen, C. V.; Scott, T. E.*: Met. Trans. 3 (1972) 1715.
49. *Berlincourt, T. G.; Bickel, P. W.*: Phys. Rev. B 2 (1970) 4838.
50. *Storms, E. K.*: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
51. *Kieffer, R.; Benesovsky, F.*: Hartstoffe, Wien: Springer 1963.
52. *Rudy, E.*: Rpt. AF 33 (615) 1249 (1969) und E. Rudy, D. P. Harmon: Rpt. AFML — TR — 65—2, Pt. I, Vol. V (1965).
53. *Lesser, R.; Brauer, G.*: Z. Metallkde. 49 (1958) 622.
54. *Villagrana, R. E.; Thomas, G.*: Phys. stat. sol. 9 (1965) 499.
55. *Rao, P.; Thomas, G.*: Scripta Met. 4 (1970) 243.
56. *Yvon, K.; Parthé, E.*: Acta Crystallogr. B 26 (1970) 149.
57. *Martin, J. L. et al.*: Phil. Mag 24 (1971) 1355.
58. *Vaughan, D. A.; Stewart, O. M.; Schwartz, C. M.*: Trans. AIME 221 (1961) 937.
59. *Ogden, H. R.; Schmidt, F. E.; Bartlett, E. S.*: Trans. AIME 227 (1963) 1458.
60. *Gebhardt, E.; Fromm, E.; Roy, U.*: Z. Metallkde, 57 (1966) 682.
61. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.; Klais, R.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 97.
62. *Fromm, E.*: J. Less — Common Metals 14 (1968) 113.
63. *Worrell, W. L.; Chipman, J.*: J. Phys. Chem. 68 (1964) 860.
64. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
65. *Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н.* — ФММ, 1966, т. 22, вып. 2, с. 234.
66. *Son, P.; Miyake, M.; Sano, T.*: Technol. Rpt. Osaka Univ. 18 (1968) 317.
67. *Schmidt, F. A.; Carlson, O. N.*: J. Less — Common Metals 26 (1972) 247.
68. *Калинович Д. Ф., Ковенский И. И., Смолин М. Д.* — ФММ, 1964, т. 18, вып. 2, с. 314.
69. *Suzuki, H. et al.*: Bull. Tokyo Inst. Technol. 90 (1969) 105.
70. *Hörz, H.; Lindenmaier, K.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 85.
71. *Hörz, G.*: Metall 27 (1973) 680.
72. *Hörster, H.; Kauer, E.*: Ber. Bunsenges. 66 (1962) 667.
73. *Hörz, G.; Lindenmaier, K.; Klais, R.*: J. Less — Common Metals 35 (1974) 77.
74. *Santoro, G.; Probst, H. B.*: Advan. X Ray Anal. 7 (1965) 126.
75. *Dubois, J.; Mal, C.; Rivière, R.*: Mém. Sci. Rev. Mét. 70 (1973) 327.
76. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: J. Appl. Phys. 28 (1957) 255.

77. *Smialek, R. L.; Mitchell, T. E.*: Phil. Mag. 22 (1970) 1105.
78. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.; Fromm, E.*: Z. Metallkde. 52 (1961) 464.
79. *Geils, R. H.; Potter, D. I.*: Met. Trans. 4 (1973) 1469.
80. *Schönberg, N.*: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 199.
81. *Brauer, G.; Zapp, K. H.*: Z. anorg. allg. Chem. 277 (1954) 129.
82. *Bakish, R.*: J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 574.
83. *Seraphim, D. P.; Stemple, N. R.; Novick, D. T.*: J. Appl. Phys. 33 (1962) 136.
84. *Усиков М. П., Хачатурян А. Г.* — «Кристаллография», 1968, вып. 6, с. 1045.
85. *Brauer, G.; Weidlein, J.; Strähle, J.*: Z. anorg. allg. Chem. 348 (1966) 298.
86. *Terao, N.*: Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 248.
87. *Swisher, J. H.; Read, M. H.*: Met. Trans. 3 (1972) 489.
88. *Jung, P.; Trenzinger, K.*: Acta Met. 22 (1974) 123.
89. *Popović, M.*: Dissertation, Universität Stuttgart (1975).
90. *Griffiths, R.; Pryde, J. A.*: Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2599.
91. *Ревякин А. В., Козина Л. Н.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 2, с. 79.
92. *Bunn, P.; Wert, C. A.*: Trans. AIME 230 (1964) 936.
93. *Pemslar, J. P.*: J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 744.
94. *Ang, C. Y.*: Acta Met. 1 (1953) 123.
95. *Albrecht, W. M.* et al.: Trans. AIME 221 (1961) 110.
96. *Östhaagen, K.; Kofstad, P.*: J. Less — Common Metals 5 (1963) 7.
97. *Gasser, R. P. H.; Lawrence, C. P.; Newman, D. G.*: Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2916.
98. *Griffiths, R.; Pryde, J. A.*: Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2522.
99. *Oguri, T.*: Japan J. Appl. Phys. 9 (1970) 1453.
100. *Oguri, T.*: Japan J. Appl. Phys. 9 (1970) 1461.
101. *Yamazaki, H.; Oguri, T.; Kanomata, I.*: Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 304.
102. *Yamazaki, H.*: Japan J. Appl. Phys. 10 (1971) 409.
103. *Rosner, D. E.; Steinheil, E.; McArthur, D. P.*: Met. Trans. 4 (1973) 2221.
104. *Hörz, G.; Gebhardt, E.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 812.
105. *Griffiths, R.; Pryde, J. A.*: Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 507.
106. *Lamb, W. G. P.*: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 1137.
107. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.; Dürrschnabel, W.*: Z. Metallkde. 49 (1958) 577.
108. *Trenzinger, K.; Jung, P.; Schilling, W.*: Acta Met. 22 (1974) 937.
109. *Волков А. К., Кидин И. Н., Рожнова Т. М., Штремель М. А.* — ФММ, 1971, т. 31, вып. 2, с. 330.
110. *Puhr — Westerheide, J.*: Dissertation, Universität Stuttgart 1973.
111. *Hörz, G.*: unveröffentlicht.
112. *Ralls, K. M.; Wulff, J.*: J. Less — Common Metals 11 (1966) 127.
113. *Mary, J. W.; Baker, G. S.; Sivertsen, J. M.*: Acta Met. 1 (1953) 193.
114. *Powers, R. W.; Doyle, M. V.*: Acta Met. 4 (1956) 233.
115. *Szkopiak, Z. C.; Elias, W.*: J. Less — Common Metals 11 (1966) 273.
116. *Hantel, M.; Schittko, F.* — J.: Z. angew. Phys. 24 (1968) 118.
117. *Фонштейн Н. М., Саррак В. И., Масленков С. Б.* — ФММ, 1969, т. 28, вып. 4, с. 723.
118. *Puhr — Westerheide, J.; Elßner, G.*: J. Less — Common Metals 20 (1970) 371.
119. *Lachenmann, R.; Schultz, H.*: Scripta Met. 4 (1970) 709.
120. *Chang, L. L. Y.; Phillips, B.*: J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 527.
121. *Jehn, H.; Olzi, E.*: J. Less — Common Metals 27 (1972) 297.
122. *Schönberg, N.*: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 240.
123. *Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.*: Z. Metallkde. 50 (1959) 521.
124. *Kofstad, P.*: High — Temperature Oxidation of Metals, New York: Wiley 1966.
125. *Steeb, S.; Benner, J.*: Metall 21 (1967) 93.
126. *Niebuhr, J.*: J. Less — Common Metals 10 (1966) 312.

127. Terao, N.: Japan. J. Appl. Phys. 6 (1967) 21.
128. Lehovec, K.: J. Less — Common Metals 7 (1964) 397.
129. van Landuyt, J.; Wayman, C. M.: Acta Met. 16 (1968) 803.
130. Wayman C. M.; van Landuyt, J.: Acta Met, 16 (1968) 815.
131. Harris, N.; Teylor, A.; Stringer, J.: Acta Met 21 (1973) 1677.
132. Jehn, H.; Fromm, E.: Metall 26 (1972) 1007.
133. Kirchheim, R.: Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1971.
134. Gebhardt, E.; Preisendanz, H.: Z. Metallkde. 46 (1955) 560.
135. Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.: Z. Metallkde. 50 (1959) 521.
136. Kofstad, P.: J. Less — Common Metals 7 (1964) 241.
137. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Jakob, D.: Z. Metallkde, 55 (1964) 432.
138. Fromm, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 477.
139. Worrell, W. L. In Symposium on Thermodynamics, Wien 1965, Vol. 1, IAEA, Wien 1966, p. 131.
140. Krikorian, H.; Carpenter, J. H.: J. Phys. Chem. 69 (1965) 4399.
141. Inghram, M. G.; Chupka, W. A.; Berkowitz, J.: J. Chem. Phys. 27 (1957) 569.
142. Nickerson, W.; Altstetter, C.: Scripta Met. 7 (1973) 377.
143. Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.; Stegherr, A.: Z. Metallkde. 48 (1957) 624.
144. Ong, J. N. Jr.: Trans. AIME 224 (1962) 991.
145. Stringer, J.: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 428.
146. Dooley, R. B.; Stringer, J.: Corrosion Science 10 (1970) 265.
147. McKee, I.; Wallwork, G. R.: J. Less — Common Metals 30 (1973) 249.
148. Stringer, J.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1083.
149. Kilpatrick, M.; Lott, St. K.: J. Less — Common Metals 8 (1965) 299.
150. Adelsberg, L. M.; Pierre, G. R. St.; Speiser, R.: Trans. AIME 239 (1967) 490.
151. Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.: Z. Metallkde. 50 (1959) 248.
152. Hörz, G.: Met. Trans. 3 (1972) 3069.
153. Degreve, F.; Drowart, J.: Rev. A. T. B. Metallurgie 6 (1966) 115.
154. Hörz, G.: Z. Metallkde. 59 (1968) 283.
155. Hörz, G.; Gebhardt, E.: Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 995.
156. Jupille, J.; Pacia, N.; Weber, B.: Le Vide no. 164 (1973) 51.
157. Kampe, D. J.; Lawless, K. R.: Scanning Electron Microscopy, 1971, Part I, Proc. 4 th Annual Scanning Electron Microscope Symposium, IIT Research Institute Chicago, Illinois USA (1971) 201.
158. Fromm, E.: In Symposium on Thermodynamics, Wien 1965, Vol. 11, IAEA, Wien 1966 455.
159. Fromm, E.: Z. Metallkde. 57 (1966) 540.
160. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 58 (1967) 61.
161. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 58 (1967) 120.
162. Hörz, G.: Lele, S.: unveröffentlichte Ergebnisse.
163. Агеев В. Н., Ионов Н. И. — «Физика твердого тела», 1971, т. 13, вып. 6, с. 1557.
164. Rosai, L.; Pesente, P.; Borghi, M.: Vuoto 5 (1972) 3.
165. Jehn, H.: Metall 28 (1974) 699.
166. Jehn, H.; Hörz, G.: Z. Metallkde. 67 (1976).
167. Gebhardt, E.; Seghezzi, H. D.: Z. Metallkde. 48 (1957) 429.
168. Волков А. К., Горицкая Э. А., Кудин И. Н., Рожнова Т. М., Штрель М. А. — ФММ, 1970, т. 29, вып. 5, с. 65.
169. Schlät, F.; Köthe, A.: Acta Met. 14 (1966) 425.
170. Gebhardt, E.; Preisendanz, H.: Z. Metallkde. 46 (1955) 560.
171. Powers, R. W.: Acta Met. 3 (1955) 135.
172. Powers, R. W.; Doyle, M. V.: Trans. AIME 215 (1959) 655.
173. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, Teil B 2, Weinheim: Verlag Chemie 1971.
174. Brauer, G.; Lesser, R.: Z. Metallkde. 50 (1959) 512.
175. Worrell, W. L.; Chipman, J.: Trans. AIME 230 (1964) 1682.
176. Fromm, E.; Heinkel, O.: Z. Metallkde. 58 (1967) 805.
177. Richards, K. J.; Wadsworth, M. E.: Trans. AIME 230 (1964) 33.

178. Schönberg, N.: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 620.
 179. Sawilewski, R. J.: Trans. AIME 221 (1961) 647.
 180. Федоров Т. Ф., Попова Н. М., Горшкова Л. В., Сколоздра Р. В., Кузьма Ю. Б. — «Порошковая металлургия», 1968, вып. 3 с. 42.
 181. Deadmore, D. L.; Zaplatynsky, I.: Rpt. NASA-TN-D-2768 (1965) 1.
 182. Rudy, E.; Nowotny, H.: Monatsh. Chemie 94 (1963) 507.
 183. Rudy, E.: Z. Metallkde. 54 (1963) 213.
 184. Федоров Т. Ф., Гладышевский Е. И. — «Порошковая металлургия», 1965, вып. 1, с. 37.
 185. McMullin, J. G.; Norton, J. T.: Trans. AIME 197 (1953) 1205.
 186. Kieffer, R.; Trabesinger, G.; Reiter, N.: Planseeber. Pulvermet. 17 (1969) 25.
 187. Kieffer, R.: J. Inst. Metals 97 (1969) 164.
 188. Гладышевский Е. И., Федоров Т. Ф., Горшкова Л. В. — ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 5, с. 1169.
 189. Sagues, A. A.; Gibala, R.; Scripta Met. 5 (1971) 689.
 190. Smialek, R. L.; Webb, G. L.; Mitchell, T. E.: Scripta Met. 4 (1970) 33.
 191. Brewer, K.; Krikorian, O.: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 38.
 192. Hickam, C. W. Jr.: J. Less-Common Metals 14 (1968) 315.
 193. Dooley, R. B.; Stringer, J.: J. Less-Common Metals 25 (1971) 115.
 194. Schmidt, F. E.: Rpt. DMIC 133 (1960).
 195. Klopp, W. D.; Maykuth, D. J.; Jaffee, R. I.: Trans. ASM 53 (1961) 637.
 196. Klueh, R. L.: Corrosion 28 (1972) 360.
 197. Dooley, R. B.; Stringer, J.: J. Less-Common Metals 29 (1972) 223.
 198. Klueh, R. L.: Met. Trans. 3 (1972) 2145.
 199. Dooley, R. B.; Stringer, J.: J. Less-Common Metals 24 (1971) 139.
 200. Dooley, R. B.; Stringer, J.: J. Less-Common Metals 25 (1971) 15.
 201. Marnoch, K.: J. Metals 17 (1965) 1225.
 202. Noval, B. A.: Dissertation, Brooklyn Polytechnic 1963.
 203. de Sorbo, W.: Phys. Rev. 130 (1963) 2177; 132 (1963) 107.
 204. Tardif, A.: Dissertation, University Nancy 1972.
 205. Tardif, A.; Michel, J. M.; Wach, J.: Surface Science 26 (1971) 255.
 206. Rosner, D. E.; Chung, H.; Feng, H.: Met. Trans. 5 (1974) 2305.

Глава 8

МЕТАЛЛЫ VIa ПОДГРУППЫ (Г. Йен)

ХРОМ

Хром — водород

Диаграмма состояния [3]. Фазы: α -Cr о. ц. к.; CrH (Cr_{0,5}-CrH) гексагональная; CrH₂(CrH-CrH_{1,7}) кубическая, CrH₂ начинает диссоциировать при температуре выше -10°C [14], окончательная диссоциация осуществляется в интервале 300-400°C [1].

Растворимость [H]_{Cr} [8-12], рис. 326:

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,53 - 1330/T \quad (500 - 730^\circ \text{C}) \quad [12];$$

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 0,93 - 3000/T \quad (730 - 1130^\circ \text{C}) \quad [12].$$

Для давления вплоть до 100 ат в первом приближении выполняется закон $c \sim \sqrt{p}$ [12]. В интервале температур от 300°C до комнатной для изобарной растворимости наблюдается минимум, похожий на аналогичный как в системе Mn-H [9]. В Cr_ж при 1903°C и 760 мм рт. ст. растворяется 0,33% (ат.) H; $\Delta G_{1903^\circ \text{C}} = 24,7$ ккал/моль H [13]. В электролитическом

хроме можно обнаружить очень высокое содержание водорода, которое зависит от состава и температуры ванны [1]. Вероятно, существует большое число метастабильных гидридов [3]. В работе [77] пересыщенное состояние для твердого раствора Cr—H принято вплоть до 20% (ат).

Термодинамические значения [12, 13]

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Cr}_T} : \Delta G^\circ = 6080 + 14,2 T \quad (500 - 730^\circ \text{C}) [12];$$

$$\Delta G^\circ = 1370 + 6,8 T \quad (730 - 1130^\circ \text{C}) [12].$$

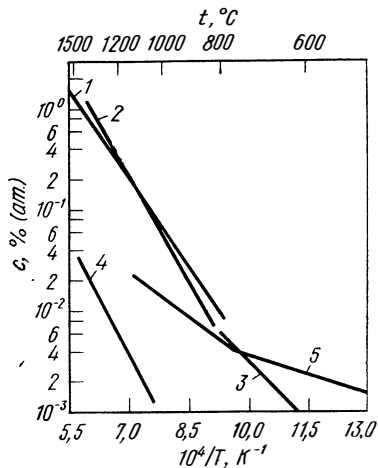


Рис. 326. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода и изобарная растворимость водорода в хроме:

1 — [C] [15]; 2 — [N] [29]; 3 — [N] [31];
4 — [O] [29]; 5 — [H] 0,1 МПа (1 ат) [12]

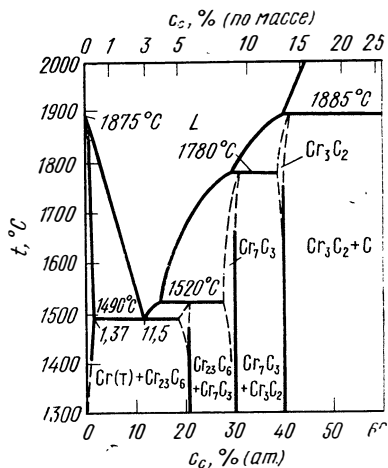


Рис. 327. Система Cr—C [7]

Изменения свойств. Водород практически не влияет на свойства хрома, потому что растворенный при более высоких температурах водород почти полностью выделяется при охлаждении [10]. Также не обнаружено влияния водорода на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное [1].

Хром — углерод

Диаграмма состояния [1, 3, 7], рис. 327. Фазы: Cr_{23}C_6 сложная г. ц. к.; Cr_7C_3 гексагональная; Cr_3C_2 орторомбическая.

Пределы растворимости [C] $_{\text{Cr}_T}$, рис. 326:

$$\lg c = 3,55 - 6040/T \quad (900 - 1490^\circ \text{C}) [15].$$

Термодинамические значения [5, 16, 17, 82]

$$\frac{1}{6} \text{Cr}_{23}\text{C}_6 = [\text{C}]_{\text{Cr}_T} + \frac{23}{6} \text{Cr}_T : \Delta G^\circ = 27600 - 7,04 T$$

$$(900 - 1400^\circ \text{C}) [15]*;$$

$$\frac{23}{6} \text{Cr}_T + \text{C} = \frac{1}{6} \text{Cr}_{23}\text{C}_6 ; \Delta G^\circ = -12800 - 3,05 T$$

$$(830 - 1030^\circ \text{C}) [82].$$

Диффузия [C] $_{\text{Cr}_T}$:

$$D = 8,7 \cdot 10^{-3} \exp(-26500/RT) \quad (150 - 1600^\circ \text{C}) [18] \quad (\text{результаты по-})$$

лучены в опытах по обезуглероживанию в H_2 и в опытах по внутреннему трению). В присутствии H_2 (1 ат) D_0 возрастает на $0,4 \text{ см}^2/\text{с}$ и Q_D — до 39 ккал/моль [19], поэтому и значение D также несколько увеличилось ($1200\text{—}1500^\circ\text{C}$).

Образование карбидов. В углеводородсодержащей атмосфере на поверхности металла образуются следующие одна за другой пленки карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 [20, 21].

Вязкость. В расплавах Cr — C определена кинематическая вязкость ν при 1850°C в зависимости от содержания углерода. После первоначального уменьшения она возрастает снова при 20,7% (ат.) C (Cr_{23}C_6). Это указывает на образование области ближнего порядка [90].

Механические свойства. Температура перехода из хрупкого состояния в пластичное, а также связанные с этим механические свойства хрома, кроме содержания примесей внедрения, зависят от следующих факторов: термической и механической обработок, величины зерна, состояния поверхности, условий опытов и скорости обработки. Влияние этих факторов может в дальнейшем превосходить влияние растворенных примесей [22—25]. Механические свойства изменяются в результате выделения карбидов, а также оксидов и нитридов на границах зерен. На этом основании можно легировать металл в небольших количествах рафинирующими элементами, чтобы в результате образования соединений (например, карбидов) снизить содержание растворенных примесей внедрения во время обработок при плавлении или нагреве. В случае углерода имеют значение добавки титана, циркония, тория, урана [26].

Переход из хрупкого состояния в пластичное. Температуры перехода для образцов медленно охлажденных и закаленных от 1200°C см. рис. 328 [33].

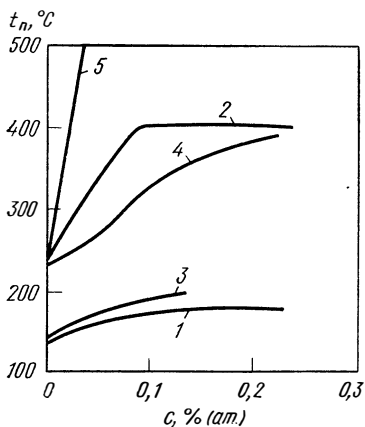


Рис. 328. Влияние углерода и азота на температуру t_n перехода хрома из пластичного состояния в хрупкое [22]:

1 — C, образцы медленно охлаждены; 2 — C, образцы закалены в масле с 350°C ; 3 — N, образцы медленно охлаждены; 4 — N, образцы закалены в масле с 350°C ; 5 — N, образцы закалены в воде

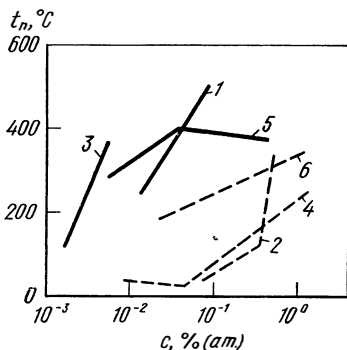


Рис. 329. Влияние углерода, азота и кислорода на температуру t_n перехода хрома из пластичного состояния в хрупкое [25]:

1 — C [23]; 2 — C [41]; 3 — N [40]; 4 — N [41]; 5 — O [23]; 6 — O [55] (сплошные кривые — испытания на растяжение, пунктирные — испытания на изгиб)

Подъем до 0,09% (ат.) соответствует примерно максимальной растворимости углерода при 1200°C [15]. Влияние содержания углерода на температуры переходов, характерных при испытаниях на растяжение и изгиб, см. рис. 329 [25].

Твердость [122], рис. 330. Нижний предел текучести практически не зависит от содержания углерода в случае закаленных образцов ($\sigma_{н} = 17$ кгс/мм²). В случае медленно охлажденных образцов значение $\sigma_{н}$ незначительно увеличивается, при 120°C от 14 до 17 кгс/мм² при 0,03—0,20% (ат.) С. В обоих случаях влияние температуры испытания сказывается в равной степени как зависимость от содержания углерода (120—400°C) [22].

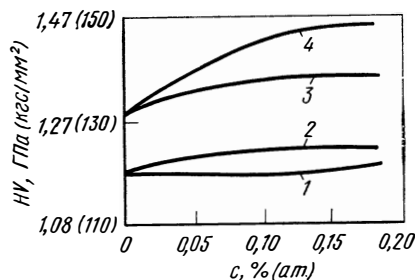


Рис. 330. Влияние углерода и азота на твердость хрома HV [22]:
1 — С; 2 — N (1 и 2 — образцы медленно охлаждены); 3 — С; 4 — N (3 и 4 — образцы закалены)

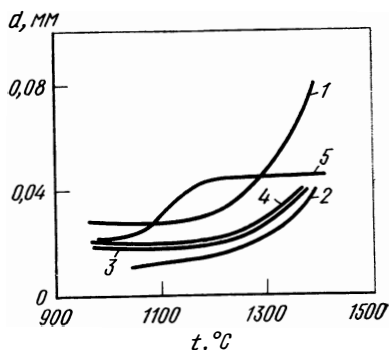


Рис. 331. Рост зерна в образцах хрома с различным содержанием газов (d — средний диаметр зерна; t — температура вакуумного отжига в течение 1 ч; образцы на 80% деформированы при 900°C [23,8].
1 — образцы, практически не содержащие газов; 2 — образцы с 0,065% (ат.) С [0,0150% (по массе)]; 3 — с 0,042% (ат.) О [0,0130% (по массе) О]; 4 — с 0,180% (ат.) О [0,0550% (по массе) О]; 5 — с 0,056% (ат.) N [0,0150% (по массе) N]

Рост зерна, см. рис. 331. Углеродистый хром [0,065% (ат.) Cr] обнаруживает замедленный рост зерна по сравнению с иодидным после 75—80%-ной деформации в результате радиальнойковки при 900°C [8, 23].

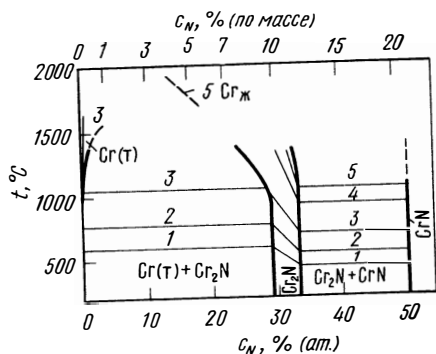


Рис. 332 Система Cr—N с изобарами [29, 32, 78], 133 Па (мм рт. ст.):
1 — 10⁻⁴; 2 — 10⁻²; 3 — 10⁰; 4 — 10²; 5 — 760

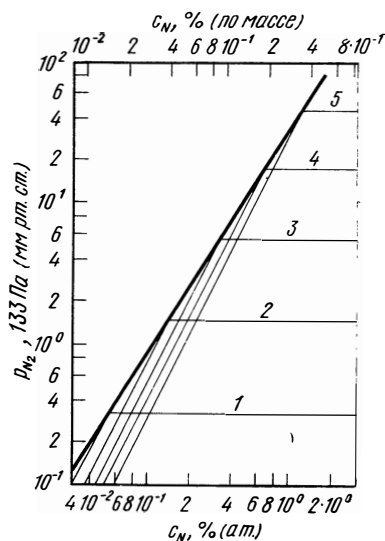


Рис. 333. Изотермы (p, c) в системе Cr—N [31, 32], °C:
1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1300; 5 — 1400

Диаграмма состояния [4, 27, 78, 93], рис. 322. Фазы: Cr_2N г. п. у.; CrN г. ц. к., тип NaCl . Эвтектика при 1640°C с 3; 13 и примерно 20% (ат.) N для Cr_τ , Cr_μ и CrN [93].

Растворимость, рис. 333.

$$[\text{N}]_{\text{Cr}_\tau} : \lg c = 1/2 \lg p + 0,1 - 1410/T \quad (800 - 1400^\circ\text{C}) \quad [31, 32]^*.$$

$[\text{N}]_{\text{Cr}_\mu}$: при 1898°C и 760 мм рт. ст. растворяется 14% (ат.) N. При $1600 - 1900^\circ\text{C}$ для частично переохлажденного расплава справедливо выражение: $\lg c = 1/2 \lg p - 1,33 + 2260/T$ [28]. При более высоких концентрациях возникают отклонения от $c \sim \sqrt{p}$.

$$[\text{N}]_{\text{Cr}_2\text{N}} : 950 - 1350^\circ [78], 1100 - 1200^\circ\text{C} [85].$$

Пределы растворимости $[\text{N}]_{\text{Cr}_\tau}$ [29—31, 76, 85], рис. 326:

$$\lg c_{\text{max}} = 4,43 - 7250/T \quad (800 - 1320^\circ\text{C}) [29];$$

$$\lg c_{\text{max}} = 1,62 - 4130/T \quad (400 - 900^\circ\text{C}) [31].$$

Давление диссоциации $\text{CrN}_{0,76}$ [32, 78].

$$\lg p_{\text{N}_2} = 8,67 - 11680/T \quad (1100 - 1400^\circ\text{C}) [32].$$

Нитрид $\text{Cr}_2\text{N}_{0,76}$ является средним значением для нижней фазовой границы Cr_2N , зависимость в значительной мере от температуры [78].

Термодинамические значения [5, 39, 32]

$$1/2 \text{N}_2 = [\text{N}]_{\text{Cr}_\tau} : \Delta G^\circ = 6400 + 2,15 T \quad (1100 - 1400^\circ\text{C}) [29, 32]^*;$$

$$1,32 \text{Cr}_2\text{N}_{0,76} = [\text{N}]_{\text{Cr}_\tau} + 2,64 \text{Cr}_\tau : \Delta G^\circ = 33100 - 11,1 T \quad (800 - 1400^\circ\text{C}) [29]^*;$$

$$2,64 \text{Cr}_\tau + 1/2 \text{N}_2 = 1,32 \text{Cr}_2\text{N}_{0,76} : \Delta G^\circ = -26700 + 13,25 T \quad (1100 - 1400^\circ\text{C}) [32].$$

Диффузия $[\text{N}]_{\text{Cr}_\tau}$ [33—35, 80]:

$$D = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp(-25600/RT) \quad (30 - 1300^\circ\text{C}, \text{ усредненное значение}).$$

Образование растворов и нитридов. По данным [34], в атмосфере азота N_2 (760 мм рт. ст.) и $1000 - 1300^\circ\text{C}$ из-за одновременного образования растворов и нитридов зависимость от времени сложная. Для более длительных выдержек справедлива параболическая зависимость от времени. В работе [36] представлена параболическая зависимость от времени с энергией активации $52,2$ ккал/моль ($800 - 1400^\circ\text{C}$, 760 мм рт. ст.). При этом образуются пленки CrN и Cr_2N , выше 1200°C только Cr_2N . При азотировании хрома в N_2 (760 мм рт. ст.; $1000 - 1400^\circ\text{C}$) образуется только пленка Cr_2N , которая растет по параболическому закону от времени с константой скорости k_p (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$), рис. 338 [80]: $k_p = 2 \cdot 10^{12} \exp(-72400/RT)$.

Другие исследования ($1100, 1200^\circ\text{C}$; $7 - 450$ мм рт. ст. N_2 , смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$) обнаружили также пленки Cr_2N с параболической зависимостью роста от времени при длительных выдержках [85]. Образование нитридов в атмосфере NH_3 ($600 - 1200^\circ\text{C}$), пленки CrN и Cr_2N с параболической зависимостью роста от времени [37].

Процессы выделения [24, 38, 39]. В сплавах $\text{Cr} - \text{N}$ [0,039 и 0,0550% (ат.) N], измерения электросопротивления и твердости, температура закалки 1200°C , температура старения $125 - 400^\circ\text{C}$, процесс выделения явля-

тся одноступенчатым и контролируемым диффузией. Выделенное количество ω подчиняется вначале уравнению $\omega = kt^{1,38}$. Образцы после закалки и старения содержат шарообразные включения, а отожженные образцы — в противоположность представленному — включения в виде пластин и игл. Первоначальный подъем сопротивления обозначает появление кластеров вакансия — N. Наконец, происходит когерентное выделение включений. Дальнейшее выделение фаз и упрочнение осуществляются непрерывно. Последующее старение происходит лишь после окончания выделений [38]. В работах [24, 39], напротив, показаны преимущественно ориентированные выделения Cr_2N ($\{100\}$ и $\{112\}$ — плоскости габитуса), в которые преобразуются появившиеся ранее когерентные и некогерентные нитриды. Выделение фаз зависит от температур старения и содержания азота. Электронномикроскопическое исследование начальной стадии процесса выделения см. [91].

Соотношение сопротивлений. На рис. 334 представлены соотношения сопротивлений $R_{300K}/R_{4,2K}$ для различных образцов хрома [24].

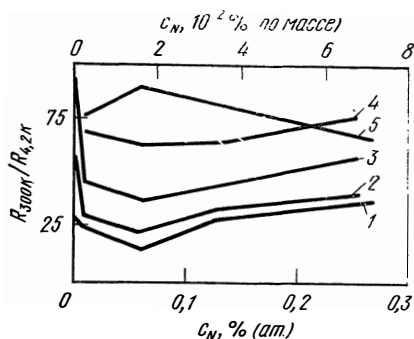


Рис. 334. Влияние азота на отношение сопротивлений $R_{300K}/R_{4,2K}$ для образцов хрома [24]:

1 — закаленные образцы; 2 — после старения при 152°C; 3 — при 305; 4 — при 455; 5 — при 455°C в течение долгого времени

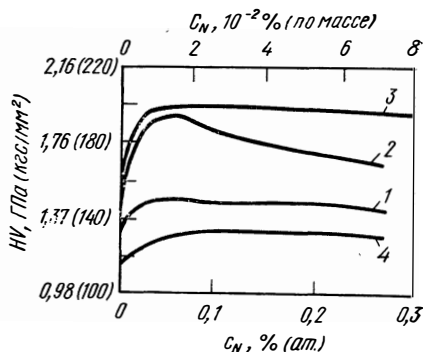


Рис. 335. Влияние азота на твердость HV хрома [39]:

1 — образцы, закаленные с 1000°C; 2 — после старения при 150°C в течение 7 ч; 3 — 300°C в течение 0,5 ч; 4 — 630°C в течение 1 ч

Магнетизм. Связь между образованием доменов и растворенным азотом вблизи температуры точки Нееля, см. [88].

Внутреннее трение [31, 35]. Для высоты пика максимума затухания справедливо выражение: $Q_{max}^{-1} = 0,185c < 0,0150\%$ (ат.) N, 1Гц при 155°C. С ростом содержания азота максимум сдвигается к более низким температурам [31].

Твердость. С ростом содержания углерода наблюдается подъем твердости, который, кроме того, зависит от скорости охлаждения, рис. 330 [22]. В работе [39] твердость исследована в зависимости от концентрации азота и при различных термообработках, рис. 335.

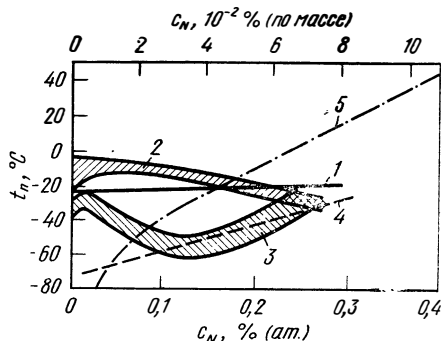
Механические свойства. Для системы Cr — N справедливы предварительные замечания, сделанные для системы Cr — C. В качестве рафинирующих элементов рассматриваются церий, итрий, титан, цирконий. [26]. Легирование этими элементами улучшает, например, пластичность при комнатной температуре рекристаллизованного хрома.

Переход из хрупкого состояния в пластичное. Температура перехода t_{II} возрастает с ростом содержания азота, хрупкое разрушение [22], рис. 328. Испытание на растяжение [25, 40] и испытание на изгиб [25, 41, 42], рис. 329. В согласии с рис. 328 температура t_{II} сильно зависит от скорости охлаждения. В случае медленно охлажденных образцов наблюдали очень незначительный подъем с ростом содержания азота; в случае образцов, зака-

ленных в масле (350°C), наблюдали подъем от 240 до 380°C при 0,18% (ат.) N, причем в образцах, закаленных в масло, уже наблюдаются выделения Cr_2N ; в случае образцов, закаленных в воду, температура $t_{\text{п}}$ равна 520°C при 0,03% (ат.) N [22]. При использовании образцов, нагретых в N_2 и прокатанных при 700°C, наблюдали значительное возрастание $t_{\text{п}}$ (испытание на изгиб): 0,047% (ат.) — 140°C, 0,37% (ат.) — 260°C, причем, конечно, распределение азота в образце неравномерное [1, 42]. В случае монокристаллических образцов хрома, содержащих азот, после медленного охлаждения наблюдали значительное увеличение $t_{\text{п}}$, как после закалки в масло (испытание на изгиб), рис. 336 [43]. Старение закаленных монокристаллических об-

Рис. 336. Влияние азота на температуру $t_{\text{п}}$ перехода из пластичного в хрупкое состояние поли- [39] и монокристаллических [43] образцов хрома, испытание на изгиб:

1 — закаленные образцы; 2 — образцы после старения при 150°C в течение 7 ч и 300°C в течение 0,5 ч; 3 — образцы после старения при 630°C в течение 1 ч (образцы 1—3 поликристаллические); 4 — закаленные образцы; 5 — медленно охлажденные образцы (образцы 4—5 монокристаллические)



разцов приводит к возрастанию $t_{\text{п}}$, в поликристаллических образцах наблюдается значительное падение и повторный подъем $t_{\text{п}}$ [43]. Далее закаленные образцы с температурой перехода $t_{\text{п}}=80^\circ\text{C}$ характеризуются более низкими (на 70—100°C) температурами перехода по сравнению с отожженными образцами с включениями [44, 45].

В работе [39] значение температуры перехода $t_{\text{п}}$ всегда ниже 0°C [поликристаллические образцы сплава Cr—N после закалки, старения или длительного вылеживания, испытание на растяжение, содержание азота до 0,25% (ат.)], рис. 336 Эти данные [24, 39, 43—45] указывают на то, что в противоположность более ранним предположениям растворенный азот оказывает незначительное влияние на механические свойства в качестве хромонитридной фазы. Так как высокие содержания азота в растворе можно получить только при очень высоких скоростях закалки образцов [44], то влияние азота, определенное в более ранних работах, на начальные процессы выделения [40] не могли быть обнаружены вследствие недостаточности высоких скоростей закалки. По смыслу это распространяется и на другие механические свойства.

Предел текучести. Нижний предел текучести $\sigma_{\text{п}}$ незначительно зависит от температуры и концентрации [до 0,20% (ат.) N]: 12—14 кгс/мм² для 100—200°C, образцы медленно охлаждены; 18—21 кгс/мм² для 150—400°C, образцы закалены в масло с 350°C. Только образцы, закаленные в воду, обнаруживают сильную зависимость от температуры [0,03% (ат.) N]: 42 кгс/мм², 430°C; 16 кгс/мм², 540°C [22]. Предел прочности закаленных образцов зависит от концентрации, причем эти значения для закаленных образцов меньше, чем для образцов после старения [24]. Напряжение течения $\sigma_{\text{т}}$ при испытании на изгиб см. [39].

Рост зерна см. рис. 331. Влияние 0,05% (ат.) N на рост зерна 75—80%-ного деформированного хрома (радиальнаяковка при 900°C) см. [8, 23].

Хром — кислород

Диаграмма состояния [3, 6], рис. 337. Фазы: Cr_2O_3 ромбоэдрическая; CrO_2 тетрагональная (рутил); CrO_3 орторомбическая, температура плавления 190°C. Высокотемпературная фаза Cr_3O_4 тетрагональная. Кроме этого, долж-

ны существовать еще различные нестабильные фазы: Cr_3O кубическая, CrO гексагональная (вюрцит). Далее различные оксиды в области $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$ [46].

Растворимость $[\text{O}]_{\text{Cr}_T}$

$$\lg c = 1/2 \lg p - 2,9 + 11600/T \quad (1100 - 1500^\circ \text{C}) \quad [5, 29]^*$$

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Cr}_T}$, рис. 326

$$\lg c_{\text{max}} = 3,09 - 7900/T \quad (1100 - 1500^\circ \text{C}) \quad [29].$$

Давление диссоциации Cr_2O_3 [5, 47]

$$\lg p_{\text{O}_2} = 11,93 - 39000/T \quad (25 - 1830^\circ \text{C}) \quad [5]^*.$$

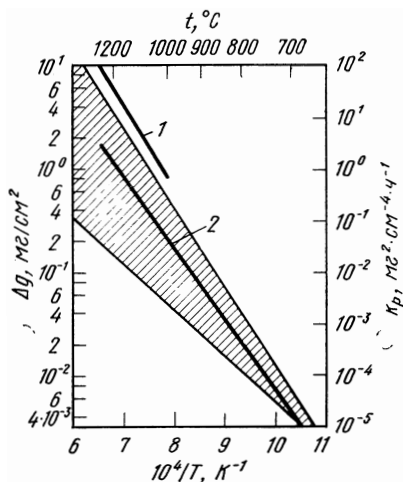
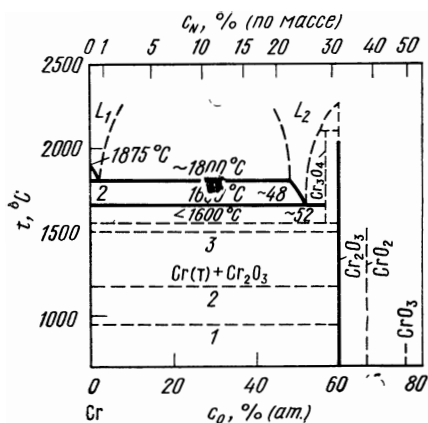


Рис. 337. Система $\text{Cr}-\text{O}$ с изобарами [3, 5, 6], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-20} ; 2 — 10^{-15} ; 3 — 10^{-10}

Рис. 338. Увеличение массы образцов Δg хрома в N_2 и O_2 в течение 1 ч.

1 — N_2 [80]; 2 — O_2 [51]

Термодинамические значения [5, 47, 86]

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Cr}_T} : \Delta G^\circ = -53050 + 15,72 T \quad (1100 - 1500^\circ \text{C}) \quad [5, 29]^*;$$

$$1/3 \text{Cr}_2\text{O}_3 = [\text{O}]_{\text{Cr}_T} + 2/3 \text{Cr}_T : \Delta G^\circ = 36200 - 4,98 T$$

(1100 — 1500°С) [29]*;

$$2/3 \text{Cr}_T + 1/2 \text{O}_2 = 1/3 \text{Cr}_2\text{O}_3 : \Delta G^\circ = -89250 + 20,7 T \quad (25 - 1830^\circ \text{C})$$

[5, 47].

Диффузия $[\text{O}]_{\text{Cr}_T}$

$$D = 1 \cdot 10^{-4} \exp(-37000/RT) \quad [48, 49]^*.$$

Окисление. Описание окисления хрома в O_2 затруднено вследствие образования отслаивающихся и выделяющихся пленок оксидов Cr_2O_3 (образование пузырей), прежде всего при более высоких температурах. Большую роль играет состояние поверхности. Вначале окисление подчиняется параболическому закону от времени (k_p , $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{c}^{-1}$), рис. 338: $k_p = 4 \cdot 10_8 \exp(-59000/RT)$ (700—1200°С) [51]. При этом константа скорости k_p незначительно зависит от давления O_2 (760— 10^{-2} мм рт. ст. O_2) [51, 54]. Выше 1100°С образуются

летучие оксиды, которые приводят к дополнительной потере металла [51, 75]. При окислении на воздухе возникает под слоем оксидов нитридный слой и значительное количество азота переходит в металл [54]. Гравиметрические и металлографические исследования проведены в следующих интервалах давлений и температур: 700—1100°C, 76 мм рт. ст. O₂ [50]; 650—1375°C, 76 мм рт. ст. O₂, N₂, воздух [51]; 980—1200°C, 760 мм рт. ст. O₂ [52]; 600—1200°C, 760 мм рт. ст. O₂; 1200 ч [53]; 900—1400°C, 760 мм рт. ст. O₂ [56]; 700—990°C, смесь H₂O+H₂ [57]; 800—1400°C, 760 мм рт. ст. CO₂ [58]. Исследовано окисление большого числа бинарных и тройных систем с хромом [8].

Механические свойства. Из-за незначительной растворимости кислорода и высокой теплоты образования оксида очень трудно зафиксировать количество растворенного кислорода. Поэтому чаще всего влияние кислорода на механические свойства не обнаруживается [1, 41, 42]. Однако при очень малых содержаниях кислорода наблюдается четкая зависимость изменения свойств от концентрации [22], которая при более высоких концентрациях снова исчезает [22, 23]. Как и в случае систем Cr—C и Cr—N, механические свойства в значительной мере зависят от механической и термической обработок [8]. Чтобы снизить содержание растворенного кислорода, прежде всего используют добавки церия, лантана, тория, иттрия и циркония [26].

Твердость образцов, закаленных в масле, возрастает до 0,12% (ат.) O [0,035% (по массе)], рис. 339 [22]. Температура перехода из крупного состояния в пластичное (хрупкий излом) возрастает до 0,07% (ат.) O для образцов, закаленных в масле, рис. 339 [22]. Температура рекристаллизации не возрастает под влиянием кислорода [23]. Средние величины зерна после рекристаллизации кислородсодержащего хрома, см. рис. 331 [8, 23].

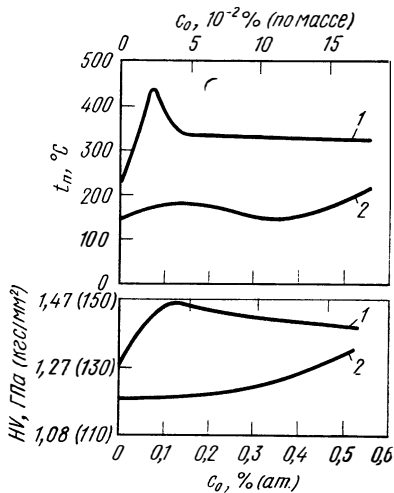
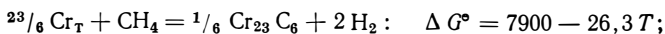


Рис. 339. Влияние кислорода на твердость HV и температуру t_p перехода хрома из пластичного состояния в хрупкое [22]:

1 — образцы закалены в масле; 2 — образцы медленно охлаждены

Тройные системы

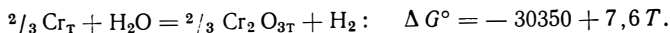
Cr—H—C.



$$lg p_{H_2}^2 / p_{CH_4} = 8,68 - 1740/T \quad (700 - 950^\circ C) [16].$$

При нагреве углеродсодержащего хрома в H₂ (1200—1500°C) энергия активации и предэкспоненциальный множитель в выражении диффузии углерода возрастают: $D = 0,4 \exp(-39000/RT)$ по сравнению с чистой системой Cr—C. Лимитирующим звеном процесса обезуглероживания углеродсодержащего хрома в H₂ является поверхностный процесс (например, переход в адсорбционный слой; химическая реакция; десорбция [19]).

Cr—H—O.



$$lg p_{H_2} / p_{H_2O} = -1,66 + 6640/T \quad (25 - 1830^\circ C, \text{ расчет; } 600 - 1150^\circ C, \text{ опыт}) [47, 86].$$

Исследован переход от линейной к параболической зависимости окисления хрома от времени в смесях H_2O+H_2 при 700—990°C [57]. Содержание кислорода можно снизить менее чем на 0,0001% (по массе) при нагреве хрома в H_2 при 1300—1500°C [79].

Cr—C—N. Исследована диаграмма состояния, изотермические разрезы при 1100 и 1400°C для 1 и 30 ат N_2 [59]. Карбонитрирование в смесях $C_6H_6+N_2$ при 700—1100°C приводит к образованию трех слоев: Cr_3C_2 (внешний), Cr_7C_3 и Cr_2N . Скорость карбонитрирования больше, чем в случае образования только карбидов, и меньше, чем в случае только азотирования [21].

Cr—C—O. Термодинамический анализ системы [60]. Окисление в атмосфере CO_2 (760 мм рт. ст.) подчиняется параболической зависимости от времени для роста пленки Cr_2O_3 [58].

Cr—Si—H. В расплавах Cr—Si [20—100% (ат.) Si] при 1500—1800°C растворимость водорода подчиняется закону $c \sim \sqrt{p}$ и при 40% (ат.) Si существует минимум, см. Si—Cr—H [89].

Cr—Zr—H. $ZrCr_2-H_2$. Исследовано равновесие при 0—900°C и 10^{-2} —760 мм рт. ст. H_2 . Растворимость водорода свыше 50% (ат.) приводит к расширению решетки, отсутствуют гидридные фазы, теплота растворения —5,6 ккал/моль H [74].

Cr—Fe—C. Диаграмма состояния при 700°C [83]. Концентрация насыщения углерода сплава Cr—28,5% (ат.) Fe в равновесии с $Cr_{23}C_6$ составляет 0,045% (ат.) при 1200°C и при 1350°C—0,076% (ат.) [87]. Диффузия углерода в сплавах Cr—F, 1400—1600°C [62]. Сплав Cr—0,46% (ат.) Fe: $D = 45 \exp(-26500/RT)$; Cr—0,93% (ат.) Fe: $D = 20 \exp(-24000/RT)$. Кинематическая вязкость γ углеродосодержащего расплава Cr—Fe (феррохром, Cr/Fe=1,86/1) 0,86% (ат.) C, 1500—1800°C, см. [63].

Cr—Mo—C. Термодинамическое рассмотрение диаграммы состояния, а также стабильность фаз (1300°C) [84].

Cr—Si—C. Термодинамические свойства расплава, 23—99% (ат.) Si, до 20% (ат.) C, 1600—1900°C [71].

Cr—Ta—C. Диффузия углерода в сплаве Cr—0,3% (ат.) Ta: $D = 5 \exp(-28000/RT)$ (1300—1500°C, метод радиоактивных изотопов) [62].

Cr—Zr—C. Механические свойства хрома с добавками до 1,7% (ат.) Zr и 1,5% (ат.) C [81].

Cr—Fe—N. Растворимость азота, коэффициенты активности, теплоты растворения в сплавах Cr—Fe и расплавах Cr—Ni и Cr—Fe—Ni [30—100% (ат.) добавки] при 1600°C и 760 мм рт. ст. N_2 . Частичное отклонение от закона $c \sim \sqrt{p}$ для расплавов, содержащих значительные количества хрома [28].

Cr—Ni—N. Подробные исследования диаграммы состояния, 800—1250°C [64]. Растворимость в расплавах, см. Cr—Fe—N. Предел прочности при растяжении и усталостные характеристики литых образцов и термообработанные азотсодержащие сплавы Cr—Ni с 37—52% (ат.) Ni [65].

Cr—Pu—N. Часть диаграммы состояния Cr—PuN—CrN при общем давлении 1 ат, 790—1700°C [92].

Cr—Re—N. Сплавы Cr—35% (ат.) Re. Пределы растворимости азота в сплаве Cr—35% (ат.) Re в равновесии с Cr_2N : $\lg c = 1,62 - 3720/T$ (650—1200°C) [66]. При 100—1000°C она незначительно отличается от величины растворимости для чистого хрома [31]. Из измерений затухания при 100—200°C определены две диффузионные константы, которые обобщают различные диффузионные скачки атомов N:

$$D_1 = 7,6 \cdot 10^{-5} \exp(-21300/RT); D_2 = 2,9 \cdot 10^{-2} \exp(-30200/RT) [66].$$

Исследованы процессы выделения фаз при 500—700°C с помощью изменений затухания электросопротивления и твердости [67]. До 0,1% (ат.) N электросопротивление при 77 К описывается соотношением $\rho_{77K} = 9,23 + 7,45 c$ (ρ , мкОм·см) [66]. Температура перехода из хрупкого состояния в пластичное в случае азотсодержащего образца сплавов Cr—Re в зависи-

мости от растворенного азота выше, чем от азота, находящегося в выделяющихся фазах, по сравнению с чистым хромом [68].

Cr—S—N. При нагреве хрома в атмосфере, состоящей из паров серы и N_2 (давление паров серы 12 мм рт. ст., 780 мм рт. ст. N_2), возникают пленки из сульфидов и нитридов Cr_3S_4 (внешняя пленка), Cr_5S_6 ; Cr_2N [70].

Cr—Ti—N. При азотировании хрома с 0,55; 3,3 и 5,4% (ат.) Ti и при 1000—1400°C и 1 атм. N_2 образуются пленки из Cr_2N и внутри азотированной зоны происходит выделение TiN. Обе пленки растут по параболическому закону от времени. По сравнению с хромом коэффициенты диффузии в сплаве Cr—Ti несколько увеличиваются [80]. В дисперсионно твердеющем сплаве Cr—0,55% (ат.) Ti—0,37% (ат.) N предел ползучести увеличивается по сравнению с хромом, пластичность при комнатной температуре улучшается и твердость возрастает [72].

Cr—Y—N. Сплав Cr—0,12% (ат.) Y. Благодаря добавкам иттрия прежде всего сильно снижается растворимость азота в однофазном твердом растворе, потому что итрий, будучи рафинирующим элементом, образует нитрид YN [73]. При более высоких содержаниях азота происходит достижение обычных концентраций насыщения при равновесии сплава (теперь Cr+YN) с Cr_2N по сравнению с чистым хромом, причем соединение YN до 1150°C остается неизменным. В кислородсодержащих сплавах Cr—0,12% (ат.) Y образуется Y_2O_3 , причем при полном насыщении иттрием азот может снова растворяться, как обычно, в чистом хrome. Измерения затухания и электросопротивления [31, 73].

Cr—Al—O. Исследование окисления, сплавы Cr—Al с 4,7—45% (ат.) Al и добавочно 0,4% (ат.) Y в O_2 , N_2 и воздухе, 1000—1200°C [61].

Cr—Fe—O. При исследовании окисления сплава Cr—48% (ат.) Fe при 650—1000°C, 760 мм рт. ст. O_2 , вплоть до 1200 ч обнаружено лишь незначительное изменение в константах параболической зависимости от времени. По сравнению с этим, напротив, отслаивание пленки после длительного времени реакции очень незначительно [63].

Cr—Re—O. Окисление. На сплаве Cr—32% (ат.) Re образуется пленка Cr_2O_3 (100 мм рт. ст. O_2 , 900—1400°C). На сплаве Cr—44% (ат.) Re образуется пористая пленка Cr_2O_3 , и выше 1200°C происходит сильное испарение оксида рения (100 мм рт. ст. O_2 , 700—1400°C). Опыты по окислению на воздухе (760 мм рт. ст.) показали обычное поведение, пленка Cr_2N не возникает [69].

Cr—Y—O. Сплавы Cr—0,5% (ат.) Y. В присутствии иттрия сцепление образующейся пленки оксидов улучшается, однако образование оксидов по сравнению с хромом не изменяется. При более высоких температурах образуются Y_2O_3 и $YCrO_3$ (76 мм рт. ст., 650—1350°C) [51].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sully, A. H.; Brandes, E. A.: Chromium, 2 nd ed., London: Butterworths 1967.
2. Ductile Chromium, ASM, Cleveland/Ohio 1957.
3. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
4. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
5. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
6. Goldschmidt, H. J.: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
7. Storms, E. K.: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
8. Tietz, T. E.; Wilson, J. W.: Behavior and Properties of Refractory Metals, Stanford/California: Stanford University Press 1965.
9. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
10. Martin, E.: Arch. Eisenhüttenw. 3 (1929) 40.

11. Luckenmeyer-Hasse, L.; Schenck, H.: Arch. Eisenhüttenw. 6 (1932) 209.
12. Мазеев А. А., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н. — ЖФХ, 1968, т. 32, вып. 3, с. 641.
13. Weinstein, M.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 227 (1963) 285.
14. Trzeciak, M. J.; Ditthey, D.; Mallett, M.: Rpt. BMI-1112 (1956).
15. Smith, W. H.: J. Metals 9 (1957) 47; Trans. AIME 209 (1957) 47.
16. Алексеев В. И., Шварцман Л. А. — ФММ, 1961, т. 11, вып. 4, с. 545.
17. Richardson, F. D.: J. Iron Steel Inst. 175 (1953) 45.
18. Земской С. В., Спасский М. Н. — ФММ, 1966, т. 21, вып. 1, с. 129.
19. Земской С. В., Ляхин Б. П. — ФММ, 1967, т. 23, вып. 5, с. 913.
20. Архаров В. И., Немнонов С. А. — «Изв. АН СССР, ОТН», 1943, № 9—10, 32.
21. Конев В. Н. — ФММ, 1958, т. 6, вып. 5, с. 942.
22. Cairns, R. E.; Grant, N. J.: Trans. AIME 230 (1964) 1150.
23. Allen, B. C.; Maykuth, D. J.; Jaffee, R. I.: Rpt. NASA-TN-D-837 (1961).
24. Tucker, R. C.: Rpt. IS-T-147 (1967); Thesis, Iowa State University, Ames/Iowa.
25. Hahn, G. T.; Gilbert, A.; Jaffee, R. I.: Rpt. DMIC-Memo-155 (1962).
26. Ryan, N. E.: J. Less-Common Metals 6 (1964) 21.
27. Smith, W. H.: Thesis. In S. Dushman, J. L. Lafferty (Ed.): Scientific Foundation of Vacuum Techniques, New York: Wiley 1962, s. 773.
28. Humbert, J. C.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 218 (1960) 1976.
29. Caplan, D.; Fraser, M. J.; Burr, A. A.: In [2] 196.
30. Seyboldt, A. U.; Oriani, R. A.: J. Metals 8 (1956) 556; Trans. AIME 206 (1956) 556.
31. Klein, M. J.; Clauer, A. H.: Trans. AIME 233 (1965) 1771.
32. Mills, T.: J. Less-Common Metals 22 (1970) 373.
33. Klein, M. J.: J. Appl. Phys. 38 (1967) 167.
34. Buck, R. H.; Waterhouse, R. B.: J. Less-Common Metals 6 (1964) 36.
35. de Morton, M. E.: J. Appl. Phys. 33 (1962) 2768.
36. Cadiou, L.; Paidassi, J.: Compt. Rend. C 268 (1969) 743.
37. Архаров В. И., Конев В. Н., Меньшиков А. З. — ФММ, 1959, т. 7, вып. 1, с. 64.
38. Weaver, C. W.: Acta Met. 10 (1962) 1151.
39. Tucker, R. C.; Scott, T. E.; Carlson, O. N.: Less-Common Metals 24 (1971) 405.
40. Weaver, C. W.: J. Inst. Metals 89 (1960) 385.
41. Smith, W. H.; Seyboldt, A. U.: In [2] 169.
42. Wain, H. L.; Henderson, F.; Johnstone, S. T. M.; Louat, N.: J. Inst. Metals 86 (1957/58) 281.
43. Solie, K. E.; Carlson, O. N.: Trans. AIME 230 (1964) 480.
44. Gilbert, A.; Klein, M. J.: Acta Met. 14 (1966) 541.
45. Klein, M. J.: Rpt. BMI-1727 (1965).
46. Glemser, O.; Hauschild, U.; Trüpel, F.: Naturwiss. 40 (1953) 317.
47. Ramsey, J. N.; Caplan, D.; Burr, A. A.: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 135.
48. Stringer, J.; Rosenfield, A.: Nature 199 (1963) 337.
49. Caplan, C.; Burr, A. A.: Trans. AIME 203 (1955) 1052.
50. Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.: J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 334.
51. Hagel, W. C.: Trans. Quart. ASM 56 (1963) 583.
52. Caplan, D.; Harvey, A.; Cohen, M.: Corros. Sci. 3 (1963) 161.
53. Mortimer, D.; Post, M. L.: Corros. Sci. 8 (1968) 499.
54. Wilms, R. G. Rea, T. W.: J. Less-Common Metals 1 (1959) 152.
55. Blocher, J. M. et al.: Rpt. WADC-TR-53-470.
56. Cadiou, L. L.; Paidassi, J.: Mém. Sci. Rev. Mét. 66 (1969) 217.
57. Grace, R. E.; Kassner, T. F.: Acta Met. 18 (1970) 247.
58. Paidassi, J.; Cadiou, L.; Darras, R.: Mém. Sci. Rev. Mét. 65 (1968) 833; Compt. Rend. C 266 (1968) 576.
59. Kieffer, R.; Ettmayer, P.; Dubsy, T.: Z. Metallkde. 58 (1967) 560.
60. Worrel, W. L.: Trans. AIME 233 (1965) 1173.
61. Felten, E. J.: Trans. AIME 245 (1969) 1349.

62. Борисов Е. В., Грузин П. Л., Земский С. В. — «Защитные покрытия на металлах». Сб. № 2. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 104.
63. Баум Б. А., Гельд П. В., Кочеров П. В. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 5, с. 138.
64. Abrahamson, E. P.; Grant, N. J.: In [2] 277.
65. Abrahamson, E. P.; Grant, N. J.: In [2] 287.
66. Klein, M. J.: Trans. AIME 233 (1965) 1943.
67. Klein, M. J.: Trans. AIME 236 (1966) 1044.
68. Klein, M. J.: Rpt. ВМ1-1767 (1967).
69. Tedman, C. S.: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 769.
70. Архаров В. И., Конев В. Н., Павлова В. П. — ФММ, 1960, т. 9, № 4, с. 701.
71. Руденко В. А., Толстогузов Н. В., Якушевич Н. Ф. — «Изв. вуз Черная металлургия», 1970, № 4, с. 82.
72. Ryan, N. E.; Johnstone, S. T. M.: J. Less-Common Metals 8 (1965) 159.
73. Klein, M. J.: Trans. AIME 236 (1966) 1679.
74. Pebler, A.; Gulbransen, E. A.: Trans. AIME 239 (1967) 1593.
75. Tedman, C. S.: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 766.
76. Mills, T.: J. Less-Common Metals 23 (1971) 317.
77. Hüttig, G. F.; Brodkorb, F.: Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925) 341.
78. Mills, T.: J. Less-Common Metals 26 (1972) 223.
79. Sced, I. R.: J. Less-Common Metals 27 (1972) 261.
80. Arnold, J. L.; Hagel, W. C.: Met. Trans. 3 (1972) 1471.
81. Rogers, J. A.; Hopkins, B. E.: J. Less-Common Metals 23 (1971) 293.
82. Kulkarni, A. D.; Worrell, W. L.: Met. Trans. 3 (1972) 2363.
83. Jellinghaus, W.; Keller, H.: Arch. Eisenhüttenw. 43 (1972) 319.
84. Chang, Y. A.; Naujock, D.: Met. Trans. 3 (1972) 1693.
85. Schwerdtfeger, K.: Trans. AIME 239 (1967) 1432.
86. Jeannin, Y.; Mannerskantz, C.; Richardson, F. D.: Trans. AIME 227 (1963) 300.
87. Погорелый В. И., Чупахин Ю. М. — «Металлургия и коксохимия». Сб. № 26. Киев, «Техника», 1971, с. 62.
88. Stebler, B.: Physica Scripta 2 (1970) 57.
89. Баум Б. А., Костина Т. К., Курочкин К. Т., Гельд П. В. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 5, с. 79.
90. Тягунов Г. В., Баум Б. А., Гельд П. В. — «Изв. вуз. Физика», 1971, № 8, с. 159.
91. Woods, G. S.; Ball, A.: Phil. Mag. 27 (1973) 785.
92. de Luca, J. P.; Leitnaker, J. M.: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 273.
93. Свечников В. Н. «Доповіді АН УССР, серія А, Фіз. техн. мат. науки», 1970, № 9, с. 833.

МОЛИБДЕН

Молибден — водород

Диаграмма состояния. Молибден имеет о. ц. к. решетку, гидридов нет [3].

Пределы растворимости [H]_{Мо_T} [7—10], см. рис. 340.

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,81 - 2730/T \quad (900 - 1500^\circ \text{C}) \quad [8].$$

По данным [10], вплоть до 100 ат выполняется закон $c \sim \sqrt{p}$. При высоких температурах и очень низких давлениях ($< 10^{-3}$ мм рт. ст.) необходимо принимать во внимание диссоциацию H₂, что при существующих общих давлениях приводит к уменьшению концентрации водорода с возрастанием температуры [11].

Термодинамические значения

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Мо}_T} : \Delta G^\circ = 12480 + 10,8T \quad (900 - 1500^\circ \text{C}) \quad [8]^*.$$

Диффузия [H]_{Мо_T} [7, 12, 110]:

$$D = 1 \cdot 10^{-2} \exp(-14000/RT) \quad [12].$$

Это значение хорошо совпадает с расчетами по проницаемости [13, 14] и растворимости [7, 8], правда, получены более низкие значения Q_D (8—12 ккал/моль, 1200—2000°C). Из экспериментов с отпуском металла следует значение энергии активации: $Q_D = 9,2$ ккал/моль [15].

Проницаемость $[H]_{Mo_T}$ [13, 14, 16, 110], мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ мм рт. ст. · t₂

$$P = 7,1 \cdot 10^{-4} \exp(-20200/RT) \quad (250 - 1700^\circ C) \quad [13].$$

Для $p < 10^{-2}$ мм рт. ст. экспериментальные значения P значительно отклоняются к меньшим значениям [14]. Эффекты на поверхности играют, значительную роль в процессах проницаемости газа [110, 132]. Кроме того, значение D возрастает с увеличением размера зерна [132].

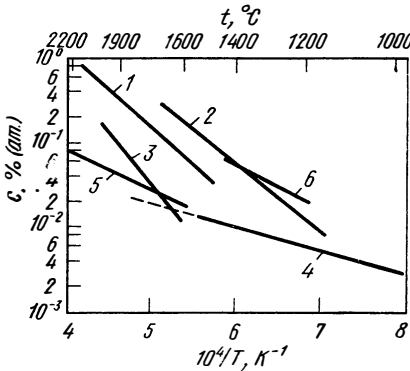


Рис. 340. Пределы растворимости углерода, азота и кислорода и изобарная растворимость водорода и азота в Mo_T :

1 — [C] [18]; 2 — [N] [44]; 3 — [O] [144]; 4 — [H] 0,1 МПа (1 ат) [8]; 5 — [H] 0,1 МПа (1 ат) [44]

Внутреннее трение. Изменение кривой затухания образцов молибдена зависит от водорода [111].

Механические свойства. Нижний предел текучести σ_n возрастает в закаленных образцах молибдена (нагрев в H_2 при 2500°C) от 21 до 25 кгс/мм². При отпуске до 25—130°C значение σ_n возрастает как следствие упрочнения до 42 кгс/мм². Дополнительно получается ясно выраженный верхний предел текучести [15].

Молибден — углерод

Диаграмма состояния [17], рис. 341. Фазы [3, 4, 17]; Mo_2C г. п. у.; MoC гексагональная.

Пределы растворимости $[C]_{Mo_T}$ [18, 19, 133], см. рис. 340:

$$lg c = 3,7 - 9070/T \quad (1700 - 2200^\circ C) \quad [18].$$

Для $Mo_{ж}$ при 2780, 3450, 3800 и 4000°C концентрации насыщения составляют 43,0; 48,8; 50,1 и 53,0% (ат.) С [99], что незначительно отличается от диаграммы состояния.

Термодинамические значения

$$Mo_2C = [C]_{Mo_T} + 2 Mo_T: \quad \Delta G^\circ = 41500 - 7,8 T \quad (1700 - 2200^\circ C) \quad [18];$$

$$2 Mo_T + C = Mo_2C: \quad \Delta G^\circ = -11710 - 1,8 T \quad (900 - 1050^\circ C) \quad [20].$$

Диффузия [19, 21—25, 112]

$$[C]_{Mo_T}: \quad D = 3,4 \cdot 10^{-2} \exp(-41000/RT) \quad (1500 - 2000^\circ C),$$

абсорбция С [19];

$$[C]_{Mo_{ж}}: \quad D = 6,2 \cdot 10^{-2} \exp(-30000/RT)$$

(2780 — 4000°C, абсорбция) [99]*.

Абсорбция. Скорость поглощения углерода определяется его диффузией в молибден [19]. При более высокой подаче углерода образуется пленка карбидов на поверхности [18]. При плавке молибдена в дуговой печи поглощение углерода при контакте с графитом пропорционально \sqrt{t} и поэтому лимитирующим звеном процесса является диффузия [99].

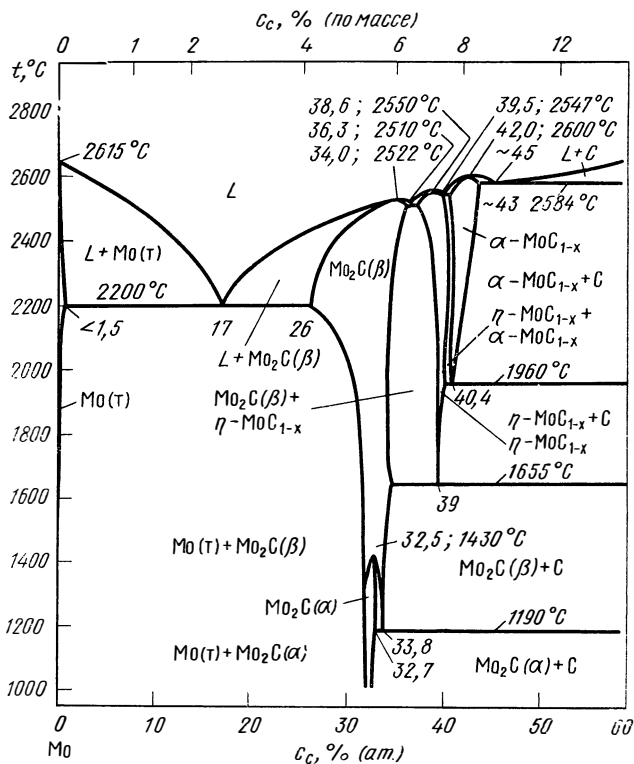


Рис 341. Система Mo—C [17]

Обезуглероживание. Скорость выделения углерода из молибдена в атмосфере $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ [22] или в атмосфере O_2 [113, 130] лимитируется диффузией углерода в металле к поверхности. Далее происходит реакция образования CO и десорбция в газовую фазу. Обезуглероживание молибдена в H_2 при отводе CH_4 ($1000-1500^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. H_2) также контролируется диффузией и в данном случае является предпочтительной [134].

Образование карбидов и процессы выделения. Кинетика и структура образования карбида Mo_2C в атмосфере C_6H_6 ($900-1200^\circ\text{C}$) исследованы в работе [26] (параболическая зависимость от времени для роста пленки). Образование Mo_2C и MoC в различных атмосферах соединений $\text{C}-\text{H}$ ($15-150$ мм рт. ст., 900°C) [135]. Электронномикроскопическое исследование было посвящено изучению науглероживания монокристаллических образцов молибдена в C_4H_{10} или C_6H_6 ($10^{-4}-10^{-3}$ мм рт. ст., $1500-2000^\circ\text{C}$); образование и растворение выделений Mo_2C на поверхности [27]. Образование иглообразных выделений фаз на поверхности углеродсодержащего молибдена во время охлаждения [28].

Параметры решетки. Значение a , Å, растет при возрастании содержания углерода до 0,15% (ат.) С при комнатной температуре по уравнению [29].

$$a = 3,14665 + 0,00712 c.$$

Электросопротивление. Удельное добавочное сопротивление в результате растворенного углерода $\Delta\rho = 3$ мкОм·см/% (ат.) [$< 0,1\%$ (ат.) С] [161].

Вязкость. Для расплавов молибдена, насыщенных углеродом, оценивали из коэффициентов диффузии углерода значения вязкости $5,2 \cdot 10^{-4}$; $3,9 \cdot 10^{-4}$; $2,4 \cdot 10^{-4}$ и $2,2 \cdot 10^{-4}$ см²/с для 2780, 3450, 3800 и 4000°C [99].

Внутреннее трение. Из-за незначительной растворимости углерода измерения затухания затруднены. Пик углерода должен находиться при 1 Гц в интервале 315—380°C [23, 24].

Твердость спеченного молибдена [42] и молибдена, выплавленного в электроннолучевой печи [118], незначительно зависит от содержания углерода до 1% (ат.). Микротвердость HV (50 кгс) литого молибдена возрастает от 170 [0,08% (ат.) С] до 270 кгс/мм² [0,16% (ат.)] и при более высоком содержании углерода остается постоянной. Образцы, нагретые в вакууме (30 мин, 1500°C), обладают более низкими значениями [147].

Механические свойства молибдена зависят, кроме содержания газов, весьма значительно от механической и термической обработок (величины зерна, выделения фаз). Влияние различных газов часто определить очень трудно, потому что в большинстве случаев они присутствуют вместе и действуют взаимно, а также потому что из-за низкой растворимости значительная часть газа находится в выделившихся фазах [30—33]. Выделения карбидов, нитридов и оксидов внутри зерна и особенно на границах зерен оказывают значительное влияние на механические свойства [33, 37, 154]. Благодаря введению малых количеств, например титана или циркония, выделение фаз по границам зерен снижается или этот процесс становится управляемым, а при высоких содержаниях металлоидов одновременно происходит дисперсионное упрочнение. На этой основе предложено большое число промышленных сплавов

[TZM: Mo + 1,25 Ti + 0,3 Zr + 0,1 C; TZC: Mo + 1,25 Ti + 0,3 Zr + 0,15 C; Mo + 0,5 Ti + (0,2 — 0,05) C; WZM: Mo + 25 W + 0,3 Zr + 0,03 C; Сb-TZM: Mo + 1,25 Nb + 0,5 Ti + 0,3 Zr + 0,05 C, сплавы Mo + Hf; добавки сплавов, % (по массе)].

Сплавы такого типа частично обладают повышенной прочностью по сравнению с молибденом, а также более высокими температурами рекристаллизации [5, 34—36]. Благодаря различным обработкам можно значительно изменить механические свойства этих сплавов [38]. Новые комбинации Mo—HfC позволяют получать особенно благоприятные свойства [100, 162].

Переход из хрупкого состояния в пластичное. Влияние содержания углерода на температуру перехода t_H (испытания на изгиб) см. на рис. 342, причем стрелки указывают на появление карбида [31]. Температуры перехода при испытании на удар с ненадрезанными образцами см. рис. 343 [39]. Температуры перехода деформированного молибдена растут при увеличении содержания углерода [0,16—2,3% (ат.)], в то время, как температура перехода для рекристаллизованного молибдена не изменяется. В деформированном молибдене существуют карбиды одинаковой величины и равного распределения, в то время как в рекристаллизованном молибдене карбиды образуют сетку на границах зерен [101]. Другие исследования о структуре и свойствах [0,032—7% (ат.)] см. [136].

Деформируемость, пластичность. Авторы исследований о влиянии примесей на деформируемость молибдена (испытания на растяжение) придерживаются мнения, что причиной хрупкости являются загрязнения границ зерен [33]. Напротив, исследования пластичности образцов прубозернистого углеродсодержащего и безуглеродистого молибдена показали, что благодаря углероду пластичность скорее улучшается и выделения карбидов на

границах зерен способствуют восстановлению хрупкости границ зерен [40, 41, 115]. При этом для плавного молибдена максимум пластичности появляется при 0,04—0,3% (ат) С [0,0050—0,0400% (по массе)]. [41]. Для спеченного молибдена пластичность также возрастает в результате незначительных добавок углерода (испытания на изгиб, 100 и 200°C, штабик 9×9×120 мм, расстояние от точки опоры 70 мм, радиус пуансона 25 мм,

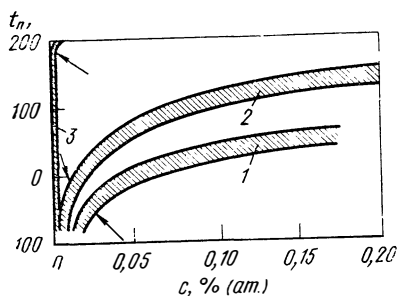


Рис. 342. Влияние углерода (1), азота (2) и кислорода (3) на температуру t_n перехода молибдена из пластичного состояния в хрупкое (испытание на изгиб, стрелками указано появление второй фазы) [31]

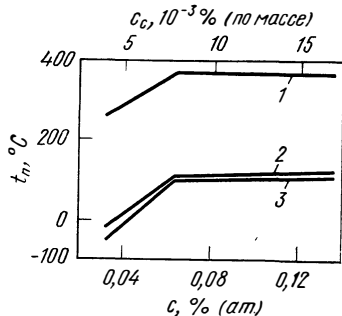
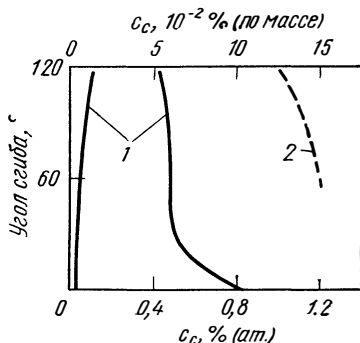


Рис. 343. Влияние углерода на температуру t_n перехода молибдена из пластичного состояния в хрупкое (испытание на удар) [39]: 1 — рекристаллизованные образцы; 2 — отожженные; 3 — деформированные

нагрузка 3 мм/мин, рис. 344) [42]. Испытания монокристаллических образцов молибдена [0,024 и 0,16% (ат.) С], что соответствует 0,0030 и 0,0200% (по массе) С; $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$; 77—293 К обнаруживают упрочнение при более высоких содержаниях углерода (увеличение предела текучести, уменьшение значений поперечного сечения и удлинения при разрыве). Наряду с этим наблюдаются образование субструктуры и измельчение субзерна ($d=100$ мкм). Исследование монокристаллических образцов показывает сильную зависимость от ориентации пластической деформации [102].

Рис. 344. Влияние углерода на значения угла сгиба α при изломе образцов молибдена [42] при температуре, °С: 1 — 100; 2 — 200



Поведение при разрушении. Влияние различных содержаний углерода на поведение при разрушении и на поверхность излома описано в работе [113, 114]. Результаты указывают на упрочнение границ зерен в результате выделений углеродсодержащих фаз.

Измельчение зерна спеченного молибдена благодаря добавкам углерода. Большое значение имеет влияние содержания углерода во время спекания, чем последующее его тормозящее влияние на рост зерна [42]. Образ-

цы из заготовки, выплавленной в электроннолучевой печи, показывают увеличение дисперсности с ростом содержания углерода [118, 137].

Кристаллизация и образование структуры при затвердевании образцов молибдена [116] и его слитков [117] зависят от содержания углерода в расплаве.

Молибден — азот

Диаграмма состояния [3, 43], рис. 345. Фазы: β - Mo_2N тетрагональная гранцентрированная; γ - Mo_2N г. ц. к.; δ - MoN гексагональная. При 1800°C появляется эвтектика $\text{Mo} - \text{Mo}_2\text{N}$ [104].

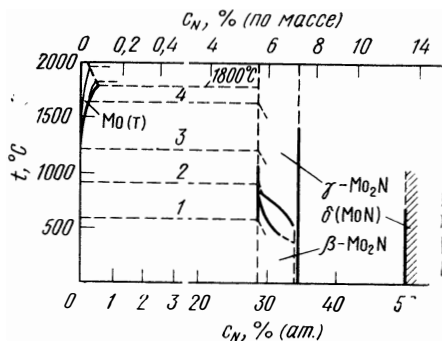


Рис. 345. Система $\text{Mo}-\text{N}$ с изобарами [43, 44, 104]:
1 — 10 мм рт. ст.; 2 — 1 ат; 3 — 10 ат; 4 — 100 ат

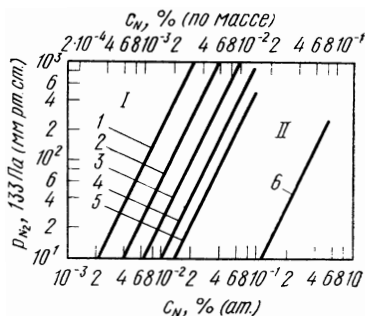


Рис. 346. Изотермы (p, c) в системе $\text{Mo}-\text{N}$, $^\circ\text{C}$:
I — Mo_T [44]; 1 — 1600; 2 — 1800;
3 — 2000; 4 — 2200; 5 — 2400;
II — $\text{Mo}_Ж$ [103]; 6 — 2700

Растворимость [44—48, 103, 138, 156], рис. 346.

$$[\text{N}]_{\text{Mo}_T}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 0,523 - 4940/T \quad (1600 - 2400^\circ\text{C}) \quad [44];$$

$$[\text{N}]_{\text{Mo}_Ж}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,46 \quad (< 350 \text{ мм рт. ст.}, 2700^\circ\text{C}) \quad [103];$$

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,5 \quad (< 500 \text{ мм рт. ст.}, 2650^\circ\text{C}) \quad [156].$$

Пределы растворимости $[\text{N}]_{\text{Mo}_T}$ [44], рис. 340:

$$\lg c_{\text{max}} = 3,49 - 7910/T \quad (800 - 1800^\circ\text{C}) \quad [44]*.$$

Новое исследование при высоких давлениях [104] содержит более высокие значения растворимости $[\text{N}]_{\text{Mo}_T}$:

$$\lg c_{\text{max}} = 3,72 - 7940/T \quad (900 - 1800^\circ\text{C}) \quad [44, 104]*.$$

Давление диссоциации Mo_2N

$$\lg p_{\text{N}_2} = 8,51 - 5990/T \quad (900 - 1800^\circ\text{C}) \quad [104].$$

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{N}_2 = [\text{N}]_{\text{Mo}_T}: \Delta G^\circ = 22600 + 5,03 T \quad (1600 - 2400^\circ\text{C}) \quad [44];$$

$$\text{Mo}_2\text{N} = [\text{N}]_{\text{Mo}_T} + 2 \text{Mo}_T: \Delta G^\circ = 36300 - 7,85 T \quad (900 - 1800^\circ\text{C}) \quad [104];$$

$$2 \text{Mo}_T + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Mo}_2\text{N}: \Delta G^\circ = -13700 + 12,88 T \quad (900 - 1400^\circ\text{C}) \quad [104].$$

Диффузия $[N]_{\text{м.о.т.}}$: [47—49, 138].

$D = 4,3 \cdot 10^{-3} \exp(-26000/RT)$ (1200—2000°С, дегазация) [49].

Энергия активации составляет 26 ± 2 ккал/моль по различным измерениям: дегазации [45, 138], затухания [24, 50], возврата предела текучести [51], релаксации напряжения [53].

Проницаемость $[N]_{\text{м.о.т.}}$ [13, 48], мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{1/2}:

$P = 6,1 \cdot 10^{-3} \exp(-47500/RT)$ ($p > 1$ мм рт. ст., 800—1800°С) [48].

Абсорбция. При нагреве молибдена в N₂ (760 мм рт. ст.) до 1200°С реакция не происходит [26]. При более высоких температурах скорость поглощения азота определяется переходом его атомов из хемосорбированного в растворенное состояние, а в случае толстых образцов — диффузией. Из исследований равновесия и дегазации для реакции перехода можно оценить скорость насыщения (v , мг · см⁻² · мин⁻¹):

$v = \sqrt{p} 1,05 \cdot 10^2 \exp(-45000/RT)$ (1300—2400°С) [52].

Дегазация [47, 49, 52]. Скорость дегазации определяется преимущественно диффузией атомов азота в объеме металла [47, 49, 52]. Только непосредственно после начала дегазации при нагреве лимитирующим звеном является переход атомов из растворенного состояния в хемосорбированное. Для этого случая начальная скорость дегазации может быть выражена в виде уравнения (v , мг · см⁻² · мин⁻¹): $v = 3,5 \cdot 10^{-2} c \exp(-22600/RT)$ (1200—2200°С) [52].

Образование нитридов. При давлениях N₂ до 1 атм нитриды не образуются, потому что либо при низких температурах их образование происходит очень медленно, либо при высоких температурах давление N₂ очень мало. При давлениях N₂ вплоть до 300 атм при температурах до 1500°С образуются пленки Mo₂N [43]. При более низких температурах нитриды образуются в проточном NH₃. Кинетика и структура нитридных пленок исследованы в интервале температур 600—1250°С [26]. При 700—940°С появляются два слоя пленок: MoN и Mo₂N, при 940—1150°С лишь только Mo₂N и выше 1150°С нитриды больше не образуются. Рост пленок подчиняется параболической зависимости от времени [26, 139].

Процессы выделения [53, 54]. Опыты по старению (20—300°С, измерения электросопротивления и релаксации напряжений) показывают, что после старения при 250°С азот больше не растворяется. Большая часть растворенного азота выделяется дважды, ступенчато при возврате при разных температурах (по измерению электросопротивления при 125—160 и 215°С, выделение идет по линейной зависимости от времени возврата) [53]. Распределение и вид нитридных выделений исследовали электронномикроскопически (350°С: 2 ч, тонкодисперсные выделения, 4 ч, более грубые; 400°С: 1 ч большие выделения неправильной формы) [54].

Электросопротивление. Значение ρ , мкОм · см, возрастает при 0°С и в зависимости от концентрации до 0,14% (ат.) N [47]: $\rho = 5,03 + 2,4 c$.

Внутреннее трение. Качественное исследование [24, 50]. Закрепление дислокаций с помощью азота (измерения при 50 кГц) см. [119].

Механические свойства. Влияние незначительных количеств растворенного азота чаще всего перекрывается, как и в случае системы Mo—C, влиянием выделяющихся фаз, а также влиянием предварительной обработки молибдена. Возможность дисперсионного упрочнения молибдена из-за добавок титана, циркония, гафния рассмотрена вместе с одновременным азотированием [55—61, 105—106]. Влияние условий азотирования на твердость, прочность, деформируемость, ползучесть, температуру перехода молибдена с 0,15% (ат.) Zr, 0,18% (ат.) Ti, 0,024% (ат.) C [0,14% (по массе) Zr; 0,09% (по массе) Ti; 0,003% (по массе) C] [63, 64, 140]. Предел прочности и ползучесть азотированных по объему сплавов Mo—Hf [105]. Влияние азота на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное [31], см. рис. 342.

Диаграмма состояния [3, 65, 66, 157], рис. 347. Фазы: MoO_2 моноклинная; MoO_3 орторомбическая; между тем существует ряд стабильных оксидов Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} .

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Mo}_T}$ [67, 120, 144], рис. 340:

$\lg c_{\text{max}} = 1,67 - 4870/T$ ($1200 - 1400^\circ\text{C}$, стационарные состояния существуют ниже образования оксидов).

Напротив, для равновесного нагрева молибдена в порошок $\text{Mo} - \text{MoO}_2$ в закрытых капсулах получено выражение:

$$\lg c_{\text{шак}} = 4,54 - 12110/T \quad (1600 - 2000^\circ\text{C}) \quad [144].$$

Равновесные давления

Давление диссоциации MoO_{2T} :

$$\lg p_{\text{O}_2} = 11,67 - 30150/T \quad (25 - 1100^\circ\text{C}) \quad [20]^*.$$

MoO_2 может диспропорционировать также в значительной мере на $\text{Mo}_T + \text{MoO}_{3T}$ [68].

Давление паров летучих оксидов над MoO_2 :

$$\lg p_{\text{MoO}_3} = 13,01 - 26610/T \quad (\text{все оксиды } 1300 - 1500^\circ\text{C}) \quad [157];$$

$$\lg p_{(\text{MoO}_3)_2} = 13,95 - 29150/T;$$

$$\lg p_{(\text{MoO}_3)_3} = 13,95 - 31170/T;$$

$$\lg p_{\text{MoO}_2} = 13,45 - 29360/T.$$

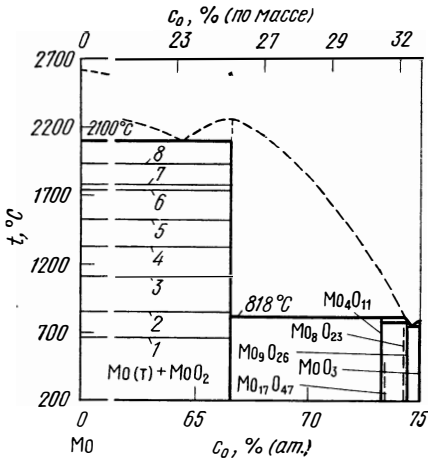


Рис. 347. Система $\text{Mo}-\text{O}$ [65] с изобариями, 133 Па (мм рт. ст.):

1 - 10^{-20} O_2 ; 2 - 10^{-15} O_2 ; 3 - 10^{-10} O_2 ; 4 - 10^{-5} MoO_{2T} ; 5 - 10^{-5} O_2 ; 6 - 10^{-1} MoO_{2T} ; 7 - 1 MoO_{3T} ; 8 - 10^{-2} O_2

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{MoO}_2 = [\text{O}]_{\text{Mo}_T} + \frac{1}{2} \text{Mo}_T: \quad \Delta G^\circ = 22300 + 1,51 T$$

($1200 - 1400^\circ\text{C}$) [67]

$$\text{или } \Delta G^\circ = 55400 - 11,6 T \quad (1600 - 2000^\circ\text{C}) \quad [144];$$

$$\frac{1}{2} \text{Mo}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{MoO}_2: \quad \Delta G^\circ = -68950 + 20 T$$

($25 - 1000^\circ\text{C}$, равновесие CO/CO_2 [20], методы э. д. с. [69, 70].

Диффузия $[\text{O}]_{\text{Mo}_T}$ [24, 71].

$$D = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-31000/RT) \quad (120^\circ\text{C}, \text{внутреннее трение}) \quad [71].$$

Проницаемость $[\text{O}]_{\text{Mo}_T}$, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 2 \cdot 10^{-2} \exp(-22000/RT) \quad (2000 - 2400^\circ\text{C}) \quad [72].$$

Абсорбция, окисление. При окислении молибдена на воздухе (760 мм рт. ст.) ниже 500°C возникают двухфазные пленки оксидов (внешняя MoO_3 , внутренняя MoO_2 , очень тонкая), рост которых подчиняется параболической зависимости от времени (k_p , мг² · см⁻⁴ · ч⁻¹): $k_p = 1,4 \cdot 10^{17} \exp(-60000/RT)$ ($450 - 550^\circ\text{C}$) [158]*.

При температуре выше 500°C наряду с образованием пленки происходит испарение MoO_3 и при 770°C скорость испарения становится равной скорости образования оксида. Тогда окисление подчиняется линейной зависимости от времени [2, 5, 73]. Точно также вследствие испарения оксидов при окислении в O_2 выше 600°C потери массы образцов подчиняются линейной зависимости от времени [74, 125—128].

Подробные исследования о поведении молибдена на воздухе или в кислороде: 5—76 мм рт. ст. O_2 , 550—1700°C, термовзвешивание, расход O_2 [74]; 10^{-3} —1 мм рт. ст. O_2 , 500—1000°C, термовзвешивание [125]; 1 ат воздуха, 500—770°C, измененные массы [127]; 10^{-4} —760 мм рт. ст. O_2 , 1380—2470°C, анализ поверхности [75]; 10^{-4} — 10^{-2} мм рт. ст. O_2 , H_2O и воздух, 1400—2300°C, гравиметрический метод, потери металла [76]; $5 \cdot 10^{-7}$ — 5×10^{-6} мм рт. ст. O_2 и H_2O , 1030—1930°C, взвешивание вещества после конденсации [123]; $2 \cdot 10^6$ — $6 \cdot 10^6$ мм рт. ст. O_2 , 1630°C, определение массы испаренного молибдена после конденсации [124].

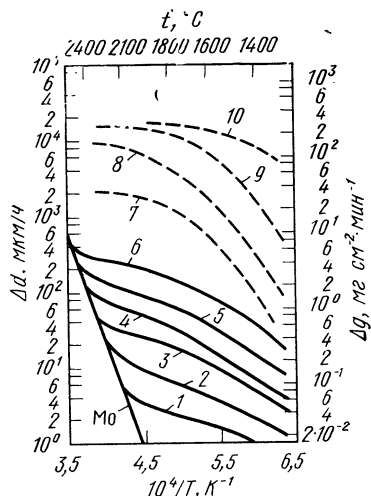


Рис. 348. Потери массы образцов молибдена в O_2 (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы образцов) [75, 76], 133 Па (мм рт. ст.) O_2 :

1 — 10^{-4} ; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$; 4 — 10^{-3} ; 5 — $2 \cdot 10^{-3}$; 6 — $5 \cdot 10^{-3}$; 7 — $7,6 \cdot 10^{-2}$; 8 — 0,76; 9 — 7,6; 10 — 76; сплошные кривые — по данным — [76], пунктирные — [75]

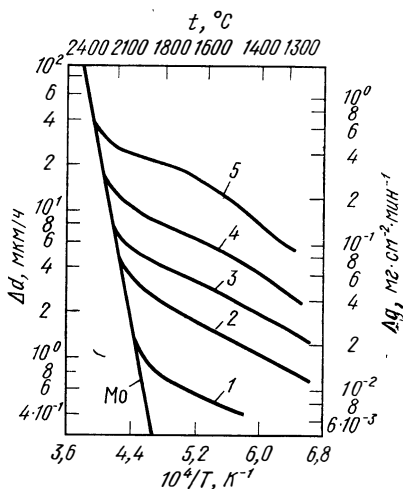


Рис. 349. Потери массы образцов молибдена на воздухе (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы образцов) [76], 133 Па (мм рт. ст.) воздуха:

1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3} ; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$

При нагреве молибдена в O_2 при относительно низких давлениях наблюдаются значительные потери металла вследствие испарения летучих оксидов, рис. 348 [75, 76]. Соответственно для воздуха и водяного пара (рис. 349 и 350) [76]; 10^{-4} — 10^{-2} мм рт. ст. O_2 , 1200—2300°C, масс-спектрометрическое исследование [77]. Масс-спектрометрическое изучение показало, что образование летучих оксидов при температуре выше 1600°C уменьшается вследствие удаления атомарного кислорода [77, 122]. Однако при более высоких температурах потери металла снова значительно возрастают из-за чистого испарения металла. В области парциальных давлений кислорода 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., 700—1900°C исследованы реакции с молекулярным и атомарным кислородом [78].

Исследовано окисление порошков из молибдена при 20°C во влажном воздухе [79]. Термодинамические представления ($7,6 \cdot 10^{-4}$ —76 мм рт. ст. O_2), интервал температур 730—3300°C [129].

Электросопротивление. Значение ρ возрастает в результате растворенного кислорода на 1 мкОм·см/‰ (ат.) O [$<0,01\%$ (ат.) O] [163].

Внутреннее трение. При частотах 1—1,5 Гц максимумы затухания появляются при 115—120°C [50, 71], высоты которых пропорциональны концентрации кислорода [50]. При 200°C наблюдается широкий максимум, для которого получена зависимость $Q_{\max}^{-1} \sim c^2$ [50].

Механические свойства. Как и в случае других систем, молибден — газ, из-за незначительной растворимости кислорода в большинстве случаев только выделения оксидных фаз сказываются на свойствах металла, при этом распределение включений оксидов очень значительное [33, 37]. Исследовано влияние кислорода на температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное (испытание на изгиб),

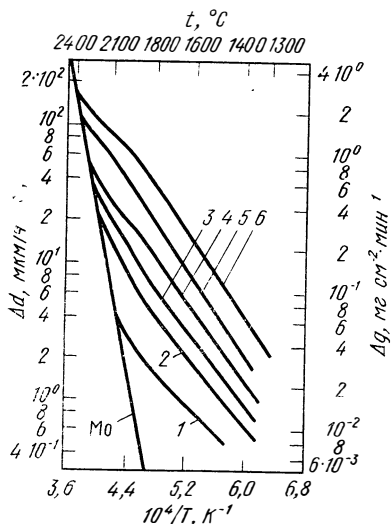


Рис. 350. Потери массы образцов молибдена в водяном паре (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы образцов) [76], 133 Па (мм рт. ст.) H_2O :

1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3} ; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 6 — 10^{-2}

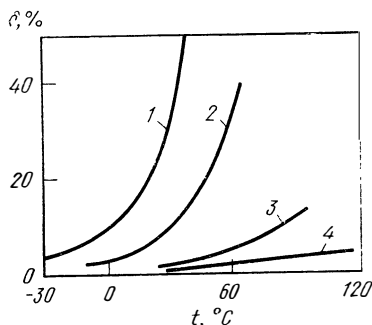


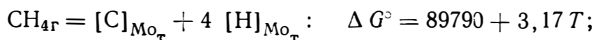
Рис. 351. Относительное удлинение при разрыве δ кислородсодержащих образцов молибдена в виде проволоки [1], 133 Па (мм рт. ст.) O_2 :

1 — $4 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$; 4 — $7 \cdot 10^{-4}$; 2—4 — насыщение образцов происходило при 1480°C и в атмосфере O_2

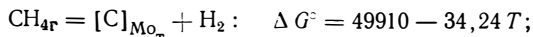
рис. 342 [31]. Не обнаружена хрупкость из-за поверхностных оксидных пленок [142]. Пластичность молибдена с 0,06—0,24% (ат.) O уменьшается с ростом содержания кислорода и возрастанием величины зерна [141]. Исследовано относительное удлинение при разрыве образцов проволоки из молибдена (диаметром 1 мм), которые предварительно были нагреты для уменьшения содержания кислорода при 1480°C и $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 в течение 15 мин ($\epsilon = 0,002 \text{ с}^{-1}$) [1], рис. 351.

Тройные системы

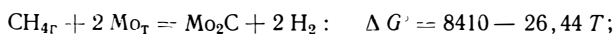
Mo—H—C. Равновесие



$$\lg p_{CH_4} = \lg c_{[C]} + 4 \lg c_{[H]} - 6,43 + 19600/T;$$



$$\lg (p_{CH_4}/p_{H_2}^2) = \lg c_{[C]} - 12,38 + 10,900/T [6, 7, 18, 20, 81]*;$$

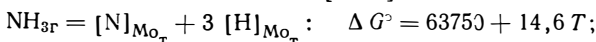


$$\lg (p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2) = -8,66 + 1840/T \quad (450 - 600^\circ\text{C}) \quad [81].$$

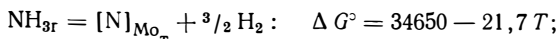
Образование карбидов в атмосфере C_6H_6 см. **Mo—C** [26].

Электронномикроскопическое исследование науглероживания в C_4H_{10} или C_6H_6 см. **Mo—C** [27]. Реакции с различными углеводородами (900°C , 15—150 мм рт. ст.) приводят к образованию Mo_2C и MoC [135].

