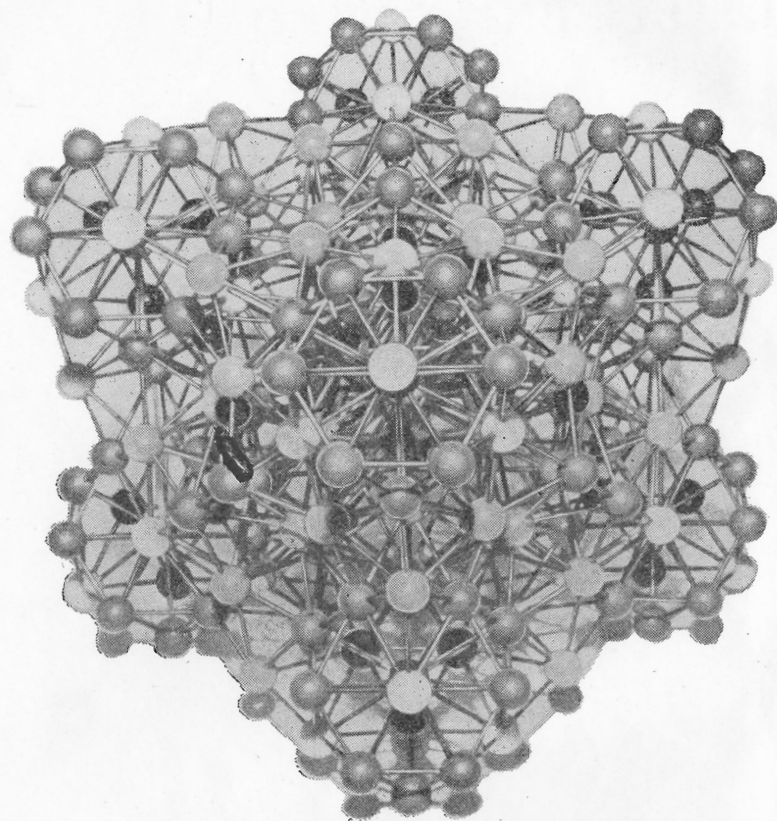


Х. Дж. Гольдшмидт

II

**СПЛАВЫ
ВНЕДРЕНИЯ**



INTERSTITIAL ALLOYS

H. J. GOLDSCHMIDT, D.Sc., F. Inst. P., F.I.M.

Head of Crystallographic Section,
The B.S.A. Group Research Centre,
Birmingham, England

LONDON
BUTTERWORTHS
1967

Х. Дж. ГОЛЬДШМИДТ

СПЛАВЫ ВНЕДРЕНИЯ

ВЫПУСК II

Перевод с английского
С. Н. ГОРИНА, Л. В. МИГУНОВА,
В. А. СОМЕНКОВА и С. Ш. ШИЛЬШТЕЙНА

Под редакцией
д-ра техн. наук
Н. Т. ЧЕБОТАРЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА
1971

Книга является второй частью монографии известного английского металлофизика Х. Гольдшмидта, посвященной структуре и свойствам фаз внедрения. В ней дано систематическое изложение экспериментальных и теоретических данных о структуре и свойствах силицидов, окислов, гидридов и смешанных соединений — карбонитридов, карбоборидов, карбооксидов, оксинитридов, оксигидридов и т. д.

Книга рассчитана на научных работников — металлургов и металлофизиков, работников заводских лабораторий, а также преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов металлургических и машиностроительных институтов. Она представляет собой ценное пособие для повышения теоретической подготовки научных работников и может быть использована аспирантами и студентами при подготовке спецкурсов.

Редакция литературы по новой технике

Инд. 3-10-1
162-71

Гольдшмидт

СПЛАВЫ ВНЕДРЕНИЯ, ВЫП. II

Редактор В. С. Хангулова. Художник А. Куценко.

Художественный редактор В. М. Варлашин. Технический редактор Л. П. Бирюкова.

Сдано в набор 23/III 1971 г. Подписано к печати 20/VIII 1971 г. Бумага № 1
60×90¹/₁₆=14,5 бум. л. 29 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 32,53. Изд. № 20/6044.

Цена 3 р. 16 к. Зак. 849

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9

Предисловие

Книга английского металлофизика Х. Гольдшмидта представляет собой обширную монографию, в которой рассматриваются структура и свойства фаз внедрения (по английской терминологии «сплавы внедрения» — interstitial alloys), играющих важную роль в современной технике.

В русском переводе монография разбита на два выпуска. В первом выпуске (гл. 1—6) излагаются основы металлофизики фаз внедрения и дается систематическое изложение экспериментальных и теоретических данных о структуре карбидов, нитридов и боридов. В предлагаемом вниманию читателя втором выпуске (гл. 7—10) рассматриваются силициды, окислы, гидриды и смешанные соединения.

В седьмой главе описываются силициды, которые находят практическое использование в качестве тугоплавких материалов, обладающих высокой устойчивостью против окисления при высоких температурах. Характерной особенностью силицидов является способность к образованию тонкой непроницаемой для кислорода аморфной пленки из окиси кремния (достаточно отметить, что дисилициды молибдена и вольфрама устойчивы против окисления до температуры ~1700° С). В связи с этим силициды наиболее часто применяются в качестве защитных покрытий на металлах и сплавах, используемых при высоких температурах.

Автором дается детальный анализ кристаллической структуры силицидов переходных металлов. При этом отчетливо прослеживается последовательность изменения характера межатомной связи неметаллических атомов по мере увеличения содержания кремния в силицидных фазах — от изолированных атомов кремния в низших силицидах до трехмерных кремниевых каркасов в дисилицидах металлов лантаноидной и актиноидной групп. Соответственно происходит падение металлических свойств и возрастание роли ковалентных связей.

Восьмая глава посвящена окислам переходных металлов. Следует иметь в виду, что истинными фазами внедрения являются только низшие окислы переходных металлов. В окисных фазах с высоким содержанием кислорода межатомная связь приобретает ионный характер.

В книге проводится детальный анализ диаграмм состояния и кристаллической структуры окислов, рассматриваются закономерности образования различных типов структуры в зависимости от положения элементов в периодической системе, а также механизм перехода от одного типа структуры к другому, большое внимание уделяется различным типам дефектов и связанным с ними отклонениям от стехиометрии, дается краткий обзор практического использования окисных фаз.

В девятой главе рассматриваются гидриды переходных металлов. Автор раскрывает характерные особенности структуры и свойств гидридов, связанные с разнообразием состояний и размеров атома водорода, могущего выступать то в качестве псевдометалла, то в виде псевдогологена. Приводится большой фактический материал по гидридным системам, структуре и свойствам гидридных фаз и их использованию в практике.

В десятой главе дан обзор смешанных соединений, обладающих структурой типа фаз внедрения, — карбонитридов, карбоборидов, карбооксидов, оксинитридов, оксигидридов и т. д. Автор анализирует основные закономерности образования таких смешанных соединений, рассматривает условия образования твердых растворов в псевдобинарных системах и случаи образования тройных соединений, указывает на широкие возможности использования смешанных соединений для получения новых материалов с важными для практики свойствами.

Несмотря на то что в ряде случаев приведенные автором данные по структуре и свойствам фаз внедрения должны быть существенно дополнены или исправлены в соответствии с большим количеством новых работ по фазам внедрения, опубликованных за последние годы, данная монография является крупным вкладом в одну из важных областей физического металловедения. Она, несомненно, будет весьма полезна советскому читателю, тем более что в отечественной литературе подобные монографии, содержащие столь обширный фактический материал, отсутствуют.

Перевод гл. 7 и Приложения выполнен канд. физ.-мат. наук С. Н. Гориным, гл. 8 — им же, канд. техн. наук С. Ш. Шильштейном и канд. физ.-мат. наук В. А. Соменковым, гл. 9 — С. Ш. Шильштейном и В. А. Соменковым, гл. 10 — канд. физ.-мат. наук Л. В. Мигуновым.

Н. Т. Чеботарев

Глава 7

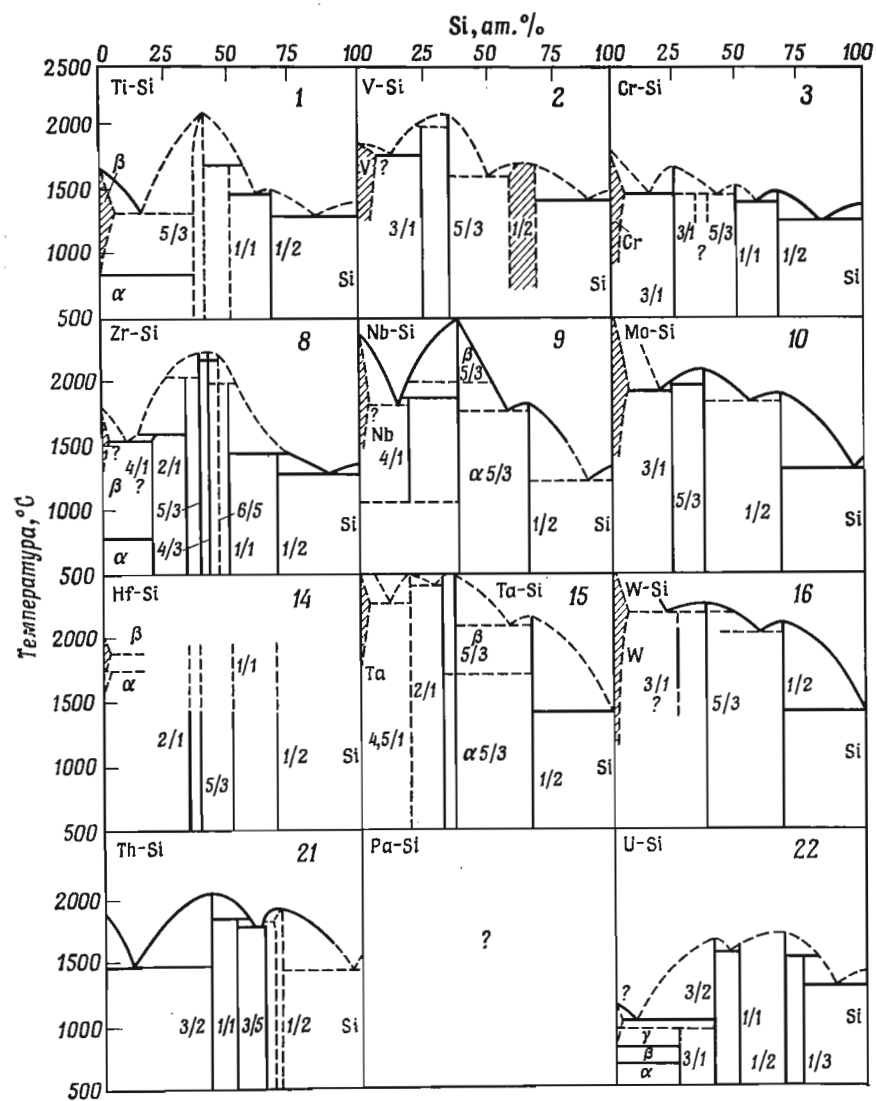
СИЛИЦИДЫ

7.1. Общие сведения

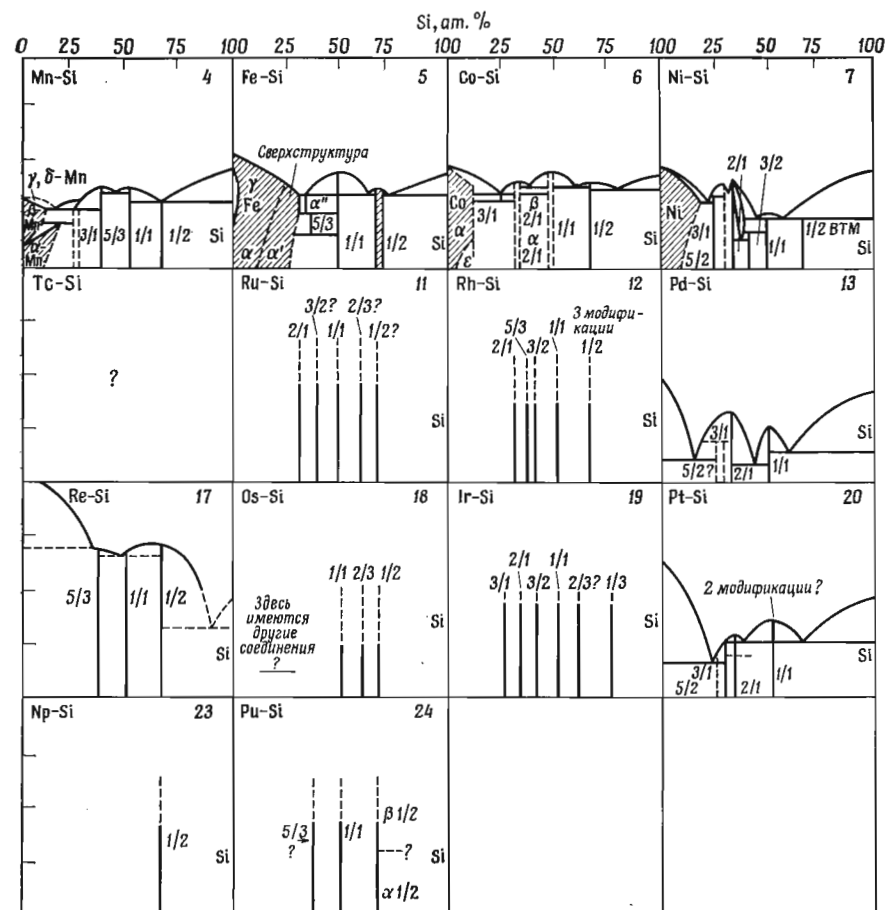
Атомы кремния имеют сравнительно большой радиус $r_{\text{Si}} = 1,17 \text{ \AA}^1$, и большинство силицидов, строго говоря, нельзя относить к соединениям «внедрения»; они, скорее, занимают положение, промежуточное между соединениями внедрения и интерметаллическими соединениями. Тем не менее включение силицидов в нашу книгу оправдано по нескольким причинам. Прежде всего, они во многом родственны боридам (гл. 6, вып. I), а именно по структуре, по некоторым свойствам и областям применения. Кроме того, кремний все же образует истинные соединения внедрения с теми переходными металлами (IV и V групп периодической системы элементов), атомы которых имеют большой размер, и в случае этих металлов даже у высших силицидов возникновение непосредственных связей $\text{Si} - \text{Si}$ не уничтожает полностью характерных особенностей связи, присущих соединениям внедрения. (При рассмотрении ограниченных твердых растворов (гл. 3) мы уже видели, что атомы кремния могут входить в решетку металла или по принципу замещения, или по принципу внедрения — двойственность, характерная также для соединений кремния и зависящая от аналогичных факторов.)

Кремний вполне можно рассматривать как «возможный» элемент внедрения хотя бы по той причине, что его электронный гомолог — углерод — является «настоящим» элементом внедрения, и единственным фактором, мешающим реализации этой возможности, является слишком большой атомный радиус кремния. Большое сходство между этими гомологами (Si и C — элементы IVB группы; оба имеют по четыре валентных электрона; образуют кремнийорганические соединения, в которых проявляют сходные свойства, и т. д.) дает основание ожидать сходства и их соединений внедрения — силицидов и карбидов, — что действительно и наблюдается. Их сходство под-

¹⁾ Величина $1,17 \text{ \AA}$ — это радиус, отвечающий связям $\text{Si} - \text{Si}$; однако эта величина может достигать значения $1,34 \text{ \AA}$ (например, в чистом кремнии) и зависит от координационного числа и характера химической связи в структуре.



Ф и г. 7.2.



Ф и г. 7.2. Диаграммы состояния двойных систем металл — кремний.
Система Ni — Si: BTM — высокотемпературная модификация.

**Структура и некоторые свойства
Обозначения**

Структурный тип (A, B, C, D) дан по номенклатуре Strukturberichte
a, b, c — периоды решетки, Å
M — число формульных единиц на элементарную ячейку

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
IV группа				
Ti	Ti ₅ Si ₃	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈); M = 2 a = 7,448, c = 5,114	2120	—46,2 (или —73) на 1/3 Ti ₅ Si ₃
	TiSi	Ромбическая, тип FeB (B27); M = 4 a = 6,49 ₂ , b = 3,67 ₈ , c = 4,97 ₀	Разлагается по перитектической реакции ниже 1760° C	—31,0 на 1TiSi
	TiSi ₂ (упорядоч.)	Ромбическая, собственный тип C54; M = 8 a = 8,253, b = 4,783, c = 8,540	1540	—16,1 на 1/2 TiSi ₂
Zr	[Zr ₄ Si?]	(Гексагональная, A3?)		
	Zr ₂ Si	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16); M = 4 a = 6,6120, c = 5,2943	2110? (разлагается)	—50 (или —74) на 1Zr ₂ Si
	Zr ₅ Si ₃ (=Zr ₃ Si ₂ ?)	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈); M = 2 a = 7,85 ₄ , c = 5,53 ₅	2210 (разлагается)	—46 (или —72) на 1/3 Zr ₅ Si ₃
	ZrSi	Ромбическая, тип FeB (B27); M = 4 a = 6,982, b = 3,786, c = 5,302	2095 (разлагается)	—37 (или —58) на 1ZrSi
	ZrSi ₂	Ромбическая, собственный тип C49; M = 4 a = 3,72, b = 14,76, c = 3,67	~1600	—19 (или —30,5) на 1/2 ZrSi ₂

силицидов переходных металлов

ρ — удельное сопротивление (при комнатной температуре), мком·см
β — коэффициент термического расширения, град⁻¹
СП — сверхпроводимость (при температуре ниже указанной)
Значения твердости даны при нагрузке 50 г, если нет особых указаний.

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ, β, СП	Замечания
986 (100 г)	4,32	СП < 1,2° K	
1039 (100 г)	4,21		
618 (100 г)	4,4	ρ = 16,7	
			Вероятно, твердый раствор на основе Zr (?)
2220	5,99		
2250	5,90		Для стабилизации структуры D8 ₈ у Zr ₅ Si ₃ и Hf ₅ Si ₃ требуются небольшие количества C, O или N; это относится также, вероятно, к Ti ₅ Si ₃
2100	5,65	ρ = 49,4 СП < 12° K	
1060	4,9	ρ = 106,2	Имеются неподтвержденные сообщения о существовании «Zr ₄ Si ₃ » и «Zr ₆ Si ₅ »

Таблица 7.1

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
Hf	Hf ₂ Si	Тетрагональная, тип C16; $M = 4$ $a = 6,48, c = 5,21$		
	Hf ₅ Si ₃ (?)	Гексагональная, тип D8 ₈ $a = 6,999, c = 3,671$		—73 на $\frac{1}{3}\text{Hf}_5\text{Si}_3$
	HfSi	Ромбическая, тип FeB (B27); $M = 4$ $a = 6,85, b = 3,75, c = 3,19$		
	HfSi ₂	Ромбическая, тип ZrSi ₂ (C49); $M = 4$ $a = 3,677, b = 14,550, c = 3,649$	~1700?	
Th	Th ₃ Si ₂	Тетрагональная, тип U ₃ Si ₂ (D5a) $a = 7,835, c = 4,154$	~1850	
	ThSi	Ромбическая, тип FeB (B27); $M = 4$ $a = 7,88, b = 4,15, c = 5,89$		
	α -ThSi ₂ (низкотемпературная модификация)	Тетрагональная, тип ThSi ₂ (C _c); $M = 4$ $a = 4,134, c = 14,375$		
	β -ThSi ₂ (Th ₂ Si ₃) (высокотемпературная модификация)	Гексагональная, тип AlB ₂ (C32); $M = 1$ $a = 3,985, c = 4,220$		—20,8 на $\frac{1}{2}\text{ThSi}_2$
V группа				
V	V ₃ Si	Кубическая, тип β -W (A15); $M = 2$ $a = 4,722$	Разлагается перитектически ниже ~2060° C	—37 на V ₂ Si

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: $\rho, \beta, \text{СП}$	Замечания
930	8,03		
	9,80		Имеются сообщения о существовании фаз Th ₆ Si ₁₁ и Th ₃ Si ₅ (две модификации?)
	9,08		
1120	7,79		
			Переход $\alpha \rightarrow \beta\text{-ThSi}_2$ при ~1700° C
1430—1560	5,67 (измерено)	СП < 17° K	

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
	V ₅ Si ₃	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (<i>D</i> 8 _m) = <i>T</i> ₁ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 9,42 ₉ , <i>c</i> = 4,75 ₇	2150	
	VSi ₂	Гексагональная, тип CrSi ₂ (<i>C</i> 40); <i>M</i> = 3 <i>a</i> = 4,571, <i>c</i> = 6,372	1750	< -7
Nb	Nb ₄ Si [Nb ₃ Si?]	Гексагональная, тип Ta ₄ Si (<i>D</i> 0 ₁₉); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 3,59, <i>c</i> = 4,46	Разлагается перитектически ниже ~1950	
	α-Nb ₅ Si ₃ (низкотемпературная модификация)	Тетрагональная, тип Cr ₅ B ₃ (<i>D</i> 8 ₁) = <i>T</i> ₂ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 6,57 ₀ , <i>c</i> = 11,88 ₄		-21 (или -47) на 1/3 Nb ₅ Si ₃
	β-Nb ₅ Si ₃ (высокотемпературная модификация)	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (<i>D</i> 8 _m) = <i>T</i> ₁ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 10,01 ₈ , <i>c</i> = 5,07 ₂	2480	
	NbSi ₂	Гексагональная, тип CrSi ₂ (<i>C</i> 40); <i>M</i> = 3 <i>a</i> = 4,795, <i>c</i> = 6,589	1930	< -8 или -15 (от -11 до -28) на 1/2 NbSi ₂
Ta	Ta ₄ Si или Ta _{4,5} Si [Ta ₃ Si?]	Гексагональная, упорядоченная, <i>D</i> 0 ₁₉ ; <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 6,09 ₃ , <i>c</i> = 4,90 ₉	2510	-32,2 на 4 1/2 Ta _{4,5} Si
	Ta ₂ Si	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (<i>C</i> 16); <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 6,157, <i>c</i> = 5,03 ₉	2460	-30,7 (или от -25 до -30) на 1Ta ₂ Si

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ, β, СП	Замечания
1350—1510 890—960	4,8		
1090 (100 г)	4,7	ρ = 13,3 СП < 1,2° K	
820—830 (100 г)	8,01		Структура типа ε-Fe₃N Данные по фазам Nb₄Si, Nb₃Si противоречивы Nb₄Si — высокотемпературная фаза, поддается закалке Прежние сообщения о «Nb₂Si» не подтвердились, но Nb₃Si существует Структура типа <i>D</i>8₈ у Nb₅Si₃ и Ta₅Si₃ стабилизируется углеродом; это относится, вероятно, также и к V₅Si₃ Возможно, существует третья модификация Nb₅Si₃, изоморфная Mn₅Si₃ (?)
700 (100 г)	6,56		
	6,26		
1080 (100 г)	5,7	ρ = 6,3 СП < 12° K	
(1000—1200, 40 кг)	12,86		
(1200—1500, 40 кг)	13,54		

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
Ta	α -Ta ₅ Si ₃ (низкотемпературная модификация)	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (<i>D</i> 8 _m) = <i>T</i> ₁ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 9,8 ₈ , <i>c</i> = 5,0 ₆		-28,8 (или -50) на 1/3 Ta ₅ Si ₃
	β -Ta ₅ Si ₃ (высокотемпературная модификация)	Тетрагональная, тип Cr ₅ B ₃ (<i>D</i> 8 ₁) = <i>T</i> ₂ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 6,51 ₆ , <i>c</i> = 11,87 ₃	2500	
	TaSi ₂	Гексагональная, тип CrSi ₂ (<i>C</i> 40); <i>M</i> = 3 <i>a</i> = 4,78 ₃ , <i>c</i> = 6,56 ₅	2200	-13,9 на 1/2 TaSi ₂
VI группа				
Cr	Cr ₃ Si (область гомогенности)	Кубическая, тип β -W (<i>A</i> 15); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 4,56 ₄	1750	(«Cr ₂ Si»: -35 на 1Cr ₂ Si)
	Cr ₅ Si ₃ (область гомогенности) (Cr ₃ Si ₂)	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (<i>D</i> 8 _m) = <i>T</i> ₁ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 9,17 ₀ , <i>c</i> = 4,63 ₆	1600	
	CrSi	Кубическая, тип FeSi (<i>B</i> 20); <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 4,62 ₉	1630	
	CrSi ₂ (область гомогенности)	Гексагональная, тип CrSi ₂ (<i>C</i> 40); <i>M</i> = 3 <i>a</i> = 4,43 ₁ , <i>c</i> = 6,36 ₄	1550	> -8
Mo	Mo ₃ Si	Кубическая, тип β -W (<i>A</i> 15); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 4,89 ₀	2030	-21 (или -24) на 1Mo ₃ Si
	Mo ₅ Si ₃ (Mo ₃ Si ₂)	О. ц. т., тип W ₅ Si ₃ (<i>D</i> 8 _m) = <i>T</i> ₁ ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 9,64 ₂ , <i>c</i> = 4,90 ₅	2190	-22 (или -23,4) на 1/3 Mo ₅ Si ₃ ?
	MoSi ₂	Тетрагональная, тип MoSi ₂ (<i>C</i> 11b); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 3,20 ₂ , <i>c</i> = 7,85 ₂	2050	-13,6 (или -15,7) на 1/2 MoSi ₂

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ , β , СП	Замечания
(1200—1500, 40 кг)	13,06		Структура <i>D</i> 8 ₈ у Cr ₅ Si ₃ стабилизируется углеродом; область гомогенности CrSi ₂ простирается от CrSi _{1,9} до CrSi _{2,6} ; интересно отметить исключительно высокое удельное сопротивление CrSi ₂
1410 (1000—1200, 40 кг)	9,1	ρ = 8,5 СП < 2,2° K	
1005	6,5	ρ = 45,5	
1280	5,9	ρ = 114	
1005		ρ = 143	
1130 (100 г)	4,4	ρ = 1420	
1300 (100 г)	8,97		
1700 (100 г)	7,4		
1300 (100 г)	6,2	β = 5,4 · 10 ⁻⁶ ; ρ = 21,8. Теплопроводность = 0,075 кал/сек × см · град	

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
W	[W ₃ Si (?)]	Кубическая, тип β -W (A15); $M = 2$ $a = 4,910$		
	W ₅ Si ₃ /W ₃ Si ₂	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ ($D8_m$); T_1 ; $M = 4$ $a = 9,605$, $c = 4,964$	2350	-15 на $\frac{1}{3}$ W ₅ Si ₃
	WSi ₂	Тетрагональная, тип MoSi ₂ (C11b); $M = 2$ $a = 3,211$, $c = 7,868$	2165	-11,2 на $\frac{1}{2}$ WSi ₂
U	U ₃ Si	О. ц. т., тип U ₃ Si; $M = 4$ $a = 6,029$, $c = 8,696$		
	U ₅ Si ₃	Тетрагональная, тип U ₃ Si ₂ (D5a); $M = 2$ $a = 7,3299$, $c = 3,9004$		
	USi	Ромбическая, тип FeB (B27); $M = 4$ $a = 7,65$, $b = 3,90$, $c = 5,65$		
	β -USi ₂ (U ₂ Si ₃ ?)	Гексагональная, тип AlB ₂ (C32); $M = 1$ $a = 3,84_3$, $c = 4,069$		
	α -USi ₂	Тетрагональная, тип ThSi ₂ (C _c); $M = 4$ $a = 3,98$, $c = 13,74$		
	γ -USi ₂ (область гомогенности)	Кубическая, тип Cu ₃ Au (L1 ₂); $M = 1$ $a = 4,053-4,035_3$	~ 1700	
VII группа				
Mn	Mn ₃ Si	О. ц. к., тип A2, не упорядоченная; $M = \frac{1}{2}$ $a = 2,857$		

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ , β , СП	Замечания
	16,2	СП < 1,3° K	В настоящее время существование «W ₃ Si» не признается; стабилизируется примесями внедрения
770	12,2	СП < 2,8° K	
1080	9,3	$\rho = 38,2$ $\beta = 11,3 \cdot 10^{-6}$ (вдоль оси c) $\beta = 7,1 \cdot 10^{-6}$ (вдоль оси a) СП < 12,2° K	
	15,60		USi ₂ разлагается выше ~450° C на USi ₃ + «USi _{1,88} » γ -USi ₂ = U _{1,07} Si _{2,14} , если учесть число атомов на (кубическую) элементарную ячейку
	12,21		
	10,4		
	9,25	$\beta = 57 \cdot 10^{-6}$ (вдоль оси a) $\beta = -26 \cdot 10^{-6}$ (вдоль оси c)	
	8,98		
	8,30 для USi ₃		
			Недавно обнаружен новый силицид с высоким содержанием марганца: Mn _{4,5} Si

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
	Mn ₅ Si ₃	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (<i>D8₈</i>); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 6,912, <i>c</i> = 4,812	1280	—30 на $\frac{1}{3}$ Mn ₅ Si ₃
	MnSi	Кубическая, тип FeSi (<i>B20</i>); <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 4,557	1275	
	MnSi ₂	Тетрагональная <i>a</i> = 5,524, <i>c</i> = 17,457		
Tc	Силициды неизвестны, но можно предполагать существование соединений, аналогичных силицидам Mn и Re, например TcSi со структурой типа <i>B20</i>			
Re	Re ₅ Si ₃	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (<i>D8_m</i>) = <i>T₁</i> ; <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 9,53, <i>c</i> = 4,81	1920	> —9,8 на $\frac{1}{3}$ Re ₅ Si ₃
	ReSi	Кубическая, тип FeSi (<i>B20</i>); <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 4,775	Перитектика ниже 1860	—10,2 (или —11,6) на 4ReSi
	ReSi ₂	Тетрагональная, тип MoSi ₂ (<i>C11b</i>); <i>M</i> = 2 <i>a</i> = 3,129, <i>c</i> = 7,674	1930	—8,3 (или —12,5) на $\frac{1}{2}$ ReSi ₂
Np	NpSi ₂	Тетрагональная, тип ThSi ₂ (<i>C_c</i>); <i>M</i> = 4 <i>a</i> = 3,97, <i>c</i> = 13,70		

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ, β, СП	Замечания
			Mn ₃ Si: при закалке претерпевает превращение мартенситного типа
			Mn ₅ Si ₃ : образование структуры типа <i>D8₈</i> в данном случае не связано со стабилизацией примесями внедрения (C и т. д.)
	5,3		«MnSi ₂ » представляет собой, возможно, твердый раствор Si в Mn ₅ Si ₃ ; обладает полупроводниковыми свойствами Имеется сообщение о фазе «MnSi _{1,67-1,73} » (950° C), которая плавится инконгруэнтно и дает эвтектику с Si
			Возможно существование «Re ₃ Si», однако данные отсутствуют
	13,1		
~1500		ρ = 100	
	9,03		

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
VIII группа				
Fe	Fe ₃ Si	О. ц. к., A2, частично упорядоченная; $M = 2$ $a = 2,8277$		(«Fe ₂ Si»: -9,2)
	Fe ₅ Si ₃ (Fe ₃ Si ₂ ?)	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈); $M = 2$ $a = 6,7552$, $c = 4,7174$	Высокотемпературная фаза (820—1050)	-4,6
	FeSi (область гомогенности)	Кубическая, тип FeSi (B20); $M = 4$ $a = 4,488-4,483$	1415	-9,6
	FeSi _{2+x} (область гомогенности)	Тетрагональная, тип FeSi ₂ ; $M = 1$ $a = 2,698-2,683$, $c = 5,141-5,127$	1220	-5,6
Ru	Ru ₂ Si	Ромбическая, тип анти-PbCl ₂ (C23); $M = 4$ $a = 5,27_8$, $b = 4,00_5$, $c = 7,41_8$		
	Ru ₃ Si ₂ (?)			
	RuSi	Кубическая, тип CsCl (B2); $M = 1$ $a = 2,909$ Кубическая, тип FeSi (B20); $M = 4$ $a = 4,70_3$	Низкотемпературная модификация Высокотемпературная модификация	
	Ru ₂ Si ₃	Тетрагональная (слегка искажена) $a = 5,53$, $c = 4,47$		
	RuSi ₂ (?)	Тип RuGe ₂		

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ , β , СП	Замечания
		$\rho = 55$	Fe ₃ Si: сверхструктура в широком интервале твердых растворов α -Fe — Si (в случае Mn и Cr образуются индивидуальные фазы Mn ₃ Si и Cr ₃ Si)
		$\rho = 170$	
	6,16	$\rho = 240$	FeSi: несколько модификаций (α' , α'' и т. д.)
1075	4,74 (измерено)	$\rho = 350$	Ниже $\sim 960^\circ \text{C}$ FeSi _{2+x} имеет стехиометрический состав FeSi ₂ (эвтектоидно-перитектоидная реакция)
			Ru ₂ Si ₃ , Os ₂ Si ₃ : область гомогенности MSi _{1,8±0,3}

Металлы	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
Os	OsSi	Кубическая, тип CsCl; $M = 1$ $a = 2,960$ Кубическая, тип FeSi; $M = 4$ $a = 4,729$		
	Os ₂ Si ₃	Тетрагональная $a = 5,58, c = 4,48$		
	OsSi ₂	Моноклинная (сложная структура, аналогичная OsGe ₂)		
	OsSi ₃ (?)			
Pu	Pu ₅ Si ₃ (?)			
	Pu ₃ Si ₂ (?)			
	PuSi	Ромбическая, тип FeB (B27); $M = 4$ $a = 7,933, b = 3,847, c = 5,727$		
	Pu ₂ Si ₃ (?)			
	α -PuSi ₂	Тетрагональная, тип ThSi ₂ (C ₆); $M = 4$ $a = 3,967, c = 13,72$		
	β -PuSi ₂	Гексагональная, тип псевдо-AlB ₂ (C32); $M = 1$ $a = 3,884, c = 4,082$		
Co	Co ₃ Si	?	1210	
	Co ₂ Si	Ромбическая, тип анти-PbCl ₂ (C23); $M = 4$ $a = 4,918, b = 3,738, c = 7,109$	1332	-9,2
	CoSi	Кубическая, тип FeSi (B20); $M = 4$ $a = 4,447$	1460	-12,0

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: $\rho, \beta, \text{СП}$	Замечания
			Возможно существование «Os ₃ Si», однако данные отсутствуют
			OsSi ₃ : область гомогенности OsSi ₃ ±0,5
			Эвтектика Pu — PuSi ₃ (?)
	10,15		
	9,12		
	9,18		
			Co ₃ Si, вероятно, существует только при температурах ~1170—1210° C Co ₂ Si: две модификации CoSi: область гомогенности CoSi _{0,9-1,09}

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
	CoSi ₂	Кубическая, тип CaF ₂ (C1); $M = 4$ $a = 5,367$	1326	-8,2
Rh	Rh ₂ Si	Ромбическая, тип анти-PbCl ₂ (C23); $M = 4$ $a = 5,40_8$, $b = 3,93_0$, $c = 7,38_3$		
	Rh ₅ Si ₃	Ромбическая, тип Rh ₅ Ge ₃ $a = 5,30_9$, $b = 10,07_4$, $c = 3,88_8$		
	Rh ₃ Si _{2+x}	Гексагональная, тип NiAs (B8); $M = 2$ $a = 3,94$, $c = 5,047$		
	RhSi	Ромбическая, тип MnP (B31) $a = 5,53$, $b = 3,063$, $c = 6,36_2$	Высокотемпературная модификация	
		Кубическая, тип FeSi (B20); $M = 4$ $a = 4,675$	Низкотемпературная модификация	
	RhSi ₂ (Rh ₂ Si ₃ ?)	Кубическая, тип CsCl (B2) (со следами Al) $a = 2,963$		
Ir	Ir ₃ Si	О. ц. т., тип U ₃ Si; $M = 4$ $a = 5,22_2$, $c = 7,954$		
	Ir ₂ Si	Ромбическая, тип анти-PbCl ₂ (C23); $M = 1$ $a = 5,28_4$, $b = 3,98_9$, $c = 7,615$		
	Ir ₃ Si ₂	Гексагональная, тип NiAs (B8); $M = 2$ $a = 3,96_3$, $c = 5,12_6$		

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ , β , CП	Замечания
890	4,94	$\rho = 64,8$	
			Rh ₃ Si _{2+x} : фаза устойчивая только выше 700° C
	8,5		
	8,5		

Продолжение табл. 7.1

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
	IrSi	Ромбическая, тип MnP (B31) $a = 5,58, \quad b = 3,211, \quad c = 6,273$		
	Ir ₂ Si ₃ (?) IrSi ₂ (?)			
	IrSi ₃	Гексагональная (?) $a = 4,350, \quad c = 6,610$		
Ni	Ni ₃ Si	Кубическая, сверхструктура типа Cu ₃ Au (L1 ₂); $M = 1$ $a = 3,5040$	Перитектика ниже 1165	(«Ni ₂ Si»: —5,3)
	Ni ₅ Si ₂	Тригональная $a = 6,670, \quad c = 12,33$ (избыток Ni) $a = 6,670, \quad c = 12,26$ (избыток Si)	1282	
	Ni ₂ Si (низкотемпературная модификация)	Ромбическая, тип анти-PbCl ₂ (C23); $M = 4$ $a = 4,99, \quad b = 3,72, \quad c = 7,08$		—10,5
	Ni ₂ Si (высокотемпературная модификация)	Гексагональная, тип Ni ₂ In (B8 ₂); $M = 2$ $a = 3,805, \quad c = 4,908$	1318	
	Ni ₃ Si ₂	Ромбическая; $M = 16$ $a = 12,229, \quad b = 10,05, \quad c = 6,924$	Перитектика ниже 845	—10,7
	NiSi	Ромбическая, тип MnP (B31); $M = 4$ $a = 5,18, \quad b = 3,34, \quad c = 5,62$	992	—10,3
	NiSi ₂	Кубическая, тип CaF ₂ (C1); $M = 4$ $a = 5,406$	Перитектика ниже 993	

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: $\rho, \beta, \text{СП}$	Замечания
	7,905 (изменение)		Ni ₅ Si ₂ : небольшая область гомогенности, изменяется только период c
	7,23		
			Ni ₂ Si: высокотемпературная модификация, хорошо растворяет кремний
1020			NiSi ₂ : возможно, существует высокотемпературная модификация

Металл	Силициды	Кристаллическая структура	Температура плавления, °C	Теплота образования (при 298° K), ккал/г-атом
Pd	Pd ₃ Si	Ромбическая, тип Fe ₃ C (D0 ₁₁); $M = 4$? $a = 5,735$, $b = 7,555$, $c = 5,260$		
	Pd ₂ Si	Тригональная, тип Fe ₂ P (C22); $M = 3$ $a = 6,497$, $c = 3,432$ (избыток Pd) $a = 6,528$, $c = 3,437$ (избыток Si)	1250	
	PdSi	Ромбическая, тип MnP (B31); $M = 4$ $a = 5,599$, $b = 3,381$, $c = 6,133$	1100	
Pt	Pt ₃ Si	Моноклинная; $a = 7,71_6$, $b = 7,77_3$, $c = 7,77_8$, $\beta = 88,15^\circ$	Перитектика ниже 986	
	Pt ₂ Si (высокотемпературная модификация?)	Тригональная, тип Fe ₂ P (C22); $M = 3$ $a = 6,43_6$, $c = 3,56_9$	1100	
	Pt ₂ Si (низкотемпературная модификация?)	Тетрагональная, тип C16 (?); $M = 3$ $a = 5,55_4$, $c = 5,92_3$		
	PtSi	Ромбическая, тип MnP (B31); $M = 4$ $a = 5,59_5$, $b = 3,60_3$, $c = 5,93_2$	1229	

Продолжение табл. 7.1

Твердость, кг/мм ²	Рентгеновская плотность, г/см ³	Другие свойства: ρ , β , СП	Замечания
			Имеются сообщения о существовании фазы Pd ₃ Si ₂ , однако данные недостаточно надежны
			Pd ₂ Si: узкая область гомогенности
			Как показывают данные по периодам решетки, структура Pt ₃ Si очень близка к кубической
			Имеются сообщения о фазе «Pt ₅ Si ₂ », но, возможно, это Pt ₃ Si (?)

личением содержания кремния относительно переходного металла [1, 2] имеем:

1) изолированные атомы Si, связанные только с атомами металла (например, в структурах типа Cr_3Si , U_3Si , но также еще и в CrSi , FeSi , CoSi);

2) пары атомов Si, пока изолированные (в U_3Si_2 , FeSi_2);

3) одномерные (зигзагообразные) цепи из атомов Si (в Co_2Si , Mn_3Si_2 , Mo_5Si_3);

4) двумерные плотноупакованные слои атомов как Si, так и металла (в MoSi_2 , NbSi_2 , TiSi_2 и т. д.; см. ниже фиг. 7.4);

5) трехмерные каркасы из атомов Si (в ThSi_2 и дисилицидах РЗМ).

Об истинно металлической природе силицидов металлов IV—VI групп свидетельствуют измерения магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления (температурный коэффициент последнего всегда положителен [3]). Тем не менее имеются указания на то, что в силицидах металлов последних групп [4], например в Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi , MnSi_2 , химическая связь имеет по крайней мере частично ковалентный характер.

Изменчивость эффективного атомного радиуса кремния в силицидах может быть очень большой как в соединениях одной и той же системы, имеющих разную структуру, так и в соединениях разных систем с одной и той же структурой; например, в тройных фазах Лавеса в системах $M - M' - \text{Si}$ (см. ниже) эффективный радиус Si может изменяться в пределах некоторого интервала, который для $\text{Ti} - \text{Fe} - \text{Si}$, например, равен 1,22—1,281 Å [5].

7.2. Кристаллохимия простых силицидов

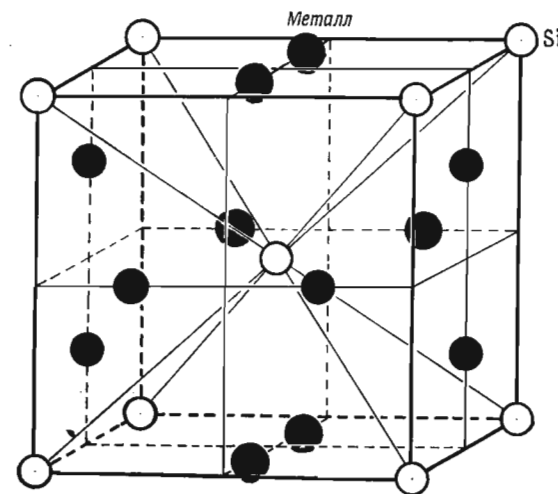
(см. табл. 7.1, фиг. 7.1 и 7.2)

В структурном отношении силициды отличаются от карбидов, нитридов и боридов большей сложностью. Эта их особенность находится в согласии с образованием (за исключением низших соединений) прямых связей Si — Si, помимо $M - M$ и $M - \text{Si}$. Решетки атомов металлов в силицидах в отличие от карбидов и нитридов значительно отличаются от типичных металлических структур — особенность, которая наблюдалась уже и в случае боридов. Структуру соединений, бедных кремнием, например V_3Si , Cr_3Si и Mo_3Si (тип β -W, или W_3O , фиг. 7.3), можно еще рассматривать по существу как отклонение от о. ц. к.-структуры соответствующего металла; здесь особенно интересно отметить, как в Mn_3Si (т. е. в случае металла следующей группы) структура становится действительно объемно-центрированной кубической (разупорядоченной)¹⁾, а в Fe_3Si обра-

¹⁾ Можно также отметить, что добавка небольших количеств кремния к марганцу приводит к «нормализации» структуры марганца, т. е. к исчезновению сложных структур элементарного марганца (α - и β -Mn) и к стабилизации о. ц. к.-структуры, характерной для соседей Mn по периодической системе

зуется о. ц. к.-сверхструктура (типа Fe_3Al) в области ограниченных твердых растворов $\text{Fe} - \text{Si}$. Аналогичная эволюция решетки к типу CsCl (как в FeAl) наблюдается в случае о. ц. к.-сверхструктур, образующихся в моносилицидах RuSi и RhSi .

Другой важной особенностью силицидов является их склонность к полиморфизму, как, например, в силицидах семейства M_5Si_3 (α - и β - Nb_5Si_3 , а также так называемые структуры T_1 и T_2 [7])



Фиг. 7.3. Структура типа β -W (Cr_3Si , Mo_3Si и т. д.).

и в силицидах металлов платиновой группы. К обширному семейству дисилицидов со структурами типа $C 54$, $C 40$, $C 49$, $C 11$ и к наблюдаемым у них превращениям, обусловленным изменением состава, мы еще вернемся ниже.

Определенный интерес представляют некоторые варианты структур силицидов $M_3\text{Si}$ на основе металлов последних групп, например Ni_3Si , в котором реализуется сверхструктура типа Cu_3Au на основе г. ц. к.-структуры Ni. Таким образом, в общем мы имеем следующую эволюцию структур $M_3\text{Si}$ с изменением атомного номера:

элементов: Cr и α -Fe. Заметим, кроме того, что при исследовании магнитной структуры Fe_3Si и Fe_3Si_2 с помощью эффекта Мёссбауэра [6] были обнаружены атомы Fe двух типов, различающиеся, как и в соединениях соседа железа — марганца, по их положению в решетке и по магнитным свойствам. Аналогичное соединение кобальта « Co_3Si » пока еще, по-видимому, не обнаружено, хотя его существование представляется вполне возможным.

Структура типа β -W $\rightarrow$ Разупорядоченная о. ц. к.-структура $\rightarrow$ Упорядоченная о. ц. к.-сверхструктура $\rightarrow$ Упорядоченная сверхструктура типа Cu_3Au ¹⁾

С металлами V и VI групп: V, Cr, Mo, W?	С металлами VII группы: Mn	С металлами VIII группы: Fe, Co?	С металлами VIII группы: Ni; в случае Pd_3Si , Pt_3Si — переходит в структуру типа Fe_3C (почти кубический вариант)
$\rightarrow$ с Nb и Ta — варианты Nb_4Si , Ta_4Si	с U и Ir — о. ц. т. варианты типа U_3Si		

Заметим, между прочим, что структуру V_3Si (типа β -W) принимает также германид V_3Ge ; эти соединения образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [8].

Медь образует с кремнием соединение Cu_5Si (структура типа β -Mn); пока это единственный силицид с таким низким содержанием кремния, но, возможно, его открытие послужит толчком к обнаружению и других изотипных низших силицидов. (Эта фаза является связующим звеном между структурами типа β -Mn и χ -фазами, которые могут также содержать углерод и азот; см. гл. 4.)

Отсюда возникает целый ряд вопросов, касающихся низших силицидов, например: 1) Существует ли фаза « Co_3Si » упорядоченного типа, промежуточная между известными типами Fe_3Si (о. ц. к.) и Ni_3Si (тип Cu_3Au)? 2) Учитывая, что углерод может стабилизировать структуры некоторых интерметаллических соединений типа α -и β -Mn, могут ли это делать Si (и B) и при каких условиях? 3) Каков точный механизм влияния кремния на образование тройных фаз Лавеса (чему в настоящее время имеется множество примеров)?

Интересно отметить, что в системе W — Si отсутствует фаза « W_3Si », аналогичная Mo_3Si [9]; хотя при нагреве до очень высоких температур Матюшенко и др. [10] эту фазу обнаружили, ее существование могло быть обусловлено посторонними факторами (примесью кислорода?); отсутствие фазы « W_3Si » было подтверждено в работах [11, 12], а также в неопубликованной работе автора. Устойчивость соединений металлов IV—VI групп с низким содержанием кремния зависит от целого ряда факторов, о чем свидетельствует, например, проблема существования Nb_4Si и Ta_4Si (или $\text{Ta}_{4,5}\text{Si}$). Характер затруднений, с которыми приходится иметь дело в случае силицидов, богатых металлом, можно проиллюстрировать на примере системы Nb — Si [13].

Обычно считают, что в системе Nb — Si существуют два высших силицида: NbSi_2 и Nb_5Si_3 , но имеются, кроме того, сообщения [13, 14] о фазе Nb_4Si , изоморфной известной фазе Ta_4Si . С другой стороны,

¹⁾ Необходимо отметить обращенный характер структуры Cu_3Au в USi_3 (анти- Cu_3Au).

сообщалось [15] о фазе « Nb_2Si », и возможность ее существования нельзя заведомо исключать. Затем, однако, появилась работа [16], в которой снова поддерживалась версия о непосредственном равновесии $\text{Nb}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Nb}$ и отвергалось существование Nb_4Si , но позднее снова говорилось [17] о наличии фазы Nb_4Si . Нам удалось подтвердить существование Nb_4Si и его изоморфизм с Ta_4Si , но в противоположность последнему Nb_4Si является фазой, стабильной только при высоких температурах; при низких температурах она разлагается на $\text{Nb} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$. Эта реакция, вероятно, являющаяся эвтектидной, может протекать крайне вяло, однако скорость ее зависит от температуры. Так, сплавы, после расплавления представляющие собой Nb_4Si (температура плавления 1950°C), оставались неизменными после 3-часового отжига при температурах вплоть до 1200°C , но превращались в $\text{Nb} + \alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ после продолжительного отжига при $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$. Эти факты в принципе согласуются с наблюдениями Наптона [14]. Необычным эффектом следует признать то обстоятельство, что избыток Nb способствовал стабилизации Nb_4Si , а избыток Si при идентичных условиях обработки приводил к разложению Nb_4Si на Nb_5Si_3 и Nb.

Таким образом, проблема Nb_4Si является весьма сложной, и имеются даже указания на существование второй, высокотемпературной формы. В этой связи приобретает большое значение факт $\alpha \rightarrow \beta$ -полиморфизма соединения Nb_5Si_3 . Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при температуре около 2000°C , хотя β -модификацию легко сохранить в метастабильном состоянии до низких температур. Таким образом, на скорости образования или разложения Nb_4Si может влиять присутствие (при температуре образования Nb_4Si) α - или $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Температура плавления Nb_4Si (1930°C) и температура $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в Nb_5Si_3 ($1900\text{—}2100^\circ\text{C}$) одного порядка, так что Nb_4Si может кристаллизоваться из обогащенного ниобием расплава, содержащего или α -, или $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Образование структуры Nb_4Si может чувствительным образом зависеть от того, какой из этих вариантов имеет место в действительности. В связи с этим отметим следующее важное наблюдение [14]: Nb_4Si после разложения не может вновь возникнуть в результате реакции в твердой фазе, он образуется только при переплавке. Хотя существование фазы Nb_2Si [15] в области между Nb_4Si и Nb_5Si_3 в настоящее время представляется невероятным, тем не менее подобные сообщения являются лишь свидетельством недостаточной изученности этой области системы.

Рассмотрим поведение Nb в сравнении с другими металлами IV—VI групп. Из табл. 7.1 и фиг. 7.1 видно, что некоторые низшие силициды образуются по перитектической реакции, так что их зарождение можно подавить путем термообработки; другие являются фазами, стабильными только при высоких температурах; третьи могли бы существовать, но в неустойчивом состоянии. В свете электронной структуры соединений переходных металлов ниобий в соединениях

с кремнием имеет склонность проявлять сходство с различными своими соседями — V, Ta, Zr или Mo (в зависимости от условий их получения), вследствие чего легко могут возникать различные метастабильные равновесия.

Значительный интерес представляет еще одна существующая в этой системе фаза [18a], а именно Nb_3Si , так как она становится сверхпроводником ниже $1,5^\circ K$, как и другие соединения A_3B ; Nb_3Si имеет упорядоченную структуру типа Cu_3Au . Это означает распространение структурной ветви M_3Si (фиг. 7.1) на Nb_3Si и, возможно, также на « Ta_3Si », сообщения о котором пока отсутствуют. Известно, что соединения типа A_3B со структурой $\beta-W$ (например, Nb_3Sn) обладают высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. В случае Nb_3Si образованию структуры $\beta-W$ препятствует неподходящее отношение атомных радиусов Nb/Si . Однако, как известно, соседи ниобия по периодической системе — Mo и V — образуют с кремнием соединения Mo_3Si и V_3Si со структурой $\beta-W$, поэтому весьма желательно было бы посмотреть, когда в таких псевдобинарных системах, как, например, Nb_3Si — Mo_3Si или Nb_3Si — V_3Si , будет происходить переход от структуры типа Cu_3Au к структуре $\beta-W$ и будет ли при не очень больших добавках Mo (или V) происходить значительное повышение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Аналогичные соображения применимы и в более общем случае: к сложным системам на основе M_3Si , в том числе к тройным соединениям с замещением как металла, так и кремния, например, бором, когда атомы металла имеют малый радиус. Вполне естественным представляется также замещение кремния оловом в Nb_3Si , поскольку оба они являются элементами одной группы, причем атомы олова имеют больший размер, что должно вызывать переход структуры типа Cu_3Au (Nb_3Si) в структуру типа $\beta-W$ (Nb_3Sn) при определенном отношении Sn/Si .

Границы фазовой устойчивости Nb_3Si на диаграмме состояния Nb — Si и соотношение между Nb_3Si и Nb_4Si пока еще недостаточно ясны, и потому эта фаза (Nb_3Si) на фиг. 7.1 и 7.2 не приводится.

В настоящее время имеется некоторое сомнение относительно того, характерна ли структура Cu_3Au для Nb_3Si в чистом состоянии, так как, вероятно, она стабилизируется примесями внедрения (кислород?). Тем не менее легкость образования этой структуры является важным фактом и еще раз свидетельствует о крайне критическом характере структуры низших силицидов. Чувствительность их структуры и свойств к малым количествам примесей очень велика; в некоторых случаях при этом образуются так называемые фазы Новотного (структура $D8_8$), которые фактически представляют собой не двойные, а тройные соединения. Существование соединений « Nb_3Si » и « Ta_3Si » подтверждено Шубертом [18b] (который нашел, что они изоморфны Ti_3P), а также нашими неопубликованными работами.

Аналогичным образом было показано [19], что интерметаллические соединения со структурой типа $\beta-W$ (Cr_3Si) могут приобретать структуру типа Cu_3Au при введении атомов O, C или N.

Существование Nb_3Si со структурой Cu_3Au , хотя бы и стабилизированного примесями внедрения, затрагивает ряд принципиальных вопросов. В частности (об этом уже упоминалось выше), вполне можно ожидать, что или в Nb_3Si , или в любом из его твердых растворов с аналогичными A_3B -соединениями соседних металлов может иметь место полиморфный переход к типу $\beta-W$; это заставляет с особым интересом отнестись к изучению систем $Nb_3Si \rightarrow V_3Si$, Ta_3Si , Mo_3Si , Nb_3Sn и др.

Среди структур, которые встречаются у соединений кремния состава M_3Si , особо можно отметить структуру типа цементита, как и в случае боридов (см. табл. 6.1, вып. I). По имеющимся на сегодняшний день данным [20], единственным силицидом с такой структурой является Pd_3Si , хотя, возможно, существуют и другие. Заслуживает внимания последовательность Ni_3Si (упорядоченная структура типа Cu_3Au) $\rightarrow Pd_3Si$ (структура типа цементита) $\rightarrow Pt_3Si$ (моноклинная структура, практически слабо искаженная кубическая) и взаимные переходы между этими тремя структурами, так как каждая из них на свой лад сохраняет некоторые из особенностей гранецентрированной кубической решетки соответствующего металла. Вполне возможно выделение Pd_3Si из Pd, как и Fe_3C из аустенита, и атомные механизмы этих процессов должны быть аналогичны. (И наоборот, можно предполагать возможность образования промежуточной сверхструктуры как подготовительного шага к превращению $\gamma \rightarrow Fe_3C$.) В связи с фактом существования Pd_3Si со структурой цементита встает вопрос о возможности образования твердых растворов Pd_3Si с самим цементитом и о стабилизации цементита (в сталях или литых чугунах) добавками палладия или кремния. Возникает и другой вопрос: а нет ли среди соединений благородных металлов каких-либо других силицидов (или, не исключено, боридов) со структурой типа Fe_3C , например Rh_3Si , способных растворяться в Fe_3C и стабилизировать его?

Все тетрагональные фазы типа M_5Si_3 (или M_3Si_2) или изоморфны, или очень сходны по структуре. Характерной особенностью этих фаз является тенденция к обособлению в их структуре пар атомов Si (например, в U_3Si_2 [21]). Другая их особенность — чувствительность к наличию примесей. Добавка уже очень небольших количеств углерода или других примесей внедрения (B, N, O) к соединениям M_5Si_3 (например, Nb_5Si_3) может обуславливать превращение в структуру типа $D8_8$. В случае чистых простых силицидов (двойных фаз) эта структура характерна только для соединений металлов IV группы, но не V и VI, силициды которых фактически являются тройными фазами, т. е. стабильны только при наличии второго элемента внедрения [22].

В этом промежуточном интервале составов (от M_2Si до MSi_2) силициды обладают наибольшим сходством с боридами; следовательно, многое из того, что было сказано в гл. 6 о боридах относительно последовательности упаковки слоев атомов металла и о расположении между ними атомов неметалла, применимо и к силицидам. В то время как в структурах M_2Si слоями располагаются только атомы металла, а атомы Si заполняют промежутки, в структурах M_5Si_3 , например в α - и β - Nb_5Si_3 и в Mn_5Si_3 , атомы Si начинают появляться и в слоях из атомов металла, но входят в них по принципу замещения. Таким образом, эти силициды представляют собой принципиально новый случай смешанного твердого раствора кремния — одновременно и замещения и внедрения.

Следует заметить, что структуры типа M_5Si_3 имеют также некоторые тройные соединения $M-Si-B$. Например, структура $Fe_{4,8}Si_2B$ относится к типу W_5Si_3 , причем в этом силикобориде атомы бора замещают атомы кремния, занимая вакантные позиции в подрешетке Si, а атомы кремния замещают атомы металла в подрешетке железа.

Кроме того, как уже упоминалось, небольшие добавки C, B или N чувствительным образом влияют на структуру соединений M_5Si_3 , приводя к переходу к структурам фаз Новотного $D8_8$, в которых небольшого размера атомы углерода входят в междоузлия решетки и вытесняют атомы Si, принуждая их занимать места в узлах металлической решетки.

Среди силицидов типа M_5Si_3 соединения Nb_5Si_3 и Ta_5Si_3 снова занимают промежуточное положение: они существуют в двух модификациях α и β , которые имеют структуры, характерные для силицидов или боридов металлов соседних групп. Так, α - Nb_5Si_3 и α - Ta_5Si_3 изоморфны Cr_5B_3 , а β - Nb_5Si_3 и β - Ta_5Si_3 изоморфны V_5Si_3 , Mo_5Si_3 и W_5Si_3 . В работе [23] сообщалось в отличие от сказанного выше, что Nb_5Si_3 имеет структуру $D8_8$, однако позднее [14] было показано, что это обусловлено примесью углерода.

В моносилицидах MSi имеются (табл. 7.1, фиг. 7.2), как и в случае боридов, структуры трех подтипов: FeB, CrB и MoB, причем на этот раз с зигзагообразными цепями Si — Si; в случае металлов платинового семейства появляются новые типы структур: FeSi, MnP и NiAs.

На примере моносилицидов можно наблюдать связь силицидов с алюминидами; некоторые из структур силицидов характерны также и для алюминидов; например, упорядоченную структуру типа CsCl (RuSi) имеет FeAl, а Zr_5Al_3 имеет структуру W_5Si_3 . Можно рассматривать этот эффект как обусловленный размерным фактором, но важное значение должна, кроме того, иметь и электронная концентрация. (В случае низших силицидов это приводит к возникновению «обращенных» структур, «анти типов»; так, изоморфными оказываются Pd_3Si и $NiAl_3$.) Известно, что для многих силицидов возможна частичная замена кремния алюминием [24], однако при этом,

как правило, структура силицида претерпевает некоторые изменения.

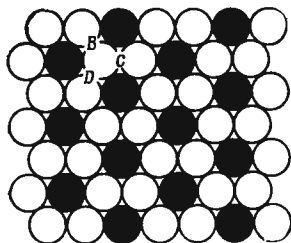
Следует также отметить изоморфизм многих силицидов с германидами. Это вполне естественно ввиду одинаковой валентности кремния и германия. Поскольку, однако, атомы германия имеют больший размер, изоморфизм наблюдается только в тех случаях, когда атомы металлоида входят в решетку не по принципу внедрения, а по принципу замещения. В случае некоторых силицидов можно ожидать значительного замещения $Si \rightarrow Ge$. Определенное структурное сходство имеют также силициды металлов VIII группы с фосфидами, особенно в случае соединений со структурой типа NiAs и MnP [25].

Дисилициды MSi_2 , вероятно, имеют среди силицидов наиболее важное значение с точки зрения применения, хотя они и не являются наиболее стабильными фазами. Они представлены в основном пятью структурными типами: $TiSi_2$ (C54 по номенклатуре Strukturberichte), $ZrSi_2$ (C49), $ThSi_2$ (C32), $CrSi_2$ (C40) и $MoSi_2$ (C14); при приближении к VIII группе наблюдается постепенный переход к более простым структурам. Так, в случае $CoSi_2$ и $NiSi_2$ реализуется кубическая структура типа CaF_2 (C4), тогда как $MnSi_2$ и $FeSi_2$ имеют аналогичные тетрагонально искаженные решетки. В случае же металлов платинового семейства дисилициды переходят в трисилициды MSi_3 или становятся нестабильными (хотя в некоторых случаях это требует подтверждения; см. фиг. 7.1 и табл. 7.1).

Существование трех полиморфных модификаций дисилицида урана (со структурой типа $ThSi_2$, AlB_2 и Cu_3Au), переходящих (в указанном порядке) одна в другую при повышении температуры, определяет промежуточное положение урана: каждая из модификаций характерна для дисилицидов металлов других групп. Мы наблюдаем здесь также постепенное уменьшение строгой стехиометричности или за счет появления вакансий в узлах подрешетки кремния (β - $USi_2 \rightarrow USi_{1,5}$), или за счет дальнейших замещений $M \rightarrow Si$ (γ - $USi_2 \rightarrow USi_3$).

Выше, в гл. 6, мы уже рассмотрели различие коэффициентов расширения β - USi_2 и изоморфного ему UB_2 . Сильная анизотропия и очень большая величина коэффициентов термического расширения в случае USi_2 объяснялись тем [26], что между атомами урана, находящимися в соседних слоях, отсутствуют непосредственные связи $M-M$ и что гексагональные сетки атомов кремния, параллельные слоям атомов урана, сильно сжаты. Устойчивость решетки определяется связями Si — Si и U — Si — U. По USi_2 и соответствующей этому соединению области близлежащих составов (от $USi_{1,88}$ до USi_3) в настоящее время имеется множество кристаллографических данных [27]. Выше $1100^\circ C$ происходит разложение USi_2 на $USi_{1,88}$ и USi_3 , т. е. разделение на структурно родственные домены с избытком и недостатком кремния. Аналогичный диморфизм наблюдается в случае $ThSi_2$ [28].

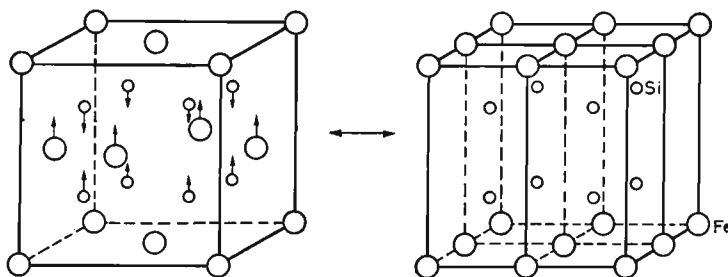
Родственные структурные типы TiSi_2 , CrSi_2 и MoSi_2 можно, как мы это уже делали раньше в случае нитридов, описывать с точки зрения простого изменения последовательности упаковки гексагональных слоев атомов металла и кремния с периодом повторяемости соответственно 4, 3 и 2; тип ZrSi_2 является промежуточным между этими типами и типом ThSi_2 . На фиг. 7.4 схематически показано строение одного из таких слоев по Валбауму [29].



Фиг. 7.4. Атомные слои в дисилицидах (по Валбауму [29]).

Изображен слой А. Слои В, С и D имеют такое же строение, но располагаются над слоем А таким образом, что атомы металла (зачерненные кружки) занимают позиции В, С и D соответственно. Светлые кружки отвечают атомам кремния.

Среди дисилицидов металлов группы железа наблюдается очень интересный с точки зрения фаз внедрения переход от структуры типа CaF_2 (у NiSi_2 и CoSi_2) к структуре FeSi_2 [30], схематически показанный на фиг. 7.5; в структуре NiSi_2 и CoSi_2 атомы металла



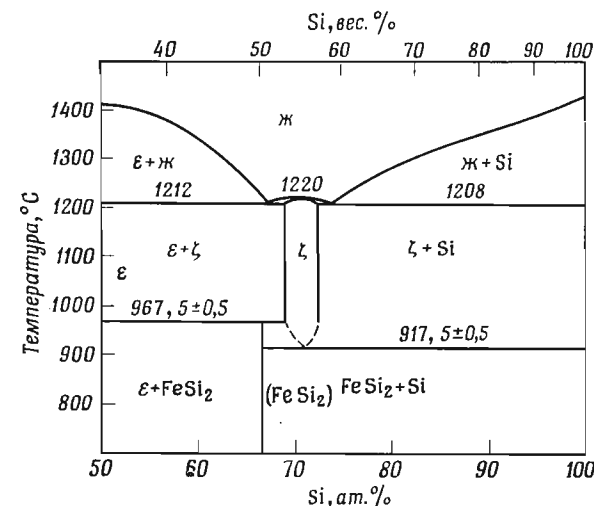
Фиг. 7.5. Сопоставление структур типа флюорита (слева) и типа FeSi_2 (справа) [30].

Стрелки указывают направление смещений атомов при переходе.

занимают позиции в узлах обычной гранецентрированной кубической решетки, а атомы Si — центры всех октантов г. ц. к.-ячейки; в структуре FeSi_2 все атомы металла концентрируются в параллельных плоских слоях, между которыми парами располагаются атомы Si. На фиг. 7.5 стрелками показаны направления смещений атомов, приводящих к такой перестройке решетки. Эта эволюция решетки продолжается при переходе к более легким металлам, от FeSi_2 через $\text{MnSi}_2 \rightarrow \text{CrSi}_2 \rightarrow \text{VSi}_2 \rightarrow \text{TiSi}_2$ к решеткам из гексагональных слоев (фиг. 7.4) валбаумовского типа. Все эти вопросы имеют

прямое отношение к двойным силицидам, содержащим два металла (см. ниже).

Нестехиометрическая фаза FeSi_2 с избытком кремния (обозначаемая буквой ζ) при $917,5^\circ\text{C}$ претерпевает эвтектоидное превращение [31], давая ниже этой температуры, по-видимому, строго стехиометрическое соединение FeSi_2 . Строго стехиометрическая фаза FeSi_2 в свою очередь разлагается по перитектоидной реакции на $\text{FeSi} + \zeta$ при высоких температурах ($967,5^\circ\text{C}$, согласно диаграмме состояния $\text{FeSi} - \text{Si}$; фиг. 7.6). Эти превращения сопровождаются



Фиг. 7.6. Диаграмма состояния системы $\text{FeSi} - \text{Si}$ [31].

значительными изменениями объема. Каков истинный механизм восстановления стехиометрии при этих превращениях, т. е. происходит ли образование совершенной решетки, в которой все узлы заняты атомами Fe и Si (фиг. 7.5), или же в обеих подрешетках имеются вакансии, — этот вопрос остается пока открытым.

Структуру дисилицидов можно представить и по-другому, а именно как состоящую из «графитоподобных» двумерных сеток атомов кремния, в отверстиях которых располагаются атомы M (фиг. 7.4). В этом случае реакцию распада ζ -фазы $\zeta \rightarrow \text{FeSi}_2 + \text{Si}$ естественно представить как превращение фазы с избытком Si в 1) фазу с такими графитоподобными слоями кремния (FeSi_2) и 2) элементарный кремний с его алмазоподобной тетраэдрической решеткой. Еще одна особенность дисилицидов заключается в том, что в них может происходить частичное замещение $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$, сопровождающееся, однако, некоторым искажением структуры. Известны тройные

соединения следующих составов [24]: $\text{TiSi}_{1,7-1,4}\text{Al}_{0,3-0,6}$ со структурой типа ZrSi_2 (C49), но искаженной; $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ со структурой типа NbSi_2 (C40) (интересно отметить: NbSi_2 , а не MoSi_2 !); $\text{MoSi}_{0,7}\text{Al}_{1,3}$ со структурой типа ZrSi_2 (C49). Последние два представляют особый интерес в связи с тем, что уже небольшое замещение кремния алюминием вызывает изменение структуры дисилицида молибдена ($M^{\text{VI}}\text{Si}_2$), с электронной точки зрения эквивалентное уменьшению номера группы металла: образуется структура, характерная для дисилицидов $M^{\text{V}}\text{Si}_2$, а при дальнейшем замещении — для силицидов $M^{\text{IV}}\text{Si}_2$. Это вполне может быть обусловлено изменением электронной концентрации, вызванным замещением Si^{4+} на Al^{3+} .

В отличие от боридов силициды с отношением $\text{Si}:M$ больше 3:1, аналогичные $M\text{B}_4$, $M\text{B}_6$ и $M\text{B}_{12}$, не существуют. Свободный кремний находится в непосредственном равновесии с дисилицидами (или, в крайнем случае, трисилицидами); его алмазоподобную структуру можно обнаружить уже в некоторых силицидах.

Силициды с наивысшим содержанием кремния образуют металлы VIII группы. В работе [32] сообщалось о существовании трисилицида осмия OsSi_3 ; атомы кремния в его структуре образуют пространственную решетку. OsSi_3 обладает хорошей стойкостью в агрессивных средах; вероятно, аналогичные свойства проявляют и другие силициды металлов платиновой группы (см. ниже «Применение силицидов»). Отметим одну очень интересную особенность этих силицидов: с увеличением номера группы металла расстояния металл — кремний в них имеет тенденцию к уменьшению [1]. Например, в силицидах металлов семейств железа и платины расстояния $M-\text{Si}$ меньше суммы номинальных атомных радиусов, но в силицидах актиноидов, напротив, они больше соответствующей суммы. Это очень наглядно иллюстрирует пара $\text{U}_3\text{Si}-\text{Ir}_3\text{Si}$, для которой, несмотря на изоморфизм, мы имеем:

Соединение	Кратчайшее расстояние $M-\text{Si}$, Å	Сумма радиусов, Å	Разность $(r_M + r_{\text{Si}}) - d_{M-\text{Si}}$ (приближенно), Å
Ir_3Si	2,4	2,53	+0,1
U_3Si	2,93	2,7	-0,2

Таким образом, связь $M-\text{Si}$ может изменяться в весьма широких пределах. Однако необходимо отметить еще тенденцию к укорочению расстояний $\text{Si}-\text{Si}$ в силицидах: в некоторых случаях,

Таблица 7.2
Классификация силицидов по характеру конфигураций, образуемых связями $\text{Si}-\text{Si}$ [1]

Силициды с изолированными (или почти изолированными) одиночными атомами Si	Силициды с цепочками из атомов Si	Силициды, в которых атомы Si образуют двумерные сетки	Силициды, в которых атомы Si образуют трехмерный каркас
Все силициды типа $M_3\text{Si}$ Все силициды типа $M_2\text{Si}$ (без сомнения, также Nb_4Si, Ta_4Si, хотя это пока не доказано) Некоторые силициды типа $M_5\text{Si}_3$ ($M_3\text{Si}_2$): Ti_3Si_3, Zr_5Si_3, Mn_3Si_3, Fe_3Si_3, Rh_3Si_2, Ir_3Si_2 Некоторые силициды типа $M\text{Si}$: RuSi, CrSi, MnSi, ReSi, OsSi, RhSi, IrSi, NiSi, PdSi, PtSi	Некоторые силициды типа $M_5\text{Si}_3$: V_3Si_3, $\alpha\text{-Ta}_5\text{Si}_3$, Rh_3Si_3 Некоторые силициды типа $M\text{Si}$: ZrSi, HfSi, PuSi	Некоторые силициды типа $M_5\text{Si}_3$: Cr_5Si_3, Mo_5Si_3, $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, $\beta\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ Некоторые силициды типа $M\text{Si}_2$: $\beta\text{-ThSi}_2$, $\beta\text{-PuSi}_2$	Все силициды типа $M\text{Si}_2$ (за исключением перечисленных в предыдущей колонке) Все силициды типа $M\text{Si}_3$, элементарный кремний ¹⁾

¹⁾ Включение в последнюю колонку элементарного кремния — вполне обоснованный логически шаг: алмазную решетку элементарного кремния можно разглядеть уже в структуре дисилицидов, кроме того, некоторые физические свойства Si очень близки свойствам силицидов. Эта тенденция выражена гораздо более отчетливо в случае боридов, особенно типа $M\text{B}_{12}$, и в квазикристаллах металлов в элементарном боре (гл. 6); в обоих случаях внедрение атомов металла в решетку бора приводит к увеличению прочности решетки. Интересно отметить, что в случае богатых углеродом карбидов атомы углерода образуют слоистую решетку типа графитной, а не алмазную решетку (образование алмазной решетки тоже возможно, но только в особых случаях, в условиях высокого давления).

например в FeSi_2 , расстояние Si — Si оказывается короче, чем в элементарном кремнии. В этом отношении силициды резко отличаются от карбидов и нитридов, в которых, наоборот, расстояния C — C и N — N увеличены. Как и бориды (гл. 6), силициды можно классифицировать по характеру связей, образуемых атомами кремния (табл. 7.2).

Среди силицидов редкоземельных металлов многие, например силициды церия, по структуре и свойствам (особенно по тугоплавкости) сходны с силицидами металлов IV группы и актиноидов. Многие силициды РЗМ изоморфны ThSi_2 (тетрагональной модификации), хотя в некоторых случаях имеет место ромбическое искажение решетки.

Таблица 7.3

Дисилициды редкоземельных металлов ¹⁾ [33]

Силицид	Симметрия решетки (Т — тетрагональная, Р — ромбическая)	Периоды решетки, Å			Плотность, г/см ³	Удельное электро-сопротивление ρ , мком·см	Температура плавления, °C
		a	b	c			
ScSi_2 ²⁾	?	—	—	—	—	—	—
YSi_2	Р	4,04	3,95	13,33	4,5	—	1520
LaSi_2	Т	4,31	—	13,80	5,0	273	1520
CeSi_2	Т	4,27	—	13,88	—	—	—
PrSi_2	Т	4,20	—	13,76	—	—	—
NdSi_2	Р	4,18	4,15	13,56	4,7	349	1520
SmSi_2	Р	4,105	4,035	13,46	—	—	—
EuSi_2	Т	4,29	—	13,66	—	—	—
GdSi_2	Р	4,09	4,01	13,44	6,4	263	1540
DySi_2	Р	4,04	3,95	13,33	6,8	—	—

¹⁾ См. также данные для родственных дисилицидов ThSi_2 и USi_2 в табл. 7.1.

²⁾ В [34] сообщалось о существовании Sc_5Si_3 . Его кристаллическая структура — типа Mn_5Si_3 (D_{8h}), а периоды решетки $a = 7,861 \text{ Å}$ и $c = 5,853 \text{ Å}$. Аналогичное соединение образуется в случае иттрия: Y_5Si_3 [35]. Структура типа D_{8h} характерна для силицидов VII группы; у силицидов металлов VI и V групп для ее стабилизации требуется С или N. Удивительно, что она вновь появляется у силицидов металлов III группы!

Силицидам типа M_5Si_3 изоморфны германиды Sc_5Ge_3 , La_5Ge_3 и Ce_5Ge_3 . Возможно, что устойчивые соединения германия типа M_5Ge_3 , аналогичные силицидам, существуют в случае всех РЗМ.

В табл. 7.3 приведены параметры решетки и некоторые свойства силицидов металлов III группы и РЗМ. Обращаясь к этой таблице,

отметим постоянство температур плавления (у тех силицидов, для которых они известны) и относительно небольшую их величину.

В работе [33] сообщалось о существовании силицидов РЗМ другого стехиометрического состава (M_5Si_3 и MSi); обзор их структур можно найти в [36, 37]. Силициды РЗМ имеют тесное сходство с боридами РЗМ.

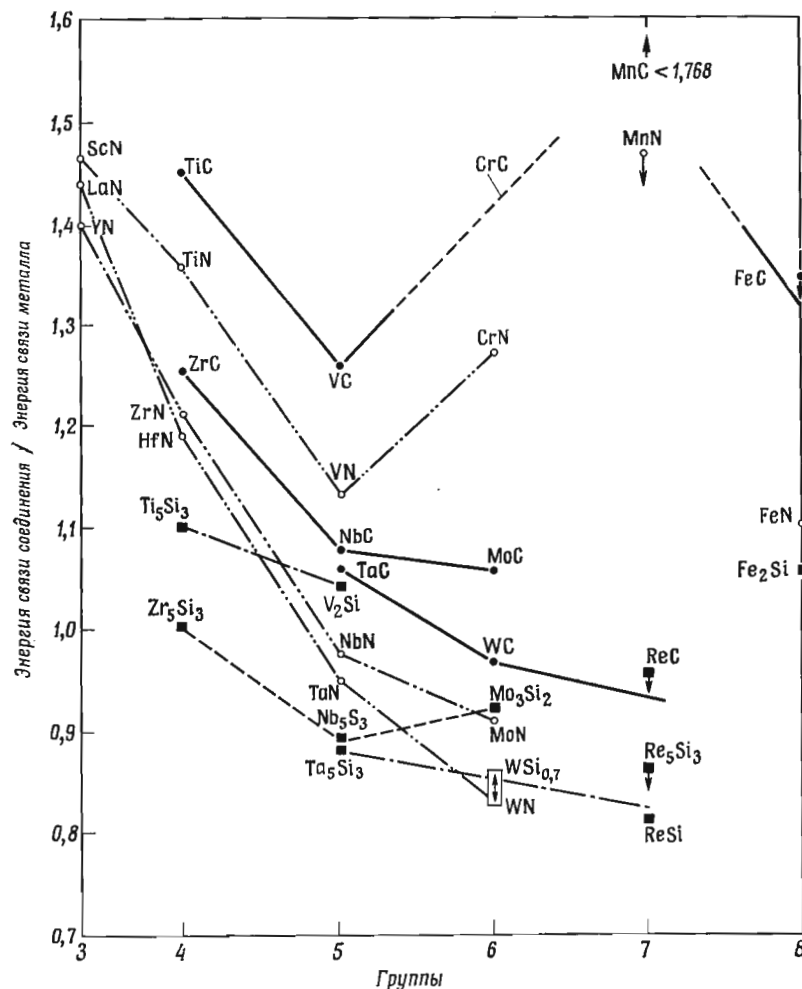
Силициды переходных металлов в большинстве случаев хорошие проводники, обладающие металлическими свойствами. Об этом можно судить, например, по измерениям эффекта Холла [34]. Только CrSi_2 и ReSi_2 являются полупроводниками. Некоторые силициды металлов семейства железа (Mn, Fe, Co, Ni) — ферромагнетики [38].

В работе [39] приведены данные по теплотам образования некоторых силицидов металлов IV—VI групп: Ti_5Si_3 , TiSi , TiSi_2 ; Zr_5Si_3 , ZrSi , ZrSi_2 ; ThSi_2 ; V_2Si ; Ta_5Si_3 , TaSi_2 ; MoSi_2 и WSi_2 . Эти данные показывают, что максимальные теплоты образования характерны для силицидов металлов IV группы и что в общем случае дисилициды менее устойчивы, чем низшие силициды. Сопоставляя такое поведение с длиной связей, можно показать замещение связей металл — металл в металле прочными связями металл — кремний в силицидах, которое протекает с сохранением металлического характера связей. Мы можем рассматривать это как эффективное превращение атомов Si в этих силицидах в истинно металлические атомы. Это частично справедливо также и для углерода в карбидах, азота в нитридах, кислорода в окислах и водорода в гидридах с соответствующими оговорками.

Энергии связи силицидов состава M_3Si_2 (фиг. 8.1, стр. 88) оказываются очень близкими к энергиям связи несилицидных тугоплавких фаз [40], однако при этом наблюдается сдвиг положения максимума и его высоты в зависимости от группы и периода. В сравнении с другими соединениями внедрения силициды обладают наименьшими энергиями связи; максимум приходится на группы IV и V. Здесь важно отметить следующую особенность: кривые зависимости энергий связи от положения металла в периодической системе для самих переходных металлов аналогичны кривым для силицидов, боридов, карбидов и нитридов этих металлов. Это может служить еще одним веским доказательством сходства типа химической связи в этих фазах, а именно ее металлической природы, в соответствии со сказанным в гл. 1 и 2. На фиг. 7.7 приведены графики, иллюстрирующие изменение отношения энергии связи соединения к энергии связи соответствующего металла в зависимости от положения металла в периодической системе элементов для силицидов, карбидов и нитридов [40] (см. также фиг. 6.9).

Сравнение двойных систем боридов и силицидов (фиг. 6.2 и 7.2, фиг. 6.3 и 7.1) обнаруживает ряд существенных различий и общих особенностей их поведения в соответствии с их структурным сходством или различием. Например, из фиг. 7.2 видно, что для всех

силицидов, кроме VSi_2 , характерно отсутствие областей гомогенности в противоположность боридам. Причины этого пока еще не вполне понятны. Способность решетки силицидов к образованию дефектов



Ф и г. 7.7. Графики отношения энергии связи силицидов, карбидов и нитридов к энергии связи металлов [40].

ниже, чем у боридов (а также чем у карбидов, нитридов и окислов), — обстоятельство, которое оказывает сильное влияние на их свойства и определяет характер их применения, например для защитных покрытий и т. п.

Возвращаясь снова к фиг. 7.2, следует заметить, что продолжающееся интенсивное исследование двойных систем кремния вызывает необходимость постоянного обновления этой диаграммы. Например, в [41] представлен слегка модифицированный вариант диаграммы состояния системы $\text{V} - \text{Si}$. Аналогичных изменений и добавлений можно ожидать и для других систем, особенно на «металлических» концах диаграмм состояния и в системах $\text{Si} - \text{тугоплавкий металл}$.

Работы по отдельным системам $M - \text{Si}$ приведены в списке дополнительной литературы.

Хотя у металлов платиновой группы силициды еще существуют (в противоположность карбидам и т. д.), с конечными элементами каждого из переходных периодов они перестают образовываться [42]: Ag и Au дают с Si простые эвтектики. Однако медь все же образует низший силицид $\sim \text{Cu}_5\text{Si}$ (обладающий заметным интервалом гомогенности вследствие замещения атомов в обеих подрешетках); он имеет три модификации [43], все они являются вариантами гексагональной плотноупакованной структуры.

7.3. Двойные силициды (системы $\text{Si} - M - M'$)

На основании данных по кристаллохимии и изоморфизму для силицидов отдельных металлов, описанных выше, можно довольно уверенно предсказать поведение многих двойных (и более сложных) силицидов. Имеющиеся (ограниченные) экспериментальные данные в общем подтверждают такие выводы, хотя есть и важные исключения.

Данные по системам $\text{Si} - M - M'$ суммированы в табл. 7.4¹⁾. Особый интерес представляет здесь вопрос об образовании твердых растворов или тройных соединений. Проведенные к настоящему времени работы касаются не столько общего исследования систем $M - M' - \text{Si}$, сколько взаимодействия силицидов определенного типа между собой, например $M\text{Si}_2 - M'\text{Si}_2$, $M_5\text{Si}_3 - M'_5\text{Si}_3$ и т. д.; наиболее полная работа проведена в этом направлении школами Киффера и Новотного. Правда, есть работы и по исследованию систем в целом, например $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{Si}$, $\text{Fe} - \text{Nb} - \text{Si}$, $\text{Cr} - \text{Nb} - \text{Si}$. Кроме того, имеется значительное количество исследований по изучению взаимодействия типа $M\text{Si}_2 + M'$ в связи с отысканием подходящих металлических наполнителей для композиционных материалов на основе силицидов.

Смешанные дисилициды, как правило, имеют структуру одного из четырех главных типов: $C54$ (TiSi_2), $C49$ (ZrSi_2), $C40$ (CrSi_2) и $C11$

¹⁾ Таблица 7.4 показывает также, что в наших знаниях двухсилицидных систем все еще имеются значительные пробелы, несмотря на то что в последнее время эти пробелы быстро заполняются в связи с развитием области практического применения этих материалов, например для высокотемпературных защитных покрытий.

Таблица 7.4

Тройные системы кремния с переходными металлами

Система	Твердые растворы или тройные соединения ¹⁾	Структура; растворимость; замечания	Источник
Ti — Zr — Si	НТР Ti_5Si_3 — Zr_5Si_3 ОТР $TiSi_2$ — $ZrSi_2$	$\leftarrow D8_8 \rightarrow$ $C54 \rightarrow (5\%) (45\%) \leftarrow$ $\leftarrow C49^2)$	[23] [45]
Ti — Hf — Si	Данные отсутствуют; вероятно, должна наблюдаться такая же картина, как в системе Ti — Zr — Si		
Ti — V — Si	ОТР $TiSi_2$ — VSi_2	$C54 \rightarrow (5\%) (85\%) \leftarrow C40$	[45]
Ti — Nb — Si	Данные отсутствуют; без сомнения, должна наблюдаться такая же картина, как в системе Ti — Ta — Si		
Ti — Ta — Si	ОТР Ti_5Si_3 — Ta_5Si_3 ОТР $TiSi_2$ — $TaSi_2$	$C54 \rightarrow (0\%) (50\%) \leftarrow C40$	[46]
Ti — Cr — Si	ОТР $TiSi_2$ — $CrSi_2$	$C54 \rightarrow (7\%) (88\%) \leftarrow C40$	[45]
Ti — Mo — Si	ОТР Ti_5Si_3 — Mo_5Si_3 ОТР $TiSi_2$ — TC — $MoSi_2$	$D8_8 \rightarrow (50\%)$ (слабая) $\leftarrow D8_m$ $C54 \rightarrow C40$ (7—60% $MoSi_2$) $\leftarrow C11$ (Mo приводит к переходу $TiSi_2$ в Ti_5Si_3)	[23]
Ti — W — Si	ОТР Ti_5Si_3 — W_5Si_3 ОТР $TiSi_2$ — (TC) — WSi_2	$D8_8 \rightarrow (25\%) (50\%) \leftarrow$ $\leftarrow D8_m$ $C54 \rightarrow \leftarrow C40$ (5—42% WSi_2) $\rightarrow \leftarrow (58\%) \leftarrow$ $\leftarrow C11$	[45] [23]
Ti — Co — Si	Тройные фазы типа G и E		
Ti — Ni — Si	Шесть двойных силицидов со структурой фаз Лавеса, G- и E-фаз (см. текст, стр. 60)		[50]

¹⁾ НТР — непрерывный ряд твердых растворов; ОТР — ограниченные твердые растворы; ТС — тройное соединение; ТР — твердый раствор.

²⁾ В начале и в конце строки приведены структурные типы для первого и второго силицидов соответственно. От обозначений структурных типов идут стрелки к скобкам, в которых указаны предельные содержания силицида-партнера (в мол. %). Данные относятся к температуре 1300° С, если нет особых указаний.

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
Ti — Mn — Si	Тройные фазы типа фаз Лавеса и др.		[5, 48]
Ti — Re — Si	$TiSi_2$ — TC — $ReSi_2$	$C54 \rightarrow C40 \leftarrow C11$	[49]
Ti — M — Si	Данные отсутствуют	$M = Th, U, Np, Pu,$ Fe и металлы семейства платины	
Zr — Hf — Si	Данные отсутствуют; без сомнения, НТР между гомологами		
Zr — V — Si		$ZrSi_2$ и VSi_2 взаимно нерастворимы	[45]
Hf — V — Si	Данные отсутствуют	Вероятно, как и в системе Zr — V — Si, дисилициды взаимно нерастворимы	
Zr — Nb — Si	Zr_5Si_3 — Nb_5Si_3	Наличие НТР представляется сомнительным ввиду неизомерности этих силицидов, но ОТР определенно имеют место	
Hf — Nb — Si	Возможна аналогия с предыдущей системой (?)		
Zr — Ta — Si	ОТР $ZrSi_2$ — $TaSi_2$	$C49 \rightarrow (0\%) (49\%) \leftarrow$ $\leftarrow C40$	[46]
Hf — Ta — Si	Данные отсутствуют; вероятно, как в системе Zr — Ta — Si		
Zr — Cr — Si	$ZrSi_2$ — $CrSi_2$	Почти нерастворимы	[46]
Hf — Cr — Si	Данные отсутствуют; вероятно, как в системе Zr — Cr — Si		
Zr — Mo — Si	ОТР $ZrSi_2$ — $MoSi_2$	$C49 \rightarrow (5\%) (0\%) \leftarrow C11$	[46]
Hf — Mo — Si	Данные отсутствуют; вероятно, как в системе Zr — Mo — Si		
Zr — W — Si	} Вероятно, как в системах max Zr — Mo — Si, Hf — Mo — Si		
Hf — W — Si			

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
Zr — Co — Si	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} G\text{- и } E\text{-фазы}$	$M = \text{Th, U, Mn, Re, Np, Pu}$ и металлы семейства платины	
Zr — Ni — Si			
Hf — Ni — Si			
Zr — Fe — Si			
Hf — Fe — Si			
Zr — M — Si			
Hf — M — Si	Данные отсутствуют		
V — Nb — Si			
	ТР Nb_3Si в V_3Si (A15) до концентрации Nb_3Si 32%; далее — равновесие $(\text{Nb, V})_5\text{Si}_3 + (\text{Nb, V})$ [роль Nb_4Si не ясна]		[45]
	НТР $\text{VSi}_2 - \text{NbSi}_2$	$\leftarrow C40 \rightarrow$	[52]
V — Ta — Si	$\text{V}_3\text{Si} - \text{Ta}_3\text{Si}$	A15 $\rightarrow$ ($<5\%$ Ta_3Si), далее, вероятно, как для Nb в системе V — Nb — Si	
		$\leftarrow D8 \rightarrow$	[45]
	НТР $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{Ta}_5\text{Si}_3$		
	Вероятно, НТР $\text{VSi}_2 - \text{TaSi}_2$, но данные отсутствуют		[45]
V — Cr — Si	НТР $\text{V}_3\text{Si} - \text{Cr}_3\text{Si}$	$\leftarrow A15 \rightarrow$	
	Вероятно, НТР $\text{VSi}_2 - \text{CrSi}_2$, но данные отсутствуют		[52]
V — Mo — Si	НТР $\text{V}_3\text{Si} - \text{Mo}_3\text{Si}$	$\leftarrow A15 \rightarrow$	
	ОТР $\text{VSi}_2 - \text{MoSi}_2$	$C40 \rightarrow$ (64%) (4%) $\leftarrow C11$	[53]
	Разрез V — MoSi_2	На этом разрезе возможно тройное соединение	
V — W — Si	Данные отсутствуют; вероятно, как в системе V — Mo — Si		
V — Mn — Si	ОТР $\text{V}_3\text{Si} - \text{Mn}_3\text{Si}$	$\leftarrow A15 \rightarrow$ Si является сильным стабилизатором структуры G-фазы	

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
V — Fe — Si	Тройное соединение $\text{V}_3\text{Fe}_5\text{Si}_2$ и широкая область твердых растворов Si в σ -фазе (от состава VFe)	Тип $\alpha\text{-Mn}$	[48, 54]
V — Co — Si	ТС: 1) фаза Лавеса 2) $\text{V}_{2,8}\text{Co}_{5,2}\text{Si}_2$ 3) $\text{V}_{1,5}\text{Co}_6\text{Si}_{2,5}$ 4) широкая область твердых растворов Si в σ -фазе (от состава VCo)	Тип MgZn_2 Тип $\alpha\text{-Mn}$ Тип CsCl	[42] [55] [54]
V — Ni — Si	ТС $\text{V}_5\text{Ni}_6\text{Si}_4$	Фаза Лавеса, тип MgZn_2	[54]
	Разрез VNi — Si	На этом разрезе имеется широкая область σ -фазы (от состава VNi), а также тройные фазы Лавеса, G- и E-фазы	[5]
V — M — Si	Данные отсутствуют	$M = \text{U, Re, Np, Pu}$ и металлы семейства платины	
Nb — Ta — Si	Данные отсутствуют; очевидно, должны существовать НТР $\text{Nb}_4\text{Si} - \text{Ta}_4\text{Si}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_3 - \text{Ta}_5\text{Si}_3$ и $\text{NbSi}_2 - \text{TaSi}_2$		
Nb — Cr — Si	Пять тройных фаз приблизительного состава: 1) $\text{Cr}_5\text{Nb}_3\text{Si}_2$ (фаза Лавеса) 2) $\text{Cr}_2\text{Nb}_4\text{Si}_4$ 3) $\text{Cr}_4\text{Nb}_3\text{Si}_4$ 4) $\text{Cr}_9\text{Nb}_3\text{Si}_8$ 5) $\text{CrNb}_3\text{Si}_{10}$ ОТР $\text{Nb}_5\text{Si}_3 - \text{Cr}_5\text{Si}_3$	Некоторые из них имеют широкие области гомогенности	[56]
	$\text{NbSi}_2 - \text{CrSi}_2$	Слабая взаимная растворимость; добавка Cr_5Si_3 стабилизирует $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ Взаимно нерастворимы	

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
Ta — Cr — Si	OTP TaSi ₂ — CrSi ₂	C40 → (40%) (12%) ← ← C40 (хотя силициды изоморфны между собой, имеет место разрыв растворимости!)	[45]
Nb — Mo — Si	Данные отсутствуют; изоморфные силициды, вероятно, дают HTP		
Ta — Mo — Si	HTP (?) Ta ₅ Si ₃ — Mo ₅ Si ₃	← D8 ₈ → (но стабилизированные углеродом?)	[45]
	OTP TaSi ₂ — MoSi ₂	C40 → (56%) (16%) ← ← C11	[46]
Nb — W — Si	OTP Nb ₅ Si ₃ — W ₅ Si ₃ OTP NbSi ₂ — WSi ₂	Широкая область ТР WSi ₂ в NbSi ₂ , очень узкая — NbSi ₂ в WSi ₂	[57] [57]
Ta — W — Si	W стабилизирует Ta ₄ Si и Ta ₂ Si OTP TaSi ₂ — WSi ₂	C40 → (30%) (24%) ← ← C11	[46]
Nb — Fe — Si	По крайней мере шесть тройных фаз; E-фаза; обширная область ТР Si в фазе Лавеса NbFe ₂ Nb ₅ Si ₃ — Fe ₅ Si ₃	Нерастворимы; образуют соединения	[58]
	NbSi ₂ — FeSi ₂	Нерастворимы	
Ta — Fe — Si	Данные отсутствуют; вероятно, как в системе Nb — Fe — Si		
Nb — Co — Si	} Фазы Лавеса, G- и E-фазы		
Ta — Co — Si			
Nb — Ni — Si			
Ta — Ni — Si			
Nb — M — Si			
Ta — M — Si	} Данные отсутствуют	M = U, Mn, Re, Np, Pu и металлы семейства платины	

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
Cr — Mo — Si	HTP Cr ₃ Si — Mo ₃ Si OTP CrSi ₂ — MoSi ₂	← A15 → C40 → (32%) (46%) ← ← C11	[45, 59]
Cr — W — Si	OTP Cr ₃ Si — «W ₃ Si» OTP CrSi ₂ — WSi ₂	Cr ₃ Si растворяет до 20% «W ₃ Si» при 1500° C; в свободном виде W ₃ Si не обнаружен C40 → (16%) (70%) ← ← C11	[60] [45]
	HTP Cr ₅ Si ₃ — W ₅ Si ₃	D8 _m	[60]
Cr — Mn — Si	Si стабилизирует σ-фазу (область твердых растворов начинается от состава Mn ₃ Cr)	Большая растворимость Mn в Cr ₃ Si	[48, 55]
Cr — Fe — Si	Вероятно, HTP CrSi — FeSi OTP CrSi ₂ — FeSi ₂ , простая эвтектическая система	B20	[62] [62, 63]
Cr — Co — Si	Широкая область твердых растворов Si на основе σ-фазы (от состава Cr ₃ Co ₂)		[55]
Cr — Ni — Si	TC Cr ₂ Ni ₃ Si TC Cr ₆ Ni ₃ Si (σ-фаза)	Имеет область гомогенности	[64] [55]
Cr — M — Si	Данные отсутствуют	M = U, Re, Np, Pu и металлы семейства платины	
Mo — W — Si	HTP Mo ₅ Si ₃ — W ₅ Si ₃ HTP MoSi ₂ — WSi ₂ Mo ₃ Si при добавлении W разлагается на (W, Mo) + (W, Mo) ₅ Si ₃		[59] [65]
Mo — Mn — Si	} Тройные фазы Лавеса		[5]
W — Mn — Si			
Mo — Re — Si		HTP MoSi ₂ — ReSi ₂	[66]
Mo — Fe — Si		TC Fe ₃ Mo ₃ Si, Fe ₃ Mo ₂ Si, Fe ₂ Mo ₂ Si	[67]

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
W — Fe — Si	ТС FeWSi и FeW ₂ Si; на псевдобинарном разрезе W — FeSi имеется ОТП на основе FeWSi; на разрезе Fe ₃ Si ₂ — FeWSi имеется ТС — фаза Лавеса	α -Fe находится в равновесии с Fe ₃ Si ₂ , FeWSi и Fe ₃ W ₂	[68] [48]
Mo — Co — Si	Тройные фазы Лавеса	Тип MgZn ₂	[48]
W — Co — Si	«MoSi ₂ — Co образуют простую эвтектическую систему»		[53]
Mo — Ni — Si	«MoSi ₂ — Ni образуют простую эвтектическую систему»		[53]
W — Ni — Si	Тройная фаза Лавеса		[53]
Mo — M — Si	Данные отсутствуют, за исключением системы Mo — U — Si, в которой обнаружена новая тройная фаза	M = U, Mn, Re, Np, Ru и металлы семейства платины	[69]
W — M — Si			
U — M — Si			
Mn — M — Si			
Re — M — Si	Очень скудные данные, за исключением приведенных ниже систем	M — металлы VII и VIII групп; M _{Pt} — металлы семейства платины	
Np — M — Si			
Pu — M — Si			
M _{Pt} — M — Si			
Mn — Fe — Si *)	HTP Mn ₃ Si — Fe ₃ Si HTP Mn ₅ Si ₃ — Fe ₅ Si ₃ HTP MnSi — FeSi	Очень сложные равновесия	[70, 71]
	ТС с областью гомогенности от Fe _{6,0} Mn _{74,5} Si _{19,5} до Fe _{0,8} Mn _{80,2} Si _{19,6}		
Mn — Co — Si	ТС MnCo ₂ Si	Фаза Лавеса, тип MgZn ₂	[54]
Mn — Ni — Si	G-фаза; Si стабилизирует β -(Mn, Ni); несколько тройных соединений		
Fe — Co — Si *)	HTP FeSi — CoSi FeSi ₂ — CoSi ₂	$\leftarrow B20 \rightarrow$ Почти нерастворимы (аномалия?)	[30]

Продолжение табл. 7.4

Система	Твердые растворы или тройные соединения	Структура; растворимость; замечания	Источник
Fe — Ni — Si *)	ОТП FeSi — NiSi	B20 $\rightarrow$ (50%) (10%) $\leftarrow$ $\leftarrow B31$	[30]
	ОТП FeSi ₂ — NiSi ₂	FeSi ₂ $\rightarrow$ (5%) (30%) $\leftarrow$ $\leftarrow C1$	[73]
Co — Ni — Si *)	ОТП CoSi — NiSi	B20 $\rightarrow$ (50%) (20%) $\leftarrow$ $\leftarrow B31$	[30]
	HTP CoSi ₂ — NiSi ₂	$\leftarrow C1 \rightarrow$	

*) Данные по этим системам относятся главным образом к областям твердых растворов на основе металлов (α , γ и т. д.), а не силицидов.

(MoSi₂) — или их вариантов (в случае силицидов металлов VIII группы и актиноидов).

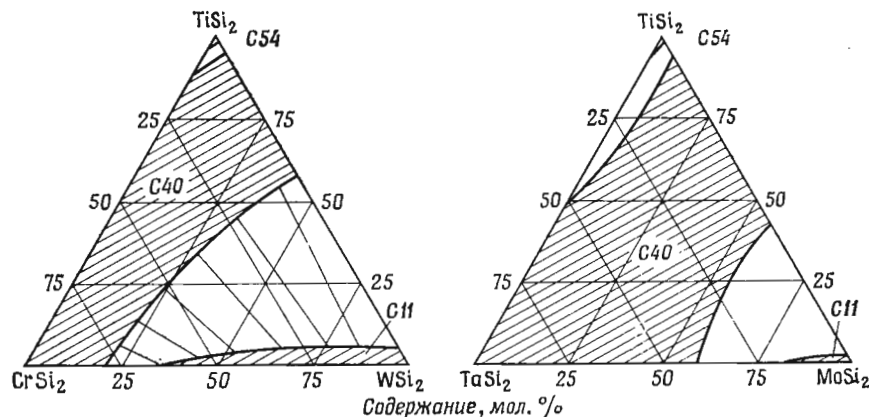
В табл. 7.4 указаны непрерывные ряды твердых растворов изоморфных силицидов типа MSi₂, M₅Si₃ и т. д., а также ограниченные твердые растворы почти изоморфных и неизоморфных силицидов. В ней приведены также образующиеся тройные соединения.

Из табл. 7.4 следует одна замечательная особенность: в некоторых системах Si — M — M' образуются двойные силициды со структурой, характерной для простых силицидов, но отличной от структуры исходных силицидов. Так обстоит дело, например, в системе TiSi₂ $\leftrightarrow$ MoSi₂ (C54 $\leftrightarrow$ C11), в которой имеется тройная фаза ¹⁾ (Ti, Mo)Si₂ со структурой типа C40 (CrSi₂); в таблице отмечены и другие подобные тройные соединения, в некоторых случаях имеющие широкие области гомогенности. Как следствие, эти новые тройные фазы способны образовывать непрерывные ряды твердых растворов со своими аналогами в двойной системе, например CrSi₂ $\leftrightarrow$ (Ti, Mo)Si₂. Для иллюстрации на фиг. 7.8 показаны две такие системы [46]: CrSi₂ — WSi₂ — TiSi₂ и TaSi₂ — MoSi₂ — TiSi₂. Параметры решетки (периоды *a* и *c*, атомные объемы) в широком интервале составов изменяются в пределах однофазных областей монотонно.

Во многих случаях в табл. 7.4 указаны границы областей твердых растворов. Приведенные цифры являются приблизительными, так как они зависят от конкретных условий термообработки (обычно — горячее прессование и отжиг при 1300° C), при которых равновесие не всегда достигается. Однако приведенные значения можно использовать по крайней мере в качестве ориентировочных.

¹⁾ Область гомогенности этого соединения простирается от $\sim$ Ti_{0,8}Mo_{0,2}Si₂ до Ti_{0,4}Mo_{0,6}Si₂, а в системе с вольфрамом — от Ti_{0,9}W_{0,1}Si₂ до Ti_{0,6}W_{0,4}Si₂.

Фазы состава M_3Si_3 , если они изоморфны, также образуют непрерывные ряды твердых растворов. Однако в случае силицидов со структурой типа $D8_8$, содержащих металлы V и VI групп, для этого требуется небольшое количество углерода; в противном случае происходит изменение структуры с образованием структур типа $T_1(D8_m)$ и $T_2(D8_1)$ (см. выше, табл. 7.4). Необходимо отметить следующую важную особенность этих систем: степень взаимной растворимости силицидов в этих сложных системах может чувствительным образом зависеть от наличия следов инородных атомов внедрения, например углерода, а также и азота, кислорода или бора, чем можно



Фиг. 7.8. Изотермические разрезы систем $CrSi_2 - WSi_2 - TiSi_2$ и $TaSi_2 - MoSi_2 - TiSi_2$ [46].

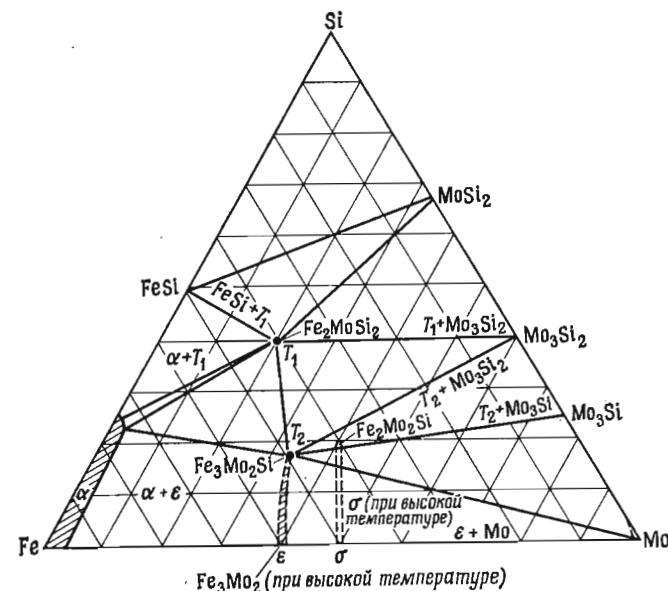
пользоваться для регулирования растворимости компонентов в этих системах, как уменьшая, так и увеличивая ее (см. также гл. 10).

Силициды состава M_3Si со структурой типа $\beta-W$ также характеризуются широкой взаимной растворимостью, которая снова чувствительно зависит от наличия или отсутствия примесей внедрения.

В широких пределах наблюдается изоморфизм в случае моно- и дисилицидов металлов семейства железа [30], причем происходит изменение структуры с составом: в системах моносилицидов ($FeSi - CoSi - NiSi$) структура типа $B20$ переходит в структуру типа $B31$ (табл. 7.4), а в системах дисилицидов ($FeSi_2 - CoSi_2 - NiSi_2$) структура типа $C1$ (флюорит) переходит в структуру типа $FeSi_2$ (происходящие при этом структурные изменения рассмотрены выше; см. фиг. 7.5). Таким образом, вполне естественно, что $CrSi$, $MnSi$, $FeSi$ и $CoSi$, все имеющие одинаковую структуру типа $B20$, образуют непрерывные ряды твердых растворов друг с другом [74]. Однако когда мы переходим к никелю, растворимость становится ограниченной: в $CrSi$ может раствориться только до 40 мол.% $NiSi$ (струк-

тура типа $B31$), а в $MnSi$ — до 70 мол.% $NiSi$, причем обратные растворимости, т. е. $CrSi$ и $MnSi$ в $NiSi$, очень малы.

Данных по смешанным системам силицидов металлов IV—VI групп и металлов семейства железа (VIII группа) пока еще недостаточно, чтобы можно было ясно представить общую картину; в табл. 7.4 приведены лишь некоторые общие сведения по этим системам. Доминирующей особенностью является образование тройных соединений. В системе $Fe - Mo - Si$ [67], показанной на фиг. 7.9,

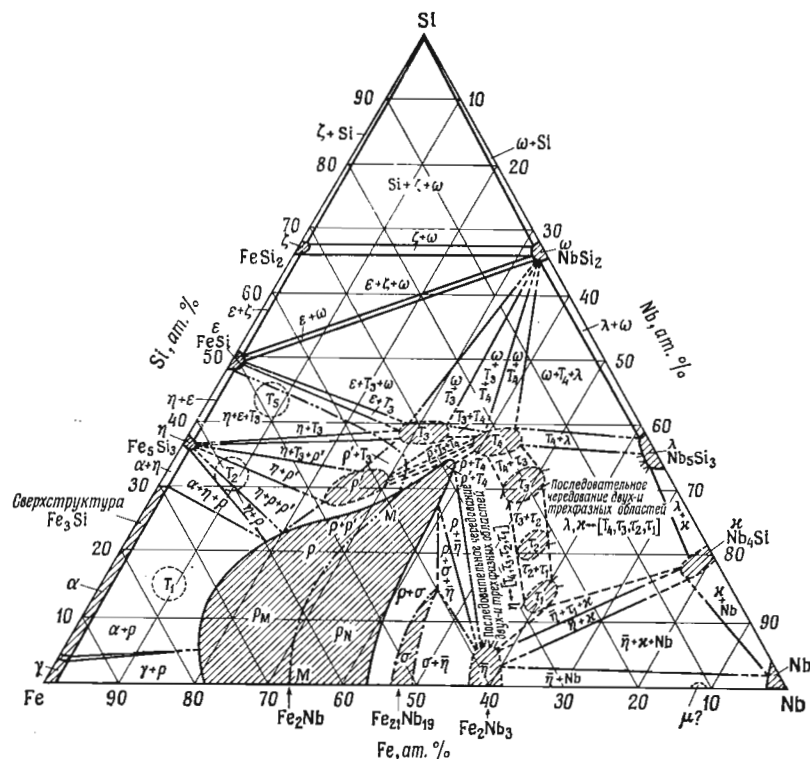


Фиг. 7.9. Диаграмма состояния системы $Fe - Mo - Si$ [67].

установлено три такие фазы: Fe_2MoSi_2 , Fe_3Mo_2Si , Fe_2Mo_2Si (последние две представляют собой, однако, твердые растворы кремния в интерметаллических соединениях Fe_3Mo_2 и $FeMo$, имеющих структуры типа μ и σ соответственно); в системах $Fe - Nb - Si$ и $Cr - Nb - Si$ [56, 58] (фиг. 7.10 и 7.11) имеется ряд новых соединений, а фазовые равновесия во многих областях носят очень сложный характер.