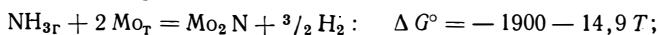
Mo—H—N. Равновесие [6, 44]*.



$$\lg p_{\text{NH}_3} = \lg c_{\text{N}} + 3 \lg c_{\text{H}} - 1,93 + 13900/T;$$



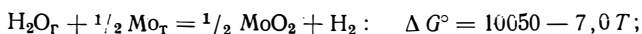
$$\lg (p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}) = \lg c_{\text{N}} - 8,18 + 7560/T;$$



$$\lg (p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}) = -4,70 - 420/T.$$

Образование нитридов в атмосфере NH_3 [26] см. **Mo—N.**

Mo—H—O.



$$\lg (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) = 1,53 - 2200/T$$

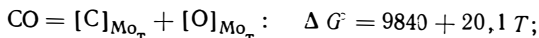
(до 1100°C) рассчитано по данным [6, 20]; экспериментальное исследование при 800 — 1100°C [82, 83]. Восстановление MoO_2 при 950 — 1100°C представлено в работах [1, 2]. При нагреве молибдена в водяном паре (1100 — 1700°C) испаряются $(\text{MoO}_3)_n$ и $\text{MoO}_2(\text{OH}_2)_2$ с образованием H_2 [84]. Потери молибдена в водяном паре (1400 — 2300°C , 10^{-4} — 10^{-2} мм рт. ст. H_2O), рис. 350 [76].

Mo—C—N. Исследования диаграммы состояния (структуры, изотермический разрез при 1100°C) с помощью азотирования сплавов **Mo—C** в атмосфере N_2 (1, 30, 300 ат) [62]. Исследования диффузии и растворимости азота в углеродсодержащем молибдене обнаружили существование кажущейся значительной растворимости азота при выделении карбидов в результате захвата азота карбидами и необычно низкие значения D [138].

Кинетика и структура образования пленок в атмосфере NH_3 — C_6H_6 (1000 — 1200°C): $\text{Mo}_2\text{C}_{1-x}\text{N}_y$ с $y \rightarrow 0$ при температурах выше 1200°C [26]. Образование карбидов, нитридов и карбонитридов в атмосфере HCN (600 — 2600°C , 20—200 мм рт. ст.), а также в смесях $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$ [143].

Mo—C—O. Диаграмма состояния при 1327°C и общем давлении 760 мм рт. ст. [86].

Равновесие



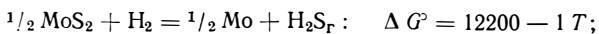
$$\lg p_{\text{CO}} = \lg c_{\text{C}} + \lg c_{\text{O}} + 7,7 - 2150/T \quad [18, 20, 67]*.$$

Для $\text{Mo}_\text{ж}$ при 2720°C в случае указанной реакции получено значение [87]: $\Delta C^\circ = 66,2$ ккал/моль, $\lg (p_{\text{CO}}/c_{\text{CO}}) = 3,7$.

Представлено термодинамическое описание системы на основе существующих значений об оксидах и карбидах [85]. При температуре выше 800°C оксикарбиды не стабильны [20, 86]. Обезуглероживание в атмосфере O_2 [113, 130] см. **Mo—C.**

Mo—Re—H. Для сплавов **Mo—Re** в области 10—30% (ат.) **Re** получено значение теплоты растворения от 0 до -4 ккал/моль H_2 с максимумом значения при 25% (ат.) **Re** [89].

Mo—S—H. Равновесие $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ для взаимодействия с MoS_2



$$\lg (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) = 0,22 - 2630/T \quad (900 - 1100^\circ\text{C}) \quad [90]^*.$$

При высокотемпературном поглощении серы молибденом из смесей $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ всегда фиксируется параболическая зависимость от времени (k_p , $\text{mg}^2 \times \text{cm}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) [80]: $k_p = 2,3 \cdot 10^7 p_{\text{H}_2\text{S}}^{0,31} \exp(-47500/RT)$ ($850-1050^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 76 \div 380$ мм рт. ст., $p_{\text{общ}} = 760$ мм рт. ст., гравиметрический метод).

Mo—Zr—H. Равновесное исследование системы ZrMo_2-H_2 ($0-800^\circ\text{C}$, 10^2-760 мм рт. ст. H_2). Растворимость водорода до 20% (ат.) (0°C , 760 мм рт. ст. H_2), $s_{\text{H}} \sim \sqrt{p_{\text{H}_2}}$; теплота растворения H_2 в ZrMo_2 зависит от концентрации и составляет $-4,6$ ккал/моль H для бесконечно разбавленного раствора [95]. Реакции взаимодействия сплавов $\text{Zr}-\text{Mo}$ с H_2 и N_2 [396].

Mo—Cr—C. Диаграмма состояния для 1300°C [148].

Mo—Fe—C. Исследования диаграммы состояния сплавов, обогащенных молибденом. Изотермические разрезы при $1200-1800^\circ\text{C}$, разрезы (T , c) для сплавов ($\text{Mo}+\text{Fe}$)— C с 1,4 и 3,40% (ат.) Fe . В результате добавок железа предел растворимости углерода возрастает [108]. Термодинамические исследования, линии изоактивности, 1000°C [152].

Mo—Hf—C. Исследование сплавов, обогащенных молибденом. Квазибинарная система $\text{Mo}-\text{HfC}$ имеет эвтектику с $T_e = 2350 \pm 20^\circ\text{C}$. Линия растворимости относительно HfC и кривая солидуса при $1200-2600^\circ\text{C}$ [88]. Материалы на основе $\text{Mo}-\text{HfC}$ обладают особенно благоприятными свойствами [100, 162].

Mo—Mn—C. Изотермический разрез при 800°C .

Mo—Nb—C. Исследование диаграммы состояния, тройные и изотермические разрезы, $1500-3000^\circ\text{C}$ [25].

Mo—Re—C. Константа диффузии углерода в монокристаллических образцах сплава молибдена с 31% (ат.) Re примерно в 5 раз выше по сравнению с молибденом, $D = 20 \exp(-60\,000/RT)$ [112]. Добавки рения увеличивают растворимость углерода и улучшают прочность и пластичность молибдена [112, 146, 147]. Температура перехода из хрупкого состояния в пластичное молибдена с 31% (ат.) Re и 0,04—2,2% (ат.) C остается постоянной примерно при -130°C в случае испытаний на изгиб до 0,4 (ат.) C и возрастает примерно на 70°C при увеличении содержания углерода до 2% (ат.) [146]. Незначительное увеличение содержания до 0,8% (ат.) C приводит к росту твердости HV (50 кгс) сплава Mo с 31% (ат.) Re от 200 до 400 кгс/мм², а при достижении выше указанного значения твердость остается постоянной. Твердость литых образцов выше, чем образцов после вакуумного нагрева (30 мин, 1500°C) [147].

Mo—Ta—C. Термодинамическое описание и изотермические разрезы (1500, 1800, 2050, 2230, 2800, 3000°C) [94].

Mo—Ti—C. Исследованы сплавы, обогащенные молибденом. Квазибинарная система $\text{Mo}-\text{TiC}$ имеет эвтектику при $T_e = 2290 \pm 20^\circ\text{C}$. Линия растворимости относительно TiC и кривая солидуса при $1200-2600^\circ\text{C}$ [91]. Изотермические разрезы при 1200 и 2600°C и диаграммы (T , c) сплавов, обогащенных молибденом, для $(\text{Mo}+\text{C})-\text{Ti}$ с 0,48; 0,98; 1,74; 3,9 и 7,5% (ат.) C [107]. Сплавы $\text{Mo}-\text{TiC}-\text{Ti}$ [151].

Mo—W—C. Максимальная растворимость углерода в молибдене значительно снижается уже в результате незначительных добавок вольфрама, в то время как добавки молибдена в вольфрам практически не влияют, рис. 352 [92]. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1000°C [160].

Mo—U—C. Диаграмма состояния, изотермические разрезы при 1800 и 2000°C [155].

Mo—Zr—C. Исследованы сплавы, обогащенные молибденом. Квазибинарная система $\text{Mo}-\text{ZrC}$ имеет эвтектику при $T_e = 2260 \pm 20^\circ\text{C}$. Линия растворимости относительно ZrC и кривая солидуса при $1200-2600^\circ\text{C}$ [97]. Изотермические разрезы сплавов, обогащенных молибденом, при 1200 и 2100°C , раз-

рсы (T , с) сплавов, обогащенных молибденом для (Mo+C)—Zr с 0,48; 0,98 и 1,73% (ат.) С, а также для (Mo+Zr)—С с 0,35 и 0,7% (ат.) Zr [109]. Исследована диаграмма состояния, 1500 и 2100°C [159].

Mo—Ti—Zr—C. Исследованы растворимость и фазовый состав в сплавах, обогащенных молибденом, вплоть до 6% (ат.) Ti и Zr, а также 2,5% (ат.) С, 1200—2160°C [149]. Сплавы, обогащенные молибденом, квазибинарной системы Mo—TiC—ZrC вплоть до 5% (мол.) TiC+ZrC, 1200—2100°C. Преде-

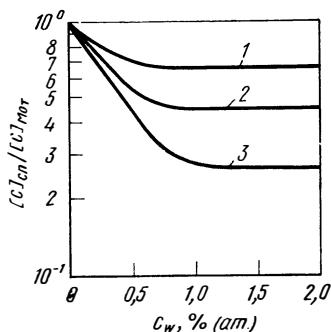


Рис. 352. Пределы растворимости углерода в сплавах Mo—W [92] при температуре, °С:
1 — 1000; 2 — 1800; 3 — 2000

лы растворимости, линии солидуса, микротвердость твердых растворов α -Mo [153].

Mo—Hf—N. Процессы выделения фаз при внутреннем азотировании сплавов Mo—1% (ат.) Hf (кинетика, структура пластинчатых выделений, некоторые механические свойства) [98, 106].

Mo—Nb—N. Исследования изобарной и максимальной растворимостей азота, а также термодинамические значения твердых растворов Mo—Nb—N, см. Nb—Mo—N [46].

Mo—W—N. Изобарная растворимость в сплавах Mo—10% (ат.) W и Mo—20% (ат.) W, 1900—2400°C [93]:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 0,596 - 5860/T \text{ [10\% (ат.) W];}$$

$$\lg c = 1,2 \lg p - 7350/T \text{ [20\% (ат.) W].}$$

Это позволило определить термодинамические значения реакции:

$$1/2 N_2 = [N]_{\text{сп}}: \Delta G^\circ = 26800 + 5,3 T \text{ [10\% (ат.) W];}$$

$$\Delta G^\circ = 33600 + 2,56 T \text{ [20\% (ат.) W].}$$

Mo—Fe—O. Диаграмма состояния при 900°C [145].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Northcott, L.: Molybdenum, London: Butterworths 1956.
2. Harwood, J. J. (Ed.): The Metal Molybdenum, Cleveland/Ohio: Am. Soc. Met. 1958.
3. Goldschmidt, H. J.: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
4. Storms, E. K.: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
5. Tietz, T. E.; Wilson, J. W.: Behavior and Properties of Refractory Metals, Stanford/California: Stanford University Press 1965.
6. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
7. Hill, M. L.: J. Metals 12 (1960) 725.
8. Oates, W. A.; McLellan, R. B.: Scripta Met. 6 (1972) 349.
9. Lange, K. W.; Schenck, H.: Z. Metallkde. 60 (1969) 62.

10. *Мазаев А. А., Аварбэ П. Г., Вильк Ю. Н.* — «Изв. АН СССР, Металлы», 1969, № 4, с. 255.
11. *Shupe, D. S.; Stickney, R. E.*: J. Chem. Phys. 51 (1969) 1620.
12. *Gibala, R.; Wert, C. A.*: Rpt. COO-1676-3 (1967).
13. *Smithells, C. J.; Ranslay, C. E.*: Proc. Roy. Soc. A 150 (1935) 172.
14. *Frauenfelder, R.*: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3955.
15. *Lawley, A.; Liebmann, W.; Maddin, R.*: Acta Met. 9 (1961) 841.
16. *Jones, P. M. S.; Gibson, R.; Evans, J. A.*: Rpt. AWRE-0-16/66 (1966).
17. *Rudy, E.; Windisch, St.; Stosick, A. J.; Hoffman, J. R.*: Trans. AIME 239 (1967) 1247.
18. *Gebhardt, E.; Fromm, E.; Roy, U.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 732.
19. *Rudman, P. S.*: Trans. AIME 239 (1967) 1949.
20. *Gleiser, M.; Chipman, J.*: J. Phys. Chem 66 (1962) 1539.
21. *Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н.* — ФММ, 1966, т. 22, вып. 2, с. 234.
22. *Kunze, J.; Reichelt, W.*: J. Less-Common Metals 20 (1970) 327.
23. *Шелконогов В. Я., Александров Л. Н., Питеримов В. А., Мордюк В. С.* — «Физика металлов и металловедение», 1968, т. 25, вып. 1, с. 80.
24. *Пигузов Ю. В., Вернер В. Д., Ржевская И. Я.* — ФММ, 1967, т. 24, вып. 3, с. 560.
25. *Rudy, E.; Brukl, C. E.; Windisch, St.*: Trans. AIME 239 (1967) 1796.
26. *Архаров В. И., Конев В. Н., Герасимов А. Ф.* — ФММ, 1960, т. 9, вып. 5, с. 695.
27. *Bas, E. B.; Epprecht, W.; Preuss, L.*: Z. Metallkde. 48 (1957) 516.
28. *Touboul, J.-P.; Langeron, J.-P.*: Compt. Rend. C 267 (1968) 1285.
29. *Speiser, R.; Spretnak, J. W.; Few, W. E.; Parke, R. M.*: J. Metals 5 (1952) 275.
30. *Spacil, H. S.; Wulff, J.*: In [2] 262.
31. *Olds, L. E.; Rengstorff, G. W. P.*: Trans. AIME 206 (1956) 150.
32. *Platte, W. N.*: In [2] 151.
33. *Pink, E.; Sedlatschek, K.*: 2. Europ. Symp. Pulvermetallurgie, Stuttgart, 1968; Planseeber. Pulvermet. 14 (1966) 15; 15 (1967) 116; Metall 23 (1969) 1249; 24 (1970) 131.
34. *Chang; W. H.*: Trans. AIME 218 (1960) 254.
35. *Hall, R. W.; Raffo, P. L.; Witzke, W. R.; Klopp, W. D.*: In Rpt. NASA-SP-227 (1969).
36. *Морзунова Н. Н.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, вып. 1, с. 21.
37. *Krumphold, R.*: In F. Benesovsky (Hrsg.): Hochtemperaturwerkstoffe (6. Plansee-Seminar 1968) Wien: Springer 1969, s. 138.
38. *Braun, H.; Semchysen, M.; Barr, R. Q.* In F. Benesovsky (Hrsg.): Metalle für die Raumfahrt (5. Plansee-Seminar 1964), Wien: Springer 1965, s. 351.
39. *Barr, R. Q.; Chesmar, G. G.; Semchysen, M.* In R. J. Jaffee (Ed.): Refractory Metals and Alloys III, Met Soc. Conf., Vol. 30, New York: Gordon and Breach 1966, s. 17.
40. *Tsuya, K.; Aritomi, N.*: J. Less-Common Metals 15 (1968) 245; Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Japan, 11 (1969) no. 5, 26.
41. *Tsuya, K.; Aritomi, N.*: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, Japan, 9 (1967) 30.
42. *Lutz, H.; Benesovsky, F.; Kieffer, R.*: J. Less-Common Metals 16 (1968) 249.
43. *Ettmayer, P.*: Monatsh, Chem. 101 (1970) 127.
44. *Fromm, E.; Jehn, H.*: Z. Metallkde. 62 (1971) 372; J. Less-Common Metals 14 (1968) 474.
45. *Norton, F. S.; Marshall, A. L.*: Trans. AIME 156 (1944) 351; In S. Dushman, J. M. Lafferty (Ed.): Scientific Foundation of Vacuum Techniques, New York: Wiley 1962. s. 562.
46. *Hörz, G.; Steinheil, E.*: J. Less-Common Metals 27 (1970) 84.
47. *Evans, J. H.; Eyre, B. L.*: Acta Met. 17 (1969) 1109.
48. *Frauenfelder, R.*: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3966.
49. *Jehn, H.; Fromm, E.*: J. Less-Common Metals 21 (1970) 333.

50. *Ying-liang, M.; Jiu-yih, S.*: Acta Met. Sinica 7 (1964) 68; Rpt. UCRL-Trans-10103.
51. *Hartley, C. S.; Wilson, R. J.*: Acta Met. 11 (1963) 835.
52. *Jehn, H.*: Dissertation, Universität Stuttgart (1970).
53. *Evans, J. H.; Eyre, B. L.; Birnbaum, H. K.*: Acta Met. 18 (1970) 835.
54. *Evans, J. H.; Eyre, B. L.*: Proc. 4th European Regional Conf. on Electron Microscopy, Rom (1968) 489.
55. *Ryan, N. E.; Martin, J. W.* In F. Benesovsky (Hrsg.): Hochtemperaturwerkstoffe (6. Plansee-Seminar 1968) Wien: Springer 1969, s. 182.
56. *Ryan, N. E.*: J. Less-Common Metals 17 (1969) 363.
57. *Mukherjee, A. K.; Martin, J. W.*: J. Less-Common Metals 3 (1961) 216.
58. *Mukherjee, A. K.; Martin, J. W.*: J. Less-Common Metals 2 (1960) 392.
59. *Mukherjee, A. K.; Martin, J. W.*: J. Less-Common Metals 5 (1963) 117.
60. *Mukherjee, A. K.; Martin, J. W.*: J. Inst. Metals 91 (1963) 283.
61. *Mukherjee, A. K.; Martin, J. W.*: J. Less-Common Metals 5 (1963) 403.
62. *Ettmayer, P.*: Monatsh. Chem. 101 (1970) 1720.
63. *Лахтин Ю. М., Коган Я. Д.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, вып. 1, с. 24.
64. *Коган Я. Д., Лахтин Ю. М., Шапков Д. П.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, вып. 9, с. 20.
65. *Phillips, B.; Chang, L. L. Y.*: Trans. AIME 233 (1965) 1433.
66. *Forster, J. S.*: Thesis, Ohio State University, Columbus/Ohio, 1964.
67. *Jehn, H.; Fromm, E.*: unveröffentlichte Arbeiten.
68. *Blackburn, P. E.; Hoch, M.; Johnstone, H. L.*: J. Phys. Chem. 62 (1958) 769.
69. *Rapp, R. A.*: Trans. AIME 227 (1963) 371.
70. *McIver, E. J.; Teale, S. S.*: Rpt. AERE-R-4942 (1965).
71. *Баранова В. И., Головин С. А., Криштал М. А., Лернер М. И.* — «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 2, с. 61.
72. *Fryxell, R. E.* In Rept. GEMP-439 (1966).
73. *Gulbransen, E. A.*: Corrosion 26 (1970) 19.
74. *Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.; Brassart, F. A.*: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 952.
75. *Bartlett, R. W.*: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 744.
76. *Jehn, H.; Fromm, E.*: Z. Metallkde. 64 (1973) 353.
77. *Berkowitz-Mattuck, J. B.; Buechler, A.; Engelke, J. L.*: J. Chem. Phys. 39 (1963) 2722.
78. *Rosner D. E.; Allendorf, D.*: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 305; J. Chem. Phys. 40 (1964) 3441.
79. *Friedrich, K.*: J. Less-Common Metals 16 (1968) 147.
80. *Gerlach, J.; Hammel, H.-J.*: Metall 24 (1970) 488.
81. *Solbakken, A.; Emmett, P. H. E.*: J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 31.
82. *Tonasaki, K.*: Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo 19 (1940) 126.
83. *Gokcen, N. A.*: Trans. AIME 197 (1953) 1019.
84. *Kilpatrick, M.; Lott, S. K.*: J. Phys. Chem. 69 (1965) 1638.
85. *Worrell, W. L.*: Trans. AIME 233 (1965) 1173.
86. *Ghash, A.*: J. Less-Common Metals 17 (1969) 329.
87. *Козина Л. Н., Ревякин А. В., Самарин А. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 2, с. 116.
88. *Захаров А. М., Савицкий Е. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 4, с. 223.
89. *Jones, D. W.*: Phil. Mag. 9 (1964) 709.
90. *Parravana, N.; Malquori, G.*: Atti, Accad. Nat. Lincei 6 (1928) 109.
91. *Захаров А. М., Савицкий Е. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 1, с. 162.
92. *Горшкова Л. В., Шамрай Ф. И.* — «Порошковая металлургия», 1970, вып. 11, с. 66.
93. *Makunin, M. S.; Jehn, H.; Fromm, E.*: unveröffentlichte Arbeiten; H. Jehn et al.: Metall 25 (1971) 783; E. Fromm, H. Jehn: Met. Trans. 3 (1972) 1685.

94. Rudy, E.; Bruckl, C. E.; Windisch, S.: J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 239.
95. Pebler, A.; Gulbransen, E. A.: Trans. AIME 239 (1967) 1593.
96. Brauer, B.; Leibbrandt, F.: In F. Benesovsky (Hrsg.): Metalle für die Raumfahrt (5. Plansee-Seminar 1964), Wien: Springer 1965, s. 340.
97. Захаров А. М., Савицкий Е. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 6, с. 193.
98. Mitchell, J. B.: Acta Met. 19 (1971) 1063.
99. Кашин В. И., Клибанов Е. Л., Цилюкани А. Г., Тылкина М. А., Кониева Л. З. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 2, с. 39.
100. Klöpp, W. D.; Raffo, P. L.; Witzke, W. R.: J. Metals 23 (1971) no. 6, 27.
101. Моргунова Н. Н., Клытин Б. А., Ласточкин Р. Р. — «Специальные стали и сплавы». М., «Металлургия», 1970, (ЦНИИЧМ сб. № 77), с. 63.
102. Колецкий Ч. В., Оржеховский В. Л., Пашковский А. И., Амосов В. М., Бобкова Н. Н., Павлова Е. И. — «Физика и химия обработки материалов», 1971, вып. 2, с. 67.
103. Козина Л. Н., Ревякин А. В., Самарин А. М. — ДАН СССР, 1969, т. 184, № 2, с. 397.
104. Jehn, H.; Ettmayer, P.: unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
105. Kane, J. S.: Metall. Trans. 1 (1970) 548.
106. Kane, J. S.: High — Temp. — High Pressures 3 (1971) 581.
107. Захаров А. М., Новиков И. И., Паршиков В. Г. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1970, № 6, с. 106.
108. Савицкий Е. М., Захаров А. М., Бурханов Г. С., Катаев Р. С. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1970, № 6, с. 113.
109. Захаров А. М., Новиков И. И., Паршиков В. Г. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 6, с. 204.
110. Захаров А. П., Шарпов В. М. — «Физико-химическая механика материалов», 1971, т. 7, вып. 6, с. 54.
111. Кодес Е. С., Сырых Л. М., Рябов Р. А., Гельд П. В. — ФММ, 1972, т. 34, вып. 2, с. 206.
112. Савицкий Е. М., Наконечников А. И., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В. — «ДАН СССР», т. 200, 1971, № 6, с. 1326.
113. Touboul, J. P.; Minel, L.; Langeron, J. P.: J. Less — Common Metals 30 (1973) 279.
114. Touboul, J. P.; Minel, L.; Langeron, J. P.: Compt. Rend. C 272 (1971) 1204.
115. Aritomi, N.; Tsuya, K.: Trans. Jap. Inst. Metals 13 (1972) 32; J. Jap. Inst. Metals 35 (1971) 662.
116. Агеев Н. В., Игнатов Д. В., Кантор М. М., Налетов А. М. — «ДАН СССР», 1971, т. 198, № 5, с. 1046.
117. Агеев Н. В., Игнатов Д. В., Кантор М. М., Налетов А. М. — «ДАН СССР», 1970, т. 191, № 1, с. 89.
118. Белоус О. А., Даниловцева О. Г., Кузнецов В. А. — «Проблемы прочности», 1971, № 1, с. 97.
119. Olsen, D. R.; Carpenter, S. H.: Met. Trans. 3 (1972) 3087.
120. Few, W. E.; Manning, G. K.: Trans. AIME 194 (1952) 271; J. Metals 4 (1952) 271.
121. Козина Л. Н., Ревякин А. В., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 1, с. 56.
122. Steele, W. C.: Zit. in J. C. Batty, R. E. Stickney: J. Chem. Phys. 61 (1969) 4475.
123. Wahl, G.; Batzies, P.: IEEE Conf. Record, Thermionic Conversion, Spec. Conf. Miami, Oktober 1970, New York: IEEE 1970, S. 119.
124. Wahl, G.: Z. Naturf. 27a (1972) 1741.
125. Зайцев А. А., Игнатов Д. В. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 4, с. 218.
126. Simnod, M.; Spilner, A.: Trans. AIME 203 (1955) 1011.
127. Jones, E. S. et al.: Corrosion 14 (1958) 2.
128. Архаров В. И., Козманов Ю. Д. ФММ, 1956, т. 2, вып. 3, с. 566.
129. Neumann, G. M.; Müller, U.: Metall 26 (1972) 806.

130. *Touboul, J. — P.; Minel, L.; Langeron, J. — P.*: Compt. Rend. C 272 (1971) 1109.
131. *Briggs, J. Z.; Barr, R. Q.*: High. Temp. — High Pressures 3 (1971) 363.
132. *Zakharov, A. P.; Sharhrov, V. M.* (Захаров А. П., Шарапов В. М.): In Intern. Congress on Hydrogen in Metals, Paris: Edition Science et Industrie 1972, S. 217; Rpt. CONF—720571 (Vol. 12).
133. *Захаров А. М., Новиков И. И., Паршиков В. Г., Белых Ю. А.* — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1969, № 5, с. 120.
134. *Колот В. Я., Татусь В. И., Водолажченко В. В., Рыбалко В. Ф., Гродштейн А. Е., Кирсанов Н. Д., Фогель Я. М.* — ЖТФ, 1972, т. 42, вып. 1, с. 144.
135. *Tamai, Y. et al.*: Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1969) 1933; Chem. Abs. 72 (1970) 59665.
136. *Зеленский Г. К.* — «Металлофизика», Сб. № 43. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 124.
137. *Агеев Н. В., Игнагов Д. В., Кантор М. М., Макунин М. С., Налетов А. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 1, с. 168.
138. *Weaver, D. E.*: Thesis California University, Livermore, Rpt. UCRL — 51182 (1972).
139. *Коган Я. Д.* — «Химико-термическая обработка стали и сплавов», Сб. № 6. М., «Машиностроение», 1969, с. 28.
140. *Лахтин Ю. М., Коган Я. Д.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 5, с. 145.
141. *Зеленский Г. К., Бородич В. Д., Коронцевич В. К.* — «Изв. АН СССР, Металлы», 1973, № 1, с. 151.
142. *Schlosser, S.; Johnson, A. A.; Mukherjee, K.*: Mat. Sci. Eng. 11 (1973) 81.
143. *Caillet, M.; Lagarde, Y.; Besson, J.*: Rev. Chim. Miner. 8 (1971) 605; Compt. Rend C 270 (1970) 1867.
144. *Srivastava, S. C.; Seigle, L. L.*: Met. Trans. 5 (1974) 49.
145. *Schmohl, N. G.; Dillenbeug, H.*: Z. Phys. Chem., Frankfurt, N. F. 77 (1972) 133.
146. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В.* — ФММ, 1971, т. 32, вып. 2, с. 396.
147. *Савицкий Е. М., Кошьева Л. З., Тылкина М. А., Моргунова Н. Н.* — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1972, вып. 1, с. 17.
148. *Chang, Y. A.; Naujock, D.*: Met. Trans. 3 (1972) 1693.
149. *Захаров А. М., Новиков И. И., Паршиков В. Г.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 4, с. 240.
150. *Телегус В. С., Кузьма Ю. Б., Марко М. А.* — «Порошковая металлургия», 1971, вып. 11, с. 56.
151. *Еременко В. Н., Великанова Т. Я.* — «Порошковая металлургия», 1969, вып. 11, с. 82.
152. *Nishizawa, T.*: Scand. J. Met 1 (1972) 41.
153. *Захаров А. М., Арбузов В. К., Корчагин П. А., Уманский А. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 2, с. 230.
154. *Шашков Д. П.* — ФММ, 1968, т. 26, вып. 1, с. 110.
155. *Chubb, W.*: J. Nucl. Mater. 23 (1967) 336.
156. *Dohmke, H.; Froberg, M. G.*: Z. Metallkde. 65 (1974) 615.
157. *Burns, R. P.; de Maria, G.; Drowart, J.; Grimley, R. T.*: J. Chem. Phys. 32 (1960) 1363.
158. *Boos, H. J.*: Metall 13 (1959) 555.
159. *Wallace, T. C.; Gutierrez, C. P.; Stone, P. L.*: J. Phys. Chem. 67 (1963) 796.
160. *Горшкова Л. В., Телегус В. С., Шамрай Ф. И., Кузьма Ю. Б.* — «Порошковая металлургия», 1973, вып. 3, с. 74.
161. *Burck, P.; Köthe, A.; Werth, F. E.*: Phys. Stat. Sol. 36 (1969) K 171.
162. *Klorr, W. D.*: J. Less — Common Metals 42 (1975) 261.
163. *Carr, D. J.; Evans, H. W.; Eyre, B. L.*: J. Less — Common Metals 40 (1975) 9.

ВОЛЬФРАМ

Вольфрам — водород

Диаграмма состояний. W о.ц.к.; гидридов нет [4, 5].

Растворимость $[H]_{W_T}$ [10—13], рис. 353

$$\lg c = 1,2 \lg p - 1,49 - 5250/T \quad (900 - 1750^\circ \text{C}) \quad [10].$$

По данным [12], в интервале давлений 1—100 ат соблюдается закономерность $c \sim \sqrt{p}$, изобарная растворимость при 2430°C обнаруживает перегиб, соответствующий уравнениям

$$\lg c = 1,2 \lg p - 3,62 - 1090/T \quad (1600 - 2430^\circ \text{C}) \quad [12];$$

$$\lg c = 1,2 \lg p - 2,40 - 4380/T \quad (2430 - 3300^\circ \text{C}) \quad [12].$$

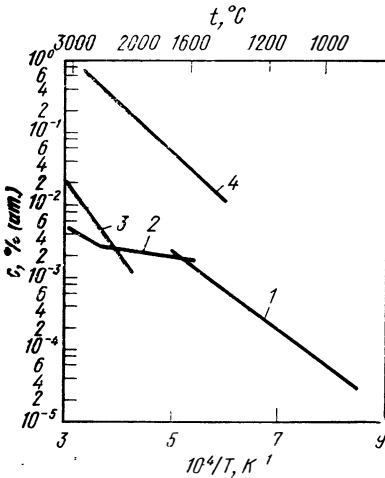


Рис. 353. Изобарная растворимость водорода и азота, а также пределы растворимости углерода в вольфраме при давлении 0,1 МПа (1 ат):

1 — [H] [10]. 2 — [H] [12]; 3 — [N] [45].
4 — [C] [17, 28]

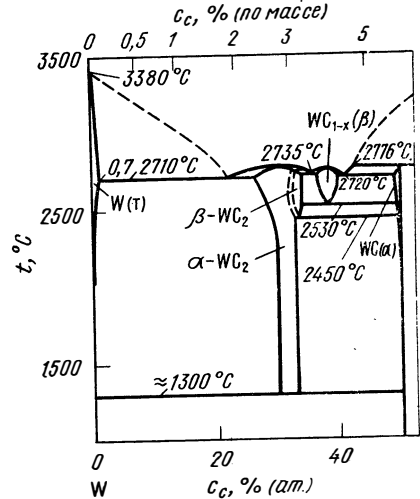


Рис. 354. Система W — C [6, 16]

При высоких температурах и очень низких давлениях (например, $p < < 10^{-6}$ мм рт. ст.) необходимо учитывать диссоциацию H_2 , что при заданном общем давлении снова должно приводить к уменьшению концентрации с ростом температуры [10, 13].

Термодинамические значения

$$1/2 H_2 = [H]_{W_T} : \Delta G^\circ = 24300 + 9,3 T \quad (900 - 1750^\circ \text{C}) \quad [10].$$

Диффузия $[H]_{W_T}$

$$D = 4,1 \cdot 10^{-3} \exp(-9000/RT) \quad (1000 - 2100^\circ \text{C}, \text{дегазация}) \quad [10].$$

Проницаемость $[H]_{W_T}$ [10, 14, 15], мм рт. ст.¹·л.с.⁻¹·мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 5 \cdot 10^{-3} \exp(-33500/RT) \quad (1300 - 2600^\circ \text{C}) \quad [14].$$

Для $p < 10^{-2}$ мм рт. ст. экспериментальные значения проницаемости P значительно меньше [15]. Поверхностные эффекты играют важную роль. С уменьшением размера зерна увеличивается скорость диффузии [95].

Вольфрам — углерод

Диаграмма состояния [1, 6, 16], рис. 354. Фазы: α - W_2C г.п.у.; β - W_2C кубическая плотноупакованная; α - WC г.п.у.; β - WC г.д.к.

Пределы растворимости $[C]_{W_T}$ [17, 28], рис. 353:

$$\lg c = 2,03 - 6510/T \quad (1400 - 2600^\circ \text{C}) \quad [17].$$

Для $W_{ж}$ при температурах 3450 и 3800°C получена концентрация насыщения от 40 до 50% (ат.) C [18], что является более низкой величиной по сравнению с диаграммой состояния.

Термодинамические значения

$$W_2C = [C]_{W_T} + 2 W_T: \quad \Delta G^\circ = 29800 - 0,14 T \quad (1800 - 2600^\circ \text{C}) \quad [17];$$

$$2 W_T + C = W_2C: \quad \Delta G^\circ = -6400 - 1 T \quad (> 1300^\circ \text{C}) \quad [19];$$

Диффузия

$$[C]_{W_T}: \quad D = 1,2 \cdot 10^{-2} \exp(-45300/RT) \quad (1160 - 2800^\circ \text{C},$$

среднее значение) [20—28];

$$[C]_{W_{ж}}: \quad D = 2,2 \cdot 10^{-2} \exp(-30000/RT) \quad (3450 - 3800^\circ \text{C}, \text{ поглощение углерода}) \quad [18]^*.$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Абсорбция. При электродуговой плавке вольфрама поглощение углерода при контакте с графитом пропорционально \sqrt{t} и поэтому лимитирующим звеном процесса является диффузия [18].

Образование карбидов. Кинетика и структура образования пленки карбидов в атмосфере C_6H_6 при 1000—1200°C; $k_p = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$ (1200°C) [24]. Образование α - W_2C в различных углеводородных атмосферах (15—150 мм рт. ст., 900°C) [97]. Кинетика и механизм образования пленок W_2C и WC на образцах из проволоки в атмосфере C_5H_{12} (10^{-5} — 10^{-3} мм рт. ст., 1350—1850°C, измерение электросопротивления и выделение H_2) [110]. Образование слоев пленок (WC , W_2C) на графите [25]. Образование иглообразных выделений на поверхности углеродсодержащего вольфрама во время охлаждения [26].

Обезуглероживание образцов вольфрама из проволоки с нанесенным карбидным покрытием в водяном паре (10^{-4} — 10^{-3} мм рт. ст., 1150—1850°C) поглощение

Процессы возврата и выделения фаз в образцах углеродсодержащего вольфрама из проволоки определяли по остаточному электросопротивлению. При изохорном нагреве от 350°C возникает явно выраженная ступень возврата, к которой примыкает участок медленного падения, и вторая ступень при 850°C. Ступень при 350°C сдвигается с ростом содержания углерода к более низким температурам [27].

Соотношение остаточного сопротивления $Z = R_{4к}/(R_{273к} - R_{4к})$ увеличивается для растворенного C на $\Delta Z = 0,05$ на 1% атом C [27].

Вязкость. Из коэффициентов диффузии углерода в расплавах вольфрама, насыщенных углеродом, оценивали значения вязкости, равные $4,7 \times 10^{-4}$ и $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ (для 3450 и 3800°C соответственно) [18].

Внутреннее трение. Максимум углерода в вольфраме лежит для 0,5 Гц при 380°C [22, 29] и для 1 Гц при 410°C [96]. Из-за очень низкой растворимости углерода проводить исследования чрезвычайно тяжело.

Плотность дислокаций углеродсодержащего вольфрама возрастает до $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ при 0,83% (ат.) С [0,0540% (по массе) С], по сравнению с исходным значением $[1,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ при 0,018% (ат.) С, 0,013% (ат.) N, 0,011% (ат.) O]. При этом углерод существует в форме тонкодисперсных карбидов [30].

Твердость. При 0,83% (ат.) С твердость возрастает весьма незначительно по сравнению с твердостью при содержании 0,018% (ат.), так как углерод существует в форме тонкодисперсных карбидов [30].

Механические свойства вольфрама в большей мере зависят от термической и механической обработки, чем от растворенных газов и углерода [7]. Углерод в вольфраме существует в виде карбидных фаз на границах зерен и внутри их, так как растворимость углерода чрезвычайно низкая. Эти выделения частично могут улучшать деформируемость и действовать упрочняюще [30, 42], однако на границах зерен они могут приводить к охрупчиванию [99].

На основе данных о прочности в многочисленных работах описаны механические свойства, чаще всего в зависимости от температуры, от легирования сплавов вольфрама с углеродом и добавками металлов (W-Ta-C, W-Nb-C, W-Ta-Re-C, W-Ni-C) [33, 35], W-Ta-C [36], причем HfC оказывает при высоких температурах особенно благоприятное влияние [32, 34, 35, 111]. Это справедливо также для механических свойств сплавов W-Re-HfC с 4 и 23% (ат.) Re [89].

Переход из хрупкого состояния в пластичное. Температура перехода $t_{\text{п}}$ возрастает в углеродсодержащих поликристаллических образцах значительно сильнее, чем в монокристаллических образцах вольфрама [37], рис. 355.

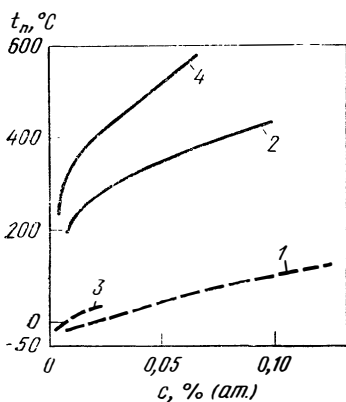


Рис. 355. Влияние углерода (1, 2) и кислорода (3, 4) на температуру $t_{\text{п}}$ перехода вольфрама из пластичного состояния в хрупкое [37] (сплошные кривые — поликристаллические образцы; пунктирные — монокристаллические)

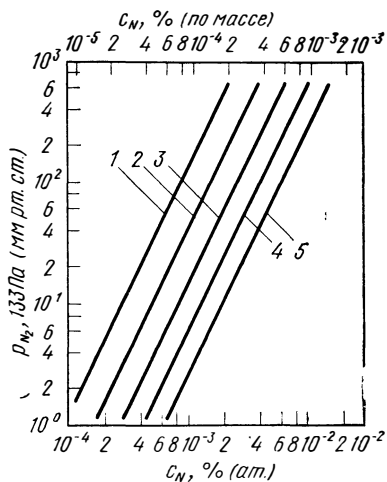


Рис. 356. Изотермы (p, c) в системе W-N [45], °С:
1 — 2200; 2 — 2400; 3 — 2600; 4 — 2800; 5 — 3000

В исследовании [30] для монокристаллических образцов с 0,83% (ат.) С температура $t_{\text{п}}$ равна 0°C по сравнению со значением -196°C для образцов с 0,018% (ат.) С. Описаны испытания на растяжение и изгиб для определения температуры перехода $t_{\text{п}}$ [38].

Предел текучести. Значение $\sigma_{\text{т}}$ значительно возрастает при изменении углерода от 0,03% (ат.) и остается неизменным до 0,09% (ат.) С (образцы

из моно- и поликристаллов, при комнатной температуре, от 40 до 80 кгс/мм²) [37]. По данным [30], при 0,018 и 0,83% (ат.) С получены значения предела текучести σ_T 34 и 78 кгс/мм²; причем существуют тонкодисперсные выделения карбидов, соответственно уменьшается поперечное сечение. В работе [39] представлены кривые (σ_T , T) для различно обработанных образцов вольфрама с 0,13% (ат.) С.

Прочность. Испытания на растяжение монокристаллических образцов [0,015—0,15% (ат.) С или 0,0010 и 0,0100% (по массе) С, ориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$; 77—293°] обнаружили упрочнение при более высоких содержаниях углерода (возрастание предела текучести, уменьшение размеров шейки образцов и снижение удлинения). Наряду с этим наблюдается субструктура с измельчением субзерна (значение d уменьшается от 300—400 до 20—40 мкм). Исследование монокристаллических образцов показало сильное влияние ориентации на пластическую деформацию [42, 98]. В работе [41] исследована деформация вольфрама при содержании в нем углерода, азота и кислорода в различных интервалах температур. Модуль сдвига G в результате добавки углерода до 0,05—0,1% (ат.) [0,0135—0,0070% (по массе)] не вырос по сравнению с чистым вольфрамом (14 000 кгс/мм²) [54]. Уменьшение размера зерна в рекристаллизованном вольфраме благодаря добавкам углерода показано в работе [38] при температурах нагрева ниже 2000°С [38].

Вольфрам — азот

Диаграмма состояния [2, 8, 40, 53]. Фазы: β -W₂N г.ц.к.; δ -WN г.п.у.; WN₂ ромбоэдрическая. В исследованиях с помощью дифракции электронов обнаружены другие фазы с аналогичным составом, но с различной структурой и стабильностью [8, 44].

Растворимость [N]_{W_T} [45, 46], рис. 353 и 356:

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 0,036 - 10200/T \quad (15 - 400 \text{ мм рт. ст.}, \quad 2400 - 3050 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [45].$$

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} N = [N]_{W_T} : \quad \Delta G^\circ = 46700 + 2,75 T \quad (2400 - 3050 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [45].$$

Диффузия [N]_{W_T} [47, 48]:

$$D = 2,4 \cdot 10^{-3} \exp(-28400/RT) \quad (1300 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}; \text{ дегазация}) \quad [47].$$

Проницаемость [N]_{W_T} [48, 49, 50], мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{1/2}:

$$P = 1,27 \cdot 10^{-2} \exp(-70000/RT) \quad (1 - 760 \text{ мм рт. ст.}, \quad 1800 - 2600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [49].$$

Абсорбция. До 1200°С в атмосфере N₂ реакция практически не идет [51]. При более высоких температурах поглощение азота лимитируется переходом атомов азота из хемосорбированного состояния в растворенное, а в более крупных образцах лимитируется диффузией. Из исследований равновесия и дегазации при реакции перехода оценена скорость насыщения (v , мг·см⁻²·мин⁻¹):

$$v = \sqrt{P_{N_2}} \cdot 26 \exp(-68700/RT) \quad (> 1400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [52].$$

Дегазация [47, 52]. Скорость дегазации определяется преимущественно диффузией [47, 52, 53]. Непосредственно после начала дегазирующего нагрева формируется лимитирующее звено перехода атомов из растворенного состояния в хемосорбированное [52, 53]. Для начальной скорости дегазации справедливо выражение [52] (v , мг·см⁻²·мин⁻¹): $v = c_N \cdot 2,8 \cdot 10^2 \exp(-22\,000/RT)$ (1300—2200°С) [52].

Образование нитридов. В атмосфере N_2 (до 1 ат) нитриды не образуются, потому что при низких температурах реакции не идут, а при высоких температурах давление азота недостаточно для образования нитридов [51, 52]. Однако при $1000-1100^\circ C$ в проточной атмосфере NH_3 образуются пленки нитридов, скорость роста которых и структура исследованы в интервале температур $800-1200^\circ C$ [24], рост пленок WN и W_2N подчиняется параболической зависимости от времени, для 1000 и $1100^\circ C$ справедливо выражение: $k_p = 9 \cdot 10^{-5}$ и $4,5 \cdot 10^{-4}$ $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ [24]*.

Изменения свойств. Из-за крайне низкой растворимости азота в вольфраме практически не наблюдается никакого изменения свойств [30]. Напротив, в результате добавок нитридообразующих элементов (например, циркония, гафния) путем дисперсионного упрочнения осуществляется улучшение механических свойств [48].

Вольфрам — кислород

Диаграмма состояния [58—60], рис. 357. Фазы: WO_2 моноклинная; $W_{18}O_{49}$ и $W_{20}O_{58}$, WO_3 моноклинная ($< -40^\circ C$), триклинная ($< -17^\circ C$), моноклинная ($< 320^\circ C$), орторомбическая ($> 320^\circ C$), тетрагональная ($> 720^\circ C$) [158]. Ранее часто упоминаемая фаза W_3O (кубическая) не может соответствовать фазовому равновесию [58, 59]. В работе [61] представлена диаграмма (р, с) для $1180^\circ C$.

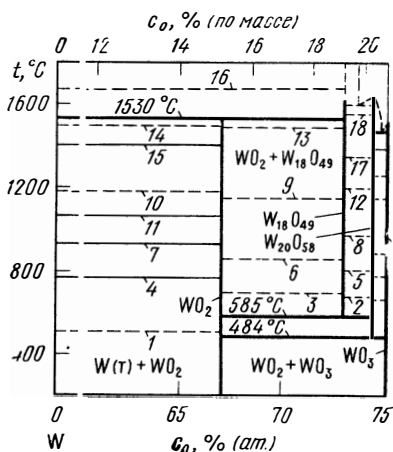


Рис. 357. Система W—O [59] с изобразом, 133 Па (мм рт.ст.):

1—10⁻³⁰; 2—4—10⁻²⁰; 5—7—10⁻¹⁶; 8—10—10⁻¹² O₂; 11—10⁻³ (WO₃)_т; 12—14—10⁻⁸ O₂; 15—1 (WO₃)_т; 16—10⁻⁷; 17—10⁻⁶; 18—10⁻⁴ O₂

Пределы растворимости. Единственное значение предела растворимости кислорода 0,06% (ат.) при $1700^\circ C$ приведено в работах [3, 38].

Равновесные давления

Давление диссоциации WO_2 :

$$\lg p_{O_2} = 11,76 - 30020/T \quad (700 - 1000^\circ C) \quad [62]^*.$$

WO_2 диспропорционирует при температуре выше $1530^\circ C$ на W и $W_{18}O_{49}$ [58, 59, 63].

Давление пара $(WO_3)_3$ над $WO_{2т}$:

$$\lg p_{(WO_3)_3} = 11,74 - 19710/T \quad (1050 - 1380^\circ C) \quad [63].$$

$WO_{2т}$ диспропорционирует на $(WO_3)_n$ и W_t , причем преимущественно $n=3$ [63]. Данные о $(WO_3)_n$ над $WO_{2т}$ представлены в работах [63, 112].

Термодинамические значения [9, 60—62]

$$\begin{aligned} 1/2 W_t + 1/2 O_2 = 1/2 WO_2: \quad \Delta G^\circ = -68660 + \\ + 20,31 T \quad (700 - 1000^\circ C, \text{ метод э. д. с.}) \quad [62]. \end{aligned}$$

Диффузия $[O]_{\text{W}} \tau$:

$$D = 1,3 \cdot 10^{-4} \exp(-24000/RT)$$

(рассчитано с $D_{1700^\circ\text{C}} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [14, 55] и $Q_D = 24 \text{ ккал/моль}$ [56].

Проницаемость $[O]_{\text{W}} \tau$, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · мм рт. ст. · ^{-1/2}:

$$P = 2,3 \cdot 10^{-2} \exp(-40000/RT) \quad (2000 - 2300^\circ\text{C}) \quad [14].$$

Окисление. Окисление вольфрама начинается при температуре выше 500°C со значительной скоростью и до 1000°C подчиняется параболической зависимости от времени, которая после определенной выдержки переходит в прямолинейную зависимость, причем возникают два слоя оксидов (внешний: WO₃ зеленого цвета с переходом в желтый, пористый; внутренний: тонкий, темно-синий, прочно связанный слой). Выше 1000°C начинается испарение WO₃ и при 1250°C скорость испарения равна скорости образования [1]. В области линейной зависимости окисления от времени справедливо выражение для расхода вольфрама на образование твердых и летучих оксидов (k_1 , мг · см⁻² · ч⁻¹, p_2 мм рт. ст.): $k_1 = 1,6 \cdot 10^8 p_2 \exp(-24180/RT)$ (1 мм рт. ст. — 20 ат, 700—1300°C) [70]. При низких давлениях и температуре выше 1800°C потери металла, дополнительно появляющиеся в результате испарения оксидов, уменьшаются, так как выделяется атомарный кислород [64, 65]. Специальные масс-спектрометрические исследования обнаружили [64, 66, 67] температурную зависимость испарения различных оксидов (преимущественно WO₃ и полимеры WO₂).

Исследовано поведение вольфрама в O₂ и воздухе: 760 мм рт. ст., 700—1000°C [68]; 10⁻³—760 мм рт. ст. O₂, 1320—3170°C, удаление поверхностного слоя (рис. 358) [69]; 1 · 10⁻⁴—5 · 10⁻³ мм рт. ст. O₂ и воздух, 1300—2400°C, потери массы металла (рис. 359 и 360) [65, 108]; 10⁻³—10⁻⁴ мм рт. ст.

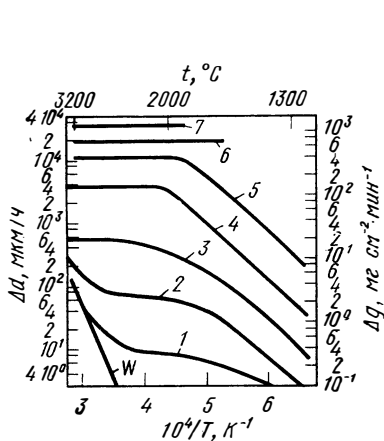


Рис. 358. Потери массы образцов вольфрама в O₂ (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы) [69].

133 Па (мм рт. ст.) O₂:

1 — 7,6 · 10⁻⁴; 2 — 7,6 · 10⁻³; 3 — 7,6 · 10⁻²;
4 — 0,76; 5 — 7,6; 6 — 76, 7 — 760

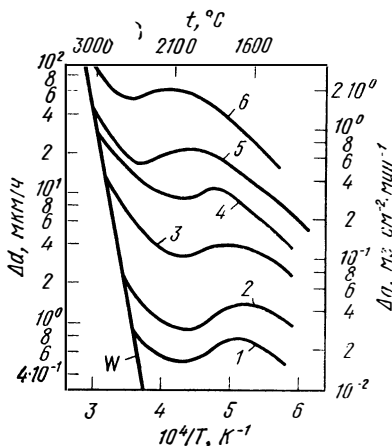


Рис. 359. Потери массы образцов вольфрама в O₂ (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы) [108].

133 Па (мм рт. ст.) O₂:

1 — 1 · 10⁻⁴; 2 — 2 · 10⁻⁴; 3 — 5 · 10⁻⁴; 4 — 10⁻³; 5 — 2 · 10⁻³; 6 — 5 · 10⁻³

O₂, 500—1300°C, теоретические расчеты [70]; 0,1—11 мм рт. ст. O₂, 1830—3030°C, удаление поверхностного слоя при высоких скоростях потока [71]; 1—40 мм рт. ст. воздуха, 1300—3000°C, удаление поверхностного слоя [72]; 76 мм рт. ст. O₂, 25—550°C, изменения массы [73]; 2—100 мм рт. ст. O₂

1150—1615°C изменения массы, расход O_2 [74]; 600 мм рт. ст. ($Ag+O_2$) с 0,002—0,015% (объемн.) O_2 , 2180—2930°C, изменения массы [100]; 10^{-3} — 4×10^{-3} мм рт. ст., O_2 , 1300—2600°C, масс-спектрометрические измерения [64, 66, 67]. Теоретические расчеты испарения оксидов в O_2 на основе экспериментальных исследований см. в работе [75]. В области 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., 1100—2300°C исследованы реакции взаимодействия вольфрама с молекулярным и атомарным кислородом [76]. В присутствии водяного пара испарение оксидов значительно возрастает (760 мм рт. ст.; водород, насыщенный водяным паром, 1200—1500°C) [77]. При низких давлениях водяного пара ($1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., гравиметрический метод) дополнительные потери металла в результате испарения оксидов примерно на порядок ниже соответствующих значений в кислороде, рис. 361 [65, 108]. Исследовано окисление порошков вольфрама при 20°C в сухом и влажном воздухе [78], а также влияние кристаллической ориентации на окисление вольфрама [79].

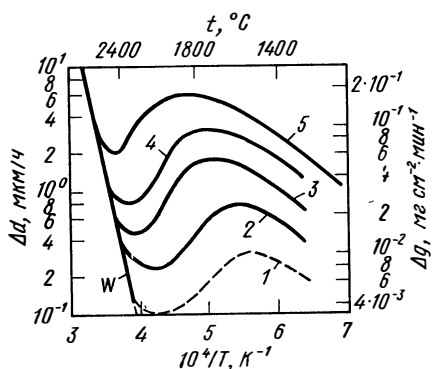


Рис. 360. Потери массы образцов вольфрама на воздухе (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы) [108], 133 Па (мм рт. ст.) воздуха:

1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — 10^{-3} ; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$; 5 — $4 \cdot 10^{-3}$

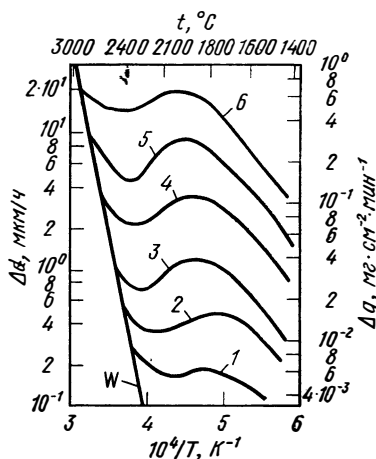


Рис. 361. Потери массы образцов вольфрама в водяном паре (Δd — поверхностная эрозия, Δg — уменьшение массы) [108], 133 Па (мм рт. ст.) H_2O :

1 — 10^{-4} ; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$; 4 — 10^{-3} ; 5 — $2 \cdot 10^{-3}$; 6 — $5 \cdot 10^{-3}$

Механические свойства. Переход пластичность — хрупкость: температура перехода t_n (50%-ное уменьшение поперечного сечения) незначительно возрастает в результате добавок кислорода в образцах поли- и монокристаллического вольфрама (см. рис. 355) [37]. По данным [80], после поверхностного окисления (1000°C, 30 мин) обнаружено снижение t_n . Предел прочности при растяжении: значение σ_b поликристаллических образцов вольфрама снижается примерно на 30% в результате добавок кислорода до 0,06% (ат.) [0,0050% (по массе)], в то время как в монокристаллических образцах эта добавка практически не влияет на σ_b [37]. Кислородное охрупчивание может быть вызвано выделением фаз на границах зерен, благодаря чему происходит также межкристаллитное разрушение [37, 81].

Благодаря известным добавкам оксидов (например, ZrO_2 , ThO_2) могут быть значительно улучшены механические свойства. На этом основании базируются различные промышленные сплавы, преимущественно $W-1ThO_2$, $W-2ThO_2$, $W-4ThO_2$.

Тройные системы

W—H—C. Равновесие

$$\text{CH}_{4\Gamma} = [\text{C}]_{\text{W}_\Gamma} + 4 [\text{H}]_{\text{W}_\Gamma} : \quad \Delta G^\circ = 139270 + 11,4 T;$$

$$\lg p_{\text{CH}_4} = \lg c_{\text{C}} + 4 \lg c_{\text{H}} - 4,63 - 30450/T;$$

$$\text{CH}_{4\Gamma} = [\text{C}]_{\text{W}_\Gamma} + 2 \text{H}_2 : \quad \Delta G^\circ = 43270 - 25,8 T;$$

$$\lg (p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2) = \lg c_{\text{C}} - 10,52 + 9460/T;$$

$$2 \text{W}_\Gamma + \text{CH}_{4\Gamma} = \text{W}_2\text{C} + 2 \text{H}_2 : \quad \Delta G^\circ = 13470 - 25,7 T;$$

$$\lg (p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2) = -8,5 + 2940/T.$$

Все значения рассчитаны из данных [9, 10, 17, 19].

Образование пленок карбидов в атмосфере C_6H_6 см. W—C [24].

W—H—N. Образование пленок нитридов в атмосфере NH_3 [24].

W—H—O. Равновесие

$$1/2 \text{W}_\Gamma + \text{H}_2\text{O}_\Gamma = 1/2 \text{WO}_2 + \text{H}_2 : \quad \Delta G^\circ = -9760 + 7,2 T;$$

$$\lg (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) = 1,58 - 2130/T$$

(700—1000°C) рассчитано из [9, 62], экспериментальные данные [60, 82]. Промышленное восстановление проводится при 650—850°C, причем свойства полученного порошка вольфрама значительно зависят от условий восстановления.

При нагреве вольфрама в проточном водяном паре постоянно происходит испарение $(\text{WO}_3)_n$ и $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ (1000—1700°C). Дискуссия о кинетике восстановления представлена в работе [83]. Исследованы летучие соединения при нагреве вольфрама в проточных смесях $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при 1200—1500°C [77]. Потери металла или скорости испарения вольфрама в водяном паре (1400—2400°C, $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. H_2O) см. рис. 361 [65, 108].

W—C—N. Кинетика и структура образования пленок при нагреве вольфрама в NH_3 , C_6H_6 и смесях $\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ (1000—1200°C) [24]. Параболической зависимости подчиняется рост пленок: W_2N и WN в NH_3 ; W_2C и WC в C_6H_6 и смесях $\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$.

W—C—O. Термодинамическое описание системы на основе существующих значений об оксидах и карбидах. Тройные оксикарбиды неизвестны [19]. Равновесие CO/CO_2 над WO_2 при 700—1600°C [60]. Окисление вольфрама в CO_2 (500—1000°C; 25—760 мм рт. ст.), параболическая зависимость от времени; образование только WO_2 и $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [84]. Другие исследования по окислению металлов проведены с высокими скоростями потоков CO/CO_2 (максимальное соотношение 5:1) при 20—340 мм рт. ст. и 1900—2900°C [85].

W—S—H. При высокотемпературном переходе серы из смесей $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ в случае рекристаллизованных образцов наблюдается параболическая зависимость от времени (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 1,97 \cdot 105^5 p_{\text{H}_2\text{S}}^{0,93} \cdot \exp(-32200/RT)$ (680—1000°C, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 76 \div 380$ мм рт. ст., $p_{\text{общ}} = 760$ мм рт. ст., гравиметрический метод). Для монокристаллических образцов существует сильная зависимость от ориентации при росте пленок [93].

W—Mn—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 800°C [106].

W—Mo—C. Максимальная растворимость углерода в результате добавки молибдена практически не изменяется [88]. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1000°C [57]. Рост пленок карбидов вольфрама с 9,2; 14,3; 31,6 и 32% (ат.) Мо в контакте с графитом возрастает по сравнению с чистым вольфрамом. Образуется только карбид $(\text{W}, \text{Mo})_2\text{C}$ с отдельными выделениями $(\text{W}, \text{Mo})\text{C}$ на стороне графита [107].

W—Re—C. Кинетика образования и структура пленки карбидов на сплаве W—25% (ат.) Re в контакте с графитом (1500—1900°C), WC (внешний слой) и W₂C с σ-WRe [25]. В других исследованиях с 3,16 и 25% (ат.) Re обнаружены пленки (W, Re)C (W, Re)₂C и (W, Re)₂C+σ-WRe (1450—2400°C). Рост пленок увеличивается благодаря добавкам рения [107]. Добавка 3% (ат.) Re снижает модуль сдвига G с 14 000 примерно до 12 000 кгс/мм². При 0,0070% (по массе) C значение G возрастает до 13 300 кгс/мм² [54].

W—Zr—C. Диаграмма состояния, изотермические разрезы при 2200 и 2600°C, псевдобинарная диаграмма W—ZrC [105].

W—Hf—N. Внутреннее азотирование сплавов вольфрама с 3% (ат.) Hf. При 1500—2000°C и 760 мм рт. ст. N₂ кинетика процесса определяется только диффузией азота [48].

W—Re—N. Константы проницаемости азота через фольгу сплава W—25% (ат.) Re (P , мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{-1/2}) [48]. $P=4,62 \cdot 10^{-2} \exp \times (-73\,600/RT)$ [1500—1800°C, внутреннее азотирование сплава W—25% (ат.) Re (P , мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.)] [48]. $P=4,62 \cdot 10^{-2} \exp \times$

W—Re—Mo—N. Константы проницаемости азота через фольгу сплава W—25% (ат.) Re—30% (ат.) Mo (P , мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{1/2}) [48]: $P=9,06 \cdot 10^{-2} \exp (-69\,800/RT)$ [1500—1800°C, внутреннее азотирование сплава W—25% (ат.) Re—30% (ат.) Mo с 0,27—1,41% (ат.) Hf].

W—Fe—O. Диаграмма состояния при 900°C [102].

W—Nb—O. Скорость окисления при 500—900°C возрастает благодаря добавкам ниобия, причем обнаружены различные механизмы реакции. Исследованы сплавы с 18; 46 и 82% (ат.) Nb [86]. При 1100—1300°C в результате добавок ниобия скорости окисления уменьшаются. Для содержаний ниобия ниже 15% (ат.) зафиксировано поведение, аналогичное для чистого вольфрама [87].

W—Re—O. Ионномикроскопическое исследование вольфрама, сплавов W—1,25% (ат.) Re и W—3% (ат.) Re показало, что в твердых растворах образуются комплексы Re—O, благодаря которым растворимость кислорода возрастает [90]. Скорость сублимации сплава W—25% (ат.) Re равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ мг·см⁻²·мин⁻¹ с максимумом при 1450°C ($5 \cdot 10^{-3}$ мг·см⁻²·мин⁻¹) в интервале температур 1150—1950°C и при давлении $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. O₂ [103]. Исследованы характеристики ползутики сплава W—25% (ат.) Re при 1650—2000°C в вакууме ($5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.) и давлениях кислорода $3 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. [103].

W—Si—O. Исследования диаграммы состояния. Не обнаружено реакций SiO₂ с вольфрамом ниже 1700°C, отсутствует растворимость кислорода в пленке W₅Si₃ на вольфраме [109].

W—Ta—O. Опыты по окислению показали снижение скорости окисления при добавках тантала с минимумом при 40—50% (ат.) Ta и образование пленки (3WO₃·Ta₂O₅) [101].

W—Ti—O. Диаграмма состояния, изотермические разрезы при 1400 и 1700°C [104]. Опыты по окислению при 500—900°C указали на значительное образование оксидов при добавках титана (исследованы сплавы с добавками 40,80 и 92% (ат.) Ti [91]).

W—Zr—O. Опыты по окислению при 500—900°C показали значительное взаимодействие сплавов W—Zr при температуре выше 600°C [исследованы сплавы с добавками 18, 46 и 83% (ат.) Zr] [92].

W—Re—Mo—O. Проницаемость кислорода через фольгу сплава W—30% (ат.) Re—30% (ат.) Mo равна по величине проницаемости через чистый вольфрам при 2400—2800°C ($6 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{-1/2}), однако энергия активации выше (примерно 100 ккал/моль) [94].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rieck, G. D. Tungsten and its Compounds, Oxford: Pergamon 1967.
2. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw—Hill 1958.

3. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
4. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
5. *Mueller, W. M.*; *Blackledge, J. P.*; *Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
6. *Storms, E. K.*: The Refractory Carbides, New York: Academic Press 1967.
7. *Tietz, T. E.*; *Wilson, J. W.*: Behavior and Properties and Refractory Metals, Stanford/California: Stanford University Press 1965.
8. *Goldschmidt, H. J.*: Interstitial Alloys, London: Butterworths 1967.
9. *Kubaschewski, O.*; *Evans, E. L.*; *Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th Ed., Oxford: Pergamon 1967.
10. *Frauenfelder, R.*: J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388.
11. *Lange, K. W.*; *Schenck, H.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 62.
12. *Мазаев А. А., Аварбэ Р. Г., Вильк Ю. Н.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 6, с. 223.
13. *Shupe, D. S.*; *Stickney, R. E.*: J. Chem. Phys. 51 (1969) 1620.
14. *Aitken, E. A.* et al.: Trans. AIME 239 (1967) 1565.
15. *Frauenfelder, R.*: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3955.
16. *Rudy, E.*; *Windisch, St.*; *Hoffmann, J. R.*: Rpt. AFML — TR — 65—2, Pt. 1, Vol. VI.
17. *Gebhardt, E.*; *Framm, E.*; *Roy, U.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 732.
18. *Кашин В. И., Кибанов Е. Л., Цилюсани А. Г., Тылкина М. А., Кониева Л. З.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 2, с. 39.
19. *Worrell, W. L.*: Trans. AIME 233 (1965) 1173.
20. *Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н.* ФММ, 1966, т. 22, вып. 2, с. 234.
21. *Konvenskii, I. I.* In Diffusion in Body — Centred Cubic Metals, Amer. Soc. Metals, Metals Park (1965) 283.
22. *Щелконогов В. Я., Александров Л. Н., Питеримов В. А., Мордюк В. С.* — ФММ, 1968, т. 25, вып. 1, с. 80.
23. *Shepela, A.*: J. Less — Common Metals 26 (1972) 33.
24. *Герасимов А. Ф., Конев В. Н., Тимофеева Н. Ф.* — ФММ, 1961, т. 11, вып. 4, с. 596.
25. *Fachelmann, J. M.*; *Getz, R. W.*; *Moack, D. P.* In Refractory Metals and Alloys IV, Vol. 1. (Met. Soc. Conf., Vol. 41) New York: Gordon & Breach 1967, S. 335.
26. *Touboul, J. — P.*; *Langeron, J. — P.*: Compt. Rend. C 267 (1968) 1285.
27. *Krautz, E.*; *Kuhlmann, H. H.*; *Schultz, H.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 133.
28. *Kuhlmann, H. H.*: Techn.-wiss. Abh. Ostram — Ges. 11 (1973) 328.
29. *Schnitzel, R. H.*: Trans. AIME 233 (1965) 186.
30. *Савицкий Е. М., Царев Г. Л.* — «Весті АН БССР, сер. фізика-тэхн. навук», 1965, № 2, с. 84.
31. *Krumphold, R.*: In F. Benesovsky (Hrsg.): Hochtemperaturwerkstoffe (6. Plansee — Seminar) Wien: Springer 1969, S. 138.
32. *Hall, R. W.*; *Raffo, P. L.*; *Witzke, W. R.*; *Klopp, W. D.*: Rpt. NASA — SP — 227 (1969).
33. *Raffo, P. L.*; *Klopp, W. D.*: Rpt. N — 66—16551 (NASA — TN — D — 3248) (1966).
34. *Raffo, P. L.*; *Klopp, W. D.* In Refractory Metals and Alloys IV, Vol. 1 (Met. Soc. Conf. Vol. 41), New York: Gordon & Breach 1967, S. 501.
35. *Klopp, W. D.*; *Raffo, P. L.*; *Witzke, W. R.*: J. Metals 23 (1971) 27.
36. *Schnitzel, R. H.*: ASM Trans. Quart. 58 (1965) 687.
37. *Stephens, J. R.*: Rpt. NASA — TN — D — 2287 (1964).
38. *Allen, B. C.*; *Maykuth, D. J.*; *Jaffee, R. J.*: J. Inst. Metals 90 (1961) 120.
39. *Schnitzel, R. H.*: ASM Trans. Quart. 58 (1965) 74.
40. *Hägg, G.*: Z. phys. Chem. B 7 (1930) 339.
41. *Pink, E.*; *Sedlatschek, K.*: Metall 23 (1968) 1249.

42. Копецкий Ч. В., Оржиховский В. Л., Пашковский А. И., Амосов В. М., Бобкова Н. Н., Павлова Е. И. — «Физика и химия обработки материалов», 1971, вып. 2, с. 67.
43. Schönberg, N.: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 204.
44. Хитрова В. И., Пиксер З. Г. — «Кристаллография», 1961, т. 6, № 4, с. 882.
45. Fromm, E.; Jehn, H.: Z. Metallkde. 62 (1971) 378; J. Less — Common Metals 17 (1969) 124.
46. Norton, F. S.; Marshall, A. L.: Trans. AIME 156 (1944) 351.
47. Jehn, H.; Fromm, E.: J. Less — Common Metals 21 (1970) 333.
48. Iden, D. J.; Himmel, L.: Acta Met. 17 (1969) 1483.
49. Conn, P. K.; Duderstadt, E. C.; Fryxell, R. E.: Trans. AIME 242 (1968) 626.
50. Frauenfelder, R.: J. Chem. Phys. 48 (1968) 3966.
51. Sieverts, A.; Bergner, E.: Ber. dt. chem. Ges. 44 (1911) 2401.
52. Jehn, H.: Dissertation, Universität Stuttgart 1970.
53. Fromm, E.; Jehn, H.: High Temp. — High Press. 3 (1971) 553.
54. Hay, D. R.; Scala, E.: Rpt. NP — 16627 (1966).
55. Lee, C. H.: Nature 203 (1964) 1163.
56. Jacobs, A. J.: Nature 200 (1963) 1310.
57. Гршикова Л. В., Телегуз В. С., Шамрай Ф. И., Кузьма Ю. Б. — «Порошковая металлургия», 1973, вып. 3, с. 74.
58. Phillips, B.; Chang, L. L. Y.: Trans. AIME 230 (1964) 1203.
59. Chang, L. L. Y.; Phillips, B.: J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 527.
60. St. Pierre, G. R. et al.: Trans. AIME 224 (1962) 259.
61. Ackermann, R. J.; Rauh, E. G.: J. Phys. Chem. 67 (1963) 2596.
62. Rizzo, F. E.; Bidwell, L. R.; Frank, D. F.: Trans. AIME 239 (1967) 1901.
63. Blackburn, P. E.; Hoch, N.; Johnstone, H. L.: J. Phys. Chem. 62 (1958) 769.
64. Berkowitz — Mattuck, J. B.; Buechler, A.; Engelke, J. L.; Goldstein, S. N.: J. Chem. Phys. 39 (1963) 2722.
65. Jehn, H.: Metall 28 (1974) 699.
66. Schissel, P. O.; Trulson, O. C.: J. Chem. Phys. 43 (1965) 737.
67. Drowart, J.; Degrève, F.; Detroy, D.; Smoes, S.: Rpt. AD — 622809 (AFML — CR — 65—145) (1965).
68. Webb, W. W.; Norton, J. T.; Wagner, C.: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 107.
69. Bartlett, R. W.: Trans. AIME 230 (1964) 1097.
70. Ong, J. N.: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 284.
71. Walsh, P. N.; Quets, J. M.; Graff, R. A. J. Chem. Phys. 46 (1967) 1144.
72. Perkins, R. A.; Grooks, D. D.: J. Metals 13 (1961) 490.
73. Gulbransen, E. A.; Wysong, W. S.: Trans. AIME 175 (1948) 611.
74. Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.; Brassart, F. A.: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 103.
75. Batty, J. C.; Stickney, R. E.: Oxidation of Metals 3 (1971) 331.
76. Rosner, D. E.; Allendorf, D.: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 305.
77. Belton, G. R.; McCarron, R. L.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 1852.
78. Friedrich, K.: J. Less-Common Metals 16 (1968) 147.
79. Bartlett, R. W.; McCamont, J. W.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 148.
80. Steigerwald, E. A.; Guarnieri, G. J.: Trans. ASM 55 (1962) 307.
81. Blenkinsop, P. A.; Morton, P. H.: J. Inst. Metals 96 (1968) 248.
82. Griffis, R. C.: J. Electrochem. Soc. 105 (1959) 418.
83. Kilpatric, M.; Lott, K. S.: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 17.
84. Cismaru, D.; Geangu-Moisin, A.: Rev. Roumaine Chim. 11 (1966) 777, 791; 12 (1967) 1425; 14 (1969) 29.
85. Graff, R. A.; Ladd, J. R.: J. Chem. Phys. 46 (1967) 3571.
86. Войтович П. Ф. — ФММ, 1961, т. 11, вып. 1, с. 220.
87. Semmel, J. W.: Trans. ASM 52 (1959) 1015.
88. Гршикова Л. В., Шамрай Ф. И. — «Порошковая металлургия», 1970, вып. 11, с. 66.
89. Klopp, W. D.; Witzke, W. R.: J. Less-Common Metals 24 (1971) 427.

90. Novick, D. T.; Machlin, E. S.: ASM Trans. Quart. 61 (1968) 777.
91. Францевич И. Н., Войтович Р. Ф. — ФММ, 1960, т. 10, вып. 6, с. 857.
92. Войтович Р. Ф. — ФММ, 1960, т. 10, вып. 6, с. 862.
93. Gerlach, J.; Hamel, H.-J.: Metall 23 (1969) 1006; 24 (1970) 488.
94. Fryxell, R. E. In Rpt. GEMP 439 (1966).
95. Zakharov, A. P.; Sharapov, V. M.; (Захаров А. П., Шарапов В. М.): Intern. Congr. on Hydrogen in Metals, Paris, Edition Science et Industrie (1972) 217; Rpt. CONF-270571 (Vol. 1+2).
96. Gray, R. J.; Szopiak, Z. C.: J. Physique 32 (1971) Suppl. 7, C 2—163.
97. Tamai, Y. et al.: Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1969) 1933; Chem. Abs, 72 (1970) 59665.
98. Копецкий Ч. В., Оржиховский В. Л., Пашковский А. И., Чужко Р. К. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 2, с. 124.
99. Шашков Д. П. — ФММ, 1968, т. 26, вып. 1, с. 110.
100. Harvey, F. J.: Met. Trans. 4 (1973) 1513.
101. Yoda, R.; Hagaki, T.: J. Jap. Inst. Metals 36 (1972) 1121.
102. Schmahl, N. G.; Dillenburg, H.: Z. phys. Chem. (Frankfurt) N. F. 77 (1972) 113.
103. Inouye, H.; Wagner, R. L.: Met. Trans. 3 (1972) 1743.
104. Chang, L. L. Y.; Scroger, M. G.; Phillips, B.: J. Less-Common Metals 12 (1967) 51.
105. Вильк Ю. Н., Орданьян С. С., Августиник А. И. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1972, т. 8, с. 1245.
106. Телегус В. С., Кузьма Ю. Б., Марко М. А. — «Порошковая металлургия», 1971, вып. 11, с. 56.
107. Fries, R. J.; Cunnings, J. E.; Hoffmann, C. G.; Daily, S. A.: J. Nucl. Mater. 39 (1971) 35.
108. Jehn, H.; Fromm, E.: J. Less-Common Metals 43 (1975) 217.
109. Goldschmidt, H. J.; Catherall, E. A.; Walker, M. J.: Rpt. AFML-TR-68-307 (1969).
110. Wach, J.; Le Goff, P.: Rev. Hautes Tempér. Réfract. 3 (1966) 165.
111. Klopp, D.: J. Less-Common Metals 42 (1975) 261.
112. Berkowitz, J.; Chupka, W. A.; Ingraham, M. G.: J. Chem. Phys. 27 (1957) 85.

Глава 9

МЕТАЛЛЫ VIIa ПОДГРУППЫ (Г. Йен)

МАРГАНЕЦ

Марганец — водород

Диаграмма состояния [2, 6—8]. α -Mn кубическая; β -Mn кубическая; γ -Mn г.д.к.; δ -Mn о.д.к.; по данным [6] гидридов нет.

Растворимость [7, 8] для 760 мм рт. ст. H_2 , рис. 362; $c \sim \sqrt{p}$ [7, 8]. Теплота растворения для β -, γ -, δ -Mn: 1,9 ккал/моль водорода [7]*. Чистый марганец обладает незначительной растворимостью водорода [7, 9].

Дегазация водородсодержащего электролитического марганца в высоком вакууме энергично начинается при 300°C [8].

Параметры решетки. Значение a линейно возрастает при комнатной температуре от 8,8945 до 8,910 Å при 0,3% (ат.) H, т. е. на 0,05 Å на 1% (ат.) H [10].

Марганец — углерод

Диаграмма состояния [2, 4, 11, 37], рис. 363. Фазы [1, 2, 12, 13, 37]: ϵ тетрагональная; Mn_2C_6 кубическая; $Mn_{15}C_4$ гексагональная; Mn_3C орторомбическая; Mn_5C_2 моноклинная; Mn_7C_3 гексагональная.

Пределы растворимости [11, 37, 14, 15]

[C]_{α-Мп}: 1,35% (ат.) С (25 °С) ≈ 6% (ат.) С (890 °С);

[C]_{β-Мп}: ≈ 2% (ат.) С (900 °С);

[C]_{γ-Мп}: 12,2% (ат.) С (1260 °С);

[C]_{δ-Мп}: 0,55% (ат.) С (1235 °С);

[C]_{Мп_{пж}}: $\lg c = 1,75 - 460/T$ (1350 — 1700 °С) [14].

Указанные пределы растворимости и перитектическая температура, 1308°С [14] не согласуются с диаграммой состояния, представленной в работе [11].

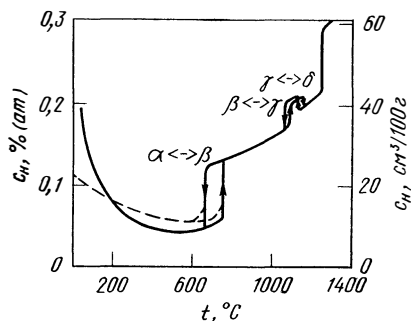


Рис. 362. Изобарная растворимость водорода в марганце при 0,1 МПа (1 ат), сплошная кривая — по данным [7], пунктирная — [8]

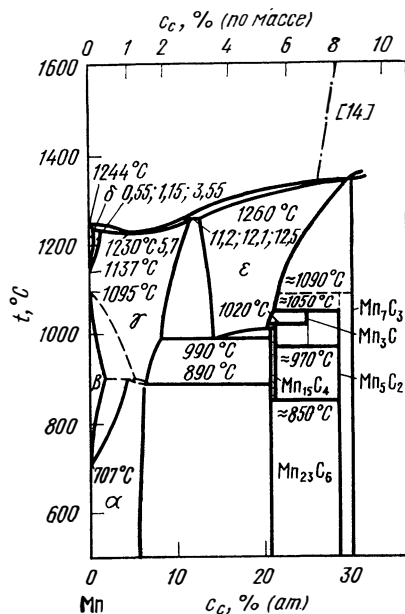


Рис. 363. Система Мп — С [2, 4, 37]

Термодинамические значения:

$\frac{23}{8} \alpha\text{-Мп} + \text{С} = \frac{1}{8} \text{Мп}_{23}\text{С}_8$: $\Delta G^\circ = -5900 - 5,5 T$ (620 — 718 °С, метод э. д. с.) [42];

$\frac{23}{8} \beta\text{-Мп} + \text{С} = \frac{1}{8} \text{Мп}_{23}\text{С}_8$: $\Delta G^\circ = -7830 - 3,58 T$ (718 — 800 °С, метод э. д. с.) [42].

Диффузия [C]_{Мпж}:

$D = 385 \exp(-47700/RT)$ (1400 — 1600 °С) [16].

Для расплавов Мп — 16% (ат.) С получено соотношение:

$D = 2,5 \cdot 10^{-2} \exp(-17180/RT)$.

Магнитная восприимчивость. Для сплавов марганца с углеродом 0; 0,73; 1,0 и 1,35% (ат.) С получены значения χ : $10 \cdot 10^{-6}$; $74,8 \cdot 10^{-6}$; $122 \cdot 10^{-6}$ и $146 \cdot 10^{-6}$ см³/г [11].

Плотность. Значение ρ расплавов Мп—С при 1440°C снижается при добавках углерода на 0,02 г/см² на 1% (ат.) С [17].

Марганец — азот

Диаграмма состояния [2, 3, 18—20, 47], рис. 364. Фазы [2, 19, 20, 47]: ϵ (Mn₄N г.д.к.; ζ' г.п.у.; ζ (Mn₃N₂—Mn₂N) г.п.у.; η (Mn₃N₂) тетрагональная гранецентрированная; θ (Mn₆N₅) тетрагональная гранецентрированная. Диаграмма состояния изучена еще не полностью, прежде всего для $p_{N_2} > 1$ ат.

Растворимость [N]_{Mn ж}: [21—23, 46]:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 2,32 + 2920/T \quad (1270 - 1750^\circ\text{C}) \quad [22].$$

По данным работы [46], для $p < 760$ мм рт. ст. появляется незначительное отклонение от закона Сиверса при 1700 и 2500°C. На рис. 365 представлены изотермы (p, c) в области ζ' -фазы для температур 825—1125°C [21, 47].

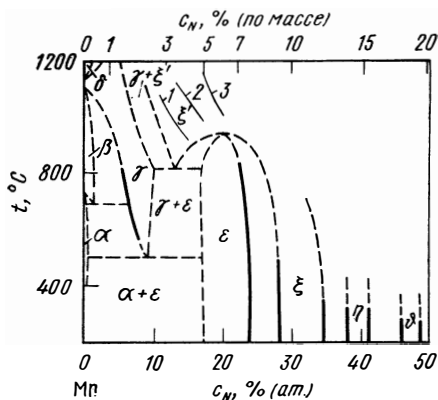


Рис. 364. Система Мп — N [2, 18—20, 47]

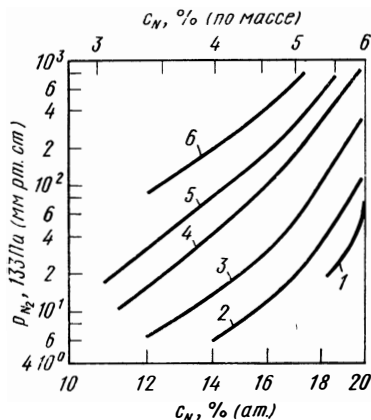


Рис. 365. Изотермы (p, c) в области ζ' -фазы [21, 47], °C:
1 — 850, 2 — 900, 3 — 950, 4 — 1025, 5 — 1075, 6 — 1125

Термодинамические значения

$$1/2 N_2 = [N]_{Mn ж} : \quad \Delta G^\circ = -13400 + 13,2T \quad (1300 - 1750^\circ\text{C}) \quad [22];$$

$$Mn_4 N \text{ (MnN}_{0,2-0,25}) : \quad \Delta H^\circ_{298} = -30,5 \text{ ккал/моль} \quad [5].$$

Параметры решетки. Значение a для α -Mn растет от 8,894 до 8,897 Å и для β -Mn — от 6,289 до 6305 Å при максимальном содержании азота, однако данных о концентрации нет [24]. В γ -области объем кубической элементарной ячейки линейно возрастает от 57,3 Å³ при 7% (ат.) N до 58,35 Å³ при 10% (ат.) N и в ϵ -области от 60,77 Å³ при 17% (ат.) N до 61,3 Å³ при 20% (ат.) N [47].

Марганец — кислород

Диаграмма состояния [3, 25, 44, 45], рис. 366. Фазы [3, 26]: MnO г.д.к., тип NaCl; α -Mn₃O₄ тетрагональная гранецентрированная; β -Mn₃O₄ кубическая; α -Mn₂O₃ о.д.к.; γ -Mn₂O₃ тетрагональная; MnO₂ тетрагональная.

Пределы растворимости [O]_{Мп.ж}:

$$\lg c = 1,695 - 4823/T \quad (1400 - 1600 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [27].$$

Давление диссоциации MnO

$$\lg p_{\text{O}_2} = 10,53 - 40200/T \quad (0 - 1250 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [29]^*.$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 12,21 - 42600/T \quad (1250 - 1550 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [28]^*.$$

Термодинамические значения [5, 28—30]

$$\text{Mn}_T + 1/2 \text{O}_{2T} = \text{MnO}_T: \quad \Delta G^\circ = -92000 + 17,5T \quad (\text{для } \alpha-, \beta-, \gamma-, \delta\text{-Mn}) \quad [29]^*;$$

$$\text{Mn}_{\text{ж}} + 1/2 \text{O}_{2T} = \text{MnO}_T: \quad \Delta G^\circ = -97940 + 21,4T \quad (1260 - 1550 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [28]$$

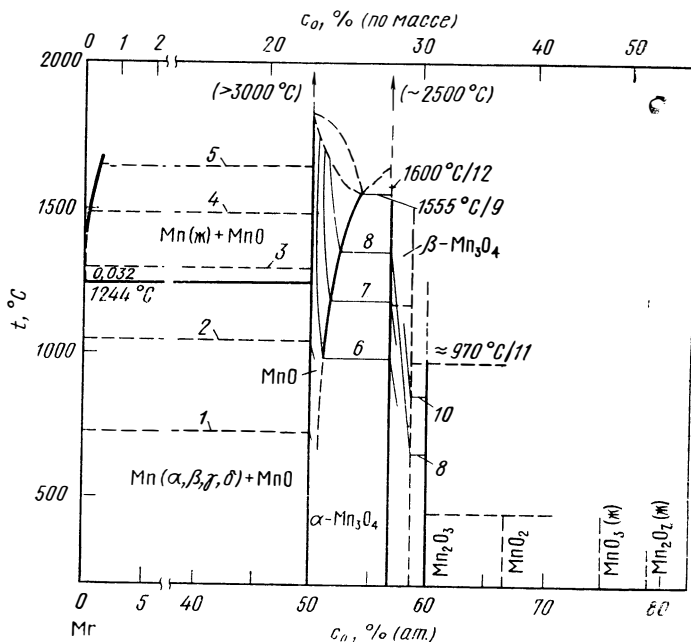


Рис. 366. Система Mn—O [3, 25] с изобарами, 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-30} ; 2 — 10^{-20} ; 3 — 10^{-15} ; 4 — 10^{-12} ; 5 — 10^{-10} ; 6 — 10^{-4} ; 7 — 10^{-2} ,
8 — 10^0 ; 9 — 76; 10 — 10^2 ; 11 — 760, 970°C; 12 — 760; 1600°C

Окисление [1, 31]. Окисление на воздухе при 400—1100°C подчиняется параболической зависимости от времени (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 2 \times 10^7 \exp(-29730/RT)$ [31]. При этом образуются два слоя оксидов (MnO, Mn₃O₄); Mn₃O₄ появляется лишь при температуре выше 900°C в виде пленки значительной толщины [31]. Окисление в смеси CO/CO₂ = 131/1 при 1000°C описано в работе [38].

Тройные системы

Mn—H—O.



$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0,96 - 7240/T \quad (0 - 1250 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [5, 29]^*.$$

MnO₂ при температуре выше 1200°C восстанавливается H₂ [1, 32].

Mn—Si—H. Растворимость водорода в расплавах Mn—Si для 0—100% Si, 1350—1445°C, $c \sim \sqrt{p}$ [43], рис. 367.

Mn—i—C. Действие добавок на пределы растворимости углерода в расплавах марганца изучено в работе [15], рис. 368. Из соотношения $c^i = c + (\partial c / \partial c_i) c_i$ с сокращениями (фактор растворимости $m'_C = \partial c / \partial c_i$ и параметр взаимодействия $\omega'_C = -m'_C \cdot 100/c$) получено выражение $\lg c^i = 1,65 - 376/T + \lg(1 - \omega'_C \cdot c_i/100)$ (1360—1600°C) [15], где c^i — предел растворимости углерода при добавках c_i , % (ат.) элемента i . Измеренные значения ω'_C и m'_C представлены в табл. 45.

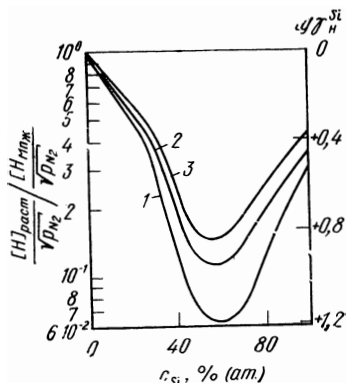


Рис. 367. Влияние кремния на растворимость водорода в Mn-ж [43] при температуре, °C:
1 — 1350; 2 — 1400; 3 — 1445

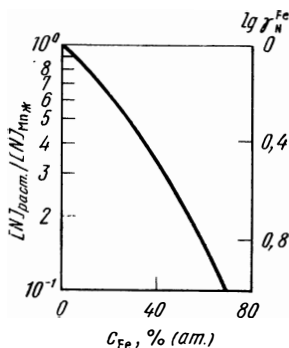


Рис. 369. Влияние железа на растворимость азота в Mn-ж при 1500°C [36]

Таблица 45

Параметры взаимодействия ω_C^i и факторы растворимости m_C^i для систем Mn-добавка i —C при 1600°C [15]

i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i
B	+1,07	-0,30	Co	+0,90	-0,26	Mo	-0,64	+0,18
Al	+2,83	-0,80	Ni	+1,34	-0,38	In	+2,79	-0,79
Si	+3,32	-0,94	Cu	+1,94	-0,55	Sn	+3,40	-0,96
P	+3,90	-1,10	Ga	+2,80	-0,79	Sb	+3,79	-1,07
V	-1,13	+0,32	Ge	+3,46	-0,98	Ta	-2,79	+0,79
Cr	-0,78	+0,22	As	+3,87	-1,10	W	-0,44	+0,13
Fe	+0,32	-0,09	Nb	-1,23	+0,35			

Mn—Fe—C. Предел растворимости углерода снижается при добавках железа; 1460°C [33], 1200—1700°C [34], 1600°C [15].

Mn—Si—C. Предел растворимости углерода снижается при добавках кремния, представлена приближенная формула до 60% (ат.) Si для 1400°C [33]: $\lg c = 2,44 - 0,8c_{Si} - 2,5c_{Si}^2$. Для 1600°C см. [15], 1350—1800°C, 0—50% Si см. [41].

Mn—Mo—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 800° [40].

Mn—W—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 800°C [40].

Mn—Fe—N. [35, 36, 39]. Изобарная растворимость азота в расплавах Mn—Fe, 1500°C, рис. 369 [36]. Доказана справедливость выражения $c \sim \sqrt{p}$ [36, 39]. Дополнительное влияние углерода и кремния при 1700°C [39].

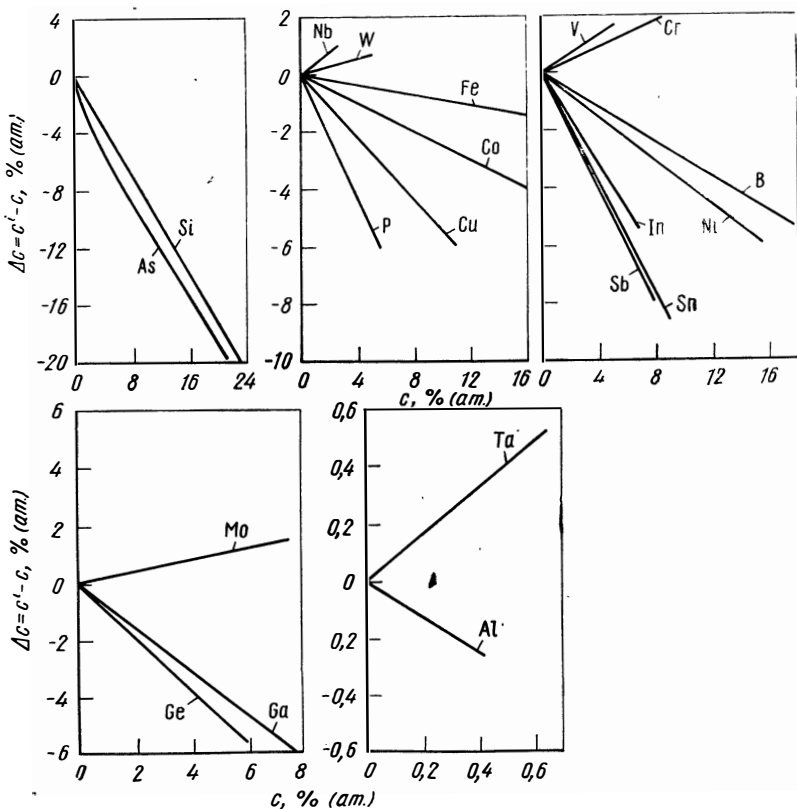


Рис. 368. Влияние третьих добавок на растворимость углерода в $Mn_{ж}$ при 1600°C (c^i — пределы растворимости при добавке i в $Mn_{ж}$) [15]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sully, A. H.: Manganese, London: Butterworths 1955.
2. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
3. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
4. Shunk, F.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
5. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
6. Smith, D. P.: Hydrogen in Metals, University Press, Chicago/Ill. 1948.
7. Sieverts, A.; Moritz, H.: Z. phys. Chem. A 180 (1937) 249.
8. Potter, E. V.; Lukens, H. C.: Trans. AIME 171 (1947) 401.
9. Luckenmeyer-Hasse, L.; Schenck, H.: Arch. Eisenhüttenw. 6 (1932) 209..

10. Potter, E. V.; Huber, R. W.: Phys. Rev. 68 (1945) 24.
11. Isobe, M.; Sci. Repts. Res. Inst., Tohoku Univ, A 3 (1951) 468.
12. Kuo, K.; Persson, L. E.: J. Iron Steel Inst. 178 (1954) 39.
13. Bouchaud, J. P.: Ann. Chim. 2 (1967) Ser. 14, 353.
14. Türkdogan, E. T.; Hancock, R. A.; Herlitz, S. I.: J. Iron Steel Inst. 182 (1956) 274.
15. Schenck, H.; Froberg, M. G.; Steinmetz, E.: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) 37.
16. Бармин Л. Н., Шантарин В. Д., Уточкин В. В., Кудрявцев В. С. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1968, № 6, с. 5.
17. Ватолин Н. А., Есин О. А. — ФММ, 1963, т. 16, вып. 6, с. 936.
18. Brisi, C.: Met. Ital. 47 (1955) 405.
19. Zwickler, U.: Z. Metallkde. 42 (1951) 274.
20. Lihl, F.; Ettmayer, P.; Kutzelnigg, A.: Z. Metallkde. 53 (1962) 715.
21. Lyer, S. K.; Grabke, H. J.: persönliche Mitteilung (1973).
22. Gokcen, W. A.: Trans. AIME 221 (1961) 200.
23. Бараташвили И. Б., Федотов В. П., Самарин А. М., Бережуани В. М. — «ДАН АН СССР, 1961, т. 139, № 6, с. 1354.
24. Hägg, G.: Z. phys. Chem. B 4 (1929) 346.
25. Hed, A. Z.; Tannhauser, D. S.: J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 314.
26. Hahn, W. C.; Muan, A.: Amer. J. Sci. 258 (1960) 66.
27. Schenck, H.; Froberg, M. G.; Nunnighoff, R.: Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) 269.
28. Schwerdtiger, K.: Trans. AIME 239 (1967) 1276.
29. Dushman, S.; Lafferty, J. M. (Ed.): Scientific Foundation of Vacuum Technique, New York: Wiley 1962.
30. Alcock, C. B.; Zadar, S.: Electrochim. Acta 12 (1967) 673.
31. Gurnick, R. S.; Baldurin, W. M.: Trans. ASM 42 (1950) 308.
32. Newberry, E.; Pring, J. N.: Proc. Roy. Soc. A 92 (1910) 276.
33. Петрушевский М. С., Гельд П. В. — ЖПХ, 1959, т. 32, № 1, с. 86.
34. Chipman, J. et al.: Trans. ASM 44 (1952) 1215.
35. Dodd, R. A.; Gokcen, W. A.: Trans. AIME 221 (1961) 233.
36. Beer, S. Z.: Trans. AIME 221 (1961) 2.
37. Benz, R.; Elliott, J. F.; Chipman, J.: Met. Trans. 4 (1973) 1449.
38. Simkovich, G.: Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 973.
39. Шитиков В. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 4, с. 38.
40. Телеус В. С., Кузьма Ю. Б., Марко М. А. — «Порошковая металлургия», 1971, вып. 11, с. 56.
41. Якушевич Н. Ф., Толстогузов Н. В., Муковкин В. Д., Руденко В. А. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1968, № 10, с. 67.
42. Tanaka, H. et al.: J. Jap. Inst. Metals 37 (1973) 568.
43. Костина Т. К., Баум Б. А., Гельд П. В., Курочкин К. Т. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 4, с. 115.
44. Schmahl, N. G.; Hennings, D. F. K.: Arch. Eisenhüttenw. 40 (1969) 395.
45. Kim, D. Q.; Wilbert, Y.; Marian, F.: Compt. Rend C 262 (1966) 756.
46. Tsu, Y.; Saito, T.: Proc. Int. Conf. Science and Technology of Iron and Steel, Tokyo, Sept. 1970, Vol. 1, 461.
47. Kudtelka, H.; Grabke, H. J.: Z. Metallkde. 66 (1975) 469.

ТЕХНЕЦИИ

Технеций — углерод

Технеций может науглероживаться в газовых смесях $\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ или при нагреве с графитом (700—1100°C). При 910°C растворяется 7—8% (ат.) С, что приводит к следующему изменению параметров решетки: значение a увеличивается от 2,740 до 2,812 Å, значение c — от 4,398 до 4,470 Å, c/a — от 1,60 до 1,590 [1].

Технеций — азот

В атмосфере N_2 при 400—900°C технеций не реагирует с азотом, параметры решетки остаются неизменными. В атмосфере NH_3 при 700—1100°C параметры решетки возрастают. При 900—1100°C образуется новая фаза с г.ц.к. решеткой с возрастающим значением a при увеличении содержания азота. Эта нитридная фаза идентифицируется как $TcN_{0,76}$; она соответствует примерно нестехиометрическому составу TcN [2].

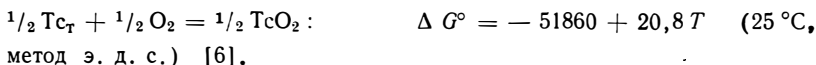
Технеций — кислород

Фазы [3—5]: Tc г.п.у.; TcO_2 моноклинная; Tc_2O_7 ; температура плавления 119,5°C, температура кипения 310°C.

Давление диссоциации TcO_2
 $lg p_{O_2} = 9,1 - 22\,680/T$ (25°C) [6]*.

TcO_2 сублимирует без диссоциации при 1000°C [8].

Термодинамические значения



Окисление технеция в атмосфере O_2 приводит к образованию Tc_2O_7 при 400—600°C [7].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Trzebiatowski, W.; Rudzinski, J.*: Z. Chem. 2 (1962) 158.
2. *Trzebiatowski, W.; Rudzinski, J.*: J. Less-Common Metals 6 (1964) 244.
3. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
4. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
5. *Schwochau, K.*: Angew. Chem. 76 (1964) 9.
6. *Cobble, J. W.; Smith, W. T. Jr.; Boyd, G. E.*: J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 5777.
7. *Boyd, G. E.; Gobble, J. W.; Nelson, C. M.; Smith, W. T. Jr.*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 556.
8. *Nelson, C. M.; Boyd, G. E.; Smith, W. T. Jr.*: J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 348.

РЕНИЙ (Г. Иен)

Рений — водород

При нагреве рения в H_2 при 1200°C не обнаружили изменения параметров решетки [1]. Гидриды не найдены [2].

Рений — углерод

Диаграмма состояния [3—5], рис. 370. Фазы [3—6]: Re г.п.у. В особых условиях эксперимента были обнаружены нестабильные карбиды [1, 5, 27—30]. При плавке рения в графитовом тигле были зафиксированы метастабильные карбиды ($x=2\div 4$) [28]. При высоком давлении (>60 кбар, $>800^\circ C$) может возникать карбид ReC гексагональный, который при 1500°C и 1 атм диссоциирует на углеродсодержащий рений и углерод [29]. При 170 кбар и 1100°C возникает карбид ReC (кубический, тип $NaCl$) [30].

Пределы растворимости $[C]_{Re}$ [3], рис. 371:

$$lg c = 2,72 - 5510/T \quad (1400 - 2450^\circ C).$$

Для расплавленного $Re_{ж}$ при 3450, 3800 и 4000°C зафиксировали концентрации насыщения, равные 20, 39 и 41,6% (ат.) C, рис. 371 [27], что по диаграмме состояния соответствует заниженным значениям. Напротив, в работе [28] получена концентрация 41,5% (ат.) C без указаний на температуру.

Термодинамические значения

$$C = [C]_{Re_T} : \Delta G^\circ = 25200 - 3,3T \quad (1400 - 2450^\circ C) \quad [3].$$

Диффузия [7, 27, 31]

$$[C]_{Re_T} : D = 0,1 \exp(-53000/RT) \quad (1380 - 1800^\circ C, \text{ дегазация в } O_2) \quad [17].$$

$$[C]_{Re_{ж}} : D = 1,4 \cdot 10^{-2} \exp(-40000/RT) \quad (3450 - 4000^\circ C, \text{ поглощение углерода}) \quad [27]^*.$$

Абсорбция. При плавке рения в электродуговой печи поглощение углерода при контакте с графитом пропорционально \sqrt{t} и поэтому лимитирующим звеном является диффузия [27].

Обезуглероживание. Кинетика обезуглероживания рения в атмосфере O_2 с образованием CO на поверхности лимитируется диффузией углерода (10^{-3} мм рт. ст. O_2 , 1300—1800°C [17]).

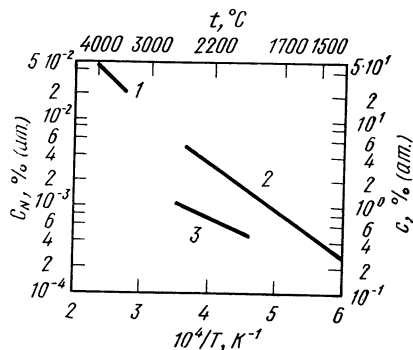
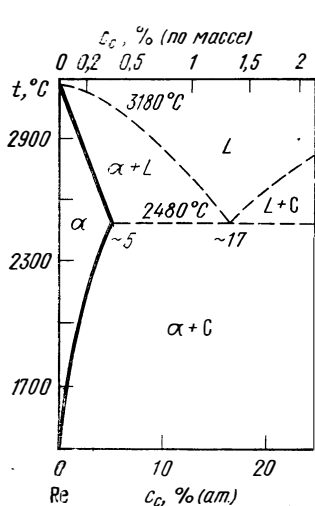


Рис. 371. Линии растворимости углерода (правая шкала) и изобарная растворимость азота (левая шкала) в рении: 1 — [C] [27]; 2 — [C] [3]; 3 — [N], 1 ат [8]

Рис. 370. Система Re — C [3—5]

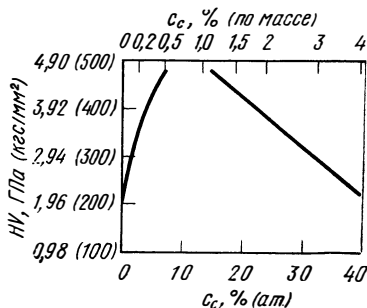


Рис. 372. Влияние углерода на твердость HV рения [5]

Изменения свойств. В образцах сплавов Re—20% (ат.) С, закаленных с 2400°C, по сравнению с чистым рением изменяются параметры решетки: *a* увеличивается от 2,760 до 2,792 Å, *c* — от 4,458 до 4,471 Å, *c/a* — от 1,615 до 1,601. Твердость по Виккерсу *HV* растет от 150 до 350—500 кгс/мм² [6], при этом содержание углерода не представлено; если принять концентрацию насыщения, то эти изменения твердости соответствуют содержанию углерода около 4,5% (ат.). Микротвердость сплавов Re—С см рис. 372 [5].

Для расплавов рения, насыщенных углеродом по коэффициентам диффузии, оценили вязкость, равную $2,6 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{-2}$ см²/с для 3450 и 4000°C [27].

Рений — азот

Диаграмма состояния. Растворимость азота в Re_T очень незначительна и составляет при 760 мм рт. ст. несколько единиц 10⁻³% (ат.) [8—10], рис. 371. Нитрид Re₂N [$\approx 30\%$ (ат.) N] г.ц.к., термически нестабильный, диссоциирует при 280°C в вакууме [10], теплота образования слабо отрицательная (—1 ккал/моль). В атмосфере N₂ вплоть до 900°C нитриды не образуются [1, 10, 11].

Растворимость [N]_{Re}, рис. 371:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 3,08 - 3500/T \quad (2000 - 2750 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [8].$$

Термодинамические значения

$$1/2 \text{N}_2 = [\text{N}]_{\text{Re}_T} \quad \Delta G^\circ = 16300 + 18,5 T \quad (2000 - 2750 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [8].$$

Диффузия [N]_{Re T}:

$$D = 0,14 \exp(-36700/RT) \quad (1200 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ дегазация}) \quad [8].$$

Дегазация. Кинетика дегазации в значительной мере лимитируется диффузией азота в Re_T [8].

Рений — кислород

Диаграмма состояния [12]. Фазы: ReO₂ моноклинная (<300°C), орторомбическая (300—1050°C), узкая область существования; ReO₃ кубическая; Re₂O₇ орторомбическая.

Растворимость. Растворимость кислорода очень незначительная и составляет менее 1,5·10⁻²% (ат.) [9].

Равновесные давления

Давление диссоциации ReO₂:

$$\lg p_{\text{O}_2} = 12,3 - 22900/T \quad (580 - 860 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [26]^*.$$

Давление пара Re₂O₇ над ReO_{2T}:

$$\lg p_{\text{Re}_2\text{O}_7} = 17,3 - 20450/T \quad (690 - 890 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [14].$$

ReO₂ сублимирует в основном с диссоциацией на Re_T и Re₂O_T, масс-спектрометрическое исследование [14].

Термодинамические значения [12, 13, 26]

$$1/2 \text{Re}_T + 1/2 \text{O}_2 = 1/2 \text{ReO}_2 \quad \Delta G^\circ = -52420 + 21,6 T \quad (580 - 860 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ метод э. д. с.}) \quad [26].$$

Окисление, рис. 373. Выше 600°C на воздухе происходит очень сильное окисление с образованием летучего оксида Re₂O₇ [15]. Окисление рения и сплава Re—25% (ат.) Ti (1—10 мм рт. ст. O₂, проточная система, 800—1400°C) подчиняется линейной зависимости от времени, образуется летучий оксид Re₂O₇ [16, 32]. Окисление в проточном воздухе 600—1300°C [17].

При высоких температурах и низких давлениях рений в O₂ образует преимущественно летучий оксид ReO₃. Выше 1500—1600°C испарение оксидов

значительно снижается и десорбируется атомарный кислород. В интервале температур 1200—2500°C потери рения ν сложным образом зависят от температуры и давления O_2 [19—21, 39, 40].

Некоторые исследования: $6 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 1200—1950°C ($\nu \sim p_{O_2}^{0,8} < 1400^\circ C$, энергия активации 32,5 ккал/моль) [19]; $2 \cdot 10^{-6} - 3 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 1200—2500°C ($\nu \sim p_{O_2}^x$, $x = 0,8 \div 0,9$ при 1200—1500°C, $x^{max} = 1,6$ при 1750°C) [20], $5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. O_2 , 1250—2000°C, масс-спектрометрические изменения ($\nu \sim p_{O_2}^x$, $x = 0,8$ при 1200—1450°C, $x = 2$ при 1650—1900°C) [39]. При 10^{-2} мм рт. ст. и 550—2900°C в молекулярном и

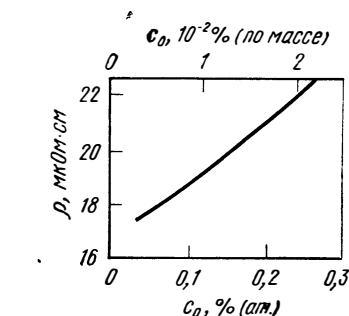
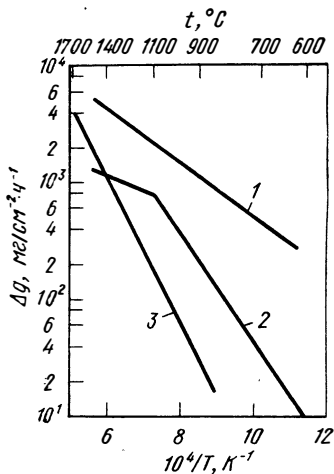


Рис. 374. Влияние кислорода на электросопротивление ρ рения [23]

◀ Рис. 373. Уменьшение массы образцов Δg рения в течение 1 ч:
1 — воздух; 1 ат [15]; 2 — O_2 , 5 мм рт. ст.; [32]; 3 — H_2O , 1 ат [24]

атомарном кислороде окисление характеризуется максимумом испарения оксидов (1750°C). В атомарном кислороде особенно при низких температурах (900—1300°C) скорость испарения значительно возрастает [21]. Исследования окисление порошка рения при 20°C во влажном и сухом воздухе [18].

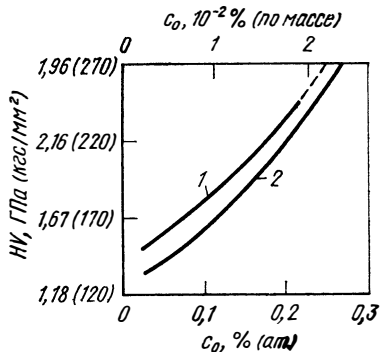


Рис. 375. Влияние кислорода на твердость HV рения [23]:
1 — литые образцы; 2 — отожженные

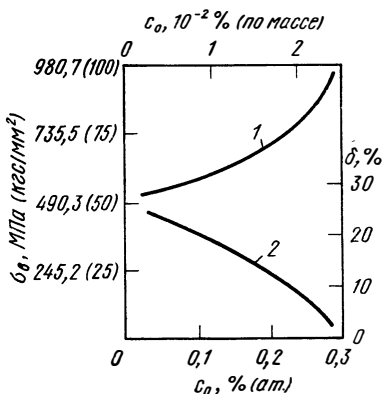


Рис. 376. Влияние кислорода на предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ (1) и относительное удлинение при разрыве δ (2) рения [23]

Изменения свойств. В результате растворенного кислорода гексагональная решетка расширяется в направлении оси c , табл. 46 [22]. Влияние кислорода на электросопротивление, см. рис. 374, твердость HV см. рис. 375 и механические свойства (предел прочности при растяжении σ_b , относительное удлинение при разрыве δ), см. рис. 376.

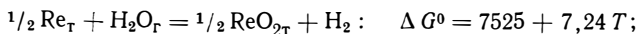
Таблица 46

Влияние кислорода на параметры решетки рения [22]

Концентрация кислорода, % (ат.)	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	c/a	Концентрация кислорода, % (ат.)	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	c/a
0,023	4,456	2,757	1,616	0,081	4,468	2,759	1,620
0,046	4,463	2,757	1,619	0,105	4,467	2,758	1,620

Тройные системы

Re—H—O.



$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = -1,58 + 1640/T \quad [26]^*.$$

Соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ выше 850°C не имеет значения, потому что при нагреве рения в водяном паре протекает реакция $2\text{Re}_T + 7\text{H}_2\text{O}_T = \text{Re}_2\text{O}_{7T} + 7\text{H}_2$ для которой справедлива линейная константа скорости в проточном водяном паре (k_1 , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$), рис. 373

$$k_1 = 1,68 \cdot 10^7 \exp(-29800/RT) \quad (760 \text{ мм рт. ст. } \text{H}_2\text{O}, \quad 850 - 1700^\circ\text{C}) \quad [24].$$

Re—Hf—С. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1500°C [33]. Система Re—HfС является квазибинарной эвтектической системой с эвтектической точкой при 2720°C и 70% (ат.) Re [34].

Re—Nb—С. Диаграмма состояния, изотермические разрезы при 2000°C [35], 1800°C [36]. Система Re—NbС квазибинарная [35].

Re—Ta—С. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1800°C [36].

Re—W—С. При легировании вольфрама и углерода в соотношении 1:1 при 2310°C сплав остается однофазным до 67% (ат.) Re [25].

Re—Zr—С. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1900°C [38]. Система Re—ZrС является квазибинарной с эвтектической точкой при 67% (ат.) Re [37].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Trzebiatowski, W.: Z. anorg. Chem. 233 (1973) 377.
2. Mikhaeva, V. I. In Rpt. AEC-tr-5224 (1962) 101.
3. Gebhardt, E.; Fromm, E.; Roy, U.: Z. Metallkde. 57 (1966) 732.
4. Fromm, E.; Roy, U.: Phys. stat. sol. 9 (1965) K 83.
5. Евстюхин А. И., Годин Ю. Г., Кохтев С. А., Сучков И. И. «Металлургия и металловедение чистых металлов». М. Госатомиздат, 1963 (тр. МИФИ). Сб. № 4, с. 149.
6. Hughes, J. E.: J. Less-Common Metals 1 (1959) 377.
7. Ducros, R.; Le Goff, P.: Compt. Rend. C 267 (1968) 702.
8. Jehn, H.; Fromm, E.; Hohloch, K.: J. Less-Common Metals 27 (1972) 98.
9. Sims, C. T.: In B. W. Gonser (Ed.): Rhenium. Amsterdam: Elsevier 1962.
10. Hahn, H.; Konrad, A.: Z. anorg. Chem. 264 (1951) 174.

11. Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С. — «Укр. химический журнал», 1964, т. 30, № 2, с. 143.
12. Foster, J. S.: Thesis, Ohio State University, Columbus/Ohio 1964.
13. Boyd, G. E.; Cobble, J. W.; Smith, W. T.: J. Amer. Chem. Soc. 75(1953) 5783.
14. Battles, J. E.; Gundersen, G. E.; Edwards, R. K.: J. Phys. Chem. 72 (1968) 3963 and in Rpt. ANL-7375 (1968) 106.
15. Sims, C. T.; Craighead, C. M.; Jaffee, R. I.: Trans. AIME 203 (1955) 168.
16. Gulbransen, E. A.; Brassart, F. A. J. Less-Common Metals 14 (1968) 217.
17. Phillips, W. L.: J. Less-Common Metals 5 (1963) 97.
18. Friedrich, K.: J. Less-Common Metals 16 (1968) 147.
19. Cassuto, A.; Mike, J. P.: Compt. Rend. C 266 (1968) 863; Rpt. ORNL-tr-2153.
20. Rovner, L. H.; Drowart, A.; Degreve, F.; Drowart, J.: Rpt. AFML, Contract AF 61 (052)-700 (1967).
21. Rosner, D. E.; Allendorf, H. D.: J. Chem. Phys. 49 (1968) 5553.
22. Saviitskii, E. M.; Chuprikov, G. E. (Савицкий Е. М., Чуприков Г. Е.). In W. A. Krivsky (Ed.): High Temperature Refractory Metals, Pt. 1 (Met. Soc. Conf., Vol. 34), New York: Gordon & Breach 1968, s. 507.
23. Савицкий Е. М., Чуприков Г. Е. — «Изв. АН СССР. Металлургия и топливо», 1962, № 4, с. 137.
24. Kilpatrick, M.; Lott, S. K.: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 15.
25. Havell, R. F.; Baskin, Y.: J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 1068.
26. Franco, J. I.; Kleykamp, H.: Ber. Bunsenges. 75 (1971) 934.
27. Кашин В. И., Клибанов Е. Я., Циловани А. Г., Тылкина М. А., Кониева Л. З. — «Изв. АН СССР, Металлы», 1971, № 2, с. 39.
28. Савицкий Е. М. — «Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия», 1972, № 5, с. 134.
29. Ророва, С. В.; Воико, Л. Г. (Попова С. В., Бойко Л. Г.): High Temp. — High Pressures 3 (1971) 237.
30. Попова С. В., Фомичева Л. Н., Хвостанцева Л. Г. — «ЖЭТФ. Письма», 1972, т. 16, № 11, с. 609.
31. Савицкий Е. М., Наконечников А. И., Бурханов Г. С., Тетюева Т. В.; ДАН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1326.
32. Gulbransen, E. A.; Brassart, F. A.: Vacuum Microbalance Technique 7 (1970) 121.
33. Федоров Т. Ф., Гладышевский Е. И., Горшкова Л. В. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1966, № 6, с. 134.
34. Орданьян С. С., Костерова Н. В., Августиник А. И. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1972, т. 8, вып. 8, с. 1495.
35. Орданьян С. С., Вильк Ю. И., Августиник А. И. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1972, т. 8, № 2, с. 383.
36. Горшкова Л. В., Федоров Т. Ф., Кузьма Ю. Б. — «Порошковая металлургия», 1967, вып. 4, с. 42.
37. Вильк Ю. И., Данисина И. Н., Омельченко Ю. А. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1973, т. 9, № 1, с. 145.
38. Горшкова Л. В., Ворошилов Ю. В., Федоров Т. Ф. — «Порошковая металлургия», 1969, вып. 2, с. 82.
39. Weber, B.; Fusy, J.; Cassuto, A. In K. Ogata (Ed.): Recent Developments in Mass Spectrometry, Baltimore: University Park Press 1970, s. 1319.
40. Weber, B.; Cassuto, A.: Surface Sci. 36 (1973) 81.

Глава 10

МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

(И. Крюгер, Х. Д. Кюнце, Е. Шюрманн)

ЖЕЛЕЗО

В железе и сталях традиционной единицей концентрации примесей является процент (по массе), поэтому значения по растворимостям приведены как в атомных процентах, так и в процентах по массе, а при обсуждении изменения свойств главным образом в процентах (по массе).

Железо — водород

Диаграмма состояния. Гидриды не образуются [1].

Растворимость [2, 3], рис. 377.

$$[H]_{\alpha-Fe}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,25 - 1268/T \quad (200 - 910 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [2]$$

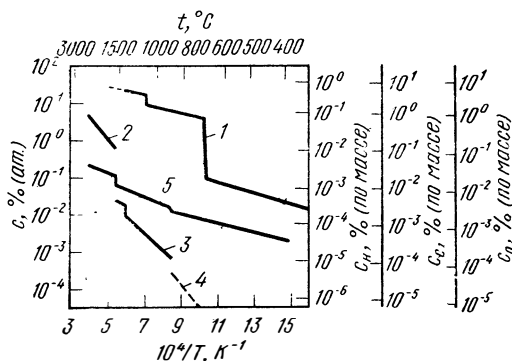


Рис. 377. Пределы растворимости углерода и кислорода, а также изобарная растворимость водорода в железе.

1 — [C] [18, 21, 38]; 2 — [O] [80]; 3 — [O] [79]; 4 — [O] [82]; 5 — [H], 1 ат [1]

или для 1 ат, c [% (по массе)]: $\lg c = -2,56 - 1268/T$.

$$[H]_{\gamma-Fe}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,83 - 1562/T \quad (910 - 1391 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [3]$$

или для 1 ат, c [% (по массе)]: $\lg c = -2,13 - 1562/T$.

$$[H]_{\delta-Fe}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,86 - 1504/T \quad (1391 - 1536 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [3]$$

или для 1 ат, c [% (по массе)]: $\lg c = -2,16 - 1504/T$.

$$[H]_{Fe_{ж}}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,425 - 1660/T \quad (1536 - 1700 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [31]$$

или для 1 ат, c [% (по массе)]: $\lg c = -1,73 - 1660/T$.

До 140 ат и выше 400°C соблюдается закон Сиверта $s \sim \sqrt{p}$ [4]. При низких температурах наблюдаются отклонения, которые объясняются взаимодействием пар H—H и примесей [5, 237]. Если взаимодействие принять как неизменное, то этим же можно объяснить отклонения при диффузии [238]. При 430°C в железе после холодной деформации (75%-ное уменьшение поперечного сечения) не обнаружено изменения растворимости и диффузии [11].

Термодинамические значения [2, 3]

$$1/2 H_2 = [H]_{\alpha-Fe}: \Delta G^\circ = 5800 + 12,8 T \quad (200 - 910 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [2];$$

$$1/2 H_2 = [H]_{\gamma-Fe}: \Delta G^\circ = 7444 + 10,9 T \quad (910 - 1391 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [3];$$

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\delta\text{-Fe}} : \Delta G^\circ = 6878 + 11,1 T \text{ (1391 — 1536 }^\circ\text{C)} \quad [3];$$

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Fe}_{\text{ж}}} : \Delta G^\circ = 7600 + 9,1 T \text{ (1536 — 1700 }^\circ\text{C)} \quad [3].$$

Диффузия

$$[\text{H}]_{\alpha\text{-Fe}} [2,5 — 12] : D = 1,2 \cdot 10^{-1} \exp(-7800/RT) \text{ (25 — 200 }^\circ\text{C)} \quad [12]$$

$$D = 9,3 \cdot 10^{-4} \exp(-2700/RT) \text{ (200 — 770 }^\circ\text{C)} \quad [2];$$

$$[\text{H}]_{\gamma\text{-Fe}} [6, 7, 9] : D = 6,7 \cdot 10^{-3} \exp(-10770/RT) \text{ (950 — 1391 }^\circ\text{C)} \quad [9];$$

$$[\text{H}]_{\delta\text{-Fe}} : D = 0,288 \exp(-22350/RT) \text{ (1450 — 1515 }^\circ\text{C)} \quad [6];$$

$$[\text{H}]_{\text{Fe}_{\text{ж}}} : D = 4 \cdot 10^{-3} \exp(-4000 \pm 2000/RT)$$

(1550—1700°C, абсорбция и десорбция) [13—15].

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Проницаемость, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}

$$\text{H}_2 \text{ через } \alpha\text{-Fe} : P = 8,24 \cdot 10^5 \exp(-8450/RT) \text{ (360 — 560 }^\circ\text{C)} \quad [16];$$

$$\text{D}_2 \text{ через } \alpha\text{-Fe} : P = 7,44 \cdot 10^5 \exp(-8750/RT) \text{ (360 — 560 }^\circ\text{C)} \quad [16].$$

Кинетика. При температурах выше 400°C поглощение водорода и удаление H₂ из Fe_T лимитируются диффузией [2, 6, 11]. Оксидные пленки могут замедлять указанные процессы [11]. В жидком состоянии диффузия водорода через граничный поверхностный слой является лимитирующим звеном процессов [17].

Железо — углерод

Диаграмма состояния [1, 18, 21—94], рис. 378 и 379. Фазы: α-Fe о.ц.к.; γ-Fe г.ц.к.; δ-Fe о.ц.к.; Fe₃C орторомбическая. Еще существуют метастабильные карбиды, обогащенные углеродом (Fe₂C, FeC).

При более высоких давлениях до 65 кбар эвтектоидная температура превращения α—γ снижается до 580°C, а концентрация углерода в γ-Fe в эвтектической точке возвращается к значению 0,8% (ат.) C [0,17% (по массе)] [22]. Другие обзорные работы о диаграмме состояния см. [23—36, 94]. Дискуссию о модельных представлениях см. [37].

Активность углерода, отнесенная к графиту $a_C = 1$, $c = c_s$, % (ат.)

$$[\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} : \lg a_C = \lg [c/(100 - 2c)] - 0,92 + [2300 + 3860 c/(100 - c)]/T \text{ (800 — 1495 }^\circ\text{C)} \quad [9].$$

$$[\text{C}]_{\text{Fe}_{\text{ж}}} : \lg a_C = \lg [c/(100 - 2c)] - 0,87 + 0,72 c/(100 - c) + [1180 + 3400 c/(100 - c)]/T \text{ (1200 — 1760 }^\circ\text{C)} \quad [94].$$

Пределы растворимости [18—21, 94], см. рис. 377. $[\text{C}]_{\alpha\text{-Fe}}$ в равновесии с графитом: $\lg c = 4,48 - 5550/T$

или для c [% (по массе)]: $\lg c = 3,81 - 5550/T$ (600—723°C) [94].

$[\text{C}]_{\alpha\text{-Fe}}$ в равновесии с Fe₃C: $\lg c = 1,08 - 2121/T$ или для c [% (по массе)]: $\lg c = 0,41 - 2121/T$ (300—700°C) [20].

По данным [39, 40], указанные значения на 5—30% меньше. $[\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}}$, рис. 377—379.

Линия солидус для γ-Fe: c [% (по массе)] = $8,59 - 5,62 \cdot 10^{-3} T$

$$[\text{C}]_{\text{Fe}_{\text{ж}}} : c \text{ [% (по массе)]} = 1,34 + 2,53 \cdot 10^{-3} T \text{ (1200 — 1700 }^\circ\text{C)} \quad [38],$$

см. также рис. 377—379.

В α -Fe выделяющиеся частицы Fe_3C появляются нормальным образом в матрице железа при возрастании давления. Предел растворимости углерода в α -Fe при равновесии с Fe_3C подчиняется выражению [35]: $\lg c$ [% (по массе)] = $0,31 - 2645/T$ (300—720°C). Если выделяющийся цементит существует без внутренних напряжений, то предел растворимости снижается и его можно выразить в виде уравнения:

$\lg c$ [% (по массе)] = $0,24 - 3235/T$. Для средних значений в интервале температур 200—720°C справедливо выражение [94]: $\lg c$ [% (по массе)] = $2,38 - 4040/T$.

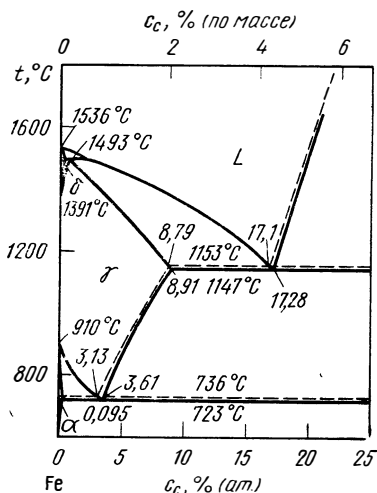


Рис. 378. Система Fe—C [% (ат.)] [18, 21]; сплошные кривые Fe_3C , пунктирные — C

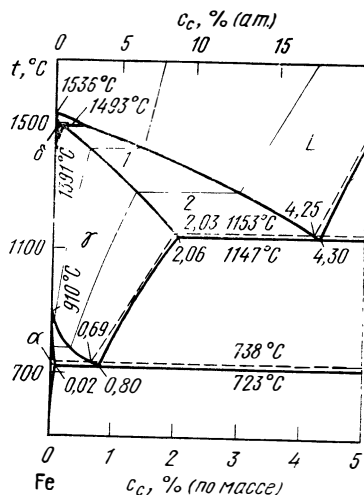


Рис. 379. Система Fe—C [% (по массе)] с линиями изоктивности [18, 21]: 1 — $a=0,1$; 2 — $a_C=0,5$; сплошные кривые — Fe_3C , пунктирные — C

Термодинамические значения [1, 18—21, 41, 94]

$$C = [C]_{\alpha-Fe}: \Delta G^\circ = 25400 - 11,4 T \text{ (600 — 720 }^\circ\text{C)} \quad [94];$$

$$C = [C]_{\gamma-Fe}: \Delta G^\circ = 10520 - 4,21 T \text{ (740 — 1140 }^\circ\text{C)} \quad [94];$$

$$C = [C]_{Fe_3C}: \Delta G^\circ = 5400 - 3,98 T \text{ (1150 — 1760 }^\circ\text{C)} \quad [94];$$

$$2,2 \alpha\text{-Fe} + C = Fe_{2,2}C: \Delta G^\circ = 4850 - 2,5 T \text{ (200 — 400 }^\circ\text{C)} \quad [94];$$

$$3 \gamma\text{-Fe} + C = Fe_3C: \Delta G^\circ = 2685 - 2,6 T \text{ (730 — 1150 }^\circ\text{C)} \quad [94].$$

Диффузия $[C]_{\alpha-Fe}$ [26, 40], рис. 380. Из этих данных можно вывести следующие соотношения:

$$D = 4 \cdot 10^{-3} \exp(-19160/RT) \text{ (—50 до +200 }^\circ\text{C)};$$

$$D = 4 \cdot 10^{-2} \exp(-21100/RT) \text{ (200 — 800 }^\circ\text{C)}.$$

Холодная деформация на 10% (75%) снижает значения D в 0,5 (0,3) раза [42].

$[C]_{\gamma-Fe}$ [40, 43—47], рис. 381. По данным [46], в интервале температур 750—1300 К как D_0 , так и Q_D сильно зависят от концентрации.

$[C]_{Fe_{\alpha}}$: $D=6 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5}$ см²/с [0—15% ат.) С, 1550°C, метод радиоактивных изотопов] [48].

Химический коэффициент диффузии $D=x_{Fe}D_{Fe}+x_C D_C$ [49].

$D=3,9 \cdot 10^{-2} \exp(-1630/RT)$ [7,3—21% (ат.) С, 1340—1505 °С];

$D=1,3 \cdot 10^{-3} \exp(-1190/RT)$ [11—20% (ат.) С, 1226—1412 °С].

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

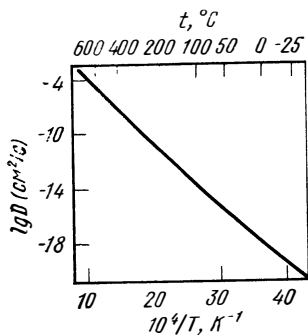


Рис. 380. Коэффициент диффузии углерода в α -Fe [40]

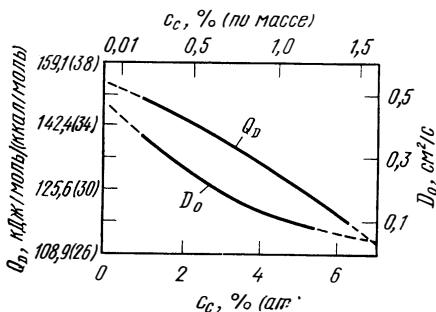


Рис. 381. Влияние концентрации углерода на его диффузию в γ -Fe. $D=D_0 \exp(-Q_D/RT)$ [46]

Мартенситное превращение. С ростом содержания углерода значительно снижается температура мартенситного превращения M_s , рис. 382 [57].

Параметры решетки

α -Fe, нм: $a=0,28664+0,039c$ [0—0,03% (по массе) С] [50].

Аустенит в равновесии: $a=3,573+0,033c$ [0—2% (по массе) С] [51]. Остаточный аустенит: $a=3,555+0,044c$ [0—2% (по массе)] [51].

Термическое расширение [52], (рис. 383).

Электросопротивление. Значение ρ , мкОм·см, растет при комнатной температуре по уравнению $\rho=10,2+4,5c$ [0—0,1% (по массе)] [52], причем форма выделений цементита также играет роль.

Теплопроводность [52], рис. 384.

Поверхностное натяжение. На свойства чистого железа при 1550°C углерод не влияет, однако присутствие серы снижает поверхностное натяжение на 50 дин/см на 1% (по массе) S [220].

Механические свойства чистого железа при комнатной температуре [52—56]. Предел текучести: $\sigma_T=12,4+28c$ [0—0,14% (по массе)] [53]. Предел прочности при растяжении: $\sigma_B=23,0+70c$ [0—0,14% (по массе)] [53]. **Прочность при переменном изгибе:** $\sigma_{wT}=11,5+60,7c$ [0—0,14% (по массе) С] [53]. Как следует из рис. 385, содержание углерода, превышающее максимальную растворимость в α -Fe [0,2% (по массе)], значительно увеличивает прочностные свойства. В высокочистом железе даже при очень незначительном содержании углерода [0,0010% (по массе)] значительно возрастает критическое напряжение сдвига. Этот эффект усиливается при низких температурах [59]. Низкие содержания С [$>0,0020\%$ (по массе)] обуславливают хрупкость при низких температурах (—196°C) [58]. Твердость мартенситных углеродсодержащих сталей зависит от содержания углерода и доли мартенсита [52, 56], см. рис. 386. Другие данные о свойствах чистых уг-

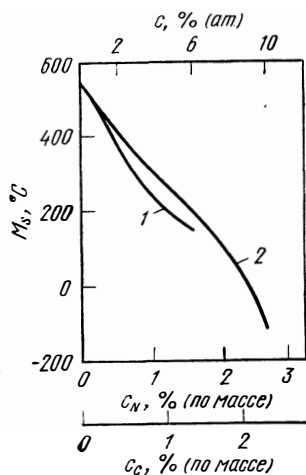


Рис. 382. Влияние углерода 1 и азота 2 на температуру начала мартенситного превращения M_s железа [57]:

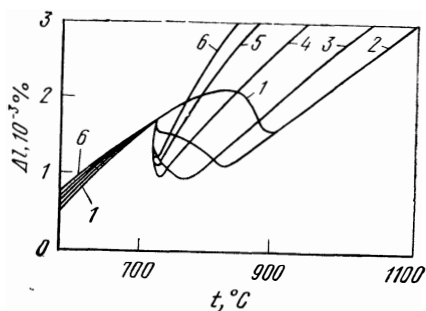


Рис. 383. Удлинение Δl нелегированных сталей с 0,01—0,10% (по массе) Si и 0,11—0,12% (по массе) Mn при нагреве со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{с}$ в области перлитного превращения [52] при c , % (по массе) C
1 — 0,06; 2 — 0,23; 3 — 0,54; 4 — 0,75; 5 — 0,97; 6 — 1,31

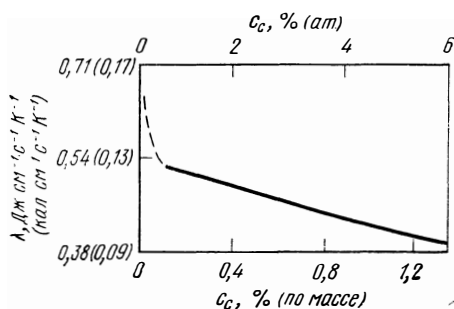


Рис. 384. Влияние углерода на теплопроводность нелегированных сталей с 0,2% (по массе) Si и 0,5% (по массе) Mn при 20°C (средние значения для отожженных и прокатанных в горячем состоянии образцов) [52]

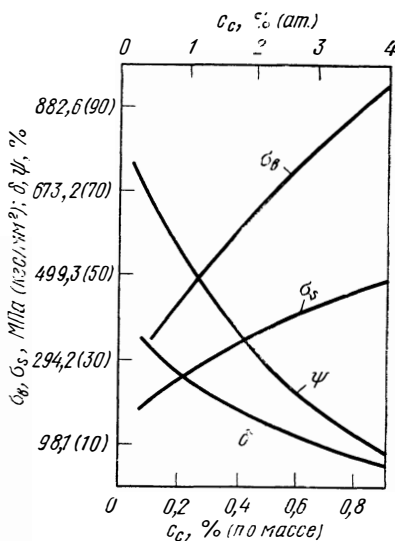
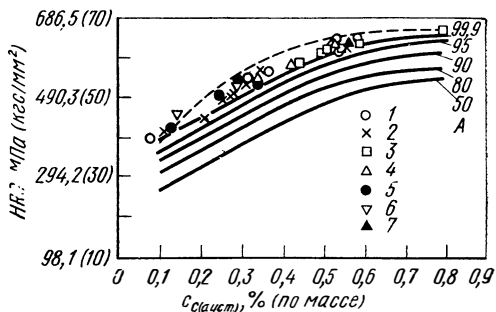


Рис. 385. Влияние углерода на предел прочности при растяжении σ_B , предел текучести σ_T , относительное удлинение при разрыве δ , а также на уменьшение поперечного сечения ψ образцов нелегированных сталей [52]

леродсодержащих сталей представлены в работе [56]. Однако при этом речь идет в большинстве случаев не об α - или γ -твердых растворах, а о многофазных сплавах.

Рис. 386. Влияние углерода, растворенного в аустените при температуре закалки, на твердость HRC образцов сталей с чисто мартенситной структурой и структурой с различным содержанием мартенсита [52]:

1 — углеродистые стали; 2 — никелевые; 3 — марганцевокремниевые; 4 — хромокремниевые; 5 — хромоникелемолибденовые; 6 — хромоникелевые; 7 — хромомолибденовые (цифры на кривых — доля мартенсита; сплошные кривые — твердость сталей с различным содержанием мартенсита, пунктирные — наибольшая твердость)



Железо — азот

Диаграмма состояния [1, 18—21], рис. 387. Фазы: Fe_3N (N-мартенсит); Fe_4N г.д.к.; ϵ г.п.у.; Fe_2N орторомбическая.

Растворимость [60—64, 60, 204], рис. 388.

$$[N]_{\alpha-Fe} : \lg c = 1/2 \lg p - 1,60 - 1825/T \quad (500 - 910 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [60]$$

или для 1 ат с [% (по массе)]: $\lg c = -0,76 - 1825/T$.

$$[N]_{\gamma-Fe} : \lg c = 1/2 \lg p - 2,77 + 420/T \quad (910 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [60]$$

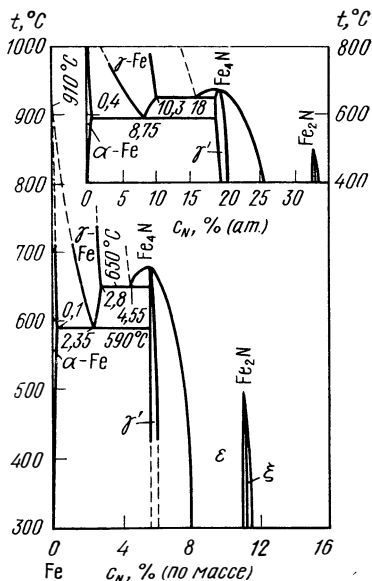


Рис. 387. Система Fe—N [18]

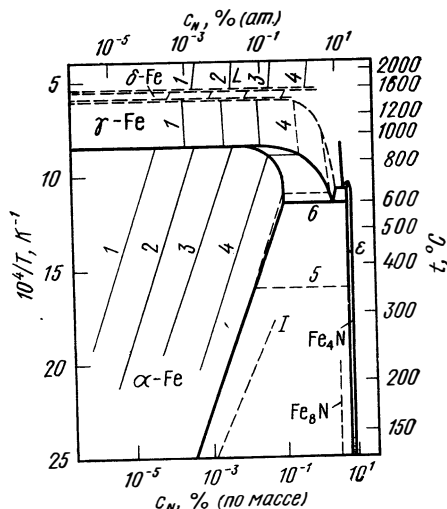


Рис. 388. Диаграмма ($1/T, \lg c$) системы Fe—N с изобарами [60, 65] 0,1 МПа (ат.):

1 — пределы растворимости для Fe_3N [65];
1 — 10^{-4} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^0 ; 4 — 10^2 ; 5 — 5000;
6 — 6200

или для 1 ат с [% (по массе)]: $\lg c = -1,93 + 420/T$. При 1000°C до 64 ат соблюдается закон Сиверта $c \sim \sqrt{p}$.

$$[N]_{\delta\text{-Fe}}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,02 - 1330/T \quad (1400 - 1536 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [63]$$

или для 1 ат с [% (по массе)]: $\lg c = -1,18 - 1330/T$.

$$[N]_{\text{Fe}_e\text{ж}}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,06 - 251/T \quad (1536 - 1750 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [64]$$

или для 1 ат, с [% (по массе)]: $\lg c = 1,22 - 251/T$.

Пределы растворимости [65, 70].

$$[N]_{\alpha\text{-Fe}} \text{ при равновесии с } \text{Fe}_4\text{N}: \lg c_{\text{max}} = 1,69 - 1810/T \quad (180 - 590 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [65]$$

или для с [% (по массе)]: $\lg c_{\text{max}} = 1,09 - 1810/T$.

$$[N]_{\alpha\text{-Fe}} \text{ при равновесии с } \text{Fe}_3\text{N}: \lg c_{\text{max}} = 3,12 - 2160/T \quad (50 - 300 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [65]$$

или для с [% (по массе)]: $\lg c_{\text{max}} = 2,52 - 2160/T$.

Давление диссоциации Fe₄N

$$\lg p_{\text{N}_2} \text{ (мм рт. ст.)} = 7,1 - 481/T \quad (20 - 590 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [21];$$

$$\lg p_{\text{N}_2} \text{ (атм.)} = 4,2 - 481/T.$$

Термодинамические значения [21, 60—64]

$$1/2 \text{ N}_2 = [N]_{\alpha\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = + 8347 + 9,9 T \quad (500 - 910 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [63];$$

$$1/2 \text{ N}_2 = [N]_{\gamma\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = - 1920 + 15,2 T \quad (910 - 1391 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [60];$$

$$1/2 \text{ N}_2 = [N]_{\delta\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = + 6083 + 11,8 T \quad (1391 - 1536 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [60];$$

$$1/2 \text{ N}_2 = [N]_{\text{Fe}_e\text{ж}}: \Delta G^\circ = + 1150 + 12,0 T \quad (1536 - 1750 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [64];$$

$$\text{Fe}_4\text{N} = [N]_{\alpha\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = + 8278 + 1,42 T \quad (180 - 590 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [65];$$

$$4 \text{ Fe}_T + 1/2 \text{ N}_2 = \text{Fe}_4\text{N}: \Delta G^\circ = - 1100 + 9,6 T \quad (0 - 900 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [21].$$

Диффузия [63, 65—68, 182]

$$[N]_{\alpha\text{-Fe}}: D = 7,8 \cdot 10^{-2} \exp(-18900/RT) \quad (500 - 910 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [63];$$

$$[N]_{\gamma\text{-Fe}}: D = 0,91 \exp(-40260/RT) \quad (910 - 1391 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [63];$$

$$[N]_{\delta\text{-Fe}}: D = 7,8 \cdot 10^{-3} \exp(-18900/RT) \quad (1391 - 1536 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [63];$$

$$[N]_{\text{Fe}_e\text{ж}}: D = 3,25 \cdot 10^{-3} \exp(-11500/RT) \quad (1532 - 1750 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [68].$$

Химический коэффициент диффузии рассчитывается из значений, полученных при изучении кинетики реакций.

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Кинетика. Для процессов поглощения и удаления N₂ в интервале температур 750—1450°C лимитирующим звеном является диффузия [63]. В кислородсодержащем железе скорость реакций уменьшается [63, 71]. Для движущегося расплава Fe_ж скорость реакций подчиняется соотношению

$$\lg [(c_s - c)/(c_s - c_0)] = k_N t,$$

где c_s — концентрация на поверхности; c_0 — начальная концентрация; c — текущая концентрация за время t ; $k_N = -(D/\delta) \cdot 1/2,3 \cdot F/V$, $k'_N = (D/\delta) = k_N \times \times 2,3V/F$; F — поверхность, см² и V — объем расплава, см³; δ — толщина диф-

фузионного слоя Нернста, см. Лимитирующим звеном является диффузия через граничный слой. При 1600°C $k_N = 2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ [69].

Мартенситное превращение. В результате увеличения содержания азота температура мартенситного превращения M_s снижается, рис. 382 [57].

Параметры решетки. Значение a , Å, γ -Fe возрастает для 0—3% (по массе) по выражению [72]: $a = 3,572 + 0,030 c$.

Твердость. Для микротвердости HV , кгс/мм², в α -Fe в интервале концентраций 0—0,1% (по массе) [74] справедливо выражение $HV = 75 + 2140A$

Механические свойства. Влияние азота (0,002—0,016%) в чистом железе [0,002—0,065% (по массе); 0,001—0,163% (по массе) O] на механические свойства и поведение при хрупком разрушении после нормального нагрева и после искусственного старения, по данным [75], описывается следующим образом: температура перехода ударной вязкости зависит от содержания только углерода, но не азота. Наивысшее значение ударной вязкости достигается благодаря азоту. Предел прочности при растяжении σ_b и нижний предел текучести $\sigma_{0,1}$ нормально нагретого железа возрастает благодаря 0,014% (по массе) N на 5—10 кгс/мм². В этом случае азот действует аналогично углероду. Относительное удлинение при разрыве δ и относительное сужение ψ заметно не зависят от содержания азота. Далее описано влияние содержания кислорода и обработки старением.

По данным [73], предел текучести $\sigma_{0,1}$ в углерод- и азотсодержащем железе примерно пропорционален c^2 и подчиняется соотношению, справедливому для образцов, закаленных от 600°C ($\sigma_{0,1}$, кгс/мм²)

$$\sigma_{0,1} = 5 + 5 \cdot 10^3 (c_C + c_N)^2 \quad [c < 3 \cdot 10^{-2} \% \text{ (ат.)}]$$

$$\text{или } \sigma_{0,1} = 5 + 8,8 \cdot 10^4 (c_C + c_N)^2 \quad [c < 7 \cdot 10^{-3} \% \text{ (по массе)}].$$

Усталостные свойства нелегированных сталей значительно улучшаются при 400°C в результате добавки азота до 0,014%. Конечно, нельзя избежать взаимодействия с другими элементами (марганцем, алюминием) [76]. В чистом железе растворенный азот [0,002—0,05% (по массе)] снижает скорость возврата еще сильнее, чем углерод, однако влияние растворенного азота на скорость рекристаллизации незначительно [77].

Железо — кислород

Диаграмма состояния [1, 18, 19, 78], рис. 389. Фазы FeO (вюстит) г.д.к., тип NaCl; Fe₃O₄ кубическая, тип шпинели; α -Fe₂O₃ ромбоэдрическая, тип α -Al₂O₃. Существуют другие метастабильные модификации.

Растворимость [78—80]

$$[\text{O}]_{\gamma\text{-Fe}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,06 + 9150/T \quad (900 - 1391^{\circ}\text{C}) \quad [79];$$

или для c [% (по массе)], p (ат.): $\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,16 + 9150/T$.

$$[\text{O}]_{\delta\text{-Fe}}: ([\text{O}]_{\alpha\text{-Fe}}): \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,13 + 8130/T \quad (1391 - 1527^{\circ}\text{C}) \quad [79]$$

или для c [% (по массе)], p (ат.): $\lg c = \frac{1}{2} p - 2,23 + 8130/T$.

$$[\text{O}]_{\text{Fe}_j}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 0,75 + 6120/T \quad (1550 - 1700^{\circ}\text{C}) \quad [79]$$

или для c [% (по массе)], p (ат.): $\lg c = \frac{1}{2} \lg p + 0,15 + 6120/T$.

Из-за незначительной растворимости, особенно для α -Fe, результаты не могут считаться полными.

Пределы растворимости [79—82], рис. 377. По данным [81], в случае чистейшего железа в интервале температур 700—800^oC растворимость кислорода в α -Fe является величиной постоянной и равной 0,0006% (по массе) [$2 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) O]. Незначительные примеси и различные условия нагрева

сдвигают предел растворимости к более высоким значениям: [до 0,0200% (по массе)] [81, 83]. Оценка данных [82] позволяет определить следующие соотношения:

$$[\text{O}]_{\alpha\text{-Fe}}: \lg c_{\max} = 2,18 - 6700/T \quad (850^\circ\text{C}) \quad [82]$$

или для c [% (по массе)]: $\lg c_{\max} = 1,64 - 6700/T$.

$$[\text{O}]_{\gamma\text{-Fe}}: \lg c_{\max} = 0,65 - 4500/T \quad (910 - 1400^\circ\text{C}) \quad [79]^*$$

или для c [% (по массе)]: $\lg c_{\max} = 0,11 - 4500/T$.

$$[\text{O}]_{\delta\text{-Fe}}: \lg c_{\max} = -0,32 - 2500/T \quad (1390 - 1520^\circ\text{C}) \quad [79]^*$$

или для c [% (по массе)]: $\lg c_{\max} = -0,86 - 2500/T$.

$$[\text{O}]_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ж}}: \lg c_{\max} = 3,23 - 6254/T \quad (1550 - 1700^\circ\text{C}) \quad [80]$$

или для c [% (по массе)]: $\lg c_{\max} = 2,7 - 624/T$.

Термодинамические значения [79, 80]

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\delta\text{-Fe}}$$

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\alpha\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = -37190 + 16,9T \quad (1400 - 1527^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\gamma\text{-Fe}}: \Delta G^\circ = -41680 + 21,1T \quad (920 - 1400^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ж}}: \Delta G^\circ = -28000 + 6,0T \quad (1550 - 1700^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$\text{Fe}_{\alpha, \gamma} + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeO}_T: \Delta G^\circ = -62050 + 14,95T \quad (560 - 1370^\circ\text{C}) \quad [84];$$

$$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeO}_{\text{ж}}: \Delta G^\circ = -55620 + 10,83T \quad (1535 - 1730^\circ\text{C}) \quad [84].$$

Диффузия [79, 85—89]

$$[\text{O}]_{\gamma\text{-Fe}}: D = 5,75 \exp(-40300/RT) \quad (900 - 1300^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$[\text{O}]_{\delta\text{-Fe}} (\approx [\text{O}]_{\alpha\text{-Fe}}): D = 3,7 \cdot 10^{-2} \exp(-23300/RT) \quad (1350 - 1500^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$[\text{O}]_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ж}}: D = 3,34 \cdot 10^{-3} \exp(-12000/RT) \quad (1560 - 1700^\circ\text{C}) \quad [86],$$

$$D = 5,6 \cdot 10^{-3} \exp(-19500/RT)$$

(1560—1660°C, метод тонкого капилляра [87]).

$$D = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ при } 1620^\circ\text{C} \text{ (метод э. д. с.)} \quad [205].$$

Окисление [90—92]. Обзор явлений при окислении, наблюдаемых в различных атмосферах и при различных температурах, представлен в работах [92, 212]. В интервале температур 600—1100°C справедлива параболическая зависимость от времени (рис. 390), слой окалины состоит из Fe_2O_3 , Fe_3O_4

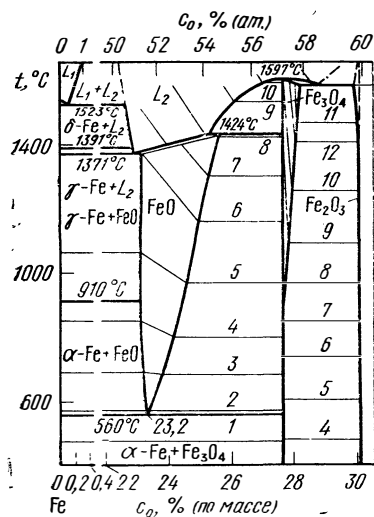


Рис. 389 Система Fe—O с изобарами [78], 0,1 МПа (ат.):

1 — 10⁻³⁰; 2 — 10⁻²⁶; 3 — 10⁻²²; 4 — 10⁻¹⁸;
5 — 10⁻¹⁴; 6 — 10⁻¹⁰; 7 — 10⁻⁸; 8 — 10⁻⁶;
9 — 10⁻⁴; 10 — 10⁻²; 11 — 10⁰; 12 — воз-
дух

и FeO. Влияние давления O₂ (10⁻⁶—760 мм рт. ст.) при 450—550°C описано в работе [93].

Изменения свойств. Коэффициентная сила возрастает примерно от 100 до 800 тОе, если содержание кислорода растет от 0,003 до 0,163% (по массе). Отсюда делают вывод о выделении вюстита в литом или прокованном металле; различий не обнаружено [75]. Предел прочности при растяжении, предел

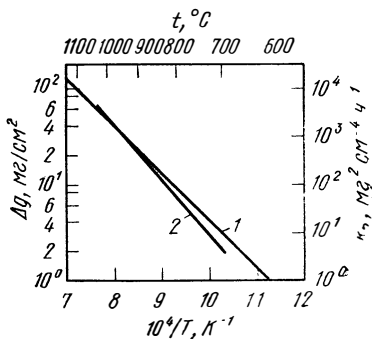


Рис. 390 Увеличение массы образцов Δg железа в O₂ и H₂O в течение t ч [92]:

1 — O₂; 2 — H₂O

текучести, удлинение и сужение четко уменьшаются с возрастанием содержания кислорода [от 0,003 до 0,017% (по массе)], причем различные содержания углерода действуют неявным образом [75]. При испытаниях на растяжение чистого железа с содержанием углерода в интервале 0,0012—0,005% (по массе) и кислорода 0,002—0,016% (по массе) кислород не оказывает заметного влияния на хрупкость и удлинение [68].

Тройные системы

Fe—H—C. Растворимость в смесях CH₄+H₂ [30, 94, 206]. По данным для системы Fe—C справедливо выражение [p , мм рт. ст., c , (ат.)]:

$$\gamma\text{-Fe: } \lg(p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2) = \lg[c/(100 - 2c)] - 9,52 + \\ + \{7010 + 3860c/(100 - c)\}/T \quad (800 - 1495^\circ\text{C}) \quad [94];$$

$$\text{Fe}_{\text{ж}}: \lg(p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2) = \lg[c/(100 - 2c)] - 9,47 + 0,72c/(100 - c) + \\ + \{5890 + 3400c/(100 - c)\}/T \quad (1200 - 1760^\circ\text{C}) \quad [94].$$

С ростом содержания углерода до 1,5% (по массе) растворимость водорода в железе возрастает в интервале температур 400—1000°C на 10—100% на каждый процент (по массе) C, коэффициент диффузии D_{H} остается постоянным [103, 234].

Давление H₂ от 1 до 3 атм снижает растворимость в интервале температур 900—1150°C [213].

Кинетика обезуглероживания и науглероживания γ -Fe в смесях CH₄/H₂ измерена на образцах в виде фольги [207, 221].

Fe—H—N. Растворимость в смесях NH₃/H₂ рассчитывается по реакции NH₃ = [N]_{Fe} + 3/2 H₂ [c , % (ат.), p , мм. рт. ст.]

$$\alpha\text{-Fe: } \lg c_{\text{N}} = \lg(p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}) + 7,12 - 4455/T \quad (500 - 910^\circ\text{C}) \quad [60];$$

$$\gamma\text{-Fe: } \lg c_{\text{N}} = \lg(p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}) + 5,95 - 2210/T \quad (910 - 1391^\circ\text{C}) \quad [60];$$

$$\delta\text{-Fe: } \lg c_{\text{N}} = \lg(p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}) + 6,7 - 3960/T \quad (1391 - 1536^\circ\text{C}) \quad [60];$$

$$\text{Fe}_{\text{ж}}: \lg c_{\text{N}} = \lg(p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}) + 6,62 - 2881/T \quad (1536 - 1750^\circ\text{C}) \quad [64].$$

Fe—H—O. Растворимость кислорода в смесях H_2O+H_2 рассчитывается по реакции $H_2O=[O]_{Fe}+H_2$, $[c, \% \text{ (ат.)}, p, \text{ мм рт. ст.}]$ и

$$\gamma\text{-Fe: } \lg c_0 = \lg (p_{H_2O}/p_{H_2}) + 0,26 - 3720/T \quad (900 - 1391 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$\delta\text{-Fe} (\approx \alpha\text{-Fe}): \lg c_0 = \lg (p_{H_2O}/p_{H_2}) + 1,17 - 4740/T \quad (1391 - 1536 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$Fe_{ж}: \lg c_0 = \lg (p_{H_2O}/p_{H_2}) + 3,55 - 6750/T \quad (1550 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79].$$

Восстановление оксидов в смесях H_2O+H_2 , рис. 391. Кинетика окисления в смесях H_2O+H_2 [208, 209].

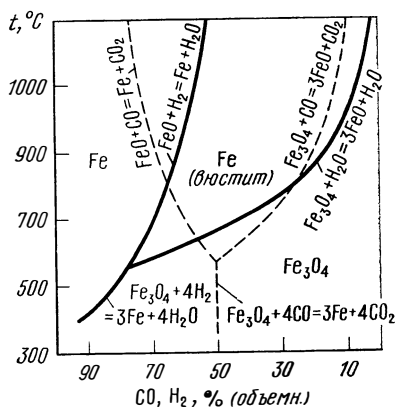


Рис. 391. Восстановление оксидов железа смесями H_2+H_2O и $CO+CO_2$ [$p = 0,1 \text{ МПа}$ (1 ат)] [162]

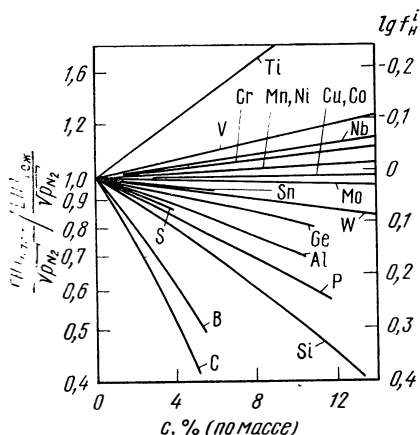


Рис. 392. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в $Fe_{ж}$ при 1600°C [96]

Fe—C—N. Диаграмма состояния, $500, 700^\circ\text{C}$, $0-11\%$ (по массе) C, $0-11\%$ (по массе) N [210, 235]. Удаление азота из расплавов Fe—C—N [215].

Fe—C—O. Растворимость углерода в смесях $CO+CO_2$ [30, 94, 206] рассчитывается по реакции $2CO=[C]_{Fe}+CO_2$ $[c, \% \text{ (ат.)}, p, \text{ мм рт. ст.}]$

$$\gamma\text{-Fe: } \lg (p_{CO}^2/p_{CO_2}) = \lg [c/(100 - 2c)] + 11,0 + \{ 6550 + 3860c/(100 - c) \}/T \quad (800 - 1495 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [94].$$

$$Fe_{ж}: \lg (p_{CO}^2/p_{CO_2}) = \lg [c/(100 - 2c)] + 11,1 + 0,72c/(100 - c) + \{ 7670 + 3400c/(100 - c) \}/T \quad (1200 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [94].$$

Растворимость кислорода при работе в смесях $CO+CO_2$ рассчитывается по реакции



$$\delta\text{-Fe} (\approx \alpha\text{-Fe}): \lg c \approx \lg (p_{CO_2}/p_{CO}) + 2,84 - 6680/T \quad (1400 - 1527 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$\gamma\text{-Fe: } \lg c = \lg (p_{CO_2}/p_{CO}) + 1,9 - 5660/T \quad (930 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79];$$

$$Fe_{ж}: \lg c = \lg (p_{CO_2}/p_{CO}) + 5,22 - 8690/T \quad (1550 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [79].$$

Восстановление оксидов в смесях CO/CO₂ см. рис. 391. Кинетика абсорбции кислорода в смесях CO+CO₂ 800—1000°C [208]. Поглощение и выделение CO из Fe_ж [214].

Fe—N—O. Кинетика поглощения в смесях N₂+H₂O+H₂, 800—1000°C [211].

Fe—H—C—O. Кинетика поглощения углерода в смесях CO+H₂, 1000°C [217]. Влияние H₂O и H₂S [218].

Тройные системы с водородом

Расплавы. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в железе при 1600°C представлено на рис. 392 в обобщенном виде [21, 95—97].

С учетом принципа эквивалентности [98] для коэффициентов взаимодействия f_{H}^i [в качестве стандартного состояния принят раствор с 1% (по массе) добавки i] представлены следующие соотношения [96]:

$$\lg f_{\text{H}}^i = 0,065 k_{\text{H}}^i c_i [\% \text{ (по массе)}] + 3,6 \cdot 10^{-4} [k_{\text{H}}^i c_i, \% \text{ по массе}]^2.$$

$$\text{для } 0 < k_{\text{H}}^i c_i [\% \text{ (по массе)}] < 5,5 \text{ или } \lg f_{\text{H}}^i = 0,065$$

$$k_{\text{H}}^i c_i [\% \text{ (по массе)}] \text{ для } -4 < k_{\text{H}}^i c_i [\% \text{ (по массе)}] < 0,$$

$$\text{с } \lg f_{\text{H}}^i = -\lg \left[\frac{[\text{H}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} / \frac{[\text{H}]_{\text{Fe}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \right];$$

k_{H}^i —факторы эквивалентности, значения которых для некоторых добавляемых элементов приведены в табл. 47. Произведение $k_{\text{H}}^i c_i$ [% (по массе)] называется эквивалентной концентрацией углерода [98]. При одновременной добавке многих компонентов эквивалентные концентрации углерода можно складывать и тогда по представленным выше соотношениям достаточно корректно можно определить значение f_{H} , которое описывает действие всех добавок.

Таблица 47

Факторы эквивалентности k_{H}^i для систем
Fe—добавка i —H при 1600°C [98]

i	k_{H}^i	i	k_{H}^i	i	k_{H}^i
C	1	Ge	0,154	Ni	—0,0179
B	0,770	W	0,0923	Mn	—0,0185
Si	0,400	Sn	0,0815	Cr	—0,0508
P	0,368	Mo	0,0338	Nb	—0,0708
S	0,268	Cu	0,0131	V	—0,117
Al	0,231	Co	0,0115	Ti	—0,423

При 1 ат H₂ и 1600°C справедливо выражение для растворимости водорода $\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (по массе)}] = -2,62 - \lg f_{\text{H}}^i$. Температурная зависимость значений f_{H}^i исследована недостаточно систематично.

Влияние добавок на диффузию водорода при 1600°C представлено на рис. 393 [15, 199]. Скорость абсорбции водорода при 1600°C не изменяется при добавках до 12% (по массе) Al, Cu, Cr, Ni или Si, в то время как добавки до 4% (по массе) S и B обуславливают четкое замедление процесса.

Наиболее медленным звеном реакции является диффузия водорода через пористый слой [17].

Fe—Al—H. Растворимость водорода в области гомогенных твердых растворов Fe—Al [0—50% (ат.) Al; 0—32,5% (по массе) Al] при 500—700°C, рис. 394 [99—101].

Fe—Co—H. Проницаемость водорода через фольгу сплава Fe—50% (ат.) Co в интервале температур 350—900°C [102]. Диффузия водорода остается постоянной при 1600°C в интервале концентраций 0—100% Co (см. рис. 393).

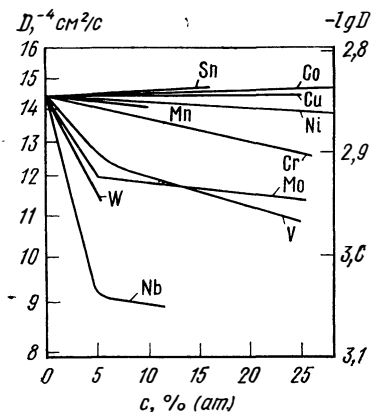


Рис. 393. Влияние третьих добавок на коэффициент диффузии D водорода в $Fe_{ж}$ при 1600°C [15, 199]

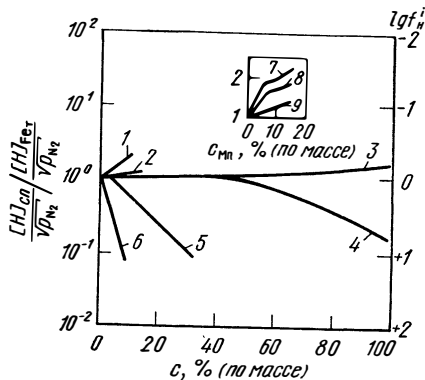


Рис. 394. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в Fe_{\uparrow} при температуре °C:

1 — 400—600; 2 — 1000 (1, 2 — Ni) [103]; 3 — Ni, 1400 [3, 108]; 4 — Mo, 1100—1200 [104]; 5 — Al, 500—700 [101, 102]; 6 — W, 1000 [104]; 7 — 400—700; 8 — 800; 9 — 1000 (7—9 Mn) [103]

Fe—Cr—H. Растворимость водорода практически не изменяется при 400—1400°C и добавках до 30% (по массе) Cr [28% (ат.) Cr] [103, 104]. Диффузия водорода снижается при комнатной температуре только благодаря добавкам хрома до 30% (по массе) на два порядка; при температурах выше 300°C этого не наблюдается [103].

Fe—Mn—H. Растворимость водорода возрастает на 30—110% в интервале температур 400—1000°C благодаря добавкам до 14% (по массе) Mn (см. рис. 394) [103, 104]. Коэффициент диффузии остается постоянным при температуре ниже 1050°C и добавке до 6% (по массе) Mn и снижается примерно на порядок при температурах выше 350°C и добавке 14% (по массе) Mn, при комнатной температуре уменьшается на 2,5 порядка [103]. Проницаемость водорода через фольгу сплава Fe—36% (по массе) Mn возрастает после пластической деформации примерно в 2,5 раза. После отпуска с 300°C выявляется возврат, фиксируемый изменением электросопротивления [105].

Fe—Mo—H. Растворимость водорода в интервале температур 1100—1200°C, рис. 394 [104]. Проницаемость водорода через фольгу сплава Fe—52% (по массе) Mo значительно возрастает после пластической деформации, а после отпуска с 300—400°C проницаемость может снова вернуться к исходным значениям [106].

Fe—Nb—H. Растворимость водорода в фазе $NbFe_2$ [107].

Fe—Ni—H. Растворимость водорода, рис. 394 [3, 103, 104, 108, 222]. Диффузия водорода остается постоянной при 350—1050°C и добавке 10% (по массе) Ni, чтобы далее снизиться. При комнатной температуре она немедленно падает и достигает при 10% (по массе) Ni значения, равного 15% от значения для Fe [103]. Диффузия при комнатной температуре [222, 223],

при 400—600°C и 40—100% (по массе) Ni [109]. В случае расплавов Fe—Ni коэффициент диффузии водорода падает при 1600°C при концентрации 50% (по массе) Ni от значения для железа ($D=1,45 \cdot 10^{-3}$ см²/с) до значения для никеля ($D=7,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с) [15, 199]. Проницаемость водорода через фольгу сплава Fe—2% (по массе) Ni значительно возрастает при пластической деформации, однако она снова уменьшается после отпуска с 300—400°C [106].

Fe—Si—H. Растворимость водорода возрастает в интервале температур 400—1000°C при добавках до 1,8% (по массе) Si (при 400°C на 100%, при 900°C на 30%) [103]. Коэффициент диффузии остается неизменным примерно до 1050°C [103].

Fe—Ti—H. Растворимость водорода в фазе TiFe₂ до 1000°C [107].

Fe—W—H — Растворимость водорода при 1000°C [104].

Тройные системы с углеродом

Расплавы. Для жидкого состояния концентрация насыщения углерода $C_{C \max}$ может быть вычислена для 1390—1600°C с помощью следующего уравнения (рис. 395) [110]:

$$C_{C \max} [\% \text{ (по массе)}] = 1,34 + 2,53 \cdot 10^{-3} t' - (0,294 - 2,9 \times 10^{-5} t') k_C^i c_i, \% \text{ (по массе)} + (7 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-6} t') [k_C^i c_i, \% \text{ по (массе)}]^2,$$

где t' , °C; c_i — концентрация элемента добавки i , % (по массе); k_C^i — фактор эквивалентности, значения которого представлены в табл. 48. Для коэффициента взаимодействия в качестве стандартного состояния был выбран графит, т. е. $a_C=1$ в случае предела растворимости. Тогда справедливо выражение [110]

$$\lg f_C^i = -\lg \{ [C]_{\max, \text{сп}} / [C]_{\max, \text{Fe}} \}$$

и

$$\lg f_C^i = (0,022 + 72,55/T) k_C^i c_i (\%) + (4,3 \cdot 10^{-4} + 0,651/T) [k_C^i c_i (\%)]^2$$

и для активности углерода:

$$a_C = f_C^C \cdot f_C^i \cdot c_C (\%);$$

$$\lg a_C = \lg f_C^C + \lg f_C^i + \lg c_C (\%) \text{ с}$$

$$\lg f_C^C = -2,152 + 1,38 \cdot 10^3 T + 0,1324 c_C (\%) \quad (c_C < 5\%, \quad 1300 - 1600^\circ \text{C}).$$

В расплавах со многими добавками по принципу эквивалентности можно складывать факторы $k_C^i c_i$ различных добавок (эквивалентные концентрации кремния) и сумма значений может быть вставлена в указанные выше соотношения для пределов растворимости или для f_C^i . Если при сравнении действия третьей добавки на растворимость углерода в Fe_ж выбрать в качестве единиц концентраций молярные доли или атомные проценты (рис. 396), то по данным [112] можно провести следующие преобразования:

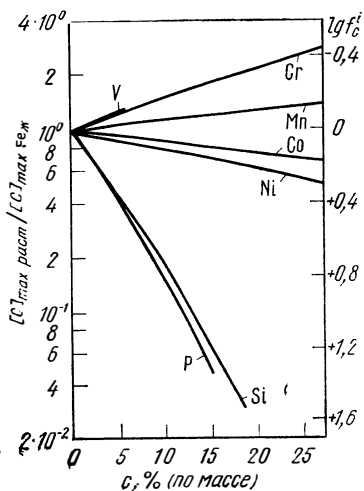


Рис. 395. Влияние третьих добавок на пределы растворимости углерода в Fe_ж при 1300—1600°C [110]

Факторы эквивалентности k_C^i для систем Fe — добавка i — C [110]

i	k_C^i при температуре, °C						
	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
Si	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
P	+1,070	+1,072	+1,073	+1,075	+1,077	+1,078	+1,080
Ni	+0,151	+0,150	+0,149	+0,147	+0,146	+0,145	+0,144
Co	+0,088	+0,087	+0,085	+0,085	+0,082	+0,080	+0,079
Mn	-0,090	-0,087	-0,085	-0,082	-0,079	-0,076	-0,073
Cr	-0,221	-0,218	-0,214	-0,211	-0,207	-0,204	-0,200
V	-0,324	-0,315	-0,306	-0,297	-0,288	-0,278	-0,268

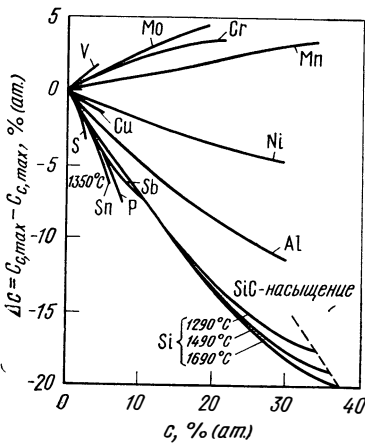


Рис. 396 Влияние третьих добавок на пределы растворимости углерода в $Fe_{ж}$ при $1550^{\circ}C$ [$c_{C,max}^i$, $c_{C,max}$ — пределы растворимости при добавке i в $Fe_{ж}$ и без нее]

из соотношения

$$c_{C,max}^i = c_{C,max} + (\partial c_{C,max} / \partial c_i) c_i,$$

вводя фактор растворимости $m_C^i = \partial c_{C,max} / \partial c_i$ и параметр взаимодействия

$$\omega_C^i = -m_C^i \cdot 100 / c_{C,max} = \partial \ln c_{C,max} / \partial c_i \cdot 100,$$

получаем

$$\lg c_{C,max}^i = 1,595 - 519/T + \lg [1 - \omega_C^i c_i / 100] \quad (1180 - 1500^{\circ}C),$$

где $c_{C,max}^i$ — предел растворимости углерода при добавке c_i , % (ат.) элемента i .

Зависимость ранее измеренных величин ω_C^i и m_C^i от атомного номера может быть представлена в виде прямых линий (см. рис. 397), которые позволяют осуществить оценку действий еще не измеренных добавок на предел растворимости углерода при $1550^{\circ}C$ (см. табл. 49). Другие ссылки на данные по активности для углеродсодержащих тройных расплавов см. [225, 226].

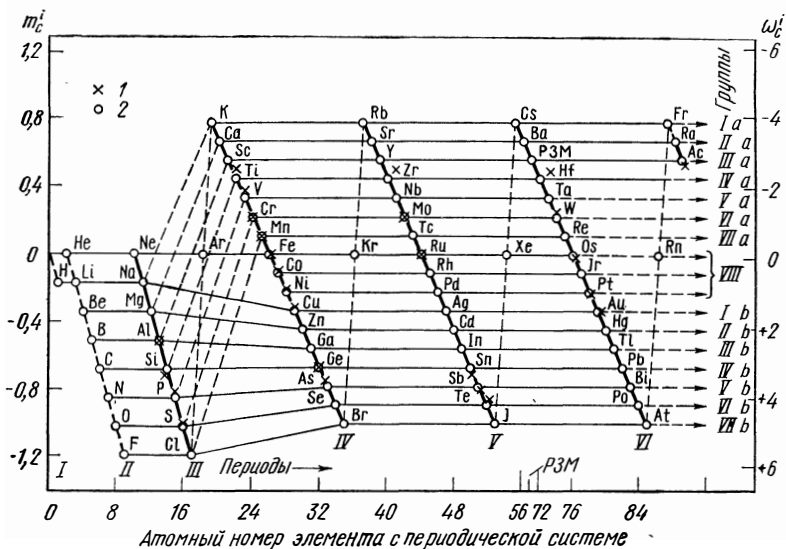


Рис. 397. Зависимость фактора растворимости m_G^i и параметра взаимодействия ω_C^i от атомного номера третьего добавляемого элемента Z в $Fe-Z$ при $1500^\circ C$ на границе растворимости [112]:

1 — экспериментальные значения, 2 — расчетные

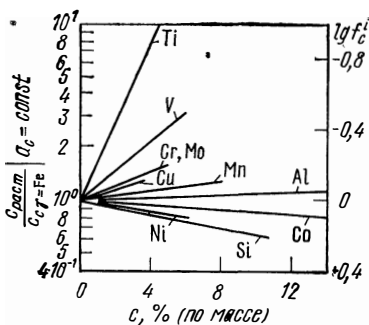
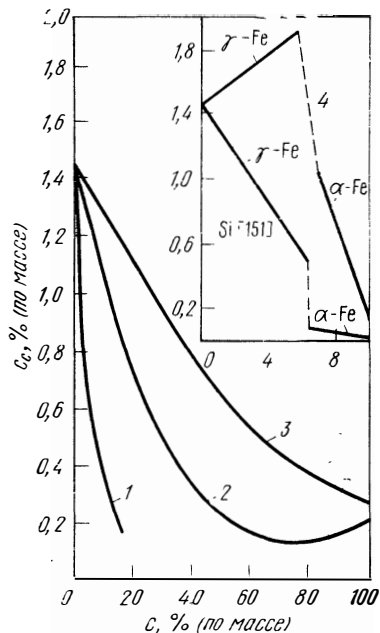


Рис. 398. Влияние третьих добавок на растворимость углерода в $\gamma-Fe$ при постоянной активности углерода a_C и $1000^\circ C$ [116, 206]

Рис. 399. Пределы растворимости углерода $c_{C, \max}$ в $\gamma-Fe$ при $1000^\circ C$ в различных тройных системах с углеродом:

1 — W [161]; 2 — Ni [142]; 3 — Co [190]; 4 — Al [31]



Факторы растворимости m_C^i и параметры взаимодействия ω_C^i для систем
Fe — добавка i — C при 1550°C [112]

i	m_C^i		Область спра- вдливости, % (ат.)	ω_C^i	
	эксперимен- тальные	теоретически		эксперимен- тальные	теоретически
H	—	-0,17	—	—	+0,825
He	—	0,0	—	—	0,0
Li	—	-0,17	—	—	+0,825
Be	—	-0,34	—	—	+1,651
B	—	-0,51	—	—	+2,476
C	—	-0,68	—	—	+3,301
N	—	-0,85	—	—	+4,127
O	—	-1,02	—	—	+4,952
F	—	-1,19	—	—	+5,778
Ne	—	0,0	—	—	0,0
Na	—	-0,17	—	—	+0,825
Mg	—	-0,34	—	—	+1,651
Al	-0,52	-0,51	< 5	+2,525	+2,476
Si	-0,71	-0,68	< 7	+3,447	+3,301
P	-0,81	-0,85	< 4,8	+3,933	+4,127
S	-1,00	-1,02	< 0,4	+4,855	+4,952
Cl	—	-1,19	—	—	+5,778
Ar	—	0,0	—	—	0,0
K	—	+0,77	—	—	-3,738
Ca	—	+0,66	—	—	-3,204
Sc	—	+0,55	—	—	-2,670
Ti	+0,508	+0,44	< 1,3	-2,466	-2,136
V	+0,359	+0,33	< 10	-1,743	-1,602
Cr	+0,215	+0,22	< 13	-1,044	-1,068
Mn	+0,105	+0,11	< 30	-0,510	-0,534
Fe	0,0	0,0	—	0,0	0,0
Co	-0,10	-0,11	< 20	+0,486	+0,534
Ni	-0,20	-0,22	< 10	+0,971	+1,068
Cu	-0,313	-0,33	2	+1,520	+1,602
Zn	—	-0,44	—	—	+2,136
Ga	—	-0,55	—	—	+2,670
Ge	-0,677	-0,66	< 10	+3,286	+3,204
As	-0,734	-0,77	< 7	+3,549	+3,738
Se	—	-0,88	—	—	+4,272
Br	—	-0,99	—	—	+4,807
Kr	—	0,0	—	—	0,0
Rb	—	+0,77	—	—	-3,738
Sr	—	+0,66	—	—	-3,204
Y	—	+0,55	—	—	-2,670
Zr	—	+0,44	—	—	-2,136
Nb	+0,51	+0,33	< 4,5	-2,475	-1,602
Mo	+0,24	+0,22	< 14	-1,165	-1,068
Tc	—	+0,11	—	—	-0,534
Ru	0,0	0,0	< 0,8	0,0	0,0
Rh	—	-0,11	—	—	+0,534
Pd	—	-0,22	—	—	+1,068
Ag	—	-0,33	—	—	+1,602
Cd	—	-0,44	—	—	+2,136
In	—	-0,55	—	—	+2,670

<i>i</i>	m_C^i		Область справедливости, % (ат.) <i>i</i>	w_C^i	
	экспериментальные	теоретические		экспериментальные	теоретические
Sn	-0,70	-0,66	< 2	+3,400	+3,204
Sb	-0,79	-0,77	< 5	+3,836	+3,738
Te	-0,85	-0,88	< 0,5	+4,126	+4,272
J	—	-0,99	—	—	+4,807
Xe	—	0,0	—	—	0,0
Cs	—	+0,77	—	—	-3,738
Ba	—	+0,66	—	—	-3,204
PЗМ	—	+0,55	—	—	-2,670
Hf	—	+0,44	—	—	-2,136
Ta	+0,49	+0,33	< 3	-2,378	-1,602
W	+0,256	+0,22	< 5	-1,243	-1,068
Re	—	+0,11	—	—	-0,534
Os	0,0	0,0	-1,3	0,0	0,0
Ir	—	-0,11	—	—	+0,534
Pt	-0,224	-0,22	< 1,5	+1,087	+1,068
Au	-0,333	-0,33	< 2,4	+1,602	+1,602
Hg	—	-0,44	—	—	+2,136
Tl	—	-0,55	—	—	+2,670
Pb	—	-0,66	—	—	+3,204
Bi	—	-0,77	—	—	+3,738
Po	—	-0,88	—	—	+4,272
At	—	-0,99	—	—	+4,807
Ru	—	0,0	—	—	0,0
Fr	—	+0,77	—	—	-3,738
Ra	—	+0,66	—	—	-3,204
Ac	—	+0,55	—	—	-2,670
Th	—	+0,55	—	—	-2,670
Pa	—	+0,55	—	—	-2,670
U	+0,53	+0,55	< 1	-2,573	-2,670

Твердое состояние. Изменения активности углерода в результате добавок в γ -Fe при 1000°C представлены на рис. 398, изменения пределов растворимости при 1000°C — на рис. 399 [206, 236].

Fe—Al—C. Диаграмма состояния [31, 11], рис. 399. Изотермический разрез при 1000°C показывает, что растворимость углерода в α -Fe падает, а в γ -Fe возрастает. В интервале 300—700°C существуют следующие уравнения для пределов растворимости [113], расчет по которым дает более высокие значения, чем по данным [114]:

$$\lg c (\%) = 0,74 - 2350/T \quad (0,4\% \text{ Al}); \quad \lg c (\%) = 0,83 - 2350/T \quad (0,9\% \text{ Al}); \quad \lg c (\%) = 1,07 - 2350/T \quad (2,7\% \text{ Al}).$$

Измерения внутреннего трения показывают, что энергия активации диффузии углерода растет от 18,1 до 19,8 ккал/моль [114]. Добавка алюминия препятствует выделению углерода, то же в деформированных образцах [114].

Fe—B—C. Диаграмма состояния [117—119], 700—1000°C [117]. В цементите Fe_3C можно до 80% C заменить бором.

Fe—Co—C. Для 1000°C справедливо выражение для предела растворимости углерода в γ -Fe, рис. 399: $\lg c (\%) = 0,176 - 0,0069 c_{\text{Co}}$ ($c_{\text{Co}} \leq 40\%$) [190]. Измерения активности при 1000°C [23, 27, 116, 190, 143, 191]. Диффузия [43, 128, 192]. В интервале температур 960—1100°C значение D уменьшает-

ся на 50% в результате добавки до 6% Со и достигает при 12% Со первоначальных значений для железа [192].

Fe—Cr—C. Диаграмма состояния [32, 120, 121]. Сплавы, обогащенные железом, в интервале температур 850—1150°C [120, 224]. Измерения активности [23, 27, 31, 32, 116, 122—125, 236], рис. 398. Диффузия углерода в сплавах с 2,5—4% Cr и 0,06% С при 1050°C [126]. Добавки хрома увеличивают напряжение течения σ твердых растворов Fe—Cr—C—N [73].

Fe—Mn—C. В интервале 500—700°C растворимость углерода может быть выражена соотношением [113]:

$$\lg c (\%) = 0,63 - 2350/T \quad (1\% \text{ Mn}); \quad \lg c (\%) = 0,55 - 2350/T \quad (2,8\% \text{ Mn}).$$

Измерения активности, 850—1150°C, до 70% Mn [240]. Диффузия углерода в сплавах Fe—Mn с 4% Mn и 0—0,6% С при 1050°C [128]. Влияние добавок марганца на механические свойства железа [129].

Fe—Mo—C. Диаграмма состояния [130—133]. При комнатной температуре в железе растворяется 2% Mo₂C, при 1200°C 5% Mo₂C [133]. Активность углерода в γ -Fe, 800—1200°C [206, 224, 236], рис. 398. Добавки молибдена увеличивают напряжения течения σ твердых растворов Fe—Mo—C—N [73].

Fe—Nb—C. Произведение растворимости для NbC в γ -Fe [134—137]. В качестве среднего значения, по данным различных авторов, для растворения NbC_{0,87} справедливо выражение (c , %) [137]:

$$\lg \{[\text{Nb}]_{\gamma\text{-Fe}} [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}}^{0,78}\} = 3,11 - 7520/T \quad (1000 - 1300^\circ\text{C}).$$

При появлении карбонитридной фазы Nb(C_xN_{1-x}) растворимость уменьшается. Качественные данные при 900—1300°C [137—140].

Fe—Ni—C. Добавки никеля снижают растворимость углерода в γ -Fe (см. рис. 398 и 399) [23, 27, 31, 116, 122, 141—143]. Измерения активности в интервале концентраций 0—100% Ni; 800—1200°C (см. рис. 399) [142, 239]. Метастабильное равновесие углерода в α -Fe и γ -Fe [144]. Благодаря добавкам никеля и углерода температура точки Кюри железа возрастает [145]. Коэффициент диффузии углерода [128, 146—148] в интервале температур 860—1100°C изменяется и его значение на кривой функции $D = \varphi(\% \text{ Ni})$ проходит через плоский максимум при 60% Ni [146]. Добавка до 3% (по массе) Ni в сплавах Fe—C увеличивает упрочнение α -Fe [129].

Fe—S—C. Растворимость серы γ -Fe не изменяется благодаря добавкам углерода в интервале температур 1150—1400°C [149]. Поверхностное натяжение σ при 1550°C может быть выражено соотношением (σ , дин/см, $c_s \leq 0,1\%$, $c_c \leq 5\%$ по [220]):

$$\sigma = 823 - 367 \lg c_s (\%) - 50 c_c (\%).$$

Fe—Si—C. Диаграмма состояния [150—153]. Благодаря добавкам кремния растворимость в α -Fe и γ -Fe снижается в интервале температур 800—1100°C [23, 27, 113, 116, 122, 143, 150, 151] (см. рис. 399). По данным [133], справедливы выражения:

$$\lg c (\%) = 0,76 - 2350/T \quad (0,8\% \text{ Si}, 450 - 750^\circ\text{C});$$

$$\lg c (\%) = 0,81 - 2350/T \quad (1,8\% \text{ Si}, 450 - 750^\circ\text{C}).$$

Измерения активности, 850—1150°C, <7% Si [240]. Диффузия углерода в сплавах с 2% Si для 0—0,6% С при 1050°C [128]. При 350°C диффузия углерода значительно снижается в сплавах Fe—3,4% Si после холодной обработки [42]. Влияние низких содержаний углерода и кремния на прочностные свойства при —196°C и комнатной температуре [154].

Fe—Sn—C. Диаграмма состояния [115], изотермический разрез при 800°C [155].

Fe—Ta—C. По данным [136], растворимость TaC в железе при 1250°C незначительна [0,5%].

Fe—Ti—C. Поверхности расплавов в системе Fe—Fe₃C—TiC—Fe₂Ti [156]. По данным [136], растворимость TiC при 1250°C меньше чем 0,5%. При 1000°C растворяется 0,15% TiC. Растворимость углерода в γ-Fe, см. рис. 398 [116].

Fe—U—C. Диаграмма состояния, растворимость углерода в твердом состоянии не обнаружена [157].

Fe—V—C. Изотермический разрез сплавов, богатых железом, при 680°C [158]. Активность углерода в γ-Fe при 850—1200°C [224]. Влияние ванадия на растворимость углерода [23, 116, 122, 124, 136, 159], см. рис. 398. При содержании до 0,9% V диффузия углерода не изменяется при 1000°C [158].

Fe—W—C. Диаграмма состояния [130, 160, 161]. Изотермические разрезы при 800 и 1200°C [161]. При комнатной температуре может растворяться 5% WC, при 1250°C — 7% WC [136]. Диффузия углерода благодаря вольфраму значительно снижается при 1150°C. По данным [162], справедливо следующее выражение (0—12% W): $D = (0,045 - 0,09c_w) \exp [(-3200) + 524c_w] / RT$.

Fe—Zn—C. Найден тройной карбид Fe₃ZnC [115].

Тройные системы с азотом

Расплавы. Растворимость. Для жидкого состояния на рис. 400 представлено влияние различных добавок на растворимость азота в Fe_ж при 1600°C [163—165]. Используя принцип эквивалентности [98] для коэффициентов взаимодействия f_N^i , можно представить следующие выражения, принимая за стандартное состояние раствор с 1% добавки i :

$$\lg f_N^i = 0,123 k_N^i c_i (\%) + 0,003 [k_N^i c_i (\%)]^2$$

$$[0 < k_N^i c_i (\%) < 6];$$

$$\lg f_N^i = 0,123 k_N^i c_i (\%) + 0,00225 [k_N^i c_i (\%)]^2$$

$$[-12 < k_N^i c_i (\%) < 0]$$

$$c \lg f_N^i = - \lg \left[\frac{[N]_{сп}}{\sqrt{\rho_{N_2}}} / \frac{[N]_{Fe}}{\sqrt{\rho_{N_2}}} \right],$$

k_N^i является фактором эквивалентности, значения которого для некоторых элементов представлены в табл. 50. При добавке большого числа компонентов факторы $k_N^i c_i$ (эквивалентные концентрации) складываются и сумма подставляют в приведенные выше уравнения.

При 1 ат N₂ и 1600°C для растворимости азота справедливо выражение $\lg c_N (\%) = -1,356 - \lg f_N^i$. Температурная зависимость для f_N^i выражается соотношением [169, 170]:

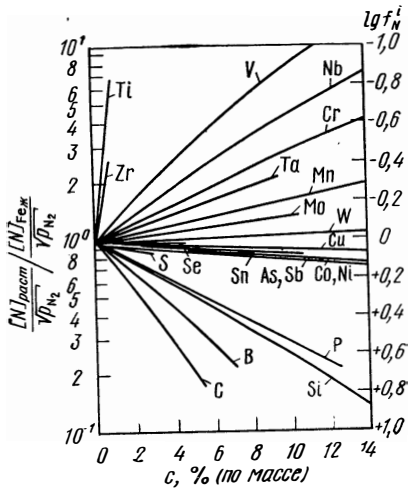


Рис. 400. Влияние третьих добавок на растворимость азота в Fe_ж при 1600°C [163]

$\lg f_{N,T}^i = (-0,75 + 3280/T) \lg f_{N,1600^\circ\text{C}}^i$. В качестве произведения растворимости $[N]_{\text{Fe}_\text{ж}}$ в равновесии с соединениями получены следующие уравнения (для 1600°C , c (%)):

$$\text{AlN: } [\text{Al}]_{\text{Fe}_\text{ж}} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 0,044 \text{ [166];}$$

$$\text{BN: } [\text{B}]_{\text{Fe}_\text{ж}} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 0,025 \text{ [167];}$$

$$\text{Nb}_{1,33}\text{N: } [\text{Nb}]_{\text{Fe}_\text{ж}}^{1,33} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 5,5 \cdot 7,5 \text{ [168];}$$

$$\text{TaN: } [\text{Ta}]_{\text{Fe}_\text{ж}} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 2,85 \text{ (1150}^\circ\text{C) [168];}$$

$$\text{TiN: } [\text{Ti}]_{\text{Fe}_\text{ж}} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 0,0036 \text{ [168];}$$

$$\text{V}_{1,41}\text{N: } [\text{V}]_{\text{Fe}_\text{ж}}^{1,41} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 3,3 - 12,8 \text{ [168];}$$

$$\text{ZrN: } [\text{Zr}]_{\text{Fe}_\text{ж}} \cdot [\text{N}]_{\text{Fe}_\text{ж}} = 0,01 \text{ [168].}$$

Таблица 50

Факторы эквивалентности k_N^i для систем Fe — добавка i — N при 1600°C [164, 165]

i	k_N^i	i	k_N^i	i	k_N^i
As	+0,0789	Mo	-0,094	Si	+0,444
B	+0,673	Nb	-0,569	Sn	+0,0638
C	+1,000	Ni	+0,0813	Ta	-0,281
Co	+0,6770	P	+0,395	Ti	-7,88
Cr	-0,382	S	+0,136	V	-0,85
Cu	+0,4463	Sb	+0,0789	W	-0,013
Mn	-0,163	Se	0	Zr	-5,36

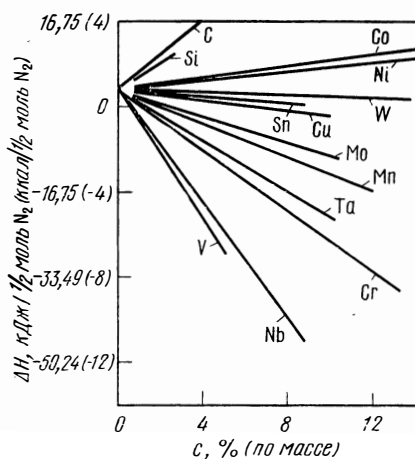


Рис. 401. Влияние третьих добавок на теплоту растворения ΔH азота в $\text{Fe}_\text{ж}$ [169, 170]

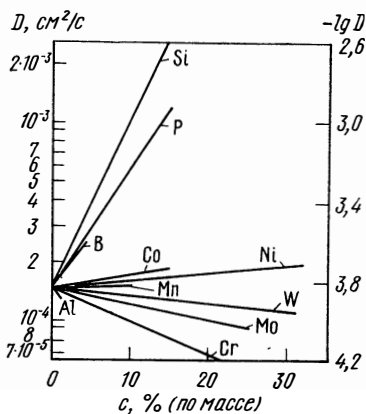


Рис. 402. Влияние третьих добавок на коэффициент диффузии D азота в $\text{Fe}_\text{ж}$ при 1600°C [68, 200, 231]

Влияние добавок на теплоту растворения азота в Fe_ж при 1600°C [169, 170] см. рис. 401.

Диффузия. Влияние добавок на диффузию азота в Fe_ж представлено на рис. 402 [68, 200, 231]. При сравнении до сих пор существующих значений можно показать, что в первом приближении влияние добавок можно оценить с помощью величин параметров взаимодействия ϵ_N^i . Для 1600°C справедливы выражения [64, 68, 231]:

$$\lg D_N = -3,83 + 0,43 \delta_N^i x_i = -3,83 + 0,22 \epsilon_N^i \cdot x_i$$

$$\text{или } \lg D_N = -3,83 + d_N^i c^i (\%) = -3,83 + 0,5 e_N^i c^i (\%)$$

$$\delta_N^i = \frac{\partial \ln D_N}{\partial x_i} \Big|_{x_i \rightarrow 0}, \quad d_N^i = \frac{\partial \lg D_N}{\partial c_i (\%)} \Big|_{c_i \rightarrow 0}$$

или

$$\epsilon_N^i = \frac{\partial \ln \gamma_N^i}{\partial x_i} \Big|_{x_i \rightarrow 0}, \quad e_N^i = \frac{\partial \lg f_N^i}{\partial c_i (\%)} \Big|_{c_i \rightarrow 0}$$

(молярная доля $x_i = 10^{-2} c_i$, %).

В табл. 51 представлены численные значения δ_N^i , d_N^i , ϵ_N^i и e_N^i . Можно определить также из рис. 400. Для грубой оценки значений D_N при 1600°C может служить уравнение:

$$D_N \cdot [N]_{\text{сп}} (\%, 1 \text{ ат } N_2) = 6,55 \cdot 10^{-6} [231].$$

Таблица 51

Сравнение специфического действия δ_N^i или d_N^i добавки i на коэффициенты диффузии с параметрами взаимодействия ϵ_N^i или e_N^i для систем Fe — добавка i — N при 1600°C [64, 68, 201, 202]

Добавка	δ_N^i	ϵ_N^i	d_N^i	e_N^i	Добавка	δ_N^i	ϵ_N^i	d_N^i	e_N^i
Co	+1,51	+2,13	+0,00533	+0,009	W	-2,36	-3,81	-0,00382	-0,002
Cr	-3,47	-10,0	-0,0169	-0,047	P	+9,27	+6,58	+0,065	+0,048
Mn	+0,47	-4,52	+0,0008	-0,020	Si	+10,86	+6,64	+0,084	+0,053
Mo	-2,93	-5,47	-0,00809	-0,012	Al	-9,97	-3,48	-0,0619	-0,036
Ni	+0,95	+2,85	+0,00399	+0,012	B	+1,20	+4,51	+0,0561	+0,083

В присутствии большого числа добавок произведения $\delta_N^i x_i$ можно складывать и их суммы подставлять в представленные выше уравнения. Обширные данные о диффузии азота в сплавах железа см. в работах [68, 238]. Константы скорости поглощения азота $k_N = 1/t \cdot \lg \{(c_s - c)/(c_s - c_0)\}$ (см. Fe—N) незначительно снижаются в результате добавок никеля, хрома, вольфрама, ниобия, марганца и углерода до 18% при 1600°C, несколько возрастают в результате добавок алюминия и кремния до 1,5% [69, 172, 232, 241]. Добавки кислорода, серы, селена и теллура до 1% снижают значения k_N на 1—2 порядка [79, 172, 173].

Fe—Al—N. Произведение растворимости AlN в γ -Fe в интервале температур 1000—1350°C выражается уравнением (c , %):

$$\lg \{[Al]_{\gamma\text{-Fe}} [N]_{\gamma\text{-Fe}}\} = 1,95 - 7400/T [174].$$

Поглощение азота в смесях $NH_3 + H_2$ [233].

Fe—B—N. Изобарные разрезы сплавов, богатых железом, при 950—1150°C [175]. Равновесное растворение в α -Fe и γ -Fe см. табл. 52 [175].

Равновесное растворение в системе Fe—B—N [175]

Реакции	Константы равновесия k_p [с. % (по массе), р, ат]
$BN = [B]_{\alpha-Fe} + [N]_{\alpha-Fe}$	$\lg c_B + \lg c_N = 4,63 - 13680/T$
$2 Fe_{\alpha} + BN = Fe_2B + [N]_{\alpha-Fe}$	$\lg c_N = 1,97 - 7360/T$
$BN = [B]_{\gamma-Fe} + 1/2 N_2$	$1/2 \lg p_{N_2} + \lg c_B = 7,2 - 14400/T$
$2 Fe_{\gamma} + BN = Fe_2B + 1/2 N_2$	$1/2 \lg p_{N_2} = 2,83 - 5700/T$
$BN = [B]_{\gamma-Fe} + [N]_{\gamma-Fe}$	$\lg c_B + \lg c_N = 5,24 - 13970/T$
$2 Fe_{\gamma} + BN = Fe_2B + [N]_{\gamma-Fe}$	$\lg c_N = 0,94 - 5250/T$

Fe—Co—N. Растворимость азота в сплавах с 0—20% (по массе) Co, 1 ат N₂, 900—1200°C [60] (см. рис. 403) описывается уравнениями:

$$\lg c_N (\%) = 1,89 + 380/T \quad (0\% \text{ Co}); \quad \lg c_N (\%) = -2,32 + 560/T \quad (20\% \text{ Co}).$$

Поглощение азота при 1600°C является лимитирующим звеном процесса [230].