Отличительной особенностью является стабилизирующее действие кремния на некоторые широкоизвестные интерметаллические соединения. В системе $Cr - Nb - Si$ образуется тройное соединение ρ со структурой фазы Лавеса (типа $MgZn_2$, гексагональной); в системе $Fe - Nb - Si$ эта фаза принимает форму твердого раствора кремния на основе Fe_2Nb . Структуру фаз Лавеса имеют также тройные соединения кремния состава Mo_2Co_3Si , W_2Co_3Si и $V_4Co_5Si_3$ [47], « $VC_{0.1}Si_{0.9}$ » (без сомнения, то же самое, что и $V_4Co_5Si_3$ из [47])

и « $\text{VNi}_{1,2}\text{Si}_{0,8}$ » [54]. В системах $\text{V} - \text{Fe} - \text{Si}$, $\text{V} - \text{Co} - \text{Si}$, $\text{V} - \text{Ni} - \text{Si}$ [55], а также $\text{Cr} - \text{Co} - \text{Si}$, $\text{Cr} - \text{Ni} - \text{Si}$, $\text{Cr} - \text{Mn} - \text{Si}$ и $\text{Fe} - \text{Nb} - \text{Si}$ [58] в широком интервале составов существуют кремнийсодержащие σ -фазы. Двойные силициды $\text{V}_3\text{Fe}_5\text{Si}_2$ и $\text{V}_{2,8}\text{Co}_{5,2}\text{Si}_2$ имеют структуру типа $\alpha\text{-Mn}$ ¹⁾ [54]. Сообщалось также



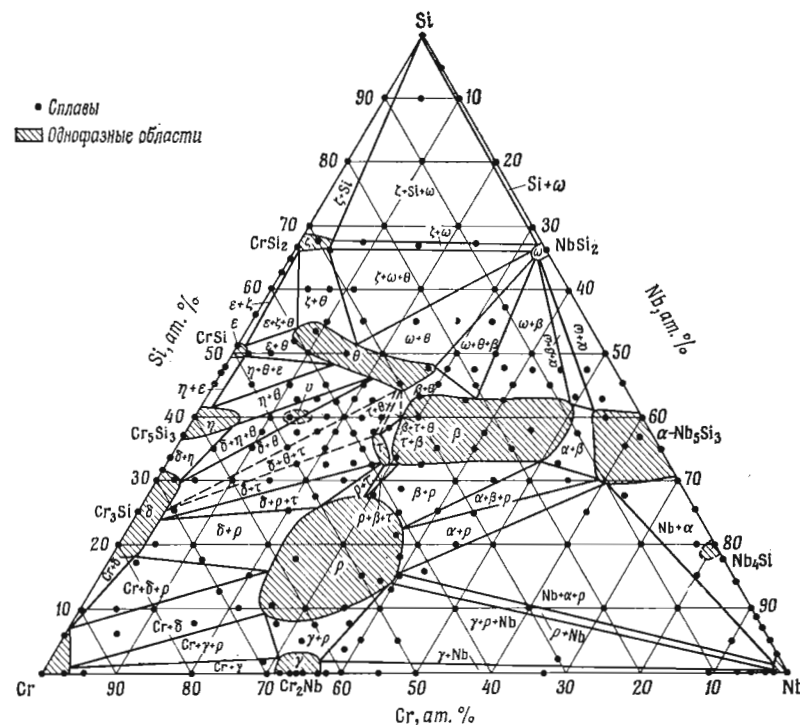
Фиг. 7.10. Изотермический разрез (1000°С) диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Nb} - \text{Si}$ [56].

о существовании силицида Ni_4MoSi_2 [39], а в системе $\text{Ni} - \text{Ti} - \text{Si}$ обнаружено шесть двойных силицидов [50] приблизительного состава NiTiSi , $\text{Ni}_5\text{Ti}_6\text{Si}$, $\text{Ni}_7\text{Ti}_2\text{Si}_3$, $\text{Ni}_3\text{Ti}_2\text{Si}$, Ni_4TiSi_3 и $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$.

Недавно была обнаружена [51] новая группа тройных соединений — силицидов и германидов так называемого G -типа ($\text{Ti}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) и E -типа (TiNiSi). G -фазы имеют гранцентрированную кубическую

¹⁾ Здесь уместно вспомнить стабилизированные углеродом χ -фазы со структурой $\alpha\text{-Mn}$ (гл. 4). Эта параллель с фазами, стабилизированными кремнием, представляется нам очень важной и заслуживающей дальнейшего исследования.

решетку с 116 атомами на элементарную ячейку; период решетки в случае $\text{Ti}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ равен $a = 11,187 \text{ \AA}$. E -фазы имеют ромбическую структуру и содержат 30—36 атомов на элементарную ячейку; периоды решетки TiNiSi равны: $a = 7,02$, $b = 5,18$, $c = 11,11 \text{ \AA}$. Полный перечень G - и E -фаз и их периодов решетки дается в табл. 7.5.



Фиг. 7.11. Изотермический разрез (1000°С) диаграммы состояния системы $\text{Cr} - \text{Nb} - \text{Si}$ [58].

Первыми обнаружили и дали определение G -силицидов Беатти и сотр. [76]; эти авторы, а затем Гладышевский и др. [54, 75] показали, что G -силициды изоморфны с интерметаллическим соединением $\text{Mg}_6\text{Mn}_{23}$. Общей особенностью G -силицидов переходных металлов является наличие в их составе элементов III—V и VIII групп; элементы VI и VII групп, по-видимому, не образуют G -силицидов, но этот вывод не окончательный. Общую формулу G -соединений обычно записывают в виде $A_6B_{16}C_7$; наиболее эффективными A -металлами являются элементы группы титана, а B -металлом — никель. Однако можно не сомневаться, что указанные составы являются просто первыми представителями гораздо более широкого семейства сложных соединений переходных металлов, в которых в качеств.

Двойные силициды (и германиды) типа *G*- и *E*-фаз
 Данные работы [51] (за исключением особо указанных случаев)
 $G = A_0B_{10}X_7$, $E = ABX$, где $X = Si$ или Ge .
 Приводимые числа в случае *G*-фаз означают период кубической элементарной ячейки (в Å),
 в случае *E*-фаз — периоды *a*, *b* и *c* ромбической элементарной ячейки (в Å)

Металлы		G-фазы 1)										
X	A B	Sc	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Mn
Si	Ni	11,429 [47]	11,487	11,423	11,39 [54]	11,453	11,249	11,215	Her	Her [54]	Her [54]	11, 15 [54]
	Co	11,438 [47]	11,22 [54]	11,47 [54]	?	11,43 [54]	11,24 [54]	11,22 [54]	Her?	Her	Her	
	Fe	Her?	11,201	11,417	Her?	Her	11,235	11,498	Her			
Ge	Ni	11,663 [47]	11,421	11,689	?	Her	11,504	?	Her?	Her	Her?	11,44 [47]
	Co	—	Her	11,625	?	»	11,476	?	Her?	Her?	Her?	Her
	Fe	Her?	Her?	Her				Her?				

Металлы		E-фазы 1)								
X	A B	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
Si	Fe	Her	7,33 5,46 11,47	?	Her	7,11 5,29 11,25	7,07 5,25 11,18	Her [75]	Her [75]	

Co	7,04 5,20 11,04	7,27 5,44 11,47	?	6,85 5,04 10,78	7,04 5,24 11,18	6,98 5,26 11,11	Нет?	То же
Ni	7,02 5,18 11,11	7,35 5,44 11,47	?	6,87 5,05 10,91	7,07 5,25 11,18	7,04 5,23 11,11	»	»
Fe	Нет	Нет	Нет?	Нет	Нет	7,27 5,30 11,47	Нет?	Нет?
Co	Нет	7,41 5,52 11,55	?	7,02 5,16 11,11	7,18 5,33 11,25	7,16 5,30 11,32	Нет?	Нет?
Ni	7,16 5,27 11,32	7,39 5,51 11,70	?	7,04 5,14 11,19	7,20 5,38 11,25	?	Нет?	Нет?

1) «Нет» означает, что при исследованных температурах *G*- или *E*-фазы отсутствуют; «Нет?» — *G*- или *E*-фазы, вероятно, отсутствуют по аналогии; знак вопроса указывает на то, что *G*- или *E*-фазы ожидаются, но пока еще не обнаружены.

металла *B* могут, вероятно, выступать и металлы группы платины, а в качестве элемента *C* — не только кремний, но и бор и углерод.

В качестве плодотворного направления дальнейших исследований можно рекомендовать изучение перехода от *G*-фаз к соединениям типа η -карбидов (гл. 4), так как в структурном отношении эти фазы сходны между собой. *G*-фазы можно также рассматривать как кремниевый вариант η -карбидов. Другая интересная задача состоит в отыскании связи *G*-силицидов с изоморфными им чисто интерметаллическими (не содержащими кремния) соединениями родственного типа (этот аспект мы уже рассматривали при обсуждении η -карбидов).

Стехиометрический состав *E*-силицидов примерно соответствует формуле $ABSi$, а состав германидов — формуле $ABGe$. Представляет интерес распространить исследования на более широкие классы сплавов и в первую очередь на сплавы, содержащие фазы Лавеса, σ -фазы и фазы со структурой типа α -Mn, образующиеся в двойных системах из компонентов данных тройных систем.

Обычно все эти двойные силициды имеют высокую твердость и хорошую стойкость к окислению, хотя и различаются довольно сильно по этим свойствам. Очень интересный случай взаимодействия структур силицидов в системах кремния с двумя разными металлами имеет место в системе Cr — Nb — Si, где β -модификация Nb_5Si_3 , устойчивая лишь при очень высоких температурах, стабилизируется до низких температур добавками хрома (β -область на фиг. 7.11 соответствует, по-видимому, индивидуальному тройному соединению; с повышением температуры область твердых растворов на основе этого тройного соединения смыкается с областью β -фазы двойного соединения).

➤ Дальнейшие работы по системам $M_1 - M_2 - Si$ [40] показали, что если $M_1 = Ta$, а $M_2 = Mo$ или W , то $TaSi_{0,6}$ и Ta_2Si находятся в равновесии со свободными Mo и W ; когда $M_1 = Ta$, $M_2 = Ti$, происходит смыкание областей твердых растворов на основе фаз Ta_2Si и Ti_5Si_3 (периоды решетки фазы Ti_5Si_3 увеличены, что указывает на растворение в ней Ta); когда $M_1 = Ti$, $M_2 = Mo$, наличие Mo приводит к изменению состава $TiSi_2$ в сторону Ti_5Si_3 , причем возможно смыкание областей твердых растворов на основе Ti_5Si_3 и $MoSi_2$; когда $M_1 = Mo$, $M_2 = W$, тогда Mo_3Si устойчив в присутствии вольфрама (что подтверждает отсутствие фазы « W_3Si », аналогичной Mo_3Si); когда $M_1 = Zr$, $M_2 = Nb$, происходит смыкание областей твердых растворов на основе Zr_5Si_3 и Nb и имеет место полная взаиморастворимость Zr_5Si_3 с Nb_5Si_3 (твердые растворы со структурой типа Mn_5Si_3).

Относительную устойчивость силицидов, согласно данным работы [40], можно приблизительно охарактеризовать такой нисходящей последовательностью: $Ti_5Si_3, TaSi_{0,6}, Ta_2Si$ и $TaSi_{0,2} > Mo_3Si > WSi_{0,7}, Zr_5Si_3, Zr_2Si$ и $Zr_4Si > NbSi_{0,55}$.

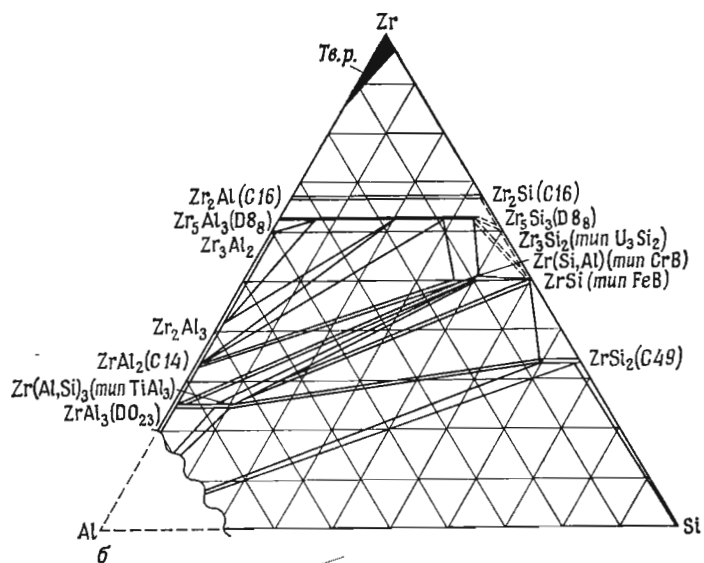
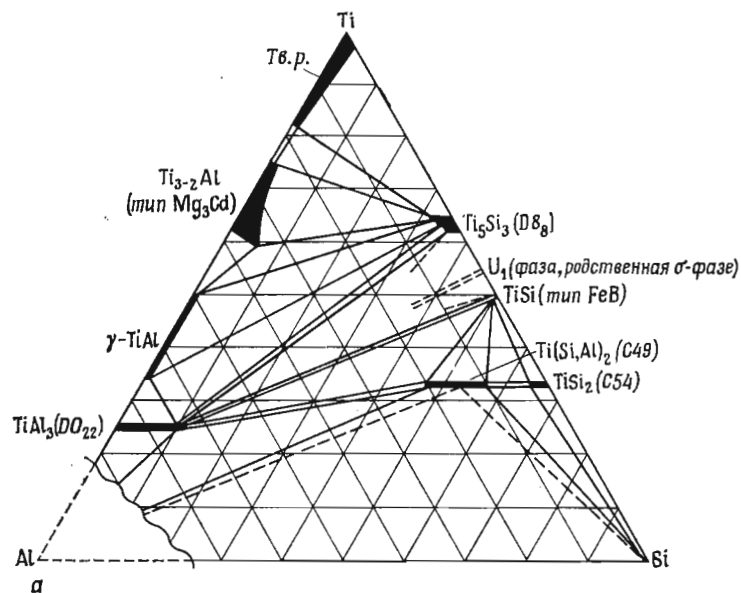
В последние годы продолжалось интенсивное исследование тройных систем $Si - Al$ — переходный металл в связи с их хорошей устойчивостью против окисления при высоких температурах и отсюда возможностью использовать их для защитных покрытий (выше уже упоминались системы $Ti - Al - Si$ и $Mo - Al - Si$). Здесь снова характерной особенностью является образование тройных соединений, а также и значительная взаимозамещаемость $Si \leftrightarrow Al$, что приводит к существованию псевдобинарных разрезов силицид — алюминид с полной или по крайней мере значительной взаиморастворимостью. Большая часть работы по этим системам опять-таки выполнена исследователями школы Планзее.

На фиг. 7.12 приведены диаграммы состояния систем $(Ti, Zr, Hf) - Al - Si$ [77]; наблюдаемые особенности фазовых равновесий не требуют особых пояснений. Значительный интерес представляет возникновение тройных соединений со структурой, характерной для простых алюминидов и силицидов (это относится к металлам не только IV, но и VA и VIA групп). Например, структура типа $C49$, характерная для $ZrSi_2$ и $HfSi_2$, возникает у тройной фазы $Ti(Si, Al)_2$; структура типа $C54$ ($TiSi_2$) — у $Nb(Si, Al)_2$ и $Mo(Al, Si)_2$, а структура типа $C40$ ($VSi_2, NbSi_2, TaSi_2$ и $CrSi_2$) — у другого соединения $Mo(Al, Si)_2$ с иным отношением Al/Si , а также у $W(Si, Al)_2$. (Тройные фазы со структурой $C11b$, характерной для $MoSi_2$ и WSi_2 , пока еще не обнаружены, но их существование не исключено; возможно, они образуются в системах металлов платиновой группы.)

Необходимо отметить также почти полную взаиморастворимость фаз со структурой $D8_8 : Zr_5Si_3$ и Zr_5Al_3 (с увеличением отношения Al/Si происходит расширение решетки Zr_5Si_3); «почти» — потому, что чистый Zr_5Si_3 не кристаллизуется в структуру типа $D8_8$; как говорилось выше (стр. 58), для стабилизации такой структуры требуются небольшие количества других элементов внедрения — B, C, O или N ; в присутствии же Al эта необходимость отпадает. Особенно ярко проявляется эта особенность в случае гафния (см. диаграмму *b*), где структура типа $D8_8$ реализуется только у тройного соединения, обладающего широкой областью гомогенности.

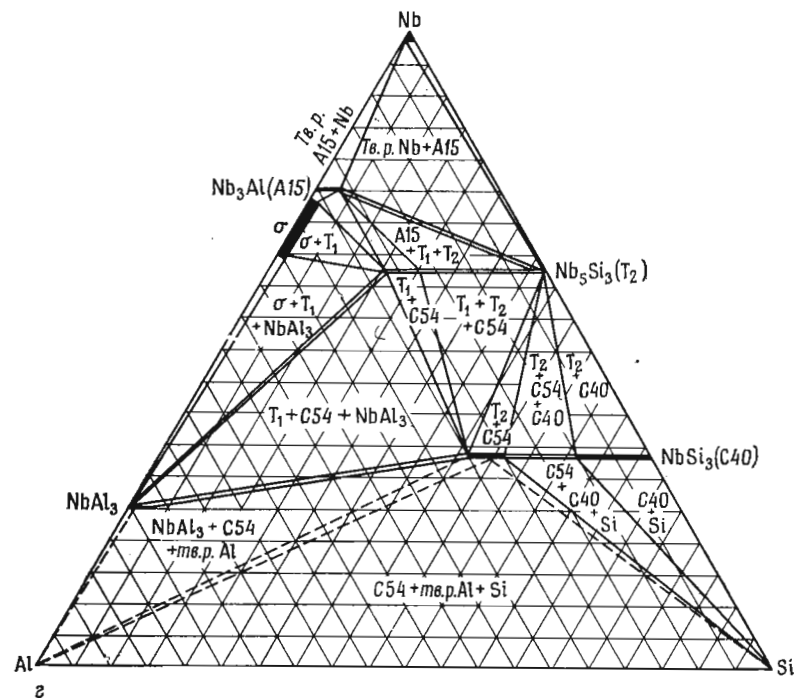
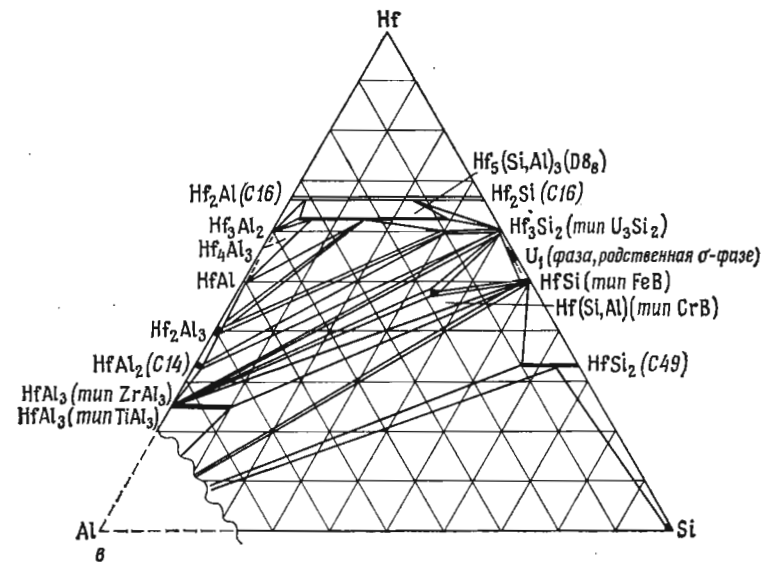
В работе [78] исследованы системы алюмосилицидов металлов V и VI групп (V, Nb, Cr, Mo) — $Al - Si$. Диаграммы состояния систем с Nb, Cr и Mo приведены на фиг. 7.12 для сравнения с системами металлов IV группы. Снова в качестве характерной особенности можно отметить образование тройных соединений. Фаза $Cr_4Al_{13}Si_4$ (обладающая областью гомогенности) имеет гранецентрированную кубическую решетку, тогда как вторая тройная фаза в системе $Cr - Al - Si$, о существовании которой сообщалось в этой работе, фактически представляет собой твердый раствор Al в $CrSi_2$.

Ранее сообщалось [79] о наличии соединений с большим содержанием алюминия в системах $Cr - Al - Si, Mn - Al - Si$ и $Fe - Al - Si$; было найдено [80], что Mn_3SiAl_9 имеет дефектную

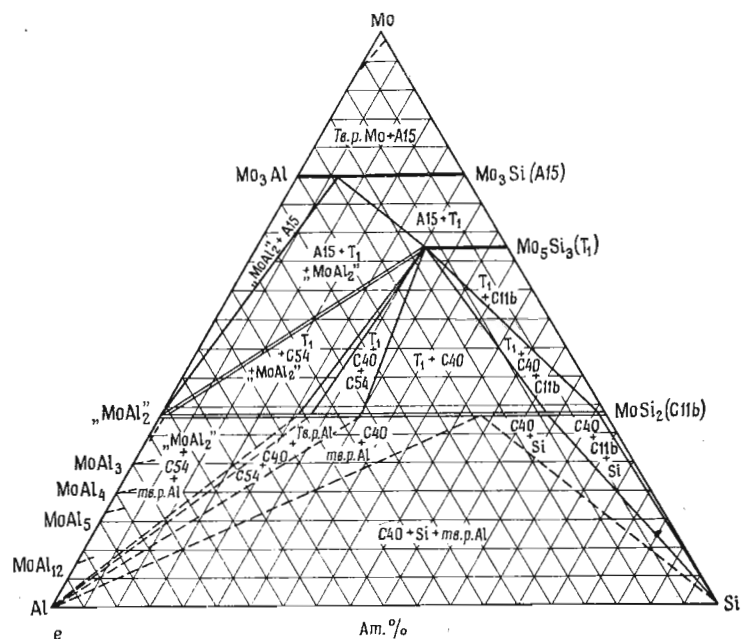
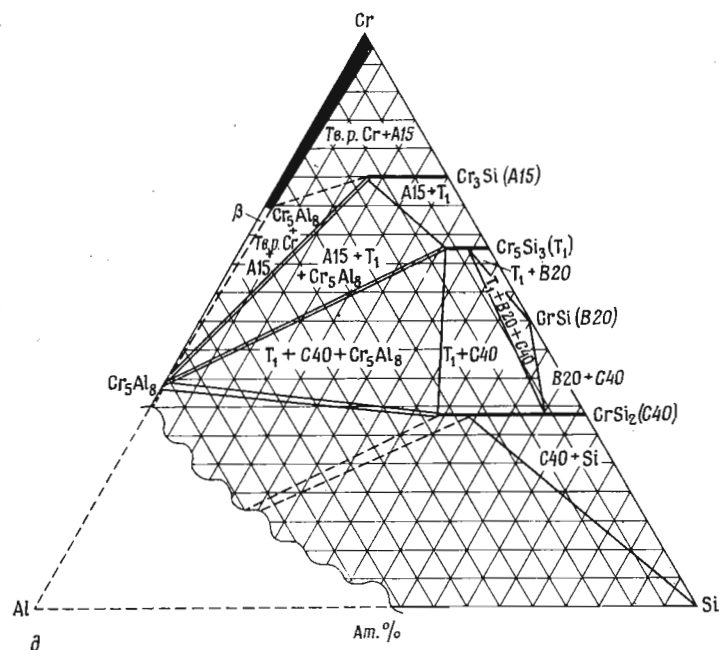


Ф и г. 7.12. Фазовые равновесия в системах $M - Al - Si$, где $M = Ti, Zr, Hf; Nb, Cr, Mo$.

$\alpha - \epsilon$ заимствованы из работы [77]; $z - e$ — из работы [78]. тв. р Nb, Al, Cr, Mo — твердые растворы на основе Nb, Al, Cr, Mo.



Ф и г. 7.12. (продолжение)



Фиг. 7.12 (продолжение).

структуру типа CoAl_5 . Понятно, что в данном случае мы имели дело не с истинным соединением внедрения, а фактически с интерметаллическим соединением, и это лишний раз подчеркивает пограничное положение кремния среди элементов внедрения. (Литературу по индивидуальным системам $M - \text{Al} - \text{Si}$ см. в конце главы.)

Многие из рассмотренных нами фаз имеют прямое отношение к устойчивости силицидов против окисления и обуславливают их хорошие защитные свойства (см. ниже, раздел «Применение силицидов»). Здесь можно отметить, однако, что высокая устойчивость против окисления зависит от образования тонкой защитной окисной пленки, например SiO_2 на MoSi_2 , что в тройной системе $\text{Mo} - \text{Al} - \text{Si}$ приводит к образованию муллита или других алюмосиликатов [а также $\text{MoSi}_2(\text{Al})?$], т. е. связывает данные системы $M - \text{Al} - \text{Si}$ непосредственно с областью сложных алюмосиликатов (структуры минералов). Здесь главную роль играют, конечно, взаимозамещения ионов $\text{Si} - \text{Al}$ и внедрение ионов металла в междоузлия образующейся решетки. Вместо взаимозамещения $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ можно рассмотреть обмен с атомами бора $\text{Si} \leftrightarrow \text{B}$: и Al и B , будучи элементами IIIB группы, отбирают валентные электроны у кремния. Однако размер атома Al больше, а атома B меньше размера атома Si , так что силикобориды с полным основанием можно оставить в классе фаз внедрения (см. гл. 10); во всяком случае, оба элемента — Al и B — представляют значительный интерес как потенциальные модификаторы устойчивости силицидов против окисления.

В последнее время определенный интерес появился также к соединениям ближайшего аналога Si — германия — как в отношении химического строения, так и применения (см. дополнительную литературу в конце главы). В системе $\text{W} - \text{Ge}$ в отличие от $\text{W} - \text{Si}$ (и от системы $\text{Mo} - \text{Ge}$, в которой образуются германиды, аналогичные силицидам молибдена: Mo_3Ge со структурой $\beta\text{-W}$, Mo_5Ge_3 , Mo_2Ge_3 и MoGe_2) соединения не образуются и имеет место простая эвтектика. Однако Ge хорошо растворим в силицидах вольфрама, а в системе $\text{Mo} - \text{W} - \text{Ge}$ вольфрам растворим в германидах молибдена [81, 82]. Система $\text{V} - \text{Ge}$ [7] оказывается очень сходной с системой $\text{V} - \text{Si}$, хотя и имеются некоторые структурные отклонения.

Большое количество ценных данных по тройным системам силицидов было получено из основанных на практическом интересе исследований взаимодействия силицидов (например, MoSi_2) с металлами, используемыми в качестве наполнителей. Эти исследования касаются, например, таких вопросов, как смачивание и пропитка [83], связывание металлами Fe , Ni , Co , Cr , а также нержавеющей сталью [84]; исследование взаимодействия силицидов с Ni , Co и Pt показало, что от того, происходит ли образование двойных силицидов или твердых растворов, критическим образом зависит возможность применения этих материалов при высоких температурах (двойные силициды могут обладать очень высокой хрупкостью [85]). Основные требова-

ния, которые предъявляются к таким системам, состоят в том, чтобы металл-связка был устойчив по отношению к силициду, но тем не менее обладал хорошей смачиваемостью (требования в некоторой степени противоречивые, сильно ограничивающие выбор возможного партнера); важными параметрами являются, кроме того, величина коэффициента теплового расширения, прочность, сопротивление термическим ударам и тугоплавкость.

Большое число многокомпонентных силицидных систем еще не исследовано (см. табл. 7.4), и хоть сколько-нибудь исчерпывающий обзор их в настоящее время невозможен. Однако имеются некоторые указания на то, что, как и в случае боридов и карбидов, комбинации металлов, располагающихся в периодической таблице элементов по диагоналям одного типа ($\swarrow$), благоприятствуют образованию двойных силицидов, а по диагоналям другого типа ($\searrow$) — образованию твердых растворов.

В статьях [86] была сформулирована интересная идея о «псевдосилицидах»¹⁾, под которыми подразумеваются интерметаллические соединения, не содержащие кремния, но имеющие структуры, типичные для силицидов, и устойчивые (при условии выполнения требований, накладываемых атомными размерами) за счет сохранения при различных взаимозамещениях элементов электронного баланса, отвечающего силицидам. Примерами таких псевдосилицидов являются $\text{Hf}_5(\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_3$ со структурой типа $D8_8$ и $\text{Mo}(\text{Al}, \text{P})_2$ со структурой типа $C40$ (с этим вопросом подробнее можно ознакомиться в оригинальной работе [86]).

7.4. Свойства и применение силицидов

В табл. 7.1 включены некоторые физические и химические свойства силицидов. Все силициды переходных металлов имеют металлическую природу. Их наиболее важными с практической точки зрения свойствами, вероятно, следует считать высокие температуры плавления (как у боридов и карбидов), а также их термическую и химическую устойчивость (против окисления и других воздействий), сохраняющуюся вплоть до высоких температур. Последнее свойство их является, например, основой применения силицидов в качестве защитных слоев на сплавах, используемых в высокотемпературных условиях.

Все силициды тверды и хрупки, и эта хрупкость и склонность к образованию микротрещин часто мешают их успешному применению в качестве защитных покрытий и требуют использования пластичных связок. Эта же причина ограничивает их применение в качестве твердых сплавов.

¹⁾ Она может быть, как нам кажется, плодотворно распространена также на псевдобориды, псевдокарбиды и псевдонитриды — тема, которая полностью гармонирует с основными идеями данной книги.

Силициды обладают высокой электро- и теплопроводностью. Коэффициенты термического расширения некоторых силицидов, например MoSi_2 , сравнимы с коэффициентами расширения металлических подложек, например сплавов на основе Mo или Nb , что позволяет с успехом использовать силицидные слои для защиты этих сплавов от окисления. Некоторые силициды, например V_3Si , Mo_3Si , W_5Si_3 и ThSi_2 , представляют интерес как сверхпроводники, причем V_3Si является одним из немногих материалов с очень высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние [87] — около 17°K .

Высокая теплопроводность силицидов помогает им выдерживать значительные тепловые удары и обуславливает, таким образом, их привлекательность в качестве высокотемпературных материалов. Твердость и прочность силицидов при высоких температурах не очень высоки, но их можно регулировать применением соответствующих легирующих добавок или путем использования композиционных слоев, в которых обеспечивается постепенный переход от сплава-подложки к внешнему поверхностному слою. Весьма желательным свойством с точки зрения высокотемпературного применения силицидов является наличие некоторой пластичности, но особенно важна высокая устойчивость против окисления. К этому надо добавить совместимость с подложками за счет близости коэффициентов теплового расширения.

Температуры плавления силицидов различного типа (табл. 7.1) удобнее всего сравнивать, сопоставляя диаграммы состояния двойных систем $M - \text{Si}$ (фиг. 7.2). На фиг. 6.9 (вып. I) приведены температуры плавления дисилицидов и диборидов металлов IV—VI групп. Большое различие в характере их изменения с увеличением атомного номера вдоль периодов и групп не требует особых пояснений. Следует отметить только относительно низкие значения температур плавления силицидов IV группы в отличие от боридов IV группы и резкое возрастание при переходе к металлам VI группы.

Многие силициды плавятся конгруэнтно; в ряде силицидных систем в отличие от боридных имеются довольно высоколежащие эвтектические точки. Интересной особенностью силицидных систем является сравнительно небольшое во многих случаях различие между температурами плавления и эвтектическими температурами, а также между температурами плавления различных силицидов одной и той же системы, что выражается в менее «холмистом» характере диаграмм состояния на фиг. 7.2. Очень интересные наблюдения можно сделать, сравнивая фиг. 7.2 с фиг. 4.1, 5.1 и 6.2.

Интересной особенностью силицидных систем является также наличие в них силицидов типа $M_3\text{Si}_3$. Эти силициды имеют температуры плавления более высокие, чем у дисилицидов, в отличие от аналогичных боридов. Тем не менее именно дисилициды, особенно

TiSi_2 , CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 , обладают наиболее привлекательными свойствами с точки зрения тугоплавкости и жаростойкости. Это объясняется наличием у них целого комплекса ценных свойств, помимо высокой температуры плавления: 1) на них могут образовываться тонкие непроницаемые для кислорода и самозалечивающиеся поверхностные пленки аморфной окиси кремния; 2) они способны прочно связываться с подложкой; 3) обладают хорошей совместимостью как с металлом-основой, так и со смешанными фазами и высокой устойчивостью против термических ударов за счет близости их коэффициентов термического расширения к коэффициентам термического расширения соответствующих металлов, а также благодаря большой теплопроводности; 4) обеспечивают эффективный диффузионный барьер, препятствующий вхождению других атомов внедрения, способных вызывать охрупчивание, в защищаемый ими сплав-подложку. Кроме того, дисилициды легко поддаются спеканию и несколько мягче, чем низшие силициды, так что при использовании подходящих матриц они могут приобретать небольшую степень пластичности.

Механизм защитного действия, например MoSi_2 , можно представить следующим образом. Сильнолетучий окисел металла MoO_3 (имеющий температуру плавления 795°C , но обладающий заметным давлением паров уже при гораздо более низких температурах) испаряется, и на поверхности остается пленка аморфной окиси кремния, которая со временем становится все более вязкой и плотно прилегает к MoSi_2 -матрице, надежно защищая ее. В случае других силицидов, таких, как WSi_2 , NbSi_2 , TiSi_2 , CrSi_2 и т. д., устойчивые окислы металла по своей природе менее летучи, чем MoO_3 . Эффективность защитного покрытия будет зависеть тогда от: 1) взаимодействия окислов металла с окисью кремния и от физических свойств образующегося силиката; 2) соотношения атомных объемов окислов и силицида; 3) наличия или отсутствия эвтектики в системе окись металла — окись кремния и 4) от способности окислов металла к остекловыванию, а SiO_2 — оставаться в стеклообразном состоянии. Наличие такого комплекса разнообразных факторов, действующих в этих системах, затрудняет принятие какого-либо одного универсального механизма образования защитной пленки. Помимо всего прочего, вероятно, надо учитывать еще роль монооксида кремния SiO .

Возвращаясь к нашей концепции соединений внедрения, заметим, что такие свойства силицидов, как химическая инертность и стойкость к окислению, которые, казалось бы, являются неотъемлемыми их свойствами, на самом деле не присущи им от природы. Они зависят от способности силицидов покрываться окислами (главным образом окисью кремния, хотя бы лишь очень тонким слоем), т. е. эти их свойства по-существу обуславливаются другими соединениями внедрения, такими, которые уже насыщены тем элементом (кислородом), от которого силицид должен защищать!

При рассмотрении вопроса о применении дисилицидов необходимо учитывать следующий важный момент. Ввиду критической природы фазовых соотношений в двойных системах металл — кремний (фиг. 7.1) легко может случиться, что или за счет небольших изменений состава во время приготовления, или во время выдержки при высоких температурах в процессе эксплуатации возникнут отклонения от стехиометрического состава MSi_2 и произойдет образование или легкоплавкой эвтектики при наличии избытка кремния, или фаз типа M_5Si_3 с их очень различными свойствами.

Гораздо более высокая окалиностойкость дисилицидов по сравнению с другими фазами (например, типа M_5Si_3 , M_3Si) отчетливо видна на фиг. 7.13, на которой показана степень окисления изделий из сплавов $\text{Mo} - \text{Si}$ и $\text{Ta} - \text{Si}$ в зависимости от состава [83, 88]. Микротвердость дисилицидов ($800 - 1300 \text{ кг/мм}^2$) довольно низка по сравнению с другими тугоплавкими соединениями внедрения.

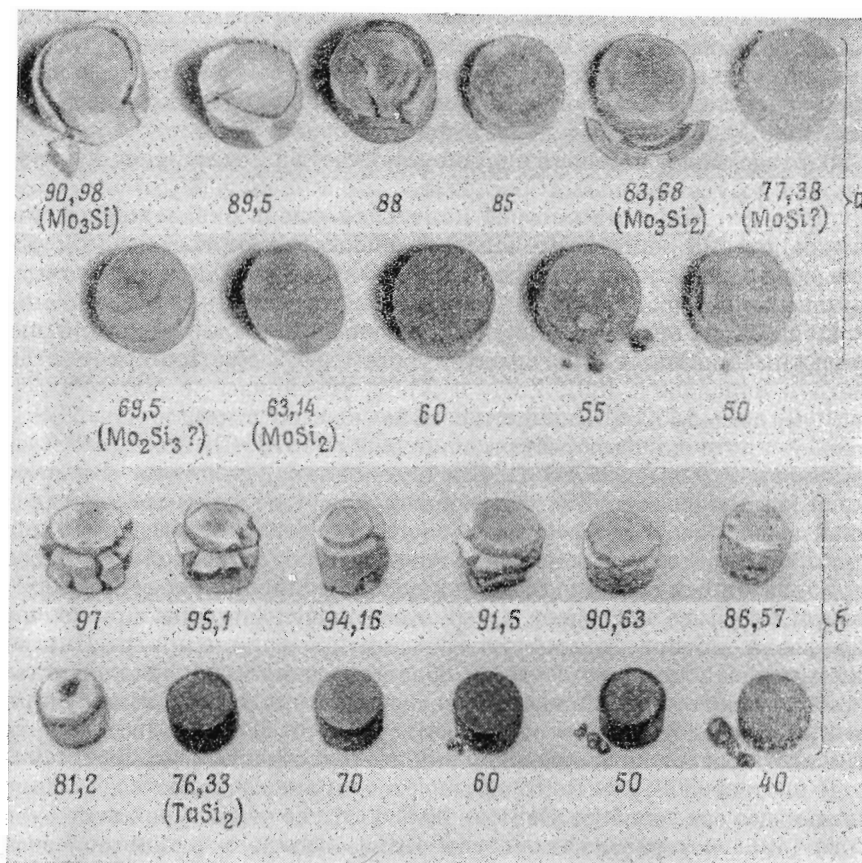
Некоторое представление о защитных свойствах силицидных покрытий при нагреве на воздухе дают следующие данные о стойкости к окислению [89]: ZrSi_2 и NbSi_2 устойчивы до $800 - 1100^\circ\text{C}$; TaSi_2 — до $\sim 1400^\circ\text{C}$ (пластичность несколько выше, чем у NbSi_2); CrSi_2 — почти до температуры плавления (1570°C); MoSi_2 , WSi_2 — до температур выше 1700°C . Следует, однако, заметить, что положение силицида здесь сильно зависит от времени испытания вследствие возможности повреждения защитного слоя. Приведенные значения соответствуют времени испытания порядка нескольких часов.

К указанным силицидам можно добавить дисилицид рения ReSi_2 , который в самое последнее время тоже нашел широкое применение в области высокотемпературных защитных покрытий¹⁾. Интерес к нему связан еще с тем, что он обладает очень высокой стойкостью к окислению также в виде сплавов с некоторыми другими силицидами, например в виде твердого раствора $\text{ReSi}_2 + 50\% \text{ MoSi}_2$ (с которым он образует непрерывный ряд твердых растворов) [90].

В системе $\text{TiSi}_2 - \text{ReSi}_2$ образуется промежуточное соединение, отвечающее составу $10\% \text{ ReSi}_2 + 90\% \text{ TiSi}_2$, со структурной типа CrSi_2 ($C40$) [49], которое, как и сам CrSi_2 , обладает рядом полезных свойств. Это относится также к смешанному соединению $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2$. Отсюда вытекает общий принцип: варьировать взаимное легирование силицидов (и боридов) переходных металлов таким образом, чтобы происходило образование новых стабильных тройных фаз со структурой, отличной от структуры исходных соединений (и кон-

¹⁾ В случае ReSi_2 изменение веса при нагреве на воздухе до 1400°C прекращается через 30 мин вследствие образования тонкой непроницаемой окисной пленки [90] (т. е. наблюдается картина, характерная для всех дисилицидов). Между прочим, ReSi_2 — ценный высокотемпературный полупроводник; кроме того, он находит применение в электротехнике до температур $\sim 1700^\circ\text{C}$. Однако опубликованные данные по ReSi_2 противоречивы; в частности, в [91] сообщается о том, что все силициды рения имеют плохую стойкость к окислению.

тролируемой соотношением электронных концентраций), но изоморфной другим простым силицидам, которые сами по себе обладают заслуживающими внимания свойствами.



Ф и г. 7.13. Образцы сплавов Mo — Si (а) и Ta — Si (б) после окисления при 1500° С в течение 1 час [88].

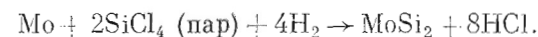
Числа означают содержание Mo или Ta (в %).

Таким образом, силициды заметно различаются по своим защитным свойствам отчасти в связи с наличием у NbSi₂, TaSi₂, MoSi₂ и WSi₂ некоторой пластичности и отсутствием ее у силицидов металлов IV группы, а также вследствие различия других свойств и параметров и особенностей взаимодействия с матрицей, таких, как температура плавления (см. табл. 7.1), соотношение атомных объемов (важное для обеспечения соответствия решеток покрытия и мат-

рицы), наличия в системе силицид — матрица эвтектик и т. п. Силициды VSi₂ и NbSi₂ не обладают такой окалиностойкостью, как силициды металлов VI группы. Следует заметить, что защитные свойства силицидов при переходе от низких температур к высоким в ряде случаев могут улучшаться за счет повышения степени спекания окисного защитного слоя.

Улучшение стойкости силицидов к окислению можно достигнуть смешиванием дисилицидов различных переходных металлов (IV—VII групп) друг с другом и (учитывая наши прежние замечания по поводу тройных силицидных систем) с алюминием, бором и другими элементами В-подгрупп. Например, сообщалось, что добавление алюминия к MoSi₂ обуславливает уменьшение хрупкости и растрескивания под действием термических ударов.

Одним из способов получения силицидного покрытия на защищаемом материале, помимо прямого осаждения и диффузионных процессов, является силицирование металла. Для этой цели можно использовать, например, процесс осаждения кремния из газовой фазы путем восстановления галогенидов кремния в водороде:



Водород здесь играет роль не только газа-восстановителя, но и газа-носителя: в специальном испарителе он насыщается парами галогенида (в последних разработках — фторида) кремния и переносит их в реакционную камеру. Этот метод дает однородные слои MoSi₂, имеющие хорошее сцепление с подложкой. Он эффективен в случае MoSi₂ до 1800° С, а в случае WSi₂ — до 2000° С. Силицирование проволок Mo и W [89] показало, что этим методом получают плотные беспористые слои, имеющие хорошее сцепление с подложкой.

Микроскопическим исследованием установлено, что между Mo и MoSi₂ образуется тонкий слой Mo₅Si₃, толщина которого зависит от температуры и продолжительности осаждения. Если же образуется Mo₃Si, то защитные свойства слоя ухудшаются, поскольку Mo₃Si так же легко окисляется, как и сам Mo; для его защиты требуется нанесение слоя MoSi₂ поверх него.

Подобные процессы силицирования эффективно используются на практике не только для защиты проволоки и массивных деталей, но также для покрытия силицидной пленкой частиц порошка с целью улучшения спекаемости. Этот метод позволил разработать новую технологию приготовления порошковых сплавов, например на основе Mo — Si, которую можно использовать для изготовления нагревательных элементов печей, предназначенных для работы на воздухе при температурах около 1700° С и выше [89с] (а также для других целей). В связи с этим уместно заметить, что удельное электросопротивление таких элементов сильно изменяется с температурой: для горячепрессованного MoSi₂ оно равно 21 мком·см при

комнатной температуре, при температуре же 1500°C увеличивается до $80 \text{ мком}\cdot\text{см}$ [92].

Нагревательные элементы для электрических печей на основе MoSi_2 изготавливаются главным образом методами порошковой металлургии; необходимые удельное электросопротивление, плотность, прочность и «время жизни» при нужной температуре [93] можно получить с помощью добавок SiO_2 и Al_2O_3 , а также металлических компонентов. Присадка окислов помогает, в частности, увеличить удельное сопротивление, которое у чистых силицидов довольно низко.

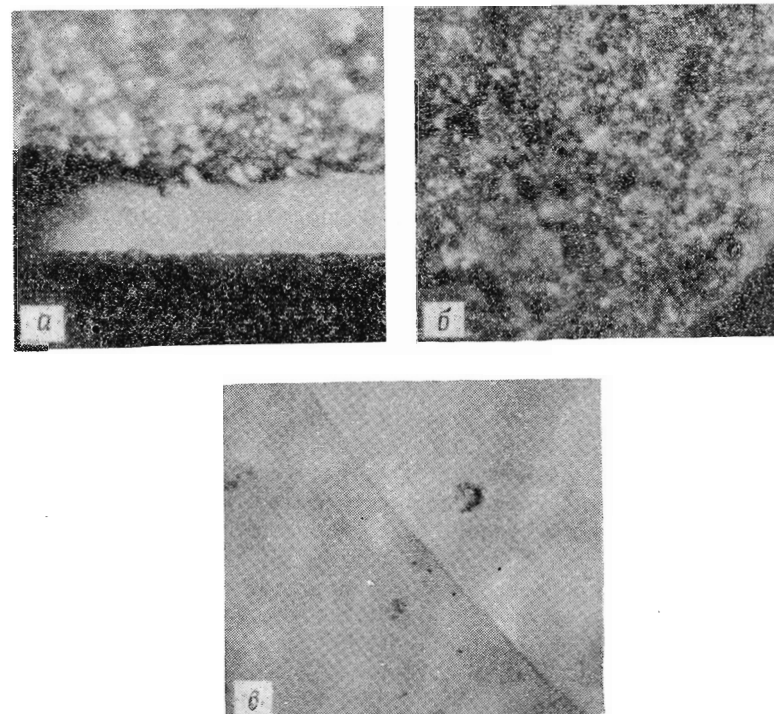
При использовании силицидов в этих областях возникает трудность, связанная с хрупкостью силицидов, а именно происходит образование трещин и разрушение защитной окисной пленки под действием уже очень небольших механических напряжений; в связи с этим очень много усилий было направлено на разработку различных методов самозалечивания и т. д. Существование тонкой пленки стеклообразной окиси кремния [94] иллюстрирует фиг. 7.14. При нарушении целостности этой тонкой пленки кислород получает доступ к слою MoSi_2 , который сам по себе окисляется очень легко, давая (при высоких температурах) газообразный MoO_3 .

В работе [95] сообщалось о наличии ценных термоустойчивых свойств у силицидов марганца « MnSi_2 » (Mn_3Si_5).

Область практического применения силицидов охватывает не только защитные покрытия для деталей газовых турбин, ракетных сопел, передних кромок аэрокосмических летательных аппаратов (с их очень различными требованиями к максимальной рабочей температуре и времени жизни защитного покрытия, причем часто эти требования заключаются в обеспечении защитного действия при очень высоких температурах в течение короткого времени), но также покрытие молибденовых проволок или лент для нагревателей электрических печей. Силициды играют также определенную роль как неотъемлемые микрокомпоненты в некоторых сталях и тугоплавких сплавах, получаемых спеканием или литьем. В этих случаях можно использовать промежуточное положение силицидов между интерметаллическими соединениями и соединениями внедрения, которое обеспечивает наличие у силицидов, например, некоторой пластичности.

В настоящее время широким фронтом продолжают работы по исследованию оптимальных комбинаций материалов, которые были бы способны привести к разрешению многих из поставленных здесь проблем. Вспомним, кроме того, что кремний может обуславливать стабилизацию σ -фаз и фаз Лавеса, вызывая тем самым неблагоприятные эффекты в металлах, например охрупчивание. Это приводит к тому, что силициды находят не только прямое, но и «косвенное» применение, например используется их образование в виде выделений в теплоустойчивых сталях и других сплавах; в качестве

примера можно привести исследованные Беатти [76] силициды и некоторые сложные силицидные фазы в системах $\text{Fe} - \text{Nb} - \text{Si}$, $\text{Cr} - \text{Nb} - \text{Si}$ и $\text{Ni} - \text{Ti} - \text{Si}$. Эти силициды, находящие применение в практических сплавах, в общем случае не являются простыми силицидами; как правило, в них входит второй металл, кроме того, они могут содержать другие элементы внедрения: C, N и B.



Фиг. 7.14. Пленка стеклообразной окиси кремния на внешней поверхности окисленного образца MoSi_2 [94].

Микроструктуры: а — шлифа, перпендикулярного поверхности; б — матрицы; в — поверхностного слоя.

Значение силицидов для технологических разработок будущего вряд ли можно переоценить. Например, было найдено, что силицидные покрытия обеспечивают эффективную защиту металлов IV—VII групп, применяемых в самолето- и ракетостроении, от окисления даже при температурах до 1650°C в течение времени, достаточного для обеспечения значительного снижения при возвращении летательного аппарата в атмосферу; очень перспективным представляется также применение силицидов для защиты деталей конструкций, предназначенных для длительной работы при $1000\text{—}1400^{\circ}\text{C}$.

Отмеченная выше способность платины и металлов платиновой группы образовывать силициды может быть источником больших неприятностей, обуславливая высокую хрупкость, например платина-платинородиевых термопар [96] и аналогичных им компонентов, при эксплуатации в условиях контакта с кремнийсодержащими материалами, особенно с керамическими материалами на основе SiO_2 , применяемыми в серусодержащих средах. Все силициды обладают, кроме того, хорошей кислотоупорностью, а силициды Ti и Mo — стойкостью даже по отношению к плавиковой кислоте и щелочам [2, 98].

Электрические свойства силицидов описывались в ряде работ, например в [95] — для силицида марганца (состав которого дается формулой $\text{MnSi}_{1,67-1,73}$, т. е. соответствует нестехиометрическому MnSi_2 ?), в [99] — для Ti_5Si_3 , TiSi и TiSi_2 и т. п. (в работе [38] приводятся холловские постоянные). Выше мы уже упоминали о том, что ReSi_2 является перспективным высокотемпературным полупроводником. Имеются и другие силициды с благоприятными (и, надо заметить, с весьма различными) полупроводниковыми свойствами, например MnSi , FeSi , CoSi и NiSi ; различия эти вполне могут быть связаны с различиями кристаллографическими (см. выше). В работе [100] рассмотрены также полупроводниковые свойства CrSi_2 и MnSi_2 .

Необходимо упомянуть еще одну область применения силицидов: их можно использовать для изготовления термопар, а также в термоэлектрических генераторах [96]; в частности, можно использовать различную зависимость термоэлектрических свойств силицидов Cr и Co от температуры и степени отклонения от стехиометрии, получая при этом силицидные пары с большим значением термо-э.д.с.

В важном вопросе подбора связки для силицидов приходится иметь дело с тем же затруднением, что и в случае боридов, а именно: большинство металлов, которые было бы желательно использовать в качестве связки, учитывая, например, их вязкость или высокую температуру плавления, сами дают очень хрупкие силициды, т. е. мы снова вернулись к очевидной важности знания диаграмм состояния систем $M_1 - M_2 - \text{Si}$ (табл. 7.1 и 7.3), имеющих в них эвтектик и других свойств тройных сплавов и соединений.

Смешанные силициды переходных металлов (силикокарбиды, силикобориды и др.) будут рассмотрены в гл. 10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aronsson B., *Ark. Kemi*, **16**, 379 (1960).
2. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, М., 1957.
3. Robins D. A., *Powder Metall.*, **1—2**, 172 (1958).
4. Голутвин Ю. М., Козловская Т. М., Масленникова Э. Г., *Ж. физ. хим.*, **37**, 1362 (1963).

5. Bardos D. I., Gupta K. P., Beck P. A., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**, 1087 (1961).
6. Shinjo T. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 797 (1963).
7. Nowotny H. et al., 2nd Plansee Seminar, 1955, p. 166.
8. Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **94**, 497 (1963).
9. Kieffer R., Benesovsky F., Gallistl E., *Z. Metallk.*, **43**, 284 (1952).
10. Матюшенко Н. Н., Ефименко Л. Н., Солопихин Д. Л., *ФММ*, **8**, 878 (1959).
11. Верхоробин Л. Ф. и др., *ФММ*, **13** (1), 77 (1962).
12. Ефименко Л. Н., Верхоробин Л. Ф., Матюшенко Н. Н., *Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлы*, № 4, 163 (1963).
13. Goldschmidt H. J., *J. Iron Steel Inst.*, **194**, 169 (1960).
14. Knapton A. G., *Nature, Lond.*, **175**, 730 (1955).
15. Brauer G., Scheele W., *Z. anorg. allg. Chem.*, **24**, 103 (1948).
16. Brewer L., Krikorian O., Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep., 2544, 1954.
17. McMurtly C. H., Crandall W. B., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **13**, 13 (1956); частное сообщение.
18. а) Galasso F., Pyle J., *Acta Crystallogr.*, **16**, 228 (1963); б) Schuberbert K. et al., *Naturwissenschaften*, **51**, 506 (1964).
19. Philipsborn H., Laves F., *Acta Crystallogr.*, **17**, 219 (1964).
20. Aronsson B., Rundqvist S., *Acta Crystallogr.*, **15**, 878 (1962).
21. Zachariasen W. H., *Acta Crystallogr.*, **2**, 94 (1949).
22. Parthé E., Schachner E., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **86**, 183 (1955).
23. Schachner E., Cerwenka E., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **85**, 245 (1954).
24. Brühl C., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **92**, 967 (1961).
25. Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S., Borides, Silicides and Phosphides, Methuen, Lond., 1961.
26. Beckman G., Kiessling R., *Nature, Lond.*, **178**, 1341 (1956).
27. Brown A., Norreys T. J., *Nature, Lond.*, **191**, 61 (1961).
28. Brown A., *Acta Crystallogr.*, **14**, 860 (1961).
29. Wallbaum H. J., *Z. Metallk.*, **13**, 378 (1941).
30. Wittmann A., Burger K. O., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **92**, 961 (1961).
31. Holdhus H., *J. Iron Steel Inst.*, **200**, 1024 (1962).
32. Finnie L. N., *J. Less-common Metals*, **4**, 24 (1962).
33. Perri J. A., Binder I., Post B., *J. Phys. Chem., Ithaka*, **63**, 616 (1959).
34. Arbuckle J., Parthé E., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1205 (1962).
35. Parthé E., Lux B., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **86**, 859 (1955).
36. Mayer I. P., Banks E., Post B., *J. Phys. Chem., Ithaka*, **66**, 693 (1962).
37. Lundin C. E., в книге: «The Rare Earths», Spedding, Daane, eds., Wiley, New York, 1961; имеется перевод в книге: Спеддинг Ф., Даан А., Редкоземельные металлы, изд-во «Металлургия», М., 1965, стр. 254—423.
38. Нешпор В. С., Самсонов Г. В., *ДАН СССР*, **134** (6), 1337 (1960).
39. Robins D. A., Jenkins I., 2nd Plansee Seminar, 1955, p. 187.
40. Brewer L., Krikorian O., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956).
41. Rostoker W., Yamamoto A., *Trans. ASM*, **46**, 1136 (1954).
42. Hager P., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227**, 1000 (1963).
43. Foley J. H., Raynor G. V., *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 51 (1961).
44. Dauben C. H. et al., *J. Phys. Chem., Ithaka*, **60**, 443 (1956).

45. Nowotny H. et al., *Mh. Chem.*, **85**, 241 (1954).
46. Kudielka H., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **87**, 471 (1956).
47. Dwight E., Connor R. A., Downey J. W., цитируется в [51].
48. Bardos D. I. et al., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**, 40 (1966).
49. Duffin W. J., Parthé E., Norton J. T., *Acta Crystallogr.*, **17**, 450 (1964).
50. Westbrook J. H. et al., GEC (USA) Rep. 58RL/2117, 1958.
51. Spiegel F. X., Bardos D. I., Beck P. A., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227** 575 (1963).
52. Parthé E., Nowotny H., Schmid H., *Mh. Chem.*, **86**, 385 (1955).
53. Савицкий Е. М., Барон В. В., Труды Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, вып. 5, 1960, стр. 156—161.
54. Гладышевский Е. И. и др., *Кристаллография*, **6**, 207 (1961); Гладышевский Е. И. и др., *Кристаллография*, **6**, 769 (1961).
55. Gupta K. P., Rajan N. S., Beck P. A., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218**, 617 (1960).
56. Goldschmidt H. J., Brand J. A., *J. Less-common Metals*, **3**, 34 (1961).
57. Докукина Н. В., Шамрай Ф. И., *Порошковая металлургия*, № 6, 32—41 (1962).
58. Goldschmidt H. J., *J. Iron Steel Inst.*, **194**, 169 (1960).
59. Nowotny H. et al., *Mh. Chem.*, **84**, 579 (1953).
60. Kieffer R., Schob O. et al., *Mh. Chem.*, **93**, 517 (1962).
61. Anderson A. G., Jette E. R., *Trans. ASM*, **24**, 375 (1936).
62. Дубровская Л. Б., Гельд П. В., *ЖНХ*, **7** (1), 145 (1962).
63. Курнаков Н. Н., а) *ДАН СССР*, **34**, 158 (1942); б) *Изв. сект. физ.-хим. анализа*, ИОНХ, **1/1**, 209 (1949).
64. Guard R. W., Smith E. A., *J. Inst. Metals*, **88**, 285, 373 (1959).
65. Nowotny H., Kieffer R., Schachner H., *Mh. Chem.*, **83**, 1243 (1952).
66. Нешпор В. С., Самсонов Г. В., *ФММ*, **18** (2), 187 (1964).
67. Vogel R., Gerhardt R. D., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **32**, 47 (1961).
68. Vogel R., Töpker H., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **13**, 183 (1939).
69. Sikrica M., Ban Z., Proc. Int. Conf. Nucl. Mater., Prague, 1963.
70. Vogel R., Bedarf H., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **10**, 581 (1936).
71. Jaenicke E., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **11**, 409 (1937).
72. Gupta K. P., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230**, 253 (1964).
73. Greiner E. S., Jette E. R., *Trans. AIME*, **152**, 48 (1943).
74. Burger K., Wittmann A., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **93**, 9 (1962).
75. Гладышевский Е. И., Кузьма Ю. Б., *Журн. структ. хим.*, **66**, 57 (1960).
76. Beattie H. J., Ver Snyder F. L., *Nature*, Lond., **178**, 208 (1956); Beattie H. J., Hagel W. C., *J. Metals*, **209**, 911 (1957).
77. Schob O., Nowotny H., Benesovsky F., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **10**, 65 (1962).
78. Brühl C., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **92**, 967 (1961).
79. Pratt J. N., Raynor G. V., *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 103 (1951); *J. Inst. Metals*, **79**, 211 (1951).
80. Robinson K., *Acta Crystallogr.*, **5**, 397 (1952).
81. Stecher P., Benesovsky F., Nowotny H., *Mh. Chem.*, **94**, 1154 (1963).
82. Nowotny H., *Mh. Chem.*, **92**, 365 (1961).
83. Kieffer R., Benesovsky F., *Powder Metall.*, **1/2**, 145 (1958).
84. Searcy A. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 431 (1957).
85. Grinthal R. D., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 59 (1960).

86. Boller H., Parthé E., *J. Metals*, **12**, 90 (1962); *Acta Crystallogr.*, **16**, 830 (1963).
87. Hardy G., Hulm J., *Phys. Rev.*, **89**, 884 (1953).
88. Kieffer R., Benesovsky F., Spec. Rep. Iron Steel Inst., **58**, 1954, p. 292.
89. Fitzer E., а) *Berg-u. hüttenm. Mh.*, **97**, 81 (1952); б) 1st Plansee Seminar, 1953, p. 244; в) 2nd Plansee Seminar, 1956, p. 56.
90. Нешпор В. С., Самсонов Г. В., *ФММ*, **11** (4), 638 (1961).
91. Knapp A. G., 3rd Plansee Seminar, 1958 (1959), p. 412.
92. Glaser F. W., *J. Appl. Phys.*, **22**, 103 (1951).
93. Tamura K., Kawaguchi T., *J. Japan Soc. Powd. Metall.*, **8**, 145 (1961).
94. Fitzer E., Rubisch O., *Elektrowärme*, **5**, 163 (1958); Fitzer E. et al., **6**, 1 (1958).
95. а) Коршунов В. А., Гельд П. В., *ФММ*, **11** (6), 945 (1961); б) Коршунов В. А. и др., *ФММ*, **12** (2), 277 (1961).
96. Sakata T., Tokushiva T., *Trans. Japan Inst. Metals*, **5**, 34 (1963).
97. Goldschmidt H. J., Land T., *J. Iron Steel Inst.*, **155**, 221 (1947).
98. Самсонов Г. В., Силициды и их использование в технике, Изд-во АН УССР, Киев, 1959.
99. Нешпор В. С. и др., *Укр. физ. журн.*, **5**, 839 (1960).
100. Дудкин Л. Д., Кузнецова Е. С., *Порошковая металлургия*, № 6, 20—31 (1962).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

I. Монографии и литература по общим вопросам

(классификация силицидов; структура; обзоры)

- Aronsson B. [1]; Самсонов Г. В., Уманский Я. С. [2]; Самсонов Г. В. [98].
- Kiessling R., *Fortschr. chem. Forsch.*, **3**, 41 (1954).
- Laves F., Wallbaum H. J., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **101**, 78 (1939).
- Wallbaum H. J. [29] [структура дисилицидов (ранняя работа, ставшая в настоящее время классической)].
- Nowotny H., в книге: *Electron Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, Beck, ed., Intersci, New York, 1963, p. 179; имеется перевод: Электронное строение переходных металлов и химия их сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1966.
- Nowotny H., Parthé E., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **2**, 34 (1954).
- Nowotny H., 2nd Plansee Seminar, 1956, p. 166.
- Parthé E. et al. [52] [структура силицидов металлов IV—VI групп].
- Schwarzko pf P., Kieffer R., *Refractory Materials*, MacMillan, Lond., 1953; имеется перевод: Ки ф фер Р., Ш в а р ц к о п ф П., Твердые сплавы, Металлургиядат, М., 1957.
- Grinthal R. D. [85].
- Kieffer R., Benesovsky F., а) Hartstoffe, Springer, Vienna, 1963; имеется перевод: Ки ф фер Р., Бенезовский Ф., Твердые материалы, изд-во «Металлургия», М., 1968 (однако глава, посвященная силицидам, в этом издании выпущена); б) *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **58**, 292 (1954); *Powder Metall.*, **1/2**, 145 (1958).
- Pietrowsky P., Duwez P., *J. Metals*, **3**, 772 (1951).
- Robins D. A. [3] [природа химической связи; физические свойства; магнитные свойства].

- Robins D. A., Jenkins I. [39] [теплота образования].
- Schubert K., Kristallstrukturen zweicomponentiger Phasen, Springer, Berlin, 1964; имеется перевод: Шуберт К., Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз, изд-во «Металлургия», М., 1971 [кристаллохимия силицидов].
- Aronsson B., Lundström I., Rundqvist S. [25].
- Schubert K., Esslinger P., *Z. Metallk.*, 48, 193 (1957).
- Templeton C., Dauben C., *Acta Crystallogr.*, 3, 261 (1950).
- Brewer L., Krikorian O. [16, 40].
- Brewer L. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 291 (1950); Univ. Calif. Rad. Lab. Rep., 2888, 1955 [структура; термодинамика: теплоты образования].
- Searcy A. W. [84] [теплоты образования].
- Hansen M., Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958; имеется перевод: Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, т. I, II, Металлургиздат, 1962.
- Elliot R. P., The Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl., McGraw-Hill, New York, 1965; русский перевод: Эллиот Р. П., Структуры двойных сплавов, 1-е дополн., т. I, II, изд-во «Металлургия», М., 1970.
- Pearson W. B., A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, Lond., 1958 [простые и двойные силициды].
- Нешпор В. С., Самсонов Г. В. и сотр. [38, 90]; *Кристаллография*, 6 (3), 466 (1961); *Огнеупоры*, 28 (3), 134 (1963) [электронная структура; физические свойства; электрические свойства; термическое расширение].

II. Двойные системы металлы — Si

(фазовые диаграммы, структура, состав силицидов металлов групп IVA—VIIIА)

- Ti — Si. Hansen M. et al., *Trans. ASM*, 44, 518 (1952) [диаграмма состояния]; Brewer L., Krikorian O. [16]; Schachner H. et al. [23]; Brukl C., Nowotny H., Schob O., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, 92, 781 (1961) [структура].
- Zr — Si. Lundin C. E., McPherson D. J., Hansen M., *Trans. ASM*, 45, 901 (1953); Brewer L., Krikorian O. [40]; Schob O., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, 92, 1218 (1961); Schachner H. et al., 84, 677 (1953); 85, 1140 (1954); Nowotny H., Lux B., Kudielka H., 87, 447 (1957).
- Hf — Si. Post B., Glaser F. W., Moskowitz D., *J. Chem. Phys.*, 22, 1264 (1954); Smith J. F., Bailey D. M., *Acta Crystallogr.*, 10, 341 (1957); Nowotny H. et al., *Mh. Chem.*, 89, 701 (1958); Schob O. et al. [те же работы, что и по системе Zr — Si]; Nowotny H., Braun H., Benesovsky F., *Radex Rdsch.*, p. 367 (1960).
- Th — Si. Brown A., *Acta Crystallogr.*, 14, 860 (1961); Brown A., Norreys J. J., *J. Inst. Metals*, 89, 238 (1960); *Nature*, Lond., 183, 673 (1959) [ThSi₂ и его модификации]; Stecher P. et al., *Mh. Chem.*, 94, 549 (1963); Jacobson E. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4850 (1956).
- V — Si. Schachner H. et al. [23]; Parthé E. et al. [52]; Kieffer R., Benesovsky F., Schmid H., *Z. Metallk.*, 47, 247 (1956); Pearson W. B., Hume-Rothery W., *J. Inst. Metals*, 80, 652 (1952); Rostoker W., Yamamoto A., *Trans. ASM*, 46, 1136 (1954); Голутвин Ю. М., Козловская Т. М., *ЖФХ*, 34, 2350 (1960); 36, 362 (1962) [изменения энthalпии и теплоемкости].
- Nb — Si. Knapton A. G. [14] [полная диаграмма состояния]; Goldschmidt H. J. [13]; Алямовский С. И., Гельд П. В., Мат-

- вееенко И. И., *ЖНХ*, 7 (4), 836 (1962) [концентрационные области устойчивости силицидов Nb при 1250°]; Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Ермакова В. А., *ЖНХ*, 3 (4), 868 (1958) [свойства сплавов системы Nb — Si]; Schubert K. et al. [18b] [Nb₃Si со структурой типа Ti₃P]; Galasso F., Pyle J. [18a] [Nb₃Si со структурой типа Cu₃Au]; ср. [23, 35].
- Ta — Si. Kieffer R. et al., *Z. Metallk.*, 44, 243 (1953); Nowotny H., *Mh. Chem.*, 84, 1 (1953); Nowotny H., Brukl C., Benesovsky F., 92, 116 (1961); Brewer L. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 291 (1950); ср. [14, 18b, 35].
- Pa — Si.
- Cr — Si. Borén B., *Ark. Kemi*, 11A, 2 (1933); Parthé E. et al. [22, 52]; Dauben C. H. et al. [44]; Sakata T., Tokushima T. [96]; Kieffer R., Benesovsky F., Schroth H., *Z. Metallk.*, 44, 437 (1953); Курнаков Н. Н. [63]; *ДАН СССР*, 26, 362 (1940); 34, 110 (1942); Гусева Л. Н., Овечкин В. И., *Изв. АН СССР*, ОТН, № 6, 27 (1957); Goldschmidt H. J., Brand J. A. [56] [диаграмма состояния].
- Mo — Si. Templeton D. H., Dauben C. H., *Acta Crystallogr.*, 3, 261 (1950); Searcy A. W., Tharp A. G., *J. Phys. Chem.*, Ithaca, 64, 1539 (1960) [термодинамические данные]; Kieffer R., Čerwenka E., *Z. Metallk.*, 43, 101 (1952); Nowotny H. et al. [65]; *Mh. Chem.*, 85, 255 (1954); Amberg S., *Mh. Chem.*, 91, 412 (1960); ср. [22, 44].
- W — Si. Kieffer R. et al. [8]; Ефименко Л. Н. и др. [12]; Blanchard R., Cueilleron J., *Comptes rendus Acad. Sci.*, 244, 1782 (1957); Obrowsky W., *J. Inst. Metals*, 89, 79 (1960); Aronsson B., *Acta Chem. Scand.*, 9, 1107 (1955); ср. [44, 52].
- U — Si. Kaufmann A. R. et al., в книге: «The Chemistry of Uranium», Katz, Rabinowitch, eds., McGraw-Hill, New York, 1951; *Trans. AIME*, 209, 23 (1957); Zachariassen W. H. [21]; *Acta Crystallogr.*, 1, 265 (1948); Brown A., Norreys J. J. [27], а также работы по системе Th — Si [USi₂, USi₃; фазовые равновесия, структура, отклонения от стехиометрии]; Brauer G., Haag H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 197 (1949); 267, 198, 211 (1951).
- Mn — Si. Vogel R., Bedarf H., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 7, 423 (1933); Laves F., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 89, 189 (1934); Senataeur J. P., Fruchart R., *Comptes rendus Acad. Sci.*, 258, 1524 (1964); Кузьма Ю. Б., Гладышевский Е. И. *ЖНХ*, 9 (3), 674 (1961) [система Mn — Co — Si]; Давыдов К. Н., Гельд П. В. и др., *ФММ*, 2, 192 (1956); 12, 424 (1961); Коршунов В. А. и др., *ФММ*, 11, 945 (1961); 12, 277 (1961); Aronsson B. [1] [упорядочение типа Fe₃Si в Mn₃Si]; Дудкин Л. Д., Кузнецова Е. С., *ДАН СССР*, 141, 94 (1961); Голутвин Ю. М. и др. [4] [теплоты образования и теплоемкости]; Burger K. O. et al. [74] [Mn₃Si₂]; Schwamta O., Nowotny H., Wittmann A., *Mh. Chem.*, 94, 681, 924 (1963) [структура MnSi_{1.7} и т. п.]; Gupta K. P., *Trans. AIME*, 230, 253 (1964) [новая фаза вблизи Mn₃Si₂].
- Re — Si. Searcy A. W., McNees R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1578 (1953); 77, 5290 (1955); Knapton A. G. [91]; Нешпор В. С., Самсонов Г. В. [90].
- Np — Si. Zachariassen W. H. [21] [структура NpSi₂ и т. п.].
- Fe — Si. Множество ранних работ, см. справочники Хансена, Пирсона и др.; Сидоренко Ф. А., Гельд П. В. и др., *ФММ*, 8, 465, 735 (1959); 9, 861 (1960) [FeSi, FeSi₂]; Сидоренко Ф. А., Гельд П. В., *Изв. высш. учебн. завед.*, сер. Черная металлургия, № 7, 140 (1963) [ε-FeSi]; Aronsson B., *Acta Chem. Scand.*, 14, 1414 (1960); Holdhus H. [31] [FeSi₂, отклонение от стехиометрии]; Seybolt A. U., *Trans. AIME*, 212, 161 (1958); Абрикосов Н. Х., *Изв. сект. физ.-хим. анализа*, ИОНХ, 27, 157 (1956).

Pu — Si. Elliot R. O., Larson A. C., Schonfield F. W., в книге: «The Metal Plutonium», Coffinberry, Miner, eds., Chicago Univ. Press, 1961; Coffinberry A. S., Waldron M. B., в книге: «Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy», Ser. 5, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1956; Zachariasen W. H. [21] [структура силицидов Pu]; Runnals O. J. C., Boucher R. R., *Acta Crystallogr.*, 8, 592 (1955).

Co — Si. Vogel R., Rosenthal K., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 7, 689 (1934); Pfisterer H., Schubert K., *Z. Metallk.*, 41, 433 (1950); Köster W., Schmid E., 29, 232 (1937); Bertaut F., Blum P., *Comptes rendus Acad. Sci.*, 231, 626 (1950); Geller S., *Acta Crystallogr.*, 8, 83 (1955); Sakata T., Tokushima T. [96], ср. Cr — Si [область гомогенности].

Ni — Si. Wittman A. et al. [30]; Pilström G., *Acta Chem. Scand.*, 15, 893 (1961) [структура Ni_3Si_2 и Ni_5Si_2]; Iwase K., Okamoto M., Honda Anniv. Vol., Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 1936, p. 777; Osawa A., Okamoto M., *Nippon Kink. Gakk.*, 2, 378 (1938); Schubert K., Pfisterer H., *Naturwissensch.*, 37, 112 (1950); *Z. Metallk.*, 41, 438 (1950); Ламко Н. И., *ДАН СССР*, 81, 605 (1951).

Металлы семейства платины — Si. Buddery J. H., Welsh A. J. E., *Nature*, Lond., 167, 362 (1951); Aronsson B., Åselius J., Stenberg E., *Nature*, Lond., 183, 318 (1959) [сравнение структур силицидов (а также боридов)]; Aronsson B., Åselius J., *Acta Chem. Scand.*, 15, 1571 (1961) [Ru_2Si]; Aronsson B., Nylund A., *Acta Chem. Scand.*, 14, 1011 (1960); Schwamma O. et al. [в работах по системе Mn — Si]; Finnie L. N. [32]; Finnie L. N., Searcy A. W., *Acta Crystallogr.*, 12, 260 (1959) [Ru_2Si_3 и Os_2Si_3 : области гомогенности; OsSi_3 и т. д.]; Bhan S., Schubert K., *Z. Metallk.*, 51, 327 (1960) [Rh_3Si_3 и т. д.]; Gohle R., Schubert K., *Z. Metallk.*, 55, 503 (1964) [Pt_7Si_3 и т. д.]; Schubert K. et al., *Naturwissensch.*, 47, 303 (1960); Pfisterer H., Schubert K., *Z. Metallk.*, 41, 358 (1950); Anderko K., Schubert K., *Naturwissensch.*, 39, 351 (1952); *Z. Metallk.*, 44, 307 (1953); Reinacher G., *Rev. Métall.*, Paris, 54, 321 (1957); Rao N. K., Winterhager H., *Trans. Indian Inst. Metals*, 10, 139 (1956); Воронов Н. М., *Изв. сект. платины, ИОНХ*, 13, 145 (1936); Engström I., *Acta Chem. Scand.*, 17, 775 (1963).

Sc, Y, PЗМ — Si. Brauer G., Haag H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 267, 198 (1951) [структура дисилицидов PЗМ]; Perri J. A. et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaca, 63, 616, 2073 (1959); Tharp A. G., 66, 758 (1962); Matthias B. I. et al., *Phys. Rev.*, 112, 89 (1958) [силициды Sc(ScSi , ScSi_2); Parthé E., *Acta Crystallogr.*, 12, 559 (1962); 13, 868 (1960); см. также [34, 35, 52] [структуры]; Brown A. (упоминается в [25]) [система Ce — Si; структуры]; Mayer I. P. et al., *J. Phys. Chem. Ithaca*, 66, 693 (1962); Lundin C. E. [37]; Gschneidner K. A., Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton, 1961; имеется перевод: Гшнейднер К., Сплавы редкоземельных металлов, изд-во «Мир», М., 1965 [обзоры]; Smith G. S., et al., *Nature*, Lond., 210, 1148 (1966); Binder I., *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 287 (1960) [силициды и бориды Y и PЗМ; структура, свойства].

Данные по двойным системам можно найти также в работах, приведенных в разд. I (Хансен, Эллиот, Киффер и Бенезовский, Самсонов, Pearson, Aronsson et al.).

III. Тройные системы $M_1 - M_2 - \text{Si}$ (табл. 7.4)

Al-содержащие

Ti — Al — Si, Zr — Al — Si, Hf — Al — Si, Mo — Al — Si. Brukl C. et al., *Mh. Chem.*, 92, 781 (1961); Schoob O., Nowotny H., Benesovsky F., *ibid.*, 1218 [структура TiSi , $\text{Ti}(\text{Al}_2\text{Si})_2$, $\text{Mo}(\text{Al}_2\text{Si})_2$].

V — Al — Si. Gerhardt E., Joseph G., *Z. Metallk.*, 52, 310 (1961) [фазовые равновесия в Al-углу].

Nb — Al — Si. Nowotny H., Benesovsky F., Brukl C., *Mh. Chem.*, 92, 193 (1961).

Ta — Al — Si, W — Al — Si. Nowotny H., Brukl C., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, 92, 116 (1961) [фазовые равновесия в области составов 20—80 ат. % Si, 10—75 ат. % Al].

Cr — Al — Si, Mo — Al — Si, V — Al — Si, Nb — Al — Si. Brukl C. et al. [78] [обзор].

Mo — Al — Si. Holleck H. et al., *Mh. Chem.*, 93, 1075 (1962) [фазы $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$, MoAlSi , $\text{Mo}(\text{Al}, \text{Si})_2$; данные по термическому расширению].

U — Al — Si. Petzow G., Kvernes I., *Z. Metallk.*, 52, 693 (1961) [разрез $\text{U}_3\text{Si}_2 - \text{UAl}_2$ (псевдобинарная система эвтектического типа)].

Co — Al — Si. Burger K. O. et al. [74] [тройные соединения $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ (со структурой типа Ir_3Ge_7) и Co_2AlSi_2 (типа Ni_2Al_3); Nowotny H., *Aluminium*, 37, 580 (1961) [краткое рассмотрение систем $M - \text{Al} - \text{Si}$ с точки зрения структур алюминидов]; Pötzschke M., Schubert K., *Z. Metallk.*, 53, 548 (1962) [сопоставление структур силицидов и алюминидов переходных металлов]; Edshammer L. E., *Acta Chem. Scand.*, 16, 30 (1962) [Zr, Hf — Al]; Boller H. et al., *Mh. Chem.*, 92, 330 (1961) [Hf — Al].

Ge-содержащие

Th — Si — Ge. Stecher P. et al., *Mh. Chem.*, 94, 549 (1963) [псевдобинарные разрезы $\text{Th}_3\text{Si}_2 - \text{Th}_3\text{Ge}_2$, $\text{ThSi}_2 - \text{ThGe}_2$ (HTP)].

U — Si — Ge. Brixner L. H., *J. inorg. Nucl. Chem.*, 25, 783 (1963).

V — Si — Ge. Holleck H., Benesovsky F., Nowotny H., *Mh. Chem.*, 96, 570 (1965).

Nb — Si — Ge, Ta — Si — Ge. Brixner L. H., *J. inorg. Nucl. Chem.*, 25, 257 (1963) [соединения, их структура, данные по растворимости; термодинамические свойства].

W — Si — Ge. Stecher P. et al. [81] [полная равновесная диаграмма состояния]; Nowotny H. [82].

Интерметаллические соединения, стабилизируемые кремнием, «электронные соединения» (переходных металлов)

Работы школы Бека (P. A. Beck, Urbana)

Spiegel F. X., Bardos D., Beck P. A. [51] [G- и E-фазы].

Bardos D. I. et al. [5] [тройные фазы Лавеса в системах $M - M' - \text{Si}$, где $M = \text{Ti, V, Nb, Ta, Mo, W}$, $M' = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; структура и электронные соотношения].

Bardos D. I., Beck P. A., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 236, 64 (1966) [фазы типа $\alpha\text{-Mn}$, σ -фазы и др. в системах $V - (\text{Mn, Fe, Co, Ni}) - \text{Si}$, $\text{Cr} - \text{Mn} - \text{Si}$ и $V - \text{Mn} - \text{Fe} - \text{Si}$; структура и фазовые равновесия].

Gupta K. P. et al. [55] [σ -фазы: межатомные расстояния и пр.].

Gupta K. P., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 230, 253 (1964) [тройные фазы в системе $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{Si}$].

Bardos D. I. et al. [48] [фазы типа $\beta\text{-Mn}$, σ и др. в системах $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{Si}$, $\text{Co} - \text{Mn} - \text{Si}$, $\text{Mn} - \text{Ni} - \text{Si}$, $\text{Mn} - \text{Ti} - \text{Si}$, $\text{Mn} - \text{V} - \text{Si}$, $\text{Mn} - \text{Cr} - \text{Si}$; аналогичные системы с Ge и Sn вместо Si; фазовые равновесия и электронные соотношения].

Bardos A. M., Bardos D. I., Beck P. A., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 227, 991 (1963) [тройные кремнийсодержащие фазы Лавеса типа $M(M'_{1-x}Si_x)_2$ в системах $M - M' - Si$, где M и M' те же, что и приведенные выше]

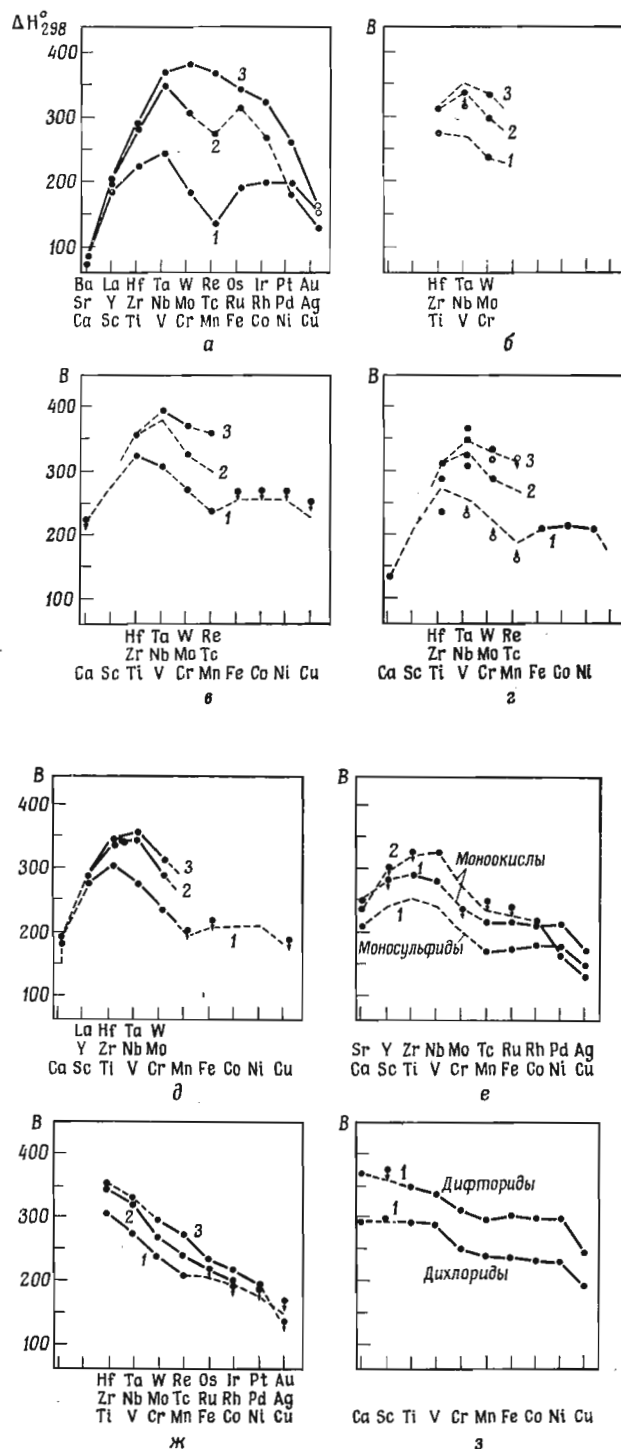
IV. Применение силицидов

- Schwarzkopf P.; Kieffer R., Kieffer R.; Benesovsky F. (см. разд. I).
 Wehrmann R., в книге: «High Temperature Technology», Campbell I. E., ed., Wiley, New York, 1956, p. 151; имеется перевод: Техника высоких температур, Кэмпбелл И. Э., ред., ИЛ, М., 1959, стр. 182. Самсонов Г. В. [98]; Уманский Я. С. [2].
 Fitzer E. [89] [силицирование W и Mo].
 Верхоробин Л. Ф. и др. [11] [силицирование W, Mo, Ta].
 Campbell I. E. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 96, 218 (1949); Beidler E. et al., 98, 21 (1951) [силицирование].
 Todd G., Parry E., *Nature, Lond.*, 203, 967 (1934) [защитные свойства $MoSi_2$].
 Robins D. A., Jenkins I. [39] [устойчивость силицидов в огнеупорах].
 Krier C. A., Blocher J. M., *Electrochem. Technol.*, 1, 137 (1963).
 Wlodek S. T., *J. Electrochem. Soc.*, 108, 177 (1961).
 Cox A. R., Brown R., *J. Less-common Metals*, 6, 51 (1964).
 Kieffer R., Benesovsky F., Konopicky C., *Ber. dt. keram. Ges.*, 31, 223 (1954).
 Brukl C., Benesovsky F., Nowotny H., *Planseeber. Pulv. Metall.*, 11, 20 (1963) [окисление сплавов системы $Mo - Al - Si$].

ОКИСЛЫ

8.1. Введение

Тема «Окислы» настолько обширна и многообразна, что мы можем сконцентрировать внимание лишь на тех ее аспектах, которые имеют непосредственное отношение к предпринятой нами попытке систематического рассмотрения соединений внедрения. В наши цели не входит также рассмотрение работ по таким специфическим классам окислов, как керамика, минералы, полупроводники, сегнетоэлектрики и т. п., однако литература по этим вопросам приводится. Главным критерием при выборе классов окислов, подлежащих рассмотрению, должна быть металлическая природа, т. е. наиболее важными для нас являются окислы, в которых доминируют связи металл — металл, а атомы кислорода являются атомами внедрения. Тем не менее ионные окислы также должны быть включены в рассмотрение как часть общей картины. Если смотреть в более широком аспекте, то окислы не следовало бы считать более важным объектом, чем карбиды, нитриды, бориды, силициды или гидриды. Их особая роль обусловлена главным образом тем случайным обстоятельством, что кислород, как и азот, входит в состав атмосферы нашей планеты, но в отличие от азота активно реагирует с большинством металлов. Современная вакуумная технология обязана своим существованием необходимости предотвращать образование некоторых фаз, рассматриваемых в этой главе. Еще одним следствием присутствия кислорода в атмосфере является существование окислов в двух физических формах: в компактной (керамические материалы, минералы и т. п.) и в двумерной (главным образом поверхностные слои и пленки на металле). Последние либо могут быть проникаемыми, либо будут оказывать пассивирующее действие (защитные покрытия). Из этого снова вытекает ряд фундаментальных следствий, касающихся общей роли окислов в природе. Настоящими фазами внедрения являются, вообще говоря, только низшие окислы переходных металлов. Атом кислорода активно поглощает электроны, так что композиционный интервал существования металлической связи довольно узок: для соединений кислорода характерна тенденция к образованию частично (а в пределе и полностью) ионной или ковалентной связи. Так, окислы Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO и т. п. являются веществами неметаллического типа; кроме того, металлы, их образующие, не дают, как правило, низших окислов, обладающих металлическими свойствами.



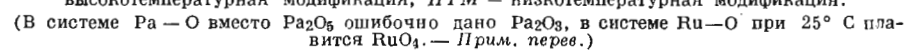
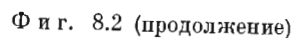
(за исключением нестабильных, возникающих в тонких пленках или в восстановительной среде). Напротив, в системах переходный металл (Ti, Nb, W, Fe) — кислород окислы, содержащие кислорода меньше, чем высшие окислы TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 или Fe_2O_3 , играют очень важную роль. Они могут стабилизироваться в восстановительной среде или в контакте с металлом, т. е. в процессе окисления.

В каждой системе металл — кислород мы попытаемся провести концентрационные границы между истинными фазами внедрения и неметаллическими соединениями и наметить область, где окисел имеет переходную (промежуточную) природу, т. е. является полупроводником. Для окислов, как и для карбидов и нитридов, характерны значительные отклонения от стехиометрии. Если учесть положение кислорода в ряду элементов ($\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{F}$) первого короткого периода, станет ясно, что кислород имеет значительную склонность к образованию ионной связи, близкую к проявляемой галогенами, и более высокую степень обмена электронами с металлическими орбиталями, чем азот в нитридах. Естественно, что положение окислов, промежуточное между нитридами и галогенидами, ясно отражается в электронных и других свойствах, связанных с электронной структурой. Соответственно и «атомный радиус» кислорода является понятием весьма расплывчатым: его величина зависит от структуры, в которую кислород входит, и по мере изменения валентности металла-партнера это понятие постепенно смыкается с понятием «ионный радиус». Однако это не меняет того факта, что кислород остается «малым атомом» в духе представлений Хэгга и способен образовывать истинные фазы внедрения с переходными металлами. В качестве примера можно привести изоморфные ряды твердых растворов ($\text{TiC} - \text{TiN} - \text{TiO}$), в которых атомы C, N и O замещают друг друга. Предельный ионный радиус для O^{2-} много больше ($\sim 1,4 \text{ \AA}$ в CaO) атомного радиуса кислорода ($\sim 0,7 \text{ \AA}$ в TiO).

Энергии связи окисных фаз внедрения, а также карбидов, боридов, силицидов, некоторых галогенидов и металлов приведены на фиг. 8.1. Сходство кривых для моноокислов, с одной стороны, и карбидов и т. п. — с другой, указывает на то, что тип связи во всех этих соединениях очень сходен и близок к типу связи в металлах [4]. Напротив, кривые энергии связи для двуокисей переходных металлов имеют совершенно иной вид, а именно как у дигалогенидов с их ионной связью.

Фиг. 8.1. Теплоты образования и энергии связи переходных металлов и некоторых их соединений в зависимости от положения металла в периодической системе элементов [1, 2].

а — теплоты образования переходных металлов первых трех длинных периодов; б — з — энергии связей B, ккал; б — моноборидов, в — монокарбидов, г — силицидов M_2Si_2 (в расчете на $1\frac{1}{4}$ моль M_2Si_2), д — моносulfидов, е — моноокислов (для сравнения приведены данные для моносulfидов металлов 1-го длинного периода), ж — двуокисей (в расчете на $\frac{2}{3}$ моль MO_2); з — дифторидов и дихлоридов металлов 1-го длинного периода. Цифры около кривых на всех диаграммах означают номер длинного периода.



В общем случае наименее стабильными окислами, построенными по типу внедрения, являются моноокислы от TiO до NiO в группах IVA—VIII и их эквиваленты в следующих периодах. Правда, обнаружены также еще более бедные кислородом субоксиды (W_3O , Ta_4O , Ti_2O и т. д.), но они, как правило, неустойчивы или метастабильны и существуют лишь в контакте с металлом, в восстановительной атмосфере или при низком давлении кислорода. Наши знания о свойствах низших окислов пока еще очень неполны, хотя последние исследования кинетики окисления тугоплавких металлов привели к существенному прогрессу в этой области.

Сведения об окислах переходных металлов представлены в табл. 8.1 и в виде ряда диаграмм состояния на фиг. 8.2. Приведенные данные дают наиболее полную информацию (поскольку, поскольку такая информация вообще имеется) о соединениях кислорода с одним металлом и о соответствующих диаграммах состояния.

Кроме того, существует большое число двойных окислов, например $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}$ со структурами типа η -карбидов, которые также являются фазами внедрения, имеют металлическую природу и могут образовывать твердые растворы с аналогичными карбидами и нитридами. Двойные окислы рассматриваются ниже, однако важно отметить, что для двойных и более сложных окислов переходных металлов характерно сосуществование различных типов связей в соответствии со склонностью к переходу от металлической связи к ионной. Эта особенность ярко проявляется также в структурах тройных соединений (например, шпинелей), в которых наличие атомов металла, характеризующихся различной степенью ионизации, способствует распределению атомов разных металлов или атомов одного металла по кристаллографически не эквивалентным позициям.

Тенденция к отклонению характера связи от чисто металлического к ионному начинает проявляться уже в соединениях с малым содержанием кислорода. Ионизация может происходить под воздействием сравнительно малых изменений внешних факторов (температуры, давления, наличия кислорода и т. д.). Возможны даже локальные флуктуации типа связи (т. е. степени несимметричности распределения электронов между атомами металла и кислорода) в различных участках кристалла, например вблизи поверхности, возле дислокаций или при переходе от одного кристаллита к другому. Они могут иметь место и в более макроскопических масштабах, например внутри последовательных слоев окисла. Изменения типа связи могут быть обусловлены и кристаллографической анизотропией структуры.

Внедренный атом является донором электронов по отношению к d -орбиталям атома металла (см. гл. 2). Это относится еще и к атому кислорода, однако с некоторыми ограничениями, обусловленными легкой проявляющейся склонностью к поглощению электронов. Таким образом, в то время как в силицидах и боридов фактором,

препятствующим образованию фаз внедрения, является большой атомный радиус, в окислах, где радиус атома O близок к радиусам C или N, таким фактором является электронная структура.

Следующее обстоятельство заключается в ослаблении связи металл — неметалл при продвижении вдоль любого периода таблицы Менделеева по мере заполнения d -оболочки. Поэтому может усиливаться связь гибридного типа, приводящая к возникновению в структуре несимметричных сил связи; это рассматривалось [2] как отклонение внедренных атомов от сферической формы, и многие работы о низкотемпературных тетрагональных и ромбических искажениях в кубических окислах FeO , CoO , NiO и шпинелях посвящены этому вопросу [3]. Окислы типа шпинели (Fe_3O_4 , $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и т. д.) занимают особое положение в этом отношении, так как в них одновременно существуют и металлические и ионные связи (у двух- и трехвалентных ионов) (эти и подобные соединения, например перовскиты, будут обсуждаться ниже).

Нестехиометричность так же важна в окислах, как и в карбидах и нитридах, но из-за различий в типе связи могут существовать виды дефектов, отличающиеся друг от друга в электронном отношении. Так, избыток кислорода может возникать из-за образования катионных вакансий, а избыток металла — за счет анионных вакансий; кроме того, возможно расположение катионов и анионов в междоузлиях. Все эти варианты реализуются, например, в FeO , CoO , NiO и (если идти дальше вдоль первого длинного периода) в Cu_2O . Важным следствием является возможность «оседания» электронов на вакансиях, тогда как в Cu_2O , например, ион Cu^{2+} может играть роль положительно заряженной дырки. Здесь открывается огромная область материалов с полупроводниковыми свойствами, основной особенностью которых является существование проводимости n - и p -типа, связанной с дефектами электронного и дырочного типа (ссылки на соответствующие работы приведены в дополнительной литературе к этой главе и к гл. 2).

Дополнительные осложнения возникают в случае реакций окисления и потускнения металлов. Так, в сэндвиче $M/\text{MO}/\text{MO}_2$ диффузия через слой MO может осуществляться за счет миграции любого типа атомов. Фактором, контролирующим скорость, в общем случае (например, в системе $\text{Cu} - \text{O}$) является диффузия ионов металла и ее зависимость от типа связи и наличия вакансий. Тип связи резко меняется в рядах оксидных фаз слоя окисла (таких, как $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ или $\text{Fe}/\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$). Это отчетливее проявляется в окислах, чем в карбидах и других фазах внедрения, где соприкасающиеся слои могут сильно различаться по структуре, но тип связи в них примерно одинаков. Следующий пример может служить иллюстрацией факторов, определяющих физическую природу некоторых окислов.

Оксидные фазы внедрения: систематический обзор областей существования, структур и некоторых свойств простых окислов металлов

Обозначения

Структурный тип (*A, B, C, D*) дан по номенклатуре Strukturberichte*a, b, c* — периоды решетки, Å*M* — число формульных единиц на элементарную ячейку*ρ* — удельное сопротивление (при комнатной температуре), ом·см*H* — твердость*β* — коэффициент термического расширения, град⁻¹*Π* — полупроводник*НП* — не проводит ток при комнатной температуре*МП* — металлическая проводимость*ОГ(↔)* — область гомогенности*НТМ* — низкотемпературная модификация*ВТМ* — высокотемпературная модификация

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (<i>a</i>) и <i>M</i>	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
IV группа Ti — O	Раствор α-(Ti, O) (псевдо-окисел «Ti ₃ O»)	Г. п. у.	$a = 2,950 \div 2,959$, $c = 4,683 \div 4,81$ при насыщении O	4,5 (уменьшается с увеличением содержания O)	1900 (максимум при 25 ат.% O)	—	<i>H</i> и <i>ρ</i> увеличиваются с возрастанием содержания O в растворе α-(Ti, O); O сильно увеличивает стабильность α-фазы;

Ti ₂ O ↔	Гексагональная сверхструктура, тип NiAs	$a = 5,333$, $c = 6,645$; $M = 2$					растворимость по типу внедрения до ~35 ат.% O
Ti ₃ O ₂	Тетрагональная(?) или гексагональная	$a = 5,790$, $c = 4,80$; $M = 2$					Образуется в результате перитектоидной реакции ниже 925° C; тетрагональная структура переходит в гексагональную
TiO ↔	Кубическая, B1	$a = 4,180$; $M = 1$ (изменяется внутри ОГ)			2020	—135	Стехиометрическая TiO распадается (?) на два дефектных типа «TiO»; вакансии Ti и O; ОГ: ~44—45 ат.% O; сообщалось также о тетрагональной низкотемпературной форме (искаженная B1); связь в TiO металлическая и ионная; $\rho \approx 300$ при комнатной температуре

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), $ккал/моль$	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
	Ti_2O_3	Ромбоэдрическая, тип Al_2O_3 ($D5$)	$a = 5,45$, $\alpha = 59,1^\circ$; $M = 2$	3,6	1800	—375	Гомологический ряд из 7 кристаллических форм между 63,5 и 65,6 ат. % O
	Ti_3O_5	Моноклинная	$a = 9,44$, $b = 3,80$, $c = 9,75$, $\beta = 92,1^\circ$; $M = 4$		1640	—587	Сообщалось о двух моноклинных формах Ti_3O_5 ; одна из них аналогична структуре $Fe_{0,2}TiO_2$
	TiO_2 (3 модификации) $\leftrightarrow$	Тетрагональная, $C4$ (для рутила; также структуры анатаза и брукита)	$a = 4,5937$, $c = 2,958$; $M = 4$	4,2	1850	—219	$H = 6$ по Моосу; $\beta = 7,5 \cdot 10^{-6}$ ($0-600^\circ C$); ОГ в сторону более низкого содержания O (содержание вакансий по кислороду до ~1%) от $TiO_{1,983}$ до $TiO_{2,000}$;
							П; $\rho = 4,2 \cdot 10^4$ при $800^\circ C$, $8,5$ при $1200^\circ C$, $>10^{14}$ при

							комнатной температуре; проводимость в TiO_2 может быть вызвана обработкой в вакууме и диффузией водорода
Zr — O	Растворы α -(Zr, O) (псевдоокисел «Zr ₃ O») $\leftrightarrow$	Г. п. у.	$a = 3,229 \div 3,240$, $c = 5,143 \div 5,187$ при насыщении кислородом	6,5 (уменьшается с увеличением содержания O)	1975 (максимум при 25 ат. % O)	—	H и ρ возрастают с увеличением содержания O в растворе α -(Zr, O); O сильно увеличивает стабильность α -фазы; растворимость по титану внедрения до 29 ат. % O
	ZrO $\leftrightarrow$	Кубическая, B1	$a = 4,584 \div 4,620$				ZrO, вероятно, метастабилен; существование других субокислов маловероятно; они, наверхняя, нестабильны; эвтектика α -(Zr, O) — ZrO_2 при $1900^\circ C$ и 43,5% O

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), $kcal/mole$	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
	$ZrO_2 \leftrightarrow$	Моноклинная (НТМ)	$a = 5,17, b = 5,26, c = 5,30, \beta = 80,17^\circ$	5,6	2690	-259	$H = 6,5$ по Моосу; $\beta = 11,0 \cdot 10^{-6}$ ($0-1000^\circ C$); ОГ: от точной стехиометрии до 63% O; сильный тепловой гистерезис от 900 до $1100^\circ C$
	,	Тетрагональная (ВТМ); обе — типа искаженной структуры CaF_2 ; кубическая форма устойчива лишь со стабилизирующими добавками, например MgO , CaO , но сооб-	$a = 5,08, c = 5,17$	6,1			НП; $\rho = 10^6$ при $385^\circ C$

		щалось также о чистой очень высокотемпературной форме					
Hf — O	Раствор α -(Hf, O) (псевдо-окисел до ~20,5 ат. % O при $1350^\circ C$) $HfO_2 \leftrightarrow$	Г. п. у. Моноклинная (НТМ) Тетрагональная $>1870^\circ C$ (как ZrO_2); существование кубической формы типа CaF_2 точно не установлено	$a = 3,194 \div 3,214, c = 5,052 \div 5,101$ при насыщении O $a = 5,12, b = 5,18, c = 5,25, \beta = 98^\circ$	9,7 10,0	2780	-272	H и ρ увеличиваются с повышением содержания O в твердом растворе α -(Hf, O) $\beta = 6,5 \cdot 10^{-6}$ ($0-400^\circ C$) НП; $\rho = 5 \cdot 10^9$ при $400^\circ C$. Данных о низших окислах Hf (HfO_2) или о растворимости O в α -Hf нет, но последняя определенно велика; стабилизация α -фазы кислородом; вероятно, HfO_2 — единственный окисел

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Плотность, г/см^3	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
Th — O	ThO ₂	Кубическая, тип CaF ₂ (C1)	5,5840	9,7	3300	—293	$H = 6,5$ по Моосу; $\beta = 9,3 \cdot 10^{-6}$ НП (0—1000 $^{\circ}\text{C}$); $\rho = 2,6 \cdot 10^7$ при 550 $^{\circ}\text{C}$ и $1,5 \cdot 10^4$ при 1220 $^{\circ}\text{C}$; низших окислов нет
V группа	От (V ₁₀ O?) до V ₄ O $\leftrightarrow$	О. ц. т. (аналогична Ta ₄ O); атомы O расположены в октаэдрических позициях	$a = 2,989 \div 2,942$, $c = 3,263 \div 3,512$		Неизвестна		Расширение вдоль оси c при введении O, а также сжатие вдоль оси a ; тетрагональное искажение первичной решетки V; ОГ: 15—22 ат.% O
	V ₁₃ O ₇	Гексагональная					Образуется по перитектоидному типу ниже 1140 $^{\circ}\text{C}$

VO $\leftrightarrow$	Кубическая, B1	4,042 при VO _{0,75} 4,093 при VO _{1,00} 4,128 при VO _{1,20}	6,1—5,5	~1800	—106	При всех условиях имеются вакансии V и O; ОГ: от VO _{0,75} до VO _{1,20}
V ₂ O ₃	Ромбоэдрическая типа Al ₂ O ₃ (D5)	$a = 5,467$, $\alpha = 53,74^{\circ}$; $M = 2$	4,9	1880	—300	МП: $\rho = 5,5 \cdot 10^{-3}$ при комнатной температуре; ОГ: VO _{1,4} — VO _{1,53}
Затем ряд V ₃ O ₅ $\leftrightarrow$	Моноклинная	$a = 9,98$, $b = 6,53$, $c = 9,835$, $\beta = 138,80^{\circ}$; $M = 4$				
VO _{1,75} — VO ₂	Ряд фаз со сходными структурами, простирающийся до VO ₂					Гомологический ряд VO _{1,5} ; 1,67; 1,75; 1,80; VO _{1,84} ; 2,0; 2,17; 2,5
VO ₂ $\leftrightarrow$	Моноклинная, но близкая к рутилу	$a = 5,743$, $b = 4,517$, $c = 5,375$, $\beta = 122,61^{\circ}$; $M = 4$	4,4	1550	—176	Переходит в истинную структуру рутила при 70 $^{\circ}\text{C}$; почти изоморфна MoO ₂ ;
V ₆ O ₁₃	Моноклинная	$a = 11,90$, $b = 3,671$, $c = 10,122$, $\beta = 100,87^{\circ}$; $M = 2$	3,9			отметим сходство структур TiO ₂ — VO ₂ — NbO ₂ — MoO ₂ V ₆ O ₁₃ разлагается $\rightarrow$ VO ₂ + V ₂ O ₅

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), $ккал/моль$	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
	V_2O_5 $\leftrightarrow$	Ромбическая	$a = 11,519$, $b = 4,573$, $c = 3,564$; $M = 2$	3,4	670	—383	ОГ: $V_2O_5 - V_2O_{4,8}$ (аналогична Nb_2O_5)
Nb — O	Nb_2O (нестабильна) « NbO_x » и « NbO_z » NbO $\leftrightarrow$	О. ц. т. Кубическая ($B1$) (упорядочение вакансий)	$a = 3,36$, $c = 3,25$ 4,211	7,3	Разлагается при 350° C (?) 1945	—116	Nb_2O образуется при окислении Nb; тетрагональные искажения решетки Nb; существует, вероятно, подобно V_4O и Ta_4O , субокисел « Nb_4O » Существует, вероятно, но, ОГ NbO , но пределы ее невестны; субокислы « NbO_x » и « NbO_z » образуются при окислении Nb; $x = 1/2$; z неизвестно

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
Ta — O	Ta ₂ O («TaO _y » по Кофстаду)	Ромбическая (искаженная о. ц. к.-структура Ta)	$a = 7,194 \div 7,238$, $b = 3,266 \div 3,273$, $c = 3,204 \div 3,238$				Могут существовать и другие низшие оксиды Ta, но это проблематично; неустойчивые субоксиды [«TaO _y » и «TaO _z » образуются при окислении Ta; $y = 1/4$; z неизвестно, но $\geq 1/2$
	Ta ₂ O (вероятно, «TaO _z » по Кофстаду)	Ромбическая					Существование Ta ₂ O не подтверждено; отметим неопределенность сведений о низших оксидах металлов IV и V групп

4

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
VI группа Cr — O	Cr ₂ O	Кубическая, тип β-W (A15)	$a = 4,544; M = 2$				Нестабилен
	CrO ₄ (возможно)	Гексагональная, тип вюрцита (?)					Существование не подтверждено; если существует, то нестабилен; стабильному равновесию отвечает, вероятно, система Cr — Cr ₂ O ₃ , однако при высоких температурах образуется Cr ₃ O ₄
	Cr ₃ O ₄	Тетрагонально искаженная шиннел	$a = 8,72, c = 7,50$				Истинная шиннел может стабилизироваться, например, в FeO·Cr ₂ O ₃

Cr ₂ O ₃	Ромбоэдрическая, тип Al ₂ O ₃ (D _{3h})	$a = 5,35, \alpha = 55,0^\circ; M = 2$	5,25	2275 (разлагается перед плавлением)	—270	П; $\rho = 4300$ при 350° C и 23 при 1200° C; $\beta = 9,6 \cdot 10^{-6}$ (0—1400° C); антиферромагнитен; структурные искажения при низких температурах
CrO ₂	Тетрагональная, тип рутила	$a = 4,41, c = 2,91; M = 2$	4,90		—139	Несмешиваемость в жидком состоянии
CrO ₃	Ромбическая	$a = 5,743, b = 8,557, c = 4,789; M = 4$	2,82 (разлагается)		—137	
Mo — O	Mo ₃ O	Кубическая, тип β-W (A15)	8,66			Метастабилен
	MoO ₂	Моноклинная (искаженная структура типа рутила) Затем гомологический ряд MoO _{2,75} , MoO _{2,88} , MoO _{2,88} сходных структур до MoO ₃ ; общая формула Mo _x O _{3-x-1}	6,5 $a = 5,610, b = 4,843, c = 5,526, \beta = 119,62^\circ; M = 4$		—141	Mo и MoO ₂ образуют эвтектику при ~2100° C

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), $ккал/моль$	Другие свойства; примечания
1			4	5	6	7	8
	MoO ₃	Ромбическая	$a = 13,825$, $b = 3,694$, $c = 3,954$; $M = 4$	4,71	795	—180	Отметим низкую $T_{пл}$, высокое давление паров; MoO ₃ и MoO ₃ начинают плавиться перед плавлением сильно испаряться; образуют эвтектику при 778° C; в MoO ₃ предполагается превращение при ~ 650° C; диаграмма Mo — O изучена далеко не полностью
W — O	W ₃ O	Кубическая, тип β-W (415)	$a = 5,036$; $M = 2$	14,8			Выше 725° C разлагается на W и WO ₂
	WO ₂	Моноклинная (искаженная структура типа	$a = 5,560$, $b = 4,884$, $c = 5,546$	?	1270 (или > 1700)	—135	

	на рутила, как MoO ₂)	Затем гомологический ряд WO _{2,65-2,75} ↔ сходных структур до WO _{2,88-2,92} ↔					Гомологический ряд с заметной ОГ для каждого члена ряда; структура родственно со структурой ReO ₃
	WO ₃ (3 формы)	Моноклинная (низкотемпературная)	$a = 3,85$, $b = 7,54$, $c = 7,29$, $\beta = 90,3^\circ$	7,2	1470 (разлагается перед плавлением)	—200	Сегнетоэлектрик
		Ромбическая (средние температуры)					Переход моноклинная структура ↔ ромбическая около 300° C
		Тетрагональная (высокотемпературная) (искаженный тип ReO ₃)	$a = 5,250$, $c = 3,915$ (при 770° C)				WO ₂ и WO ₃ начинают интенсивно испаряться до плавления
U — O	UO	Кубическая, B1	$a = 4,92$	14,1			

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Плотность, г/см^3	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
	UO_2 $\leftrightarrow$	Кубическая, тип CaF_2 ($C1$)	$a = 5,458$; $M = 4$	10,91	2230 или 2280 (более вероятно)	—255	$\rho = 3,8 \cdot 10^4$ при 20°C ; ОГ: от UO_2 до $\text{UO}_{2,2}$ с уменьшением периода решетки; внедрение O в новые позиции дает составы $\text{UO}_{2,1}$ при 600°C и $\text{UO}_{2,2}$ при 1050°C
	$\text{UO}_{2,2-2,3}$ $\leftrightarrow$	Тетрагональная (искаженный тип CaF_2)	Близки к UO_2 , но с повышением содержания O период c увеличивается, а период a уменьшается; упорядочение атомов O			—1080	
	Затем гомологический ряд $\text{UO}_{2,33}$, $\text{UO}_{2,43}$, $\text{UO}_{2,5}$, $\text{UO}_{2,66}$, UO_3						
							Все фазы склонны к отклонениям от стехиометрии и

VII группа Mn — O	$\text{UO}_{2,33}$			11,05			температурным изменениям
	U_3O_8	Ромбическая и гексагональная формы		10,06		—845	
	UO_3 (известно 6 модификаций)	Тригональная, ромбическая и т. д. $\gamma\text{-UO}_3$ — тетрагональная	$a = 6,89$, $c = 19,94$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 90,34^{\circ}$; $M = 4$	8,35		—291	UO_3 разлагается выше 750°C с образованием UO_2 ; НП
	MnO	Кубическая, $B1$	$a = 4,435_5$	5,4	1785	—93	$\rho = 10^8$ при 20°C ; $H = 5,5$ по Моосу; антиферромагнетик ($T_N = -151^{\circ}\text{C}$); упорядочение и ромбоэдрические искажения при низких температурах
	Mn_3O_4	Тетрагональная (близкая к шпиннели); при высоких температурах, возможно, имеет кубическую структуру шпиннели	$a = 8,140$, $c = 9,435$; $M = 8$ $a = 8,7?$	4,8	1560	—332	температурах «Гаусманит» (искаженная шпинель)

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, $^{\circ}C$	Теплота образования (при комнатной температуре), $ккал/моль$	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
Tc — O	Mn_2O_3 (3 модификации)	Кубическая, $D5_3$	$a = 9,408; M = 16$			—233	Аналогична $\alpha-Fe_2O_3$ в кубическом варианте
	MnO_2 (3 модификации)	Тетрагональная	$a = 8,1, c = 9,4$				Структура Mn_2O_4 с Мп-вакансиями
		О. ц. т.	$a = 8,85,$ $c = 9,95 (?)$				Аналогична $\gamma-Fe_2O_3$
		Тетрагональная, тип рутила Ромбическая »	$a = 4,395, c = 2,86; M = 2$ $a = 9,27, b = 2,866, c = 4,533$ $a = 9,36, b = 2,85, c = 4,43$	4,83		—125 —174	«Пиролюзит» «Рамсделлит» Сходна с рамсделитом; синтетическая
Tc — O	TcO_2	Моноклинная (вариант рутила, как MoO_2)	$a = 5,53, b = 4,79, c = 5,53, \beta = 120^{\circ}; M = 4$			—104	Вероятно, существуют другие окислы техниция, например TcO_3 (аналогичен $ReO_3?$),

Re — O	Tc_2O_7				119	—266	но сведений о них нет
	ReO_2 (2 модификации)	Моноклинная (вариант рутила, как MoO_2)	$a = 5,562, b = 4,838, c = 5,564, \beta = 120^{\circ}; M = 4$			—101	
	Re_2O_7	Ромбическая	$a = 4,810, b = 5,64, c = 4,604; M = 4$		296	—300	
	ReO_3 $\leftrightarrow$	Ромбическая Кубическая, $D0_9$	$a = 15,25, b = 5,48, c = 12,5; M = 8$ $a = 3,73; M = 1$	7,43	Разлагается	—147	Структурно близок к WO_3 и перовскитам; ОГ
Np — O	NpO	Кубическая, $B1$	$a = 5,00$	11,11			$NpO - NpO_2 - Np_2O_8$, как в окислах урана
	NpO_2	Кубическая, $C1$	$a = 5,425$			—246	В интервале $NpO_2 - Np_2O_8$ возможны другие окислы, как для U
	Np_2O_8	Ромбическая, тип U_3O_8					

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, g/cm^3	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), $ккал/моль$	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
VIII группа Fe — O	«FeO» $\leftrightarrow$	Кубическая, B1	$a = 4,3088$ (сторо- на Fe) $a = 4,2800$ (сторо- на O) (при ком- натной темпера- туре, когда устойчив)	5,6—5,7	1370— 1390	—65	Вюстит; ОГ (решет- ка, дефектная по металлу): 51,4% O при перитектоидной температуре (570° C); 53,3 ат.% O при 1000° C; антиферромагнетик; ромбоэдрические низкотемператур- ные искажения пе- реходят при повы- шении concentra- ции O в тетраго- нальные; два вида вюстита с различ- ным содержанием ем O; $\beta = 12,2$ (100— 1000° C)

Fe_3O_4 $\leftrightarrow$	Кубическая, тип шпинели ($H1_1$)	$a = 8,3940$; $M = 8$	1590 (разла- гается)	—265	Магнетит; ферромаг- нетик; переходит в ромбоэдрическую форму при —158° C; узкая ОГ
Fe_2O_3 (2 модифи- кации) $\leftrightarrow$	Ромбоэдрическая (α), тип Al_2O_3 ($D5$) Кубическая (γ), тип шпинели (предполагает- ся существо- вание 3-й моди- фикации)	$a = 5,427$, $\alpha = 55,26^\circ$; $M = 2$ 8,322 кХ	Пери- текти- ка, раз- лагает- ся при 1457°	—195	Гематит; антиферро- магнитный переход при 675° C сопро- вождается увеличе- нием размеров ре- шетки; магнитные переходы при — 40, —7 и 726° C (точ- ка Нееля) Катионные вакансии в шпинели; в γ - Fe_2O_3 они упоря- дочены в октаэдри- ческих позициях; ОГ; метастабиль- на; ферромагнит- на; $\beta = 14,9$ (20—900° C); точка Кюри Fe_2O_3 ~640° C
Ru — O	RuO_2	Тетрагональная, тип рутила	$a = 4,51$, $c = 3,11$; $M = 2$	—53	

Продолжение табл. 8.1

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, $\rho/\text{см}^3$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
Os — O	OsO ₂	Тетрагональная, тип рутила	$a = 4,51$, $c = 3,19$; $M = 2$				
	OsO ₄	Моноклиная	$a = 8,66$, $b = 4,52$, $c = 4,75$, $\beta = 117,9^{\circ}$; $M = 2$		42	—80	
Pu — O	PuO	Кубическая, $B1$	$a = 4,948$	13,9			Структура PuO — PuO ₂ как у оксидов U и Np, Pu ₂ O ₃ , однако здесь имеется промежуточный оксид
	Pu ₂ O ₃ (2 модификации)	О. ц. к., $D5_3$	$a = 11,04$; $M = 16$	10,2			
		Гексагональная, тип La ₂ O ₃	$a = 3,841$, $c = 5,958$	11,47			
	PuO ₂	Кубическая, тип CaF ₂	$a = 5,396$	11,46		—246	
Co — O	CoO	Кубическая, $B1$	$a = 4,2581$	6,5	1810	—58	П; $\rho = 100$ при 300° C; антиферромагнит-

							на ниже 10° C с тетрагональным искажением, увеличивающимся к низким температурам; автентика Co — CoO при 1451° C, подобно Ni — NiO; $\beta = 15,0$ (20—900° C)
	Co ₃ O ₄	Кубическая, тип шпинели ($H1_1$)	$a = 8,09$; $M = 8$	6,17	Разлагается при 900°	—197	Близок к CoO, в который может переходить (Co _{1-x} O); $\beta = 13,6$ (20—900° C)
	Co ₂ O ₃ (возможно)	Гексагональная (тип гематита)	$a = 4,64$, $c = 5,74$	5,34			Существование не подтверждено; метастабилен или существует только в виде гидрата
Rh — O	Rh ₂ O ₃	Ромбоэдрическая, тип Al ₂ O ₃ ($D5_1$)	$a = 5,45$, $c = 55,72^{\circ}$; $M = 2$	8,2		—69	Сообщалось о существовании Rh ₂ O и RhO, но не очень определено
Ir — O	IrO ₂	Тетрагональная, тип рутила	$a = 4,49$, $c = 3,14$; $M = 2$		Разлагается при 900°	—46	

Система	Оксиды	Кристаллическая структура	Периоды решетки (Å) и M	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Теплота образования (при комнатной температуре), ккал/моль	Другие свойства; примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
Ni — O	NiO	Кубическая, B1	$a = 4,1946$	7,4	1960	—58	Переход изолятор → полупроводник; $\rho = 6700$ при 600° C и 240 при 1250° C; автентика Ni — NiO при 1438° C; $H = 5,5$ по Моосу; $\beta = 17,4$ (20—1000° C); антиферромагнитен; сообразилось о синтетическом ферромагнитном NiO с Ni-вакансиями; OГ (возникает в искусственных условиях) с моноклинным искажением решетки—аналогично CoO и FeO); имеются сообщения о «Ni ₃ O ₄ »,
		Нижне 150° C ромбоэдрически искажена	$a = 2,9518$, $\alpha = 60,07^\circ$ (комнатная температура)				

							«Ni ₂ O ₃ » и «NiO ₂ », но это сомнительно
Pd — O	PdO	Тетрагональная	$a = 3,03$, $c = 5,33$; $M = 2$	8,3		—21	Предполагается, что PdO становится кубическим при высоких температурах (как NiO), но окончательно это не установлено
Pt — O	PtO Pt ₃ O ₄ PtO ₂	Тетрагональная, как PdO О. п. к. Гексагональная	$a = 3,04$, $c = 5,34$; $M = 2$ $a = 6,266$; $M = 2$ $a = 3,08$, $c = 4,19$	8,8		+41	Все окислы метастабильны

Оксид никеля (NiO) высокой чистоты является изолятором, но введение даже следов примесных ионов может превратить ее в проводник. Так, существующие в NiO вакансии по никелю могут заполняться, например, ионами Li, что сопровождается сильным (100- или 1000-кратным) увеличением проводимости. Одновременно происходит изменение, хотя и очень небольшое, локальной стехиометрии, связанное с образованием конфигураций Li_2O (Li^+ вместо Ni^{2+}), т. е. с тенденцией к увеличению числа кислородных вакансий в окрестности. Напротив, ионы Cr^{3+} , добавляемые в качестве примеси к NiO, притягивают кислород, вследствие чего кислородные вакансии в окрестности иона хрома заполняются; в результате возникает проводимость *p*-типа вместо *n*-типа. Этот эффект выражен менее резко в случае предшествующих переходных металлов, т. е. при переходе от Cu_2O и NiO к эквивалентным оксидам FeO, VO, TiO и к фазам MO_{1-x} , в которых преобладающей становится металлическая связь. Исчезновение металлического типа связи, однако, характерно и для этих систем, но соответствует высшим оксидам (например, Fe_3O_4 , TiO_2).