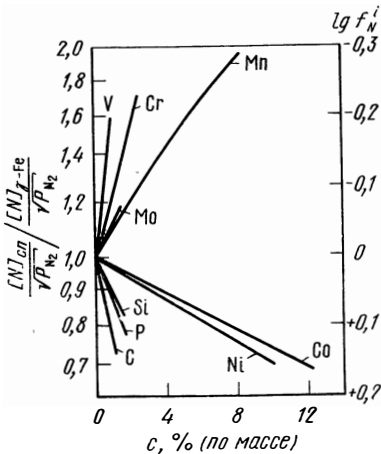


Рис 403. Влияние третьих добавок на растворимость азота в γ -Fe при 1200°C [60]

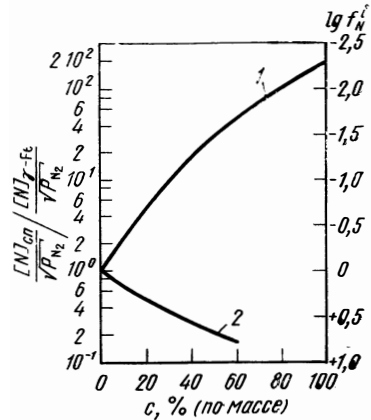


Рис 404. Влияние марганца и никеля на растворимость азота в γ -Fe [60]:
1 — Mn (1000°C); 2 — Ni (920°C)

Fe—Cr—N. Растворимость азота подчиняется закону Сивертса в интервале концентраций 0—14,1% Cr при 950—1250°C [60, 176]; до давлений 1 ат выполняется закон $c \sim \sqrt{p}$, см. рис. 403. При 1 ат N₂ справедливы следующие выражения (0% Cr, см. Fe—Co—N):

$$\lg c_N (\%) = -2,54 + 1880/T \quad (4,7\% \text{ Cr}) \quad [60];$$

$$\lg c_N (\%) = -4,26 + 5420/T \quad (14,1\% \text{ Cr}) \quad [176].$$

Растворенный азот расширяет γ -область на диаграмме состояния Fe—Cr. При 1300°C 0,1% N определяет сдвиг от 6 до 13% Cr [176].

Fe—Mn—N. Растворимость азота для 900—1200°C, 0—9,5% Mn [60, 71]. Для 1 ат справедливы выражения [60] (0% Mn, см. Fe—Co—N), см. рис. 403 и 404:

$$\lg c_N (\%) = -2,09 + 850/T \quad (2,95\% \text{ Mn});$$

$$\lg c_N (\%) = -2,115 + 2105/T \quad (9,5\% \text{ Mn}).$$

При 1000°C для 3% Mn выполняется закон Сиверта до 65 ат, при 30% Mn до 10 ат [71]. Концентрация насыщения при 585°C [172]. Добавки Mn [0,5—3%] снижают пределы растворимости от 0,1 до 0,01% N. Марганец Mn₄N может быть в значительной степени заменен на железо. Константы решетки и магнитные свойства фазы Mn_{4-x}Fe_xN [166]. Процессы выделения в твердых растворах Fe—Mn—N при 100—600°C. В интервале температур 100—220°C в результате добавок до 1,35% Mn процессы выделения уменьшаются, при 585°C возрастает (экспоненциальная зависимость от времени). Обнаружены 7 максимумов затухания с энергией активации от 14 до 25 ккал/г-атом [177].

Fe—Mo—N. В области α-Fe предел растворимости азота снижается при добавке молибдена. Она падает при 580°C от 0,1% (по массе) в результате 1% (по массе) Mo до 0,01% N. Фаза α находится в равновесии с Fe₄N и (Fe, Mo)_xN_y [178]. При 1000—1200°C растворимость азота в α-Fe и γ-Fe возрастает с ростом содержания молибдена [60], см. рис. 403. Кроме затухания пика эффекта Сноэка, найден еще пик при 75°C [178].

Fe—Nb—N. Произведение растворимостей для Nb/V в γ-Fe для 1190—1340°C выражено соотношением [179] (с, %):

$$\lg \{ [Nb]_{\gamma\text{-Fe}} [N]_{\gamma\text{-Fe}} \} = 4,04 - 10230/T.$$

Fe—Ni—N. Добавки никеля снижают растворимость азота в γ-Fe [60, 67, 180, 181], см. рис. 403 и 404. Для интервала температур 950—1250°C и 1 ат N₂ приближенно справедливо выражение (с, %): $\lg c_N = -1,95 + 0,3 c_{Ni} + 445/T$. Коэффициент диффузии азота в α-Fe с добавками 0,5—4,7% Ni не зависит от содержания никеля и составляет [67]:

$$D = 2,2 \cdot 10^{-3} \exp (-18000/RT).$$

Поглощение азота при 1600°C лимитируется диффузией [230].

Fe—P—N. Растворимость азота в γ-Fe снижается в результате добавок фосфора [60], рис. 403. В α-Fe она также снижается [173]. Коэффициенты диффузии азота: $8,8 \cdot 10^{-6}$ см²/с при 1% P, $1,150 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 0,23% P, 585°C [183].

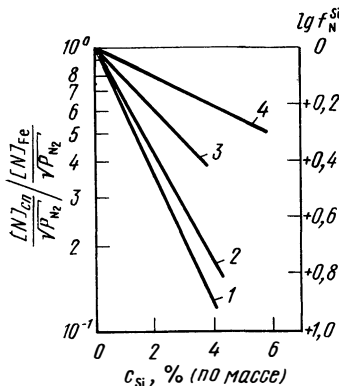


Рис. 405. Влияние кремния на растворимость азота в железе [184] при температуре, °C:
1 — 600; 2 — 700; 3 — Fe_T, 1000; 4 — Fe_ж, 1600

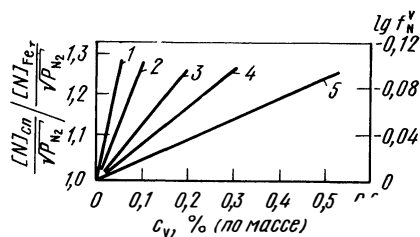


Рис. 406. Влияние ванадия на растворимость азота в Fe_T [187] при температуре, °C:
1 — 750; 2 — 850; 3 — 950; 4 — 1050; 5 — 1200

Fe—Si—N. Растворимость азота снижается в результате добавок кремния в α -Fe и γ -Fe [60, 174, 184], рис. 403 и 405. Теплота растворения азота в α -Fe примерно линейно возрастает от 9 до 17,5 ккал/моль N при 5% Si [184]. Произведение растворимостей для Si_3N_4 при 500—1200°C [184]. Предел растворимости азота в Fe—3,1% Si равен при 900°C 0,001% N, при 1200°C—0,003% N [185]. Нитрид Si_3N_4 стабилен до 900°C. Измерения затухания в сплавах Fe—2,8% Si, оценка коэффициента диффузии [186].

Fe—V—N. Растворимость азота в Fe возрастает в результате добавки ванадия [187], рис. 403 и 406. Равновесие с VN, табл. 53 [187]. Кроме затухания по эффекту Снука, обнаружено аномальное затухание при 150°C [178]. Значения D равны от 0,7 до $1,9 \cdot 10^{-16}$ см²/с для 143—155°C.

Таблица 53

Равновесное растворение в системе Fe—V—N [187]

Реакции	Константа равновесия k_p [с, % (по массе) p, ат] ^p	γ -Fe	α -Fe.
$\text{VN} = [\text{V}]_{\text{Fe}} + 1/2 \text{N}_2$	$\lg c_V + 1/2 \lg p_{\text{N}_2}$	4,12—7500/T	3,33—6250/T
$\text{VN} = [\text{V}]_{\text{Fe}} + [\text{N}]_{\text{Fe}}$			
Начало выделения			
$\text{VN} = [\text{V}]_{\text{Fe}} + [\text{N}]_{\text{Fe}}$	$\lg c_V + \lg f_{\text{N}}^{\text{V}} \cdot c_{\text{N}}$	2,0—6430/T	1,15—6700/T
Стабильное равновесие	$\lg c_V + \lg f_{\text{N}}^{\text{V}} \cdot c_{\text{N}}$	2,27—7070/T	2,45—7830/T

Тройные системы с кислородом

Расплавы. Влияние добавок на растворимость кислорода в Fe_ж при 1600°C представлено в работах [188, 189]. Принцип эквивалентности в данном случае не применим. Однако коэффициент взаимодействия f_{O}^i и параметры взаимодействия e_{O}^i известны, причем справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[\text{O}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} / \frac{[\text{O}]_{\text{Fe}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right] = -\lg f_{\text{O}}^i = -e_{\text{O}}^i c_i (\%).$$

Значения, взятые из работ [188, 189], представлены на рис. 407 и в табл. 54.

Таблица 54

Параметры взаимодействия e_{O}^i для систем Fe—добавка i —O при 1600°C [188, 189]

i	e_{O}^i	Область справедливости, % (по массе)	i	e_{O}^i	Область справедливости, % (по массе)	i	e_{O}^i	Область справедливости, % (по массе)
Al	-1,0	0—1,6	Mn	0	0—6	Pt	+0,0045	0—30
Au	-0,005	0—35		-0,028	12—18	S	-0,11	0—4,5
B	-0,40	0—1,2	Mo	+0,007	0—23	Si	-0,137	0—3
C	-0,36	0—1	Nb	0,066	0—8,5	Sn	-0,011	0—14
Co	+0,007	0—40	Ni	+0,006	0—40	Ta	-0,009	0—25
Cr	-0,033	0—18	O	-0,20	0—0,2	Ti	-0,45	0—0,3
Cu	-0,013	0—15	P	+0,014	0—4	V	-0,13	0—2,5
						W	+0,011	0—32

Fe—Mn—O. Диаграмма состояния, термодинамические значения, 800—1300°C [227].

Fe—Ni—O. Диаграмма состояния, термодинамические значения, 750—1050°C [228], 1000°C [229].

Fe—Si—O. Оценка значений растворимости кислорода из данных о внутреннем окислении [83].

Fe—Ti—O. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1000°C [197]. Свойства фаз Ti_2Fe и Ti_4Fe_2O [197, 198].

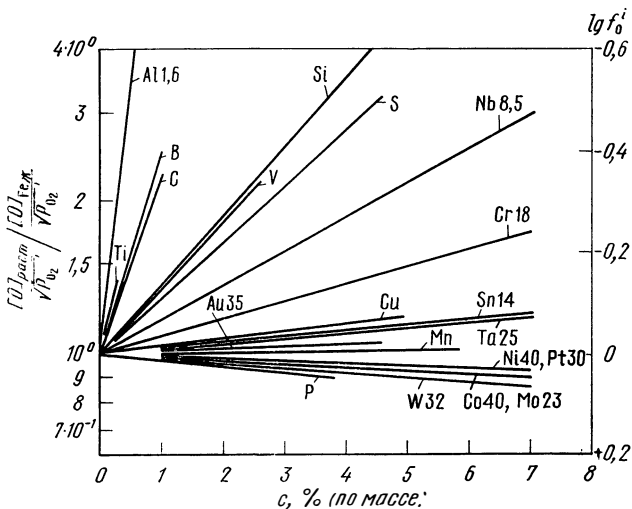


Рис 407. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в $Fe_{ж}$ при 1600°C [188, 189] [числа у элементов — области справедливости прямолинейной зависимости указанной функции, % (по массе)]

Тройные системы с серой

О равновесии серы с жидким железом существуют многочисленные систематические исследования [193—196]. Для бинарной системы Fe—S справедливы соотношения [21]:

$$\lg a_S - \frac{1}{2} \lg p_{S_2} = -1,15 + 6890/T = 2,53 \text{ при } 1600^\circ\text{C}$$

или

$$\lg a_S + \lg p_{H_2} - \lg p_{H_2S} = 1,43 + 2150/T = 2,58 \text{ при } 1600^\circ\text{C, где}$$

$$a_S = f_S^S c_S (\%);$$

$$\lg f_S^S = -0,029 c_S (\%) \quad (c_S < 6\%),$$

т. е. $f_S^S \rightarrow 1$ для $c_S \rightarrow 0$; $a_S = c_S (\%)$ для $c_S \rightarrow 0$.

Тогда для третьей добавки i справедливо:

$$a_S = f_S^S f_S^i c_S (\%)$$

$$\lg f_S^i = 0,116 k_S^i c_i (\%) \quad [-3,5 < k_S^i c_i (\%) < +3],$$

$$\lg f_S^i = 0,190 k_S^i c_i (\%) \quad [3 < k_S^i c_i (\%) < 5,5].$$

Для $c_S < 1\%$ справедливо выражение

$$\lg f_S^i = - \frac{[S]_{\text{сп}}}{[S]_{\text{Fe}}} \Big|_{a_S = \text{const}}$$

$$a_S = \text{const} \text{ или } p_{S_2} = \text{const}, \text{ или } p_{H_2S}/p_{H_2} = \text{const}$$

Таблица 55

Факторы эквивалентности k_S^i и параметры взаимодействия e_S^i для систем Fe — добавка i —S при 1500°C, значения k_S^i рассчитаны по $k_S^i = e_S^i/e_S^C$ [196, 197]

i	$e_S^i \cdot 100$	k_S^i	i	$e_S^i \cdot 100$	k_S^i	i	$e_S^i \cdot 100$	k_S^i
Al	+3,5	+0,31	Ge	+1,4	+0,12	Sb	+0,37	+0,032
As	+0,41	+0,036	Mn	-2,6	-0,25	Si	+6,3	+0,55
Au	+0,28	+0,025	Mo	+0,27	+0,02	Sn	+10,6	+0,93
B	+13,4	+1,18	Nb	-1,3	-0,11	Ta	-0,018	-0,002
C	+11,4	+1,0	Ni	-0,00006	-0,0005	Ti	-7,2	-0,63
Co	+0,26	+0,023	P	+2,9	+0,25	V	-1,6	-0,14
Cr	-1,07	-0,09	Pt	+0,89	+0,08	W	+0,1	+0,09
Cu	-0,84	-0,74	S	-2,8	-0,25	Zr	-5,3	-0,46

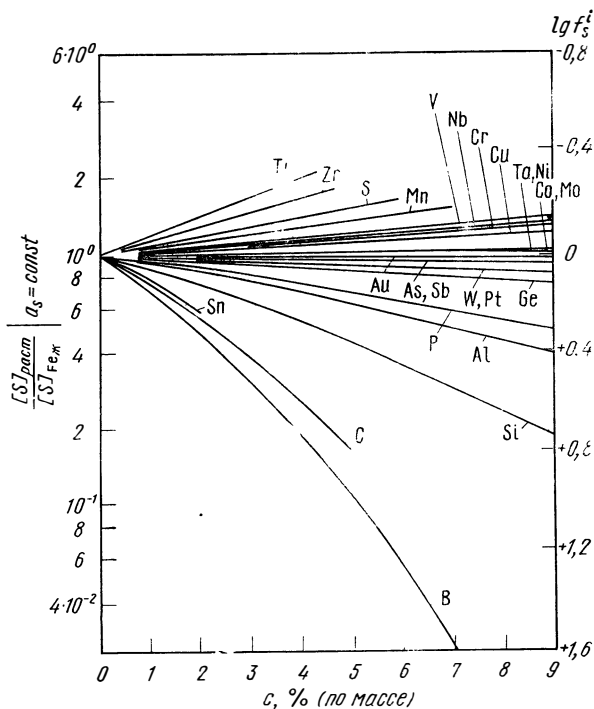


Рис. 408. Влияние третьих добавок на растворимость серы в Fe_ж при постоянной активности серы a_S и 1500°C [196]

Факторы эквивалентности k_S^i и параметры взаимодействия e_S^i для некоторых элементов представлены в табл. 55. Коэффициенты активности для различных добавок приведены на рис. 408. При одновременном растворении многих добавок факторы $b_S^i c_i$ (%) (эквивалентные концентрации) складываются и сумма проставляется в вышеуказанные формулы. Поглощение серы в смесях H_2S+H_2 при $800^\circ C$ приведено в работе [219].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
2. *Eichenauer, W.; Künzig, H.; Pebler, A.*: Z. Metallkde. 49 (1958) 220.
3. *Schenck, H.; Lange, K. W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 739.
4. *Hill, M. L.; Johnson, E. W.*: Trans. AIME 221 (1961) 622.
5. *Ono, K.; Rosales, L. A.*: Trans. AIME 242 (1968) 244.
6. *Schenk, H.; Lange, K. W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 809.
7. *Geller, W.; Sun, T. H.*: Arch. Eisenhüttenw., 21 (1950) 423.
8. *Ellerbrock, H. G.; Vibrans, G.; Stüwe, H. P.*: Acta Met. 20 (1972) 53.
9. *Schenck, H.; Taxhet, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959) 661.
10. *Lord, A. E.*: Acta Met. 15 (1967) 1241.
11. *Carmichael, D. C.; Hornaday, J. R.; Morris, A. E.; Parlee, N. A.*: Trans. AIME 218(1960) 826.
12. *Johnson, E. W.; Hill, M. L.*: Trans. AIME 218 (1960) 1104.
13. *Nyquist, O.*: Jernkont. Ann. 152 (1968) 61.
14. *El-Tayeb, N. M.; Parlee, N. A.*: Trans. AIME 239 (1967) 1345.
15. *Depuydt, J. P.; Parlee, N. A.*: Met. Trans. 3 (1972) 525.
16. *Gonzalez, O. D.*: Trans. AIME 239 (1967) 929.
17. *Boorstein, W. M.; Pehlke, R. D.*: Trans. AIME 245 (1969) 1843.
18. *Hansen, M.; Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
19. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
20. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Metallurgie des Eisens, 4. Aufl., Bd. 1, Weinheim: Verlag Chemie 1964.*
21. *Elliott, J. F.; Gleiser, M.; Ramakrishna, V.*: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II. Reading/Mass.: Addison-Wesley 1963.
22. *Hilliard, J. E.*: Trans. AIME 227 (1963) 429.
23. *Chipman, J.; Brush, E. F.*: Trans. AIME 242 (1968) 35.
24. *Poirier, D. R.*: Trans. AIME 242 (1968) 685.
25. *McLellan, R. B.*: Trans. AIME 233 (1965) 1664.
26. *McLellan, R. B.; Rudel, M. L.; Ishibachi, T.*: Trans. AIME 233 (1965) 1938.
27. *Aaronson, H. I.; Domian, H. A.; Pound, G. M.*: Trans. AIME 236 (1966) 753.
28. *Aaronson, H. I.; Pound, G. M.; Winterbottom, W. L.*: Trans. AIME 242 (1968) 731.
29. *Schürmann, E.; Schmidt, T.; Wagener, H.*: Gießerei, Techn. wiss. Beihefte 16 (1964) 91.
30. *Chipman, J.*: Trans. AIME 239 (1967) 2.
31. *Schenck, H.; Kaiser, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 227.
32. *Bungardt, K.; Pretsendanz, H.; Lehnert, G.*: Arch. Eisenhüttenw. (1964) 999.
33. *Schell, E.; Schmidt, T.; Wüning, J.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 251.
34. *Schenck, H.; Froberg, M. G.; Jaspert, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 683.
35. *Swartz, J. C.*: Trans. AIME 239 (1967) 68.
36. *Баязитов М. И., Кидин И. Н., Питузов Ю. С.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1965, № 7, с. 137.
37. *Ban-ya, S.; Elliott, J. F.; Chipman, J.*: Trans. AIME 245 (1969) 1199.
38. *Schürmann, E.; Kramer, D.*: Gießerei-Forsch. 21 (1969) 29.

39. *Singer, J.; Anolick, E. S.*: Trans. AIME 218 (1960) 405.
40. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 224 (1962) 105.
41. *Elliott, J. F.; Gleiser, M.*: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I, Reading/Mass.: Addison-Wesley 1960.
42. *Магосян М. А., Голиков В. М.* — ФММ, 1968, т. 25, вып. 3, с. 377.
43. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 230 (1964) 476.
44. *Ковенский, И. И.* — ФММ 1963, т. 16, вып. 4, с. 613.
45. *Asimov, R. M.*: Trans. AIME 230 (1964) 611.
46. *Wells, C.; Batz, W.; Mehl, R. F.*: Trans. AIME 188 (1950) 553.
47. *Smith, R. P.*: Acta Met. 1 (1953) 578.
48. *Morgan, D. W.; Kitchener, J. A.*: Trans. Faraday Soc. 50 (1969) 86.
49. *Grace, R. E.; Derge, G.*: Trans. AIME 212 (1958) 331.
50. *Fasiska, E. J.; Wagenblast, H.*: Trans. AIME 239 (1967) 1818.
51. *Ridley, N.; Stuart, H.; Zwell, L.*: Trans. AIME 245 (1969) 1834.
52. Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen, vDeh, Düsseldorf 1965.
53. *Hempel, M.; Hillnhagen, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 39 (1968) 283.
54. *Heller, W.*: Stahl und Eisen 86 (1966) 42.
55. *Heller, W.*: Stahl und Eisen 86 (1966) 109.
56. *Heller, W.; Nacken, M.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 723.
57. *Bell, T.; Owen, W. S.*: Trans. AIME 239 (1967) 1940.
58. *Honda, R.; Taga, H.*: Metal Sci. J. 2 (1968) 9, 172.
59. *Stein, D. F.; Low J. R.; Seybolt, A. U.*: Acta Met. 11 (1963) 1253.
60. *Scheneck, H.; Frohberg, M. G.; Reinders, F.*: Stahl und Eisen 83 (1963) 93.
61. *Fountain, R. W.; Chipman, J.*: Trans. AIME 212 (1958) 737.
62. *Милицкая И. Н., Томилич И. А.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 5, с. 132.
63. *Grieverson, P.; Turkdogan, E. T.*: Trans. AIME 230 (1964) 407, 1604.
64. *Kunze, H. D.; Schürmann, E.; Parlee, N. A.*: Met. Trans. 1 (1970) 281.
65. *Nacken, M.; Jargon, F.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 989.
66. *Bohnenkamp, K.*: Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967) 229.
67. *Imai, Y.; Masumoto, T.; Sakamoto, M.*: Nippon Kinzoku, Gakkai-Ski 31 (1967) 1095.
68. *Kunze, H. D.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 71.
69. *Pehlke, R. D.; Elliott, J. F.*: Trans. AIME 227 (1963) 844.
70. *Fast, J. D. Verrijp, M. B.*: J. Iron Steel Inst. 176 (1954) 24; 180 (1955) 337.
71. *Schenck, H.; Frohberg, M. G.; Kranz, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) 825.
72. *Paranjpe, V. G.; Cohen, M.; Bever, M. B.; Floe, C. F.*: Trans. AIME 188 (1950) 257.
73. *Lütjering, G.; Hornbogen, E.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 29.
74. *Pitsch, W.; Houdremont, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956) 281.
75. *Fischer, W. A.; Soraruf, K. A.; Hoffmann, A.*: Arch. Eisenhüttenw. 39 (1968) 57.
76. *Fabritius, H.; Baerlecken, E.*: Stahl und Eisen 86 (1966) 354.
77. *Antonione, C.; Della Gatta, G. D.; Venturello, G.*: Trans. AIME 230 (1964) 700.
78. *Muan, A.* In A. M. Alper: Phase Diagrams in Material Science and Technology, Vol. 11, New York: Academic Press 1970.
79. *Swisher, J. H.; Turkdogan, E. T.*: Trans. AIME 239 (1967) 426.
80. *Белов Б. Ф., Новохатский И. А., Лобанов Ю. А.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 3, с. 53.
81. *Sifferlen, R.*: Compt. Rend. 247 (1958) 1608.
82. *Frank, W.; Engell, H. D.; Seeger, A.*: Trans. AIME 242 (1968) 749.
83. *Schenck, H.; Schmidtman, E.; Müller, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 31 (1960) 121.
84. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
85. *Stewart, A. K.; Herpworth, M. T.*: Trans. AIME 242 (1968) 698.
86. *Новохатский И. А., Ершов Г. С.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 2, с. 43.

87. Suzuki, K.; Mori, K.: Tetsu-to-Hagané 57 (1971) 2219.
88. Mc Carron, R. L.; Belton, G. R.: Trans. AIME 245 (1969) 1161.
89. Schwerdtfeger, K.: Trans. AIME 239 (1967) 134.
90. Tödt, F.: Korrosion und Korrosionsschutz, Berlin: de Gruyter 1961.
91. Haußfe, K.: Oxidation of Metals, New York: Plenum 1965.
92. Bénard, J.: Oxidation des Metaux, Paris: Gauthier-Villars 1964.
93. Hussey, R.; Cohen, M.: Corrosion Sci. 11 (1971) 699, 713.
94. Chipman, J.: Met. Trans. 3 (1972) 55.
95. Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 739.
96. Kunze, H. D.; Schürmann, E.: Gießerei-Forsch. 20 (1968) 35.
97. Kunze, H. D.; Schürmann, E.: Stahl und Eisen 89 (1969) 600.
98. Schürmann, E.; Kunze, H. D.: Gießerei-Forsch. 19 (1967) 101.
99. Witte, H.: Neue Hütte 2 (1957) 749.
100. Liesel, W.; Lieser, K. H.; Witte, H.: Z. Elektrochem. 61 (1957) 359.
101. Lieser, K.H.; Witte, H.: Z. Elektrochem. 61 (1957) 367.
102. Гельд П. В., Симаков Ю. П., Штейнберг М. М., Гольцов В. А. — ФММ, 1966, т. 21, вып. 2, с. 148.
103. Schwarz, W.; Zitter, H.: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 343.
104. Бурылев Б. П. — ЖФХ, 1966. т. 40, вып. 4, с. 822.
105. Кодес Е. С., Гельд П. В., Гольцов В. А. — ФММ, 1967, т. 24, вып. 3, с. 528.
106. Кодес Е. С., Гельд П. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 6, с. 656.
107. Blake, P. D.; Jordan, M. F.; Pumphrey, W. I.: The Solubility of Hydrogen in α -Iron of High Purity and in the Laves Phases $TiFe_2$ and $NbFe_2$ in BISRA, Hydrogen, in Steel, Special Rpt. 73, The Iron and Steel Institute (1962) 76.
108. Schenck, H.; Lange, K. W.; Z. Metallkde. 57 (1966). 378.
109. Dus, R.; Smialowski, M.: Acta Met. 15 (1967) 1611.
110. Schürmann, E.; Kramer, D.: Gießerei-Forsch. 21 (1969) 29.
111. Neumann, F.; Schenck, H.; Patterson, W.: Gießerei, techn.-wiss. Beih, 23 (1959) 121.
112. Neumann, F.; Schenck, H.: Gießerei, techn.-wiss. Beih. 14 (1962) 21.
113. Borchers, H.; König, M. W.: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) 453.
114. Jäniche, W.; Brauner, J.; Heller, W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 719, 821.
115. Stadelmaier, H. H.; Hütter, L. J.: Acta Met. 7 (1959) 415.
116. Zupp, R. R.; Stevenson, D. A.: Trans. AIME 242 (1968) 862.
117. Borlera, M. L.; Pradelli, G.: Met. Ital. 59 (1967) 907.
118. Nicholson, M. E.: J. Metals 9 (1957) 1.
119. Stadelmaier, H. H.; Gregg, R. A.: Metall 17 (1963) 412.
120. Bungardt, K.; Kunze, E.; Horn, E.: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958) 193.
121. Messulam, L.; Appleton, A. S.: Trans. AIME 236 (1966) 222.
122. Zupp, R. R.; Stevenson, D. A.: Trans. AIME 236 (1966) 1316.
123. Brigham, R. J.; Kirkaldy, J. S.: Trans. AIME 227 (1963) 538.
124. Flender, H.; Wever, H.: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) 727.
125. Hancock, H. A.; Pidgeon, L. M.: Trans. AIME 227 (1963) 608.
126. Bungardt, K.; Preisndanz, H.; Mersmann, T.: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 709.
127. Chipman, J.: Trans. AIME 239 (1967) 1332.
128. Brown, L. C.; Kirkaldy, J. S.: Trans. AIME 239 (1964) 223.
129. Jolley, W.: J. Iron Steel Inst. 206 (1968) 170.
130. Jellinghaus, W.: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) 705.
131. Fraker, A. C.; Stadelmaier, H. H.: Trans. AIME 245 (1969) 847.
132. Campbell, R. F.; Reynolds, S. H.; S. H.; Ballard, L. W.; Carroll, K. G.: Trans. AIME 218 (1960) 723.
133. Gardner, A. G.: Metallurgia (1953) 163.
134. Smith, R. P.: Trans. AIME 236 (1966) 220.

135. *Johansen, T. H.; Christensen, N.; Augland, B.*: Trans. AIME 239 (1967) 1651.
136. *Kieffer, R.; Benesovsky, F.*: Hartmetalle, Wien, New York: Springer 1956.
137. *Nordberg, H.; Aronsson, B.*: J. Iron Steel Inst. 206 (1968) 1263.
138. *Meyer, L.*: Z. Metallkde. 58 (1967) 334.
139. *Irvine, K. J. et al.*: J. Iron Steel Inst. 205 (1967) 161.
140. *Maudry, P.; Dornelas, W.*: Compt. Rend. 263 (1966) 1118.
141. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 218 (1960) 62.
142. *Heckler, A. J.; Winchell, P. G.*: Trans. AIME 227 (1963) 732.
143. *Fray, D. J.; Chipman, J.*: Trans. AIME 245 (1969) 1143.
144. *Rao, M. M.; Russel, R. J.; Winchell, P. G.*: Trans. AIME 239 (1967) 634.
145. *Bolling, G. F.; Afrott, A.; Richman, R. H.*: Phys. stat. Sol. 26 (1968) 743.
146. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 236 (1966) 1224.
147. *Prill, A. L.*: Ph. D. Dissertation, Lehigh University (1966).
148. *Heller, W.; Brauner, J.*: Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) 1105.
149. *Barloga, A. M. Bock, K. R.; Parlee, N.*: Trans. AIME 221 (1961) 173.
150. *Schürmann, E.; Schmidt, T.; Tillmann, F.*: Gießerei-Forsch. 19 (1967) 25.
151. *Patterson, W.; Hülsenbeck, G.; Madi, H. A. S.*: Gießerei-Forsch. 20 (1968) (49).
152. *Fischer, W. A. et al.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 79.
153. *Schürmann, E.; Hirsch, J. V.*: Gießerei, techn. wiss. Beih. 18 (1966) 1.
154. *Hoffmann, A.*: Arch. Eisenhüttenw. 39 (1968) 191.
155. *Stadelmaier, H. H.; Walker, J. M.*: Metall 15 (1961) 125.
156. *Jellinghaus, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 40 (1969) 843.
157. *Briggs, G.; Barta, J.; White, J.*: In F. Benesovsky: 4. Plansee-Seminar, Reutte, Wien: Springer 1963, s. 249.
158. *Wever, H.; Flender, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) 65.
159. *Ebeling, R.; Wever, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 40 (1969) 551.
160. *Ramsley, C. E.; Talbot, D. E. J.*: Z. Metallkde. 46 (1955) 328.
161. Metals Handbook, American Society for Metals, Cleveland 1948.
162. *Криштал М. А., Давыдов Ю. И.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1965, № 9, с. 133.
163. *Schürmann, E.; Kunze, H. D.*: Gießerei, techn.-wiss. Beih. 18 (1966) 109.
164. *Schürmann, E.; Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967) 585.
165. *Schürmann, E.; Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967) 685.
166. *Evans, D. B.; Pehlke, R. D.*: Trans. AIME 230 (1964) 1651.
167. *Evans, D. B.; Pehlke, R. D.*: Trans. AIME 230 (1964) 1657.
168. *Evans, D. B.; Pehlke, R. D.*: Trans. AIME 233 (1965) 1620.
169. *Chipman, J.; Corrigan, D. A.*: Trans. AIME 233 (1965) 1249.
170. *Turnock, P. H.; Pehlke, R. D.*: Trans. AIME 236 (1966) 1540.
171. *Kunze, H.-D.; Parlee, N. A. D.; Schürmann, E.*: Met. Trans. 1 (1970) 281.
172. *Choh, P.; Inouye, M.*: Tetsu-to-Hagane. 54 (1968) 19.
173. *Mowers, R. G.; Pehlke, R. D.*: Met. Trans. 1 (1970) 51.
174. *Darken, L. S.; Smith, R. P.; Fisher, E. W.*: Trans. AIME 191 (1951) 1174.
175. *Fountain R. W.; Chipman J.*: Trans. AIME 224 (1962) 599.
176. *Turkdogan, E. T.; Ignatowicz, S.*: J. Iron Steel Inst. 188 (1958) 242.
177. *Nacken, M.; Kuhlmann, U.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 235, 331.
178. *Köster, W.; Horn, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 245.
179. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 224 (1962) 190.
180. *Wriedt, H. A.; Gonzalez, O. D.*: Trans. AIME 221 (1961) 532.
181. *Heckler, A. J.; Peterson, J. A.*: Trans. AIME 245 (1969) 2537.
182. *Ершов Г. С., Коваленко А. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1972, № 2, с. 79.
183. *Swisher, J. H.*: Trans. AIME 239 (1967) 953.
184. *Pearce, M. L.*: Trans. AIME 227 (1963) 1393.
185. *Fiedler, H. C.*: Trans. AIME 245 (1969) 941.
186. *Leak, D. A.; Thomas, W. R.; Leak, G. M.*: Met. 3 (1955) 501.

187. *Fountain, R. W.; Chipman, J.*: Trans. AIME 212 (1958) 737.
188. *Fischer, W. A.; Janke, D.*: Arch. Eisenhüttenw. 42 (1971) 695.
189. *Schenck, H.; Steinmetz, E.*: Stahleisen-Sonderberichte, Heft 7, Dusseldorf Verlag Stahleisen 1966.
190. *Smith, R. P.*: Trans. AIME 233 (1965) 397.
191. *Brown, L. C.; Kirkaldy, J. S.*: Trans. AIME 227 (1963) 1461.
192. *Appleton, A. S.*: Trans. AIME 230 (1964) 893.
193. *Schürmann, E.; Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967) 767.
194. *Cordier, J. A.; Chipman, J.*: Trans. AIME 203 (1955) 905.
195. *Sherman, C. W.; Elvander, J. H.; Chipman, J.*: Trans. AIME 188 (1950) 334.
196. *Schürmann, E.; Kunze, H.-D.*: Gießerei, techn. wiss. Beih. 18 (1966) 213
197. *Nevitt, M. V.*: Trans. AIME 218 (1960) 327.
198. *Ence, E.; Margolin, H.*: J. Metals (1956) 572.
199. *Sacris, E.; Parlee, N. A.*: Met. Trans. 1 (1970) 3377.
200. *Pröstler, L.*: Diplomarbeit Clausthal (1971).
201. *Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 173.
202. *Choh, P.; Inouye, M.*: Tetsu-to-Hagane 53 (1967) 1393.
203. *Banya, S.; Chipman, J.*: Trans. AIME 245 (1969) 141.
204. *Gomersall, D. W.; McLean, A.; Ward, R. G.*: Trans. AIME 242 (1968) 1309.
205. *Öberg, K. E.; Rapp, R. A. et al.*: J. Iron Steel Inst. 210 (1972) 359.
206. *Bungardt, K. et al.*: DEW Techn. Ber. 9 (1969) 439.
207. *Grabke, H. J.*: Ber. Bunsenges. 69 (1965) 409.
208. *Grabke, H. J.; Best, K. J.; Gala, A.*: Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 911.
209. *Surman, P. L.*: Corrosion Sci. 13 (1973) 113.
210. *Burdese, A. et al.*: Met. Ital. 59 (1967) 949.
211. *Grabke, H. J.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 603.
212. *Goursat, A. G.; Smeltzer, W. W.*: Oxidation of Iron, in Reviews on High-Temperature Materials, Tel-Aviv: Freund Publishing House 1972.
213. *Воробьев Г. М., Гречный Я. В., Руфанов Ю. Г.* — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1971, № 6, с. 124.
214. *King, T. B.; Karasev, B. A.; Dastur, P.*: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures (1970) 409.
215. *Бурцев В. Т., Карасев П. А., Самарин А. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 5, с. 22.
216. *Hütte*, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, 5. Aufl., Berlin: Wilhelm Ernst und Sohn 1961.
217. *Fruehan, R. J.*: Met. Trans. 4 (1973) 2123.
218. *Fruehan, R. J.*: Met. Trans. 4 (1973) 2129.
219. *Zelouf, S.; Simkovich, G.*: Trans. AIME 245 (1969) 875.
220. *Borgmann, F. O.; Frohberg, M. G.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 337.
221. *Grabke, H. J.; Martin, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 837.
222. *Bockris, J. O. M. et al.*: Met. Trans. 2 (1971) 883.
223. *Dresler, W.; Frohberg, M. G.*: I. Iron Steel Inst. 211 (1973) 298.
224. *Wada T.; Wada, H.; Elliott, J. F.; Chipman, J.*: Met. Trans. 3 (1972) 2865.
225. *E-Hsin Foo, Lupis, C. H. P.*: Met. Trans. 3 (1972) 2125.
226. *E-Hsin Foo, Lupis C. H. P.*: Acta Met. 21 (1973) 1409.
227. *Ono, K.*: J. Jap. Inst. Metals 35 (1971) 757.
228. *Ono, K. et al.*: J. Jap. Inst. Metals 35 (1971) 750.
229. *Davies, H.; Smeltzer, W. W.*: J. Elektrochem. Soc. 119 (1972) 1362.
230. *Benner, B. R.; Parlee, N. A. D.*: Met. Trans. 4 (1973) 370.
231. *Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 173.
232. *Kunze, H.-D.*: Arch. Eisenhüttenw. 44 (1973) 427.
233. *Podgurski, H. H.; Oriani, R. A. et al.*: Trans. AIME 245 (1969) 1603.
234. *Schwarz, W.; Zitter, H.*: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 343.
235. *Naumann, F. K.; Langenscheid G.*: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 677.
236. *Preisendanz, H.; Schmulling, W.; Schuler, P.*: DEW-Techn. Ber. 12 (1972) 45.

237. Au, J. J.; Birnbaum, H. K.: Scripta Met. 7 (1973) 595.
 238. Dresler, W.; Froberg, M. G.; Feller, H.: Z. Metallkde. 63 (1972) 94.
 239. Greenbank, J. C.: J. Iron Steel Inst. 209 (1971) 819.
 240. Wada, T.; Wada, H.; Elliott, J. F.; Chipman, J.: Met. Trans. 3 (1972) 1657.
 241. Choh, P.; Inouye, M.: Tetsu-to-Hagane 53 (1967) 1393.

КОБАЛЬТ

Кобальт — водород

Диаграмма состояния [1—4]. Фазы: ϵ -Co г.п.у., α -Co г.ц.к., температура превращения $\approx 430^\circ\text{C}$, температура плавления 1495°C ; CoH, стабилен до 150°C , а CoH₂ стабилен до 45°C .

Растворимость [4—7, 9], рис. 409.

$$[\text{H}]_{\text{Co}_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,83 - 1680/T \quad (1000 - 1492^\circ\text{C}) \quad [5];$$

$$[\text{H}]_{\text{Co}_\text{ж}}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,21 - 2140/T \quad (1492 - 1700^\circ\text{C}) \quad [6, 7].$$

Более ранние измерения растворимости водорода в кобальте в интервале температур $600\text{—}1200^\circ\text{C}$ примерно на 10% ниже [4, 9]. Параметры решетки кобальта остаются неизменными при растворении в нем водорода [9].

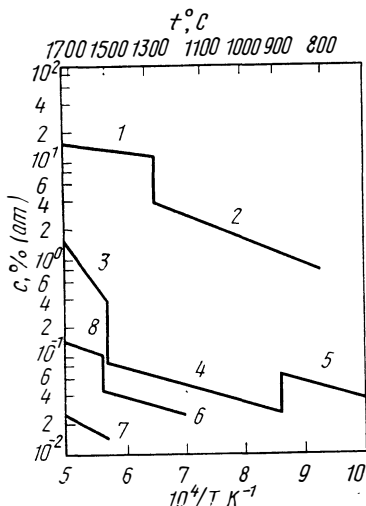


Рис. 409. Пределы растворимости углерода и кислорода и изобарная растворимость водорода и азота в кобальте:

1 — [C] [14]; 2 — [C] [10]; 3 — [O] [27];
 4, 5 — [O] [9]; 6 — [H], 0,1 МПа (1 ат) [5];
 7 — [N], 0,1 МПа (1 ат) [22]; 8 — [H], 0,1 МПа (1 ат) [6]

Термодинамические значения [5—7]

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Co}_T}: \Delta G^\circ = 7684 + 10,9 T \quad (1000 - 1492^\circ\text{C}) \quad [5];$$

$$1/2 \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Co}_\text{ж}}: \Delta G^\circ = 9800 + 8,1 T \quad (1500 - 1700^\circ\text{C}) \quad [6].$$

Диффузия [H] со₁:

$$D = 2,5 \cdot 10^{-3} \exp(-6230/RT) \quad (109 - 1410^\circ\text{C}) \quad [8].$$

Диаграмма состояния [1—3], рис. 410. Фазы: нет стабильных карбидов, карбиды Co_2C и Co_3C получены химическим путем [1]. В сплавах с более чем 1,5% (ат.) С больше не существует фаза, характеризующаяся гексагональной решеткой [134].

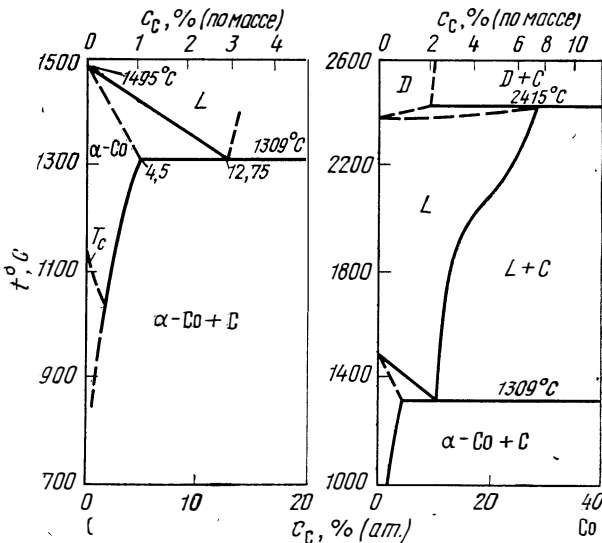


Рис. 410. Система Co—C [1]

Пределы растворимости [10—14], рис. 409 и 410

$$[C]_{\text{Co}_T} : \lg c = 2,2 - 2500/T \quad (800 - 1300^\circ\text{C}) \quad [10];$$

$$[C]_{\text{Co}_ж} : \lg c = 1,76 - 1090/T \quad (1319 - 1770^\circ\text{C}) \quad [35].$$

С помощью максимальных скоростей закалки можно получить не больше 20% С в растворе кобальта.

Термодинамические значения [10—14]

$$C = [C]_{\text{Co}_T} : \Delta G^\circ = 19230 - 6,6T \quad (800 - 1100^\circ\text{C}) \quad [11]$$

$$\text{или } \Delta G^\circ = 11430 - 0,9T \quad (800 - 1300^\circ\text{C}) \quad [10].$$

Коэффициент активности углерода в кобальте не зависит от концентрации [11].

$$C = [C]_{\text{Co}_ж} : \Delta G^\circ = 5000 + 1,1T \quad (1319 - 1770^\circ\text{C}) \quad [34].$$

Диффузия $[C]_{\text{Co}_T}$ [11,12,15—16]:

$$D = 0,5 \exp(-38000/RT) \quad (250 - 1400^\circ\text{C}) \quad [12, 15, 16].$$

Тепло- и электроперенос, см. табл. 3 и 4.

Превращение $\alpha - \epsilon$. Кинетика превращения $\alpha - \epsilon$ изменяется в результате добавки углерода. Наблюдаемые температуры превращения колеблются между 90 и 500°C и разница достигает 300°C между температурами превращений при охлаждении и нагреве [1].

Изменения свойств. Параметры решетки. В интервале концентраций 0—1% (ат.) С изменение значения a описывается выражением (a , Å) [134]: $a = 3,5430 + 0,0076 c$. Плотность обнаруживает тенденцию к уменьшению при увеличении содержания углерода до 15% (ат.) при температурах 1100—1700°C [21].

Электросопротивление. Значение ρ линейно увеличивается при росте углерода от 0 до 2,5% (ат.) С, по данным [19], при 800—1300°C на 2,1 мкОм·см на 1% (ат.) С и, по [16], при —237°C на 4,2 мкОм·см на 1% (ат.) С. Добавочное сопротивление до 1300°C не зависит от температуры [16]. Остаточное сопротивление линейно растет от 0 до 6,5 мкОм·см при 1% (ат.) С [134]. Температура точки Кюри падает от 1120 до 1035°C в случае предела растворимости [2% (ат.) С] [1, 136].

Кобальт — азот

Диаграмма состояния. Можно привести легко диссоциируемые нитриды Co_2N , Co_3N , Co_4N [1, 2, 9].

Растворимость, рис. 409. Азот в Co_T при <760 мм рт. ст. до 1200°C практически не растворим [9].

$$[\text{N}]_{\text{Co}_T} : \lg c = 1/2 \lg p - 2,0 - 2190/T \quad (1550 - 1700^\circ\text{C}) \quad [22].$$

Термодинамические значения [22—25]

$$1/2 \text{N}_2 = [\text{N}]_{\text{Co}_T} : \Delta G^\circ = 10000 + 11,7 T \quad (1500 - 1700^\circ\text{C}) \quad [22].$$

Кобальт — кислород

Диаграмма состояния. Фазы: CoO , тип NaCl, температура плавления 1810—1935°C; тип шпинели Co_3O_4 , диссоциирует при 900°C; Co_2O_3 стабилен только в виде $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ниже 300°C [1, 26].

Растворимость $[\text{O}]_{\text{Co}_T}$:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 0,75 + 3785/T \quad (1510 - 1700) \quad [27].$$

Пределы растворимости [1—3,9], рис. 409.

Скачок растворимости при 875°C следует связывать с изменением решетки кобальта (очевидно, замедляется α — ϵ -превращение) [1, 9]:

$$[\text{O}]_{\text{Co}_T} : \lg c_{\text{max}} = 0,02 - 1920/T \quad (875 - 1450^\circ\text{C}) \quad [9];$$

$$[\text{O}]_{\text{Co}_T} : \lg c_{\text{max}} = 5,0 - 9470/T \quad (1510 - 1700^\circ\text{C}) \quad [27].$$

Термодинамические значения [27—29]

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}] : \Delta G^\circ = -17310 + 6,0 T \quad (1510 - 1700^\circ\text{C}) \quad [27];$$

$$\text{Co}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{CoO} : \Delta G^\circ = -55900 + 16,9 T \quad (0 - 1200^\circ\text{C}) \quad [28];$$

$$\text{Co}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{CoO} : \Delta G^\circ = -60500 + 19,5 T \quad (1510 - 1970^\circ\text{C}) \quad [29].$$

Окисление [26, 129—131].

Окисление кобальта в O_2 и на воздухе подчиняется параболической зависимости от времени. Лимитирующим звеном процесса является диффузия Co^{2+} через CoO . Увеличение массы образцов за 1 ч, по данным различных авторов, представлено на рис. 411.

Тройные системы с водородом

Расплавы. Влияние третьей добавки i на растворимость водорода в расплавах кобальта представлено на рис. 412 [5—7]. Параметры взаимодействия приведены в табл. 56.

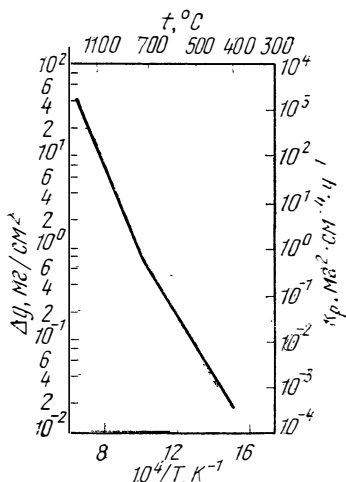


Рис. 411. Увеличение массы образцов Δg кобальта в O_2 и на воздухе в течение 1 ч [26]

Таблица 56
Параметры взаимодействия ϵ_{H}^i для систем Co — добавка i — Н при 1600°C [6]

i	ϵ_{H}^i	i	ϵ_{H}^i	i	ϵ_{H}^i
Al	2,0	Mn	-0,68	Si	2,8
B	4,6	Mo	0,9	Sn	2
Cr	0,1	Nb	-0,6	Ta	2,7
Cu	-0,85	Ni	-0,46	W	2,5
Fe	0,31				

Справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[H]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{H_2}}} \bigg/ \frac{[H]_{\text{Co}_j}}{\sqrt{p_{H_2}}} \right] = -\lg \gamma_H^1 = 4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_{H}^i c_i.$$

Влияние добавок на тепло растворения водорода ΔH с измеряемой точностью ± 2 ккал/моль Н не доказано [6].

Co—Al—Н. Растворимость водорода при 400—600°C в β -фазе [0—12% (ат.) Al₃] и в γ -фазе [40—55% (ат.) Al],

$$\lg \gamma_H^{Al} = -(0,01 \div 0,1) [30 - 32].$$

Co—Ni—Н. Растворимость водорода при 800—1700°C [5, 33, 150], рис. 413.

Тройные системы с углеродом

Расплавы. Действие третьей добавки на пределы растворимости углерода в кобальте описано в работе [34] (рис. 414). Из соотношения $c^1 = c +$

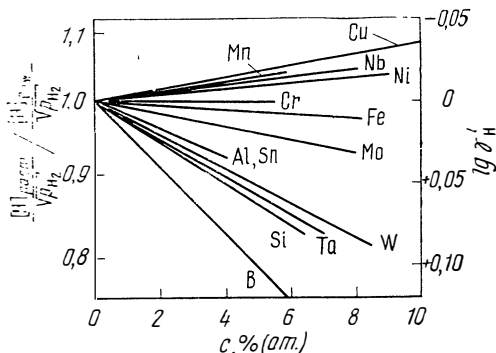


Рис. 412. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в $Co_{ж}$ при 1600°C [6]

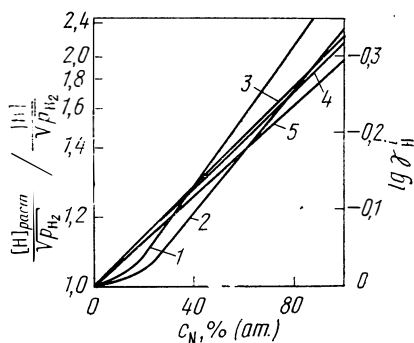


Рис. 413. Влияние никеля на растворимость водорода в кобальте при температуре, °С:

1 — 840 [150]; 2 — 1200 [150]; 3 — 1400 [3]; 4 — 1500 [5]; 5 — 1700 [5]

$+(\partial c_i/\partial c_i)c_i$ с учетом сокращения фактора растворимости $m_C^i = \partial c/\partial c_i$ и параметра взаимодействия $\omega_C^i = -m_C^i \cdot 100/c$ получается выражение:

$$\lg c^i = 1,755 - 1094/T + \lg(1 - \omega_C^i \cdot c_i/100) \quad (1320 - 1780^\circ\text{C}) \quad [34],$$

где c_i предел растворимости углерода при добавке c_i , % (ат.) элемента i . Зависимости параметров взаимодействия ω_C^i от атомного номера элементов

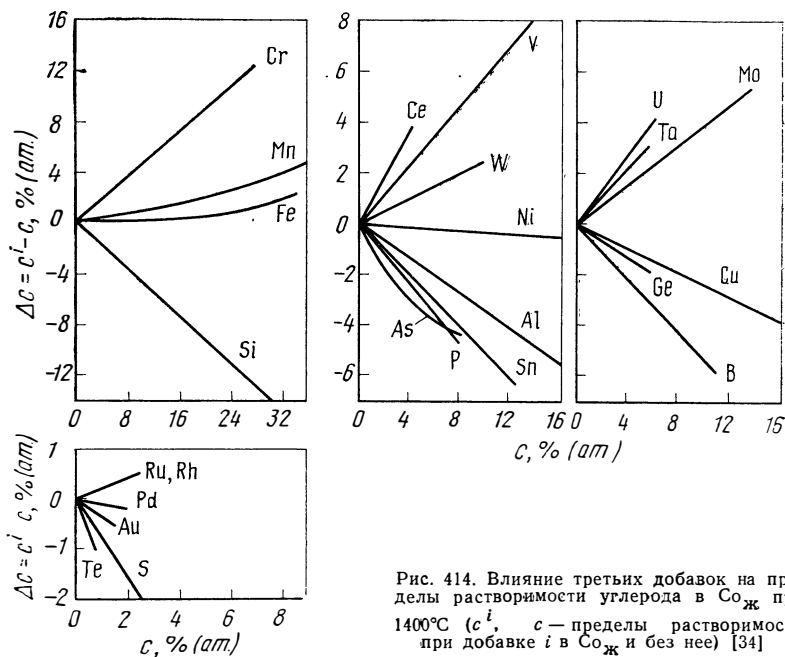


Рис. 414. Влияние третьих добавок на пределы растворимости углерода в $\text{Co}_{\text{ж}}$ при 1400°C (c^i , c — пределы растворимости при добавке i в $\text{Co}_{\text{ж}}$ и без нее) [34]

могут быть представлены в виде прямых линий, которые позволяют оценить параметры взаимодействия различных добавок на растворимость углерода при 1400°C (рис. 415). Измеренные значения ω_C^i и m_C^i представлены в табл. 57.

Таблица 57

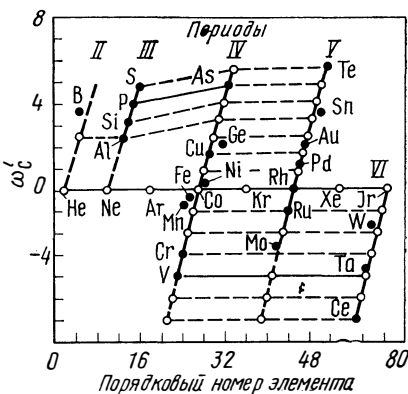
Факторы растворимости m_C^i и параметры взаимодействия ω_C^i для систем Co — добавка i — C при 1400°C [34]

i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i
B	+3,67	-0,54	Fe	-0,23	+0,034	Pd	+1,01	-0,15
Al	+2,38	-0,35	Ni	-0,22	-0,033	Sn	+3,50	-0,52
Si	+3,16	-0,47	Cu	+1,70	-0,25	Te	+5,63	-0,83
P	+3,94	-0,58	Ge	+2,12	-0,31	Ce	-6,00	+0,89
S	+4,75	-0,70	As	+4,81	-0,71	Ta	-3,68	+0,54
V	+4,00	+0,59	Mo	-2,62	+0,39	W	-1,70	+0,25
Cr	-2,94	+0,43	Ru	-1,02	+0,15	Au	+2,03	-0,30
Mn	-0,68	+0,10	Rh	0,00	0,00	U	-4,77	+0,70

Co—Al—C. Поверхность расплава и изотермический разрез при 800°C. В результате появления карбидов $\text{Co}_3\text{AlC}_{0,95}$ растворимость углерода снижается при 6% (ат.) Al [35].

Co—Cr—C. Изотермический разрез при 800°C [36]. В кобальте при комнатной температуре растворимо 8% Cr_3C_2 [7,5% (ат.) Cr, 5,0% (ат.) C], при 1250°C — 12% Cr_3C_2 [11% (ат.) Cr, 7,3% (ат.) C] [38, 137]. Определена активность углерода [$<4\%$ (ат.) C] в случае добавок до 40% (ат.) Cr, 950—1200°C [133].

Рис 4#5 Зависимость параметра взаимодействия ω_{C}^i от атомного номера Z третьей добавки в $\text{CO}_{\text{ж}}$ при 1400°C на границе растворимости [34]



Co—Fe—C. см. Fe—Co—C.

Co—Mn—C. Растворимость углерода в сплавах Mn—Co—C при 1320°C [39].

Co—Mo—C. Изотермический разрез при 1000°C. Появление тройной карбидной фазы [40]. При комнатной температуре в кобальте растворимо 6% Mo_2C [2,5% (ат.) Mo, 1,25% (ат.) C], при 1250°C — 13% Mo_2C [7,8% (ат.) Mo, 3,9% (ат.) C] [37].

Co—Nb—C. Изотермический разрез при 1000°C. Существует тройной карбид $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$ [41]. Значения растворимости NbC в кобальте при 1000—1250°C колеблются в интервале 0,8—5% NbC [$\leq 2,5\%$ (ат.) Nb, 2,5% (ат.) C] [38, 41].

Co—Ni—C. Для пределов растворимости углерода при 1000°C справедливы выражения (см. рис. 429) [42]:

$$\lg c = -0,60 - 2,2 \cdot 10^{-3} c_{\text{Ni}} [0 - 70\% \text{ (ат.) Ni}];$$

$$\lg c = -0,71 - 2,0 \cdot 10^{-3} c_{\text{Co}} [0 - 30\% \text{ (ат.) Co}].$$

Исследования прочности сплавов Co—40% (ат.) Ni осуществлены в интервале температур 77—300 K при содержании C $\leq 0,25\%$ (ат.) [43].

Co—Sn—C. Поверхность расплава и изотермический разрез при 950°C для сплавов, обогащенных кобальтом, до 25% (ат.) C и 35% (ат.) Sn [44].

Co—Ta—C. По данным [38], в кобальте при 1500°C растворяется 6% TaC [2,0% (ат.) Ta; 2,0% (ат.) C]; при 1250°C — 3% [1,0% (ат.) Ta; 1,0% (ат.) C]. Напротив, в работе [37] уже при комнатной температуре растворимо 6% TaC.

Co—Ti—C. Диаграмма состояния системы Ti—Co [38, 45, 46]. Эвтектическая система, температура эвтектики 1250°C, пределы растворимости 1—7% TiC [6% (ат.) Ti, 6% (ат.) C]. Разница приводит к значительной области концентраций фазы TiC [45]. Изотермический разрез при 1300°C [45].

Co—V—C. При 1250°C в кобальте должно растворяться 6% VC [5,3% (ат.) V; 5,3% (ат.) C] [38].

Co—W—C. Диаграмма состояния [37, 38, 47]. Система W—C—Co [38] и часть системы WC—Co [47]. Растворимость WC в кобальте: при комнатной температуре 1% [0,3% (ат.) W, 0,3% (ат.) C]; при 1200°C—10—22% [7,3% (ат.) W, 7,3% (ат.) C] [38]. Электро- и теплопроводность [48, 49]. Параметры решетки [49].

Co—Zn—C. Поверхность расплава и изотермический разрез при 850°C [50].

Тройные системы с азотом

Расплавы. Влияние третьей добавки на растворимость азота в кобальте, рис. 416 [22]. Параметры взаимодействия ϵ_N^i табл. 58. Справедливо выражение:

$$\lg \left[\frac{[N]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{N_2}}} \Big/ \frac{[N]_{\text{Co,ж}}}{\sqrt{p_{N_2}}} \right] = -\lg \gamma_N^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_N^i \cdot C_i$$

Таблица 58

Параметры взаимодействия ϵ_N^i для систем Co—добавка i —N при 1600°C [22]

i	ϵ_N^i	i	ϵ_N^i	i	ϵ_N^i
Al	+4,76	Mo	-4,31	Ta	-22,60
Cr	-8,63	Ni	+5,51	W	-7,24
Cu	-2,31	Nb	-15,83	V	-19,80
Fe	+2,90	Si	+13,70		

Таблица 59

Параметры взаимодействия ϵ_S^i для систем Co—добавка i —S

i	ϵ_S^i	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
S	0	1540	[59]
Ni	-1,53	1540	[59]
Fe	-0,35	1540	[59]
Си	-1,5	1600	[58]

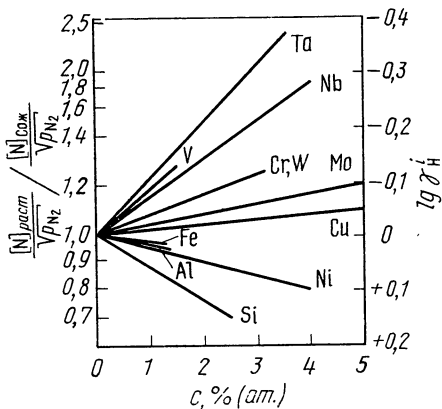


Рис. 416. Влияние третьих добавок на растворимость азота в Co_ж при 1600°C [22]

Co—Cr—N. В сплавах Co—22% (ат.) Cr при 1260°C и 1 ат N₂ растворяется примерно 0,25% (ат.) N; в сплаве Co—34% (ат.) Cr после расплавления под N₂ растворяется примерно 1,5% (ат.) N. Незначительные содержания азота изменяют температуру превращения на диаграмме состояния Co—Cr [9, 51].

Тройные системы с кислородом

Расплавы [52—56]. Влияние добавок на растворимость кислорода в Co_ж, рис. 417 и 418. Справедливо выражение:

$$\lg \left[\frac{[O]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{O_2}}} \Big/ \frac{[O]_{\text{Co,ж}}}{\sqrt{p_{O_2}}} \right] = -\lg \gamma_O^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_O^i \cdot C_i$$

$\epsilon_O^O = 0$ [53—55]; $\epsilon_O^{Cu} = -1,95$ [56]; $\epsilon_O^S = -16,8$ [54].

Co—Cr—O. Окисление кобальта с добавками хлора до 10% (ат.) [131, 132].

Co—Ti—O. Растворимость кислорода в Ti₂Co. Параметры решетки, плотность [57].

Тройные системы с серой

Расп. авы, рис. 419. Для растворимости серы в $\text{Co}_{\text{ж}}$ в интервале температур 1500—1600°C справедливо приближенное выражение [58, 59]:

$$\lg c_S = 1/2 \lg p_{S_2} - 4,8 + 11000/T - 4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_S^i c_i.$$

$$\lg \left[\frac{[S]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{S_2}}} \Big/ \frac{[S]_{\text{Co}_{\text{ж}}}}{\sqrt{p_{S_2}}} \right] = -\lg \gamma_S^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_S^i c_i.$$

Параметры взаимодействия ϵ_S^i , табл. 59.

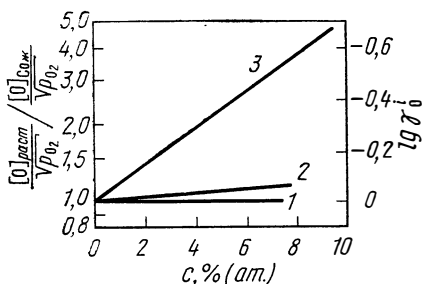


Рис 417. Влияние кислорода, меди и серы на растворимость кислорода в $\text{Co}_{\text{ж}}$ при 1600°C [54]

1 — O [55—55]; 2 — Cu [56]; 3 — S [54]

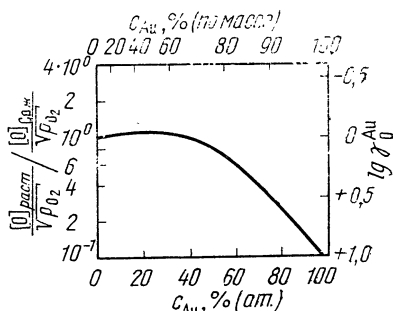
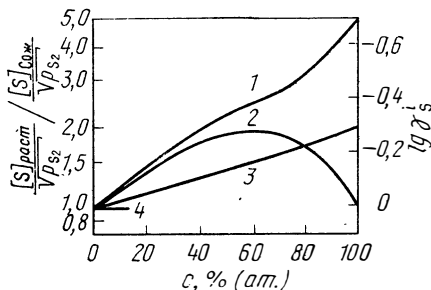


Рис 418. Влияние золота на растворимость кислорода в $\text{Co}_{\text{ж}}$ при 1550°C [135]

Рис 419. Влияние третьих добавок на растворимость серы в $\text{Co}_{\text{ж}}$:

1 — Ni, 1549°C [59]; 2 — Cu, 1600°C [58]; 3 — Fe, 1540°C [59]; 4 — S, 1540°C [59]



НИКЕЛЬ

Никель — водород

Диаграмма состояния [1—3]. Ni г.д.к., температура плавления 1452°C; NiH г.д.к.; получен химическим способом и катодным насыщением, диссоциирует при температурах от -30°C до комнатной.

Существование NiH_2 и NiH_3 под вопросом.

Растворимость [5, 7, 33, 60—67, 137, 155], рис. 420

$$[\text{H}]_{\text{Ni}_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,00 - 870/T \quad (350 - 1400^\circ\text{C}) \quad [5, 67, 137];$$

$$D_{\text{Ni}_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,22 - 741/T \quad (350 - 650^\circ\text{C}) \quad [67];$$

$$[\text{H}]_{\text{Ni}_{\text{ж}}}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,42 - 1176/T \quad (1500 - 1700^\circ\text{C}) \quad [60].$$

Термодинамические значения [5, 7, 33, 60—67, 137, 140]

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{D}]_{\text{Ni}_T} : \Delta G^\circ = 3980 + 11,63 T \quad (350 - 1400^\circ\text{C}) \quad [137];$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{D}]_{\text{Ni}_T} : \Delta G^\circ = 3390 + 12,7 T \quad (350 - 650^\circ\text{C}) \quad [67];$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Ni}_\text{ж}} : \Delta G^\circ = 5380 + 9,0 T \quad (1500 - 1700^\circ\text{C}) \quad [60].$$

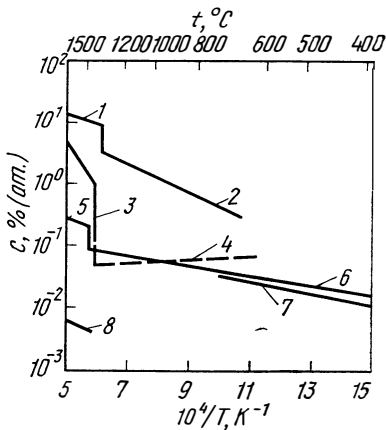


Рис. 420. Пределы растворимости углерода и кислорода, а также изобарная растворимость водорода, дейтерия и азота в никеле:

1 — С [34]; 2 — С [13, 154]; 3 — О [99]; 4 — О [1]; 5 — Н 0,1 МПа (1 ат) [60]; 6 — Н 0,1 МПа (1 ат) [137]; 7 — D 0,1 МПа (1 ат) [67]; 8 — N 0,1 МПа (1 ат) [25]

Диффузия [8, 67—76]

$$[\text{H}]_{\text{Ni}_T} : D = 6,7 \cdot 10^{-3} \exp(-9500/RT) \quad (350 - 650^\circ\text{C}) \quad [67, 140];$$

$$[\text{D}]_{\text{Ni}_T} : D = 4,8 \cdot 10^{-3} \exp(-9200/RT) \quad (350 - 650^\circ\text{C}) \quad [67];$$

$$[\text{H}]_{\text{Ni}_\text{ж}} : D = 7,5 \cdot 10^{-3} \exp(-8550/RT) \quad (1478 - 1600^\circ\text{C}) \quad [68];$$

Существуют многочисленные исследования растворимости водорода в Ni_T в интервале температур от комнатной до 1400°C [69—76], а значения Q_D находятся в интервале $7,5-10,3$ ккал/моль и значения D_0 в интервале $2 \times 10^{-3}-7,6 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Выше представленные величины можно рассматривать как средние значения. Это подтверждают результаты соотношения D_D/D_H , определенные в работах [67, 73, 77]. Пластическая и упругая деформация не оказывают влияния на D [70]. Поверхностная диффузия при комнатной температуре равна: $D_H = 3 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [78].

Электро- и теплоперенос, см. табл. 3 и 4.

$$\text{Проницаемость } [\text{H}]_{\text{Ni}_T} : \text{мм рт. ст.} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1/2}$$

$$P = 6,6 \cdot 10^{-4} \exp(-13090/RT) \quad (0 - 1400^\circ\text{C}) \quad [140].$$

Абсорбция и дегазация контролируются диффузией [8, 67, 69, 72].

Изменения свойств. Параметры решетки. Значения a изменяются при переходе от $\alpha\text{-Ni}$ к $\beta\text{-NiH}$ от $3,5221$ до $3,7251$ Å и при переходе от $\alpha\text{-Ni}$ к $\beta\text{-NiD}$ от $3,5219$ до $3,7191$ Å [79].

Термо э.д.с. Абсолютное значение термо э.д.с. линейно уменьшается в интервале температур $80-240$ К с ростом концентрации водорода и при соотношении $\text{H}/\text{Ni} = 0,9$ равно нулю [138]. Для α - и β -фаз поведение различно [80]. При давлениях выше 2000 ат. H_2 и при комнатной температуре значение термо э.д.с. скачкообразно уменьшается от 18 мкВ/°C до 0 [138].

Механические свойства. Водород снижает пластичность деформации и температур испытаний [81—86]. Содержание в металле $5 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) Н снижает при -80°C относительное удлинение от 58 до 18% [83] и при комнатной температуре содержание 0,4% (ат.) Н уменьшает значение относительного удлинения от 40 до 8% [81]. При скорости деформации около 1 с^{-1} и комнатной температуре нет различий между образцами, содержащими водород или не содержащими его, в то время как при скорости $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ относительное удлинение образцов, содержащих 0,2% (ат.) Н, равно 12% и оно существенно меньше, чем для образцов без Н, которые обладают независимым от скорости значением относительного удлинения около 30% [81]. При низких температурах (-80°C) и скоростях 10^{-3} с^{-1} возникает эффект Портевен-Ле Шателье [81—84]. Напряженное течение возрастает в интервале температур от 200 до 40°C благодаря водороду [86], излом интеркристаллитный [82—86].

Никель — углерод

Диаграмма состояния [1—3], рис. 421. Существует метастабильная фаза Ni_3C (гексагональная), которая многократно описана и исследована. При давлениях от 50 кбар растворимость углерода примерно удваивается и эвтектическая температура снижается на 20°C ($\text{Ni}-\text{C}$ эвтектика) или примерно на 75°C возрастает ($\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{C}$ эвтектика) [3, 95].

Пределы растворимости [1—3, 11, 13, 154], рис. 420 и 421

$$[\text{C}]_{\text{Ni}_T} : \lg c = 2,2 - 2600/T \quad (500 - 1300^\circ\text{C}) \quad [13, 154];$$

$$[\text{C}]_{\text{Ni}_ж} : \lg c = 1,55 - 896/T \quad (1400 - 1700^\circ\text{C}) \quad [34].$$

Закалка со сверхвысокими скоростями ($10^6-10^7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$) позволяет получить образцы с пересыщенным содержанием углерода около 7,4% (ат.) С [20].

Термодинамические значения [11, 13, 14]

$$[\text{C}]_{\text{Ni}_T} : \Delta G^\circ = 11900 - 0,9T \quad (500 - 1300^\circ\text{C}) \quad [13, 154];$$

$$[\text{C}]_{\text{Ni}_ж} : \Delta G^\circ = 4100 + 2,1T \quad (1400 - 1700^\circ\text{C}) \quad [34].$$

Закон Генри выполняется при растворении углерода в Ni_T [13].

Диффузия $[\text{C}]_{\text{Ni}_T}$ [11, 15, 18, 87—90, 142]

$$D = 0,05 \exp(-34800/RT) \quad (1500 - 1000^\circ\text{C}) \quad [89]$$

$$\text{или } D = 0,12 \exp(-32800/RT) \quad (600 - 1400^\circ\text{C}) \quad [88].$$

В цитированных выше работах $Q_D = 32,8 \div 35,7 \text{ ккал/моль}$, $D_0 = 0,05 \div 0,3 \text{ см}^2/\text{с}$. Благодаря холодной деформации до 75% диффузия снижается при 350°C примерно в 4 раза [91]. При 700°C значение D в монокристаллических образцах в три раза меньше, чем в поликристаллических [92]. Около температуры точки Кюри значение D не изменяется [89].

Электро- и теплоперенос, см. табл. 3 и 4.

Обезуглероживание никеля контролируется диффузией [11].

Изменения свойств. Параметры решетки. Значения a возрастают при росте углерода от 0 до 1,5% (ат.) и подчиняются выражению (a , Å) [93]: $a = 3,5238 + 0,0074 c$.

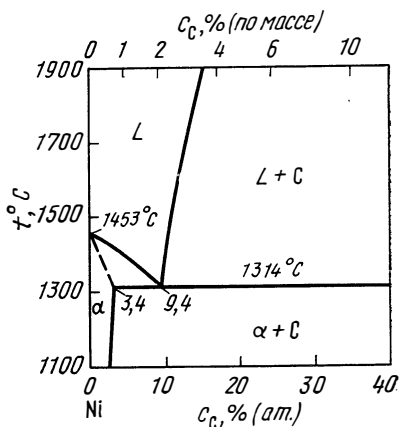


Рис. 421. Система Ni—C [1]

Плотность. Значение γ уменьшается для сплавов Ni—C с ростом содержания углерода в интервале температур 20—1700°C [21]. Температура точки Кюри. Значение T_c снижается под влиянием углерода [88]. Электросопротивление. Значение ρ растет на 4,1 мкОм·см на 1% (ат.) С [94].

Механические свойства. Критическое напряжение сдвига для 4—298 К представлено на рис. 422 [141]. Предел прочности на растяжение σ_b возрастает для углеродсодержащего никеля [1—3% (ат.) С] от 20 до 23,5 кгс/мм², относительное удлинение при разрыве δ уменьшается от 8,4 до 7% [88]. Предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает благодаря 0,4% (ат.) С при комнатной температуре от 4 до 7 кгс/мм², при 77 К — от 5 до 13 кгс/мм² [43]. Напряжение течения подчиняется соотношению Холла — Печа [$\sigma \sim (\text{диаметр зерна})^{-1/2}$], указанное значение возрастает с ростом содержания углерода [43, 141]. Модуль сдвига G растет в зависимости от содержания углерода; 0,2% (ат.) С обеспечивает в среднем увеличение на 5% в интервале температур 100—640°C [88]. Механические свойства никеля после старения с 0,5—1% (ат.) С [143].

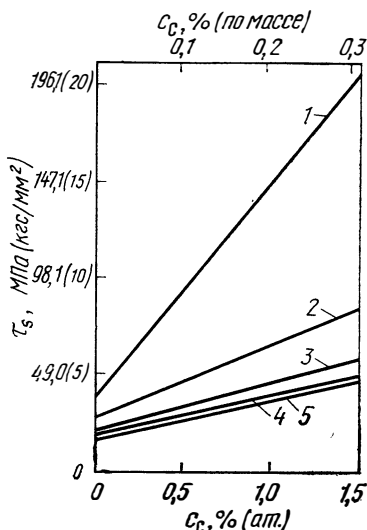


Рис. 422. Влияние углерода на критическое напряжение сдвига τ_c образцов никеля [141] при температуре, К:

1 — 4; 2 — 77; 3 — 143; 4 — 198; 5 — 248—298

Никель — азот

Диаграмма состояния [1—3, 96].

Фазы: Ni₃N гексагональная, диссоциирует при 480°C. Из изменения параметров решетки сделан вывод о существовании Ni₄N. Возможно еще существование фаз Ni₃N₂ и Ni(N₃)₂ [2, 96].

Растворимость, рис. 420

В твердом состоянии растворимость азота, очевидно, равна 0,002% (ат.), однако, наверняка, ниже 0,3% (ат.) [1, 2]. В случае очень низкой растворимости азота в Ni_ж справедливо соотношение [23—25, 97, 98]:

$$[N]_{Ni_{ж}} : \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,45 - 2340/T \quad (1550 - 1700^\circ C) \quad [25]$$

Термодинамические значения [23—25, 97, 98]

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]_{Ni_{ж}} : \Delta G^\circ = 10700 + 13,7 T \quad (1550 - 1700^\circ C) \quad [26].$$

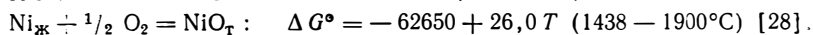
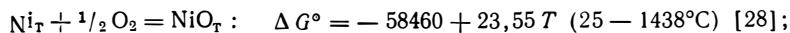
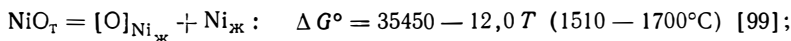
Никель — кислород

Диаграммы состояния [1—3], рис. 423. Фазы: NiO г.д.к., тип NaCl, ниже 200°C искажается в слабо ромбоэдрическую, температура плавления 1984°C; Ni₂O₃; NiO₂ (фазы, полученные при использовании высокого давления).

Пределы растворимости, рис. 420.

По результатам более ранних работ растворимость кислорода в Ni_T уменьшается с ростом температуры [1] по выражению

$$[O]_{Ni_{ж}} : \lg c_{\max} = 4,62 - 7750/T \quad (1510 - 1700^\circ C) \quad [99].$$



Диффузия $[\text{O}]_{\text{Ni}_T}$ [100, 105, 106, 107, 144]

$$D = 1,82 \cdot 10^4 \exp(-72000/RT) (900 - 1300^\circ\text{C}) \quad [105].$$

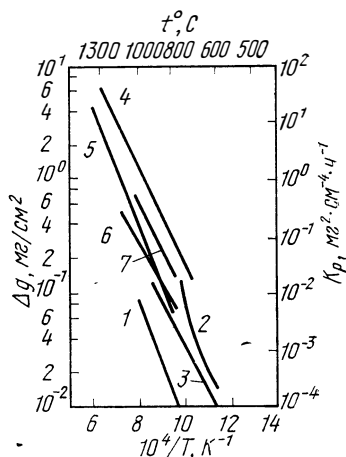
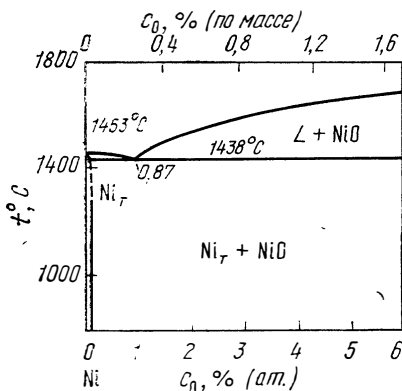


Рис. 423. Система Ni—O [1]

Рис. 424. Изменение массы образцов Δg никеля в O_2 , на воздухе и CO_2 в течение 1 ч при давлении, Па (мм рт. ст.) O_2 :

1 — 10^{-6} [146]; 2 — 76 [26]; 3 — 100 [26]; 4 — 760; 5 — воздух [26]; 6 — CO_2 , 0,1 МПа (1 ат); 7 — CO_2 , 0,5 МПа (5 ат) [153]

Окисление [26, 145—149]. Образование пленки NiO подчиняется параболической зависимости от времени при 600—1400°C [26], рис. 424. Для интервала температур 300—470°C соблюдается логарифмическая зависимость от времени [146, 148]. Деформированный никель окисляется быстрее [147].

Тройные системы

Ni—C—O. Окисление никеля в CO_2 (1—50 ат) [153], рис. 424.

Тройные системы с водородом

Расплавы. Влияние третьей добавки на растворимость водорода в $\text{Ni}_{\text{ж}}$ [5, 60—66], рис. 425. Параметры взаимодействия ε_{H}^i , табл. 60. Справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[\text{H}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \right] / \left[\frac{[\text{H}]_{\text{Ni}_{\text{ж}}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \right] = -\lg \gamma_{\text{H}}^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \varepsilon_{\text{H}}^i c_i.$$

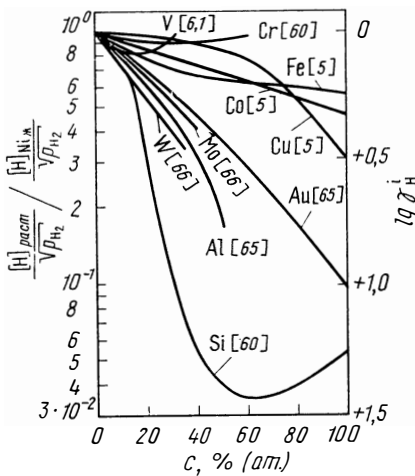


Рис. 425. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в Ni_ж при 1600°C

[66], см. рис. 426. Эффект Портевен-Ле Шателье появляется при испытаниях на растяжение для содержаний < 60% (ат.) Си. Добавки меди уменьшают расстояние между верхней и нижней критическими граничными температурами [110].

ΔH° и о стандартных значениях энтропии растворения ΔS° в зависимости от c_i представлены в литературе [5, 60, 65, 66]

Ni-Al-H. Растворимость водорода при 400–600°C в α -фазе [0–12% (ат.) Al], рис. 426, в θ -фазе (Ni₃Al) и в β -фазе (NiAl) [30–32].

Ni-Au-H. Растворимость водорода в сплаве снижается при 1200°C вследствие добавки Au. Параметр взаимодействия $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Au}} = 3,3$ [0–7% (ат.) Au], см. рис. 426. Соблюдается закон Сивертса с \sqrt{p} . Значения ΔH и ΔS° снижаются на 15–20% [65].

Ni-Co-H. см. Co-Ni-H, рис. 426 [6, 150].

Ni-Cr-H. Растворимость водорода при 1100–1200°C, 0–20% (ат.) Cr, см. рис. 426 [60]. Расчет значений ΔG^E для 1100–1200°C [108].

Ni-Cu-H. Растворимость водорода при 700–1300°C, 0–100% (ат.)

Таблица 60

Параметры взаимодействия ϵ_{H}^i для систем Ni — добавка i — H

i	ϵ_{H}^i	Область справедливости		Литература
		$t, ^\circ\text{C}$	% (ат.)	
Al	1,90	1500–1700	< 10	[65]
Au	3,54	1500–1700	0–100	[65]
Cu	0,33	1500–1700	< 10	[60]
		1600	< 20	[61]
Cr	0,50	1500–1700	< 10	[5]
		1600	< 10	[61]
Co	0,73	1500–1700	0–100	[60]
		1600	< 20	[61]
Fe	1,20	1500–1700	< 10	[60]
		1600	< 30	[5]
Mo	3,36	1500–1700	< 5	[66]
		1500–1700	< 10	[5]
Si	2,99	1500–1700	< 10	[5]
		1600	< 3	[61]
W	5,75	1500–1700	< 10	[66]

Ni-Fe-H. см. Fe-Ni-H, рис. 426 [6].

Ni-Mo-H. Растворимость водорода для интервала температур 1150–1350°C, 0–20% (ат.) Mo [66], см. рис. 426.

Ni-Sb-H. Растворимость водорода в интервале температур 300–1000°C в α -фазе [0–8% (ат.) Sb], β -фазе [25–30% (ат.) Sb] и в фазе NiSb [45–55% (ат.) Sb] [112, 113].

Ni-Pd-H. см. Pd-Ni-H.

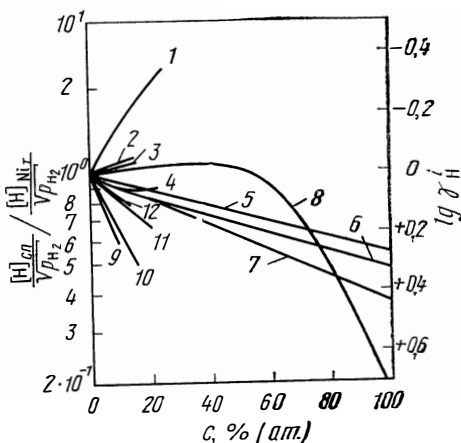
Ni—Si—H. Растворимость водорода для 400—600°C в α -фазе [0—10% (ат.) Si], β -фазе [22—25% (ат.) Si] и в γ -фазе [27,5—28,5% (ат.) Si]. В α -фазе прежде всего наблюдается возрастание [до 3% (ат.) Si], а далее снижение растворимости водорода $\gamma_{\text{H}}^{\text{Si}} = +(0,1 \div 0,14)$ [30—32]. При 1200°C найдено значение $\epsilon_{\text{H}}^{\text{Si}} = +4,6$ [60], см. рис. 426.

Ni—Ti—H. Растворимость водорода в β -Ti, Ti_2Ni и TiNi [114, 115].

Ni—V—H. Растворимость водорода в сплавах Ni—4,4% (ат.) V по сравнению с никелем возрастает. Коэффициент диффузии, проницаемость [73].

Рис. 426. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в Ni_T при температуре, °C:

1 — Zn, 500 [111]; 2 — Al, 400, 600 [30, 32]; 3 — Sb < 900 [112]; 4 — Cr, 1200 [60]; 5 — Fe, 1400 [6]; 6 — Co, 1400 [6]; 7 — Co, 840 [150]; 8 — Cu, 700—1200 [150]; 9 — Si, 1200 [60]; 10 — W, 1200 [66]; 11 — Mo, 1200 [111]; 12 — Au, 1200 [65].



Ni—W—H. Растворимость водорода в интервале температур 1150—1400°C, 0—15% (ат.) W, см. рис. 426, термодинамические значения, выполняется закон Сиверта с \sqrt{p} [66].

Ni—Zn—H. Растворимость водорода для 400—600°C в α -Ni [0—22% (ат.) Zn], β_1 -фазе [46—51% (ат.) Zn] и в γ -фазе [80% (ат.) Zn]. В α -Ni растворимость возрастает, см. рис. 426 [111].

Тройные системы с углеродом

Расплавы [14, 34]. Действие добавок на растворимость углерода в $\text{Ni}_{\text{ж}}$ описано в работе [34], рис. 427. Из соотношения $c^i = c + (\partial c / \partial c_i) \cdot c_i$ получается выражение, если ввести следующие сокращения

фактор растворимости $m_C^i = \partial c / \partial c_i$ и параметр взаимодействия

$$\omega_C^i = -m_C^i \cdot 100/c,$$

$$\lg c^i = 1,54 - 896/T + \lg (1 - \omega_C^i e^i / 100) \quad (1400 - 1700^\circ\text{C}) \quad [34].$$

Значение c^i — предел растворимости углерода при добавке c_i % (ат.) элемента i .

Зависимость параметра взаимодействия ω_C^i от атомного номера элемента может быть представлена в виде прямых, которые позволяют осуществить оценку действия ранее не измеренных добавок на растворимость углерода при 1600°C, рис. 428. Измеренные значения для ω_C^i и m_C^i представлены в табл. 61.

Ni—Al—C. Ni_3Al растворяет до 5,8% (ат.) C [116, 117].

Ni—Co—C, см. Co—Ni—C и рис. 429.

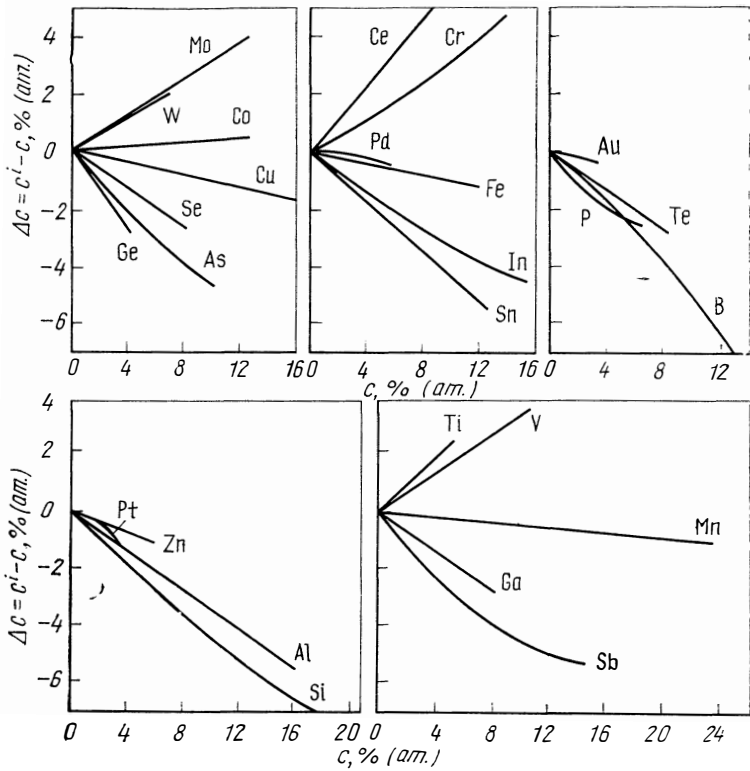


Рис. 427. Влияние третьих добавок на предел растворимости углерода в $Ni_{ж}$ при $1600^{\circ}C$ (c^i , c — пределы растворимости при добавке i в $Ni_{ж}$ и без нее [34])

Таблица 61

Параметры взаимодействия ω_C^i и факторы растворимости m_C^i для систем Ni — добавка i — C при $1600^{\circ}C$ [34]

i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i	i	ω_C^i	m_C^i
B	+3,53	-0,41	Co	-0,29	+0,033	In	+2,97	-0,34
Al	+3,44	-0,40	Cu	+0,96	-0,11	Sn	+3,84	-0,44
Si	+3,93	-0,45	Zn	+1,92	-0,22	Sb	+4,88	-0,56
P	+5,23	-0,60	Ga	+2,97	-0,34	Te	+2,92	-0,34
Ti	+4,00	+0,46	Ge	+5,80	-0,66	Ce	-4,92	+0,56
V	-2,96	+0,34	As	+4,63	-9,53	W	-2,62	+0,30
Cr	-2,54	+0,29	Se	+2,92	-0,34	Pt	0,00	0,00
Mn	+0,44	-0,05	Mo	-2,62	+0,30	Au	+0,96	-0,11
Fe	+0,96	-0,11	Pd	0,00	0,00			

Ni—Cr—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 800°C [118]. По данным [37, 38, 112], при комнатной температуре растворяется 6—8% (по массе) Cr₃C₂ [$\leq 5\%$ (ат.) C; 10,5% (ат.) Cr], при 1250°C — 12% (по массе) Cr₃C₂ [7% (ат.) C; 10,5% (ат.) Cr]. Эти значения гораздо больше, чем представленные в работе [118]. Усталостная прочность сплава Ni—20% (по массе) Cr возрастает при 700°C в результате добавки 1,2 и 3% (ат.) C; при 1300°C растворимость C равна примерно 1,2 и 3% (ат.) [119].

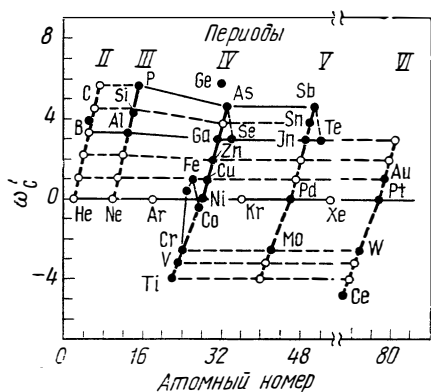


Рис. 428. Зависимость параметра взаимодействия ω_C^I от атомного числа Z третьего элемента добавки в Ni_ж при 1600°C на границе растворимости [34] (черные точки — экспериментальные значения, светлые — расчетные)

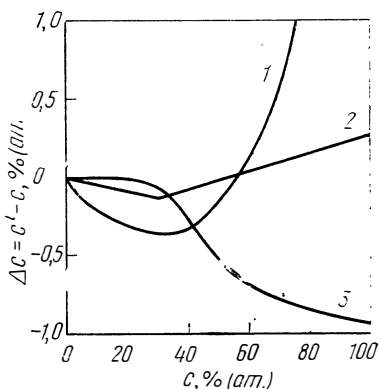


Рис. 429. Влияние железа, кобальта и меди на предел растворимости углерода в Ni_T при 1000°C (c^I , c — пределы растворимости при добавке i в Ni_T и без нее):
1 — Fe [154]; 2 — Co [42], 3 — Cu [120]

Ni—Cu—C. Предел растворимости углерода при 1000°C, см. рис. 429 [120].

Ni—Fe—C. Предел растворимости углерода и измерения активности в смесях CH₄+H₂, 800—1000°C [154], см. рис. 429.

Ni—Ge—C. Ni₃Ge растворяет до 3,1% (ат.) C [121].

Ni—In—C. Диаграмма состояния, поверхность расплава и изотермический разрез при 835°C, 0—30% (ат.) C; 0—35% (ат.) In [121, 122].

Ni—Mn—C. Растворимость водорода в расплавах Ni—Mn при 132°C, 0—100% Mn. При 35% (ат.) Mn появляется минимум растворимости, равный 5% (ат.) C [39].

Ni—Mo—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 1000°C [40]. По данным [37], при комнатной температуре может быть растворимо 12% (по массе) Mo₂C [3,5% (ат.) C; 7% (ат.) Mo], при 1200°C, напротив, по данным [38], только 8% (по массе) Mo₂C [2,3% (ат.) C, 4,6% (ат.) Mo].

Ni—Nb—C. При 1250°C может раствориться в никеле 3% (по массе) NbC [1,5% (ат.) C, 1,5% (ат.) Nb] [38, 112].

Ni—Sn—C. Ni₃Sn растворяет незначительное количество углерода, изменение параметров решетки никеля в результате добавок углерода или олова незначительно [116].

Ni—Ta—C. По данным [37], при комнатной температуре может быть растворимо 20% (по массе) TaC [6,5% (ат.) C 6,5% (ат.) Ta]; при 1250°C, напротив, по данным [38, 112], растворимо только 5% (по массе) TaC [1,5% (ат.) C, 1,5% (ат.) Ta].

Ni—Ti—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 870°C, нет тройных фаз. Растворимость углерода уменьшается в интервале температур 600—1260°C с ростом содержания титана [123]. Благодаря добавкам титана и углерода параметры решетки незначительно возрастают и снижается температура точки Кюри [123].

Ni—V—C. При 1250°C в никеле может растворяться 7% (по массе) VC [6,2% (ат.) C, 6,2% (ат.) V] [38].

Ni—W—C. По данным [37], в никеле может быть растворено при комнатной температуре 25% (по массе) WC [8,2% (ат.) C, 8,2% (ат.) W]; при 1250°C, напротив, только 12% (по массе) [3,7% (ат.) C; 3,7% (ат.) W] [38].

Ni—Zn—C. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 800°C, 0—25% (ат.) C, 0—45% (ат.) Zn [156].

Тройные системы с азотом

Расплавы. Влияние третьих добавок на растворимость азота в Ni_ж представлено на рис. 430 [25, 97]. Справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[N]_{\text{сп}}}{\sqrt{P_{N_2}}} / \frac{[N]_{Ni_{\text{ж}}}}{\sqrt{P_{N_2}}} \right] = -\lg \gamma_N^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \varepsilon_N^i c_i.$$

Параметры взаимодействия ε_N^i см. в табл. 62.

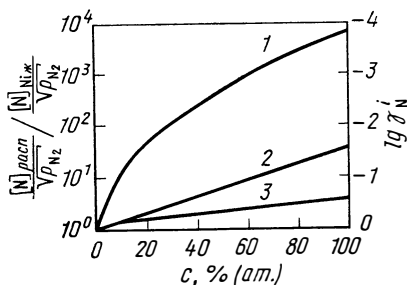


Рис. 430. Влияние хрома, железа и кобальта на растворимость азота в Ni_ж при 1600°C:

1 — Cr [97]; 2 — Fe [97]; 3 — Co [25]

Таблица 62

Параметры взаимодействия ε_N^i и e_N^i для систем Ni — добавка i — N при 1600°C

i	e_N^i	ε_N^i	Область справедливости, % (ат.)	Литература
Co	—0,0113	—2,63	< 20	[25]
Fe	—0,0156	—3,38	0—100	[97]
Cr	—0,0833	—16,90	< 10	[97]

Ni—Cr—N. Диаграмма состояния 0—100% Cr, 800—1200°C, изотермические разрезы при 800, 1150 и 1250°C. На превращение β -Cr в α -Cr при 1215°C сильно влияют содержания хрома и никеля, а также температура. Увеличение содержания хрома и никеля в твердых растворах γ -Ni—Cr приводит к повышению предела прочности при растяжении [124].

Ni—Mn—N. В фазе Mn₄N до 50% Mn может быть заменено атомами никеля, свойства фазы (Mn+Ni)₄N [125].

Ni—Ti—N. Растворимость в фазе TiNi и появление фазы Ti₄Ni₂N [126].

Тройные системы с кислородом

Расплавы. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в Ni_ж при 1550 или 1600°C приведено на рис. 431. Справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[\text{O}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \bigg/ \frac{[\text{O}]_{\text{Ni}_{\text{ж}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right] = -\lg \gamma_{\text{O}}^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \varepsilon_{\text{O}}^i c_i.$$

Параметры взаимодействия ε_{O}^i представлены в табл. 63.

Рис. 431. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в Ni_ж при температуре, °С:

1 — S, 1600 [54]; 2 — Te, 1600 [104],
3 — Fe, 1600 [58]; 4 — Cu, 1550 [102];
5 — O, 1600 [101]

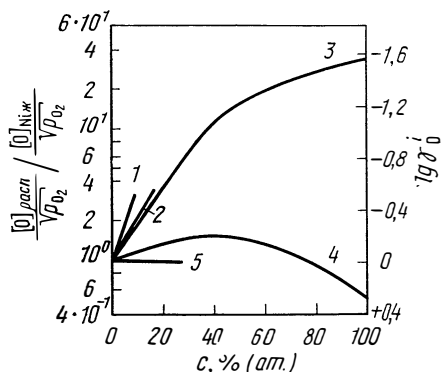


Таблица 63

Параметры взаимодействия ε_{O}^i для систем Ni — добавка i — O

i	ε_{O}^i	$t, ^\circ\text{C}$	Литература	i	ε_{O}^i	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
C	0	1500—1600	[53—55]	S	-11,5	1550	[54]
Cu	-2,1	1550	[102]	Te	-7,4	1600	[104]
Fe	-7,0	1600	[58]				

Ni—Cr—O. Диффузия кислорода в сплавах с 0—4,5% (ат.) Cr [105]. Окисление сплава Ni—Cr с 2,5—47% (ат.) Cr, 500—900°C [151] и сплава Ni—20% (ат.) Cr [152].

Ni—Ti—O. Диаграмма состояния, изотермический разрез при 900°C. Свойства (Ti₂Ni)_{1-x}O_x-фазы [57, 127] и фазы Ti₄Ni₂O [126].

Тройные системы с серой

Расплавы. Данные представлены на рис. 432. Для растворимости серы в Ni_ж и интервале температур 1500—1600°C справедливо приближенное выражение $\lg c_{\text{S}} = \frac{1}{2} \lg p_{\text{S}_2} - 4,8 + 11000/T - 4,34 \varepsilon_{\text{S}}^i c_i$, а также

$$\lg \left[\frac{[\text{S}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{S}_2}}} \bigg/ \frac{[\text{S}]_{\text{Ni}_{\text{ж}}}}{\sqrt{p_{\text{S}_2}}} \right] = -\lg \gamma_{\text{S}}^i = -4,34 \varepsilon_{\text{S}}^i c_i.$$

Параметры взаимодействия ε_{S}^i представлены в табл. 64.

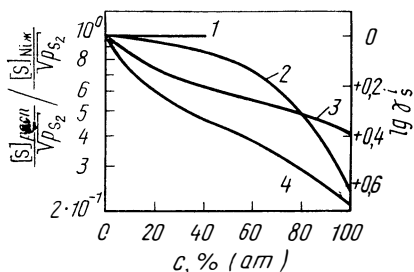


Рис. 432. Влияние третики добавок на растворимость серы в Ni_ж при температуре, °С:

1 — S, 1540 [59]; 2 — Cu, 1500 [55], 3 — Fe, 1540 [58]; 4 — Co 1540 [59]

Таблица 64

Параметры взаимодействия ϵ_S^i для систем Ni — добавка i — S

i	ϵ_S^i	$t, ^\circ\text{C}$	Литература	i	ϵ_S^i	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
S	0	1540	[59]	Cu	0	1600	[58]
Co	+3,1	1540	[59]	Fe	+1,3	1540	[58]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: Mc-Graw-Hill 1958.
- Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
- Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
- Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
- Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 739.
- Wooley, F. E.; Pehlke, R. D.: Trans. AIME 233 (1965) 1454.
- Bagshaw, T. et al.: J. Iron Steel Inst. 203 (1965) 160.
- Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 809.
- Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kobalt, Teil, A, Ergänzungsband, Weinheim: Verlag Chemie 1961.
- Петрова Е. Ф., Шварцман Л. А. — ЖФХ, 1965, т. 39, вып. 12, с. 3086.
- Schenck, H.; Froberg, M. G.; Jaspert, E.: Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 683.
- Lajitau, H.: Compt. Rend. C 267 (1968) 132.
- Dunn, W. W.; Mc Lellan, R. B.; Oates, W. A.: Trans. AIME 242 (1968) 2129.
- Turkdogan, E. T. et al.: J. Iron Steel Inst. 182 (1956) 274.
- Ковенский И. И. — ФММ, 1963, т. 16, вып. 4, с. 613.
- Mah, G.; Wert, C.: Trans. AIME 242 (1968) 1211.
- Smith, R. P.: Trans. AIME 230 (1964) 476.
- Шовенсин А. В., Минкевич А. Н., Шербединский Г. В. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1965, № 1, с. 95.
- Hehenkamp, T.: Acta Met. 14 (1966) 887.
- Ruhl, R. C.; Cohen, M.: Scripta Met. 1 (1967) 73.
- Филиппов Е. С., Вергман А. А., Самарин А. М. — «Изв. вуз. Черная металлургия», 1964, № 7, с. 162.
- Blossey, R. G.; Pehlke, R. D.: Trans. AIME 236 (1966) 28.
- Schenck, H.; Froberg, M. G.; Graf, H.: Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959) 533.
- Busch, T.; Dodd, R. A.: Trans. AIME 218 (1960) 488.
- Blossey, R. G.; Pehlke, R. D.: Trans. AIME 236 (1966) 566.

26. *Bérnard, J.*: Oxydation des Métaux, Paris: Gauthier-Villars 1962.
27. *Белов Б. Ф., Новохарский И. А., Лобанов Ю. А.* — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 3, с. 53.
28. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
29. *Elliott, J. F.; Gleiser, M.*: Thermochemistry for Steelmaking, Reading/Mass.: Addison-Wesley 1960.
30. *Witte, H.*: Neue Hütte 2 (1957) 749.
31. *Siegelin, W.; Lieser, K. H.; Witte, H.*: Z. Elektrochem. 61 (1957) 359.
32. *Lieser, K. H.; Witte, H.*: Z. Elektrochem. 61 (1957) 367.
33. *Schenck, H.; Lange, K. W.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 378.
34. *Schenck, H.; Froberg, M. G.; Stetnmetz, E.*: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1960) 37.
35. *Hütter, L. J.; Stadelmaier, H. H.; Fraker, A. C.*; Metall 14 (1960) 113.
36. *Köster, W.; Sperner, F.*: Arch. Eisenhüttenw. 26 (1955) 627.
37. *Gardner, A. G.*: Metallurgia (1953) 163.
38. *Kieffer, R.; Benesovsky, F.*: Hartmetalle, Wien, New York: Springer 1965.
39. *Petot, C.; Desre, P.*: Compt. Rend. C 264 (1967) 281.
40. *Fraker, A. C.; Stadelmaier, H. H.*: Trans. AIME 245 (1969) 847.
41. *Борусевич Л. К., Федоров Т. Ф., Попова Н. М.* — «Изв. АН СССР. Металлы». 1965, № 4, с. 159.
42. *Rao, K. K.; Nicholson, M. E.*: Trans. AIME 227 (1963) 1029.
43. *Sonon D. E.; Smith, G. V.*: Trans. AIME 242 (1968) 1527.
44. *Hütter, L. J.; Stadelmaier, H. H.; Hardy, W. K.*: Trans. AIME 218 (1960) 859.
45. *Рыбальченко Р. В., Чапорова И. Н., Третьяков В. И.* — ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 11, с. 2517.
46. *Еременко В. Н., Полякова В. М., Голубенко З. П.* «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Сб. № 3. Изд-во АН УССР, 1956, с. 73.
47. *Giamei, A. F.; Burma, J.; Rabin, S.; Cheng, M.; Freise, E. J.*: Kobalt 40 (1968) 124.
48. *Rüdiger, O.; Winkelmann, A.*: Techn. Mitt. Krupp 18 (1960) 19.
49. *Funke, V. F.*: Phys. Met. Metallogr. 10 (1960) no. 2, 50.
50. *Stadelmaier, H. H.; Duplessis, J. J.*: Metall 15 (1961) 763.
51. *Elsea, A. R.; Mc Bride, C. C.*: Trans. AIME 188 (1950) 154.
52. *Аверин В. В., Поляков А. Ю., Самарин А. М.* — «Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 8, с. 120.
53. *Fischer, A. W.; Ackermann, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 43.
54. *Fischer, A. W.; Ackermann, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 779.
55. *Traskins, E. S.*: Trans. AIME, 230 (1964) 820.
56. *Traskins, E. S.; Beck, W.*: Z. Metallkde. 58 (1967) 721.
57. *Nevitt, M. V.*: Trans. AIME 218 (1960) 327.
58. *Alcock, C. B.; Richardson, F. D.*: Acta Met. 6 (1958) 385.
59. *Alcock, C. B.; Cheng, L. L.*: J. Iron Steel Inst. 195 (1960) 169.
60. *Schenck, H.; Lange, K. W.*: Arch. Eisenhüttenw. 39 (1968) 673.
61. *Bagshaw, T.; Mitchell, A.*: J. Iron and Steel Inst. 204 (1966) 87.
62. *Weinstein, M.; Elliott, J. F.*: Trans. AIME 227 (1963) 285.
63. *Nozaki, H. et al.*: Tetsu — to — Hagané 49 (1963) 1451.
64. *de Kazinezy, F.; Lindberg, O.*: Jernkent. Ann. 144 (1960) 288.
65. *Lange, K. W.; Schenck, H.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 638.
66. *Lange, K. W.; Schenck, H.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 62.
67. *Eichenaue r, W.; Löser, W.; Witte, H.*: Z. Metallkde. 56 (1965) 287.
68. *Sacris, E. M.; Parlee, N. A. D.*: Met. Trans. 1 (1970) 3377.
69. *Hill M. L.; Johnson, E. W.*: Acta Met. 3 (1955) 566.
70. *Grimes, H. H.*: Acta Met. 7 (1959) 782.
71. *Ramsley, C. E.; Talbot, D. E. J.*: Z. Metallkde. 46 (1955) 328.
72. *Fischer, W.*: Z. Naturforsch. 22a (1967) 1581.
73. *Ebisuzaki, Y.; Kass, W. J.; O'Keefe, M.*: J. Chem. Phys. 46 (1967) 1373.

74. Eichenauer, W.: Rev. Met. 57 (1960) 943.
75. Euringer, G.: Z. Physik 96 (1935) 37.
76. Scherrer, S.; Lozes, G.; Deviot, B.: Compt. Rend. B 264 (1967) 1499.
77. Ebisuzaki, Y.; O'Keefe, M.: J. Chem. Phys. 48 (1968) 1867.
78. Satterfield, C. N.; Jino, H.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 7 (1968) 214.
79. Janko, A.; Pielaszek, J.: Bull. Acad. Polon. Sci. (Chim) 15 (1967) 569.
80. Baranowski, B.; Skoskiewicz, T.: Acta Phys. Polon. 33 (1968) 349.
81. Boniszewski, T.; Smith, G. G.: Acta Met. 11 (1963) 165.
82. Wilcox, B. A.; Smith, G. G.: Acta Met. 12 (1964) 371.
83. Wilcox, B. A.; Smith, G. G.: Acta Met. 13 (1965) 331.
84. Попов К. В., Нечай Е. П. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1966, № 1, с. 172.
85. Мороз Л. С., Колятин Н. Н., Теодорович В. П., Дерябина В. И. — ФММ, 1963, т. 16, вып. 5, с. 737.
86. Нечай Е. П., Попов К. В. — ФММ, 1966, т. 21, вып. 1, с. 111.
87. Lafitan, H.; Gendrel, P.; Jacue, L.: Compt. Rend. C 263 (1966) 1033.
88. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil B, Lieferung 3, Weinheim: Verlag Chemie 1966.
89. Diamond, S.; Wert, C.: Trans. AIME 239 (1967) 705.
90. Smith, R. P.: Trans. AIME 236 (1966) 1224.
91. Матосян М. А., Голиков В. М. — «Изв. АН АрССР. Серия «Физика», 1967, № 2, с. 352.
92. Walker, B. F.; Johnson, V. A.; Hahn, W. C.; Wood, J. D.: Trans. AIME 242 (1968) 1233.
93. Zwell, L.; Fasiska, E. J.; Nakada, Y.; Keh, A. S.: Trans. AIME 242 (1968) 765.
94. Bozorth, R. M.: Ferromagnetism, New York: Van Norstrand 1951.
95. Strong, H. M.: Trans. AIME 233 (1965) 643.
96. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nickel, Teil B, Lieferung 2, Weinheim: Verlag Chemie 1966.
97. Humbert, J. C.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 218 (1960) 1076.
98. Wriedt, H. A.; Gonzales O. D.: Trans. AIME 221 (1961) 532.
99. Белов Б. Ф., Новохатский И. А., Лобанов Ю. А. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1967, № 3, с. 53.
100. Lloyd, G. J.; Martin, J. W.: Metal Sci. J. 7 (1973) 75.
101. Аверин В. В., Поляков А. Ю., Самарин А. М. — «Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 8, с. 120.
102. Tanskins, E. S. et al.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 446.
103. Bowers, J. E.: J. Inst. Metals 90 (1962) 321.
104. Wriedt, H. A.; Chipman, J.; J. Metals 8 (1965) 1195.
105. Goto, S.; Nomaki, K.; Koda, S.: J. Japan Inst. Metals 31 (1967) 600.
106. Smithells, C. J.; Ransley, C. E.: Proc. Roy. Soc. A 155 (1936) 195.
107. Barlow, R.; Grundy, P. J.: J. Mater. Sci. 4 (1969) 797.
108. Бурыйлев Б. П. — ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 4, с. 822.
109. Blakemore, J. S.; Oates, W. A.; Hall, E. O.: Trans. AIME 242 (1968) 332.
110. Blakemore, J. S.; Hall, E. O.: Trans. AIME 242 (1968) 333.
111. Lieser, K. H.; Rinck, G.: Z. Elektrochem. 61 (1957) 357.
112. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil B, Lieferung 1, Weinheim: Verlag Chemie 1965.
113. Fukusima, M.; Mitui, S.: Sci. Rept. Tohoku Univ., K. Honda, Anniversary Volume (1936) 940.
114. Mc Quillan, A. D.: J. Inst. Metals 80 (1951/52) 363.
115. Грушина В. В., Родин А. М., Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1965, № 6, с. 148.
116. Stadelmaier, H. H.; Hütter, L. J.: Acta Met. 7 (1959) 415.
117. Stadelmaier, H. H.; Hütter, L. J.: Acta Met. 6 (1958) 367.
118. Köster, W.; Kabermann, S.: Arch. Eisenhüttenw. 26 (1955) 627.
119. Roesch, K.; Zeuner, H.: Giesserei 46 (1959) 202.
120. Nicholson, M. E.: Trans. AIME 224 (1962) 533.
121. Hütter, L. J.; Stadelmaier, H. H.: Z. Metallkde. 50 (1959) 199.

122. Hütter, L. J.; Stadelmaier, H. H.; Fraker, A. C.: Metall 14 (1960) 21.
123. Stover, E. R.; Wulff, J.: Trans. AIME 215 (1959) 127.
124. Abrahamson II, E. P.; Grant, N. J. In Ductile Chromium, ASM, Cleveland/Ohio (1957) 277.
125. Juza, R.; Deneke, K.; Puff, H.: Z. Elektrochem. 63 (1959) 551.
126. Rozno, A. G.; Heintzelmann E. F.; Buehler, W. J.; Gilfrich, J. V.: Trans. ASM 58 (1965) 415.
127. Rostoker, W.: J. Metals (1955) 113.
128. Mueller, M. H.; Knott, H. W.: Trans. AIME 227 (1963) 674.
129. Comm-Nougué, J.; Morin, F.; Béranger, G.; Lacombe, P.: Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 779.
130. Morin, F.; Rigoud, M.: Can. Met. Quart. 9 (1970) 521.
131. Billman, F.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1198.
132. Сумин С. Н., Тумарев А. С. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1972, № 5, с. 34.
133. Tuma, H.; Lobl, K.: Kovove Mat. 10 (1972) 221.
134. Cadeville, M. C.; Lapierre M. F.: Scripta Met. 6 (1972) 399.
135. Tankins, E. S.: Met. Trans. 1 (1970) 2337.
136. Wagner, C.: Acta Met. 20 (1972) 803.
137. McLellan, R. B.; Oates, W.: Acta Met. 21 (1973) 181.
138. Skosklewics, T.: Phys. stat. sol. (a) 6 (1971) 29.
139. Wright, J. H.; Hocking, M. G. Met. Trans. 3 (1972) 1749.
140. Robertson, W. M.: Z. Metallkde. 64 (1973) 436.
141. Nakada, Y.; Keh, A. S.: Met. Trans. 2 (1971) 441.
142. Berry, B. S.: J. Appl. Phys. 44 (1973) 3792.
143. Weinstein, A. M.; Ferraglio, P.; Mukherjee, K.: Mat. Sci. Eng. 8 (1971) 198.
144. Ramanarayanan, T. A.; Rapp, R. A.: Met. Trans. 3 (1972) 3239.
145. Hales, R.; Chill, A. C.; Wild, R. K.: Corrosion Sci. 13 (1973) 325.
146. Rocarics, J. C.; Rigaud, M.: Scripta Met. 5 (1971) 59.
147. Caplan, D.; Graham, M. J.; Cohen, M.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1205.
148. Graham, M. J.; Cohen, M.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 879, 883.
149. Boery, L.; Paidassi, J.: Mem. Sci. Rev. Met. 67 (1970) 477.
150. Jones, F. G.; Pehlke, R. D.: Met. Trans. 2 (1971) 2655.
151. Hoch, P.; Cihal, V.: Métaux-Corrosion-Ind. 45 (1970) 385.
152. Takei, A.; Nii, K.: J. Japan Inst. Metals 36 (1972) 853.
153. Chambard, C.; Grégoire, P.; Azon, P.; Bastian, P.: Mem. Sci. Rev. Met 69 (1972) 557.
154. Wada, T.; Wada, H.; Elliott, J. F.; Chipman, J.: Met. Trans. 2 (1971) 2199.
155. Lange, K. W.; Ksinsik, D.; Schenek, H.: Erzmetall 25 (1972) 232.
156. Stadelmaier, H. H.; Hammad, F. H.: Metall 15 (1961) 124.

Глава 11

МЕТАЛЛЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ (Е. Рауб)

ПАЛЛАДИЙ

Палладий — водород

После первой публикации Т. Грахама система Pd—H многократно исследовалась, и в настоящее время она является наиболее изученной [1—4]. Несмотря на это, некоторые вопросы до конца еще не ясны и нередко с новыми исследованиями также появляются новые проблемы. Кроме специальных научных и технических вопросов электрохимии, гетерогенного катализа, водородных электродов в топливных элементах, разделения изотопов, на передний план встали вопросы разработки многочисленных аспектов общей

тсии металлического состояния. В этой связи следует упомянуть недавнее сделанное открытие сверхпроводимости сплавов Pd—H [132—134].

Диаграмма состояния систем Pd—H и Pd—D [2—4], рис. 433—436. Фазы: выше 300°C Pd (г.ц.к., температура плавления 1550°C) поглощает до 41% (ат.) H при давлении до 1000 ат, при низких температурах происходит расслоение, а именно появляется β-фаза (также г.ц.к.) с атомами водорода в октаэдрических местах [5, 6, 23]. Структура характеризуется как

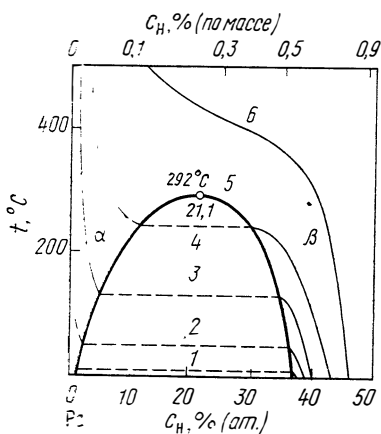


Рис. 433. Система Pd—H с изобарами [2—4], 0,1 МПа (ат):

1 — 10^{-2} ; 2 — 10^{-1} ; 3 — 10^0 ; 4 — 10^1 ; 5 — 10^2 ; 6 — 10^3

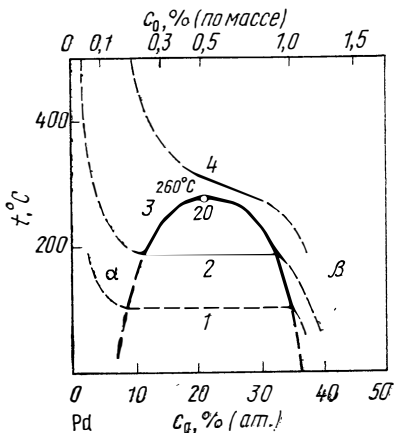


Рис. 434. Система Pd—D с изобарами [2—4], 0,1 МПа (ат):

1 — 1; 2 — 10; 3 — 35; 4 — 50

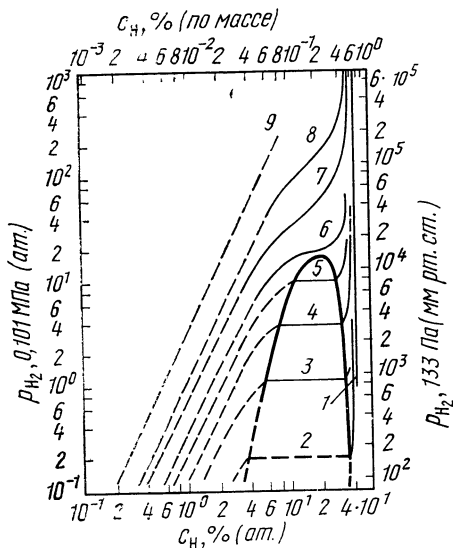


Рис. 435. Изотермы (p, c) в системе Pd—H [2—4], °C:

1 — 0; 2 — 100; 3 — 150; 4 — 200; 5 — 250; 6 — 500; 7 — 1000

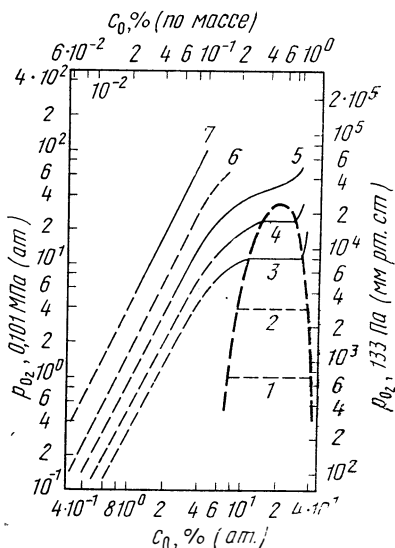


Рис. 436. Изотермы (p, c) в системе Pd—H [2—4], °C:

1 — 100; 2 — 150; 3 — 200; 4 — 250; 5 — 300; 6 — 400; 7 — 500; 8 — 1000

сильно неупорядоченная типа NaCl. При давлениях до 25000 ат и температурах от -40°C до комнатной в β -фазе растворяется до 55% (ат.) H [27]. Благодаря катодному насыщению содержание водорода может достигать 68% (ат.) [7]. Из экспериментов по нейтронному облучению при низких температурах и наличии максимумов при 50 К на кривых изменения удельной теплоемкости и электросопротивления в зависимости от температуры можно заключить, что существуют два типа β -ячеек, причем в одном случае все атомы водорода находятся в октаэдрических пустотах, а в другом лишь 25% атомов водорода занимают тетраэдрические места [24]. В β -фазе водород существует предположительно в виде не протонов, а аннионов. Однако при этом палладий, выступающий как донор электронов, не обладает размерностями иона [135].

Растворимость [1—4, 114], рис. 435—437. Равновесие водорода измерялось преимущественно при более высоких концентрациях [$>10\%$ (ат.) H]. Для низких концентраций водорода известно только несколько значений растворимости при 1 ат [8]. Равновесие $\text{H}_2=2[\text{H}]_{\text{Pd}}$ при температурах ниже 200°C устанавливается очень медленно и трудно в основном из-за неактивной или загрязненной поверхности. Использованием катализаторов

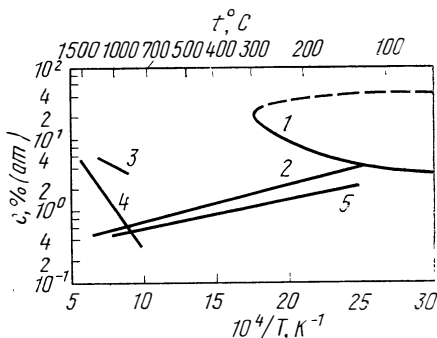


Рис. 437. Пределы растворимости водорода и углерода, а также изобарная растворимость водорода и дейтерия в палладии:

1 — H; 2 — H, 0,1 МПа (1 ат) [8]; 3 — C [43]; 4 — C [44]; 5 — D, 0,1 МПа (1 ат) [10, 12]

(UH_3 , UD_3 восстановленной меди, порошка палладия [22]) или катодной обработкой эти трудности частично можно преодолеть. При установлении равновесных значений в двухфазной области появляются гистерезисные явления, причем равновесное давление при дегазации лежит примерно на 50% ниже значения, которое устанавливается при насыщении. Принято, что это вызвано малой подвижностью атомов палладия при α - β -превращении. Вследствие указанных трудностей по установлению равновесия при низких температурах данные разных авторов значительно различаются. Кривые, представленные на рис. 433—436, основываются в значительной мере на кривых и значениях растворимости, которые приведены в работах [2, 3]. В отдельных случаях получены соотношения между давлением водорода и равновесной растворимостью, причем содержание водорода выражено либо в c , % (ат.), либо в виде соотношения $r = \text{H}/\text{Pd} = c/(100 - c)$.

Водород [3]. По данным различных авторов определено соотношение [9]

$$[\text{H}]_{\text{Pd}_T} : \frac{1}{2} \lg p = \lg r + 4,20 - 521,0/T - 926 r/(T - 215) (0 - 300^{\circ}\text{C}) [9]$$

$$\text{или } \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,12 + 535/T \quad [<3\% \text{ (ат.) H, } 0 - 1000^{\circ}\text{C}] [8].$$

Измерения [114] при 10^{-8} мм рт. ст. и в интервале температур от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$ хорошо совпадают с указанными выше. На основе теоретических представлений определено следующее соотношение [10]:

$$\frac{1}{2} \lg p = \lg \frac{r}{0,59 - r} + 3,74 - 445,6/T - 1672 \cdot r/T \quad (0 - 300^{\circ}\text{C}) [10].$$

Результаты исследования [11] при низких температурах в области α -фазы могут быть описаны уравнением

$$\frac{1}{2} \lg p = \lg \frac{r}{1-r} + 4,24 - 505,5 T - 983,5 r/T - 4,380 \cdot 10^6 r/T^2$$

(от -78 до $+175^\circ\text{C}$) [3, 11].

Аналогичные приближенные формулы для области β -фазы представлены в работе [3].

Дейтерий. По данным [10, 12], для соотношения $r_{\text{H}}/r_{\text{D}}$ при постоянном p_{H_2} справедливо выражение

$$\lg (r_{\text{H}}/r_{\text{D}}) = -0,094 + 161,5/T \quad (0 - 1000^\circ\text{C})$$

и поэтому $[D]_{\alpha-\text{Pd}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,0 + 374/T$ [$< 3\%$ (ат.) $0 - 1000^\circ\text{C}$] или $\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,3 + 443/T$

$$[< 0,5\% \text{ (ат.) } D, 10^{-8} \text{ мм рт. ст., от } -100 \text{ до } +300^\circ\text{C}] \text{ [114]}$$

и для низких температур и высоких давлений

$$\frac{1}{2} \lg p = \lg \frac{r}{1-r} + 4,215 - 412,5/T - 983,5 r/T - 3,94 \cdot 10^6 r/T^2$$

(от -78 до $+175^\circ\text{C}$) [11].

Три тий $[T]_{\alpha-\text{Pd}}$:

$$\lg r = \frac{1}{2} \lg p - 2,62 + 103,9/T \quad (200 - 400^\circ\text{C}) \text{ [3].}$$

Пределы растворимости, рис. 433—437

Давление диссоциации β -фазы [2, 3]:

$$\lg p_{\text{H}_2} = 7,48 - 1877/T \quad (0 - 250^\circ\text{C}) \text{ [3];}$$

$$\lg p_{\text{H}_2} = 7,65 - 2039/T \quad (\text{от } -78 \text{ до } +175^\circ\text{C}) \text{ [9, 31];}$$

$$\lg p_{\text{D}_2} = 7,51 - 1696/T \quad (200 - 300^\circ\text{C}) \text{ [3];}$$

$$\lg p_{\text{D}_2} = 8,0 - 1940/T \quad (\text{от } -78 \text{ до } +175^\circ\text{C}) \text{ [9].}$$

Термодинамические значения [3, 25, 138]

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Pd}_\Gamma}: \Delta G^\circ = -2454 + 12,25 T \quad (c \rightarrow 0, 0 - 1000^\circ\text{C}) \text{ [8, 9, 114];}$$

$$\frac{1}{2} \text{D}_2 = [\text{D}]_{\text{Pd}_\Gamma}: \Delta G^\circ = -1710 + 11,7 T \quad (c \rightarrow 0, 200 - 1000^\circ\text{C}) \text{ [10, 12]}$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = -2030 + 13,2 T$$

$$[< 0,5\% \text{ (ат.) } D, \text{ от } -100 \text{ до } +300^\circ\text{C}] \text{ [114];}$$

$$1/x \alpha \text{Pd}_\alpha + \frac{1}{2} \text{H}_2 = 1/x \text{PdH}_x: \Delta G^\circ = -4663 + 10,9 T$$

$$(\text{от } -78 \text{ до } +250^\circ\text{C}) \text{ [11];}$$

$$1/x \alpha \text{Pd}_\alpha + \frac{1}{2} \text{D}_2 = 1/x \text{PdD}_x: \Delta G^\circ = -4436 + 11,7 T$$

$$(\text{от } -78 \text{ до } +175^\circ\text{C}) \text{ [11].}$$

Теплоты растворения для $\frac{1}{2}$ моля H_2 или D_2 в α - или β -фазах возрастают примерно от -2 ккал для $c \rightarrow 0$ примерно до $-4 \div (-5)$ ккал в области смешения, чтобы снова упасть для $c > 35\%$ H примерно до -3 ккал. Напротив, энтропия растворения остается практически постоянной и равна около $12 \text{ кал } \text{K}^{-1} (\frac{1}{2} \text{ моля } \text{H})^{-1}$ [3]. На основе теоретических представле-

ний химический потенциал μ_{H} можно представить как состоящий из двух частей, характеризующий электронное и протонное состояния водорода, т. е. электронная структура палладия в высшей степени ответственна за состояния равновесия в системе Pd—H [16, 22].

Диффузия [3, 19, 20, 37, 38, 40]

$$[\text{H}]_{\text{Pd}_T} : D = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-5760/RT) \text{ (от } -78 \text{ до } +500^\circ\text{C) [37];}$$

$$[\text{D}]_{\text{Pd}_T} : D = 2,5 \cdot 10^{-3} \exp(-5150/RT) (20 - 100^\circ\text{C) [13];}$$

$$[\text{T}]_{\text{Pd}_T} : D = 10,5 \cdot 10^{-3} \exp(-6220/RT) (16 - 50^\circ\text{C) [38].}$$

Для водорода существуют многочисленные измерения значений D_0 в интервале $(3-11) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и энергии активации 5,4—6,1 ккал/моль. Коэффициент диффузии дейтерия примерно в 1,5 раза выше, чем водорода при комнатной температуре.

Тепло- и электроперенос водорода в Pd_T см. табл. 3 и 4.

Проницаемость [14, 19—21, 40], мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}

$$\text{H}_2 \text{ через Pd}_T : P = 4,3 \cdot 10^{-4} \exp(-3745/RT) (0 - 400^\circ\text{C) [14];}$$

$$P = 5,6 \cdot 10^{-4} \exp(-4190/RT) (300 - 700^\circ\text{C) [40];}$$

и

$$\text{D}_2 \text{ через Pd}_T : P = 4,4 \cdot 10^{-4} \exp(-4430/RT) (300 - 700^\circ\text{C) [40].}$$

Проницаемость водорода и дейтерия в палладии исследована во многих работах, однако, из-за технических трудностей не до конца. Результаты значительно колеблются. Необходимы особые условия эксперимента, чтобы получить воспроизводимые результаты, при этом нужно принимать во внимание реакции на поверхности и диффузию. Особенно поразительны явления пассивации и отравления поверхности, которые ведут к уменьшению или к полному прекращению проницаемости. Отравление появляется в случае использования застойного технического H_2 [15], потому что образуется инертный слой из загрязнений газообразного водорода. Веществами, отравляющими поверхность, являются H_2S , а также углеводороды. SiF_4 и HCl в присутствии железа не оказывают влияния. Высокая активность поверхности может быть получена при нагреве образца выше 400°C . При высоких давлениях H_2 проницаемость определяется диффузией водорода в решетке металла. При более низких температурах и малых значениях p_{H_2} проницаемость контролируется поверхностными реакциями диссоциации молекулы H_2 , хемосорбцией и рекомбинацией при переходе атомов водорода.

Абсорбция [2—4] значительно зависит от состояния поверхности образцов, чистоты и скорости потока газа, от условий нагрева и степени деформации образца, а также от использования катализаторов или активации с помощью ранее осуществленного катодного насыщения (см. также диаграмму состояния и проницаемость). Абсорбция может контролироваться диффузией, если нет загрязнений на поверхности.

Изотопное разделение [2, 16—18]. При 25°C равновесное давление D_2 над $\beta\text{-Pd}$ в 6 раз выше, чем для H_2 (см. рис. 433—436), и в случае трития примерно в 10 раз выше, поэтому при абсорбции водорода в палладии происходит обогащение газовой фазы дейтерием и тритием. В интервале температур от $+50$ до -78°C с помощью этого метода фактор разделения $[(\text{H}/\text{D})_{\text{газ}}/(\text{H}/\text{D}_{\text{Pd}})]$ достигает 2,25—3,7 с ростом температуры и над α -фазой разделение уменьшается. При электролизе смеси воды (HDO) выделяется преимущественно H_2 , жидкая фаза обогащается дейтерием. Преимущественная абсорбция H_2 на палладиевом электроде приводит к дальнейшему разделению. Теоретически достижимый фактор разделения равен примерно 9, практически 3—9. Различные коэффициенты диффузии дейтерия и водорода приводят в результате проницаемости к разделению, равному при-

мере 1.7. потому что изотопный эффект при растворении противоположный

Параметры решетки. В области α -фазы заметен лишь очень незначительный эффект, значение a возрастает от 3,890 до 3,894 Å при 1,5% (ат.) H [2]. При α - β -переходе и 25°C значение a возрастает до 4,025 Å [5, 6].

Удлинение. При поглощении вплоть до насыщения изменения удлинения образца составляет от 1,2 до 8% [2].

Электросопротивление, рис. 438. Существуют многочисленные работы [2—4], результаты которых позволяют дать общую картину: в области α -фазы в интервале температур от комнатной до 500°C и концентраций до 10% (ат.) H справедливо выражение: $\rho = \rho_0(1 + 0,022c)$. При комнатной температуре в двухфазной области до 35% (ат.) H отношение ρ/ρ_0 возрастает примерно линейно и далее проходит при 42% (ат.) через плоский максимум, чтобы затем снова уменьшиться. В результате экспериментов при давлениях до 25000 ат было показано, что отношение ρ/ρ_0 уменьшается до 0,9 [27]. При изменении электросопротивления образцов с 37% (ат.) H в зависимости от температуры при 50 K наблюдается максимум, что необходимо связывать с образованием упорядоченной структуры β -фазы при низких температурах [24]. Растворенный дейтерий вызывает возрастание сопротивления при 25°C в области ($\alpha + \beta$) несколько сильнее, чем водород (см. рис. 438).

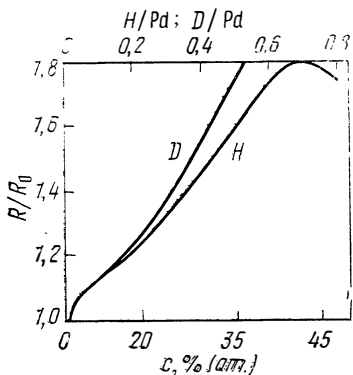


Рис. 438. Изменение сопротивления R/R_0 палладия в случае добавки водорода и дейтерия при 25°C [2, 26]

во влиянии водорода и дейтерия не обнаружено. Гистерезисные явления в опытах с поглощением или дегазацией не установлены. Опыты по изменению магнитной восприимчивости, обусловленной термическим расширением решетки, позволяют понять, что различающиеся значения χ для α - и β -фаз прежде всего объясняются расширением решетки и в меньшей степени электронными эффектами [29].

Термо-э. д. с. [2, 30, 39]. Из результатов по термо-э. д. с., представленных на рис. 440, для области α -фазы при 18°C можно вывести уравнение (V , мкВ/°C): $V = -6,8 + 3,15c$. В интервале температур 10—100 K, а также концентраций 0—42% (ат.) H проведены тщательные исследования [24], в которых обнаружены сложные зависимости термо-э. д. с. от температуры и концентрации. При давлениях водорода 5—14000 ат значение $\lg V$ пропорционально летучести [39].

Коэффициент Холла. Изменение значения R_H , по данным [31], доказано не было.

Фотоэлектрическая чувствительность образцов палладия в виде фольги уменьшается с ростом содержания водорода в интервале температур от —80 до —195°C [32].

Внутреннее трение. Влияние водорода на внутреннее трение зависит от состояния палладия, величины зерна и степени чистоты, причем существует аналогия с поведением при фиксации твердости. В работе [36] наблюдали два пика затухания при 75 и 105 K после электролитического поглощения водорода высококислотными образцами палладия в виде проволоки. Высота пика при 75 K зависит от содержания водорода в палладия и объясняется напряженным состоянием пар H в β -фазе. Второй пик зависит от степени

Магнитная восприимчивость [2, 28]. χ линейно падает от значения для чистого палладия ($550 \cdot 10^{-6} - 600 \cdot 10^{-6}$ см³/г-атом) в гетерогенной области ($\alpha + \beta$) с увеличением содержания водорода или дейтерия до значения, равного примерно нулю в слабодиамагнитной β -фазе, рис. 439. Различия

чистоты палладия и термообработки, а интерпретируется как инк. возникающий в результате обработки холодом [91].

Твердость. Изменения твердости при электролитическом поглощении и уменьшении содержания водорода зависит от состояния Pd. В общем случае твердость α -Pd зависит от концентрации водорода. В случае наклепанного палладия твердость быстро падает после перехода границы насыщения из α - в область ($\alpha+\beta$), затем снижается медленно. При неполном отжиге палладия твердость остается неизменной в ($\alpha+\beta$)- и в гомогенной β - областях [2]. В результате повторного насыщения и уменьшения содержания водорода, например в результате нагрева и охлаждения,

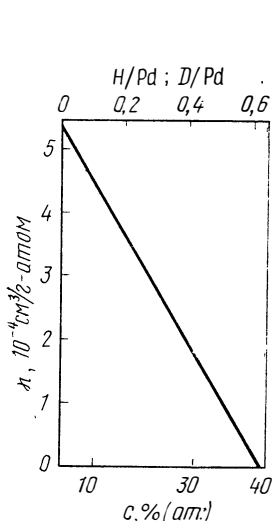


Рис. 439. Влияние водорода и деформации на магнитную восприимчивость χ палладия [2]

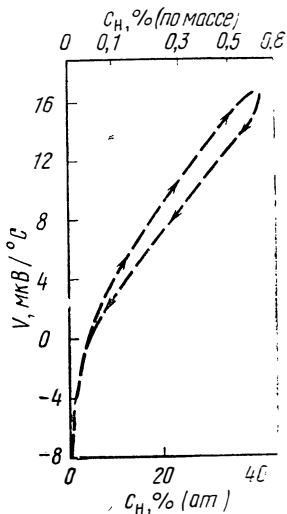


Рис. 440. Влияние водорода на термо-э. д. с. V палладия при 18°C [2]

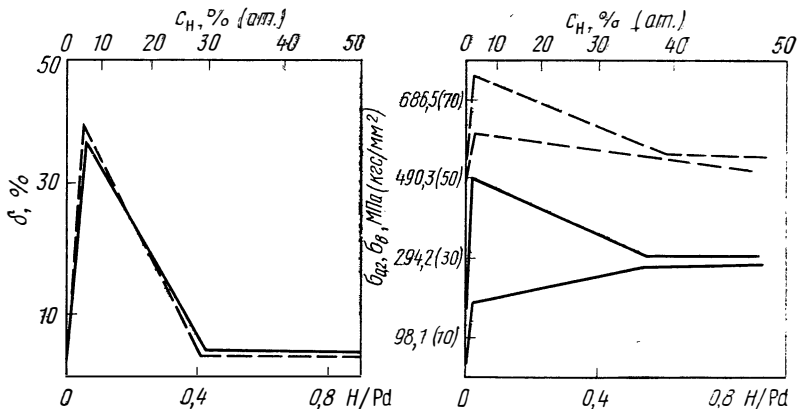


Рис. 441. Влияние водорода на относительное удлинение при разрыве δ . предел прочности при растяжении σ_B и предел текучести $\sigma_{0.2}$ образцов; палладия (сплошные кривые — образцы отожжены при 900°C перед электролитическим насыщением пунктирные — насыщение образцов в деформированном исходном состоянии)

появляются трещины, а в образцах в виде фольги появляется коробление, обусловленное изменением объема при α - β -превращении [2].

Механические свойства [33, 34]. Модуль упругости, предел текучести при растяжении и предел прочности при растяжении постоянно падают после начального подъема с ростом концентрации [33]. После полного превращения в β -фазе приведенные параметры изменяются лишь незначительно. В образцах водородсодержащего палладия значения свойств уменьшаются быстрее с ростом температуры, чем образцов палладия, не содержащих водорода. В работе [34] исследованы прочностные характеристики образцов палладия в виде проволоки при комнатной температуре, электролитически насыщенных водородом, после наклепа и нагрева в зависимости от концентрации водорода; значительная часть результатов представлена на рис. 441. По данным [33], получен начальный подъем показателей свойств до достижения пределов растворимости, который равен примерно 2% (ат.), а далее свойства непрерывно снижаются. Рост удлинения отмечен в ранней работе [35]. Из рис. 441 следует, что содержание водорода в гомогенной β -фазе в общем случае оказывает незначительное влияние на прочностные свойства палладия; лишь предел текучести нагретых образцов возрастает с увеличением доли фазы β в α -фазе. В обычных условиях измеренные свойства образцов, отвечающих двухфазному полю диаграммы состояния, постоянно уменьшаются.

Палладий — углерод

Диаграмма состояния [41, 42]. Стабильные карбиды отсутствуют, эвтектическая система с $T_e = 1504^\circ\text{C}$, выделения углерода в виде шаровидного графита [42]. Стабильный монокарбид существует в газовой фазе [45, 56].

Пределы растворимости [42, 43, 44], рис. 437. По данным [43] и [44], пределы растворимости значительно различаются,

$$[C]_{Pd_T}: \lg c = 1,58 - 1262/T \quad (900 - 1200^\circ\text{C}) \quad [43]$$

$$\text{или } \lg c = 2,42 - 3022/T \quad (800 - 1400^\circ\text{C}) \quad [44].$$

Рентгенографическое исследование при 1400°C не обнаружило изменения параметров при высокой растворимости углерода [42].

Термодинамические значения [43, 44]

$$C = [C]_{Pd_T}: \Delta G^\circ = 5770 - 1,92 T \quad (900 - 1200^\circ\text{C}) \quad [43]$$

$$\text{или } \Delta G^\circ = 13820 + 1,92 T \quad (800 - 1400^\circ\text{C}) \quad [44].$$

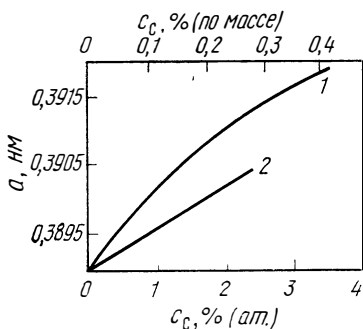


Рис. 442. Влияние углерода на параметры решетки a палладия по данным: 1 — [44]; 2 — [47]

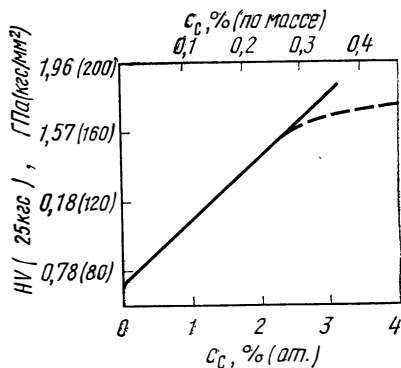


Рис. 443. Влияние углерода на твердость HV закаленных образцов палладия при комнатной температуре [44]

Диффузия [44]. Быстрая диффузия при 1400—1700°C через мембраны. *Теплоперенос*, см. табл. 3.

Абсорбция. Ниже эвтектической температуры реакция с углеродом вялая [42].

Параметры решетки [42, 44, 47], рис. 442.

Твердость [44], рис. 443.

Палладий — азот

Азот до 1400°C в палладии не растворим [48].

Палладий — кислород

Диаграмма состояния [49, 50]. Фазы: PdO тетрагональная, диссоциирует при 1 ат O₂ и 870°C.

Растворимость [51, 52]. По данным [51], с помощью гравиметрического метода зафиксировано возрастание массы образцов при температурах выше 900°C, что следует объяснить увеличивающейся изобарной растворимостью кислорода [≈0,5% (ат.) O при 1200°C и 1% (ат.) O₂] и с ростом температуры. При низкой температуре растворимость кислорода незначительная [52, 53].

Давление диссоциации PdO [50]

$$\lg p_{O_2} = 10,27 - 11750/T \quad (650 - 900^\circ\text{C}) \quad [50]^*$$

Термодинамические значения [50, 53—57]

$$\text{Pd}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PdO}_T : \quad \Delta G^\circ = -26880 + \\ + 23,5 T \quad (650 - 900^\circ\text{C}) \quad [50, 57]^*$$

Диффузия. Появление внутреннего окисления и склонности к водородной болезни (см. Cu—H—O) следует объяснить измеримой диффузией при более высоких температурах.

Абсорбция и испарение PdO. При нагреве компактного палладия в атмосфере O₂ и давлениях выше давления диссоциации PdO при потускнении поверхности палладия происходит медленное образование пленки PdO, толщина которой зависит от температуры и времени нагрева, и через определенное время наступает положение равновесия. Настоящие пленки оксидов не появляются [58—60]. Однако PdO (тетрагональная) фиксируется с помощью рентгенографического анализа после нагрева в атмосфере O₂ при 800°C [51]. Губка палладия должна быть переокисленной. Хотя давление диссоциации PdO > 1 ат, при нагреве в O₂ при 1 ат выше 900°C наблюдается прежде всего быстро увеличивающийся с температурой прирост массы, который через определенное время в зависимости от температуры сменяется сокращением массы, в результате чего масса может оказаться меньше начальной [51, 52] рис. 444. В результате медленного охлаждения на воздухе и нагрева до 500—800°C в вакууме или инертной атмосфере в дальнейшем можно избежать поглощения кислорода. Это поведение отчетливо проявляется при экзотермической реакции растворения кислорода O₂ = 2[O], которая насаивается при температурах выше 1000°C на процесс испарения летучего оксида PdO_T из твердого раствора с энергией активации около 24 ккал/

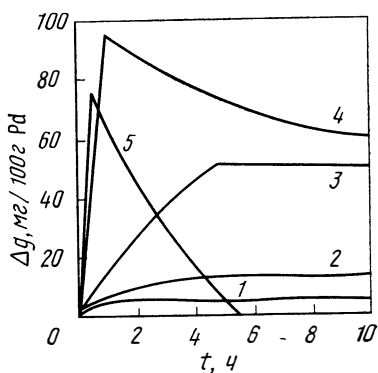


Рис. 444. Изменение массы образцов Δg палладия в проточном O₂ при 0,1 МПа (1 ат) [51]. °C.
1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100. 4 — 1200. 5 — 1300

моль [63, 61, 62]. Масс-спектрометрически доказано существование молекул PdO, кроме атомов палладия над Pd_ж при 1 мм рт. ст. O₂ и 1600°C [61]. Из-за $p_{\text{PdO}} \approx p_{\text{O}_2}^{1/2}$ реакция Pd_ж + 1/2 O₂ = PdO_г заканчивается.

Тройные системы с водородом

Сплавы палладия. После первых измерений Т. Грахама были осуществлены обширные исследования А. Сиверта, к которым позднее присоединились многочисленные работы других авторов [2]. Это прежде всего результаты о сплавах с металлами I и VIII подгрупп периодической системы элементов (Ag, Au, Pt, Ni, Rh), а также с бором. Так как измерения были проведены преимущественно в области высоких концентраций водорода, то сплавы соответствуют двухфазной области ($\alpha + \beta$), а результаты для тройной системы не могут привести к параметрам взаимодействия, не зависящим от концентрации; поэтому они должны быть полностью воспроизведены, однако в рамках данной главы описание этого невозможно. Обзор важнейших кривых, а также более ранних исследований по этой теме представлен в работе Ф. А. Левиса [2]. Однако здесь необходимо остановиться на общих точках зрения и результатах новых исследований.

В общем случае растворенный металл (возможно за исключением родия) снижает растворимость водорода из-за напряжений решетки, связанных с ее расширением, а также из-за уменьшения за счет внедренной ранее примеси объема для поглощаемого водорода. В настоящее время для объяснения процессов, происходящих при абсорбции водорода, необходимо принимать во внимание, кроме электронной структуры, изменение структуры решеток. При этом нужно учитывать процессы упорядочения кластеров и доменов, появляющихся во время поглощения [136, 137]. Область существования двухфазного поля ($\alpha + \beta$) по сравнению со вторым металлическим компонентом более или менее значительно сдвигается по направлению к низким температурам. При определенном содержании, которое зависит от вида добавки, область ($\alpha + \beta$) полностью исчезает. В большинстве случаев максимальная растворимость уменьшается. Во всех исследованиях установлено, как и для палладия, уменьшение изобарной растворимости водорода с увеличением температуры, т. е. реакция растворения остается экзотермической и закон Сиверта $e \sim \sqrt{p}$ сохраняется при малых концентрациях. Добавки платины при комнатной температуре приводят к уменьшению изобарной растворимости водорода, однако при температурах выше 100°C наблюдается возрастание. Увеличение добавок серебра, золота и бора сначала приводит к росту изобарной растворимости, которая достигает максимального значения примерно при 30% (ат.), а затем к уменьшению этой величины. С целью оценки зачастую противоречивых результатов для тройных сплавов необходимо принимать во внимание появление двухфазного поля ($\alpha + \beta$), о котором существует ряд публикаций [2]. Так, например, для сплава Ag—Pd с 20% Ag двухфазное поле значительно уменьшается и критическая температура достигает примерно 50°C. При содержании около 5% (ат.) Rh β -фаза исчезает уже при 100°C [65], а в присутствии 10% (ат.) Rh не образуется вообще [67].

Установление равновесия значительно замедляется в случае тройных систем в области низких температур. При часто используемых электрохимических методах измерения абсорбции водорода или дейтерия для нелегированного палладия результаты опытов имеют больший разброс, чем при газовольметрических способах, и они не могут обеспечивать получение надежных значений. Для облегчения протекания реакций на поверхности особенно при низких температурах работают с катализаторами. Оценки теплот растворения водорода в сплавах палладия из температурных зависимостей кривых растворимости дают значения от -20 до +20 ккал/моль H₂ [2].

Коэффициенты диффузии водорода и дейтерия снижаются в присутствии второго металлического компонента при более высоких концентрациях их

в металлической решетке. Энергии активации растут, причем для дейтерия в общем случае возрастание менее сильно. Поэтому различие в скоростях диффузии между водородом и дейтерием в сплавах еще больше, чем в палладии [13, 67—69].

Обобщающие результаты исследований об изменении некоторых свойств, прежде всего электросопротивления сплавов палладия, представлены в работах [2, 71]. Изменения сопротивления образцов тройных сплавов соответствуют подобным изменениям образцов бинарных сплавов Pd—H. Изменения свойств при очень высоких давлениях водорода описаны в литературе [27, 79].

В результате исследования систем Pd—Ag, Pd—Sn, Pd—Pb, Pd—Rh было показано, что химические потенциалы водорода в палладии и в сплавах очень сильно зависят от электронной структуры металлической матрицы [72, 90].

Ag—Pd—H и Ag—Pd—D. Сплавы Ag—Pd изучены очень тщательно, так как изделия из них используют в технике в качестве диффузионных мембран и для других целей. Выше 25% (ат.) Ag при давлении H_2 около 1 ат и при 25°C двухфазная область ($\alpha+\beta$) исчезает и существует только α -фаза [22, 80]. По данным [22], при 10, 20, 30 и 40% (ат.) Ag критические температуры двухфазного поля в первом приближении равны 417, 336, 182 и 34 К. Сдвиг двухфазного поля к низким температурам при практическом использовании сплавов имеет то преимущество, что нет опасности разрушения при механической деформации вследствие изменения объема при повторяющемся переходе β в α и наоборот. При электрохимических измерениях частично наблюдается появление β -фазы при содержании серебра до 50% (ат.) [73—75]. Однако необходимо отметить, что эти результаты получены при отсутствии термодинамического равновесия.

Измеренные значения диффузии водорода в сплавах Pd—Ag при 25°C не претерпевают изменений до 25% (ат.) Ag и для интервала 25—60% (ат.) Ag уменьшаются на два порядка [13, 68, 76]. Тщательное исследование механизмов диффузии дейтерия в палладии с 25% (ат.) Ag описаны в работе [77]. Сравнительные измерения проницаемости H_2 и D_2 через палладий и Pd—25% Ag при 300—600°C представлены в работах [78, 79]. Соотношения проницаемости не зависят от давления и температуры и равны 1,5—2.

Pd—Au—H. Новые исследования при равновесных давлениях, термодинамические значения и изменение параметров решетки в сплавах Pd—Au в результате растворения водорода и дейтерия описаны в литературе [81—84]. Проницаемость образцов из сплавов Pd—Au и Pd—Au—Ag [88].

Pd—В—H. Константы диффузии водорода в сплаве Pd—В уменьшаются при комнатной температуре примерно в 3 раза при изменении концентрации вора от 0 до 25% (ат.) В [85].

Pd—Cu—H. Диффузия водорода в указанном сплаве не изменяется в интервале 0—58% (ат.) Cu при 25°C, однако значительное увеличение от $3 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с наблюдается при переходе к упорядоченной фазе CuPd (о.ц.к.) и в области фазы Cu₃Pd [86, 87].

Pd—Ni—H. Растворимость, диффузия, проницаемость водорода через фольгу сплава Pd—10% (ат.) Ni и Pd₃Ni [89].

Другие тройные системы

Pd—Ag—O. Диаграмма состояния системы Pd—Ag—O [115]. Изменение массы в O₂ при 900°C; увеличение массы образцов сплавов до 10% (ат.) Ag, кроме того уменьшение массы, которое для чистого серебра составляет примерно $7 \cdot 10^{-2}$ мг·см⁻²·ч⁻¹ [51].

Pd—Pt—O. Потери при испарении в O₂ значительно возрастают в интервале температур 900—1100°C и линейно растут с увеличением содержания палладия [51].

Pd—Rh—O. Диаграмма состояния, трехфазное равновесие Rh₂O₃+ + (Pd—Rh—O твердый раствор) + газовая фаза [62].

ПЛАТИНА

Платина — водород

Взаимодействие водорода с платиной исследовано недостаточно полно, хотя к этой проблеме существует практический интерес, например при использовании платины в качестве электродного материала в электрохимии.

Диаграмма состояния. Фазы: Pt г.ц.к., температура плавления 1769°C; гидриды отсутствуют.

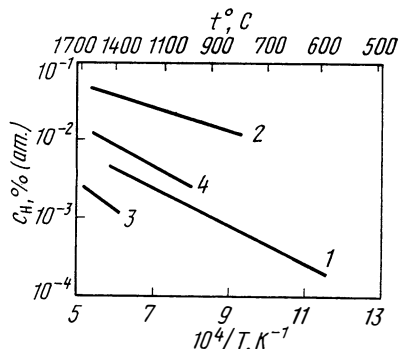


Рис. 445. Изобарная растворимость водорода в металлах при 0,1 МПа (1 ат):
1 — Pt [93]; 2 — Rh [131]; 3 — Ir [131];
4 — Ru [131]

Растворимость, рис. 445. По данным [92], при высоких температурах в согласии с новыми исследованиями по проницаемости [93] обнаружена чрезвычайно низкая растворимость, что выражается уравнением

$$[H]_{Pt_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,36 - 2404/T \quad (300 - 1400^\circ\text{C}) \quad [92, 93].$$

Значение $1,2 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) Н при 1 ат H_2 и 409°C должно быть примерно на порядок выше [92].

Термодинамические значения

$$1/2 H_2 = [H]_{Pt_T}: \Delta G^\circ = 11000 + 13,4 T \quad (300 - 1400^\circ\text{C}) \quad [93].$$

Диффузия $[H]_{Pt_T}$ [93, 96]:

$$D = 6 \cdot 10^{-3} \exp(-5900/RT) \quad (300 - 700^\circ\text{C}, \text{ проницаемость}) \quad [93].$$

Проницаемость $[H]_{Pt_T}$ [93—95], мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 2,4 \cdot 10^{-4} \exp(-16900/RT) \quad (300 - 700^\circ\text{C}) \quad [93].$$

Изотопный эффект: $P_H/P_D = 1,16$ при 477°C [93]. Проницаемость при электролитических исследованиях H_2 в интервале $50 - 80^\circ\text{C}$ [96]. Непосредственно под поверхностью находится до 0,02% (ат.) Н. Из абсорбированного водорода лишь 5—15% является подвижным в решетке, остальное количество располагается стабильно в окрестности локальных дефектов решетки. В соответствии с другими исследованиями проницаемость водорода только тогда может быть точно установлена, когда поверхность образца не травлена.

Свойства. Водородное охрупчивание наблюдается аналогично тому, как это происходит в сталях. Максимальное напряжение ионного заряда H_2 пропорционально концентрации водорода непосредственно под поверхностью платины.

Платина — углерод

Диаграмма состояния [41, 97]. Эвтектическая система, эвтектическая точка соответствует 16,8% (ат.) С, 1705°C ; стабильный монокарбид существует в газовой фазе [45, 46].

Предел растворимости $[C]_{Pt_T}$ [43, 44], рис 446:

$$\lg c = 1,4 - 1800/T \quad (870 - 1250^\circ\text{C}) \quad [43].$$

В работе [44] при 1700 и 1400°C указаны меньшие значения, чем 0,33—0,2% (ат.) С.

Термодинамические значения

$$C = [C]_{Pt_T}; \quad \Delta G^\circ = 8230 + 2,70 T \quad (870-1250^\circ\text{C}) \quad [43].$$

Ниже эвтектической температуры платина не реагирует или реагирует очень вяло с углеродом. Наблюдения основываются на данных работ [42, 98] о реакции углерода и платины с образованием твердых растворов платины или интерметаллических соединений.

Платина — азот

Не доказано существование растворов в твердом и жидком состояниях [48].

Платина — кислород

Диаграмма состояния [99—101]. Фазы: PtO тетрагональная диссоциирует при 1 ат O_2 и 300—550°C [99]; PtO_2 гексагональная, температура плавления 450°C; Pt_3O_4 тетрагональная.

Растворимость. Она чрезвычайно низкая [102] и, по данным [129], описывается соотношением (рис. 446):

$$[O]_{Pt_T}: \quad \lg c = 1/2 \lg p + 10,94 - 25580/T \quad (1400 - 1500^\circ\text{C}) \quad [129].$$

Диффузия $[O]_{Pt_T}$ [103, 129]

$$D = 9,3 \exp(-78000/RT) \quad (1400 - 1500^\circ\text{C}), \text{ проницаемость} \quad [129].$$

При электрохимических измерениях определено значение $D = 3 \times 10^{-11}$ см²/с [103].

Проницаемость $[O]_{Pt_T}$, мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 7,5 \cdot 10^{12} \exp(-195000/RT) \quad (1400 - 1500^\circ\text{C}) \quad [129].$$

Равновесные давления

По данным [104], значение давления диссоциации PtO_2 в O_2 находится при 530°C ниже 592 мм рт. ст., при 510°C — ниже 203 мм рт. ст. и при 460°C — ниже 160 мм рт. ст. Результаты для 1 ат колеблются между 280 и 450°C [99].

Равновесное давление для PtO_2 над Pt_T в O_2 описывается уравнением [62, 105, 106]:

$$\lg p_{PtO_2} = \lg p_{O_2} + 0,204 - 8585/T \quad (1100 - 1550^\circ\text{C}) \quad [62].$$

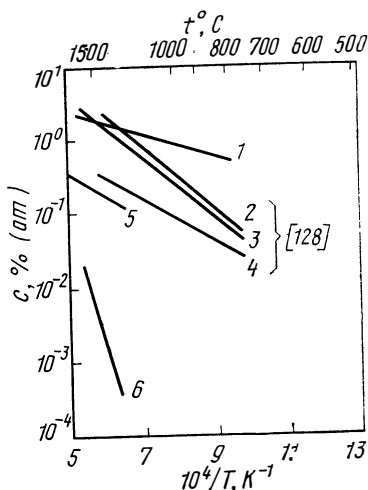


Рис. 446. Пределы растворимости углерода и кислорода в металлах:

1 — C_{Pt} [43]; 2 — C_{Ru} ; 3 — C_{Rh} ; 4 — C_{Ir} (2—4 [128]); 5 — C_{Pt} [44]; 6 — O_{Pt} 0,1 МПа (1 ат) [129]

Испарение. PtO_2 в воздухе [52] и O_2 [107], рис. 447. Наблюдаемые потери массы пропорциональны времени нагрева. Справедливо приближенно выражение (v , $mg \cdot cm^{-2} \cdot ч^{-1}$) в воздухе:

$$v = 4 \cdot 10^3 \exp(-43450/RT) \quad (1100 - 1400^\circ C) \quad [52]^*;$$

$$v_{O_2} = 4 \cdot 10^4 \exp(-43450/RT) \quad (1100 - 1400^\circ C) \quad [52]^*.$$

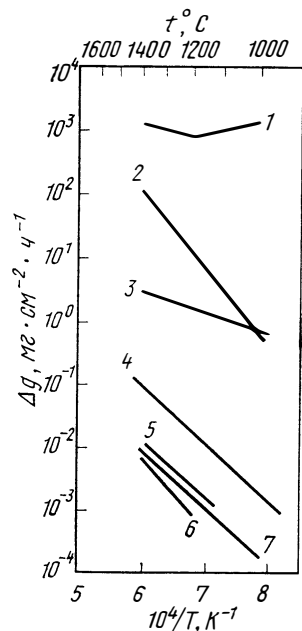
Окисление. На воздухе оксидная пленка на платине растет во времени интенсивнее, чем на стали V_2A или на серебре [130]. Толщина пленки незначительно возрастает с повышением температуры. Вообще интерференционные цвета не появляются, лишь через 16 дней при медленном нагреве на образцах из фольги при температурах $420-450^\circ C$ появляются цвета побежалости [108]. По данным [109], при температуре $1000^\circ C$ и давлении 0,5 мм рт. ст. атомарный кислород примерно в 400-600 раз активнее, чем O_2 . При образовании PtO_2 диссоциация адсорбированного кислорода является лимитирующим звеном процесса.

Водород в сплавах платины. Поглощение водорода в жидких расплавах платины (см. [110]).

Сплавы тугоплавких соединений с металлами платиновой группы. Диссоциация карбидов при образовании интерметаллических фаз — металлов платиновой группы [111-113].

Pt-Au-O. Золото не оказывает влияния на испарение PtO_2 в O_2 при $1000-1100^\circ C$ до содержаний примерно 80% (ат.) [51].

Pt-Ir-O. Содержание иридия свыше 20% (ат.) значительно увеличивает потери металла в O_2 при $900^\circ C$ [51].



◀ Рис 447. Потери массы образцов Δg металлов на воздухе и в O_2 [52]
 1 — Os, воздух; 2 — Ru, воздух; 3 — Ir, воздух;
 4 — Pt, O_2 ; 5 — Rh, O_2 ; 6 — Rh, воздух; 7 — Pt, воздух

Pt-Rh-O. Диаграмма состояния, трехфазное равновесие $Rh_2O_3 + (Rh-Pt-O - \text{твердые растворы}) + \text{газовая фаза}$ [116]. Изменение массы образцов при 900 и $1100^\circ C$ в O_2 для сплавов с 0,17; 32; 45 и 56% (ат.) Rh. При $900^\circ C$ и $c > 45\%$ (ат.) Rh наблюдается увеличение массы образцов из-за образования $Rh_2O_{3т}$, при $c < 45\%$ (ат.) Rh и $1100^\circ C$ — уменьшение массы образцов [51, 62].

РОДИЙ, ИРИДИЙ, РУТЕНИЙ, ОСМИЙ

Системы с водородом

Растворимость, см. рис. 445

$$[H]_{Rh_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,06 - 1394/T \quad (800 - 1600^\circ C) \quad [131];$$

$$[H]_{Ir_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 2,02 - 3847/T \quad (1400 - 1600^\circ C) \quad [131];$$

$$[H]_{Ru_T}: \lg c = 1/2 \lg p - 1,81 - 2807/T \quad (1000 - 1500^\circ C) \quad [131].$$

По данным [92], водород незначительно растворяется в нагретом порошке родия в интервале температур 420—1010°C. О растворимости H₂ в компактном осмии данных нет.

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Rh}_T} \quad \Delta G^\circ = 6380 + 12,0 T \quad (800 - 1600^\circ\text{C}) \quad [131];$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Ir}_T} \quad \Delta G^\circ = 17600 + 11,8 T \quad (1400 - 1600^\circ\text{C}) \quad [131];$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Ru}_T} \quad \Delta G^\circ = 12840 + 10,84 T \quad (1000 - 1500^\circ\text{C}) \quad [131].$$

Исследования твердых растворов Pd—Rh приводят к выводу, что при давлениях выше 30000 ат при 25°C, очевидно, в системе Rh—H появляется β-фаза. Эндотермическая теплота образования этой фазы равна +13 ккал/моль [135] при линейной экстраполяции значений для разбавленных растворов Pd—Rh [135].

Системы с углеродом

Диаграммы состояния. По данным [41, 97], указанные системы являются эвтектическими; температуры плавления металлов, эвтектические температуры T_3 составляют [41]: Rh г.д.к. $t_{\text{пл}}=1960^\circ\text{C}$, $T_3=1694^\circ\text{C}$; Ir г.д.к., $t_{\text{пл}}=2443^\circ\text{C}$, $T_3=2296^\circ\text{C}$; Ru г.п.у., $t_{\text{пл}}=2250^\circ\text{C}$, $T_3=1942^\circ\text{C}$; Os г.п.у., $t_{\text{пл}}=3027^\circ\text{C}$, $T_3=2732^\circ\text{C}$.

В работе [97] представлены данные о температурах эвтектической точки для иридия, 2150°C, 29% (ат.) C. На основе теоретических представлений [12] приведены следующие оценочные значения для эвтектических прямых:

$$\text{Rh} - \text{C}: \quad T_3 = 1694^\circ\text{C}, \quad c_e = 15,5\% \text{ (ат.) C}, \quad c_\alpha = 3,75\% \text{ (ат.) C}.$$

$$\text{Ir} - \text{C}: \quad T_3 = 2296^\circ\text{C}, \quad c_e = 20,8\% \text{ (ат.) C}, \quad c_\alpha = 3,12\% \text{ (ат.) C}.$$

Стабильные твердые карбиды не образуются. В качестве метастабильных фаз или фаз, которые стабильны только в очень узком интервале температур, предполагаются соединения RuC и OsC [119, 120], существование которых отнюдь не обеспечено. Однако существуют стабильные газообразные монокарбиды, энергия диссоциации которых составляет 140—150 ккал/моль [45, 46, 118].

Предел растворимости, см. рис. 446.

$$[\text{C}]_{\text{Rh}_T}: \quad \lg c = 3,05 - 4613/T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128];$$

$$[\text{C}]_{\text{Ir}_T}: \quad \lg c = 1,45 - 3244/T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128];$$

$$[\text{C}]_{\text{Ru}_T}: \quad \lg c = 3,02 - 4438/T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128].$$

Для растворимости родия в эвтектической точке получено значение 4,5% (ат.) C и для иридия—1,5% (ат.) C, что совпадает с оценочными значениями в работе [121].

Термодинамические значения

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{Rh}_T}: \quad \Delta G^\circ = 21100 - 4,8 T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128];$$

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{Ir}_T}: \quad \Delta G^\circ = 14840 + 2,5 T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128];$$

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{Ru}_T}: \quad \Delta G^\circ = 20300 - 4,65 T \quad (800 - 1250^\circ\text{C}) \quad [128].$$

Системы с азотом

Растворимости азота в твердом и жидком состояниях неизвестны [48].

Диаграмма состояния [100, 101].

Родий: Rh_2O_3 гексагональная, тип $\alpha-Al_2O_3$; выше $750^\circ C$ г.к.к., диссоциирует при $1140^\circ C$. Ранее упомянутые оксиды RhO и RhO_2 не существуют [51]. Летучий оксид RhO_2 [62].

Иридий: IrO_2 тетрагональная, типа рутил, диссоциирует при $1100^\circ C$ [49, 123, 127]. Летучий оксид IrO_3 [123].

Рутений: RuO_2 тетрагональная, тип TiO_2 , диссоциирует при $1540^\circ C$; RuO_4 метастабильная фаза при комнатной температуре [122]. Летучие оксиды RuO_4 , RuO_3 [123—125].

Осмий: OsO_2 тетрагональная, тип TiO_2 , моноклинная, температура плавления $40,1^\circ C$ [101]. Летучие оксиды OsO_4 , OsO_3 , очевидно, OsO_2 [124, 126].

Растворимость

Rh_T растворяет незначительное количество кислорода [51]. Ru_T растворяет менее чем 0,4% (ат.) O [122].

Равновесные давления

Давление диссоциации твердых оксидов [116, 122—127].

$$Rh_2O_3: \lg p_{O_2} = 11,10 - 11608/T \quad (900 - 1000^\circ C) \quad [116];$$

$$IrO_2: \lg p_{O_2} = 9,83 - 9700/T \quad (700 - 1150^\circ C) \quad [123]*;$$

$$RuO_2: \lg p_{O_2} = 10,98 - 14740/T \quad (1100 - 1500^\circ C) \quad [122].$$

Равновесные давления летучих оксидов в O_2 [61, 62, 122—127]

$$RhO_{2r} \text{ над } Rh_T: \lg p_{RhO_2} = \lg p_{O_2} + 1,079 - 9866/T \times \\ \times (1200 - 1500^\circ C) \quad [62].$$

$$IrO_{3r} \text{ над } Ir_T: \lg p_{IrO_3} = \frac{3}{2} \lg p_{O_2} - 3,80 - 906/T \times \\ \times (1200 - 1400^\circ C) \quad [62].$$

$$RuO_{4r} \text{ над } RuO_{2r}: \lg p_{RhO_4} = \lg p_{O_2} + 0,64 - 5754/T \times \\ \times (800 - 1500^\circ C) \quad [124].$$

$$RuO_{3r} \text{ над } RuO_{2r}: \lg p_{RuO_3} = \frac{1}{2} \lg p_{O_2} + 6,67 - 11867/T \times \\ \times (800 - 1500^\circ C) \quad [124].$$

Термодинамические значения [62, 123—127]

$$\frac{2}{3} Rh_T + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{3} Rh_2O_{3r}: \Delta G^\circ = -26550 + 18,8 T \times \\ \times (900 - 1100^\circ C) \quad [116];$$

$$\frac{1}{2} Ir_T + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} IrO_{2r}: \Delta G^\circ = -22200 + 15,9 T \times \\ \times (700 - 1150^\circ C) \quad [123];$$

$$\frac{1}{2} Ru_T + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} RuO_{2r}: \Delta G^\circ = -33710 + 18,5 T \times \\ \times (1100 - 1500^\circ C) \quad [122].$$

Поведение в кислородсодержащих атмосферах

Родий. При нагреве в кислородсодержащей атмосфере до $1100^\circ C$ возникает слой Rh_2O_3 , незначительный рост которого происходит с увеличением температуры и времени нагрева; далее становятся видимыми черные цвета побежалости Rh_2O_3 . Это приводит при $1100^\circ C$ к незначительному увеличению массы образцов, примерно до $8 \cdot 10^{-2}$ мг/см² за 10 ч [51]. С $1200^\circ C$ преобладает уменьшение массы из-за испарения RhO_{2r} . Параметры нагрева в воздухе, см. рис. 447 [52]. При измерениях в проточном O_2 получены значения, которые примерно в 2 раза больше [51]. Выше $1600^\circ C$ летучим оксидом является также RhO_r [61]. При $1727^\circ C$ соотношение интенсивности пиков $RhO^+/RhO_2^+ = 1,22/1$ [107].

Иридий. В тонкодисперсном состоянии иридий может взаимодействовать с O_2 , однако при этом процессы спекания сильно тормозят скорость окисления. Компактный иридий образует пленку IrO_2 при нагреве и давлении выше давления диссоциации. По данным [52, 123], установлены потери Ir в виде IrO_3 в O_2 или на воздухе при температуре выше $1000^\circ C$, они слабо растут с температурой и сильно при увеличении давления O_2 , см. рис. 447.

Рутений. Образование видимой пленки оксида RuO_2 на воздухе происходит лишь при более высоких температурах, за 1 ч при $1050-1150^\circ C$ толщина достигает 1—2 мкм. При высоких температурах рутений обладает возрастающей в зависимости от температуры летучестью при наличии в газовой фазе кислорода. Потери массы образца в медленно текущем воздухе, см. рис. 447 [52]. Летучий оксид образуется при давлениях около 1 ат и температуре ниже $1580^\circ C$ в результате реакции O_2 с пленкой оксида RuO_2 на рутений. Соотношение RuO_4/RuO_3 зависит от давления и температуры (рис. 448). Выше $1580^\circ C$ при высоких температурах образуется стабильный оксид RuO_3 непосредственно из рутения и O_2 . При конденсации летучий оксид диссоциирует снова на RuO_{2T} и O_2 [124].

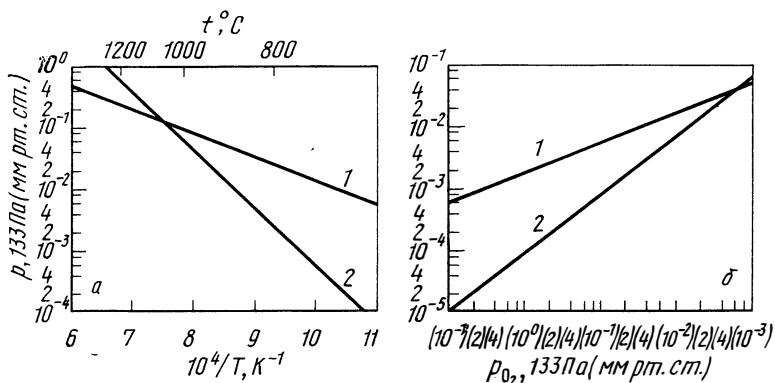


Рис. 448. Давления RuO_3 и RuO_4 над RuO_{2T} в зависимости от температуры и давления:

a — 133·760 Па (мм рт. ст.); b — $1000^\circ C$:
1 — RuO_3 ; 2 — RuO_4

Осмию. Соотношения при реакции O_2 с осмием не должны значительно отличаться от подобных соотношений для системы $Ru-O$. Газообразные оксиды OsO_4 и OsO_3 соответствуют оксидам рутения.

Оксид OsO_4 сильно токсичен. По данным [52], испарение на воздухе значительно больше, чем других металлов платиновой группы, на поверхности образцов происходит глубокая местная коррозия. Соотношение OsO_{4T}/OsO_{3T} сдвигается с ростом температуры и падением давления O_2 в сторону образования OsO_3 . Признаком этого служит появление OsO_{2T} при температуре выше $1400^\circ C$ [126].

Более сложные системы

Сплавы тугоплавких соединений с металлами платиновой группы. Реакции разложения тугоплавких соединений с помощью металлов платиновой группы — родия и иридия (г.д.к.) [111, 113, 117]. Связанные реакции трудно восстановимых оксидов [112].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Flanagan, T. B.*; Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 9.
2. *Lewis, F. A.*: The Palladium Hydrogen System, London, New York: Academic Press 1967
3. *Mueller, W. M.*; *Blackledge, J. P.*; *Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
4. *Smith, D. P.*: Hydrogen in Metals, University of Chicago Press, Chicago 1948.
5. *Warsham, J. E.*; *Wilkinson, M. K.*; *Shull, C. G.*: Phys. Chem. Solids 3 (1957) 303.
6. *Bergsma, J.*; *Goedkoop, J. A.*: Physica 26 (1960) 744.
7. *Moore, G. A.*: J. Electrochem. Soc. 75 (1939) 237.
8. *Sieverts, A.*: Z. Metallkde. 21 (1929) 37.
9. *Moon, K. A.*: J. Phys. Chem. 60 (1956) 502.
10. *Lacher, J. R.*: Proc. Roy. Soc. (London) A 161 (1937) 502.
11. *Wicke, E.*; *Küssner, A.*; *Otto, K.*: In Actes du Congrès International de Catalyse, Paris 1960, Paris: Ed. Technique 1961.
12. *Sieverts, A.*; *Zapf, G.*: Z. phys. Chem. A 174 (1935) 364.
13. *Bohmholdt, G.*; *Wicke, E.*: Z. phys. Chem. N. F. 56 (1967) 133.
14. *Kofler, S. A.*; *Hudson, J. B.*; *Ansell, G. S.*: Trans. AIME 245 (1969) 1735.
15. *Darling, A. S.*: Plat. Met. Rev. 2 (1961) 280.
16. *Wicke, E.*; *Nernst, G. H.*: Z. Elektrochem. 68 (1964) 224.
17. *Sicking, H.*: Dissertation, Münster 1970.
18. *Wicke, E.*: Plat. Met. Rev. 15 (1971) 144.
19. *Wicke, E.*; *Bohmholdt, G.*: Z. phys. Chem. N. F. 42 (1964) 115.
20. *Bohmholdt, G.*: Dissertation, Münster 1966.
21. *Wicke, E.*; *Meyer, K.*: Z. phys. Chem. N. F. 64 (1969) 225.
22. *Brodowsky, H.*; *Wicke, E.*: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 41.
23. *Nelin, G.*: Phys. stat. sol. 45 (1971) 527.
24. *Schindler, A. I.*: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 21.
25. *Aston, J. G.*: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 14.
26. *Burch, R.*; *Lewis, F. A.*: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 36
27. *Baranowski, B.*: Plat. Met. Rev. 16 (1972) 10.
28. *Gipp, T. R. P. jr.*: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 28.
29. *Brill, J.*; *Voitländer, J.*: Z. Naturforsch. 24a (1969) 1.
30. *Nübel, R. N.*: Ann. Phys. 5 (1931) 826.
31. *Raethjen, P.*: Phys. Z. 25 (1924) 84.
32. *Suhrmann, R.*; *Schunicki, G.*; *Wedler, G.*: Z. Naturforsch. 19a (1964) 1208.
33. *Krüger, F.*; *Jungnitz, H.*: Z. techn. Phys. 20 (1939) 168.
34. *Smith, R. J.*; *Otherson, D. A.*: J. Less-Common Metals 24 (1971) 419.
35. *Takagi, S.*; *Sugeno, T.*: Japan J. Appl. Phys. 4 (1965) 772.
36. *Arons, R. R. et al.*: Acta Met. 15 (1967) 144.
37. *Züchner, H.*: Z. Naturforsch. 25a (1970) 1490.
38. *Sicking, G.*; *Buchhold, H.*: Z. Naturforsch. 26 a (1971) 1973.
39. *Skoskiewicz, T.*: Phys. stat. sol. (a) 6 (1971) 29.
40. *Гольцов В. А., Демин В. Б., Выходец В. Б., Каган Г. Е., Гельд П. В.* — ФММ, 1970, т. 29, вып. 6, с. 1305.
41. *Nadler, M. R.*; *Kempter, C. P.*: J. Phys. Chem. 64 (1960) 1468.
42. *Raub, E.*; *Falkenburg, G.*: Z. Metallkde. 55 (1964) 186.
43. *Siller, R. H.*; *Oates, W. A.*; *McLellan, R. B.*: J. Less-Common Metals 16 (1968) 71.
44. *Selman, G. L.*; *Ellison, P. J.*; *Darling, A. S.*: Plat. Met. Rev. 14 (1970) 14.
45. *Mc Intyre, N. S.*; *Vander Auwera-Mahieu, A.*; *Drowart, J.*: Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 3006.
46. *Drowart, J.*; *Goldfinger, P.*: Angew. Chem. 79 (1967) 589.
47. *Siller, R. H.*; *McLellan, R. B.*; *Rudee, M. L.*: J. Less-Common Metals 18 (1969) 432.

48. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
49. Wöhler, L.; Witzmann, E.: Z. Elektrochem. 14 (1908) 97.
50. Warner, J. S.: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 68.
51. Raub, E.; Plate, W.: Z. Metallkde. 48 (1957) 529.
52. Krier, C. A.; Jaffee, R. I.: J. Less-Common Metals 5 (1963) 411.
53. Schmahl, N. G.; Minzl, E.: Z. phys. Chem. N. F. 47 (1965) 1421.
54. Wöhler, L.: Z. Elektrochem. 12 (1906) 781.
55. Schenck, R.; Kurzen, F.: Z. anorg. allgem. Chem. 220 (1934) 97.
56. Korzillius, H.: Dissertation, Marburg 1937.
57. Kleykamp, H.: Z. phys. Chem. 71 (1970) 142.
58. Wöhler, L.: Z. Elektrochem. 11 (1905) 836.
59. Tammann, G.; Schneider, A.: Z. anorg. allgem. Chem. 171 (1928) 367.
60. Chaston, J. C.: Plat. Met. Rev. 9 (1965) 126.
61. Norman, J. H.; Stally, H. G.; Bell, W. E.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 662.
62. Alcock, C. B.; Hooper, G. W.: Proc. Roy. Soc. (London) A 254 (1960) 551.
63. Phillips, W. L.: Trans. ASM 57 (1964) 33.
64. Sieverts, A.; Jurisch, E.; Melz, A.: Z. anorg. allgem. Chem. 92 (1915) 329.
65. Sieverts, A.; Brüning, K.: Z. phys. Chem. 168 A (1934) 411.
66. Sieverts, A.; Hagen, H.: Z. phys. Chem. 174 A (1935) 247.
67. Родина А. А., Гуревич М. А., Доронищева Н. И. — ЖФХ, 1968, т. 42, вып. 7, с. 1822.
68. Holleck, G.; Wicke, E.: Z. phys. Chem. N. F. 56 (1967) 155.
69. Küssner, A.: Z. Naturforsch. 21 a (1966) 51.
70. Szafranski, A. W.; Baranowski, B.: Phys. stat. sol. (a) 9 (1972) 435.
71. Carson, A. W.; Flanagan, T. B.; Lewis, F. A.: Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 363.
72. Brodowsky, H.; Husemann H.: Z. Elektrochem. 70 (1966) 626.
73. Родина А. А., Гуревич М. А., Доронищева Н. И. — ЖФХ, 1967, т. 41, вып. 9, с. 2382.
74. Lewis, F. A.; Schurter, W. H.: Naturwissensch. 47 (1960) 177.
75. Carlson, A. W.; Lewis, F. A.; Schurter, W. H.: Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1447.
76. Züchner, H.: Z. Naturforsch. 25 a (1970) 1490.
77. Hickmann, R. G.: J. Less-Common Metals 19 (1969) 369.
78. Rubin, L. R.: Engelhard Ind. Techn. Bull. VII (1966) 55.
79. Ackermann, F. J.; Koskinas, G. J.: J. Chem. Eng. Data 17 (1972) 51.
80. Gallagher, P. T.; Oates, W. A.: Phys. Chem. Solids 32 (1971) 2105.
81. Maeland, A.; Flanagan, T. B.: J. Phys. Chem. 69(1965) 3575.
69 (1965) 3575.
82. Maeland, A.; Flanagan, T. B.: J. Phys. Chem. 71 (1967) 1950.
83. Maeland, A.: Can. J. Phys. 46 (1968) 21.
84. Allard, K.; Flanagan, T. B.; MaeLand, A.; Simson, J. W.: J. Phys. Chem. 72. (1968) 136.
85. Allard, K. D.; Flanagan, T. B.; Wicke, E.: J. Phys. Chem. 74 (1970) 298. (1970) 298.
86. Piper, J.: J. Appl. Phys. 37 (1966) 715.
87. Выходец В. Б., Гольцов В. А., Гельд П. В. — ФММ, 1968, т. 26, вып. 5, с. 933.
88. Родина А. А., Гуревич М. А., Доронищева Н. И. — ЖФХ МИИ, 1971, т. 45, вып. 5, с. 1110.
89. Гольцов В. А., Демин В. Б., Гельд П. В., Каган Г. Е. — «Физико-химическая механика материалов», 1971, т. 7, вып. 3, с. 56.
90. Brodowsky, H.: Z. Naturforsch. 22a (1967) 130.
91. Arons, R. R.; Tuyn, C.; de Vries, G.: Acta Met. 15 (1967) 1673.
92. Steverts, A.; Jurich, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges: 45 (1912) 221:
93. Ebisuzaki, Y.; Kass, W. J.; O'Keefe, M.: J. Chem. Phys. 49 (1968) 3329.
94. Ham, W. R.: J. Chem. Phys. 1 (1933) 476.
95. Jouan, R.: J. Phys. Radium 7 (1936) 101.

96. *Gileadi, E.; Fullenwider, M. A.; Bockris, J. M.*: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 926.
97. *Rhee, S. K.*: Plat. Met. Rev. 11 (1967) 112.
98. *Raub, E.; Falkenburg, G.*: Z. Metallkde. 55 (1964) 190.
99. *Chaston, J. C.*: Plat. Met. Rev. 8 (1964) 50.
100. *Elliott, R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
101. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
102. *Norton, F. J.*: J. Appl. Phys. 29 (1958) 1122.
103. *Hoare, J. P.*: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1390.
104. *Wöhler, L.; Frey, W.*: Z. Elektrochem. 15 (1909) 129.
105. *Schäfer, H.; Tebben, A.*: Z. anorg. allgem. Chem. 304 (1960) 317.
106. *Chaston, J. C.*: Plat. Met. Rev. 9 (1965) 51.
107. *Norman, J. H.; Staley, H. G.; Bell, W. E.*: J. Phys. Chem. 68 (1964) 662.
108. *Wöhler, L.*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 3499.
109. *Fryburg, G. F.*: J. Chem. Phys. 24 (1955) 175.
110. *Feußner, O.*: Heraeus — Festschrift (1930) 8.
111. *Raub, E.; Falkenburg, G.*: Metall 27 (1973) 669.
112. *Bronger, W.*: Dissertation, Universität Münster, 1961.
113. *Mercuri, R. A.; Criscione, J. M.*: Plat. Met. Rev. 14 (1970) 31.
114. *Clewley, J. D.; Curran, T.; Flanagan, T. B.; Oates, W. A.*: Trans. Faraday Soc. 69 (1973) 449.
115. *Schmahl, N. G.; Schneider, W.*: Z. phys. Chem. N. F. 57 (1968) 218.
116. *Schmahl, N. G.; Minzl, E.*: Z. phys. Chem. N. F. 41 (1964) 78.
117. *Holleck, H.*: Ber. KFK 1260 (1970).
118. *Van der Auwera — Mathieu, A.; Drowart, J.*: Chem. Phys. Lett. 1 (1967) 311.
119. *Kempter, C. P.; Nadler, M. R.*: J. Chem. Phys. 33 (1960) 1580.
120. *Kempter, C. P.*: J. Chem. Phys. 41 (1964) 1515.
121. *Бурылев Б. П.* — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1969, № 5, с. 112.
122. *Bell, W. E.; Tagami, M.*: J. Phys. Chem. 67 (1963) 2432.
123. *Schäfer, H.; Heitland, H.* — J.: Z. anorg. allgem. Chem. 304 (1960) 249.
124. *Schäfer, H.; Tebben, A.; Gerhardt, W.*: Z. anorg. allgem. Chem. 321 (1963) 41.
125. *Schäfer, H.; Schneiderei, G.; Gebhardt, W.*: Z. anorg. allgem. Chem. 319 (1963) 325.
126. *Grimley, R. T.; Burns, R. P.; Inghram, M. G.*: J. Chem. Phys. 33 (1960) 308.
127. *Lunde, G. L.*: Z. anorg. allgem. Chem. 163 (1927) 345.
128. *Arnoult, W. J.; McLellan, R. B.*: Scripta Met. 6 (1972) 1013.
129. *Velho, L. R.; Bartlett, R. W.*: Met Trans. 3 (1972) 65.
130. *Tödt, F.; Freier, R.; Schwarz, W.*: Z. Elektrochem. 53 (1949) 132.
131. *McLellan, R. B.; Oates, W. A.*: Acta Met. 21 (1973) 181.
132. *Skoskiewicz, T.*: Phys. stat. sol. 11 (a) (1972) 123.
133. *Stritzker, B.; Buckel, W.*: Z. Phys. 257 (1972) 1.
134. *Bennemann, K. H.*: Bull. Am. Phys. Soc. 18 (1973) 326.
135. *Witherspoon, T. C.; McFall, W. D.; Lewis, F. A.*: Nature Phys. Sci. 242 (1973) 45.
136. *Lewis, F. A.; McFall, W. D.; Witherspoon, T. C.*: Z. phys. Chem. N. F. 84 (1973) 31.
137. *McFall, W. D.; Witherspoon, T. C.; Lewis, F. A.*: J. C. S. Chem. Comm. (1973) 102.

Глава 12

МЕТАЛЛЫ 16 ПОДГРУППЫ

МЕДЬ (В. Дюршнабель и Х. Восскюлер)

Промышленные сорта меди по содержанию кислорода подразделяются на бескислородные и кислородсодержащие (DIN 1708 и 1787). В кислородсодержащей меди кислород находится преимущественно в форме включений Cu_2O .

На практике для раскисления меди используют в основном фосфор, а также бериллий, бор, кальций, в виде CaC_2 или CaB_6 , литий и небольшие количества цинка и олова [1, 2]. Если кислород необходимо полностью удалить, то раскислители следует вводить в избытке, принимая, однако, при этом во внимание влияние включений на свойства меди, особенно на электропроводность. Раскисленная фосфором медь различается по сортам с незначительным [0,0024—0,007% (ат.) P или 0,005—0,014% (по массе) P] и значительным избытком фосфора [0,007—0,020% (ат.) или 0,015—0,040% (по массе) P]. В этом случае довольно часто в металле остаются частицы фосфата шлака.

Низколегированная медь и технически используемые сплавы меди содержат, кроме упомянутых элементов Be, B, Sn и Zn, а также Ag, Al, As, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Te и Zr. До Ag элементы образуют оксиды с более высокой стабильностью, чем Cu_2O , так что в промышленных сплавах оксиды меди в большинстве случаев не появляются.

Для получения плотных слитков важно также содержание водорода в расплаве, так как при кристаллизации вследствие реакции $2[\text{H}]_{\text{Cu}} + [\text{O}]_{\text{Cu}} = \text{H}_2\text{O}_g$ образуются поры [3]. Сорта меди с большим количеством кислорода [$\approx 1,6\%$ (ат.) или $0,4\%$ (по массе) O] содержат меньше водорода, поэтому они плотные и не имеют пор. В металле с низким содержанием кислорода образование водяного пара действует в направлении, противоположном усадке металла при затвердевании, так что поверхность слитка при кристаллизации не только не опускается, как в случае металла, содержащего малые количества газа или, наоборот, обогащенного кислородом, но и неподвижна или слиток даже «растет». Неподвижная поверхность наблюдается при 0,06—1,0% (ат.) O или 0,015—0,25% (по массе) O [4]. На практике в кислородсодержащей меди для раската находится 0,020—0,16% (ат.) O (DIN 1787). Итак, при раскислении меди необходимо удалять водород. Обычно при промышленном раскислении фактически используют общую дегазацию, причем механизм, с помощью которого происходит удаление, во многих случаях до конца не ясен. При дегазации с помощью лития принято, что образуются Li_2O и LiOH [3, 4] или LiH [5]. Если расплав дегазировать в вакууме или продувкой азотом, то для удаления водорода необходимое время составляет менее минуты, что объясняется высокой подвижностью водорода.

Медь — водород

Диаграмма состояния. Фазы: Cu г.ц.к., CuH гексагональная не может быть получена непосредственно при взаимодействии меди и водорода, а синтезируется химическим путем, диссоциирует при комнатной температуре, выше 130°C больше не наблюдается [6, 7].

Растворимость Cu_T [8—10, 19], $\text{Cu}_{ж}$ [10, 12—17], рис. 449

$$[\text{H}]_{\text{Cu}_T} : \lg c = 1/2 \lg p_{\text{H}_2} - 1,59 - 2560/T \quad (500 - 1083^\circ\text{C}) \quad [8].$$

Закон Сиверта $c \sim \sqrt{p}$ выполняется до 8 ат H_2 [18]. Медь после холодной обработки растворяет водорода значительно больше [11]. Растворимость дейтерия примерно на 20% меньше, чем водорода [19].

$$[\text{H}]_{\text{Cu}_{ж}} : \lg c = 1/2 \lg p_{\text{H}_2} - 1,29 - 2270/T \quad (1088 - 1550^\circ\text{C}) \quad [12-17]*.$$

Испарение PtO_2 в воздухе [52] и O_2 [107], рис. 447. Наблюдаемые Закон $c \sim \sqrt{p}$ выполняется до 1 ат H_2 [18].

Термодинамические значения [8—20]

$$\frac{1}{2} H_2 = [H]_{Cu_T} : \Delta G^\circ = 11710 + 9,8 T (500 - 1083^\circ C) \quad [8];$$

$$\frac{1}{2} H_2 = [H]_{Cu_{ж}} : \Delta G^\circ = 10400 + 8,5 T (1083 - 1550^\circ C) \quad [12-17]*.$$

Диффузия [19, 21, 22, 24, 124]

$$[H]_{Cu_T} : D = 1,15 \cdot 10^{-2} \exp(-9750/RT) (400 - 650^\circ C,$$

дегазация) [19];

$$[D]_{Cu_T} : D = 6,2 \cdot 10^{-3} \exp(-9040/RT) (400 - 650^\circ C,$$

дегазация) [19].

В образцах меди, подвергнутых значительной холодной деформации, при $160^\circ C$ $D \approx 10^{-16}$ см²/с [11], в то время как для нагретых образцов

$D = 10^{-12}$ см²/с [19, 21], потому что подвижность водорода ограничивается реакциями с дефектами решетки. В образцах меди в виде проволоки, закаленных от высоких температур в H_2 со скоростями $1,2 \cdot 10^4 - 12 \cdot 10^4$ C/с, при изменении электросопротивления обнаружено, что при температурах между -50 и $+400^\circ C$ связанный с точечным дефектом водород перемещается без значительного изменения энергии подвижности дефекта [23].

$$[H]_{Cu_{ж}} : D = 1,09 \cdot 10^{-2} \times \\ \times \exp(-2148/RT) (1100 - 1450^\circ C, \\ \text{адсорбция}) [24].$$

Электроперенос, см. табл. 4.

Проницаемость $[H]_{Cu}$ [25—28, 124], мм рт. ст. · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}

$$P = 2,8 \cdot 10^{-5} \exp(-12500/RT) \times \\ \times (350 - 500^\circ C) [25].$$

Для образцов меди спектроскопической степени чистоты энергия активации равна 17,4 ккал/моль (540—1050°C). Примость кислорода вызывает повышение про-

Рис. 449. Пределы растворимости углерода и кислорода, а также изобарная растворимость водорода в меди:

1 — C [36]; 2 — C [35]; 3 — O [45]; 4 — H, 0,1 МПа (1 ат) [12—17]; 5 — H, 0,1 МПа (1 ат) [?].

ницаемости в зависимости от давления [27]. Напряжение растяжения увеличивает, напряжение сжатия уменьшает проницаемость [28].

Дегазация. Принято, что при десорбции водорода из Cu_T лимитирующим звеном процесса удаления является диффузия [15, 19, 21]. В образцах, подвергнутых холодной деформации, диффузия особенно велика, если достаточно высоки температуры первичной и вторичной рекристаллизаций, потому что при сокращении дефектов решетки водород становится более подвижным и его растворимость уменьшается [11].

Изменения свойств. Свойства в результате растворения водорода не изменяются, если концентрация c соответствует равновесию при 760 мм рт. ст. Если при высоких давлениях и температурах в случае насыщения концентрация составляет больше чем $5,6 \cdot 10^{-2}$ % (ат.) H, то возникает хрупкость [29]. После прессования слитков бескислородной меди, со-

держашей $3 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) N, с ростом степени деформации увеличиваются строчки пор на границах зерен [30]. Появление пор в случае нагрева при высоких температурах в результате агломерации дефектов ускоряется за счет растворения водорода и кислорода [31].

Вероятность дефектов упаковки чистой меди ($3 \cdot 10^{-3}$) благодаря растворенному водороду возрастает и составляет при $1 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) N примерно $6 \cdot 10^{-3}$ [32].

Медь — углерод

Диаграмма состояния. Стабильный карбид, вероятно, существовать не может [33]. В работе [34] упомянуто о Cu_2C и CuC .

Пределы растворимости [35, 36], рис. 449

$$[\text{C}]_{\text{Cu}_T} : \lg c = 0,38 - 2510/T \quad (700 - 1083^\circ\text{C}) \quad [35];$$

$$[\text{C}]_{\text{Cu}_ж} : \lg c = 4,53 - 12500/T \quad (1450 - 1800^\circ\text{C}) \quad [36].$$

Термодинамические значения [35—37]

$$C = {}_T[\text{C}]_{\text{Cu}_T} : \Delta G^\circ = 11480 + 7,4 T \quad (700 - 1083^\circ\text{C}) \quad [35];$$

$$C = [\text{C}]_{\text{Cu}_ж} : \Delta G^\circ = 57200 - 11,6 T \quad (1450 - 1800^\circ\text{C}) \quad [36].$$

Диффузия в твердом состоянии не замечена [37].

Медь — азот

Азот в меди до 1400°C заметно не растворяется [5]. При температуре плавления (1083°C) для $\text{Cu}_ж$ растворимость $c < 5 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) N при 140 ат и $c < 5 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) N при 1 ат [41]. При температурах ниже 900°C никакой реакции нет [38, 39], кроме адсорбции, которая возможна в результате электрического возбуждения [40]. Соединение Cu_3N (кубическая фаза, тип ReO_3) может быть получено из NH_3 и тонкоразмолотых порошков CuO , Cu_2O или меди при $250 - 280^\circ\text{C}$; оно возникает также при электрическом разряде в атмосфере N_2 ; $\Delta H^\circ = 17,8$ ккал/моль [42].

Медь — кислород

Диаграмма состояния [38, 43—46], рис. 450. Фазы: Cu_2O кубическая; CuO моноклинная [38]. Поведение области раслаивания в расплавах выше 1216°C в значительной мере зависит от присутствия других оксидов, появляющихся при взаимодействии металла с материалом тигля. На рис. 450 приведена диаграмма состояния, которая была построена в результате очень чистых плавов в тиглях из ZrO_2 или MgAl_2O_4 . При наличии примесей CaO и Li_2O область раслаивания расширяется [43].