Наличие дефектов в решетке оксидов влияет также на кинетику реакций любых других типов, в процессе которых образуются окисные слои: не только на простое окисление и восстановление, но и на поверхностную подвижность, каталитические реакции, скорость адсорбции, хемосорбцию и т. п. Сюда относятся также влияние дефектов решетки на спекание, оксидирование, полупроводниковые и магнитные свойства, на выделение второй фазы в окисных системах и дисперсионное твердение вследствие выделения оксидов в сплавах. Одним из важных аспектов является потенциальное «триггерное действие» следов примеси (их роль состоит в заполнении или в образовании вакансий в подрешетке), приводящее к ускорению реакций, заторможенных в отсутствие примеси.

В последующем обсуждении оксидов переходных металлов мы будем идти от простых к двойным (или более сложным) системам металл — кислород с изложением краткого обзора структур и свойств ¹⁾.

¹⁾ Вследствие изложенных выше обстоятельств оксиды имеют прямое отношение к геологии. Однако в природе два потенциальных атома внедрения — O и Si — в основном распределены в земной коре равномерно, а атомы углерода имеют тенденцию к сегрегации, например в виде угольных пластов и залежей известняков. Причиной этой сегрегации является наличие жизни на Земле. Это вновь приводит нас к соображениям (гл. 2) о том, что C, O, N и H (т. е. главные элементы внедрения) соединяются друг с другом, образуя органические и биологические структуры. В то время как при разложении соединений O, N и H сильно рассеиваются, C остается сконцентрированным в углях или алмазах, или в химически связанном виде в залежах нефти и карбонатов.

8.2. Обзор простых оксидов

На фиг. 8.2 и в табл. 8.1 дан по возможности полный обзор двойных систем металлов IV—VIII групп с кислородом. Однако пробелы в наших знаниях в этой области очень велики, и фактически одна из целей данного обзора состоит в том, чтобы выявить их и наметить линию дальнейших исследований.

Ниже дана общая сводка простых оксидов от IV к VIII группе (см. также табл. 8.1 и фиг. 8.2).

8.2.1. Субоксиды: область от твердых растворов кислорода в металле до монооксидов

В этой области особый интерес представляет стабилизация гексагональных модификаций $\alpha\text{-Ti}$, Zr и (вероятно) Hf кислородом, так как кислород не только растворяется в них в очень больших количествах (до ~30 ат. %), но и приводит к увеличению температуры плавления до некоторого максимального значения (~1900° C при 25% O для Ti; см. фиг. 8.2). Этот твердый раствор вполне может рассматриваться как «окисел», т. е. настоящее тугоплавкое соединение внедрения с г.п.у.-структурой, состава, например, Ti_3O или Zr_4O . Тот факт, что эта фаза и чистый металл на диаграмме соединены областью твердых растворов, является случайным, хотя и довольно важным для кинетики окисления. Металлы в системах Ti — O и Zr — O проявляют более сильное геттерное действие, чем в системах V — O и Nb — O (системы с металлами соседней V группы).

Кроме того, эти псевдооксиды вполне сравнимы с описанными выше гексагональными гемикаридами и геминитридами, например V_2C , V_2N , Nb_2C , Mo_2C и т. д., и кажется вероятным, что при благоприятных размерном и электронном факторах могут существовать непрерывные ряды твердых растворов с этими карбидами и нитридами, такие, как Ti_3O — Nb_2C . О низших оксидах гафния мало что известно, но можно предполагать аналогию с Zr (т. е. наличие твердого раствора « Hf_4O » на основе $\alpha\text{-Hf}$). Вполне вероятно, что в них наблюдаются также эффекты упорядочения, такие, как образование сверхструктуры в Ti_3O , но изучены они слабо.

О составе и структуре низших оксидов имеются следующие данные. В IV группе хорошо известны равновесия $\alpha\text{-Ti}$ — TiO , $\alpha\text{-Zr}$ — ZrO_2 и $\alpha\text{-Hf}$ — HfO_2 . Однако сообщалось также о существовании оксидов Ti_2O и Ti_3O_2 , причем последний образуется в результате перитектоидной реакции при 925° C, в то время как полуоксид Ti_2O представляет собой сверхструктуру на основе твердого раствора $\alpha\text{-(Ti, O)}$ [4b, 5].

Процесс упорядочения проявляется в виде увеличения отношения осей элементарной ячейки уже при составе « Ti_3O », который

соответствует псевдосоединению с максимальной температурой плавления (см. выше). При заполнении атомами кислорода октаэдрических междоузлий в г. п. у.-решетке α -Ti должна была бы в идеале возникнуть структура типа NiAs при составе «TiO». Однако заполнение это прекращается, когда достигается структура типа анти-CdI₂ при составе Ti₂O и происходит переход к кубической структуре TiO (с дефицитом по кислороду). Это изменение упаковки атомов Ti явно обусловлено необходимостью в новых позициях для кислорода. При высоких температурах этот переход происходит непосредственно, а при низких — через промежуточную тетрагональную структуру Ti₃O₂. По-видимому, ничего не известно о каких-либо аналогичных процессах при взаимодействии с кислородом Zr или Hf, но этот вопрос требует изучения, особенно проблема метастабильного кубического «ZrO», который может образовываться раньше, чем ZrO₂.

В V и VI группах низшие окислы очень распространены. Примером может служить «V₄O», который существует в некотором диапазоне концентраций, а его решетка представляет собой тетрагонально искаженную о.ц.к.-решетку ванадия; в случае Ta₄O это искажение еще больше и приводит к более низкой (ромбической) симметрии. На существование аналогичного низшего окисла Nb указывали Норман и Кофстад в своем исследовании окисления Nb (см. ниже).

Характер фазовых равновесий в области существования низших окислов Nb и Ta еще далеко не ясен, особенно в отношении нестабильных «кинетических» фаз, которые образуются только в ходе реакции и определенно отсутствуют на диаграмме состояния. Фазы V₁₃O₇ (гексагональная, образуется по перитектической реакции), спорные «Nb₂O» и «Ta₂O» и их связь с известными из литературы «NbO_x», «NbO₂», «TaO_y», «TaO₂» требуют изучения. Равновесия в субокислах очень чувствительны к изменению давления, и, несмотря на неустойчивость при атмосферном и пониженном давлении, такие структуры могут стабилизироваться при высоких давлениях и низких температурах. Встает также вопрос об аналогии между промежуточными гексагональными субокислами металлов V группы, устойчивыми при очень низких температурах, и α -Ti и α -Zr, которые стабилизируются кислородом (если не предполагать наличия полиморфного превращения у V, Nb и Ta при температурах вблизи абсолютного нуля).

В VI группе (Cr, Mo, W) наблюдаются фазы состава M₃O со структурой типа « β -W» (кубическая A15). Структуру такого типа вначале считали второй модификацией вольфрама, но было доказано [6], что это — окисел W₃O¹⁾. Его структура может быть получена

¹⁾ Эта формула в свете последних данных является спорной, но что « β -W» — окисел, сомнений не вызывает.

из исходной о. ц. к. при добавлении кислорода, она уже обсуждалась в связи с изоморфными силицидами: Cr₃Si и Mo₃Si (фиг. 7.3). Существование Mo₃O и W₃O установлено надежно (за исключением точной стехиометрии), а относительно Cr₃O неизвестно, является он в действительности метастабильным или стабильным. Разрешение этого вопроса с термодинамической точки зрения затруднено образованием конкурирующих высших окислов, а также сильным влиянием температуры и давления.

Следовательно, низшие окислы (ниже MO), образуемые металлами IV—VI групп, эволюционируют по мере повышения номера группы от «псевдосоединений» на основе г. п. у.-твердых растворов типа α -(Ti, O) с широкой областью гомогенности через объемно-центрированные тетрагональные и ромбические фазы типа V₄O, Nb₄O (?), Ta₄O (?) (с тенденцией к упорядочению) к самостоятельным кубическим фазам типа W₃O.

Ни переходные металлы последних (VII, VIII) групп, ни актиноиды не образуют окислов ниже MO. Однако не следует полностью исключать возможность их образования в виде переходных неустойчивых фаз, например на поверхности или в виде частиц окислов, диспергированных в матрице. Это справедливо вплоть до никеля. У следующей за ним меди образуется окисел Cu₂O, а у серебра — Ag₂O. Они (а не CuO) могут рассматриваться как прямые аналоги плотноупакованных кубических структур MO, а меньшее содержание кислорода соответствует дефектной решетке.

8.2.2. Моноокислы

TiO является прототипом большого семейства кубических окислов со структурой типа NaCl (или сходной с ней). В них возможны большие отклонения от стехиометрии в обе стороны от эквимолярного состава (с образованием вакансий как по кислороду, так и по металлу). Аналогична ситуация в V группе («VO»). Сообщалось также о существовании «ZrO», но вопрос этот неясен; несомненно, что двуокись циркония ZrO₂ — единственный стабильный окисел циркония.

Как и в случае других фаз внедрения, равновесие α -Ti — TiO иллюстрирует переход от г. п. у.- к г. ц. к.-упаковке металлических атомов. В более широком аспекте последовательность β -Ti → (Ti, O) → TiO представляет еще один пример знакомого нам перехода о. ц. к. → г. п. у. → г. ц. к., в котором определяющую роль на этот раз играет изменение содержания кислорода. При рассмотрении всех плотноупакованных моноокислов металлов (стабильных и метастабильных) вырисовывается следующая картина (см. диаграммы на фиг. 8.2):

TiO	VO	CrO?	MnO	FeO	CoO	NiO	(Cu ₂ O) ¹⁾
ZrO	NbO	(Mo) Нет	(Tc) Нет?	(Ru) Моноокислов нет	(Rh) Моноокислов нет	PdO	(Ag ₂ O) ¹⁾
HfO?	TaO	(W)	(Re) Моноокислов нет	(Os) Моноокислов нет	(Ir)	PtO?	
(Th) Нет	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	CmO	

Также MgO, CaO, SrO, BaO, ScO, YO, (PЗМ)O, т. е. окислы элементов, окаймляющих блок переходных металлов.

¹⁾ Для Cu и Ag из-за дефицита по кислороду эта структура представлена геммоксидом Cu₂O и Ag₂O.

При продвижении вдоль первого длинного периода (TiO → NiO) тип связи постепенно изменяется от металлической к ионной. Это сопровождается появлением полупроводниковых свойств и антиферромагнетизма, а в структурном отношении — нарушением кубической симметрии. Одновременно области гомогенности сужаются, хотя наличие некоторого количества вакансий характерно для всех окислов. Примечательно, что минимальную стабильность имеет «CrO», само существование которого находится под вопросом. Этот минимум, возможно, связан с образованием очень стабильного и тугоплавкого окисла Cr₂O₃ и появлением шпинелей. Для обеих этих структур характерно заметное изменение типа связи по сравнению с окислами типа MO. Это еще один пример «граничного» положения хрома, которое уже неоднократно наблюдалось, например в случае карбидов.

Характерной особенностью моноокислов является изменение температуры плавления вдоль этого ряда, обусловленное изменением типа связи, с провалом у FeO. Так, температура плавления TiO составляет 2020°С (135), VO — 1800 (106), MnO — 1785 (93), FeO — 1390 (65), CoO — 1810 (58) и NiO — 1960°С (58) (в скобках приведены значения теплот образования, которые монотонно убывают).

В IV и V группах (исключая актиноиды) стабильность моноокислов уменьшается с увеличением атомного номера, в VI—VIII группах эти окислы неустойчивы или вообще не образуются, появляясь снова в подгруппе Ni (NiO и нестабильные PdO и PtO).

Актиноиды в отличие от переходных металлов третьего длинного периода имеют стабильные моноокислы (ср. гл. 2). Сведений о существовании «ThO» в литературе не имеется. В этом ряду преобладает металлическая связь. Периоды решетки окислов даны на фиг. 4.3 (для сравнения приведены данные для карбидов, нитридов и т. д., имеющих структуру типа NaCl).

Широкие области гомогенности, как у TiO и VO, не характерны для NbO, TaO и других кубических моноокислов. Однако, хотя интервалы гомогенности в этом случае и более ограничены, сам факт их существования имеет большое значение, например в случае $UO \leftrightarrow UO_2$ (применение UO₂ в качестве ядерного горючего), FeO и в полупроводниках (NiO и т. п.).

CrO можно, по-видимому, получить алюмотермическим способом: $3Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 6CrO + Al_2O_3$. Эта реакция — простой и непосредственный пример использования большой теплоты образования одного окисла для восстановления другого, даже в случае, когда исходный окисел и продукт реакции изоморфны (тип гематита) и представляют собой результат замены катионов в одной и той же решетке. Двухвалентный хром более стабилен в решетке шпинели (CrO·Al₂O₃), но можно рассматривать алюмотермический «CrO» как метастабильную переохлажденную форму, возможно, устойчивую при высокой температуре (в дополнительной литературе представлен перечень основных работ о ряде моноокислов TiO → NiO).

Моноокислы явно занимают критическое положение в смысле перехода от неметаллического состояния к металлическому.

8.2.3. Окислы состава, промежуточного между MO и MO₂ (например, TiO ↔ TiO₂)

Диаграммы состояния в этой области отличаются большой сложностью. В системе Ti — O, например, кроме Ti₂O₃ и Ti₃O₅, существование которых установлено надежно, имеется не меньше (а возможно, и больше) семи промежуточных фаз [7a]. На фиг. 8.3 дан один из вариантов диаграммы Ti—O [8], другой приведен на фиг. 8.2. Аналогичные гомологические ряды окислов характерны и для других систем (MO_{2,5} в V группе и MO₃ в VI группе; см. табл. 8.2).

При продвижении от IV к VI группе гомологические ряды сдвигаются к более высоким концентрациям кислорода. Это сопровождается усложнением структуры и понижением стабильности, а также уменьшением температуры плавления. Последнее особенно бросается в глаза у V₂O₅ (670°С) и MoO₃ (795°С), что имеет большое практическое значение в связи с процессами окисления этих металлов. Характерно, что у окислов с более высоким содержанием кислорода температура плавления ниже. Это указывает на то, что по мере увеличения концентрации атомов кислорода становится все труднее находить подходящие места в решетке.

Таблица 8.2

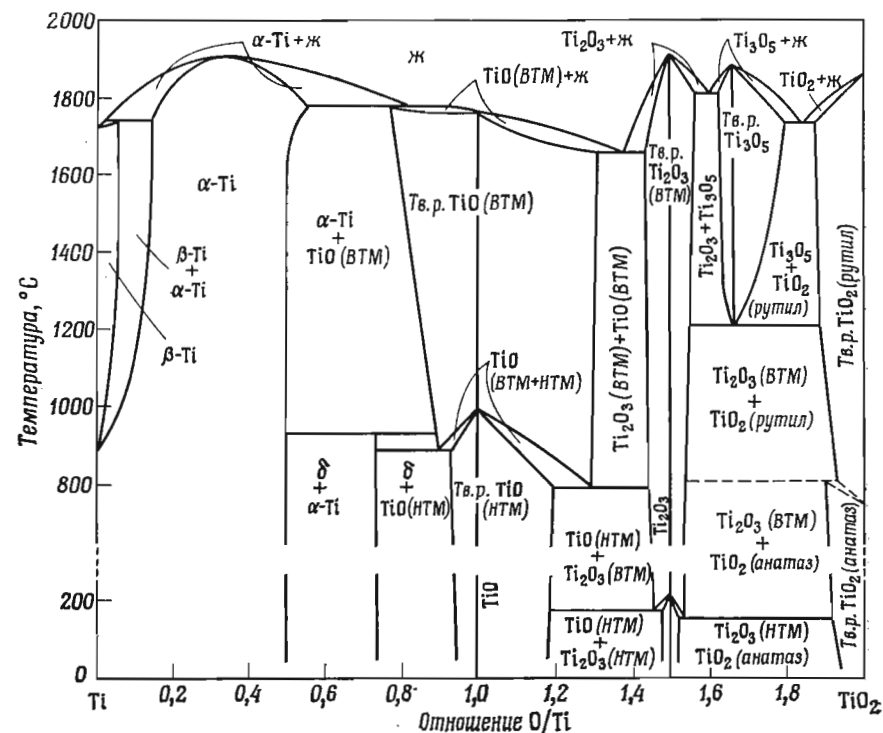
Серии фаз от MO до MO_3 в окислах элементов IV—VI групп

MO	Промежуточные окислы	MO_2	$MO_{2,5}$	MO_3
TiO (ZrO) (HfO)	$TiO_{1,5}$, $TiO_{1,67}$, $TiO_{1,75}$; 1,8; 1,83 $TiO_{1,86}$; 1,875; 1,88; 1,90 ¹⁾	TiO_2 ²⁾ ZrO_2 ²⁾ HfO_2 ²⁾ ThO_2		
VO NbO TaO	$VO_{1,5}$, $VO_{1,67}$, $VO_{1,75}$; 1,8; 1,84 (Возможен, но не установлен прямой переход $MO-MO_2$; возможны некоторые промежуточные стадии)	VO_2 NbO ₂ TaO ₂	$VO_{2,17}$ ³⁾ , $VO_{2,5}$ Возможен ряд $NbO_{2-2,5}$, $NbO_{2,5}$ ²⁾ TaO _{2,25} ³⁾ , TaO _{2,5} ²⁾ Возможен ряд TaO _{2-2,5} ?	
CrO? UO	$CrO_{1,3}$, $CrO_{1,5}$ 	CrO_2 MoO_2 WO_2 UO ₂ - UO _{2,2-2,3} UO _{2,33} ; 2,43	$MoO_{2,75}$; 2,88; 2,89 $WO_{2,65} \leftrightarrow 2,75$, $WO_{2,88} \leftrightarrow 2,92$ $UO_{2,5}$, $UO_{2,66}$ ²⁾	CrO_3 MoO_3 WO_3 ²⁾ UO ₃

1) Серия Ti_nO_{2n-1} , где $n = 4 \div 10$; далее возможны фазы с $n > 10$ (до ∞); фазы с пониженным содержанием кислорода (TiO , $TiO_{1,5}$, $TiO_{1,67}$) соответствуют членам этого ряда с $n = 1, 2$ и 3; для ванадия, за некоторыми исключениями, картина аналогична.

2) Несколько аллотропических модификаций.
3) Хотя о наличии гомологических рядов $Nb_2O_5 \rightarrow NbO_2$ и $Ta_2O_5 \rightarrow TaO_2$ сведений не имеется, они могут существовать, причем структура их близка к $\beta-Nb_2O_5$ и $\beta-Ta_2O_5$ (Рот, частное сообщение). Для V возможен аналогичный ряд $V_2O_5 \rightarrow VO_2$. Такой ряд может существовать и в случае тройных систем, например $VO_2 \rightarrow Nb_2O_5$ и т. п.

Такие изменения, несомненно, коррелируют с переходом от металлической связи к ковалентной и потерей металлических свойств. С другой стороны, рассмотренные ряды окислов являются близким аналогом областей гомогенности, реализующихся в Nb_2O_5



Фиг. 8.3. Участок диаграммы состояния Ti — O со стороны Ti (один из возможных вариантов) [8].

α - и β -Ti — твердые растворы на основе α - и β -Ti; тв. р. TiO (BTM) [а также TiO (BTM)] и тв. р. TiO (HTM) [а также TiO (HTM)] — твердые растворы на основе высокотемпературной и низкотемпературной модификаций TiO; ж — жидкая фаза.

($\rightarrow Nb_2O_{4,8}$) и TiO_2 ($\rightarrow TiO_{2-x}$). Ширина областей зависит от способности данного стехиометрического соединения допускать небольшой дефицит кислорода без искажения исходной решетки.

8.2.4. Двоокиси

Для фаз MO_2 , образованных переходными металлами, характерны определенные закономерности. Эти фазы могут быть разделены на два основных класса: соединения со структурой типа рутила, прототипом которых является TiO_2 , и соединения со структурой типа флюорита, имеющие прототипом ThO_2 (и соответствующие им варианты). Каждый класс занимает определенную область внутри блока переходных металлов, как показано в табл. 8.3.

На фиг. 8.4 сопоставлены структуры тетрагонального TiO_2 и кубического ThO_2 . Для окислов типа рутила характерны значи-

Таблица 8.3

Двуокиси переходных металлов со структурами
типа рутила и флюорита¹⁾

TiO₂ — VO₂ — CrO₂ — MnO₂ — FeO₂ (?)

ZrO₂ — NbO₂ — MoO₂ — TaO₂ — RuO₂

HfO₂ — TaO₂ — WO₂ — ReO₂ — OsO₂ — IrO₂

ThO₂ — PaO₂ — UO₂ — NpO₂ — PuO₂ — AmO₂

¹⁾ Выше и правее ломаной жирной линии расположены двуокиси типа рутила, ниже и левее — типа флюорита (ZrO₂ и HfO₂ в форме, стабилизируемой примесями). Более подробно о структурах см. в табл. 8.1.

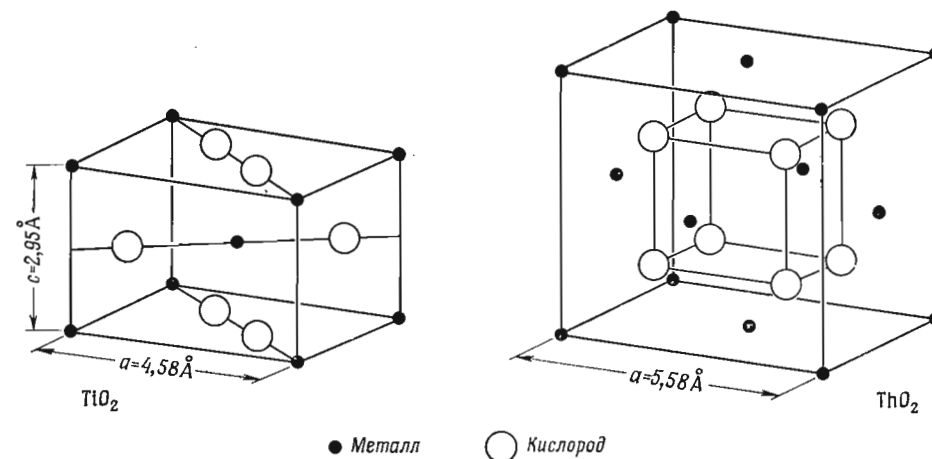
тельные отклонения от структуры рутила; могут возникать структуры с увеличенной ячейкой, тетрагонально или ромбически искаженной. Для обоих типов характерны отклонения от стехиометрии за счет кислородных вакансий. TiO₂, ZrO₂ и HfO₂ имеют по несколько аллотропических модификаций (рутил, анатаз и брукит¹⁾ в случае TiO₂; моноклинная, тетрагональная и кубическая, стабилизируемая некоторыми примесями, в случае ZrO₂), но все они могут быть описаны как производные от структурных типов рутила и флюорита соответственно.

ZrO₂, занимающий граничное положение в табл. 8.3, выше 2285° С имеет (по рентгеновским данным [9]) истинно кубическую структуру типа CaF₂. Кубический ZrO₂ закаливается лишь при чрезвычайно больших скоростях охлаждения, причем температура превращения понижается при добавлении MgO [10]. Это связано с хорошо известной «стабилизацией» двуокиси циркония (разд. 8.4). По-видимому, сходная ситуация имеет место в HfO₂ (чистом), но пока обнаружены только моноклинная и тетрагональная модификации. Известно, что дефектный характер структуры, обусловленный отклонениями от стехиометрии, например в ZrO₂ и HfO₂, сильно влияет на электропроводность этих окислов, что проявляется, в частности, в ее сильной зависимости от давления кислорода. Это приписывается тому, что миграция комплексов межузельный атом + кислородная вакансия протекает быстрее, чем каждый из этих видов дефектов в отдельности [11a].

При меньших концентрациях кислорода во многих системах двуокисям предшествуют кубические окислы со структурой типа каменной соли, в которых расположение атомов металла уже такое же,

¹⁾ Хотя анатаз и брукит встречаются в естественных минералах, они не являются равновесными формами TiO₂, и при окислении металлического титана образуется только рутил.

как в двуокисях со структурой типа флюорита, однако кислород занимает октаэдрические позиции вместо тетраэдрических. Примером такой системы служит UO ↔ UO₂. Пренебрежимо малая взаимная растворимость этих окислов указывает на то, что в данной металлической решетке атомы кислорода могут занимать позиции или только с октаэдрической, или только с тетраэдрической координацией¹⁾. В противоположность этому UO₂ способен растворять значительное количество избыточного кислорода — до UO_{2,3}. Примечательно, что



Ф и г. 8.4. Элементарные ячейки структур TiO₂ (тип рутила) и ThO₂ (тип флюорита).

многочисленные структурные изменения (табл. 8.2) в области между MO и MO₂ происходят только в тех случаях, когда MO₂ имеет структуру типа рутила, тогда как в системах, где MO₂ имеет структуру типа флюорита, MO и MO₂ всегда находятся в непосредственном равновесии. Последнее обстоятельство согласуется со сходством их металлических подрешеток; в первом же случае наличие ряда промежуточных окислов означает, что механизм перехода от структурного типа NaCl к типу рутила много сложнее и может происходить только в несколько стадий, каждая из которых соответствует добавке очередной небольшой порции кислорода.

Факт полного или частичного изоморфизма структур типа рутила (TiO₂ → VO₂ → NbO₂ → MoO₂ и т. д.) является предпосылкой их значительной взаимной растворимости, если этому не препятствуют размерный и электронный факторы. Такие твердые растворы действительно

¹⁾ Здесь имеется существенное отличие от карбидов, где наблюдается значительная взаимная растворимость UC ↔ UC₂ (см. фиг. 4.1). Это лишний раз свидетельствует о сильном различии в типе связи атомов С и О с атомами урана.

можно получить, однако при этом обнаруживается одно осложняющее обстоятельство; оно состоит в том, что уже небольшие изменения концентрации кислорода оказываются достаточными для стабилизации других фаз (Nb_2O_5 , MoO_3 и т. д.). Вообще получение подобных изоморфных фаз с помощью легирования имеет прямое отношение к проблеме коррозии сплавов и является одной из задач при создании сплавов, устойчивых против окисления (разд. 8.5).

Граница между металлической и ионной связями четко проявляется в окислах типа рутила и флюорита. Как правило, они являются изоляторами, например ThO_2 и стабилизированная примесью ZrO_2 , хотя следует отметить, что среди тугоплавких окислов ZrO_2 имеет относительно высокую проводимость. TiO_2 — полупроводник, как и другие изоморфные ему окислы со структурой рутила; их характерной особенностью является сильная температурная зависимость проводимости (табл. 8.1). Так, удельное электросопротивление TiO_2 при 1200°C равно $8,5 \text{ ом}\cdot\text{см}$, при 800°C $12\,000 \text{ ом}\cdot\text{см}$, а при комнатной температуре — больше $10^{14} \text{ ом}\cdot\text{см}$. Тетрагональность структуры обуславливает заметную анизотропию физических свойств и скоростей диффузии, и в некоторых случаях можно считать, что в этих окислах тип связи зависит от кристаллографического направления (ср. гл. 2).

Рутил (TiO_2) был объектом многочисленных исследований, посвященных изучению точечных дефектов, электропроводности и механических свойств. Потенциальный дефицит кислорода довольно велик; восстановление в вакууме при повышенных температурах приводит к появлению проводимости. Аналогичное действие оказывает насыщение решетки атомарным водородом. Особый интерес представляет исследование влияния нейтронного облучения на TiO_2 , как и на другие окислы такого типа (UO_2 , шпинели и т. д.).

Влияние облучения состоит в возникновении новых вакансий и межузельных атомов как в анионной, так и в катионной подрешетках. Если вакансии в кристалле уже имелись, то облучение приводит или к их временному заполнению, или к увеличению их количества. При создании радиационных дефектов поглощается энергия, которая может выделяться, вызывая тепловые эффекты в процессе заживания, когда атомы кислорода и металла возвращаются в свои нормальные положения. Особенно интересно, что в неметаллических окислах, которым присуща способность к аллотропическим превращениям, в процессе облучения возможны переходы из одной модификации в другую. Так, моноклинная структура ZrO_2 может превращаться в метастабильную кубическую. (Эта особенность открывает заманчивые возможности в деле направленного изменения свойств керамических материалов путем искусственного создания превращений, например в двуокиси кремния или в окислах железа.) Облучение может также сильно влиять на окисление и коррозию металлов, ускоряя диффузию вакансий через окисные слои (как через защит-

ные, так и проникаемые). Этот эффект сильно зависит от температуры (см. дополнительную литературу).

Здесь следует упомянуть работу Смоллмена и сотр. [12] об отклонении от стехиометрии и распределении вакансий в TiO_2 ; они изучали тонкие пленки рутила с помощью электронного микроскопа и установили, что при нагревании дефекты упаковки могут отжигаться, если этому не препятствуют точечные дефекты. Атомы кислорода скапливаются преимущественно в дислокационных петлях, что приводит к образованию скоплений межузельных металлических атомов и вакансий. В результате этого процесса возрастает прочность и пластичность, а также образуются центры окраски в обедненном кислородом рутиле.

В работе [12] исследовались также подвижность дислокаций и системы скольжения, действующие в процессе пластической деформации; в работе [13] дислокации в рутиле исследовались методом ямок травления.

Интересно сравнить отклонения от стехиометрии в TiO_2 и UO_2 . В то время как в TiO_2 (рутиле) имеется дефицит по кислороду, который при дальнейшем увеличении концентрации металла приводит к образованию гомологического ряда низших окислов, в UO_2 (тип флюорита, по данным Виллиса [14]) имеется избыток кислорода, который в конечном счете также приводит к образованию гомологического ряда. Эти два случая могут рассматриваться как «инверсионные» по отношению друг к другу, и появление внедренных атомов и вакансий, приводящих соответственно к избытку анионов и катионов, усложняет структуру окислов.

При рассмотрении двуокисей необходимо указать еще на один важный момент. Элементы, образующие их, располагаются в области, ограниченной в первом длинном периоде VII группой (Mn), во втором и третьем периодах эта область расширяется затем до металлов группы платины, хотя двуокиси последних нестабильны (ср. фиг. 8.2). Одновременно появляется тенденция к возникновению структурных изменений, как показано в табл. 8.1.

Примером влияния давления на образование окисла с той или иной структурой может служить SiO_2 , который при высоких давлениях кристаллизуется в структуре типа рутила [15]. Подобные эффекты могут иметь большое практическое значение, например, в случаях, когда желательны изоморфизм и взаимная растворимость окислов, которые в обычных условиях друг в друге не растворяются. (Данные для конкретных двуокисей см. в разд. 8.3.)

8.2.5. Окислы со структурой гематита (M_2O_3)

Общее снижение температуры плавления окислов при переходе от IV группы к следующим видно из фиг. 8.2 и табл. 8.1, а также из упругости паров, теплот образования и других термодинамиче-

ских данных. Так как высшими окислами металлов IV—VI групп являются MO_2 , M_2O_5 и MO_3 , свойства их представляют особый интерес: например, такие эффекты, как чрезвычайно высокая скорость окисления Mo и V при высоких температурах, непосредственно связаны с низкой температурой плавления и высокой упругостью паров MoO_3 и V_2O_5 . В этом плане могут быть очень важными свойства окислов M_2O_3 со структурой типа гематита.

Эта структура возникает у Ti_2O_3 (и даже у Sc_2O_3 из III группы); при переходе к следующим группам ее стабильность повышается, достигая максимума в случае V_2O_3 и Cr_2O_3 ; наличие у хрома жаростойкого полутормозного окисла Cr_2O_3 имеет очень важное значение, так как именно этот окисел (в виде тонкой пленки ¹⁾) обуславливает характерную для хрома и нержавеющей стали устойчивость против окисления ²⁾. Эта структура наблюдается также у Fe_2O_3 и, вероятно, у нестабильного Co_2O_3 . Соединения Ni_2O_3 не существует; Mn_2O_3 имеет иную структуру (см. ниже). Структура гематита характерна в общем для окислов металлов первого длинного периода, хотя сообщалось о существовании изоморфного окисла Rh_2O_3 .

8.2.6. Шпинели

Последние переходные металлы наряду с гематитами образуют окислы типа шпинели, наиболее известным представителем которых является, вероятно, Fe_3O_4 ($Fe^{2+}O \cdot Fe^{3+}_2O_3$). Кубическая элементарная ячейка его показана на фиг. 8.5 вместе с эквивалентной псевдоэлементарной ячейкой FeO . Они похожи друг на друга [16b], поскольку структура шпинели содержит два типа атомов железа: А — атомы, образующие г. ц. к.-решетку, подобную металлической подрешетке FeO , но только большего размера; В — остальные атомы железа (вперемежку с атомами кислорода) внутри этой г. ц. к.-ячейки распределены, как показано на фиг. 8.5; их позиции иные, чем в решетке FeO . Вся А-подрешетка и определенные узлы В-подрешетки ³⁾ заняты ионами Fe^{2+} , а ионы Fe^{3+} располагаются только

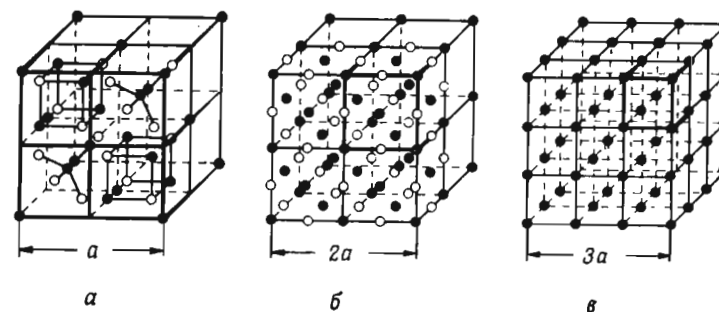
¹⁾ Защитные свойства тонкой пленки Cr_2O_3 и, возможно, шпинели предотвращают образование низкоплавкой CrO_3 . Наоборот, у Mo свойства MoO_3 проявляются в полной мере, так как эквивалентная защитная Mo_2O_3 здесь не образуется. Это, между прочим, можно увидеть из данных по окислению сплавов Cr — Mo [16a], которые устойчивы против окисления до концентрации Mo, когда пленка Cr_2O_3 перестает образовываться, после чего окисление резко усиливается.

²⁾ Следует иметь в виду, что высокая устойчивость против окисления у нержавеющей стали обусловлена образованием не чистого окисла Cr_2O_3 , а смешанного окисла (Fe, Cr) $_2O_3$. — *Прим. ред.*

³⁾ Автор здесь неточен: подрешетку А в структуре (нормальной) шпинели принято определять таким образом, что все ее узлы заняты только ионами Fe^{2+} : это подрешетка кристаллографически эквивалентных положений типа 8a, соответствующих части тетраэдрических междоузлий в плотной кубической

в В-подрешетке. Это отражается в их координации по отношению к кислороду. Следует отметить, что атомы кислорода образуют в структуре шпинели почти правильную плотную упаковку (см. также разд. 8.4 и дополнительную литературу).

Систематический обзор шпинелей нужно было бы начать (табл. 8.1) с Cr_3O_4 , однако существование его не подтверждено и предполагает по крайней мере временное переходное существование двухвалентных ионов Cr^{2+} (эти же сомнения относятся к « CrO »). Однако шпинели, содержащие Cr, становятся очень стабильными, если в их состав входят двухвалентные ионы металлов VII или VIII группы (Fe^{2+}



Фиг. 8.5. Сравнимые по величине псевдоэлементарные ячейки структур Fe_3O_4 , FeO и α -Fe [16b].

а — 1 элементарная ячейка Fe_3O_4 (тип шпинели); б — 8 элементарных ячеек FeO (тип NaCl); в — 27 элементарных ячеек α -Fe (о. ц. к.-структура).
● — атомы железа; ○ — атомы кислорода. Задние слои решеток для ясности не заполнены; а — период решетки.

и т. д.), например $FeO \cdot Cr_2O_3$ (хромит), $CoO \cdot Cr_2O_3$ и т. д. (возможными партнерами являются и другие двухвалентные ионы, например Mg в $MgO \cdot Cr_2O_3$). Все они вместе с Cr_2O_3 входят в состав защитной пленки на нержавеющей стали и жаростойких сплавах, а $MgO \cdot Cr_2O_3$ и его твердые растворы являются основной составляющей огнеупоров и хромовых руд.

Данные о структуре шпинелей, их магнитных и электрических (полупроводниковых) свойствах многочисленны; некоторые из них мы рассмотрим ниже. С точки зрения общей систематики окислов шпинели занимают как бы промежуточное положение между окислами с металлической и ионной связями; в самих же шпинелях, можно сказать, происходит гибридизация связей обоих типов.

решетке ионов кислорода (положения 8a отвечают узлам структуры алмаза); остальные ионы Fe (а именно ионы Fe^{3+}) образуют подрешетку В, отвечающую положениям типа 16d, составляющим часть октаэдрических междоузлий решетки кислорода. Как ясно из самих названий этих положений, они характеризуются различной координацией по кислороду: А-положение — тетраэдрической (4О), В-положение — октаэдрической (6О). — *Прим. перев.*

Электронный баланс может меняться в зависимости от состава, величины отклонения от стехиометрии и (для данного состава) от температуры. В пределе шпинели могут представлять собой нематаллические соединения ($MgO \cdot Al_2O_3$).

В самом общем плане шпинели следует рассматривать в тесной связи со структурами MO и M_2O_3 (ср. разд. 8.2.2 и 8.2.5). Все металлы в зависимости от типа окислов, которые они образуют, можно разбить на три класса, а именно на металлы, дающие

- а) шпинели (M_3O_4) плюс MO , плюс M_2O_3 , например Fe;
- б) только MO (Ni);
- в) только M_2O_3 (Cr).

В кобальтсодержащих окислах, а также при наличии нескольких металлов имеет место сложный набор фаз с различной степенью ионизации входящих в них металлов. Необходимо подчеркнуть, что по своей природе шпинели — это главным образом тройные соединения; двойные же соединения (т. е. простые окислы) типа шпинели — это исключение. Поэтому двойные шпинели включены в табл. 8.6 вместе с тройными.

У шпинелей резко выражена склонность к образованию вакансий в металлической и кислородной подрешетках. Эта их особенность играет важную роль в диффузионных процессах. Насколько велика может быть степень дефектности решетки, можно проиллюстрировать на примере $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ (и $\gamma\text{-Al}_2O_3$), которые все еще имеют структуру типа шпинели.

$\gamma\text{-Fe}_2O_3$ образует твердые растворы с Fe_3O_4 , при этом происходит постепенное уменьшение концентрации ионов двухвалентного железа и наступает переход в структуру гематита. Аналогичный эффект наблюдается в окислах Mn ($Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3$).

Вообще говоря, шпинели следовало бы считать двойными окислами даже в тех случаях, когда они кажутся простыми, как, например, Fe_3O_4 , который в действительности является «двойным» окислом, в состав которого входят ионы двух- и трехвалентного железа.

В системе Co — O связь между фазами CoO и Co_3O_4 становится особенно тесной. Это согласуется с тем, что Co_3O_4 — последний стабильный окисел со структурой типа шпинели в первом длинном периоде. Поэтому при высоких температурах он нестабилен и превращается в «CoO» со структурой типа NaCl, но с избытком кислорода за счет возникновения металлических вакансий [16с], как в «FeO». При низких температурах эта фаза медленно переходит в шпинель, причем все структурные изменения происходят при постоянном составе. Описанное высокотемпературное превращение структуры типа NaCl в структуру шпинели, т. е. $Co_{1-x}O \rightarrow Co_{0,75}O$, показано на диаграмме состояния Co — O (фиг. 8.2). В данную схему укладывается и нестабильность « Co_2O_3 » (со структурой типа гематита): это равнозначно неустойчивости ионов Co^{3+} , что и обуславливает

переход шпинели в «CoO». В соседней системе Ni — O ситуация проще: в ней единственным стабильным окислом остается NiO.

В окислах $\gamma\text{-}M_2O_3$ со структурой типа шпинели, например в $\gamma\text{-Al}_2O_3$ [17], в качестве первой ступени перехода к структуре типа гематита наблюдалось образование дефектов упаковки. Вообще говоря, этот эффект играет такую же важную роль в ионных окислах, испытывающих превращения, как и в фазах внедрения металлического типа.

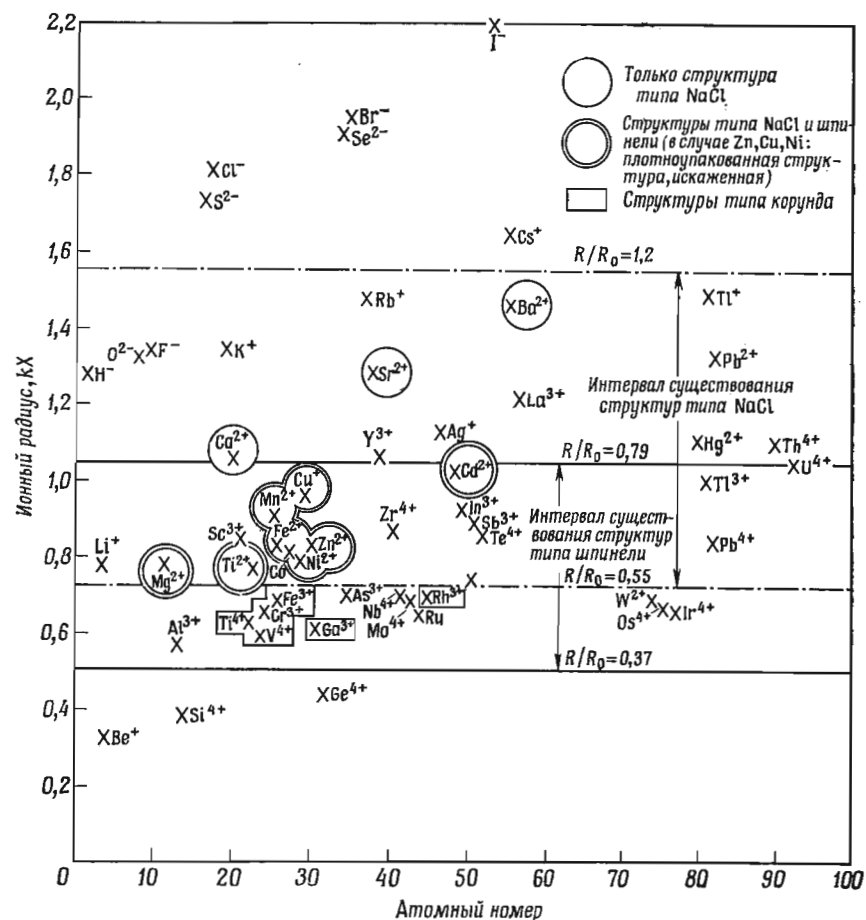
Много работ было посвящено специальному исследованию магнитных свойств Fe_3O_4 — от изучения его роли как давно известного природного магнита до последних геофизических работ об ориентации направления его намагниченности по отношению к магнитному полю Земли. Эта информация помогает проследить изменения в морфологии мантии Земли. Подробно изучена и магнитная структура Fe_3O_4 [18].

После первых работ Фервея [19] и Барта [20] многочисленные исследования были проведены по вопросу дефицита катионов в шпинельных структурах. Существуют сомнения [21] в том, что $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, образующаяся в результате перехода $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2O_3$, действительно имеет истинную структуру шпинели. В ней обнаружена сверхструктура с периодом, утроенным в одном направлении ($c/a = 3$), в которой восемь вакансий ($2\frac{2}{3}$ на ячейку) располагаются таким образом, что обуславливают существование винтовой оси четвертого порядка с трансляцией $c/4$.

8.2.7. Совокупность фаз $MO - MO \cdot M_2O_3 - M_2O_3$

Образование всех указанных фаз в различной степени характерно для целого ряда металлов (от Cr до Ni) и сплавов на их основе. Это определяет ход процессов окисления, и для железа и стали совокупность окислов $FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3$ является типичным продуктом окисления и коррозии. Совершенствование нержавеющих сталей и жаростойких сплавов на основе Fe, Co или Ni зависит в конечном счете от создания оптимальной структуры защитной окисной пленки и правильного подбора состава в агрегате окисных фаз, т. е. соотношения Cr/Ni в M_2O_3 или шпинелях. Коррозионная стойкость подложки зависит, кроме того, от наличия структурно-ориентационного соответствия: благоприятного соотношения атомных объемов и малого различия в коэффициентах линейного расширения.

На фиг. 8.6 представлены данные о существовании окислов MO и фаз типа шпинели, а также ионные радиусы соответствующих металлов. Диаграмма помогает сделать заключение о совместимости этих двух типов окислов при данных составах, например в окисных покрытиях на металлах и сплавах или в металлокерамических композициях.



Ф и г. 8.6. Области существования оксидов MO (тип $NaCl$) и M_3O_4 (тип шпинели) в функции ионного радиуса и атомного номера металлов.

8.2.8. Высшие окислы

Окислы с наибольшим для данной системы содержанием кислорода обычно склонны к полиморфизму. Характер превращений меняется в зависимости от группы и периода. Так, например, у TiO_2 мы имеем стабильный рутил и две другие модификации — анатаз и брукит. У ZrO_2 все переходы между тремя модификациями (кубической, тетрагональной и моноклинной) характеризуются сильным гистерезисом при нагреве и охлаждении. Это может иметь место также и в случае HfO_2 , но необязательно, так как HfO_2 по некоторым свойствам близок к окислам РЗМ. У Nb_2O_5 имеется две модификации:

α и β . Первоначально считалось, что α является низкотемпературной, а β — высокотемпературной формой, однако теперь известно, что $\alpha-Nb_2O_5$ метастабильна, а $\beta-Nb_2O_5$ устойчива при всех условиях и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение необратимо (фиг. 8.7). В случае V_2O_5 и MoO_3 тенденция к ослаблению связи выражается в низкой температуре плавления, а в других случаях — в образовании метастабильных фаз, склонности к разложению и зависимости от парциального давления кислорода. В окислах Co это проявляется в отсутствие четких границ между высшими окислами (CoO , Co_3O_4 или Co_2O_3). Сведения об окислах ReO_3 и WO_3 и связи их структуры со структурой перовскитов и «тетрагональных бронз» см. в разд. 8.4.3.

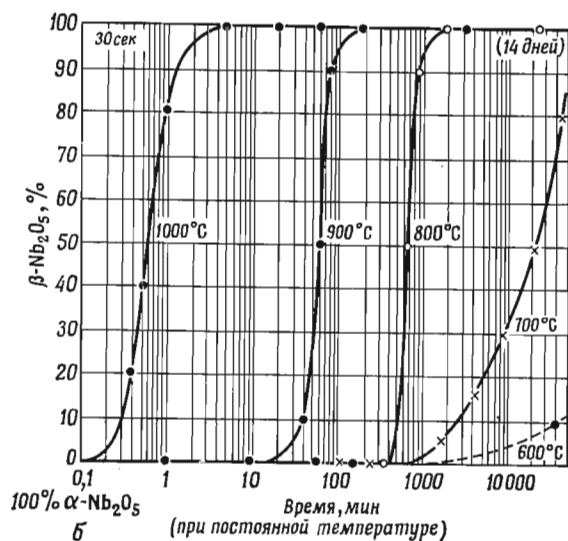
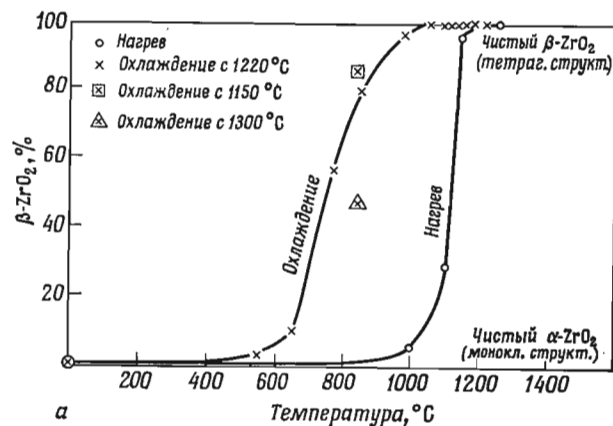
8.2.9. Окислы актиноидов

Двуокиси актиноидов очень тугоплавки. Начиная с ThO_2 (точка плавления $3050^\circ C$ — самая высокая среди оксидов) температуры плавления снижаются с увеличением атомного номера. Для оксидов актиноидов характерны описанные выше структурные соотношения фаз $MO \leftrightarrow MO_2$. Начиная с урана, наблюдается переход к высшим окислам типа M_3O_8 и MO_3 либо через область нестехиометричности, либо через ряд гомологических структур.

Формулы высших окислов ThO_2 , Ra_2O_5 и UO_3 формально согласуются с правилом валентности и положением металлов в IV—VI группах, что соответствует заполнению недостроенных $6d$ -орбиталей. Однако они проявляют сходство и с РЗМ и их электронные конфигурации и энергии связи изменяются по сравнению с соответствующими характеристиками для переходных металлов предыдущих периодов. Это может быть связано с заполнением $5f$ -орбиталей и соответствует взглядам на актиноиды как на $5f$ -элементы или комбинированные $5f$ — $6d$ -элементы. Отсюда наличие целого ряда валентных состояний [22a]; для конкретных элементов реализуются следующие варианты (в порядке убывания важности): Ac 1; Th 4; Pa 4, 5; U 6, 4, 3, 5; Np 4, 3, 6, 5; Pu 4, 3, 6, 5; Am 3, 4, 6, 5. Изменяющаяся природа валентного состояния актиноидов непосредственно отражается в легкости образования различных структур и вариациях состава образуемых ими окислов. С другой стороны, между окислами актиноидов и других элементов IV—VI групп существует тесная связь, выражающаяся в аллотропии и сходстве структур, как видно из табл. 8.1. Примером может служить ряд окислов со структурой флюорита: UO_2 , ThO_2 , ZrO_2 и CeO_2 , которые растворяются друг в друге в широких пределах.

8.2.10. Окислы РЗМ

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных окислам металлов III группы и РЗМ (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 и т. д.). По свойствам и структуре они близки к окислам переходных



Ф и г. 8.7. Фазовый гистерезис $\alpha \leftrightarrow \beta$ у ZrO_2 (а); кинетика превращения $\alpha \rightarrow \beta-Nb_2O_5$ при постоянной температуре [16d, г] (б).

металлов IV группы, т. е. оксидам Ti, Zr, Hf, Th. В то же время они занимают промежуточное положение между оксидами этих металлов и оксидами актиноидов и в некоторой степени оксидами щелочно-земельных металлов. Наиболее характерны оксиды состава MO (тип NaCl), M_2O_3 (кубические, гексагональные и моноклинные варианты) и MO_2 (тип CaF_2), причем возможны значительные отклонения от стехиометрии с образованием дефектной структуры. Оксиды РЗМ очень стабильны, так что одним из наиболее важных применений РЗМ является использование их в качестве рафинирующих добавок для удаления следов кислорода из металлов IV-VI групп, например V, Nb, W и т. д. (см. также дополнительную литературу).

8.3. Двойные системы металл — кислород

Вышеприведенный обзор можно дополнить данными об отдельных системах.

Система Ti — O [24—31]. В г. п. у.-твердом растворе α -(Ti, O) (обозначенном выше как «псевдоокисел»), периоды решетки которого увеличиваются при внедрении кислорода с заметной анизотропией (см. периоды a и c в табл. 8.1), радиус атома O [32a] равен примерно 0,66 Å, что хорошо согласуется с полинговским радиусом кислорода в ковалентных фазах. Несмотря на это, связь в рассматриваемой фазе является металлической и остается таковой до состава TiO. O фазе Ti_2O , обсуждавшейся ранее, и о низкотемпературной фазе Ti_3O_2 имеется мало данных [24]. Известно лишь, что тетрагональная структура Ti_3O_2 может рассматриваться как гексагональная, близкая к решетке α -Ti, но с измененной последовательностью укладки. Промежуточная фаза Ti_2O интересна в том отношении, что она также является гексагональной (типа NiAs), и поэтому со структурной точки зрения часть системы Ti — O, соответствующая небольшим концентрациям кислорода, может рассматриваться как ряд модификаций гексагональной решетки α -Ti. После состава Ti_3O_2 происходит переход к кубической симметрии, характерной для TiO, в соответствии с тенденцией к восстановлению плотной упаковки. В твердом растворе α -(Ti, O) и в TiO, согласно литературным данным [33, 34], при низких температурах идут процессы упорядочения вакансий и атомов кислорода.

В «TiO» обнаружена широкая область гомогенности [35], что является результатом появления вакансий Ti и O по обе стороны от состава $TiO_{1,0}$. Это соединение фактически является «тройным» (ср. гл. 2): $Ti + O + \text{вакансии}$, и со структурной точки зрения наиболее верной формулой является, вероятно, $Ti_{0,85}O_{0,85}$. Увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению периода решетки. Как следует из данных по удельному электросопротивлению ($\sim 300 \text{ мк} \cdot \text{ом} \cdot \text{см}$) [32a] и из структурных соображений, в TiO еще сохраняется металлическая связь. Кислород в нем играет еще

роль донора, а не акцептора, как при более высоких концентрациях. Между 900 и 1000° С в TiO происходит фазовое превращение [28], сопровождающееся, по всей вероятности, тетрагональными искажениями при более низких температурах.

По Магнели [7], отклонения от стехиометрии сильно уменьшаются с понижением температуры, так что при низкой температуре фаза точного состава $\text{TiO}_{1,00}$, вероятно, все-таки существует, как показано на одном из возможных вариантов диаграммы Ti — O, приведенном на фиг. 8.3. Эта фаза имеет деформированную структуру типа NaCl с упорядоченным расположением вакансий в анионной и катионной подрешетках. Несколько отличные результаты получил Брайт [31] в работе, посвященной определению области существования и изучению разложения TiO. Он обнаружил, что чистый стехиометрический TiO приготовить невозможно: образуются две фазы с изоморфными структурами и вакансиями противоположных типов.

Фазовые равновесия в TiO требуют дальнейшего изучения. Основной трудностью, обусловленной склонностью к переходу в различные другие фазы, является поддержание и определение состава (отношения Ti/O), а также получение однофазных образцов.

Ионизация кислорода до O^- и большей отрицательной валентности не происходит, пока не начинается ряд $\text{Ti}_2\text{O}_3 \dots \text{TiO}_2$. Но даже в TiO_2 кислород еще не полностью ионизован. Анатаз (тетрагональная модификация TiO_2) и брукит (ромбическая модификация TiO_2), в структурном отношении отличающиеся как друг от друга, так и от рутила [36], не следует, видимо, считать стабильными модификациями чистого окисла, хотя все три формы встречаются в природе.

В работах группы Смолмена [12d] с помощью электронного микроскопа изучалось образование дислокаций и дефектов упаковки в рутиле, полученном окислением TiC, причем рассматривалась связь дефектов с отклонениями от стехиометрии (TiO_{2-x}). Обедненный кислородом TiO_2 имеет повышенную прочность, для него характерно наличие скоплений вакансий. В других работах этой группы была обнаружена определенная пластическая деформация монокристаллов рутила, изучена кристаллография систем скольжения при деформировании сжатием при разных температурах и ее связь с отклонениями от стехиометрии.

Другие исследования, проведенные на рутиле, но имеющие общее значение для понимания механических свойств окислов [37], показали, что под влиянием внешних напряжений может меняться симметрия кристалла и появляются пики внутреннего трения, очень похожие на пики в ограниченных твердых растворах внедрения. Эти пики в данном случае объясняются перемещением ионов Ti из одного типа позиций решетки рутила в другие. Отмеченные работы являются лишь отдельными примерами из интенсивно развивающейся

области исследований свойств окислов титана, имеющих практическое значение (см. дополнительную литературу).

Системы Zr — O [38—40], **Hf — O**. Диаграмма Zr — O приведена на фиг. 8.1, данные о системе представлены в табл. 8.1. Кроме широкой области г. п. у.-твердого раствора, который при предельно большой концентрации ведет себя как конгруэнтно плавящееся соединение ($\sim \text{Zr}_3\text{O}$), в системе существует единственный устойчивый окисел ZrO_2 , имеющий несколько модификаций. Данные, касающиеся образования субокислов, а также метастабильного окисла «ZrO» со структурой типа NaCl [41a], противоречивы; в более поздних работах было установлено, что ZrO стабилизируется водородом.

Недавно система Zr — O была повторно исследована [42] и диаграмма состояния (фиг. 8.1) была подтверждена с некоторыми поправками в значениях растворимостей. Было высказано также предположение о существовании высокотемпературной формы ZrO_2 , которая стабильна выше 1600° С и не может быть зафиксирована закалкой. Поскольку были проведены только металлографическое исследование и измерения электросопротивления (показавшие, между прочим, что даже здесь еще сохраняется слабое подобие металлической связи), структура этой высокотемпературной фазы не определена; можно предположить, что она является истинно кубической (типа CaF_2) модификацией ZrO_2 , которая стабилизируется в других случаях добавками (MgO , CaO и т. д.). Существование кубической низкотемпературной формы отрицается [43], но выше 2200° С присутствие этой модификации было подтверждено [44].

Низшие окислы — « Zr_2O_3 » и «ZrO» — наблюдались на промежуточных стадиях приготовления карбида циркония путем карбюризации ZrO_2 , т. е. для получения таких низших окислов требуется восстановительное действие углерода, имеющего большое сродство с Zr. То же самое происходит при образовании TiC, VC, NbC и TaC, где в качестве промежуточных продуктов иногда образуются низшие окислы, но это, конечно, не означает, что они являются равновесными фазами.

В системе Hf — O единственным окислом является HfO_2 , имеющий три аллотропические модификации, аналогично ZrO_2 . На фиг. 8.2¹⁾ можно видеть, что кислород хорошо растворяется в гафнии и стабилизирует α -модификацию (как и в Zr). Повторное изучение гистерезиса фазовых превращений (моноклинная $\leftrightarrow$ тетрагональная) у ZrO_2 и HfO_2 позволило установить его температурные пределы: 1000—1200° С для ZrO_2 и 1500—1600° С для HfO_2 при нагреве, а при охлаждении 970—750° С и 1550—1450° С соответственно [46]. Гистерезисные эффекты у ZrO_2 и HfO_2 и бездиффузион-

¹⁾ Руди и Штехер [45] установили, что растворимость кислорода в β -Hf составляет 0,90% (при 1350° С, но от температуры почти не зависит), а отклонение от стехиометрии в HfO_{2-x} достигает $x \approx 0,25$.

ный механизм превращения делают эти превращения похожими на мартенситные [44].

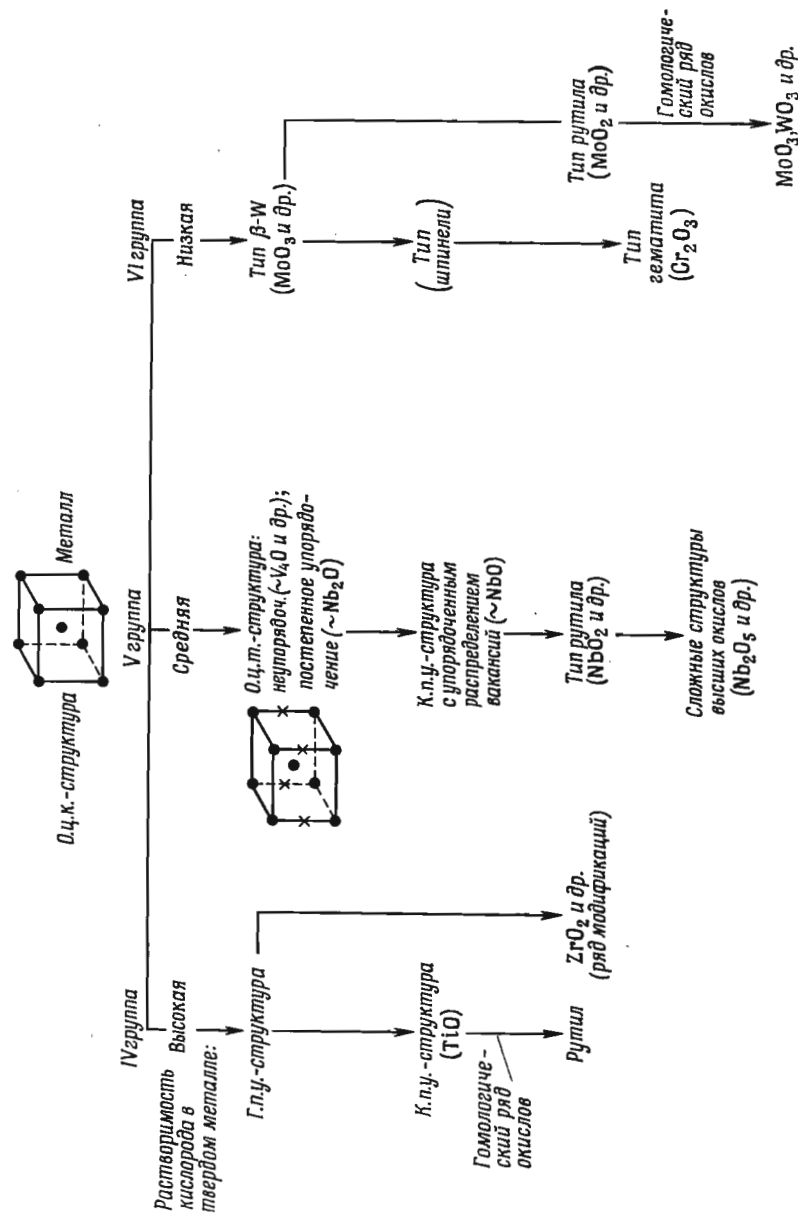
Система V — O [47—52]. Очень сложная система V — O (фиг. 8.1, табл. 8.1) изучена еще далеко не полностью, особенно в высокотемпературной области, хотя имеются многочисленные и порой противоречивые данные.

Тетрагональный низший окисел V_4O , область существования которого примыкает к области о. ц. к.-твердого раствора, наблюдается и при существенно меньших концентрациях кислорода (возможно, до $V_{10}O$); он изоморфен описанным ниже окислам Nb и Ta, а решетка его представляет собой тетрагонально искаженную о. ц. к.-решетку V. Нейтронографическим методом было показано [51], что атомы O занимают октаэдрические междоузлия, при малых концентрациях они расположены статистически, а при больших концентрациях — упорядоченно, причем степень порядка возрастает при увеличении концентрации (аналогичная ситуация наблюдается при растворении кислорода в Nb). На фиг. 8.8 эти изменения показаны схематически, причем для сравнения приведены данные для IV и VI групп.

В [32b] сообщалось о том, что ниже 1140°C по перитектоидной реакции образуется низкотемпературная фаза $V_{13}O_7$, однако эти данные требуют подтверждения. Что касается кубической фазы «VO» и ее широкого интервала гомогенности, то данные, приведенные в табл. 8.1, не требуют дополнительных пояснений; кроме того, к этой фазе в полной мере относятся те замечания, которые были сделаны в отношении окислов TiO и NbO.

Много интересных работ было посвящено детальному исследованию гомологического ряда окислов ванадия в интервале составов от VO до V_2O_5 . Были изучены структуры этих окислов [41b, 49, 53—55], в том числе окисла VO_2 с искаженной структурой рутила. Характерной особенностью его является то, что моноклинная псевдо-рутиловая структура VO_2 при повышении температуры превращается в структуру правильного тетрагонального рутила. Это превращение происходит уже при 70°C [56]; периоды решетки при 180°C принимают значения $a = 4,530$ и $c = 2,869$ Å (ср. с периодами решетки TiO_2 , приведенными в табл. 8.1).

С другой стороны, структура модификации VO_2 , стабильной при комнатной температуре, уже подобна структуре MoO_2 . Аллотропическое превращение у VO_2 обратимо и сопровождается изменением электросопротивления, магнитной восприимчивости и коэффициентов термического расширения. Это согласуется с общей картиной превращений у рутила и соответствует определенному этапу перехода от металлической связи к ионной, что особенно ярко выражено в окислах металлов V и VI групп со структурой типа рутила. Окисел VO_2 занимает пограничное положение между нормальным рутилом TiO_2 и искаженной структурой рутила типа MoO_2 .



Фиг. 8.8. Эволюция окисных фаз металлов IV—VI групп с увеличением содержания кислорода. К. п. у.-структура — кубическая плотноупакованная; о. ц. т.-структура — объемноцентрированная тетрагональная.

Структура окисла V_2O_5 , на котором заканчивается гомологический ряд, и тип связи в нем в настоящее время установлены достаточно надежно [57]. Так же как у окисла Nb_2O_5 (от которого он отличается по структуре), у V_2O_5 имеется небольшая область гомогенности, связанная с дефектностью структуры по кислороду.

Системы Nb — O, Ta — O. Поскольку сплавы на основе ниобия и тантала являются перспективными с точки зрения возможности их применения в качестве высокотемпературных материалов, системы Nb — O и Ta — O явились в последнее время предметом интенсивных исследований, целью которых было повышение устойчивости этих сплавов против окисления. Фактические данные, представленные в табл. 8.1, отражают состояние этого вопроса только частично, тогда как подробное изучение кинетики окисления, включая метастабильные состояния, имеет первостепенное значение. Окончательная равновесная диаграмма состояния системы Nb — O пока еще не установлена, особенно не ясна ее область с низким содержанием кислорода (фиг. 8.1, диаграмма состояния системы Nb — O).

Субокислы ниобия неустойчивы и разлагаются при нагревании на $Nb + Nb_2O_5$, кроме тех случаев, когда применяется пониженное давление. Основной окисной фазой является Nb_2O_5 , и при окислении ниобия обычно образуется главным образом именно этот окисел. Из двух (возможно, трех) его форм только $\beta-Nb_2O_5$ действительно устойчива, а предполагаемая «низкотемпературная» форма $\alpha-Nb_2O_5$ метастабильна, хотя и может быть устойчивой при определенных условиях [16d] (фиг. 8.7). Она стабилизируется при добавлении тантала, для которого рассматриваемая модификация является основной формой окисла Ta_2O_5 .

Имеются данные [58a, 59] о наличии небольшой нестехиометричности (до $Nb_2O_{4,8}$), имеющей, однако, важное значение для механизма окисления; возможно даже, что описанные полиморфные модификации « Nb_2O_5 » слегка различаются по своему составу, хотя химический анализ этого не обнаруживает. Наличие в решетке Nb_2O_5 вакансий по кислороду было подтверждено также гравиметрическим анализом [11b] (для полупроводников и ряда других соединений были обнаружены явления, связанные с указанными и родственными дефектами; см. дополнительную литературу).

Следующий окисел (с несколько меньшим содержанием кислорода) NbO_2 имеет тетрагональную структуру, довольно близкую к структуре рутила [60]. При дальнейшем восстановлении он переходит в кубический окисел NbO (имеющий структуру типа NaCl), в котором ярко выражена способность к образованию дефектной структуры. Характерной особенностью в этом случае является упорядоченность вакансий, степень которой может изменяться и контролироваться некоторыми добавками.

Сообщалось о наличии ряда неустойчивых субокислов NbO_x ($x = 0,5; 0,3; 0,2?$), образующихся при приближении к области

твердых растворов Nb — O. Вопрос о том, можно ли эти субокислы в отличие от твердых растворов рассматривать как новые фазы или же они образуются из них путем непрерывного упорядочения и одновременного искажения решетки, является спорным. Так, в случае ниобия описаны [61] два тетрагональных субокисла NbO_x и NbO_z , где $x \approx 0,5$, а z — неопределенная, вероятно, переменная дробная величина. Существует также фаза TaO_z , аналогичная NbO_z ; в то же время сообщалось [61] о существовании у Ta другого субокисла TaO_y ($y = 0,25$). Возможно, что аналогичный окисел имеется и в случае Nb. Все эти окислы имеют металлический характер и являются в этом смысле истинными соединениями внедрения в отличие от Nb_2O_5 , у которого резко выражены неметаллические свойства. Вообще же свойства таких фаз, как и процесс их образования из металла, сильно зависят от температуры и давления. При растворении кислорода в ниобии наблюдается увеличение ширины рентгеновских линий и изменение периода его о. ц. к.-решетки, свидетельствующие о значительном пересыщении твердого раствора и в конечном счете об образовании сверхструктуры. В области температур 200—400° C из сильно пересыщенного твердого раствора происходит частичное выделение второй фазы. Было также показано, что фаза « Nb_2O », образующаяся при окислении порошка ниобия [58b], имеет структуру, отвечающую небольшому тетрагональному искажению о. ц. к.-решетки ниобия ($a = 3,36$, $c = 3,25$ Å по сравнению с $a = 3,30$ Å у Nb). Хотя экспериментальные доказательства и отсутствуют, можно предположить, что эта фаза является прямым аналогом V_4O , отличаясь от нее лишь более полным замещением межузельных пустот в решетке и упорядочением.

Работа по изучению низших (металлического типа) окислов ниобия и тантала, их структур, морфологии и превращений потребовала затрат больших усилий [61, 62].

Приводимые выше различные номинальные формулы (отвечающие соотношениям Nb : O = 4 : 1, 2 : 1 и т. д.), вероятно, не отвечают реальным фазам, а скорее всего соответствуют определенным стадиям процесса постепенного заполнения междоузлий в решетке металла. Как показал Норман [61], заполнение вакансий может происходить упорядоченным или статистическим образом, приводя к соответствующему изменению степени тетрагонального искажения структуры. Кроме того, этот процесс в отдельных областях решетки может быть гомогенным или гетерогенным, что подтверждается изменениями вида рентгеновских линий — их уширением, сужением или расщеплением; как при окислении, так и при восстановлении на различных стадиях процесса можно наблюдать все эти варианты.

При нагревании Nb_2O до $\sim 350^\circ C$ происходит его разложение [58b] по реакции $5Nb_2O \rightarrow 8Nb + Nb_2O_5$ с образованием тонкозернистого, легко окисляющегося порошка; однако этот процесс, по-видимому, не следует рассматривать как равновесное разложение (пери-

тектоидного типа); скорее всего он обусловлен особенностями проведения эксперимента. Образующаяся «Nb₂O₅» первоначально находится в аморфном состоянии. Пока не ясно, участвуют ли в этой реакции в качестве промежуточных продуктов NbO и NbO₂ и в чем выражается их участие; можно, однако, по крайней мере предполагать, что при появлении избытка кислорода решетка металла должна претерпевать превращение о. ц. к. → г. ц. к. (судя по структуре, Nb₂O в NbO).

В структурном отношении все эти взаимопревращения низших окислов чрезвычайно сходны с превращениями аустенит — мартенсит — феррит в сплавах Fe — C, причем атомы кислорода играют роль атомов углерода, а атомы металла имеют соответственно больший размер. Превращение, подобное переходу $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -Fe в металлическом ниобии (и других металлах V и VI групп), естественно, не происходит; в соответствии с представлениями, развиваемыми в этой книге, оно сдвигается в сторону более высоких концентраций атомов внедрения. Вероятно, было бы весьма полезно рассматривать фазы типа Nb₂O (или V₄O, или Ta₄O) как родственные мартенситу. В частности, процесс постепенного восстановления окислов ниобия от высших окислов до тонкодисперсного металла (происходящий, например, при восстановлении натрием или другим сильным восстановителем) можно рассматривать аналогичным превращению $\gamma \rightarrow$ мартенсит $\rightarrow \alpha$ в сплавах Fe — C.

Хотя прямое восстановление Nb₂O₅ до металла в водороде невозможно, в ранних работах [63] было показано, что оно может происходить в присутствии никеля (в виде порошкообразного карбонила никеля); при этом возможно получение металлических сплавов Ni — Nb. Использование этого процесса дает возможность изучить диаграмму состояния системы Ni — Nb на сплавах, полученных восстановлением.

В связи с этим принципиально важно отметить, что путем изменения электронной концентрации за счет введения добавок какого-либо металла VIII группы¹⁾ окисел Nb₂O₅ (и, конечно, V₂O₅, Ta₂O₅ и т. д.) можно восстановить с помощью водорода, в то время как другими способами этого достичь не удастся. Имеются данные, что натрий более активен, чем водород, и при применении его возможно непосредственное восстановление окисла до металла, однако не исключено, что добавки никеля (Co, Fe, Pt и др.) будут ускорять и этот процесс.

NbO₂ имеет структуру, элементарная ячейка которой отвечает увеличенной в несколько раз ячейке структуры рутила [7b] (табл. 8.1), причем эта структура фактически стабилизирована титаном. Использование монокристаллов позволило определить структуру NbO₂ более точно [60].

¹⁾ Не вызывает сомнений, что Co, Fe или металлы семейства Pt могут оказывать такое же действие, как и Ni.

При исследовании процесса окисления ниобия и его сплавов во времени было обнаружено, что протекающие реакции взаимодействия и природа метастабильных фаз сложным образом зависят от природы образующихся окислов, и именно это делает такой трудной задачу определения истинно равновесных диаграмм состояния систем Nb — O и Ta — O (см. дополнительную литературу).

Что касается системы Ta — O, то все ее фазы от Ta₄O до Ta₂O₅, представленные в табл. 8.1, установлены достаточно определенно, но все же в диаграмме состояния по причинам кинетического характера (вследствие незавершенности процесса) остается много неопределенных точек, как и для системы Nb — O. Имеются данные [58b] о существовании окисла Ta₂O (с объемноцентрированной тетрагональной структурой), аналогичного Nb₂O, хотя при больших добавках кислорода из этой фазы образуется «Ta₄O» с объемноцентрированной ромбической решеткой, что заставляет предполагать тем самым существование Ta_nO с $n < 2$. Следует отметить, однако, что существование ромбической фазы TaO_y и тетрагональной фазы TaO_z ($y = 0,25$; z не определено) было недавно подтверждено [61]. Положение часто усложняется вследствие присутствия примеси азота в окисле, и первоначально описанный «гексагональный Ta₂O» в действительности представляет собой оксинитрид состава Ta₂(ON) [64].

В ряде последних работ по кинетике окисления тантала удалось показать как на основе анализа кривых скорости окисления, так и путем анализа состава, что после первоначальной стадии образования о. ц. к.-твердого раствора (Ta, O), сопровождающегося расширением решетки, образуются два субокисла — «TaO_y» и «TaO_z» (соответственно при более высоких и более низких температурах) [61].

Между системами Ta — O и Nb — O [65] существует одно важное различие: в то время как субокислы ниобия можно получить довольно легко, например нагреванием смеси Nb и Nb₂O₅ до ~1000° C в вакууме, Ta и Ta₂O₅ в этих условиях не реагируют и субокислы тантала значительно труднее приготовить синтетически.

Таким образом, учитывая очень большую легкость образования низших окислов в случае ванадия, в V группе мы имеем картину, полностью согласующуюся с наблюдаемой в IV группе, т. е. с наличием очень большого количества низших окислов у Ti и отсутствием их у циркония и гафния.

Заканчивая рассмотрение этих систем, можно отметить, что в системе Nb — O (в этом отношении она является типичной для систем тугоплавкий металл — кислород) могут существовать многочисленные метастабильные формы, например в тонких пленках, образование которых сильно зависит от окружающих условий. Так, помимо твердых растворов (Nb, O), окислов NbO, Nb₂O и Nb₂O₅, существуют тетрагональная фаза «NbO_x» и моноклинная Nb₂O₃. Важные наблюдения, сделанные при изучении субокислов, обра-

зующихся при постепенном окислении (главным образом в работах Кофстада и других, г. Осло), не всегда позволяют судить о равновесной картине. Этими исследователями проведена обширная работа по изучению механизма окисления при различных температурах и давлениях и показано, что при окислении тантала и ниобия сначала происходит хемосорбция кислорода на поверхности металла, затем диффузия, приводящая к образованию твердого раствора кислорода в объемноцентрированной кубической матрице, и далее упорядочение растворенного кислорода с образованием пластинчатых выделений Ta_4O , « TaO_2 » или « NbO_x » и лишь после этого происходит зарождение частиц высших окислов.

Скорость окисления Nb и Ta часто зависит от степени дефектности решетки окислов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Например, электрические свойства окисла Ta_2O_5 существенно изменяются в зависимости от давления кислорода: при давлении 1 атм это полупроводник p -типа (содержащий вакансии по кислороду); при низких давлениях возникает проводимость n -типа (кислород в междоузлиях); при этом переход $p \leftrightarrow n$ зависит еще и от температуры. Еще большее влияние на скорость окисления оказывают полиморфные превращения. Влияние на скорость окисления сплавов на основе ниобия или тантала легирующих добавок, например вольфрама или титана, проявляется в основном в их модифицирующем воздействии как на структуру, так и на характер дефектности решетки (наличие вакансий или, наоборот, межузельных атомов) рассматриваемых фаз.

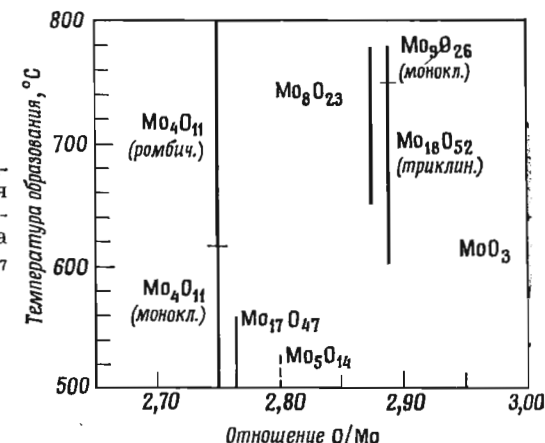
Система Cr — O. Обычно принято считать, что в системе Cr — O существует истинное равновесие Cr — Cr_2O_3 . Однако была получена и изучена дополнительная фаза « Cr_3O » со структурой типа β -W [41], хотя она, вероятно, метастабильна. Кроме того, сообщалось [66] о существовании фазы « CrO », но это не было подтверждено в последующих исследованиях. Вопрос о существовании чисто «хромовой» шпинели — Cr_3O_4 (т. е. без FeO и т. п.) — остается открытым, хотя имеются данные, свидетельствующие о том, что шпинель Cr_3O_4 является высокотемпературной фазой [67], структура которой изменяется при закалке от кубической до тетрагональной. Существование обеих фаз — CrO_2 и Cr_3O_4 — свидетельствует о том, что через эту систему проходит граница между областями существования структур типа рутила и шпинели. (Подробные сведения о фазах Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 представлены в табл. 8.1.)

Системы Mo — O, W — O. Большинство сведений о кристаллохимии окислов молибдена и вольфрама было получено в Исследовательском центре Уппсала. Низший окисел Mo_3O может образоваться по реакции $Mo + MoO_2$. Фаза W_3O , ранее считавшаяся полиморфной модификацией вольфрама (« β -W»), оказалась окислом [68].

Весь ряд Cr_3O — Mo_3O — W_3O характеризуется частичной ионизацией кислородных атомов, что проявляется в аномальной вели-

чине межатомных расстояний. Однако существенно металлический характер связи в этих фазах сохраняется. Необходимо отметить, что для окислов типа M_3O (структура A15) характерна различная степень упорядоченности структуры: в Cr_3O образуется сверхструктура, в W_3O атомы кислорода распределяются неупорядоченно, Mo_3O занимает промежуточное положение. Следует указать также на отличие этих окислов от рассмотренных выше низших окислов V группы (Nb_2O , Ta_4O и т. д.); окислы типа W_3O в структурном отношении отличаются от исходных металлов, имеющих объемноцентрированную кубическую решетку, гораздо сильнее.

Ф и г. 8.9. Соотношение между температурами образования и составом для гомологического ряда окислов молибдена в интервале составов от $MoO_{2,7}$ до MoO_3 [69b].



В работе [41c] высказано предположение о том, что структура низших окислов металлов VI группы занимает среднее положение между объемноцентрированной кубической структурой исходных металлов (Cr, Mo, W) и гранецентрированной кубической структурой. С точки зрения систематики это наиболее интересная сторона данной работы, поскольку она превосходит тенденции, которые более четко проявляются в VII и VIII группах. Окислы типа M_3O можно также рассматривать как фазы, наиболее близкие к окислам типа MO с их кубической плотноупакованной решеткой, которые отсутствуют в VI группе, но существуют слева (TiO , VO и т. д.) и справа (MnO , FeO и т. д.) от нее.

Следующими фазами, соответствующими большему содержанию кислорода, являются MoO_2 и WO_2 с моноклинно искаженной структурой типа рутила, затем идут весьма сложные гомологические ряды структур, описанных ранее. Фазовые равновесия в этих областях диаграмм состояния систем $M^{VI}O$ подробно были исследованы Килборгом [69]. На фиг. 8.9 показана представленная им диаграмма [69b] температура — состав для фаз MoO_x вплоть до $x = 3$.

В связи с этими фазами необходимо упомянуть также о существовании смешанных фаз $(Mo, W)_{10}O_{29}$ и $(Mo, W)_{11}O_{32}$; их структуры

незначительно отличаются от структуры простых окислов молибдена и вольфрама [7с], и поэтому их можно рассматривать в качестве дополнительных вариантов гомологического ряда простых окислов в отношении как структуры, так и состава. В работе [70] была исследована магнитная восприимчивость окислов вольфрама состава WO_x , где x уменьшается от 3 до 2.

Если рассматривать эту серию окислов от «дальнего конца», т. е. как серию структур, дефектных по кислороду (принимая за исходную структуру высшего окисла), то можно считать, что перераспределение электронов в (уже ионной) решетке WO_3 вызывает по мере уменьшения содержания кислорода последовательные искажения ее структуры (что и проявляется в возникновении этой сложной серии окислов). Если бы связь имела все еще металлический характер, то вместо такой ступенчатой серии окислов, несомненно, происходило бы образование нормального непрерывного ряда твердых растворов; рассмотренные явления представляют поэтому несомненный интерес в качестве иллюстрации тех изменений, которые имеют место в результате возрастания ионного характера связи.

Можно показать [7d], что структура WO_3 , MoO_3 и окислов гомологического ряда M_nO_{3n-1} очень сходна с простой структурой типа ReO_3 (см. фиг. 8.18, стр. 194), отличаясь от нее лишь незначительными смещениями некоторых атомов. Дальнейшие изменения приводят к возникновению структуры перовскита или окислов типа вольфрамовых бронз (разд. 8.4). Рассмотрение этих чисто неметаллических окислов вида MO_3 выходит за пределы задач данной книги (см. дополнительную литературу).

Система U — O. Соотношение между кубическими окислами UO_2 и UO (окислы с более низким содержанием кислорода не установлены) уже описано. Область отклонений от стехиометрии может простираться до состава $UO_{2,25}$, но положение ее границы зависит от температуры; в литературе приводятся значения $UO_{2,40}$ при температуре выше $600^\circ C$ и $UO_{2,20}$ выше $1050^\circ C$. С помощью нейтронной дифракции Виллису [14] удалось определить положения атомов кислорода в структуре монокристаллов $UO_{2,13}$. Кроме обычных нормальных положений, занимаемых атомами урана, установлены три типа межузельных положений, занимаемых кислородом: добавочные положения a , аналогичные положениям кислорода в структуре UO_2 (приблизительно $(1/4, 1/4, 1/4)$, если атомы урана занимают позиции (000), но слегка смещены); положения b на расстояниях 0,5; 0,4; 0,4 вдоль ребер куба, в связи с чем ближайшие атомы кислорода в позициях a оказываются слегка смещенными и занимают новые позиции c . Можно заметить, что самые большие пустоты, отвечающие положениям $(1/2, 1/2, 1/2)$ в структуре UO_2 , в решетке $UO_{2,13}$ не заняты. Виллис объясняет это тем, что ввиду необходимости сохранения электронного баланса при внедрении добавочных против UO_2 атомов кисло-

рода часть ионов U^{4+} окисляется до U^{5+} и поляризационное влияние последних предотвращает заполнение пустот $(1/2, 1/2, 1/2)$. Исследование показало, что фактически заполняется лишь очень незначительный процент положений b и c , причем процент заполнения увеличивается с ростом температуры, и что, следовательно, все нормальные положения a заняты. Существенно новый момент в данном случае заключается в том, что мы имеем здесь не простую структуру вычитания (с вакансиями в подрешетке металла), как в FeO , а такую структуру, в которой «перенасыщение» межузельными атомами кислорода приводит к небольшим смещениям атомов кислорода из его исходных позиций¹⁾.

Этот процесс, безусловно, является ступенью, предваряющей возникновение тетрагональных искажений структуры [71, 72], степеней которых увеличивается с повышением содержания кислорода в интервале $UO_{2,20-2,30}$. Затем следует сложный гомологический ряд структур, простирающийся до вышеупомянутого UO_3 . Изучение температурной зависимости электропроводности [73] UO_{2+x} в интервале $500-450^\circ C$ свидетельствует о ионной природе нестехиометрической UO_2 . На фиг. 8.10, a приведены кривые электропроводности [74, 75], а на фиг. 8.10, b представлен в более широком масштабе участок диаграммы состояния $U-O$ вблизи состава UO_2 [75].

В работе [76] было показано, что при высоких температурах (выше $1800^\circ C$) в вакууме в UO_2 могут иметь место отклонения от стехиометрического состава и в сторону дефицита по кислороду; при охлаждении в этом случае выделяется металлический уран. Исследование показало [77], что этот металлический осадок представляет собой β -модификацию урана, т. е. это σ -структура. Подобное превращение анион-дефектной структуры UO_2 в σ -фазу представляет определенный интерес, однако, вероятно, оно зависит от температуры старения. Важный принципиальный момент заключается здесь в возможности дисперсионного упрочнения окисла (!) выделениями металла, зарождающимися в решетке окисла, и в разнообразии эффектов, которые при этом можно получить, если металл может выделяться в различных аллотропических модификациях.

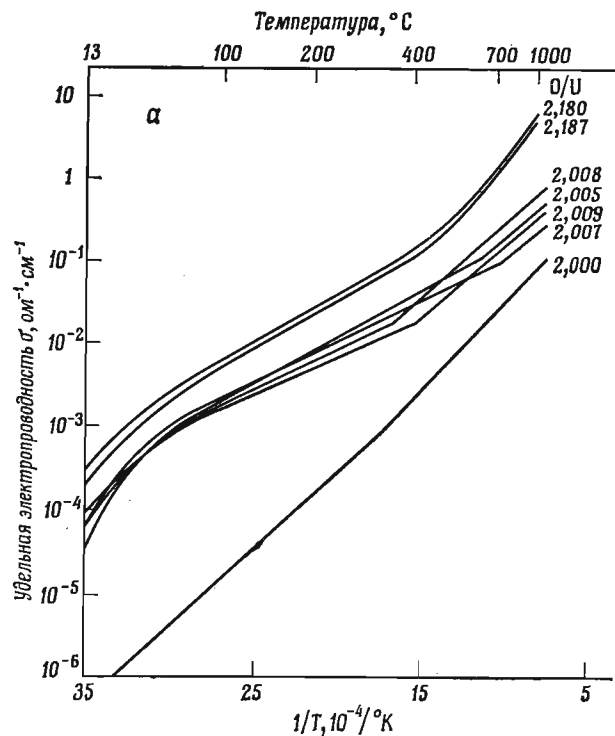
В связи с тем что UO_2 является одним из основных видов ядерного горючего для атомных реакторов, была проведена большая работа по изучению его тонкой структуры и отклонений от стехиометрии, в частности по исследованию дислокаций с помощью электронной микроскопии и другими методами, совместно с изучением таких свойств, как прочность, ползучесть и т. п. [78]. На темпера-

¹⁾ Данные работы Виллиса по нейтронной дифракции UO_2 и ThO_2 являются не только источником специфической информации, но и хорошей демонстрацией больших возможностей метода дифракции нейтронов в определении местоположения межузельных атомов и их перемещений.

турную зависимость этих свойств в данном случае сильное влияние оказывает структура.

Система Mn — O. Выше мы уже неоднократно упоминали о промежуточном положении марганца и его соединений. Не выпадают из общей картины и его окислы. Структура их довольно сильно отличается от структуры окислов рассмотренных выше систем. В системе Mn — O еще сохраняется двуокись MnO_2 как последний член семейства рутила, однако уже наблюдается тенденция к образованию модификаций со структурой более низкой симметрии (например, ромбический «рамсделлит»).

С другой стороны, появляется серия окислов ($\text{MnO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$), структура которых хотя еще и отличается от структуры окислов металлов следующих групп, но уже является предвестни-

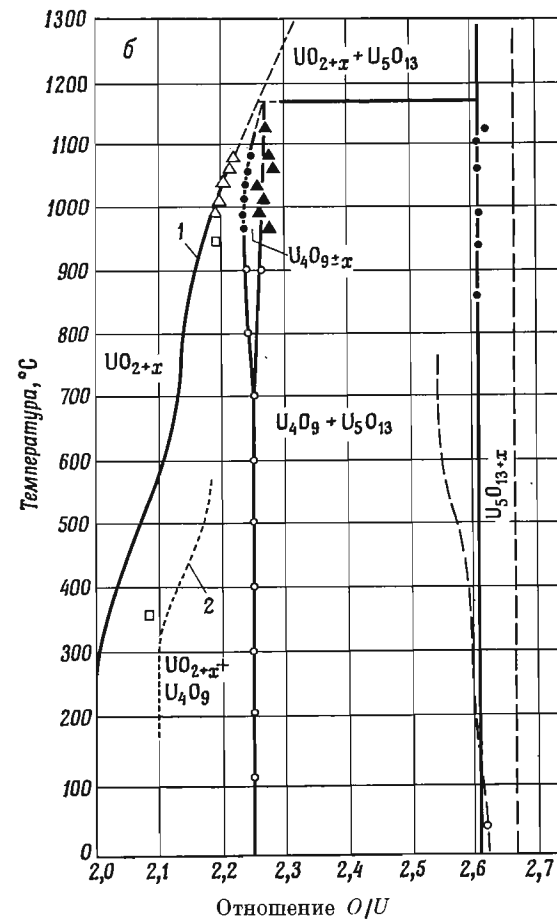


Ф и г. 8.10. Температурная зависимость удельной электропроводности σ образцов UO_2 различного стехиометрического состава в интервале составов от UO_2 до $\text{UO}_{2,2}$ (а); участок диаграммы состояния U — O от UO_2 до $\text{UO}_{2,7}$ (б) [74, 75].

1 — фазовая граница по данным Грёнволда; 2 — по данным Института им. Бэттелла. Данные: $\triangle$ $\bullet$ Блекберна; $\circ$ — Грёнволда; $\square$ Аронсона; — — — Института им. Бэттелла.

ком характерной структуры окислов железа (табл. 8.1). Окисел MnO , однако, уже изоморфен FeO . Характерной особенностью этих окислов Mn является, кроме того, их полупроводниковая природа.

Заслуживает внимания и тот факт, что MnO , как и CoO , NiO и большинство других кубических моноокислов, устойчив вплоть до комнатной температуры и ниже, в то время как FeO образуется по эвтектидной реакции при 570°C . Здесь ясно видно явление, аналогичное превращению $\gamma \rightarrow \alpha$ в чистом железе, если рассматривать M -решетку в MO как аналог г. ц. к.- решетки аустенита и если вспомнить, что в соответствующих двойных металлических системах, например $\text{Fe} - \text{Mn}$ и $\text{Fe} - \text{Ni}$, в обоих наблюдается сильная стабилизация структуры аустенита добавками металла до низ-



Ф и г. 8.10. (продолжение).

ких температур, аналогичная стабилизации кислородом в MnO и NiO ¹⁾.

Наконец, система $\text{Mn} - \text{O}$ является первой из систем металлов первого длинного периода, в которой отсутствуют окислы с содержанием кислорода ниже, чем в MO . Это в свою очередь совпадает с тем, что, начиная с Mn , г. ц. к.-решетка появляется уже у чистых металлов, т. е. открывает ряд $\gamma\text{-Mn} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$. Вышесказанное означает, что в присутствии кислорода любые промежуточные структурные стадии становятся «излишними», потому что г. ц. к.-решетка металлических атомов, характерная для MO , имеется уже у чистых металлов. Когда металл обладает о. ц. к.-решеткой (например Ti , V , Cr), такие промежуточные окисные структуры *необходимы* и могут рассматриваться как подготовительные ступени для образования г. ц. к.-решетки.

Отсутствие низших окислов с содержанием кислорода ниже, чем в кубических монооксидах MO у металлов VII и следующих групп, объясняется не только изменением структуры металла, но также связано с переходом от металлической к ионной связи, характерной для окислов, в противоположность карбидам и нитридам, для которых характерны фазы типа Fe_3C , Fe_4N и т. п. с металлической связью (хотя в структурном отношении они, как и моноокислы, связаны с г. ц. к.-решеткой). Аналогичная картина имеет место в случае низших боридов и силицидов, но осложняется установлением прямых связей неметалл — неметалл и размерными факторами (см. дополнительную литературу).

Системы $\text{Fe} - \text{O}$, $\text{Co} - \text{O}$, $\text{Ni} - \text{O}$. Литература по этим окисным системам и по окислению этих металлов, структуре окалины и т. д. огромна. В добавление к уже сделанным выше замечаниям и данным табл. 8.1 и фиг. 8.2 см. дополнительную литературу.

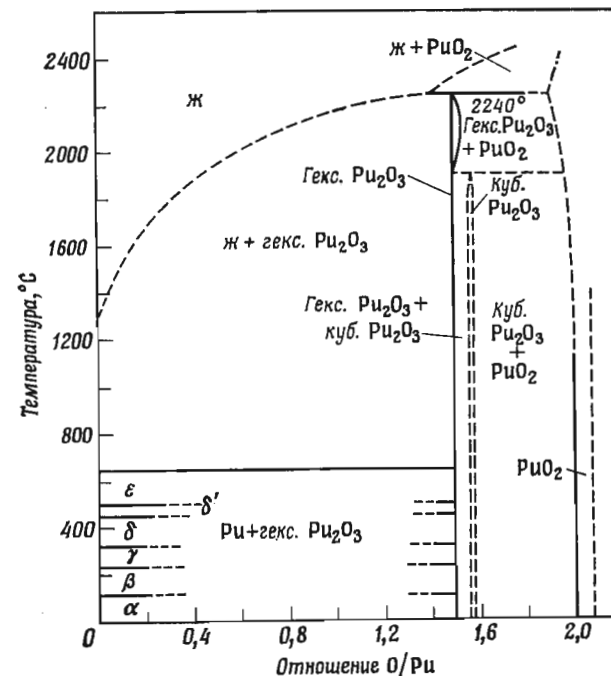
Система $\text{Re} - \text{O}$. Псевдорутиловая структура ReO_2 имеет, кроме того, ромбическую модификацию [7e]. При избытке кислорода ReO_2 превращается в ромбический окисел Re_2O_7 и далее в ReO_3 (см. фиг. 8.18, стр. 194). Структуру ReO_3 можно рассматривать как простую исходную структуру — первооснову для многих других окисных форм, например окислов вольфрама, «тетрагональных бронз» и перовскитов (разд. 8.4). Окислы рения, имеющие чисто металлическую природу, по-видимому, неизвестны (см. также дополнительную литературу).

Системы (Ru , Rh , Pd ; Os , Ir , Pt) — O . Данные об окислах металлов платиновой группы, которые по большей части неустойчивы, ограничены и касаются в основном области физико-химического катализа, адсорбции кислорода, тонких окисных пленок и т. п.

¹⁾ Можно также вспомнить эвтектидный распад $\gamma\text{-(Fe, C)}$ при 710°C в системе $\text{Fe} - \text{C}$, которому в системе $\text{Fe} - \text{O}$ соответствует эвтектидная точка при 570°C .

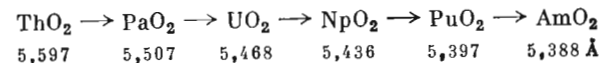
Данные об известных окислах представлены в табл. 8.1 и на фиг. 8.2 (см. также дополнительную литературу).

Актиноиды — O (кроме $\text{U} - \text{O}$). В случае тория существует единственный окисел ThO_2 , имеющий структуру флюорита. Эта структура сохраняется вдоль всего периода, в том числе и у окислов



Фиг. 8.11. Участок диаграммы состояния $\text{Pu} - \text{O}$ от Pu до PuO_2 [74b].

трансурановых элементов. Последние детально исследованы Захарасеном [22]; в ряду этих окислов наблюдается постепенное уменьшение периода решетки, обусловленное актиноидным сжатием:



Рассмотренные низшие и высшие окислы актиноидов могут быть (см. дополнительную литературу) систематизированы, как показано в табл. 8.4.

На фиг. 8.11 в дополнение к фиг. 8.2 в увеличенном масштабе показан участок диаграммы состояния $\text{Pu} - \text{O}$ от Pu до $\sim \text{PuO}_2$.

Таблица 8.4

Оксиды актиноидов

$\text{PaO} \rightarrow \text{UO} \rightarrow \text{NpO} \rightarrow \text{PuO}$ $\text{Pu}_2\text{O}_3(?)$	Структура типа NaCl
$\text{ThO}_2 \rightarrow \text{PaO}_2 \rightarrow \text{UO}_2 \rightarrow \text{NpO}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 \rightarrow \text{AmO}_2$	Структура типа CaF_2
Pa_2O_5 — Гомологический ряд $\text{UO}_{2.2}$ $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Np}_3\text{O}_8$ UO_3	Нестехиометрические и высшие оксиды

8.4. Двойные и более сложные окислы

8.4.1. Введение

При одновременном соединении двух или нескольких металлов с кислородом возникает большое количество окислов новых структурных типов, которые или вообще не встречаются среди простых окислов, или проявляют значительное отличие от них. Заметную роль в этом играет появление нового фактора — склонности к образованию ионной связи, которая в окислах начинает приобретать важное значение в противоположность карбидам и нитридам. Кристаллическая структура и свойства, таким образом, становятся чувствительными к электронно-валентным соотношениям как между металлами-партнерами, так и между металлами и кислородом. Другими словами, количественное соотношение между атомами, из которых образуются катионы и анионы, может в значительной степени изменяться в таких многокомпонентных системах в зависимости от содержания кислорода, температуры и давления. Хотя размерные соотношения в случае окислов по-прежнему имеют большое значение, понятие атомного радиуса становится расплывчатым и переходит в понятие ионного радиуса; при этом величина последнего зависит не только от валентности иона, но часто и от системы, т. е. от природы атомов-партнеров по структуре.

Простые окислы, описанные выше, могут образовывать обширные взаимные ряды тройных твердых растворов, если они изоморфны и если этому благоприятствуют размерный фактор и валентность. Однако часто непрерывность рядов таких растворов может нарушаться и происходит образование гомологического ряда родствен-

ных структур. Для таких твердых растворов характерно, кроме того, наличие различных структурных дефектов, возникновение сверхструктур и зависимость свойств от кристаллографической анизотропии структуры, причем все эти эффекты в свою очередь сильно зависят от температуры, давления и состава. С другой стороны, для таких растворов характерна широкая свобода в отношении замещений одних атомов другими и в отношении отклонений от стехиометрии, причем подобные изменения могут не сопровождаться структурными изменениями или же при этом возникают лишь слабые изменения второго порядка. Это обстоятельство широко используется при разработке новых синтетических окислов со специальными свойствами, например магнитной и электрической керамики. Многочисленные примеры таких изоморфных или почти изоморфных семейств (исключая полученные искусственным путем низшие окислы с металлической связью) можно найти среди природных минералов.

В табл. 8.5 мы попытались собрать все имеющиеся сведения по тройным системам $M_1 - M_2 - \text{O}$ (где M_1 и M_2 — переходные металлы IV—VIII групп) в систематическом порядке. В этих данных имеется еще много пробелов, и одна из целей настоящей книги как раз и заключается в том, чтобы выявить эти пробелы и указать перспективные области исследования. Этот обзор, ограниченный системами переходных металлов, представляет только часть общей картины состояния наших знаний в области систем металл — металл — кислород.

Характерная черта этих окислов состоит в том, что в принципе к семействам структур, которые они образуют, могут относиться также и окислы непереходных металлов. Вообще граница между переходными и непереходными металлами, как и сама концепция переходных металлов, в случае окислов становится весьма зыбкой вследствие появления ионизации.

Это легко показать на примере семейств шпинели и перовскита. В них в качестве одного или даже обоих ионов металлов-партнеров вместо Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+} , Ti^{4+} и т. д. могут выступать Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , ионы РЗМ и т. д., не говоря уже о кремнии и о почти безграничных вариациях состава в случае силикатов и алюмосиликатов. Кроме того, как мы помним, в начале книги мы пришли к представлению о возможности рассматривать «дырки» и электроны как эквивалентные атомам частицы внедрения. Точечные дефекты этого типа приобретают особую важность в тройных окисных структурах. Фактически вплоть до самого последнего времени мы больше знали об окислах переходных металлов, содержащих в качестве партнеров щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, кремний и т. д. (например, NaWO_4 , CaTiO_3 и т. д.), чем о сложных окислах, в которых партнерами являются только переходные металлы. А между тем обе указанные группы следует рассматривать как части единого целого.

Таблица 8.5

Тройные системы кислорода с переходными металлами

IV—VIII групп ($M_1 - M_2 - O$)

Обозначения: ПБ — псевдобинарная (система)
 ТС — тройное соединение
 НТР — непрерывный ряд твердых растворов
 ОTR — ограниченные твердые растворы
 α -(Ti, O) и т. п. — твердый раствор кислорода в α -Ti и т. п.
 (Ti, Zr)O₂ или ТР TiO₂ — ZrO₂ — твердый раствор ZrO₂ в TiO₂ и т. п.
 (Zr, Ti)O₂ и т. п. — твердый раствор TiO₂ в ZrO₂ и т. п.
 (—) — вопрос детально не изучен, необходимы дополнительные исследования

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Ti — Zr — O	ПБ-система TiO ₂ — ZrO ₂ ; ОTR (Ti, Zr)O ₂ со структурой типа рутила, макс. 20% ZrO ₂ ; ОTR (Zr, Ti)O ₂ с тетрагональной структурой, макс. 38% TiO ₂ . ТС TiZrO ₄ (ромбическая структура [80], две модификации); образует эвтектику с TiO ₂ при 1760° С, перитектику с ZrO ₂ при 1820° С [79]. Тройная система изучена не полностью (—); не вызывает сомнения наличие полной растворимости между ограниченными твердыми растворами α -(Ti, O) и α -(Zr, O); ОTR ZrO _x в низших окислах Ti, вероятно, в равновесии с твердым раствором TiO ₂ в ZrO ₂ и с TiZrO ₄ (—). Растворимость окислов Zr в TiO, вероятно, значительная, но НТР (Ti, Zr)O отсутствует (—)
Ti — Hf — O	Данные отсутствуют, но предполагается значительное сходство с системой Ti — Zr — O (—)
Ti — Th — O	Данные отсутствуют (—)
Ti — V — O	Взаимная растворимость изоморфных соединений, например TiO — VO, Ti ₂ O ₃ — V ₂ O ₃ и т. п., представляется весьма вероятной, но не изучена (—); известно, однако, наличие НТР TiO ₂ — VO ₂ (структура типа рутила) и ТС состава TiVO ₄ (тетрагональная структура; $a = 4,58$, $c = 2,95$ Å, $M = 1$) [69]
Ti — Nb — O	1) ПБ-система TiO ₂ — Nb ₂ O ₅ ; широкие области ОTR [81a]; ТС: TiO ₂ ·Nb ₂ O ₅ и TiO ₂ ·3Nb ₂ O ₅ ; три эвтектики; TiNb ₂ O ₇ имеет структуру, производную от структуры β -Nb ₂ O ₅ [87]. 2) ПБ-система TiO ₂ — NbO ₂ ; НТР со структурой типа рутила, однако наблюдается образование сверхструктуры [16c, 61]. 3) НТР TiO — NbO и, без сомнения, β -(Ti, O) — (Nb, O), хотя экспериментально это и не изучено (—). Тройная система изучена не полностью (—)

Продолжение табл. 8.5

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Ti — Ta — O	Данные отсутствуют, однако можно предполагать, что эта система во многих отношениях подобна системе Ti — Nb — O (—). Изоморфные соединения, вероятно, дают НТР (например, TiO ₂ — TaO ₂ и т. д.), но это требует подтверждения (—)
Ti — Cr — O	Исследован титановый угол диаграммы состояния [83]; замещение титана хромом вызывает переход $\alpha \rightarrow \beta$ твердого раствора на основе (Ti, O). Два ТС: Ti ₃ Cr ₃ O (кубическая структура типа η -карбида) и Ti ₄ Cr ₄ O (структура, близкая к тетрагональной); оба соединения разлагаются до плавления (—)
Ti — Mo — O Ti — W — O	1) ПБ-системы TiO ₂ — MoO ₂ (WO ₂) (НТР со структурой типа рутила) и, вероятно, TiO ₂ — MoO ₃ (WO ₃). 2) Растворимости окислов Mo и W в TiO малы [61]. 3) Диаграммы состояния тройных систем полностью не изучены; тройные соединения не обнаружены [41d], но вполне возможны. TiO ₂ и многочисленные другие окислы Ti, вероятно, находятся в непосредственном равновесии с окислами Mo и W (—)
Ti — U — O	Данные отсутствуют; системы TiO — UO и TiO ₂ — UO ₂ , вероятно, имеют псевдобинарный характер; большую роль играют многочисленные нестехиометрические переходные фазы (—)
Ti — Mn — O ¹⁾	Данные по тройной системе ограничены; известны: 1) ТС Ti ₃ Mn ₃ O/Ti ₄ Mn ₂ O (η -окисел) [32c, 41d]. 2) В псевдобинарной системе MnO — TiO ₂ два ТС: TiMnO ₃ (со структурой типа ильменита) и TiMn ₂ O ₄ (шпинель) [84] (—)
Ti — Re — O	Данные по тройной системе ограничены. Известно ТС TiReO _{4-x} (гексагональная структура, подобная структуре карбидов типа M_2C), характеризующееся сильными отклонениями от стехиометрического состава за счет образования вакансий по кислороду вплоть до полной потери кислорода: $0 < x < 1$ [41d] (—)

1) Для систем Ti—(Mn, Fe, Co, Ni)—O характерны следующие особенности:
 а) тройные соединения приблизительного состава (Ti, Fe)O₂, (Ti, Co)O₂ и (Ti, Ni)O₂ имеют структуру, производную не от рутила, а от флюорита [11d];
 б) можно было бы предполагать, что системы TiO—(MnO, FeO, CoO, NiO) должны иметь псевдобинарный характер и давать ОTR со структурой типа NaCl, однако наличие в системе Ti—O многочисленных промежуточных окисных фаз вносит значительные осложнения.

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Ti — Fe — O ¹⁾	В ПБ-системе TiO ₂ — FeO установлены: 1) ТС: TiFeO ₃ (со структурой ильменита), TiFe ₂ O ₅ (со структурой псевдобрукита) и TiFe ₂ O ₄ (шпинели); известна магнитная структура этих соединений. 2) ТС Ti ₃ Fe ₃ O/Ti ₄ Fe ₂ O (η-окисел [32с]) (—). Установлены превращения порядок — беспорядок в системе FeTiO ₃ — Fe ₂ O ₃ , приводящие к изменению магнитных свойств [85]. Исследованы фазовые равновесия и структурные изменения при 1200° С по разрезу Fe ₂ O ₃ — Ti ₂ O ₃ , в ряду шпинелей (Fe _n Ti _{3-n} O ₄) и в ряду окислов (Fe _p Ti _{3-p} O ₅), а также зависимость нестехиометричности и степени восстановления от давления
Ti — Co — O ¹⁾	В ПБ-системе TiO ₂ — CoO установлены: 1) ТС: TiCoO ₃ (тип ильменита), TiCo ₂ O ₅ и TiCo ₂ O ₄ (производные от структурного типа шпинели). 2) Ti ₃ Co ₃ O/Ti ₄ Co ₂ O (η-окисел [32с]) (—)
Ti — Ni — O ¹⁾	1) В ПБ-системе TiO ₂ — NiO, вероятно, имеется серия ТС, аналогичных ТС в системе TiO ₂ — CoO (например, TiNiO ₃ со структурой ильменита); требуется подтверждение (—) 2) Ti ₃ Ni ₃ O/Ti ₄ Ni ₂ O (η-окисел [32с]) (—)
Zr — Hf — O	Определенно имеется взаимная растворимость ZrO ₂ ↔ HfO ₂ , однако система детально не изучена (—)
Zr — Th — O	В ПБ-системе ZrO ₂ — ThO ₂ при низких температурах — две фазы, однако выше 2000° С наблюдается значительная растворимость (ОТР) ZrO ₂ в ThO ₂ , причем сосуществуют тетрагональная и кубическая «модификации» ZrO ₂ (—)
Zr — V — O	Данные очень ограничены; ТС (Zr, V)O ₂ (со структурой типа флюорита [41d]), т. е. кубическая модификация ZrO ₂ , стабилизированная ванадием; при больших содержаниях ванадия структура становится аналогичной структуре VO ₂ (тип рутила); вероятно, существуют ОТР ZrO ₂ ↔ V ₂ O ₅ (—)

¹⁾ См. примечание на предыдущей странице.

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Zr — Nb — O	1) ОТР в ПБ-системе ZrO ₂ — Nb ₂ O ₅ ; ТС [81a] 6ZrO ₂ × Nb ₂ O ₅ ; перитектика при 1675° С; ср. [16с]. 2) Системы низших окислов не исследованы; в системе ZrO ₂ — NbO ₂ определенно существуют ОТР со структурой типа рутила (—)
Zr — Ta — O	Данные отсутствуют; можно предполагать сходство с системой Zr — Nb — O (—)
Zr — Cr — O	Система в целом не исследована; установлено ТС (Zr, Cr)O ₂ со структурой типа CaF ₂ [41d]. Система ZrO ₂ — Cr ₂ O ₃ , вероятно, ПБ; можно предположить наличие ТС (—)
Zr — Mo — O Zr — W — O	Системы в целом не исследованы; известны ТС (Zr, Mo)O ₂ и (Zr, W)O ₂ со структурой флюорита [41d]. Можно предположить наличие ОТР ZrO ₂ → MoO ₂ и ZrO ₂ → WO ₂ и псевдобинарный характер этих систем, а также существование ТС ZrO ₂ ·xMo(W)O ₃ ¹⁾ (—)
Zr — U — O	1) В ПБ-системе ZrO ₂ — UO ₂ (окислы изоморфны) имеется обширная область ОТР (возможно, НТР), уменьшающаяся при понижении температуры [90]; исследованы отклонения от стехиометрии в твердых растворах ZrO ₂ — UO ₂ [91]; известна диаграмма состояний системы ZrO ₂ — UO ₂ [88]. 2) Добавление кислорода к сплавам Zr — U стабилизирует α-Zr и α-U, приводит к распаду стабильного интерметаллического соединения ε-Zr ₃ U на г. п. у.-твердый раствор (Zr, O) и U; при высоких содержаниях кислорода образуются твердые растворы UO ₂ — ZrO ₂ [92] (—)
Zr — Mn — O	Система в целом не исследована; обнаружено ТС (Zr, Mn)O ₂ со структурой флюорита [41d]; возможно, образуются и другие ТС (—)
Zr — Re — O Zr — Np — O Zr — Pu — O	Системы не исследованы; можно предполагать, как и в предыдущих системах, существование ТС и наличие твердых растворов (Zr, Pu)O ₂ и т. п. со структурой флюорита (—)

¹⁾ Исследование системы Y—W—O показало, что в ПБ-системе Y₂O₃—WO₃ существуют пять ТС WO₃·xYO_{1,5} (x = 2/3, 2, 15/4, 9/2 и 6).

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Zr — Fe — O	Система практически не исследована; установлен псевдобинарный характер системы ZrO_2 — FeO [93]; возможно, ТС $ZrO_2 \cdot xFe_2O_3$ (аналог ильменита?) (—)
Zr — Co — O Zr — Ni — O	Системы не исследованы, но можно предполагать, что системы ZrO_2 — CoO(NiO) имеют псевдобинарный характер; вероятно, образуются ТС (—)
Hf — M — O, где M — большинство переходных металлов	Данные отсутствуют; можно предполагать сходство с системами на основе ZrO_2 ; некоторые предсказания можно сделать, исходя из особенностей соответствующих двойных систем (—)
Th — M — O, где M — большинство переходных металлов	Данные практически отсутствуют; установлено наличие НТР ThO_2 — UO_2 ; исследованы отклонения от стехиометрии и термодинамические свойства [91] (—)
V — Nb — O	В ПБ-системе V_2O_5 — Nb_2O_5 имеют место широкие области ОТР; установлены ТС $V_2O_5 \cdot Nb_2O_5$ ($T_{пл} = 1125^\circ C$) и $V_2O_4 \cdot Nb_2O_5$ ($T_{пл} = 1810^\circ C$); можно предполагать, что ОТР образуют и другие изоморфные окислы V и Nb (см. табл. 8.1); установлены НТР в системе VO_2 — NbO_2 со структурой рутила [60] (—)
V — Ta — O	Система не исследована, однако установлен псевдобинарный характер системы V_2O_5 — Ta_2O_5 и, вероятно, также систем других окислов аналогично предыдущей системе (—)
V — Cr — O	Система практически не исследована; известно наличие НТР VO_2 — CrO_2 (со структурой рутила) и ТС $VCrO_4$ (также со структурой типа рутила [94]); НТР V_2O_3 — Cr_2O_3 ; возможны ТС (—)
V — Mo — O V — W — O	Данные ограничены; установлено наличие НТР VO_2 — MoO_2 [60]; система V_2O_5 — MoO_3 , вероятно, псевдобинарная (с ОТР и очень низкоплавкой эвтектикой) (—). Возможны ТС (—)

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
V — U — O	Данные отсутствуют (—)
V — Mn — O	Данные ограничены; установлен псевдобинарный характер системы VO_2 — MnO_2 ; система V_2O_3 — M_2O_3 также, вероятно, является псевдобинарной с широкими областями ОТР (—). Шпинель $(V, Mn)_3O_4$? (—)
V — Re — O	Данные практически отсутствуют; известно ТС $VReO_{1-x}$ ($1 > x > 0$) с г. п. у.-решеткой [41c] (—)
V — Np — O V — Pu — O	Данные отсутствуют (—)
V — Fe — O	Система изучена не полностью, но установлено наличие нескольких ТС и широких областей твердых растворов со структурой шпинели и гематита (—). 1) В ПБ-системе V_2O_3 — Fe_2O_3 установлены ОТР и обнаружено превращение в твердом растворе с большой концентрацией V_2O_3 [95] (изучены магнитные свойства и структура методом дифракции нейтронов); установлен ионный характер соединения $VFeO_3$ (тип ильменита?) [96] (—). 2) Шпинели V_2FeO_4 и VFe_2O_4 [96, 97]. 3) ТС $VFeO_4$ имеет уже структуру, отличную от структуры типа рутила (хотя $VRhO_4$ относится к рутилам). FeO , FeV_2O_4 , V_2O_3 и VO последовательно вступают друг с другом в равновесие; первые два растворимы в Fe , последние два — нет. Установлен целый ряд систем, имеющих псевдотройной характер: Fe — V — VO , Fe — VO — V_2O_3 , Fe — V_2O_3 — FeV_2O_4 , Fe — FeV_2O_4 — FeO . VO восстанавливает FeO (ср. [98])
V — Co — O V — Ni — O	Данные отсутствуют; весьма вероятно сходство с системой V — Fe — O (—)
Nb — Ta — O	1) ПБ-система Nb_2O_5 — Ta_2O_5 ; НТР β - Nb_2O_5 с α - Ta_2O_5 ; ТС $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$ [99, 100] (о. ц. т.-структура, $a = 15,77$, $c = 3,84 \text{ \AA}$, $M = 4$; $\rho = 6,76$). 2) Без сомнения, НТР $(Nb, Ta)_2O_3$, $(Nb, Ta)O$, а также NbO_x — TaO_x [11b, 61, 62]

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Nb — Cr — O	ОТР $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; широкая область твердых растворов со структурой рутила и гематита. Исследованы твердые растворы со структурой рутила $\text{NbO}_2 \rightarrow \text{NbCrO}_4 \rightarrow \text{CrO}_2$ [60] (—)
Nb — Mo — O	ОТР $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{MoO}_3$; за пределами этой области MoO_3 при нагреве сильно испаряется; твердые растворы со структурой рутила на основе MoO_2 [60] (—)
Nb — W — O	Очень широкая область ОТР $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{WO}_3$. В ПБ-системе $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ имеется ТС со структурой типа Y [101]: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3$; твердые растворы $\text{NbO}_2 - \text{WO}_2$ со структурой рутила, возможно, НТР; твердые растворы со структурой типа перовскита и тетрагональных вольфрамовых бронз (—)
Nb — U — O	Данные ограничены; установлено наличие ОТР $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{UO}_2$; вероятно, существуют широкие области ОТР $(\text{Nb}, \text{U})\text{O}_2$ (рутил $\leftrightarrow$ флюорит) (—)
Nb — Mn — O	Данные ограничены; вероятно, существуют широкие области твердых растворов со структурой типа рутила и гематита; ТС $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ (структура типа гематита) [102] и Nb_2MnO_6 (тип колумбита); вероятно, ОТР $\text{NbO} - \text{MnO}$ (—)
Nb — Re — O	Данные ограничены; вероятно, ОТР $\text{Nb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow$ тройные перовскиты $\leftrightarrow \text{ReO}_3$ (—)
Nb — Np — O Nb — Pu — O	Данные отсутствуют; вероятно сходство с системой Nb — U — O (—)
Nb — Fe — O Nb — Co — O Nb — Ni — O	ОТР: $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4(\text{CoO})$, $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NiO}$. ТС: со структурой рутила (NbFeO_4 и др.), колумбита (Nb_2FeO_6 и др.) и гематита ($\text{Nb}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и др.) [102]; диморфизм рутил — колумбит в зависимости от температуры; значительные отклонения от стехиометрии. Возможно, ОТР $\text{NbO} - \text{FeO}$, $\text{NbO} - \text{CoO}$ и $\text{NbO} - \text{NiO}$ (—). Определенно должны существовать Nb-содержащие η -окислы (например, $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{O}$ с отклонениями от стехиометрии?), однако сообщения отсутствуют (—)

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Nb — M — O (M — металлы группы Pt)	Известно ТС NbRhO_4 со структурой рутила; возможно, существуют аналогичные соединения Nb с другими металлами платиновой группы (—)
Ta — M — O, где M = Cr, Mo, W, U, Mn, Re, Np, Pu, Fe, Co, Ni	1) Имеются лишь фрагментарные сведения; во многих отношениях эти системы, вероятно, аналогичны системам с ниобием. 2) ТС имеют в основном структуры рутила, колумбита (TaMn_2O_6 , TaFe_2O_6), перовскита. 3) К рутилам относятся TaCrO_4 , TaFeO_4 , TaRhO_4 ; к «трирутилам» (типа тапиолита) — Ta_2FeO_6 , Ta_2CoO_6 и Ta_2NiO_6 . 4) Известны ТС со структурой типа гематита, например $\text{Ta}_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})_4\text{O}_9$ [102]. 5) В системе Ta — Mn — O существуют два ТС [41c]: $\text{Ta}_3\text{Mn}_3\text{O}$ (со структурой типа η -карбида) и TaMn_2O_3 (тип CoSn). 6) Определенно должны существовать также Ta-содержащие η -окислы (например, $\text{Ta}_3\text{Fe}_3\text{O}$, с отклонениями от стехиометрии?), однако сообщения отсутствуют (—)
Cr — Mo — O Cr — W — O	Сведения очень ограничены. 1) Вероятно, существуют НТР $\text{Cr}_3\text{O} - \text{Mo}_3\text{O}(\text{W}_3\text{O})$. 2) Имеются сообщения о НТР $\text{CrO}_2 - \text{MoO}_2$ со структурой типа рутила [60], ТС Cr_2WO_6 со структурой трирутила [103]; возможны ОТР $\text{CrO}_2 - \text{WO}_2$. 3) Определенно должны существовать ОТР $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3(\text{WO}_3)$. 4) Тройные соединения с металлическими свойствами не обнаружены [41c], однако известно соединение «(Cr, Mo, W) $_2\text{O}_3$ », сходное по свойствам с Cr_2O_3 (структура типа гематита, искаженная), в котором отношение $\text{Cr}/\text{Mo}(\text{W}) > 1$ (—)
Cr — U — O	В системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{UO}_2 - \text{O}$ (1200—1600° C) обнаружены ТС $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{U}_3\text{O}_8$ и новая тройная фаза CrUO_4 [104] (ромбическая структура, $a = 4,86_8$, $b = 5,04_8$, $c = 11,78_5$ Å; $M = 4$); фазовые равновесия не исследованы (—)
Cr — Mn — O	Система в целом не исследована; существуют широкие области ОТР $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ и шпинель $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; MnO , вероятно, растворяет некоторое количество окислов Cr, образуя $(\text{Mn}, \text{Cr})\text{O}$ (—)

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Cr — Re — O	Данные ограничены; установлено ТС CrReO_{1-x} (где $1 > x > 0$) с г. п. у.-решеткой [41с] (—)
Cr — Np — O Cr — Pu — O	Данные отсутствуют (—)
Cr — Fe — O	1) Имеется ориентировочная полная диаграмма состояний [105] (ср. [67]). 2) НТР $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (структура типа гематита); НТР $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели (хромит), простирающийся при высоких температурах до гипотетического состава Cr_3O_4 (—). 3) Исследована магнитная структура сплавов системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [106]
Cr — Co — O Cr — Ni — O	Системы в целом не исследованы, что вызывает удивление ввиду важной роли, которую играют оксидные фазы этих систем на сплавах типа нержавеющей сталей и др.; однако известно, что существуют шпинели $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, которые при высоких температурах, без сомнения, находятся в равновесии с « Cr_3O_4 »; можно предполагать наличие сильных отклонений от стехиометрии с возникновением шпинелей типа $M_2\text{O}_3$ (близких по структуре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); сообщалось [107] о существовании $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ как единственного ТС на псевдобинарном разрезе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ (—)
Mo — W — O	1) ПБ-система $\text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ простая эвтектическая; ТС $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой, отличной от структуры исходных простых окислов (возможно, что это двойная эвтектика) (—). 2) Целая серия ТС состава $M_n\text{O}_{3n-1}$ (на основе низших окислов), где $n = 8 \div 12, 14$, а $M = \text{Mo}, \text{W}$ в различных соотношениях [7с]; (ср. Mo — O и W — O, табл. 8.1) (—)
Mo — U — O	Данные отсутствуют (—)
Mo — Mn — O	Система полностью не исследована; существует ТС $\text{Mo}_3\text{Mn}_3\text{O}$ (η -окисел [41с]); возможно, имеется ТС MoMnO_4 со структурой типа рутила (?) (—)

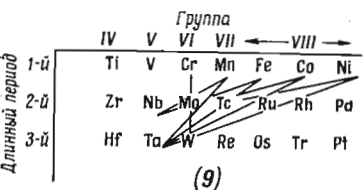
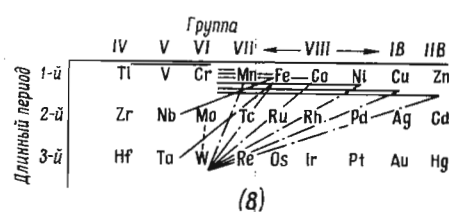
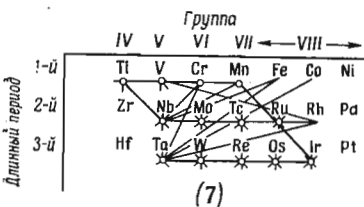
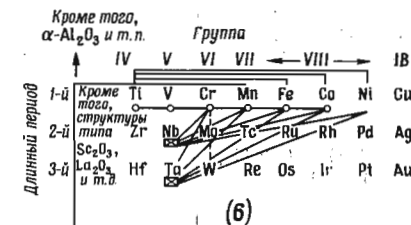
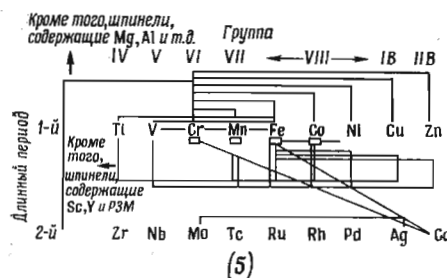
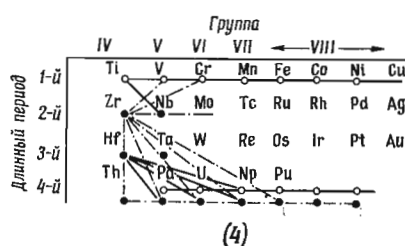
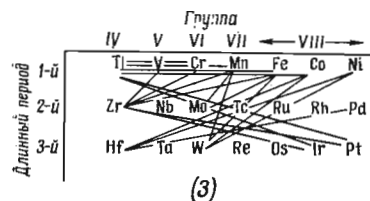
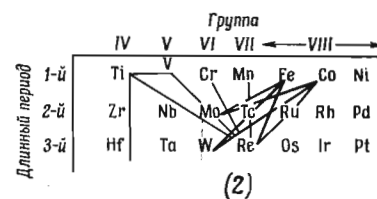
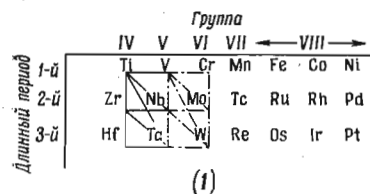
Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
Mo — Re — O Mo — Np — O Mo — Pu — O	Данные отсутствуют (—)
Mo — Fe — O Mo — Co — O Mo — Ni — O	Полностью фазовые равновесия не изучены, однако известно, что существуют: 1) ТС Mo_3M_3O ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) со структурой η -карбида, характеризующиеся наличием областей гомогенности. 2) ТС приблизительного состава MoFeO и MoCoO (« MoNiO » отсутствует) с гексагональной структурой, родственной структуре карбидов типа $M_2\text{C}$; в идеале это окисные аналоги гемикарбидов, хотя состав их изменяется от MoMO до $\text{MoMO}_{0.8}$ (как и в случае карбидов, решетка дефектна по неметаллу) (—). 3) ТС CoMoO_4 и NiMoO_4 , имеющие моноклинную структуру [108]. 4) Двойной окисел Mo и Ni со структурой $\beta\text{-Mn}$ [109] и, без сомнения, многие другие соединения
W — U — O	Данные ограничены; сообщалось о существовании двойных окислов [110]; весьма вероятно образование ОТР $\text{WO}_2 - \text{UO}_2$, характеризующихся отклонениями от стехиометрии (—)
W — Mn — O	Система в целом не исследована; установлено ТС $\text{W}_3\text{Mn}_3\text{O}$ (η -окисел) [41с]; ТС WMnO_4 (минерал «хьюберит») со структурой, очень близкой к структуре рутила (—)
W — Re — O	Данные ограничены; большой интерес в структурном отношении должна представлять ПБ-система $\text{WO}_3 - \text{ReO}_3$ ввиду возможности образования фаз со структурой, производной от структурного типа перовскита (—)
W — Np — O W — Pu — O	Данные отсутствуют (—)

Продолжение табл. 8.5

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
W — Fe — O W — Co — O W — Ni — O	Полностью фазовые равновесия не изучены, однако известно, что существуют: 1) ТС W_3M_3O (где $M = Fe, Co, Ni$) со структурой η -карбида и областями гомогенности. 2) ТС приблизительного состава $WFeO$ и $WCoO$ (« $WNiO$ » отсутствует) со структурой гемикарбидов M_2C ; ср. комментарии по поводу соответствующих систем с молибденом. 3) ТС $WFeO_4$ (минерал «ферберит», изоморфный $MnWO_4$ со структурой, производной от вольфрамита) (—). Сообщалось о наличии у колумбита Fe_2WO_6 двух модификаций [103]
U — Mn — O U — Re — O	Данные отсутствуют (—)
U — Np — O U — Pu — O	Системы детально не изучены; предполагается наличие широких рядов твердых растворов между изоморфными простыми окислами (—). Исследована высокотемпературная область диаграммы состояния системы $UO_2 - PuO_2$ (НТР) [111]
U — Fe — O U — Co — O U — Ni — O	Данные отсутствуют (—)
Mn — Re — O	Данные ограничены; обнаружено ТС $MnReO_{1-x}$, где $1 > x > 0$ (г. п. у.-структура)
Mn — Np — O Mn — Pu — O	Данные отсутствуют (—)
Mn — Fe — O Mn — Co — O Mn — Ni — O	Полностью системы не изучены. 1) ПБ-система $MnO - FeO$; широкие области ОТР, однако НТР отсутствуют [112]. 2) ПБ-системы $Mn_2O_4 - MnO \cdot Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ (структура типа шпинели). При высоких температурах (выше $1160^\circ C$) — НТР, т. е. имеет место переход гаусманита из низкотемпературной тетрагональной в высокотемпературную кубическую модификацию. При низких температурах широкие области ОТР [113] (до 55% Mn_2O_4 в Fe_3O_4 при $400^\circ C$). 3) ПБ-система $Mn_2O_3 - Fe_2O_3$; ОТР (не НТР!) [114].

Продолжение табл. 8.5

Система	Основные соединения или твердые растворы; примечания
	4) Системы окислов различного стехиометрического состава не изучены; в [115] система $Fe - Mn - O$ в целом рассматривается с точки зрения состава шлаков; в [116] рассмотрена растворимость O в жидких сплавах $Fe - Mn$. 5) В ПБ-системах $MnO - CoO$ и $MnO - NiO$ предполагаются широкие области ОТР; в ПБ-системе $Mn_2O_4 - Co_3O_4$ предполагается наличие ОТР (—); см. также [117]: $Mn_2O_4 \leftrightarrow Co_3O_4$
Re — Np — O Re — Pu — O	Данные отсутствуют (—)
Re — Fe — O Re — Co — O Re — Ni — O	Данные ограничены; известны ТС $ReFeO_{1-x}$ и $ReCoO_{1-x}$, где $1 > x > 0$, с г. п. у.-решеткой. Возможно, существует аналогичное соединение никеля: « $ReNiO_{1-x}$ », однако сведения о нем в литературе отсутствуют (—)
(Np, Pu) — (Fe, Co, Ni) — O	Данные отсутствуют (—)
Fe — Co — O	НТР $FeO - CoO$; НТР $Fe_3O_4 - CoO \cdot Fe_2O_3 - Co_3O_4$ [118]; ОТР $Fe_2O_3 \rightarrow Co_2O_3$ (—)
Fe — Ni — O	НТР $FeO - NiO$; ОТР $Fe_2O_3 \rightarrow NiO \cdot Fe_2O_3$ (исследовалась растворимость кислорода в сплавах $Fe - Ni$, а не растворимость окислов [119]) (—). NiO восстанавливается в контакте с Fe [120] (диффузия атомов кислорода происходит от Ni к $\gamma-Fe$)
Co — Ni — O	НТР $CoO - NiO$ (—). Системы $Fe - Co - O$, $Fe - Ni - O$, $Co - Ni - O$ в целом изучены недостаточно, требуются дополнительные исследования



Параллельно с табл. 8.5 в табл. 8.6 и на фиг. 8.12 дается классификация двойных окислов по их основным структурным семействам. Вспомогательные диаграммы, представленные на фиг. 8.12, показывают области существования этих семейств на фоне блока переходных металлов в периодической таблице элементов. Атомы, участвующие в образовании данной структуры, соединены линиями. Картина этих соединений представляет большой интерес, причем не последнее значение имеет возможность предсказания новых сложных окислов.

8.4.2. Обзор двойных окислов по структурным семействам

Ниже представлен обзор двойных окислов по структурным семействам в порядке увеличения содержания кислорода. За отправную точку взято семейство о. ц. к.-структур, а именно твердые растворы кислорода в металлических Ti, Zr и др.; в V и VI группах периодической системы вместо этих твердых растворов образуются субокислы с новыми структурами, родственными о. ц. к.-структуре. Растворимость кислорода в о. ц. к.-модификациях переходных металлов последующих групп очень мала (см. гл. 3), поэтому эти металлы уже не проявляют склонности к образованию субокислов.

Ф и г. 8.12. Некоторые двойные окислы переходных металлов, сгруппированные по изоморфным семействам.

Металлы-партнеры соединены линиями; стехиометрический состав указан формулами (но с некоторыми оговорками).

(1) Семейство о. ц. к.-окислов: — ограниченные твердые растворы кислорода; - - - субокислы со структурами, производными от о. ц. к.-структуры (например, V_4O , Nb_4O , Cr_3O , W_3O).

(2) Семейство г. п. у.-окислов: — ограниченные твердые растворы кислорода; — окислы типа $(A, B)O_x$, где $(A, B) \approx 1$; $0,4 < x < 1$.

(3) η-окислы: A_3B_3O ; можно провести и другие соединительные линии.

(4) Окислы с г. п. к.-решеткой металлических атомов: $(A, B)O$ и $(A, B)O_2$.

а) окислы со структурой типа NaCl ○—○; б) окислы со структурой типа CaF_2 ●—●. В случае окислов типа а) всегда имеются соответствующие бинарные соединения; среди окислов типа б) известны такие, которые существуют только в виде тройных соединений; для структур общего типа характерны значительные отклонения от стехиометрии.

(5) Семейство шпинелей: $(A, B)_2O_4$. Возможно, существуют и другие шпинели с участием элементов 2-го длинного периода. Возможны варианты структуры типа γ- Fe_2O_3 . Существуют, кроме того, гексагональные структуры, производные от структурного типа шпинели, а также шпинели, содержащие Ga, In, Ge, Sn и т. д.

(6) Семейство гематитов: $(A, B)_2O_3$; □—□ структура типа гематита (неупорядоченная); ○—○ структура типа ильменита; ⊠—⊠ структура типа $A_2B_2O_9$ (упорядоченная).

Семейство перовскитов ABO_3 . Сюда же относятся $CaTiO_3$ и некоторые другие шпинели, содержащие непереходные металлы. От структуры типа перовскита отходят также структуры вольфрамовых и других «бронз» и т. п.

(7) Семейство рутилов: $(A, B)O_2$. ○—○ твердые растворы простых рутилов друг в друге; — рутилы типа ABO_2 (для структуры этого семейства характерны значительные отклонения от стехиометрии).

(8) «Рутилоподобные» окислы: ABO_4 . Двойные соединения этого типа отсутствуют, так как структура основывается именно на наличии двух различных металлов.

а) тип $CrVO_4$, неупорядоченная структура (—); б) тип вольфрамит $FeWO_4$, упорядоченная структура (—). Другими производными от структурного типа рутила (с участием непереходных металлов) являются $CaWO_4$ (шеелит) и некоторые другие сходные с ним структурные типы.

(9) Семейство колумбитов: A_2BO_6 (часто эта структура выступает в качестве полиморфной модификации структуры рутила).

При последующем обсуждении необходимо помнить о возможности проявления полиморфизма. Структуры, указанные для каких-либо пар металлов, существуют в определенном интервале температур, но вовсе не обязательно при всех температурах, при которых устойчива данная твердая фаза. И наоборот, одинаковым составам могут соответствовать несколько различных структур, а не только какая-либо одна (это часто наблюдается, например, в случае семейств рутила, колумбита и близких к ним структур).

Таблица 8.6

Классификация двойных окислов по структурным семействам

(1) Семейство окислов с о. ц. к.-решеткой
(с атомами кислорода в междоузлиях)

- 1.1. Не искаженная о. ц. к.-структура: взаимные твердые растворы $[\beta\text{-(Ti, O)}, \beta\text{-(Zr, O)}, \beta\text{-(Hf, O)}, (\text{V, O}), (\text{Nb, O}), (\text{Ta, O})]$.
- 1.2. Незначительно искаженные о. ц. к.-структуры: взаимные твердые растворы $[\text{V}_{10}\text{O} - \text{V}_4\text{O}, \text{Nb}_4\text{O}, \text{Ta}_4\text{O}, \text{«NbO}_x\text{»}, \text{«NbO}_y\text{»}, \text{«TaO}_y\text{»}, \text{«TaO}_z\text{»}]$ (включая неустойчивые субокислы) (—)¹⁾.
- 1.3. Структуры, производные от о. ц. к.: $\text{Cr}_2\text{O}, \text{Mo}_2\text{O}, \text{W}_2\text{O}$ (тип $\beta\text{-W}$) и их твердые растворы.

Существование этих субокислов прекращается в VII группе: сведения о взаимной растворимости субокислов металлов IV—VI групп и о возможности образования новых смешанных соединений очень ограничены (хотя они и могут оказываться очень важными) (—).

(2) Семейство окислов с г. п. у.-решеткой
(с атомами кислорода в междоузлиях)

- 2.1. Взаимные твердые растворы $[\alpha\text{-(Ti, O)}, \alpha\text{-(Zr, O)}, \alpha\text{-(Hf, O)}]$. Незначительно искаженные г. п. у.-структуры: V_{13}O_7 (возможно, существуют также стабилизированные кислородом г. п. у.-модификации ниобия и тантала, хотя достоверных сведений не имеется) (—).
- 2.2. Окислы $(A, B)\text{O}_x$, где $A : B \approx 1 : 1$, x изменяется от $\sim 0,4$ до $1,0$; $A = \text{Mo, W, Re}$; когда $A = \text{Mo, W}$, $B = \text{Fe, Co}$; когда $A = \text{Re}$, $B = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co}$. Пока в литературе имеются сведения только об этих окислах, однако, возможно, существуют и многие другие (—).

Интервал отклонений от стехиометрии: от $\sim A_2B_2\text{O}$ до ABO ; « ABO » — в данном случае лишь идеальная структурная формула, так же как M_2C в карбидах с такой же структурой (L'_3), но с нестехиометричностью.

Примечания:

а) По имеющимся на сегодняшний день данным к металлам, образующим окислы данного семейства, относятся такие, которые в сплавах, не содержащих кислорода, дают σ -фазы и фазы Лавеса; возможно, это правило справедливо во всех случаях без исключения (—).

б) Было бы интересно выяснить характер взаимодействия между окислами классов 2.1 и 2.2; весьма вероятно, что в системе $\text{Ti} - A - B - \text{O}$ (например, $\text{Ti} - \text{Mo} - \text{Fe} - \text{O}$) может существовать непрерывный ряд твердых растворов $\alpha\text{-(TiO)} \leftrightarrow (\text{Mo, Fe})\text{O}$ (—).

(3) Окислы со структурой типа η -карбида, $A_3B_3\text{O}$

$\text{Cr}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Mn}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Co}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Rh}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Ir}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Pd}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{Pt}_3\text{Ti}_3\text{O}, \text{V}_3\text{Zr}_3\text{O}, \text{Cr}_3\text{Zr}_3\text{O}, \text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{O}, \text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{O} (?)$, $\text{Rh}_{1,8}\text{Zr}_{4,2}\text{O}, \text{Pd}_2\text{Zr}_4\text{O}$,

¹⁾ Знак (—) указывает на необходимость дальнейших исследований.

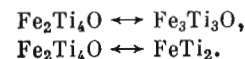
Продолжение табл. 8.6.

$\text{Ir}_{1,8}\text{Zr}_{4,2}\text{O}, \text{Pt}_{1,6}\text{Zr}_{4,4}\text{O}, \text{Ni}_2\text{Hf}_4\text{O}, \text{Pd}_2\text{Hf}_4\text{O}, \text{Mn}_3\text{Ta}_3\text{O}, \text{Mn}_3\text{Mo}_3\text{O}, \text{Mn}_3\text{W}_3\text{O}, \text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{O}, \text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}, \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{O}, \text{Co}_3\text{W}_3\text{O}, \text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{O}, \text{Ni}_3\text{W}_3\text{O}$.

Примечания:

а) Несомненно, существуют и другие соединения, например $\text{Fe}_3\text{Ta}_3\text{O}, \text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{O}$ и т. д. (—).

б) Состав окислов этого семейства не всегда точно соответствует стехиометрической формуле M_3O . Как отношение A/B , так и отношение M/O могут изменяться; в последнем случае вплоть до полного отсутствия кислорода. Типичные примеры:



в) Структура η -карбида, встречающаяся у субокислов, возможно, является не единственной структурой, типичной для карбидов и нитридов, которую могут принимать окислы; например, возможно, существуют окислы со структурой типа $M_{23}C_6, M_7C_3, \text{Fe}_3C$ или WC (?) (—).

(4) Семейство окислов с г. ц. к.-решеткой
(с атомами кислорода в междоузлиях)

- 4.1. Окислы со структурой типа NaCl : взаимные твердые растворы $[\text{TiO}, \text{VO}, (\text{CrO}?), \text{MnO}, \text{FeO}, \text{CoO}, \text{NiO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{NbO}, \text{TaO}, \text{PaO}, \text{UO}, \text{NpO}, \text{PuO}]$ (при благоприятном соотношении атомных радиусов и валентностей).

Примечание:

Двойные окислы со структурой типа NaCl , существующие только в виде тройных соединений, подобно двойным окислам с г. п. у.-структурой (типа рассмотренных выше $AB\text{O}_x$), пока не обнаружены, но возможность их существования не исключается (см. стр. 184) (—).

- 4.2. Окислы со структурой типа CaF_2 : взаимные твердые растворы $[\text{ZrO}_2, \text{стабилизированный, например, магнием или кальцием; HfO}_2, \text{ThO}_2, \text{PaO}_2, \text{UO}_2, \text{NpO}_2, \text{PuO}_2, \text{AmO}_2 \text{ и т. д.}]$, в том числе при наличии отклонений от стехиометрии; кроме того, следующие двойные окислы: $(\text{Ti, Fe})\text{O}_2, (\text{Ti, Co})\text{O}_2, (\text{Ti, Ni})\text{O}_2; (\text{Zr, V})\text{O}_2; (\text{Zr, Cr})\text{O}_2, (\text{Zr, Mo})\text{O}_2, (\text{Zr, W})\text{O}_2, (\text{Zr, Mn})\text{O}_2$ (описаны в литературе) и, вероятно, многие другие (—).

(5) Семейство шпинелей A_2BO_4

Шпинели железа

MnFe_2O_4
 Fe_3O_4
 CoFe_2O_4 ¹⁾
 NiFe_2O_4
 CuFe_2O_4 ²⁾
 ZnFe_2O_4
 CdFe_2O_4
 $(\text{MgFe}_2\text{O}_4)$

Шпинели кобальта

(Co_3O_4)
 NiCo_2O_4
 CuCo_2O_4 ³⁾
 ZnCo_2O_4 ³⁾
 CdCo_2O_4
 $(\text{MgCo}_2\text{O}_4?)$

Шпинели марганца

Весьма вероятно существование соединений $(\text{Fe, Ca, Ni, Cu, Zn, Cd})\text{Mn}_2\text{O}_4$, хотя требуется подтверждение (—)

¹⁾ Возможно изменение состава за счет взаимозамещений Fe/Co до FeCo_2O_4 (?).

²⁾ Кубическая структура только при высоких температурах, при низких тетрагональная; возможно, это относится также к ZnFe_2O_4 (?).

³⁾ Возможно, существует (—).

Продолжение табл. 8.6

Шпинели хрома	Шпинели ванадия	Шпинели титана
MnCr ₂ O ₄	MnV ₂ O ₄	MnTi ₂ O ₄
FeCr ₂ O ₄ (хромит)	FeV ₂ O ₄ — VFe ₂ O ₄	FeTi ₂ O ₄ — TiFe ₂ O ₄
CoCr ₂ O ₄	CoV ₂ O ₄ — VCo ₂ O ₄	CoTi ₂ O ₄ — TiCo ₂ O ₄ (?)
NiCr ₂ O ₄	(NiV ₂ O ₄ — VNi ₂ O ₄ ¹⁾)	NiTi ₂ O ₄ (?) ¹⁾
CuCr ₂ O ₄	CuV ₂ O ₄ (?)	CuTi ₂ O ₄ (?) ¹⁾
ZnCr ₂ O ₄	ZnV ₂ O ₄	ZnTi ₂ O ₄
CdCr ₂ O ₄	CdV ₂ O ₄ (?)	(TiMg ₂ O ₄)
(MgCr ₂ O ₄)	(MgV ₂ O ₄)	(возможно, и другие)
Шпинели алюминия	Прочие шпинели	
MnAl ₂ O ₄	ZnRh ₂ O ₄	MgGa ₂ O ₄
FeAl ₂ O ₄	MgRh ₂ O ₄	CdGa ₂ O ₄
CoAl ₂ O ₄	GeNi ₂ O ₄	ZnAl ₂ O ₄
NiAl ₂ O ₄	SnCo ₂ O ₄	MgIn ₂ O ₄
CuAl ₂ O ₄	SnZn ₂ O ₄	MoAg ₂ O ₄
ZnAl ₂ O ₄	SnMg ₂ O ₄	MoNa ₂ O ₄
CdAl ₂ O ₄	SnAl ₂ O ₄	WN ₂ O ₄
(MgAl ₂ O ₄) (собственно «шпинель»)	ZnGa ₂ O ₄	

Известны также шпинели, содержащие Ge и Si (четырёхкомпонентные, в связи с необходимостью поддержания электронного баланса), например (Ge, Cr)LiO₄, (Ge, Rh)LiO₄ (—).

(6) Семейство гематитов (A,B)₂O₃

- 6.1. Неупорядоченные твердые растворы полупроводников окислов [Ti₂O₃, V₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, (Co₂O₃?)¹⁾, Al₂O₃].
- 6.2. Илмениты: MnTiO₃, FeTiO₃, CoTiO₃, NiTiO₃, MgTiO₃, CdTiO₃, ZnTiO₃; возможны и другие (—).
- 6.3. Ниобаты и танталаты типа A₂B₄O₉: Nb₂Mn₄O₉, Nb₂Fe₄O₉, Nb₂Co₄O₉; вероятно, Nb₂Bi₄O₉, Nb₂Mg₄O₉ и аналогичные танталаты. Сюда же можно отнести структуры, родственные типу гематита, но с упорядоченным распределением ионов A и B, а также слегка разупорядоченные (Cr, Mo)₂O₃, (Cr, W)₂O₃.
- 6.4. Возможно, существуют также двойные окислы (стехиометрического состава M₂O₃) со структурами типа Sc₂O₃ (кубическая), La₂O₃, Ti₂O₃, As₂O₃ (—).

(7) Семейство рутилов AO₂ (включая «трирутилы»)

- 7.1. Взаимные твердые растворы [TiO₂, VO₂, CrO₂, MnO₂, NbO₂, MoO₂, TaO₂, RuO₂, TaO₂, WO₂, ReO₂, OsO₂, IrO₂] при благоприятных размерном и электронно-валентном соотношениях.

Примечание:

Возможно, что TaO₂ существует также в виде модификации со структурой типа CaF₂, учитывая его граничное положение (—).

- 7.2. Двойные окислы: NbCrO₄, NbMnO₄, NbFeO₄, TaCrO₄, TaMnO₄, TaFeO₄, VRhO₄, NbRhO₄, TaRhO₄; TaGaO₄, AlSbO₄, CrSbO₄, FeSbO₄, RhSbO₄, (Nb, Cr)_aO_b, (Nb, Mn)_aO_b, (Nb, Fe)_aO_b и т. д. (также аналогичные соединения тантала), где, как правило, отношение a : b = 1 : 4, но может изменяться в широких пределах; MoMnO₄? Некоторые из этих соединений обладают структурой трирутила, но, как правило, трирутилы имеют состав AB₂O₆ и склонны к диморфизму, встречаясь также среди соединений типа колумбитов состава A₂BO₆ [см. разд. (9)].

¹⁾ Возможно, существует (—).

Продолжение табл. 8.6

(8) Структуры, ABO₄, производные от типа рутила (1-я группа): тип CrVO₄ и тип вольфрамит FeWO₄

- 8.1. Неупорядоченные структуры типа CrVO₄: CrVO₄, CrMnO₄¹⁾, CrFeO₄¹⁾, CrCoO₄, CrNiO₄, CrCuO₄, CrZnO₄; кроме того, TiVO₄ и TiZrO₄ (?).
- 8.2. Упорядоченные структуры типа FeWO₄: WMnO₄, WFeO₄ (вольфрамит), WCoO₄, WNiO₄, WCuO₄ (?), WZnO₄, WMgO₄, NbFeO₄, TaFeO₄, NbInO₄, TaInO₄, NbScO₄, TaScO₄; возможны также соединения, содержащие Mo вместо W, и другие варианты.

Примечания:

а) Типы 8.1 и 8.2 могут также соответствовать высокотемпературной и низкотемпературной модификациям некоторых из перечисленных соединений.

б) Обнаружены моноклинно искаженные варианты этих структур в CoMoO₄ и NiMoO₄.

в) Более отдаленное сходство с окислами этой группы имеют окислы семейств шеелита (CaWO₄), барита (BaSO₄), циркона (ZrSiO₄) и некоторых других (—).

К данной группе окислов можно отнести также «фергуссониты» YTaO₄ и многочисленные танталаты и ниобаты РЗМ типа ABO₄.

(9) Структуры A₂BO₆, производные от структурного типа рутила (2-я группа): колумбиты

- 9.1. Nb₂MnO₆, NbFeO₆, Nb₂CoO₆, Nb₂NiO₆, Ta₂MnO₆, Ta₂FeO₆ и (Nb, Ta)_a(Mn, Fe, Co, Ni)_bO_c, где отношение a : b : c может в широких пределах отклоняться от идеального (2 : 1 : 6); обычно между указанными соединениями существует полная взаимная растворимость.
- 9.2. Nb₂PbO₆, Ta₂PbO₆, Nb₂SnO₆, Nb₂(Ca, Sr, Ba)O₆, Ta₂(Ca, Sr, Ba)O₆, Fe₂WO₆ и Cr₂WO₆ (колумбитоподобные трирутилы); несомненно, имеются и другие представители (—).

¹⁾ Не обнаружены, но существование их считается весьма вероятным.

8.4.3. Дальнейшие комментарии по классам двойных окислов (табл. 8.6 и фиг. 8.12)

(1) Твердые растворы на основе о. ц. к.-структуры. Широкие области о. ц. к.-твердых растворов кислорода характерны только для металлов IV и V групп; однако можно считать, что о. ц. к.-субоксидные фазы, образующиеся у металлов V и VI групп, есть результат эволюции структуры таких твердых растворов. Таким образом, при легировании кислородсодержащего титана ниобием или вольфрамом по мере возрастания концентрации этих металлов постепенно должно наблюдаться перераспределение атомов и искажение о. ц. к.-элементарной ячейки, приводящее к возникновению структур, характерных для фаз типа NbO_x, TaO_y и т. п. (где x и y — малые, вероятно, переменные дроби) и типа W₃O, и должны реализовываться промежуточные стадии выделения субокислов. Однако данный вопрос очень плохо изучен, несмотря на несомненную важность

этих процессов, происходящих, в частности, в тонких поверхностных пленках и определяющих устойчивость сплавов против окисления.

Тетрагональная фаза VO_w ($w = 0,1 \div 0,25$), еще очень близкая по структуре к о. ц. к.-твердому раствору кислорода в металлическом ванадии, у следующих металлов V группы переходит в суб-окислы кофстадовского типа: NbO_x , NbO_y , TaO_z и др., где x , y и z , вероятно, того же порядка, что и w в VO_w . При легировании можно ожидать широкой, хотя и не обязательно полной, взаиморастворимости. (Здесь, как нам кажется, лежит плодотворная область исследований, которые можно проводить с помощью электронно-микроскопических и электронно-дифракционных методов на тонких пленках, получаемых на металлической подложке.) При переходе к металлам VI группы появляются фазы со структурой типа A15: Cr_3O , Mo_3O , W_3O . Основное различие между ними состоит в разной степени упорядоченности, а также в разной концентрации вакансий; при легировании степень упорядоченности, естественно, будет меняться.

В более широком плане окислы типа W_3O составляют лишь одну из ветвей обширного семейства интерметаллических фаз со структурой типа A15. Другими представителями являются Mo_3Si , Cr_3Si , V_3Si (см. гл. 7) и многочисленные чисто интерметаллические соединения A_3B , где A — элементы IV — VI групп, а B — элементы групп Mn, Fe, Co, Ni или Cu; в качестве элемента B могут также выступать Ge, Sn (например, Nb_3Sn), Si, Al (например, Nb_3Al), Ga; As и Sb. Таким образом, в некоторых случаях при легировании металлов IV — VI групп можно ожидать стабилизации твердых растворов со структурой типа W_3O (обзор фаз со структурой типа W_3O с точки зрения размеров образующих их атомов и их электронного строения дается в работах [121, 122].)

(2) Окисные фазы с г. п. у.-решеткой. Окисные фазы с г. п. у.-решеткой — это главным образом стабилизированные кислородом твердые растворы α -(Ti, O), α -(Zr, O) и α -(Hf, O) («псевдоокислы» типа Ti_3O , обсуждавшиеся выше) и их взаимные твердые растворы.

При добавлении металлов V группы по достижении некоторой концентрации эти псевдоокислы могли бы переходить в окислы нового типа, очень сходные с карбидами и нитридами: V_2C , Nb_2C , Nb_2N и т. д. Близок к этому описанный в литературе « $V_{13}O_7$ »; аналогичные соединения, вероятно, существуют и в случае Nb и Ta, хотя в литературе сведения об их существовании отсутствуют. Наиболее интересный момент, однако, заключается в существовании истинных двойных окислов с г. п. у.-структурой состава ABO_x , где $B = Fe$ или Co, когда $A = Mo$ или W, и $B = Ti$, V, Cr, Mn, Fe, Co, когда $A = Re$, т. е. окислов, в которых металлический компонент представлен комбинацией переходных металлов первого длинного периода с тяжелыми переходными металлами VI и VII групп. Вероятно, имеются и другие представители этой группы окислов, в том числе

Tc-содержащие. Состав этих окислов определяется формулой ABO_x ($x = 0,4 \div 1,0$), но « ABO » — это лишь формула, отвечающая заполнению всех узлов решетки; фактически же в решетке всегда имеются вакансии. Это семейство двойных окислов с г. п. у.-структурой в настоящее время стоит особняком от простых г. п. у.-окислов, т. е. от рассмотренных выше ограниченных твердых растворов типа α -(Ti, O); однако, как отмечалось в табл. 8.6, они могут образовывать между собой твердые растворы, если этому благоприятствуют размерный фактор и условия электронного баланса. Даже беглый взгляд на диаграмму (2) на фиг. 8.12 показывает, что аналогичные двойные окислы могут давать Nb и Ta и, возможно, некоторые из металлов семейства платины. В случае рения возможна также «комбинация» с самим металлическим рением, который уже имеет г. п. у.-структуру; это означает образование твердого раствора кислорода в рении, стабилизации которого способствуют добавки металлов первого длинного периода¹⁾. С другой стороны, необходимо отметить, что в состав рассматриваемых двойных окислов входят те же пары металлов, которые образуют η -карбиды типа M_6C , например $Fe_3W_3C \leftrightarrow FeWO_x$ ($0,4 < x < 1$).

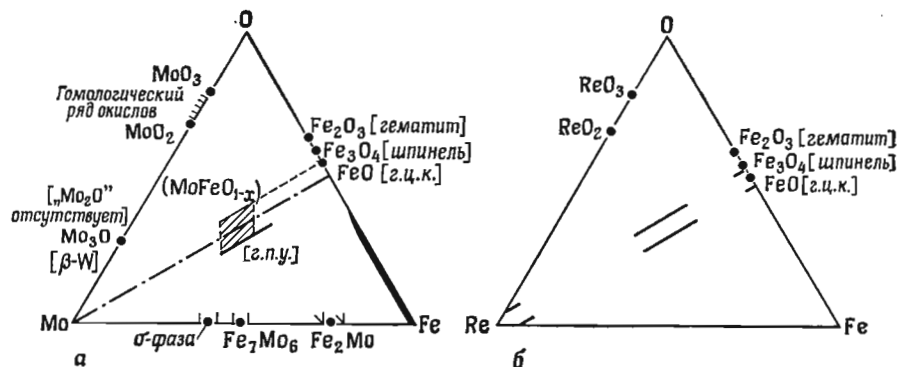
Отметим также следующий момент: как указывалось в табл. 8.6 (примечание «а» к п. 2.2), те комбинации металлов, которые в отсутствие элементов внедрения дают σ -фазы и фазы Лавеса, при низких концентрациях кислорода образуют г. п. у.-структуры, а при низких концентрациях углерода или азота — структуры типа η -карбида. Относительные размеры атомов этих далеких друг от друга металлов-партнеров, вероятно, играют здесь более важную роль, чем электронные факторы, и образование этих соединений, по-видимому, определяется теми же правилами, справедливость которых в настоящее время достаточно надежно установлена для фаз Лавеса и σ -фаз.

Полезно представить эти соотношения схематически. На фиг. 8.13 приведены типичные тройные системы: Mo — Fe — O и Re — Fe — O.

В системе Mo — Fe — O при приблизительно эквимольном соотношении металлов образуется г. п. у.-соединение состава M_2O с довольно широкой областью гомогенности. Ни « Mo_2O », ни « Fe_2O » в этой системе, конечно, не существует, так что предположение об образовании M_2O на псевдобинарном разрезе типа $M'_2O - M''_2O$ отпадает. Наибольший интерес представляет в этой системе разрез Mo — FeO. Двойной г. п. у.-окисел MoFeO определенно относится к этому разрезу. Мы имеем по этому разрезу последовательность структур о. ц. к. $\rightarrow$ г. п. у. $\rightarrow$ г. ц. к. (образуемых атомами металла

¹⁾ Оглядываясь назад на вводные главы, в которых мы обсуждали структуру чистых металлов (фиг. 1.1 и 2.4), мы видим, как за счет небольших добавок элементов внедрения, в данном случае кислорода, оказываются связанными воедино два совершенно изолированных семейства г. п. у.-структур переходных металлов: IV группы (Ti, Zr, Hf) и VII и VIII групп (Re, Os, Ir, Ru).

с атомами кислорода в междоузлиях). Эта последовательность хорошо знакома нам по многим другим рассмотренным прежде системам, например $V \rightarrow V_2C \rightarrow VC$ или $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-(Ti, C)} \rightarrow \text{TiC}$ и т. п. Данный случай вполне можно рассматривать как еще одну вариацию на знакомую тему: г. п. у.-структура как состояние, промежуточное между о. ц. к.- и г. ц. к.-структурами. Кроме того, область гомогенности у этого двойного г. п. у.-окисла, как и в случае FeO, вероятно, обусловлена дефектным характером металлической подрешетки, однако этот вопрос требует дополнительного исследования. Фиг. 8.13, а



Фиг. 8.13. Схематическое изображение диаграмм состояния тройных систем Mo — Fe — O (а) и Re — Fe — O (б). Показаны лишь отдельные фазы.

В квадратных скобках указаны структурные типы.

показывает также, что прибавление кислорода к σ-фазе или фазе Лавеса приводит к стабилизации двойного окисла с г. п. у.-структурой, тогда как углерод в аналогичных случаях стабилизирует структуру типа η-карбида.

Аналогичные псевдобинарные системы дают Mo — CoO, W — FeO, W — CoO и, возможно, W — NiO с образованием г. п. у.-фазы «WNiO» (?). Границы областей гомогенности г. п. у.-фаз типа ABO в тройных системах, особенно характер и величина отклонений от стехиометрии, в настоящее время практически не изучены; на фиг. 8.13 предположительно указано, что эти области тяготеют к «FeO».

С другой стороны, в системе Re — Fe — O (фиг. 8.13, б) на псевдобинарном разрезе Re — FeO имеется естественная последовательность структур (г. п. у.-Re) → (г. п. у.-ReFeO) → (г. ц. к.-FeO); между первыми двумя фазами существует возможность образования непрерывного ряда твердых растворов, по крайней мере при высоких температурах. Аналогичные ряды твердых растворов, вероятно, могут существовать и в системах Re с CoO, MnO, (CrO), VO и TiO, причем границы областей их существования должны определяться соотношением металлов в составе окисла.

(3) η-окислы. Как было отмечено в табл. 8.6, общая картина распространенности η-окислов суммарного состава M_6O еще далеко не ясна. Помимо окислов, приведенных в табл. 8.6 [разд. (3)], определенно существуют многие другие, например содержащие Nb, Re и металлы семейства платины. Некоторые вполне реальные возможности указаны на фиг. 8.12 (3). (Весьма полезное дополнение к работам Ростокера [32] и Шёнберга [41] было сделано недавно Невиттом [121].)

В отличие от η-карбидов и нитридов η-окислы могут образовываться и на основе металлов одного только первого длинного периода; все они (по имеющимся в настоящее время данным) в этом случае обязательно содержат Ti. Однако это может объясняться особенностями проведенных исследований, и в принципе возможно существование, например, η-окислов на основе V (V_3Fe_3O и др.?). Вообще же, как видно из табл. 8.6 и фиг. 8.12 (3), металлы, входящие в состав η-окислов, относятся к следующим группам: А — металлы первого длинного периода, В — металлы первых трех длинных периодов. Однако Невитт [121] указывает, что к образованию η-окислов приводят и некоторые комбинации металлов второго и третьего длинных периодов, например Zr_4Pd_2O , $Zr_{4,4}Pt_{1,6}O$, причем соотношение металлов может меняться в широких пределах. Причиной этого определенно является изменение отношения радиусов атомов металлов r_A/r_B (в приведенных примерах — от 1,08 до 1,26), однако эта причина не является единственной, и важное значение должна иметь также электронная концентрация. Диагональные соотношения между металлами-партнерами в случае η-окислов совершенно аналогичны наблюдаемым в η-карбидах (см. фиг. 4.2). В частности, карбид быстрорежущей стали Fe_3W_3C имеет аналог в лице окисла Fe_3W_3O . Это означает возможность образования твердых растворов $Fe_3W_3(C, O)$, что имеет важное практическое значение в связи с возможностью превращений карбид — окисел. Далее, сравнение фиг. 8.12 (2) и 8.12 (3) показывает, что металлы-партнеры, образующие эти фазы, во многих случаях совпадают для обоих семейств окислов, например Fe — W, Co — W и др. Ввиду близости составов этих окислов (г. п. у. = $FeWO_{0,4-1,0}$, η = $FeWO_{0,33}$) здесь, по-видимому, открывается широкое поле новых исследований, связанных с возможностью взаимопревращений этих фаз при изменении температуры и содержания кислорода; не исключена даже возможность полиморфизма при некоторых составах.

Отметим еще один путь возникновения η-структуры в окисных системах: это фазовый переход г. п. у. → η-окисел в тех случаях, когда к г. п. у.-твердому раствору кислорода типа α-(Ti, O) или α-(Zr, O) добавляется в возрастающем количестве какой-либо из переходных металлов последних групп (Mn, Fe, Co и др.). С другой стороны, необходимо отметить и такую особенность η-окислов, как их способность терять весь кислород — иногда с изменением, но

часто без изменений структуры. Укажем следующие примеры [32, 121, 123]:

η-окисел	Интерметаллическое соединение (не содержащее кислорода)
Ti ₄ Cu ₂ O	Ti ₂ Cu(η)
Ti ₄ Ni ₂ O	Ti ₂ Ni(η)
Ti ₄ Co ₂ O	Ti ₂ Co(η) + фаза Лавеса
Ti ₄ Fe ₂ O/Ti ₃ Fe ₃ O	Ti ₂ Fe (о. ц. к.)
Ti ₃ Mn ₃ O	Ti ₂ Mn [о. ц. к. (твердый раствор на основе β-Ti)]

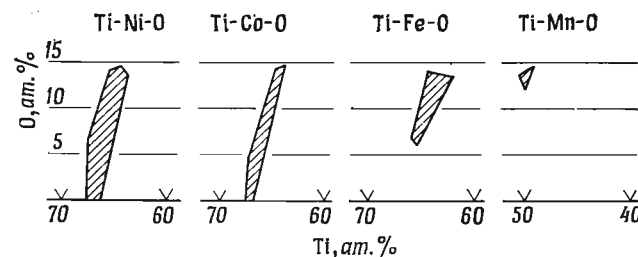
К приведенным примерам можно добавить фазу η-Nb₃Fe₂ [16e], которая тесно связана с σ-фазой и фазой Лавеса системы Nb — Fe и почти определенно имеет кислородного «родственника» типа Nb₄Fe₂O-Nb₃Fe₃O.

Как уже указывалось, наличие или отсутствие в окисной системе структур η-типа (дефектных по кислороду) сильно зависит от наличия в составе соединения какого-либо переходного металла последних групп, причем по мере сближения номеров групп металлов-партнеров η-структуры постепенно уступают место структурам фаз Лавеса, σ-фаз и о. ц. к.-структурам. Снова можно отметить, что во всех двойных системах металлов, которые дают η-окислы, могут образовываться фазы Лавеса, а в некоторых случаях — σ-фазы, но только если этому благоприятствуют атомные размеры, т. е. не в случае, например, Cr — Fe и т. п.; пары металлов последнего типа при окислении дают структуры типа шпинелей.

В [121b] сообщалось, кроме того, о ряде тройных чисто интерметаллических соединений η-типа: Hf₂Ni_{0,67}M_{0,33}, где M = Ru, Re или Os. Вполне вероятно, что кислород может растворяться (по типу внедрения) и в этих фазах. Необходимо также обратить внимание на возможность образования η-окислов, содержащих три металла, в тех случаях, когда двойные окислы этого типа оказываются нестабильными; такая ситуация чрезвычайно характерна для окислов рассмотренных нами классов (например, г. п. у., г. ц. к. и др.). Вопрос этот заслуживает внимательного исследования.

На фиг. 8.14 показаны области существования фаз η-типа в четырех системах: Ti — [Ni, Co, Fe, Mn] — O [121]. Кислород в данном случае можно рассматривать в качестве стабилизатора фаз, которые по существу представляют собой интерметаллические соединения (переходных металлов), собственная устойчивость которых тем меньше, чем ближе номера групп металлов-партнеров. Когда, например, цирконий выступает в качестве единственного «партнера», кислород необходим в обязательном порядке: он действует как акцептор

электронов, подобно углероду в карбидах. При исследовании систем Ti, Zr и Hf с переходными металлами последних групп первых трех длинных периодов было обнаружено много новых фаз типа Ti₂Ni, т. е. η-фаз (табл. 8.5 и фиг. 8.12). Некоторые из них являются чисто интерметаллическими соединениями, другие стабильны только при наличии кислорода в их решетке — в зависимости от относительных атомных размеров и положения элементов-партнеров в периодической системе.



Ф и г. 8.14. Области существования η-фаз (типа Ti₂Ni) в тройных системах Ti — Ni — O, Ti — Co — O, Ti — Fe — O и Ti — Mn — O [121a].

Укажем здесь еще одну особенность η-окислов: все они содержат только переходные металлы в отличие от большинства окислов других типов.

Завершая обзор η-окислов, обратимся к фиг. 4.6, на которой показана структура типа η-карбида; в случае окислов атомы кислорода занимают 16 межузельных положений типа *d* (занятых в карбидах атомами углерода) посреди 96 узлов решетки атомов металлов. Постепенное освобождение кислородных положений приводит к переходу окисла типа M₆O в интерметаллическое соединение состава A₂B, как показывает фиг. 8.14. Однако, как мы знаем, соотношение металлов в окислах η-типа может сильно отклоняться от стехиометрического A₂B и даже, как и в случае η-карбидов, может доходить до AB: A₄B₂O ↔ A₃B₃O (возможны и другие соотношения металлов). Важно отметить, что, например, периоды решетки у η-Mo₃Mn₃O (11,07—11,20 Å) и η-Mo₃Mn₃C (11,13 Å) практически одинаковы; это ясно указывает на то, что атом кислорода имеет в данном случае такие же размеры, как и атом углерода, и что существует он в атомарном, а не ионном состоянии. Связь в η-окислах все еще остается металлической; ионизация атомов кислорода, характерная для высших окислов, пока отсутствует.

Прежде чем закончить обзор окисных фаз типа низших окислов, полезно еще раз остановиться на некоторых принципиальных моментах. Для этого рассмотрим несколько более подробно систему Ti — Cr — O. На фиг. 8.15 приведены четыре изотермических разреза

ные подгруппы — типа NaCl (моноокислы) и типа CaF_2 (двуокиси), — которые различаются лишь положением атомов кислорода в металлической решетке. Простые окислы этого типа (табл. 8.1) образуют между собой широкие ряды твердых растворов; степень взаимной растворимости определяется размерным и электронным факторами. Так, в ряду моноокислов $\text{FeO} - \text{NiO} - \text{CoO} - \text{MgO}$ существуют непрерывные твердые растворы; однако MnO и моноокислы переходных металлов IV — V групп образуют с этими окислами лишь ограниченные твердые растворы, причем часто взаимная растворимость их очень невелика. В промежуточных «пограничных» случаях критическим фактором, определяющим растворимость, может быть температура. Дополнительные осложнения вносят отклонения от стехиометрического состава (например, в FeO), а также легкость образования (в случае переходных металлов начальных групп) высших или, наоборот, низших окислов вместо, например, TiO .

В настоящее время неизвестны такие двойные окислы переходных металлов со структурой типа NaCl , у которых исходные простые окислы не имели бы такую же структуру, в отличие от г. п. у.-окислов и окислов со структурой типа CaF_2 . Однако существование подобных *только* двойных окислов можно предположить для случая комбинаций металлов второго и третьего длинных периодов; этот вопрос заслуживает исследования ¹⁾.

Дополнительные аномалии, легко обнаруживаемые по изменению периодов кристаллической решетки, вносит возможность образования дефектной решетки. Так, например, добавление к FeO_{1+x} ²⁾ какого-либо двухвалентного металла, который сам образует более строго стехиометрический моноокисел, скажем MgO или NiO , вначале может вызывать расширение решетки, несмотря на меньшую величину атомного радиуса добавляемого металла, потому что наличие атомов этого металла приведет к заполнению вакансий, а не замещению атомов железа в занятых узлах решетки. (Периоды решетки некоторых простых моноокислов приведены на фиг. 4.3.)

Ромбоэдрические искажения, наблюдающиеся при низких температурах у простых кубических моноокислов (NiO , CoO и др.), несомненно, должны возникать и в случае смешанных окислов, хотя

¹⁾ Например, диаграмма (4) на фиг. 8.12 показывает, что окислы типа MO металлов первого и четвертого длинных периодов представляют собой два совершенно изолированных друг от друга семейства, если не считать очень тонкой связи через V группу (NbO , TaO), поэтому имеет смысл именно здесь искать такие промежуточные окислы со структурой типа NaCl , которые существовали бы в виде *только* двойных окислов металлов второго и третьего длинных периодов.

Двойные «моноокислы» со структурой типа NaCl , вообще говоря, существуют, когда одним из металл-партнеров является какой-либо щелочной металл с подходящим атомным радиусом (близким к радиусу переходного металла), например $\text{Fe}^{3+}\text{Li}^+\text{O}_2$.

²⁾ Вероятно, правильнее было бы написать формулу этого окисла в виде Fe_{1-x}O , поскольку решетка дефектна по железу. — *Прим. перев.*

этот вопрос специально не изучался. Интересно рассмотреть, например, систему $\text{NiO} - \text{CuO}$; в ней при температуре 1000°C вблизи состава NiCuO_2 образуется сплав с тетрагональной сверхструктурой [125], отношение c/a которой зависит от отношения Ni/Cu . Аналогичная ситуация была обнаружена в системе $\text{Co} - \text{Cu} - \text{O}$. Моноокисел CuO имеет моноклинную структуру, и в структурном отношении к NiO ближе Cu_2O , а не CuO , так что вполне можно считать, что структура фазы NiCuO_2 образуется вследствие искажения при высоких температурах структуры, характерной для NiO при низких температурах, однако это искажение обусловлено не температурой, а влиянием атомов меди и избыточного кислорода. Аналогично можно считать, что и гексагональная структура (с тремя формульными единицами на элементарную ячейку) таких двойных окислов, как CuFeO_2 (делафоссит) и CuCrO_2 , также представляет лишь крайний случай искажения кубической структуры типа NaCl .

Чрезвычайно интересное положение наблюдается в системе $\text{V} - \text{Fe} - \text{O}$ (табл. 8.5). Здесь моноокислы VO и FeO со структурой типа NaCl находятся в непосредственном равновесии с металлическим Fe . Однако при взаимодействии друг с другом эти окислы дают не твердые растворы $(\text{V}, \text{Fe})\text{O}$, а последовательность окисных фаз (в порядке увеличения содержания ванадия) $\text{FeO} - \text{FeV}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{VO}$; очевидно, здесь обычное равновесие нарушается вследствие повышенной устойчивости структур шпинели и гематита. Видимо, влияние VO оказывается более сильным и приводит к образованию смешанных окислов, в которых главенствующую роль играют ионы V .

Интересно напомнить, что в двойной системе $\text{Cr} - \text{O}$ моноокисел « CrO » также неустойчив в противоположность шпинели и очень стабильному Cr_2O_3 . Поскольку Cr располагается в VI группе, т. е. между V (V группа) и Fe (VIII группа), можно предположить, что в смысле электронного строения эти две системы аналогичны, т. е. что $\text{V} - \text{Fe} - \text{O}$ подобна системе « $\text{Cr} - \text{O}$ ». В VII группе, в системе $\text{Mn} - \text{O}$, устойчивость моноокисла MnO со структурой типа NaCl уже восстанавливается, что отражается в образовании хотя и ограниченного, но все же довольно широкого ряда твердых растворов ($\text{Fe} \rightarrow \text{VO}$).

Предположение об аналогии между электронной структурой систем $\text{M} - \text{O}$ и $\text{M}_1 - \text{M}_2 - \text{O}$ с одинаковой средней валентностью металла во многих случаях вполне оправдано.

Следует отметить, что для простых окислов со структурой типа NaCl характерно наличие вакансий в металлической подрешетке, в связи с чем имеется тенденция к заполнению этих вакансий катионами другого металла. Второй металл не обязательно должен быть двухвалентным; например, в MgO вакансии заполняются трехвалентными ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} и др. Большое число работ было посвящено изучению таких точечных дефектов в окислах со структу-

рой типа NaCl: выяснению их природы, исследованию их распределения и взаимодействия, диффузии и влияния на свойства, в особенности на те, которые имеют значение для технологии керамики и процессов окисления. Влияние структурных и объемных изменений на окисление и восстановление исследовалось на примере магнезио-вюстита ($\text{MgO} - \text{FeO}$).

Среди окислов актиноидов и редкоземельных металлов преобладают двуокиси со структурой типа CaF_2 . Они легко растворяются друг в друге (например, $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$), однако этот вопрос изучен недостаточно полно. Существуют также изоморфные тройные соединения (табл. 8.5). Фактически так называемая «стабилизация» ZrO_2 и HfO_2 означает образование кубической структуры типа CaF_2 при пониженных температурах в присутствии добавок второго окисла (обычно CaO и MgO). В принципе эту стабилизацию могут обеспечивать окислы элементов, расположенных слева от IV группы, а именно Sc, Y, редкоземельных и щелочноземельных металлов. Так, например, в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [126] достаточно добавки 6 мол. % Y_2O_3 для образования твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 , устойчивого при всех температурах и гомогенного до 55% Y_2O_3 . Кубическая решетка Y_2O_3 близка к структуре кубической модификации « ZrO_2 »; она содержит вакансии в кислородной подрешетке и поэтому может поглощать кислород из ZrO_2 , что способствует образованию такой широкой области твердых растворов. Косвенно это выражается также в рафинирующем действии иттрия на цирконий. С другой стороны, CeO_2 и другие двуокиси РЗМ, уже имеющие структуру типа CaF_2 , образуют с кубической ZrO_2 непрерывный ряд твердых растворов и подавляют превращение тетрагональной модификации в моноклинную [126]. Аналогичные эффекты вызываются добавками окислов скандия и других РЗМ; подобные замещения, помимо всего прочего, приводят к большим изменениям коэффициентов теплового расширения [122b].

Структура типа CaF_2 у ZrO_2 может стабилизироваться также изоморфными окислами актиноидов (ThO_2 , UO_2) [фиг. 8.12, диаграмма (4)]. При этом, однако, снижается жаростойкость, так как образуются соединения полуметаллического типа; с другой стороны, эти соединения представляют интерес сами по себе.

Добавление окислов элементов V и VI групп к окислам со структурой типа CaF_2 может приводить к переходу к структуре типа рутила. Поэтому особый интерес представляют системы $\text{ZrO}_2 - \text{NbO}_2$ (еще не изученная в отличие от $\text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$), $\text{ThO}_2 - \text{TaO}_2$, $\text{UO}_2 - \text{WO}_2$ и т. д. Для двойных окислов со структурой флюорита, данные о которых собраны в табл. 8.5, степень отклонения от стехиометрии и способность к замещению могут быть выражены [41] общей формулой

$$A_K^{z^+} B_{4-K}^{4^+} O_{8-K/2(4-z)} \quad (K \text{ изменяется в пределах от 1 до 2),$$

где $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$, если $B = \text{Ti}$, и $A = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$, если $B = \text{Zr}$; z^+ — валентность элемента A . В системе $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$ установлены отклонения от стехиометрии в следующих пределах [91]: $\text{U}_{0,9-0,7}\text{Zr}_{0,1-0,3}\text{O}_{2,04-2,17}$ (некоторые дополнительные тенденции прослеживаются [91] при сравнении с твердыми растворами $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$).

Типы связи, позиции и степени ионизации атомов кислорода и, следовательно, их эффективные радиусы существенно различаются для двух рассмотренных г. ц. к.-семейств окислов (типа NaCl и CaF_2). Различны также их тепловые и электрические свойства. В семейство флюоритов входят такие сильно отличные друг от друга соединения, как CeO_2 и другие окислы РЗМ, ThO_2 , UO_2 и AmO_2 . Несомненно поэтому, что твердые растворы окислов такого типа (табл. 8.5) могут иметь широкие концентрационные пределы областей существования, и приведенный перечень окислов этого семейства ни в коей мере не является полным.

(5) **Шпинели.** Двойные окислы со структурой типа шпинели (табл. 8.5) представляют собой одну из наиболее интересных и многочисленных групп окислов. Они имеют важное практическое значение в разных областях применения (керамика, ферриты, различные типы полупроводников, минералы и руды, огнеупоры и драгоценные камни). Эти окислы присутствуют также в окалинах и других продуктах коррозии и в защитных покрытиях. Структура шпинели устойчива только при умеренной разнице между размерами катионов, в то время как для колумбитов и других комбинаций (двух + трех)-валентных катионов характерно сильное различие размеров. В основном окислы типа шпинели образуются элементами первого длинного периода, однако имеются и исключения [см. фиг. 8.12 (5)]; в состав шпинелей входят не только ионы переходных металлов (табл. 8.5).

Шпинели фигурировали уже в разделе простых окислов, хотя в общем они являются двойными (исключение составляет $\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$). Соотношение металлов, входящих в состав шпинелей, в ряде случаев бывает обратным, т. е. существуют шпинели AB_2O_4 и A_2BO_4 (фиг. 8.6). Это имеет место, например, в шпинелях системы $\text{Fe} - \text{V}$ (FeV_2O_4 и Fe_2VO_4) и особенно характерно для тех шпинелей, которые содержат ионы одного из первых переходных металлов (Ti или V). Такой обмен местами возможен не во всех шпинелях. В «нормальной» шпинели AB_2O_4 ионы A^{2+} занимают 8-кратные, а B^{3+} — 16-кратные позиции, имеющие октаэдрическое окружение из атомов кислорода (фиг. 8.5). Однако в случае «обращенной» шпинели, например в MgFe_2O_4 , половина ионов Fe^{3+} всегда занимает 8-кратные позиции, а другая половина и ионы магния — 16-кратные [20]. Со структурной точки зрения «нормальная» шпинель может быть записана как AB_2O_4 , а обращенная — как $B(AB)O_4$. ZnAl_2O_4 может служить примером первого, $\text{Fe}(\text{MgFe})\text{O}_4$ или $\text{Fe}(\text{TiFe})\text{O}_4$ —

второго типа. При этом отношение A/B может изменяться, так что возможны промежуточные варианты.

Другая важная особенность шпинелей заключается в наличии в катионной подрешетке вакантных узлов, распределенных в общем случае статистически. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются классическими образцами, но то же характерно и для шпинелей, содержащих катионы двух разных металлов. Число занятых узлов Fe в решетке шпинели Fe_2O_3 может снижаться до $21\frac{1}{3}$ (вместо 24) [19, 127]. Не исключено, что одновременно при этом имеются вакансии и по кислороду.

Шпинели находят применение в качестве одного из классов «ферритов» — материалов, обладающих уникальными магнитными свойствами. Общий состав ферритов-шпинелей выражается формулой $A\text{Fe}_2\text{O}_4$, где A — любой из двухвалентных металлов: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd или Mg — или комбинация этих металлов (например, $\text{Mn} + \text{Mg}$, $\text{Ni} + \text{Zn}$). Многие из этих шпинелей являются обращенными или смешанными, причем степень обращенности, как и магнитные свойства, может критическим образом зависеть от способа приготовления материала и от термообработки. Магнитные свойства соединений этой группы и их зависимость от температуры были предметом интенсивного исследования в последние годы, особенно в случае V_2FeO_4 и ванадиевых шпинелей [128, 129]. Наиболее существенными явлениями, которые были отмечены у этих соединений, являются эффекты анизотропии (т. е. изменения упорядоченности в расположении спинов), зависимость свойств от условий роста и энергии доменных границ, а также миграция катионных вакансий в зависимости от термообработки.

Как и для окислов со структурой типа NaCl (CoO и др.), для Fe-, Co- и Ni-содержащих шпинелей характерна анизотропия сжатия решетки при охлаждении ниже температуры перехода в антиферромагнитное состояние (точки Нееля). Эти эффекты тесно связаны с характером пространственного расположения магнитных диполей. Так, кубическая решетка NiCr_2O_4 при температуре ниже 30°C становится тетрагонально деформированной [3с, d], тогда как Fe_3O_4 претерпевает ромбоэдрическое искажение ниже -160°C , а CoFe_2O_4 тетрагональное искажение ниже 180°C . В твердых растворах, например $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$, переход зависит не только от температуры, но и от состава. Решетка $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ при $x \approx 1$ при низких температурах характеризуется тетрагональным искажением, но с увеличением содержания хрома искажение становится орторомбическим; затем при $x = 2$ происходит возвращение к тетрагональной модификации, однако теперь с отношением осей $c/a < 1$, тогда как при $x = 1$ оно было больше 1.

В последние годы для определения точной структуры этих ферритов и ее температурных вариаций, например выше и ниже точки Кюри, широко применялся метод дифракции нейтронов. Это позволило изучить зависимость степени обращенности от различных факторов

и определить позиции кислородных атомов, а также исследовать магнитную структуру, например в марганецсодержащих ферритах [130]. Изменения магнитных свойств ферритов часто сопровождаются изменениями электропроводности и различными эффектами анизотропии. Следует указать, что сильная зависимость кристаллографической и магнитной анизотропии от температуры, конечно, свойственна не только шпинелям и окислам типа MO , но также и другим окислам, например типа колумбита, рутила, перовскита.

Поучительно вернуться к фиг. 8.6 и сравнить области преимущественного существования (и перекрытие этих областей) окислов со структурой шпинели типа $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и их близких аналогов — окислов типа AO и B_2O_3 , т. е. со структурой типа каменной соли и гематита. По-видимому, могут быть синтезированы шпинели, состав которых очень далек от идеального, например $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$, хотя, безусловно, электронный баланс при этом всегда должен строго выдерживаться [103а]. Имеются, кроме того, сообщения о существовании гексагональных ферритов, родственных кубическим шпинелям.

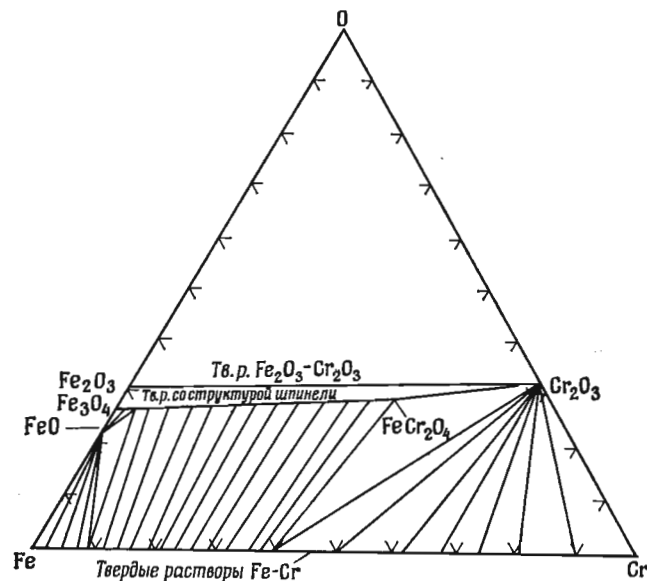
Отметим еще одну особенность некоторых шпинелей: при номинальном составе AB_2O_4 они могут быть пересыщенными относительно $\text{B}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$; при этом в них появляется тенденция к выделению фаз типа гематита. В качестве примера можно взять систему $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, в которой соотношение $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 1 : 1 до 1 : 7; в результате образуется метастабильная фаза, сильно пересыщенная относительно Al_2O_3 . Аналогичные явления наблюдаются также в феррите, хромите и других шпинелях. Они обуславливают возникновение эффектов выделения, имеющих огромное значение. В приведенном примере процесс выделения происходит в три стадии: 1) возникновение предвыделений (типа зон Гинье — Престона) и соответствующих напряжений в решетке; 2) образование метастабильной фазы с решеткой все еще типа шпинели, но моноклинно искаженной; 3) выделение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процессы этого типа, аналогичные явлениям упрочнения при старении сплавов, характерны практически для всех окислов; особенно интересно было бы исследовать их протекание в субокислах, когда последние находятся в контакте с металлом и высшими окислами.

Рассмотрим вариант диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ [105], показанный на фиг. 8.16. FeO сосуществует с Fe_3O_4 , но это равновесие нарушается после достижения некоторого минимального содержания хрома в шпинели, потому что давление диссоциации FeO ниже (при температурах ниже 575°C), чем FeCr_2O_4 , но выше, чем Fe_3O_4 ¹⁾. Окисление сплавов $\text{Fe} - \text{Cr}$ с низким содержанием хрома приводит к образованию FeO -содержащей окалины; при более высо-

¹⁾ Аналогичная картина наблюдается в системе $\text{Fe} - \text{Al} - \text{O}$ (шпинель FeAl_2O_4) [131].

ких содержаниях хрома окислы, входящие в состав окалина, имеют структуру шпинели, но в сплавах с концентрацией ≥ 50 вес. % Cr основной окисной фазой становится Cr_2O_3 . Структурные переходы «тип NaCl $\rightarrow$ тип шпинели $\rightarrow$ тип гематита» находят отражение, таким образом, в фазовых переходах, наблюдаемых в серии окислов на основе сплавов Fe — Cr.

Анализируя фиг. 8.16, можно отметить, что переход «шпинель $\rightarrow$ гематит» в образующихся в системе Fe — Cr — O окалинах совпадает



Фиг. 8.16. Диаграмма состояния тройной системы Cr — Fe — O выше 575° С [105].
Концентрации выражены в вес. %.

с образованием σ -фазы в двойной системе Fe — Cr. Такое явление явно не случайно, и в связи с этим возникает вопрос более широкого плана: нет ли вообще корреляции между структурными изменениями в окисных пленках, образующихся на бинарных сплавах, и наличием специфических интерметаллических соединений (σ -фаз, фаз Лавеса и т. п.) в самих сплавах? С точки зрения электронной и кристаллической структур это представляется весьма вероятным, и было бы интересно систематизировать данные, имеющиеся по этому вопросу.

(6) Гематит и родственные ему структуры. Представители окислов со структурой типа гематита (α - Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , α - Al_2O_3 и др.) в основном являются бинарными соединениями и уже рассматривались нами выше. Как правило, они обладают широкой взаиморастворимостью (например, в случае Fe_2O_3 — Cr_2O_3 , V_2O_3 — Ti_2O_3 — полной), но

с теми же оговорками, касающимися атомных размеров и валентностей, что и прежде ¹⁾.

Так, когда компоненты являются элементами разных групп периодической системы, возникают структурные искажения, характерные для структуры типа ильменита. В этом отношении типичны FeTiO_3 и MnTiO_3 (табл. 8.6). Эти структурные искажения состоят в сравнительно небольших отклонениях атомов от положений, занимаемых ими в исходной ромбоэдрической структуре гематита, шестерная же координация атомов металлов остается практически неизменной. С другой стороны, окислы типа ильменита можно, конечно, рассматривать как двойные окислы типа $A^{2+}\text{O} \cdot B^{4+}\text{O}_2$, а не $A_2^{3+}\text{O}_3 \cdot B_2^{3+}\text{O}_3$, т. е. $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, а не $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$, так что в действительности состояние ионизации атомов металлов может быть промежуточным и сильно зависеть от температуры. Таким образом, мы снова пришли к проблеме, уже рассмотренной нами в случае ферритов на примере шпинелей; это относится и к сложным гексагональным окислам типа $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb})_{2/3}^{2+}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga})_2^{3+}\text{O}_3$ и другим гематитам, содержащим (Ba, M) , где $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

Двойные гематиты и ильмениты образуются исключительно металлами первого длинного периода, однако существуют также Nb-содержащие представители (вероятно, также Ta-содержащие и, возможно, Zr- и Hf-содержащие), для которых характерны значительные отклонения от идеальной стехиометрии. Основные особенности структуры Cr_2O_3 в них все еще сохраняются, хотя при добавлении уже ограниченных количеств Mo или W возникают искажения.

Список гематитов, перечисленных в табл. 8.6 и на фиг. 8.12, без сомнения, далеко не полон; весьма вероятно, что можно синтезировать множество других соединений этого типа (не исключено, что многие из них уже синтезированы в связи с нуждами промышленности новых керамических материалов). Некоторые из этих возможностей указаны на фиг. 8.12. Так, вероятно, в образовании струк-

¹⁾ Некоторые основные особенности поведения твердых растворов этих окислов можно рассмотреть на примере системы Fe_2O_3 — V_2O_3 (изученной с помощью нейтрондифракционных и магнитных методов). При 1000° С Fe_2O_3 растворяет V_2O_3 почти неограниченно; при более высоких температурах, вероятно, существует полная взаиморастворимость [132]. Вплоть до состава с 40% V_2O_3 магнитные свойства сплавов аналогичны свойствам гематита, затем устанавливается слабый ферримagnetизм, который постепенно возрастает и достигает максимума при 65% V_2O_3 , а начиная с 85% V_2O_3 свойства сплавов становятся подобными свойствам V_2O_3 . Эти изменения сопровождаются постепенным изменением магнитной структуры вплоть до концентрации V_2O_3 , равной 60%, затем происходит переход от дальнего порядка к ближнему. Здесь снова в качестве по крайней мере одной из причин предполагается наличие слабой тенденции к возникновению атомных конфигураций, характерных для структуры ильменита (в более резкой форме это наблюдается в системе Fe_2O_3 — FeTiO_3). В системе FeO — TiO_2 имеется еще одно стабильное соединение: Fe_2TiO_5 , (псевдобрукит), — которое по своей структуре хотя и отличается от ильменита, но все же имеет с ним определенное сходство.

туры ильменитов может участвовать не только титан, но и элементы следующих групп; действительно, известны по крайней мере два ферримангнитных ильменита: MnCoO_3 и MnNiO_3 . Помимо прямых аналогов гематита с неупорядоченным распределением катионов [табл. 8.6, разд. (1)], могут существовать также упорядоченные гематиты. В соответствии с этим возникают различные разновидности ниобатов (танталатов) [133] состава $\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_9$ [табл. 8.6, разд. (2)]. Соединения $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ являются антиферромагнетиками (без сомнения, и другие тоже); магнитные свойства их сильно зависят от температуры. Переход «порядок $\leftrightarrow$ беспорядок» снова ясно проявляется в случае производных рутила и колумбита при содержании кислорода от 60 до 66,7 ат. % [табл. 8.6, разд. (6) — (9)], но при разных соотношениях металлов. Внедрение в решетку гематитов атомов второго металла вызывает значительные искажения исходной структуры гематита; подобные искажения обнаруживаются уже и в структуре простых окислов элементов, окаймляющих блок переходных металлов, и некоторых других полупереходных окислов. В качестве примера можно привести Sc_2O_3 и Y_2O_3 (кубическая структура), La_2O_3 и некоторые из окислов РЗМ (гексагональная структура), In_2O_3 и Tl_2O_3 (кубическая структура), As_2O_3 (моноклинная структура) и др.

С точки зрения стехиометрии семейство перовскитов (CaTiO_3 и т. д.), конечно, тоже принадлежит к этой группе окислов, и, хотя они имеют свою специфическую структуру, отличную от структуры гематитов, между ними можно установить определенное сходство, что представляет значительный интерес в связи с общей картиной взаимозамещения металлов в этом классе соединений.

Совершенно очевидно, что изменение структуры соединений типа ABO_3 в ряду гематит — ильменит — перовскит связано с увеличением отношения атомных радиусов металлов-партнеров.

Кристаллохимия окислов с трехвалентными катионами была подробно рассмотрена в работе Шнейдера, Рота и Уоринга [134]. На фиг. 8.17 показано распределение областей устойчивости различных структурных типов для окислов состава ABO_3 в зависимости от радиусов катионов-партнеров (включая Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 и Y_2O_3 .) Главной темой работы авторов [134] было обсуждение структуры окислов трехвалентных редкоземельных металлов; типы A, B и C, указанные в подписи к фигуре, относятся к следующим рядам родственных модификаций, которые могут образовывать эти металлы [135]:

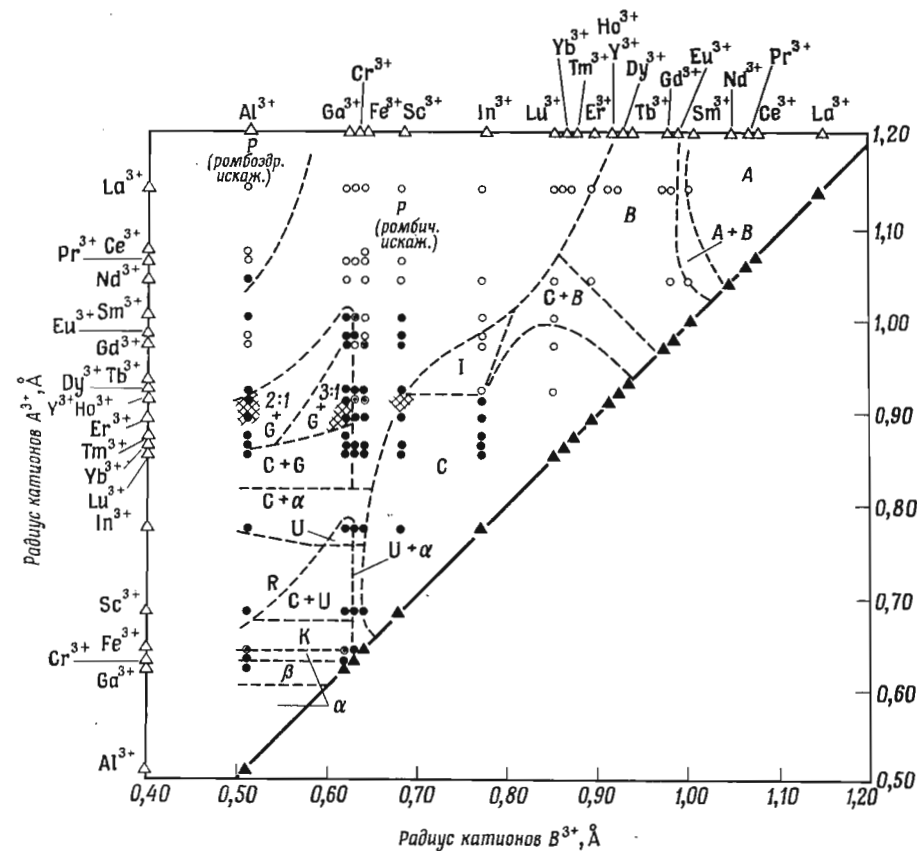
A = La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ;

B = Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 ;

C = Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 ; Yb_2O_3 , Lu_2O_3

и их твердые растворы.

Хотя каждый из этих окислов имеет одну-единственную стабильную модификацию указанного типа, при низких температурах могут существовать их метастабильные модификации, относящиеся к другим группам. Такое их поведение очень сходно с поведением Nb_2O_5



Ф и г. 8.17. Области существования различных структур окислов типа ABO_3 в зависимости от величины радиусов катионов A^{3+} и B^{3+} [134].

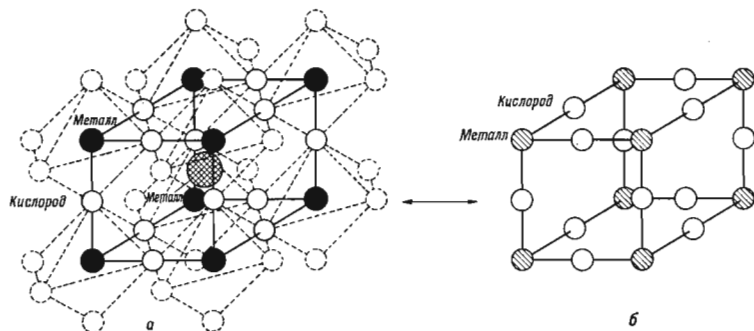
A, B, C — окислы РЗМ типа A, B и C соответственно (см. текст); G — структура типа граната; I — неизвестный тип; α — тип корунда; β — тип $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; K — тип $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$; U — неизвестный тип, сходный с типом $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$; P — тип перовскита; R — неизвестный тип; 2:1 и 3:1 — неизвестные типы.

Δ катионы; ▲ простые окислы; ● окислы типа ABO_3 (по данным авторов [134]); ○ окислы типа ABO_3 (по литературным данным).

[16d]; в принципе существование подобных метастабильных модификаций и необратимых переходов их в стабильную форму является характерной особенностью многих высших окислов; добавлением соответствующих примесей температуру и скорость этих превращений можно изменять в довольно широких пределах. В своей

исчерпывающей работе для Национального бюро стандартов США Шнейдер и Рот [135] описали также поведение твердых растворов окислов РЗМ и условия, благоприятные для перехода к структуре перовскитов. Желаясь подробнее ознакомиться с этим вопросом должны обратиться к первоисточнику [135] (см. также дополнительную литературу).

В перовскитах (прототипы: CaTiO_3 , BaTiO_3 , NaNbO_3) всегда содержится один непреходный металл. Элементарная ячейка в принципе имеет кубическую симметрию и очень простое строение.



Фиг. 8.18. Элементарная ячейка структуры типа перовскита (а); элементарная ячейка структуры типа ReO_3 (б).

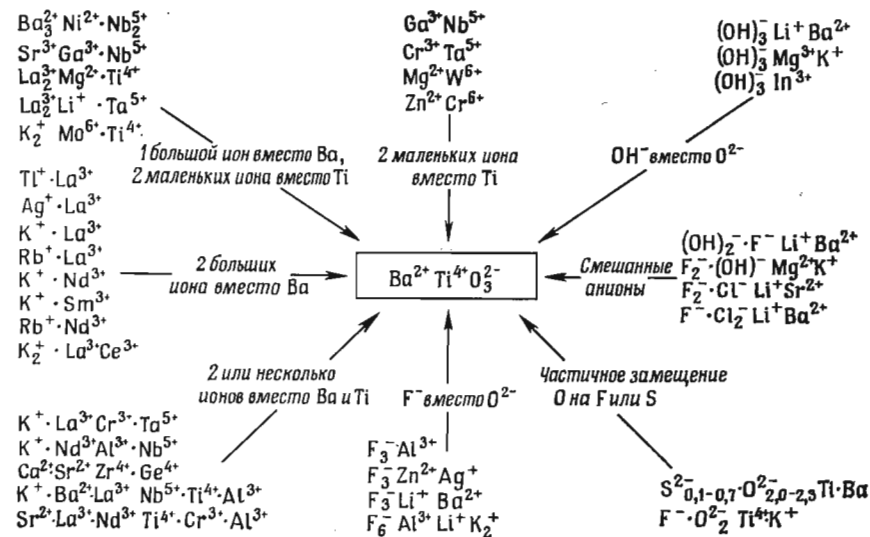
Промежуточные структуры отвечают ниобиевым и вольфрамовым бронзам [16с].

Однако, как правило, перовскиты отличаются более сложной структурой вследствие склонности к тетрагональным, ромбическим и другим искажениям при низких температурах; искажения обусловлены также изменением состава. Структура перовскитов была предметом детальных исследований [136] (см. дополнительную литературу) в связи с тем, что их диэлектрические свойства имеют большое значение. Для перовскитов также весьма характерно значительное отклонение от стехиометрического состава. Эти отклонения могут быть обусловлены постепенным освобождением позиций, занимаемых большими атомами непреходного металла (центр куба элементарной ячейки на фиг. 8.18), так что в конечном счете может получиться структура типа ReO_3 , элементарная ячейка которой показана на фиг. 8.18, б. Естественно, что между приведенными крайними случаями существует целый ряд промежуточных структур; к ним относятся так называемые «тетрагональные бронзы», например, вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 ($x < 1$) и ниобиевые или танталовые бронзы, которые фактически имеют уже лишь полуметаллические свойства.

Семейство перовскитов очень многочисленно; способы многократного замещения ионов в их решетке очень удобно показать с по-

мощью диаграммы, а не путем простого перечисления. Попытка построения такой диаграммы [137] представлена на фиг. 8.19. Естественно, что эта диаграмма иллюстрирует лишь общие тенденции, характерные для соединений данного стехиометрического состава, поскольку не все комбинации катионов и анионов обязательно приводят к возникновению структуры перовскита.

В настоящее время имеется множество данных, характеризующих различные свойства перовскитов, в частности их структуру и пределы взаимозамещения ионов; на их основании можно довольно



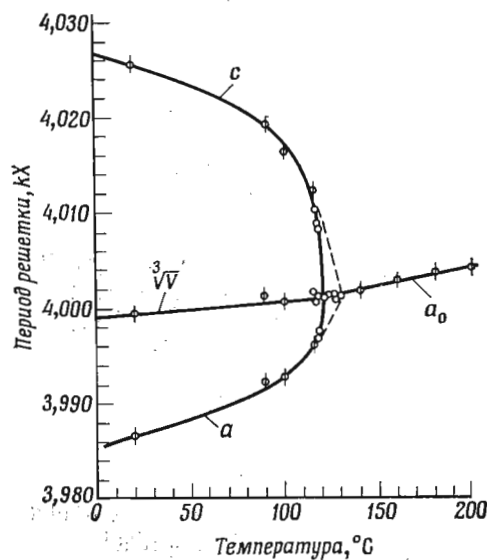
Фиг. 8.19. Возможные способы замещения ионов в структуре типа перовскита [137].

успешно предсказать возможность образования четверных и еще более сложных перовскитов. Интересной особенностью является допустимость замещения кислорода другими анионами, например F^- , OH^- и т. д., в тех случаях, когда требуется изменение электронного баланса, обусловленное особенностями взаимозамещения металлов. Как и в случае шпинелей, могут существовать в различной степени «обращенные» перовскиты, в которых ионы переходных и непреходных металлов частично или даже полностью поменялись местами. Более подробные сведения о перовскитах и родственных им фазах, таких, как упомянутые «бронзы», читатель может найти в списке дополнительной литературы, приведенном в конце главы.

На фиг. 8.20 даны классические результаты Могоу [136], касающиеся изменения структурных параметров перовскита BaTiO_3 . Они иллюстрируют переход к анизотропной модификации при низких

температурах. Это исследование Мегоу положило начало целой серии аналогичных работ по другим перовскитам. Для многих окислов типична последовательность структур, наблюдаемых в случае NaNbO_3 : моноклинная $\rightarrow$ псевдотетрагональная $\rightarrow$ тетрагональная $\rightarrow$ истинно кубическая [138].

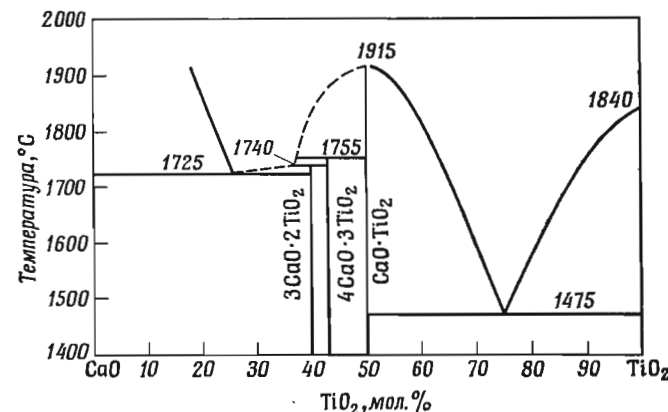
Во всех системах металл — металл — кислород, содержащих перовскиты, могут существовать соединения и других типов. Так, например, в системе $\text{CaO} - \text{TiO}_2$, диаграмма состояния которой



Ф и г. 8.20. Температурная зависимость периодов решетки перовскита на примере BaTiO_3 [136]. a и c — периоды тетрагональной структуры; V — объем тетрагональной элементарной ячейки; a_0 — период кубической структуры.

приведена на фиг. 8.21 [80, 81b], помимо простой кубической фазы CaTiO_3 имеются еще две очень сходные фазы: $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Хотя обе эти фазы являются вполне самостоятельными индивидуальными соединениями (обе плавятся перитектически в противоположность CaTiO_3 , который имеет конгруэнтную точку плавления), они отличаются от CaTiO_3 главным образом большей степенью псевдотетрагонального искажения и большей сложностью элементарной ячейки. Так, в первом из них (4 : 3) имеются тройные, а во втором (3 : 2) — двойные слои со структурой перовскита, перемежающиеся со слоями CaO [81b]. Можно рассматривать, таким образом, искажения решетки перовскитов, вызываемые 1) температурой (фиг. 8.20), 2) изменениями состава (три фазы на фиг. 8.21) и 3) образованием дефектов типа вакансий (в последовательности дефектных структур перовскиты $\rightarrow$ бронзы $\rightarrow$ структуры типа ReO_3), как три способа проявления структурной приспособляемости решетки перовскита к условиям существования. Эта приспособляемость структуры перовскита выражается, кроме того, в 4) возможности самых различных

взаимозамещений ионов (фиг. 8.19). Таким образом, фиг. 8.19—8.21 отражают (различными путями) одну и ту же фундаментальную особенность поведения соединений данного класса. В случае перовскитов эта особенность, возможно, выражена наиболее резко, но она, безусловно, характерна вообще для всех высших ионных окислов, хотя и проявляется в разных окислах по-разному. Подобный эффект имеет огромное практическое значение, так как оказывает влияние, например, на динамику решетки сегнетоэлектриков, на механизм окисления сплавов, у которых в слоях окалины могут существовать такие фазы, и т. п.



Ф и г. 8.21. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{TiO}_2$.

В общем случае структура перовскитов ABX_3 становится устойчивой при соотношении $r_B/r_X > 0,41$, где $X = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ и др.; при $r_B/r_X < 0,41$ и при $r_A/r_B \approx 1$ преобладают ильмениты. Геометрические пределы устойчивости структуры перовскита (tolerance factor) были установлены еще в одной из ранних работ Захариасена [22b]; они определяются соотношениями $r_B/r_X > \sqrt{2}-1$ и $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$, отвечающими октаэдрической координации атомов кислорода вокруг ионов B (когда координационное число возрастает, необходимо вводить соответствующие поправки). Полученные впоследствии экспериментальные данные подтвердили эти геометрические предсказания. В тех случаях, когда указанные соотношения не выполняются, структура претерпевает те или иные искажения.

В нестехиометрических соединениях типа перовскита и типа тетрагональных вольфрамовых бронз можно, «манипулируя» замещениями ионов и вакансиями, изменять электропроводность от почти металлической до характерной для полупроводников и почти изоляторов; при этом электропроводность, как и магнитные и другие свойства, может сильно зависеть от температуры. На основе этого

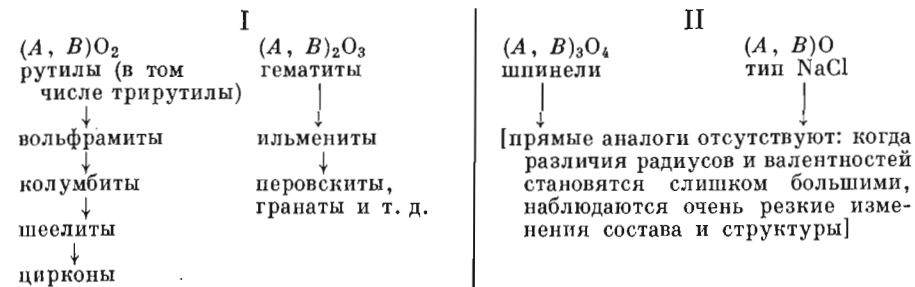
была разработана целая серия новых керамических материалов с интересными свойствами. Совершенно очевидно, что в этих преимущественно ионных фазах граница между ионным и металлическим характером связи очень размыта и может покрывать целые группы структурных типов.

В случае тройных соединений — перовскитов, образующихся в результате комбинации «переходный металл + неметалл», — можно показать справедливость правила Хэга [139], правда, с предельным соотношением радиусов, несколько большим чем 0,59; когда это соотношение превышает 0,65, возникают структуры, более характерные для боридов.

Еще один класс соединений стехиометрического состава ABO_3 составляют гранаты, имеющие сложную кубическую структуру, в элементарной ячейке которой содержится восемь формульных единиц. Состав их в общем случае выражается формулой $A_2^{2+}B_2^{3+}C_2^{3+}O_{12}^{2-}$. Вначале были известны только такие представители этого класса (минералы), в которых $C = Si$, например $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ [140]. Однако в последние годы научились получать искусственные гранаты путем различных замещений ионов в определенных узлах решетки [122с, 141, 142], например Al на Ga, Si на Ge и т. д., а также путем частичной или даже полной замены двухвалентных и четырехвалентных ионов ионами иной валентности (по этому вопросу имеется хороший обзор Геллера [122d]). Особенно благоприятными в этом отношении оказались иттрий и редкоземельные металлы, и в настоящее время получено множество гранатов с их участием, например $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$, $Y_3Al_2Al_3O_{12}$, $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ (иттриевые феррогранаты). Ферриты-гранаты РЗМ приобрели в последнее время очень важное значение, так как они обладают ценными магнитными свойствами.

Некоторые работы (далеко не все) последних лет по гематитам и их производным можно найти в списке дополнительной литературы.