Растворимость $[\text{O}]_{\text{Cu}_T}$ [44, 45], рис. 451:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 1,53 + 1860/T \quad (750 - 1300^\circ\text{C}) \quad [42, 45]*.$$

Растворимость кислорода в меди очень незначительна, поэтому так называемые кислородсодержащие сорта ее [по DIN 1787 0,02—0,16% (ат.) O] содержат оксид Cu_2O . Это соединение может быть легко идентифицировано при металлографическом исследовании нетравленного шлифа в поляризованном свете благодаря красному цвету.

$$[\text{O}]_{\text{Cu}_ж} : \lg c = 1/2 \lg p - 1,46 + 3953/T - (5,3 \cdot 10^{-2} - 129/T) c$$

$$[< 18\% \text{ (ат.) } 0,1065 - 1400^\circ\text{C}] \quad [44]$$

$$\text{и } \lg c = 1/2 \lg p - 1,46 + 3953/T$$

$$[< 1\% \text{ (ат.) } 0,1065 - 1400^\circ\text{C}] \quad [44]$$

$$\text{или } \lg c = 1/2 \lg p - 2,0 + 4720/T \quad (1150 - 1250^\circ\text{C}) \quad [130].$$

Пределы растворимости [38, 45, 46], см. рис. 449 и 450

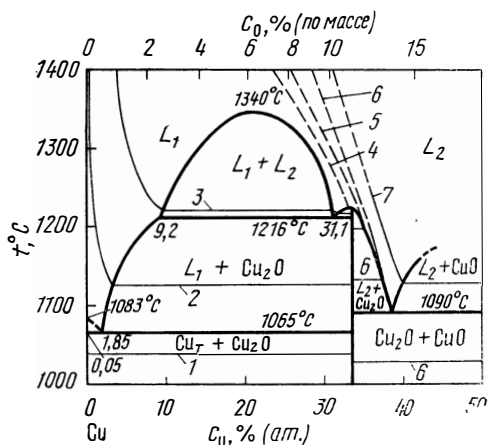
$$[\text{O}]_{\text{Cu}_T}: \lg c_{\text{max}} = 3,41 - 6600/T \quad (750 - 1030^\circ\text{C}) \quad [45];$$

$$[\text{O}]_{\text{Cu}_\text{ж}}: \lg c_{\text{max}} = 7,15 - 9260/T \quad (1065 - 1216^\circ\text{C}) \quad [46]^*$$

$$\text{и } \lg c_{\text{max}} = 4,59 - 5390/T \quad (1216 - 1325^\circ\text{C}) \quad [46]^*.$$

Рис. 450. Система Cu—O с изобарами [38, 44, 46], 133 Па (мм рт. ст.):

1 — 10^{-3} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-1} ; 4 — 1;
5 — 20; 6 — 150; 7 — 760



Давление диссоциации Cu_2O [42, 44]

$$\lg p_{\text{O}_2} = 9,9 - 16900/T \quad (25 - 1065^\circ\text{C}) \quad [42];$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 11,65 - 19380/T \quad (1065 - 1216^\circ\text{C}) \quad [42].$$

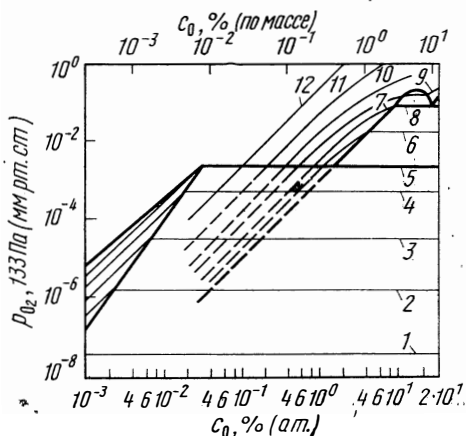


Рис. 451. Изотермы (p, c) в системе Cu—O [42, 44, 45], °C:

1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000;
5 — 1065; 6 — 1150; 7 — 1200; 8 — 1216; 9 — 1300; 10 — 1400; 11 — 1600;
12 — 2000

Термодинамические значения [44, 45, 47—49, 130]

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Cu}_T}: \Delta G^\circ = -8500 + 9,55 T \quad (750 - 1065^\circ\text{C}) \quad [42, 45]^*;$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Cu}_\text{ж}}: \Delta G^\circ = -18080 + 9,23 T \quad (590 - 0,24 T) \text{ c}$$

$$[<18\% \text{ (ат.) O}, 1063 - 1400^\circ\text{C}] \quad [44]$$

или $\Delta G^\circ = -21600 + 11,7 T$ (1150 — 1250°C) [130]

$\text{Cu}_2\text{O} = [\text{O}]_{\text{Cu}_T} + 2 \text{Cu}_T$: $\Delta G^\circ = 30200 - 6,47 T$ (750 — 1065°C) [45];

$\text{Cu}_2\text{O} = [\text{O}]_{\text{Cu}_\text{ж}} + 2 \text{Cu}_\text{ж}$: $\Delta G^\circ = 42350 - 23,55 T \times$
 $\times (1063 - 1216^\circ\text{C})$ [46];

$2 \text{Cu}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_T$: $\Delta G^\circ = -38700 + 16,0 T \times$
 $\times (25 - 1065^\circ\text{C})$ [42];

$2 \text{Cu}_\text{ж} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_T$: $\Delta G^\circ = -44320 + 20,06 T \times$
 $\times (1065 - 1216^\circ\text{C})$ [42].

Значения ΔH° и ΔS° для образования Cu_2O , рассчитанные по данным [44] при 1065—1216°C с учетом активности кислорода и концентраций насыщения расплавов, выше упомянутых ранее литературных данных, однако значения ΔG° совпадают хорошо.

Диффузия [45, 50, 51]

$[\text{O}]_{\text{Cu}_T}$: $D = 1,7 \cdot 10^{-2} \exp(-16000/RT)$ (750 — 1050°C,

метод э.д.с) [45];

$[\text{O}]_{\text{Cu}_\text{ж}}$: $D = 2,6 \cdot 10^{-2} \exp(-16700/RT)$ (1160 — 1400°C,

метод э.д.с) [51];

или $D = 6,9 \cdot 10^{-3} \exp(-12900/RT)$ (1100 — 1350°C,

метод э.д.с) [130].

Дегазация. Лимитирующим звеном процесса удаления кислорода из Cu_T при 700°C в вакууме является неизвестная поверхностная реакция [52]. Если образцы нагревать в атмосфере CO , то реакция $\text{CO}_T + [\text{O}]_{\text{Cu}_T} = \text{CO}_2$ проходит на металлической поверхности так быстро, что диффузия кислорода в Cu_T определяет скорость всего процесса [52].

Окисление. Образование оксидной пленки на меди на воздухе подчиняется параболической зависимости от времени при температуре выше 520°C.

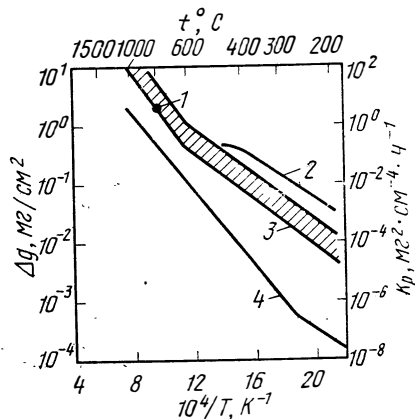


Рис. 452. Увеличение массы образцов Δg меди и ее сплавов в O_2 и на воздухе в течение 1 ч.

1 — CuMn 40, O_2 ; 2 — 133-60 Па (мм рт. ст.) [128]; 3 — Cu , сухой воздух [34]; 4 — Cu , воздух и O_2 , 133-760 Па (мм рт. ст.) [54, 55]; 4 — CuZn 40, воздух и O_2 , 133-760 Па (мм рт. ст.) [53].

При 200—315°C вначале справедлива параболическая зависимость, которая через 1—4 ч переходит в кубическую зависимость от времени. Последняя наблюдается при 100—256°C в более короткое время. При 420—470°C происходит неравномерное окисление. Ниже 520°C оксидная пленка хрупкая и на

ней появляются трещины и поры [53—56, 58]. Параметры параболической зависимости реакций представлены на рис. 452 [54]. Справедливы следующие уравнения (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$):

$$k_p = 9,6 \cdot 10^6 \exp(-37700/RT) \quad (> 580^\circ\text{C}) \quad [53];$$

$$k_p = 5,4 \cdot 10^4 \exp(-20140/RT) \quad (< 580^\circ\text{C}) \quad [53].$$

Для константы скорости реакции, подчиняющейся кубической зависимости от времени, справедливо уравнение (k_c , $\text{мг}^3 \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{ч}^{-1}$) [54]

$$k_c = 2,5 \cdot 10^7 \exp(-28300/RT).$$

Пары воды в воздухе замедляют окисление меди при температуре ниже 400°C и ускоряют при 520°C . В O_2 реакция окисления ниже 520°C идет более медленно, но быстрее, чем на воздухе [53, 54]. Образцы в виде пластины после холодной деформации покрываются пленкой медленнее в интервале температур $200\text{—}420^\circ\text{C}$, чем при простом нагреве [54]. Пленки оксидов в основном состоят из Cu_2O и в большинстве случаев имеют только тонкий слой CuO ; это происходит также тогда, когда CuO обрабатывается в интервалах давлений и температур [55, 57]. Область существования пленок CuO представлена на рис. 453 [57]. Ниже 100°C справедливы логарифмическая зависимость от времени или двойная логарифмическая зависимость.

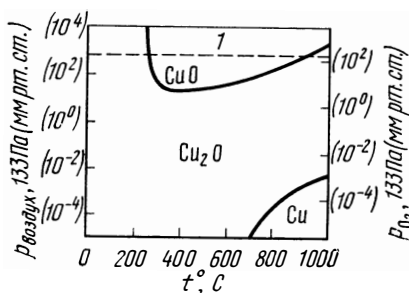


Рис. 453. Интервалы температур и давления образования Cu_2O и CuO [57]

Результаты различных авторов, полученные при температуре ниже 350°C , не позволяют представить единую картину кинетики реакции. Очевидно, в этом случае важную роль играют состояние поверхности и предварительная обработка образцов [57].

На образцах сплавов Cu с V [1—3% (ат.)], Al [2—10% (ат.)] или Mg [примерно 2% (ат.)] образуются при дальнейшем взаимодействии с газом защитные пленки из V_2O_5 , Al_2O_3 или MgO . Однако в сложных сплавах образование оксидных пленок зависит от условий эксперимента [58, 59]. Такие элементы, как никель, цинк и олово, при содержании выше минимального снижают скорость образования пленок. Это соответствует для никеля 25% (ат.), для цинка 10—15% (ат.), и для олова 8% (ат.) [59]. При содержании ниже указанных границ сплавы ведут себя, как чистая медь, кроме этого, окисление проходит значительно медленнее, так как образуются главным образом NiO или ZnO , или SnO_2 [58, 59]. Поведение сплава с 40% Zn представлено на рис. 452. Другие сравнимые результаты для различных сплавов представлены в работе [53].

Электросопротивление. Растворенный кислород способствует возрастанию сопротивления на $5,3 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ на 1% (ат.) O [60]. В образцах загрязненной меди более ранними работами было установлено уменьшение сопротивления при малых содержаниях кислорода и последующий подъем кривой зависимости $\rho = f(c)$ при увеличении концентрации кислорода. Это объясняется удалением примесей из твердого раствора в форме оксидов [131]. Если медь содержит кислорода больше, чем это соответствует растворимости, то значение ρ также увеличивается, табл. 65.

Внутреннее трение. Кислород, попавший в твердый раствор при нагреве до $600\text{—}700^\circ\text{C}$ окисленных образцов в виде проволоки из бескислородной меди, уменьшает вязкость границ зерен и максимум затухания, появляющийся при 1 Гц и 300°C , а также вызывает возникновение слабого второго максимума при 500°C [61].

Рекристаллизация. При нагреве бескислородной меди в смеси $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$ рост зерна в результате растворения кислорода уменьшается по сравнению с

подобным металлом, нагретым в аргоне [62]. Если появляются частицы Cu_2O , то температура рекристаллизации возрастает и рост зерна таким образом затрудняется [2].

Таблица 65

Влияние кислорода на плотность γ , предел прочности при растяжении σ_B , относительное удлинение при разрыве δ , уменьшение поперечного сечения ψ , ударную вязкость a_H и электропроводность $1/\rho$ (100% IACS = $58 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) меди [2]

c, % (ат.) O	Слиток γ , г/см ³	Прокатанный металл (прокатка+нагрев. 30 мин. 700°C)					
		γ , г/см ³	$1/\rho$, % IACS	σ_B , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	a_H , кгс·м
0,060	8,434	8,912	102,1	22,8	54	77	6,36
0,16	8,369	8,935	101,6	22,5	50	72	6,36
0,24	8,910	8,901	101,5	22,8	56	70	6,63
0,36	8,565	8,882	100,6	23,2	53	65	6,22
0,68	8,824	8,842	99,0	24,2	49	57	4,28
1,13	8,740	8,80	97,4	—	—	—	—
1,44	8,770	8,75	96,2	26,0	35	39	2,21

Механические свойства. Результаты опубликованных работ относятся к двухфазным сплавам ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$). Примеры измерений представлены в табл. 65 и на рис. 454. Из этих данных следует, что на деформационные свойства особо влияет содержание Cu_2O [2].

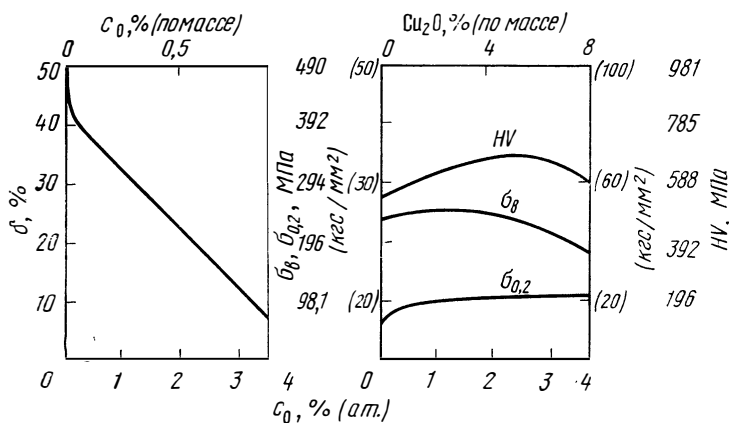


Рис. 454. Влияние кислорода на относительное удлинение при разрыве δ , предел прочности при растяжении σ_B , предел текучести $\sigma_{0.2}$ и на твердость HV меди [2]

Полируемость. При электролитической полировке включения Cu_2O являются причиной местных искажений [64].

Плотность. Значение γ из-за содержания кислорода возрастает в Cu_T [2] (см. табл. 65) и падает в $\text{Cu}_Ж$ [65], рис. 455.

Вязкость. Значение η увеличивается из-за содержания кислорода [66, 67].

Вблизи эвтектического состава на кривой зависимости $\eta = \eta(c)$ появляется минимум [67] (см. рис. 455). Энергия активации $Q = 4,6$ ккал/моль в уравнении вязкости $\eta = B \exp(-Q/RT)$ не изменяется с ростом содержания кислорода до 2,5% (ат.) и равна значению для чистой меди; значения вязкости определялись методом крутильных колебаний, причем влияние содержания кислорода на плотность определено не было [67].

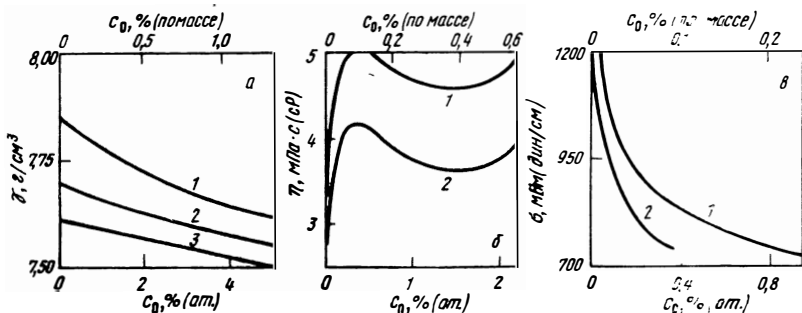


Рис. 455. Влияние кислорода на плотность γ (а) [65], вязкость η (б) [67] и поверхностное натяжение σ (в) [67] Cu ж:

а. 1 — 1200; 2 — 1300; 3 — 1400°C;

б. 1 — 1100; 2 — 1300°C

в. (1100°C) 1 — Ag двойной очистки; 2 — Ag неочищенный

Поверхностное натяжение. Значение σ снижается в присутствии кислорода [67, 69], рис. 455 и 456. Отрицательный температурный коэффициент для поверхностного натяжения чистого металла становится положительным при увеличении содержания кислорода (рис. 456). Кислород в меди является

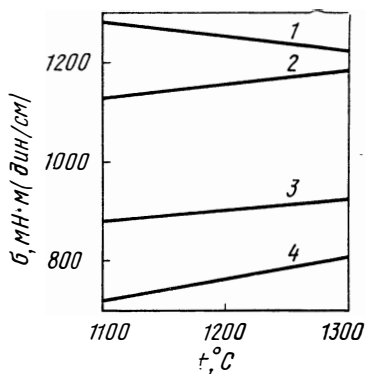


Рис. 456. Влияние температуры на поверхностное натяжение σ кислородсодержащей меди [67] при c , % (ат.) O :

1 — 0; 2 — 0,048; 3 — 0,270; 4 — 0,880

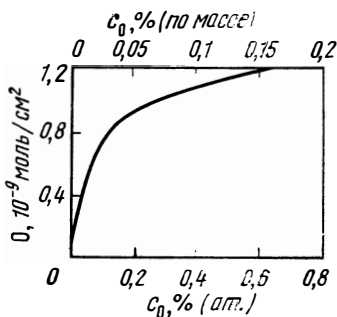


Рис. 457. Влияние $\text{O}_{\text{Cu ж}}$ на поверхностную концентрацию кислорода на жидкой меди при 1100°C [67]

капиллярно активным веществом и концентрируется на поверхности (рис. 457). Поверхностная концентрация около 10^{-9} моль/см² соответствует мономолекулярному слою кислорода. Выше 1% (ат.) O адсорбция кислорода на поверхности должна снова уменьшаться [69]. Теплота адсорбции равна 20,3 ккал/моль O_2 [67].

Тройные системы

Cu—H—O. Эта система имеет большое практическое значение, потому что при нагреве (при неполном отжиге, пайке, сварке) кислородсодержащая медь (растворенный кислород или в виде включений Cu_2O) в водородсодержащей атмосфере взаимодействует с ней по реакции: $[\text{O}]_{\text{Cu}}$ или $\text{Cu}_2\text{O} + 2[\text{H}]_{\text{Cu}} = \text{H}_2\text{O}$. Так как водяной пар не растворим в решетке меди и не обладает подвижностью, то возникающее давление приводит к разрыву металла преимущественно вдоль границ зерен. Этим осуществляется связь с хрупкостью металла, которая известна как водородная болезнь [3]. Следует учитывать, что в тех случаях, когда предусматривается нагрев металла в водородсодержащей атмосфере выше 350°C , необходимо использовать сорта бескислородной раскисленной меди. Появление трещин, а в случае металла с низким содержанием кислорода пор вдоль границ зерен, может служить качественным или при использовании контрольных образцов полуколичественным методом определения содержания кислорода в меди. Пробы нагревают при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ в потоке H_2 и исследуют микроскопически. Содержание кислорода до $0,004\%$ (ат.) еще может быть определено [70]. Вместо микроскопического анализа можно использовать испытания на изгиб (ASTM-577-73).

Равновесное давление H_2O [71—73]. Благодаря значениям, полученным для систем Cu—H и Cu—O, можно рассчитать $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$\text{Cu}_T: \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg c_{\text{H}} + \lg c_{\text{O}} + 0,41 + 16130/T \quad (T < 1065^\circ\text{C}) = \\ \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = \lg p_{\text{H}_2} + \lg c_{\text{O}} - 2,77 + 11000/T;$$

$$\text{Cu}_T + \text{Cu}_2\text{O}: \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = \lg p_{\text{H}_2} + 0,64 + 4400/T;$$

$$\text{Cu}_{\text{ж}}: \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \lg c_{\text{H}} + \lg c_{\text{O}} - 0,26 + 13460/T = \lg p_{\text{H}_2} + \\ + \lg c_{\text{O}} - 2,84 + 8920/T \quad (1065 - 1216^\circ\text{C}, \text{ рис. 458});$$

$$\text{Cu}_{\text{ж}} + \text{Cu}_2\text{O}: \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = \lg p_{\text{H}_2} + 4,31 - 343/T.$$

Соотношения для $\text{Cu}_{\text{ж}}$ соответствуют данным [74] при 1150°C для чистой меди и меди с $16,7\%$ (ат.) Sn, причем олово не влияет на константу равновесия, и это согласуется с усредненными значениями более ранних работ, рис. 458. Анализ равновесных значений H_2O для $1150\text{--}1350^\circ\text{C}$, описываемый реакцией $\text{H}_2\text{O}_T = \text{HO}_T + 1/2 \text{H}_2$, представлен в работе [73].

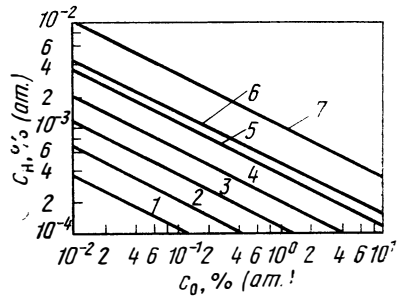


Рис. 458. Равновесие между $\text{Cu}_{\text{ж}}$ и водяным паром при 1200°C [72] и давлении, 133 Па (мм рт. ст.) H_2O :
 1 — 1; 2 — 3 (сухой воздух); 3 — 30 (влажный воздух); 4 — 90 (мазут); 5 — 144 (природный газ); 6 — $760 \text{ H}_2\text{O}$

Дегазация. Кинетика раскисления твердой меди в водородсодержащих атмосферах и степень поражения дефектами зависит от содержания кислорода металла, температуры и доли водорода в газовой фазе. При температуре ниже 300°C реакция проходит очень медленно, заметное охрупчивание следует ожидать при 250°C лишь через 2 года, а при 200°C более чем через

10 лет [75]. Выше 400°C в течение определенного времени появляется водородная болезнь; для практики это время очень важно знать. Реакция во времени проходит в два этапа: раскисление на поверхности и реакция в объеме металла. Вначале при температуре 600°C кислород диффундирует к поверхности металла и удаляется в результате реакции с адсорбированным водородом, при этом поры в металле не образуются [76]. Этот период продолжается тем дольше, чем больше кислорода содержится в металле и меньше водорода в атмосфере газа. Если доставка кислорода к границе при раскислении недостаточна, то водород в возрастающем масштабе диффундирует в металл и образуются трещины [76, 77]. В первый период — диффузии кислорода к поверхности — энергия активации равна 42 ккал/моль [75], а во второй — реакции внутри металла с развитием фронта трещинообразования — энергия активации 14 [76] и 15,6 ккал/моль [78]. Так как эти данные несколько выше подобных значений для диффузии водорода (измерения десорбции) и, кроме того, скорость реакции может быть оценена как линейная от p_{H_2} [77], то предполагают, что лимитирующим звеном реакции охрупчивания является переход водорода через фазовые границы. Из сравнения энергий активации десорбции (диффузии), проницаемости и охрупчивания этот вопрос в настоящее время нельзя считать решенным из-за большого разброса значений. При низких температурах из-за низкой подвижности атомов кислорода уже в начале процесса проявляется лишь диффузия водорода и образуются трещины в металле. Влияние T и p_{H_2} на охрупчивание меди с 0,08—0,24% (ат.) О представлено на рис. 459 [77].

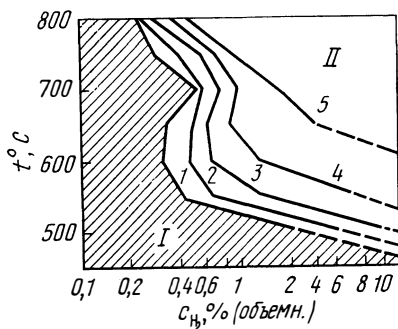


Рис. 459 Охрупчивание меди с 0,08—0,24% (ат.) О после 2 ч нагрева в водородсодержащей атмосфере [охрупчивание определяли из испытаний на изгиб: $\Delta l = 100 (n_{N_2} - n_{H_2}) / n_{N_2}$, где n_{N_2} — число изгибов после нагрева в N_2 ; n_{H_2} — число изгибов после нагрева в H_2] [77]:

I — нет охрупчивания; II — охрупчивание, %:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 60

Вследствие этого существует температурная область, в которой кислородсодержащая медь может быть нагрета без опасности охрупчивания в атмосфере, содержащей незначительное количество водорода. Глубина охрупчивания зависит от величины зерна и возрастает при более грубом зерне [78]. Водород появляется в результате нагрева и разложения остатков смазочных материалов, так что водородная болезнь может наблюдаться и после вакуумного нагрева [76].

Cu—H—S. Константы равновесия реакции [79]

$$[S]_{Cu_{ж}} + H_2 = H_2 S_r : \lg k_p = \lg p_{H_2 S} - \lg p_{H_2} - \lg c_S = \\ = -1,19 - 2056/T.$$

Путем изучения кинетики поглощения и удаления серы из меди в смесях $H_2S + H_2$ получены значения коэффициентов диффузии.

$$[S]_{Cu_T} : D = 0,6 \exp(-39200/RT) (850 - 1000^\circ C) [91].$$

Cu—C—O. Константы равновесия реакции $CO_2 = CO + [O]_{Cu_{ж}}$

$$\lg k_p = \lg p_{CO} + \lg c_O - \lg p_{CO_2} = 2,39 - 7810/T (1090 - 1300^\circ C) [83].$$

Из анализа системы Cu—C—O—S рассчитаны значения k_p для 1200—1300°C примерно в 2—3 раза выше представленных. Оценка активности кислорода в расплавах меди, насыщенной углеродом, приведена в работе [82].

Удаление O с помощью CO. При температурах 600—900°C для реакции $CO + [O]_{Cu_T} = CO_2$ диффузия кислорода в Cu_T является лимитирующим звеном [52]. В $Cu_{ж}$ благодаря потоку CO, направленному в сторону, обратную металлу, при 1135°C в течение 30 мин содержание кислорода снизилось примерно от 0,2% (ат.) на 2 порядка (реакция первого порядка); скорость реакции зависит от скорости потока газа [92].

Cu—O—P. Активность кислорода в фосфорсодержащих расплавах определяется с помощью уравнений [84, 85]:

$$\lg \left[\frac{c_O}{\sqrt{p_{O_2}}} / \frac{c_O (c_P = 0)}{\sqrt{p_{O_2}}} \right] = -0,4 c_P [1200^\circ C, c_P < 2\% \text{ (ат.)},$$

метод э.д.с] [85];

$$\lg \left[\frac{c_O}{\sqrt{p_{O_2}}} / \frac{c_O (c_P = 0)}{\sqrt{p_{O_2}}} \right] = -0,25 c_P [1300^\circ C, c_P < 2\% \text{ (ат.)},$$

метод э.д.с] [85].

Равновесие с фосфорсодержащими шлаками [83, 84, 86], рис. 460

$$\lg c_P + 2,5 \lg c_O = 10,43 - 24200/T (1083 - 1250^\circ C) [83];$$

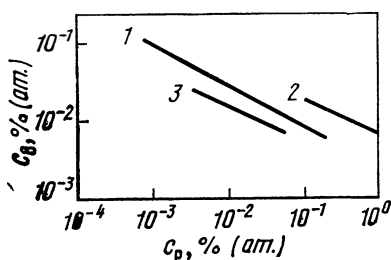


Рис. 460. Равновесие между фосфором и кислородом в меди (1200°C) и в оловянной бронзе (температура разлива 1050°C при использовании фосфорсодержащих шлаков):

1 — Cu [86]; 2 — Cu [84]; 3 — Cu, 5,6% (ат.) Sn [123]

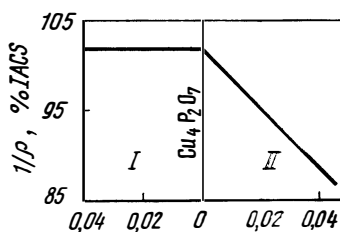


Рис. 461. Влияние фосфора и кислорода на электропроводность $1/\rho$ меди (100% IACS = $58 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [87]:

I — избыток O, % (ат.), II — избыток P, % (ат.)

для меди с 0,15—0,75% (ат.) Cd справедливо выражение:

$$\lg c_P + 6 \lg c_O = -11,98 (120^\circ C) [86].$$

Соединение, образующееся при реакции $[O]_{Cu_{ж}}$ с P точно неизвестно, однако речь идет, очевидно, о фосфате меди [83]. Значения экспоненты x в уравнении произведения растворимостей $c_P c_O^x = \text{const}$ точно неизвестно, но, возможно, оно находится в интервале 2,0 [86]—2,5 [127].

В твердой меди фосфор и кислород находятся в виде $xCu_2O \cdot yP_2O_5$, очевидно, в форме $Cu_4P_2O_7$ [87]. Если соотношение c_O/c_P больше чем 3,5, то это соответствует последнему соединению, тогда Cu_2O выделяется в качестве второй фазы и металл предрасположен к водородной болезни [87]. Правда, фосфат, который образуется также по реакции $6Cu_2O + 2P = 2Cu_3PO_4 + 10Cu$ и характеризуется номинальным составом $CuPO_3$, суще-

ствующим при низких температурах в смеси Cu с Cu^{II}-метафосфатом [88], может восстанавливаться водородом [89].

Пересыщенный фосфором фосфат остается растворенным в меди; он снижает электропроводность [87] (см. рис. 461) и повышает прочность при растяжении σ_B и относительное удлинение δ [90].

Cu—C—O—S. Для реакции $SO_{2r} + 2CO_r = [S]_{Cu_{ж}} + 2CO_r$ можно получить по уравнению $k_p = c_S p_{CO_2}^2 / (p_{CO}^2 p_{SO_2})$ значение k_p , равное 126 при 1200°C [81] и 192 при 1300°C. Связь между содержанием серы в расплаве меди и соотношением CO_2/CO в газовой фазе представлена на рис. 462. Это равновесие имеет значение для поглощения серы медью из газов факела [70].

Cu—O—S. Константа равновесия реакции $SO_{2r} = [S]_{Cu_{ж}} + 2[O]_{Cu_{ж}}$

$$\lg k_p = \lg c_S + 2 \lg c_O - \lg p_{SO_2} = -1,39 - 6520/T \quad (1100 - 1300^\circ C) \quad [81].$$

Если серусодержащую медь плавят и разливают на воздухе, то вследствие указанной реакции может появиться пористость. При низких содержаниях серы и кислорода при затвердевании также может происходить

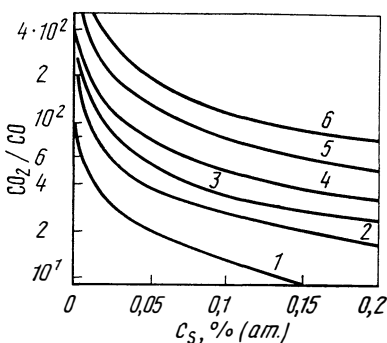


Рис. 462. Равновесие между CO_2/CO в газовой фазе и $[S]_{Cu_{ж}}$ при 1200°C, по данным [70], при содержании SO_2 , %: 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,5; 6 — 1

обогащение примесями остаточного расплава, что приводит к разрыхлению структуры границ зерен [83]. Реакция SO_2 с жидкой медью проходит при температуре около 1400°C и скорость описывается реакцией первого порядка по времени. Реакция характеризуется периодом полупревращения исходных веществ, равным примерно 50с и вероятностью абсорбции порядка $1 \cdot 10^{-3}$ [94]. Так как сера в твердой меди ликвирует на границы зерен и выделяется там, то при высокотемпературном окислении происходит образование преимущественно оксидов и вследствие этого поверхностное охрупчивание [99, 100]. Допустимое содержание серы в бескислородной меди (OFHC) составляет $3 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.).

Тройные системы с водородом

Изменение растворимости водорода в $Cu_{ж}$ в результате легирующих добавок представлено на рис. 463 и 464 для 1250°C, причем справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[H]_{сп}}{\sqrt{p_{O_2}}} \Big/ \frac{[H]_{Cu_{ж}}}{\sqrt{p_{O_2}}} \right] = - \lg \gamma_H^i.$$

В системе Cu—Sn примерно при 25% (ат.) Sn резко меняется растворимость, что может быть объяснено особым состоянием расплава при появлении соединения Cu_3Sn [13]. Влияние добавок качественно следует объяснить с учетом электронной концентрации или потенциала электронов в ме-

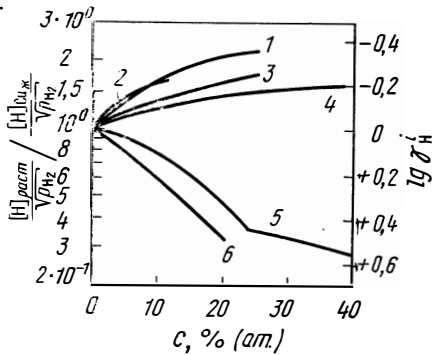


Рис. 463. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в $Cu_{ж}$ при 1250°C: 1 — Ni [15]; 2 — Pt [104]; 3 — Au [64]; 4 — Ag [104]; 5 — Sn [13]; 6 — Al [10]

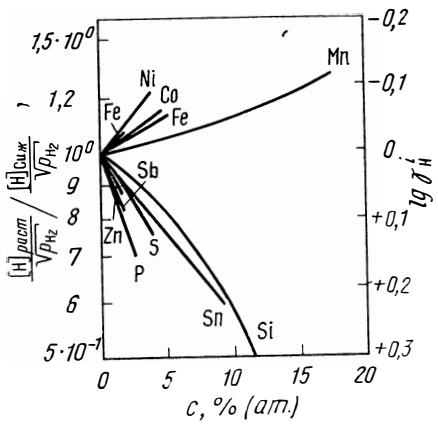


Рис. 464. Влияние третьих добавок на растворимость водорода в $Cu_{ж}$ при 1150°C [116]

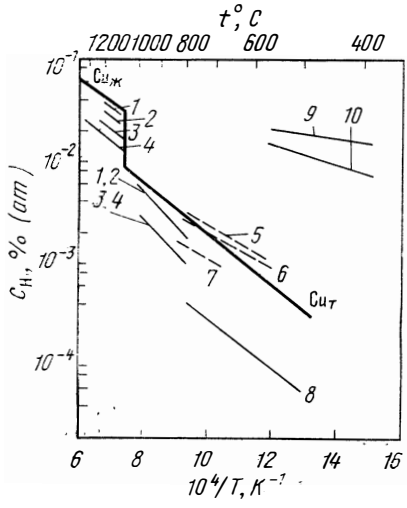


Рис. 465. Влияние температуры на растворимость водорода в сплавах меди при 133-760 Па (мм рт. ст.) H_2 . Сплавы Cu — Al [101]: 1 — 3, 4; 2 — 7, 4; 3 — 12, 5; 4 — 17, 2% (ат.) Al. Сплавы Cu — Zn [101]: 5 — 5; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 34% (ат.) Zn. Сплавы Cu — Mg [96]: 9 — 5; 10 — 29% (ат.) Mg

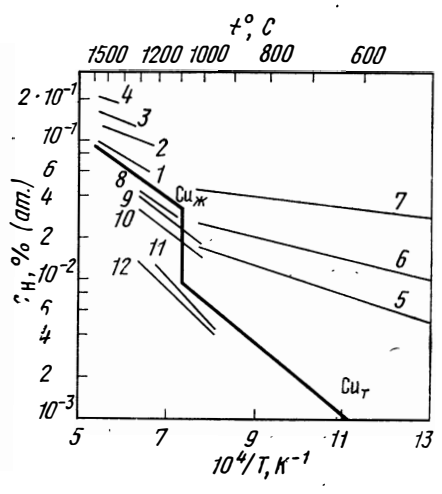


Рис. 466. Влияние температуры на растворимость водорода сплавов меди при 133-760 Па (мм рт. ст.) H_2 : Сплавы Cu — Ni [15, 18]: 1 — 5; 2 — 15; 3 — 26; 4 — 52; 5 — 10; 6 — 20; 7 — 50% (ат.) Ni. Сплавы Cu — Sn [13]: 8 — 3, 3; 9 — 6, 5; 10 — 12, 9; 11 — 26, 0; 12 — 39, 3% (ат.) Sn

талле [102]. Если добавка снижает электронный потенциал (добавки с более низкой валентностью, например никеля), то растворимость водорода возрастает, и наоборот.

Cu—Al—H. Растворимость [10], см. рис. 463. В $Cu_{ж}$ значение ΔH не изменяется, в Cu_T $\Delta H=14$ ккал/моль. Если в сплавах при более высоких содержаниях алюминия и температурах

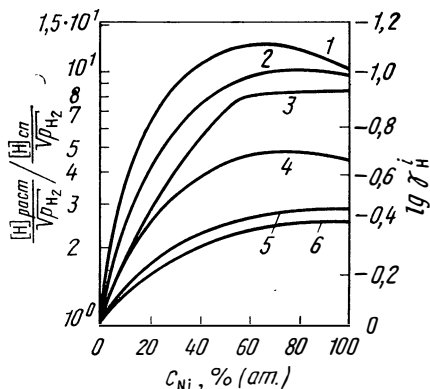


Рис. 467. Влияние никеля на растворимость водорода в меди при температуре, °С:

1 — 427 [18]; 2 — 727 [18]; 3 — 800—1100 [132]; 4 — 1027 [18]; 5 — 1500 [15]; 6 — 1600 [15]

появляется ($\alpha+\beta$ -состояние, то растворимость по сравнению с α -состоянием увеличивается [10].

Cu—Au—H. Растворимость, проницаемость, и диффузия в Cu_3Au , 300—600°C [126].

Таблица 66
Теплота растворения $1/2$ моля H_2 в сплавах медь—никель

Ni, % (ат.)	ΔH , ккал/моль H	Ni, % (ат.)	ΔH , ккал/моль H
Твердый [18]		Жидкий [15]	
0	9,8	0	8,5
10	4,6	5	8,5
20	3,2	13	6,6
50	1,6	15	6,0
		26	6,2
		52	4,6

Cu—Au—H. По данным [95], растворимость водорода снижается в результате добавки кобальта так сильно, что в твердых сплавах Cu—Co на границе твердых растворов примерно при 7,5% (ат.) Co растворимость водорода исчезает. Расплавы, см. рис. 464.

Cu—Mg—H. Растворимость водорода значительно возрастает в Cu_T при добавке магния [96], рис. 465. Растворимость водорода в $MgCu_2$ [2, 97].

Cu—Ni—H. Растворимость водорода растет при добавке никеля как в Cu_T , так и в $Cu_{ж}$ [15, 18, 98, 132]. Зависимость от T и c_{Ni} , см. рис. 463, 466 и 467. Теплота растворения, табл. 66.

Cu—Sn—H. Растворимость водорода уменьшается при добавке олова в $Cu_{ж}$ [13], см. рис. 463 и 464. В области концентраций промышленных сортов бронз с оловом теплота растворения с чистой медью не изменяется, при содержании около 40% (ат.) Sn она значительно больше; $\Delta H=15$ ккал/моль H.

Cu—Sn—H—O. По данным [74], константа реакции равновесия H_2O со сплавом Cu 6,7% (ат.) Sn остается такой же, как и для чистой меди при 1150°C (см. рис. 458).

Cu—Zn—H. Растворимость водорода в Cu_T снижается при добавке цинка [101, 102], см. рис. 465. Значение ΔH , очевидно, снижается [102] или остается неизменным [101]. В β -латуни водорода должно растворяться больше, чем в α -фазе [102]. Так как давление паров цинка над расплавом латуни быстро растет в зависимости от температуры и достигает 1 ат, то расплав сильно движется, что приводит к удалению водорода из металла [103].

Тройные системы с углеродом

Cu—Ni—C. Растворимость углерода в твердых сплавах и расплавах [105, 106], рис. 468.

Cu—Mn—C. Растворимость углерода в $Cu_{ж}$ [105], рис. 468.

Тройные системы с кислородом

Влияние добавок на активность кислорода в $\text{Cu}_\text{ж}$ показано на рис. 469 и 470, причем справедливо выражение:

$$\lg \left| \frac{[\text{O}]_{\text{сп}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right| / \left| \frac{[\text{O}]_{\text{Cu}_\text{ж}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right| = -\lg \gamma_{\text{O}}^i.$$

При окислении сплавов на основе меди необходимо обращать внимание на то, что, кроме растворения и образования защитных пленок в системах, элементы добавок которых образуют стабильные оксиды ($\Delta G^\circ < \Delta G^\circ$ окси-

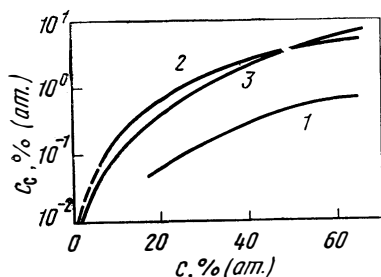


Рис. 468. Влияние марганца и никеля на пределы растворимости углерода в $\text{Cu}_\text{ж}$ и Cu_T (1000°C):
1 — Ni, 1000°C [106]; 2 — Ni, 1475°C [105]; 3 — Mn, 1265°C [105]

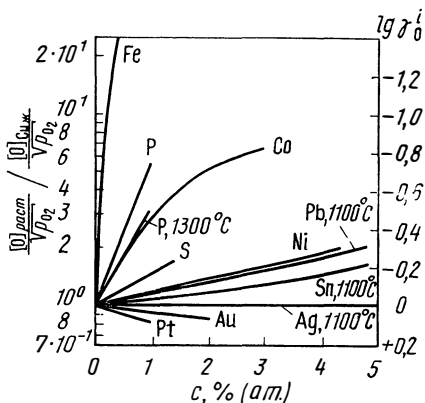
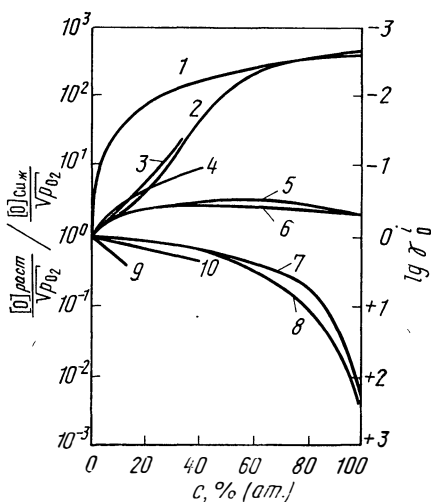


Рис. 469. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в $\text{Cu}_\text{ж}$ при 1200°C [86]

Рис. 470. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в $\text{Cu}_\text{ж}$ при температуре °C:

- 1 — Sn, 1130 [114]; 2 — Sn, 1200 [49];
3 — Sn, 1135 [47]; 4 — Pb, 1100 [119];
5 — Ni, 1550 [118]; 6 — Co, 1550 [125];
7 — Ag, 1200 [49]; 8 — Ag, 1135 [114];
9 — Pt, 1200 [112]; 10 — Ag, 1135 [47]



дов Cu_2O или CuO), происходит также внутреннее окисление. При этом кислород диффундирует к металлу и от поверхности — внутрь металла, где образует зону выделения оксидов [107—110]. Поведение при окислении см. систему $\text{Cu}-\text{O}$.

Cu—Ag—O. Растворимость кислорода в расплаве [47, 49, 112, 114], рис. 469 и 470. Дегазация расплавов меди с 32% (ат.) Ag с помощью CO при 1235°C [115], поведение, аналогичное для чистой Cu_ж.

Cu—Al—O. Поведение при окислении сплава меди с 1,9% (ат.) Al на воздухе при 900—1000°C [110].

Cu—Au—O. Растворимость кислорода в расплаве [112], рис. 469.

Cu—Be—O. Поведение при окислении около 850°C на воздухе [111].

Cu—Co—O. Растворимость кислорода в расплаве [125], рис. 469 и 470.

Cu—Cr—O. Окисление меди с 0,32% (ат.) Cr и меди с 0,18% (ат.) Cr при 900—1000°C на воздухе [110].

Cu—Mg—O. Окисление меди с 1,2% (ат.) Mn и меди с 1,8% (ат.) Mn при 900—1000°C на воздухе [110], окисление сплава меди с 23% (ат.) Mn [116] и меди с 46% (ат.) Mn [128] при 800°C.

Cu—Ni—O. Диаграмма состояния [117], рис. 471. Растворимость кислорода в расплаве [112, 118], рис. 469 и 470.

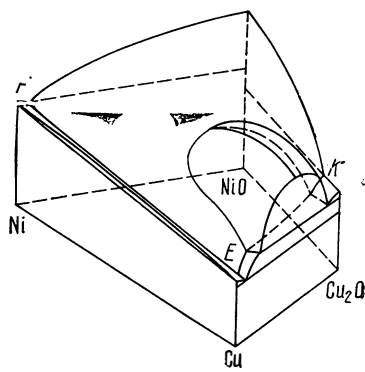


Рис. 471. Диаграмма состояния Cu—Ni—O [117]

	Cu		Ni		O		t, °C
	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	% (по массе)	% (ат.)	
E	98,8—99,4	95	0,3—0,7	4	0,3—0,5	1	1050—1060
F	—	—	99,67	99,16	0,23	0,84	1065
K	85,36	63,4	3,06	2,3	11,58	34,3	1218

Cu—P—O, см. систему Cu—O—P.

Cu—Pb—O. Растворимость кислорода в расплаве [85, 119], рис. 469 и 470.

Cu—Pt—O. Растворимость кислорода в расплаве [85, 112], рис. 469 и 470.

Cu—S—O, см. Cu—O—S.

Cu—Se—O и **Cu—Te—O.** Диаграмма состояния [120, 121]. Изобарный разрез при 1250°C, *c*₀ до 30% (ат.), *c*_{se} или *c*_{te} до 15% (ат.) [120].

Cu—Si—O. Поведение при окислении меди с кремнием до 9% (ат.) при 700—950°C [113].

Cu—Sn—O. Растворимость кислорода в расплаве [47, 49, 114], рис. 469 и 470. Поля первичной кристаллизации в указанной системе при обогащении сплавов меди показаны на рис. 472 [122]. Разрез Cu—SnO₂ квазибинарный. Образование кристаллов SnO₂ из расплавов происходит в сплавах, обогащенных оловом (бронзах) уже при очень малых содержаниях кислорода;

при 1,0% (ат.) Sn достаточно, 0,025% (ат.) O, чтобы можно было достигнуть кристаллизационного поля SnO_2 . Включения SnO_2 видны на шлифе затвердевшего образца в форме серо-бурых игл. Этот оксид находится в равновесии с твердыми металлическими фазами бронз. Для раскисления расплавов бронз используется фосфор. На рис. 460 представлена связь между содержаниями кислорода и фосфора для бронзы с 10% (по массе) Sn [5,6% (ат.) Sn].

При 1050°C (температура разливки) [123]. Минимальное содержание кислорода около 0,008% (ат.) достигается примерно при 0,04% (ат.) P. Плотность и прочность при растяжении образцов уменьшаются при содержаниях фосфора меньше этого значения [129]. Связь между содержаниями фосфора и кислорода в меди с 5,2% (по массе) Sn [2,85% (ат.) Sn] примерно соответствует соотношениям для чистой меди.

Cu—Zn—O. Поведение при окислении [54], рис. 452.

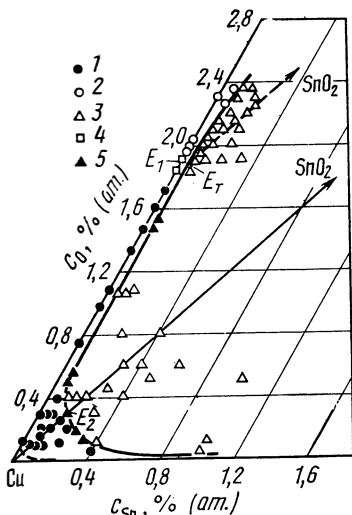


Рис. 472. Поля первичной кристаллизации в медном угле системы $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{O}$ [122]. Первичные кристаллы: 1 — α (Cu); 2 — Cu_2O ; 3 — Sn_2O_3 — эвтектика; 4 — E_1 (α ; Cu_2O); 5 — E_2 (α ; SnO_2)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System Nr. 60, Teil A, Weinheim: Verlag Chemie 1955, 352.
- Dies, K.: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967.
- Klare, P.: Kupfer — Sauerstoff — Wasserstoff. Schriften d. Ges. Deutscher Metallhütten und Bergleute e. V., Clausthal — Zellerfeld, Heft 11 (1962).
- Klare, P.; Kohlmeyer, J.: Met. Erz. 41 (1944) 178.
- Wallace, J. F.; Kissling, R. J.: Foundry 90 (1962) no. 12, 36; 91 (1963) no. 1, 64.
- Warf, J. C.; Feitknecht, W.: Helv. Chim. Acta 33 (1950) 613.
- Goedkamp, J. A.; Andresen, A. F.: Acta Cryst. 8 (1955) 118.
- Thomas, C. L.: Trans. AIME 239 (1967) 485.
- Lieser, K. H.; Witte, H.: Z. phys. Chem. 202 (1954) 321.
- Röntgen, P.; Möller, F.: Metallwirtschaft 13 (1934) 81.
- Carnuth, W.: Z. angew. Phys. 15 (1963) 291.
- Severis, A.: Z. phys. Chem. 77 (1911) 591.
- Bever, M. B.; Floe, C. F.: Trans. AIME 156 (1944) 149.
- Weinstein, M.; Elliott, J. E.: Trans. AIME 227 (1963) 285.
- Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 739.
- Kato, E.; Ueno, H.; Orino, T.: Trans. Jap. Inst. Metals 11 (1970) 351.
- Дегтярев Ю. В., Линчевский Б. В., Чурсин В. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 4, с. 42.
- Blakemore, J. S.; Oates, W. A.; Hall, E. A.: Trans. AIME 242 (1968) 332.
- Eichenauer, W.; Löser, W.; Witte, H.: Z. Metallkde. 56 (1965) 287.
- Schenck, H.; Lange, K. W.: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 633.
- Ransley, C. W.; Talbot, D. E. J.: Z. Metallkde. 46 (1955) 328.
- Никولين В. К., Потехина Н. Д. — ФММ, 1967, т. 23, вып. 3, с. 563.
- Cazade, M.; Luccasson, A.; Luccasson, P.: Mém. Sci. Rev. Met 63 (1966) 835.
- Sacris, E. M.; Parlee, A. D.: Met. Trans. 1 (1970) 3377.

25. *Rudd, D. W.; Vose, D. W.; Johnson, S.*: J. Phys. Chem. 65 (1961) 1018.
26. *Smithells, C. J.*: Gases and Metals, London (1937).
27. *Nat, W. R.*: J. Chem. Phys. 7 (1939) 903.
28. *Крипьякевич Р. И., Качмар Б. Ф., Сидоренко В. М., Бравинский В. Г., Осипов М. В.* — Физико-химическая механика материалов», 1970, т. 6, вып. 3, с. 103.
29. *Мороз Л. С., Колгатин Н. Н., Теодорович В. П., Дерябина В. И.* — ФММ, 1963, т. 16, вып. 5, с. 737.
30. *Aschan, L. J.*: Z. Metallkde. 57 (1966) 763.
31. *Clarebrough, L. M.; Humble, P.; Loretto, M. H.*: Acta Met. 15 (1967) 1007.
32. *Ruddee, M. L.; Huggins, R. A.*: Phys. stat. sol. 4 (1964) K 101.
33. *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Teil B, Lief. 2*, Weinheim: Verlag Chemie 1961, S. 632.
34. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
35. *McLellan, R. B.*: Scripta Met. 3 (1969) 389.
36. *Bever, M. B.; Floe, C. F.*: Trans. AIME 166 (1946) 128.
37. *Baukloh, W.; Springorum, F.*: Z. anorg. Chem. 230 (1937) 315.
38. *Hansen, M.; Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
39. Rpt. 4. Internat. Copper Development Council, June 29 (1964).
40. *Lee, R. N.; Farnsworth, H. E.*: Surface Sci. 7 (1966) 633.
41. *Baker, E. H.*: J. Inst. Metals 99 (1971) 228.
42. *Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
43. *Kuxmann, U.; Kurre, K.*: Erzmetall 21 (1968) 199.
44. *Osterwald, J.; Reimann, G.; Stichel, W.*: Z. phys. Chem. 66 (1969) 1.
45. *Pastorek, R. L.; Rapp, R. A.*: Trans. AIME 245 (1969) 1711.
46. *Osterwald, J.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 573.
47. *Block, U.; Stüwe, H. P.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 709.
48. *El — Naggar, M. M. A.; Parlee, N. A. D.*: Met. Trans. 1 (1970) 2975.
49. *Nanda, C. R.; Geiger, G. H.*: Met. Trans. 1 (1970) 1235.
50. *Rickert, H.; El — Miligy, A. A.*: Z. Metallkde. 59 (1968) 635.
51. *Gerlach, J. et al.*: Metall 20 (1966) 1272.
52. *Ransley, C. E.*: J. Inst. Metals 65 (1939) 147.
53. *Tylecote, R. F.*: J. Inst. Metals 78 (1950/51) 259.
54. *Tylecote, R. F.*: J. Inst. Metals 81 (1952/53) 681.
55. *Heller, J.*: Ber. Bunsenges. 73 (1969) 1050.
56. *Bridges, D. W. et al.*: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 475.
57. *Rönquist, A.; Fischmeister, H.*: J. Inst. Metals 89 (1960/61) 65.
58. *Hauffe, H.*: Oxidation of Metals and Alloys, New York: Plenum 1965.
59. *Hauffe, K.; Ofjulue, E.*: Werkstoffe u. Korrosion 23 (1972) 351.
60. *Hess, E. G.; Pawlek, F.*: Z. Metallkde. 50 (1959) 57.
61. *Rotherham, L.; Pearson, S.*: J. Metals 8 (1956) 881.
62. *Wood, D. L.*: J. Metals 9 (1957) 406.
63. *Broniewski, W.; Jaslan, S.*: Compt. Rend. 196 (1933) 174.
64. *Benedicks, C.; Ljunggren, B.*: Korr. u. Metallschutz 16 (1940) 17.
65. *Königer, A.*: Der Maschinenmarkt 66 (1960), April, 7.
66. *Königer, A.*: Gießerei Techn. — Wiss. Beih. 24 (1959) 1307.
67. *Gans, W.; Pawlek, F.; Röpenack, A. V.*: Z. Metallkde, 54 (1963) 147.
68. *Kaizo Mota, Hajima Suto*: Nippon Kinzoku Gakkai — Si 24 (1960) 377.
69. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А.* — ЖФХ, 1960, т. 34, вып. 5, с. 1018.
70. *Reinbach, R.*: Erzmetall 12 (1959) 100.
71. *Allen, N. P.; Hewitt, T.*: J. Inst. Metals 51 (1933) 257.
72. *Phillips, A. J.*: Trans. AIME 171 (1947) 17.
73. *Brukner, B. W.*: Erzmetall 22 (1969) 541.
74. *Hofmann, W.; Schneider, H. J.*: Erzmetall 13 (1960) 484.

75. *Harper, S.* et al.: J. Inst. Metals 90 (1961/62) 414.
76. *Mattsson, E.*; *Schückher, F.*: J. Inst. Metals 87 (1958/59) 241; Prometall 13 (1960) 281.
77. *Harper, S.*; *Callcutt, V. A.*; *Townsend, T. W.*: J. Inst. Metals 90 (1961/62) 423.
78. *Franqué O.*; *Lindau, E.*: Metall 20 (1966) 1140.
79. *Hirakoso, S.*; *Ianaka, T.*; *Watanabe, K.*: Mem. Fac. Engg. Hokkaido Imp. Univ. 9 (1952) 125, s. auch [33].
80. *Girardi, D. J.*; *Siebert, C. A.*: Trans. AIME 188 (1950) 1168.
81. *Gerlach, J.*; *Kantzer, K. P.*; *Pawlek, F.*: Metall 17 (1963) 1096.
82. *Frahberg, M. G.* *Middendorff, H. W.*; *Pötschke, J.*: Metall 23 (1969) 1045.
83. *Oelsen, M.*: Gießerei — Techn. — Wiss. Beih. 6/8 (1952) 383.
84. *Frohberg, G.* et al.: Metall 25 (1971) 1256.
85. *Jacob, K. T.*; *Jeffes, J. H. E.*: Trans. Inst. Min. Met. 80 (1971) 181.
86. *Michael, A. D.*; *Buddle, R. W.*; *Cibula, A.*: J. Inst. Metals 85 (1956/57) 506.
87. *Horrigan, V. M.*; *Wilson, F. H.*; *Schoff, H. A.*: Mater. Res. Stand. 6 (1966) 219.
88. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, in [33] S. 929.
89. *Rönigk, B.*; *Möck, E.*: private Mitteilung.
90. *Harris, R. C.*: Modern Casting 33 (1958) 69.
91. *Wang, S. — J.*; *Grabke, H. J.*: Z. Metallkde. 61 (1970) 597.
92. *Nanda, C. R.*; *Geiger, G. H.*: Met. Trans. 2 (1971) 1101.
93. *Floe, C. F.*; *Chipman, J.*: Trans. AIME 147 (1942) 28.
94. *Mager, K.*: Dissertation, TU Berlin 1965.
95. *Fukushima, M.*; *Mitui, S.*: Sci Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., K. Honda Anniversary Vol. (1936) 40.
96. *Siegelin, W.*; *Lieser, K. H.*; *Witte, H.*: Z. Elektrochem. 6 (1957) 359.
97. *Lieser, K. H.*; *Witte, A.*: Z. phys. Chem. 202 (1954) 321.
98. *Bagshaw, T.*; *Mitchell, A.*: J. Iron Steel Inst. 204 (1966) 87.
99. *Saarivirta, M. J.*: ASM Trans. Quart. 57 (1964) 133.
100. *Blank, H. A.*: Met. Ind. (London) 104 (1964) 768.
101. *Eborall, R.*; *Swain, H. J.*: J. Inst. Metals 81 (1952/53) 497.
102. *Himmler, W.*: Z. phys. Chem. 195 (1950) 244.
103. *Boswinkel, H.*: Metalen 11 (1956) 559.
104. *Sieverts, A.*: Z. Metallkde. 21 (1929) 37.
105. *Anderson, R.*; *Bever, M. B.*: Trans. AIME 171 (1947) 119.
106. *Nicholson, M. E.*: Trans. AIME 224 (1962) 533.
107. *Rhines, F. N.* et al.: Trans. AIME 205 (1942) 205.
108. *Rapp, R. A.*: Corrosion 21 (1965) 382.
109. *Ohmann, H.*; *Schreiner, H.*; *Dietz, H.*: Metall 24 (1970) 1.
110. *Frohberg, M. G.*; *Pötschke, J.*; *Mathew, P. M.*: Z. Naturforsch. 25 a (1970) 260.
111. *Maak, F.*: Z. Metallkde. 52 (1961) 545.
112. *El — Naggat, M. M. A.*; *Parlee, N. A. D.*: Met. Trans. 2 (1971) 909.
113. *Kapteijn, J.*; *Couperus, S. A.*; *Meijering, J. L.*: Acta Met. 17 (1969) 1311.
114. *Fruehan, R. J.*; *Richardson, F. D.*: Trans. AIME 245 (1969) 1721.
115. *Nanda, C. R.*; *Geiger, G. H.*: Met. Trans. 2 (1971) 1101.
116. *Panda, P. K.*; *Lahiri, A. K.*; *Banerjee, T.*: Corrosion 28 (1972) 55.
117. *Nestler, H.*: Freiburger Forschungshefte Leipzig (1967) 75.
118. *Tankins, E. S.*; *Erthal, J. F.*; *Thomas, M. K.*: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 446.
119. *Jacob, K. T.*: Trans. Inst. Min. Met. 80 (1971) C 33.
120. *Gerlach, J.*; *Pawlek, F.* et al.: Metall 17 (1963) 1103.
121. *Eborall, R.*: J. Inst. Metals 70 (1944) 435.
122. *Hofmann, W.*; *Klein, M.*: Z. Metallkde. 58 (1966) 385.
123. *Baker, W. A.*; *Child, F. C.*: J. Inst. Metals 70 (1944) 349.
124. *Perkins, W. G.*; *Begal, D. R.*: Ber. Bunsenges. 76 (1972) 863.
125. *Belton, R.*; *Tankins, E. S.*: Trans. AIME 233 (1965) 1892.

Серебро — углерод

Диаграмма состояния. Фазы: Ag г. ц. к., температура плавления 961°C; Ag_2C_2 получается химическим путем [12].

Пределы растворимости [9], рис. 473

$$[C]_{\text{Ag}_T}: \lg c = 1,25 - 3317/T \quad (780 - 961^\circ\text{C}) \quad [9].$$

Термодинамические значения

$$C = [C]_{\text{Ag}_T}: \Delta G^\circ = 15170 + 3,4 T \quad (780 - 961^\circ\text{C}) \quad [9].$$

Серебро — азот

Диаграмма состояния [10—12, 23]. Фазы: Ag_3N , орторомбическая, диссоциирует в вакууме при температуре выше комнатной; Ag_3N_3 г.д. к., температура плавления 250°C, взрывается при 300°C. Получение нитрида возможно химическим путем. До 1300°C растворимость азота не обнаружена.

Серебро — кислород

Диаграмма состояния [10—15], рис. 474—476. Фазы: Ag_3O кубическая, тип S_3 , диссоциирует при 190°C и 1 ат O_2 ; AgO моноклинная, а также возможно Ag_2O_3 и Ag_4O_3 . Из-за незначительной растворимости кислорода в Ag_T и частично из-за высоких равновесных давлений вместо обычной диаграммы ($1/T, c$) на рис. 474 представлена диаграмма ($1/T, \lg c$) и на рис. 475 приведен изобарный разрез (T, c) при 1 ат O_2 .

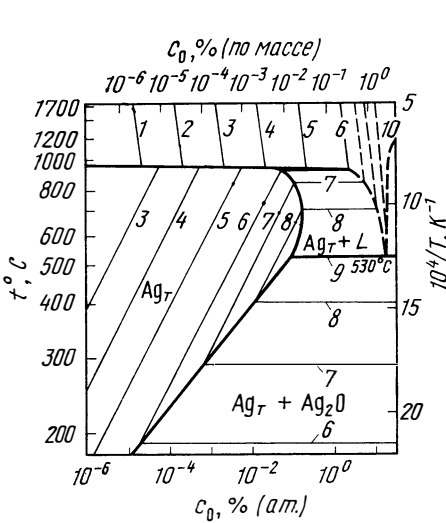


Рис. 474. Диаграмма ($1/T, \lg c$) системы Ag—O с изобарами [13—17], 0,1 МПа (ат): 1— 10^{-10} ; 2— 10^{-8} ; 3— 10^{-6} ; 4— 10^{-4} ; 5— 10^{-2} ; 6— 10^0 ; 7— 10^1 ; 8— 10^2 ; 9—530; 10— 10^3

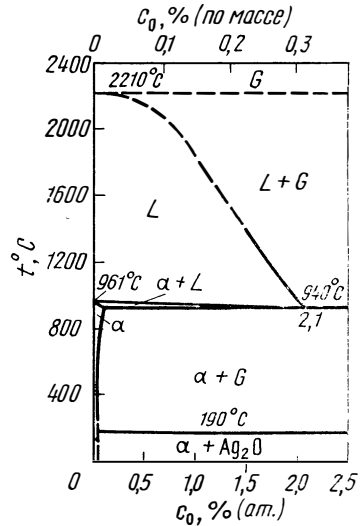


Рис. 475. Разрез системы Ag—O при $p \leq 0,1$ МПа (1 ат) [13]

Растворимость [15—22, 49], рис. 473—476:

$$[O]_{\text{Ag}_T}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 0,61 - 2590/T \quad (400 - 900^\circ\text{C}) \quad [17];$$

$$[O]_{\text{Ag}_\text{ж}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,74 - 780/T \quad (1000 - 1200^\circ\text{C}) \quad [16].$$

В работе [16] представлена слабая концентрационная зависимость константы равновесия при 1060°C.

Пределы растворимости $[O]_{Ag}$, рис. 473:

$$\lg c_{\max} = 4,07 - 4093/T \quad (400 - 900^\circ\text{C}) \quad [14, 17]^*.$$

Давление диссоциации Ag_2O [14, 15]:

$$p_{O_2} = 9,37 - 2997/T \quad (180 - 480^\circ\text{C}) \quad [14].$$

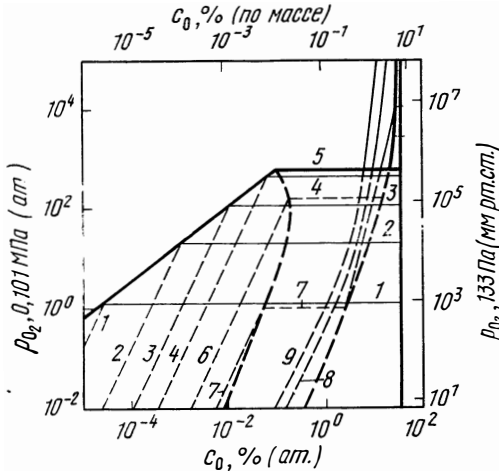


Рис. 476. Изотермы (p, c) в системе $Ag - O$ [14, 16, 17], °C:

1 — 200; 2 — 300; 3 — 400; 4 — 500;
5 — 530; 6 — 700; 7 — 940; 8 — 1200;
9 — 2000

Термодинамические значения [15—22]

$$\frac{1}{2} O_2 = [O]_{Ag_T}: \quad \Delta G^\circ = 11846 + 5,35 T \quad (400 - 900^\circ\text{C}) \quad [17];$$

$$\frac{1}{2} O_2 = [O]_{Ag_{ж}}: \quad \Delta G^\circ = -3567 + 10,52 T \quad (1000 - 1200^\circ\text{C}) \quad [16];$$

$$Ag_2 O = [O]_{Ag_T} + 2 Ag_T: \quad \Delta G^\circ = 18712 - 9,46 T \quad (400 - 900^\circ\text{C}) \quad [14, 17]^*;$$

$$2 Ag_T + \frac{1}{2} O_2 = Ag_2 O: \quad \Delta G^\circ = -6854 + 14,84 T \quad (180 - 480^\circ\text{C}) \quad [14].$$

Диффузия [17, 21, 24]

$$[O]_{Ag_T}: \quad D = 2,72 \cdot 10^{-2} \exp(-11000/RT) \quad (400 - 900^\circ\text{C},$$

дегазация) [17].

Результаты измерений методом э. д. с. хорошо совпали с представленными выше [21].

$$[O]_{Ag_{ж}}: \quad D = 3,0 \cdot 10^{-3} \exp(-8700/RT) \quad (1000 - 1200^\circ\text{C},$$

метод э. д. с) [24].

Хорошее совпадение с результатами большинства новейших работ [24].

Электроперенос, см. табл. 4.

Окисление. Многократно показано существование оксидной пленки на серебре при плавке на воздухе [25, 26]. Рост пленки идет очень медленно и примерно соответствует росту пленки при пассивации нержавеющей сталей [27]. При повышенных температурах и давлениях выше давления диссоциации твердого Ag_2O толщина пленки оксида не превышает 20—30 Å [28]. Из сравнения скоростей испарения в O_2 или на воздухе и в инертной ат-

мосфере можно сделать вывод о том, что удаление летучих оксидов серебра [29—34] приводит к значительному термическому травлению [32]. По данным [34], потери при испарении в кислороде примерно на 40% выше, чем в азоте или аргоне при 900°C.

Дегазация. Удаление O_2 из $Ag_{ж}$ лимитируется диффузией [35].

Выделение кислорода из серебра, сопровождающееся разбрызгиванием металла. Кислородосодержащее серебро затвердевает при первичной кристаллизации, образуя твердые растворы, которые по сравнению с расплавом обеднены кислородом (см. рис. 474 и 475). Одновременно с уменьшением температуры сильно возрастает равновесное давление O_2 и выделяется кислород. В ходе затвердевания из-за выделения O_2 происходит известное явление разбрызгивания металла. При малых содержаниях кислорода в расплаве в зависимости от условий затвердевания происходит более сильное или более слабое образование газовых пор. По данным [36], образование пузырей и дегазация наблюдаются при равновесной температуре 940°C, а по более ранним данным — при 840—810°C. В результате затвердевания слоя металла у стенки тигля образуется твердая оболочка, которая блокирует остаток металла и выделяющийся при кристаллизации кислород, что увеличивает давление газа и разбрызгивание металла. Температура, при которой происходит разбрызгивание, не зависит от скорости охлаждения и содержания газа в металле. При более высоких содержаниях кислорода удаление газа осуществляется быстро и заканчивается с прорывом оболочки, при более низких содержаниях газ удаляется с сильным разбрызгиванием. В опытных плавках до 500 г разбрызгивание при кристаллизации достигает 90%. На основании термодинамических расчетов давление кислорода в расплаве при разбрызгивании может достигать 50 ат [36].

Рекристаллизация. Растворенный кислород замедляет рост зерна при кристаллизации из расплава и при рекристаллизации [37, 38]. В серебре, которое не содержит кислорода, после кристаллизации при критическом переохлаждении расплава больше чем на 153—175°C наблюдается мелкокристаллическая структура, зависящая от условий плавки. Образцы серебра с 0,8% (ат.) O обладают мелкокристаллической структурой уже после переохлаждения расплава более чем на 50°C, что может быть объяснено не большим числом зародышей, а рекристаллизацией уже затвердевшего металла. Требуемое переохлаждение для мелкокристаллической рекристаллизации тем меньше, чем выше содержание кислорода в расплаве [39].

Внутреннее трение. В серебре высокой степени чистоты в присутствии примерно 0,0010% (по массе) O появляются три пика на температурной кривой внутреннего трения при 130, 180 и 270 К с энергиями активации 8,5; 11,5 и 15,5 ккал/моль [41, 45].

Механические свойства. Твердость и предел прочности образцов при повышенных температурах бескислородного серебра меньше, чем у образцов кислородсодержащего серебра [38]. При старении кислородсодержащих образцов серебра в виде пластин при 300—500°C происходит упрочнение, обнаруживаемое в результате значительного увеличения предела текучести и незначительного роста электросопротивления. Упрочнение зависит от скорости охлаждения после нагрева в кислородсодержащей атмосфере и может быть объяснено как результат пересыщения кислородом и уменьшением его при отпуске [40].

Пластичность монокристаллических образцов серебра значительно изменяется в зависимости от очень малых количеств кислорода [$0,3 \cdot 10^{-3}$ — 4×10^{-3} % (ат.) O] [43]. Критическое напряжение сдвига монокристаллических образцов после дегазации уменьшается по сравнению с образцами кислородсодержащего металла и не обладает такой сильной температурной зависимостью, как модуль сдвига. Сильное изменение кривых упрочнения за счет очень малых количеств кислорода может быть объяснено выделением комплексов металлическая примесь — кислород. Опыты по усталости образцов серебра высокой степени чистоты при 10^{-7} мм рт. ст. обнаружили (в интервале ошибок опытов) равные скорости ползучести и время разрушения. В этих опытах количество кислорода, поглощенного при нагреве на воздухе,

было недостаточным, чтобы можно было заметить значительное изменение сил трения и блокирования дислокаций [44]. Напротив, в работе [42] наблюдали влияние кислорода на поведение ползучести серебра.

Вообще действие кислорода сложно и не всегда его можно объяснить. Не зависящие от времени свойства, такие как твердость, предел прочности при растяжении и поведение при опытах с кратковременной ползучестью, зависят от количества растворенного кислорода, который мешает также скольжению по границам зерен и перемещению границ зерен. Значения свободной энергии поверхности при давлении O_2 около 1 ат снижаются примерно на треть от значений в атмосфере гелия. Поэтому в процессе опытов на поверхности образуются мелкие трещины, быстро расширяющиеся.

Наконец, образование молекулярного O_2 может ускорять рост пустот, что также препятствует передвижению границ зерен и благоприятно влияет на поведение при испытаниях на длительную прочность [42].

Тройные системы

Ag—H—O. Растворимость и диффузия кислорода и водорода в Ag_T могут приводить к водородной болезни из-за образования водяного пара. Это явление возникает даже в спектрально чистом серебре. В работе [46] на монокристаллических образцах при определенных условиях были обнаружены большие пузыри и трещины, в то время как на поликристаллических образцах серебра наблюдали трещины на границах зерен как результат водородной болезни. Для формы и величины трещин важным является взаиморасположение пор от водяного пара. Давление H_2O может быть оценено по следующему выражению:

$$\lg p_{H_2O} = 2 \lg c_H + \lg c_O + 0,37 + 22640/T \quad (600 - 900^\circ C) \quad [5, 17]^*.$$

Ag_T и $Ag_{ж}$ не реагируют с H_2O_T .

Ag—C—O. Ag_T и $Ag_{ж}$ не реагируют с CO и CO_2 .

Ag—Cd—H. Растворимость H_2 в сплавах Ag—Cd очень быстро падает в области α -фазы и становится неизмеримо малой величиной уже при 40% (ат.) Cd [13].

Ag—Mg—H. В системе Ag—Mg растворимость водорода увеличивается с ростом содержания магния. В области α -фазы она возрастает в 5—6 раз и увеличивается в β -фазе примерно в 10 раз по сравнению со значением растворимости для нелегированного серебра. В этом случае она проходит через максимум и падает до фазовой границы сплавов, обогащенных магнием [3, 47].

Ag—Me—O. Влияние третьей добавки на растворимость кислорода в расплаве, см. рис. 477 и табл. 67 [48, 51]. Справедливо выражение

$$\lg \left[\frac{[O]_{сп}}{\sqrt{p_{O_2}}} / \frac{[O]_{Ag_{ж}}}{\sqrt{p_{O_2}}} \right] = -\lg \gamma_O^i = -4,34 \cdot 10^{-3} \epsilon_O^i c_i.$$

Таблица 67

Параметры взаимодействия ϵ_O^i для систем Ag—добавка i —O

i	ϵ_O^i	$c_i, \%$ (ат.)	$t, ^\circ C$	Литература
Au	$1,78 + 6907/T$	< 40	1000—1200	[16, 49]
Cu	$166 - 26770/T$	< 1	1030—1150	[50]
Cu	—16	< 15	1200	[51]
O	3,9		1060	[16]
Pd	$-1,43 + 11930/T$	< 20	1200—1200	[16, 49]
Pt	$0,66 + 8480/T$	< 20	1200—1200	[16, 49]
Sn	—45	< 10	1200	[51]

Летучесть твердого серебра в сплавах с неблагородными металлами может выступать как потеря массы образцов лишь тогда, когда завершено быстро протекающее внутреннее окисление, вызывающее возрастание массы образца. При более длительном нагреве масса образцов уменьшается линейно со временем, как это представлено на рис. 478 для ряда сплавов с незначительным содержанием второго компонента. Из-за испарения, немедленно проявляющегося в O_2 , начальное увеличение массы образцов не достигает расчетных значений из-за образования соответствующих оксидов неблагородных металлов [32, 61].

Здесь не представлены многочисленные исследования внутреннего окисления сплавов серебра и не описано техническое использование этого процесса.

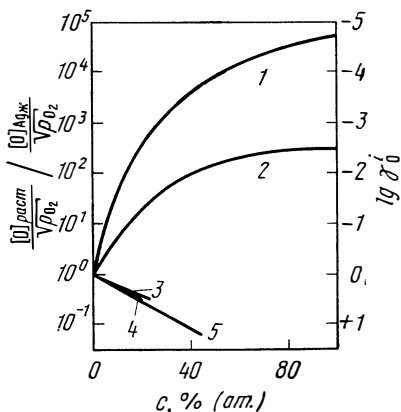


Рис. 477. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в $Ag_{ж}$ при $1200^{\circ}C$:

1 — Sn [51]; 2 — Cu [51]; 3 — Pt [49]; 4 — Pd [49]; 5 — Au [49]

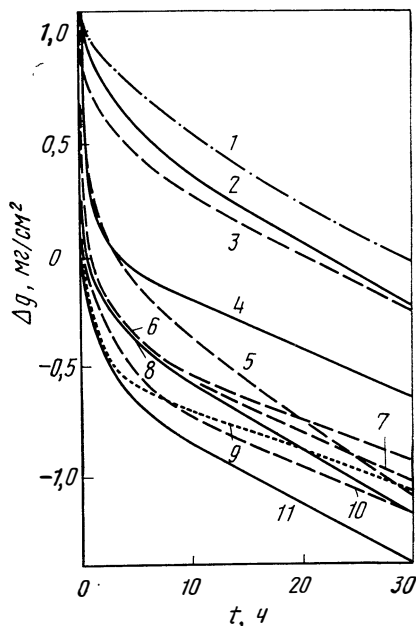


Рис. 478. Изменение массы образцов Δg сплавов серебра в O_2 при 0,1 МПа (ат) и $850^{\circ}C$ [добавки, % (по массе)] [61].

1 — 0,59% Mg; 2 — 0,58% Al; 3 — 0,17% Be; 4 — 0,76% Ba; 5 — 0,33% Mn; 6 — 0,08% Li; 7 — 0,52% Sr; 8 — 0,23% In; 9 — 0,04% Na; 10 — 0,55% Si; 11 — 0,09 Cu

Ag—Au—O. Растворимость кислорода в расплаве [16, 49, 52], см. рис. 477 и табл. 1. Растворимость кислорода при соответствующих температурах расплава при 1 ат O_2 [48], рис. 479. Диффузия в расплаве [53]. В сплавах $Ag—Au$ уменьшение массы образцов в O_2 при более высоких температурах основывается на испарении серебра и образовании газообразного оксида его. Скорость диффузии серебра в сплавах относительно высока, если принимать во внимание температуру. Масса образцов уменьшается линейно во времени [61], рис. 480.

Ag—Cu—O. Растворимость кислорода в расплаве [50, 51], см. рис. 477 и табл. 67; см. также систему с Cu. Изменение массы образцов в опытах при 1 ат O_2 и при $850^{\circ}C$, рис. 478.

Ag—Pd—O. Растворимость кислорода в расплаве [16, 49], рис. 477 и табл. 67. Растворимость кислорода при соответствующих температурах расплава и 1 ат O_2 , рис. 479 [48]. Диффузия кислорода в расплаве [53]; см. также систему с Pd.

Ag—Pt—O. Растворимость кислорода в расплаве [16, 49], рис. 477 и табл. 67. Растворимость кислорода при соответствующих температурах расплава и 1 ат O_2 , рис. 479 [48]. Диффузия кислорода в расплаве [53].

Ag—S—O. Ag_т и Ag_ж не реагируют с SO₂ в отсутствие O₂.
 Ag—Sn—O. Растворимость кислорода в расплаве, рис. 477.
 Ag—Cu—Sn—O. Активность кислорода при 1200°C, включая граничные системы [51, 63].

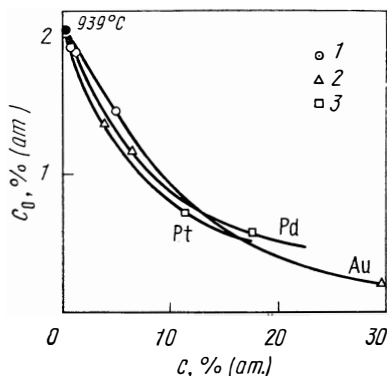


Рис. 479. Влияние палладия, платины и золота на растворимость кислорода в Ag_ж при 0,1 МПа (ат) O₂ и соответствующие температуры плавления °С [48]:
 1 — 950; 2 — 1000; 3 — 1100

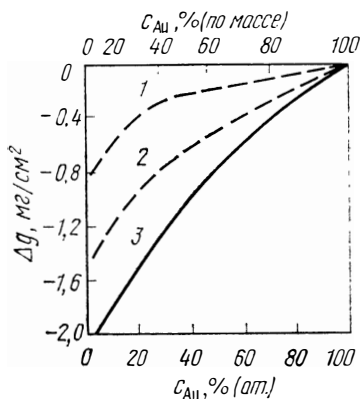


Рис. 480. Уменьшение массы образцов Δg сплавов Ag—Au в O₂ при 1 атм и 930°C [61] при t, ч:
 1 — 25; 2 — 50; 3 — 80

ЗОЛОТО (Е. Рауб)

Золото — водород

Растворимость [H]_{AuT} [5, 54], рис. 481:

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,31 - 1880/T \quad (700 - 900^\circ\text{C}) \quad [5].$$

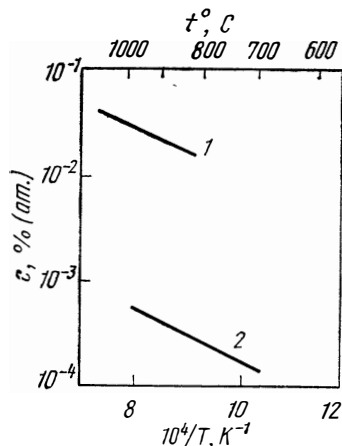


Рис. 481. Пределы растворимости углерода и изобарная растворимость водорода в Au_T:

1 — C [9]; 2 — H, 1 ат [5]

В работе [54] представлено более высокое значение.

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{AuT}} : \Delta G^\circ = 8600 + 17,7T \quad (700 - 900^\circ\text{C}) \quad [5].$$

Золото — углерод

Диаграмма состояния. Au г.ц.к., $t_{\text{пл}} = 1063^\circ\text{C}$; Au₂C₂ может быть получен химическим путем [12].

Растворимость [C]_{AuT}, рис. 481

$$\lg c = 2,22 - 4407/T \quad (810 - 1027^\circ\text{C}) \quad [9].$$

В Au_ж при 2900°C наблюдается более сильное поглощение углерода [10].

Термодинамические значения

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{AuT}} : \Delta G^\circ = -20160 + 1,0T \quad (810 - 1027^\circ\text{C}) \quad [9].$$

Растворимость азота до 1300°C не установлена [10, 55].

Золото — кислород

Растворимость. Растворимость кислорода в Au_T и $Au_{Ж}$ [54, 56, 57] не доказана, и она находится при 900°C ниже $10^{-5}\%$ (ат.) [54].

● *Кисление.* На воздухе образуется оксидная пленка, она может появиться при анодном травлении в соляной кислоте [58]. С помощью электрографического [59] и химического [60] методов путем нагрева образцов золота при 450°C доказано существование оксида. Энтальпия образования соединения Au_2O_3 равна $\Delta H = -3 \pm 0,6$ ккал/моль [64]. В потоке O_2 при 1 ат после длительного нагрева вплоть до температуры плавления золото не взаимодействует с газом [61] и потери массы образцов жидкого золота при 1550°C в O_2 и N_2 равны [62].

Тройные системы

См. в разделах: «Платина», «Медь», «Серебро».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bagshaw, T.; Mitschell, A.: Trans. AIME 242 (1968) 343.
2. Steacie, E. W. R.; Johnson, F. M. G.: Proc. Roy. Soc. A 117 (1928) 662.
3. Siegelin, W.; Lieser, K. H.; Witte, H.: Z. Elektrochem. 61 (1957) 359.
4. Eichenauer, W.; Künzig, H.; Pebler, A.: Z. Metallkde. 49 (1958) 220.
5. Thomas, C. L.: Trans. AIME 239 (1967) 485.
6. Sacris, E. M.; Parlee, N. A. D.: Met. Trans. 1 (1970) 3377.
7. Eichenauer, W.; Kunzig, H.; Pebler, A.: Z. Metallkde. 49 (1958) 220.
8. Звездин Ю. И., Беляков Ю. И. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, вып. 3, с. 349.
9. McLellan, R. B.: Scripta Met. 3 (1969) 389.
10. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
11. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
12. Shunk, F. A.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw — Hill 1969.
13. Busk, R. S.; Bobalek, E. G.: AIME Techn. Publ. 2105 (1946) 1.
14. Otto, E. M.: J. Elektrochem. Soc. 113 (1966) 643.
15. Baker, E. H.; Talukdar, M. I.: Trans. Inst. Min. Met. C 77 (1968) 742.
16. Lupis, C. H. P.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 242 (1968) 929.
17. Eichenauer, W.; Müller, G.: Z. Metallkde. 53 (1962) 321.
18. McLellan, R. B.: Trans. AIME 230 (1964) 1468.
19. Parlee, N. A.; Sacris, E.: Trans. AIME 233 (1965) 1918.
20. Podgurski, H. H.; Davis, F. N.: Trans. AIME 230 (1964) 731.
21. Herenguel, J.; Boghen, J.; Lelong, P.: Compt. Rend. 245 (1957) 2272.
22. Diaz, C.; Mason, C. R.; Richardson, F. D.: Trans. Inst. Min. Met. C 75
23. Baker, E. H.; Talukdar, M. I.: Trans. Inst. Min. Met. C 77 (1968) 128. (1965) 183.
24. Sano, N.; Honma, S.; Matsushita, Y.: Met. Trans. 1 (1970) 301.
25. Tammann, G.; Arntz, F.: Z. anorg. allgem. Chem. 191 (1930) 45.
26. Tronstadt, L.; Hoverstad, T.: Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 1117.
27. Tödt, F.; Freier, R.; Schwarz, W.: Z. Elektrochem. 53 (1949) 132.
28. Raub, E.; von Polaczek — Wittek, A.: Z. Metallkde. 34 (1942) 275.
29. Brinkmann, G.: Dissertation, Münster 1928.
30. von Wartenberg, H.: Z. Elektrochem. 19 (1913) 489.
31. Lange, G.: Dissertation, Breslau 1935

32. Leroux, I. A. A.; Raub, E.: Z. anorg. allgem. Chem. 181 (1930) 205.
33. Love, R. M.: Acta Met. 12 (1964) 1111.
34. Fox, P. G.; Esdaile, R. J.: Acta Met. 11 (1963) 1363.
35. Utine, T.; Parlee, N. A. D.: Trans. AIME 242 (1968) 1458.
36. Meixner, O.: Z. Metallkde. 59 (1968) 114.
37. Chaston, J. C.: J. Metals 71 (1945) 23.
38. Price, E.: Acta Met. 11 (1963) 161.
39. Powell, G. L. F.; Hogam, L. N.: Trans. AIME 245 (1969) 407.
40. Böhm, H.: Metall 17 (1963) 706.
41. Pearson, S.; Rotherham, L.: Trans. AIME 206 (1956) 894.
42. Price, C. E.: Acta Met. 14 (1966) 1787.
43. Ahlers, M.: Z. Metallkde. 56 (1965) 741.
44. Schröder, K.; Giannuzzi, A. J.; Gorsta, G.: Acta Met. 16 (1968) 469.
45. Papazian, J. M.: Rpt. UCRL — 1107 (1963).
46. Klush, R. L.; Mulins, W. W.: Trans. AIME 242 (1968) 237.
47. Lieser, K. H.; Witte, H.: Z. Elektrochem. 61 (1957) 367.
48. Shan, I. D.; Parlee, N. A. D.: Trans. AIME 242 (1968) 2015.
49. Shah, I. D.; Parlee, N. A. D.: Trans. AIME 242 (1968) 869.
50. Parlee, N. A. D.; Sacris, E. M.: Trans. AIME 239 (1967) 2005.
51. Block, U.; Stüwe, H. — P.: Z. Metallkde. 60 (1969) 709.
52. Kunze, H. D.; Parlee, N. D.; Schürmann, E.: Met. Trans. 2 (1971) 2623.
53. Shah, I. D.; Parlee, N. D.: High Temp. Sci. 1 (1969) 184.
54. Eichenauer, W.; Liebscher, D.: Z. Naturforsch. 17 a (1962) 355.
55. Sieverts, A.; Krumbhaar, W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43 (1910) 893.
56. Toole, F. J.; Johnson, F. M. G.: J. Phys. Chem. 37 (1933) 331.
57. Baker, E. H.; Talukdar, M. I.: Trans. Inst. Min. Met. C 77 (1968) 128.
58. Müller, W. J.; Löw, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1935) 989.
59. Clark, G. L.; Wolthund, E.: J. Appl. Phys. 8 (1937) 630.
60. Thiessen, P. A.; Schütze, H.: Z. anorg. allgem. Chem. 245 (1940) 59.
61. Raub, E.; Plate, W.: Z. Metallkde. 48 (1957) 529.
62. Alcock, B.; Hooper, G. W.: Proc. Roy. Soc. A 254 (1960) 551.
63. Tankins, E. S.; Gokcen, N. A.: High Temp. Sci. 4 (1972) 393.
64. Ashcroft, S. J.; Schwarzmann, E.: Trans. Faraday Soc. 1 68 (1972) 1360.

Глава 13

МЕТАЛЛЫ IIa ПОДГРУППЫ

БЕРИЛЛИЙ Ф. Альдингер и Г. Петцов

Бериллий — водород

Диаграмма состояния. Фазы: α -Be г. п. у., температура перехода 1254°C; β -Be г. ц. к., температура плавления 1285°C; BeH₂ нестабилен, диссоциирует при температуре выше 125°C [1—6]; BeH является нестабильным газом [7, 8].

Растворимость

$$[\text{H}]_{\alpha\text{-Be}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 4,6 + 95/T \quad (250 - 850^\circ\text{C}, \text{ с тритием}) \quad [16].$$

Пределы растворимости. Растворимость водорода в бериллии очень незначительная [9—13]. В результате протонной бомбардировки и последующей термообработки было показано, что растворимость водорода меньше $7,5 \cdot 10^{-4}\%$ (ат.) в интервале температур 350—1050°C [14, 15].

Термодинамические значения

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\alpha\text{-Be}}: \Delta G^\circ = -440 + 23,6T \quad (250 - 850^\circ\text{C}) \quad [16].$$

По теоретическим представлениям энтальпия образования ΔH , возможно, эндотермична [8], или, по данным [5], составляет +54 ккал/моль для BeH_{2r} :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 30 \text{ ккал/моль [17]; Be H}_r: \Delta H_{298}^{\circ} = 78,1 \text{ ккал/моль [7, 18],}$$

$$S_{298}^{\circ} = 40,84 \text{ кал} \cdot (\text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ [18].}$$

Энергия диссоциации фаз $\text{BeH}_{2r} = \text{BeH}_r + \text{H}$ равна 100 ккал/моль при 25°C [17]; для BeH_r 53 ккал/моль [19].

Диффузия

$$[\text{H}]_{\alpha\text{-Be}}: D = 2,3 \cdot 10^{-7} \exp(-4400/RT) \text{ (200 — 1000}^{\circ}\text{C,}$$

метод радиоактивных изотопов) [16].

$D \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (800—900°C, значение определено с помощью микроскопического исследования распределения газовых пузырей) [14].

Дегазация. Содержание водорода в бериллии может быть снижено до относительно малых значений путем нагрева в вакууме при 1000°C [9, 11, 12].

Параметры решетки. Наблюдается незначительное увеличение параметров решетки при поглощении водорода [20].

Механические свойства. Относительное удлинение при разрыве δ , уменьшение поперечного сечения ψ , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и предел прочности при растяжении σ_b не изменяются в результате насыщения водородом в интервале температур 200—800°C [введение H_2 в расплавленный бериллий, $c_{\text{H}} \approx 0,0002\%$ (по массе)] и при электролитическом выделении водорода [12]. Критическое напряжение сдвига для основной плоскости возрастает примерно в 3,7 раза после зонной очистки в смесях $\text{H}_2 + \text{He}$ [13].

Бериллий — углерод

Диаграмма состояния. Фазы: Be_2C кубическая, тип CaF_2 [21—35], диссоциирует при 2150°C [36], $t_{\text{пл}} = 2400^{\circ}\text{C}$ [37]; ацетирид Be_2C .

Пределы растворимости. Растворимость углерода незначительна [29, 32]. Сплавы с 0,01% (ат.) (C+O) однофазные [38].

Термодинамические значения



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -27060 \text{ [94].}$$

Механические свойства. Критическое напряжение сдвига для основной плоскости возрастает при добавке углерода от 0,28 до 0,76 кгс/мм² при комнатной температуре в образцах из зоноочищенного бериллия (нагрев при 1000°C в контакте с графитом) [40—42]. Для поликристаллических образцов предел прочности при растяжении σ_b снижается в результате добавки до 0,4÷1% (ат.) C при комнатной температуре [43]. Значения относительного удлинения при разрыве δ и уменьшения поперечного сечения образцов ψ углеродсодержащего бериллия при 300°C практически равны 0, а для сплавов с 0,4% (ат.) C при 600°C максимальны [43]. Введение в металл частиц Be_2C приводит к значительному упрочнению бериллия, которое более эффективно, чем добавки кислорода [44, 45]. Добавки Be_2C в количествах 5, 10 и 20% увеличивают предел прочности при растяжении в интервале температур 600—950°C [46]. Длительная прочность бериллия повышается с ростом содержания углерода в интервале температур 400—850°C [43, 44, 47]. При более высоких температурах действие карбида больше, чем оксида [44].

Реакции с газами. Содержание углерода в сплаве с 1,25% (ат.) C снижается до 0,7% (ат.) при 700°C во влажном H_2 [$\text{H}_2 + 0,01\%$ (по массе) H_2O] через 80 ч [48]. В сухом и влажном CO_2 бериллий поглощает 0,075% (ат.) C при 725°C после выдержки около 600 ч [48]. Скорость окисления чистого

бериллия во влажном CO_2 снижается из-за углерода [49]. Вследствие взаимодействия Be_2C и H_2 сплавы с увеличением содержания Be_2C на воздухе чувствительны к излому [36, 44].

Бериллий — азот

Диаграмма состояния. Фазы: α - Be_3N_2 кубическая, тип Mn_2O_3 [50, 51]; β - Be_3N_2 гексагональная, температура превращения 1400°C , типа BaS_3Ti [52, 53], температура плавления $\sim 2200^\circ\text{C}$, диссоциирует и испаряется около 1400°C [24, 51, 54, 55]; BeN [56]. Азот снижает температуры плавления и перехода $\alpha - \beta$ -Be [14].

Растворимость азота в бериллии очень незначительная [57], она составляет при 1000°C примерно $0,004\%$ (ат.) и возрастает в интервале температур $500 - 1000^\circ\text{C}$ с повышением температуры [14, 58].

Давление диссоциации Be_3N_2 [55]

$$\lg p_{\text{N}_2} = 9,39 - 19520/T \quad (1370 - 1700^\circ\text{C}) \quad [55].$$

Термодинамические значения [55, 59—64, 90]

$$\frac{3}{2} \text{Be}_T + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \frac{1}{2} \text{Be}_3 \text{N}_2 : \quad \Delta G^\circ = -67350 + 20,3 T$$

(25 — 730°C) [64];

$$\frac{3}{2} \text{Be}_J + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \frac{1}{2} \text{Be}_3 \text{N}_2 : \quad \Delta G^\circ = -44642 + 14,88 T$$

(1370 — 1700°C) [55].

Диффузия. Из диффузионной пары $\text{Be}_3\text{N}_2 - \text{Be}$ следует: $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1025°C [14]. Это значение по сравнению с диффузией водорода, вероятно, очень велико. Из измерений параметров решетки можно сделать вывод, что азот до 300°C в бериллии не диффундирует [20].

Абсорбция. Заметная пленка из нитрида образуется при температуре 700°C [65]. Поглощение азота бериллием при $76 \text{ мм рт. ст. N}_2$ происходит в интервале температур $725 - 925^\circ\text{C}$ и подчиняется параболической зависимости от времени с энергией активации около 75 ккал/моль , рис. 482 [54]. При $980 - 1070^\circ\text{C}$, $600 \text{ мм рт. ст. N}_2$ и выдержке более 100 мин скорость реакции описывается линейной зависимостью от времени с энергией активации около 50 ккал/моль , рис. 483 [66].

Параметры решетки. Значения a и c , а также соотношения c/a возрастают при насыщении на воздухе в интервале температур $0 - 900^\circ\text{C}$ [58].

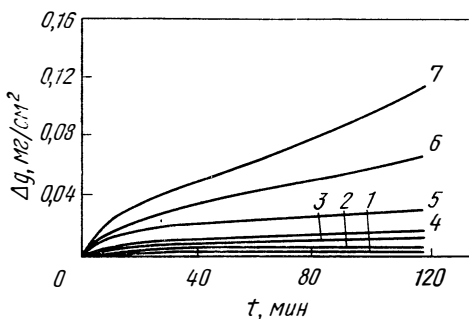


Рис. 482. Увеличение массы образцов Δg бериллия в N_2 при $133,76 \text{ Па}$ (мм рт. ст.) и различных температурах, $^\circ\text{C}$ [54]:

1 — 650; 2 — 700; 3 — 750; 4 — 800; 5 — 850; 6 — 900; 7 — 925

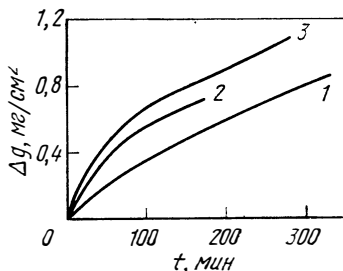


Рис. 483. Увеличение массы образцов Δg бериллия в N_2 при $133,76 \text{ Па}$ (мм рт. ст.) и различных температурах, $^\circ\text{C}$ [66]:

1 — 980; 2 — 1045; 3 — 1070

Механические свойства. Критическое напряжение сдвига для основной плоскости не зависит от термообработки на воздухе [13, 40, 42]. Прочность бериллия в интервале температур от комнатной до 900°C возрастает в результате выделения Be_3N_2 [45].

Бериллий — кислород

Диаграмма состояния. Фазы: α -BeO гексагональная [67—75], β -BeO тетрагональная $>2100^\circ\text{C}$ [76, 79]; температура плавления между 2300 и 2570°C [24, 72, 79—84], температура кипения $4120^\circ\text{C} \pm 170^\circ\text{C}$ [85]; Be_2O кубическая, тип CaF_2 [86]; BeO_2 нестабильно [87, 88]. Сплав с 0,1% (ат.) O содержит эвтектическую сетку из Be и BeO [29], однако в работе [32] это не обнаружено.

Пределы растворимости. Растворимость кислорода находится ниже 0,0005% (ат.) [44,89]; по данным [14], она находится в интервале 0,001—0,01% (ат.). При 1200—1250°C в бериллии растворяется несколько атомных процентов кислорода [58].

Термодинамические значения [90—93]

$$\text{Be}_T + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BeO}_T : \Delta G^\circ = -142900 + 22,5T \quad (25 - 1286^\circ\text{C}) \quad [90];$$

$$\text{Be}_ж + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BeO}_T : \Delta G^\circ = -143925 + 23,5T \quad (1286 - 1750^\circ\text{C}) \quad [90].$$

Энергия диссоциации BeO_T равна 106 ккал/моль [95]. Газовая фаза над BeO содержит главным образом Be, O, O_2 , $(\text{BeO})_3$ и $(\text{BeO})_4$ при 1600—2100°C. Энтальпия испарения $(\text{BeO})_3$ и $(\text{BeO})_4$ при 1800°C около 164 и 181 ккал/моль [95].

Диффузия. Измерения параметров решетки показали, что кислород при температуре ниже 300°C в бериллии не растворяется [20].

Окисление. Во многих работах [3,96—115] изучали взаимодействие кислорода с бериллием, рис. 484. При давлении кислорода около 76 мм рт. ст. окисление бериллия в начальный период подчиняется параболической зависимости от времени. Ниже 600°C образуются тонкие, хорошо связанные с матрицей оксидные пленки, которые защищают бериллий от дальнейшего окисления. Зависимость окисления от давления относительно невелика, что позволяет сделать вывод о том, что лимитирующим звеном процесса является диффузия ионов бериллия через пленку оксидов [54].

Параметры решетки не изменяются в результате добавок кислорода [20, 116] или изменяются фиксируются значениями 10^{-4} \AA [32]. Новые исследования с образцами высокочистого бериллия показали, что после насыщения на воздухе параметры решетки возрастают примерно на $0,02 \text{ \AA}$ в интервале температур от комнатной до 900°C [58].

Механические свойства. Критическое напряжение сдвига по основной плоскости не зависит от термообработки в случае монокристаллических образцов (1000°C, 250 мм рт. ст. воздуха) [42]. Предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает с увеличением содержания BeO [45, 117]. Предел прочности при растяжении σ_b несколько снижается в интервале температур 0—800°C в результате добавки 1,13% (ат.) BeO, относительное удлинение при разрыве δ и уменьшение поперечного сечения ψ также снижаются при комнатной температуре, однако выше 100°C указанные величины возрастают [43]. Выше

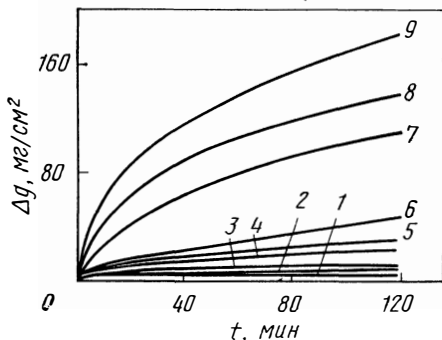


Рис. 484. Увеличение массы образцов Δg бериллия в O_2 при 133,76 Па (мм рт. ст.) и различных температурах, °C [54]:

1 — 400; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 750; 5 — 800; 6 — 825; 7 — 850; 8 — 900; 9 — 950

550°C уменьшение модуля E снижается благодаря возрастанию содержания оксидов [117]. Длительная прочность (100 ч) увеличивается с ростом содержания оксида в интервале температур 400—800°C [43, 44, 117], причем решающую роль играет распределение оксида [44, 47].

Тройные системы

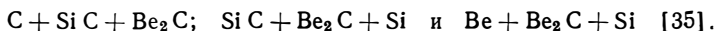
Be—C—N. При температуре выше 1000°C азот реагирует с Be_2C , образуя Be_3N_2 и C. При 1100°C содержания Be_3N_2 и Be_2C стабильны один по отношению к другому. При более высоких температурах проходит реакция в обратном направлении, т. е. Be_3N_2 имеет тенденцию к диссоциации [118]. При 2100°C Be_2C поглощает азот [36].

Be—C—O. Сплавы с 0,01% (ат.) (O+C) однофазны [38]. Окисление бериллия ускоряется углеродом [около 0,08% (ат.) C] при 600—700°C [112]. Be_2C реагирует с O_2 при температурах выше 1000°C [36, 119].

Be—N—O. Окисление бериллия в различных смесях O_2+N_2 подчиняется при температуре ниже 1000°C в основном логарифмическому закону. Минимум скорости окисления находится около 0,1—2,0% (объемн.) O_2 смеси. Пленка оксида состоит из 50% BeO и 50% Be_3N_2 . Выше 1000°C образование пленки оксидов подчиняется сначала логарифмической, а потом параболической зависимостям от времени [114]. Параметры решетки BeO изменяются в результате растворения азота [106, 114].

Be—B—C. Бериллий образует три борокарбида: $\text{Be}_2\text{CB}_6\text{C}$ [120, 121] BeC_2B_2 и $\text{BeC}_2\text{B}_{12}$ [122].

Be—Si—C. Тройная система содержит две квазибинарные системы: Si— Be_2C и SiC— Be_2C . Сплавы системы Si— Be_2C плавятся лишь при температуре выше 1400°C. При 1000°C существуют следующие трехфазные равновесия:



Be—U—C. Система имеет три квазибинарные системы: UC— UBe_{13} , UBe_{13} — Be_2C и UC— Be_2C , в которых нет тройных соединений. Системы UC— UBe_{13} и UC— Be_2C эвтектические [123]. Изотермический разрез при 1700°C части системы UC— UC_2 — Be_2C фиксирует трехфазное равновесие (UC+ UC_2 + Be_2C) [124].

Be—Si—N. В этой системе фиксируется тройная фаза BeSiN_2 с орторомбической структурой [125].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Barbaras, G. D.*, et al.: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 4585.
2. *Coates, G. E.*; *Glocking, F.*: J. Chem. Soc. 76 (1954) 2526.
3. *Holley, C. E.*; *Lemmons, J. F.*: Rpt. LA—1660 (1954).
4. *Head, E. L.*; *Holley, C. E.*; *Rabideau, S. W.*: J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 3687.
5. *Lemmons, J. F.*; *Lewis W. B.*: Rpt. LA-1659 (1953).
6. Rpt. NBS—6645 (1960).
7. *Kury, J. W.*: Rpt. UCRL—4519 (1956).
8. *Mueller, W. M.*; *Blackledge, J. P.*; *Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
9. *Martin, A. J.*: Atomic Energy Research Establishment, unveröffentlichte Arbeit.
10. *Ells, C. E.*; *Evans, W.*: Rpt. AECL—1347 (1961).
11. *Evans, C.*; *Herrington, J.*: Determination of Hydrogen in Metals by Isotopic Dilution with Tritium. Radioisotopics in the Physical Sciences and Industry, AEA, Wien 1962.
12. *Cotterill, P.*; *Goosey, R. E.*; *Martin, A. J.* In The Metallurgy of Beryllium, London: Chapman and Hall (1963) 220.
13. *Schaub, B.*; *Kuentz R.*; *Nolin, J. R.*: Conférence Internationale sur la Métallurgie du Berullium, Grenoble: Presses Universitaires de France (1965) 81.

14. *Pemslers, J. P. Anderson, R. W.; Rapperport, E. J.*: Rpt. ASD/TDR/62—1018 (1963).
15. *Pemslers, J. P.; Rapperport, E. J.*: Trans. AIME 230 (1964), 90.
16. *Jones, P. M. S.; Gibson, R.*: Rpt. AWRE 0-2/67 (1967).
17. *O'Brien, C. J. et al.*: In G. S., Bahn, E. Zuckowsky: Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperatures Systems. London: Butterworths 1960.
18. *Rossini, F. D.; Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Levine, S., Jaffee, J.*: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Stand. Circ. 500 (1952).
19. *Gaydon, A. G.*: Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, London: Chapman and Halle, 1953.
20. *Moore, A.; Cheer, D. A.*: Rpt AWRE-0-51/57 (1957).
21. *Lebeau, P.*: Compt. Rend. 121 (1895) 496.
22. *Lebeau, P.*: Ann. Chim. Phys. 16 (1899) 476, 479.
23. *Brunner, E.*: Dissertation, Basel 1915.
24. *Fichter, F.; Brunner, E.*: Z. anorg. Chem. 93 (1915) 84.
25. *Oesterheld, G.*: Z. anorg. Chem. 97 (1916) 7.
26. *Messercknecht, C.; Biltz, W.*: Z. anorg. Chem. 148 (1925) 153.
27. *Schmidt, J. M.*: Bull. Soc. Chim. 43 (1928) 49.
28. *v. Stackelberg, M.*: Z. Elektrochem. 37 (1931) 542.
29. *Sloman, H. A.*: J. Inst. Metals 49 (1932) 365.
30. *Stackelberg, M. V.; Qatram, F.*: Z. phys. Chem. B 27 (2934) 50.
31. *Teitel, R. J.*: Rpt. AECD-2251 (1948).
32. *Kaufmann, A. R.; Gordon, P.; Lillie, D. W.*: Trans. ASM 42 (1950) 785.
33. *Staritzky, E.*: Anal. Chem. 28 (1956) 915.
34. *Вол А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. т. I. М., Физматгиз, 1959, 579 с.
35. *Магюшенко Н. Н., Розен А. А., Пугачев Н. С.* — «Порошковая металлургия», 1966, № 4, с. 61.
36. *Quirk, J. F.*: Rpt. AECD-3647 (1955) 95.
37. *Mallet, M. W.; Durbin, E. A.; Udy, M. C.; Vaughan, D. A.; Center, E. J.*: Rpt. BMI/MWM/5 (1953).
38. *Sinelnikov, K. D.; Ivanov, V. E.; Amonenko, V. M.; Tikhinsky, G. F.* (Синельников К. Д., Иванов В. Е., Амоненко В. М., Тихинский Г. Ф.) In: The Metallurgy of Beryllium, London: Chapman and Hall 1963, s. 264.
39. *Pollok, B. D.*: J. Phys. Chem. 63 (1959) 587.
40. *Triestem, C. E. R.; Moore, A.*: Beryllium Physical Metallurgy Conference, Gatlinburg, USA (1960).
41. *Beasley, D.; Moore, A.*: Beryllium Physical Metallurgy Conference, Gatlinburg, USA (1960).
42. *Triestem, C. E. R.*: Conférence Internationale sur la Metallurgie du Beryllium, Grenoble: Presses Universitaires de France (1965) 249.
43. *Vachet, P.; Logerot, J. M.*: In: The Metallurgy of Beryllium, London: Chapman and Hall 1963, s. 263.
44. *Greenspan, J.*: Rpt. TID-7526 (1957).
45. *Beaver, W. W.*: Rpt. BBC-TR-242 (1968).
46. *Beaver, W. W.* In D. W. White, J. E. Burke: The Metal Beryllium, ASM, Cleveland, 1955.
47. *Greenspan, J.*: Rpt. NMJ-1227 (1960).
48. *Werner, W. J.*: Rpt. ORNL-3166 (1961).
49. *Dewanckel, B.; Leclere, D.; Darras, R.*: Conference de Internationale sur la Métallurgie du Beryllium, Grenoble: Presses Universitaires de France (1965) 171.
50. *v. Stackelberg, M.; Paulus, R.*: Z. phys. Chem. B 22 (1933) 305.
51. *Chiatti, P.*: J. Amer. Ceram. Soc. 35 (1952) 123.
52. *Rabenu, A.; Eckerlin, P.*: Special Ceramics (Proceedings Symposium British Ceramic Research Association), Stoke-on-Trent 1959, New York: Academic Press 1960, s. 136.

53. *Eckerlin, P.; Rabenau, A.*: Z. anorg. allgem. Chem. 304 (1960), 218.
54. *Gulbranson, E. A.; Andrew, K. F.*: J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 383.
55. *Hoening, C. L.; Searcy, A. W.*: J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 460.
56. JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Company, Midland, Michigan (1971).
57. *Udy, M. C.; Manuing, G. K.; Eastwood, L. W.*: Met. Trans. 185 (1949) 779.
58. *Амоненко В. М., Иванов В. Е., Тухинский Г. Ф., Финкель В. А.* — ФММ, 1962, т. 14, вып. 6, с. 852.
59. *Neumann, B.; Kroger, C.; Haebler, H.*: Z. anorg. allgem. Chem. 204 (1932) 81.
60. *Neumann, B.; Kroger, C.; Kunze, H.*: Z. anorg. allgem. Chem. 218 (1934), 379.
61. *Апин А. Я., Лебедев Ю. А., Нефедова О. И.* — ЖФХ, 1958, т. 32, вып. 3, с. 819.
62. *Yates, R. E.; Greenbaum, M. A.; Farber, M.*: J. Phys. Chem. 68 (1964) 2682.
63. *Gross, P. et al.*: Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 2719.
64. *Kelley, K. K.*: Bull. U. S. Bur. Mines no. 407 (1937).
65. *English, J. L.*: In D. W. White, J. E. Bruke (Ed.): The Metal Beryllium, Cleveland/Ohio; ASM 1955.
66. *Bradshaw, W. G.; Wrigh, E. S.*: In The Metallurgy of Beryllium, London: Chapman and Hall 1963, s. 314.
67. Strukturbericht, 1 (1913—1928) 115—117.
68. *Bragg, W. L.*: Phil. Mag. 40 (1920) 180.
69. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Berlin: Verlag Chemie 1930, s. 82.
70. *Swanson, H. E.; Tage, E.*: Stanord Y-ray, Powder Diffraction Patterns, Nat. Bur. Standards Circ. 539 (1) (1953), 36.
71. *Jeffrey, G. A.; Parry, G. S.; Mozzi, R. L.*: J. Chem. Phys. 25 (1956) 1024.
72. *Long, R. E.; Shofield, H. Z.*: In Reactor Handbook, Vol 3, Rpt AECD-3647. (1955).
73. *Norton, J. J.; Griffiths, W. R.; Wilmarth, V. R.*: Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2., Genf. 5 (1958) 345.
74. *Rau, R. C.*: Crystal Front 2 (1961) 10.
75. *Burkholz, R.*: Rpt. EUR—3054 (1966).
76. *Smith, D. K.; Cline, C. F.; Frechette, V. D.*: J. Nucl. Mater. 6 (1962) 265.
77. *Smith, D. K.; Cline, C. F.; Auserman, S. B.*: J. Nucl. Mater. 8 (1964) 237.
78. *Elston, J. et al.*: 6. Colloque de Metallurgie, Saclay (1966).
79. *Latta, R. F. et al.*: Rpt. GEMP—736 (1970).
80. *Ruff, O.; Seiferheld, H.; Suda, J.*: Z. anorg. Chem. 82 (1913) 375.
81. *Thiede, E.; Birnbräuer, E.*: Z. anorg. Chem. 87 (1914) 155.
82. *Ruff, O.; Lauschke, G.*: Z. anorg. Chem. 97 (1916) 80.
83. *Ольшанский Я. И.* — ДАН СССР, 1958, т. 59, вып. 6, с. 1105.
84. *Кандыба В. В., Кантор П. Б., Красовицкая Р. М., Фимичев Е. Н.* — ДАН СССР, 1960, т. 131, вып. 3, с. 566.
85. *Erway N. D.; Seifert, R. L.*: J. Electrochem. Soc. 98 (1950), 83.
86. *Амоненко В. М., Рябчиков Л. Н., Тухинский Г. Ф., Финкель В. А.* — ДАН СССР, 1959, т. 128, вып. 5, с. 977.
87. *Tzentnershver, M.; Blumenthal, M.*: Bull. intern. acad. polon. sci. Classe sci. math. nat. (1935) A 540.
88. *Будников Р. П., Беллев Р. А.* — ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 9, с. 1921.
89. *Bunshah, R. F.; Juntz, R. S.*: Rpt. UCRL—7591 (1964).
90. *Kubaschewski, O.; Evans, E. LL; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
91. *Cosgrove, L. A.; Snyder, P. E.*: J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1227, 3102.
92. *Coughlin, J. P.*: U. S. Bur. Mines. Bull. 542 (1954).
93. *Glassner, A.*: Rpt. ANL 5750 (1959).
94. *Blachnik, R. O. G. et al.*: Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 1058.

95. *Chupka, W. A.; Berkowitz, J.; Giese, C. F.*: J. Chem. Phys. 30 (1959) 827.
96. *Terem, H. N.*: Bull. Soc. Chim. 6 (1939) 664.
97. *Крылова Т. Н.* — «Изв. АН СССР. ОН», 1938, № 10, с. 85.
98. *De Kay Thompson, M.*: The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty—Two Metals, The Electrochem. Soc., New York (1942).
99. *Terem, H. N.*: Rev. Faculte sci. univ. Istanbul, 8A (1943) 9.
100. *Yamaguchi, S.*: Bull. Chem. Soc. Japan 18 (1943) 53.
101. Natl. Bur. Stand. Tables of Selected Values of Thermodynamics Properties, Washington (1949).
102. *Cubiccioiti, D.*: J. Amer. Ceram. Soc. 72 (1950) 2084.
103. *Kerr, J. S.; Williams, H.*: J. Inst. Metals 84 (1955—56) 379.
104. *Scott, V. D.*: Acta Cryst. 12 (1959) 136.
105. *Nakata, H. H.*: Rpt. NAA — SR — 4737 (1960).
106. *Bradshah, W.; Wright, E. S.*: Rpt. LMSD — 288232 (1961).
107. *Draycott, A. et al.*: Rpt. AAEC/E — 83 (1961).
108. *Aylmore, D. W.; Gregg, S. J.; Jepson, W. E.*: J. Nucl. Mater. 3 (1961) 190.
109. *Jepson, W. B.*: Research 15 (1962) 288.
110. *Higgins, J. K.; Antill, L. E.*: J. Nucl. Mater. 5 (1962) 67.
111. *Sinel'nikov, K. D.; Ivanov, V. E.; Vasyutinsky, B. M.* (Синельников К. Д., Иванов В. Е., Васютинский Б. М.) In The Metallurgy of Beryllium, London: Chapman and Hall 1963, S. 355.
112. *Jepson, W. B.; Warburton, J. B.; Myatt, B. L.*: J. Nucl. Mater. 10 (1963) 127.
113. *Ivanov, B. E. et al.* (Иванов В. Е. и др.) Conference internationale sur la Métallurgie du Beryllium, Grenoble: Presses Universitaires de France (1965) 163.
114. *Rieck, K.*: Diplomarbeit, TH Stuttgart, 1966.
115. *Gulbransen, E. A.; Hickman, L. W.; Ruka, R.*: unveröff. Arbeiten.
116. *Jeager, F. M.; Zanstra, J. E.*: Proc. Acad. Sci. (Amsterdam) 92 (1935) 474.
117. *O'Rourke, R. G.; Hurd, J. N.; Wikle, K. G.; Beaver, W. W.*: Rpt. COO — 312 (1956).
118. *Mallett, M. W.; Thomas, D. G.*: Rpt. NEPA 813 (1948).
119. *Collins, C. G.; Sansville, J. W.*: Rpt. NEPA 672 (1948).
120. *Lebeau, P.*: Compt. Rend. 126 (1898) 1347.
121. *Lebeau, P.*: Ann — Chim. Phys. 16 (1899) 481.
122. *Марковский Л. Я., Векшина Н. В., Кондрашев Ю. Д., Строгонова И. М.* — ЖПХ, 1966, № 1, с. 13.
123. *Ivanov, O. S.; Badajeva, T. A.*: 2nd UN Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Rpt. A/Conf. 15, /P/ 2043 (1958).
124. *Burdick, M. D.; Lang, S. M.*: Rpt. NBS — D — 125 (1954).
125. *Вайполин А. А., Османов Э. О., Третьяков Д. Н.* — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1967, т. 3, № 2, с. 260.

МАГНИЙ (В. Маннхен и Г. Вольф)

В техническом магнии и его сплавах, кроме малых количеств СО и СО₂, растворяется водород от 0,02 до 0,5% (ат.). Сильное влияние незначительных содержаний газа, особенно водорода, на физические, механические и другие свойства сплавов главным образом в результате взаимодействия с малыми количествами постоянно присутствующих гидридообразующих элементов (особенно с кремнием) может приводить к изменению механизма зарождения в процессе кристаллизации металла [1]. В результате вторичного влияния больших и малых количеств примесей содержание газа в магнии и его сплавах может значительно изменяться [2, 4]. Для определения содержания газа, кроме современных методов горячей экстракции [5],

используют специальные методы анализа [6—11]. Для снижения содержания газов разработаны различные методы, как, например, введение хлора или гелия в жидкий магний [3, 9, 11—14, 25].

Магний — водород

Диаграмма состояния [3, 15, 34, 36]. Фазы. Mg г. п. у., температура плавления 650°C; MgH₂ тетрагональная, тип рутил [16, 17, 27, 28, 30].

Растворимость [6, 7, 17—21], табл. 68, рис. 485 и 486. По данным [3], растворимость водорода в Mg_T более низкая, чем в Mg_ж, однако при 760 мм рт. ст. растворимость, очевидно, увеличивается.

$$[H]_{Mg_T} : \lg c = 1/2 \lg p - 0,93 - 776/T \quad (440 - 560^\circ\text{C}) \quad [22];$$

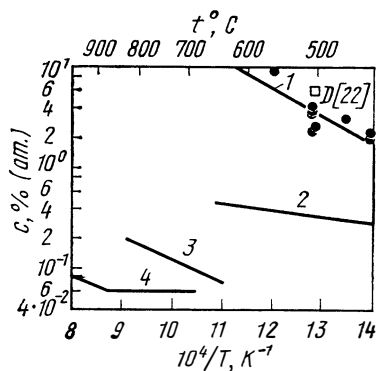


Рис. 485. Пределы растворимости и изобарная растворимость водорода и дейтерия в магнии:

1 — H [22]; 2 — H, 0,1 МПа (ат) [22];
3 — H, 0,1 МПа (ат) [10]; 4 — H 0,1 МПа (ат) [6, 7]

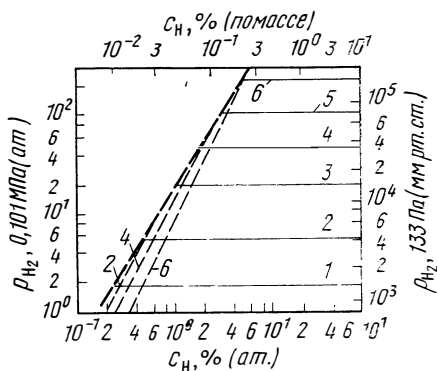


Рис. 486. Изотермы (p, c) в системе Mg — H (пределы растворимости и область α -твердого раствора ненадежны) [22], °C:

1 — 300; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 450; 5 — 500; 6 — 550

Таблица 68

Пределы растворимости водорода в Mg_T [22]

$c, \% \text{ (ат.) H}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{H_2}, \text{ ат}$	$c, \% \text{ (ат.) H}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{H_2}, \text{ ат}$
2	440	38	3,5	510	117
3,2	470	65	10,2	560	233
2,6	505	108			

$[H]_{Mg_{ж}}$: в интервале температур 650—1000°C растворимость изменяется от 0,05 до 0,15% (ат.) H [6, 7, 10, 11], рис. 485, она значительно зависит от внешних условий [3, 13, 17].

Предел растворимости $[H]_{Mg_T}$ рис. 485.

$$\lg c_{\max} = 4,03 - 2710/T \quad (440 - 560^\circ\text{C}) \quad [22].$$

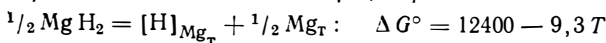
Для дейтерия она несколько выше [22].

Давления диссоциации [15, 22, 29, 30]

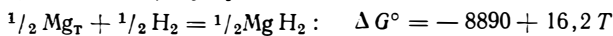
$$MgH_2 : \lg p_{H_2} = 10,0 - 3888/T \quad (300 - 580^\circ\text{C});$$

$$MgD_2 : \lg p_{H_2} = 10,0 - 3820/T \quad (300 - 580^\circ\text{C}) \quad [22].$$

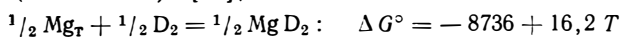
Термодинамические значения [15, 22]



(440 — 560°C) [22];



(300 — 580°C) [22]; ☞



(300 — 580°C) [22].

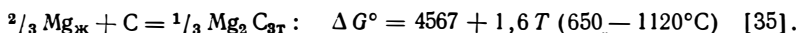
Абсорбция и дегазация. Молекулярный водород или не поглощается твердым магнием или поглощается очень медленно [6, 18], напротив, атомарный или ионизированный водород поглощается быстро [18, 23, 24]. Наличие водяного пара с его диссоциацией на металлической поверхности при комнатной температуре приводит к значительному повышению содержания водорода [0,02—0,2% (ат.) Н за несколько часов] [13, 19]. Скорость поглощения водорода зависит от размера частиц. По данным [18], тонкодисперсный порошок магния может поглощать до семи атомов водорода на один атом магния. Кинетика диссоциации гидридов [29].

Изменения свойств. Параметры решетки возрастают после 4-ч катодного насыщения водородом на 1% и электросопротивление на 20% [3]. Полный обзор исследований по изменению физических, механических и металлургических свойств в зависимости от количества поглощенного водорода приведен в работах [2, 3]. Атомная теплоемкость магния в зависимости от содержания водорода при малых концентрациях кремния [$<0,11\%$ (ат.) Si] см. [26]. Свойства MgH_2 см. [30—33].

Магний — углерод

Диаграмма состояния [34]. Фазы Mg_2C_3 гексагональная; MgC_2 тетрагональная; оба карбида диссоциируют при 600—660°C.

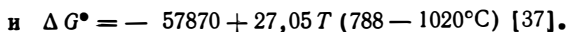
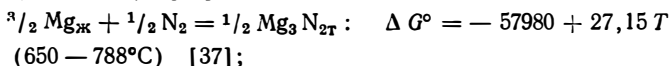
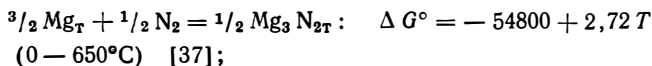
Термодинамические значения



Магний — азот

Диаграмма состояния [34, 36]. Фазы: Mg_3N_2 кубическая, 3 модификации ($\alpha < 550^\circ\text{C}$; $\beta < 788^\circ\text{C}$; $\gamma < 1520^\circ\text{C}$)

Термодинамические значения [35, 37]



Образования нитридов. Реакция взаимодействия MgT с N_2 начинается при температуре выше 300°C. Через 20 мин [48] в течение 30—60 мин скорость реакции подчиняется линейной зависимости от времени (k_1 , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\times \times \text{ч}^{-1}$)

$$k_1 = 4,9 \cdot 10^{-3} \exp(-19200/RT) (1, 2 \text{ мм рт. ст. } \text{N}_2, 300-500^\circ\text{C}) [48].$$

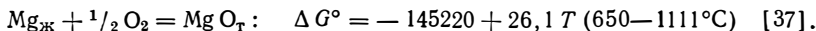
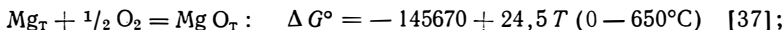
Зависимость от давления в интервале 1—400 мм рт. ст. N_2 описывается функцией $k_1 = \varphi(p^{1/4})$. Для более длительной выдержки процесс лимити-

руется диффузией и подчиняется параболической зависимости от времени [49, 50]. По данным [3], соединение Mg_3N_2 образуется лишь при температуре выше температуры плавления со значительной скоростью.

Магний — кислород

Диаграмма состояния [34, 36]. Фазы: MgO кубическая, тип $NaCl$, температура плавления $2825^\circ C$; MgO_2 кубическая.

Термодинамические значения [35, 37]



Диффузия. Из констант образования оксидов в случае внутреннего окисления магния с 0,12% (ат.) Zr в CO_2 в интервале температур $500 - 600^\circ C$ и 40 ат можно оценить значения произведения $D \cdot c_0$, равное $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [c_0 — равновесная концентрация кислорода, % (ат.)] [38].

Окисление. Для $500 - 600^\circ C$ и 1 ат O_2 выполняется линейная зависимость от времени ($k_1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_1 = 6,2 \cdot 10^{12} \exp(-50000/RT)$. На воздухе масса образцов возрастает примерно в 5 раз [3].

Тройные системы

Mg—Me—H. Растворимость водорода в бинарных системах табл. 69 и рис. 487.

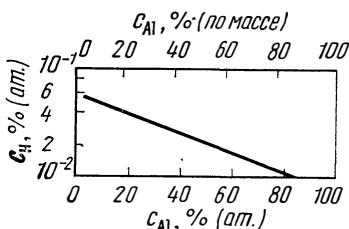


Рис. 487. Растворимость водорода в твердых сплавах $Mg - Al$ [13]

Mg—Al—H. Растворимость водорода см. [2, 3, 11, 13, 39]. При 1 ат H_2 и $760^\circ C$ для $Mg_{ж}$ справедливо выражение: $lg c_H = -1,0 - 51 \cdot 10^{-2} c_{Al}$. Растворимость в твердом состоянии, рис. 487. С ростом содержания водорода уменьшается предел прочности при растяжении σ_B и относительное удли-

Таблица 69

Растворимость водорода в бинарных сплавах на основе магния

Система	Добавка, % (ат.)	Растворимость водорода, ((ат.) в Me_T)	Термообработка 72 ч, $^\circ C$	Литература
$Mg - Ag$	0,5—3,5	0,07	466	[13]
$Mg - Bi$	0,25—0,8	0,09	538	[13]
$Mg - Cd$	1,1—6,0	0,06	510	[13]
$Mg - Hg$	0,15—0,85	0,04	427	[13]
$Mg - Sn$	0,25—3,8	0,09	438	[13]
$Mg - Li$	17—40,5	0,1—0,6	$500^\circ C$ в H_2	[19]
$Mg - Pb$	0—100		760	[39]
		$3 \cdot 10^{-3} - 0,07$	482	[13, 40]

Примечание. Растворимость водорода в бинарном расплаве $Mg - Pb$ составляет $2 \cdot 10^{-3} - 0,1$ % (ат.).

нение при разрыве δ сплавов магния с 9,5% (ат.) Al [8,5% (по массе) Al], возрастает средний диаметр зерна [3, 13].

Mg—Mn—H. Растворимость водорода в твердом магнии с 4,4% (ат.) Mn составляет 0,04—0,07% (ат.) H [20]. Растворимость водорода для сплава магния с 3,3% (ат.) Mn увеличивает диаметр зерна. Прочностные свойства не изменяются [13].

Mg—Si—H. Зависимость растворимости водорода от содержания кремния в сплавах указанной системы может быть определена по уравнению [c_H , % (ат.), 760°C и 1 ат H₂]:

$$\lg c_H = -1,1 - 8,16 \cdot 10^{-2} c_{Si} + 6,4 \cdot 10^{-4} c_{Si}^2.$$

Mg—Zn—H. Растворимость водорода составляет 0,04% (ат.) при 760°C и 0,5% (ат.) Zn [2] и 0,02% (ат.) H при 30% (ат.) Zn [2, 11]. С возрастанием содержания водорода для сплавов с 1% (ат.) Zn уменьшается диаметр зерна и увеличиваются значения предела прочности при растяжении σ_B , предела текучести $\sigma_{0,2}$ и относительного удлинения при разрыве δ [12, 41].

Mg—Zr—H. Содержание водорода в результате внутреннего образования гидридов [42] количественно не определено. Эффекту уменьшения размера зерна, отмеченный в результате добавки циркония в магний, не наблюдается при вводе водорода. Термообработка в атмосфере H₂ повышает прочность и изменяет электропроводность [44].

Более сложные системы

Mg—Al—Zn(Mn). Растворимость водорода в сплавах с 3—9% (ат.) Al; 0,2—8% (ат.) Zn; 0—1% (ат.) Mn составляет в жидком состоянии 0,06% (ат.) H и в твердом состоянии 0,02—0,04% (ат.) H [13, 20]. По

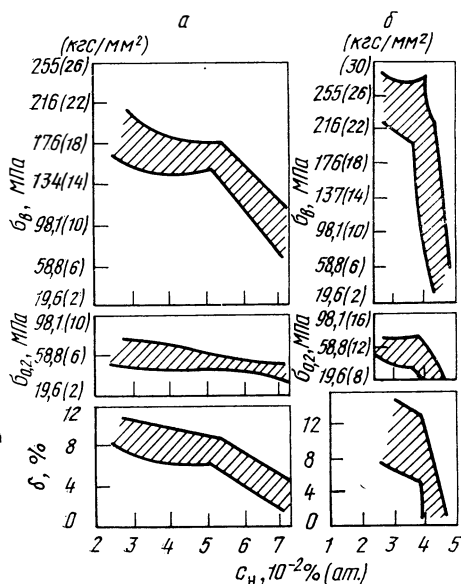


Рис. 488. Влияние водорода на предел прочности при растяжении σ_B , предел текучести $\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение δ сплавов Mg—Al—Zn;

a — сплав AZ31: Mg—3Al—1Zn—0,2Mn; б — сплав A9V: Mg—9Al—0,7Zn—0,4Mn [добавки, % (по массе)] [45]

данным работы [13], растворимость водорода в сплавах Mg—Al—Zn в гомогенном состоянии больше, чем в гетерогенном. Предел прочности при растяжении σ_B и относительное удлинение при разрыве δ уменьшаются с ростом содержания водорода, рис. 488, и строение образцов крупнокристал-

лическое [13, 45]. Электросопротивление образцов дегазированных сплавов с 10% (по массе) Al; 1,79% (по массе) Zn; 0,2% (по массе) Mn возрастает от 13 до 17 мКОм·см при вылеживании во влажном воздухе из-за растворения водорода.

Mg—Ag—Nd—Zr. Прочность ниобийсодержащих сплавов уменьшается при нагреве в водородсодержащих атмосферах [46] и по изменению сопротивления предполагается выделение MgH_2 [47].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mannchen, W.*: Z. Metallkde. 58 (1967) 381.
2. *Шаров М. В., Морозов Б. С., Плетенев В. М.* — «Литейное производство», 1953, вып. 6, с. 16.
3. *Raynor, G. V.*: The Physical Metallurgy of Mg and its Alloys, London: Pergamon 1959.
4. *Кечин В. Н., Вяткин И. П., Чухров М. В., Шпаков В. И.* — «Литейное производство, металловедение и обработка металлов давлением», Красноярск, № 6, 1972, с. 46.
5. *Vidlate, J.*: Rev. Met. Cenim 8 (1972) 252.
6. *Winterhager, H.*: Aluminium Archiv 12 (1938).
7. *Röntgen, P.*; *Winterhager, R.*: Z. Aluminium 21 (1939) 210.
8. *Mannchen, W.*: Metallkdl. Ber. 23 (1951), Berlin: Verlag Technik.
9. *Sauerwald, F.*: Z. anorg. Chemie 256 (1948) 217.
10. *Koeneman, J.*: Trans. ASM 51 (1959) 1072.
11. *Sauerwald, F.*: Z. anorg. Chemie 258 27 (1949).
12. *Mannchen, W.*: Z. Metallkde. 41 (1950) 255.
13. *Busk, R. S.*; *Bobalek, E. G.*: AIME Techn. Publ. 2105 (1946) 1.
14. *Кечин В. А., Вяткин И. П., Чухров М. В.* — «Цветные металлы», 1973, № 5, с. 52.
15. *Mueller, W. M.*; *Blackledge, J. P.*; *Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
16. *Zachariasen, W. H.*; *Holley, C. E.*; *Stampfer, J. F.*: Acta Cryst. 16 (1963) 352.
17. *Галактионова Н. А.* Водород в металлах. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1967. 303 с. с ил.
18. *Reimann, A. L.*: Phil. Mag. 16 (1933) 673.
19. *Mallet, M. W.*; *Gerds, A. F.*; *Griffith, C. B.*: Anal. Chem. 25 (1953) 116.
20. *Bobalek, E. G.*; *Shrader, S. A.*: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 17 (1945) 544.
21. *Herenguel, J.*; *Boghen, J.*; *Lelong, P.*: Compt. Rend. 245 (1957) 2272.
22. *Stampfer, J. F.*; *Holley, C. E.*; *Suttle, J. F.*: J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 3504.
23. *Masaki, O.*; *Morimoto, Y.*: J. Sci. Hiroshima Univ. A 8 (1938) 113.
24. *Ehrke, L. F.*; *Slack, C. M.*: J. Appl. Phys. 11 (1940) 129.
25. *Gyula, E.*: Femipari Kut. intez. Közl. 10 (1971) 157.
26. *Mannchen, W.*; *Wolf, G.*: Z. Naturforsch. 21 a (1966), 1216.
27. *Wieberg E. et al.*: Z. Naturforsch. 7 (1950), 5.
28. *Bardaras C. et al.*: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 4585.
29. *Kenneley, J. A.*; *Varwig, J. W.*; *Myers, H. W.*: J. Phys. Chem. 64 (1960). 703.
30. *Ellinger, F. H.*; *Holley, C. E.*; *McInter, B. V.*: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2647.
31. *Wieberg, E. et al.*: Z. Naturforsch. 6b (1951) 394.
32. *Wieberg. et al.*: Chem. Ber. 85 (1952) 595.
33. *Freundlich, W. et al.*: Bull. soc. chim. France 967 (1956).
34. *Hansen, M.*; *Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
35. *Elliot, J. F.*; *Gleiser, M.*: Thermochemistry for Steelmaking, Reading/Mass.: Addison — Wesley 1960.

36. Elliot, R. B.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
37. Kubaschewski, O.; Evans, L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Oxford: Pergamon 1967.
38. Pegoud, J.; Gillaumin, J.; Millet, P.: J. Nucl. — Mater. 41 (1971) 51.
39. Бурыйлев Б. П. — «Литейное производство», 1965, вып. 9, с. 25.
40. Mannchen, W.: Metall 9 (1955) 686.
41. Müller, J.; Obmann, H.; Freiburger Forschungshefte 38 (1955) 57.
42. Renner, J.; Grabke, H. J.: Z. Metallkde. 63 (1972) 289.
43. Sauerwald, F.: Z. Metallkde. 45 (1954) 257.
44. Taschow, H.; Sauerwald, F.: Z. Metallkde. 52 (1961) 135.
45. Siebel, G.: Z. Metallkde 39 (1948) 97.
46. Kent, R. P.; Wells, T. C.: J. Nucl. Mater. 8 (1963) 198.
47. Harris, J.; Patridge, G. P.; Eeles, W. T.: J. Nucl. Mater. 9 (1963) 339.
48. Kodymavà — Turkova, J.; Láska, L.; Krejčí, V.: J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 943.
49. Маколкин И. А., Вернидуб И. И., Жванко Ю. Н., Карнов В. Т., Разумовская Г. С., Вольховская А. А. — ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 4, с. 824.
50. Murgulescu, J. G.; Cismaru, D.: Rev. Chim. Acad. Populaire Roumaine 4 (1960) 251.

АЛЮМИНИЙ (Д. Г. Альтенпол, Г. Ибе и Г. Виттиг)

Алюминий — водород

Диаграмма состояния [1—7]. Фазы: α г. ц. к., температура плавления 660°C ; AlH нестабилен; AlH_3 или AlD_3 тригональная, метастабильный [8, 9], диссоциирует при температуре выше 120°C ; $\text{AlH}_{3\text{T}}$ и $\text{Al}_2\text{H}_{6\text{T}}$ существует в газовой фазе [3].

Растворимость [3—8, 10], рис. 489 и 490.

$$[\text{H}]_{\text{Al}_T}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,95 - 3300/T \quad (400 - 630^{\circ}\text{C}) \quad [7];$$

$$[\text{D}]_{\text{Al}_T}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,74 - 3560/T \quad (400 - 630^{\circ}\text{C}) \quad [7].$$

Более ранние результаты по растворимости водорода [3—6] примерно в 3 раза выше, что можно объяснить добавочным растворением водорода по границам зерен или дефектами решетки [7].

$$[\text{H}]_{\text{Al}_\text{ж}}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 1,08 - 3086/T \quad (660 - 1050^{\circ}\text{C}) \quad [4]$$

$$\text{и } \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,32 - 2190/T + \frac{1}{2} \lg (760 - p_{\text{Al}}) \quad (1400 - 2300^{\circ}\text{C}) \quad [5].$$

Второе уравнение позволяет определить растворимость водорода при экстремально высоких температурах, когда, очевидно, давление пара будет заметно мешать и поэтому необходимо принимать во внимание добавочный член уравнения.

Термодинамические значения [4—8, 10—12, 19]

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Al}_T}: \Delta G^{\circ} = 15100 + 11,5 T \quad (400 - 630^{\circ}\text{C}) \quad [7];$$

$$\frac{1}{2} \text{D}_2 = [\text{D}]_{\text{Al}_T}: \Delta G^{\circ} = 16300 + 10,5 T \quad (400 - 630^{\circ}\text{C}) \quad [7];$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Al}_\text{ж}}: \Delta G^{\circ} = 14100 + 7,5 T \quad (660 - 1050^{\circ}\text{C}) \quad [4];$$

$$\text{Al H}_{3\text{T}}: \Delta H_{298}^{\circ} = 2,73 \text{ ккал/моль} \quad [11];$$

$$\text{Al H}_T: \Delta H_{298}^{\circ} = 2,4 \pm 3,6 \text{ ккал/моль} \quad [12].$$

Диффузия [4, 13—15]

$[H]_{Al_T} : D = 0,11 \exp(-9780/RT)$ (360 — 630°C, дегазация) [4, 7].

В работе [14] представлены данные, которые примерно на порядок меньше представленных.

$[H]_{Al_{ж}} : D = 3,8 \cdot 10^{-2} \exp(-4600/RT)$ (700 — 1000°C) [16]

или $D = 2,34 \exp(-15000/RT)$ (700 — 1000°C) [17].

По данным [17], энергия активации процесса в $Al_{ж}$ больше, чем в Al_T .

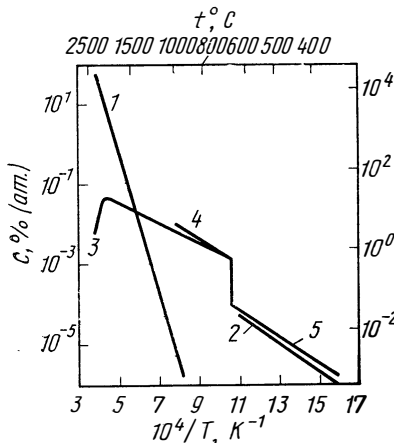


Рис. 489. Пределы растворимости углерода и изобарная растворимость дейтерия и водорода в алюминии при давлении 0,1 МПа (ат):

1 — $C_{Al_{ж}}$ [50]; 2 — D_{Al_T} , 1 [7]; 3 — $H_{Al_{ж}}$, 1 [5]; 4 — $H_{Al_{ж}}$, 1 [4]; 5 — H_{Al_T} , 1 [7]

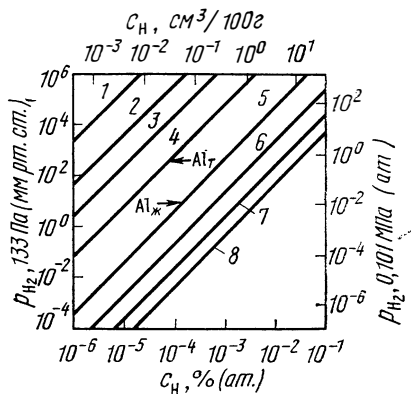


Рис. 490. Изотермы (p, c) в системе Al—H [4, 5, 7], °C:

1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 660; 6 — 900; 7 — 1300; 8 — 1700

Электроперенос, см. табл. 4.

Проницаемость [18, 20], мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}.

$[H]_{Al_T} : P = 1,1 \cdot 10^{-2} \exp(-24880/RT)$ (400 — 600°C) [4, 7]*.

В работе [18] на образцах алюминия чистой 99,0 при 500°C показано, что в зависимости от обработки поверхности могут быть получены данные, которые занижены примерно на три порядка по сравнению с теоретическими значениями. Покрывать благородными металлами или обработка соединениями галогенов позволяют повысить значения проницаемости, в то время как щелочное травление, полировка или обработка паром снижают проницаемость, зачастую в результате толстых поверхностных пленок (оксиды или гидроксиды). «Естественная пленка оксидов» хорошо проницаема. При этих измерениях недопустимо присутствие следов водяного пара в водороде. При низких температурах проницаемость отсутствует. В работе [20] представлены измерения скоростей десорбции при 20°C, так как энергии активации указанного процесса соответствуют диффузии.

Абсорбция и дегазация. Al_T : [15, 20, 21]. Скорости поглощения и удаления водорода определяются диффузией его в Al_T , тонкие естественные пленки оксидов не влияют заметно на кинетику. Однако очень толстые или

плотные оксидные пленки, которые получают после анодного окисления или после окисления в сухом O_2 , препятствуют дальнейшему переходу водорода [22]. Для чистого алюминия максимальная скорость удаления при вакуумной дегазации в интервале температур 20—200°C составляет: $2,1 \times 10^{-10}$ — $3,5 \cdot 10^{-10}$ мг·см⁻² мин⁻¹ и при 300°C примерно $7 \cdot 10^{-10}$ мг·см⁻²× мин⁻¹ [21]. Предварительное окисление в течение 15 ч при 250°C на воздухе уменьшает скорость удаления газа при 20°C до $2,8 \cdot 10^{-12}$ мг×см⁻² мин⁻¹ [13].

$Al_{ж}$: [23—27]. При плавке в атмосфере, содержащей H_2 или H_2O , устанавливается равновесная концентрация, при которой постоянное движение расплава препятствует образованию оксидной пленки; это наблюдается при 700—750°C через 30—60 мин и при 800—1000°C через 15 мин [27]. Напротив, толстая оксидная пленка препятствует поглощению водорода [23]. Удаление его из $Al_{ж}$ в вакууме происходит в интервале температур 660—1050°C по реакции первого порядка, т. е. она лимитируется поверхностным звеном. Для закономерностей дегазации $c/c_0 = \exp(-kt/h)$ получены два интервала (глубина ванны $h \leq 100$ мм, t , мин [23]):

$$k_1 = 1,4 \cdot 10^{-2} \exp(-3700/RT) (< 820^\circ C);$$

$$k_2 = 7,1 \cdot 10^{-2} \exp(-2700/RT) (> 820^\circ C).$$

Выделение водорода. На практике содержание водорода в $Al_{ж}$ зависит от вида плавки и составляет 0,08—0,45, максимально 0,12—0,25 см³ H/100 г Al [$1 \text{ см}^3/100 \text{ г} = 2,4 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) H] [27]. Как следует из рис. 489 и 490, с уменьшением нагрева и достижением температуры плавления чистого металла или в результате легирования растворимость водорода снижается примерно на один порядок. Растворенный в $Al_{ж}$ атомарный водород может выделяться при охлаждении металлов в зависимости от скорости кристаллизации следующим образом: путем молекулярного выделения перед фронтом кристаллизации, образования пузырей в расплаве, молекулярного выделения на фронте кристаллизации с образованием так называемых первичных пор в слитке, поступления в междуузлия металлической решетки с образованием пересыщенного раствора. Водород в молекулярной форме выделяется при непосредственной термообработке из так называемых первичных пор. Молекулярное выделение водорода в расплаве, связанное с удалением в виде поднимающихся пузырей, тем сильнее, чем меньше скорость кристаллизации. Однако на практике это происходит только при разливке в песчаные формы, в то время как при других способах разливки решающим фактором является первичная или вторичная пористость [29].

Первичная пористость возникает в частично закристаллизованном слитке, т. е. на фронте кристаллизации [29]. Некоторые поры имеют диаметр от 5 до 1000 мкм и в большинстве случаев они расположены отдельными скоплениями на границах зерен и частично между ветвями дендритов [10, 30]. Первичная пористость появляется, когда содержание водорода находится выше определенного значения, которое зависит от существующих скоростей кристаллизации различных сплавов [29], рис. 491.

Вторичная пористость возникает лишь в твердом состоянии либо сразу после затвердевания, либо при термообработке [29]. Растворенный водород выделяется в виде молекул и образует шаровидные поры диаметром 1—5 мкм, которые при длительном нагреве обычно растут до 50 мкм [29, 31, 32]. Это выделение происходит только на так называемых «зародышах пузырей», так что атомы водорода могут диффундировать по уже существующим первичным порам, по оксидам, по границам зерен, по линиям дислокаций или по другим дефектам решетки [29, 33, 34]. Появление зародышей пузырей можно объяснить тем, что во время нагрева на дефектах образуются метастабильные сосредоточения дислокаций, т. е. очень маленькие полости, которые стабилизируют выделение водорода [35—37]. В результате самодиффузии и других выделений H_2 или добавочных дефектов поры растут [38]. Выделения H_2 при образовании вторичной пористости в $Al_{т}$ может произойти при незначительном содержании водорода, если при

нагреве непосредственно на металлической поверхности существует источник поступления водорода, например в результате разложения H_2O из атмосферы нагревательного устройства или после разложения масла при прокатке. Образующиеся при этом поры (3—30 мкм) идентифицируются как вторичные, однако часть пор имеет угловатую форму [38]. После взаимодействия с быстрыми протонами (10—200 кэВ) и последующей термообработке появляются многочисленные мелкие шарообразные поры размером 0,5—5 мкм на расстоянии средней глубины проникновения частиц в металл [31, 39].

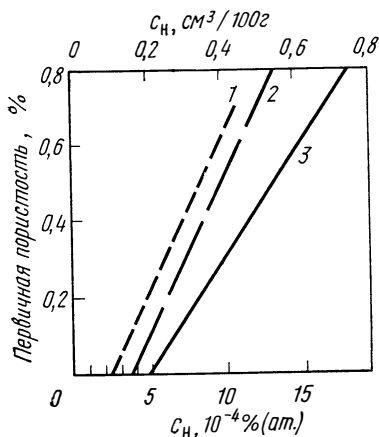


Рис. 491. Первичная пористость заготовок после непрерывной разливки в зависимости от содержания водорода в различных сортах алюминия в жидком состоянии (результаты справедливы для типичных условий затвердевания при непрерывной разливке заготовок, скорость затвердевания 2—10 см/мм) [29]:

1 — сплавы с широким интервалом затвердевания; 2 — Al чистой 99,2%; 3 — Al чистой 99,5%

Так как давление при выделении водорода составляет 10—100 ат [22], то давление газа в порах оказывается больше, чем прочность металла, что может вызвать появление дефектов в последнем. Если поры располагаются вблизи поверхности, то при нагреве появляются пузыри. Опасность образования пузырей в тонком листе особенно велика [33]. Глубоко лежащие поры влияют на качество металла при деформации, например при горячей прокатке на структуру; эти поры являются местами надрыва, а в высокопрочных сплавах источниками трещин.

Образование пор предотвращают уменьшением содержания газов и оксидов (зародышей пузырей) в расплаве, причем по возможности это нужно осуществлять одновременно. Для этого можно использовать следующие технические возможности: 1. Препятствовать установлению равновесия между H_2 или H_2O , находящимися в газовой фазе, и растворенным в $Al_{ж}$ водородом, например с помощью слоя расплавленной соли на поверхности расплава. 2. Получать минимальные парциальные давления H_2 в газовой фазе следующими путями: а) устранением источников влажности, потому что H_2O при высоких температурах реагирует с алюминием, образуя H_2 и Al_2O_3 (см. $Al-H-O$) [27], кроме увеличения содержания водорода при этом происходит добавочное загрязнение металла Al_2O_3 ; б) продувкой расплава газами, не содержащими водорода (особенно газообразным хлором); этот метод имеет то преимущество, что относительно быстро устанавливается равновесие при дегазации и одновременно частицы оксидов увлекаются газовыми пузырями к поверхности металла; в) вакуумной обработкой расплава; в этом случае газ выделяется преимущественно в верхних слоях расплава, так что достижение равновесия требует достаточно долгого времени.

Механические свойства [42—45]. С ростом содержания водорода [$3 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)] уменьшаются относительное удлинение при разрыве δ от 3 до 1%, предел прочности при растяжении σ_B от 42 до 38 кгс/мм². Ударная вязкость a_K также падает [42]. Длительная прочность при знакопеременном нагружении значительно увеличивается при испытаниях в H_2 [41] или в результате растворения водорода [45].

Возврат и рекристаллизация. Подвижность границ зерен и связанных с этим рост зерна снижаются в результате образования пор на границах зерен. При движении границ зерен во время нагрева отдельные поры собираются на движущихся границах зерен [38, 46] и поэтому могут образовываться большие полости [32]. Если это происходит вблизи поверхности, то образуется пузырь, но на порог рекристаллизации не влияет] 47[.

Алюминий — углерод

Диаграмма состояния [1, 2, 48—50], рис. 492. Фазы: Al_4C_3 тригональная, в интервале температур 2050—2135°C диссоциирует на С и $Al_{ж}$, доказательство существования Al_2C_2 в работе [49].

Растворимость [С] $_{Al_{ж}}$ [1, 2, 48—50], рис. 489 и 492:

$$\lg c = 8,9 - 18000/T \quad (1000 - 2000^\circ\text{C}) \quad [50].$$

Растворимость углерода в $Al_{ж}$, представленная в работах [1, 2, 48, 49], при температурах ниже 1600°C или для Al_T находится в интервале $10^{-1} - 10^{-2}$ % (ат.).

Термодинамические значения

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} Al_T + C &= \frac{1}{3} Al_4C_3: \quad \Delta G^\circ = \\ &= -17200 + 3,3 T \quad (0 - 660^\circ\text{C}) \quad [51]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} Al_{ж} + C &= \frac{1}{3} Al_4C_3: \quad \Delta G^\circ = \\ &= -21200 + 7,7 T \quad (660 - 1700^\circ\text{C}) \quad [51]. \end{aligned}$$

Алюминий — азот

Диаграмма состояния [1, 2, 48]. Фазы: AlN гексагональная, сублимирует при 2450°C. Азот в Al_T и в $Al_{ж}$ практически не растворим [$c < 10^{-2}$ % (ат.) N].

Термодинамические значения

$$\begin{aligned} Al_T + \frac{1}{2} N_2 &= AlN: \quad \Delta G^\circ = \\ &= -77000 + 22,2 T \quad (0 - 660^\circ\text{C}) \quad [51]. \end{aligned}$$

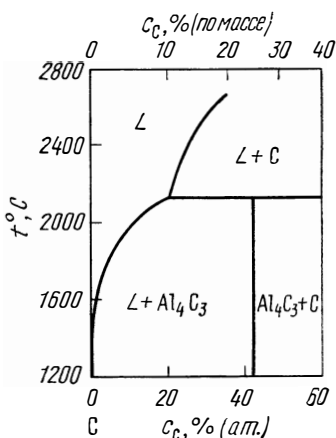


Рис. 492. Система Al — C [50]

Алюминий — кислород

Диаграмма состояния [1, 2, 48, 52]. Кислород в $Al_{ж}$ и Al_T практически не растворим. Фазы: $\alpha-Al_2O_3$, тригональная, температура плавления 2044°C, существует в виде $\gamma-Al_2O_3$, а также в виде субоксидов [2]. Кроме того, существует Al_2O_T [2, 53].

Давление пара Al_2O над $Al_2O_{3T} + Al_{ж}$

$$\lg p_{Al_2O} = 15,8 - 26700/T \quad (1100 - 1300^\circ\text{C}) \quad [53].$$

Термодинамические значения

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} Al_T + \frac{1}{2} O_2 &= \frac{1}{3} Al_2O_3: \quad \Delta G^\circ = -133300 + 24,98 T \\ &(0 - 660^\circ\text{C}) \quad [51]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} Al_{ж} + \frac{1}{2} O_2 &= \frac{1}{3} Al_2O_3: \quad \Delta G^\circ = -134564 + 26,30 T \\ &(660 - 1500^\circ\text{C}) \quad [51]. \end{aligned}$$

Тройные системы

Al—H—O. Поглощение водорода алюминием из газовой фазы, содержащей H_2O , имеет большое техническое значение, потому что это приводит к выделению H_2 (см. Al—H) и связанному с этим образованию пузырей, прежде всего в тонких листах.

Для реакции $\text{H}_2\text{O}_g + \frac{2}{3}\text{Al}_{\text{ж}} = \text{H}_2 + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$ с учетом вышепредставленных значений для бинарных систем Al—H и Al—O справедливо выражение $\lg p_{\text{H}_2} = \lg p_{\text{H}_2\text{O}} - 2,87 + 16550/T$, т. е. равновесие сдвинуто в сторону образования H_2 . Поэтому нагрев или плавление в газовой фазе, содержащей H_2O , сравнимо по поглощению H_2 с соответствующей обработкой в H_2 [24, 25, 54]. В работе [24] для температур 700—750°C представлены выражения (p , мм рт. ст.; c_{H} , см³/100 г):

$$\lg c_{\text{H}} = \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} + 4,58 - 5800/T \quad (700 - 750^\circ\text{C})$$

или $[p, \text{ мм рт. ст.}; c_{\text{H}}, \% (\text{ат.}) \text{H}]$

$$\lg c_{\text{H}} = \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} + 1,97 - 5800/T \quad (700 - 750^\circ\text{C}).$$

Время установления стационарного состояния при 710°C составляет около 30 мин, если оксидная пленка регулярно удаляется. Количество водорода, поглощенное из водяного пара, незначительно зависит от парциального давления H_2O из-за существования защитной пленки Al_2O_3 [55]. При 600°C абсорбция водорода затухает примерно через 10 мин, потому что усиливается влияние защитной пленки Al_2O_3 [11, 55]. При высоких парциальных давлениях H_2O в случае поглощения водорода движущимся расплавом Al при 750°C соблюдается линейная зависимость от времени [скорость поглощения водорода 0,2—0,5 см³ H_2 /100 г Al, или $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ % (ат.) H за 1 ч]. Образование пузырей при плавлении алюминия возрастает с увеличением относительной влажности воздуха (30°C) более чем на 80% [33]. Другие данные об образовании пузырей см. Al—H, а также [33, 57, 58].

Al—C—O. Диаграмма состояния и термохимия [59], термодинамика [60], реакции Al_2O_3 с углеродом [61].

Al—Me—H. Ниже представлено влияние различных элементов на растворимость водорода в $\text{Al}_{\text{ж}}$ в интервале температур 600—1000°C [62, 63].

Не оказывают никакого влияния: Fe [до 8% (ат.)], Ni [до 0,5% (ат.)]; Mg [до 8% (ат.)]; Mn [до 2% (ат.)] и Ti [до 0,1% (ат.)]. Повышают растворимость: Ce [в 2 раза при 7,5% (ат.)], Cr [в 1,5 раза в интервале 1—5% (ат.)] и Th [в 2 раза при 8% (ат.)]. Снижают растворимость: Cu [в 3—5 раза при 30% (ат.), в 10 раз или более при 65% (ат.)] и Si [в 3 раза при 20% (ат.)].

Al—Co—H. Растворимость водорода при 1430—1630°C уменьшается при 40% (ат.) Co примерно в 2 раза и снова возрастает до значения растворимости в случае чистого кобальта (85% от Al) [40].

Al—Cu—O. Окисление, 475—575°C, 76 мм рт. ст. O_2 0,05—2% (ат.) Cu [64].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
2. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
3. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
4. Eichenauer, W.; Hattenbach, K.; Pebler, A.: Z. Metallkde. 52 (1961) 682.
5. Григоренко Г. М., Лакомский В. И. — «Автоматическая сварка», 1967, т. 20, вып. 12, с. 24.
6. Григоренко Г. М., Лакомский В. И. — В кн.: Методы определения и исследования состояния газов в металлах, М., «Наука». 1968, с. 246.
7. Eichenauer, W.: Z. Metallkde. 59 (1968) 613.
8. Nöth, H.; Wiberg, E.: Fortschritte der Chemischen Forschung 8 (1967) 321.
9. Turley, J. W.; Rinn, H. W.: Inorg. Chem. 8 (1969) 18.
10. Kostron, H.: Z. Metallkde 43 (1952) 269; 373.

11. Кирпичев Е. П., Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б., — ЖФХ, 1971, т. 45, № 6, с. 1526.
12. Zeemann, P. B.; Pitter, G. J.: Can. J. Phys. 82 (1954) 555.
13. Young, J R.: J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 398.
14. Matsuo, S.; Hitata, T.: Trans. Nat. Res. Inst. Met. Japan 11 (1969) 2, 88.
15. Eichenauer, W.; Pebler, A.; Z. Metallkde. 48 (1957) 373.
16. Eichenauer, W.; Markopoulos, J.: Z. Metallkde. 65 (1974) 649.
17. Ващенко К. И., Чернега Д. Ф., Ремизов Г. А., Бялик О. М. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1972, № 1, с. 50.
18. Cochran, C. N.: J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 317.
19. Рубцов Ю. И., Кирпичев Е. П., Манелис Г. Б. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 6, с. 1415.
20. Fidelle, J.; Allemand, L.; Rapin, M.; Hocheid, B.: Colloque sur l'hydrogène dans les métaux, Valde 1967, publ. (1969) 209.
21. Макарова В. И. — «Изв. вуз. Машиностроение», 1969, № 8, с. 118.
22. Altenpohl, D.: Aluminium und Aluminiumlegierungen, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1965.
23. Eichenauer, W.; Hattenbach, K.; Witte, H.: Z. Metallkde. 54 (1963) 402.
24. Данилкин В. А., Григорьева А. А. — «Цветные металлы», 1969, № 12, с. 47.
25. Itabayashi, M.: J. Jap. Inst. Light Metals 22 (1972) 120.
26. Иванов В. П. — «Литейное производство», 1967, № 6, с. 31.
27. Данилкин В. А., Григорьева А. Г. — «Технология легких сплавов». Сб. № 3, М., ОНТИ, 1967 (ВИЛС), с. 101.
28. Altenpohl, D.; Fornerod, R. — С.; Steinegger, A.: Z. Metallkde. 60 (1969) 576.
29. Altenpohl, D.: Z. Metallkde. 56 (1965) 653.
30. Whittenberger, E. J., Rhines, F. N.: J. Metals 4 (1952) 409.
31. Ells, C. E.; Evans, W.: Trans. AIME 227 (1963) 438.
32. Agrawal, A. N.; Hoffler, E.; Ginsberg, H.: Z. Metallkde. 57 (1966) 265.
33. Kawashima, N.; Yamada, H.; Sato, Y.: Light Metals (Tokyo) 13 (1963) 231; 13 (1963) 307; 14 (1964) 231.
34. Foster, L. M.; Gillespie, A. S.; Jack, T. H.; Hill, W. W.: Nucleonics 21 (1963) no. 4, 53.
35. Kiritani, M.; Shimotura, Y.: Sho Yoshida: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1624.
36. Huntington, H. B.; Seitz, F.: Phys. Rev. 61 (1942) 315.
37. Huntington, H. B.; Seitz, F.: Phys. Rev. 76 (1949), 1728.
38. Scharf, G.; Schippers, M.; Gruhl, W.; Ibe, G.; Cordier, H.: Metal 23 (1969) 205.
39. Milacek, L. H.; Danfjels, R. D.; Cooley, J. A.: J. Appl. Phys. 39 (1968) 2803.
40. Левин Л. И., Золоторевский В. С., Захаров В. В. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 16, 1973, № 1, с. 123.
41. Wright, M. A.; Hordon, M. J.: Trans. AIME 242 (1968) 713.
42. Turner, A. N.; Bryant, A. J.: J. Inst. Metals 95 (1967), 353.
43. Vosskuhler, H.: Aluminium 26 (1944) 168.
44. Troiano, A. R.: Trans. ASM 52 (1960) 54.
45. Ansell, G. S.; Kirn, H. S.; Rogers, H. C.: ASM Trans. Quart. 59 (1966) 630.
46. Семенов А. Е. «Алюминиевые сплавы», № 4. М., «Металлургия», 1966, с. 291.
47. Ells, C. E.; Evans, W.: Rpt. CRGM—1008 (1961).
48. Shunk, F.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw—Hill 1969.
49. Ginsberg, H.; Sparwald, V.: Aluminium 41 (1965) 181.
50. Dorward, R. C.: Aluminium 49 (1973) 686.
51. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.

52. Yanagida, H.; Kröger, F. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968), 700.
 53. Кулифеев В. К., Ухлинов Г. А. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1969, 12, № 2, с. 72.
 54. Фоченков Б. А., Янцук М. Н. — «Технология легких сплавов», Сб. № 1. М., ОНТИ, 1971 (ВИЛС), с. 48.
 55. Жуховицкий А. А., Гельман Б. Г., Андреев Л. А. — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1363.
 56. Ловцов Д. П. — «Литье и обработка сплавов черных и цветных металлов». Красноярск, 1965, с. 55.
 57. Winter, F.; Gruhl, W.: DGM — Symposium «Wärmebehandlung» 18. — 19. Oktober 1973, Bad Nauheim.
 58. Plate, H.; Tappen, W.: Gießerei 55 (1968) 239.
 59. Sigbjorn Gjerstad: Dissertation Techn. Hochschule Trontheim (1968), Rpt. N 69—33086.
 60. Хрущев М. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 6, с. 46.
 61. Елютин В. П. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1968, № 7, с. 5.
 62. Baukloh, W.; Oesterlen, F.: Z. Metallkde. 30 (1938) 386.
 63. Baukloh, W.; Retjali, M.: Metallwirtschaft 21 (1942) 683.
 64. Brock, A. J.; Pryor, M. J.: Corrosion Sci. 13 (1973), 199.

Глава 14

МЕТАЛЛЫ 16 ПОДГРУППЫ

ЦИНК (У. Хеубнер)

Незначительная растворимость газов и низкие скорости окисления являются характерными свойствами цинка. Оба параметра оказывают большое влияние на обрабатываемость цинка и его сплавов. Кроме того, промышленное значение оксида цинка ZnO все возрастает.

Цинк — водород

Диаграмма состояния [1, 2]. Фазы: Zn гексагональная, температура плавления 419,5°C; ZnH₂ диссоциирует в вакууме при 90°C.

Растворимость [3—5]

$$[H]_{Zn_T}: \lg c = \frac{1}{2} \lg p - 2,25 - 808/T \quad (200 - 400^\circ\text{C}) \quad [3]^*.$$

Это значение, очевидно, велико потому, что, по данным [4, 5], в Zn_ж при 516°C растворяется только 1·10⁻⁵ % (ат.) H.

Термодинамические значения [6]

$$Zn H_2: \Delta H_{298}^\circ = -44000 \pm 15000.$$

Диффузия

$$[H]_{Zn_T}^1: D = 5,8 \cdot 10^{-3} \exp(-1400/RT) \quad (50 - 250^\circ\text{C}) \quad [7];$$

$$[H]_{Zn_T}^1: D = 4,2 \cdot 10^{-3} \exp(-2200/RT) \quad (50 - 250^\circ\text{C}) \quad [7].$$

Проницаемость [H]_{ZnT} [8, 9]:

$P = 6,9 \cdot 10^{-9}$ и $2,8 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ мм рт. ст.^{-1/2} при 305 и 375°C (1 ат H₂, 0,5 мм толщина образца).

* Zn_T чистотой 99,99%.

Цинк — углерод

Диаграмма состояния ZnC_2 приведена в работах [10—12].

Растворимость. При температуре кипения (905°C) растворимость незначительная, но вообще заметная [13].

Цинк — азот

Диаграмма состояния [14—18]. Фазы: Zn_3N_2 кубическая [14, 15], стабильна в вакууме до 350°C [16, 17], на воздухе до 500°C [15], в атмосфере N_2 до 550°C [18].

Растворимость [4, 5, 19]. По данным [19], не установлена аналитическая фиксируемая растворимость при 600°C, по данным [4, 5], в $Zn_{ж}$ при 448°C растворяется около $1 \cdot 10^{-5}\%$ (ат.) N.

Термодинамические значения [15—23]

$$Zn_3N_2 : \Delta H_{298}^{\circ} = -5300 \pm 2000 \quad [22].$$

Цинк — кислород

Диаграмма состояния [24—38]. Фазы: ZnO , нормальная форма гексагональная [24—28], частично нестехиометрический состав с избытком цинка [29] и соответствующие изменения параметров решетки [25, 30, 31]. Наряду с этим кубическая и другие модификации [32—35], а также кубическая модификация, полученная при высоких давлениях [36], температура плавления 1970°C [22]; ZnO_2 кубическая, тип пирита [33, 37]; Zn_3O_5 (или $2ZnO_2 \times XZnO$) представлена в работе [38].

Растворимость. В промышленных сортах цинка содержание кислорода находится в пределах $4 \cdot 10^{-4}$ — $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.) [5].

Термодинамические значения [22, 35, 39—41]

$$Zn_T + \frac{1}{2} O_2 = Zn O_T : \Delta G^{\circ} = -82720 + 22,64 T \quad (25 - 419^{\circ}C) \quad [22];$$

$$Zn_{T_1} + \frac{1}{2} O_2 = Zn O_T : \Delta G^{\circ} = -108510 + 44,84 T \quad (900 - 1700^{\circ}C) \quad [22].$$

Окисление [42—56]. По сравнению с другими металлами скорость окисления цинка очень мала [44, 45], образуются пленки ZnO , которые используются как полупроводниковый материал тем успешнее, чем больше в них содержится необходимых примесей [56]. Поэтому скорость окисления чистого цинка в большинстве случаев выше, чем цинка с примесями [54, 56]. При температурах ниже 370°C и давлении O_2 до 400 мм рт. ст. соблюдается многоступенчатая логарифмическая зависимость от времени [43, 46—49]. В загрязненном воздухе соблюдается линейная зависимость окисления от времени [50, 51]. При 370—400°C процесс окисления подчиняется параболическому закону от времени [43, 52] с константой k_p для 1 ат O_2 и 400°C: $k_p = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $k_p \sim p_{O_2}^{1/4}$ [54].

Хемосорбированные пленки H_2O препятствуют окислению [47], положительно загрязненная поверхность Zn/ZnO по сравнению с поверхностью ZnO/O_2 ускоряет образование пленки [55]. Окисление $Zn_{ж}$ в интервале температур 600—700°C

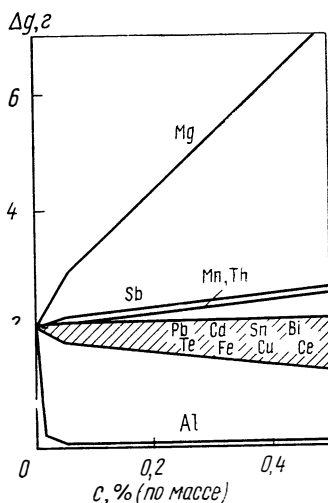


Рис. 493. Влияние третьих добавок на увеличение массы образцов Δg цинка чистой 99,995% (1000 г) при продувке воздухом (35 ч. 506°C) [54]

также подчиняется параболической зависимости от времени и очень зависит от загрязнений [54].

Образование оксидной пленки на поверхности $Zn_{ж}$ значительно возрастает при добавках магния и лития и снижается при добавке алюминия. Добавки сурьмы, марганца и тория незначительно увеличивают образование оксидной пленки на движущейся поверхности жидкого цинка. Никакого влияния или очень слабое влияние оказывают добавки свинца, кадмия, висмута, таллия, железа, меди и кальция (рис. 493). При окислении движущегося расплава добавки свинца и таллия приводят к появлению двухступенчатой зависимости от времени [54]. В промышленных сплавах влияние магния почти или полностью компенсируется влиянием алюминия [54].

Цинк — криптон

В области у поверхности образца цинка при 200—300°C и 59,5—63 ат и выдержке около 88 ч обнаружено измеримое количество ^{85}Kr [57].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Barbaras, G. D.; Dillard, C.; Finholt, A. E.; Wartik, T.; Wilzbach, K. E.; Schlesinger, H. I.*: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 4585.
2. *Wiberg, E.; Henle, W.*: Z. Naturforsch. 6b (1951) 393.
3. *Iwasé, K.*: Science Repts. Tôhoku Univ. 15 (1926) 531.
4. *Hofmann, W.; Maatsch, J.*: Z. Metallkde. 47 (1956) 89.
5. *Hofmann, W.; Maatsch, J.*: Neue Hütte 2 (1957) 648.
6. *Wilcox, D. E.; Bromley, L. A.*: Ind. Eng. Chem. 55 (1963) (7) 32.
7. *Moon, I. H.*: J. Korean Inst. Metals 9 (1971) 158.
8. *Deming, H. G., Hendricks, B. C.*: J. Amer. Chem. Soc. 45 (1923) 2857.
9. *Hendricks, B. C.; Ralston, R. R.*: J. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 3278.
10. *Durand, J. F.*: Bull. Soc. Chim. France 35 (1934) 161 und 1141.
11. D. P. 745269, Deutsche Edelstahlwerke AG, C. Ballhausen (1943).
12. *Frad, W. A.*: Rpt. IS—722 (1963).
13. *Ruff, O.; Bergdahl, B.*: Z. anorg. Chem. 106 (1919) 91.
14. *Juza, R.; Hahn, H.*: Z. anorg. Chemie 244 (1940), 125.
15. *Лютая М. Д., Вдовенко С. А.* — «Химия и физика нитридов». Киев, «Наукова думка». (Институт проблем материаловедения, АН УССР), 1968, с. 101.
16. *Juza, R.; Hahn, H.*: Z. anorg. Chem. 244 (1940) 133.
17. *Maslowski, M.; Regulski, H.*: Sprawozdania Prace Polsk Towarz. Fiz. 3 (1927) 87.
18. *Juza, R.; Neuber, A.; Hahn, H.*: Z. anorg. Chem. 239 (1938) 273.
19. *Sieverts, A.; Krumbhaar, W.*: Ber deut. chem. Ges. 43 (1910) 894.
20. *van Arkel, A. E.*: Research 2 (1949) 307.
21. *Rossini, F. D.* et al.: Circ. Bur. Stand. No. 500 (1952) 182.
22. *Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., New York: Pergamon 1967.
23. *Juza, R.*: Chemie 58 (1945) 25.
24. *Pearson, W. B.*: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, New York: Pergamon 1958, S. 1036.
25. *Molanty, G. P.; Azaroff, L. V.*: J. Chem. Phys. 35 (1961) 1268.
26. *Нитц В. В., Папулова З. Г., Сосновская И., Сосновский Е.* — «Физика твердого тела», 1964, т. 6, вып. 5, с. 1369.
27. *Кондрашев Ю. Д., Омельченко Ю. А.* — ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 4, с. 937
28. *Khan, A. A.*: Acta Cryst. A 24 (1968) 403.
29. *Favre, R.*: Ann. Chim. 19 (1944) 58.
30. *Cimino, A.; Mazzone, G.; Porta, P.*: Z. phys. Chem. (Frankfurt) 41 (1964) 154.
31. *Шалимова К. В., Сатыбаев Н. М., Дмитриев В. А.* — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1973, т. 9, вып. 3, с. 502.

32. Bragg, W. H.; Darbyshire, J. A.: Rpt. COO—181, 1953; J. Metals 6 (1954) 238.
33. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Zink — Ergänzungsband, Weinheim: Verlag Chemie 1956.
34. Radczewski, O. E.; Schicht, R. F.: Naturwiss. 56 (1969) 514.
35. Deren, J.; Nedoma, J., Nowok, J.: Z. Kristallogr. 136 (1972) 315.
36. Bates, C. H.; White, W. B.; Roy, R.: Science 137 (1962) 993.
37. Vannerberg, N. G.: Arkiv Kemi 14 (1959) 119.
38. Бойко В. Ф. — «Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология», 1959, № 1, с. 57.
39. Petit, J. — C.; Larher, Y.: J. Chim. Phys. 65 (1968) 1551.
40. Olette, M.; Ancey — Moret, M. F.: Rev. Mét. 60 (1963) 569.
41. Oprea, F.: Metalurgia (Bucuresti) 19 (1967) 159.
42. Moore, W. J.; Lee, J. K.: Trans. Faraday Soc 47 (1951) 501.
43. Emgell, H. J.; Hauffe, K.: Metall 6 (1952) 285.
44. Wagner, C.: In G. Masing: Handbuch der Metallphysik Bd. I, Tl. 2, Leipzig, 1940, S. 135.
45. Wagner, C.: Corros. Materials Protection 5 (1948) 9.
46. Ponitz, H.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Karl — Marx — Stadt 10 (1968) 229.
47. Михайловский Ю. Н., Стрекалов П. В. — «Защита металлов», 1972, т. 8, № 1, с. 146.
48. Nowok, V. N. O.; Uhlig, H. H.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1181.
49. Vernon, W. H. J.; Akeroyd, E. I.; Stound, E. G.: J. Inst. Metals 65 (1939), 301.
50. Vernon, W. H. J.: Trans. Faraday Soc. 19 (1923) 839; 23 (1927) 113.
51. Evans, U. R.: Trans. Electrochem. Soc. 91 (1947) 547.
52. Margulescu, G.; Cismaru, D.: J. Chim. Phys. 58 (1961) 181.
53. Krupkowski, A.; Balicki, S.: Métaux Corros. 13 (1937) 89.
54. Gebhardt, E.: Z. Metallkde. 37 (1946) 87.
55. Jorgensen, P. J.: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 461.
56. Gensch, Ch.; Hauffe, K.: Z. phys. Chem. 196 (1950) 427.
57. Chleck, D. J.; Maehl, R.; Cucchiara, O.; Patel, R.; Carnevale, E. H.: Rpt. NYO—9720 (1962).

ОЛОВО (У. Хеубнер и А. Мелин)

Олово — водород

Диаграмма состояния [1, 2]. Фазы: Sn тетрагональная объемноцентрированная, ниже 13,2°C кубическая A4, температура плавления 232°C; SnH₄ стабильна ниже —150°C, испаряется при 59°C (очень ядовита) [1, 2]; SnH₆ диссоциирует при комнатной температуре и нормальном давлении [2]; возможно существование Sn₂H₂ и SnH₂.

Растворимость [H]_{Sn,ж} [3—5], рис. 494

$$\lg c = 1/2 \lg p + 0,29 - 6540/T \quad (1000 - 1300^\circ\text{C}) \quad [5].$$

Значения более ранней работы [4] значительно выше. По данным [3], растворимость водорода в Sn_γ и Sn_ж при 25—800°C отсутствует.

Термодинамические значения [6—12]

$$\text{SnH}_2: \quad \Delta H_{298}^\circ = -17000 \pm 15000 \quad [11], \quad \Delta G_{298}^\circ = -51000 \pm 15000 \quad [12];$$

$$\text{SnH}_4: \quad \Delta H_{298}^\circ = 38900 \quad [6, 7], \quad \Delta G_{298}^\circ = 45000 \quad [7].$$

Диффузия [13]

$$[\text{H}]_{\text{Sn,ж}}: \quad D = 0,1 - 1 \text{ см}^2/\text{с} \text{ при } 1000 - 1300^\circ\text{C}.$$

Проницаемость водорода изучали с помощью оловянных катодов [14].

В олове при температуре кипения (2600°C) наблюдается заметная растворимость С [15, 16].

Олово — азот

Sn_3N_4 . Получение с помощью диспергирования Sn (использование тлеющего разряда) или из $\text{Sn}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$ при нагреве в вакууме [18—21]; очень неустойчивое соединение [21, 22].

Sn_3N_2 . Получение путем нагрева SnNH в вакууме при 340°C [17]. По данным [3, 4], растворимость азота в Sn_T и $\text{Sn}_Ж$ при 25—800°C отсутствует.

Олово — кислород

Диаграмма состояния [2, 23—46].

Фазы: SnO I тетрагональная [23, 24], SnO I орторомбическая [25—28]; SnO II, ромбическая, возникает при давлении > 15 кбар из SnO I [29, 30]; SnO , $t_{\text{пл}} = 977^\circ\text{C}$, выше 1100°C стабильна [44], распадается при 175°C на Sn и SnO_2 [26]; Sn_5O_6 [31]; Sn_3O_4 триклинная [32, 33]; Sn_2O_3 , очевидно, триклинная [33]; $\alpha\text{-SnO}_2$ тетрагональная, тип рутила [34—38]; $\beta\text{-SnO}_2$, температура превращения 450°C [39—40], температура плавления 1630°C [45, 46]; существуют модификация, получаемая при высоких давлениях [41], и в газообразной форме SnO_2 [42]. Возможно, что в интервале температур 300—1127°C появляются SnO_{2T} и SnO_T как отдельные стабильные оксидные фазы [43].

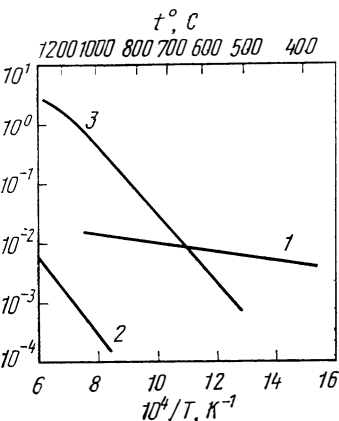


Рис. 494. Изобарная растворимость водорода и пределы растворимости кислорода в $\text{Sn}_Ж$ при давлении 0,1 МПа (ат):

1 — Н, 1 [4]; 2 — Н, 1 [5]; 3 — О [44, 47]

$= 977^\circ\text{C}$, выше 1100°C стабильна [44], распадается при 175°C на Sn и SnO_2 [26]; Sn_5O_6 [31]; Sn_3O_4 триклинная [32, 33]; Sn_2O_3 , очевидно, триклинная [33]; $\alpha\text{-SnO}_2$ тетрагональная, тип рутила [34—38]; $\beta\text{-SnO}_2$, температура превращения 450°C [39—40], температура плавления 1630°C [45, 46]; существуют модификация, получаемая при высоких давлениях [41], и в газообразной форме SnO_2 [42]. Возможно, что в интервале температур 300—1127°C появляются SnO_{2T} и SnO_T как отдельные стабильные оксидные фазы [43].

Растворимость [O] $_{\text{Sn}_Ж}$ [47, 59]

$$\lg c = 1/2 \lg p - 2,90 + 9460/T \quad (500 - 1000^\circ\text{C}) \quad [59]^*$$

Пределы растворимости [O] $_{\text{Sn}_Ж}$, см. рис. 494 [44, 47]

$$\lg c_{\text{max}} = 4,26 - 5770/T \quad (536 - 1100^\circ\text{C}) \quad [44]^*$$

Равновесная фаза — SnO_{2T}

Термодинамические значения [2, 43, 44, 47—61]

$$1/2 \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Sn}_Ж} : \quad \Delta G^\circ = -43260 + 15,82 T \quad (500 - 1000^\circ\text{C}) \quad [59];$$

$$\text{Sn}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{SnO}_T : \quad \Delta G^\circ = -68300 + 23,16 T \quad (25 - 232^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$\text{Sn}_Ж + 1/2 \text{O}_2 = \text{SnO}_T : \quad \Delta G^\circ = -69690 + 26,02 T \quad (232 - 1000^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$\text{Sn}_Ж + 1/2 \text{O}_2 = \text{SnO}_Ж : \quad \Delta G^\circ = -64400 + 21,38 T \quad (> 880^\circ\text{C}) \quad [44];$$

$$\text{Sn}_T + 1/2 \text{O}_2 = \text{SnO}_T : \quad \Delta G^\circ = -1770 - 17,98 T \quad (25 - 232^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$\text{Sn}_Ж + 1/2 \text{O}_2 = \text{SnO}_T : \quad \Delta G^\circ = -4700 - 11,58 T \quad (232 - 1000^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$1/2 \text{Sn}_T + 1/2 \text{O}_2 = 1/2 \text{SnO}_{2T} : \quad \Delta G^\circ = -68865 + 24,27 T \quad (25 - 232^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$1/2 \text{Sn}_Ж + 1/2 \text{O}_2 = 1/2 \text{SnO}_{2T} : \quad \Delta G^\circ = -69250 + 24,46 T \quad (232 - 1626^\circ\text{C}) \quad [55];$$

$$1/2 \text{Sn}_Ж + 1/2 \text{O}_2 = 1/2 \text{SnO}_{2Ж} : \quad \Delta G^\circ = -61275 + 20,15 T \quad (1625 - 1750^\circ\text{C}) \quad [55].$$

Диффузия $[O]_{\text{Sn}_\text{ж}}$:

$$D = 9,9 \cdot 10^{-4} \exp(-6300/RT) \quad (750 - 950^\circ\text{C}) \quad [63];$$

$$\text{или } D = 1,97 \cdot 10^{-3} \exp(-19600/RT) \quad (700 - 1000^\circ\text{C}) \quad [62].$$

Окисление [64—73]. Обзор [64, 65]. При окислении на воздухе при 30°C [66, 67] и до 300°C [68] соблюдается логарифмическая зависимость от времени и между 180 и 450°C [66, 69] параболическая зависимость от времени для роста оксидной пленки. При этом справедливо выражение для 325 — 450°C [65, 61] (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$): $k_p = 6,1 \cdot 10^4 \exp(-20\,000/RT)$.

Выше 475°C процесс окисления не регулируется [69, 70] и лучше описывается линейной зависимостью, чем параболической [71]. При 1 — 500 мм рт. ст. O_2 и 150 — 220°C кинетика окисления может быть представлена четырехступенчатой зависимостью от времени, при $p_{\text{O}_2} < 1$ мм рт. ст. скорость окисления возрастает во времени [72]. Сурьма, висмут, свинец и медь не оказывают большого влияния на кинетику окисления $\text{Sn}_\text{ж}$ [69], свинец мешает окислению [71]. Магний, литий и натрий значительно увеличивают скорость окисления [69], в то время как добавки цинка, фосфора, индия и особенно алюминия снижают скорость окисления [66, 69]. Добавки сурьмы и таллия повышают скорость окисления $\text{Sn}_\text{ж}$ [73].

Олово — криптон

Растворимость $[\text{Kr}]_{\text{Sn}_\text{ж}}$ [74—76]: $\lg c = 1,28 - 10300/T$ (1 ат Кр, 1100 — 1300°C) [74]*.

При 200 — 300°C , $59,5$ — 63 ат и выдержке 5 — 88 ч в приповерхностной области обнаружено измеримое количество ^{85}Kr [75].

Тройные системы

Sn—Ag—O . Растворимость кислорода при 1200°C [60], рис. 495.

Sn—Cu—O . Растворимость кислорода при 1200°C [60, 77], рис. 495.

Sn—Pb—O . Растворимость кислорода при 550 — 950°C [61], рис. 495.

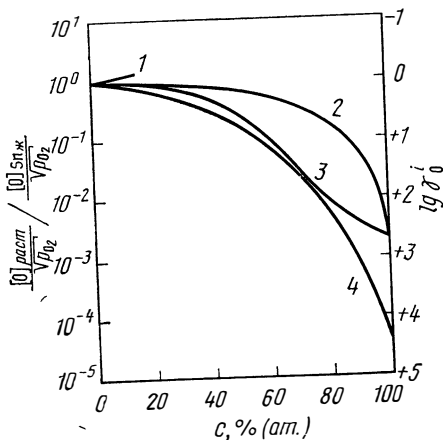


Рис. 495. Влияние третьих добавок на растворимость кислорода в $\text{Sn}_\text{ж}$ при температуре, $^\circ\text{C}$:

1 — Pb, 550 — 950 [61]; 2 — Cu, 1130 [77];
3 — Cu, 1200 [60]; 4 — Ag, 1200 [60]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Weast, R. C.: Handbook of Chemistry and Physics, 45. Aufl., Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio (1964—1965) B—232.
2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Zinn. Teil C I, Weinheim: Verlag Chemie 1972.

3. Sieverts, A.; Krumbhaar, W.: Ber. Deut. Chem. Ges. 43 (1910) 896.
4. Iwasé, K.: Science Repts. Tôhoku Univ. 15 (1926) 531.
5. Bever, M. B.; Floe, C. F.: Trans. AIME 156 (1944) 149.
6. Gunn, S. R.; Green, L. G.: J. Phys. Chem. 65 (1961) 779.
7. Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Halow, I.; Parker, U. B.; Bailey, S. M.; Schumm, R. H.: Natl. Bur. Std. (U. S.), Techn. Note 270—3 (1968) 181.
8. Saalfeld, F. E.; Svec, H. J.: Inorg. Chem. 2 (1963) 46.
9. Jeffes, J. H. E.; McKerrell, H.: J. Iron Steel Inst. 202. (1964) 666.
10. Saalfeld, F. E.; Svec, H. J.: Inorg. Chem. 2 (1963) 50.
11. Wilcox, D. E.; Bromley, L. A.: Ind. Eng. Chem. 55 (1963) no. 7, 32.
12. Wilcox, D. E.: Rpt. UCRL—10397 (1962) 1.
13. Sacris, E. M.; Parlee, N. A. D.: Met. Trans. 1 (1970) 3377.
14. Алексеев Д., Савинина Л. — «Ж. русского физико-химического общества», 1924, т. 56, № 6, с. 560.
15. Moissan, H.: Compt. Rend. 125 (1898) 840.
16. Ruff, O.; Bergdahl, B.: Z. anorg. Chem. 106 (1919) 91.
17. Bergstrom, F. W.: J. Phys. Chem. 32 (1928) 433.
18. Janoff, W.: Z. Physik 142 (1955) 619.
19. Berraz, G.: An. Inst. Invest. Cient. Tecnol. 5/6 (1937) 78.
20. Berraz, G.: An. Soc. Cient. Arg. Seccion Santa Fe 7 (1935) 6.
21. Schwarz, R.; Jeanmaire, A.: Ber. Deut. Chem. Ges. 65 (1932) 1443.
22. Fischer, F.; Iliovici, G.: Ber. Deut. Chem. Ges. 41 (1908) 3802, 4449; 42 (1909) 527.
23. Moore, W. J.; Pauling, L.: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 1392.
24. Rundle, R. E.; Olson, D. H.: Inorg. Chem. 3 (1964) 596.
25. Fremy, E.: Compt. Rend. 15 (1842) 1106, Ann. Chem. Phys. 12 (1844) 457.
26. Березкина Л. Г., Ермакова Н. А., Чижиков Д. М. — ЖНХ, 1964, т. 9, № 7, с. 1760.
27. Partington, J. R.; Moser, W.: Nature 154 (1944) 643.
28. Donaldson, J. D.; Moser, W.; Simpson, W. B.: J. Chem. Soc. (1961) 839.
29. Jamieson, J.; Lawson, A. W.: J. Appl. Phys. 33 (1962), 776.
30. Серебряная Н. Р., Кабалкина С. С., Верецагин Л. Ф. — ДАН СССР, 1969, т. 187, № 2, с. 307.
31. Decroly, C.; Ghodsi, M.: Compt. Rend. 261 (1965) 2659.
32. Lawson, F.: Nature 215 (1967) 955.
33. Trömel, M.; Murken, G.: Abstracts Chemiedozententagung, Heidelberg 1972, 122.
34. Vegard, L.: Phil. Mag. 32 (1916) 65.
35. Baur, W. H.: Acta Cryst. 9 (1956) 515.
36. Swanson, H. E.; Tatge, E.: Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. No. 539, Bd. 1 (1962) 54.
37. Frounfelker, R. E.; Hirthe, W. M.: Trans. AIME 224 (1962) 196.
38. Савина Е. В. — «Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., «Химия», 1967 (Гинццветмет. Сб. № 27), с. 89.
39. Лашенко П. Н. — ЖПХ, 1935, т. 8, № 7, с. 628.
40. Forestier, H.; Kiehl, J. P.: Compt. Rend. 230 (1950) 2288.
41. Clendenen, R. L.; Drickamer, H. G.: J. Chem. Phys. 44 (1966) 4223.
42. Sun, K. — H.: Glass Ind. 27 (1946) 552, 580.
43. Platteeuw, J. C.; Meyer, G.: Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1066.
44. Carbó Növer, J.; Richardson, F. D.: Trans. Inst. Min. Met. 81 (1972) C 63.
45. Barczak, V. J.; Insley R. H.: J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) 144.
46. Schneider, S. J.: Natl. Bur. Std. (U. S.), Monograph 68 (1963).
47. Belford, T. N.; Alcock, C. B.: Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 443.
48. Rossini, F. D.; Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Levine, S.; Jaffe, I.: Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. No. 500 (1952).
49. Brewer, L.: Chem. Rev. 52 (1953) 1.
50. Schwarz, C. V.: Arch. Eisenhüttenw. 24 (1953) 285.

51. *Humphrey, G. L.; O'Brien, C. J.*: J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 2805.
52. *Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Halow, I.; Bailey S. M.; Schumm, R. H.*: Natl. Bur. Std. (U. S.), Tech. Note 270—3 (1968) 181.
53. *Garrett, A. B.; Heiks, R. E.*: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941), 562.
54. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., New York: Pergamon 1967.
55. *Coughlin, J. P.*: U. S. Bur. Mines Bull. No. 542 (1954).
56. *Wicks, C. E.; Block, F. E.*: U. S. Bur. Mines Bull. No. 605 (1963).
57. *Oltie, M.; Ancey — Moret, M. F.*: Rev. Met. 60 (1963) 569.
58. *Fischer, W. A.; Ackermann, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 697.
59. *Jacob, K. T.; Seshadri, S. K.; Richardson, F. D.*: Trans. Inst. Min. Met. 79 (1970) C 274.
60. *Block, U.; Stüwe, H.-P.*: Z. Metallkde. 60 (1969) 709.
61. *Jacob, K. T.; Jeffes, J. H. E.*: Trans. Inst. Min. Met. 80 (1971) C 79.
62. *Шурыгин П. М., Крюк В. И.* — «Иzv. вуз. Цветная металлургия», 1963, т. 6, вып. 3, с. 58.
63. *Ramanarayanan, T. A.; Rapp, R. A.*: Met. Trans. 3 (1972) 3239.
64. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Zinn, Teil B, Wein-Heim: Verlag Chemie 1971, s. 349.
65. *Kubaschewski, O.; Hopkins, B. E.*: Oxidation of Metals and Alloys. 2nd ed., London: Butterworths 1962.
66. *Britton, S. C.; Bright, K.*: Metallurgia Manchr. 56 (1957) 163.
67. *Katz, W.*: Stahl und Eisen 76 (1956) 1672.
68. *Войтович П. Ф.* — «Иzv. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо», 1961, вып. 3, с. 3.
69. *Gruhl, W.*: Metall 6 (1952) 177.
70. *Bilbrey, J. H.; Wilson, D. A.; Spendlove, M. J.*: Rpt. BM-RI 5181 (1955).
71. *Spinedi, P.*: Gazz. chim. ital. 86 (1956) 579, 588.
72. *Boggs, W. E.; Kachik, R. H.; Trozzo, P. S.; Pellissier, G. E. J.*: J. Electrochem. Soc. 108 (1961), 6, 13.
73. *Boggs, W. E.; Kachik, R. H.; Pellissier, G. E.*: J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 4.
74. *Johnson, G.; Shuttleworth, R.*: Phil. Mag. 4 (1959) 957.
75. *Chleck, D. J.; Maehl, R.; Cucchiara, O.; Patel, R.; Carnevale, E. H.*: Rpt. NYO — 9720 (1962).
76. *Johnson, G. W.*: Phil. Mag. 6 (1961) 943.
77. *Fruehan, R. J.; Richardson, F. D.*: Trans. AIME 245 (1969) 1721.

СВИНЕЦ (У. Хеубнер)

Особое техническое значение имеют соединения свинца с кислородом. Проблемы возникают как в случае окисления расплавов свинца, так и в случае кислорода, существующего в металлическом свинце. Кислород всегда действует негативным образом, если превышает его растворимость. Так, грубые оксидные частицы ухудшают механические свойства и коррозионную стойкость изделий из свинца, а также создают трудности при гомогенизации свинцовых покрытий. Производственные трудности в результате выделения оксидов возникают в системах трубопроводов, например в ваннах для патентирования или в установках для литья аккумуляторных решеток, если в результате неравномерности температуры содержание кислорода превышает пределы растворимости.

Свинец — водород

Диаграмма состояния [1—5]. Фазы: Pb г.ч.к., температура плавления: 327°C; PbH₄, температура кипения, очевидно, находится в интервале —17 и —13°C [2—5].

Растворимость [1, 6] меньше чем $1,8 \cdot 10^{-8}$ % (ат.) H при 600°C [6].

Термодинамические значения

$$\frac{1}{4} \text{Pb}_T + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{4} \text{PbH}_4: \quad \Delta G^\circ = 14800 + 5,9 T \quad (25-327^\circ\text{C}) \quad [7];$$

$$\frac{1}{4} \text{Pb}_\text{ж} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{4} \text{PbH}_4: \quad \Delta G^\circ = 14000 + 7,25 T \quad (327 - 1700^\circ\text{C}) \quad [7].$$

Диффузия [8, 9] Н в Pb_T : $D = 1,2 \cdot 10^{-7} - 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при 25°C , из измерения проницаемости водорода, полученного электролизом, обнаружена зависимость от плотности тока на катоде [8].

Проницаемость [10—12] водорода через Pb_T : $P = 3 \cdot 10^{-9} \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{л} \cdot \text{X} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ при 265°C (1 ат. H_2 , 862 мм толщина образца) [10]. Не обнаружена проницаемость водорода, полученного электролизом при комнатной температуре [11].

Свинец — углерод

Карбид PbC_2 представлен в работе [13]. Пределы растворимости углерода в $\text{Pb}_\text{ж}$: 0,41; 0,79 и 1,6% (ат.) при 1170, 1415 и 1555°C [41].

Свинец — азот

Нитриды Pb_3N_2 и Pb_3N_4 получены методами катодного распыления [15, 16]. Растворимость азота до 600°C отсутствует [17, 18].

Свинец — кислород

Диаграмма состояния [1, 20—41], рис. 496. Фазы: $\text{PbO} < 540^\circ\text{C}$ тетрагональная, $> 540^\circ\text{C}$ орторомбическая, возможны другие модификации [24—26]; Pb_3O_4 (свинцовый сурик) тетрагональная [24, 25]; $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ ($\beta\text{-PbO}_x$) неточно [1, 20, 25, 27], Pb_2O_3 псевдокубическая, моноклинная, кубическая

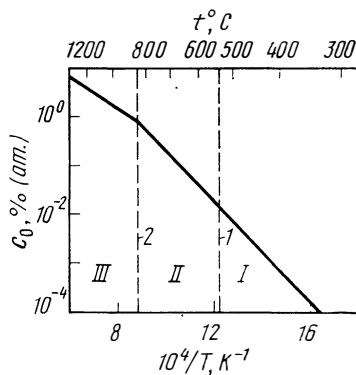
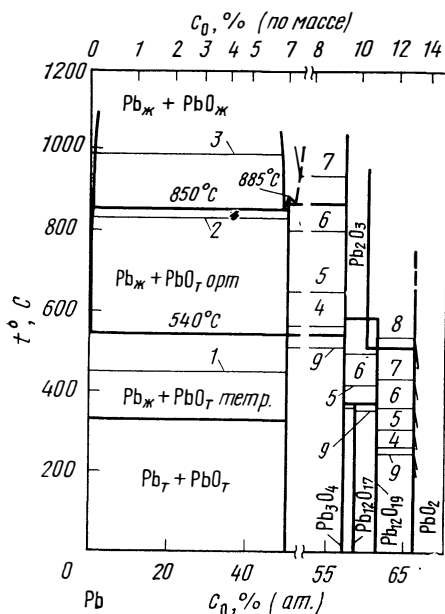


Рис. 497. Пределы растворимости кислорода в $\text{Pb}_\text{ж}$ [49, 50], ниже 540°C значения экстраполированы [54]

I — PbO , тетрагональная; II — PbO орторомбическая; III — $\text{PbO}_\text{ж}$; 1 — 540 ; 2 — 850

Рис. 496. Система $\text{Pb}-\text{O}$ [20] с изобарами, 0,1 МПа (ат) O_2 : 1 — 10^{-20} ; 2 — 10^{-10} ; 3 — 10^{-8} ; 4 — 10^0 ; 5 — 10^1 ; 6 — 10^2 ; 7 — 10^3 ; 8 — 10^4 ; 9 — воздух

или орторомбическая; $Pb_{12}O_{19}$ (α - PbO_x , Pb_6O_{10} , Pb_7O_{11} , Pb_5O_8) псевдокубическая моноклиная [25, 27, 28], кубическая или тетрагональная [1]; α - PbO_2 ромбическая, β - PbO_2 тетрагональная, область гомогенности сдвигается к $PbO_{1,68}$ [24, 25, 29]; Pb_2O_5 неточно [1].