(7)–(9) Рутилы, колумбиты и их разновидности стехиометрического состава ABO_4 . Двойные окислы этого класса образуют еще один ряд родственных структур с различным соотношением радиусов ионов в фазах типа $(A, B)O_2$. Все простые окислы типа рутила, как видно из табл. 8.1 и 8.2, образуют непрерывные ряды твердых растворов, если этому не препятствуют размеры ионов и электронно-валентные соотношения. При этом возникают структурные разновидности двух главных типов, каждый из которых дает несколько подтипов: это, во-первых, класс окислов состава ABO_4 ($CrVO_4$; вольфрамит $FeWO_4$ и шеелит $CaWO_4$) и класс окислов состава A_2BO_6 (колумбит или танталит) [см. табл. 8.6, разд. (8) и (9)]. Структуры обоего типа можно рассматривать как результат прогрессирующего искажения исходной решетки рутила. Если взять класс окислов в целом, то можно выделить две главные последовательности структур, возникающих по мере увеличения разности радиусов катионов, входящих в их состав:



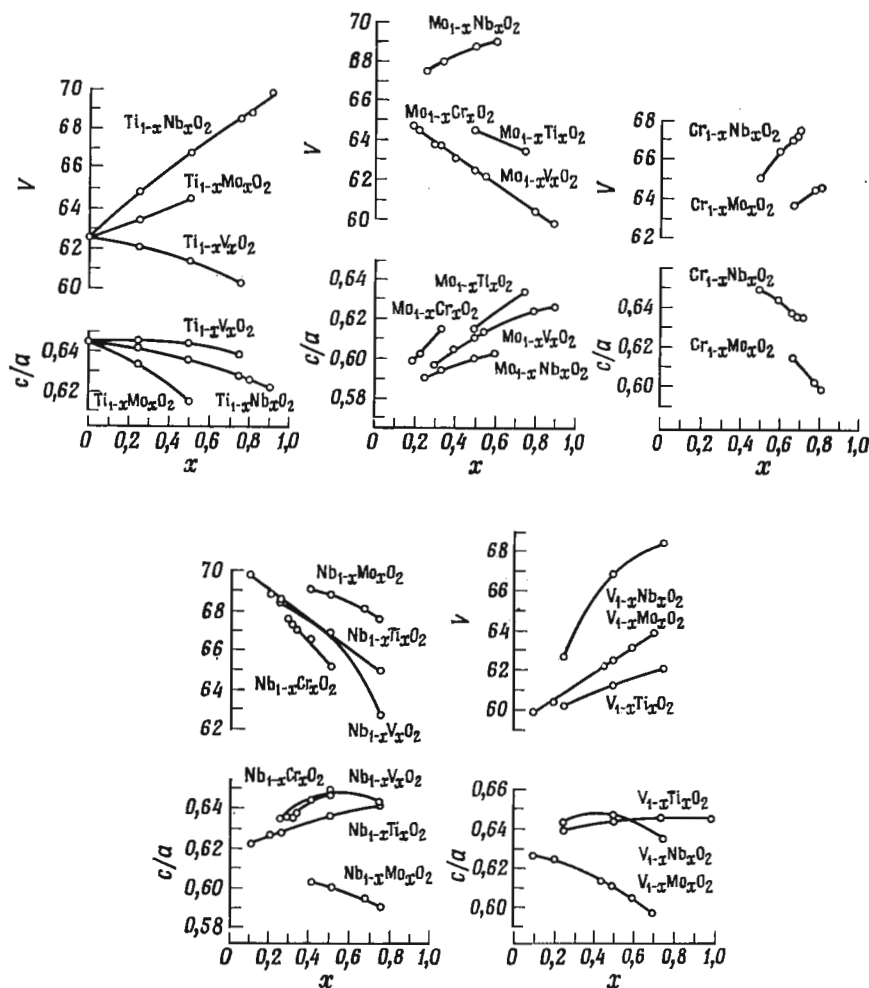
Мы видим, что в зависимости от средней валентности и атомного номера металлов, входящих в состав окислов, происходят изменения структуры; однако некоторые окислы проявляют полиморфизм: в зависимости от температуры устойчивой оказывается та или иная структура из приведенной последовательности, например типа рутила или колумбита.

Подобные превращения перестают иметь место при переходе к окислам с большим содержанием металла — шпинелям и структурам типа MO в последовательности II — или же характер этих превращений совершенно изменяется.

Среди твердых растворов прямых аналогов рутила мы имеем [143]: $TiO_2 - NbO_2$, $TiO_2 - MoO_2$, $NbO_2 - CrO_2$, $NbO_2 - MoO_2$. На фиг. 8.22 показано изменение параметров решетки — объемов элементарных ячеек и отношения осей c/a — для некоторых смешанных рутилов. Как в рутилах, так и в родственных им структурах имеют место значительные отклонения от идеальных составов $(A_xB_y)O_2$ за счет образования дефектных структур и в результате изменения отношения $(A + B)/O$, а также и x/y в зависимости от соотношения радиусов и электронной концентрации. Так, в некоторых работах [16с] по системам Nb_2O_5 с другими окислами было показано, что металлы последних групп первого длинного периода, а именно Ni, Co и Fe (но также Mn), обуславливают сильную стабилизацию структуры рутила и колумбита; Cr, V и Ti (без сомнения, также и Mn) стабилизируют структуру только рутила; Cu и Zn — структуру только колумбита.

Диаграммы, схематически иллюстрирующие этот эффект, приведены на фиг. 8.23. При рассмотрении их можно отметить несколько моментов. Во-первых, это диморфизм рутил — колумбит в зависимости от температуры; он исчезает при переходе к системам с металлами VI и V групп: в них остается устойчивой только структура рутила. Состав этих смешанных ниобатов не обязательно соответствует точной стехиометрии $(A, B)O_2$: соотношения металл/кислород и металл/металл могут изменяться в широких пределах; в соответствующие им интервалы гомогенности попадают также двуокиси, т. е. можно считать, что эти фазы образует NbO_2 , а не Nb_2O_5 .

На фиг. 8.24 сравниваются структуры рутила и колумбита, а именно их тетрагональная и ромбическая ячейки соответственно. По приведенным чертежам легко можно проследить перемещения



Фиг. 8.22. Изменение периодов решетки c/a и объема элементарной ячейки V (в $\text{\AA}^3$) твердых растворов окислов со структурой рутила в зависимости от состава [143].

атомов, отвечающие изменению структуры. На фиг. 8.24, б ячейка, эквивалентная элементарной ячейке рутила, показана пунктиром; октаэдрическая конфигурация атомов кислорода в структуре колумбита сохраняется, хотя октаэдр оказывается еще более искаженным,

чем в структуре рутила. Скорость превращения и конкретные пути атомов при превращении зависят от степени упорядоченности.

Другими разновидностями структур, отвечающих стехиометрии $(A, B)O_2$, являются «ильмено-рутилы», тапиолиты, трирутилы (с утроенной по оси c элементарной ячейкой) и другие, но все они могут быть выведены из структуры рутила; структуры их очень сходны. Аналогичные разновидности существуют и в случае колумбитов. Так, Рот [81с] сообщает, что FeNbO_4 имеет структуру не колумбита, а образует две модификации, очень сходные с колумбитом; моноклинная низкотемпературная разновидность при температуре около 1010°C переходит в ромбическую разновидность типа колумбита, но с осью b в 3 раза меньшей, чем у колумбита, и, возможно, характеризующаяся наличием некоторой неупорядоченности. В образующейся при высоких температурах фазе со структурой рутила [81с] содержание железа понижено; однако это вполне согласуется с обширными областями гомогенности на основе структуры рутила, характерными для этих фаз (фиг. 8.23); вариациям состава отвечают значительные изменения межатомных расстояний.

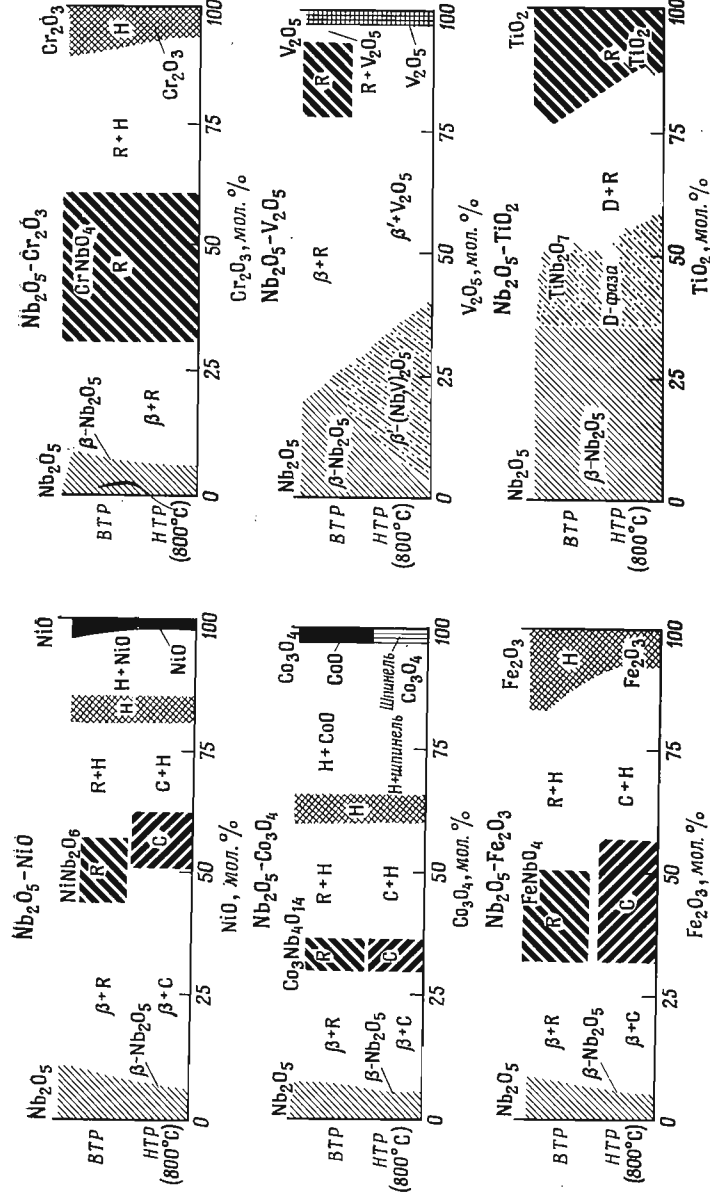
Эти превращения представляют большой практический интерес, так же как и сопровождающие их объемные изменения, возникновение дефектных структур и эффекты упорядочения, поскольку все эти факторы влияют на адгезию и скорость диффузии в поверхностных пленках окислов, в которых имеются эти фазы, и на физические свойства керамик на основе фаз со структурой рутила.

На фиг. 8.25 приведены диаграммы состояния систем $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [81а]; на них показано существование нескольких новых соединений.

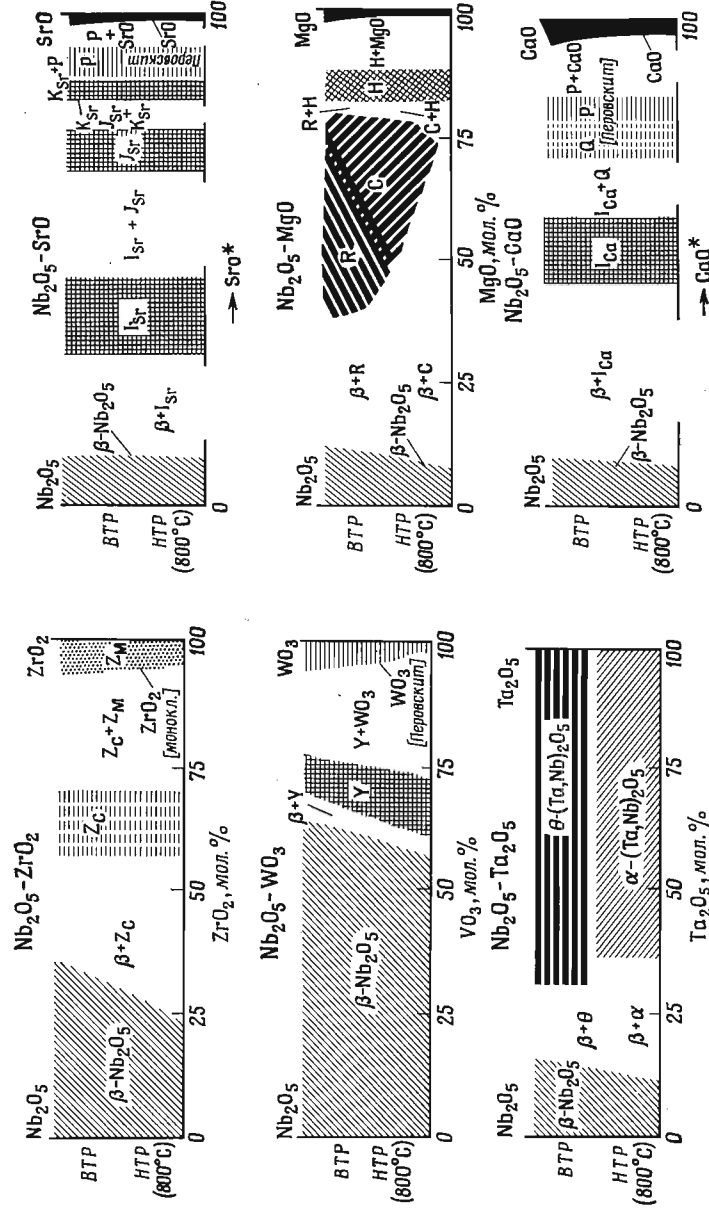
Вольфрамиты (прототип FeWO_4) можно рассматривать как промежуточную стадию, переходную между рутилитами и колумбитами. Они имеют моноклинную симметрию и упорядоченную структуру. Однако сообщалось [81с, 144] о существовании минерала «иксиолита», имеющего состав ABO_4 и структуру вольфрамита, но менее упорядоченную [см. также табл. 8.6, разд. (8)].

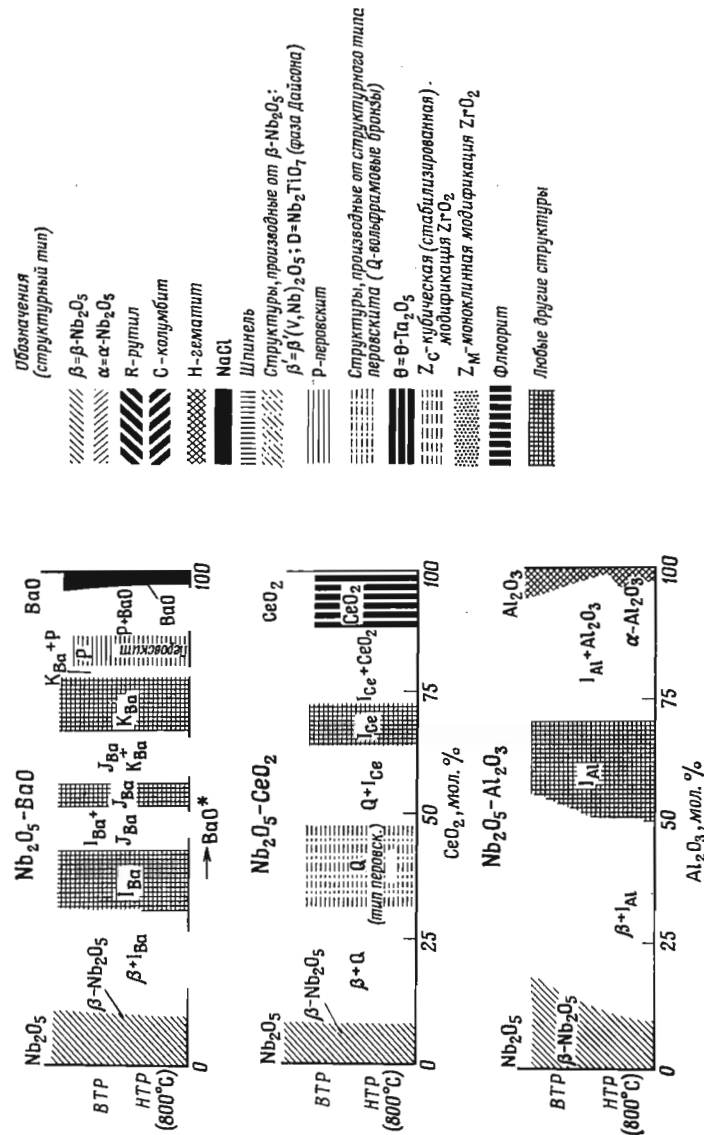
Дальнейшая эволюция структур ABO_4 , содержащих металлы, далеко отстоящие друг от друга в периодической системе элементов, в том числе непреходящие металлы, происходит в направлении группы шеелита (CaWO_4 , BaWO_4 , PbWO_4 , KReO_4 и многие другие, хотя MgWO_4 , например, относится уже к вольфрамитам). Образованию структур типа шеелита благоприятствуют соотношения радиусов $r_A/r_O = 0,65 \div 0,85$ и $r_B/r_O = 0,44 \div 0,52$; дальнейшее уменьшение размера ионов B ведет к возникновению структур сульфатов: ангидрита CaSO_4 и др. Геометрические пределы устойчивости структуры шеелита, как мы видим, очень широки; в этом отношении структура шеелита сходна со структурой перовскита.

От шеелитов мы переходим при маленьких ионах B той же валентности к структуре CaCrO_4 , которая относится к группе циркона



Ф и г. 8.23а. Структура и состав фаз в системах Nb_2O_5 с некоторыми оксидами металлов [16с].

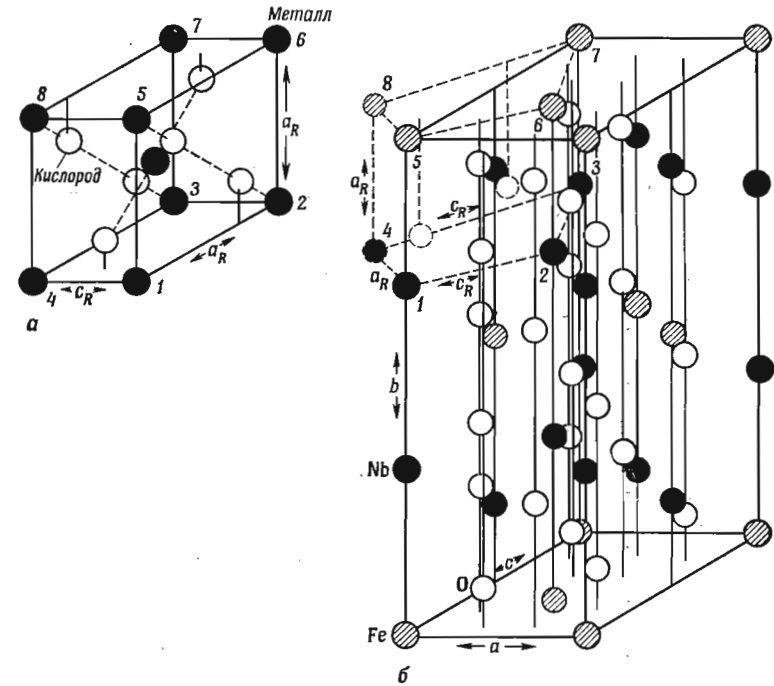




Ф и г. 8.23в.

Y — промежуточные окислы системы Nb $_2$ O $_5$ — WO $_3$; I $_X$, J $_X$, K $_X$ — промежуточные окислы в системах с X = Ca, Sr, Ba, Al и Ce; * концентрационные границы не определены; НТР — низкотемпературное равновесие; ВТР — высокотемпературное равновесие.

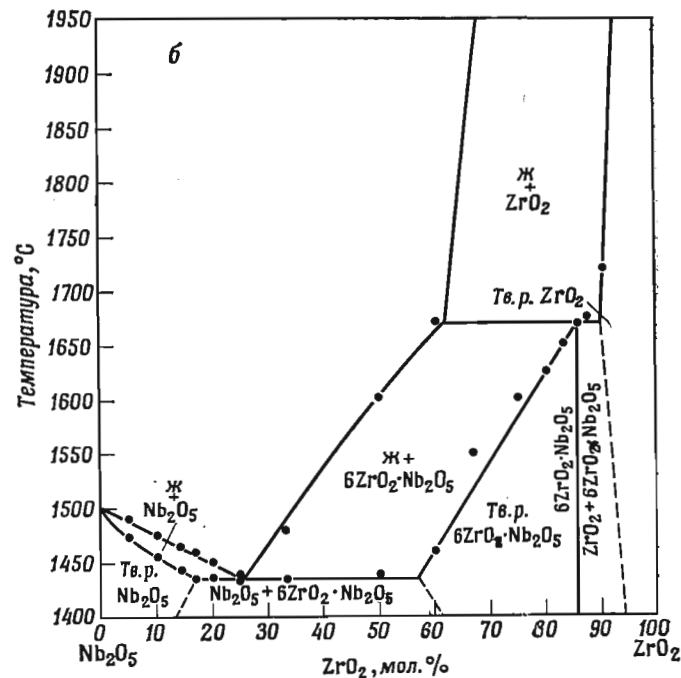
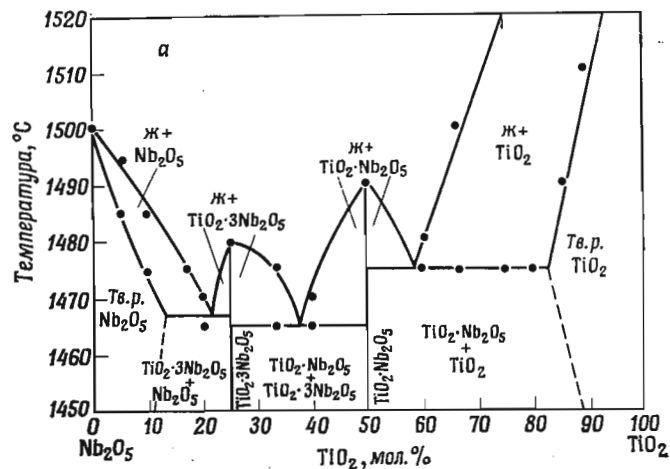
(прототип ZrSiO $_4$), и далее — к силикатам. Еще одну типичную разновидность (колумбитов) представляет La $_2$ MoO $_6$, имеющий тетрагональную слоистую решетку с чередующимися слоями из атомных групп La $_2$ O $_2$ и MoO $_4$. Дополнительные разновидности выводятся из структур брукита и анатаза (модификации TiO $_2$), а также MnO $_2$, ReO $_2$ и др. с их многочисленными рутилоподобными модификациями. Интересный случай представляет диморфизм двуокиси германия (GeO $_2$), которая в отличие от двуокиси кремния образует структуры



Ф и г. 8.24. Сопоставление элементарных ячеек структур рутила (а) и колумбита (б) [16с].

типа рутила и кварца. Образование каждой из этих модификаций может быть ускорено или заторможено путем подбора подходящих замещений анионов.

Значительный интерес представляют фергюсониты (как разновидности вольфрамитов) [145] — сложные окислы Nb и Ta состава ABO $_4$, содержащие металлы III группы и РЗМ, например LaNbO $_4$, YTаO $_4$ и др. Имеются также сообщения о трирутилах нового типа: A $_2^{3+}B^{6+}O_6$ (например, Cr $_2$ WO $_6$), — отличных от нормальных трирутилов типа A $_2^{2+}B_2^{5+}O_6$ (CoTa $_2$ O $_6$); в качестве ионов-заместителей в них могут выступать Al, Fe, Те. Как и в случае шпинелей, возможно



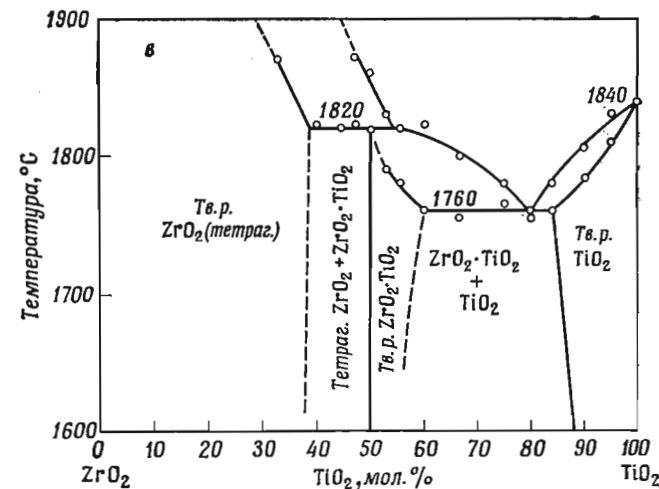
Ф и г. 8.25. Сопоставление диаграмм состояния систем $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (а), $\text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (б) и $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ (в) [81а].
Тв. р. Nb_2O_5 , тв. р. TiO_2 , тв. р. ZrO_2 и тв. р. TiO_2 и ZrO_2 соответственно.

образование обращенных структур, что обычно сопровождается некоторыми перестройками.

Недавние работы [3е] по синтетическим соединениям ABO_4 , представляющим собой комбинации окислов РЗМ или металлов III группы, с одной стороны, и Nb_2O_5 или Ta_2O_5 — с другой (например, YNbO_4 , LaNbO_4 и т. д.), позволили уточнить многие детали структуры и изменения межатомных расстояний, в том числе обусловленные искажениями и фазовыми превращениями при высоких температурах.

Многие исследования соединений Nb и Ta были проведены в связи с изучением минералов, содержащих эти элементы, и других родственных руд. Среди них особое положение занимают колумбиты, например твердые растворы $\text{MnWO}_4 - \text{FeWO}_4$ (хюбнерит — ферберит) или $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{FeTa}_2\text{O}_6$ (колумбит — танталит) (см. дополнительную литературу).

Наконец, необходимо вспомнить структуру типа флюорита: она тоже подходит для совместной кристаллизации окислов стехиометрического состава MO_2 , так что в системах, подобных $\text{TiO}_2 - \text{ThO}_2$, или в случае стабилизированной двуокиси циркония ZrO_2 должны наблюдаться или переходные формы между рутилом и флюоритом, или прямое двухфазное равновесие. По этому вопросу имеется, по-видимому, очень мало данных, помимо приведенных в табл. 8.5. Однако вполне можно рассматривать соединения со структурой CaF_2 , например $(\text{Zr}, \text{Cr})\text{O}_2$, $(\text{Zr}, \text{Mo})\text{O}_2$ и $(\text{Zr}, \text{W})\text{O}_2$, как «стабилизированную



Ф и г. 8.25 (продолжение).

ZrO₂», фазу, переходную к рутилам CrO₂, MoO₂ и т. д. В системе TiO₂—ZrO₂ найдено соединение TiZrO₄ (ромбическая структура; возможно, две модификации) [80]. Диаграмма состояния этой системы показана на фиг. 8.25 вместе с диаграммой системы TiO₂—Nb₂O₅. Соединения (Ti, Fe)O₂, (Ti, Co)O₂ и (Ti, Ni)O₂ (табл. 8.6) со структурой флюорита не были подтверждены; их существование сомнительно, так как атомы металлов VIII группы слишком малы.

Весьма интересное соединение CrUO₄ обнаружено в системе Cr₂O₃—UO₂—O₂ [104], так как оно представляет собой двойной окисел на основе металлов одной и той же группы. Конечные члены псевдобинарного разреза CrO₂—UO₂, на котором лежит это соединение, имеют структуру рутила и флюорита соответственно, и ромбическая структура CrUO₄, очевидно, должна быть промежуточной между ними. Аналогичный случай мы наблюдаем в TiZrO₄—соединении металлов IV группы¹⁾. В связи с этим возникает вопрос о том, не проявляют ли вообще подобные тройные соединения тенденции принимать структуру, промежуточную между структурой крайних членов (в данном случае типа рутила и флюорита). Имеющихся данных недостаточно для обобщения; кроме того, возможны вариации, обусловленные изменением номера группы и валентности. Сообщалось о существовании фазы TiZrO₄ [80], которая имеет ромбическую структуру с периодами решетки $a = 4,806$, $b = 5,032$ и $c = 5,447$ Å, близкими к размерам половины элементарной ячейки CrUO₄. Однако известно, что в TiZrO₄ наблюдается какое-то фазовое превращение; для того чтобы проверить это, нужны дополнительные структурные данные.

В системе U—Y—O известна [146] ромбоэдрическая фаза UO_{2,9}·6YO_{1,5}, представляющая собой лишь один из (без сомнения) многочисленных двойных окислов, содержащих металлы III группы и РЗМ. В связи с этим представляет интерес работа по двойной системе окислов W и Y (WO₃—Y₂O₃) [147].

Двойные окислы с содержанием кислорода, более высоким, чем в (A, B)O₂. Простые высшие окислы металлов V группы (V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅), трехокиси металлов VI и VII групп (например, ReO₃) и остальные высшие окислы переходных металлов уже были рассмотрены в разд. 8.2. Комбинируя металлы, на основе этих окислов путем различных замещений ионов можно получить великое множество сложных окислов: твердых растворов и соединений с известной, но также и с новой структурой. Эти фазы являются основой нового, быстро развивающегося раздела неорганической химии и новых типов керамических материалов. Дополнительный импульс к исследованию этих смешанных окислов на основе высших окислов

¹⁾ Более точным было бы сравнение с системой TiO₂—ThO₂, однако, к сожалению, данные по этой системе отсутствуют. Тем не менее вполне можно ожидать, что гипотетическое соединение «TiThO₄» существует. Равным образом имеет смысл искать соединения металлов V группы «VPaO₄» и «NbPaO₄».

дало развитие технологии сверхтугоплавких сплавов (например, на основе Nb, Ta, Mo, W) ввиду необходимости знания свойств и состава образующихся на их поверхности окисных слоев сложной структуры, которые играют защитную роль или используются в каких-либо других целях.

В качестве примера можно привести тетрагональные фазы [148] с общей формулой $M_1^I O_5 \cdot 9M_2^{II} O_5$, которые, по-видимому, изоструктурны с Ta₂O₅·2Nb₂O₅; далее, новое соединение, обнаруженное в системе V₂O₅—Nb₂O₅, вероятно, является прототипом других соединений с различными комбинациями металлов. Следует сказать, что такие отмеченные выше особенности систем «один металл — кислород», как отклонения от стехиометрии, образование дефектных структур и гомологических рядов окислов с очень близкими структурами, в системах высших окислов проявляются в гораздо более сильной степени. К этому необходимо прибавить возможность замещений ионов переходных металлов другими ионами (Al³⁺, Si⁴⁺, Mg²⁺, ионами щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов и т. д.). Перечисленные особенности характерны, с одной стороны, для структуры новых керамических материалов, обладающих ценными электрическими, магнитными и термическими свойствами, а с другой стороны, для многих известных тугоплавких материалов, природных силикатов и минералов (см. дополнительную литературу).

Вопрос о том, не выходит ли рассмотрение этих структур за пределы круга проблем, связанных с понятием «фазы внедрения», можно считать спорным; однако при рассмотрении предмета книги в целом становится ясно, что наш обзор был бы неполным без упоминания этих сложных тугоплавких окислов.

8.5. Применение окислов

Области практического применения окислов настолько многочисленны и разнообразны, что здесь может быть дан лишь очень краткий обзор их, тем более что существуют весьма авторитетные монографии, обзоры и статьи по многим специальным областям их применения, которые делают более детальное рассмотрение ненужным. О некоторых специфических областях применения отдельных окисных систем уже говорилось в предыдущих разделах.

Применимость термина «фазы внедрения» в строгом смысле слова по отношению к окислам ограничена в гораздо большей степени, чем по отношению к карбидам и нитридам. Фактически под эту рубрику можно подвести, вероятно, только субокислы некоторых металлов, которые образуются на границах между металлом и высшими окислами или в восстановительной среде; высшие же окислы выпадают из этого класса ввиду значительного увеличения ионной составляющей межатомной связи. Это не означает, что в них обязательно утрачивается металлический или почти металлический харак-

тер свойств, и огромную мало исследованную область полупроводниковых окислов, сегнетоэлектрических и магнитных керамик и т. п. еще с полным основанием можно называть «фазами внедрения», хотя и в несколько видоизмененном смысле. Граница между металлической и ионной связью становится размытой, охватывает широкий интервал составов, температур и давлений, и практически именно с этим связана одна из наиболее важных областей применения окислов.

Концепция «внедренности» переходит границу между металлической и ионной связью. Она получает новое значение в окислах, когда мы рассматриваем роль структурных дефектов по Вагнеру, по Френкелю или по Шоттки и движение вакансий, например, в полупроводниках *p*- и *n*-типа и при протекании процессов диффузии. Кроме того, когда атомы становятся ионами, во многом теряет смысл и противопоставление переходных металлов непереходным. Так, при переходе от металлических окислов к ионным ионы многих переходных и непереходных металлов становятся взаимозаменяемыми, почти неразличимыми (например, $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$) там, где атомы металлов были бы весьма несхожи и не смогли бы заменять друг друга.

В табл. 8.7 сделана попытка систематизировать главные области применения окислов. В качестве основного принципа их классификации можно выбрать три главных состояния, в которых они применяются: А — в компактном виде, Б — в виде слоев и В — в дисперсном виде.

К классу А относятся окислы, используемые самостоятельно ввиду наличия у них необходимых механических и химических, а также некоторых специальных свойств (термических, электрических и др.). Этот класс в свою очередь можно разделить на два подкласса: «природные» (горные породы) и «искусственные» (современные керамики специального назначения), при этом первые играют роль естественных «хранилищ» металлов в виде руд и минералов.

К классам Б и В относятся главным образом окислы, существующие только в непосредственном контакте с металлом. Окислы класса Б встречаются в виде слоев окислы или тонких пленок, будь это защитные пленки или просто результат коррозии; к этому классу могут относиться как низшие, металлические, так и высшие, ионные окислы; окислы класса В существуют в виде мелких диспергированных частичек, как, например, устойчивые неметаллические окислы в металлической матрице, используемые для дисперсионного упрочнения.

Интересно отметить единственное свойство окислов, которое связывает все три класса А, Б, В: это их тугоплавкость. Тугоплавкость керамических окислов используется при их применении в компактном виде, например для изготовления деталей из окиси алюминия или из шпинелей с целью использования при высоких темпе-

Таблица 8.7

Применение окислов

Но- мер пп	А. В компактном виде		Б. В виде слоев на металлах и сплавах	В. В дисперс- ном виде	Основное назначение или функция
	природные материалы	искусственные материалы			
1	Большая часть зем- ной коры				Механическая опора; основа жизни на Земле
2	В переработанном виде				Строительные материалы всех видов
3	Минералы, руды. Основное требование — спо- собность к химиче- скому вос- становле- нию				Природные «хранилища» ме- таллов
4		Огнеупоры: кислые и ще- лочные туго- плавкие мате- риалы. Ос- новное требо- вание — от- сутствие взаи- модействия с металлами			Изготовление тиглей, футеров- ка печей и т. п.
5		Шлаки. Ос- новное требо- вание — ча- стичное взаи- модействие с металлами			Восстановление металлов и защи- та их от окисле- ния

Продолжение табл. 8.7

Но- мер пп	А. В компактном виде		Б. В виде слоев на металлах и сплавах	В. В дисперс- ном виде	Основное назначение или функция
	природные материалы	искусственные материалы			
6		Низшие окислы как восстановите- ли (с перехо- дом в высшие окислы) В компактном виде, в виде слоев и в дисперсном виде			Использование образования заро- дышей металличе- ских фаз и низ- ших окислов в высших окислах как процесса, противоположно- го образованию дисперсных ча- стиц окислов в металлах
7		Стекла			Многочислен- ные и самые раз- нообразные назна- чения и функции
8		Керамика как высоко- температур- ные материа- лы. Основное требование — тугоплав- кость, кроме того, ряд спе- циальных требований (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 и др.)			Механически прочные туго- плавкие материа- лы для футеров- ки, покрытия, дисперсионно- упрочненные сплавы и т. п.; в виде «пирокера- мов» (ситаллов) перекрываются со стеклами
9		Керамика со специаль- ными физиче- скими свой- ствами Главным образом в компактном виде, но в некоторых случаях также в виде слоев и в дисперсном виде			Ферриты, ди- электрики, изо- ляторы, полупро- водники, магнит- ные материалы; материалы для ре- жущих инстру- ментов; люмино- форы и др.

Продолжение табл. 8.7

Но- мер пп	А. В компактном виде		Б. В виде слоев на металлах и сплавах	В. В дисперс- ном виде	Основное назначение или функция
	природные материалы	искусственные материалы			
10			Тонкие пленки и слои окалины на металлах		Защитные по- крытия против окисления и дру- гих химических воздействий (на- пример, Cr_2O_3 , $FeCr_2O_4$ на нержа- вующих сталях, $NiCrO_4$ на нихро- мах и др.)
11			Защитные (искусствен- ные) покры- тия на метал- лах		Например, про- тив коррозии при комнатной темпе- ратуре, против окисления при высоких темпера- турах
12			Краски, эмали и т. п.		Защитная или декоративная функция
13			Окислы как средство для обеспечения совместимо- сти других фаз (напри- мер, карби- дов) с метал- лической ос- новой		Переходные слои
14				Окислы как сред- ство дис- персион- ного упроч- нения	Закрепление дислокаций, тор- можение роста кристаллов в мат- рице и т. п.

Продолжение табл. 8.7

Но- мер пп	А. В компактном виде		Б. В виде слоев на металлах и сплавах	В. В дисперс- ном виде	Основное назначение или функция
	природные материалы	искусственные материалы			
15			Оксиды, образующие- ся в процессе внутреннего окисления металлов		То же
16	Металлокерамика (на основе оксидов) относится ко всем классам: используется в компактном виде как конструкционный материал, в виде слоев — в каче- стве связующего материала, в дисперсном виде — будучи диспергирована в других материалах				Высокотемпе- ратурные мате- риалы; ядерная энергетика и дру- гие применения
17			Оксиды-ка- тализаторы		Для ускорения реакций (синтеза или разложения, например N_2O , CO и т. д.); для обеспечения про- текания реакций хемосорбции
18	Материалы атомной энергетики (например, UO_2 , PuO_2 и др.)				Использование эффектов, осно- ванных на воз- можности значи- тельных отклоне- ний от стехиомет- рии ¹⁾ , для обес- печения механи- ческой прочности ядерного горюче- го и т. п.
19	Геттеры и рафинирую- щие добавки				Использование высокой химиче- ской активности некоторых метал- лов (например, III группы и РЗМ) в отноше- нии образования оксидов для очистки от кис- лорода металлов с меньшим срод- ством к кислоро- ду (например, V и VI групп)

Продолжение табл. 8.7

Но- мер пп	А. В компактном виде		Б. В виде слоев на металлах и сплавах	В. В дисперс- ном виде	Основное назначение или функция
	природные материалы	искусственные материалы			
20	Оксиды как химикалии				Многочислен- ные применения в химии и хими- ческой техноло- гии, биологии и медицине и т. д.

¹⁾ Дефектный характер решетки некоторых оксидов находит использование также во многих других областях: для регулирования электрических, термических, оптических, диффузионных, люминесцентных свойств и др.; кроме того, путем частичного восстановления (например, обработкой в вакууме или водородом) оксидов можно придать некото-
рую степень пластичности.

ратурах; тугоплавкость требуется и при использовании оксидов в виде тонких пленок, например, на жаростойких сплавах. Хотя в последнем случае к материалу пленки обычно предъявляют еще дополнительные требования, такие, как совместимость с металличе-
ской подложкой с точки зрения коэффициентов термического расширения, наличие или отсутствие электропроводности и т. п., в обоих случаях наиболее важным свойством оказывается именно их тугоплавкость. При использовании оксидов в мелкодисперсном виде (случай В) снова требуются все та же тугоплавкость и, кроме того, еще некоторые дополнительные условия, например та же совместимость металла с оксидом, что и в классе Б. Функция, которая характерна исключительно для оксидов класса В — это, если так можно выразиться, «микрофизическая функция», состоящая в блокировании дислокаций очень мелкими окисными частицами, диспергированными в металлической массе; в этом смысле оксиды (напри-
мер, ThO_2 в вольфраме) аналогичны по применению другим типам соединений внедрения (карбидам, нитридам и боридам). Можно, конечно, сказать, что эта аналогия с другими фазами внедрения имеет место и в случае оксидов классов А и Б. Однако случай В специфичен в том смысле, что диспергированные частицы наисто
изолированы от внешней (кислородсодержащей) атмосферы, тогда как в случаях А и Б поверхностные слои оксидов обычно находятся в равновесии с атмосферой, они уже насыщены кислородом и в силу этого устойчивы по отношению к воздействию этой атмосферы, что дает оксидам естественное преимущество перед другими соедине-
ниями внедрения. Как уже указывалось прежде, даже в случае силицидов и боридов их защитные свойства в конечном счете опре-
деляются наличием тонкой пленки оксида.

Табл. 8.7 не требует особых пояснений. В некоторых областях применения используются окислы всех трех классов А, Б и В, в других — какого-либо одного или двух. Так, можно считать, что в металлокерамических композициях (керметах) налицо комбинация всех трех классов А, Б и В, если мы учтем, что 1) они используются в компактном виде, 2) между металлом и окислом на границах их зерен имеется прочная связь и 3) металл и окисел взаимно диспергированы (в керметах, однако, дисперсионное упрочнение, как таковое, используется лишь в ограниченной степени и очень маленький размер частиц не является обязательным условием).

В высокотемпературных материалах сопротивление окислению, присущее окислам, обуславливает их преимущество перед металлами. Хотя при комнатной температуре окислы обычно хрупки, их механическая прочность при высоких температурах может превышать прочность металлов. При этом у них появляется некоторая пластичность, которая еще больше увеличивается под воздействием гидростатического давления. Так, в настоящее время разработаны современные керамики, в которых за счет обработки давлением при повышенной температуре уничтожаются поры и точечные дефекты. Большая часть окислов, однако, обладает плохой теплопроводностью и особенно плохим сопротивлением тепловым ударам, хотя в этом направлении в последнее время тоже удалось добиться значительных успехов, комбинируя в композиционных материалах металлы и окислы с различной прочностью, электропроводностью, термостойкостью и устойчивостью против окисления. Общее направление многих современных исследований связано с необходимостью добиться пластичности в окисных керамиках, чтобы обеспечить, так сказать, их способность «дышать» в контакте с металлической подложкой или в смеси с металлом в керметах, и в этом направлении уже удалось достичь заметных успехов. В ряде случаев стало возможно даже улучшать механические свойства основного металла путем подходящим образом использованных окисных слоев; например, обработка спеченных железных деталей водяным паром может привести к образованию поверхностного слоя Fe_3O_4 , который в чистом состоянии обладает защитным действием благодаря его непроницаемости и хорошему сцеплению с подложкой, а также, возможно, благодаря блокированию пор в матрице в процессе такой обработки.

Весьма ценное действие может также оказывать физическое спекание окисных слоев, которые без такого спекания проницаемы для газов, и большая эффективность защитных высокотемпературных покрытий (а вместе с тем и одно из основных направлений исследования таких покрытий) зависит именно от этого, как и в случае кислородоустойчивых (незащищаемых) высокотемпературных сплавов.

О широкой области применения магнитных окисных керамики мы уже упоминали выше. Некоторые из этих материалов приобретают ферромагнетизм только при сравнительно низких температу-

рах; так, шпинель TiCo_2O_4 имеет точку Кюри при 45°C . Однако, подбирая другие шпинели соответствующего состава и с соответствующей точкой перехода (в данном случае — магнитного), в общем же случае — относящегося и к любым другим свойствам), можно получить материал с любым требуемым интервалом рабочих температур. Такое варьирование изоморфных замещений в окислах для достижения нужных свойств, т. е. опять «приспособляемость» окислов, является одной из основных особенностей современных разработок керамических материалов. Это варьирование может состоять в замене катиона ($\text{Cr} \leftrightarrow \text{Fe}$ и т. п.), во введении или удалении вакансий, т. е. изменении стехиометрии и т. п. То же самое справедливо для новейших диэлектрических керамик на основе смешанных окислов переходных металлов IV—V групп (TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и т. д.). Эти исследования привели к широкому применению окислов в современных электронных устройствах, таких, как микроволновые приборы в радарх и другие компоненты, в которых используется изменяемость электрических или магнитных свойств данных групп окислов.

Еще одно новое применение окислов переходных металлов — это использование некоторых композиций на основе NiO для температурных измерений. Это так называемые термисторы (теплочувствительные сопротивления), в которых крошечные бусинки полупроводниковых окислов (удельное сопротивление которых очень сильно изменяется с температурой), снабженные электрическими выводами, используются в качестве очень точных и очень маленьких термометров сопротивления. Они нашли уже широкое применение в аэрокосмических исследованиях и в медицине. Их можно применять и при температурах ниже 0°C ; в целом они охватывают температурный интервал $20\text{—}900^\circ\text{K}$. Принцип их действия основан на использовании промежуточного положения таких окислов между материалами с металлическими и неметаллическими электронными свойствами. Ясно, что именно с этим связана критическая зависимость физических свойств окислов от температуры, и электрическое сопротивление в этом отношении является лишь одним из примеров; указанная зависимость открывает путь для многих новых применений окислов.

Применение в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов нашли также окислы со структурой рутила и родственных ему структур.

Мелкодисперсные частицы твердых, устойчивых при высокой температуре и нерастворимых в матрице окислов могут очень сильно повысить верхний предел рабочих температур некоторых материалов за счет увеличения прочности при растяжении и сохранения сопротивления ползучести вплоть до температур, очень близких к точке плавления матрицы. На этом основано применение окислов для дисперсионного упрочнения металлов. Одним из первых таких

«армированных» окислами металлических материалов был так называемый САП, т. е. спеченый алюминиевый порошок (алюминий с очень мелкими диспергированными в нем частицами Al_2O_3), в качестве других примеров можно привести торированный вольфрам (W с ThO_2 или ThC, применяемый, например, для изготовления нитей для лампочек накаливания), молибден с добавками окислов металлов IV группы и свинец с PbO_2 . Позднее этот принцип был весьма плодотворно использован при разработке жаропрочных сплавов на основе Nb, Ta, Mo и W, но особенно важным оказалось его использование для повышения температурного потолка сплавов на основе Cu, Ni, Co, Fe, а также благородных металлов. Такие сплавы, упрочненные окислами, изготавливаются преимущественно методами порошковой металлургии; однако все чаще находит применение новый метод — *внутреннего окисления*, — в частности потому, что он дает возможность получать более однородное распределение более мелких частиц, причем эти частицы в данном случае могут располагаться как между зернами матрицы, так и внутри их. Главное назначение этих очень мелких частиц — блокировать дислокации и задерживать рост зерен и рекристаллизацию.

Окислы, используемые в качестве катализаторов гетерогенных реакций, вероятно, точнее всего было бы отнести к группам Б и В. Они используются в виде молекулярных слоев и неустойчивых адсорбированных поверхностных слоев (окислоподобных конфигураций) на поверхности благородных металлов, например платины. При этом важное значение имеет наличие в окисле избыточного (по отношению к стехиометрическому составу) кислорода; этот кислород является «активным» и определяет многие физико-химические свойства катализатора. Так, в катализаторе на основе NiO именно этот небольшой избыток кислорода помогает окислению CO до CO_2 и NH_3 до NO. Среди многих работ, посвященных этому вопросу, одной из наиболее интересных является работа Паравано [149].

Отметим здесь следующий момент: в большинстве случаев применение окислов основывается на их химической устойчивости и тугоплавкости (окислы металлов IV—VI групп), окислы же последних групп периодической системы находят применение именно ввиду их неустойчивости (окислы платины и в меньшей степени Ni, Co, Fe). Промежуточный характер свойств окислов Fe, металлов VII группы и многочисленных смешанных окислов находит отражение в наличии целого ряда областей применения, где требуется именно умеренная и контролируемая устойчивость. Возможность тонких изменений в распределении дефектов решетки и в электронном строении компонентов материала и в некоторых случаях возможность использования анизотропии свойств материала вдоль разных кристаллографических направлений являются важным достоинством окислов, позволяющим получать в окисных материалах желаемые магнитные, электрические, термические и диффузионные свойства. Кроме

того, увеличение химической устойчивости окислов при переходе к более легким переходным металлам (например, в рядах $Mn \rightarrow Cr \rightarrow V \rightarrow Ti \rightarrow Sc \rightarrow Ca$; $Re \rightarrow W \rightarrow Ta \rightarrow Hf \rightarrow PЗМ$) обеспечивает возможность применения последних для очистки тяжелых металлов от кислорода. В качестве примеров можно привести геттерные и рафинирующие свойства Ti или Zr и в еще большей степени Sc, Y и PЗМ.

Окислы актиноидов, например UO_2 , находят применения в атомной промышленности, в качестве ядерного горючего в реакторах. Здесь снова очень важным фактором является допустимость значительных отклонений от стехиометрического состава: $UO_2 \rightarrow UO_{2,33}$ ([14] и др.). Разработке методов изготовления дисперсионно-упрочненных металлокерамических изделий на основе UO_2 , UO_{2+x} и U — UO_2 с помощью порошковой металлургии было посвящено множество работ. Цель их состояла в получении механически прочного и эффективного ядерного горючего, обеспечивающего необходимую степень замедления нейтронов [150, 151].

Большой интерес представляет исследование окислов, подвергнутых облучению нейтронами, не только в случае урана, но и в случае всех остальных переходных металлов. Интерес этот обусловлен тем, что в процессе облучения образуются многочисленные точечные дефекты, которые часто придают материалу совершенно новые физические и химические свойства, например резко увеличивают хемосорбцию газов из окружающей среды. Мы можем рассматривать облучение как средство искусственного создания вакансий, которые могут либо действовать как потенциальные места для других элементов внедрения или металлов, либо оставаться незаполненными. В некоторой степени облучение можно также рассматривать как средство получения необходимых электрических, механических или термических свойств. Наиболее интересные результаты по этому вопросу были получены с помощью электронно-микроскопического исследования движения дислокаций и дислокационных петель, обусловленных скоплениями межузельных атомов или вакансий, образовавшихся в результате облучения.

Необходимо заметить, что очень часто какое-либо свойство окислов, являющееся серьезным недостатком в одних условиях, оборачивается преимуществом в других. Так, низкая температура плавления и высокая летучесть MoO_3 ограничивают возможность высокотемпературного использования молибдена ввиду необходимости применения неокислительной атмосферы или защитных покрытий; однако эти же свойства MoO_3 обуславливают возможность его применения в качестве смазки в некоторых высокотемпературных технологических процессах, например при прокатке и при протяжке проволоки. Кроме того, подобные окислы могут использоваться в качестве флюсов в комбинациях с галогенидами и некоторыми другими соединениями.

Возможность применения низших окислов зависит от структур и объемных соотношений окисла и металла, от когерентности пленки, ее ориентации и коэффициентов термического расширения пленки и подложки и от условий сосуществования их с высшим или смешанным окислами. Другими важными факторами являются легкость спекания, смачиваемость, проницаемость для газов и т. п., т. е. те свойства, которые определяют адгезию и защитные свойства окисных пленок на металлах при использовании как при комнатных, так и высоких температурах [11, 152—155].

Часто возможность применения окислов ограничивается присущей им хрупкостью, и, как уже говорилось выше, было проделано множество исследований, направленных на разработку способов придания им хотя бы небольшой пластичности, которая, как бы мала она ни была, все же смогла бы обеспечить столь необходимую совместимость окисной пленки и подложки. Важное влияние на пластичность оказывают отклонения от стехиометрии, поэтому одним из способов изменения механических свойств является обработка каким-либо газом-восстановителем (H_2 , CO , N_2O) или высокотемпературная вакуумная обработка. В окислах со структурой типа гематита (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др., даже в Al_2O_3) может происходить образование очень мелкодисперсных выделений (или даже только их зародышей) шпинели, усиливающееся при введении добавок *p*-типа (NiO , CoO , FeO , MnO и т. д.) к материалу *n*-типа (например, Al_2O_3). В Cr_2O_3 могут образовываться собственные кислородные вакансии (за счет восстановления части ионов Cr^{3+} до Cr^{2+}); аналогичная картина наблюдается в Al_2O_3 при добавлении хрома. Эта их особенность используется в промышленности, поскольку таким путем можно обеспечить значительную вязкость хрупких (в обычных условиях) окислов.

Образование зародышей выделений со структурой шпинели в Al_2O_3 может также обуславливать некоторое упрочнение, поскольку оно улучшает смачиваемость на границах кристаллов и тем самым повышает прочность связи на таких внутренних поверхностях раздела. Вакуумная обработка MgO приводит к извлечению такого количества кислорода, что могут образоваться зародыши выделений металлического магния; это возможно даже и в Al_2O_3 при наличии сильно восстановительной среды. Возможность образования выделений металла за счет химического восстановления приобретает очень большое значение в тех случаях, когда изделие из окисла применяется в условиях прямого контакта, например, со щелочными охладителями.

Помимо всего сказанного, критическое влияние на свойства окислов могут оказывать следовые количества некоторых примесей. Типично в этом отношении поведение NiO , который в чистом виде является изолятором, но превращается в проводник при добавке ничтожных количеств некоторых посторонних атомов, например

лития, о чем уже упоминалось выше. Такие примеси действуют не как независимые «легирующие добавки», но как агенты, вызывающие заполнение или, наоборот, образование вакансий.

Одним из наиболее важных факторов, ограничивающих область высокотемпературных применений тугоплавких металлов (Nb , Ta , Mo , W), является их окисление. Поэтому было выполнено множество исследований, направленных, с одной стороны, на отыскание путей подавления окисления и, с другой стороны, на измерение скоростей окисления в зависимости от температуры, времени окисления и давления окружающих газов. Окисление переходных металлов сильно зависит от природы и структуры образующихся окисных фаз. Так, в случае ниобия скорость окисления определяется протеканием превращения $\alpha \leftrightarrow \beta-Nb_2O_5$ (этот вопрос рассмотрен выше), образованием новых окисных фаз, которые могут быть стабилизированы добавками некоторых металлов, и степенью отклонений от стехиометрии в каждой из этих фаз [155]. Отклонения от стехиометрии могут принимать форму дефицита по анионам при одной температуре и по катионам при другой; в обоих случаях наблюдается ускорение окисления. Не меньшую важность имеет, кроме того, образование метастабильных низших окислов, даже если эти окислы возникают всего лишь в виде тонких слоев на поверхностях раздела, как в случае метастабильных окислов « NbO_x » и « NbO_y », описанных выше [11, 58b, 61, 62].

Кинетика окисления тугоплавких металлов хорошо отражается в рассмотренных выше фазовых соотношениях. Так, у Ti и Nb наблюдалось протекание следующих параллельных реакций [156]: 1) растворения кислорода в металле; 2) зарождения и роста частичек субоксидной фазы на поверхности металла; 3) перехода субокислов в различные модификации высших окислов. Последний процесс оказывается особенно разрушительным, так как вызывает растрескивание и отслаивание окисной пленки вследствие различной величины коэффициентов термического расширения соседних фаз и возникновения напряжений на поверхностях их раздела. Однако протекание этих процессов можно отчасти регулировать с помощью легирующих добавок, и некоторые из недавних работ были направлены на решение именно этой задачи [157, 158].

Чрезвычайно важными факторами при этом оказываются влияние давления и температуры на стабилизацию (или, наоборот, дестабилизацию) различных окисных фаз, а также величина отклонений от стехиометрии, размер зерен и степень «кристалличности». Как показали электронно-дифракционные исследования, полуморфные окисные пленки, образующиеся при низких температурах, обычно (в случае всех металлов) имеют лучшие защитные свойства, чем пленки, характеризующиеся более высокой степенью кристалличности.

Аналогичные очень сложные процессы определяют окисляемость сплавов на основе Fe и Ni [159]; в этих случаях сильное улучшение

сопротивления окислению дают добавки Cr и некоторых других легирующих элементов благодаря образованию тонкой пленки устойчивого окисла Cr_2O_3 или окислов типа шпинелей. В качестве знаковых примеров здесь можно привести нержавеющие стали и жаростойкие сплавы типа нихром и др. Функция хрома в этих сплавах заключается не в «облагораживании» металлов VIII группы, а в очень высокой химической устойчивости образующихся в его присутствии окислов и их структурной совместимости с металлической подложкой. Аналогичная картина характерна для всего блока переходных металлов. Принципиально важным моментом здесь является выбор такой добавки металла из первых групп периодической системы, которая обеспечила бы защиту металла из последних групп за счет образования подходящей окисной фазы. Хотя литература по этому вопросу очень обширна, многие фундаментальные проблемы все еще не решены.

В случае металлов последних групп периодической системы проблемой становится летучесть высших окислов. Для Pd, Pt, Rh, Ir, Ru и Os характерна линейная зависимость скорости потери веса металла на воздухе при высоких температурах благодаря образованию и испарению летучих окислов [160]. Эта особенность подчеркивает еще один важный момент, который можно проиллюстрировать на примере иридия [161]. Вплоть до 700°C иридий обладает хорошей устойчивостью против окисления, которая присуща самому металлу; выше этой температуры на металле образуется тонкая пленка IrO_2 , которая при высоких температурах разлагается, оставаясь твердой, и при 1100°C давление диссоциации достигает 1 атм. В то же самое время происходит образование летучего высшего окисла IrO_3 , так что металлический иридий начинает терять вес. Аналогичный процесс происходит в случае Ru и других металлов группы платины (при различных температурах), но в более замаскированном виде; последнее отчасти связано с образованием при высоких температурах уже и у металлов VI группы, помимо летучих окислов типа MoO_3 , WO_3 и т. д., промежуточных нелетучих окислов.

Интересное положение наблюдается в случае серебра (возможно, и золота?): сообщалось [162] об образовании у серебра, помимо нормального окисла Ag_2O , еще «перекиси» AgO_2 , которая может испаряться уже при невысоких температурах; эта перекись оказывает, кроме того, важное влияние на каталитические свойства серебра.

На этом мы закончим наш обзор областей применения окислов, совершенно не касаясь таких вопросов, как роль окислов в минералогии и экстракционной металлургии, не затрагивая проблем, связанных с восстановлением руд и производством стали (например, технологии шлаков, использования шлаков; исследования огнеупоров и т. д.), а также такой огромной области применения окислов, как технология стекла (см. дополнительную литературу), иначе это увело бы нас слишком далеко за рамки выбранной темы.

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. Brewer L., Krikorian O., Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep. 2888, 1955; *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956).
2. Kiessling R., *Metall. Rev.*, **2**, 77 (1957).
3. Rooksby H. P., a) *Nature*, Lond., **152**, 304 (1943); b) *Acta Crystallogr.*, **1**, 226 (1948); c) Tombs N. C., Rooksby H. P., **4**, 474 (1951); d) Rooksby H. P., Willis B. T. M., **6**, 565 (1953); e) Rooksby H. P., White E. A. D., **16**, 88 (1963).
4. a) cp. Schneider S. J., Compilation of the Melting Points of the Metal Oxides, Natn. Bur. Stand. Monogr., **68**, 1963; b) Anderson G. et al., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1614, 1653 (1957).
5. Nowotny H., Dimakopoulou E., *Mh. Chem.*, **91**, 877 (1960).
6. Hägg G., Schönberg N., *Acta Crystallogr.*, **7**, 351 (1954).
7. Anderson S., Magneli A., a) *Naturwissensch.*, **43**, 495 (1956); b) Magneli A. et al., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1402 (1955); c) *ibid.*, 1382; d) *Acta Crystallogr.*, **6**, 495 (1953); r) **9**, 1038 (1956); f) Magneli A., Anderson G., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1378 (1955).
8. De Vriess R. C., Roy R., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 370 (1954).
9. Smith D. K., Cline C. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 249 (1962).
10. a) Meyer H., *Ber. dt. keram. Ges.*, **39**, 1187 (1962); b) Hinz J., Dietzel A., *ibid.*, 534.
11. a) Kofstad P. (+Ruzicka D. J.), *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 181 (1963); b) (+Anderson P. B.), *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 280 (1962); c) *J. Less-common Metals*, **5**, 158 (1963); *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 491 (1963); d) (+Espevik S.), **112**, 153 (1965).
12. Ashbee K. H. G., Smallman R. E., a) *Proc. Roy. Soc.*, **A274**, 165 (1963); b) *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 211 (1963); c) *Phil. Mag.*, **7**, 1933 (1962); d) (+Williamson G. K.), *Proc. Roy. Soc.*, **A276**, 542 (1963); e) *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **1**, 201 (1964).
13. Hirthe W. M., Brittain J. O., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 546 (1962).
14. Willis B. T. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A274**, 122, 134 (1963); *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **1**, 9 (1964).
15. Preisinger A., *Naturwissensch.*, **49**, 345 (1962).
16. a) Goldschmidt H. J. (+Brand J. A.), *J. Less-common Metals*, **3**, 44 (1961); b) *J. Iron Steel Inst.*, **146**, 157 (1952); c) *Metallurgia*, **62**, 211, 241 (1960); d) *J. Inst. Metals*, **87**, 235 (1959); русский перевод: сб. «Нियोбий и тантал», Сер. Редкие металлы, ИЛ, М., 1960, стр. 117; e) *Research*, **10**, 289 (1957); f) *J. Iron. Steel Inst.*, **194**, 169 (1960); g) *Adv. X-ray Analysis*, **5**, 191 (1962).
17. Cowley J. M., *Acta Crystallogr.*, **6**, 53 (1959).
18. Yamaguchi S., *Trans. Farad. Soc.*, **58**, 1690 (1962).
19. Verwey E. J. W., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **91**, 65 (1935).
20. Barth T. F. W., Posniak E., *J. Wash. Acad. Sci.*, **21**, 225 (1931).
21. Van Oosterhout H. A., Rooymans C. T. M., *Nature*, Lond., **181**, 44 (1958).
22. Zachariasen W. H., a) *Acta Crystallogr.*, **1**, 265 (1948); **2**, 388 (1949); **5**, 664 (1952); b) *Skr. norske Vidensk. Akad.*, **4**, 152 (1928); c) Mooney R. C. L., Zachariasen W. H., в книге: «The Transuranium Elements», Seaborg G. T. et al., eds., II, McGraw-Hill, New York, 1949, p. 1442.

¹⁾ В том случае, когда имеется несколько работ (a, b, c, d и т. д.), в скобках со знаком плюс дается автор, принимавший участие лишь в данной работе, а без скобок — автор не только данной, но и других работ. Звездочкой отмечена литература, добавленная переводчиком. — Прим. ред.

23. Макаров Е. С., Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и непутия, Изд-во АН СССР, М., 1958.
24. Bumps E. S., Kessler H. D., Hansen M., *Trans. ASM*, **45**, 1008 (1953).
25. Cadoff I., Palty A. E., US At. Energy Comm. NAL-401-14-30, 1953.
26. Jenkins A. E., Worner H. W., *J. Inst. Metals*, **80**, 157 (1951).
27. Wang C. C., Grant N. J., *J. Metals*, **6**, 200 (1954).
28. Schofield T. H., Bacon A. E., *J. Inst. Metals*, **84**, 47 (1955).
29. Jaffe R. I. et al., *Trans. AIMME*, **188**, 1261 (1950).
30. Yao Y. L., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215**, 851 (1959).
31. Bright N. F. N., *Adv. X-ray Analysis*, **4**, 175 (1960).
32. Rostoker W., a) *J. Metals*, **4**, 209, 982 (1952); b) (+ Yamamoto A. S.), *Trans. ASM*, **47**, 1002 (1955); c) *Trans. AIMME*, **203**, 113 (1955).
33. Hoch M., *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, Suppl. 2, 147 (1963).
34. Holmberg B., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1245 (1962).
35. Ehrlich P., *Z. anorg. allg. Chem.*, **259**, 1 (1949).
36. Vousden P., *Acta Crystallogr.*, **9**, 141 (1956).
37. Wachtman J. B. et al., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, **66A**, 465 (1962); **67A**, 281 (1963).
38. Domagala R. F., McPherson D. J., *J. Metals*, **6**, 238 (1954).
39. Treco R. M., *Trans. ASM*, **45**, 872 (1953); *Trans. AIMME*, **197**, 344 (1953).
40. Dietzel A., Tober H., *Ber. dt. keram. Ges.*, **30**, 47, 71 (1953).
41. Schönberg N., a) *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1347 (1954); b) *ibid.* **221**; c) *ibid.* **617**; d) *ibid.* **932**.
42. Gebhardt E. et al., *J. Nucl. Mater.*, **4**, 241, 255 (1961).
43. Teufer G., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1187 (1962).
44. Woltern G. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418 (1963).
45. Rudy E., Stecher P., *J. Less-common Metals*, **5**, 78 (1962).
46. Bain W. L., *Science*, N. Y., **140**, 1330 (1963).
47. Mathewson C. H. et al., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **20**, 357 (1932).
48. Klemm W. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **250**, 42 (1942); *Optik, Stuttg.*, **3**, 75 (1948).
49. Seybolt A. U., Sumsion H. T., *Trans. AIMME*, **197**, 292 (1953).
50. Kosuge K. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 318 (1963).
51. Tucker C. W., *Acta Metall.*, **1**, 390 (1953).
52. Allen N. P., Kubaschewski O., Goldbeck O., *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 917 (1951).
53. Anderson G., *Research, Lond.*, **6**, 45S (1953); *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1599, (1954); **10**, 623 (1956).
54. Aebi F., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 8 (1948).
55. Heckingbottom R., Linnett J. W., *Nature, Lond.*, **194**, 678 (1962).
56. Westman S., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 217 (1961).
57. Byström A. et al., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1119 (1950).
58. Brauer G., a) *Z. anorg. allg. Chem.*, **248**, 1 (1941); *Z. Electrochem.*, **46**, 397 (1940); b) Brauer G. et al., *J. Less-common Metals*, **4**, 533 (1962).
59. Argent B. B., Phelps B., *J. Inst. Metals*, **88**, 301 (1959).
60. Marinder B. O. et al., *Ark. Kemi Miner. Geol.*, **19**, 435 (1962); *Acta Chem. Scand.*, **16**, 293 (1962).
61. Norman N., *J. Less-common Metals*, **4**, 52 (1962).
62. Norman N., Kofstad P., Krudtaa O. J., *J. Less-common Metals*, **4**, 124 (1962).
63. Grube G. et al., *Z. Electrochem.*, **45**, 881 (1939).
64. Wasilewski R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1001 (1953); *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**, 647 (1961).
65. Lagergren S., Magneli A., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 444 (1952).
66. Lux H., Proeschl E., *Z. anorg. allg. Chem.*, **259**, 73 (1948).
67. Hilty D. C. et al., *Trans. AIMME*, **203**, 253 (1955).

68. Hägg G., Schöenberg N., *Acta Crystallogr.*, **7**, 351 (1954).
69. Kihlberg L., a) *Adv. Chem. Ser.*, **39**, 37 (1963); *Acta Chem. Scand.*, **13**, 954 (1959); **17**, 487 (1963); b) *Ark. Kemi Miner. Geol.*, **21**, 473 (1963).
70. Sienko M. J., Banerjee B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4149 (1961).
71. Grønvald F., Haraldsen H., *Nature, Lond.*, **162**, 69 (1948).
72. Alberman K. B., Anderson J. S., *J. Chem. Soc.*, p. 303 (1949).
73. Aronson S. et al., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1382 (1961).
74. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (United Nations) 1958, a) Браб-
ерс М. Дж., p. 122; b) Holley C. R. et al., p. 215; русский перевод:
Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атом-
ной энергии. Женева, 1958 г., Атомиздат, М., 1959.
75. Belle S., Austern A. B., в книге: «Kinetics of High Temperature
Processes», Kingery W. D., ed., Wiley, New York, 1959; русский пере-
вод: Кинджери В. Д. (ред.), Кинетика высокотемпературных процес-
сов, изд-во «Металлургия», М., 1965.
76. Rothwell E., *J. Nucl. Mater.*, **6**, 229 (1962).
77. Robins R. G., *J. Nucl. Mater.*, **7**, 218 (1962).
78. Armstrong W. M. et al., *J. Nucl. Mater.*, **7**, 133 (1962).
79. Brown F. H., Duwez P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 129 (1953).
80. Coughanour L. W. et al., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, **52**, 37 (1954).
81. a) Roth R. S., Coughanour L. W., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, **52**,
37 (1954); **55**, 209 (1955); b) Roth R. S., **61**, 437 (1958); c) частное сооб-
щение.
82. Dyson P., *Acta Crystallogr.*, **10**, 140 (1957).
83. Wang C. C., Grant N. J., *J. Metals*, **6**, 200 (1954).
84. Grievie J., White J., *J. R. Tech. Coll., Glasg.*, **4**, 661 (1940).
85. Ishikawa Y., Syono Y., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 517 (1963).
86. Webster A. H., Brigh N. F. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 110 (1961).
87. Duwez P., Loh E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 324 (1957).
88. Воронов Н. М. и др., в сб. «Мирное использование атомной энергии»,
Атомиздат, М., 1959.
89. Borchardt H. J., *Inorg. Chem.*, **2**, 170 (1963).
90. Lamberton W. A., Müller M. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 367 (1953).
91. Aronson S., Clayton J. R., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1055 (1961).
92. Saller J. A. et al., US At. Energy Comm., *Batelle Mem. Inst. Rep.*, 1023
(1955).
93. Fischer W. A., Hoffman A., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **28**, 743 (1957).
94. Brandt K., *Ark. Kemi Miner. Geol.*, **17**, 1 (1943).
95. Cox D. E. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 863 (1962).
96. Wold A. et al., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1208 (1962, Suppl.).
97. Mathewson et al., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **20**, 357 (1930).
98. Jagar W. et al., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **35**, 291 (1963).
99. Holtzberg F., Reisman A., *J. Phys. Chem., Ithaca*, **65**, 1192 (1961).
100. Mohanty G. P. et al., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1190 (1962).
101. Mohanty G. P., Ziegel L. J., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1196 (1962).
102. Bertaut E. K. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 234 (1961).
103. Bayer G., a) *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 495 (1960); b) *Ber. dt. keram. Ges.*,
39, 535 (1962); c) *Naturwissensch.*, **48**, 46 (1961).
104. Felton E. J., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 839 (1962).
105. Woodhouse D., White J., *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **54**, 365 (1955).
106. Cox D. E., Takei W. J., Shirane G., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 405
(1963).
107. Thomassen H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1134 (1940).
108. Smith G. W., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1054 (1962).
109. Evans D. A., Jack K. H., *Acta Crystallogr.*, **10**, 769 (1957).
110. Трюнов В. Р. и др., *ДАН СССР*, **141**, **1**, 114 (1961).
111. Chikalla T. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 323 (1963).

112. Hay R., Howat D. D., White J., *J. W. Scott. Iron Steel Inst.*, 41 97 (1933).
113. Van Hoek H. J., Keith M. L., *Am. Mineral.*, 43, 80 (1958).
114. Mason B., *Am. Miner.*, 29, 67 (1944).
115. Schenck H., Introduction to the Physical Chemistry of Steelmaking, BISRA, Lond., 1945.
116. Hilty D. C., Crafts W., *Trans. AIMME*, 188, 425 (1950).
117. Aukrust E., Muan A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 511 (1963).
118. Roiter B. D., Paladino A. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 128 (1962).
119. Wriedt H. A., Chipman J., *Trans. AIMME*, 203, 477 (1955).
120. Лисовский Д. Я., *Изв. АН СССР*, сер. Металлы, 58 (1963).
121. Nevitt M. V., а) в книге: «Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Metals», Beck P. H., ed., Intersci., New York, 1963, p. 101; русский перевод: Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1966; б) (+ Schwartz L. H.), *Trans. Metall. Soc. AIME*, 212, 700 (1958); (+ Downey J. W., Morris R. A.), 218, 2019 (1960).
122. Geller J., а) *Acta Crystallogr.*, 9, 885 (1956); 10, 380 (1957); б) (+ Yavorsky P. J.), *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 35, 87 (1945); в) (+ Gil- leo M. A.), *Acta Crystallogr.*, 12, 243 (1959); d) 10, 243 (1957).
123. Mueller M. H., Knott H. W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227, 647 (1963).
124. Jeitschko W. et al., *Mh. Chem.*, 95, 1004 (1964).
125. Bertaut F., Delorme C., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 233, 256 (1951).
126. Duwez P., Odell F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 274 (1950).
127. Dunitz J. D., Orgel L. E., *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 318 (1957).
128. Wold A. et al., *J. Appl. Phys.*, 34, 1085 (1963).
129. Rogers D. B. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 347 (1963).
130. Нозик Ю. З., Ямзин И. И., *Кристаллография*, 6, 923 (1961).
131. Richards R. G., White J., *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 53, 233, 422 (1954).
132. Cox D. E. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 405 (1963).
133. Bertaut E. F. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 234 (1961).
134. Schneider S. J. et al., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 65A, 345 (1961).
135. Schneider S. J., Roth R. S., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 64A, 317 (1960).
136. Megaw H. D., *Proc. Roy. Soc.*, 189, 261 (1947).
137. Roy R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 582 (1953).
138. Francombe M. H., *Acta Crystallogr.*, 9, 256 (1956).
139. Stadelmaier H. H., *Z. Metallk.*, 61, 758 (1961).
140. Menzer G., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 63, 157 (1926); 69, 300 (1928).
141. Yoder H. S., Keith M. L., *Am. Miner.*, 36, 519 (1957).
142. Bertaut F., Forrat F., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 242, 382 (1956); 244, 69 (1957).
143. Marinder B. O. et al., *Acta Chem. Scand.*, 16, 293 (1962).
144. Nickel E. H. et al., *Can. Mineralogist*, 8, 40 (1964).
145. Keller G., *Z. anorg. allg. Chem.*, 318, 89 (1962).
146. Felten F. J., Aitken E. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 35 (1962).
147. Borchardt H. J., *Inorg. Chem.*, 2, 170 (1963).
148. Waring J. L., Roth R. S., *Acta Crystallogr.*, 17, 455 (1964).
149. Paravano G., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1448 (1953).
150. Arbitr W., Stern G., *Plansee Proc.*, 1961, 547 (1962).
151. Runfors U., *Silic. Ind.*, 365 (1958).
152. Kubaschewski O., Hopkins B. E., Oxidation of Metals and Alloys, Acad. Press, New York, 1962; русский перевод: Кубашевский О., Гопкинс Б., Окисление металлов и сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1965.
153. Tylecote R. F., *J. Iron Steel Inst.*, 195, 380; 196, 135 (1960).

154. Evans U. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, Lond., 1963; имеется русский перевод более раннего издания: Эванс Ю. Р., Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., 1962.
155. Argent B. B., Phelps B., *J. Inst. Metals*, 88, 301 (1959); *J. Less-common Metals*, 2, 181 (1960).
156. Ong J. N., Fessell W. M., *Corrosion*, 18, 282 (1962).
157. Douglass D. H., *J. Less-common Metals*, 5, 151 (1963); Conf. on Radiation Damage in Reactor Materials, Salzburg, 2, 1962, p. 223.
158. Cox B., Johnson R., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227, 36 (1963).
159. Bénard J., ed., Sous la Direction de l'Oxydation des Metaux, Gauthier-Villars, Paris, 1964; русский перевод: Бена́р Ж. (ред.), Окисление металлов, изд-во «Мир», М., 1968.
160. Krier C. A., Jaffee R. J., *J. Less-common Metals*, 5, 411 (1963).
161. Rhys D. W., Price E. G., *Engelhardt Tech. Bull.*, 5, 37 (1964).
162. Вол Ю. Т., Шишаков Н. А., *Изв. АН СССР*, отд. хим. наук, 11, 1920 (1963).
- 163*. Terao N., *Japan. J. Appl. Phys.*, 2, 156 (1963); 4, 8 (1965).
- 164*. Terao N., *Bull. Japan. Inst. Metals*, 8, 509 (1969).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Простые окислы

(В последовательности от III к VIII группе периодической системы)

(Sc, Y, PЗМ) — O. Gschneidner K. A., Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton, 1961; русский перевод: Гшнейднер К., Сплавы редкоземельных металлов, изд-во «Мир», М., 1965; Spedding F. H., Daane A. H., The Rare Earths, Wiley, New York, 1961; русский перевод: Спеддинг Ф., Даан А., Редкоземельные металлы, изд-во «Металлургия», М., 1965; Brauer G. et al., в сб. «Progress in the Science and Technology of the Rare Earths», vol. 1, Pergamon, Oxford, 1964, p. 152; русский перевод: сб. «Редкоземельные металлы», изд-во «Мир», М., 1965; Bevan D. J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 49 (1955); Bevan D. J. M., Kordis J., 26, 1509 (1964) [переходы флюорит $\text{MeO}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{O}_3$].

Ti — O [4, 24—31]. Рутил TiO_2 : Ashbee, Smallman [12] [пластическая деформация]; Wachtman et al. [37] [упругие константы]; Кунин В., Цикин А., *ФТТ*, 4, 3435 (1962); Carnahan R. D., Brittain J. O., *J. Appl. Phys.*, 34, 3095 (1963) [точечные дефекты, обнаруженные методом внутреннего трения]; Cardon F., *Phys. Status Solidi*, 3, 1415 (1963); Койков С. Н. и др., *ФТТ*, 4, 1067 (1962); Давидович Н. М., Дорин В. А., *ФММ*, 16, 273 (1963) [электрические свойства, электрическое старение и регенерация в рутиле, связанные с возникновением вакансий и дислоцированных атомов]; Chester P. F., Bradhurst D. H., *Nature*, Lond., 199, 1056 (1963) [индуцированная проводимость в рутиле].

Zr — O [38—40, 42]. Osthaugen K., Kofstad P., *J. Electrochem. Soc.*, 109, 204 (1962); Gulbransen E. A., Andrew K. F., 96, 365 (1949); Guldner W. G., Wooten L. A., 93, 223 (1948); Debuigne J., Lehr P., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 25, 3710, 4168 (1962) [типичная работа по кинетике реакций при различных температурах и давлениях]; Teufel [43] [структура тетрагонального ZrO_2 при высоких температурах]; Bailey J. E., *J. Nucl. Mater.*, 8, 259 (1963) [электронно-микроскопическое исследование ZrO_2]; McCullough J. D., Trueblood K. N., *Acta Crystallogr.*, 12, 507 (1959); Duwez, Odell [126]; *J. Am. Ceram. Soc.*, 32, 180 (1949) [превращения в ZrO_2]; Kofstad, Ruzicka [11a] [дефекты в ZrO_2 и HfO_2]; Aronson B., *J. Electrochem. Soc.*, 108, 312 (1961) [отклонения от стехиометрии у ZrO_2].

Hf — O [45]. Nowotny H. et al., *Radex Rdsch.*, 367 (1960) [диаграмма состояния]; Geller S., Gorenz wit E., *Analyt. Chem.*, 25, 1774 (1953) [изоморфизм HfO_2 и ZrO_2]; Curtis C. E. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 460 (1954) [полиморфизм HfO_2]; Smeltzer W. W., Simna M. T., *Acta Metall.*, 5, 328 (1957) [кинетика окисления]; Adams J., Rogers M. D., *Acta Crystallogr.*, 12, 951 (1959) [структура HfO_2].

Th — O. Gerds A. F., Mallett M. W., *J. Electrochem. Soc.*, 101, 171 (1954) [фазовые равновесия]; Zachariassen [22a, b] [структура ThO_2]; Askerman J. R. et al., *J. Phys. Chem. Ithaka*, 67, 762 (1963) [термодинамическое исследование; испарение, энтропия и т. д.]; Brown A., Chitty A., *J. Nucl. Energy*, 1, 145 (1960) [применение ThO_2 в атомной энергетике; основные аспекты].

V — O [32, 41, 47—51, 53, 54, 57]. Westman S., Nordmark C., *Acta Chem. Scand.*, 14, 465 (1960); Holzberg F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1536 (1956); Hokingbottom, Linnett [55] [структура окислов V]; Allen, Kubashevsky, Goldbeck [52] [диаграммы свободной энергии системы V — O]; Åsbrink S. et al., *Acta Chem. Scand.*, 13, 603 (1959) [V_2O_5]; Minomura S., Drickamer H. G., *J. Appl. Phys.*, 34, 3043 (1963) [V — O и Cr — O].

Nd — O, Ta — O, Mo — O, W — O. Speiser R., St. Pierre G. R., в книге: «The Science and Technology of W, Ta, Mo and Nb and Their Alloys», Pergamon, Oxford, 1963, p. 289.

Nb — O [7b, c; 58a, b; 61, 62]. Shafer M. W., Roy R., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 110, 24 (1958); Holtzberg F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2039 (1957); *J. Phys. Chem., Ithaka*, 65, 1192 (1961); Frevel L. K., Rinn H. N., *Analyt. Chem.*, 27, 1329 (1955); Holser W. T., *Acta Crystallogr.*, 9, 196 (1956); Schäfer H. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, 275, 289 (1954); Goldschmidt [16d] [диаграмма состояния; Nb_2O_5 и низшие окислы]; Norman N., Kofstad P., Kjollesdal H., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221, 285 (1961) [низшие окислы; окисление]; Kofstad, Anderson [11b] [вакансии в Nb_2O_5 ; изучение окисления и термодинамических свойств]; Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Electrochem. Soc.*, 96, 365 (1949); русский перевод; сб. «Ниобий и тантал», Сер. Редкие металлы, ИЛ, М., 1960, стр. 106; 105, 4 (1958); 107, 619 (1960); *J. Metals*, 188, 586 (1950); Klopp W. D., Sims C. T., Jaffee R. I., *Trans. ASM*, 57, 282 (1959); Cowgill M. G., Stringer J., *J. Inst. Metals*, 91, 220 (1963) [также Ta — O]; Bridges D. W., Fassell W. N., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 326 (1956) [кинетика окисления Nb и т. п.]; Gebhardt E., Rothenbacher R., *Z. Metallk.*, 54, 443, 623 (1963) [растворение кислорода и образование низшего окисла]; McLintock C. H., Stringer J., *J. Less-common Metals*, 5, 278 (1963) [окисление Nb]; Douglass D. L., 5, 151 (1963) [тепловое расширение Nb_2O_5]; McKay R. W., Fine M. E., *J. Appl. Phys.*, 33, 745 (1962); Greener E. H. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 109, 600 (1962); *J. Chem. Phys.*, 38, 133 (1963); Janninek R. F., Whitmore D. H., 37, 3750 (1962); 39, 179 (1963) [электропроводность Nb_2O_5 (полупроводника с дефектной решеткой) в зависимости от температуры и давления; термо-э. д. с.]; Hicks W. T., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221, 352 (1961) [скорости окисления NbO]; Кузнецов Ф. Г., Гельд П. В., *Изв. вузов, сер. Химия, металлургия*, 3, 102 (1960) [термодинамические данные по окислам Nb]; Valetta R., *J. Chem. Phys.*, 37, 67 (1962) [«легирование» Nb_2O_5].

Ta — O. Brauer et al. [58b], Norman [61, 62]; Kofstad [11c]; *J. Inst. Metals*, 90, 253 (1962); 91, 209, 414 (1963) [окисление Ta; субокислы]; (+ Krudtaa O. J.), *J. Less-common Metals*, 5, 447 (1963); (+ Anderson [11b]) [дефекты в Ta_2O_5]; Reisman A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4514 (1956) [структура Ta_2O_5]; Gerhardt E., Seghezzi H. D., *Z. Metallk.*, 50, 250, 522 (1959) [окисление; морфология низших окислов по отношению

к Ta_2O_5]; Shoenberg N., *Acta Chem. Scand.*, 8, 240 (1954) [структуры окислов Ta].

Равновесия Nb — O и Ta — O. Miller G., Niobium and Tantalum, Butterworths, Lond., 1961.

Pa — O. Sellers P. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5935 (1954); Zachariassen W. H., *Acta Crystallogr.*, 2, 388 (1949); 5, 19 (1952); Roberts L. E. J., *Q. Rev. Chem. Soc.*, 15, 442 (1961) [структуры PaO_2 , Pa_2O_5].

Cr — O. Byström A., Wilhelmi K. A., *Acta Chem. Scand.*, 4, 1131 (1950); Caplan E., Butt A. A., *Trans. AIME*, 203, 1052 (1955); Glemser O. et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, 277, 113 (1954) [равновесия]; Wilhelmi K. A., Jonsson O., *Acta Chem. Scand.*, 12, 1532 (1958) [CrO_2 — рутил].

Mo — O, W — O. Kihlberg [69] [кристаллохимия окислов Mo]; Magneli A., *Acta Chem. Scand.*, 3, 88 (1949); 9, 1382 (1955) [структура окислов Mo и W]; Andersson G., 7, 154 (1953); Kehl W. L., Hay R. G., Wall D., *Phys. Rev.*, 82, 774 (1951); *J. Appl. Phys.*, 23, 212 (1952) [структура WO_3]; Hägg G., Magneli A., *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 19A, 1 (1944); *Rev. pure Appl. Chem.*, 4, 235 (1954); Anderson G., Magneli A., *Acta Chem. Scand.*, 4, 793 (1950) [структура MoO_3]; Magneli [7b, c] [рентгеновская идентификация окислов Mo и W]; Schönberg [41c] [Mo_3O , W_3O]; St. Pierre G. R., et al., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 224, 259 (1962) [система W — O, общий обзор]; Герасимов Я. И. и др., *ДАН СССР*, 134, 1350 (1960) [термодинамика низших окислов W].

U — O [22, 75]. Rundle R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948); Willis [14] [структура UO_2]; Belle J., в сб. «Peaceful Uses of Atomic Energy», United Nations, Geneva, 1958; русский перевод: Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958 г., Атомиздат, М., 1959 [свойства UO_2 ; UO_2 как ядерное топливо; ссылки на литературу]; Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications, Belle J., ed., US Atomic Energy Comm., 1961; Thewlis J., *Acta Crystallogr.*, 5, 790 (1952); Alberman, Anderson [72] [изменения периода решетки UO_2 в пределах области гомогенности]; Siegel S., *Acta Crystallogr.*, 8, 617 (1955) [изменения периодов решетки U_3O_8 в пределах области гомогенности]; Perio P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 776 (1953) [структуры аллотропических модификаций UO_3]; Chapman A. T., Meadows R. E., US Atomic Energy Comm. ORNL Rep., 3587, 1964 [неустойчивость окислов UO_{2+x} и фазовые равновесия в системе U — O]; Marinkovic S., *J. Nucl. Mater.*, 8, 187 (1963) [(превращение $\text{UO}_2 \longleftrightarrow \text{U}_3\text{O}_8$); Belbeoch B. et al., *Acta Crystallogr.*, 14, 837 (1961) [структура U_4O_9]; Armstrong W. N., Irvine W. R., *J. Nucl. Mater.*, 9, 121 (1963) [окислы U]; Блинова Н. И. и др., *ДАН СССР*, 147, 1112 (1962) [магнитные свойства U_2O_5 , электронная структура]; Жуковский В. М. и др., *ФММ*, 14, 319 (1962); 15, 210 (1963); Ткаченко Е. В., Власов В. Г. там же, стр. 239 [область существования U_3O_8 ; электросопротивление и упорядочение; последовательность структур, образующихся при восстановлении окислов урана углеродом и аммиаком]; Westrum E. F., Grønvold F., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 39 (1962); Grønvold F., Haraldsen H., *Nature*, Lond., 162, 69 (1948) [термодинамические свойства α - и β - U_3O_8]; Engmann R., De Wolff P. M., *Acta Crystallogr.*, 16, 993 (1963) [структура γ - UO_3]; Roberts L. E. J., *Q. Rev. Chem. Soc.*, 15, 442 (1961) [обзор окислов актиноидов].

Mn — O. Elefson B. S., Taylor N. W., *J. Chem. Phys.*, 2, 58 (1934); Jay A. H., Andrews K. W., *J. Iron Steel Inst.*, 152, 15 (1946) [структура MnO ; рентген]; Shull C. G., Smart J. S., *Phys. Rev.*, 76, 1256 (1949) [нейтронная дифракция; упорядочение при низких температурах]; Tombs N. C., Rooksby H. P., *Nature*, Lond., 165, 442 (1950) [рентген; ромбоэдрическое искажение при низких температурах]; Mason B., *Am. Miner.*, 32, 36 (1947) [структура Mn_2O_3 , производная от шпинели]; Verwey E. W. W., de Boer J. H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.*, 55, 531 (1936) [полиморфные

превращения Mn_2O_3 ; Byström A. M., *Acta Chem. Scand.*, 3, 163 (1949); Brenet J., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, Paris, 230, 1360 (1950) [полиморфизм MnO_2]; Bradt R. C., Wiley J. S., *J. Electrochem. Soc.*, 109, 651 (1962) [тепловое расширение MnO_2 , анизотропия].

Fe — O. Darken L. S., Gurry R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 798 (1946); Jette E. R., Foote F., *J. Chem. Phys.*, 1, 29 (1933); Willis B. T. M., Rooksby H. P., *Acta Crystallogr.*, 6, 565 (1953); Bénard J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 109 (1949); *Acta Crystallogr.*, 7, 214 (1954); Colloques R., *ibid.*, 213, Aubry J., Marion F., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, Paris, 240, 1770 (1955) [структура «FeO», отклонения от стехиометрии; ромбоэдрическое искажение при низких температурах]; Greig J. W. et al., *Am. J. Sci.*, 30, 239 (1935); Iay A. H., Andrews K. W., *Nature*, Lond., 154, 116 (1944) Tombs N. C., Rooksby H. P., *Acta Crystallogr.*, 4, 474 (1951); Rooksby H. P., Willis B. T. M., 6, 565 (1953); Abrahams S. C., Calhoun B. A., *ibid.*, стр. 105 [шпинель Fe_3O_4 ; низкотемпературное ромбоэдрическое искажение]; Goldschmidt [16b] [взаимосвязь FeO и Fe_3O_4]; Hägg G., *Trans. AIME*, 105, 287 (1933); Haul R., Schoon T., *Z. phys. Chem.*, B44, 216 (1939); Verwey E. J. W., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 91, 65 (1935) [γ - Fe_2O_3]; Glemser O., Gwinner E., *Z. anorg. allg. Chem.*, 240, 161 (1939) [другие структурные формы Fe_2O_3]; Jantzen O., *Naturwissensch.*, 50, 14 (1963) [переход $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$]; Tannhauser D. S., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 25 (1962) [электропроводность и э. д. с. окислов железа; корреляция с ионизацией Fe и отношение Fe/O]; Kachi S. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 106 (1963) [превращения в Fe_2O_3]; Извеков В. И. и др., *ФММ*, 14, 195 (1962) [диффузия Fe в Fe_2O_3]; Blackman M., Kaye G., *J. Phys. Soc. Japan*, 17, B289 (1961, Suppl.) [точка Кюри Fe_2O_3]; Brown W. F., Johnson C. E., *J. Appl. Phys.*, 33, 2572 (1962) [намагниченность насыщения γ - Fe_2O_3]; Yamaguchi S., *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1690 (1962) [ферромагнетизм Fe_3O_4]; Ito A. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1465 (1963) [низкотемпературные переходы в Fe_3O_4]; Bénard J., Coquelle O., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, Paris, 222, 884 (1946) [окисление Fe при высоких температурах]; Halla P., Nowotny H., *Naturwissensch.*, 45, 384 (1958) [разложение FeO; кинетика]; Haubenreisser W., *Phys. Status Solidi*, 1, 619 (1961) [Fe_3O_4 , теория электропереноса]; Hérat T., Manenc J., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 256, 684 (1963) [разложение FeO]; Rassah P., Vallet P., 255, 1919 (1962) [два типа вюститов с различным содержанием O]; Suzuki Y., Azada E., *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1785 (1961) [искажение решетки FeO при прохождении точки Нееля].

Co — O. Asanti P., Kohlmeier E. J., *Z. anorg. allg. Chem.*, 265, 90 (1951); Tombs N. C., Rooksby H. P., *Nature*, Lond., 165, 442 (1950); Greenwald S., *Acta Crystallogr.*, 6, 396 (1953); Greenwald S., Smart J. S., *Nature*, Lond., 166, 523 (1950) [структуры CoO, низкотемпературная тетрагональная форма]; Hendricks S. B., Albrecht W. H., *Ber. dt. chem. Ges.*, 61, 2153 (1928); Goldschmidt [16c] [шпинель Co_3O_4]; Iida Y., Paper Am. Ceram. Soc. Meeting, 1963 [электропроводность окислов Co]; Egor N. G., Wagner J. B., Paper Metall. Soc. AIME Meeting, 1963 [CoO, проводимость как функция пониженного давления]; Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Electrochem. Soc.*, 98, 241 (1951) [механизм окисления]; Holtermann C. B., *Annls. Chim.*, 14, 121 (1940) [высший окисел Co_3O_4].

Ni — O. Cairns R. W., Ott E., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 527 (1933); Rooksby H. P., *Nature*, Lond., 152, 304 (1943); *Acta Crystallogr.*, 1, 226 (1948); Shimomura Y. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1136 (1956) [ромбоэдрические температурные искажения NiO]; Foëx M., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 227, 193 (1948); 228, 1579 (1949); *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 373 (1952) [температурные изменения в NiO]; Holtermann C. B., *Annls. Chim.*, 14, 121 (1940) [NiO как высший окисел]; Finch G. J., Sinka K. P., *Trans. Farad. Soc.*, 53, 623 (1957) [NiO — шпинель?].

Re — O. Magneli, Anderson [7f] [ReO_2]; Wilhelm K. A., *Acta Chem. Scand.*, 8, 693 (1954); Meisel K., *Z. anorg. allg. Chem.*, 207, 121 (1932) [Re_2O_7 , ReO_3]; Magneli [7e]; *Acta Chem. Scand.*, 11, 28 (1957) [ReO_2 , структура]; Woolf A. A., *Q. Rev. Chem. Soc.*, 15, 372 (1961) [химия рения, включая окислы].

Корнилов И. И., Глазова В. В., Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, изд-во «Наука», М., 1967 [Ti, Zr, Hf, Nb, V, Ta, Cr, Mo, W] — O]. (Добавлено переводчиком. — Прим. ред.)

Металлы группы платина — кислород

Ru — O. Goldschmidt V. M., *Geochemische Verteilungsgesetze* VI, 1926 [ранние структурные работы о RuO_2 , OsO_2 , IrO_2 и т. д.].

Rh — O. Zachariasen W. H., *Skr. norske Vidensk. Akad.*, № 4 (1928) [Rh_2O_3].

Pd — O. Zachariasen W. H., *Z. phys. Chem.*, 128, 412 (1927); Huggins M. L., *Chem. Rev.*, 10, 427 (1932); Moore W. J., Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1392 (1941) [ранняя работа о PdO]; Waser J. et al., *Acta Crystallogr.*, 6, 661 (1953) [PdO, нейтронная и рентгеновская дифракция].

Os — O. Zalkin A., Templeton D. H., *Acta Crystallogr.*, 6, 106 (1953) [структура OsO_4].

Ir — O. Schäfer J., Heifland H. J., *Z. anorg. allg. Chem.*, 304, 249 (1960) [стабильность IrO_2]; Cordfunke E. H. P., Meyer G., *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.*, 81, 670 (1962) [давление диссоциации IrO_2 и термодинамика системы Ir — O].

Pt — O. Alcock C. B., Hooper G. W., *Proc. Roy. Soc.*, A254, 551 (1960) [термодинамика газообразных окислов металлов группы Pt]; Moore W. J., Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1392 (1941) [структура PtO, отвергаемая в следующей работе]; Galloni E. E., Busch R. H., *J. Chem. Phys.*, 20, 198 (1952) [так же PtO₂]; Galloni E. E., Roffe A. E., 9, 895 (1941); Waser J., McClanahan E. D., 19, 413 (1951); 20, 199 (1952) [структура Pt₃O₄].

Np — O, Pu — O. Holley C. E. et al., в сб. «Peaceful Uses of Atomic Energy», 6, 1958, p. 215 [окислы Pu, термодинамика и основные соотношения; см. [74]]; Zachariasen [22a]; Моoney, Zachariasen [22c]; Asprey W. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1707 (1955) [структуры окислов Pu]; Zachariasen [22a]; Макаров Е. С. [23]; Katz J. J., Gruen D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2106 (1949); Asprey L. B. et al., 77, 1707 (1955) [структура окислов Np].

Двойные системы типа TiO — NiO

Rundle R. F., *Acta Crystallogr.*, 1, 180 (1948) [окислы со структурой типа NaCl как фазы внедрения; структурная теория]; Mott N. F., *Phil. Mag.*, 6, 287 (1961) [граничное положение окислов между немагнитическим и магнитическим состояниями]; Носч М., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 157 (1963) [взаимодействие вакансий в дефектной решетке твердых растворов TiO $\leftrightarrow$ NiO]; Yamashita Y., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1010 (1963) [зонная теория TiO и NiO].

Двойные окислы

Шпинели: структуры [3a-d, 20, 130]. Tarte P., Preudhomme J., *Acta Crystallogr.*, 15, 227 (1963); Rooymans C. J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 78 (1959); Пинес Б. Я., Гумен Н. М., *Кристаллография*, 6, 901 (1961) [изменения структуры $CoFe_2O_4$ при нагреве в магнитном поле]; Yeagiah H. J. et al., *J. Chem. Phys.*, 22, 1196 (1954); *Corrosion*, 12, 561 (1956); Bayer [103b] [обзор шпинелей и соединений, производных от них].

Шпинели: свойства и применение. Glasser F. P., Glasser L. S. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 377 (1963) [кристаллохимия некоторых соединений AB_2O_4 , где A — Ba, Sr, Pb, а B — Ca, Cr, Fe, Al]; Huber M., в книге: «Kinetics of High Temperature Processes», Kingery W. D., ed., Wiley, New York, 1959; русский перевод: Кинджери В. Д. (ред.), Кинетика высокотемпературных процессов, изд-во «Металлургия», М., 1965; Шефтель И. Т. и др., *ФТТ*, 3, 2726 (1962) [электрические свойства и структуры полупроводниковых окислов в MnO — CoO — NiO/O_2 и CuO — NiO/O_2]; Anbo E., *J. Ceram. Ass. Japan*, 71, 109 (1963) [выделение из хромитных шпинелей M_2O_3 , (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3); структурные изменения]; World et al. [128] [структурные превращения в шпинелях типа $Ni_xFe_{1-x}Cr_2O_4$; распределение ионов по под решеткам, влияние на соотношение осей]; Schmalzried H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 93 (1963) [разупорядочение ионов, электронов и вакансий в шпинелях $CoCr_2O_4$ и $CoAl_2O_4$; влияние на проводимость]; Butler S. R., Buesssem W. R., *J. Appl. Phys.*, 34, 1754 (1963) [намагниченность в $MnFe_2O_4$, зависимость от давления кислорода и температуры в процессе приготовления]; Mozzì R. C., Paladino A. E., *J. Chem. Phys.*, 39, 435 (1963) [распределение катионов и вакансий в $MgFe_2O_4$]; Белов Р. П., Залесский А. В., *Изв. АН СССР*, сер. физ., 25, 1434 (1961) [Mn — Fe-шпинели]; Smith J., Wijn H. P., Ferrite, Philips, Eindhoven, 1962; русский перевод: Смит Я., Вейн Г., Ферриты, Физические свойства и практические применения, ИЛ, М., 1962; Megaw H. D., *Ferroelectricity in Crystals*, Methuen, Lond., 1957; Wolf W. P., Rodriguez G. P., *J. Appl. Phys.*, 29, 105 (1958); Lotgering F. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 118 (1959); Menyik N. et al., *J. Appl. Phys.*, 53, 1144 (1952) [шпинели (Mn, Co) — (Cr , V) $_2O_4$; магнитные переходы]; Severin H., *Sprechsaal Keram. Glas Email*, 95, 685 (1962); Birks N., Rickert H., *J. Inst. Metals*, 91, 308 (1963) [окисление сплавов Ni — Cr с образованием шпинелей]; Foley R. T., *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1202 (1962) [окисление сплавов Fe — Ni]; Dulac J., *J. Phys. Radium*, Paris, 23, 872 (1962) [германаты — шпинели]; Paulus M., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 255, 871 (1962) [ферриты]; Sakamoto N., Yamaguchi Y., *J. Phys. Soc. Japan*, 7, I, Suppl. B, 276 (1962) [шпинели Co — Ti]; Shafer N. W., *J. Phys. Chem.*, Ithaca, 65, 2055 (1961) [окислы Ni — Fe]; Shirane G. et al., *Phys. Rev.*, 96, 581 (1954) [превращения в $NaNbO_3$ и $(NaK)NbO_3$]; Заславский А. И. и др., *Кристаллография*, 7, 835 (1962) [шпинель $CuMn_2O_4$].

Перовскиты ABO_3 и близкие к ним структуры. Francombe M. H., Rooksby H. P., *Nature*, Lond., 178, 586 (1956); Lewis B., White E. A. D., *J. Electronics*, 1, 646 (1956); Rooksby H. P., Steward E. G., *Acta Crystallogr.*, 6, 49 (1953); Steward E. G., Rooksby H. P., 4, 53 (1951); Steward E. G., Runciman W., *Nature*, Lond., 200, 75 (1953) [варианты типа ABO_3 в соединениях A_3BO_6 , представляющих собой уранаты, вольфраматы, ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов (Ca, Ba)]; Nagay-Szabo S., *Naturwissenschaften*, 3, 202, 466 (1943); Magneli A., *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 1, 213 (1949); Magneli A., Blomberg B., *Acta Chem. Scand.*, 5, 372 (1951) [вольфрамовые бронзы щелочноземельных металлов]; Straumanis M. E., 14, 493 (1961); Vousden [36]; Megaw [136]; Megaw H. D., Wells M., *Acta Crystallogr.*, 11, 858 (1958); Wood E. A., 13, 682 (1960); 15, 1273 (1962) [сведения о ионных радиусах и полиморфизме соединений ABO_3]; Geller S., 9, 885 (1956); 10, 243 (1957); Geller S., Wood E. A., 9, 563 (1956); Bala V. B., *ibid.*, 1019; Gil-Leo M. A., 10, 161 (1957); Rosen et al., 9, 475 (1956); Francombe M. H., *ibid.*, 256; Rooksby H. P., *Nature*, Lond., 155, 484 (1954); Крылов Е. И., *ДАН СССР*, 104, 246 (1955); Крылов Е. И., Шарин А. А., *ЖОХХ*, 25, 1680 (1955); Ridgley D. H., Ward R., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6132 (1955); Shafer M. W., Roy R., *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, 110, 241 (1958).

Производные перовскитов, включая вольфрамовые бронзы и т. д. Stadelmaier H. H. [139] [систематический обзор нестехиометрических фаз

ABO_3]; Леонидова Г. С., Поландов И. Н., *ФТТ*, 4, 616 (1963); Леонидова Г. С., Поландов И. Н., Кудзин А. Я., *Кристаллография*, 7, 646 (1963) [$BaTiO_3$]; Hardy B., *Acta Crystallogr.*, 15, 179 (1962) [$BaMnO_3$]; Newham R. E. et al., *Acta Crystallogr.*, 17, 240 (1964) [ильменитная структура и магнитные свойства $CoTiO_3$]; Blackman, Kaye [85]; Ishikawa T., *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B1, 239 (1962) [переход $Fe_2O_3 \rightarrow FeTiO_3$; изменение точки Кюри в ряду гематит — ильменит и низкотемпературные магнитные свойства]; Keller G. S. et al., *J. Appl. Phys.*, 34, 1033 (1963) [ильменит $NiTiO_3$, антиферромагнетизм при различных (низких) температурах]; Леонидова Г. С., Поландов И. Н., *ФТТ*, 4, 1616 (1963) [снижение точки Кюри перовскита $BaTiO_3$ под влиянием высокого давления]; Кудзин А. Я., *Кристаллография*, 7, 799 (1963) [диэлектрические свойства перовскита $BaTiO_3$, содержащего небольшие количества примеси Co; изменение свойств с температурой]; Wood E. A. et al., *Acta Crystallogr.*, 15, 273 (1962) [переход из сегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние у перовскита $NaTiO_3$; связь со структурными искажениями]; Hardy B., *Acta Crystallogr.*, 15, 179 (1962) [нейтроннографическое исследование структуры $LiNbO_3$, связь с сегнетоэлектрическими свойствами; низкотемпературный полиморфизм в $BaMnO_3$ (соединение со структурой типа перовскита, но с измененной последовательностью упаковки)]; Iwasaki H., Ikeda T., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 197 (1963) [изменения структуры и сегнетоэлектрических свойств в твердых растворах $Na(Nb, Ta)O_3$]; Lüthi B., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 35 (1962) [иттриевые гранаты: теплопроводность при низких температурах]; Spenser E. G. et al., *Phys. Rev.*, 125, 1950 (1962) [микроволновые акустические потери в иттриевых гранатах; внутреннее трение]; LeGraw R. C. et al., *Phys. Rev.*, 110, 1311 (1958) [железо-иттриевые гранаты, магнитные свойства].

Бариевые ферриты. Филиппов В. С., Фесенко Е. Г., *Кристаллография*, 6, 770 (1962) [структура и периоды соединений типа $Ba_2(Fe, Mn, Y, La, Pt, Na, Sm)$ — $(Ta, Nb)O_6$]; Лившиц Б. Г. и др., *Изв. АН СССР*, сер. физ., 25, 1429 (1961) [фазовые равновесия в системе $BaO - Fe_2O_3$; идентификация и магнитные свойства $BaO \cdot Fe_2O_3$ и $BaO \cdot 6Fe_2O_3$]; Srikantha S. et al., *Acta Crystallogr.*, 15, 255 (1962) [фазовые соотношения и структуры фаз в системе $BaTiO_3 - PbTiO_3 - PbNb_2O_6$].

ABO_4 -фазы типа рутила и колумбита [3e, 94, 145]. Baуer [103a, b] [обзор, посвященный изоморфизму и структурным изменениям в двойных окислах со структурой типа рутила]; Magneli A., Marinder B. O., *Ark. Kemi Miner. Geol.*, 21, 407 (1963); Byström A. et al., 15, 1 (1941); Sturdivant J. H., *Z. Kristallogr., Kristallgeom.*, 75, 88 (1930); Legrand G., Delville J., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 236, 944 (1953); Rooksby, White [3e] [окислы редкоземельных металлов с формулой ABO_4 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5]; Roth R. S., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 49 (1961) [$CdO - Nb_2O_5$]; *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 62, 27 (1959); *Acta Crystallogr.*, 10, 437 (1957) [$PbO - Nb_2O_5$; некоторые другие соединения, сходные с колумбитом, например $CoNb_2O_6$; $PbNb_2O_6$]; Roth [81b] [перовскиты $CaO - TiO_2$]; Roth R. S., Waring J. L., *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, 65A, 337 (1961) [$BaO - Nb_2O_5$]; Schneider S. J., 64A, 309 (1960); Schneider, Roth [135] [смешанные окислы редкоземельных металлов со структурой перовскита и пр.]; Schneider et al. [134] [смешанные окисные системы типа $A^{3+} B^{3+}O_3$ в основном с P3M]; Roth R. S., Wadsley A. D., *Acta Crystallogr.*, 19, 26, 32, 38, 42 (1965) [$Nb_2O_5 - WO_3$; структуры и интерметаллические фазы]; Goates R. N., Kay H. F., *Phil. Mag.*, 3, 1449 (1958) [синтетические керамические ниобаты и танталаты AB_2O_6 ; диэлектрические свойства]; King B. W., Suber L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 306 (1955) [V_2O_5 + окисные добавки; температуры разложения и пр.]; Burdese A., *Annls. Chem.*, 47, 804 (1957) [$VO - FeO - O$].

Разнообразные смешанные окислы. Bertaut F., Delorme C., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 236, 74 (1953) [окислы Fe — Cu]; 238, 1829 (1954) [окислы Co — Cu]; Bertaut F. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 234

(1961) [окислы (Nb, Ta) — M]; Davey F. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 98, 356 (1951) [ZrO₂ — V₂O₅]; Geach G. A., Harper M. E., *Metallurgia*, 47, 269 (1953) [BeO — ThO₂]; Kawakubo T. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 2102 (1960); [Ti₂O₃ — V₂O₅ и пр.]; Muan A., Omiya S., *Am. J. Sci.*, 260, 230 (1962) [окислы Fe — Mn]; Roомans C. J. M., *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 722 (1962) [Na — Fe₂O₃]; Schönberg N., *Acta Chem. Scand.*, 8, 630, 932 (1954); *Acta Metall.*, 3, 14 (1955) [трояные окислы Mn — Ta — O и др.]; Smith G. W., *Acta Crystallogr.*, 15, 1054 (1962) [окислы Ni — Mo]; Yakel H. C. et al., 16, 957 (1963) [окислы РЗМ — Mn]; Campbell W. J., Parker J. G., US Bur. Mines, Rep. Invest. 5150, 1955 [ряд колумбитов-танталитов (Fe, Mn)·(Nb, Ta)₂O₆]; Berman J., Campbell W. J., 5300, 1957 [ряд юбнеритов-ферберитов (Fe, Mn)WO₄].

Применения; общие аспекты

Керамика. Flörke O. W., *Ber. dt. keram., Ges.*, 40, 451 (1963) [кристаллохимия тугоплавких окислов]; Murray P., *J. Br. Ceram. Soc.*, 1, 113 (1963) [керамические окислы]; Popper P., ed., *Special Ceramics*, 3 vols., Acad. Press, New York, 1962—1965; Stewart G. H., ed., *Science of Ceramics*, 3 vols., Acad. Press, New York, 1962—1967; Hove J. E., Riley W. G., eds., *Modern Ceramics, Some principles and concepts*, Wiley, New York, 1965; Burke J. E., *Progress in Ceramic Science*, 2 vols., Pergamon, Lond., 1961; Hauge J. R. et al., *Refractory Ceramics for Aerospace and other High Temperature Applications*, Batelle Mem. Inst. and Am. Ceram. Soc., 1964; Kingery W. D., ed., *Kinetics of High Temperature Processes*, Wiley, Chapman & Hall, New York, Lond., 1959 [окисная керамика]; русский перевод: Кинджери В. Д. (ред.), Кинетика высокотемпературных процессов, изд-во «Металлургия», М., 1965. McMillan P. W., *Glass Ceramics*, Acad. Press, New York, 1964; русский перевод: Макмиллан П., Стеклокерамика, изд-во «Мир», М., 1967; Klingsberg C., ed., *Symposium Proceedings, Ceramics*, Penn. State Univ., Gordon & Breach, 1962; Ryshkevitch E., *Oxide Ceramics*, Acad. Press, New York, 1960; Paper in 5th Plansee Seminar, 1964 [керамические окислы металлов]; Parker E. R. et al., *J. Metals*, 10, 351 (1958) [пластичные керамические материалы]; Chesters J. H., в книге: «Steelplant Refractories», United Steel, Sheffield, 1963; русский перевод 2-го изд.: Огнеупоры в сталеплавильном производстве. Металлургиздат, М., 1961; Taylor H. F. W., ed., *The Chemistry of Cements*, 2 vols., Acad. Press, New York, 1964.

Магнитные окислы. Standley K. J., *Oxide Magnetic Materials*, Oxford Univ. Press, 1962; Goodenough J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York, 1963; русский перевод: Гудинаф Д., Магнетизм и химическая связь, изд-во «Металлургия», М., 1968 [магнитные окислы, шпинели, гранаты и т. д.].

Диэлектрики. Birks J. B., ed., *Modern Dielectric Materials*, Acad. Press, New York, 1960; Birks J. B., Hart J., ed., *Progress in Dielectrics*, Heywood, Lond., 1963; Jonker G. H., *Angew. Chem.*, 76, 175 (1964) [смешанные окислы, применяемые в качестве диэлектриков]; Лискер К. Е., *ЖТФ*, 28, 2428 (1958) [диэлектрические окислы Nb и Zr]; Free J. M. et al., *Br. J. Appl. Phys.*, 14, 289 (1963) [керамический TiO₂ как диэлектрик].

Сегнетоэлектрики и пр. Megaw H. D., *Ferroelectricity in Crystals*, Methuen, Lond., 1957; Sachse H., *Ferroelektrika*, Springer, Berlin, 1956; Jona F., Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, Oxford, 1962; русский перевод: Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы, изд-во «Мир», М., 1965.

Полупроводники. Абрикосов Н. Х., ред., Вопросы металлургии и физики полупроводников. Полупроводниковые соединения и твердые сплавы. Труды 4-го совещания по полупроводниковым материалам, Изд-во АН СССР,

М., 1964; Biondi F. J., ed., *Transistor Technology*, Van Nostrand, New York, 1959; в русском переводе вышло 3 тома под общим названием «Полупроводниковые материалы и приборы»: Том 1, Технология полупроводниковых материалов, Оборонгиз, М., 1962; том 2, Производство полупроводниковых приборов, Оборонгиз, М., 1962; том 3, Расчет и проектирование полупроводниковых приборов, Оборонгиз, М., 1963; Hunter L. P., ed., *Handbook of Semiconductor Electronics*, McGraw-Hill, New York, 1962; Shockley W., *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York, 1950; русский перевод: Шокли В., Теория электронных полупроводников. Приложения к теории транзисторов, ИЛ, М., 1953.

Радиационные эффекты в окислах. а) Smoluchowski R.; b) Fan H. Y., Lark-Horowitz K., в книге: «The Effect of Radiation on Materials», Reinhold, New York, 1958; Stobbs J. J., Swallow A. J., *Metall. Rev.*, 7, 951 (1962).

Процессы окисления. Evans [154]; Kubaschewski O., Hopkins B. E. [152]; Hauffe K., *Reaktion in und an Festen Stoffen*, Springer, Berlin, 1955; русский перевод: Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1962; Promisel N. E., ed., *The Science and Technology of W, Ta, Mo, Nb and their Alloys*, Pergamon, Oxford, 1963; Quarrell A. G., ed., *Nb, Ta, Mo, W and their Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1961; русский перевод: Тугоплавкие металлы и их сплавы, ИЛ, М., 1962; Gray T. G. et al., *Oxidation of Metals*, Consultants Bureau, New York, 1965; *Oxidation of Metals*, Gauthier-Villars, Paris, 1962; Kofstad P., *Oxidation of Metals at High Temperatures*, Wiley, New York, 1966; русский перевод: Кофстад П., Высокотемпературное окисление металлов, изд-во «Мир», М., 1969.

Внутреннее окисление в металлах. Grant N. J., Preston O., *Trans. AIME*, 209, 349 (1957); Grant N. J., *The Strengthening of Metals*, Peckner D., ed., Reinhold, New York, 1964 [дисперсионное твердение за счет выделения окислов]; Cupp C. R., в книге: «Progress in Metal Physics», vol. 5, Pergamon, Lond., 1953; русский перевод: сб. «Успехи физики металлов», Металлургиздат, М., 1958; Gregory E., Smith C. G., *J. Inst. Metals*, 85, 81 (1956) [внутреннее окисление]; Ashby M. F., Smith C. G., 91, 182 (1963) [внутреннее окисление медных сплавов].

Термодинамика. Richardson F. D., *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948); 166, 137, 213 (1950) [термодинамика процессов окисления и восстановления]; *The Physical Chemistry of Steel Making*, Elliott J. F., ed., Wiley, Chapman & Hall, New York, Lond., 1956, p. 55; Schenk H., *The Physical Chemistry of Steel Making*, BISRA, Lond., 1946 [разделы о реакциях окисления в шлаках, тугоплавких материалах и т. д.]; Coughlin J. P., *Bull. US Bur. Mines*, 542 (1954) [теплота и свободная энергия образования окислов]; Kelley K. K., 584 (1960) [теплосодержание и др.]; Brewer L., *Chem. Rev.*, 52, 1 (1953) [термодинамические данные]; Tripp H. P., King B. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 12, 432 (1955); Schneider [4a] [точки плавления окислов металлов]; Kingery W. D., ed., *Proc. Int. Symp. High-Temp. Technol.*, McGraw-Hill, New York, 1960; русский перевод: Кинджери В. Д. (ред.), Кинетика высокотемпературных процессов, изд-во «Металлургия», М., 1965 [таблицы окислов, температуры ликвидуса и т. д.]; Livey D. T., Murray P., *J. Less-common Metals*, 1, 145 (1959) [стабильность окислов и сульфидов при высоких температурах]; Runk R. J., в книге: «High Temperature Materials», Campbell J. E., ed., Wiley, New York, 1956; русский перевод: Техника высоких температур, Кэмпбелл И. Э., ред., ИЛ, М., 1959, стр. 40 [тугоплавкие окислы].

Диаграммы состояния. Levin C. M., Robbins C. R., McMurdie H. F., *Phase Diagrams for Ceramists*, Amer. Ceram. Soc., Columbus, 1964; Hansen M., *Constitution of binary Alloys*, Elliott R. P., Supplement, McGraw-Hill, New York, 1958, 1965; русский перевод: Хансен М., Андер-

ко Х., Структура двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962; Эллиотт Р. П., Структура двойных сплавов, 1-е дополн., т. 2, изд-во «Металлургия», М., 1970; Pearson W. B., A Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys, Pergamon, London, 1958, 1966; Schubert K., Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen, Springer, Berlin, 1964; русский перевод: Шуберт К., Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз, изд-во «Металлургия», М., 1971.

Структурная химия. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press, 1962; русский перевод 1-го издания: Уэллс А. Ф., Структура неорганических веществ, ИЛ, М., 1948; Cotton F. A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1962; русский перевод: Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, изд-во «Мир», М., 1969.

Дефекты решетки в окислах. Read W. T., Shockley W., *Phys. Rev.*, 87, 835 (1952) [отклонения от стехиометрии и пр.]; Smoluchowski R., Imperfections in nearly perfect Crystals, Wiley, New York, 1953; Kröger F. A., Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland, Amsterdam, 1964; русский перевод: Крёгер Ф., Химия несовершенных кристаллов, изд-во «Мир», М., 1969. Verwey E. J. W., *Chem. Weekbl.*, 43, 229 (1947); 49, 705 (1948) [теория вакансий и т. п.]; The Nature of Defects in Crystals (Part II of an International Symposium), Austr. Acad. Sci., Melbourne, 1955; Wagner C., *Z. phys. Chem.*, 223, 181 (1933); Wagner C., Schottky W., 113, 163 (1930); Schottky W., 29B, 335 (1935); Френкель Я., *Z. Phys.*, 35, 659 (1926); *Phys. Z. Sowjetunion*, 8, 185 (1935) [первые работы о структурных дефектах, в числе прочих веществ и в окислах].

Минералы. Bragg W. L., Claringbull G. F., Crystal Structures of Minerals, Bell, Lond., 1965; русский перевод: Брэгг У., Кларингбулл Г., Кристаллическая структура минералов, изд-во «Мир», М., 1967; Hintze C., Handbuch der Mineralogie, de Gruyter, Berlin [данные, начиная с 1904 г.]; Brauns R., Allgemeine und Spezielle Mineralogie, de Gruyter, Berlin, 1958, 1959; Dana E. S., Dana's Manual of Mineralogy, Wiley, New York, 1959.

Глава 9

ГИДРИДЫ

9.1. Введение и основные понятия

Водород можно назвать неуловимым призраком среди атомов внедрения, и в то же время он является самым типичным среди них. Его размеры немногим больше, чем междоузлия, существующие в решетках переходных металлов. Эти междоузлия обычно могут заполняться атомами или ионами водорода до значительных концентраций, причем это сопровождается меньшими искажениями металлической решетки, чем в случае С, N или О. Правило Хэгга выполняется всегда. Когда водород присутствует в виде протона, то один добавляемый валентный электрон может заполнять частично вакантные *d*-орбитали металлических атомов или вливаться в общую массу свободных электронов, характеризующих металлическое состояние. С одной стороны, водород может в принципе играть роль аниона в ионных кристаллах: это имеет место в случае NaH и в других гидридах щелочных металлов, полностью эквивалентных NaCl как по структуре, так и по природе химической связи (узкая область гомогенности и одинаковое расположение атомов в решетке). С другой стороны (это характерно для гидридов переходных металлов), атомы водорода могут заполнять в металлических решетках различные позиции внедрения и в разной степени, что подразумевает широкие интервалы гомогенности и высокую подвижность атомов водорода по свободным междоузлиям. Когда атомы водорода внедряются в решетки металлов IV и V групп, то они вызывают лишь увеличение объема и искажения решетки вплоть до высоких концентраций водорода. Иногда это внедрение сопровождается низкотемпературными эффектами упорядочения. Фазовые превращения при этом происходят постепенно.

Понятие стехиометрии для гидридов переходных металлов теряет точный смысл. Кроме того, стабильность этих гидридов и предельное содержание в них водорода сильно зависят от давления и температуры. В некоторых, но, как будет показано ниже, не во всех случаях у гидридов резко выражена склонность к пересыщению и переохлаждению, приводящая к гистерезисным явлениям. Тип связи (металлическая или ионная) даже для одного и того же состава может зависеть от температуры и давления, как это наблюдается в окислах. Разница, однако, состоит в том, что, в то время как в окислах истинно межузельный характер расположения атомов

кислорода имеет место только для низших окислов и твердых растворов кислорода, а в окислах с более высоким содержанием кислорода происходит переход от металлического типа связи к ионному и ковалентному, все гидриды переходных металлов вплоть до высших являются истинными фазами внедрения, хотя характер связи в них иногда может изменяться коренным образом.

Отсюда видно, что различие между твердыми растворами водорода и гидридами становится нечетким. Действительно, во многих случаях переход от твердых растворов к соединениям при изменении концентрации водорода происходит непрерывно. Поэтому в этой главе мы будем иметь дело с твердыми растворами и гидридами как с единой логической категорией. В гл. 2 и 3 были описаны некоторые аспекты такой теории, в частности рассмотрено важное понятие о «металлизации» водородных атомов в решетке при высоких давлениях. В этом смысле водород можно считать самым легким из щелочных металлов, хотя, с другой стороны, он может играть полностью противоположную роль иона галогенидного типа (например, в NaNH). Таким образом, в альтернативном поведении водорода в твердом теле хорошо отражается его двойственное положение как первого элемента в периодической таблице, предшествующего делению элементов на металлы и неметаллы и имеющего черты и тех и других.

Для гидридов переходных металлов характерно наличие металлических свойств, в том числе достаточно высокой пластичности, которая в наибольшей степени проявляется у гидрида палладия. В противоположность другим фазам внедрения они сохраняют некоторую пластичность¹⁾, что также согласуется с квазиметаллическим характером связи водорода в решетке. Переход атомов водорода от ионного состояния к металлическому происходит в гидридах металлов III—V групп периодической системы, т. е. тех переходных металлов, d -полоса которых в наибольшей степени способна поглощать s -электроны водорода. Уббеллоде [1] первым рассмотрел это явление с точки зрения термодинамики.

Теоретически возможность перехода твердого водорода в металлическое состояние вблизи абсолютного нуля рассматривалась уже давно. Например, было подсчитано, что металлическое состояние действительно может быть достигнуто при очень высоких давлениях и возникающей при этом необычайно высокой плотности. Однако кажется, что именно такие условия имеют место в гидридах: металлические силы связи, действующие на атом водорода, «встроенный» в решетку металла, могут создавать высокие эффективные давления и таким образом переводить его в металлическое состояние.

Разнообразие состояний атома водорода позволяет рассматривать этот элемент в качестве:

¹⁾ Исключая водородное охрупчивание (см. ниже), которое имеет иную природу и, как правило, выражено слабее, чем хрупкость, присущая карбидам.

1) псевдометалла (в сплавах переходных металлов);
2) псевдогалогена (в гидридах щелочных и щелочноземельных металлов);

3) элемента, образующего одну ковалентную связь, как в углеводородах;

4) элемента, образующего две ковалентные связи, например с двумя кислородными атомами при образовании органических молекул.

В дальнейшем мы не будем касаться последних двух пунктов, которые упомянуты ради систематичности изложения, хотя некоторые черты ковалентной связи существенны для гидридов переходных металлов последних групп. Более широкое рассмотрение ковалентной водородной связи не входит в нашу задачу (соответствующие работы приведены в дополнительной литературе). Изменение типа связи при переходе от металлических к солеобразным и к металлоорганическим гидридам не является резким, а происходит постепенно. Ковалентную водородную связь можно рассматривать как явление, совершенно общее для всей химии водорода, а металлическую связь в гидридах — как особый случай.

Классификация гидридов по типу связи (*металлические, ионные и ковалентные*) ясна из нижеследующего. Ковалентная связь характерна главным образом для гидридов металлов, следующих за переходными (IIIB — VIIB группы), т. е. для гидридов германия, кремния, галлия и т. д., которые при комнатной температуре зачастую находятся в жидком или газообразном состоянии. Ионные гидриды встречаются чаще всего у допереходных металлов: щелочных, щелочноземельных и т. д.

Хотя металлические гидриды будут основным предметом нашего обсуждения, уместно рассмотреть класс ионных гидридов, поскольку определенная степень ионизации, характерная для щелочных и щелочноземельных гидридов (IA и IIA группы), сохраняется частично у гидридов переходных металлов (III — VIIIA группы). Отрицательный ион водорода H^- должен состоять из протона и двух электронов в противоположность одному валентному электрону у нейтрального атома водорода. Эта ионная форма характерна для взаимодействия со щелочными металлами, образующими очень стабильные гидриды галогенидного типа. Но по мере того, как электроотрицательность металла увеличивается при переходе к последующим группам, избыточный электрон водорода будет оттягиваться к атому металла и захватываться незаполненной электронной полосой переходного металла. То же самое относится и к валентному электрону, что придает водороду различную степень «металлическости», т. е. протонный характер. Большое разнообразие свойств и стабильности гидридов переходных металлов в каждой бинарной системе зависит от концентрации, давления, температуры, а также номера группы и может быть частично обусловлено изменениями в характере связи.

Было показано [2—4а], что межатомные расстояния в ионных гидридах равны приблизительно сумме анионного радиуса H^- (1,29 Å для координационного числа 4) и катионного радиуса металла (при максимальном окислении). В действительности это справедливо с некоторыми поправками и для переходных металлов III, IV и следующих групп. Формальная оценка величины межатомных расстояний в гидридах хотя и не вскрывает перехода от одного типа связи к другому, однако является полезной и согласуется с делокализованной ковалентной моделью Полинга (атомный радиус водорода принимается равным 0,3—0,4 Å). При этом подразумевается, что различие между солеобразными и металлическими гидридами не является резким. В действительности знание координационного числа и степени ионизации оправдывает разделение связи в гидридах переходных металлов на ионную, металлическую и ковалентную, хотя и с различной степенью определенности. Эта ситуация подчеркивает существенную противоречивость разделения понятий атомного или ионного «радиуса», которое в гидридах становится еще менее четким, чем в самих переходных металлах.

Теоретически радиус свободного водородного аниона составляет ~2,08 Å [5]. Однако радиус водорода, наблюдаемый в ионных гидридах, значительно меньше; например, в LiH он составляет 0,58 Å. Это значение больше нормального «ковалентного радиуса» водорода (0,30 Å). Кроме того, в полностью насыщенном гидриде, таком, как ZrH_2 , среднее расстояние между внедренными водородными атомами равно 2,7 Å, в то время как в жидком водороде оно составляет 3,9 Å, что подтверждает протонный характер водорода в решетке.

Различные факты свидетельствуют о существовании водорода в растворах переходных металлов в виде *протона*. Например, в наводороженном палладии [6] водород под действием электрического потенциала мигрирует к катоду, хотя и очень медленно. Это указывает на то, что протонное состояние не является «чистым», т. е. валентный электрон почти, но не полностью сливается с электронами проводимости металла.

Мы можем рассматривать внедрение водородного атома в решетку переходного металла как добавку протона и электрона, которые могут (хотя и не обязательно) вести себя подобно двум индивидуальным единицам. Они скорее «модулируют» решетку металла, а не растворяются в ней в виде целых атомов. Поскольку протон и электроны очень малы сами по себе, размер атома водорода играет второстепенную роль даже в тех случаях, когда комплекс протон — электрон существует в металле-растворителе как целое. Таким образом, при поглощении молекулярного (газообразного) водорода реакция $H_2 \rightarrow H + H$ не ограничивается простой диссоциацией на 2 атома, а может давать третье, независимое состояние: 2 протона + 2 электрона. Последние будут заполнять вакантные орби-

тали атомов металла (в «низших» группах периодической системы) или переходить в электронный газ (в «высших» группах). Степень развития этого процесса даже для данного металла изменяется в зависимости от давления и температуры. В этом заключается коренное различие между водородом и обсуждавшимися выше атомами внедрения (C, N, Si, B, O), которые даже в состоянии с наивысшей положительной валентностью имеют заметные размеры.

Такая диссоциация на протон и электрон является, конечно, лишь экстремальной моделью поведения водорода в металлической решетке, и можно считать, что атом водорода при внедрении в решетку теряет свой электрон, статистически обмениваясь электронами с другими атомами. Протон увеличивает электронную плотность вокруг себя, образуя электронное облако вместо того, чтобы оставаться прочно связанным с одним определенным электроном [1]. Поэтому имеет смысл говорить о диффузии водородного «атома», например в палладии, хотя связанные с ним s-электроны могут непрерывно меняться во время движения. Медленный дрейф водорода к катоду, который наблюдается в электрическом поле у насыщенного водородом палладия, частично согласуется с его протонной природой.

Ниже представлены типы связи водорода в зависимости от увеличения электроотрицательности элемента в периодической таблице.

(1) Ионная связь	(2) Металлическая связь	(3) Ковалентная связь
Щелочные и щелочноземельные металлы, групп IA и IIA	Переходные металлы групп IVA — VIII	Zn и группы до галогенов
	Промежуточный тип связи: III группа (PЗМ и актиноиды)	Промежуточный тип связи: группа IB (Cu и т. д.)

Вообще переходы от одних типов связи атомов водорода к другим являются постепенными. В присутствии некоторых межузельных атомов, например C или O, при определенных условиях возможно образование групп CH или OH, иллюстрирующих переход от металлических гидридов к органическим соединениям с металлоорганическими соединениями в качестве промежуточного звена. Даже если водород наверняка присутствует в решетке в атомарном виде, в некоторых случаях могут существовать промежуточные состояния вплоть до молекулярного водорода (H_2), который концентрируется на поверхности, границах зерен и (вероятно) на дислокациях. Некоторые характерные особенности насыщенных гидридов могут быть объяснены непосредственным взаимодействием внедренных атомов водорода друг с другом, причем оно становится наиболее

заметным вблизи температуры или давления разложения: образуются группы HH по аналогии с СН и ОН.

Даже в ионных гидридах существует некоторая степень ковалентности межатомной связи, и можно считать, что гидриды переходных металлов по вышеупомянутой классификации являются промежуточными между ионными и ковалентными соединениями. При этом, несмотря на преимущественно металлический характер связи, они обнаруживают некоторые особенности, характерные для соединений обоих типов.

Физически переход от водорода, адсорбированного на внешней или внутренней поверхности, к окклюдируемому и далее к растворенному водороду соответствует переходу от молекулярного к атомному (в некоторых случаях протонному или анионному) состоянию. При этом возможно сосуществование различных промежуточных типов связи даже в пределах одного кажущегося равновесным образца.

Отклонение от металлического характера связи в гидридах переходных металлов и свойственной им нестехиометричности наблюдается у богатых водородом гидридов редкоземельных металлов и актиноидов. Аналогичные переходы к гидридным фазам со строгой стехиометрией могут происходить при высоких давлениях. Сверхвысокие давления следует рассматривать как фактор, усиливающий металлическую природу связи, и соединения водорода можно считать в этом случае интерметаллическими (электронными).

Некоторые исторические сведения. Первое более или менее широкое исследование структуры гидридов было проведено Хэггом с помощью рентгенографического метода; его наблюдения позволили отнести гидриды к классу фаз внедрения. Удивительно, что большая часть этих данных сохранила свое значение до настоящего времени. В табл. 9.1 воспроизведены результаты работы Хэгга [7], которые весьма интересно сравнить с более поздними данными.

Метод дифракции нейтронов дает возможность определить местоположение атомов водорода (в гидриде или твердом растворе), после того как предварительно рентгенографическим методом установлены позиции металлических атомов. Шалл с сотр. [8] первыми установили местоположение атомов водорода в NaN (и атомов дейтерия в NaD¹⁾); можно упомянуть также много других работ по нейтрографии (например, по TiH₂, ZrH₂, YH₂ и др.). Изучение гидридов металлов является лишь одной из областей применения дифракции нейтронов для локализации атомов водорода и изучения водородной связи в неорганических и органических соединениях. Классическими примерами могут быть сегнетоэлектрики дигидрофосфат калия и сегнетова соль [9].

¹⁾ Исследование дейтеридов часто ведется параллельно с исследованием изоморфных гидридов.

Таблица 9.1

Классификация состава и структур фаз внедрения по Хэггу [7]¹⁾

Система	r	M_4X	M_2X	MX	MX_2
Zr — H	0,29	12a, 4	12b, 4	12a, 4	ThC ₂
Ta — H	0,32	—	12b, 4	8a, 4	?
Ti — H	0,32	—	12b, 4	12a, 4	12a, 4
Pd — H	0,34	—	12a, 4	?	?
La } Ce } Pr } Nd }	— C 0,42—0,43	?	?	?	LaC ₂
Th — C	0,43	?	?	?	ThC ₂
Zr — N	0,45	?	?	12a, 6	?
Sc — N	0,47	?	?	12a, 6	?
U — C	0,48	?	?	?	LaC ₂
Zr — C	0,48	?	?	12a, 6	?
Nb — N	0,49	?	?	12a, 6	?
Ti — N	0,49	?	?	12a, 6	?
W — N	0,51	—	12a, 6	?	?
Mo — N	0,52	—	12a, 6	8b, 6	?
V — N	0,53	?	?	12a, 6	?
Nb — C	0,53	?	?	12a, 6	?
Ti — C	0,53	?	?	12a, 6	?
Ta — C	0,53	?	12b, 6	12a, 6	?
Mn — N	0,55	12a, 6	12b, 6	?	?
W — C	0,55	—	12b, 6	8b, 6	?
Cr — N	0,56	—	12b, 6	12a, 6	?
Mo — C	0,56	—	12b, 6	?	?
Fe — N	0,56	12a, 6	12b, 6	?	?
V — C	0,58	—	12b, 6	12a, 6	?

¹⁾ Обозначения: r — отношение радиусов r_X/r_M ; 12a — кубическая плотноупакованная решетка (г. п. к.), координационное число (к. ч.) = 12; 12b — гексагональная плотноупакованная решетка (г. п. у.), (к. ч.) = 12; 8a — о. ц. к.-решетка, к. ч. = 8; 8b — простая гексагональная решетка, $c/a=1$, к. ч. = 8. Второе число (например, 12b, 4) обозначает число ближайших атомов, равноудаленных от атома внедрения, т. е. координационное число атомов внедрения.

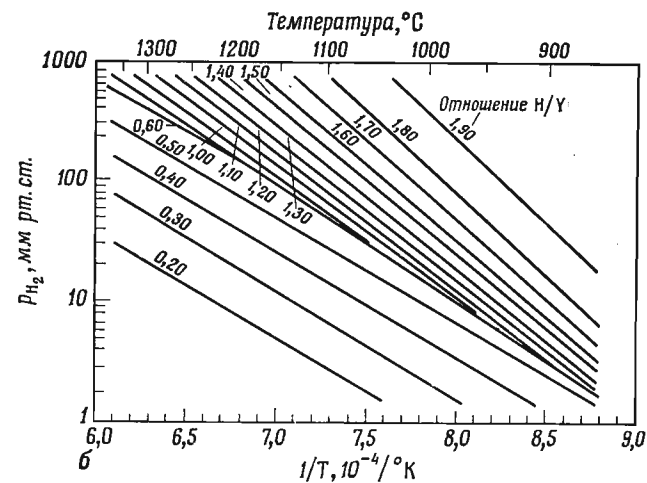
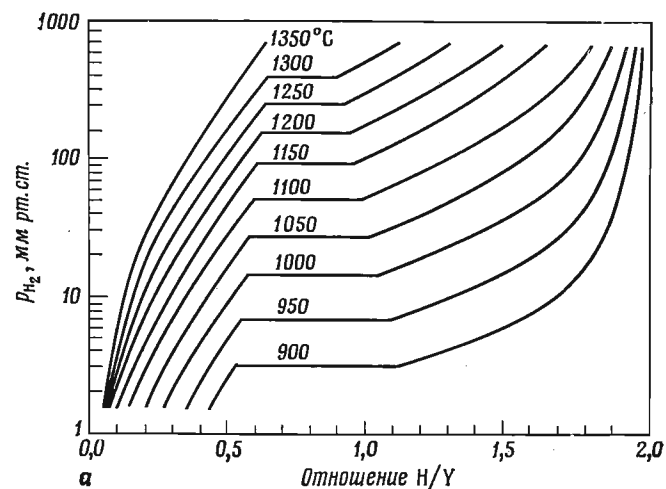
Многочисленные работы по гидридам переходных металлов были предприняты в соответствии с «Манхэттенским проектом» во время второй мировой войны и, кроме того, в связи со специфическими задачами, стоявшими перед исследователями по ядерной энергии (работы по гидридам U, Th и т. д.). Дальнейшие успехи термодинами-

ческих и структурных исследований связаны в основном с работами Макквиллана, Уоллеса, Маллетта, Либовица и Бэттелской группы и др. Для понимания природы гидридов важны, например, результаты Макквиллана и его школы, показывающие, что для сплавов первых переходных металлов растворимость водорода и магнитная восприимчивость меняются в зависимости от электронной концентрации. Это наблюдалось в сплавах Ti — Nb, Nb — Mo и Ti — Mo [10] и типично для двойных сплавов металлов IV—VI групп, в которых растворимость водорода падает с добавкой металлов высших групп. Способность растворять водород исчезает при $E/A \approx 5,6 \div 5,7$, что согласуется с малой растворимостью водорода в молибдене; однако точное определение числа свободных электронов в гидридах встречает известные трудности и несколько произвольно.

Термодинамически равновесия в гидридах лучше всего характеризуются кривыми давление — температура — концентрация (P — T — C -кривые); их вид для разных металлов будет обсуждаться в последующих разделах.

Первые работы по равновесиям в гидридах принадлежат Сивертсу и его школе [11] (1920—1940 гг.). На их основе сформулировано правило Сивертса, согласно которому растворимость водорода в металле пропорциональна квадратному корню из молярного давления водорода. Однако часто наблюдаются отклонения от этого правила. На P — T — C -кривых имеют место разрывы, изменения угла наклона и горизонтальные площадки, соответствующие областям ограниченных твердых растворов и гидридных фаз, а также случаи вырождения кривых (например, при высокотемпературном переходе из двухфазной области в однофазную). Все эти факты отражают различия в природе образующихся фаз. Изучение P — T — C -кривых, включая отклонения от правила Сивертса, является основным методом исследования гидридов. Примером может служить фиг. 9.1, демонстрирующая изотермы и изоплеты (кривые постоянной концентрации) для системы иттрий — водород [12], из которых ясно видны существование твердых растворов водорода в иттрии, фаз YH_2 и YH_3 (низкотемпературной), характер фазовых равновесий, а также такие особенности, как дефектность « YH_2 » по водороду (подтвержденная структурными исследованиями) и постепенное приближение к составу YH_2 (т. е. окончательное заполнение тетраэдрических позиций) при понижении температуры до 900° С.

Все гидриды имеют сравнительно простые структуры, в которых о. ц. к.-решетка изменена не очень сильно, но искажения могут приводить к понижению симметрии (например, до тетрагональной). При избытке водорода в металлах первых групп это обуславливает переход о. ц. к. → г. ц. к. или г. ц. т. (гранецентрированная тетрагональная решетка), причем гранецентрированная элементарная ячейка может рассматриваться и в объемноцентрированном аспекте (см. также табл. 9.2).



Ф и г. 9.1. Изотермы (а) и изоплеты (б) — кривые постоянного состава — для системы Y — H [12].

P_{H_2} — парциальное давление водорода. Приведенные кривые типичны для систем РЗМ—H.

В переходных металлах III группы с г. ц. к.-структурой увеличение концентрации водорода скорее изменяет распределение внедренных атомов, нежели позиций атомов металла. Так, структура типа NaCl, характерная для гидридов щелочных металлов, сменяется структурой типа CaF_2 у металлов III и IV групп (т. е. происходит переход от октаэдрического к тетраэдрическому заполнению). В последующих группах возникают неустойчивые гексагональные формы, т. е. меняется последовательность упаковки.

Переход от структуры типа NaCl к структуре типа CaF_2 в данной системе может быть обусловлен повышением концентрации водорода. Когда тетраэдрические положения заняты почти полностью, водород может располагаться и в октаэдрических положениях. Подобная ситуация имеет место в гидридах редкоземельных металлов и актиноидов, причем такое заполнение может привести к образованию очень богатых водородом гидридов (состава MH_3 и выше). Поэтому общая картина равновесий в гидридах будет в соответствии с составом отражать некоторые особенности заполнения подрешеток и характер межатомной связи. Это можно видеть из сравнения структурных изменений в гидридных системах металлов, расположенных рядом в периодической таблице, а также из изменений, происходящих при повышении концентрации водорода в одной системе. Такое положение является вполне естественным, поскольку добавка атомов водорода означает увеличение электронной концентрации, аналогичные тенденции наблюдаются в случае карбидов и других фаз внедрения. Однако любое отклонение от аналогии с другими фазами внедрения представляет значительный интерес, так как оно отражает изменение состояния ионизации атома водорода.¹⁾

При предварительном изучении гидридных систем можно получить ценные сведения о связи термодинамических свойств с атомной структурой. Исследование гидридов является хорошей иллюстрацией повышения надежности информации с помощью сопоставления данных, полученных различными методами ($P-T-C$ -диаграммы, рентгенографические исследования, дифракция нейтронов и изучение магнитных свойств¹⁾).

Возникновение связей $M-H$ при образовании гидридов переходных металлов приводит к смещению металлических атомов из исходных позиций, однако структура металла сохраняется. Это характерно для металлов IV и V групп; примером могут служить системы $\text{Ti}-\text{H}$, $\text{Zr}-\text{H}$ и $\text{Hf}-\text{H}$ [4b, 14]. Связи $M-H$ обычно сильнее, чем связи $M-M$. При добавлении водорода наблюдаются

¹⁾ Важным новым методом изучения гидридов является ядерный магнитный резонанс (в данном случае протонный резонанс). Например, из ширины и смещения линий резонанса удалось получить сведения о расположении и среднем времени пребывания атома водорода в данной позиции для гидридов Th, U, Ti, Zr, Ta и Pd [13], а также рассчитать энергии активации.

переходы двух типов. При переходах первого рода энергия и объем решетки меняются скачком, например при переходе г. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. т. в системе $\text{Zr}-\text{H}$ при низких температурах. При переходах второго рода изменения происходят непрерывно, как это наблюдается, например, в той же системе при высокой температуре.

При добавлении водорода в $\alpha\text{-Zr}$ с г. п. у.-структурой вначале образуется г. ц. к.-, а затем г. ц. т.-решетка. Широкая область гомогенности явно указывает на наличие в структуре типа CaF_2 большого количества вакансий, которые, однако, до конца не заполняются. Ближайшим соседом каждого атома M или H является атом другого сорта. Расстояние $M-M$ в гидриде больше, чем в металле, а расстояние $H-H$ больше расстояния между ядрами в молекуле H_2 (см. также стр. 279). Геометрические соображения указывают на то, что атом H находится в гидриде скорее в ионизированной, чем в нейтральной форме. Искажение решетки (переход г. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. т.) также обусловлено направленностью связей $M-H$, которая, как полагают [15], ответственна и за охрупчивание металлов при введении в них водорода.

С точки зрения термодинамики металлы, растворяющие водород, можно разделить на две группы:

а) металлы, в которых растворение водорода проходит экзотермически и приводит к образованию стабильных гидридов; при этом растворимость уменьшается с повышением температуры, а правило Сиверта, хотя вообще и соблюдается в каждой изоструктурной области, нарушается при низких температурах или высоких давлениях; отклонения имеют место при изменении структуры и могут служить указанием на существование таких изменений;

б) металлы, в которых растворение происходит эндотермически; при этом растворимость мала и возрастает с температурой, а правило Сиверта выполняется всегда.

К типу а) относятся переходные металлы групп III (включая редкоземельные), IV, VA, актиноиды и один металл из VIII группы — палладий, а к типу б) — металлы групп VI–VIII, исключая Pd и актиноиды.

Продвижение вдоль периодов сопровождается поэтому переходом от экзотермического к эндотермическому растворению водорода в металлах, причем второй тип растворения начинается с подгруппы хрома. Это отнюдь не означает, что металлы группы б) гидридов не образуют, а указывает лишь на то, что они существенно менее стабильны и водород из них выделяется легко.

При измерении теплоемкости и энтропии гидридов металлов были получены ценные сведения о процессах упорядочения, которые подтвердились позднее прямым нейтронографическим исследованием (см. также дополнительную литературу).

В литературе о гидридах обращает на себя внимание обилие противоречий между результатами разных, а иногда одних и тех же

авторов. К гидридам это относится в большей степени, чем к другим фазам внедрения, что объясняется непостоянством химической природы гидридов, поскольку даже небольшие, иногда неконтролируемые изменения условий проведения эксперимента могут привести к заметным различиям в стабильности гидридов. При измерении равновесных давлений часто трудно гарантировать достижение равновесия, в особенности когда ярко выражены эффекты пересыщения и гистерезиса. Примеси, например следы кислорода или азота, также могут вызывать в гидридах значительные изменения, что является причиной ошибок ряда прежних работ.

Атомы водорода оказывают большое влияние на образование, движение и распределение дислокаций в металлической матрице и на последовательность упаковки атомных слоев. Особенно это относится к тем случаям, когда характер $P - T - C$ -зависимости указывает на заполнение определенных вакантных узлов решетки или на образование сегрегаций и выделений второй фазы. Водород можно считать фактором, определяющим движение и торможение дислокаций, причем специфический характер связи делает это влияние сильнее и сложнее, чем воздействие других примесей внедрения.

Теория дислокаций позволяет объяснить водородную хрупкость металлов, в частности сталей (см. ниже). Склонность молекулярного водорода к диффузии по границам зерен является причиной образования трещин. Однако в зачаточной форме эта тенденция характерна и для дислокаций. Эффект водородного охрупчивания может быть обусловлен либо обычным блокированием дислокаций, либо образованием связей $H - H$ и молекул водорода, что сопровождается большим расширением решетки, приводящим к возникновению напряжений и растрескиванию.

Можно упомянуть об эффектах упрочнения металла под влиянием водорода при высоких температурах и о выделении гидрида (точнее, богатого водородом твердого раствора) в процессе старения, что характерно для тугоплавких металлов (ниобий [16]); в этих явлениях определяющим является торможение дислокаций.

Хром может служить примером иной формы влияния водорода, заключающейся в изменении последовательности упаковки, которое проявляется четко в превращениях о. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. у. $\rightarrow$ г. ц. к. в системе $Cr - H$, и в образовании промежуточных дефектов упаковки, обусловленных дислокациями. Это явление лежит в основе важного технологического процесса хромирования.

Интересно, что некоторые интерметаллические соединения способны растворять водород даже лучше, чем чистые металлы¹⁾

¹⁾ Легкость, с которой некоторые интерметаллиды растворяют водород, резко отличается от существования весьма ограниченной растворимости других примесей внедрения (C, N, O, B ; см. гл. 8) и подчеркивает своеобразную природу атома водорода.

(см., например, разд. 9.3). Например, $CoTh$ при насыщении водородом образует фазу примерного состава « $CoThH_{4,2}$ » [17], а $NiZr$ — богатое водородом соединение $NiZrH_3$ [2b]. Оба соединения могут по существу рассматриваться как твердые растворы водорода в интерметаллиде. В связи с этим возникают две важные проблемы:

а) Повышенная растворимость водорода в бинарном интерметаллическом соединении может в принципе обуславливаться возникновением новых позиций внедрения. (Какие позиции могут оказаться занятыми в интерметаллиде, пока неизвестно, — для разных структур они могут быть различными; представляет интерес систематическое изучение этого вопроса для основных типов интерметаллидов.) Возможность повышения растворимости водорода присуща не только интерметаллидам, в равной мере она характерна и для твердых растворов металлов.

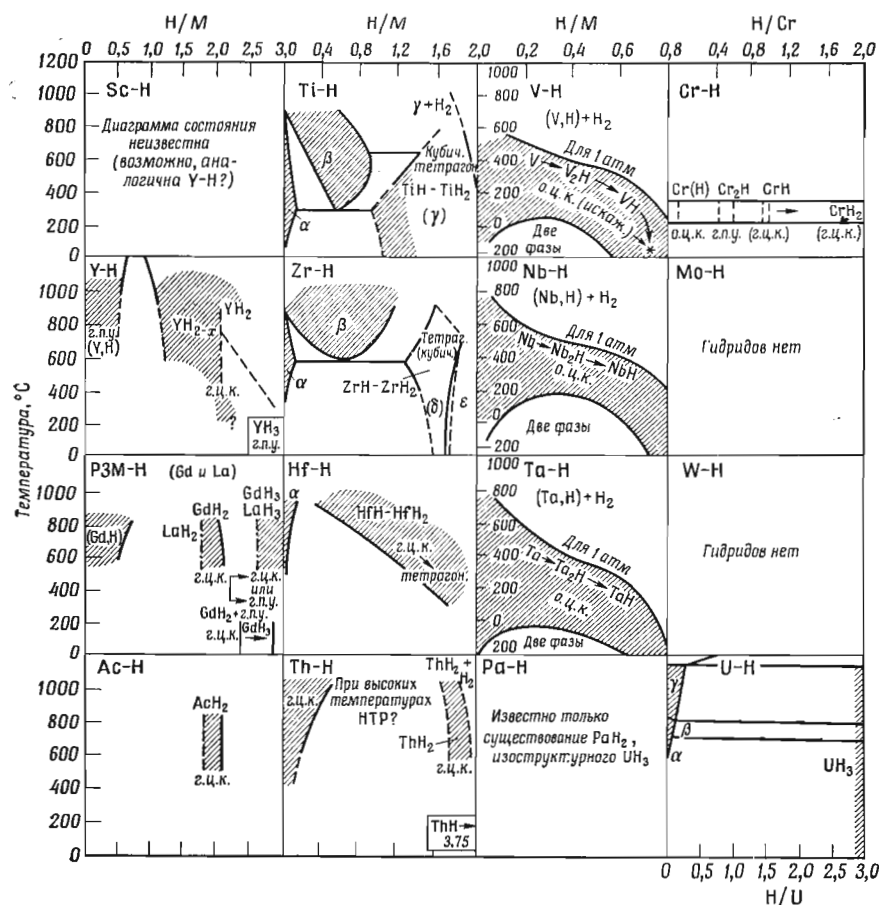
б) Интерметаллиды, представляющие собой соединения переходных металлов первых и последних групп, отличаются наибольшей способностью поглощать водород; в приведенных выше случаях речь шла о «диагональных» соединениях групп IV—VIII.

Из-за отсутствия более полной информации было бы преждевременным считать это правило общим, однако следует отметить повышенную тенденцию к образованию гидридов у соединений металлов, расположенных слева и справа от VI группы, для которой характерна минимальная способность к поглощению водорода.

Практический интерес представляет использование гидридов в качестве источников атомарного водорода в тех случаях, когда молекулярный (газообразный) водород не вступает в реакцию, хотя она и выгодна с энергетической точки зрения. При этом каталитическое действие гидрида сводится к переводу водорода в атомарное состояние. Такой переход наблюдается, например, в случае палладия [18], когда слабое в обычных условиях поглощение водорода при комнатной температуре может быть резко ускорено, если металл находится в контакте с предварительно приготовленными гидридами («триггер-гидриды») некоторых переходных металлов из предыдущих групп (Ti, Zr, Th, Ce и U). Ускорение происходит, например, если посыпать палладий порошком UH_3 . В результате не возникает необходимости в затрате энергии на диссоциацию молекулы H_2 и в реакции может непосредственно участвовать атомарный водород.

В молекуле водорода H_2 два атома связаны ковалентно за счет перекрытия электронных оболочек. Энергия связи этой молекулы настолько велика, что для ее диссоциации требуется внешняя энергия, которую может дать лишь электрическая дуга или разряд. С другой стороны, гидрид металла может в этом смысле рассматриваться как удобный «конвертер» атомарного водорода.

Далее мы кратко рассмотрим изменения в диаграммах состояния при продвижении от группы IA до VIII, а затем остановимся на каждой группе более подробно.



Фиг. 9.2. Схематические диаграммы состояния

Система V — H: звездочкой отмечен состав, в котором упорядочение и перераспределение атомов водорода вызывает вторичные превращения.

Система Cr — H: схематическая диаграмма для комнатной температуры; положение границ фазовых областей при температурах выше комнатной неизвестно; метастабильные составы.

Система Mn — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Mn = 2 \cdot 10^{-3}$ при $T_{пл}$).

Система Fe — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Fe = 6 \cdot 10^{-5}$ при $T_{пл}$).

Система Ni — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Ni = 10^{-3}$ при $T_{пл}$). В этой системе образуется богатый водородом г. ц. к.-гидрид никеля, дающий при чистом никеле; г. п. у.-(Ni, H) является метастабильным.

Система Nb — H: в заштрихованной области структура о. ц. к., но тетрагональные искажения приводят к структуре, близкой к г. ц. к.

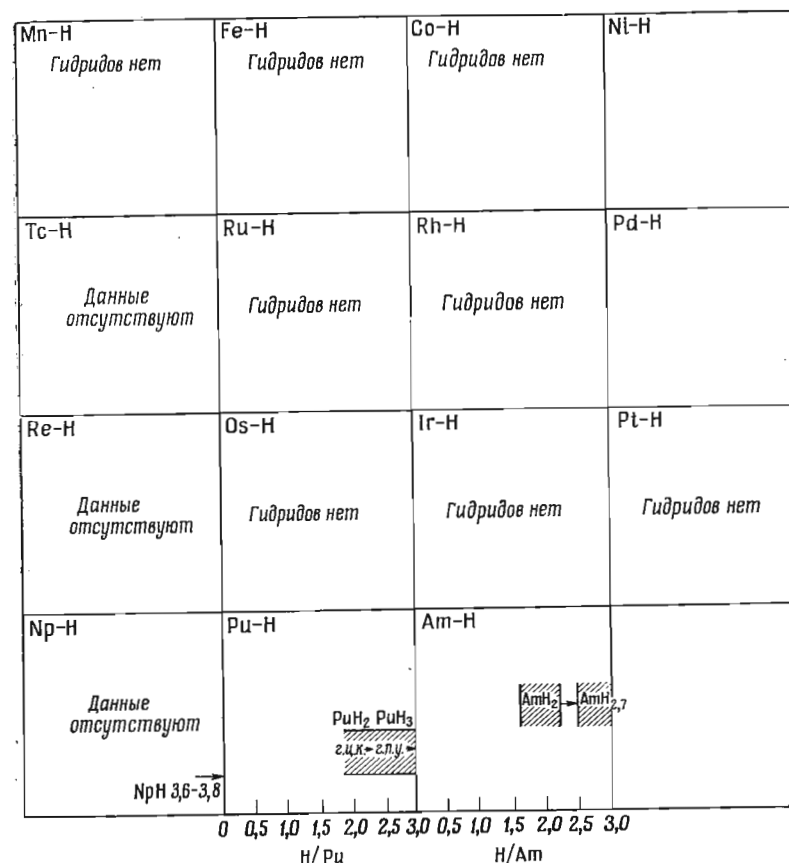
Система Pd — H: высокая растворимость H в Pd; при высоких температурах и давлениях между Pd и г. ц. к.-фазой с высоким содержанием H образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Система Hf — H: твердый раствор на основе β -Hf стабилизируется, возможно, при высоких температурах.

Система Ta — H: в заштрихованной области структура о. ц. к., но тетрагональные искажения приводят к структуре, близкой к г. ц. к.

Система U — H: непрерывный ряд твердых растворов; (V, H), (Y, H), (Gd, H) и т. п. — твердые растворы водорода в ванадии, иттрии и гадолинии и т. п.

На фиг. 9.2 приведены диаграммы состояния систем металл — водород (при атмосферном давлении). Более полную картину дает



переходный металл — H (для давления 1 атм).

Система V — H: звездочкой отмечен состав, в котором упорядочение и перераспределение атомов водорода вызывает вторичные превращения.

Система Cr — H: схематическая диаграмма для комнатной температуры; положение границ фазовых областей при температурах выше комнатной неизвестно; метастабильные составы.

Система Mn — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Mn = 2 \cdot 10^{-3}$ при $T_{пл}$).

Система Fe — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Fe = 6 \cdot 10^{-5}$ при $T_{пл}$).

Система Ni — H: растворимость H мала (максимальное отношение $H/Ni = 10^{-3}$ при $T_{пл}$). В этой системе образуется богатый водородом г. ц. к.-гидрид никеля, дающий при чистом никеле; г. п. у.-(Ni, H) является метастабильным.

Система Nb — H: в заштрихованной области структура о. ц. к., но тетрагональные искажения приводят к структуре, близкой к г. ц. к.

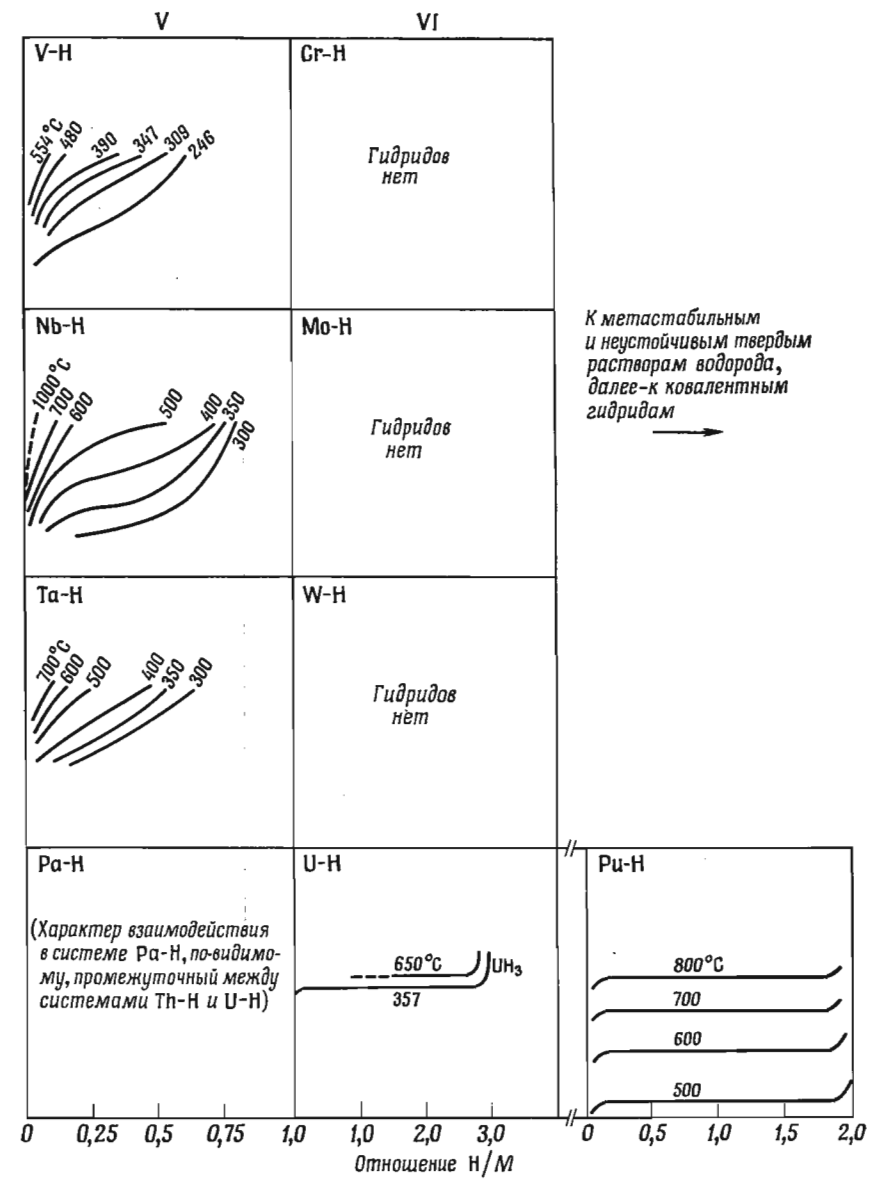
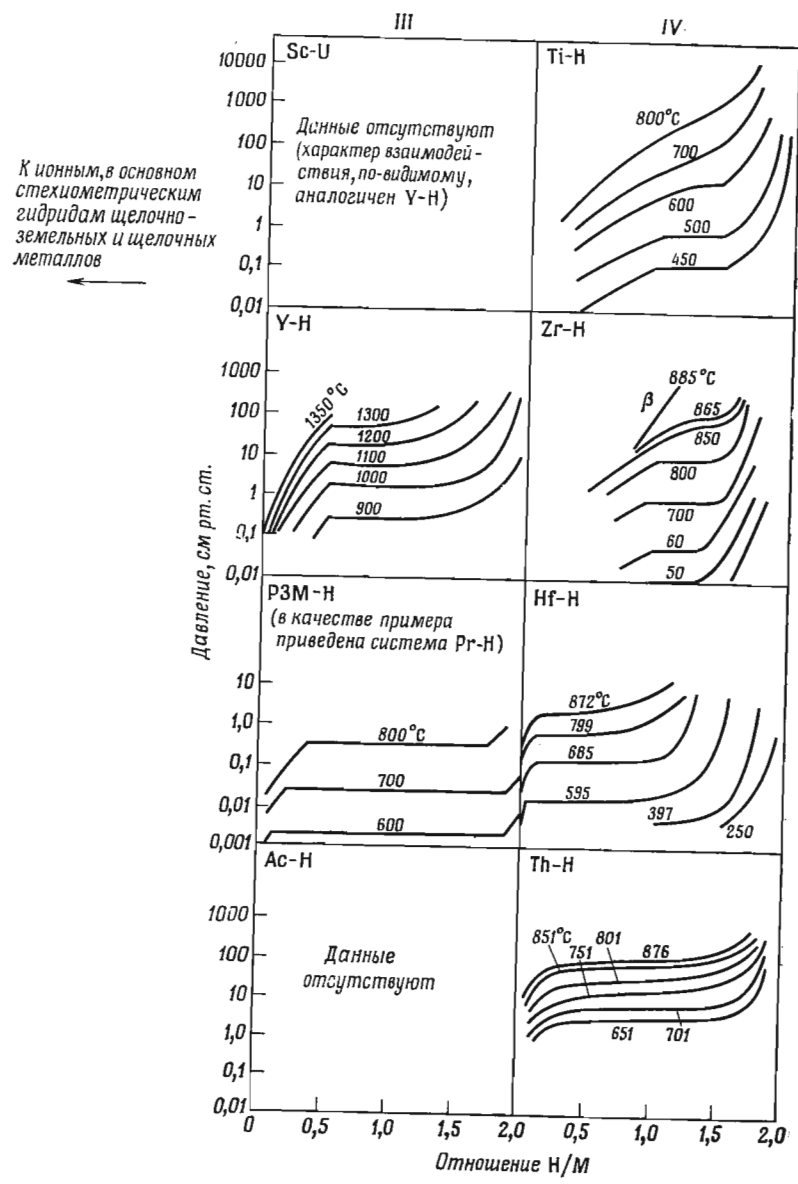
Система Pd — H: высокая растворимость H в Pd; при высоких температурах и давлениях между Pd и г. ц. к.-фазой с высоким содержанием H образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Система Hf — H: твердый раствор на основе β -Hf стабилизируется, возможно, при высоких температурах.

Система Ta — H: в заштрихованной области структура о. ц. к., но тетрагональные искажения приводят к структуре, близкой к г. ц. к.

Система U — H: непрерывный ряд твердых растворов; (V, H), (Y, H), (Gd, H) и т. п. — твердые растворы водорода в ванадии, иттрии и гадолинии и т. п.

На фиг. 9.2 приведены диаграммы состояния систем металл — водород (при атмосферном давлении). Более полную картину дает



Ф и г. 9.3. $P - T - C$ -кривые для двойных систем $M - H$.
На фигуре вместо Sc - H ошибочно указано Sc - U.

Гидриды металлов

Обозначения структур: о. ц. к. и г. ц. к.— объемно- и гранецентрированные кубические;
о. ц. т. и г. ц. т.— объемно- и гранецентрированные тетрагональные;

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
Щелочные (I группа)			
Li	Отсутствует	LiH	Кубическая, тип NaCl (B1)
Na	»	NaH	То же
K	»	KH	» »
Rb	»	RbH	» »
Cs	»	CsH	» »
Щелочноземельные (II группа)			
Mg	Ср. (ниже) со Sr и Ba	MgH ₂	О. ц. т.
		MgD ₂	Тетрагональная, тип рутила

Таблица 9.2

групп IA—VIII

о. ц. р. и г. ц. р.— объемно- и гранецентрированные ромбические;

г. п. у.— гексагональная плотноупакованная.

M — число формульных единиц в элементарной ячейке; $\leftrightarrow$ область гомогенности

Периоды решетки (Å) и <i>M</i>	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
$a = 4,083$	—21,7 (плавится при 680° С; упругость пара 27 мм рт. ст.)	$\rho = 0,76-0,80$	При высоких температурах небольшая нестехиометричность; связь ионная для всей группы гидридов; период увеличивается с возрастанием ионного радиуса; высокая электропроводность; чувствительность к свету; высокая химическая активность (возрастает от LiH к CsH) NaH и KH — сильные восстановители, средства для удаления накипи; воспламеняются самопроизвольно
$a = 4,897$	—13,5 } —13,8 } Разлагается перед плавлением	$\rho = 1,396$	
$a = 5,708$		$\rho = 1,43$	
$a = 6,049$	—11,3 } —10,1 (19,9)? }	$\rho = 2,59$	
$a = 6,389$		$\rho = 3,42$	
$a = 4,517, c = 3,021; M = 2$	—18,6		Все гидриды стабильны при нормальных давлениях, разлагаются только выше 1000° С (в атмосфере Н) При высоких температурах наблюдается небольшая нестехиометричность: от CaH _{1,82} до CaH ₂ (при 800° С), от BaH _{1,8} до BaH ₂ (при 500° С); связь ионная для всей группы гидридов
$a = 4,5025, c = 3,0123; M = 2$			

Продолжение табл. 9.2

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
Ca	До 24 мол.% CaH ₂ при 890° С	CaH ₂ и низший гидрид Ca ₁₀ H	Ромбическая, C29 (слегка искаженная г. п. у.; имеет сходство со структурой типа PbCl ₂)
Sr	Достоверные данные отсутствуют. Растворимость водорода и нестабильные низшие гидриды, по-видимому, такие же, как у Ca	SrH ₂	Аналогична CaH ₂
Ba		BaH ₂	То же
III группа и РЗМ			
Sc	Система Sc — H изучена слабо; видимо, она подобна Y — H	ScH ₂	Кубическая, тип CaF ₂ (C1)
Y	Значительная; отношение числа атомов H : Y изменяется от 0,63 при 1300° С до 0,55 при 900° С	YH _{1,95} — YH ₂ YH ₃ (существует только при низких температурах, ниже 300° С при давлении 1 ат)	Кубическая, тип CaF ₂ (C1) Г. п. у. (ср. Y, г. п. у. с a = 3,6474 и c = 5,7306)

Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
$a = 6,851$, $b = 5,948$, $c = 3,607$; $M = 4$	$-45,1$ (точка плавления $>1000^\circ\text{C}$)	$\rho = 1,9$	В системе $\text{Ca} - \text{CaH}_2$ возможно существование эвтектики, но возможна, однако, и перитектика; в вакууме CaH_2 может быть источником водорода; является восстановителем и может служить осушителем; химически очень активен (активность гидридов возрастает от Mg к Ba)
$a = 7,358$, $b = 6,377$, $c = 3,882$	$-42,3$	$\rho = 3,72$	Существование структуры типа рутила у MgD_2 указывает на некоторое сходство с окислами
$a = 7,845$, $b = 6,801$, $c = 4,175$	$-40,9$	$\rho = 4,21$	Известен также BeH_2
$a = 4,7832$			
$a = 5,201$ $a = 3,674$, $c = 6,599$	$-44,4$ для YH_2	$\rho = 4,293$ $\rho = 3,958$	

Продолжение табл. 9.2

Металлы	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
РЗМ (R)	Образуют изоморфные стабильные гидриды (за исключением Gd, Yb и Eu) Растворимости велики, например отношение числа атомов H : Gd $\approx 0,3 \div 0,4$	Ряды твердых растворов $RH_2 \leftrightarrow RH_3$	RH_2 — кубическая, тип CaF_2; избыточный водород занимает октаэдрические междоузлия ($\rightarrow RH_3$)
	Исключения: GdH_2 меняет структуру от типа CaF_2 к г. п. у. для GdH_3 ($a = 3,73$, $c = 6,71$), подобно PuH_3 (отметим сходство РЗМ и актиноидов). YbH_2 и EuH_2 имеют ромбическую структуру $C29$, как и CaH_2; для дейтерида YbD_2 $a = 5,871$, $b = 3,561$, $c = 6,763$; для EuD_2 $a = 6,21$, $b = 3,77$, $c = 7,16$		
IV группа			
Ti	H стабилизирует β-Ti (эвтектоид при $\sim 300^\circ C$); растворимость в β-Ti $\sim 45\%$ при $600^\circ C$, в α-Ti $\sim 8\%$ при $300^\circ C$ и $0,1\%$ при комнатной температуре (при атмосферном давлении); решетка α- и β-модификаций при растворении водорода расширяется	$\sim TiH - TiH_2$ (55—66,4%, но данные противоречивы)	Г. ц. к., дефектная структура, тип CaF_2 (при низкой температуре тетрагональные искажения)

Периоды решетки (Å) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
LaH_2 5,667 CeH_2 5,581 PrH_2 5,517 NdH_2 5,470 SmH_2 5,376 GdH_2 5,303	—49,7 —49,2 —49,7 —50,5 —46,9	$\rho = 5,83$ для $LaH_{2,76}$, $\rho = 5,5$ для $CeH_{2,69}$, $\rho = 5,56$ для $PrH_{2,84}$ RH_2 — проводники; RH_3 — не проводят ток; некоторые гидриды редких земель — полупроводники; в области нестехиометричности — сильное изменение сопротивления	Область гомогенности охватывает интервал составов $RH_2 - RH_3$, хотя были сообщения о двух индивидуальных фазах CeH_2 и CeH_3; CeH_3 может пересыщаться до $CeH_{3,16}$; отклонение от стехиометрии у RH_2 — в обе стороны, у RH_3 — в сторону меньших концентраций, даже если непрерывный переход отсутствует; решетки гидридов РЗМ сжимаются начиная с состава $\sim RH_{1,8}$ (водород начинает занимать октаэдрические междоузлия прежде, чем заполняются все тетраэдрические междоузлия)
$a = 4,403 \div 4,445$ (при изменении состава от 55 до 66,4% H); $TiH_{1,93}$ — кубическая структура, $a = 4,454$	—22,6 для $TiH_{1,4}$ при $400-500^\circ C$; меняется от —19 до —44 для разных $P - T - C$-кривых; наблюдается сильный гистерезис эвтектидного превращения	ρ меняется от $\sim 3,78$ у TiH_2 до 4,05 у TiH и 4,4 у Ti при комнатной температуре; для $TiD_{1,97}$ $\rho = 3,94$. В TiH_2 наблюдается антиферромагнитное упорядочение	Атомы водорода располагаются в тетраэдрических междоузлиях, но отдельные атомы могут также заполнять октаэдрические поры; выше $600^\circ C$ двухфазная область $TiH + TiH_2$ исчезает

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
Zr	Н стабилизирует β -Zr (эвтектоид при $\sim 550^\circ\text{C}$); растворимость в β -Zr $\sim 52\%$ Н, в α -Zr $\sim 61\%$ Н; например, для β -Zr растворимость 51—53% при 850—890°С, для α -Zr 4,1—7,0% при 500—600°С; решетка α - и β -Zr расширяется при введении Н	$\sim \text{ZrH} - \text{ZrH}_2$ (δ); при понижении температуры распад на две фазы $\sim \text{ZrH} - \text{ZrH}_{1,5}$ (δ) и $\sim \text{ZrH}_{1,5} - \text{ZrH}_2$ (ϵ). Однако в равновесных условиях вероятно непрерывный переход $\delta \leftrightarrow \epsilon$; существует еще γ' -фаза (по-видимому, метастабильная)	δ -фаза г. ц. к., дефектная структура типа CaF_2 ; ϵ -фаза о. ц. т.; при высокой температуре псевдокубическая; тетрагональные искажения возрастают с повышением концентрации Н; γ' -фаза г. ц. т.
Hf	Растворимость Н в α - и β -Hf мала: 2% при комнатной температуре и $\sim 11\%$ при 900°С	$\text{HfH}_{1,5}$ (60,5—63% Н) HfH_2 с широкой областью гомогенности 24—64% Н	Г. ц. т. (псевдокубическая) до $\text{HfH}_{1,53} \rightarrow$ г. ц. к. при $\text{HfH}_{1,53-1,70}$ типа CaF_2 Г. ц. т. $\text{HfH}_{1,70-1,80}$ (водород в тетраэдрических междоузлиях)
Th	Н растворяется в Th: 23% при 900°С, 13% при 650°С, 0,002% при комнатной температуре	Стехиометрия ThH_2 не достигается, а существует $\text{ThH}_{1,78-1,98}$ $\text{ThH}_{3,75}(\text{Th}_4\text{H}_{15}) \leftrightarrow$	Г. ц. т. (о. ц. т.) $\rightarrow$ г. ц. к. О. ц. к. (16Th, 60Н на элементарную ячейку)

Продолжение табл. 9.2

Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
$a = 4,78$ $a = 9,78$, $c = 4,449$ $a = 9,75$, $c = 4,61$	—48,3 (для образования δ -фазы из богатого водородом раствора на базе α -Zr при 400—550°С); —39,6 для α -Zr при насыщении	$\rho = 5,7$ для $\text{ZrH}_{1,5}$; с повышением содержания Н сильно возрастает хрупкость	Данные о существовании соединений Zr_2H и ZrH неверны
$a = 4,919$, $c = 4,363$ $a = 4,708$ (г. ц. т.-структуру можно рассматривать как о. ц. т. $c = 3,452$, $c = 4,384$; $M = 2$)	—33,2 (для образования гидрида из богатого водородом α -Hf)	$\rho = 11,48$ для $\text{HfH}_{1,5}$; с повышением содержания Н возрастает хрупкость; $\text{HfH}_{1,70-1,98}$ очень хрупок	Система Hf — Н во многих отношениях похожа на Zr — Н, но есть различие: г. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. т.-переход происходит при составе между $\text{HfH}_{1,8}$ и $\text{HfH}_{1,98}$; возможно пересыщение сверх состава $\text{HfH}_{1,98}$; атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия
Для одного из составов $a = 5,80$, $c = 5,03$ (в г. ц. т.-аспекте); $a = 4,10$, $c = 5,03$; $M = 2$ (в о. ц. т.-аспекте) $a = 9,11$; $M = 4$	—36,9 для $\text{ThH}_{1,8}$	$\rho = 9,20$	Состав ThH_2 достигается при высоких давлениях и низких температурах; выше $\sim 1200^\circ\text{C}$ возможен, по-видимому, непрерывный переход $\text{Th} \rightarrow \text{ThH}_2$; при низких температурах — двухфазная область

Продолжение табл. 9.2

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
V группа V	2% при низких температурах, но максимально достижимый состав $VH_{0,89}$, решетка расширяется; при высоких температурах непрерывный переход к гидриду	$V \rightarrow H$ — непрерывный переход выше $150^\circ C$, ниже — двухфазная область (2—30% при комнатной температуре)	О. ц. т.; дейтерид $VD_{0,75}$; упорядочение атомов D при очень низких температурах; вероятно, аналогичная ситуация и в гидриде
Nb	~5% при низких температурах, но возможно пересыщение; расширение решетки при введении водорода; различие в растворимости для атомарного и молекулярного водорода; непрерывный переход к гидриду при высоких температурах	Выше $300^\circ C$ область твердых растворов $Nb - NbH_{0,7-0,9}$; ниже $300^\circ C$ двухфазная область $Nb + NbH_{0,7}$ Сообщалось о существовании фазы NbH_2	Г. ц. р. (может рассматриваться как деформированная о. ц. к.); г. ц. к. (тип $NaCl$ или CaF_2) Г. ц. к. типа CaF_2 ; атомы упорядочены или не упорядочены в зависимости от термообработки
Ta	~4 или 7,5% (противоречивые данные) при низких температурах с непрерывным переходом выше $\sim 50^\circ C$ к гидриду, в котором $>40\%$ H; уменьшение до 10% при комнатной температуре,	$TaH_{0,7}$; непрерывный ряд твердых растворов при температурах выше $\sim 50^\circ C$, ниже — $Ta + TaH_{0,7}$	Г. ц. т. или о. ц. т. (атомы H в тетраэдрических позициях); искажение до г. ц. р.-решетки при повышении концентрации H; искаженный B3-тип ($NaCl$); низкотемпературное

1) Имеются данные [153*] о существовании гидрида VH_2 (г. ц. к., $a = 4,270$). — Прим.

Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
$a = 3,02, c = 3,36$ для $VH_{0,94}$ (ср. $a = 3,028$ для чистого V); степень тетрагональности сильно зависит от температуры			Двухфазная область $V + \langle V_2H \rangle$ исчезает выше $\sim 150^\circ C^1$) Для твердого раствора с максимальным содержанием H $a = 6,30$ ($\sim 2a_0$)
$a = 4,84, b = 4,90, c = 3,45$ для $NbH_{0,89}$ $a = 3,42$ (ср. 3,301 у чистого Nb) с увеличением до 3,447; при пересыщении (концентрация H возрастает от $NbH_{0,9}$ до $NbH_{1,34}$) период решетки уменьшается $a = 4,55$	Теплота растворения H в Nb возрастает от 16,1 до 23,3 ккал/моль для составов от H/Nb = 0,01 до H/Nb = 0,70; образуются метастабильные гидриды		H в большей степени растворяется в Nb, чем в V или Ta; сведения о существовании высокотемпературной фазы с искаженной о. ц. к.-решеткой не подтвердились
$a = 3,399$ при составе $TaH_{0,49}$ (для Ta $a = 3,303$); в о. ц. т. $TaH_{0,5}$: $a = 3,38, c = 3,41$; в о. ц. р. $TaH_{0,8}$: $a = 4,728, b = 4,778, c = 3,428$		Охрупчивание при растворении H	Изучение теплоемкости свидетельствует о наличии 4 форм Ta_2H с температурами превращений, обусловленных перераспределением атомов водорода, равными 33, 59 и $60^\circ C$.

перев.

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
Pa	0 при -15°C ; водород расширяет решетку ?	PaH_3	упорядочение в Ta_2H Кубическая, изоструктурна с UH_3 (тип $\beta\text{-W}$)
VI группа			
Cr	Очень мала, до $\text{CrH}_{0,04}$ при комнатной температуре	$\sim\text{Cr}_2\text{H} - \text{CrH}$ $\sim\text{CrH} - \text{CrH}_2$ (нестабилен) Имеются сообщения о низкотемпературном гидриде ($\text{H/Cr} = 1,6$), разлагающемся выше -10°C	Г. п. у., тип вюрцита ($B4$) Г. ц. к., тип CaF_2 ($B3$)
Mo	} Не растворяется	Гидриды не образуются	
W			
U	Растворимость H увеличивается в ряду $\alpha\text{-U} < \beta\text{-U} < \gamma\text{-U} < \text{жидкий U}$, но она очень мала (максимальные значения 16 ч. н. м. при 1130°C ($\gamma\text{-U}$) и 30 ч. н. м. в жидком U)	UH_3 имеет 4 формы: $\alpha\text{-UH}_3$ (низкотемпературный), $\epsilon\text{-UH}_3$, $\delta\text{-UH}_3$, $\beta\text{-UH}_3$	О. ц. к. Кубическая Кубическая (сложные варианты) Кубическая, тип $\beta\text{-W}$

Продолжение табл. 9.2

Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
(расширение решетки Ta при внедрении H больше, чем в случае Nb) $a = 6,648$			При концентрациях выше Ta_2H атомы H находятся в тетра- и октаэдрических позициях
$a = 2,716$, $c = 4,422$ при CrH (но могут изменяться) $a = 3,865$ (переменный)	Свойства изучены мало; известно лишь, что гидриды образуются при электролизе; эффект упрочнения при насыщении водородом		О. ц. к. $\rightarrow$ г. п. у. $\rightarrow$ г. ц. к.-переход при добавлении H; электролитически можно получить г. п. у.-гидрид (первоначально был принят за одну из модификаций Cr)
$a = 4,160$ (для $\alpha\text{-UD}_3$ $a = 4,150$); $M = 2$ $a = 6,6310$; $M = 8$ $a = 6,631$ (для $\beta\text{-UD}_3$ $a = 6,621$); $M = 8$	$-30,8$; UH_3 разлагается при 430°C (1 атм); сильно экзотермическая реакция образования	$\delta\text{-UH}_3$ ферромагнитен ниже 173°K ; электросопротивление близко к сопротивлению металлического U; $\rho = 10,92$ для $\epsilon\text{-UH}_3$ и 11,1 для $\alpha\text{-UH}_3$	UH_3 строго стехиометричен во всех формах $\alpha\text{-UH}_3$ образуется при низких температурах и переходит в $\beta\text{-UH}_3$ при 250°C ; α -модификация может быть также получена электролитически Ниже комнатной температуры образуется только $\alpha\text{-UH}_3$, которая может переходить в $\beta\text{-UH}_3$

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
VII группа Mn	Водород растворяется мало, но в разных количествах в разных аллотропических формах; резко выражен эффект расширения решетки α -Mn при пересыщении	Гидриды отсутствуют	
Tc Re	} Данных нет		
Np	—	Сообщалось о $NpH_{3,6-3,8}$ (подобен $ThH_{3,6}$?)	
VIII группа Fe Co Ni	Очень мала: в α -Fe до $10^{-3}\%$ H в γ -Fe до $4 \cdot 10^{-3}\%$ H в δ -Fe до $7 \cdot 10^{-4}\%$ H Очень мала Очень мала, но возможно большое пересыщение (значительно выше равновесного)	} Гидриды отсутствуют Метастабильный г. п. у.-гидрид (был принят за одну из модификаций Ni); богатый водородом г. ц. к.-гидрид ($NiH_{0,9-1,0}$) с большей, чем у растворов Ni — H, областью существования; атомы H в Ni могут располагаться в тетраэдрических или октаэдрических междоузлиях	
Cu (из группы IB) Ru Rh	Существует гидрид меди CuH , гексагональная структура, тип вюрцита ($B4$) } Гидриды неизвестны и, вероятно, не существуют; изучались только окклюзионные характеристики; необходимы дальнейшие исследования		

Продолжение табл. 9.2

Периоды решетки ($\text{\AA}$) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
			«Пересыщение» водородом электролитического Mn; скорее окклюзия, чем растворение
$a = 3,721$ для $NiH_{0,8}$; меняется в пределах $3,71-3,735$ (у Ni $a = 3,524$)			Изобары растворимости в Ni хорошо изучены; под влиянием холодной деформации растворимость может увеличиваться; двухфазная область: г. ц. к.-раствор + г. ц. к.-гидрид (как в системе Pd—H, сходной с NiH)

Металл	Растворимость водорода в металле	Гидриды (область гомогенности)	Кристаллическая структура
Pd	Большая растворимость: 5% при комнатной температуре; непрерывный ряд твердых растворов до «PdH» при высоких температурах; возможно пересыщение; расширение решетки	«PdH» с широкой областью гомогенности от $\sim \text{PdH}_{0,7}$, соединяющейся с областью ограниченных твердых растворов Pd — H при высоких температурах; стехиометрия достигается при высоких давлениях	Г. ц. к., H-атомы в октаэдрических позициях, т. е. структура типа NaCl
Ag (из группы IB) Os Ir Pt Au Ru	Серебро не образует гидроида (в противоположность Cu и Pd) Гидриды неизвестны и, вероятно, не существуют; изучены только окклюдзионные характеристики; необходимы дальнейшие исследования; растворимость мала Растворимость H в аллотропических модификациях Pu очень мала		
		PuH _{1,75} /PuH _{2,74} PuH _{2,9} /PuH ₃	Г. ц. к., тип CaF ₂ ; избыточный H занимает октаэдрические позиции; M = 4 Г. п. у.; M = 2

дение и свойства гидридов металлов в пределах одной группы сходны, и принципиальные различия наблюдаются скорее между группами, чем внутри группы, за исключением особого случая актиноидов.

Гидриды актиноидов более сходны между собой, чем описанные выше соединения актиноидов с другими элементами внедрения (окислы, карбиды и т. д.), что обусловлено специфической природой связи атомов водорода.

Наиболее стабильными из гидридов переходных металлов являются гидриды металлов IIIA группы и редкоземельных элементов. У гидридов IV группы стабильность уже меньше, но еще довольно велика, тогда как в V группе она сильно уменьшается. После минимума, характерного для VI группы, у металлов VIII группы наблюдается определенное восстановление стабильности (наиболее резко оно выражено у палладия).

В табл. 9.2 представлены систематизированные данные по гидридам, а в табл. 9.3 — значения постоянных A и B в уравнении для давления диссоциации

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B,$$

Продолжение табл. 9.2

Периоды решетки (Å) и M	Теплота образования, ккал/моль	Физические свойства (ρ — плотность), г/см ³	Примечания
$a = 4,027 \div 4,07$ (3,891—3,84 в твердом растворе при комнатной температуре)	—9,79	Отличительной чертой Pd является способность поглощать H	В растворе Pd — H наблюдаются значительные гистерезисные эффекты
$a = 5,359$ при PuH _{2,9} ; $a = 5,34$ при PuH _{2,5} ; $a = 3,78, c = 6,76$	—37,4	Рентгеновская плотность PuH ₂ = 10,40 и PuH ₃ = 9,61	В интервале концентраций PuH ₂ → PuH ₃ наблюдается переход кубической структуры в гексагональную

Таблица 9.3

Постоянные упругости паров некоторых гидридов и твердых растворов водорода в металлах

($\lg p = -A/T + B$, где p в мм рт. ст., T — в °K)

Гидрид	A	B	Примечания	Литература
LiH	8 224	9,926	Цитируется в [2, 4a] из разных источников	
NaH	5 958	10,47		
KH	6 300	11,86		
RbH	4 930	9,51		
CsH	4 410	9,25		
CaH ₂	10 870	11,49		
SrH ₂	10 400	11,10		
BaH ₂	6 450	8,20		

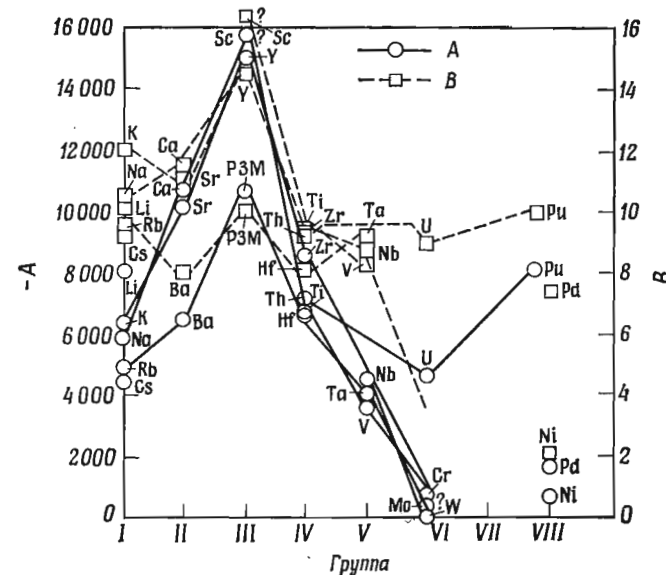
Продолжение табл. 9.3

Гидрид	A	B	Примечания	Литература
ScH ₂	?	?		[12]
YH ₂ (для YH _{1,9})	14 190	13,78		
YH ₂ (вероятно)	~15 000	~15		
LaH ₂	10 850	10,64		
CeH ₂	10 760	10,63		[17]
PrH ₂	10 870	10,53		
NdH ₂	11 030	10,48		
GdH ₂	10 250	9,72		[19]
ErH ₂	11 780	10,91		
Ti — H	6 671	9,35		[20]
Zr — H	8 040	9,177		
Hf — H (~HfH ₂)	6 850	8,270		[21a]
Th — H (ThH ₂)	7 500	9,35		[22a]
(Th ₄ H ₁₅)	4 420	9,50		[15e, 23]
V — H	3 175	6,394	При H/V = 0,05	
	3 906	8,474	При H/V = 0,3	[24]
Nb — H	3 575	6,170	При H/Nb = 0,05	
			(увеличение)	[25]
Ta — H	4 425	8,765	При H/Nb = 0,5	
	3 480	6,26	При H/Ta = 0,05	
			(увеличение)	[22c]
	4 020	9,26	При H/Ta = 0,5	
UH ₃	4 500	9,28		[26]
PuH ₂	8 165	10,01		[27a]
PuD ₂	7 761	9,71	Для изотопов значения A и B уменьшаются	
Ni — H (твердый раствор)	761	1,76		
Ni — D (твердый раствор)	738	1,70	Для изотопов значения A и B увеличиваются	[28]
Ni — T (твердый раствор)	857	1,82		
PdH	1 877	7,48		[2, 4a]

где p — давление (мм рт. ст.), T — температура (°K). Каждая изоплета на фиг. 9.1 и 9.3 может быть описана этим уравнением.

Постоянные A и B являются характеристиками металла; их можно рассматривать как меру стабильности гидрида или твердого раствора.

На фиг. 9.4 сделана попытка найти зависимость постоянных A и B от номера группы. Эти данные пока не слишком надежны и характеризуют лишь относительный порядок величины, так что некоторые



Фиг. 9.4. Постоянные давления диссоциации (A и B в уравнении $\lg p = -\frac{A}{T} + B$) для гидридов в зависимости от группы и периода.

Давление в мм рт. ст., температура в °K; линии соединяют элементы одного и того же периода.

значения могут быть довольно сомнительными. Однако график иллюстрирует характерные особенности, существенные для последующего обсуждения, в частности заметный пик у металлов III группы¹⁾.

9.2. Описание бинарных гидридных систем

Рассмотрим теперь каждую систему металл — водород более подробно, причем ограничимся освещением принципиальных проблем, а не частных вопросов, изложение которых можно найти в цитируемых работах. Порядок тот же, что и в периодической системе (от щелочных к металлам VIII группы), с непрерывным переходом от ионного типа связи к металлическому.

¹⁾ Данные для гидрида скандия, по-видимому, отсутствуют, однако можно предположить, что они должны быть выше, чем для гидридов других металлов.

9.2.1. Гидриды щелочных металлов

Все гидриды щелочных металлов (LiH , NaH , KH , RbH , CsH) являются солеобразными веществами и имеют структуру типа NaCl . Периоды решетки (табл. 9.2) увеличиваются пропорционально радиусу металлического иона. Такая зависимость у гидридов последующих групп нарушается, что указывает на изменение степени ионизации атомов. Эти соединения являются чрезвычайно активными восстановительными агентами (например, горячий NaH используется для очистки окисленных металлов), служат хорошими проводниками электричества, в них легко образуются центры окраски. Все щелочные гидриды, за исключением LiH , разлагаются перед плавлением при атмосферном давлении, но разложение можно предотвратить путем повышения давления. В LiH и NaH при повышенных температурах наблюдалось некоторое отклонение от стехиометрии (дефицит по водороду).

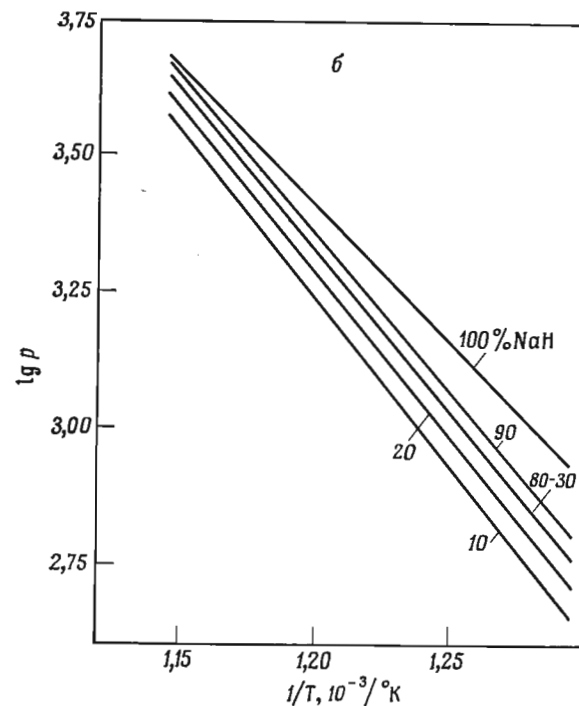
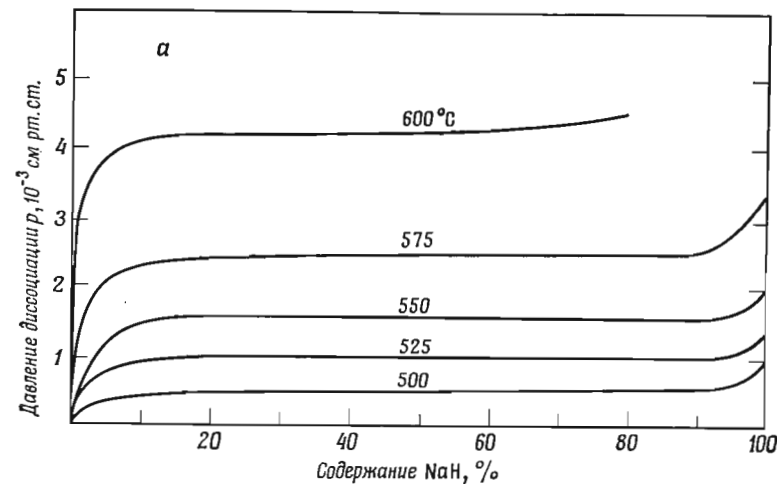
Даже в щелочных гидридах степень ионизации может изменяться с температурой; такое явление имеет место, например, в LiH и обусловлено тепловыми колебаниями при низких температурах.

Как уже упоминалось, щелочные гидриды изоморфны и сходны по типу связи со щелочногалогенидными кристаллами. Нейтронографическая работа Шалла и др. [8] продемонстрировала идентичность позиций H (или дейтерия) и Cl в NaCl , NaH и NaD . При этом подразумевается существование водорода в виде отрицательного иона H^- аналогично Cl^- (и другим галогенам). Однако параллель водород — галоген нарушается в случае более тяжелых щелочных ионов. Структура CsCl (упорядоченная о. ц. к.) не возникает у щелочных гидридов, хотя и появляется в других группах; CsH обладает г. ц. к.-решеткой.

Строение системы $\text{Na} - \text{NaH} - \text{H}$ при $500-600^\circ\text{C}$ и различных давлениях было изучено Банюсом и др. [29]. Их $P - T - C$ -кривые показаны на фиг. 9.5, а полученные ими константы давления диссоциации равны $A = 5,070$, $B = 9,49$ (ср. табл. 9.3); теплота образования NaH составляет $11,61 \text{ ккал/моль}$. Работы по щелочным гидридам многочисленны; некоторые из них приведены в дополнительной литературе.

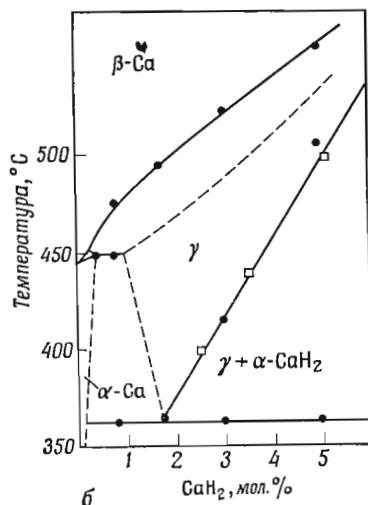
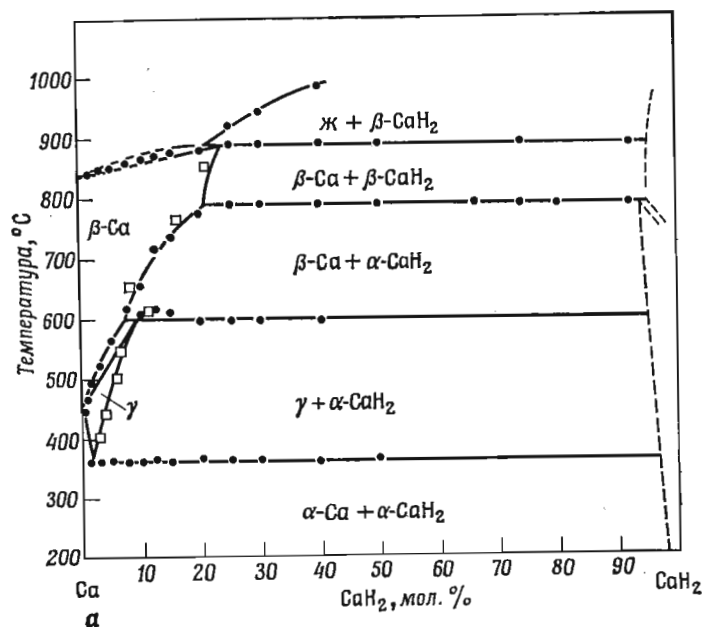
9.2.2. Гидриды щелочноземельных металлов

Структуры щелочноземельных гидридов менее симметричны, чем щелочных (табл. 9.2). В то время как CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 имеют ромбическую решетку с большими периодами, MgH_2 — наиболее легкий из щелочноземельных гидридов — имеет иную структуру (в отличие от LiH среди щелочных гидридов). Кроме того, примечательно, что дейтерид магния MgD_2 кристаллизуется в структуре рутила. Интересно найти гидриды с такой же структурой и сопо-



Фиг. 9.5. Система $\text{Na} - \text{H}$ [29].

а — изотермы; б — изоплеты. Давления выражены в см рт. ст.



▲ Ф и г. 9.6. Системы Ca — CaH₂ [31a] и Ba — BaH₂ [31b].

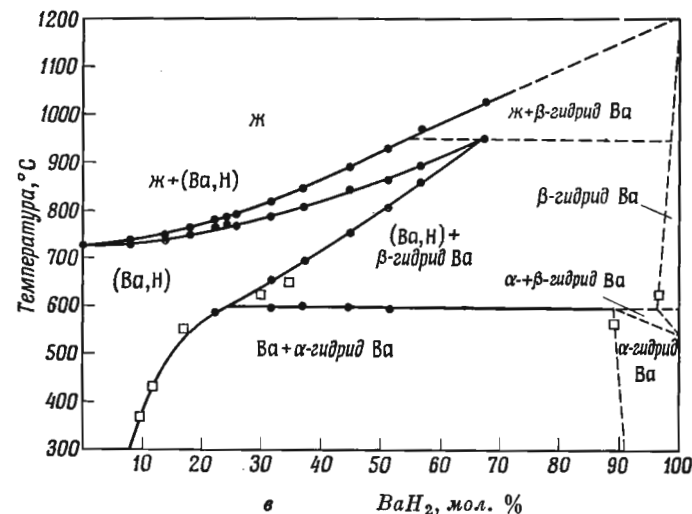
а — общий вид диаграммы состояния Ca — CaH₂; б — кальциевая сторона диаграммы, предполагаемая область γ-фазы; в — диаграмма состояния системы Ba — BaH₂; (Ba, H) — твердый раствор водорода в Ba.
● данные термического анализа; □ данные равновесных экспериментов.

ставить TiO₂ и другие окислы, имеющие структуру рутила, с аналогичными гидридными соединениями, одним и, возможно, первым из которых является MgD₂. Так, заслуживает изучения переход и изменение свойств при замещении (Mg ↔ Ti; H ↔ O). Можно отметить, что окислы щелочноземельных элементов обладают структурой NaCl, т. е. такой же, как гидриды элементов предыдущей группы щелочных металлов.

Щелочноземельные гидриды, так же как и щелочные, стабильны при атмосферном давлении; они разлагаются только при высокой температуре перед плавлением. Из-за большого давления диссоциации (табл. 9.3 и разд. 9.4) CaH₂ и BaH₂ обычно используются как источники свободного водорода в вакууме, как восстановители и мощные средства.

Для MgH₂ (который можно приготовить только при высоком давлении H₂) давление диссоциации особенно велико.

Диаграммы состояния Ca — CaH₂ и Ba — BaH₂ [31] показаны на фиг. 9.6. Интересно, что, кроме CaH₂, существует еще низший гидрид, стабильный в области концентраций от 1 до 10 мол. % CaH₂ и в диапазоне температур 320—600° С. Кроме того, имеется большая область твердых растворов H в высокотемпературной (о. ц. к.) модификации металлического кальция (β-Ca), простирающаяся до 24 мол. % CaH₂ (примерно до состава Ca₂H). Это можно считать предзнаменованием большой растворимости водорода в о. ц. к.-переходных металлах, например в β-Ti, что явно указывает на первое значительное отклонение от точной стехиометрии и от чисто ионной связи. Отклонение от стехиометрии, характерное и для CaH₂, наводит на мысль о частичной металличности связи при низкой концентрации



водорода. Однако низкотемпературная модификация α -Са (г. ц. к.) растворяет очень мало водорода; ее можно рассматривать в структурном отношении как форму, «унаследованную» от NaH, но ограниченную очень малыми концентрациями водорода. Новая γ -фаза, хотя она, по Петерсону и Фатторе [31a], образуется по перитектоидной реакции, а разлагается по эвтектоидной, является как бы третьей аллотропической модификацией кальция (« γ -Са»), для стабилизации которой необходимо присутствие в решетке небольшого количества водорода. Кристаллическая структура γ -(Са, H) неизвестна, однако было бы неудивительно, если бы она оказалась гексагональной плотноупакованной.

Сообщалось о высокотемпературном фазовом переходе в СаН₂ и ВаН₂, но тип его пока неизвестен. Кристаллическая структура СаН₂, а следовательно, и изоморфных ему SrH₂ и ВаН₂ повторно определялась в работе [32]; было подтверждено, что это соединение имеет ромбическую решетку (близкую к типу PbCl₂; см. табл. 9.2); атомы H могут быть успешно локализованы с помощью нейтронной дифракции.

9.2.3. Гидриды металлов III группы и редкоземельных элементов

У элементов III группы и лантаноидов уже проявляется склонность к образованию металлических твердых растворов и гидридов со структурами на базе о. ц. к.-решетки, которая выражена наиболее ярко у Ti, Zr, Hf. Эта тенденция сопровождается расширением областей гомогенности (при этом понятие «стехиометрия» становится несколько неопределенным), а также усилением металлической связи. Имеется сходство с актиноидами, например в образовании богатых водородом гидридов MH₃. В то же время стабильность гидридов достигает в этой группе наивысшего значения.

О системе скандий — водород имеется, по-видимому, мало данных; можно, однако, предполагать, что она очень похожа на достаточно полно изученную систему иттрий — водород.

В системе Y — H [12] (табл. 9.2, фиг. 9.1 и 9.2; см. также дополнительную литературу) в широком диапазоне концентраций сосуществуют твердый раствор на основе иттрия и гидрид (номинально YH₂). Здесь мы имеем последовательность:

Г. п. у.-твердый раствор $\rightarrow$ г. ц. к.-«YH₂» $\rightarrow$ г. п. у.-«YH₃»
(плотность иттрия составляет 4,40, YH₂ — 4,293 и YH₃ — 3,958).

Первый из этих переходов характерен и для циркония — ближайшего соседа иттрия. Тригидрид иттрия существует лишь при низких температурах ($<300^\circ$ С при 1 атм); здесь уместно отметить «возврат» к г. п. у.-структуре металлического иттрия. Можно задать вопрос, не образуется ли при повышенных температурах и высоких давлениях непрерывный ряд твердых растворов Y $\rightarrow$ «YH₃»

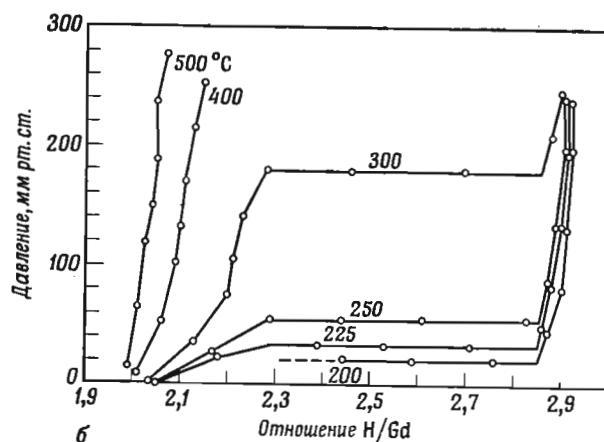
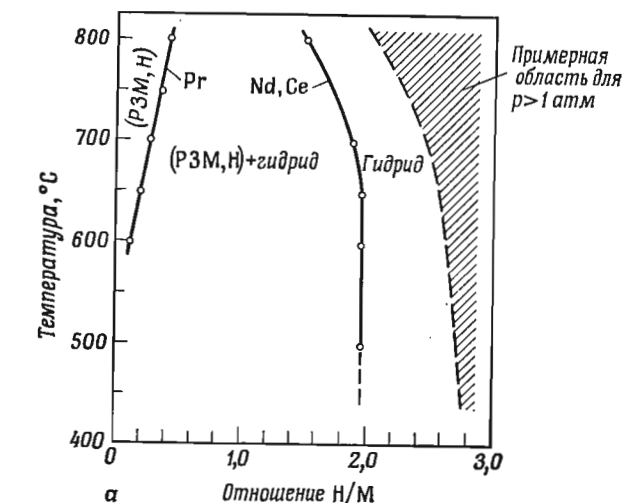
выше области существования кубической модификации, которая сама по себе может быть устойчивой лишь в ограниченном интервале давлений и температур. Переход YH₂ $\rightarrow$ YH₃ сопровождается превращением компактной металлической массы в тонкий порошок вследствие выделения избыточного молекулярного водорода на границах зерен, которое приводит к разрыву сил сцепления.

Изотермы ($P - T - C$ -кривые) и изоплеты на фиг. 9.1 хорошо иллюстрируют существование области ограниченных твердых растворов, двухфазной области (горизонтальный участок) и области обедненного водородом дигирида, в котором состав YH₂ достигается только при понижении температуры. Можно было бы предположить, что это означает идеальное заполнение тетраэдрических позиций (как в структуре CaF₂), но это не обязательно, поскольку частично может заполняться и октаэдрическая подрешетка, как в NaH и др. Правило Сивертса (растворимость пропорциональна корню квадратному из давления водорода) хорошо соблюдается в однофазных областях, а некоторые систематические отклонения от него при приближении к границам двухфазной области характерны как для этой, так и для последующих гидридных систем. Константы давления диссоциации включены в табл. 9.3.

Иттрий (как и РЗМ — редкоземельные металлы) может удерживать при относительно высоких температурах большие количества абсорбированного водорода, но легко выделяет его при пониженных давлениях; это еще раз иллюстрирует возможность использования металла как резервуара для атомарного водорода, который при желании можно использовать.

Системы РЗМ — водород были исследованы исчерпывающим образом группами Малфорда [27] и Уоллеса [33], а также Корстом [17] (ср. табл. 9.2 и диаграммы состояния на фиг. 9.7). Наблюдается заметная взаимная растворимость ди- и тригидридов; образующиеся твердые растворы можно рассматривать как непрерывный ряд г. ц. к.-структур с тенденцией к распаду при низких температурах и давлениях. Однако при этом в решетку вводятся различные типы атомов водорода: кубический дигидрид с дефектной структурой типа CaF₂ дополнительно насыщается атомами водорода, которые располагаются в октаэдрах. Не все РЗМ ведут себя одинаково. Аномалии имеют место, например, в области CeH₂ — CeH₃ (распад на две фазы и пересыщение тригидрида до состава CeH_{3,16}) и в области GdH₂ — GdH₃ (переход в г. п. у.-структуру). Гадолиний со своими двумя областями гидридов (фиг. 9.7) имеет сходство с актиноидами. При этом пары GdH₂ $\leftrightarrow$ PuH₂ и GdH₃ $\leftrightarrow$ PuH₃ изоморфны (UH₂ не существует).

Все кубические дигидриды являются проводниками, а тригидриды — нет. Первые упорядочены при низких температурах, и связь в них имеет существенно металлический характер; последние разупорядочены, а связь в них ионная. Это является лучшей характери-



Фиг. 9.7. Системы РЗМ — водород [19, 27с].

а — обобщенная диаграмма состояния для La, Ce, Pr, Nd — H; б — концентрационная зависимость давления диссоциации гидридов гадолиния. (РЗМ, Н) — твердый раствор водорода в редкоземельном металле.

стикой их промежуточной природы. Все гидриды редкоземельных металлов хрупки.

$P - T - C$ -кривые для систем La, Ce, Pr и Nd — H, согласно [27с], подобны кривым, приведенным на фиг. 9.3 для Pr; теплоты образования слегка отличаются от данных Корста [17] (табл. 9.2). Обобщенная диаграмма состояния показана на фиг. 9.7, а.

Структуры некоторых гидридов РЗМ (La, Ce, Pr, Nd и Sm), определенные той же группой Малфорда [27] с помощью нейтронной и рентгеновской дифракции, соответствуют типу CaF_2 со статистическим заполнением октаэдрических позиций избыточными атомами водорода (период решетки см. в табл. 9.2). Заслуживает внимания тот факт, что наблюдаемые расстояния $M - H$ не согласуются с независимо определенными радиусами атомов M и H. В табл. 9.4 даны межатомные расстояния [27d] и определенные из них атомные радиусы металла и водорода.

Таблица 9.4

Межатомные расстояния и атомные радиусы металла и водорода

Гидрид	Расстояние $M - 8H$, Å	Радиус атома (Å) металла для		Радиус атома H (для тетраэдрической координации), Å
		к. ч. = 12	к. ч. = 8	
LaH_2	2,454	1,876	1,823	0,631
CeH_2	2,416	1,825	1,799	0,617
PrH_2	2,389	1,824 ¹⁾	1,780	0,609
NdH_2	2,368	1,820	1,767	0,601
SmH_2	2,328	1,804	1,751	0,577

¹⁾ По правилу Полинга; остальные — по данным Лос-Аламосской лаборатории.

Таким образом, если принять, что расстояние $M - H$ равно сумме ковалентных радиусов, то эффективный радиус водорода меняется в зависимости от металлического окружения. Радиус водорода по Полингу, равный 0,45 Å (для тетраэдрической координации), намного меньше приведенных выше значений 0,63—0,58 Å, которые являются промежуточными между кажущимися радиусами водорода в ZrH_2 (0,55 Å) и ThH_2 (0,67 Å)¹⁾. Расстояние $M - M$ также значительно больше, чем в чистом металле, поэтому можно сделать заключение, что основной вклад в энергию сцепления вносят связи $M - H$, а не $M - M$. Вероятно, в связи $M - H$ в MH_2 участвуют два валентных электрона, металлический же характер связи придают остальные валентные электроны.

¹⁾ См. выше замечания о размере атомов H.

Гидриды иттрия и РЗМ отчетливо выражают основную общую для гидридов тенденцию: эффективный атомный (ионный) радиус водорода меняется и чувствителен к окружению (в действительности это характерно и для других фаз внедрения, хотя выражено слабее). Далее, можно рассматривать редкоземельные металлы, очень сходные друг с другом по электронному строению, как экспериментальную базу для проверки физических принципов, применимых для объяснения связи металл — атом внедрения. Для металлов последующих групп здесь могут преобладать другие факторы. Кроме того, можно считать, что эффективный «радиус» водорода меняется с температурой и давлением и зависит от типа занимаемой подрешетки. Концепция «металлоподобного состояния» внедренного водорода применима для металлов начиная с III группы, хотя степень преобладания ионного или ковалентного типа связи может изменяться.

Уменьшение эффективного размера атома водорода с увеличением содержания его для данной системы $M-H$ приводит к аномальному уменьшению размера элементарной ячейки при добавлении водорода (например, в PrH_2 , NdH_2 и SmH_2 [34]). В $Sm-H$ и некоторых других системах эта тенденция выражена наиболее резко и проявляется в виде перехода в г. п. у.-структуру (как в YH_3). С точки зрения электронной структуры сжатие связано с тем [34], что эти богатые водородом гидриды являются в основном солеобразными, т. е. ионными, и что добавочный водород связывается за счет поглощения электрона из зоны проводимости металла. Кроме того, сжатие может быть частично обусловлено изменением в расположении атомов H (от тетраэдрических положений к октаэдрическим).

Рентгенографическое исследование системы $La-H$ [35] показало, что при увеличении давления водорода г. ц. к.-решетка лантана может расширяться, но только до определенного значения:

	Период решетки, Å
Чистый La	5,292
При давлении 0,01 мм рт. ст. H_2	5,650
» » 2,2 мм рт. ст.	5,662
» » 2,9 мм рт. ст. H_2 резкий скачок до	5,695

В дальнейшем период решетки не зависит от давления, а стабильный г. п. у.-гидрид LaH_3 , сосуществующий с г. ц. к.-гидридом, переходит в эту г. ц. к.-структуру ($a = 5,685$ Å). Здесь мы имеем прямую иллюстрацию предельного заполнения водородом позиций внедрения под непосредственным воздействием высокого давления. В то же время происходит взаимодействие фаз, и при высоких давлениях разница в последовательности упаковки может исчезать. Для последующих, менее стабильных гидридов этот процесс затруднен, и для его осуществления требуются высокие температуры.

В противоположность другим гидридам редкоземельных металлов гидриды иттербия и европия (YbH_2 и EuH_2) обнаруживают некоторые особенности [17b], обусловленные небольшим различием в запол-

нении электронных орбиталей. Они имеют ромбическую (C_{2v}) структуру, подобно щелочноземельным гидридам CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 (периоды решетки см. в табл. 9.2), и близки им по свойствам. Таким образом, даже в семействе гидридов редкоземельных металлов характер связи колеблется между ионным типом, свойственным первым группам, и металлическим, характерным для последующих групп. В этом смысле даже псевдокубические ди- и тригидриды редкоземельных металлов можно считать иллюстрацией существования определенного соотношения в распределении водорода между тетраэдрическими позициями, характерными для гидридов металлов IV группы, и октаэдрическими позициями, характерными для гидридов щелочных металлов.

В заключение заметим, что гидрид актиния имеет г. ц. к.-структуру [36] с $a = 5,670$ Å и почти наверняка относится к типу CaF_2 . Он сосуществует с г. ц. к.-модификацией металлического актиния, стабильной при высоких температурах. В ряду актиноидов этот гидрид близок к ThH_2 , в ряду РЗМ — к SeH_2 и т. д.

9.2.4. Гидриды металлов IV группы (Ti — H, Zr — H, Hf — H, Th — H)

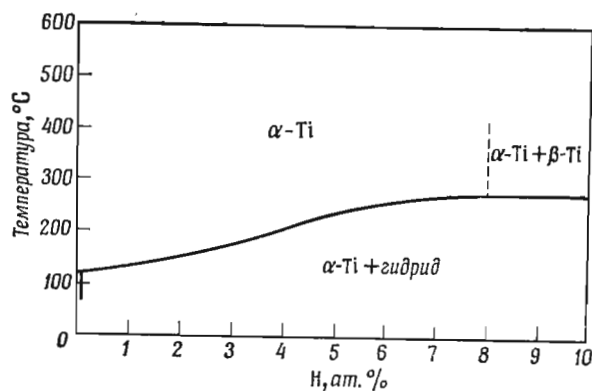
Гидриды титана и циркония первыми привлекли к себе повышенное внимание как с теоретической стороны, так и с точки зрения практических приложений (вторым объектом повышенного интереса стали впоследствии гидриды палладия).

Система Ti — H. Она изучалась во многих работах; на фиг. 9.2 и 9.3 представлен наиболее вероятный вариант диаграммы состояния этой системы. Водород стабилизирует β -модификацию (о. ц. к.) титана до температуры эвтектидного распада ($\beta \rightarrow \alpha-Ti + \text{гидрид}$); ширина области гомогенности гидрида довольно велика (приблизительно от TiH до TiH_2) и меняется в зависимости от температуры и давления. Гидрид имеет сильно искаженную г. ц. к.-структуру. Некоторые данные по этой системе приведены в табл. 9.2.

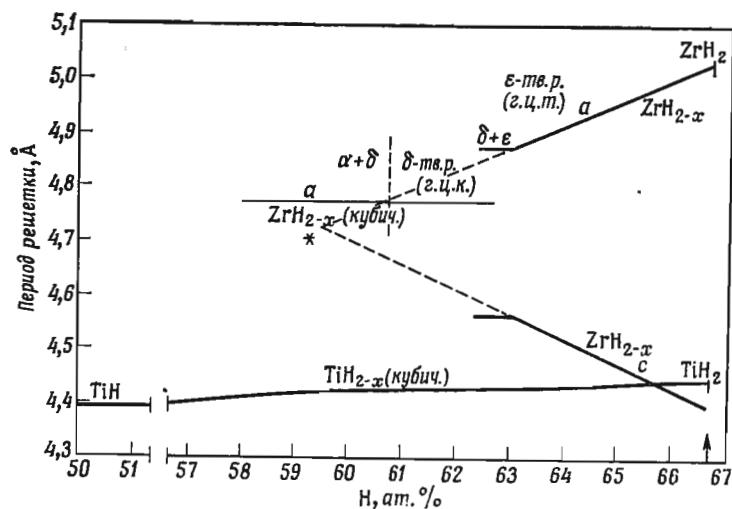
Следует отметить, что в настоящее время в системе $Ti-H$ надежно установленными являются фазы $\alpha-(Ti, H)$, $\beta-(Ti, H)$ и TiH_{1+x} , а существование различных других гидридов титана, о которых сообщалось ранее, не подтвердилось. Возможно, их образование связано с примесями кислорода или азота, а в некоторых случаях фазы, которые ошибочно считались самостоятельными, в действительности относятся к одной из трех основных структур.

Г. п. у.-решетка $\alpha-Ti$ расширяется при внедрении водорода; по данным Кретьена и др. [37], $a = 2,940$ и $c = 4,680$ Å для чистого титана, а для $TiH_{0.46}$ $a = 2,951$ и $c = 4,740$ Å.

Растворимость водорода в $\alpha-Ti$ резко уменьшается с температурой [38]: с 8% при $300^\circ C$ до $\sim 0,1\%$ при комнатной температуре.



Ф и г. 9.8. Низкотемпературные пределы растворимости водорода в титане высокой чистоты [38].
 α -Ti и β -Ti — твердые растворы водорода в α - и β -Ti.



Ф и г. 9.9. Зависимость периодов решетки соединений ZrH_{2-x} и TiH_{2-x} от содержания водорода [37, 56с].
 *Звездочкой отмечена концентрация, при которой, согласно данным экстраполяции, происходит переход к кубической структуре (~60% H).

(фиг. 9.8). Изменение периода решетки в области существования гидрида с г. ц. к.-структурой [37] показано на фиг. 9.9 (ср. с соответствующими кривыми для гидридов Zr и Hf, в которых тетрагональные искажения велики).

Увеличение содержания водорода в гидриде с повышением температуры связано с возможным заполнением октаэдрических пустот в решетке типа CaF_2 [39]. Нейтронографическое исследование дейтеридов состава от $TiD_{1,50}$ до $TiD_{1,94}$ показало, что процесс заполнения почти завершается; при пониженных температурах и высоком содержании водорода это сопровождается тетрагональным искажением исходной кубической решетки [14a].

При составе $TiH_{1,99}$ элементарная ячейка является кубической выше $42^\circ C$ ($a = 4,454 \text{ Å}$), при понижении температуры происходит переход второго рода в тетрагонально искаженную структуру [40]. Искажение заключается в постепенном сжатии элементарной ячейки в направлении оси c и расширении ее в направлении оси a с минимумом $c/a = 0,945$ при $79^\circ K$, что свидетельствует о возможности дальнейшего изменения размеров ячейки при очень низких температурах.

Интересно, что при повышенных температурах, как видно из рентгеновских данных для высоких температур и давлений [39], период г. ц. к.-решетки достигает максимального значения при некоторой температуре, зависящей от величины давления. Первоначальное увеличение периода обусловлено нормальным тепловым расширением, а высокотемпературное сжатие связано с переходом водорода из тетраэдрических позиций в октаэдрические, т. е. с переходом типа $CaF_2 \rightarrow NaCl$. Можно отметить, что такое изменение характерно для окислов (гл. 8), например $UO_{2-x} \rightarrow UO_{1+y}$ и т. д., а здесь оно вновь проявляется для гидридов.