Растворимость $[O]_{Pb_{ж}}$:

$$\lg c = 1/2 \lg p - 2,4 + 6430/T \quad (330 - 1150^\circ C) \quad [49, 53, 61]^*.$$

Закон Сиверта $c \sim \sqrt{p}$ выполняется до $700^\circ C$ [50].

Пределы растворимости $[O]_{Pb_{ж}}$ [41—56], рис. 497

$$\lg c_{\max} = 4,67 - 5350/T \quad (327 - 540^\circ C) \quad [49, 50, 54]^*;$$

$$\lg c_{\max} = 4,57 - 5260/T \quad (540 - 850^\circ C) \quad [49, 50]^*;$$

$$\lg c_{\max} = 3,01 - 3510/T \quad (850 - 1300^\circ C) \quad [49]^*.$$

Термодинамические значения [1, 49, 50, 53, 58—65]

$$1/2 O_2 = [O]_{Pb_{ж}} : \Delta G^\circ = -29400 + 13,5 T \quad (33 - 1150^\circ C) \quad [49, 53, 61]^*;$$

$$PbO_T = [O]_{Pb_{ж}} + Pb_{ж} : \Delta G^\circ = -24470 - 12,2 T$$

$$(327 - 540^\circ C) \quad [49, 50, 54]$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = 24060 - 11,8 T \quad (540 - 850^\circ C) \quad [49, 50]^*;$$

$$PbO_{ж} = [O]_{Pb_{ж}} + Pb_{ж} : \Delta G^\circ = 16050 - 4,6 T \quad (850 - 1300^\circ C) \quad [49]^*;$$

$$Pb_T + 1/2 O_2 = PbO_T : \Delta G^\circ = -52215 + 23,8 T \quad (25 - 327^\circ C) \quad [61]^*;$$

$$Pb_{ж} + 1/2 O_2 = PbO_T : \Delta G^\circ = -53750 + 26,3 T \quad (327 - 540^\circ C) \quad [61]^*;$$

$$\text{и } \Delta G^\circ = -53300 + 25,7 T \quad (540 - 850^\circ C) \quad [61]^*;$$

$$Pb_{ж} + 1/2 O_2 = PbO_{ж} : \Delta G^\circ = -45650 + 17,9 T \quad (850 - 1150^\circ C) \quad [53]^*.$$

Диффузия $[O]_{Pb_{ж}}$ [51, 66—70]

$$D = 6,6 \cdot 10^{-5} \exp(-3860/RT) \quad (700 - 1100^\circ C) \quad [66—68]^*.$$

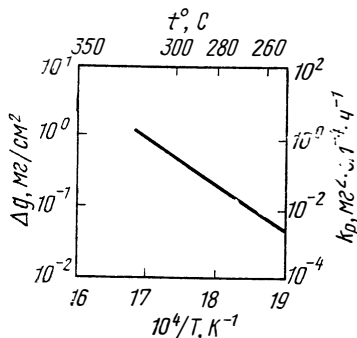
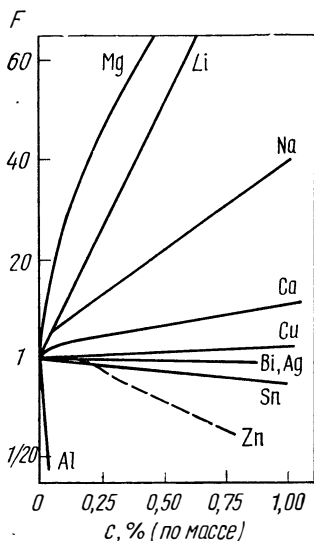


Рис. 493. Увеличение массы образцов Δg свинца на воздухе в течение 1 ч [74]

Рис. 493. Влияние третьих добавок на окисление спокойных расплавов свинца при $500^\circ C$ [71, 75]



Окисление [71—83]. Обзор [71, 72]. Для свинца чистой 99,99% на воздухе в интервале температур 254—321°C для окисления соблюдается параболическая зависимость от времени [73, 74], рис. 498. Окисление спокойного расплава (>327°C) также подчиняется параболической зависимости от времени [75—77]. В интервале температур 425—600°C наблюдаются три ступени окисления, следующие во времени друг за другом, что приводит соответственно к образованию Pb_3O_4 , $Pb_3O_4 + PbO$ и PbO [74], однако наблюдается и другая последовательность [75]. За 1 ч происходит поглощение 10^{-2} — 10 мг/см². Выше 550°C [75] или 800°C [74] наблюдается переход к линейной зависимости от времени. Существуют многочисленные исследования о влиянии добавок на окисление спокойного и движущегося металла [75, 76, 78—83]. Это качественно характеризуется фактором F на рис. 499.

Свинец — криптон

Растворимость [19, 84, 85]

$\lg c = -1,74 - 7314/T$ (1 ат. Кг, 820—1300°C) [84].

При 200—300°C, 59,5—63 ат и выдержке 5—88 ч в приповерхностной области внутри металла накапливается измеримое количество ⁸⁵Kг [85].

Тройные системы

Pb—As—O. Незначительные добавки мышьяка резко снижают содержание кислорода в $Pb_{ж}$ [44].

Pb—Cu—O. Диаграмма состояния, квазибинарный разрез $Cu-O-Pb_{ж}$, равновесие с расплавом [41]. Растворимость кислорода в $Pb_{ж}$, 750—1100°C, 14% (ат.) Cu [53], рис. 500.

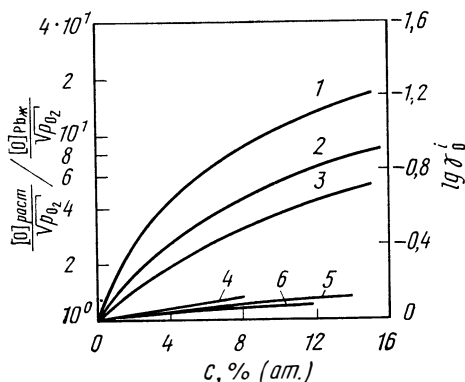


Рис. 500 Влияние свинца и меди на растворимость кислорода в $Pb_{ж}$ при температуре, °C:

1 — Sn, 750; 2 — Sn, 950 [65]; 3 — Sn, 1100; 4 — Cu, 750 [53]; 5 — Cu, 900; 6 — Cu, 1100

Pb—Sn—O. Диаграмма состояния [30—40]. Существуют смешанные оксиды $xPbO_y \cdot Sb_2O_3$. Незначительные добавки сурьмы резко снижают растворимость кислорода в $Pb_{ж}$ [44].

Pb—Sn—O. [42, 44]. Растворимость в $Pb_{ж}$, 750—1100°C, 0—14% (ат.) Sn [65], рис. 500.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Blei, Teil C, Lieferung 1, Weinheim: Verlag Chemie 1969.
2. Paneth, F.; Rabinowitsch, E.: Ber. Deut. Chem. Ges. 58 (1925) 1138
3. English, W. D.: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 2927.
4. Lewis, D. T.: J. Chem. Soc. (1938) 1056.

5. *Pearson, T. G.; Robinson, P. L.*: J. Chem. Soc. (1934) 736.
6. *Hofmann, W.; Maatsch, J.*: Z. Metallkde. 47 (1956) 89, Neue Hütte 2 (1957) 648.
7. *Jeffes, J. H. E.; McKerrell, H.*: J. Iron Steel Inst. 202 (1964) 666.
8. *Cadersky, I.; Muju, B. L.; Smith, F. R.*: Can. J. Chem. 48 (1970) 1789.
9. *Ives, D. J. G.; Smith, F. R.*: Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 217.
10. *Deming H. G.; Hendricks, B. C.*: J. Amer. Chem. Soc. 45 (1923) 2857.
11. *Алексеев Д., Савинина Л.* — Ж. русского физико-химического общества», 1924, т. 56, № 3, с. 560.
12. *Muju, B. L.; Smith, F. R.*: Can. J. Chem. 49 (1971) 2406.
13. *Durand, J. F.*: Compt. Rend. 177 (1923) 693.
14. *Ruff, O.; Bergdahl, B.*: Z. anorg. Chem. 106 (1919) 91.
15. *Berraz, G.*: Anales Inst. Invest. Cient. Tecnol. 3/4 (1932/33) 93; Anales Soc. Cient. Arg. 5 (1933) 54.
16. *Janeff, W.*: Z. Physik 142 (1955) 619.
17. *Sieverts, A.; Krumbhaar, W.*: Ber. Deut. Chem. Ges. 43 (1910) 894.
18. *Iwasé, K.*: Science Repts. Tôhoku Univ. 15 (1926) 557.
19. *Johnson, G. W.*: Phil. Mag. 6 (1961) 943.
20. *Roy, R.*: Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci (Paris) No. 149 (Bordeaux 1964), (1965) 27, Bull. Soc. Chim. France (1965) 1065.
21. *Hansen M.; Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
22. *White, W. B.; Dachtelle, F.; Roy, R.*: J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 170.
23. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
24. *Katz, T.*: Ann. Chim. (Paris) 5 (1950) 5.
25. *Bystrom, A.*: Arkiv Kemi Mineral. Geol. A 20 (1945) no. 11, 1.
26. *Schneider, S. J.*: Natl. Bur. Std. (U. S.) Monograph 68 (1963).
27. *Anderson, J. S.; Sterns, M.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 11 (1959) 272.
28. *White, W. B.; Roy, R.*: J. Amer. Chem. Soc. 47 (1964) 242.
29. *Le Blanc, M.; Eberius, E.*: Z. physik. Chem. A 160 (1932) 69.
30. *Maier, C. A.; Hincke, H. B.*: Trans. AIME 102 (1932) 97.
31. *Henning, H.; Kohlmeyer, E. J.*: Erzmetall 10 (1957) 8, 64.
32. *Barthel, J.*: Freiburger Forschungshefte B 29 (1958) 5.
33. *Gerlach, J.; Hennig, U.; Kurz, R.; Pawlek, F.*: Metall 22 (1968) 15.
34. *Pelzel, E.*: Erzmetall 12 (1959) 558.
35. *Gerlach, J.; Herrmann, G.*: Erzmetall 15 (1962) 132.
36. *Zunkel, A. D.; Larson, A. H.*: Trans. AIME 239 (1967) 473.
37. *Уразов Г. Г., Сперанская Е. И.* — ЖХХ, 1956, т. 1, вып. 6, с. 1418.
38. *Stuckert, L.*: Sprechsaal 68 (1935) 321, 327, 369.
39. *Magnéli, A.*: Arkiv Kemi Mineral. Geol. 15 B (1941) no. 3.
40. *Кузнецов В. Г., Козьмин П. А.* — ЖХХ, 1958, т. 3, вып. 10, с. 2361.
41. *Gebhardt, E.; Obrowski, W.*: Z. Metallkde, 45 (1954) 332.
42. *Worner, H. W.*: J. Inst. Metals 66 (1940) 131.
43. *Grosheim-Krysko, K.; Hofmann, W.; Hanemann, H.*: Z. Metallkde. 36 (1944) 91.
44. *Bartelt, K.; Hofmann, W.*: Erzmetall 5 (1952) 102.
45. *Fischer, J.; Bechtel, H.; Schulz, E.*: zitiert nach (21).
46. *Sano, K.; Minowa, S.*: Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ. 5 (1953) 80.
47. *Dannat, C. W.; Richardson, F. D.*: Metal Ind. (London) 83 (1953) 63.
48. *Bartelt, K.*: Dissertation, TH Braunschweig, 1955, nach W. Hofmann, Blei und Bleilegierungen, 2. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962, S. 80.
49. *Richardson, F. D.; Webb, L. E.*: Bull. Inst. Min. Met. no. 584 (1955) 529.
50. *Alcock, C. B.; Belford, T. N.*: Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 822.
51. *Swarc, R.; Oberg, K. E.; Rapp, R. A.*: High Temp. Science 4 (1972) 347.
52. *Lundquist, S.; Lundin, B.-E.; Erikson, S.*: Lead oxide in cable sheathing Beitrag zur 4. Int. Bleikonferenz., Hamburg 1971, Lead Development Association, London.

53. *Jacob, K. T.; Jeffes, J. H. E.*: Trans. Inst. Min. Metall. 80 (1981) C 32.
 54. *Knacke, O.; Prescher, K. E.*: Erzmetall 17 (1964) 28.
 55. *Hoffmann, W.*: Lead and Lead Alloys, Engl. Transl. of 2 nd German ed., Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1970.
 56. *Krug, H.*: Z. Metallkde. 65 (1974) 337.
 57. *Rossini, F. D.; Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Levine, S.; Jaffee, I.*: Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. no. 500 (1952).
 58. *Espada, L.; Pilcher, G.; Skinner, H. A.*: J. Chem. Thermodynamics 2 (1970) 647.
 59. *Warner, A. E. M.; Roye, M. P.; Jeffes, J. H. E.*: Mitteilung zitiert bei (53).
 60. *Родицина З. Е., Гомельский К. Э., Луцинина В. Ф.* — ЖФХ, 1961, т. 36, № 8, с. 1799.
 61. *Kubasczewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
 62. *Olette, M.; Ancey-Moret, F. M.*: Rev. Met. 60 (1963) 569.
 63. *Kelley, K. K.*: Bull. U. S. Bur. Mines., no. 477 (1950).
 64. *Fischer, W. A.; Ackermann, W.*: Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966) 697.
 65. *Jacob, K. T.; Jeffes, J. H. E.*: Trans. Inst. Min. Met. 80 (1971) C 79.
 66. *Arcella, F. G.*: J. Metals 20 (1969), no. 12, 47 a.
 67. *Honma, S.; Sano, N.; Matsushita, Y.*: Met. Trans. 2 (1971), 1494.
 68. *Arcella, F. G.; Fitterer, G. R.*: Unveröffentlichte Untersuchungen von 1968, zitiert bei (67).
 69. *Harvey, F. J.*: Thesis, University of Pennsylvania 1969.
 70. *Bandyopadhyay, G. K.; Ray H. S.*: Met. Trans. 2 (1971) 3055.
 71. *Kubasczewski, O.; Hopkins, B. E.*: Oxidation of Metals and Alloys, 2 nd ed., London: Butterworths 1962.
 72. *Smelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Aufl., Blei, Teil B 1, Weinheim: Verlag Chemie 1972.
 73. *Pilling, N. B.; Bedworth, R. E.*: J. Inst. Metals 29 (1923), 529.
 74. *Weber, E.; Baldwin, W. M. jr.*: J. Metals 4 (1952) 854.
 75. *Gruhl, W.*: Z. Metallkde. 40 (1949) 225.
 76. *Hofmann, W.; Mahlich, K. H.*: Werkstoffe und Korrosion 2 (1951) 55.
 77. *Archbold, T. F.; Grace, R. E.*: Trans. AIME 212 (1958) 658.
 78. *Burkhardt, A.*: Metallwirtschaft 14 (1935) 525.
 79. *Erdmann-Jesnitzer, F.; Hadamowski, H. F.; Görner, R. Z.*: Z. Metallkde. 49 (1958) 133.
 80. *Spinedi, P.*: Gazz chim. ital. 86 (1956) 579, 588.
 81. *Hartmann, H.; Hoffmann, W.; Stahl, W.*: Erzmetall 11 (1958) 151.
 82. *Drews, T.; Gerlach, J.*: Metall 17 (1963) 804.
 83. *Gerlach, J.; Müller, E. A.*: Metall 18 (1964) 807.
 84. *Johnson, G. W.; Shuttleworth, R.*: Phil. Mag. 4 (1959) 957.
 85. *Chleck, D. J.; Maehl, R.; Cucchiara, O.; Patel, R.; Carnevale, E. H.*: Rot. NYO-9720 (1962).

ВИСМУТ (У. Хеубнер и А. Мелин)

Висмут — водород

Диаграмма состояния [1, 3—6]. Ви тригональная, температура плавления 271°C. Точно доказано существование только газообразного соединения ВиН ($\Delta H_{298}^{\circ} = 40 \pm 5$ ккал/моль [3, 4]. Образуется также ВН₃.

Растворимость. По данным [2], водород не растворяется до 600°C ни в Ви_г, ни в Ви_ж.

Висмут — углерод

Диаграмма состояния. Нет соединений [1].

Пределы растворимости [С] Ви_ж [7—9], рис. 501:

$$\lg c = -2,0 - 358/T \quad (300 - 750^{\circ}\text{C}) \quad [7]^*$$

Термодинамические значения

$$C = [C]_{\text{Ві}_{\text{ж}}} : \Delta G^\circ = 1640 - 18,2T \quad (300 - 700^\circ\text{C}) \quad [7].$$

Висмут — азот

Нитрид BiN представлен в работах [9—11]. Азот не растворяется до 600°C ни в Bi_T , ни в $\text{Bi}_{\text{ж}}$ [2].

Висмут — кислород

Диаграмма состояния [1, 12—30]. При окислении образцов висмута в виде фольги образуются следующие оксиды: BiO гексагональная [12—14]; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3-2,4}$ тетрагональная [13—15]; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,5}$ [16]; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$ тетрагональная [13, 14, 17, 18]. Bi_2O_3 — многочисленные модификации, стабильных четыре (α — δ) [19—27], температура плавления 825°C [19, 20, 28], выше 950°C заметно летучий, температура кипения предположительно около 1890°C [29]; Bi_3O_5 , структурно, возможно, превращается в ρ - Bi_2O_3 , при более низких температурах происходит превращение в указанное соединение с выделением O_2 [19, 20]. Существуют оксиды Bi_4O_7 , Bi_6O_{13} и Bi_2O_5 [1].

Растворимость $[\text{O}]_{\text{Ві}_{\text{ж}}}$:

$$\lg c = \frac{1}{2} \lg p - 3,64 + 6390/T \quad (400 - 700^\circ\text{C}) \quad [7, 36].$$

Пределы растворимости $[\text{O}]_{\text{Ві}_{\text{ж}}}$, рис. 501:

$$\lg c_{\text{max}} = 2,42 - 3370/T \quad (400 - 750^\circ\text{C}) \quad [7].$$

Равновесная фаза Bi_2O_3 [7, 31].

Термодинамические значения [3, 5, 7, 32—44]

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Ві}_{\text{ж}}} : \Delta G^\circ = -29230 + 19,2T \quad (400 - 700^\circ\text{C}) \quad [7, 36];$$

$$\frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_{3T} = \frac{2}{3} \text{Bi}_{\text{ж}} + [\text{O}]_{\text{Ві}_{\text{ж}}} : \Delta G^\circ = 15400 - 1,92T$$

$$(400 - 750^\circ\text{C}) \quad [7];$$

$$\frac{2}{3} \text{Bi}_{\text{ж}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{O}_{3T} : \Delta G^\circ = -50160 + 26,6T$$

$$(520 - 820^\circ\text{C}) \quad [35]$$

$$\text{или } \Delta G^\circ = -44630 + 21,1T \quad (500 - 750^\circ\text{C}) \quad [36].$$

Окисление [45, 46]. Рост конденсируемых тонких пленок $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$ подчиняется параболической зависимости от времени (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$):

$$k_p = 2,5 \cdot 10^{-8} \exp(-28000/RT) \quad (30 \text{ мм рт. ст. } \text{O}_2, 175 - 250^\circ\text{C}) \quad [46].$$

Висмут — инертные газы

Гелий. Образование соединений типа BiH_3 происходит при воздействии гелия на ^{214}Bi [47]. Растворимость отсутствует [48].

Аргон. Растворимость отсутствует [48].

Ксенон. Растворимость при 500°C и 1 ат равна $7,7 \cdot 10^{-5} \%$ (ат.) Хе [48] или $1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-8} \%$ (ат.) Хе [49].

$$[\text{Xe}]_{\text{Ві}_{\text{ж}}} : \lg c = -7,019 - 1071/T \quad (1 \text{ ат. } 332 - 504^\circ\text{C}) \quad [50].$$

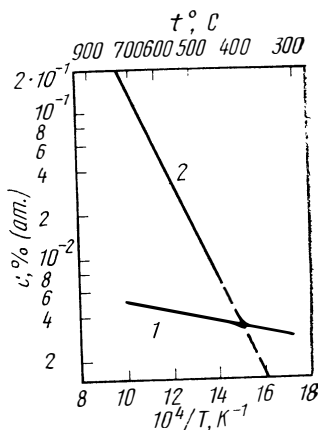


Рис. 501. Пределы растворимости углерода и кислорода в $\text{Bi}_{\text{ж}}$: 1 — С [7]; 2 — О [7, 31]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Wismut-Ergänzungsband, Weinheim: Verlag Chemie 1964.
2. Sieverts, A.; Krumbhaar, W.: Ber. Deut. Chem. Ges. 43 (1910) 896.
3. Rossini, F. D.; Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Levine, S.; Jaffe, I.: Nat. Bur. Stand. Circ. no. 500 (1952).
4. Карапетьянц М. X. — ЖФХ, 1954, т. 28, вып. 2, с. 353.
5. van Muylder, J.; Pourbaix, M.: Centre Belge Etude Corros. Rapp. techn. no. 48 (1957) 1.
6. Emeléy, H. J.; Anderson, J. S.: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Berlin 1954, S. 270.
7. Griffith, C. B.; Mallett, M. W.: J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1832.
8. Collins, J. F.: Rpt. NEPA-1800 (1951).
9. Janoff, W.: Z. Physik 142 (1955) 619.
10. Franklin, E. C.: J. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 820.
11. Fischer, F.; Schröter, F.: Ber. Deut. Chem. Ges. 43 (1910), 1465.
12. Завьялова А. А., Иманов Р. М., Пинскер Э. Г. — «Кристаллография», 1965, т. 10, вып. 6, с. 857.
13. Завьялова А. А., Иманов Р. М. — В кн.: Металлиды — строение, свойства, применение. М., «Наука», 1971, с. 105.
14. Завьялова А. А., Иманов Р. М. — ЖСХ, 1972, т. 13, № 5, с. 869.
15. Завьялова А. А., Иманов Р. М. — «Кристаллография», 1968, т. 13, вып. 1, с. 49.
16. Завьялова А. А., Иманов Р. М. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 3, с. 516.
17. Завьялова А. А., Иманов Р. М., Пинскер Э. Г. — Кристаллография, 1964, т. 9, с. 857.
18. Harase, M. G.; Tare, V. B.; Biswas, A. B.: Indian J. Pure Appl. Phys. 5 (1967) 401.
19. Gattow, G.; Schröder, H.: Z. anorg. allgem. Chem. 318 (1962) 176.
20. Levin, E. M.; Roth, R. S.: J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.) A 68. (1964) 189.
21. Sillén, L. G.: Arkiv Kemi Mineral. Geol. 12A (1937) no. 18,1.
22. Sillén, L. G.: Z. Krist. A 103 (1941) 274.
23. Malmros, G.: Acta Chem. Scand. 24 (1970) 384.
24. Gattow, G.; Schütze, D.: Naturwiss. 50 (1963) 546.
25. Gattow, G.; Schütze, D.: Z. anorg. allgem. Chem. 328, (1964) 44.
26. Завьялова А. А., Иманов Р. М. — «Кристаллография», 1969, т. 14, вып. 2, с. 331.
27. Schumb, W. C.; Rittner, E. S.: J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943) 1055.
28. Levin, E. M.; McDaniel, C. L.: J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) 355.
29. Feiser, J.: Metall u. Erz 27 (1930) 585.
30. Gattow, G.; Ericke, H.: Naturwiss. 48 (1961) 620.
31. Shephard, O. C.; Morgan, J. R.; Parkman, R.; Seibel R. D.; Rpt. AECU-2794 (1953).
32. Brewer, L.; Chandrasekharian, M. S.: Rpt. UCRL-8713 (1959).
33. Kelley, K. K.: U. S. Bur. Mines. Bull. 584 (1960).
34. Плехоткин В. Ф. — ЖПХ, 1968, т. 41, вып. 10, с. 2337.
35. Rao, A. V. R.; Tare, V. B.: Scripta Met. 5 (1971) 807.
36. Chatterji, D.; Smith, J. K.: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 889.
37. Krupkowski, A.: Hutnické Listy 3 (1948) 357.
38. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
39. Wicks, C. E.; Block, F. E.: U. S. Bur. Mines Bull. 605 (1963).
40. Mah, A. D.: U. S. Bur. Mines Rpt. 5676 (1961).
41. Levin, E. M.; McDaniel, C. L.: J. Res. Natl. Bur. Std. 69A (1965) 237.
42. Kelley, K. K.: U. S. Bur. Mines Bull. 393 (1936).
43. Westermann, J.: Metall u. Erz 27 (1930) 613.
44. Latimer, W. M.: Oxidation Potentials, 2nd ed., New York 1952, s. 125.

45. Brauer, K. H.: Z. Elektrichem. 63 (1961) 80.
 46. Napase, M. G.; Tare, V. B.; Biswas, A. B.: Acta Met. 15 (1967) 131.
 47. Morrison, D. M.: Nature 120 (1927) 224, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928) 268.
 48. Rasemann, C. J.; Susskind, H.; Waide, C. H.: Rpt. NBL-303 (1957).
 49. Lacey, J. A.; Lyall, E.: J. Nucl. Energy B 1 (1960) 167.
 50. Mitra, C.: Thesis, Columbia University (1959).

КАДМИЙ, РТУТЬ (Г. Йен)

Системы с водородом

Cd: г.п.у., $t_{пл} = 321^\circ\text{C}$.

Hg: тригональная температура плавления — $38,9^\circ\text{C}$, температура кипения 357°C . Водород не растворяется ни в Cd_т, Cd_ж (ж, 400°C) [12], ни в Hg_{т.ж} [—4]. В системе с водородом образуется гидрид CdH₂, который стабилен при температуре ниже -20°C [2, 4, 5]. Соответствующий гидрид стабилен при температуре ниже -125°C [2, 4, 5].

Системы с углеродом

В кадмии при температуре кипения (765°C) растворяется незначительное количество углерода, которое выделяется в виде графита при охлаждении [6, 7].

В системе Hg—C образуется карбидная фаза HgC₂ [4, 8].

Системы с азотом

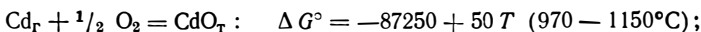
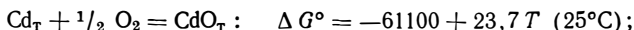
В Cd_т и Cd_ж до 400°C азот не растворяется [1, 7]. Нитрид Cd₃N₂ (о.к.к.) диссоциирует при 320°C [9, 10], и соединение Cd(N₃)₂ (орторомбическая) разлагается со взрывом [10, 11].

В системе Hg—N существуют следующие соединения: Hg₃N, Hg₃N₂, HgN₃ и Hg(N₃)₂ (орторомбическая) [4,10].

Системы с кислородом

Диаграмма состояния [4, 7, 10]. Фазы: CdO г.к.к., тип NaCl, сублимация при нагреве под атмосферным давлением, $t_{пл}$ выше 1500°C [47]; CdO₂ кубическая, тип пирита; CdO₄, HgO орторомбическая, стабильная форма и гексагональная [10, 13, 14]; α-HgO₂ кубическая; β-HgO₂ орторомбическая [10, 12], кроме того, известно существование Hg₂O₂ [4].

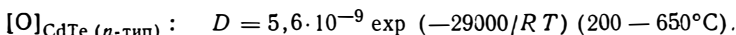
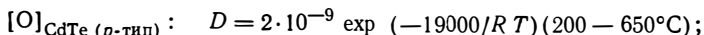
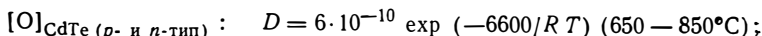
Термодинамические значения [15]



Изменения свойств. Конфигурации дислокаций во время окислений монокристаллических образцов кадмия на воздухе (комнатная температура, 4—43 дня, рентгеновская топография) [16].

Тройные системы

Cd—Te—O. Диффузия [17]



Значение D возрастает с концентрацией кислорода [примерно на 10—40% от $1,8 \cdot 10^{-2}$ до $4,1 \cdot 10^{-2}$ % (ат.) O или соответственно от $5,2 \cdot 10^{18}$ до $1,2 \cdot 10^{19}$ атомов O в $1 \text{ см}^3 \text{ CdTe}$]. Вышесприведенные значения D справедливы для $3,1 \cdot 10^{-2}$ % (ат.) O ($9 \cdot 10^{18}$ атомов O в $1 \text{ см}^3 \text{ CdTe}$).

Окисление и адсорбция. В O_2 при $200\text{--}850^\circ\text{C}$ образуется оксидная пленка, главным образом из CdO и TeO_2 . Растворение кислорода в образцах CdTe , покрытых оксидной пленкой, лимитируется диффузией; изучен концентрационный профиль для $200\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}100$ ч [17].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sieverts, A.; Krumbhaar, W.: Ber. dt. chem. Gesellsch. 43 (1910) 896.
2. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
3. Khashkozhev, M. Sh.: Metallurgy (1939) no. 12, 19; Chem. Abs. 36 (1942) 6068.
4. Shunk, F.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
5. Wiberg, E.; Heuler, W.: Z. Naturforsch. 6b (1951) 461.
6. Ruff, O.; Bergdahl, B.: Z. anorg. Chem. 106 (1919) 91.
7. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
8. Frad, W. A.: Rpt. USAEC 15-722 (1963).
9. Juza, R.; Hahn, H.: Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 125.
10. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
11. Ehl, R. G.; Sime, R. J.; Margrave, J. L.: Rpt. WADC-TN-59-115 (1959).
12. Vannerberg, N. G.: Arkiv Kemi 13 (1959) 515.
13. Laruell, M. P.: Compt. Rend. 241 (1955) 802.
14. Aurivillius, K.: Acta Chem. Scand. 18 (1964) 1305.
15. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
16. G'Sell, C.; Champier, G.: Mat. Sci. Eng. 12 (1973) 203.
17. Водоватов Ф. Ф., Инденбаум Г. В., Ванюков А. В. — «Физика твердого тела», 1970, т. 12, вып. 1, с. 22.

ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ (Г. Йен)

Системы с водородом

Диаграмма состояния [1]. Фазы: Ga орторомбическая, температура плавления $29,8^\circ\text{C}$, GaH_3 диссоциирует при комнатной температуре; Ga_2H_6 $t_{\text{пл}} = -21,4^\circ\text{C}$ [22], GaH_7 .

In тетрагональная г.ц., температура плавления $156,8^\circ\text{C}$; InH_3 или его полимеры медленно диссоциируют уже при комнатной температуре с образованием H_2 и $(\text{InH})_x$, последнее соединение диссоциирует при температуре выше 340°C на элементы. $\alpha\text{-Tl}$, г.п.у., $\beta\text{-Tl}$ о.д.к., температура перехода 234°C , температура плавления 303°C ; $(\text{TlH}_3)_x$ нестабильно и быстро диссоциирует с образованием H_2 и $(\text{TlH})_x$, последнее соединение выше 240°C диссоциирует на элементы.

Растворимость. О растворимости водорода в галлии и индии ничего не известно, в жидком и твердом таллии до 600°C водород не растворяется [2].

Термодинамические значения [1]

$$\text{CaH}_1 : \Delta H_{298}^\circ = 52000;$$

$$\text{InH}_7 : \Delta H_{298}^\circ = 51000; S_{298}^\circ = 49,6;$$

$$\text{TlH}_7 : \Delta H_{298}^\circ = 48000; S_{298}^\circ = 51,5.$$

В таллии не зафиксирована измеряемая растворимость углерода; для галлия и индия ничего не известно [3].

Системы с азотом

Диаграмма состояния. Фазы: GaN гексагональная, тип вюрцита, сублимирует выше 800°C без диссоциации [2, 4—7]. Сообщается о Ga(N₃)₃ [8]. InN гексагональная, тип вюрцита, диссоциирует на In_ж и N₂ около 680°C [5, 6, 8]. TiN [9, 10], нестабильное соединение Tl₃N [10].

Растворимость. В таллии до 600°C растворимость азота не обнаружена [2], для галлия и индия нет данных.

Давление диссоциации

$$\text{GaN}_T [18-20]: \lg p_{\text{N}_2} = 13,7 - 14470/T \quad (900 - 1600^\circ\text{C}) [18]^*$$

По данным [18], давление диссоциации на два порядка ниже и в этом случае значения хорошо совпадают с данными [19] и [20].

$$\text{InN}_T: \lg p_{\text{N}_2} = 16,2 - 14260/T \quad (510 - 590^\circ\text{C}) [29].$$

Термодинамические значения [18, 22]

$$\text{Ga}_T + 1/2 \text{N}_2 = \text{GaN}_T: \Delta G^\circ = -24870 + 9,5 T \quad (25^\circ\text{C});$$

$$\text{Ga}_\text{ж} + 1/2 \text{N}_2 = \text{GaN}_T: \Delta G^\circ = -26240 + 24,7 T \quad (900 - 1600^\circ\text{C}) [18]^*;$$

$$\text{In}_T + 1/2 \text{N}_2 = \text{InN}_T: \Delta G^\circ = -32600 + 30,6 T \quad (510 - 590^\circ\text{C}) [29].$$

Образование нитридов. В интервале температур 500—1000°C галлий не реагирует с N₂. Образование нитридов галлия происходит в NH₃ при 1000°C [3—5], тонкие пленки (1000 Å, 750—900°C, 15—20 мин) [21]. TiN образуется в электрической дуге между электродами из таллия [9, 10].

Системы с кислородом

Диаграмма состояния. Фазы: β-Ga₂O₃ моноклиная, стабильна до температуры плавления [7, 10, 12]. Кроме того, существуют еще соединения Ga₂O и GaO [7].

In₂O₃ о.к.к., температура плавления 1910°C [12, 13].

Tl₄O₃ моноклиная [16]; Tl₂O, температура плавления 300°C [22]; Tl₂O₃ о.к.к., температура плавления 716°C, температура кипения 1169°C, диссоциирует на Tl₂O и O₂ [10, 14]; Tl_xO_{2r} образуется из O₂ и таллия в результате недиссоциативной реакции [17].

Давление диссоциации

$$\text{Ga}_2\text{O}_3: \lg p_{\text{O}_2} = 14,26 - 37780/T \quad (550 - 880^\circ\text{C}, \text{ метод э. д. с.}) [23];$$

$$\text{In}_2\text{O}_3: \lg p_{\text{O}_2} = 13,4 - 31420/T \quad (600 - 1000^\circ\text{C}, \text{ метод э. д. с.})$$

Диссоциация In₂O₃ на In₂O и O₂ [24].

Диссоциация Tl₂O₃ на Tl₂O и O₂ [15].

Давление Tl₂O над Tl₂O₃ [30].

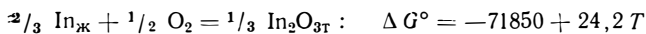
Термодинамические значения [22—25]

$$2/3 \text{Ga}_T + 1/2 \text{O}_2 = 1/3 \text{Ga}_2\text{O}_{3T}: \Delta G^\circ = -86270 + 27,5 T \quad (25^\circ\text{C}) [26]^*;$$

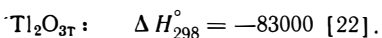
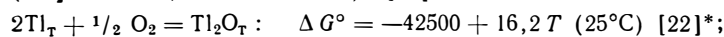
$$2/3 \text{Ga}_\text{ж} + 1/2 \text{O}_2 = 1/3 \text{Ga}_2\text{O}_{3T}: \Delta G^\circ = -86450 + 26,04 T \quad (550 - 800^\circ\text{C}, \text{ метод э. д. с.}) [23];$$

$$\text{Ga}_2\text{O}_T: \Delta H_{298}^\circ = -83000 [26];$$

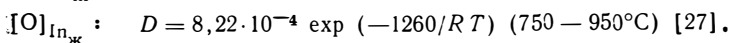
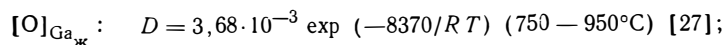
$$2/3 \text{In}_T + 1/2 \text{O}_2 = 1/3 \text{In}_2\text{O}_{3T}: \Delta G^\circ = -72170 + 28,4 T \quad (25^\circ\text{C}) [22]^*;$$



(600—1000°C, метод э. д. с.) [24];

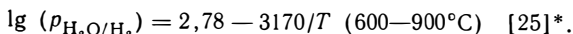
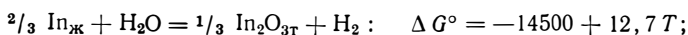


Диффузия



Тройные системы

In—H—O. Равновесие



Ga—As—O. Диффузия кислорода в GaAs: $D = 2 \cdot 10^{-3} \exp(-25300/RT)$ (эффективный коэффициент диффузии, 700—900°C, дегазация) [28].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968.
2. Sieverts, A.; Krumbhaar, W.: Ber. dt. chem. Gesellsch. 43 (1910) 896.
3. Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw-Hill 1958.
4. Johnson, W. C.; Parson, J. B.; Crew, M. C.: J. Phys. Chem. 36 (1932) 2651.
5. Juza, R.; Hahn, H.: Z. anorg. Chem. 239 (1938) 282.
6. Алексеевский Н. Е., Семенов Г. В., Шулишова О. И. — ЖЭТФ, 1963, т. 44, вып. 4, с. 1413.
7. Shunk, F.: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement New York: McGraw-Hill 1969.
8. Wiberg, E.; Michaud, H.: Naturforsch. 9b (1954) 502.
9. Juza, R.; Hahn, H.: Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 133.
10. Elliott, R. P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
11. Roy, R.; Hill, V. G.; Osborn, E. F.: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 719.
12. Schneider, S. J.; Waring, J. L.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A 67 (1963) 19.
13. Schneider, S. J.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A 65 (1961) 429.
14. Шукарев С. А., Семенов Г. А., Ратьковский И. А. — ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 12, с. 2817.
15. Торопова Т. Г., Погорелый А. Д. — «Труды Северокавказского горно-металлургического института», 1961, вып. № 17, с. 17.
16. Tournoaux, M.; Marchaud, R.; Bouchata, M.: Compt. Rend C 269 (1969) 1201.
17. Ogden, I. S.; Hinchcliffe, A. J.; Anderson, J. S.: Nature 226 (1970) 940.
18. Thurmond, C. D.; Logan, R. A.: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 622.
19. Mac Chesney, J. B.; Bridenbaugh, F. M.; O'Conner, P. B.: Mater. Res. Bull. 5 (1970) 783.
20. Lorenz, M. R.; Binkowski, B. B.: J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 24.
21. Testian, L.; Deschamps, J.; Trillot, J. J.: Compt. Rend. B 272 (1971) 573.
22. D'Anz-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967.
23. Smith, J. V.; Chatterji, D.: J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 288.
24. Chatterji, D.; Vest, R. W.: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) 575.

25. *Stubbs, M. F.; Schufle, J. A.; Thompson, A. J.*: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 6201.
 26. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
 27. *Klinedinst, K. A.; Stevenson, D. A.*: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 304.
 28. *Rachmann, J.; Biermann R.*: Solid State Comm. 7 (1969) 1771.
 29. *Воробьев А. М., Евсеева Г. В., Зенкевич Л. В.* — ЖФХ, 1973, т. 47, вып. 12, с. 3010.
 30. *Cubicciotti, D.*: High Temp. Sci. 2 (1970) 213.

Глава 15 ПОЛУПРОВОДНИКИ (Е. Биедерманн)

КРЕМНИЙ

Кремний, так же как и германий, не может быть больше причислен к металлическим материалам. Однако из-за большого технического значения кремнии. Растворимости газов и углерода в твердом кремнии очень небольшие значения о водороде, азоте и кислороде, а также о гелии в кремнии. Растворимости газов и углерода в твердом кремнии очень незначительны и в литературе обычно растворимость выражается в молекулах или атомах в 1 см³ кремния [фактор пересчета: 1% (ат.) = 5,0 · 10²⁰ атомов/см³ или для двухатомных газов: 1% (ат.) = 2,5 · 10²⁰ молекул/см³]. Сведения об этом часто неопределенны, тем более что во многих случаях не исследовалась зависимость растворимости элемента от различных примесей, а также недостаточно изучались разные возможности образования комплексов с дефектами.

Кремний — водород

Диаграмма состояния. Соединения, силаны Si_nH_{2n+2}, для малых значений *n* газообразны [1].

Растворимость [2, 3], рис. 502.

$$[H]_{Si_T} : \lg c = 1/2 \lg p - 0,46 - 9400/T$$

(1000 — 1200°C, проникаемость) [2]

$$\text{или } \lg c = 1/2 \lg p + 3,87 - 12700/T$$

(1250 — 1400°C, волюметрический метод) [3].

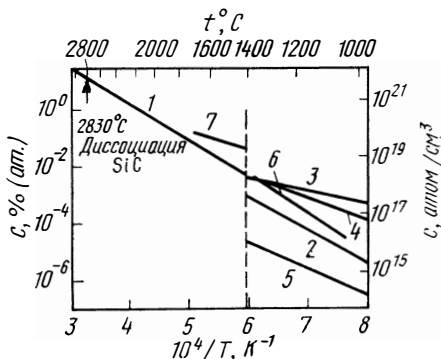


Рис. 502. Пределы растворимости углерода и кислорода, а также изобарная растворимость водорода в кремнии:

1 — C [11]; 2 — C [58]; 3 — O [18]; 4 — O [58]; 5 — H, 0,1 МПа (ат) [2]; 6 — H, 0,1 МПа (ат) [3]; 7 — H, 0,1 МПа (ат) [3]

Растворимость, по данным работы [2], примерно в 100 раз выше, чем по данным [3]. Соблюдается закон Сивертса $c \sim \sqrt{p}$ [2].

$$[H]_{Si_{ж}}: \lg c = 1/2 \lg p + 0,63 - 5780/T \quad (> 1420^{\circ}C) \quad [3].$$

Масс-спектрометрически доказано присутствие $7 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) Н [4].
Термодинамические значения [5—7]

$$SiH_4: \Delta H_{298}^{\circ} = 7300, \quad S_{298}^{\circ} = 48,7.$$

Диффузия

$$[H]_{Si_T}: D = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp(-11000/RT) \quad (1000 - 1200^{\circ}C) \quad [21].$$

Проницаемость $[H]_{Si_T}$, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{1/2};

$$P = 2,3 \cdot 10^{-2} \exp(-54000/RT) \quad (1000 - 1200^{\circ}C) \quad [2].$$

Электросопротивление. Значение ρ не зависит от растворенного водорода. Поэтому принято, что водород существует в виде атома, частично молекул Н₂, в связанном состоянии с кислородом или с дефектами [54, 55], но не в виде иона.

Кремний — углерод

Диаграмма состояния [8, 9, 56, 57], рис. 503 и 504. Фазы [9]: Si кубическая А4, температура плавления 1414°С; α -SiC гексагональная; β -SiC кубическая, температура перехода 2000°С; диаграмма (Т, с), рис. 503; по данным [56], эта система эвтектическая с $c_e = 8 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) С; разрез (Т, с) для $p \leq 1$ ат, рис. 504.

Пределы растворимости [10—13, 58], рис. 502.

$$[C]_{Si_T}: \lg c = 3,2 - 10400/T \quad (1100 - 1350^{\circ}C) \quad [58];$$

$$[C]_{Si_{ж}}: \lg c = 5,3 - 12900/T \quad (1414 - 2300^{\circ}C) \quad [11].$$

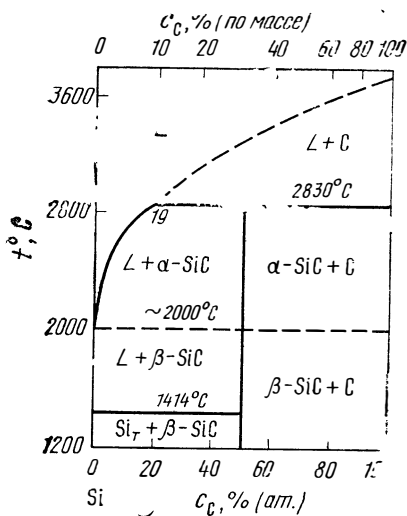


Рис. 503 Система Si — С [8, 9]

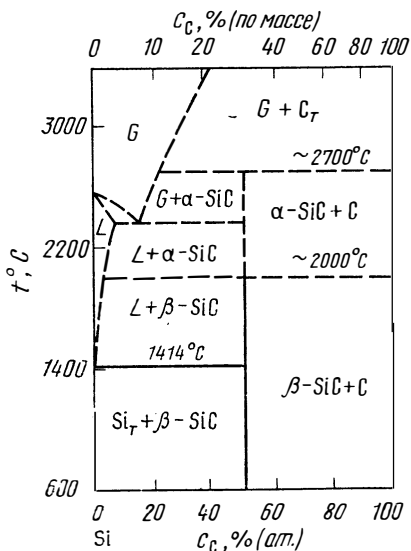


Рис. 504. Система Si — С для $p \leq 0,1$ МПа (ат) [8]

Вблизи температуры плавления кремния, по данным [59], в Si_T растворяется $6,5 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.), в $\text{Si}_{\text{ж}} = -9 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) С.

Термодинамические значения [6, 40, 50]

$$\text{Si}_T \rightleftharpoons \text{C} = \text{SiC}: \quad \Delta G^\circ = -13550 - 1,26 T \quad (25 - 1414^\circ\text{C}) \quad [6];$$

$$\text{Si}_{\text{ж}} \rightleftharpoons \text{C} = \text{SiC}: \quad \Delta G^\circ = -24900 - 8,1 T \quad (1414 - 1630^\circ\text{C}) \quad [6];$$

$$\text{SiC}_T = [\text{C}]_{\text{Si}_T} \rightleftharpoons \text{Si}_T: \quad \Delta G^\circ = 47570 - 5,5 T \quad (1000 - 1400^\circ\text{C}) \quad [58]^*;$$

$$\text{SiC}_T = [\text{C}]_{\text{Si}_{\text{ж}}} \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{ж}}: \quad \Delta G^\circ = 59000 - 15,1 T \quad (1414 - 2300^\circ\text{C}) \quad [11]^*.$$

Газовая фаза в равновесии с SiC при 1400—6000°C, термодинамические расчеты [15, 47].

Диффузия $[\text{C}]_{\text{Si}_T}$ [14]

$$D = 2,0 \exp(-72700/RT).$$

Высокая энергия активации указывает на внедрение углерода в решетку. *Параметры решетки.* Значение a линейно падает до $3 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.) С.

$$\Delta a/a = 3,57 \cdot 10^{-3} c \quad [16].$$

Электрические и оптические свойства. Растворенный углерод электрически нейтрален и вызывает инфракрасную абсорбцию при $\lambda = 16,5$ мкм [17, 18].

Кремний — азот

Диаграмма состояния [9, 19]. Фазы: Si_3N_4 орторомбическая, получение при 1400°C; возможны также Si_3N , Si_2N_3 .

Растворимость. Около температуры плавления растворяется $4 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) в $\text{Si}_{\text{ж}}$ [19], по данным [59], в Si_T $9 \cdot 10^{-6}$, в $\text{Si}_{\text{ж}}$ $7 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) N.

Термодинамические значения [6, 20]

$$3/4 \text{Si}_T + 1/2 \text{N}_2 = 1/4 \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4: \quad \Delta G^\circ = -43250 - 18,8 T \quad (1400^\circ\text{C}) \quad [20];$$

$$3/4 \text{Si}_{\text{ж}} + 1/2 \text{N}_2 = 1/4 \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4: \quad \Delta G^\circ = -52250 + 24,2 T \quad (1400 - 1700^\circ\text{C}) \quad [20].$$

Проницаемость. Значение P через образцы Si_T в виде фольги меньше чем 10^{-8} мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2} при 1 ат и 1200°C [2].

Образование нитридов. Кинетика образования Si_3N_4 из порошка кремния [21].

Электросопротивление. Насыщение азотом уменьшает значения ρ от 10 000 до 7000 Ом · см [19].

Кремний — кислород

Диаграмма состояния [9, 22], рис. 505. Фазы: SiO_2 (многочисленные модификации), при $T > 1180^\circ\text{C}$ возможен SiO, очевидно, нестабилен [22].

Пределы растворимости [18, 24, 59, 60], рис. 501.

$$[\text{O}]_{\text{Si}_T}: \quad \lg c_{\text{max}} = 0,5 - 4830/T \quad (1000 - 1400^\circ\text{C}) \quad [18]$$

$$\text{или } \lg c_{\text{max}} = 1,8 - 7000/T \quad (1000 - 1400^\circ\text{C}) \quad [58].$$

Около температуры плавления в Si_T растворяется $5,6 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) и в $\text{Si}_{\text{ж}}$ $4,5 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) O [59]. Определение кислорода с помощью α -активационного анализа четко показывает, что с помощью инфракрасной абсорбции [18, 58] получают заниженные значения кислорода [60].

Термодинамические значения

$$1/2 \text{ SiO}_{2T} = [\text{O}]_{\text{Si}_T} + 1/2 \text{ Si}_T : \Delta G^\circ = 22100 + 6,9 T$$

(1000 — 1400°C) [18];

$$1/2 \text{ Si}_T + 1/2 \text{ O}_2 = 1/2 \text{ SiO}_{2T} : \Delta G^\circ = -107830 + 20,7 T$$

(430 — 1405°C) [6];

$$1/2 \text{ Si}_{\text{ж}} + 1/2 \text{ O}_2 = 1/2 \text{ SiO}_{2T} : \Delta G^\circ = -113850 + 24,3 T$$

(1405 — 1700°C) [6];

$$1/2 \text{ SiO}_{2T} + 1/2 \text{ Si}_T = \text{SiO}_T : \Delta G^\circ = 82530 - 40,4 T \quad (0 - 1405^\circ\text{C}) [6].$$

Диффузия [25—27]

$[\text{O}]_{\text{Si}_T} : D = 0,21 \exp(-58\,800/RT)$ (400—1400°C, метод внутреннего трения) [26, 27].

Окисление [28, 29, 50—53], рис. 505. Обзор [50]. При росте пленки SiO_2 лимитирующим звеном процесса является диффузия, и константа скорости k_p (k_p , $\text{мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$; p ат) в сухом O_2 равна

$$k_p = p_{\text{O}_2}^{5/2} \cdot 852 \exp(-40000/RT) \quad (p < 1 \text{ ат}, T < 1000^\circ\text{C}) [28];$$

в чистом водяном паре:

$$k_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^{8/2} \cdot 2,6 \cdot 10^5 \exp(-40000/RT) \quad (50-120 \text{ ат}, 500-800^\circ\text{C}) [28].$$

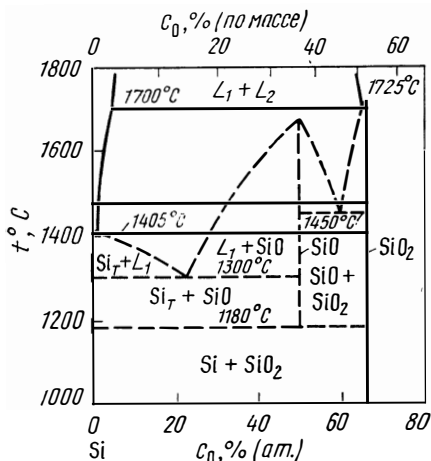


Рис. 505. Система Si — O [22] (пунктир — старые данные [9])

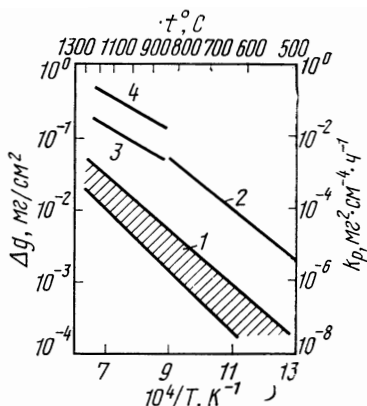


Рис. 506. Увеличение массы образцов Δg кремния в O_2 , H_2O и смесях $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в течение t ч при давлении 0,1 МПа (ат)

1 — O_2 [28, 51—53]; 2 — H_2O [28]; 3 — $(\text{O}_2 + 2,5\% \text{ H}_2\text{O})$ [29]; 4 — $(\text{O}_2 + 70\% \text{ H}_2\text{O})$ [29]

Во влажном O_2 , 20—100%-ная влажность, 0,02—0,7 ат, 800—1300°C, см. [29], рис. 506.

Параметры решетки. Значение a растет от 5,430710 до 5,430747 А при $3,6 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.) О [30].

Инфракрасная абсорбция. В монокристаллических образцах растворенный кислород располагается на междоузлиях и вызывает инфракрасную абсорбцию при $\lambda = 9$ мкм, что может быть использовано для определения концентраций кислорода [18, 24, 31].

Электрические свойства. В монокристаллических образцах растворенный кислород не влияет на электрические свойства [30]. Термообработка кислородсодержащих кристаллов кремния в области 350—500°C приводит к образованию доноров величиной 0,03 и 0,13 эВ в зоне проводимости с концентрациями до $4 \cdot 10^{-10}$ % (ат.) O, вероятно, в форме комплексов SiO₂ и SiO₄, которые исчезают при дополнительном нагреве выше 500°C [42]. Отжиг при 800—1000°C приводит к крупным выделениям SiO₂, которые существовали до 1350°C, а затем растворялись [23, 39, 42—46, 48].

Взаимодействие с дефектами кристаллической решетки. По данным работы [29], в монокристаллических образцах кремния кислород находится в соединении с водородом (молекулы H₂O). Образование пар между атомами кислорода и дефектами в решетке кремния приводит к акцепторному уровню 0,16 эВ в зоне проводимости [32, 49, 61—64]. Выше 600°C происходит образование с литием комплексов LiO⁺, действующих в качестве доноров [32, 34]. Взаимодействие кислорода с акцепторами группы III приводит к комплексу с донорным характером; с алюминием образуются нейтральные комплексы [35]. При взаимодействии O—Au уровень донорной поверхности претерпевает за счет пограничной поверхности Si—SiO₂ в акцепторы [36]. Также доказываются образование комплексов кислорода с углеродом в решетке кремния [37—40]. Акцепторный или донорный уровень дислокационных линий в *n*- или *p*-Si нейтрализуются кислородом [41].

Кремний — гелий

Растворимость [He]_{Si} :

$$\lg c = -5,9 - 2400/T \quad (1 \text{ ат He, } 970 - 1200^\circ\text{C, проницаемость}) \quad [2].$$

Диффузия [He]_{Si} :

$$D = 0,11 \exp(-29300/RT) \quad (970 - 1200^\circ\text{C}) \quad [2].$$

Проницаемость [He]_{Si}, мм рт. ст.·л·см⁻¹·с⁻¹·мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 2,6 \cdot 10^{-9} \exp(-40000/RT) \quad (970 - 1200^\circ\text{C}) \quad [2].$$

Свойства. Гелий заметно не влияет на электрические свойства монокристаллических образцов [2].

Тройные системы

Si—C—O. Фазовое равновесие и кинетика реакции углерода с SiO₂ (удаление CO, SiO), 1600—1700°C [65].

Si—Cr—H. Растворимость водорода в расплавах Si—Cr [66], 1500—1800°C, рис. 507.

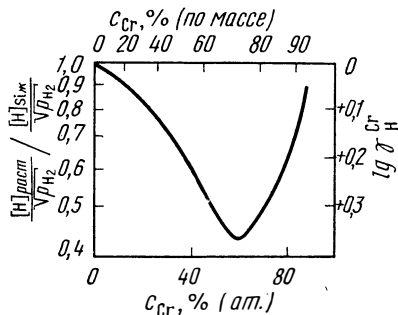


Рис. 507. Влияние хрома на растворимость водорода в Si_ж при 1500—1600°C [66]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.*: Metal Hydrides, New York: Academic Press 1968, s. 585.
2. *van Wieringen, A.; Warmolz, N.*: Physica 22 (1956) 849.
3. *Костина Т. К., Баум Б. А., Курочкин К. Т.* — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1970, т. 6, № 1, с. 117.
4. *Parazian, H. A.; Wolsky, J. W.*: J. Appl. Phys. 27 (1956) 1561.
5. *Harper, H. J.; Lewis, T. J.*: Rept. AD 641310 (1966).
6. *Kubaschewski, O.; Evans E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermohemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
7. *Weiser, K.*: J. Phys. Chem. Sol. 17 (1960) 149.
8. *Wright, W. V.; Bartels, F. T. C.* In J. R. O'Connor. J. Smiltens: Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor. Oxford: Pergamon 1960.
9. *Shunk, F. A.*: Constitution of Binary Alloys, Second Sipplement, New York: MacGraw-Hill 1969.
10. *Schink, N.*: Solid State Electr. 8 (1965) 767.
11. *Scace, R. J.; Slack, G. A.*: J. Chem. Phys. 30 (1959) 1551.
12. *Hall, R. N.*: J. Appl. Phys. 29 (1958) 914.
13. *Dash, W. C.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 459.
14. *Bullough, R.; Newman, R. C.*: Progress in Semiconductors. Vol. 7. London 1963.
15. *Krieger, F. J.*: Rpt. AD 670151 (1968).
16. *Baker, J. A.; Tucker, T. N.*: J. Appl. Phys 39 (1968) 4365.
17. *Newman, R. C.; Willis, J. B.*: J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965). 373.
18. *Hrostowski, H. J.; Kaiser, R. H.*: J. Phys. Chem. Solids 9 (1959) 214.
19. *Kaiser, W.; Thurmond, C. D.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 427.
20. *Pehlke, R. D.; Elliot, J. F.*: Trans. AIME 215 (1959) 781.
21. *Funke, V. F.; Samsonov, G. V.*: J. Gen. Chem. 28 (1958) 269.
22. *Johnson, R. E.; Muan, A.*: J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 430.
23. *Hrostowski, H. J.; Adler, B. J.*: J. Chem. Phys. 33 (1960), 980.
24. *Kaiser, W.; Keck, P. H.*: J. Appl. Phys. 28 (1957) 882.
25. *Logan, R. A.; Peters, A. J.*: J. Appl. Phys. 30 (1959) 1627.
26. *Haas, C.*: J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 108.
27. *Corbett, J. W.* et al: J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 873.
28. *Atalla, M. M.* In H. C. Gatos, Met. Soc. Conf. 5 (1959) 163, New York: Interscience.
29. *Bishop, B. A.; Higarth, C. A.*: Int. J. Electronics 22 (1967) 455.
30. *Bond, W.; Kaiser, W.*: J. Phys. Chem. Solids 16 (1960), 44.
31. *Kaiser, W.; Keck, P. H.; Lange, C. F.*: Phys. Rev. 101 (1956) 1264.
32. *Pell, E. M.*: J. Phys. Solids 3 (1957) 74, 77.
33. *Ferman, J. W.*: J. Appl. Phys. 39 (1968) 3771.
34. *Fang, P. H.; Carter, J. R.*: Appl. Phys. Letters 12 (1968) 57.
35. *ruier, C. S.*: Chem. Rev. 59 (1959) 65.
36. *Nassibian, A. G.*: Solid State Electronics 10 (1967) 879.
37. *Vook, F. L.; Stein, H. J.*: Appl. Phys. Letters 13 (1968) 343.
38. *Baker, J. A.* In R. R. Haberecht, E. L. Kern: Semiconductor. Silicon, The Electrochem. Soc. (1969) 566.
39. *Шульпина И. А., Заславский А. И., Дедечкаев Т. Т.* — «Физика твердого тела», 1968, т. 10, вып. 5, с. 1347.
40. *Whan, R. E.*: Appl. Phys. Letters 8 (1966) 131.
41. *Glänzer, R. H.; Jordan, A. G.*: Phil. Mag. 14 (1968) 717.
42. *Fuller, C. S.; Logan, R. A.*: J. Appl. Phys. 28 (1957) 1427.
43. *Kaiser, W.*: Phys. Rev. 105 (1957) 1751.
44. *Morin, F. J.* et al.: Phys. Rev. 96 (1954) 833.
45. *Kaiser W.* et al.: Phys. Rev. 112 (1958) 1546.
46. *Шульпина И. Л., Лайнер Л. Л., Мильвидский М. Г., Рашевская Е. П.* — «Физика твердого тела», 1967, т. 9, вып. 6, с. 1641.

47. *Drowart, J.; de Maria, G.* In J. R. O'Connor; J. Smiltens. Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Oxford: Pergamon 1960.
48. *Батавин В. В.* — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 1, с. 125.
49. *Watkins, G.* et al.: J. Appl. Phys. 30 (1959) 1198.
50. *Арсламбеков В. А., Горбунова К. М., Гусева Н. С.* — «Изв. АН СССР. Сер. химическая», 1968, № 1, с. 80.
51. *Evitts, H. C.* et al.: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 688.
52. *Lukes, F.; Schmidt, E.*: J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1353.
53. *Deal, B. E.; Grove, A. S.*: J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770.
54. *Yukimoto Y.*: Jap. J. Appl. Phys. 7 (1968) 348.
55. *DeKock, A. J. R.*: Philips Res. Rpt. Supp — 1973 no. 1.
56. *Nozaki, T.; Yatsurugi Y.; Akiyama, N.*: J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 1566.
57. *Voltmer, F. W.; Padovani, F. A.* In H. R. Huff; R. R. Burgess: Semiconductor Silicon, Electronics Division of the Electrochem. Soc. 1973.
58. *Bean, A. R.; Newman, R. C.*: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1211.
59. *Yatsurugi, Y.* et al.: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 975.
60. *Gross, C.; Gaetano, G.; Tucker, T. N.; Baker, J. A.*: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 2480.
61. *Watkins, G. D.* In P. Baruch: Radiation Damage in Semiconductors. Internat. Conf. Physics of Semiconductors, Paris: Dunod 1965.
62. *Watkins, G. D.*: Phys. Rev. 155 (1967) 802.
63. *Corbett, J. W.* et al.: Phys. Rev. 135 (1964) A 1381.
64. *Corel, J. C.* et al.: J. Appl. Phys. 36 (1965) 1787.
65. *Ростовцев С. Т., Ашин А. К., Анкудинов Р. В., Костелов О. Л., Камкина Л. В.* — «Изв. АН СССР, Металлы», 1972, № 6, с. 34.
66. *Баум Б. А., Костина Т. К., Курочкин К. Т., Гельз П. В.* — «Изв. АН СССР, Металлы», 1970, № 5, с. 79.

ГЕРМАНИИ

Из-за очень низкой растворимости газов и углерода существуют только оценочные значения. Фактор пересчета: 1% (ат.) = $4,4 \cdot 10^{20}$ атомов/см³ = $2,2 \times 10^{20}$ молекул/см³.

Германий — водород

Диаграмма состояния. По данным [2], существует GeH в виде темного легко взрывающегося порошка; далее известны соединения типа германов Ge_nH_{2n+2} , такие как Ge_2H_4 , Ge_2H_6 , которые для малых n являются летучими [1].

Растворимость. С помощью метода высокотемпературной экстракции монокристаллических образцов [3] определяли содержание водорода до границы чувствительности $9 \cdot 10^{-3}$ % (ат.), которое не действует электрически. Возможно, водород находится в кристалле в виде H_2O или H_2 [4, 5]. Путем измерения проницаемости образцов из германия получили, что растворимость водорода при 860°C меньше чем $2 \cdot 10^{-6}$ % (ат.) H и константа диффузии определяется значением выше $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с [6]. Эти величины находятся в хорошем согласии с диффузионным исследованием [7], по данным которого растворимость водорода при 800°C не превышает $1,5 \cdot 10^{-7}$ % (ат.) H.

Проницаемость $[H]_{Ge, ж}$, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}:

$$P = 2,36 \cdot 10^{-2} \exp(-47000/RT) \quad (960 - 1200^\circ C) \quad [6].$$

Свойства. Нагрев образцов германия в H_2 , покрытых SiO_2 , приводит к поверхности акцепторного уровня, близкого к середине запрещенной зоны [8].

Диаграмма состояния, рис. 508. До настоящего времени твердых соединений не обнаружено, однако существуют газообразные вещества [1].

Пределы растворимости. Растворимость около температуры плавления (937°C) в $\text{Ge}_{\text{ж}}$ оценена в $2,3 \cdot 10^{-1} \%$ (ат.) С [9]. Методом активационного анализа с помощью ^3He в монокристаллических образцах германия определена концентрация углерода от $7 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-2} \%$ (ат.) [10], в то время как с помощью масс-спектрометрического метода установлено содержание $5,2 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) С [11].

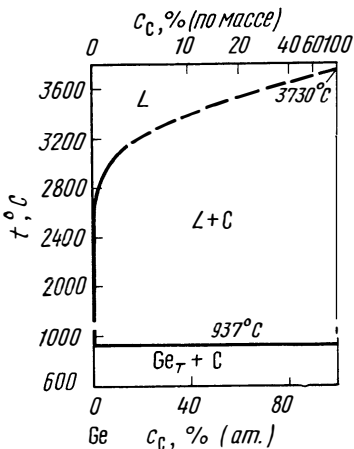


Рис. 508. Система Ge—C [9]

разцы Ge при 900°C оценивается меньше чем 10^{-8} мм рт. ст. $\cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \times \text{X}$ мм рт. ст. $^{-1/2}$ при 1 ат [6].

Германий — кислород

Диаграмма состояния [1, 14], рис. 509. Фазы: Ge кубическая, температура плавления 937°C; $\alpha\text{-GeO}_2$ тетрагональная, низкотемпературные модификации; $\beta\text{-GeO}_2$ гексагональная, высокотемпературные модификации; GeO метастабильная.

Пределы растворимости, рис. 510.

$$[\text{O}]_{\text{Ge}_T} : \lg c_{\text{max}} = 2,70 - 6050/T \quad (580 - 800^\circ\text{C}) \quad [15].$$

Методами высокотемпературной экстракции [16] и активационного анализа с помощью ^3He [10] определены высокие концентрации кислорода [$4,5 \cdot 10^{-3}$ — $23 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.) O], но нет данных о форме нахождения кислорода. Однако существование удвоенного количества водорода по отношению к кислороду позволяет предположить, что они взаимосвязаны и присутствуют в виде молекулы воды.

Термодинамические значения [13, 15, 18, 19]

$$\text{GeO}_{2T} = [\text{O}]_{\text{Ge}_T} + \text{Ge}_T : \Delta G^\circ = 27700 - 3,2 T \quad (580 - 800^\circ\text{C}) \quad [15];$$

$$1/2 \text{Ge}_T + 1/2 \text{GeO}_{2T} = \text{GeO}_T : \Delta G^\circ = 53040 - 40,1 T \quad (25 - 580^\circ\text{C}) \quad [13];$$

$$\text{GeO}_2 \text{ (т, гекс)} : \Delta H_{298}^\circ = -132000, S_{298}^\circ = 13,2 \quad [13];$$

$$\text{GeO}_T : \Delta H_{298}^\circ = -10800; S_{298}^\circ = 53,5 \quad [13].$$

Германий — азот

Диаграмма состояния. При нагреве (700—750°C) в N_2 или NH_3 образуется Ge_3N_4 . Сообщается также об образовании Ge_3N_2 [12].

Растворимость. С помощью масс-спектрометрического анализа монокристалла образцов германия содержание азота не обнаружено [11].

Термодинамические значения Ge_3N_4 [13]:

$$\Delta H_{298}^\circ = -15600, S_{298}^\circ = 40.$$

Проницаемость. Значение проницаемости через монокристаллические образцы

Диффузия:

$[O]_{Ge_T} : D = 0,17 \exp(-46567/RT)$ ($300 - 940^\circ C$, испарение при $800^\circ C$) [17]

или $D = 0,4 \exp(-47700/RT)$ ($200^\circ C$) [23].

Электрические и оптические свойства. По данным [15], растворенный и расположенный на междоузлиях кислород в монокристаллических образцах германия является электронейтральным и вызывает инфракрасную абсорбцию при 11,7 мкм. Это может быть использовано для определения концентрации кислорода. Описано влияние комплексов O—O и O—Sb на электропроводность в *n*-Ge в сильных магнитных полях [24].

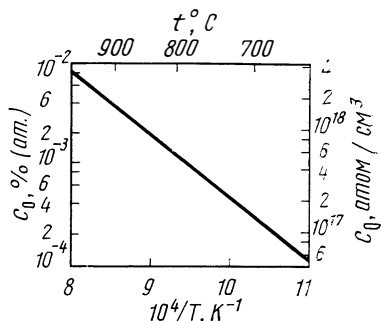
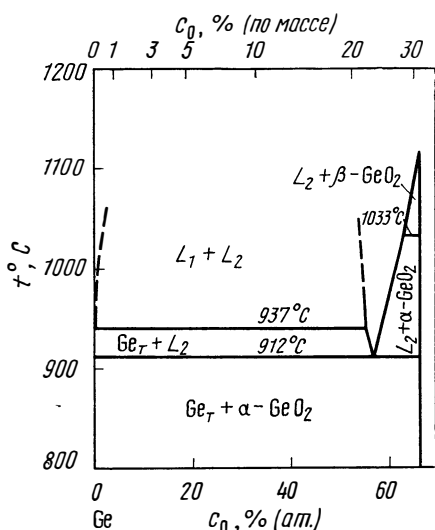


Рис. 510 Пределы растворимости кислорода в Ge_T [15]

Рис 509 Система Ge—O [7]

Взаимодействие с дефектами кристаллической решетки. При отпуске ($350 - 500^\circ C$) образуются обычно комплексы GeO_2 и GeO_4 , которые действуют как доноры и при более высоких температурах снова растворяются [21]. Образование пар кислорода с углеродом в кристаллах германия установлено методом инфракрасной абсорбции [22]. Исследованы реакции кислорода с растворенными бором и алюминием в расплаве германия и структура продуктов раскисления в монокристаллических образцах [23]. При этом реакции взаимодействия O с P, Sb, Bi, Ir, Ga установлены не были. По данным [21], медь, которая образует в кристалле германия трижды заряженный акцептор, может соединиться с двумя атомами кислорода в нейтральный комплекс, более стабильный, чем комплекс Ge_2O или Ge_4O .

Германий — гелий

Растворимость $[H]_{Ge_T}$:

$\lg c = -5,2 - 2840/T$ (1 ат He, $790 - 870^\circ C$) [6].

Диффузия $[He]_{Ge_T}$

$D = 6,1 \cdot 10^{-3} \exp(-16000/RT)$ ($790 - 870^\circ C$) [6].

Проницаемость $[He]_{Ge_T}$, мм рт. ст. · л · см⁻¹ · с⁻¹ · мм рт. ст.^{-1/2}:

$P = 3,15 \cdot 10^{-10} \exp(-29000/RT)$ ($790 - 870^\circ C$) [6].

Тройные системы

Ge—H—S. Кинетика реакций H_2S с Ge, логарифмическая зависимость от времени [25].

Ge—C—O. Термохимический анализ системы в интервале температур 800—1700°C с учетом особенностей равновесия с газовыми молекулами CO, CO и GeO [26]. Влияние эффекта CO на поверхностную электропроводность германия [27].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Elliott R. P.*: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: McGraw — Hill 1965.
2. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Germanium*, Berlin: Verlag Chemie 1931, Ergänzungsband 1958.
3. *Thurmond, C. D.; Guldner, W. G.; Beach, A. L.*: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 603.
4. *Weiser, K.*: J. Phys. Chem. Solids 17 (1960) 149.
5. *Grawford, J. H.* et al.: J. Appl. Phys. 27 (1956) 839.
6. *van Wieringen, A.; Warmoltz, N.*: Physica 22 (1956) 849.
7. *Frank, R. C.; Thomas, J. E.*: Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. 2 (1959) no. 4, 411.
8. *Sedgwick, T. O.*: J. Appl. Phys. 39 (1968) 5066.
9. *Scace, R. I.; Slack, G. A.*: J. Chem. Phys. 30 (1959) 1551.
10. *Holm, D.* et al.: 14 th Nuclear Science Symposium, IEEE Trans. Nuc. Soc. 15 (1968) 438.
11. *Papzian, H. A.; Wolsky, J. P.*: J. Appl. Phys. 27 (1956) 1561.
12. *Hansen, M.; Anderko, K.*: Constitution of Binary Alloys, New York: McGraw — Hill 1958.
13. *Kubaschewski, O.; Evans, E. Ll.; Alcock, C. B.*: Metallurgical Thermochemistry, 4 th ed., Oxford: Pergamon 1967.
14. *Глазов В. М., Земсков В. С.* Физико-химические основы легирования полупроводников. М., «Наука», 1967. 371 с ил.
15. *Kaiser, W.; Thurmond, C. D.*: J. Appl. Phys. 32 (1961) 115.
16. *Thurmond, C. D.* et al.: J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 603.
17. *Haas, C.*: J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 108.
18. *Lever, R. F.* In A. Gabor; I. Somorjai. The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, New York: Wiley 1968, S. 79.
19. *Roth, W. A.; Schwartz, O.*. Z. phys. Chem. 134 (1928) 463.
20. *Corbett, J. W.* et al.: J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 873.
21. *Fuller, C. S.*: J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 18.
22. *Whan, R. E.*: Phys. Rev. 140 (1965) 960.
23. *Edwards, W. D.*: J. Appl. Phys. 39 (1968) 1784.
24. *Babich, V. M.* et al.: Phys. stat. sol. 42 (1970) K 23.
25. *Васильева Л. Л., Кушкова А. С., Репинский С. М.* — ЖФХ. 1971. т. 45, вып. 5, с. 1132.
26. *Танутров И. Н., Окунев А. И.* — ЖФХ. 1969, т. 43, № 12, с. 3073.
27. *Быкова Т. Т., Цыпкина Н. С.* — «Физика и техника полупроводников», 1971, т. 5, 2, с. 262.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абсорбция 347, 360, 372, 374, 375, 378, 380, 382, 388, 398, 407, 409, 411, 418, 420, 428, 432, 436, 443, 449, 451, 457, 463, 465, 466, 476, 480, 482, 487, 512, 513, 517, 518, 529, 531, 547, 609, 613, 654, 666, 694
- Автоингибирование 96
- Адсорбция 119, 120, 125, 148, 592, 688
— инфракрасная 259
- Азотирование 203, 298, 299, 300
- Активность 10, 18—20, 23, 30, 36, 44, 46, 48—50
- Анализ активационный 256
— микронзондовый 259
— Оже 259

В

- Величины интенсивные 12, 73, 74
— экстенсивные 12, 73, 74
- Вероятность термодинамическая 13
- Вещества чистые 22, 31, 74, 77
- Восприимчивость магнитная 211, 359, 390, 396, 428, 433, 438, 446, 453, 460, 477, 491, 540, 610
- Вязкость динамическая 94
— кинематическая 94
— ударная 391, 393, 394, 397, 398, 501, 514, 529, 631, 668

Г

- Газовые смеси идеальные 21
— — реальные 21
- Газы идеальные 21
— реальные 21
— чистые 262
- Гиббса — Гельмгольца уравнение 34, 40
— — Дюгема соотношение 64

Д

- Давление 11, 77, 93
— диссоциации 43, 343, 347, 348, 350, 353, 354, 356, 359, 364, 371, 374, 377, 381, 387, 393, 394, 406, 409, 411, 416, 418, 420, 432, 436, 451, 456, 482, 487, 503, 506, 516, 518, 532, 542, 546, 548, 558, 608, 613, 617, 620, 628, 646, 654, 660, 689
— пара 11, 77, 93
— парциальное 11, 93
— равновесное 47, 57
- Дегазация 131, 132, 141, 144—146, 148, 149, 158, 160, 162, 168—170, 175, 176, 233, 294, 298, 378, 388, 422, 428, 432, 436, 437, 445, 453, 458, 466, 475, 483, 489, 517, 531, 539, 548, 592, 626, 629, 647, 653, 661, 666
— стали 294, 295, 298
- Десорбция 121, 122, 124, 661
- Диффузия 126, 131—133, 135, 143, 145, 146, 149, 157, 186, 187, 198, 236, 354, 356, 359—361, 371, 374, 378—380, 392, 393, 395, 400, 407—409, 411, 416, 420, 428, 431, 436, 445, 449, 451, 456, 476, 482, 487, 500, 506, 511, 512, 517, 518, 528, 529, 531, 533, 540, 548, 553, 554, 558, 560, 573, 584, 585, 592, 593, 609, 613, 616, 617, 626, 627, 644, 646, 653, 654, 655, 662, 666, 672, 675, 677, 680, 681, 690, 692—695, 699

- Зависимость кубическая 187
 — линейная 178, 186, 323
 — логарифмическая 187
 — параболическая 184, 185, 324
- Закон действующих масс 17
 — Сиверса 45, 55
 — термодинамики второй 35, 60
 — — третий 18, 41
 — Фика 127
- Законы дегазации 160
- Звено лимитирующее 109, 111, 112, 114, 115, 119, 126, 184, 186
- Значения термодинамические 344, 346—351, 353—357, 358—361, 364, 371, 373—375, 378, 380—382, 384, 387, 392—394, 407, 409, 411, 418, 420, 427, 431, 432, 436, 444, 448, 451, 456, 474, 480, 482, 487, 500, 503, 506, 511, 512, 516, 518, 528, 529, 531, 532, 540—542, 546—548, 552, 554, 558, 560, 584—586, 592—595, 608, 612, 613, 616, 617, 619, 626—628, 644—646, 650, 652—655, 661, 665, 669, 672, 673, 676, 680, 681, 685, 687—689, 692, 694, 698

И

- Измерения давления пара 19
 — затуханий 259
 — излучения 283
 — калориметрические 17, 19
 — электрохимические 18, 19, 36
- Ингибиторы 96

К

- Карбонирование 203
- Катализаторы 96
- Кинетика 90, 91, 115, 122, 231, 238, 421, 445, 449, 466, 468, 513, 520, 536, 548, 561, 585
- Компонент 13, 22
- Конвекция 142, 145
- Константа Больцмана 92
 — Генри 11, 20, 23, 24
 — диффузии 215, 237
 — проницаемости 238
 — равновесия 11, 18, 24, 30, 35—37, 45, 52, 71, 92
 — скорости 92, 96, 98, 99, 151
 — Фарадея 10, 92
- Концентрация 10, 225, 226
- Коррозия 408, 466, 467, 494
- Коэффициент активности 12, 17, 20—26, 30, 32, 83
 — дегазации 400
 — диффузии 90, 614
 — линейного расширения 392, 397
 — трения 394, 397
 — Холла 351, 390, 395, 610

Л

- Летучесть 11, 19, 21, 649

М

- Магнетизм 504
- Макросостояние 13, 27, 60
- Массоперенос 141, 144, 146, 182, 183, 190
- Масс-спектроскопия 258

Метод волюметрический 226, 228, 229, 232, 240, 241

— гравиметрический 226, 232, 243, 244

— дифференциальный 116, 117

— интегральный 116, 117

— Кьельдаля 245, 253, 254

— манометрический 226, 229, 242, 243

Методы аналитические 225, 245—260

Микросостояние 13, 60

Модуль пластичности 447, 534

— сдвига 390, 478, 531, 594

— упругости 392, 394, 397, 428, 450, 461, 478, 491, 612

Н

Напряжение 93

Науглероживание 171, 172, 203

Неупругость 212, 213

Нитроцементация 305, 306

О

Обезуглероживание 174, 450, 481, 513, 529, 547, 593

Образование зародышей 191, 192, 194

— карбида 392, 409, 501, 513

— нитридов 393, 503, 517, 532, 661, 689

Окисление на воздухе 361, 382, 395, 414, 420, 467, 493, 494, 506, 509, 533, 542, 548, 560, 586, 595, 618, 651, 655, 662, 673, 682, 685, 688, 694

П

Параметр взаимодействия 27, 321

— состояния 14, 71, 80

Параметры решетки 207, 369, 379, 389, 392, 394, 395, 408, 410, 412, 422, 428,

431, 433, 438, 445, 450, 453, 459, 465, 466, 476, 481, 484, 490, 514, 539, 541,

548, 555, 559, 586, 592, 593, 610, 613, 653—655, 661, 693, 694

Пары 21

Переход из хрупкого состояния в пластичное 373, 408, 429, 430, 432, 433, 435, 439, 448, 451, 456, 462, 479, 493, 501, 504, 514, 520, 529, 530

Пластичность 408, 485, 514, 593, 647

Плотность 12, 90, 351, 359, 390, 476, 529, 541, 586, 594, 631

Ползучесть 375, 391

Поля напряженности 90

Пористость 667

Потенциал химический 9, 12, 17, 19, 20, 26, 43, 45, 46, 62—65, 67, 68, 71, 73, 77—80, 86

— — стандартный 9, 16, 17, 34

Правило Дюгема 26

— Маттисена 210

— фаз Гиббса 72

Предел прочности 375, 392, 394, 397, 400, 408, 410, 413, 434, 438, 447, 448, 451, 455, 456, 462, 468, 478, 481, 491, 492, 505, 531, 534, 555, 559, 594, 612, 653, 655, 664, 668

— текучести 219—222, 359, 379, 392, 397, 410, 420, 422, 428, 433, 438, 439, 451, 461, 468, 485, 491, 505, 512, 529, 530, 555, 559, 594, 612, 613

— усталости 391

Проницаемость 237, 388, 517, 518, 528, 531, 533, 536, 553, 592, 609, 616, 617, 626, 644, 666, 672, 675, 680, 692, 693, 695, 697, 699

Процессы выделения фаз 190, 191, 359, 389, 395, 428, 431, 433, 437, 450, 453, 459, 463, 465, 466, 476, 484, 490, 503, 513, 514, 517, 529

Р

Равновесие бивариантное 13

— инвариантное 13

- моновариантнос 72—74
- невариантное 13, 72—74
- химическое 19, 60, 70, 229
- Равновесия состояние 12, 70, 74
 - условие 14, 15, 61, 62, 74, 83
- Расплавы 571, 590, 591, 595, 600, 601
- Раствор 25
- Растворимость 343, 346—350, 353, 354, 356—358, 360, 363, 364, 370, 371, 373, 375, 377, 379—382, 386, 391, 393, 394, 399, 400, 406, 408—411, 414, 416, 420, 426, 427, 430, 432, 436, 439, 443, 444, 448, 451, 456, 463—468, 474, 480, 481, 487, 499, 500, 503, 506, 508, 509, 511, 512, 516, 518, 522, 523, 528, 529, 531, 532, 535, 539—543, 546, 548, 552, 553, 557—559, 561—565, 570, 571, 575—577, 584—597, 599—602, 607, 608, 612—614, 616—620, 625, 627, 628, 636—641, 644—646, 648, 649—655, 660, 662, 663, 665, 659, 670—672, 673, 675—677, 679, 681, 682, 684, 685, 688, 689, 691—693, 695, 697—699
- Реакции гетерогенные 94, 96, 101
 - гомогенные 94, 95
 - комплексные 94, 106
 - необратимые 109, 112
 - обратимые 61, 106, 112
 - параллельные 113
 - последовательные 109, 112
- Реакции простые 94
 - физические 95
 - химические 95
- Рекристаллизация 412, 630, 647, 669
- Релаксация 212, 213, 215, 216,

С

- Сверхпроводимость 438, 446, 453, 460, 466, 467, 477, 484, 491
- Свойства механические 359, 351, 373, 375, 379, 382, 390—392, 394, 397, 398, 400, 401, 408, 410, 412, 416, 432, 447, 463, 466, 501, 504, 507, 512, 514, 517, 520, 532, 534, 548, 550, 555, 558, 561, 586, 592—594, 610, 616, 626, 630, 647, 653, 654, 661, 668, 687, 697
 - электрические 359, 375, 379, 693—695, 699
- Сжимаемость 12
- Система бинарная 44, 65, 67, 73, 82, 316
 - закрытая 14, 15, 60, 61, 70, 73, 95
 - изолированная 14
 - несмешиваемая 86
 - открытая 14, 15, 95
 - реальная 19, 20
- Смеси фаз идеальные 16, 22
 - — конденсированные 16, 22, 27
 - — реальные 26
- Соединения 22
- Сорбция 119—122, 124, 125
- Состояние квазистационарное 107, 108
 - стационарное 324, 458, 489, 670
- Состояния диаграмма 343, 344, 346—351, 353—360, 363, 364, 370, 373, 374, 377, 379—382, 386, 391, 393, 394, 406, 408—410, 416, 418, 420, 426, 430, 432, 435, 443, 448, 451, 456, 463—466, 474, 479, 481, 493—495, 499, 500, 503, 505, 508, 511, 512, 516, 518, 521, 522, 528, 529, 531, 532, 536, 539, 541, 546, 548, 552, 553, 557, 559, 562, 584—586, 590, 591, 593, 594, 606, 612, 613, 616, 617, 619, 620, 625, 627, 645, 650, 652—655, 660, 662, 665, 669, 672, 673, 675, 676, 679, 680, 684, 685, 687—689, 691—693, 697, 698
- Спектроскопия эмиссионная 257
- Статистика квантовая 27

Т

- Твердость 218, 359—361, 394, 397, 410, 413, 420, 422, 431, 433, 438, 447, 450, 454, 460, 477, 481, 485, 491, 502, 504, 507, 514, 529, 548, 558, 610, 613, 647
- Теорема равновесная 60
- Теория переходного состояния 103
— столкновений 103
- Теплоперенос 135, 136, 138, 141
- Термо-э д. с. 358, 396, 413, 433, 438, 491, 592, 610
- Трение внутреннее 212, 390, 392, 397, 398, 400, 408, 412, 428, 431, 433, 438, 446, 450, 454, 460, 465, 466, 477, 481, 484, 491, 504, 512, 514, 517, 520, 529, 569, 610, 630, 647
- Термодинамика химическая 9, 14, 60, 61, 90

У

- Удлинение 359, 361, 373, 392, 394, 408, 410, 428, 448, 451, 456, 462, 485, 492, 520, 559, 593, 594, 610, 653, 668

Ф

- Фазы конденсированные 22, 76, 77
— стехиометрические 22
— твердые внедрения 26
- Фактор калибровки 35
— предэкспоненциальный 91
— пропускания 94
— стехиометрический 12, 73
— стерический 93
— температурный 20
- Функция дополнительная 13, 14, 16, 17
— смеси 13
— смешения 13
— состояния 14
— стандартная 13
— температурная 20
— термодинамическая 64

Х

- Хемосорбция 119—123, 156, 175

Ц

- Цементация 301—305

Э

- Экстракция вакуумная 245, 248, 249, 251
— горячая 247, 248
— несущим газом 252, 253
- Электроперенос 135, 137, 141
- Электросопротивление 209, 210, 351, 359, 375, 379, 390, 394, 395, 410, 412, 418, 420, 422, 428, 433, 438, 445, 450, 453, 549, 477, 484, 491, 514, 517, 520, 555, 586, 594, 610, 630, 692, 693
- Энергия активации 90, 96, 98, 161, 162
— внутренней системы 12
— — фазы 12
— Гиббса 10, 14—17, 20, 22, 23, 31, 34, 47, 61—64, 66, 67, 74, 77, 90
— свободная молярная 10, 20, 75, 79, 91
— стандартная молярная 20
- Энтальпия компонента 11, 31
— системы 11, 14, 15, 31
— фазы 11
- Энтропия компонента 12
— реакции 62

- системы 11, 14, 60
 - стандартная 11
 - фазы 12
- Эффект Горского 215, 217
- Снука 215, 217, 222

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие научного редактора к русскому изданию	5
Предисловие к русскому изданию	6
Предисловие к немецкому изданию	7

Часть первая ОСНОВЫ

РАЗДЕЛ I. ТЕРМОДИНАМИКА (Е. Фромм)

Введение	9
Соотношения и формулы для практического применения	14
Глава 1. Основные уравнения	14
1. Условия равновесия	14
2. Определение значений ΔG°	17
3. Определение активностей	18
Глава 2. Химические потенциалы и активности	19
1. Определения	19
2. Газы	21
3. Конденсированные фазы	22
4. Смесь фаз	22
5. Описание реальных фазовых смесей	26
6. Твёрдые растворы внедрения	28
Глава 3. Использование экспериментальных данных	30
1. Константы равновесия	30
2. Электрохимические измерения	36
Глава 4. Использование литературных данных	37
1. Оценка ΔG_T° по ΔH_{298}° и ΔS_{298}°	37
2. Табличные значения для $\Delta G^\circ(T)$	38
3. Вычисление ΔG° из значений c_p	39
4. Вычисления $\Delta G^\circ(T)$ с помощью функций $[g^\circ(T) - h^\circ(T_0)]/T$ и $h^\circ(T) - h^\circ(T_0)$	40
5. Вычисления $\Delta G^\circ(T)$ по значениям ΔG° известных реакций	42
6. Графическое изображение значений ΔG°	43
Глава 5. Примеры вычислений значения ΔG° реакций газ — металл	44
1. Основные реакции	44
2. Вычисление значений ΔG по характеристикам известных реакций	46
Глава 6. Графическое изображение равновесий для систем металл — газ на диаграммах состояния	52
1. Двухкомпонентные системы	52
2. Тройные системы	57
Теоретические основы	60
Глава 7. Основные понятия химической термодинамики	60
1. Химическое равновесие	60
2. Описание G как суммы химических потенциалов	62
3. Свойства парциальных молярных величин	64
4. Соотношения между парциальными и интегральными величинами	67

Глава 8. Равновесие	70
1. Правило фаз	70
2. Полное описание состояния равновесия	72
3. Диаграммы состояния (g, x)	74
4. Равновесные значения газовой фазы на диаграммах (g, x)	76
5. Равновесия в многокомпонентных системах	77
6. Изменение параметров состояния p, T, x_i соответствующих фаз при длительном равновесии	80
Глава 9. Связь между диаграммами состояния и термодинамическими величинами	82
1. Двухфазное равновесие бинарных конденсированных фаз	82
2. Фазовые превращения, диаграммы плавкости	84
3. Оценка тройных диаграмм состояний из значений ΔG° соединений краевых систем	87
РАЗДЕЛ II. КИНЕТИКА (Г. Хёрц)	90
Введение	90
Глава 10. Введение в реакционную кинетику	94
1. Основные понятия и определения	94
2. Атомистическая трактовка элементарных реакций	101
3. Математическое описание комплексных реакций	106
4. Анализ кинетических результатов	115
Глава 11. Процессы в системах газ — металл	119
1. Поверхностные явления	119
2. Процессы переноса в металле	126
3. Процессы переноса в расплаве	141
4. Процессы переноса в газовой фазе	145
Глава 12. Поглощение и удаление газов или углерода	148
1. Систематика реакций газ — металл	148
2. Обратимое поглощение и выделение двухатомного газа	150
3. Поглощение и выделение кислорода	163
4. Поглощение и выделение углерода	171
5. Дегазация, сопровождающаяся потерями металла	175
6. Реакции при участии металлических расплавов	182
Глава 13. Образование соединения (окисление)	183
1. Внешнее образование соединения	183
2. Внутреннее образование соединения	188
Глава 14. Процессы выделения	190
1. Предпосылки и основные понятия	190
2. Образование зародыша	191
3. Рост выделений	194
РАЗДЕЛ III. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ (Г. Хёрц)	202
Глава 15. Вводная	202
1. Обзор	202
2. Междоузлия	203
3. Искажения решетки (размерный фактор, упругий диполь)	205
4. Электронные эффекты	206

Глава 16. Свойства	207
1. Параметры решетки	207
2. Электросопротивление	209
3. Магнитная восприимчивость	211
4. Внутреннее трение	212
5. Твердость	218
РАЗДЕЛ IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (Х. Йен)	225
Глава 17. Методы исследования	225
1. Изменение свойств	227
2. Равновесия	229
3. Кинетика	231
Глава 18. Определение концентраций	240
1. Измерительные методы	240
2. Аналитические способы	245
Глава 19. Получение и очистка газов	262
1. Чистые газы	262
2. Смеси газов	263
Глава 20. Вакуумная техника и техника высоких давлений	265
1. Вакуумная и ультравысоковакуумная техника	265
2. Техника высоких давлений	273
Глава 21. Нагрев и измерение температуры	275
1. Нагрев в твердом состоянии	275
2. Исследования с расплавами	278
3. Закалочные способы	281
4. Измерение температур	282
РАЗДЕЛ V. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ	285
Глава 22. Способы плавки	287
1. Вакуумная индукционная плавка	287
2. Плавка в вакуумных дуговых печах	290
3. Электроннолучевая плавка	292
Глава 23. Дегазация стали	294
1. Дегазация в ковше	295
2. Дегазация струи	295
3. Дегазация в изложнице	296
4. Дегазация при порционном вакуумировании	296
Глава 24. Дегазация в твердом состоянии	298
Глава 25. Азотирование	298
1. Азотирование из газовой фазы	299
2. Азотирование из жидкой фазы	299
Глава 26. Цементация	301
1. Цементация порошком	301
2. Цементация из газовой фазы	302
3. Цементация из жидкой фазы	304
Глава 27. Нитроцементация	305

РАЗДЕЛ VI. ТАБЛИЦЫ И ФОРМУЛЫ (Х. Йен)	367
1. Реакции в газах, табл. 18	377
2. Активности в смесях газов, рис. 116—119	307
3. Свободная энергия ΔG° и константы равновесия K_p	307
4. Единицы измерения концентраций	311
5. Величины активности, параметры взаимодействия	316
6. Измерения э.д.с.	323
7. Кинетика газовой абсорбции	323
8. Диффузия	325
9. Проницаемость	326
10. Металлы	334
11. Газы	334
12. Вакуумная техника	334
13. Глубина проникновения при индукционном нагреве (рис. 124)	339
14. Единицы измерения температуры (рис. 125 и табл. 39)	340
15. Другие единицы измерения	340
16. Константы	340

Часть вторая

СПРАВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

Глава 1. Щелочные металлы (К. Д. Фишманн)	343
Литий	343
Натрий	346
Калий	348
Рубидий	350
Цезий	350
Глава 2. Щелочземельные металлы (К. Д. Фишманн)	353
Кальций	353
Стронций	354
Барий	355
Глава 3. Металлы IIIa подгруппы (В. Диниц)	357
Скандий	357
Иттрий	358
Глава 4. Редкоземельные металлы (В. Диниц)	362
Системы с водородом	363
Системы с углеродом	369
Системы с азотом	369
Системы с кислородом	369
Глава 5. Актиниды	370
Уран (Е. Гебхардт и Р. Ротенбахер)	370
Торий (Х. Е. Шмидт)	377
Плутоний (Х. Е. Шмидт)	380
Другие актиниды (Х. Е. Шмидт)	383
Глава 6. Металлы IVa подгруппы	386
Титан (Х. Бекер и У. Цвикер)	386
Цирконий (П. Паецц и Ф. Шпернер)	466
Гафний (П. Паецц и Ф. Шпернер)	416

Глава 7. Металлы Va подгруппы (Г. Херц и Е. Фромм)	426
Ванадий	426
Нпобий	443
Тантал	474
Глава 8 Металлы VIa подгруппы (Г. Йен)	499
Хром	499
Молибден	511
Вольфрам	528
Глава 9. Металлы VIIa подгруппы (Г. Йен)	539
Марганец	539
Технеций	545
Рений	546
Глава 10. Металлы группы железа (И. Крюгер, Х. Д. Кюнце, Е. Шюрманн)	552
Железо	552
Кобальт	584
Никель	591
Глава 11. Металлы группы платины (Е. Рауб)	605
Палладий	605
Платина	616
Родий, ридий, рутений, осмий	618
Глава 12. Металлы Ib подгруппы	625
Медь (В. Дюршнабель и Х. Воссюлер)	625
Серебро (Е. Рауб)	644
Золото (Е. Рауб)	650
Глава 13. Металлы IIa подгруппы	652
Бериллий (Ф. Альдингер и Г. Петцов)	652
Магний (В. Маннхен и Г. Вольф)	659
Алюминий (Д. Г. Альтенпол, Г. Ибе и Г. Виттиг)	665
Глава 14. Металлы IIb подгруппы	672
Цинк (У. Хеубнер)	672
Олово (У. Хеубнер и А. Мелли)	675
Свинец (У. Хеубнер)	679
Висмут (У. Хеубнер и А. Мелли)	684
Кадмий, ртуть (Г. Йен)	687
Галлий, индий, таллий (Г. Йен)	688
Глава 15. Полупроводники (Е. Биедерманн)	691
Кремний	691
Германий	697
Предметный указатель	701

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
64. на рис. 14	по оси <i>y</i>	$\Gamma (n_1, n_2)$	$\sigma (n_1, n_2)$
237	19 стр.	$\frac{c_{\Gamma}^S}{c_B^0}$	$\frac{c_{\Gamma}^S}{c_B^0}$
528 (на рис. 354)	—	$\beta\text{-WC}_2$ $\alpha\text{-WC}_2$	$\beta\text{-W}_2\text{C}$ $\alpha\text{-W}_2\text{C}$
511 (на рис. 441)	—	верхние кривые (пунктирная и сплошная) обозначают σ_B , нижние (пунктирная и сплошная) — $\sigma_{0.2}$	

ИБ № 1595

Е. ФРОММ, Е. ГЕБХАРДТ

ГАЗЫ И УГЛЕРОД В МЕТАЛЛАХ

Перевод с немецкого канд. техн. наук **В. Т. Бурцева**

Под редакцией д-ра техн. наук **Б. В. Линчевского**

Редактор издательства **Г. Л. Позднякова**
Художественный редактор **А. И. Гофштейн**
Технический редактор **В. А. Лыкова**
Корректоры **Н. И. Шефтель, Ю. И. Королева**
Переплет художника **В. З. Казакевича**

Сдано в набор 09.01.80	Подписано в печать 30.04.80
Формат бумаги 60×90 ^{1/16}	Бумага книжно-журнальная
Гарнитура литературная Печать высокая	Печ. л. 44,5 Уч.-изд. л. 53,94
Тираж 2400 экз. Зак. 28	Цена 8 р. 50 к. Изд. № 0082

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14,

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