Очевидно, что в системе Ti — H наряду с упомянутым выше переходом кубической решетки в тетрагональную при более низкой концентрации водорода происходит постепенный переход г. п. у. $\rightarrow$ г. ц. к. Область сосуществования α -твердого раствора и гидрида — это не обычная двухфазная область, а скорее однофазная, в которой добавление водорода вызывает появление и дальнейший рост областей кристалла, где совершается переход от последовательности упаковки $ABAB...$ к $ABCABC...$. Термодинамически это проявляется в том, что горизонтальные площадки на кривых $P_i - T - C$ (фиг. 9.3), отражающие переход от однофазной области твердого раствора к гидридной фазе, с повышением температуры становятся более короткими и менее отчетливыми. Это является иллюстрацией того, что понятие фазовых границ в системах переходный металл — водород становится несколько неопределенным (конечно не только в системе Ti — H, но и в других системах, особенно с металлами V группы). Напротив, в ранее изученных ионных системах двухфазные области проявляются довольно резко.

Аналогичные проблемы возникают при попытках металлографической идентификации дисперсных выделений гидрида в титановой матрице [41]; было установлено, что оптическая анизотропия гидрида в поляризованном свете не соответствует его предполагаемой гранецентрированной кубической структуре. Однако рентгено- и нейтронографические данные о дейтериде титана свидетельствуют о том, что в случае дисперсных выделений в титановой матрице гидрид имеет не кубическую, а более сложную, тетрагонально искаженную, элементарную ячейку¹⁾. Его решетка когерентно связана с решеткой α -Ti и соответствует неравновесному состоянию, в котором матрица пересыщена водородом, а гидрид имеет пониженную концентрацию.

Более сложный характер фазовых равновесий в системе Ti — H (и других системах на основе металлов IV группы) обусловлен легкостью выделения гидрида из α -фазы. Например, в процессе старения происходит образование выделений в форме дисков, когерентно связанных с матрицей. Выделение гидрида происходит предпочтительно в зоне концентрации напряжений независимо от их происхождения; например, выделения наблюдаются вблизи отпечатков при измерениях твердости и на полированных поверхностях [42—44]. Это можно уподобить «местным извержениям» атомов водорода.

Исследование магнитных свойств гидридов титана (которые являются антиферромагнетиками) [2e, 45] показало параллельное изменение магнитной восприимчивости от состава в системе Ti — H. Вольфарт [45] предполагал существование антиферромагнитного перехода в TiH_2 при температуре $\sim 300^\circ K$, что хорошо согласуется с вышеупомянутыми структурными данными Якеля [40]. Однако его указание на то, что в гидриде титана связь частично обусловлена молекулярным водородом, не подтвердилось более поздними нейтронографическими исследованиями, которые установили, что ионы водорода, несомненно, расположены в тетраэдрических или октаэдрических позициях. Однако наличие скрытого взаимодействия атомов водорода в г. ц. к.-решетке кажется весьма вероятным. Оно проявляется при повышенных температурах или пониженных давлениях и способствует спариванию атомов водорода и десорбции газа.

Имеются веские доказательства, подтверждающие, что гидриды титана и вообще металлов III и IV групп являются в основном ионными соединениями [2a], в которых ион H^- радиусом $1,3 \text{ \AA}$ внедряется в металлическую катионную решетку и является посредником

¹⁾ Объемноцентрированная тетрагональная решетка с периодами $a \approx 3,12$, $c \approx 4,18 \text{ \AA}$, $c/a \approx 1,34$ с двумя атомами Ti на элементарную ячейку (эквивалентна г. ц. т.-решетке с $a \approx 4,42$, $c \approx 4,18 \text{ \AA}$, $c/a \approx 0,946$ с четырьмя атомами Ti на ячейку). Этот гидрид отличается от стабильного тетрагонального гидрида. Его структура обусловлена, вероятно, эпитаксиальной когерентностью с г. п. у.-матрицей.

в обменном взаимодействии электронов между ионами Ti; предполагается, что один из двух s -электронов аниона H^- переходит на d -орбиталь катиона Ti, благодаря чему образуется нейтральный атом водорода; другой s -электрон, имеющий противоположный спин, осуществляет взаимодействие с другим соседним ионом титана.

Некоторые из существующих теорий природы связи в гидридах титана и других металлов трудно увязать друг с другом, хотя разница между ними может иметь формальный, а не фундаментальный характер.

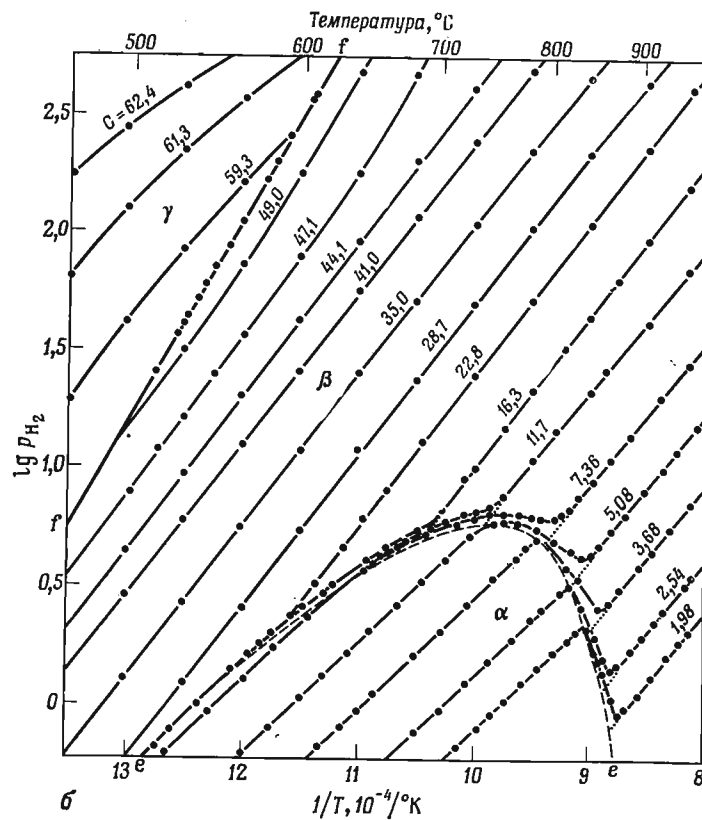
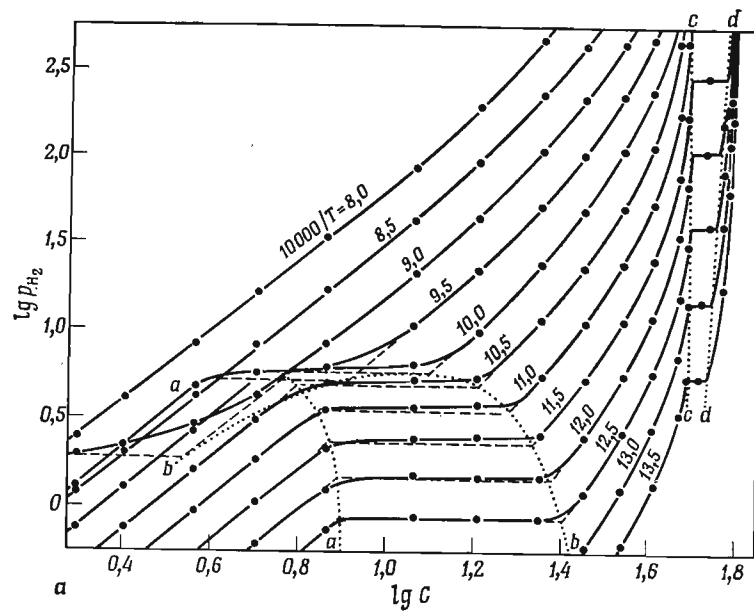
В ставшей уже классической серии работ Макквиллан [46] изучал термодинамические свойства ряда твердых растворов; он получил кривые свободной энергии и определил значения температур и скрытых теплот ($\alpha \rightarrow \beta$ -превращения). Его $P - T - C$ -кривые диаграммы равновесия приведены на фиг. 9.10.

В эвтектидной реакции $\beta - \alpha$ наблюдается значительный ($\sim 40^\circ C$) гистерезис, не зависящий от скорости охлаждения [38]. Однако морфология выделений гидрида зависит от скорости охлаждения; при медленном охлаждении получают пластинчатые, а при закалке — мелкие сфероидальные выделения. Было также обнаружено [38], что водород мало влияет на прочностные свойства титана, но сильно уменьшает ударную вязкость (разд. 9.4).

Исследования системы Ti — H в отношении абсорбции или десорбции дают $P - T - C$ -кривые, согласующиеся в общем с другими данными. Интересные результаты получены для систем титан — дейтерий и титан — тритий, однако термодинамических различий между тремя изотопами не установлено, хотя при прецизионных определениях различия можно было бы обнаружить, как это наблюдалось для других упомянутых изотопических эффектов (см. также дополнительную литературу). Особенно интересно, что по данным ЯМР [48] атомы водорода занимают преимущественно тетраэдрические позиции, располагаясь в них статистически (в пределах $TiH_{1,61} - TiH_{1,97}$ от -196 до $+200^\circ C$), причем энергия активации диффузии увеличивается с возрастанием содержания водорода от 9,4 до 10,2 ккал/г-атом ($TiH_{1,607} - TiH_{1,923}$) и скорость диффузии пропорциональна числу вакантных тетраэдров. Следовательно, основным механизмом диффузии водорода является вакансионный¹⁾.

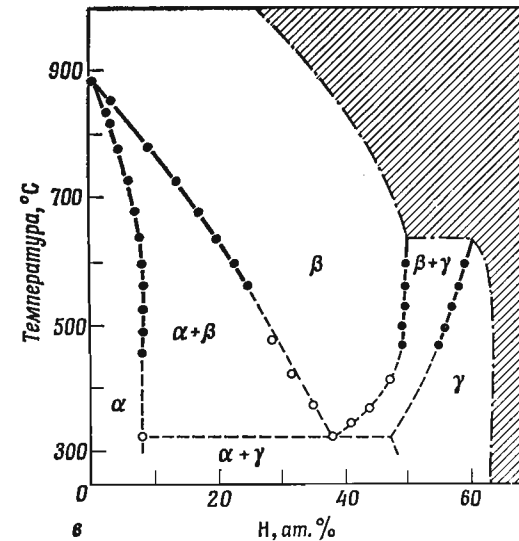
Очень важной является высказанная в одной из ранних работ Макквиллана [46] мысль о том, что фазовое превращение $\alpha - \beta$, происходящее в чистом титане при $882^\circ C$, при наличии следов водорода может протекать в две стадии (при 864 и $900^\circ C$, как видно

¹⁾ Работа [48] интересна также в методическом отношении, так как исследование протонного магнитного резонанса и влияния на него содержания водорода является удобным методом изучения структуры гидридов; она коррелирует с данными о магнитной восприимчивости и указывает при учете электронного обменного взаимодействия на смешанный ковалентно-ионный характер связи титан — водород.



по площадкам на термограммах). Вначале это было принято за проявление третьей аллотропической модификации титана, для которой теплота растворения водорода положительна, в то время как для α - и β -Ti она отрицательна. Рассматриваемый эффект явно зависит от размера зерна: он увеличивается в случае дисперсной структуры и исчезает в крупнозернистых образцах. Эта третья модификация либо метастабильна, либо вообще не образуется при более высоком содержании водорода, иначе она обязательно проявилась бы на диаграмме Ti — H и оказала бы влияние на эвтектоидное превращение; в предложенных же вариантах диаграммы, в том числе и в варианте Макквиллана, подобные эффекты не обнаружены. Окончательно этот вопрос еще не решен, и поэтому не следует отбрасывать варианты диаграммы, включающие третью модификацию. Можно полагать, что это так называемая ω -фаза (метастабильная фаза, производная от о. ц. к.- β -фазы), встречающаяся, например, в сплавах системы Ti — Nb и других сплавах на основе Ti. Аналогичное раздвоение (дублирование) точки A_3 (превращение α — γ) под влиянием малых примесей водорода известно и для железа [49], причем наблюдаемые эффекты во многом сходны [46].

Таким образом, проблема возникновения третьей (стабильной или метастабильной) аллотропической модификации под действием



Ф и г. 9.10. Система Ti — H, P — T — C -кривые и диаграммы состояния [46].
а — изотермические кривые давление — концентрация для системы Ti — H; б — кривые давление — температура; в — диаграмма состояния системы Ti — H.

Давление в мм. рт. ст., концентрация в ат.%.
— экспериментальные данные; — — — экстраполированные фазовые границы;
..... вероятные равновесные границы; заштрихованная область соответствует давлению больше 1 атм.

малых количеств водорода является достаточно общей. Существующие аналогичной формы у кальция (« γ -Ca», фаза примерного состава Ca_{10}H ; см. выше) является еще одним подтверждением этой точки зрения, так что в первом длинном периоде таблицы Менделеева имеется по меньшей мере три элемента (Ca, Ti и Fe), в которых наблюдается этот эффект. По-видимому, он возможен и в других случаях, например у Mn и Co.

Аналогичная ситуация имеет место и при внедрении кислорода в решетку переходных металлов (образование фаз типа W_3O и т. п.).

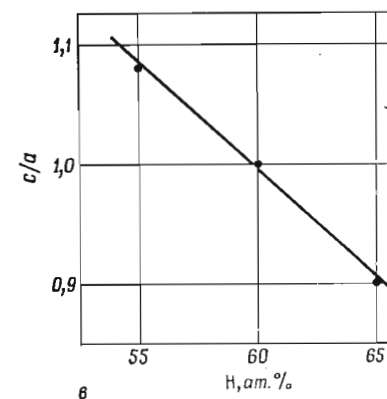
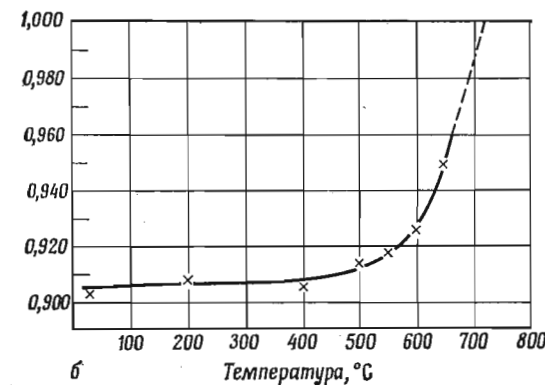
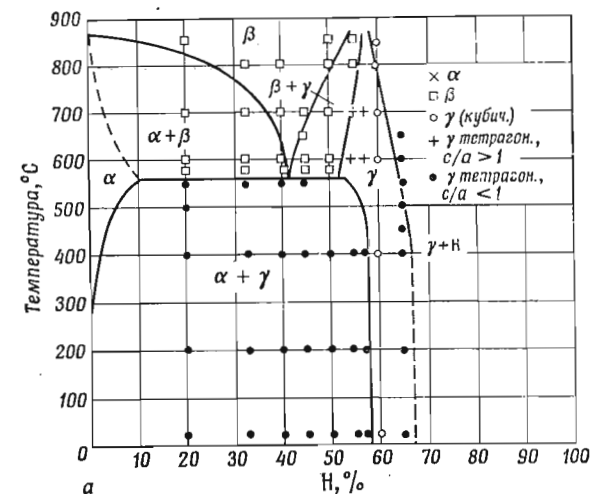
С практической точки зрения очень важно, что небольшие количества примесей внедрения оказывают сильное влияние на характеристики превращения в титане, поскольку эти примеси переводят «чистый» металл в многокомпонентную систему, которая получает дополнительные степени свободы и способна к новым структурным превращениям.

Система Zr — H. Диаграмма Zr — H (фиг. 9.2), построенная на основании различных источников Либовицем [2с], подобна Ti — H как в области твердых растворов (стабилизация β -Zr до эвтектоидной температуры), так и в гидридной области. Эвтектоидная точка соответствует температуре 550°C и концентрации 36 ат. % H, т. е. смещена в сторону более высоких температур и более низких концентраций, чем в системе Ti — H.

Гидриды, описанные в ранней работе Хэгга (высокотемпературные Zr_4H , Zr_2H , ZrH и ZrH_2), должны, видимо, интерпретироваться по-новому, например низшие гидриды Хэгга следует считать неустойчивыми искаженными модификациями α - и β -фаз. Остальные два гидрида — ZrH и ZrH_2 — существуют в виде самостоятельных фаз лишь при низких температурах, а при высоких наблюдается непрерывный переход от г. ц. к. (δ)- к г. ц. т. (ϵ)-структурам (соответствующие данные см. в табл. 9.2). Номенклатура α -, β -, γ -, δ - и ϵ -фаз в системе Zr — H, взятая из оригинальной работы Хэгга, сохраняется и в настоящее время.

Известна еще одна г. ц. т. (γ')-фаза [51]. Она находится в равновесии с β -Zr при высокой температуре, а при комнатной температуре является метастабильной. Наличие широкой области гидридов на основе г. ц. к.-решетки с непрерывно изменяющимся тетрагональным искажением при высоких температурах надежно установлено в работе [52] методом высокотемпературной рентгенографии при высоких давлениях водорода. При минимальном содержании водорода $c/a > 1$, а при увеличении концентрации это отношение линейно уменьшается, проходит через значение $c/a = 1$ (г. ц. к.) при $\text{H}/\text{Zr} \approx 1,5$, а затем становится меньше 1. Подробно эти результаты приведены на фиг. 9.11. Отношение c/a возрастает с температурой [40], как и в гидриде титана.

Взгляды Вогана и Бриджа [52] на кинетику превращений в системе Zr — H отличаются от точки зрения других авторов, поскольку



Фиг. 9.11. Система Zr — H [52].

α — диаграмма состояния; b — изменение степени тетрагональности с температурой для 65%-ного сплава ($\sim \text{ZrH}_2$); c — изменение степени тетрагональности в зависимости от состава при комнатной температуре.

ку они отрицают существование по крайней мере трех независимых «гидридов» в равновесном состоянии и поддерживают идею о непрерывном изменении структуры в пределах одной широкой гидридной области.

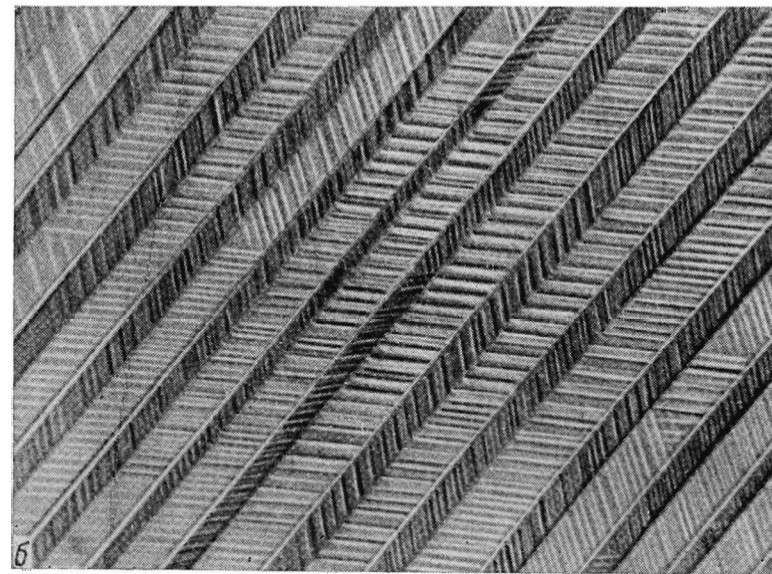
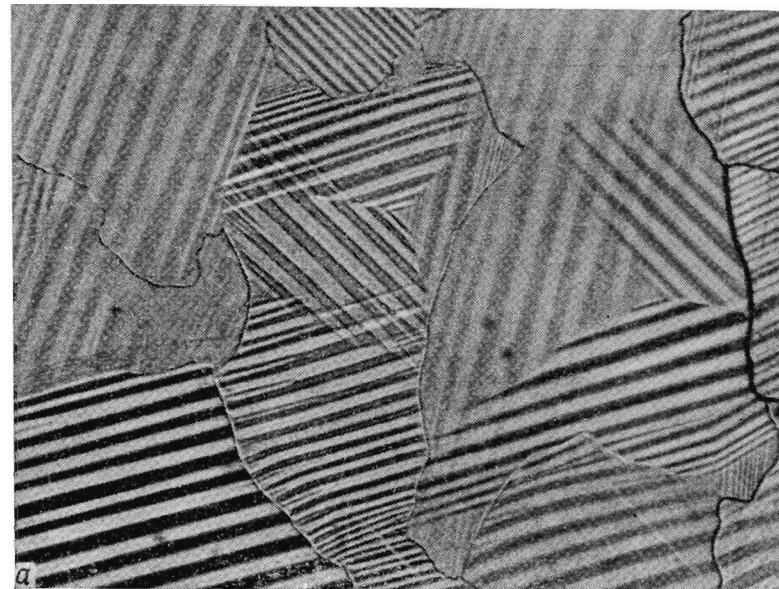
Данные, полученные методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [15b], подтверждают, что гидрид циркония имеет г. ц. т.-решетку, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические позиции, отвечающие тетраэдрическим положениям структуры типа CaF_2 . Область $\delta/(\delta + \epsilon)$ определена рентгеновским методом [50] и методом измерения термо-э. д. с. [53].

Интересно, что ϵ -фаза может возникать из δ -фазы путем мартенситного превращения (этот эффект детально изучен в металлографической работе Уитвома [51]). Таким образом, твердые растворы водорода в цирконии склонны к пересыщению. Выделение гидридов по границам зерен и процесс полного распада сильно зависят от скорости охлаждения в области эвтектоида.

Результаты исследования системы $\text{Zr} - \text{H}$, выполненного Беком [54] (диаграмма состояния, $P - T - C$ -кривые, структура и металлографические данные), хорошо согласуются с полученными ранее результатами, за исключением некоторых дополнительных данных по кинетике превращения, относящихся, в частности, к $\delta \rightarrow \epsilon$ -переходу. Фиг. 9.12 иллюстрирует появление ϵ -гидрида в виде выделений из гомогенной δ -матрицы. Параллельные полосы образуются путем скольжения или перемещения двойников. Известно, что когерентность возможна лишь между близкими структурами, такими, как δ и ϵ . Описанная Джеком [55] фаза « Zr_2H » имеет при комнатной температуре г. ц. т.-решетку, разлагается при нагреве до 300°C и, по-видимому, идентична ϵ -фазе.

Результаты нейтронографических исследований [56с] свидетельствуют об изменении периодов решетки в $\delta - \epsilon$ -сплавах системы $\text{Zr} - \text{H}$ (фиг. 9.9); они указывают также на то, что при насыщении может быть достигнут почти стехиометрический состав ZrH_2 . Поглощение водорода вызывает линейное расширение решетки металлического циркония на 14,95% в интервале концентраций от чистого циркония (α -фаза) до 60,5% H (δ -фаза) независимо от изменений структуры, что хорошо иллюстрирует непрерывность в последовательности превращений. Если проэкстраполировать кривые a и c фиг. 9.9 к меньшим содержаниям водорода, то значения $c/a = 1$ достигаются при $\text{H}/\text{Zr} \approx 1,5$, т. е. вблизи той концентрации, при которой действительно наблюдается кубическая форма.

Электронно-микроскопическое изучение тонких фольг [57] помогло установить морфологию и ориентационные соотношения при образовании зародышей гидридных выделений в цирконии. При малых концентрациях водорода в закаленных образцах возникают очень тонкие иглообразные выделения тетрагонального гидрида (γ' -фазы),



Фиг. 9.12. Микрофотографии ϵ -гидрида циркония [55].

a — увеличение 200; b — увеличение 1500, поляризованный свет, при репродукции уменьшено в 2,5 раза.

представляющие собой пластинки, параллельные плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ г. п. у.-матрицы. На фиг. 9.13 представлены типичные примеры таких выделений [57]: *a* — преимущественное образование зародышей на границах зерен (а также на дислокациях), *б* — плотные гидридные выделения после закалки с 800°C , которые могут быть уменьшены в размере или устранены путем нагрева электронным пучком (см. случай *в*). Одновременно исчезают и дислокации.

Изучение растворимости [22b] дает границу α -фазы, показанную на диаграмме состояния $\text{Zr} - \text{H}$; в то же время в ряде работ [52, 58—60] было достигнуто хорошее согласие в определении положения границы β -фазы. Однако эти исследования противоречивы в отношении истинных границ δ -фазы (гидрида), и Либовиц [2d] предложил определить их заново ¹⁾.

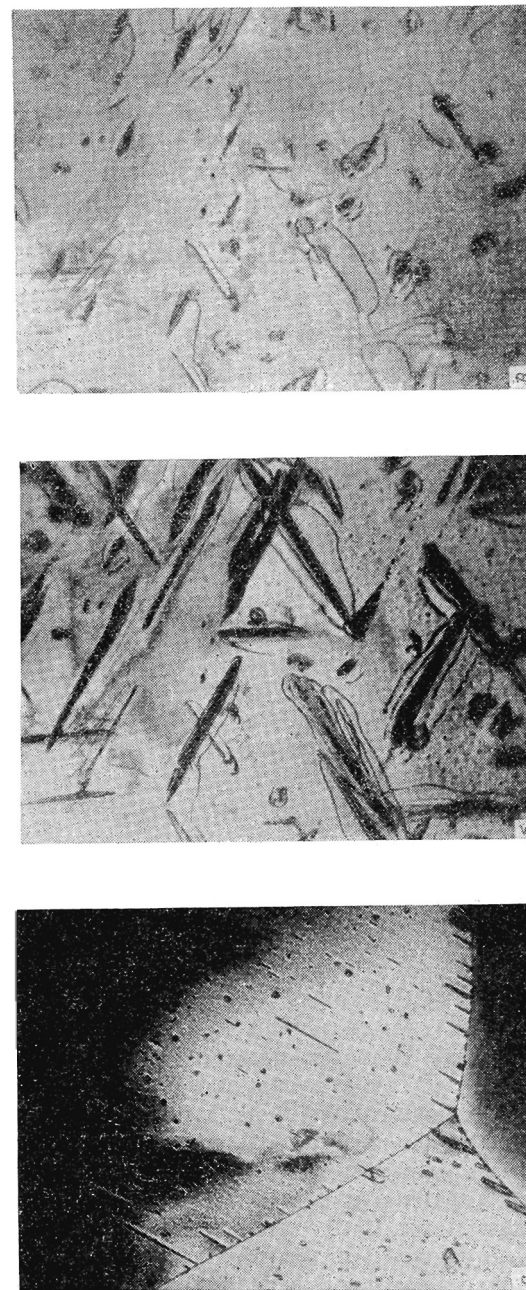
Кривые $P - T - C$ и фазовые границы при высоких концентрациях водорода в системе $\text{Zr} - \text{H}$ подробно изучены Либовицем [2d]; основные результаты его исследований представлены на фиг. 9.2 и 9.3. Так как превращение $\delta \rightarrow \epsilon$ относится к мартенситному типу, двухфазную область ($\delta + \epsilon$) нельзя, по-видимому, рассматривать как истинно равновесную.

Изучение в работе [22b] кинетики диффузии и растворимости водорода в Zr при низких давлениях (10^{-4} — $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) показало, что при постоянном давлении растворимость уменьшается с увеличением температуры и что в каждой фазовой области хорошо выполняется правило Сивертса. В этой же работе определены коэффициенты диффузии и «дегазации» при разных температурах, а также эффекты охрупчивания [61] в Zr , вызванные выделениями тетрагонального гидрида.

Широкие исследования растворимости и равновесия в системе $\text{Zr} - \text{H}$ были продолжены Эдвардсом и сотр. [21] при изучении тройной системы $\text{Zr} - \text{H} - \text{O}$ (гл. 10). Их $P - T - C$ -кривые и фазовая диаграмма (фиг. 9.14) дополняют результаты, приведенные на фиг. 9.2 и 9.3. В отличие от ранних результатов уменьшение температуры $\beta - \alpha$ -превращения с увеличением содержания H здесь выражено слабо.

Весьма важным результатом работы [21], имеющим принципиальное значение, является установление миграции водорода к катоду под действием электрического тока, что подтверждает протонный характер растворения водорода в Zr , Th и Pd .

Авторы приходят к выводу о наличии металлического типа связи между водородом и цирконием в твердых растворах $\text{Zr} - \text{H}$, о существовании определенной степени слияния электронов атомов водорода с электронной жидкостью металла, по крайней мере в твердых



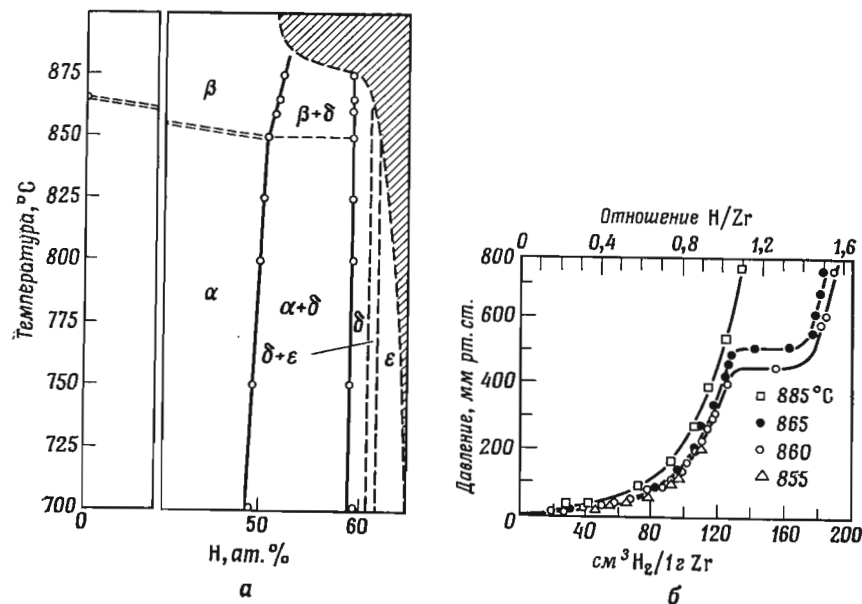
Фиг. 9.13. Выделения гидрида циркония в циркониевой матрице [57].

Электронные микрофотографии, уменьшенные в 2,25 раза при воспроизведении. *a* — преимущественные выделения гидрида по границам зерен, $\times 11\,000$; *б* — игольчатые выделения в Zr , закаленном в леяной солевой раствор с 800°C , $\times 28\,000$; *в* — удаление выделений, существующих на фиг. *б*, в результате нагрева электронным пучком. $\times 26\,000$.

¹⁾ Это подчеркивает упомянутую выше чувствительность гидридов к незначительным изменениям экспериментальных условий.

растворах Zr — H. Однако у высших гидридов возможны отклонения от чистометаллического характера связи.

В обзоре по гидридам циркония [62] приведена исправленная диаграмма состояния (фиг. 9.15). Если исключить некоторые различия количественного характера, то основные выводы остаются в силе.



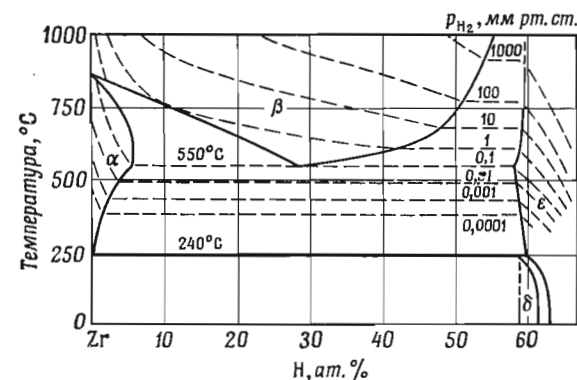
Ф и г. 9.14. Система Zr — H [21b].

а — часть диаграммы для конденсированных фаз (заштрихована область, где давление H больше 1 атм); б — изотермические кривые давление — объем для области 855–885° С, т. е. вблизи точки $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (на оси абсцисс отложено количество окклюдируемого водорода при нормальных условиях).

Мартин и Рис [63] провели детальное теоретическое обсуждение растворимости и $P-T-C$ кривых для системы Zr — H, исходя из модели упорядочения атомов водорода, основанной на данных статистической механики. Важным является их заключение, что обогащенный кислородом Zr хуже растворяет водород в связи с блокированием нормальных позиций водорода соседними атомами кислорода. Блокирование происходит вплоть до образования первого оксида и имеет для гидридных систем большое значение, иллюстрируя конкурирующий характер диффузии межузельных атомов разного сорта. Были получены и противоположные результаты [64], свидетельствующие об увеличении растворимости водорода в α -Zr, содержащем кислород; это объясняется тем, что, в то время как водород просто окклюдирован или растворяется в решетке металла,

кислород сразу же образует окисел ZrO_2 на поверхности, границах зерен и т. д.

При изучении предела прочности гидрида циркония как с точки зрения связи с фазовым состоянием, так и в отношении возможностей применения в реакторной технике было показано [65], что существует определенный интервал концентраций (~ 45 – 60 ат. % H), в котором высокотемпературная прочность и стабильность гидрида



Ф и г. 9.15. Диаграмма состояния системы Zr — H с учетом изменений, обусловленных давлением [62].

циркония достаточны для целей его практического использования. Таким образом, налицо интересный пример прямой связи между стабильностью фаз и возможностью практического применения сплавов (см. также дополнительную литературу).

Система Hf — H. Она очень похожа на систему Zr — H и отличается от нее лишь значительно меньшей растворимостью водорода в твердом состоянии. Процесс превращения г. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. т. происходит так же, как и в гидриде циркония, правда с некоторыми количественными различиями.

Фазовая диаграмма на фиг. 9.2 построена Либовицем [2с]; $P-T-C$ -диаграммы — Эдвардсом и Велекисом [21а]; Сидху, Хитом и Зауберисом [14а], а также Сидху и Макгиром [14с]. Сидху в основном использовал метод дифракции нейтронов [14]. Существуют по крайней мере три фазы, связанные между собой непрерывными переходами. Слегка деформированная кубическая фаза, сосуществующая с твердым раствором на основе α -Hf, возникает при составе $\text{HfH}_{1.53}$, а вблизи концентрации $\text{HfH}_{1.63}$ она превращается в г. ц. к.-фазу с широким интервалом гомогенности. За ней следует другая о. ц. т.-фаза состава $\sim \text{HfH}_{1.98}$ (позиции атомов водорода определены на эквивалентных дейтеридах).

Было также изучено [14b] влияние концентраций водорода, близких к предельной, на характер связи для составов вблизи HfH_2 .

Каждый металлический атом имеет 12 соседних металлических атомов: 8 на коротких расстояниях (3,289 Å) и 4 на длинных (3,461 Å). Когда концентрация атомов водорода увеличивается, анизотропия, вызываемая во флюоритной структуре добавочными связями металл — водород, которые сильнее для коротких и слабее для длинных связей металл — металл, приводит к тетрагональному искажению решетки. Поглощение новых атомов водорода при достаточном давлении газа приводит к образованию новых связей Hf — H, а это в свою очередь ослабляет связи $M - M$ в плоскости (001) и увеличивает период a . Происходит общее усиление коротких связей, приводящее к сжатию вдоль оси c .

Анизотропию в фазах с высоким содержанием водорода можно также объяснить, предполагая, что имеется тенденция к образованию молекул H_2 , т. е. (как сказано выше) что каждый водородный атом «ощущает» присутствие и поляризующее влияние других атомов. Позднее такое взаимодействие атомов водорода переходит в стадию выделения газа при уменьшении давления, но в зачаточном состоянии оно имеет место уже в исходной решетке. Термодинамическое и структурное исследование, аналогичное работе Эдвардса по системе Zr — H, было выполнено той же группой [21a] на системе Hf — H; в результате были получены $P - T - C$ -кривые, согласно которым максимальная растворимость водорода в α -Hf составляет ~11%. Сравнение кристаллографических и дилатометрических данных для систем Hf — H и Zr — H [56] подтверждает близкую аналогию этих систем, хотя между ними имеются заметные количественные различия. Система Th — H обладает чертами, характерными как для Zr — H и Hf — H, так и для серии систем актиноид — водород (подробности см. в табл. 9.2 и на фиг. 9.2 и 9.3). Значительно большая растворимость водорода в Th, чем в Hf, представляется вполне естественной, так как металлический торий обладает г. ц. к.-структурой и в структурном отношении может поэтому рассматриваться как предшественник гидрида ThH_2 . Этот гидрид обладает г. ц. т.-решеткой (искаженного типа CaF_2), как и (Ti, Zr, Hf) H_2 , и имеет относительно малый интервал гомогенности — от $ThH_{1,78}$ до $ThH_{1,98}$. К новым факторам надо отнести возникновение высшего гидрида Th_4H_{15} . Он также имеет ограниченный интервал гомогенности и образует сложную о. ц. к.-структуру [30] с 16 атомами Th и 60 атомами H на элементарную ячейку. Г. ц. т.-структура ThH_2 (типа ZrH_2) установлена с помощью нейтронной дифракции [15b]. Узкий интервал гомогенности указывает на то, что связь в металлическом ThH_2 приближается к ионному типу, характерному для гидридов металлов III группы и редкоземельных металлов. Такая ситуация характерна для актиноидов.

ThH_2 обладает исключительно рыхлой решеткой с расстояниями $M - M$ и $M - H$, много большими, чем в ZrH_2 . Это наблюдается и в последующих актиноидах (например, UH_3). Поэтому, в то время

как в ZrH_2 связи металл — водород являются еще сильными, в ThH_2 они слабы.

Практическое следствие состоит в том, что, во-первых, гидриды тория являются очень хорошими донорами водорода и, во-вторых, они гораздо более чувствительны к окислению, чем, например, TiH_2 и ZrH_2 . Можно сказать, что в последних водородные атомы помогают в защите гидрида от окисления благодаря их прочной водородной связи, но к торию это не относится.

Среди всех известных гидридов наиболее богат водородом высший гидрид Th_4H_{15} ($ThH_{3,75}$). Его структуру о. ц. к.-типа можно рассматривать как дальнейшую тенденцию к отделению друг от друга атомов металла в решетке, которая имеет место уже в г. ц. к.-структуре ThH_2 . Каждый атом Th связан с 12 атомами водорода. Решетка буквально «напичкана» атомами водорода, поэтому она так рыхла и неустойчива. Расстояние Th — Th настолько велико по сравнению с металлическим торием, что главная часть энергии сцепления может определяться связью Th — H. В решетке Th_4H_{15} различаются два типа водородных атомов с различными эффективными радиусами в соответствии с их позициями: 0,67 Å для типа I и 0,50 Å для типа II. Оба эти радиуса больше радиуса водорода в металлическом состоянии (0,27 Å), характерного для плотноупакованных гидридов. Изменения периода решетки с составом г. ц. к. ($\rightarrow$ тетрагонального) ториевого гидрида [17a] подтверждают почти точную стехиометрию в Th_4H_{15} .

Изоморфизм Th и ThH_2 делает в принципе возможным возникновение непрерывного ряда твердых растворов [66], что и имеет место, по-видимому, при температуре ~1200° С. При более низких температурах возникает широкая двухфазная область, так что при комнатных температурах г. ц. к.-торий, находящийся в равновесии с почти стехиометрическим ThH_2 , растворяет только 0,002% H. Здесь уже можно видеть сильное сходство с системой Pd — H, хотя проницаемость водорода для Th — H не столь высока.

$P - T - C$ -кривые были определены в ранних работах [15e, 22a, 23] (фиг. 9.3). Система имеет сходство с системой Pd — H еще и в том отношении, что на основе теории трещин, развитой для Pd — H (Смит [67]), можно объяснить особенности системы Th — H. Согласно этой теории, водород адсорбируется на внутренних поверхностях трещин, и только здесь достигается истинное равновесие. Внешнее давление зависит от градиентов концентрации и не обязательно равно равновесному. Таким образом, наблюдаемое давление диссоциации даже при наличии отчетливо выраженного горизонтального участка всегда изменяется с содержанием водорода и соответствует скорее переходным фазовым условиям, чем равновесным.

Петерсон и Рексер [66] изучали $P - T - C$ -кривые в области существования ThH_2 и определили таким образом коэффициенты диффузии H в ThH_2 . Они нашли, что правило Сиверса приближенно

выполняется. Изменение состава при высоких давлениях водорода в однофазной гидридной области показало, что при низких температурах он приближается к $\text{ThH}_{2,00}$ (заполнение всех тетраэдрических позиций). С повышением температуры число вакансий в решетке увеличивается.

9.2.5. Гидриды V группы (V — H, Nb — H, Ta — H)

Для систем V, Nb и Ta с водородом характерна устойчивость матричной о. ц. к.-структуры, сопровождающаяся, однако, изменением периода и искажениями решетки. Стабилизация β -фазы, наблюдаемая в случае Ti, Zr, Hf, но ограниченная появлением эвтектоида и образованием новых высших гидридов, в этих системах принимает форму полного преобладания структур, являющихся производными от о. ц. к.-решетки. Как видно из фиг. 9.2 и 9.3, при повышенных температурах имеет место непрерывный ряд твердых растворов, которые распадаются на две фазы при понижении температуры. Максимум на кривой распада близок к комнатным температурам, он изменяется от $\sim 200^\circ \text{C}$ для Nb до -50°C для Ta и зависит от давления.

Превосходное исследование систем V, Nb и Ta с водородом выполнено Велекисом [24]. Оно разрешает противоречия многих более ранних работ; приведенные на фиг. 9.2 диаграммы взяты в основном из этой работы с некоторыми дополнениями. Хотя обычно используются формулы типа « M_2H », « MH », приписывание стехиометрии этим составам не имеет смысла, за исключением случаев упорядочения при очень низких температурах (структурные и другие данные см. в табл. 9.2).

Система V — H. В этой системе при увеличении концентрации водорода наблюдается тетрагональное искажение о. ц. к.-решетки. Согласно рентгенографическим и магнитным исследованиям [33с], растворимость водорода в ванадии при комнатной температуре составляет около 2 ат.%. О. ц. т.-фаза возникает вблизи состава V_2H (ср. V_2C в карбидах); в области 2—30% H сосуществуют две фазы. При повышении температуры двухфазная область исчезает вблизи $\sim 150^\circ \text{C}$, причем отношение c/a уменьшается от 1,1 при комнатной температуре до 1,0 при 205°C , что качественно согласуется с данными Велекиса. Магнитная восприимчивость не зависит от температуры, но уменьшается с увеличением содержания водорода; это указывает на то, что водород полностью ионизируется, отдавая свой валентный электрон в электронное «море» металла. Упорядочение внедренных атомов происходит при высоких концентрациях и тем скорее, чем ниже температура.

По системе V — H пока еще выполнено, по-видимому, немного нейтронографических работ с целью установления позиций атомов водорода, хотя можно предположить, что результаты для V по-

хожи на результаты для Ta и Nb. Однако дейтерид ванадия [68] вблизи состава « V_4D_3 » при температуре жидкого азота имеет примитивную кубическую ячейку с $a = 6,302 \text{ \AA}$ (вдвое больше, чем у V) и упорядоченное расположение водородных атомов, которое исчезает выше 207°K .¹⁾ Положения атомов водорода не установлены, однако в работе по внутреннему трению [69] показано, что атомы водорода занимают тетраэдрические позиции, и определена степень порядка, обусловленного напряжениями при низких температурах.

Термодинамические исследования той же группы авторов [70] показали, что выше 165°C однофазная область простирается по крайней мере до 32 ат. % H; это согласуется со структурными данными. Интересно отметить сходство с системой Ta — H [71] (см. ниже). В обеих системах переход из кубической в тетрагональную фазу происходит с понижением температуры при составе ~ 33 ат. % H. При измерении теплоемкости и нейтронографическом исследовании Ta_2D установлено, что тетрагональное искажение является следствием упорядочения водородных ионов по междоузлиям. Весьма вероятно, что такая же ситуация у ванадия и ниобия, хотя это еще не доказано. С увеличением содержания водорода и (или) снижением температуры беспорядочно распределенные водородные ионы начинают упорядочиваться, вызывая анизотропию решетки (по причинам, приведенным ниже, в системе Ta — H, и сходным с описанными для систем Zr — H и Hf — H).

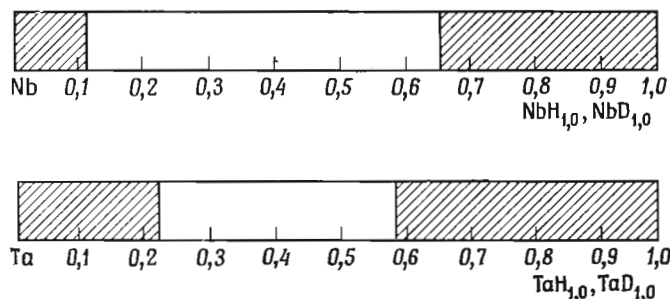
Кроме того, можно упомянуть [72] об *охрупчивании* ванадия при малых содержаниях водорода и отрицательных температурах. Однако механические свойства зависят от температуры и состава, а понижение пластичности может происходить в некоторых случаях и при термообработке.

Система Nb — H. Ниобий при комнатной температуре образует с водородом ограниченный ряд твердых растворов, при этом период решетки возрастает. Существование гексагонального гидрида Nb_2H предположил впервые Хэгг [7], затем было сообщено, что этот гидрид имеет ромбоэдрическую структуру [73а]. Однако по данным [74], которые следовало бы проверить, имеется о. ц. к.-гидрид NbH, обладающий, по всей вероятности, ромбически искаженной о. ц. к.-структурой. Брауэр и Герман [73а] в результате фундаментального исследования предложили для Nb — H, Ta — H, а также соответствующих дейтеридных систем (при комнатной температуре) диаграмму, схематически показанную на фиг. 9.16. Дейтеридные системы практически не отличаются от гидридных. Согласно современным воззрениям, фазы по обе стороны двухфазной области на фиг. 9.16, без сомнения, эквивалентны фазам, существующим по обе стороны областей расслоения в системах Nb — H и Ta — H (фиг. 9.2).

¹⁾ Истинная симметрия фазы V_4D_3 — ромбическая ($a \approx b \approx a_0\sqrt{2}$, $c \approx a_0$, где a_0 — период решетки ванадия [154*]). — Прим. перев.

Брауэр и Герман нашли, что твердые растворы с о. ц. к.-структурой и объемноцентрированной ромбоэдрической (типа NbH) структурой находятся в равновесии. В последнем искажения невелики ($a = 3,44$ кХ, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 89,4^\circ$). Эта фаза рассматривается иногда как гранецентрированная ромбическая ($a = 4,83$, $b = 4,89$, $c = 3,44$ кХ при составе $\text{NbH}_{0,89}$).

Интересно отметить, что твердые растворы с концентрацией, несколько превышающей предел растворимости водорода в ниобии,



Фиг. 9.16. Фазовое равновесие в системах Nb — H(D) и Ta — H(D) при комнатной температуре и атмосферном давлении [73a].

легко получить пересыщенными с периодами решетки, большими, чем в истинно двухфазной области. Это противоречит данным Велекиса об отсутствии гистерезисных эффектов (см. ниже). Теплота растворения водорода в ниобии, как и во всех металлах V группы, увеличивается с концентрацией водорода.

Новый гидрид ниобия NbH_{2+x} может быть получен химически из порошка Nb и фтористоводородной кислоты [73b]. Он, видимо, имеет структуру типа CaF_2 (г. ц. к.) с $a = 4,55$ Å, но, возможно, в работе не было исключено влияние примесей, в частности кислорода, и существование этой фазы еще не подтверждено. Однако небольшие количества примесей металлов IV группы могут несколько изменить баланс свободной энергии в пользу возникновения г. ц. к.-структур, которые свойственны низшим гидридам или окислам.

Дальнейшее изучение структуры показало, что наводороживание Nb при 600°C приводит к образованию метастабильного гидрида NbH с периодом решетки, меньшим, чем его равновесное значение [75a]. Это связано с переходом от статистического распределения атомов H к упорядоченному при длительном отжиге, причем этот переход ускоряется с повышением температуры. Следовательно, временной фактор зависит не только от содержания водорода, но и от протекания процесса упорядочения внедренных атомов.

Более детальное высокотемпературное рентгеновское исследование [76] показало, что в системе Nb — H при высоких концентрациях

водорода образуется фаза с ромбически искаженной о. ц. к.-структурой, причем искажение уменьшается с повышением температуры (практически оно исчезает выше 100°C). В двухфазной области при комнатной температуре сосуществуют о. ц. к.- и объемноцентрированная ромбическая фазы. Рентгеновские данные подтвердили также исчезновение двухфазной области выше $\sim 250^\circ\text{C}$ и переход к непрерывному ряду твердых растворов. Интересны результаты, полученные на деформированных образцах. Текстура деформации показывает когерентность решеток фаз с малой и большой концентрацией водорода. Гидридная фаза может возникнуть в о. ц. к.-матрице не по обычному механизму зарождения и роста, как в случае выделения второй самостоятельной фазы, а деформированием решетки, т. е. путем образования напряженных участков, обогащенных водородом. Таким образом, холодную пластическую деформацию сплавов системы металл — водород можно считать дополнительным параметром, приводящим в известном смысле к новому состоянию, аналогично изменению диаграммы состояния при облегчении диффузии водорода.

В дальнейшем при рентгеновском исследовании [76b] сплавов Nb — H был обнаружен ряд последовательных переходов в искажении решетки с изменением содержания водорода (от о. ц. к.- к ромбической решетке). Характер искажений решетки исследовался путем изучения формы дифракционных линий, обнаруживших тонкий эффект расщепления.

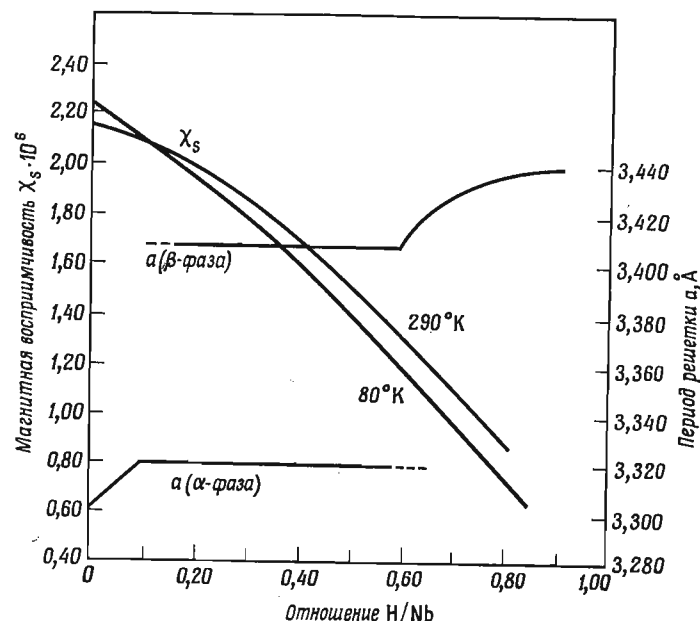
Изменение периодов решетки в зависимости от отношения H/Nb [77, 78] показано на фиг. 9.17. Из кривых видно, что магнитная восприимчивость для двух температур уменьшается монотонно. Интересно, что эти две кривые пересекаются, т. е. при составе $\sim \text{NbH}_{0,89}$ восприимчивость не зависит от температуры. В системах Nb — H и Pd — H наблюдается сходство изотерм восприимчивости, несмотря на разницу в кристаллической и электронной структуре.

Изучение равновесий $P - T - C$ -кривых в системе Nb — H [25] указывает на существование однофазного твердого раствора выше 300°C ; ниже этой температуры $P - T - C$ -кривые фиксируют появление области несмешиваемости.

На изотермах фиг. 9.3 видны изгибы, относящиеся, по-видимому, к «однофазной области»; изгибы постепенно переходят в горизонтальные участки, соответствующие двухфазной области. Таким образом, существование резкой границы между одно- и двухфазными областями в системах переходный металл — водород представляется сомнительным. Сказанное подтверждает вновь существование ранней стадии выделений, во время которой постепенный процесс сегрегации атомов водорода в отдельные островки новой решетки происходит уже в матричном твердом растворе (мы отмечали похожую ситуацию в гидридах IV группы).

Результаты работы [25] также подтверждают, что при малых концентрациях и высоких температурах выполняется правило Си-

вертса, а решетка Nb расширяется с увеличением концентрации водорода. Таким образом, при более детальном изучении кинетики диффузии и равновесия в системе Nb — H установлено (в основном благодаря высокотемпературным рентгеновским исследованиям), что экстремальная точка на кривой расслоения соответствует 140°C , $0,01\text{ мм рт. ст.}$ и величине отношения H/Nb, равной 0,3; это находится в хорошем согласии с результатами Велекиса.



Фиг. 9.17. Периоды решетки и магнитная восприимчивость χ_s в системе Nb — H [77].

Дальнейшие термодинамические и рентгеновские исследования [79] по системе Nb — H в общем хорошо согласуются с предыдущими. Новый тип превращений ниже 300°C , несомненно, связанный с кривой распада, обусловлен мартенситными переходами или переходами типа порядок — беспорядок. Это делает возможным существование различного рода метастабильных и переходных явлений, зависящих от скорости охлаждения и предварительной термообработки. Следствием этого являются упрочнение и другие изменения свойств, которые заслуживают более подробного изучения.

Первые изобары растворимости были получены в ранних работах Сивертса [11], согласно которым двухфазная (с двумя о. ц. к.-решетками) область распространяется от $\text{NbH}_{0,08}$ до $\text{NbH}_{0,66}$, что находится в удовлетворительном согласии с данными последних ис-

следований, хотя результаты Сивертса неточны из-за наличия в сплавах примесей кислорода.

При исследовании скорости реакции Nb и Ta с O, N и H с помощью вакуумных микровесов Гульбрансен и Эндрью [50] показали, что правило Сивертса действительно выполняется и что диффузия водорода имеет атомарный характер. Определенный интерес представляет сообщение [80] (хотя оно и содержит некоторые противоречия) о двух границах растворимости водорода в Nb: одной (более высокой) — для молекулярного, другой — для атомарного водорода. Наверняка можно считать, что лишь атомарный водород действительно растворяется в решетке, «молекулярная» же растворимость, вероятно, связана с адсорбционной окклюзией на свободных поверхностях, границах зерен и трещинах. В этом смысле очень важно различать истинную и по существу метастабильную «молекулярную» растворимость, которая характерна для всех рассматриваемых гидридных систем. Величина ее зависит, конечно, от степени дисперсности металла и других физических факторов.

Система Ta — H. Диаграмма состояния этой системы (фиг. 9.2 и 9.3, табл. 9.2) очень похожа на диаграмму состояния системы Nb — H, и некоторые цитированные статьи [73а, 78] относятся сразу к обеим системам. Ряд термодинамических данных, как и для сплавов системы Nb — H, получен группой Уоллеса [4с, 33, 34]. Давление диссоциации было измерено Кофстадом [70b], который определил теплоту образования, а также разграничил области, в которых выполняется или нарушается правило Сивертса. При высоких содержаниях водорода отклонения можно связать с изменениями в характере заполнения междоузлий.

Большинство наблюдаемых эффектов связано с искажением о. ц. к.-решетки твердого раствора Ta — H или с разделением его на фазы с малым и большим содержанием водорода (область расслоения). Кроме того, известно превращение типа порядок — беспорядок (особенно вблизи состава Ta_2H (Ta_2D), связанное с перераспределением атомов H (D) по междоузлиям. Нейтронографическим исследованием [33b] было установлено существование такого перехода в интервале температур $20\text{—}53^\circ\text{C}$, приводящего к удвоению периода решетки. Положение атомов водорода [33а] характеризуется статистическим распределением 8H (D) атомов по 16 возможным тетраэдрическим позициям. Дальнейшие полиморфные превращения в Ta_2D можно связать с другими вариантами расположения атомов водорода. Данные по теплоемкости и остаточной энтропии [81] указывают на существование трех полиморфных превращений (при $T = 306, 332$ и $333,5^\circ\text{K}$) с последовательным уменьшением степени порядка. Конечной стадии такого последовательного упорядочения, т. е. полному порядку, предшествует состояние беспорядка в $2/3$ позиций D с существованием порядка в остальных, возникающее из полностью неупорядоченного состояния. Однако локальное

упорядочение, возможно в форме спаривания водородных атомов, является, по-видимому, устойчивым при всех условиях¹⁾.

На диаграммах состояния так называемую фазу Ta_2H [71] следует отождествлять с богатой водородом о. ц. т.-фазой (в низкотемпературной двухфазной области). Однако нельзя приписывать ей точную стехиометрию, поскольку процесс растворения водорода непрерывно продолжается при переходе к концентрациям, большим, чем Ta_2H , при которых начинается заполнение как тетраэдрических, так и октаэдрических позиций.

В работах по внутреннему трению [70с] обнаружено шесть пиков между -190 и $250^\circ C$. Низкотемпературные пики имеют место только выше состава « Ta_2H » и отражают обусловленное напряжениями упорядочение водородных атомов, в то время как другие пики связаны, по-видимому, с изменением дальнего и ближнего порядков, отмеченным и в работе по теплоемкости, выполненной Саба и др. [81].

В работе Перминова [82] изучались изменения растворимости при высоком давлении газа в системах $Nb-H$ и $Ta-H$ (до 1000 атм при $620-680^\circ C$), которые были значительными. Начальное увеличение давления в изотермических условиях быстро увеличивает растворимость, но по мере приближения к насыщению этот процесс замедляется и изменение растворимости подчиняется логарифмическому закону.

Рассматривая все три системы ($V-H$, $Nb-H$ и $Ta-H$), Велекис [24] показал, что пределы максимальной растворимости не зависят от температуры и составляют $H/V = H/Nb = 0,89$, $H/Ta = 0,71$. Наблюдаемые $P-T-C$ -соотношения могут быть выражены полуэмпирическим уравнением, основанным на статистической механике и обеспечивающим согласие между наблюдаемыми и расчетными значениями энтропии:

$$\ln p^{1/2} = k + m \ln [r/(s-r) + 1/T(a + br + cr^2 + dr^3 + er^4)],$$

где p — давление (мм рт. ст.), T — температура ($^\circ K$), r — атомное отношение H/M , s — отношение числа возможных позиций внедрения к числу металлических атомов (т. е. степень заполнения); остальные буквы обозначают константы для каждого металла. Расчетные значения критической точки двухфазной области таковы:

Система	Атомное отношение	Критическая температура, $^\circ C$	Критическое давление, мм рт. ст.
$V-H$	$H/V = 0,213$	47,1	$6,87 \cdot 10^{-4}$
$Nb-H$	$H/Nb = 0,373$	183,2	$5,10 \cdot 10^{-2}$
$Ta-H$	$H/Ta = 0,025$	—58	$4,56 \cdot 10^{-11}$

Приведенное уравнение оказывается вполне надежным и при всех $P-T-C$ -условиях согласуется с экспериментом. Велекис [24] далее делает следующие выводы:

¹⁾ В работе Уоллеса [33b] структура упорядоченного дейтерида Ta_2D определена неверно. Атомы дейтерия в Ta_2D полностью упорядочены, пространственная группа $A222$ (D_2^3) [155*]. — Прим. перев.

1. Правило Сивертса выполняется на изотермах при малых концентрациях и высоких температурах — доказательство того, что водород растворяется в атомарной форме.

2. При всех условиях растворимость водорода в Nb больше, чем в V и Ta ¹⁾.

3. V , Nb , Ta окклюдировать водород экзотермически с отрицательным тепловым эффектом.

4. Во всех трех системах значения энтропии близки, что указывает на аналогичный механизм окклюзии водорода. (Теория взаимодействия ближайших соседей Лэчера, которая будет упоминаться позднее для Pd , недостаточна для описания этих систем.)

5. Пассивацию металлов водородом при низких температурах можно предотвратить (это справедливо также и для более широкого интервала температур) с помощью насыщения образца водородом при повторении циклов сорбции и десорбции с последующей быстрой закалкой.

6. В сплавах систем $V-H$, $Nb-H$ и $Ta-H$ доказательства существования температурных гистерезисных эффектов отсутствуют в отличие от металлов IV и последующих групп²⁾. Велекис нашел, что равновесное давление для данного состава в области твердого раствора не зависит от того, получено ли оно при адсорбции или десорбции водорода.

Система $Ra-H$. Некоторую очень ограниченную информацию о системе $Ra-H$ можно найти в табл. 9.2. Селлерсу и др. [83] удалось получить RaH_3 и показать, что этот гидрид изоморфен UH_3 .

9.2.6. Гидриды металлов VI группы ($Cr-H$, $Mo-H$, $W-H$, $U-H$)

Стабильность гидридов металлов VI группы резко уменьшается по сравнению с гидридами металлов предыдущих групп. Только Cr и U способны к образованию гидридов; Mo и W гидридов не образуют.

Система $Cr-H$. «Гексагональная модификация Cr », обнаруженная в ранних работах [84], в действительности представляет собой метастабильный гидрид, существующий в интервале концентраций Cr_2H — CrH . Теперь известна фаза с г. ц. к.-структурой, которая появляется при составе CrH , но растворяет водород почти до состава CrH_2 [85]. Таким образом, переход $[Cr_2H - CrH] \rightarrow CrH_2$ соответствует переходу от структуры вюрцита к структуре флюорита с широ-

¹⁾ Интересно, что максимальная растворимость водорода в металлах второго длинного периода сопровождается максимальным значением температуры на кривой распада. Кроме того, среди металлов IV группы максимальная стабильность наблюдается у циркония.

²⁾ Как показали результаты работы [156*], процессы распада и упорядочения в системах $V-H$, $Nb-H$ и $Ta-H$ характеризуются наличием четко выраженных гистерезисных эффектов. — Прим. перев.

кими дефицитными по водороду областями гомогенности на основе каждой структуры.

Более своеобразен процесс внедрения водорода в позиции $(00\ 1/6, 1/3\ 2/3\ 2/3)$ структуры вюрцита с Cr в позициях $(000, 1/3\ 2/3\ 1/2)$, протекающий до заполнения всех позиций. Для того чтобы принять дополнительные атомы водорода, решетка матрицы (Cr) изменяет свою симметрию от гексагональной к плотноупакованной кубической, вероятно, благодаря дефектам упаковки и доменам, возникающим при локальном обогащении решетки статистически распределенными атомами водорода.

Главным способом получения гидридов хрома является электролиз. Их можно рассматривать скорее как переходные, но устойчивые соединения, чем как стабильные. В статье, посвященной образованию и структурам гидридов хрома, Кнедлер [86] показал, что их образование в основном определяется специфическими условиями электролиза; например, возникновению гидридов благоприятствуют пульсации плотности тока, низкая температура ванны и высокая плотность тока. Фактически изменение температуры осаждения меняет содержание H и, следовательно, структуру. Поэтому можно достичь высокой степени пересыщения водородными атомами о. ц. к.-матрицы Cr, что сопровождается возникновением напряжений в решетке (см. стр. 104 вып. I, где приведены некоторые сведения о твердых хромовых покрытиях). Дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к образованию г. п. у.-модификации. Диаграмма состояния на фиг. 9.2 показывает предлагаемые Кнедлером границы о. ц. к.-, г. п. у.- и г. ц. к.-фаз при комнатной температуре. При пересыщении фазовые границы могут сильно изменяться. Таким образом, электролитический хром может существовать во всех трех модификациях (о. ц. к., г. п. у., г. ц. к.), характерных для чистых металлов, а изменения вызваны внедрением водорода. Модификация типа α -Mn никогда не наблюдалась в наводороженном хrome, но возможность ее существования, по-видимому, нельзя полностью исключить.

По данным работы [87], выполненной в 1929 г., максимальное поглощение водорода хромом составляет лишь 0,0006% при 1200° С. Эту величину можно рассматривать как равновесное значение растворимости, а более высокие концентрации являются результатом пересыщения. Это ставит хром в один ряд с Mo и W. В системах Mo — H и W — H гидридов не обнаружено. Тем не менее это может быть случайным в связи с тем, что Mo и W не получают электролитическим способом, как Cr. В противном случае было бы естественно обнаружить значительную растворимость H в этих металлах, а также «гидриды» Mo и W по аналогии с гидридами хрома.

Система U — H. Эта система была изучена довольно полно. В отличие от других систем стабилен только тригидрид урана, образующийся по сильно экзотермической реакции. Соединение

имеет несколько полиморфных модификаций, по крайней мере три, а может быть, и больше (табл. 9.2). В ряду актиноидов наблюдается возврат к ионному типу связи и строгой стехиометрии.

С помощью нейтронной дифракции было установлено, что UH_3 имеет кубическую структуру типа β -вольфрама [15b] с 8 атомами урана в позициях вольфрама. 24 атома водорода располагаются в центрах деформированных урановых тетраэдров. Было бы заблуждением считать UH_3 и W_3O в некотором смысле «антиструктурами», поскольку нельзя поменять местами металлические и неметаллические атомы. Наоборот, можно полагать, что о. ц. к.-решетка γ -U переполнена атомами водорода, вызывающими ее искажения, эквивалентные искажениям о. ц. к.-решетки при наличии меньших количеств атомов кислорода. Это же относится к высокотемпературной форме β - UH_3 , стабильной при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ [27b]. Однако, когда гидрид урана получают при низких температурах (от комнатной до -80°C), возникает новая модификация (α - UH_3), стабильная ниже 100°C ; она также может образоваться при электролизе [88]. α -модификация имеет обычную о. ц. к.-решетку с двумя атомами урана на элементарную ячейку в положениях (000) и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ и шестью атомами водорода, внедренными в позиции $\pm(1/4\ 0\ 1/2)$, $\pm(1/2\ 1/4\ 0)$ и $\pm(0\ 1/2\ 1/4)$. Таким образом, фаза α - UH_3 изоморфна металлическому γ -U и структуры γ -U и α - UH_3 находятся в такой же связи со структурой β - UH_3 , что и W с W_3O .

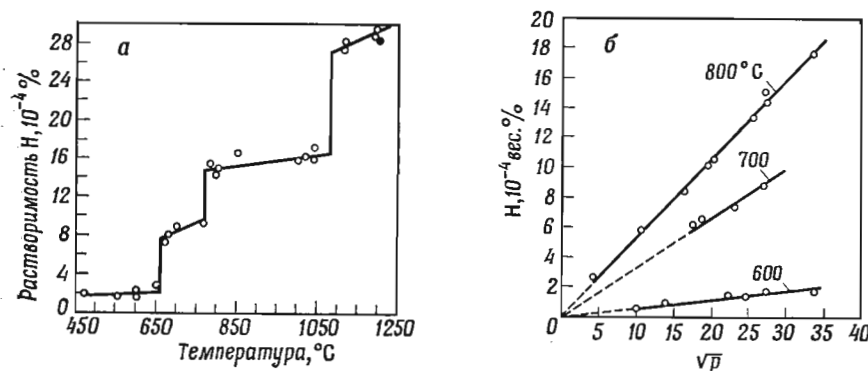
Поэтому, вообще говоря, можно считать, что а) добавки водорода стабилизируют высокотемпературную о. ц. к.-модификацию урана при низких температурах и б) повышение температуры вызывает в о. ц. к.-гидриде тот же эффект, что и добавка кислорода к о. ц. к.-вольфраму. Дальнейшее рассмотрение полиморфизма чистого урана (γ -U — о. ц. к., β -U — σ -тип, α -U — собственный ромбический тип) вызывает ряд интересных вопросов: 1) не могут ли существовать гидриды U и W σ -типа при высоких давлениях и очень низких температурах и 2) не будет ли этот тип гидридов возникать в смешанных оксигидридах?

Следует отметить, что в случае U структура типа β -W стабилизируется водородом, в W и Mo — кислородом, а в Mo и Cr — кремнием. Во всех случаях это имеет место при исходной о. ц. к.-решетке и при сохранении металлических свойств и характера связи.

Рандл обсудил структуру UH_3 в двух работах [15b, c], ставших классическими. Предполагается, что связи металл — металл отсутствуют и вместо них возникают мостики $^1) \text{U} - \text{H} - \text{U}$, в которых

¹⁾ В водородных мостиковых связях пара электронов оккупирует вакантные орбитали ближайших к водороду атомов металла. Можно представить себе, что атомы водорода не являются «внедренными», а занимают позиции, разделяющие атомы металла. Вероятно, такая мостиковая связь свойственна в некоторой степени всем актиноидным гидридам и гидридам первых редкоземельных элементов.

атомы водорода образуют квазиметаллические связи между двумя типами атомов урана, занимающих различные позиции. Мостики содержат одну электронную пару на две связи (общая теория «полусвязей» Рандла рассмотрена в гл. 2). В результате структура UH_3 весьма стабильна и становится нестабильной лишь выше 435°C (при 1 атм). Можно рассматривать UH_3 как гидрид, наиболее близкий к стабильным карбидам, нитридам и (металлическим) оксидам [88b]. В дейтеридах с помощью нейтронной дифракции оказалось возможным локализовать положения атомов H(D) в искаженных тетраэдрах на равных расстояниях от четырех атомов урана.



Фиг. 9.18. Система U — H [88].

α — равновесная растворимость H в U при давлении 1 атм; б — зависимость растворимости от давления H при 600, 700 и 800°C , давление p в мм рт. ст.

Факт существования мостиков U — H — U твердо установлен, но характер связи, по-видимому, более сложен, чем это считали вначале. Атомы водорода располагаются в относительно больших тетраэдрических междуузлиях, и если не предполагать мостиковых связей, то радиус атомов H был бы $0,80 \text{ \AA}$, т. е. в 3 раза больше нормального (детали структуры см. в статье Рандла [15d]).

При прецизионных калориметрических измерениях теплоты образования UH_3 , UD_3 и UT_3 наблюдалась любопытная изотопическая зависимость [89]. Значения теплоты образования слегка увеличивались в последовательности гидрид → дейтерид → тритид, составляя $30,352 \text{ ккал/моль}$ для UH_3 , $31,021$ для UD_3 и $31,141 \text{ ккал/моль}$ для UT_3 . Причины этого пока неизвестны, но сама тенденция, хотя и слабо выраженная, имеет существенное значение. В общем случае это согласуется с результатами, полученными методом нейтронной дифракции для других гидридов. Совместные исследования кинетики UH_3 и UD_3 [18b] показали более высокое давление диссоциации у дейтерида.

$P - T - C$ -кривые для гидрида урана значительно менее характерны, чем для других гидридов, что согласуется со стабильностью соединения.

Спеддинг и др. [26] при изучении $P - T - C$ -кривых нашли сильный гистерезисный эффект в изотермах гидрирования и дегидрирования, который можно объяснить механическими напряжениями и большими изменениями объема, связанными с образованием и диссоциацией UH_3 (см. также дополнительную литературу).

Растворимости водорода в разных полиморфных модификациях урана (α , β , γ) резко различаются, как показано на фиг. 9.18 для атмосферного давления. Правило Сиверта хорошо выполняется для каждой модификации.

9.2.7. Остальные системы актиноид — водород

Системы трансурановый металл — водород ($\text{Np} - \text{H}$ и $\text{Pu} - \text{H}$) уместно рассмотреть здесь, поскольку они гораздо больше похожи на систему U — H и очень слабо связаны с VII и VIII группами, к которым их следовало бы отнести.

Система Np — H. О гидридах нептуния известно очень мало; исключение составляет богатый водородом гидрид состава $\text{NpH}_{3,6-3,8}$ [90]. По величине отношения металл — водород этот гидрид схож с гидридом $\text{ThH}_{3,8}$, однако имеющихся данных для установления точного соответствия недостаточно.

Система Pu — H. Она изучена довольно полно в связи с реакторными приложениями [27a, 30, 91]. Гидриды плутония PuH_2 и PuH_3 стабильны. Первый имеет г. ц. к.-решетку флюорита [27d], второй — г. п. у. Однако PuH_2 способен растворять водород вплоть до состава $\text{PuH}_{2,7}$ за счет внедрения атомов водорода в октаэдрические поры. Этот процесс сопровождается сжатием решетки, как это уже отмечалось выше для гидридов редкоземельных металлов, тория и т. д. Вблизи состава $\text{PuH}_{2,7}$, т. е. еще до заполнения всех октаэдров, происходит переход г. ц. к. → г. п. у. с тенденцией к достижению однофазного состояния PuH_3 .

Можно отметить, что переход г. ц. к. → г. п. у. является обратным обычному переходу в том смысле, что он происходит при увеличении концентрации внедренных атомов, а не при уменьшении ее, как в системе $\text{Cr} - \text{H}$ и многих других подобных случаях в карбидах. Это еще раз указывает на весьма специфическую природу сильно насыщенных гидридов, обладающих решетками, «набитыми» водородом, так что прямая связь металл — металл полностью исчезает. Последовательность упаковки металлических слоев определяется теперь «мостиками» $M - \text{H} - M$ и, следовательно, заполнением различных позиций внедренными в решетку атомами H. Не исключено, что здесь уже начинает проявляться тенденция к спариванию атомов водорода в молекулы H_2 .

В плотноупакованном гексагональном PuH_3 атомы водорода занимают два типа междоузлий, «унаследованных» от позиций внедрения в г. ц. к.- PuH_{2+x} . Согласно Захариасену, атомы находятся в следующих положениях:

$$\begin{array}{ll} 2\text{Pu} \pm (1/3 \ 2/3 \ 1/4) & \\ 2\text{H} \pm (00 \ 1/4) & \text{(I тип)} \\ 4\text{H} \pm (1/3 \ 2/3 \ z) & \\ \pm (2/3 \ 2/3 \ 1/2 + z) & \text{(II тип)} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\text{Pu} \\ 2\text{H} \\ 4\text{H} \end{array}} \right\}$$

$$z = 0,607$$

Рассматривая семейство актиноидов в целом, следует отметить, что гидриды Th (IV группа) и Pu (VIII группа) имеют сходные структуры, а гидриды металлов, расположенных между ними (Pa, U, Np, V — VII группы), отличаются от них по структуре. В случае же металлов первых трех длинных периодов параллельно с этим наблюдается восстановление стабильности гидридов после провала в VI и VII группах. Хотя в разных периодах это выражено в различной степени, основной причиной такого явления можно считать электронную структуру.

9.2.8. Системы металл VII группы — водород (Mn — H, Tc — H, Re — H)

В системе Mn — H гидриды неизвестны, наблюдаются лишь ограниченные твердые растворы, причем растворимость для разных модификаций (α -, β -, γ - и δ -Mn) различна (см. вып. I, фиг. 3.2). Однако вместо образования гидридов для марганца характерна сильная физическая окклюзия водорода, иллюстрируемая кажущейся растворимостью водорода в процессе электролитического получения марганца [92]. Способность к окклюзии при продвижении вдоль первого длинного периода повышается уже у хрома, а в VII группе она достигает своего максимума, что проявляется в пересыщении водородом электролитического марганца. Когда окклюдированный водород удаляется при отжиге, он высвобождается в молекулярном виде, без гидридной стадии. В принципе это справедливо (с некоторыми оговорками) для последующих семейств железа и платины в VIII группе.

О системах Tc — H и Re — H данных не имеется.

9.2.9. Системы металл VIII группы — водород [(Fe, Co, Ni) — H и металлы семейства платины — H]

Системы металл группы Fe — H. При рассмотрении равновесий в ряду металлов группы железа ($\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$) с водородом наблюдается постепенный возврат к связи гидридного типа, если термин «гидрид» применять в более узком смысле, имея в виду гидриды пер-

вых переходных металлов. Эта тенденция особенно ярко выражена для металлов-растворителей с г. ц. к.-решеткой, которым свойственна более высокая растворимость по типу внедрения, чем для о. ц. к.-металлов, хотя последние, как мы видели, способны растворять водород в большей степени, чем другие атомы внедрения (C, N, O и т. д.). Потенциальные растворимости H, обусловленные числом подходящих мест внедрения и электронным фактором, для г. ц. к.- и г. п. у.-решеток сравнимы по величине.

Гидриды железа и кобальта неизвестны, а область твердых растворов (см. гл. 3) меньше, чем у марганца. По данным Бастиена [93], растворимость водорода в железе составляет (в $\text{см}^3/100 \text{ г Fe}$): 3,2 для α -Fe (910°C); 4,65 для γ -Fe (910°C); 6,5 для δ -Fe (1450°C) и 30,2 для жидкого Fe (1535°C). В железе резко выражено водородное охрупчивание, которое оказывает сильное влияние на свойства сталей, однако оно связано не с выделением гидрида, а скорее с различием растворимостей в жидком железе и в δ -, γ - и α -железе, а также с сегрегацией атомов водорода на дислокациях, дефектах упаковки и границах кристаллов. У α - и γ -железа сочетаются способности к окклюзии и пересыщению (того же типа, что и в Mn и Cr) с более сильными эффектами, свойственными Ni и Pd. Можно предположить, что тенденции, описанные ниже для никеля, характерны для γ -железа, в то время как α - и δ -железо ближе к хрому. Это видно из сравнения сопротивлений наводороженных железных и никелевых проволок [94], а также из прецизионных измерений периодов решетки [95] α -Fe, насыщенного водородом.

Растворимость водорода в чистом железе [93, 96] (фиг. 9.19) и различие растворимостей в α -, γ -, δ - и жидком железе вполне заметны. Правило Сиверта хорошо выполняется для каждой модификации. Растворимость в α -Fe показывает, что довольно значительные количества водорода могут удерживаться при низких температурах после насыщения при высоком давлении газа [97] и температуре $\sim 600^\circ \text{C}$. Остаточный водород способен легко диффундировать. Он удерживается не столько решеткой, сколько «ловушками» (дислокациями, тонкими трещинами), на которых он выделяется (см. также стр. 335).

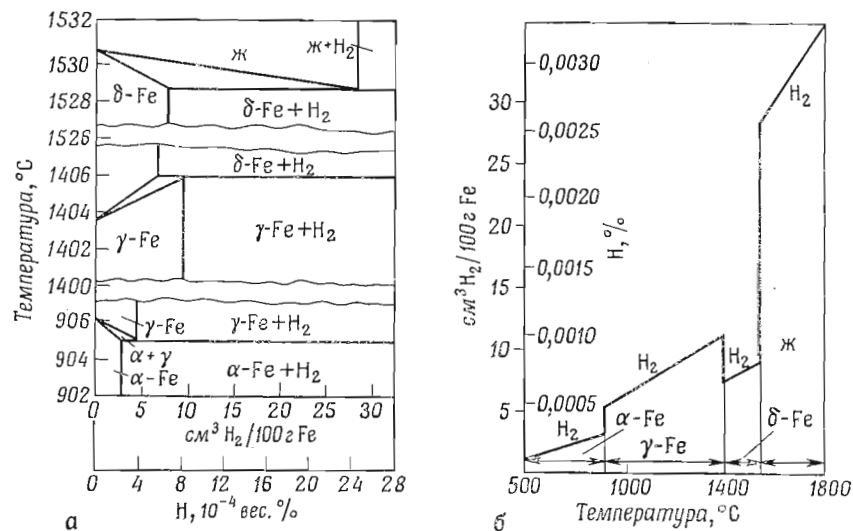
Система Co — H изучена очень слабо, однако известно, что растворение водорода подавляет гистерезисные явления в $\alpha \leftrightarrow \beta$ (г. п. у. $\leftrightarrow$ г. ц. к.)-превращении [98], происходящие в чистом кобальте около 450°C , и полностью стабилизирует β -модификацию. При обезгаживании она переходит в г. п. у.- α -фазу, решетка которой расширена по сравнению с чистым Co (как и решетка β -фазы).

Хотя никель не образует стабильных гидридов, в нем резко проявляется эффект пересыщения, которое намного больше равновесной растворимости. Его можно усилить пластической деформацией; при этом возникают искажения решетки и дополнительные, хотя и неустойчивые, позиции для водорода на дислокациях, гра-

ницах зерен и дефектах упаковки. Этот эффект связан с сильной диффузией H в Ni.

В общем в системе Ni — H можно увидеть проявление «палладиевого эффекта» (см. ниже), хотя еще слабо выраженного.

Существует также метастабильная г. ц. у.-«модификация никеля», образующаяся при электролизе. Интересно рассмотреть ее в свете диморфизма кобальта в предположении, что переход г. ц. к. → г. п. у., наблюдаемый у Co при понижении температуры, происходит у никеля при растворении водорода. На первый взгляд это



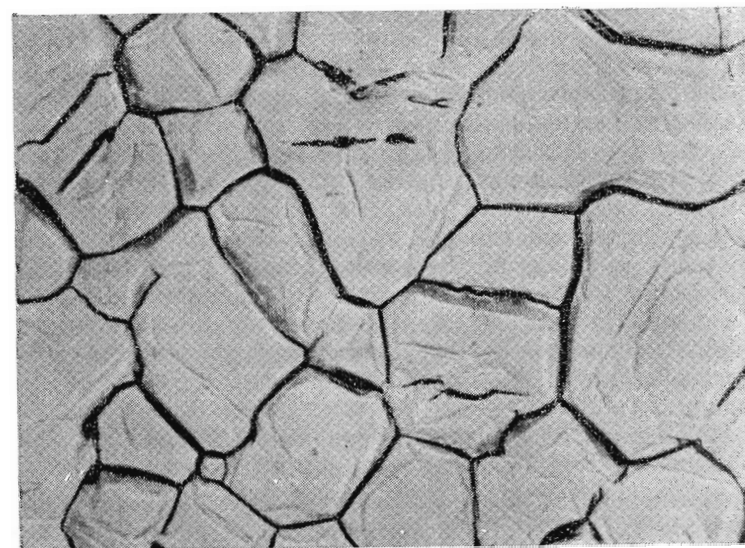
Ф и г. 9.19. Растворимость водорода в железе.
а — по Геллеру и Та Хо-суну [96]; б — по Бастину [93b].

противоречит приведенным выше сведениям о Co [98], но в системе Ni — H наблюдалась [99] и вторая г. ц. к.-фаза, сосуществующая с ограниченным твердым раствором водорода в никеле. Она содержит больше водорода и имеет больший период решетки (до 3,735 Å): картина аналогична наблюдаемой в палладии. Однако эта фаза метастабильна, и водород спонтанно десорбируется, что сопровождается сжатием решетки. Тем не менее может образоваться модификация (с периодом 3,83 Å), которая считается очень стабильной и выделяется преимущественно на границах зерен никелевой матрицы. Предположительно, этот насыщенный водородом никель сходен с $\beta\text{-Co}$, стабилизированным водородом.

Методом нейтронной дифракции [100] показано, что атомы H занимают в г. ц. к.-решетке Ni октаэдрические позиции, как в структуре типа NaCl. Атомное отношение H/Ni достигает в насыщенном

гидриде значения 0,6; предполагаются еще большие значения (см. ниже). По-видимому, при $\text{H/Ni} > 0,5$ H может занимать некоторые тетраэдрические позиции в г. ц. к.-решетке. Уоллан и др. [100] обнаружили, что этот «гидрид» при комнатной температуре неустойчив в отличие от стабильного «гидрида» Pd.

Гидрид никеля можно приготовить электролитическим насыщением никелевой ленты [101]. Отношение H/Ni достигает 0,8, а период г. ц. к.-решетки при комнатной температуре увеличивается от



Ф и г. 9.20. Образование трещин на поверхности никеля после насыщения водородом и дегазации [101]. $\times 500$.

3,524 Å для чистого Ni до 3,721 Å (общее увеличение периода составляет 5,6%). Следует отметить, что образуется непрерывный ряд твердых растворов от никеля до гидрида с линией расслоения того же типа, что и в Pd — H. Однако нестабильность гидридов никеля проявляется в возрастающем со временем разложении (потеря H) при повышенных температурах и даже при комнатной, причем скорость разложения зависит от размера зерен и степени холодной пластической деформации.

Фиг. 9.20 показывает вид поверхности насыщенного водородом никеля после разложения. Видны большие трещины, аналогичные выделениям карбидов или графита (в случае углерода), по границам зерен, однако здесь роль «выделений» играет газообразный водород, и поэтому образуются поры. Электросопротивление никелевой

проволоки, насыщенной водородом, вначале увеличивается в процессе растрескивания по границам зерен [102], затем уменьшается во время дегазации вследствие постепенного залечивания дефектов решетки. Похожий эффект обнаружен [94] в наводороженной железной проволоке.

Весьма интересно, что растворимость водорода при постоянных давлении и температуре уменьшается с увеличением массы изотопа (см. также дополнительную литературу).

Влияние водорода на пластическую деформацию никеля проявляется в ступенчатом пластическом течении (так называемый эффект Портевена — Лешателье [103]), причиной которого является взаимодействие атома H с дислокациями. Ступенчатое пластическое течение отражает процесс размножения дислокаций, что подтверждено электронно-микроскопическим методом. Показано также, что водородные «атмосферы» закрепляют дислокации, и возобновление движения дислокаций возможно только при приложении достаточного напряжения.

Системы металлы платиновой группы — водород. Если говорить о равновесиях водорода с металлами группы платины (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), то наибольший интерес представляет палладий; для других гидриды неизвестны. Тем не менее некоторые эффекты типа наблюдаемых в системе Pd — H возможны и в Pt, Rh и др., но в более слабом виде. Несомненно, это относится и к их сплавам с палладием.

Как видно из диаграммы состояния Pd — H (табл. 9.2, фиг. 9.2 и 9.3), палладий растворяет при комнатной температуре до 5 ат. % H, при этом период a решетки возрастает лишь от 3,891 до 3,894 Å (примерно на 0,1%). В двухфазной области первичный твердый раствор находится в равновесии с богатой водородом г. ц. к.-фазой ($H/Pd \approx 0,7$, $a_0 = 4,027$ Å). Период решетки этого гидрида при добавлении водорода возрастает до $\sim 4,07$ Å (общее увеличение составляет 4,6%). Периоды решетки обеих фаз сильно зависят от температуры и давления, так как при высоких T и p они заметно растворяются друг в друге.

Интересно отметить, что при комнатной температуре палладий поглощает количество водорода, объем которого в 1000 раз больше объема самого палладия.

Многочисленные работы посвящены исследованию зависимости периода решетки от давления, температуры и содержания водорода, а также термодинамическим соотношениям и соответствующим теориям; ниже будет приведен краткий обзор этих исследований.

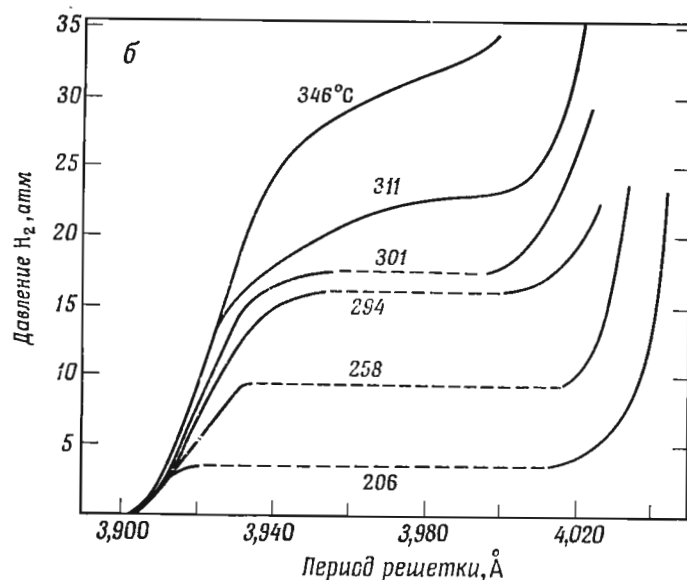
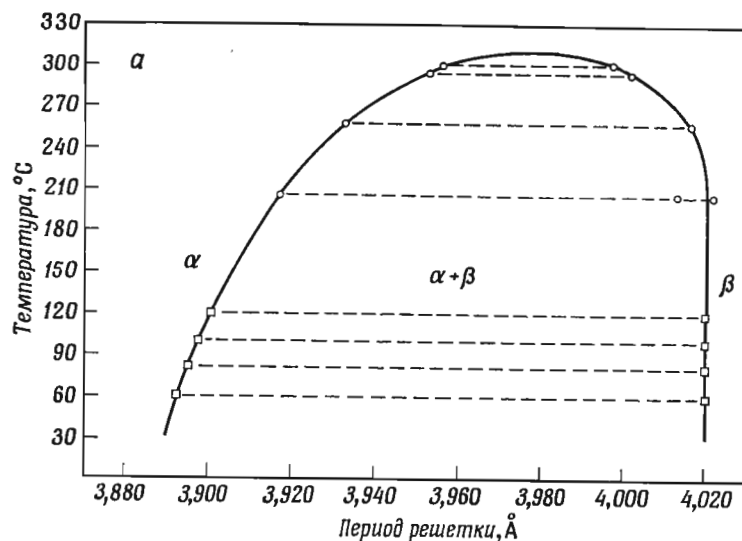
Нейтроннографическим методом было установлено [104], что как и в системе Ni — H, атомы водорода занимают в решетке палладия октаэдрические междоузлия, образуя дефицитную по водороду решетку типа NaCl. Здесь важно заметить, что полное сечение рассеяния нейтронов водородом оказалось аномально низким; это ука-

зывает на то, что в данном случае состояние атомов водорода ближе к свободному протону, чем в гидридах других переходных металлов. Это хорошо согласуется с высокой диффузионной подвижностью водорода в палладии и «слабостью» связи его с решеткой. Мелкий порошок палладия может поглощать водород [104] до состава $PdH_{0,7}$ (при комнатной температуре и давлении 1 атм), т. е. при насыщении заполняется статистически лишь 70% всех октаэдрических позиций. При высоких температурах и давлениях доля занятых позиций возрастает, однако некоторое количество позиций всегда остается незанятым, что также способствует диффузии. Следовательно, имеются по меньшей мере две причины, обуславливающие высокую скорость диффузии и определяющие уникальность системы Pd — H: исключительно слабая связь водорода и наличие вакансий. Каталитическое воздействие палладия на процессы наводороживания связано со способностью этого металла выделять свободные атомы водорода из насыщенного раствора. Это позволяет избежать затраты большой энергии активации, необходимой для диссоциации молекул H_2 . Поэтому палладий является потенциальным «резервуаром» свободного атомарного водорода для любых целей.

Механизм решеточной окклюзии водорода тоже изучался многими авторами (см. дополнительную литературу). На основе рентгеновских данных о периодах решетки [105] оказалось возможным построить диаграммы состояния (границы области расслоения и критические точки) и рассчитать $P - T - C$ -кривые, показанные на фиг. 9.21. Расчетная теплота реакции $2Pd + H_2 \leftrightarrow 2PdH$, соответствующей области плато на фиг. 9.21, а, равна $\Delta H = -9,5$ ккал/моль и согласуется, по-видимому, со значением, полученным Нейсом и Астоном [106] при калориметрическом изучении абсорбции. Критические температуры и давления растворения, т. е. те, выше которых твердые растворы Pd — H однофазны, равны 308°С и 19,7 атм, что сравнимо с приведенными выше значениями для систем V — H, Nb — H и Ta — H.

В работе [107] были получены изотермы растворения для высокой концентрации водорода и определена теплота растворения ($-9,786$ ккал/моль). Максимум растворимости водорода в палладии соответствует заполнению 0,694 октаэдрической позиции на атом Pd; значение это, по-видимому, не зависит от температуры.

Нейс и Астон [106] опубликовали подробное термодинамическое исследование системы Pd — H. Они определили изотермы и молекулярные теплоты абсорбции и десорбции и вычислили изменения свободной энергии и энтропии при образовании « Pd_2H », который, предположительно, является истинным соединением. Данные об энтропии Pd_2H вблизи абсолютного нуля и о той части теплоемкости, которая связана с абсорбированным водородом, говорят в пользу этой идеи. Предположение состоит в том, что, если бы Pd_2H был истинным соединением, достигалось бы полностью упорядоченное



Ф и г. 9.21. Система Pd — H [105].

а — кривая период решетки — температура, демонстрирующая область несовместности;
 б — изотермы выделения водорода (в координатах период решетки — давление).

состояние и поэтому при абсолютном нуле не было бы остаточной энтропии. Фактически же дело обстоит иначе. Водород в Pd₂H упорядочен неполностью, что вообще характерно для гидридов переходных металлов. Предполагается, что поглощение водорода может быть обусловлено возникновением при низкой температуре своеобразной ковалентной связи Pd — H — Pd в отличие от слабой металлической связи, характерной для высоких температур.

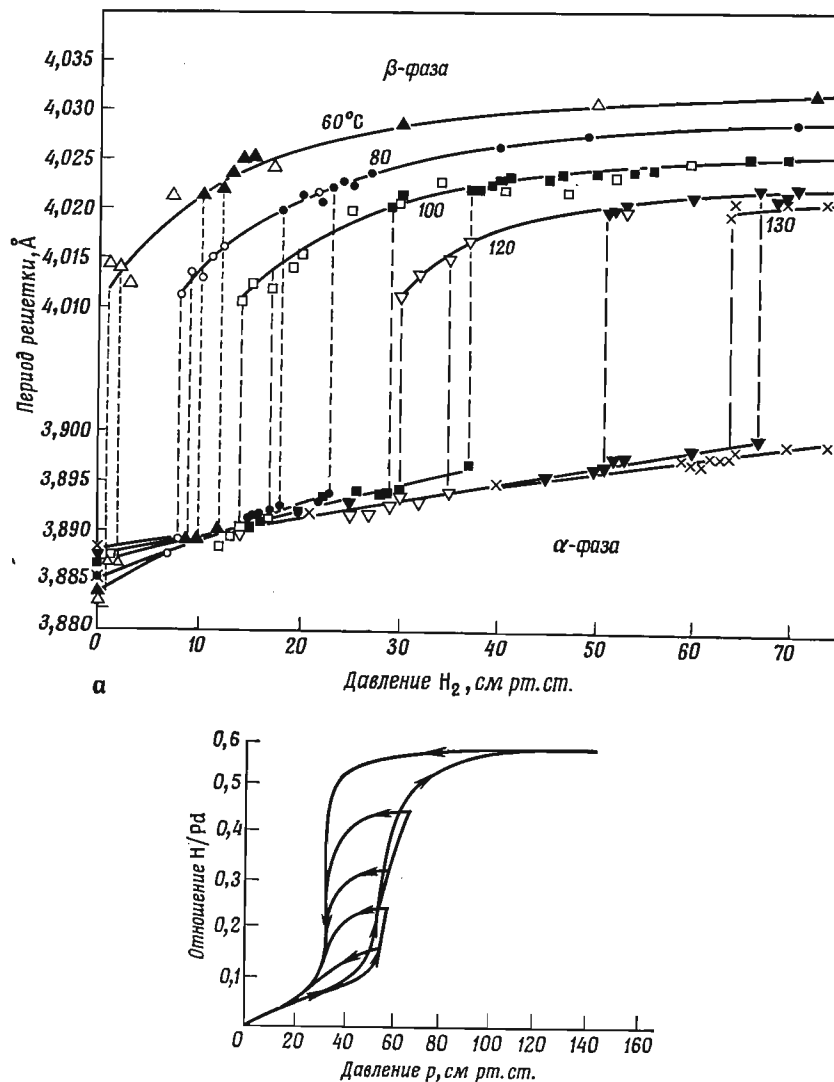
Те же авторы изучали теплоемкость [106с] «дейтерида» Pd₂D и «гидрида» Pd₂H в интервале температур 15—303° K. Они предположили существование молекулярных групп «PdH₄» (тип NH₄ или CH₄); один из каждых восьми атомов Pd ковалентно связан с четырьмя атомами H (D); общая формула Pd₂H может быть записана при этом как 7Pd (PdH₄). Эти молекулярные группы постепенно диссоциируют при нагревании за счет уменьшения числа водородных связей. В соответствии с этой идеей диффузия водорода в палладии рассматривается как переход от вращения вокруг одного атома палладия к вращению вокруг соседнего. Эта теория способна объяснить гистерезисные эффекты в процессах абсорбции — десорбции и низкотемпературный распад твердых растворов в системе Pd — H. Несмотря на ряд противоречий, работа [106с] имеет важное значение. В частности, она применима к системам о. ц. к.-металлов V группы (Nb — H и т. п.) с водородом, где наличие расщепления может быть обусловлено аналогичными причинами.

Эта модель была развита в более общем виде [4d, 108] для гидридов палладия с содержанием H больше, чем в Pd₂H. В температурной зависимости теплоемкости обнаружены аномальный пик при 55° K и любых отношениях H/Pd и аналогичный пик для сопротивления [109]. Теория объясняет эту аномалию переходом от обычного расположения атомов водорода в октаэдрах к преимущественному размещению на некоторых плоскостях решетки и образованию кластеров из «молекул PdH₄». Разрушение этих связей обуславливает так называемую тепловую миграцию (дрейф), лежащую в основе диффузии водорода; измерение подвижности протонов позволяет определить энергию активации.

Здесь уместно отметить работу Эша и Бэррера [110], в которой на примере Pd — H изучалась диффузия в системах на базе переходных металлов, где имеется разрыв в непрерывном ряде твердых растворов. При проникновении водорода через палладиевые мембраны наблюдался разрыв градиента концентраций, который влияет на коэффициенты диффузии и определяет время запаздывания.

Связанные с этим гистерезисные эффекты в Pd — H [111] показывают, каким образом в процессе растворения возникают и растут в матрице с низкой концентрацией водорода зародыши фазы с большой концентрацией водорода. Из-за большого различия удельных объемов (табл. 9.2) в матрице возникают большие напряжения, и она пластически деформируется, когда напряжение превышает

предел упругости. В то время как абсорбция связана с ростом выделения богатой водородом фазы, при десорбции водород выделяется главным образом из этой же фазы. Это приводит к гистерезисным эффектам, которые могут быть рассчитаны из известных данных об изотермах и пределе текучести.



Фиг. 9.22. Гистерезисные эффекты в системе Pd — H [112b, 113a].
а — гистерезис периода решетки; б — зависимость отношения H/Pd от давления водорода; петли гистерезиса при 120° С.

Гистерезисные эффекты в системе Pd — H изучались также методом высокотемпературной рентгенографии в атмосфере водорода [112] и путем измерения равновесного давления [113] над палладиевой губкой, поглощающей и выделяющей водород. На фиг. 9.22 показаны петли гистерезиса, на которых имеются, как в материалах для постоянных магнитов, промежуточные петли. Интересно сравнить их с наблюдавшимися ранее [112b] и приведенными на этой же фигуре петлями гистерезиса в функции периода решетки. Детальная статистическая теория была предложена Лейчером [114] и критически рассмотрена Эвериттом и Норденом [113] (см. более раннюю дискуссию у Смита [67]). Фазы с большой и малой концентрациями водорода характеризуются различием в энергетических параметрах абсорбции, обусловленным разницей в типе связи в этих фазах. Эверитт и Норден предложили также теорию, учитывающую существование двух различных фаз во время абсорбции и десорбции водорода при изменении давления.

Сходство гистерезисных явлений позволило развить по аналогии с магнитными материалами доменную теорию [113b], объясняющую гистерезисные эффекты в системе Pd — H возникновением внутренних напряжений, обусловленных разницей объемов двух изоморфных фаз. Следует отметить, что существование расслоения характерно и для магнитомягких материалов [например, альнико (Fe — Al — Ni — Co) и т. п.].

Систему Pd — H следовало бы рассматривать как основную по отношению ко всем другим системам переходный металл — водород, поскольку наблюдаемые в ней явления выражены наиболее резко, а условия для их обнаружения наиболее благоприятны. Эти явления, хотя и в менее явной форме, характерны для систем на основе благородных металлов и в полной мере проявляются в водородных системах первых переходных металлов. Они могут проявляться и в других металлах, но в иных подходящих условиях (давление и температура), которые пока еще не установлены.

Эти эффекты, типичны, по-видимому, в несколько измененном виде и для некоторых равновесий металл — кислород.

В своей старой работе [1] Убеллоде отстаивал металлическую природу связи водорода в Pd — H. Теперь эта идея получила многочисленные экспериментальные подтверждения. В этом смысле мы действительно можем считать систему Pd — H интерметаллической системой особого вида.

¹⁾ Модель Лейчера предполагает, что при растворении в Pd вначале молекулы H_2 диссоциируют на атомы, атомы — на протоны и электроны, электроны заполняют дырки в d -полосе Pd, протоны же занимают определенные позиции в решетке Pd (ср. [115]). Масс-спектрометрическое исследование диффузии водорода в палладии действительно показывает, что при электронной бомбардировке наблюдается разная степень ионизации водорода.

9.2.10. Системы металл группы IB — водород

В заключение опишем гидриды следующей группы [системы (Cu, Ag, Au) — водород].

Известен гидрид меди CuH; согласно данным довольно старой работы [116], он имеет гексагональную структуру типа вюрцита (B4), что, несмотря на некоторые разногласия, подтвердилось позднее [117]. Нейтронографическим методом [118] было показано, что атомы меди, образующие гексагональную ячейку, имеют координаты (000) и $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, а атомы водорода — $(00 \frac{3}{8})$ и $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$. Размеры ячейки: $a = 2,89$, $c = 4,61$ Å. Следовательно, в конце ряда переходных металлов вновь наблюдается истинная стехиометрия, как в самых первых группах (щелочные металлы и т. д.).

Уже у гидрида меди четко выражен переход от металлической к ковалентной связи. Последняя характерна для соединений цинка и элементов последующих групп (станнаты и т. п.; см. разд. 9.1).

Формула CuH соблюдается точно, а сам гидрид устойчив до температуры 60° С, выше которой он быстро разлагается [119]. Получается он при реакции смешанного гидрида LiAlH_4 и иодида меди: $\text{LiAlH}_4 + \text{CuI} \rightarrow \text{LiI} + \text{AlI}_3 + \text{CuH}$. Исходя из классификации гидридов, о которой говорилось в начале главы, приведенную реакцию можно записать так: ионный гидрид (допереходного металла) + галогенид → металлоковалентный гидрид (послепереходного металла) + ионные галогениды. Было бы очень интересно детально проанализировать этот процесс и установить, не возникают ли на промежуточных стадиях этой медленной реакции гидриды типа обсуждавшихся выше гидридов переходных металлов.

Растворимость водорода в меди может быть увеличена [120] холодной деформацией до 0,06 ат. %, что в 10 000 раз больше растворимости в недеформированном металле. Как уже упоминалось выше (см. также гл. 3), аналогичные эффекты наблюдаются довольно часто, особенно для водорода.

В системах Ag — H и Au — H гидриды, по-видимому, отсутствуют. Однако возможность образования нестабильных гидридов со связью такого типа, как в Pd — H, нельзя полностью исключить.

9.3. Гидриды в тройных системах

Изучение двойных гидридов обусловлено большей частью необходимостью получения или устранения определенных, важных с практической точки зрения свойств¹⁾.

Одной из возможных задач является, например, достижение максимального атомарного содержания водорода, т. е. получение

¹⁾ В связи с тем, что данных о тройных гидридных системах мало, последовательно изложение сведений о них, например в виде таблицы, как в главах о карбидах и других соединениях, в настоящее время невозможно.

наивысшей атомной концентрации водорода на единицу объема, обычно выражаемой отношением H/M (атомное) или значением

$$N_H = (\text{Число атомов H в } 1 \text{ см}^3) \cdot 10^{-22} = \frac{\text{Плотность}}{\text{Молекулярный вес} \times (H/M) \times 6,023 \cdot 10^{23}}$$

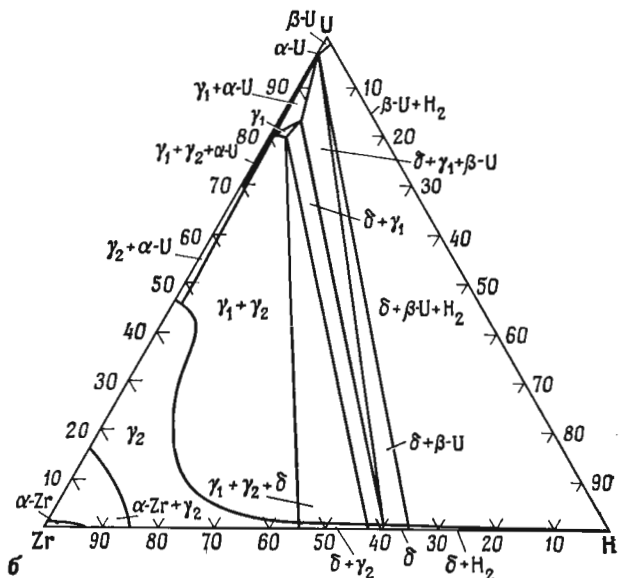
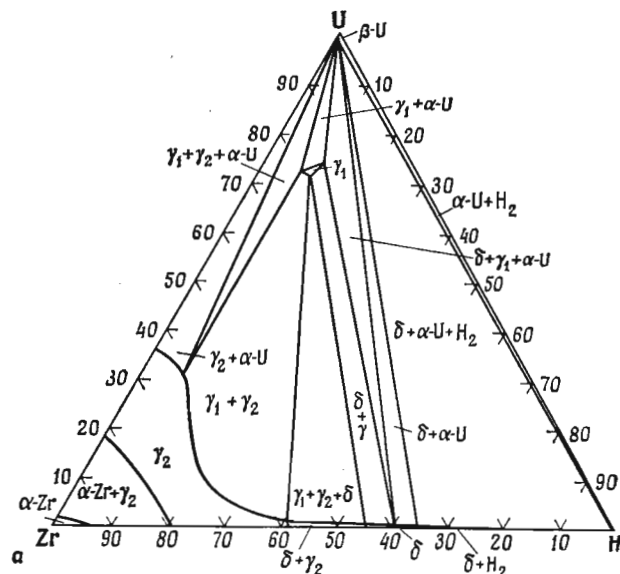
Для применения в ядерных реакторах максимальное содержание H весьма существенно.

Наибольший интерес представляют в этом смысле системы на основе титана и циркония¹⁾. В работе [121], например, исследовалась способность ряда сплавов на основе Ti и Zr удерживать водород. Было обнаружено, что добавка ванадия (14 ат. % V) к титану увеличивает H/M до 1,96 от исходного значения 1,75; добавка молибдена (18 ат. % Mo) доводит H/M до 2,16. Максимальное значение $N_H = 10,1$ достигается в сплаве Ti + 69 ат. % V. Другие добавки (Zr, Nb, Mo или Mn) увеличивают способность титана растворять водород, а добавка Cr уменьшает ее. Для сплавов на основе Zr (предельное H/Zr = 1,92) эта способность уменьшается при добавлении Nb, V, Cr, Mo и Sn, а в случае никеля отношение H/M вначале увеличивается (до 2,17 при 2,3 ат. % Ni), а затем сильно уменьшается (до 1,04 при 33 ат. % Ni). В работе [121] изложены многочисленные экспериментальные данные и дискуссия по этой проблеме.

Наблюдается существенное различие в свойствах гидридных фаз в зависимости от того, является ли фаза, из которой образуется двойной гидрид, твердым раствором или интерметаллическим соединением. Так, в системе Zr — Ni — H образуется гидрид ZrNiH_3 [2b] с максимальным отношением H/Zr, равным 2,93. Этот гидрид изоструктурен ромбическому интерметаллиду ZrNi и действительно представляет собой твердый раствор водорода в этом соединении с высокой концентрацией водорода. Аналогично в интерметаллиде Zr_2Ni водород растворяется до состава $\text{Zr}_2\text{NiH}_{4,85}$ [4e, 122]. Однако для этого соединения, кроме механической хрупкости, характерна значительно большая упругость паров, чем для гидрида Zr. В нем также наблюдаются значительные эффекты гистерезиса при циклическом изменении температуры и давления. Дальнейшее исследование системы Zr — Ni — H [123] показало, что, кроме ZrNiH_{3-x} , при пониженных температурах образуется моногидрид ZrNiH , для которого характерна сравнительно большая теплота образования. Необходимо отметить, что только некоторые соединения системы Zr — Ni поглощают водород, другие же не поглощают вовсе либо разлагаются.

Следующим примером двойного гидрида может служить гидрид системы Th — Co — H [17a], в которой соединение ThCo может

¹⁾ Теоретически гидриды металлов III группы и редкоземельных металлов могут быть даже более перспективными, но практического значения они не имеют.



поглощать водород в значительных количествах, примерно до состава $\text{ThCoH}_{4,2}$.

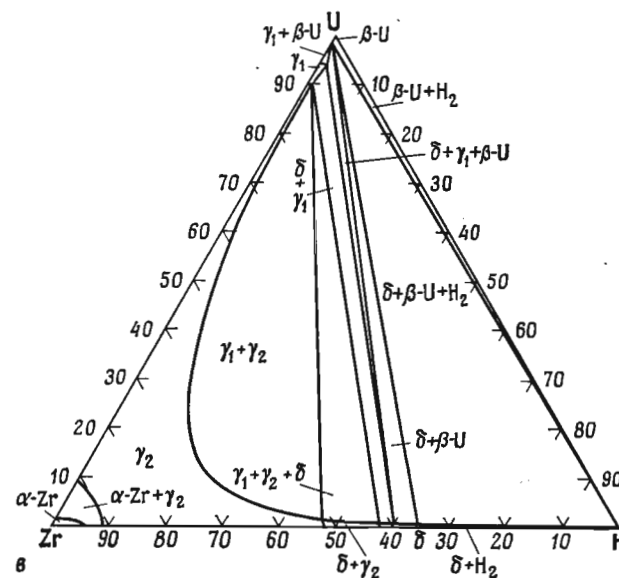
В этой связи необходимо отметить два важных момента.

1. Использование в качестве исходной структуры для образования гидрида не твердых растворов металлов со структурой о. ц. к., г. п. у. или г. ц. к., а интерметаллических соединений. Подобно тому как в простых гидридах реализуются различные производные от простых структур (о. ц. к., г. п. у., г. ц. к.), двойные гидриды образуются на основе интерметаллидов путем внедрения водорода в решетку при этом не всегда происходят резкие изменения в структуре соответствующего интерметаллида. Это относится, в частности, к σ - или χ -фазам, а также к η -карбидам ¹⁾.

2. Способность интерметаллических соединений растворять водород сильно зависит от их структуры и наличия вакансий. То или иное фазовое превращение, происходящее при термообработке, может иметь значительные последствия в виде внезапного выделения (или поглощения) больших количеств водорода.

Много внимания уделялось изучению гидридов на основе сплавов Zr — U, применяемых в качестве топлива-замедлителя в реакторах. В работе [124] изучалась стабильность гидрида « $\text{ZrU}_{0,04}\text{H}_{1,4-1,8}$ »

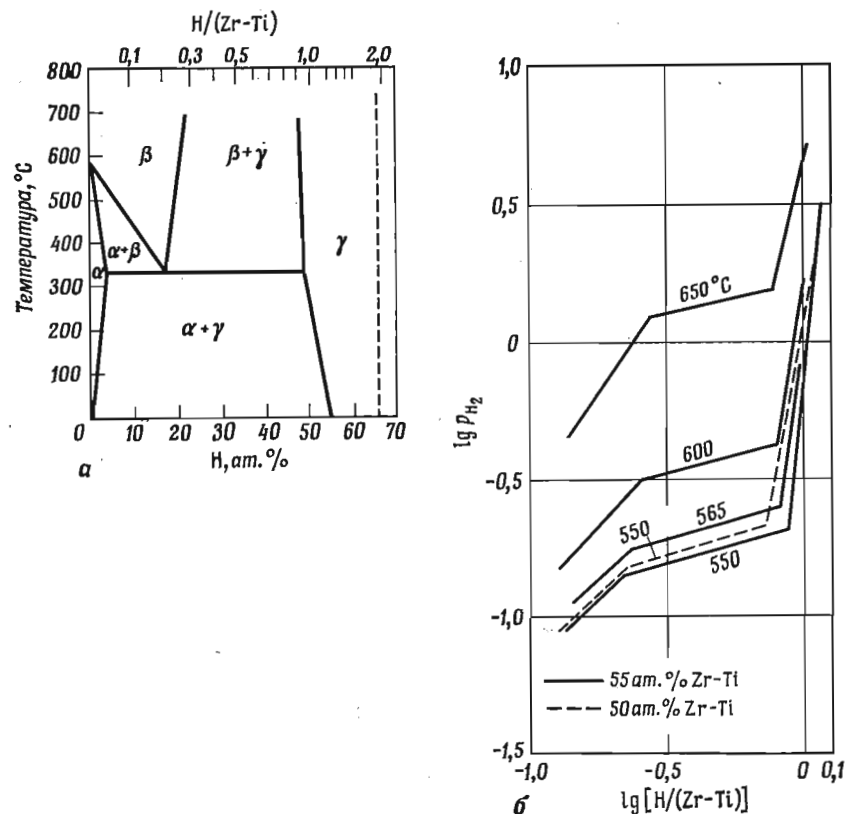
¹⁾ Действительно, возможно образование растворов водорода на базе бинарных карбидов, нитридов, окислов и боридов.



Ф и г. 9. 23 (продолжение)

Ф и г. 9.23. Тройная система Zr — H — U [4f].
Разрезы при 627° С (а); 675° С (б) и 750° С (в).

в эксплуатационных условиях, а в [125] — ползучесть и кинетика превращений в аналогичном соединении $ZrU_{0,03}H$. Фазовые равновесия в системе $Zr-H$, обсуждавшиеся ранее (α — β - и эвтектическое превращения и т. д.), относятся и к этой системе, включая



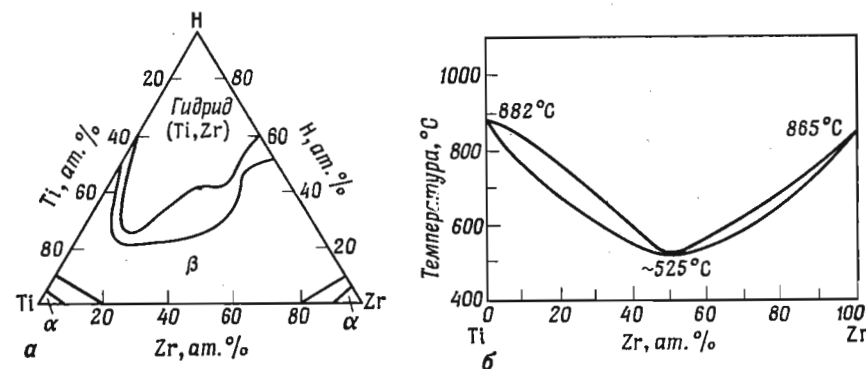
Фиг. 9.24. Система $Zr-Ti-H$ [127].

а — диаграмма состояния для сплавов $Zr-55\%Ti$ с водородом (предварительная); б — изотермические кривые для системы $Zr-Ti-H$ при 55 и 50 ат. % Zr в сплаве, давление p в мм рт. ст.

достижимые метастабильные состояния, обусловленные тепловым режимом работы реактора. (Детали механизма и кинетики превращений в сплавах $Zr-U-H$ и т. п. см. в работах [125, 126]; сведения о тепловых, упругих и других свойствах см. в разд. 9.4.)

Результаты многочисленных исследований системы $Zr-U-H$ [4f] суммированы на фиг. 9.23 в виде трех изотермических разрезов, причем результаты различных авторов достаточно хорошо согласуются.

Неограниченная взаимная растворимость между твердыми растворами β -(Zr, H) и γ -(Zr, U) с о. ц. к.-структурой демонстрирует преимущественное растворение водорода в таких изоморфных фазах. Эта фазовая область расширяется, образуя при высоких температурах непрерывный ряд о. ц. к.-твердых растворов β - $Zr-\gamma$ - U , однако большая растворимость водорода характерна лишь для циркониевой стороны этого ряда. Отметим также образование двухфазной области расслоения $\gamma_1 + \gamma_2$ на изотермическом разрезе¹⁾.



Фиг. 9.25. Разрез тройной диаграммы состояния системы $Ti-Zr-H$ при 750° С (а) [128] и диаграмма состояния двойной системы $Ti-Zr$ (б) [129].

Система $Zr-Ti-H$ исследовалась [127] при различных температурах и давлениях для состава $Zr-55\%Ti$; приблизительная диаграмма состояния дана на фиг. 9.24 (ср. с двойными системами, фиг. 9.2). Тройные фазы изоморфны фазам из двойных систем. Диаграмма состояния $Zr-Ti-H$ изучалась также Тессалом и Маквилланом [128]. Они построили изотермический разрез для 750° С по структурным данным и равновесным давлениям. Интересно, что при некотором отношении Ti/Zr (~ 15 ат. % Zr) область существования гидрида $(Ti, Zr)H_{2-x}$ становится очень большой (от 30 до 66,6 ат. % H), а стабильность гидрида возрастает. Это показано на фиг. 9.25, а. Известно, что в двойной системе $Ti-Zr$ при средних концентрациях $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение подавляется [129].

¹⁾ Если учесть, что в случае системы $Zr-U$ мы имеем диагональную комбинацию металлов IV и VI групп, то напрашивается сравнение стабилизируемой водородом области расслоения ($\gamma_1 + \gamma_2$) в этой системе (фиг. 9.23) с очень сходной областью расслоения в виде двух о. ц. к.-фаз в системах металлов V группы — водород, например $Nb-H$ (см. фиг. 9.2). Хотя в одном случае границы области определяются изменением состава, а в другом — температуры, обе области сочетаются в $P-T$ -пространстве; при этом электронная и кристаллическая структуры сплавов центральной части системы $Zr-U-H$, по-видимому, похожи на структуру сплавов соответствующей области, обсуждавшейся в системах металлов V группы — водород.

(фиг. 9.25, б). При внедрении водорода наблюдается аналогичный эффект, сопровождающийся стабилизацией гидрида. Вообще переход г. п. у. $\rightarrow$ о. ц. к. $\rightarrow$ г. ц. к. (или производная от нее структура) для некоторых составов сплавов проходит легче при внедрении небольшого количества водорода, чем в чистых металлах IV группы. Минимум температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в системе Ti — Zr составляет $\sim 550^\circ\text{C}$, и в Ti — Zr — H этот интервал, несомненно, совпадает с температурами эвтектидного превращения в двойных системах Ti — H и Zr — H (фиг. 9.3). О дальнейших исследованиях Макквиллана и его сотрудников, посвященных двойным гидридам первых переходных металлов, см. дополнительную литературу¹⁾.

Существует большое количество работ, в которых изучалась растворимость водорода в сплавах на основе железа, т. е. в сталях, а также хорошие обзоры по этому вопросу. Можно привести лишь несколько примеров (см. стр. 335 и далее). Обнаружено, что растворимость водорода в расплавах Fe — Ni и Fe — Cr увеличивается с повышением концентрации никеля и уменьшается с возрастанием концентрации хрома [132].

При затвердевании, когда растворимость уменьшается, выделение гидрида происходит тем сильнее, чем больше разница между растворимостью в твердом и жидком состояниях. Известны следующие значения растворимости:

	$^\circ\text{C}$	мл/100 г
$\gamma\text{-Fe}$	1400	12,0
$\delta\text{-Fe}$	1400	9,0
Ni	1400	18,0
Жидкое Fe	1600	28,8
Жидкий Ni	1600	43,5

Стабилизируя аустенит, никель одновременно увеличивает растворимость водорода как в твердом, так и в жидком состоянии. Это соответствует возобновлению тенденции к образованию гидридов у металлов последних групп (Ni, Pd). С другой стороны, хром, обладающий о. ц. к.-решеткой, действует противоположным образом, что согласуется с понижением стабильности гидридов для металлов центральных групп.

При добавке элементов IV и V групп (Nb, Ta и Ti) растворимость водорода в жидком железе увеличивается пропорционально корню квадратному из давления [133]. При затвердевании может проявляться склонность к пересыщению с сильно замедленным выделе-

¹⁾ Среди последних работ, посвященных двойным гидридам, прикладное значение имеет исследование наводороживания сплавов системы Zr — Nb и влияния на этот процесс добавок олова (сплав циркалло [130] содержит ниобий и олово). Обнаружено, что добавка Nb, а также и Sn усиливает водородное охрупчивание. Изучение поглощения водорода сплавами Ti — Zr и Ti — Mo в широком интервале давлений [131] показало, что добавки кислорода предотвращают адсорбцию водорода (аналогичные результаты приводились в этой главе ранее).

нием на более поздних стадиях. Хотя данные для твердого состояния отсутствуют, можно предполагать, что растворимость водорода сильно зависит от состава, например от образования интерметаллических фаз (фаз Лавеса).

Легирование железа кремнием и хромом, т. е. присадками, стабилизирующими α -фазу, может заметно замедлять и даже прекращать выделение водорода [96]. Кроме того, эти присадки резко уменьшают скорость диффузии водорода как в феррите, так и в аустените (в сталях типа 18/8). Было проведено большое число специальных исследований влияния водорода на стали (см., например, стр. 336).

Уникальные свойства палладия, естественно, стимулировали изучение взаимодействия с водородом сплавов на палладиевой основе, однако полученная информация отрывочна; по-видимому, необходимо более широкое исследование этих систем.

В большинстве проведенных исследований ограничивались изучением влияния добавок соседних благородных (или полублагородных) металлов (см. дополнительную литературу).

Поглощение и выделение водорода в сплавах Ni — Pd [134] показывает, что с увеличением содержания никеля (больше 23%) имеется тенденция к исчезновению двухфазной области несмешиваемости Pd — H. При этом, как обсуждалось выше, уменьшается доля ионов Pd^+ в решетке (предполагающая наличие псевдоионного соединения), что способствует возникновению нормальной металлической связи. Добавка меди и других соседних металлов уменьшает растворимость водорода в палладии. Уже ранняя работа [135] показала, что растворимость водорода в палладии быстро падает при добавлении серебра вплоть до полного исчезновения растворимости при концентрации более 70% Ag. Одновременно исчезает парамагнетизм палладия.

Большие усилия были направлены на изучение сплавов на основе щелочных металлов и их гидридов, таких, как LiAlH_4 , NaAlH_4 и др., представляющих интерес для создания сильных восстановительных агентов. Большой вклад в изучение смешанных гидридов внесли Виберг и Хенле [119]. При исследовании системы Ag — Al — H они обнаружили, что гидрид AgAlH_4 существует только ниже -50°C и распадается выше этой температуры. Это указывает на то, что многие двойные гидриды становятся стабильными только при очень низких температурах или высоких давлениях, что не исключает возможной стабилизации некоторых композиций таких гидридов и при более высоких температурах. Так, уже для бинарных соединений групп IB и IIB (т. е. стоящих справа от переходных металлов) Виберг и Хенле нашли следующие температуры ($^\circ\text{C}$) распада при атмосферном давлении:

CuH	+60	ZnH ₂	+90
AgH	—50	CdH ₂	—20
AuH	—155	HgH ₂	—125

Связь в них переходная между гомеополярной и металлической. Многие двойные гидриды до сих пор не обнаружены, что, несомненно, относится к некоторым гидридам переходных металлов. Отсутствие достаточных данных о влиянии на гидридные системы температуры и давления, вероятно, делает для нас недоступными целые семейства изоморфных гидридов, существующих при низких температурах и высоких давлениях.

Ясно поэтому, что интерес к тройным и многокомпонентным гидридным системам весьма велик. До сих пор имеется четыре основных типа систем металлов с водородом, в которых изучается влияние добавок третьего компонента, а именно системы на основе: 1) Ti(Zr), 2) Fe, 3) Pd, 4) Li(Na), а также системы на основе Th, U, Cr и PЗМ (каждый тип — для специальных приложений). Исследование взаимосвязей между этими до сих пор изолированными направлениями, по-видимому, желательно как с точки зрения систематического изучения многокомпонентных гидридов, так и для новых практических приложений.

9.4. Применение гидридов

Гидриды переходных металлов нашли широкое практическое применение, но здесь будет дан только краткий обзор. Различные неблагоприятные (например, водородное охрупчивание) и благоприятные факторы физически неотделимы друг от друга, поэтому их необходимо рассматривать в совокупности.

Способы применения можно классифицировать по использованию физических и химических свойств гидридов. Гидриды часто используются в качестве емкости для хранения водорода. Это требуется, например, в ядерной энергетике для замедлителей нейтронов, когда желательно, чтобы на пути нейтронов находилось вещество с максимальной концентрацией атомов водорода. При определенных условиях свойства самого металла, использующегося в качестве хранителя водорода, имеют второстепенное значение до тех пор, пока он обладает способностью растворять водород и сохраняет ее при температуре, существующей в реакторе.

Гидриды используются также в качестве источника свободного атомарного водорода, т. е. «резервуара с краном», выделяющего водород в случае необходимости. Освобождаемый водород можно использовать как собственно газ высокой чистоты, так и для получения гидридов других переходных металлов в замкнутых системах, для противодействия окислению в таких процессах, как сварка, пайка и меднение, для производства металлов наивысшей чистоты, например титана из гидрида титана, в тех случаях, когда существует опасность окисления. Например, в порошковой металлургии гидриды применяются в качестве исходного вещества при высокотемпературном спекании способных к окислению частиц или при соеди-

нении металлических слоев с керамикой. В этом смысле существенная функция гидридов заключается в их «антиокислительном» (восстановительном) действии, в каком бы виде оно ни выражалось.

Кроме того, следует отметить каталитические свойства некоторых гидридов; так, например, используется уникальная способность палладия легко растворять большие количества водорода.

Область применения гидридов существенным образом зависит от положения соответствующего переходного металла в периодической системе, что связано с изменением характера связи от ионной к металлической и далее к ковалентной. При переходе от III к VIA группе наблюдается падение стабильности гидридов с последующим частичным восстановлением ее в гидридах металлов VIII группы. Целесообразно упомянуть для полноты картины щелочные и щелочноземельные металлы групп IA и IIA, хотя они и не являются переходными, поскольку области применения их гидридов частично совпадают.

Суммируя, можно разделить гидриды на три функциональные группы: хранилища водорода, «резервуары с краном», восстановители (антиокислители); эти области применения могут перекрываться. Например, каталитические и диффузионные свойства палладия имеют отношения ко всем трем группам. Возможны и другие области применения гидридов, связанные с использованием их разнообразных физических свойств. Эти применения с некоторыми добавлениями собраны в табл. 9.5.

Реакторы. Теоретически водород является наиболее эффективным замедлителем тепловых нейтронов в реакторах, и цель заключается в том, чтобы найти материалы с возможно более высокой объемной концентрацией атомов водорода, т. е. с высокими значениями отношения N/M и плотности. Эти материалы должны сохранять водород при повышенных температурах и обладать хорошей стабильностью, механической прочностью и благоприятным нейтронным сечением металла-растворителя. Наиболее широкое применение нашел гидрид циркония, хотя в специальных случаях некоторые преимущества имеют гидриды титана, тория, урана, плутония, иттрия и PЗМ¹⁾. В своем обзоре Мюллер и Блекледж [136] обсуждают возможности их применения в различных частях реактора в качестве замедлителей, отражателей и защиты. Гидриды переходных металлов имеют очевидные преимущества перед другими материалами, содержащими водород (вода, органика) благодаря их относительно высокой теплостойкости. Предельная концентрация водорода в гидриде не сильно меняется до тех пор, пока давление диссоциации не станет слишком высоким.

¹⁾ Применение NbH и TaH перспективно из-за более высокой жаростойкости матрицы, чем у Ti и Zr, но ограничивается меньшей стабильностью гидридов.

Таблица 9.5

Применение гидридов

Область применения	Назначение	Примеры 1)
Ядерная энергетика	Применение в реакторах в качестве замедлителей, отражателей и защитных материалов высокоустойчивых гидридов с максимальным содержанием водорода	В основном гидриды Ti и Zr; в более ограниченной степени гидриды Nb, Ta, Th, U, Pu; специальные сплавы, обладающие максимальной способностью удерживать H
Источники водорода	Для высвобождения атомарного водорода, необходимого, например, для получения других гидридов. Как источник чистого водорода в лабораторных и промышленных масштабах. CaH ₂ — как портативный источник водорода. LiH — как исходный материал при синтезе новых, например, ковалентных гидридов, а также в химии	CaH ₂ → гидрид Zr; гидрид Zr → UH ₃ UH ₃ → H при вакуумном нагреве. NaH, CaH ₂ и т. д. при добавке воды. Гидрид титана — источник очень чистого водорода
Пайка, сварка	а) при пайке, сварке, для предотвращения локального окисления; б) соединения металла с неметаллом, например пайка металла с окисной керамикой, или двух керамических деталей с металлической прослойкой; для нанесения на металлы покрытий, например силицидов, устойчивых против коррозии; вакуумные спаи металла со стеклом и керамикой	Во всех случаях гидриды Ti и Zr. Нанесение Ti на другие (тугоплавкие) металлы (например, Nb)
Геттеры	Гидриды Ti и Zr для нанесения в качестве геттера на стенки лампы перед запайкой	В электронных лампах и вакуумных трубках; общая вакуумная технология
Гидриды как исходные материалы для производства металлов	Для производства чистого Ti и Zr, а также защиты их в процессах, где существует опасность окисления Для производства чистых карбидов, нитридов, боридов и силицидов этих металлов	а) в порошковой металлургии (для защиты поверхности частиц); б) в промышленности, например при ковке, прокатке и т. д. (применяется главным образом для производства металлов IV группы, но, возможно, и для других); использование гидридов Ti и Nb для получения TiB ₂ , NbSi ₂ и т. д.

Продолжение табл. 9.5

Область применения	Назначение	Примеры 1)
Восстановители или осушители	Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов применяются как сильные восстановители, например для удаления окислов с черных металлов и т. д.; обычно применяется NaNH, но CsH еще активнее; используются и как осушители органических жидкостей, например эфира и масел CaH ₂ — для аналитического определения следов воды в солях и газах, а также как восстановитель в производстве металлов последних групп (например, Ti) и их гидридов	
Катализ	Гидриды применяются в качестве катализаторов: а) для получения других гидридов (или металлических соединений); б) для гидрогенизации в органической химии; в) для предотвращения пассивации металлических электродов	Гидриды металлов IV, V групп и палладия; для а) и б) имеют большое значение также NaNH и другие ионные гидриды; в) — для электродов из Ta или гидроксида тантала
Диффузия	Pd используется для введения водорода в замкнутые системы (например, вакуумные); для очистки водорода; в более ограниченной степени это относится и к некоторым другим переходным металлам и их сплавам	
Упрочнение металла при наводороживании (ограниченное применение)	Поверхностное упрочнение с помощью абсорбции водорода; старение, предшествующее охрупчиванию; твердые электролитические хромовые покрытия	Поверхности кислото- или износостойчивых изделий из Ta после механической обработки упрочняются наводороживанием
Разное	а) полупроводники; б) сверхпроводники; в) чувствительные покрытия в фотоэлементах; г) для приготовления металла в виде губки путем выделения водорода из гидрида, например из ZrH ₂ ; д) получение тонких пленок на поверхностях, где плакирование и другие способы нанесения покрытия невозможны (для гидридов, разлагающихся при низких температурах)	Гидриды РЗМ и (возможно) Nb и Ta имеют довольно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние NaNH, KNH, RbH, CsH Гидрид меди CuH для получения медного покрытия на керамике

1) Потенциально гидриды металлов III группы и РЗМ также перспективны для некоторых направлений, но они дефицитны. Однако в микрометаллургии используется их способность удалять кислород.

Изучение гидридов сложных сплавов (см. также разд. 9.3) имеет основной целью создание веществ с чрезвычайно высоким содержанием водорода и хорошими высокотемпературными свойствами; в этом смысле многообещающими являются интерметаллиды. Хороший пример представляют собой тройные сплавы на циркониевой основе для тепловыделяющих элементов, такие, как упоминавшийся выше $\text{ZrU}_{0,03}\text{H}$. Они применимы только в низкотемпературных маломощных реакторах из-за высокой подвижности водорода при повышенных температурах. Этот факт, а также сложная природа фазового равновесия в системе $\text{Zr} - \text{H}$ обуславливают фазовую неоднородность и неравномерное распределение водорода из-за тепловых градиентов в установке. Следует иметь в виду, что температурные градиенты — один из наиболее важных факторов, к которому гидридные системы очень чувствительны.

«Источники» водорода. Подразумевается возможность использования атомарного водорода, который может быть выделен из гидрида (например, UH_3), для предотвращения пассивации при приготовлении других гидридов. В лабораторных условиях гидриды титана и урана являются обычно источниками получения очень чистого газообразного водорода, высвобождаемого нагревом при пониженном давлении. Важное преимущество заключается в том, что температурный интервал, в котором выделяются или поглощаются атомы водорода, довольно узок, так что процесс легко регулировать путем небольших изменений температуры (действие водородного «крана» при контролируемых изменениях температуры). Гидрид титана часто используют в качестве источника исключительно чистого водорода, например при сварке (см. ниже).

Это относится также к щелочным и щелочноземельным гидридам. При добавлении воды к NaNH , LiH или CaH_2 можно получить большое количество газообразного водорода, что используется в промышленных портиативных источниках водорода. Например, из 1 г CaH_2 получается $\sim 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, из 1 г NaNH — $\sim 940 \text{ см}^3$, из 1 г LiH — $250 \text{ см}^3 \text{ H}_2$. Во всех случаях возможны высокие давления газа и большие скорости получения.

Исходя из этого гидриды как источники водорода делятся на два класса: а) выделяющие молекулярный водород при взаимодействии с водой и б) выделяющие атомарный водород в вакууме под действием температуры или в прямом контакте с металлом. Класс а) соответствует солеобразным гидридам первых групп. Их основным свойством является чрезвычайно сильное сродство к кислороду и к группе OH , большее, чем к водороду. Воду можно считать ковалентным гидридом, так что реакции протекают следующим образом: а) ионный гидрид + ковалентный гидрид $\rightarrow \text{H}_2$; б) ионный или металлический гидрид + тепло (или пониженное давление) $\rightarrow \text{H}$.

Гидрид лития занимает особое место в качестве исходного материала для получения в заметных количествах некоторых новых

гидридов, в частности ковалентных и их производных (например, гидрида Si и т. п.) по реакции $4\text{LiH} + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 + 4\text{LiCl}$ или в общем случае $\text{LiH} + \text{MX} \rightarrow \text{MH} + \text{LiX}$, где X — галоген.

Среди смешанных гидридов вроде уже упоминавшегося LiAlH_4 были найдены еще более сильные агенты для реакций такого типа. Эти соединения образуют основу разнообразных реакций синтеза в органической химии, таких, как восстановление и наводороживание, облегчающихся тем обстоятельством, что эти гидриды слегка растворимы в эфире.

Сварка. Применение гидридов в сварке и пайке имеет важное значение, и литература по этому вопросу весьма обширна (см. дополнительную литературу). Здесь налицо как «антиокислительное» действие, так и действие «атомарного водорода». Гидриды используются не только для соединения металлов, но и для соединения металла с неметаллом, например металлических слоев с карбидной или оксидной керамикой. В качестве примера можно указать также на покрытие силицидами и другими веществами металлической поверхности для ее защиты. Таким способом могут быть получены антикоррозионные и устойчивые против окисления покрытия на титане, цирконии, ниобии и тантале. Для этих целей важное значение имеют гидриды циркония и титана. Кроме того, при соединении между собой неметаллов гидриды используются для образования тонких металлических или бедных кислородом прослоек в оксидной матрице. Гидрид титана с успехом используется для соединения металла со стеклом благодаря способности образовывать газонепроницаемые швы. При нанесении гидрида титана на керамику возникает слой металлического титана, к которому могут быть припаяны другие металлы. Это, в частности, используется в электронной промышленности для ламп и т. д.

Однако во всех этих применениях наряду с благоприятными свойствами гидридов как средства против окисления зачастую проявляются вредные влияния, связанные с охрупчиванием; устранению этих недостатков посвящено много исследований.

Геттеры. В радиолампах и вакуумных трубках в качестве геттеров используются гидриды титана и циркония, нанесенные на внутреннюю стенку во время откачки и сразу перед отпайкой. Гидрид циркония, особенно в виде тонкого порошка, имеет дополнительное преимущество перед металлическим цирконием ввиду его меньшей пирофорности.

Сырье для производства металлов. Гидриды титана и циркония могут использоваться для производства чистых Ti и Zr в случае, когда нагрев является составной частью процесса (например,ковка заготовок и т. д.). В порошковой металлургии это имеет особое важное значение, поскольку пирофорность порошков и пассивирующее окисление частиц противодействуют уплотнению и спеканию гидридов. Можно назвать это действием «внутреннего геттера».

Аналогично гидриды металлов IV и V групп используются для получения боридов, карбидов, нитридов и силицидов этих металлов, а также в производстве сплавов. Эти гидриды служат промежуточным продуктом при получении всех фаз внедрения (кроме окислов — сказывается восстановительное воздействие водорода). По этому вопросу существует большая технологическая и патентная литература.

Восстановление и осушение. Щелочные гидриды — наиболее сильные восстановители, они используются, например, для очистки металлов. Растворенный в NaOH гидрид натрия восстанавливает ржавчину (окись железа) на стальных изделиях и вообще превращает окислы в чистые металлы, оставляя в неприкосновенности металлическую основу. Это обстоятельство используется также для количественных измерений окисляемости сплавов. При повышенных температурах эффект оказывается сильнее, и этими методами нужно пользоваться с некоторыми предосторожностями. Аналогичное применение имеет гидрид калия, он даже более активен. (Процессы очистки описаны, например, Гильбертом [137a]; см. также [137b].) Сильное восстанавливающее действие гидрида кальция используется при получении металлов последних групп (Ti, Zr, V, Nb, Ta) и их гидридов.

Гидрид кальция в лабораторных условиях используется в качестве осушителя эфира и других жидкостей или (в большем масштабе) для масел и даже для газообразного водорода. В аналитических работах CaH_2 применяется для определения следов воды в газах или солях.

Катализ. Каталитическое действие гидридов переходных металлов, таких, как гидрид титана, часто используется в реакциях гидрогенизации в органической химии и для предотвращения пассивации при электролитическом получении металлов. Так, например, комбинированные Ta — TaH_2 электроды применяются для депассивации, обусловленной растворенным водородом [138]. Наиболее сильным катализатором для реакций гидрогенизации является тонко раздробленный палладий.

Диффузия водорода в палладии. Способность палладия быстро поглощать большие количества водорода используется весьма часто, например при подаче газа через палладиевые «окна», когда путем изменения степени нагрева можно обеспечить точно контролируемую скорость процесса. Фильтрующее действие используется для очистки газообразного водорода.

Дарлинг [139] описал диффузионные ячейки с использованием мембран из сплава Pd + 25% Ag для сверхтонкой очистки водорода. При этом можно получить водород чистотой $10^{-4}\%$ при скорости выхода 2 л/мин (скорости могут достигать 10 л/мин и даже выше).

Хотя палладий является особым случаем, его нельзя в принципе считать уникальным, так как аналогичные, но несколько измененные

диффузионные характеристики можно получить в некоторых переходных металлах и сплавах на основе Pd (например, Pd — Ag), а также никеля (ср. системы Ni — H и Pd — H). Было проведено большое число исследований проницаемости водорода через металлы, используемые в вакуумной технике [140], такие, как нержавеющая сталь, латунь и др.

Упрочнение путем наводороживания. В отличие от аналогичных эффектов при цементации и азотировании упрочнение путем наводороживания применяется в очень ограниченной степени. В этом случае эффекты сдвинуты к более низким температурам, скоротечны и дают меньшую твердость. Как объяснялось ранее, выделение гидридов и связанное с этим твердение имеют в начальной стадии иную природу, чем в случае карбидов и других фаз внедрения. Однако упрочнение тантала благодаря поглощению водорода используется для производства износостойких и кислотоупорных контейнеров и деталей. Большим преимуществом является то, что их можно обрабатывать в пластичном металлическом состоянии, а затем при необходимости упрочнять нагревом в водороде при умеренных температурах.

Мы можем в том же аспекте рассматривать упрочнение, возникающее в материалах, получающихся электролитически, особенно в хроме, благодаря присутствию водорода в решетке и связанным с ним напряжениям.

Прочие свойства. Специальные применения гидридов связаны с использованием таких физических свойств, как фоточувствительность щелочных гидридов (в фотоячейках), сверхпроводниковые свойства. Выделение водорода из гидридов при распаде под действием температуры может быть использовано для получения губки или для намеренной фрагментации матрицы в тех случаях, когда это необходимо.

Применение CuH для нанесения тонких пленок металлической меди, например на керамику, является примером использования низкой температуры распада подобных гидридов в технике для нанесения покрытий и получения тонких пленок (это похоже на применение гидридов в сварке и пайке, но отличается использованием нестабильных гидридов).

Водородное охрупчивание металлов. Охрупчивание, связанное с поглощением и выделением водорода в переходных металлах и рассмотренное уже в разд. 9.1, представляет собой основную опасность. Причины охрупчивания и возможности его устранения изучены подробно, но большинство работ носит эмпирический характер и касается специфических прикладных проблем, встречающихся в производстве сплавов. Однако имеется важная группа более фундаментальных исследований, таких, как работа Эндрью об охрупчивании стали и природе волосовин [141].

В общем охрупчивание можно связать с влиянием водорода, растворенного в решетке при высоких температурах и выделяющегося затем в атомарном виде на дислокациях и точечных дефектах или в молекулярном виде на границах зерен, порах, пустотах и поверхностях. Вызванные этим увеличения объема и напряжения очень велики и могут приводить к образованию трещин.

В железе и сталях охрупчивание более специфично из-за наличия γ — α -превращения. Оно иллюстрируется графиком растворимости в твердом состоянии на фиг. 9.19. В отличие от систем металл — углерод, где выделяющийся карбид имеет атомный объем, соизмеримый с атомным объемом матрицы, в гидридных системах «выделением» является газообразный водород, что приводит к полному разрыву матрицы. Обычно эффект резче выражен у металлов последних групп периодической системы, поскольку в них свободный водород образуется скорее, чем твердые «гидриды», как имеет место в III—V группах. В этом смысле можно считать образование гидридов¹⁾ и большую растворимость в твердом состоянии благоприятными факторами. Поэтому в металлах I группы (и по тем же причинам в палладии) охрупчивание выражено менее резко и становится сильным при повышенном содержании водорода, когда может проявляться тенденция к образованию молекулярного водорода.

Внутреннее давление, возникающее в сталях, может быть огромным, но не обязательно из-за выделения газообразного водорода, а благодаря образованию метана по реакции $2\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{Fe}$ в присутствии карбида железа Fe_3C . Теоретически механизм этого процесса был изучен Билби и Хьюиттом [142], которые показали, что даже следов водорода, растворенного в железе, достаточно для возникновения больших давлений и образования микротрещин на дислокациях. Поскольку внутренние трещины имеют клинообразную форму, становится понятным, почему распространение и, так сказать, «освобождающее от оков» действие клина имеют кумулятивный характер.

Необходимо подчеркнуть важную роль, которую играет переход водорода [141b] из атомарной формы в молекулярную. Например, действие холодной пластической деформации становится существенным в результате разрыхления металла на границах зерен и образования при этом молекулярного водорода. Поскольку скорость диффузии водорода зависит от структуры стали (в частности, из-за различной растворимости водорода в α - и γ -фазах и в мартенсите) и, следовательно, от состава и термообработки, то можно, по крайней мере в принципе, бороться с водородным охрупчиванием, учитывая эти факторы и снижая их влияние (хотя и не исключая пол-

¹⁾ В понятие гидрида включаем богатые водородом фазы в системах Ti — H, Nb — H и т. д., которые образуются при распаде твердого раствора.

ностью). Наконец, в некоторых случаях можно превратить присутствие водорода в преимущество, способствуя образованию гидридов (как и в случае карбидов) добавками металлов III—V групп и контролируя при этом скорость диффузии. Этот способ применим, однако, лишь при умеренных и низких температурах.

Добавление к сталям и другим сплавам металлов последней группы элементов первых групп (таких, как РЗМ), образующих стабильные гидриды, может оказаться полезным благодаря их очищающему действию в процессах, при которых возможно проникновение водорода, например при сварке. Это вызывает необходимость в различных технических усовершенствованиях в борьбе с охрупчиванием, если только условия стабильности гидридов, обсуждавшиеся в этой главе, окажутся подходящими.

Выделения молекулярного водорода в холоднообработанной стали подтверждают, согласно Подгурскому [143], что газообразный метан действительно образуется в микропорах по реакции $2\text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{Fe}$, как было описано выше, причем этот метан можно выделить. Однако такой вывод представляется спорным, и, согласно [144], водород, а не метан вызывает охрупчивание углеродистых сталей. Тем не менее можно принять обе точки зрения, если учесть зависимость от состава и термообработки стали и морфологию карбидов.

Оказались плодотворными и некоторые работы по внутреннему трению в твердых растворах водорода в железе. Было показано [145], что атомы растворенного водорода могут объединяться на дефектах решетки в молекулы H_2 ; можно рассчитать вызванные этим высокие давления. В хромоникелевых сталях были обнаружены пики внутреннего трения, связанные с диффузией молекул водорода под действием напряжений [146].

Обычно в переходных металлах имеется тенденция к повышению температуры перехода от пластичного состояния к хрупкому под влиянием следов водорода. В железе этот эффект в принципе похож на действие углерода и азота (включая процессы старения и возникновения внутренних напряжений) [147]. Однако для растворов водорода в железе характерно, что эти эффекты становятся существенными при более низких температурах, чем в случае углерода и азота, что предопределяет их значение в низкотемпературных приложениях.

Влияние водорода на свойства сталей при дуговой сварке привлекает широкое внимание. Поглощение водорода при сварке может вызывать охрупчивание (в макро- и микромасштабах), образование трещин и пористость. Пересыщение, которое возникает первоначально в жидкости (см. кривую растворимости на фиг. 9.19), приводит затем к обильному выделению водорода при затвердевании, а также к меньшему, но весьма важному выделению водорода во время γ — α -превращения (некоторые работы даны в дополнительной лите-

ратуре). Можно также отметить явления «рыбьего глаза»: образование мелких раковин на поверхности разрыва образцов при медленной деформации, обусловленное срывом молекулярного водорода с дислокаций и его последующим выделением [148]. Другие процессы наводороживания имеют место при выдержке в кислотах и, что более существенно, при электролизе, включая поглощение водорода, твердение и охрупчивание во время электрополировки. Электрохимическая литература изобилует такими примерами.

Помимо водорода, выделяющегося внутри кристалла, причиной охрупчивания может быть водород, поглощаемый поверхностью кристалла при высоком давлении газа. Такой эффект можно назвать «обратным», поскольку при этом сначала происходит адсорбция молекул H_2 , которые затем диссоциируют, что приводит к поглощению атомов водорода сталью. Этот эффект был продемонстрирован Гофманом и др. [149], которые показали также, что малые добавки O_2 или N_2 к водороду могут активно предотвращать такое охрупчивание как за счет блокирования междоузлий, так и за счет ингибирующего влияния (см. предыдущее обсуждение и дополнительную литературу по водородному охрупчиванию других металлов).

Нужно отметить еще один удивительный и принципиально интересный эффект. Оказывается, можно предотвратить охрупчивание тантала простым поверхностным контактом с другим металлом, имеющим низкий водородный потенциал и являющимся катодом в той же самой среде (в данном случае HCl). Для указанной цели пригодны благородные металлы, в частности платина. По этому поводу в работе Бишоп и Стерна [150] говорится следующее: «Контакт благородного металла с поверхностью тантала, осуществляемый посредством клепки, сварки, электроосаждения или даже трением в малой области на одном конце полоски, защищает от водородного охрупчивания другой конец на расстоянии 6 дюймов». Хотя причины этого эффекта не очень ясны, но в принципе возможно его широкое применение для предотвращения охрупчивания других металлов, например сталей.

Положительное влияние водородного охрупчивания заключается в возможности разрушения (в случае необходимости) металлов и сплавов, которые обычно являются пластичными. Примеры можно найти в порошковой металлургии или в исследовательских работах при приготовлении порошковых образцов, свободных от напряжений (например, в кристаллографии). При этом, конечно, предполагается, что поглощенный водород может быть позднее удален при допустимо низких температурах. Этот способ можно модифицировать для приготовления тонкодисперсных хлопьев, образующихся при растрескивании в результате действия молекулярного водорода [151].

Различные механические свойства сплавов $Ti-H$, $Zr-H$, $V-H$, $Nb-H$ и т. д. кратко описаны в предыдущих разделах.

Данные о временной зависимости водородного охрупчивания Zr и его сплавов [152] хорошо иллюстрируют кинетику образования водородных сегрегаций. Временной фактор косвенно отражен, конечно, в диаграмме состояния и имеет, таким образом, непосредственное отношение к практическому использованию, когда сплавы выдерживаются при субэвтектидных температурах.

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. Ubbelohde A. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A159**, 295 (1937).
2. a) Libowitz G. G. (+Gibb T. R. P.), *J. Phys. Chem.*, **Ithaca**, **60**, 510 (1956); b) Hayes H. F., **62**, 7 (1958); c) *J. Nucl. Mater.*, **2**, 1 (1960); d) **5**, 228 (1962); e) *Acta Metall.*, **6**, 133 (1958); f) *J. Appl. Phys.*, **33**, Suppl. 1, 399 (1962); g) *J. Chem. Phys.*, **27**, 514 (1957).
3. Gibb T. R. P., Schumacher D. P., *J. Phys. Chem.*, **Ithaca**, **64**, 1407 (1960).
4. Non-stoichiometric compounds, Ward R., ed., *Am. Chem. Soc.*, Washington, 1963; a) Chapter 7 (Libowitz); b) Chapter 8 (Sidhu et al.); c) Chapter 11 (Wallace et al.); d) Chapter 10 (Aston, Mitacek); e) Chapter 9 (Gibb); f) Chapter 12 (Kraus et al.).
5. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960; имеется русский перевод более раннего издания: Паулинг Л. К., *Природа химической связи*, Госхимиздат, М.—Л., 1947; *J. Chem. Phys.*, **46**, 135 (1949); b) Pauling L., Ewing F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1660 (1948).
6. Coehn A., Specht W., *Z. Phys.*, **62**, 1 (1930).
7. Hägg G., *Z. phys. Chem.*, **12**, 33 (1931).
8. Shull C. G. et al., *Phys. Rev.*, **73**, 842 (1948).
9. Bacon G. E., *Neutron Diffraction*, Oxford Univ. Press, 1962; *Applications of Neutron Diffraction in Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
10. Jones D. W., Pessall N., McQuillan A. D., *Phil. Mag.*, **6**, 455 (1961).
11. Sieverts A., Danz W., *Z. phys. Chem.*, **34**, 158 (1936); **38**, 46, 51 (1937); Hagen H., Sieverts A., **A165**, 1 (1933); Sieverts A., Hagen H., **A174**, 247 (1935); Sieverts A., Moritz H., *Z. anorg. allg. Chem.*, **247**, 124 (1941).
12. Lundin C. E., Blackledge J. P., *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 838 (1962).
13. Spalthoff W., *Z. phys. Chem.*, **29**, 258 (1961).
14. Sidhu S. S. et al., a) *Acta Crystallogr.*, **9**, 607 (1956); b) **7**, 447 (1954); c) Sidhu S. S., McGuire J. C., *J. Appl. Phys.*, **23**, 1257 (1957).
15. Rundle R. E., a) *Acta Crystallogr.*, **1**, 180 (1948); b) **5**, 22 (1952); c) *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4172 (1951); d) **69**, 1719 (1947); e) Rundle R. E. et al., US AEC Rep. 2120, 1948.
16. Wilcox B. A., Huggins R. A., в книге: «Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten», Quarrell A. G., ed., Elsevier, Amsterdam, 1961; русский перевод: Тугоплавкие металлы и их сплавы, ИЛ, М. 1962.
17. Korst W. L., a) US At. Energy Comm. Rep. NAA-SR 6881, 1962; b) SR-6880, 1960; Korst W. L., Warf J. C., *Acta Crystallogr.*, **9**, 452 (1956).
18. a) Wicke E., Otto K. (+Küssner A.), *Acta 2nd Int. Conf. Catalyse*, Paris, **1**, 1960, p. 1035; b) *Z. phys. Chem.*, **31**, 222 (1962).
19. Sturdy G. E., Mulford R. N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1083 (1956).
20. McQuillan A. D., частное сообщение.

¹⁾ Звездочкой отмечены работы, добавленные переводчиком.— *Прим. ред.*

21. a) Edwards R. K., Veleckis E., *J. Phys. Chem., Ithaka*, **66**, 1657 (1962); b) Edwards R. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1307 (1955).
22. a) Mallett M. W. (+ Campbell I. E.), *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4850 (1951); b) (+ Albrecht W. M.), *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 142 (1957); c) (+ Koehl B. G.), **109**, 611 (1962).
23. Nottorf R. W. et al., US AECD Rep. 2984, 1945.
24. Veleckis E., US Dept. Comm. OTS AD282, 433, 1960.
25. Albrecht W. M., Mallett M. W., Goode W. D., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 981 (1959).
26. Spedding F. H. et al., *Nucleonics*, **4**, 1 (1949).
27. a) Mulford R. N. R., Sturdy G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3449 (1955); b) Mulford R. N. R. et al., **76**, 297 (1954); c) (+ Holley C. E.) *J. Phys. Chem., Ithaka*, **59**, 1222 (1955); d) Holley C. E. et al., *ibid.*, 1226.
28. Hawkins N. J., US At. Energy Comm. Rep. KAPL-869, 1953.
29. Banus M. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2007 (1955).
30. Zachariasen W. H. et al., a) *Acta Crystallogr.*, **16**, 352 (1963); b) **6**, 393 (1953); c) цитируется в [91].
31. a) Peterson D. T. (+ Fattore V. G.), *J. Phys. Chem., Ithaka*, **65**, 2062 (1961); b) (+ Indig M.), *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 5645 (1960).
32. Bergama J., Loopstra B. O., *Acta Crystallogr.*, **15**, 92 (1962).
33. a) Wallace W. E., *J. Chem. Phys.*, **35**, 2126 (1961); b) Zano-wick R. L., Wallace W. E., **36**, 2059 (1962); c) Wallace W. E. et al., *Pure Appl. Chem.*, **2**, 281 (1961).
34. Pebler A., Wallace W. E., *J. Phys. Chem., Ithaka*, **66**, 148 (1962).
35. Dreyfus - Alain B., Viallard R., *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **237**, 806 (1953).
36. Farr J. D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 42 (1961).
37. Chrétien A. et al., *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **238**, 1423 (1954).
38. Gunning G. A. et al., *J. Metals*, **6**, 367 (1954).
39. a) Goon E. J. (+ Malgiolio J.), US AEC Rep. NYO-7547, 1958; b) *J. Phys. Chem., Ithaka*, **63**, 2018 (1959); c) Goon E. J. et al., *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 34 (1957).
40. Yakel H. G., *Acta Crystallogr.*, **11**, 46 (1958).
41. Jaffee L. D., *J. Metals*, **8**, 861 (1956).
42. Frost P. D. et al., *Trans. ASM*, **46**, 231 (1954).
43. Phillips C. W., *Bull. Inst. Metals*, **2**, 233 (1955).
44. Lamborn J. I., *J. Aust. Inst. Metals*, **5**, 86 (1960).
45. Wohlfarth E. P., *Acta Metall.*, **4**, 225 (1956).
46. McQuillan A. D., a) *Nature, Lond.*, **164**, 24, 537 (1949); b) *Proc. Roy. Soc.*, A205, 309 (1950); c) *J. Inst. Metals*, **79**, 371 (1951).
47. Haag R. M., Shipko F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5155 (1956).
48. a) Coogan C. K., Gutowski H. S., *J. Chem. Phys.*, **36**, 110 (1962); b) (+ Stalinski B.), **34**, 1191 (1961).
49. Esser H., Cornelius H., *Stahl. Eisen*, **53**, 885 (1933).
50. Gulbransen E. A., Andrew K. F., a) *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 474 (1954); **96**, 364 (1949); b) *J. Metals*, **7**, 136 (1955); c) *Trans. AIMME*, **188**, 586 (1959).
51. Whitwham P., *Mém. scient. Revue Metall.*, **57**, 1 (1960).
52. Vaughan D. A., Bridge J. R., *J. Metals*, **8**, 528 (1956).
53. a) Bickel P. W., цитируется Либовицем в [2c].
54. Beck R. L., *Trans. ASM*, **55**, 542 (1962).
55. Jack K. H., 1955 (данные цитируются в [21], см. также [2c]).
56. Espagno L. et al., a) *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **247**, 83 (1958); b) **249**, 1105 (1959); c) *Mém. scient. Revue Metall.*, **57**, 254 (1960); d) **59**, 182 (1962); e) *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **250**, 4352 (1960).
57. Bailey J. E., *Acta Metall.*, **11**, 267 (1963); *Int. Conf. Electron. Microsc.*, **1**, Paper K9, 1962.

58. Ellis C. E., McQuillan A. D., *J. Inst. Metals*, **85**, 89 (1956).
59. Hall M. N. A. et al., *Trans. Farad. Soc.*, **41**, 306 (1944).
60. Douglas T. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5040 (1958).
61. Schwartz C. M., Mallett M. W., *Trans. ASM*, **46**, 646 (1954).
62. Motz J., *Z. Metallk.*, **53**, 770 (1962).
63. Martin S. L. H., Rees A. L. G., *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 22, 343 (1954); Rees A. L. G., *ibid.*, 335.
64. Brown A., Hardy D., *J. Nucl. Mater.*, **4**, 110 (1961).
65. Beck R. L., Mueller W. M., *Met. Soc. AIME Inst. Met. Div. Spec. Rep. Ser.*, **10**, 1960, p. 63.
66. Peterson D. T., Rexer J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 519 (1962).
67. Smith D. P., *Hydrogen in Metals*, Chicago Univ. Press, 1948.
68. Roberts B. W., *Phys. Rev.*, **100**, 1257 (1955).
69. Butera R. A., Kofstad P., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2172 (1963).
70. a) Kofstad P. (+ Wallace W. E.), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5019 (1959); b) Kofstad P. et al., **81**, 5015 (1959); c) (+ Butera R. A.); *J. Appl. Phys.*, **34**, 1517 (1963).
71. Waite T. R. et al., *J. Chem. Phys.*, **24**, 634 (1956).
72. Eustice A. L., Carlson O. N., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**, 238 (1961).
73. a) Brauer L. (+ Herrmann R.), *Z. anorg. allg. Chem.*, **274**, 11 (1953); b) (+ Mueller H.), *Plansee Proc. 3rd Seminar*, 1959, p. 257.
74. Aschermann G. et al., *Phys. Z.*, **42**, 349 (1941).
75. a) Самсонов Г. В., Антонова М. М., *ЖФХ*, **35**, 900 (1961); b) *ЖХХ*, **8**, 685 (1963); c) (+ Уманский Я. С.), *NASA tech. Transl. TTF-102*, 1962, Ch. 2.
76. a) Wainwright C., *Bull. Inst. Metals*, **4**, 68 (1958); b) Wainwright C. et al., *J. Less-common Metals*, **6**, 362 (1964).
77. Trzebiatowski U., Stalinski B., *Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III*, **1**, 317 (1953).
78. Horn F. H., Ziegler W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2702 (1947).
79. Komjathy S., *J. Less-common Metals*, **2**, 466 (1960).
80. Vukanovic V. M. et al., *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **241**, 1228 (1955).
81. Saba W. G. et al., *J. Chem. Phys.*, **35**, 2148 (1961).
82. Перминов П. С., *ДАН СССР*, **121**, 1041 (1958).
83. Sellers P. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5935 (1954).
84. Ollard E. A., Bradley A. J., *Nature, Lond.*, **117**, 122 (1926).
85. Snaveley C. A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **92**, 537 (1947); (+ Vaughan D. A.), *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 313 (1949).
86. Knödler A. et al., *Metallüberfläche*, **17**, 161 (1963).
87. Martin E., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **3**, 407 (1929).
88. Caillat R. et al., *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **237**, 812 (1953); Darras R., Caillat R., *Progr. Nucl. Energy*, **2**, 19 (1957).
89. Abraham B. M., Flotow H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1446 (1955); US AECD Rep. 3074 (1951).
90. Fried S., Davidson N., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 35 (1948).
91. Coffinberry A. S. (+ Ellinger F. H.), US Report A/Conf. 8/P826, 1955; (+ Waldron M. G.), *Progr. Nucl. Energy Ser.*, **5**, 354 (1956).
92. Potter E. V., Lukens H. C., *Trans. AIMME*, **171**, 401 (1947).
93. Bastien P., a) *Fonderie*, p. 131 (1961); b) *Ötöde*, **12**, 169 (1961); c) Bastien P. et al., *Comptes rendus Acad. Sci., Paris*, **249**, 1105 (1959); d) (+ Azon P.), *Rev. Metall.*, **Paris**, **49**, 1837 (1952).
94. Van Oijen D. J., Fast J. D., *Acta Metall.*, **11**, 211 (1963).
95. Браинин Т. Е. и др., *Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлургия, топливо*, № 6, 115 (1961).
96. Geller W., Tah-Ho-Sun, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **21**, 423 (1950).

97. Hill M. L., Johnson E. W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**, 622 (1961).
98. Michel A., Drain J., Bridelle R., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, **238**, 107 (1954).
99. Janko A., Michel P., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, **251**, 1001 (1960).
100. Wollan E. O. et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaca, **24**, 1141 (1963).
101. Boniszewski T., Smith G. C., *Phys. Chem. Solids*, **21**, 113 (1961).
102. Van Oijen D. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1173 (1962).
103. Wilcox B. A., Smith G. E., *Acta Metall.*, **12**, 371 (1964).
104. Worsham J. E. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 303 (1957).
105. Maeland A. J., Gibb T. R. P., *J. Phys. Chem.*, Ithaca, **65**, 1270 (1961).
106. Nace D. M., Aston J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957); a) 3619; b) 3623; c) 3627.
107. Bucur R., *Rev. Math. Phys.*, Buc., 583 (1961).
108. a) Mitacek P., Aston J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 137 (1963); b) *Nature*, Lond., **195**, 70 (1962).
109. Schindler A., цитируется в [108b].
110. Ash R., Barrer R. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **16**, 246 (1960).
111. Scholtus N. A., Hall W. K., *J. Chem. Phys.*, **39**, 868 (1963).
112. a) Owen E. A. (+ Jones R. I.), *Proc. Phys. Soc.*, Lond., **49**, 587, 603 (1937); b) (+ Williams E. J.), **56**, 52 (1944).
113. a) Everitt D. H. (+ Norden P.), *Proc. Roy. Soc.*, **A259**, 341 (1960); b) *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 1077 (1954); **51**, 1551 (1955).
114. Lacher J. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 525 (1937).
115. a) Fowler R. H., Smithells C. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A160**, 37 (1937); b) Fowler R. H., Guggenheim E. A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, 1939; русский перевод: Фаулер Р., Гуггенхейм Э. А., *Статистическая термодинамика*, ИЛ, М., 1949; c) Guggenheim E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
116. Mueller H., Bradley A. J., *J. (Trans.) Chem. Soc.*, **129**, 1669 (1926).
117. Warf J. C., Feitknecht W., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 613 (1950).
118. Goodkoop J. A., Anderson A. T., *Acta Crystallogr.*, **8**, 118 (1955).
119. Wiberg E., Henle W., *Z. Naturforsch.*, **7B**, 250 (1952).
120. Carnuth W., *Z. angew. Phys.*, **15**, 291 (1963).
121. Trzeciak M. J., цитируется в [2c], US At. Energy Comm. Rep. BMI 1112, 1956.
122. Gibb T. R. P., Krutenat R. C., цитируется в [2c].
123. Tannenbaum I. R. et al., US At. Energy Comm. Rep. NAA-SR, 7132, 1962.
124. Taylor R. E., US At. Energy Comm. Rep. NAA-SR, 7736, 1963.
125. Bokros J. C., *J. Nucl. Mater.*, **3**, 216, 320 (1961).
126. Merton U. et al., *Progr. Nucl. Energy*, **3**, 3 (1961); *J. Nucl. Mater.*, **10**, 201 (1963).
127. Labaton V. Y. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1197 (1962).
128. Pessall N., McQuillan A. D., *Trans. AIME*, **224**, 536 (1962).
129. Hansen M., Anderko K., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958; русский перевод: Хансен М., Андерко К., *Структуры двойных сплавов*, Металлургиздат, М., 1962.
130. Jungkönig W. et al., *Metall*, **17**, 1 (1963).
131. Грушина В. В., Родин А. М., *ЖФХ*, **37**, 559 (1963).
132. Dekazinszy F., Lindberg O., *Jernkont. Annlr.*, **144**, 288 (1960).
133. Курнаков М. М., Морозов А. Н., *Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлургия, топливо*, **12**, 1845 (1948).
134. а) Твердовский И. П., Верт Ж. Л., *ДАН СССР*, **88**, 305 (1953); в) Твердовский И. П. и др., *Сб. трудов Гос. инст. прикл. химии*, вып. **42**, 182 (1959).

135. Rosenhall G., *Ann. Phys.*, **24**, 297 (1935).
136. Müller H., Blackledge J. P., *Met. Soc. AIME Inst. Met. Div. Spec. Rep. Ser.*, **10**, 13, 1964, p. 679.
137. a) Gilbert W. W., *Metal Finish*, **43**, 492, 553 (1945); b) Hurd D. T., *An introduction to the chemistry of Hydrides*, Wiley, Chapman a. Hall, New York a. London, 1952; русский перевод: Херд Д. Т., *Введение в химию гидридов*, ИЛ, М., 1955.
138. Elze J., Oelsner G., *Metall*, **16**, 111 (1963).
139. Darling A. S., *Platin. Metals. Rev.*, **7**, 126 (1963).
140. Gorman J. K., Nardella W. R., *Vacuum*, **12**, 19 (1962).
141. a) Andrew J. H. et al., *J. Iron Steel Inst.*, **146**, 181 (1942); b) (+ Lee H.), **165**, 382 (1950).
142. Bilby B. A., Hewitt J., *Acta Metall.*, **10**, 587 (1962).
143. Podgurski H. H., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **221**, 389 (1961).
144. Broomfield G. H., *Nature*, Lond., **190**, 824 (1962).
145. a) Fast J. D., van Ooijen D. J., *Philips Techn. Rev.*, **24**, 221 (1963); b) Fast J. D., *Schweiss. Schneid.*, **9**, 572 (1957).
146. Чин-Тик К., Тин-Суй К., *ФММ*, **5**, 64 (1957).
147. Adair A. M., Hook R. E., *Acta Metall.*, **10**, 741 (1962).
148. a) Van der Willigen P. C., *Schweiss. Schneid.*, **9**, 517 (1957); b) Hummizsch W., *ibid.* 386.
149. Nofman W. et al., *Acta Metall.*, **10**, 688 (1962).
150. Bishop C. R., Stern M., *J. Metals*, **13**, 144 (1961).
151. Брайнин И. Е., Харченко В. А., *Труды Донецкого политехн. инст., сер. мет.*, **56**, 5, 27 (1961).
152. Weinstein D., Holtz F. C., *Trans. ASM*, **56**, 284 (1964).
- 153* Maeland A. J., Gibb T. R. P., Schumacher D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3728 (1961).
- 154* Соменков В. А., Гурская А. В., Землянов М. Г., Кост М. Е., Черноплёков Н. А., Чертков А. А., *ДАН СССР*, **181**, 56 (1968).
- 155* Петрунин В. Ф., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Чертков А. А., *Кристаллография*, **15**, 171 (1970).
- 156* Соменков В. А., Петрунин В. Ф., Шильштейн С. Ш., Чертков А. А., *Кристаллография*, **14**, 617 (1969).
- 157* Albrecht G., Wolf G., *Phys. Stat. Sol.*, **18**, K119 (1966).
- 158* Ferguson G. A., Schindler A. J., Tanaka T., Morita T., *Phys. Rev.*, **137A**, 483 (1965).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

I. Общие вопросы

Водородная связь

- Pauling [5]; Latimer W. N., Rodebush W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1419 (1920); Sidgwick M. V., *J. Chem. Soc.*, **125**, 527 (1924); Cochrane W., Magat M., *Proc. 3rd Int. Congr. Crystallogr.*, Paris, 1954; Pimentel G. C., McClellan A. L., *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960; русский перевод: Пиментел Дж. К., МакКлеллан О. Л., *Водородная связь*, изд-во «Мир», М., 1964. Libowitz [2c], Hurd [137b], Rao S., *J. Sci. Research*, **20A**, 308 (1961); Green M. L. H., *Angew. Chem.*, **72**, 719 (1960); Renon M., *Industrie Chim. Belge*, **24**, 1177 (1959) [обзоры по гидридам металлов]; Stone F. G. A. *Hydrogen Compounds of the Group IV Elements*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.

Атомный радиус водорода и основные теоретические работы [5, 63]

- Lacher [114] [статистическая теория гидридов относится главным образом к Pd — H, но имеет более широкое значение]; Anderson J., *Proc. Roy. Soc.*, A185, 69 (1946) [дефектные решетки в гидридах, теория]; Libowitz G. G. [2h] [развитие теории вакансий].
- Libowitz [2c]; Smith [67]; Hurd [137b]; Самсонов Г. В. [75a] [термодинамика гидридов]; Самсонов [75b] [классификация]; Jeffes J. H. E., McKerral H., *J. Iron Steel Inst.*, 202, 666 (1964) [термодинамика гидридов переходных металлов].
- Libowitz [2f] [P — T — C -кривые для нестехиометрических систем и энергия образования вакансий, статистико-механическое рассмотрение гидридов урана и палладия]; Fowler, Guggenheim [115b], Lacher [114] [статистика твердых растворов и равновесие молекулярного водорода]; Gibb [4e] [различные модели гидридов ванадия, ниобия и тантала, протонный и аннионный тип связи].
- Smith [67]; Barrer R. M., *Diffusion in and through Solids*, Cambridge Univ. Press, 1951; Cupp C. R., *Progr. Metal Phys.*, 4, 105 (1953); русский перевод: Капп К. Р., Газы в металлах, в сб. «Успехи физики металлов», вып. II, Металлургиздат, М., 1958; Smithells G. J., *Gases in Metals*, Chapman & Hall, Lond., 1937 [растворимость и диффузия водорода].
- Mueller, Blackledge [136] [приложения систем металл — водород в ядерной технике].

II. Бинарные системы

Щелочной металл — H [8, 29]. Messer C. E. et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaka, 62, 220 (1958); US At. Energy Comm. Rep. NYO, 3959, 1959 [равновесие Li — H]; Ahmed M. S., *Phil. Mag.*, 42, 997 (1951); Cochran W., *Rev. Mod. Phys.*, 30, 47 (1958) [структура LiH]; Roos A., *Chem. Ind.*, 85, 86 (1961); Pretzel F. E. et al., *J. Appl. Phys.*, 33, 510 (1962) [свойства и использования гидрида лития]; Libowitz [2c]; Shull [8]; Banus et al. [29]; Hurd [137b]; Schlesinger A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1199, 2692 (1947) [система Na — H].

Щелочноземельный металл — H [30—32]. Bergsma, Loopstra [32] [структура CaH₂]; Peterson, Fattore [31a] [Ca — H]; Peterson, Indig [31b] [Ba — H]; Zachariasen [30] [структура MgD₂].

Системы РЗМ — H [34, 35]. Lundin, Blackledge [12] [Y — H, термодинамика, структура, теплота, образования и энтропия]; Funston C. S., *Trans. Metall. Soc. AIME*, Spec. Rep., 7, 1960, p. 51; Roach J. D., 221, 646 (1961); Parker D. S., G. E. (USA) Rep. APEX-558, 1960 [Y — H физические и механические свойства]; Korst, Warf [17b]; Mulford et al. [27]; Wallace et al. [33d] [магнитные характеристики гидридов РЗМ, связь с электронной структурой]; McGuire J. C., Kempter C. P., *J. Chem. Phys.*, 33, 1584 (1960) [Sc — H, ScH₂]; Goon [39b] [La — H]; Libowitz [2c]; Sturdy, Mulford [19]; Mulford, Holley [27c]; Holey et al. [27d]; Pebler, Wallace [34] [структуры, теплоты образования, давления диссоциации, изменения растворимости].

Ti — H [37—48]. Melkonian G. A., *Z. Phys. Chem.*, 17, 120 (1958) [области гомогенности α - и β -фаз, энтальпия]; Kant A., Rep. WAL-TR-541/1, 1958 [растворимость, нестехиометрия]; Craighead C. M., Jaffee R. I., *J. Metals*, 6, 367 (1954) [равновесие в системе Ti — H]; Софьяна В. В., Павловская Н. Г., ЖФХ, 34, 1104 (1960) [теплоты образования и P — T — C -кривые при низких давлениях, сравнение с системой Zr — H заключение о повышенной стабильности гидридов Zr]; Софьяна В. В. и др., *Кристаллография*, 3, 539 (1958) [структура]; Stalinski, Coogan, Gutowsky

[48] [кинетика диффузии водорода в гидриде титана, энергия атомов водорода в различных позициях в решетке]; Louthan M. R., *Trans. Metal. Soc. AIME*, 227, 116 (1963) [ориентация гидридных выделений, возникающих в Ti под действием напряжений].

Zr — H [2d, 4b, 21, 50—65]. Espagno et al. [56b] [дилатометрия в гидриде Zr, связь теплового расширения со структурой и эвтектичным превращением]; Chang R., *J. Nucl. Mater.*, 2, 335 (1960) [исследование структуры и внутреннего трения при превращениях в ZrH_{2-x}, связь с диффузией и энергией активации]; Fitzwilliam J. et al., *J. Chem. Phys.*, 9, 678 (1941) [магнитная восприимчивость гидридов циркония]; Korst [17b]; Vetrano J. B., Atkins D. F., *Metall. Soc. AIME Spec. Rep.*, 7, 1950, p. 57 [Zr — H]; Östberg G., *J. Nucl. Mater.*, 5, 208 (1962) [система циркалой — водород]; Hon J. H., *J. Chem. Phys.*, 36, 759 (1962) [диффузия водорода в ZrH₂]; Drogge J. W., US At. Ener. Comm. BM1-1502, 1961, p. 364 [термическая диффузия в твердых растворах водорода в β -Zr]; Douglas T. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5040 (1958) [термодинамические данные при высоких температурах]; Westlake D. G., *J. Nucl. Mater.*, 7, 346 (1963) [энтальпия]; Софьяна В. В. и др., *Кристаллография*, 3, 539 (1958) [P — T — C -кривые и др.]; Raymond J. W., US At. Energy Comm. Rep. NAA-SR 9374, 1964 [давление диссоциации как функции температуры и концентрации в δ - и ϵ -фазах, предложена диаграмма системы Zr — H]; Singh K. P., Parr J. G., *Trans. Farad. Soc.*, 59, 2256 (1963) [система Zr — D, растворимость дейтерия в Zr]; Sawatzky S., *J. Nucl. Mater.*, 9, 364 (1963) [теплота диффузии водорода в Zr и Zr-сплавах]; La Grange L. D. et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaka, 63, 2035 (1959) [исследования фазовых равновесий в системе Zr — H с помощью рентгеновских лучей и измерения давления диссоциации].

Hf — H [14, 21, 56].

Th — H [15b, c, 22—23, 30, 34, 66]. Peterson D. T., Westlake D. G., *Trans. AIME*, 215, 444 (1959) [растворимость водорода в тории]; Peterson, Rexer [66] [коэффициенты диффузии водорода в Th]; Nottorf [23]; Rundle et al. [15b] [равновесие в системе Th — H, структура].

V — H [23, 33d, 68—70, 72]. Немнонов С. А., Финкельштейн Л. Д., ФММ, 9, 530 (1960) [электронная природа связи в гидридах ванадия]; Sieverts et al. [11] [наиболее важная ранняя работа о растворимости в системе V — H, выполнена методом равновесного давления. Результаты, согласно [24], искажены из-за примесей кислорода]; Betsuyaku H. et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1089 (1964) [исследование системы V — H методом ЯМР]; Trzeciak M. J. et al., Battelle Mem. Inst. Rep. B. M. I., 1112, 1956 [равновесие в системе V — H].

Nb — H [24, 33, 73—80, 82]. Paxton H. W. et al., *Trans. AIME*, 215, 725 (1959); Knowles D. R., I. G. Rep. R/C-190, 1957 [Nb — H, Ta — H]; Уманский Я. С., ЖФХ, 14, 332 (1940) [Nb — H]; Rudd et al., *J. Phys. Chem.*, Ithaka, 66, 351 (1962) [проницаемость водорода через Nb, температурные зависимости].

Ta — H [24, 25, 33, 71, 73, 78, 80—82]. Pietsch E., Lehl L., *Kolloid-zeitschrift*, 68, 226 (1934) [структура]; Mallett, Koehl [22c] [P — T — C -кривые и термодинамические константы, описывающие переход из однофазной в двухфазную область]; Kelley K. K., *J. Chem. Phys.*, 8, 316 (1940).

(Ti, Zr, Nb, Ta) — H. Gulbransen, Andrew [50] [кинетика].

Cr — H [84—87]. Trzeciak et al. [121] [образование нестабильных гидридов CrH_{1+x} при электролизе]; Albrecht G., Wolf G. [157*].

Mo — H, W — H. Hill M. L., *J. Metals*, 12, 725 (1960) [растворимость H в Mo]; Jwase K., Fukysima M., *Nippon Kink Gakk.*, 1, 202 (1937); Martin E., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 3, 407 (1929) [растворимость водорода в Mo и W].

U — H [15b, c, d, 27b, 44, 88—89]. Besson J., Chawallier J., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 258, 5888 (1964) [образование и свойства стехиометрического гидрида урана UH_{3-x}]; Wicke, Otto [18b]; Flotov, Abraham [89]; Katz O. M., Gulbransen E. A., *J. Nucl. Mater.*, 5, 269 (1962); *J. Metals*, 13, 677 (1961); Mattrau H. C., *J. Phys. Chem., Ithaca*, 59, 93 (1955); Карчевский А. И., Буряк Е. М., *ЖЭТФ*, 42, 375 (1962) [тепловые и физические свойства]; Spedding et al. [26] [классическая работа по гидриду урана, приготовление и свойства]; Daggas, Caillat [88] [влияние водорода на уран, растворимость в твердом состоянии].

Pu — H [27a, d, 30, 91]. Mulford, Sturdy [27a] [термодинамические данные о PuH_2 и PuD_2 ; $P - T - C$ -кривые].

Fe — H [49, 93—97]. Bastien [93] [коэффициенты диффузии и растворимость в Fe — H]; Schenk H., Wensch H., *Arch. Eisenhüttenwes.*, 32, 779 (1961) [растворимость водорода в жидком Fe].

Co — H [98]. Busch T., Dodd R. A., *Trans. AIME*, 218, 488 (1960) [растворимость H в Fe, Co и Ni].

(Co, Ni, Cu) — H. Weinstein M., Elliott J. F., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227, 285 (1963) [растворимость H в жидких Co, Ni и Cu как функция температуры]; Aeldo C. R., North Western Univ., диссертация, 1961 [хемосорбция H_2 в кобальте изучалась по влиянию его на намагниченность насыщения]; Dietz R. E., Selwood P. W., *J. Appl. Phys.*, 30, 1015 (1959) [то же для системы Ni — H₂].

Ni — H [98—103]. Reddy A. K. N., *Acta crystallogr.*, 17, 443 (1964) [критическая дискуссия об электроосажденных г. п. у- и г. ц. к-гидридах никеля; текстура]; Baranowski B., Smialowski M., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 429 (1962) [обсуждение результатов [101]; объяснение некоторых работ о гидридах никеля, исходя из предположения об аналогии двухфазной системы типа Pd — H]; Szklarska-Smialowska Z., Smialowski M., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 444 (1963) [образование и разложение Ni — H при электролизе]; Cable J. W. et al., Symp. CERN, Grenoble, 1963; *J. Phys.*, 36 (1964) [определение структуры нестабильного г. ц. к-гидрида никеля нейтронографическим методом; локализация H]; Majchzak S., Jarmolowicz H., *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 12, 155 (1964) [образование гидрида при катодном насыщении никеля, рентгеновское обнаружение эпитаксии]; Bauer H. J., Schmidbauer E., *Naturwissensch.*, 48, 425 (1961); *Z. Phys.*, 164, 367 (1961); Andra W., *Phys. Status solidi*, 1, 135 (1961) [магнитные свойства]; Hawkins [28] [термодинамика растворимости водорода дейтерия и трития в никеле; теплоты растворения; аналогичное исследование нержавеющей стали].

Pd — H [1, 104—115]. Нахутин И. Е., *ЖФХ*, 36, 235 (1962) [растворимость как функция давления]; Busur [107] [растворимость водорода в β -Pd — H; термодинамические данные]; Rosenhall G., *Ann. Phys.*, 18, 150 (1933) [растворимость; изменение периода решеток]; Labmert B., Gates S. F., *Proc. Roy. Soc.*, A108, 456 (1927) [гистерезис]; Gillespie L. J., Galstaun L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2565 (1936); Gillespie L. J., Downs W. R., 61, 2496 (1939) [предполагаемая стехиометрия «гидридов палладия» и их разложение]; Wright P., *J. Phys. Soc., Lond.*, A63, 727 (1950); Krüger F., Gehm G., *Ann. Phys.*, 116, 174 (1933); Linde J. O., Borgelius G., 108, 456 (1927) [электросопротивление как функция давления водорода; рентгеновское исследование]; Maeland, Gibb [105] [рентгеновские данные о структуре]; Sieverts et al. [11] [$P - T - C$ -соотношения для Pd — H]; Worsham J. E. et al., *Phys. Chem. Solids*, 3, 303 (1957). [нейтронная дифракция, позиции атомов Pd и H в Pd — H].

Cu — H [116—120]. Eichenauer W., Pebler A., *Z. Metallk.*, 48, 373 (1957) [растворимость H в Cu].

III. Тройные системы ($M_1 - M_2 - H$)

Trzeciak [121] [сплавы Ti и Zr с другими переходными металлами, обсуждение изменений растворимости, экспериментальные детали].

Zr — Ni — H [2b, 122, 123]. Peterson S. W. et al., Symp. CERN, Grenoble, 1963; *J. Phys.*, 27, (1964) [нейтронографическое исследование $NiZrH_3$ и $NiZrD_3$; локализация атомов H].

Zr — U — H [124—126].

Zr — Ti — H [127, 128].

Zr — Nb — H [130].

Zr — Ti, Zr — Mo — H [131].

Fe — Ni — H, Fe — Cr — H (жидк.) [132].

Fe — (Nb, Ta, Ti) — H [133].

Nb — Mo — H, Nb — Re — H, Mo — Re — H. Jones D. W., McQuillan A. D., *Phys. Chem. Solids*, 23, 1441 (1962) [сплавы Nb — Mo, Nb — Re, Mo — Re, их родство к водороду и магнитная восприимчивость, связь с электронной аппаратурой и электронной концентрацией].

Ti — Nb — H, Ti — Mo — H, Nb — Mo — H. Jones, Pessall, McQuillan [10] [сплавы Ti — Nb, Ti — Mo и Nb — Mo с водородом; падение до нуля растворимости в группах IV—VI]; Upadhyaya G. S., McQuillan A. D., *Trans. AIME*, 224, 1250 (1962) [структуры гидридов Ti — Nb].

U — Nb — H. Katz, Gulbransen (ср. U — H) [давление диссоциации, соотношения $P - T - C$, структуры и предельная растворимость водорода].

Fe — W — H. Резухина Т. Н. и др., *ЖФХ*, 25, 305 (1951); Bastien [93] [водородные эффекты в сталях].

Pd — Ni — H [134a].

Pd — Pt — H. Carson A. W. et al., *Trans. Farad. Soc.*, 56, 363, 371 (1960).

Pd — Co — H, Pd — Ni — H. Верт Ж. Л., Твердовский И. П., Труды Гос. инст. прикл. химии, вып. 43, 1960, стр. 169.

Pd — Au — H. Bernard J., Talbot J., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 222, 493 (1946); Мосевич И. А. и др., Труды Гос. инст. прикл. химии, вып. 42, 1959, стр. 182.

Pd — Ag — H [11, 135].

Pd — (Cu, Ag, Au) — H [134b].

Pd — Cu — H. Карпова Р. А., Твердовский И. П., *ЖФХ*, 33, 1393 (1959).

Li — Al — H и т. д. Hurd [137b]; Renson. (см. литературу к разд. I) [ионный характер, физические и химические свойства смешанных ионных гидридов].

Ag — Al — H и родственные системы [119].

IV. Водородные эффекты

Железо и стали [144—149]. Carmichael D. C. et al., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218, 826 (1960); Tetelman A. S., Robertson W. D., *Trans. Metall. Soc., AIME*, 224, 770 (1962); *J. Metals*, 13, 690 (1961) [рентгеновское исследование поглощения и выделения водорода из α -Fe; влияние H_2 на монокристаллы Fe и Fe — Si; охрупчивание, связанное с дислокациями, напряжениями и трещинами].

Свариваемые стали. McNabb A., Foster P. K., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227, 618 (1963) [диффузия водорода в ферритных сталях]; Andrews W., *Trans. Inst. Weld.*, 8, 119 (1945); Cotterill P., *Progr. Mater. Sci.*, 9,

201 (1961); Elanigan A. E., *Weld.*, Lond., 26, 193 (1947); Schaeffler A. L. et al., 31, 283 (1952); Cavett R. H., Van Hess H. C., 42, 316 (1963); Van der Willigen [148a]; Hummitzsch [148b] [эффект «рыбьего глаза»].

Bastien et al. [93] [влияние водорода на сварку и литье стали; сегрегация и выделение водорода в процессе затвердевания; охрупчивание]; Ramachandran E. E., Dasarathy C., *Nature*, Lond., 191, 998 (1961) [водородные эффекты в аустените].

Водород в стали. BISRA Conference. Spec. Rep. Iron Steel Inst., 73, 1963; Smialowski M., *Hydrogen in Steel*, Pergamon, Oxford, 1962; Meredith B. E., White D., I. G. Rep. 145/38, 1959 [краткий обзор]; Veyseyre H. et al., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 254, 281 (1962); Plusquellec et al., 255, 518 (1962); Neal T., UKAEA Rep. I. G., 145 (RDIC), 35, 1959 [радиационные эффекты].

Водородная хрупкость в цветных металлах. Cotterill (см. выше разд. «Свариваемые стали»); Williams B., *J. Inst. Metals*, 91, 147 (1962); [титан]; Clausse A., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, 255, 2760 (1962) [тантал]; Jungkönig et al. [130] [влияние водорода на механические свойства сплавов типа циркалоя]; Mihelich J. L., Troiano A. R., *Nature*, Lond., 209, 996 (1963) [обусловленное охрупчиванием медленное разрушение наводороженного никелевого сплава]; Мороз Л. С. и др., *ФММ*, 16, 737 (1963) [влияние водорода на механические свойства никеля и меди].

Глава 10

СМЕШАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

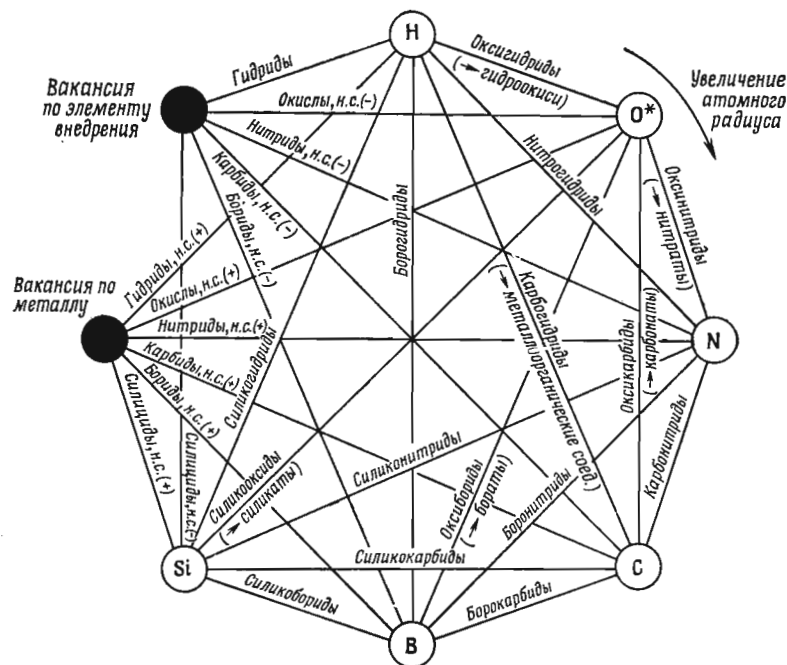
10.1. Введение

Вслед за обсуждением различных фаз внедрения — карбидов, нитридов, боридов, силицидов, окислов и гидридов переходных металлов, — которому были посвящены предшествующие главы, перейдем к рассмотрению смешанных соединений этого типа. Очевидно, что число таких смешанных соединений и рядов твердых растворов, образующихся в результате взаимных комбинаций, огромно. Однако в данной монографии предполагается лишь определить некоторые закономерности образования подобных соединений и привести типичные примеры, иллюстрирующие выявленные тенденции. Систематическому исследованию этого вопроса мешает тот факт, что информация о многих смешанных системах недоступна или до сих пор отсутствует. Однако изоморфизм, широко распространенный среди подобных систем, например в смесях карбидов и нитридов, и обусловленные им взаимные растворимости (в тех случаях, когда растворимость допускается размерным фактором и электронной структурой) помогают в решении этой задачи. Таким образом, между структурно подобными фазами часто возникают псевдобинарные равновесия $MX_m - MX'_n$. Это может приводить к образованию а) непрерывных рядов твердых растворов или б) систем с ограниченной конечной растворимостью и двухфазной эвтектикой, а также в) тройных соединений, например борокарбидов и т. п.

В каждой псевдобинарной системе любой из перечисленных случаев может осуществляться при различных температурах или давлениях. Иногда образуются также метастабильные фазы¹⁾. Для образования смешанных соединений обычно необходима одинаковая стехиометрия исходных двойных фаз, однако это условие не является обязательным. Действительно, существование значительных отклонений от стехиометрии уже у некоторых первичных соединений (с одним межузельным атомом) показывает, что вакансии решетки должны входить в смешанные соединения как важная добавочная переменная. В гл. 2 при классификации фаз внедрения мы рассматривали вакансии решетки как элементарные эквиваленты атомов, и в этом смысле даже соединение с одним типом межузельных

¹⁾ Такие неустановившиеся смешанные фазы внедрения возникают как промежуточные неравновесные ступени в технологических процессах. Можно вспомнить, например, реакции восстановления окислов углеродом или водородом при осуществлении процессов азотирования, цементации или борирования.

атомов, например TiC_{1-x} , может уже рассматриваться как соединение с «двумя» типами межузельных атомов, а соединение с n межузельными атомами — как соединение, содержащее в действительности $n + 1$ тип внедренных атомов. Появление вакансий создает дополнительную степень свободы у соединений со стехиометрическим составом посредством добавления новых позиций внедрения. В некоторых случаях это приводит к полной взаимной раст-



Ф и г. 10.1. Схема смешанных соединений типа фаз внедрения.

н. с. — нестехиометрический состав; (+) или (-) означает избыток или недостаток атомов внедрения в металлической решетке; звездочкой отмечены атомы кислорода, которые внедряются в решетку металла.

воримости не только соединений, но также и соединения и ограниченного твердого раствора внедрения в одном из чистых металлов. Более того, известные тройные соединения с *двумя типами металлических атомов*, описанные в предыдущих главах, такие, как карбиды, нитриды, окислы и интерметаллиды со структурой типа η -карбида, могут образовывать взаимные твердые растворы ($Fe_4W_2C - Fe_4W_2N$ и т. п.), которые, безусловно, являются предметом настоящего рассмотрения.

В табл. 10.1 приведены некоторые комбинации пар атомов внедрения с краткими пояснениями; эта таблица определяет порядок изложения материала в настоящей главе. На фиг. 10.1 те же комби-

Комбинации двух типов атомов внедрения в соединениях с переходными металлами

Комбинации	Примеры	Соединения между элементами внедрения
C — N	Например, $Ti(C, N)$; обычно образуются твердые растворы	Дициан C_2N_2 , газообразный ¹⁾ ; неконформное соединение ¹⁾ ; C и N_2 могут выделяться раздельно
C — B	Тройные соединения, например типа фаз Новотного и $M_{23}(C, B)_6$	Карбид бора B_4C , твердый ¹⁾ ; весьма устойчивое, очень твердое и тугоплавкое соединение; конформен
C — Si	Тройные соединения, например фазы Новотного	Карбид кремния SiC , твердый; очень устойчивое твердое тугоплавкое соединение; конформен
C — O	Возможно ограниченное замещение углерода кислородом, например $Ti(C, O)$ (карбонаты неконформны, за исключением, вероятно, образования уже в растворе связи C — O, ведущей к конфигурациям CO_3)	Окись CO и двуокись углерода CO_2 ; газообразные, устойчивые, конформные соединения
C — H	С карбидами H может образовывать ограниченные твердые растворы (в органических соединениях это приводит к образованию связей C — H)	Метан CH_4 и бесчисленные углеводороды; газообразные, жидкие и твердые соединения; метан — конформен
N — B	Тройные соединения, например фазы Новотного	Нитрид бора BN , твердый; очень устойчивое огнеупорное соединение; конформен
N — Si		Нитрид кремния Si_3N_4 , твердый; очень устойчивое, огнеупорное соединение; конформен
N — O	Возможно ограниченное замещение азота кислородом, например $Ti(N, O)$ (нитраты неконформны, за исключением, вероятно, уже образовавшейся связи N — O)	Окислы азота N_2O , NO , N_2O_4 , газообразные, неконформные соединения; образование их маловероятно

¹⁾ Здесь выражение «конформный» или «неконформный» означает, что рассматриваемое соединение находится или не находится в устойчивом равновесии с соединениями, содержащими металл и два типа межузельных атомов; термины «газообразный», «жидкий» и «твердый» обозначают состояние, в котором находится соединение при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Продолжение табл. 10.1

Комбинации	Примеры	Соединения между элементами внедрения
N — H	С нитридами N может образовывать ограниченные твердые растворы; связи N — H как в органических материалах, так и в NH_3 здесь не рассматриваются	N_3H , NH_3 , N_2H_4 ; азотоводородная кислота неустойчивая, жидкая; аммиак газообразен; гидразин жидкий; неконформные соединения; образование их маловероятно, за исключением, возможно, NH_3 в специальных условиях
B — Si	Тройные соединения и обширная область твердых растворов	Бориды кремния SiB_3 , SiB_6 , твердые, устойчивые конформные соединения; SiB_4 получен недавно, изомер-фен CB_4
B — O	Возможна ограниченная взаимная растворимость (бораты неконформны, хотя, вероятно, имеется сильное родство и связь B — O; связи могут образовываться уже в начальной стадии взаимодействия с металлом)	Оксид бора B_2O_3 ; твердое устойчивое конформное соединение
B — H	Имеется мало сведений	Многочисленные бориды водорода от B_2H_4 до B_{10}H_4 (бораны); газообразные, жидкие и твердые соединения; устойчивые и неустойчивые; неконформные; легко разлагаются на B и H при повышенных температурах
Si — O	Тройные соединения и ограниченная область твердых растворов (силикаты неконформны)	Моноксид SiO и оксид кремния SiO_2 ; твердые соединения; SiO_2 — весьма устойчивое, огнеупорное, конформное соединение
Si — H	Имеется мало сведений	SiH_4 и многие другие гидриды кремния (силаны); газообразные или жидкие соединения; устойчивые и неустойчивые (по сравнению с углеводородами); при некоторых условиях могут быть конформными, хотя это маловероятно
O — H	Прочная гидроксильная связь (O — H); гидроокиси здесь не рассматриваются	Вода H_2O , перекись водорода H_2O_2 ; жидкие, устойчивые, конформные соединения

нации представлены графически, причем «вакансии» (как по металлу, так и по элементу внедрения) изображены как неотъемлемые участники схемы. Здесь необходимо помнить о характере соединения, образованного двумя типами атомов внедрения и не содержащего металлических атомов (например, SiC , Si_3N_4 ; BN ; CO и т. п.), поскольку такое соединение должно быть равновесной фазой и будет выпадать из твердого раствора при переходе границы растворимости элементов внедрения в наивысших соединениях типа фаз внедрения. Некоторые из этих соединений весьма устойчивы и тугоплавки, другие неустойчивы; в последнем случае использование смешанных соединений нецелесообразно. Эти соединения указаны в третьей колонке табл. 10.1.

Исследования смешанных фаз внедрения интенсивно развиваются в последние годы. В значительной степени это связано с их тугоплавкостью и возможностью применения при высоких температурах. Пересчитать сегодня эти соединения невозможно, так как данная область исследований постоянно расширяется (см. дополнительную литературу в конце главы). Гич и Джонс [1] изучали взаимодействия, которые происходят между отдельными парами карбидов, боридов и силицидов, приготовленными путем плавления в дуге. В табл. 10.2 приведены полученные ими результаты (они определяли также точки плавления и состав некоторых соединений, образовавшихся в результате реакций между TiC , TaC , Mo_2C , MoSi_2 , TaSi_2 , Ta_5Si_3 , Nb_5Si_3 , Mo_2B , TiB_2 и ZrB_2 , смешивавшихся попарно в различных пропорциях).

При исследовании таких гетерогенных систем практический интерес представляют методы дисперсионного упрочнения и прояв-

Таблица 10.2

Взаимные растворимости тугоплавких фаз [1]

	Mo_2B	TiB_2	ZrB_2	Mo_2C	TaC	TiC
TaSi_2	C	O	O	C	C	O
Ta_5Si_3	C	C		C	C	
Nb_5Si_3	C	C		C	C	
MoSi_2	C	O	O	C	C	O
TiC	O	O	O	O	П	
TaC				O		
Mo_2C	O	C	C			
ZrB_2		П				

П — полная растворимость; O — ограниченная растворимость; C — образование соединения.

ление других физических эффектов в матрицах сплавов. В случае железа подбор пар атомов внедрения имеет чрезвычайно важное значение. Примером тому могут служить работы Джека [2] по карбонитридам железа и исследования взаимодействий между бором и углеродом и между кремнием и азотом.

Соединения рассматриваются в том порядке, в котором они указаны в табл. 10.1; внутри же каждого класса соединений соблюдается последовательность периодической системы элементов (при этом проводятся некоторые перекрестные сравнения). В начале каждого раздела даются краткие сравнительные сведения относительно пары неметаллических атомов.

10.2 Карбонитриды

	C	N
Атомный радиус r , Å	0,77 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,70
Отношение r_C/r_N	~1,1	
Номер группы	IVB	VB
Электронная структура ¹⁾	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$

¹⁾ Здесь и далее выражения, заключенные в скобки, указывают орбитальные состояния, показатели — число электронов в этих состояниях.

Карбиды и нитриды переходных металлов имеют столь сходные структуры и размеры атома внедрения у них настолько близки, что наиболее характерной их чертой является наличие значительной области взаимной растворимости, почти столь же обширной, как и у пар карбид — карбид и нитрид — нитрид (фиг. 4.3). Тройные соединения не образуются, однако у соединений с металлами последней группы (группы железа) появляется тенденция к образованию метастабильных структур (карбонитриды типа Джека).

Обзоры карбонитридных систем металлов IV и V групп были сделаны Дувезом и Одделлом [3], Котельниковым [4] (в этой работе исследовались также твердые растворы карбонитридов с боридами и силицидами) и Битнером и др. [5]. Результаты суммированы в табл. 10.3.

Ограниченная растворимость карбидов в TaN вполне объяснима, поскольку TaN имеет г. п. у.-структуру в противоположность TaC

Таблица 10.3

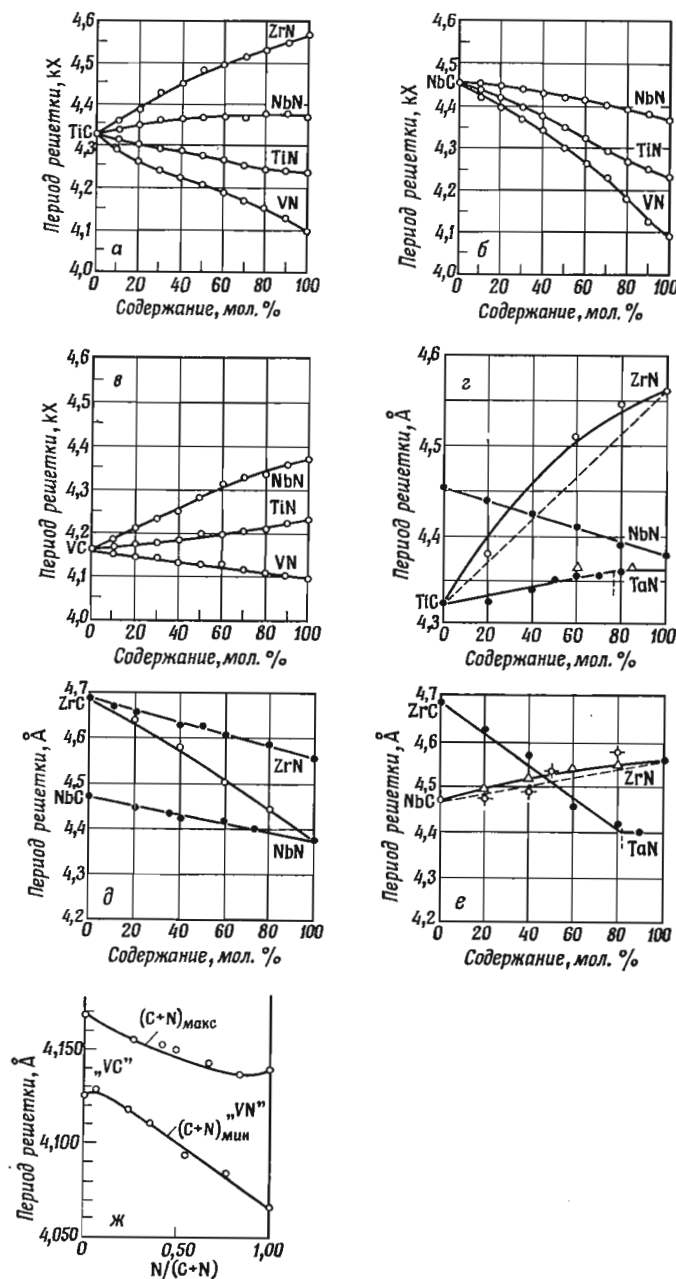
Пределы взаимной растворимости карбидов и нитридов металлов IV и V групп ¹⁾

Полная растворимость	Обширная область твердых растворов	Малая растворимость или отсутствие растворимости
$TiC \rightarrow TiN, ZrN, VN, NbN$ $VC \rightarrow TiN, VN, NbN$ $NbC \rightarrow TiN, VN, NbN$ [3, 4] $ZrC \rightarrow ZrN$ [4] $TiC \rightarrow ZrC, NbN$ $ZrC \rightarrow ZrN, NbN$ $NbC \rightarrow ZrN (a), NbN$ } [5] $TaC \rightarrow NbN$	$TiC \rightarrow TaN$ (до 70 мол.%) $ZrC \rightarrow TaN$ (до 80 мол.%) [5]	$VC \rightarrow ZrN$ в соответствии с отношением атомных размеров и с «правилом 15%» в случае $NbC - ZrN$ (6) взаимодействие отсутствует или оно очень слабо [3, 4] даже при высоких температурах; $TaC \rightarrow TaN$ [3, 4]

¹⁾ Результаты, помеченные буквами (a) и (б), находятся в сечидном противоречии; наиболее вероятным видом взаимодействия является, по-видимому, полное растворение.

и другим соединениям. Поэтому тантал попадает в иную категорию по сравнению с ниобием, при этом он уже находится в граничном положении относительно карбид-нитридной связи. Представляется весьма вероятным, что пара HfC и HfN аналогична паре ZrC и ZrN. На фиг. 10.2 приведены кривые изменения периодов решетки [3, 5]; можно заметить отчетливые отклонения от закона Вегарда (различные для разных пар). Здесь представлены также определенные недавно [6] периоды решетки твердых растворов системы «VC»—«VN» для богатой и бедной по металлу границ стехиометрического интервала. Для сплавов некоторых из этих систем определены значения магнитной восприимчивости [5].

Здесь возникает один принципиальный вопрос. Хотя в равновесном состоянии система TiC — TiN и аналогичные ей системы характеризуются полной взаимной растворимостью, получить такие сплавы на практике не всегда удается. Карбонитриды титана в легированных сталях, например на основе Fe — Cr — Ni, часто существуют в виде двух фаз — Ti(C, N) и Ti(N, C) — с близкими периодами решетки, но не образующих единого твердого раствора. В массе металла такие фазы могут существовать физически раздельно. Это обусловлено их термической историей, не обеспечившей прохождения процессов диффузии [7, 8]. Таким образом, из стали могут быть извлечены два различных соединения Ti(C, N) с разными отношениями C/N и различными интервалами периодов кристаллической решетки [9].



Фиг. 10.2. Кривые изменения периодов решеток в системах карбиды — нитриды металлов IV и V групп (а — е) и в системе «VC» — «VN» в случае предельных нестехиометрических составов (ж).

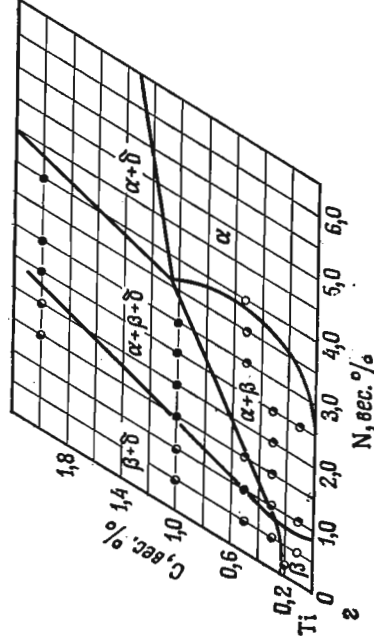
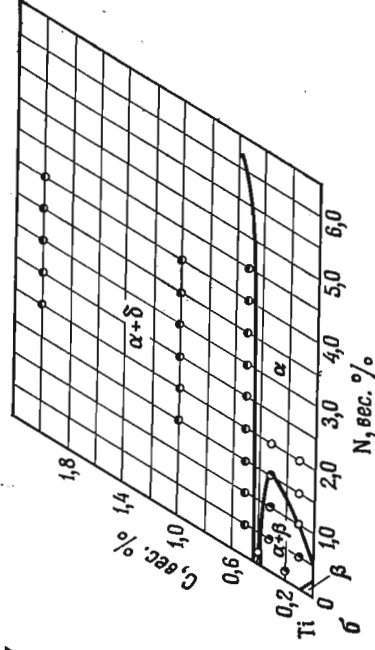
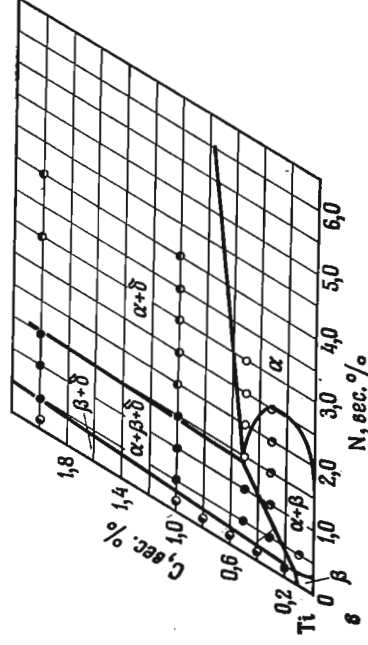
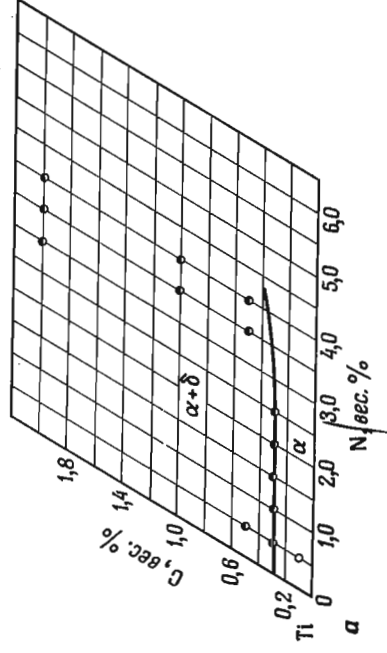
а — е — данные Дувеза и Оделла [3]; г — е — данные Битнера и др. [5]; ж — данные Брауэра и Шнелла [6]. На диаграммах а — в периоды решеток даны в единицах кX; на диаграммах г — ж — в ангстремах) 1 кX = 1,00202 Å.

В системе Ti — C — N богатая титаном область, т. е. растворимость C и N в α - и β -Ti, хорошо изучена Стоуном и Марголином [10] при различных температурах; результаты приведены на фиг. 10.3. (Эти авторы исследовали также системы Ti — C — O и Ti — N — O; см. ниже.) Хотя, строго говоря, это касается только ограниченных твердых растворов, в этой большой, протяженной в сторону азота области α -твердых растворов можно видеть характерные черты карбонитридов металлов V группы с г. п. у.-решеткой (тип Nb₂C), с которыми предположительно могут приходить в равновесие упомянутые выше ограниченные твердые растворы. Фазовый переход α -Ti (C, N-твердый раствор) $\rightarrow$ Ti(C, N)_{1-x} также должен рассматриваться как результат изменения упаковки решетки со всеми возможными промежуточными нарушениями структуры и блокированием дислокаций при взаимодействии межузельных атомов и вакансий.

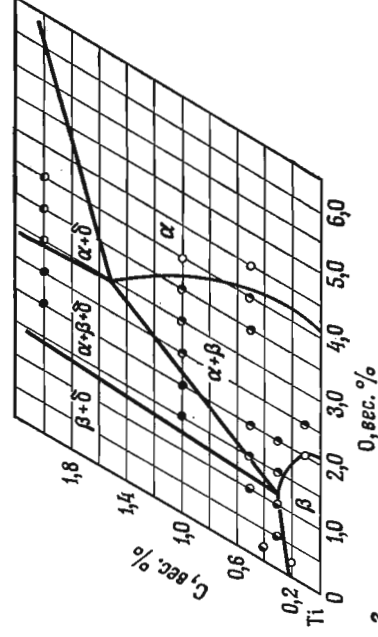
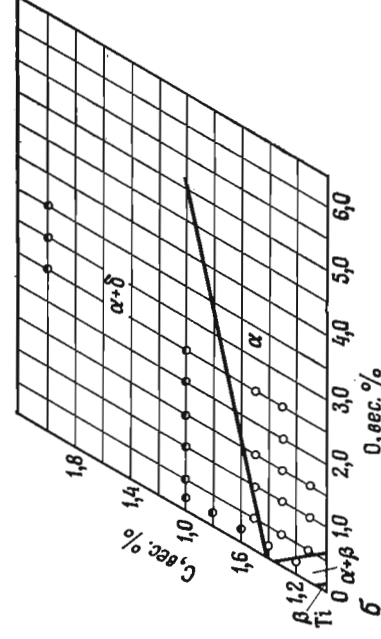
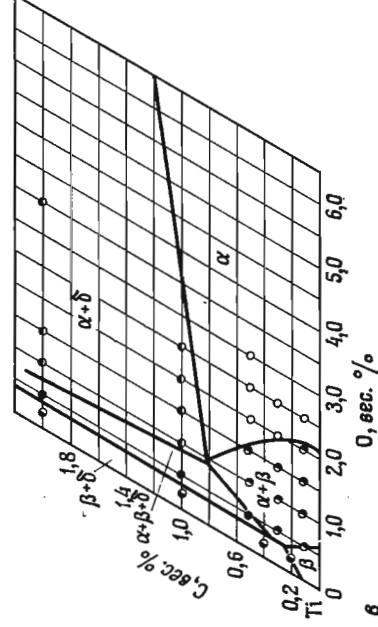
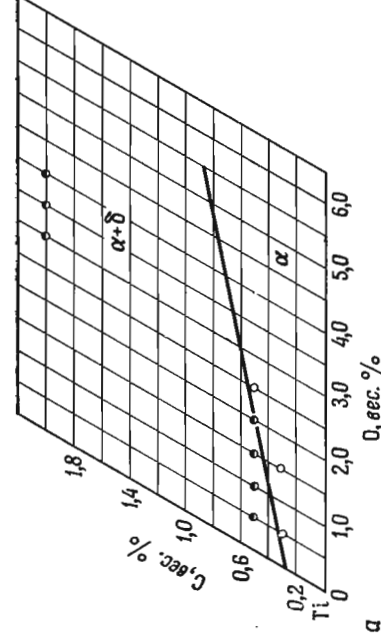
Что касается практического применения, то система TiC — TiN представляет существенный интерес для спеченных твердых сплавов, в которых присутствует некоторое количество твердого раствора TiN в карбиде титана. Включения «TiC» или «TiN» в легированных сталях также обычно являются соединением Ti(C, N).

В этой связи интересно рассмотреть полные диаграммы состояния систем Nb — NbC — NbN и Ta — TaC — TaN [6, б, г] и построенную недавно [6а] диаграмму системы V — VC — VN (фиг. 10.4). Во-первых, они отличаются от диаграммы Ti — TiC — TiN ограниченной растворимостью на основе металла, а также в структурном отношении «повторным появлением» г. п. у.-фазы (типа твердого раствора α -Ti) в виде полукарбидов. Во-вторых, если ряд твердых растворов состава M₂(C, N) в случае ниобия является непрерывным, то в случае тантала непрерывность нарушается. а в ряду твердых растворов на основе монокрида тантала наблюдается полное исчезновение растворимости. Это исчезновение растворимости предвещается уже в случае ниобия появлением небольшой нестехиометричности и структурной аномалии в NbN. Взаимные растворимости монокридов и нитридов металлов IV и VA групп можно представить таким образом, как показано на фиг. 10.5, на которой для сравнения указаны также соответствующие карбобориды и другие комбинации соединений.

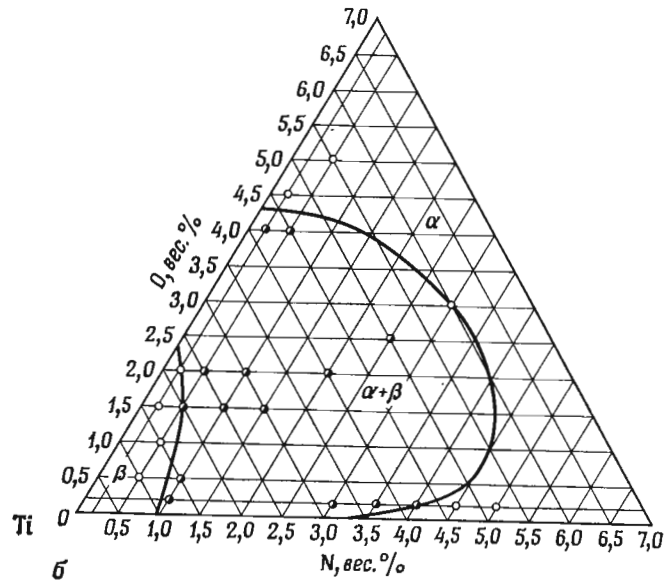
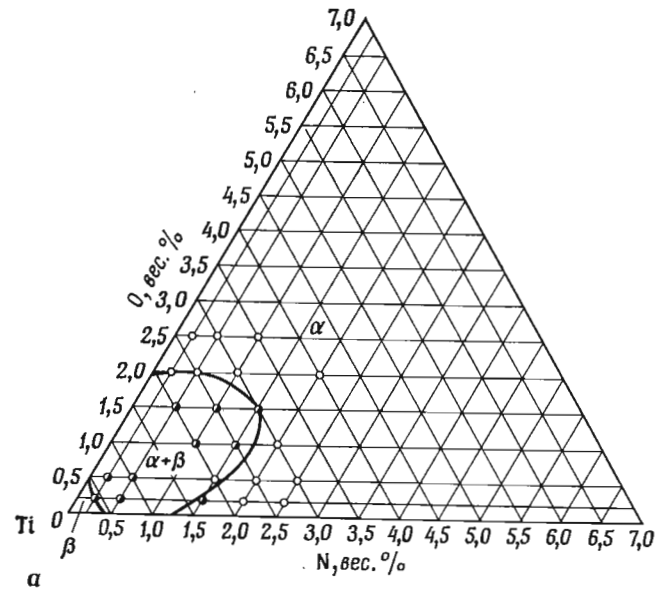
По-видимому, имеется мало данных относительно карбонитридов металлов VI группы, за исключением двух небольших работ, посвященных кинетике реактивной диффузии в системе Mo — C — N [11] (в ней обнаружен ряд твердых растворов Mo₂(C, N) с г. п. у.-структурой) и в системе W — C — N [12] (здесь наблюдались обе структуры — W₂C и WC — с некоторым количеством азота в твердом растворе). Для получения полной информации о тройных системах, например о системе Cr — C — N, потребуется провести значительно больше исследований, правда, некоторые свойства систем могут быть



Фиг. 10.3а. Изотермические разрезы диаграммы состояния системы Ti — C — N [10].
а — 800° C; б — 900° C; в — 1000° C; г — 1300° C.



Фиг. 10.3б. Изотермические разрезы диаграммы состояния системы Ti — C — O [10].
См. подпись к фиг. 10.3а.



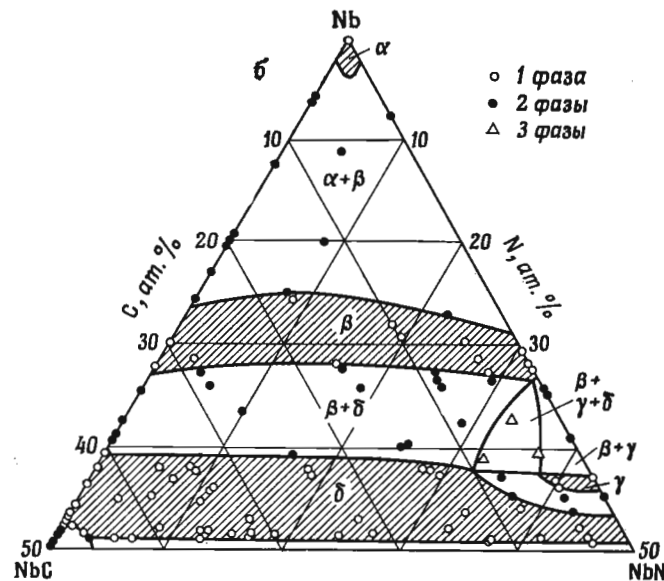
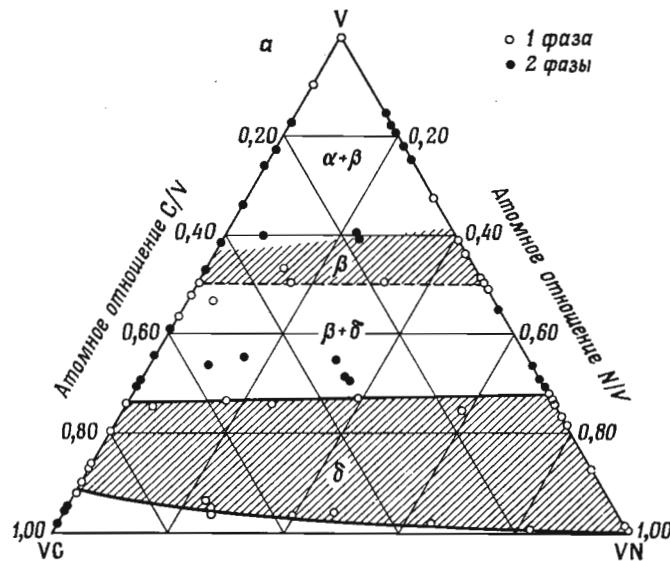
Ф и г. 10.3в. Изотермические разрезы диаграммы состояния системы $T-N-O$.
 $a - 1000^\circ C$; $b - 1400^\circ C$.

предсказаны по известным изоморфным соединениям и т. п. Растворимость азота в $Cr_{23}C_8$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 неизвестна, но, по-видимому, должна быть значительной (несхожесть структур нитридов хрома, хотя и обладающих значительной взаимной растворимостью с карбидами, может ограничить число новых тройных структур). И снова критическое положение будет занимать система на основе хрома, у которой, вероятно, уже проявляется тенденция к превращениям карбонитридного типа, отчетливо заметная в системах с металлами последних (VII и VIII) групп. Действительно, в системе $Cr-C-N$, когда растворимость азота в карбидах хрома становится очень большой, могут образовываться структуры типа Джека. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Большая работа по исследованию системы $U-C-N$ была проведена Уильямсом и Сэмбеллом [13] и Стрит и Уотерсом [14] (последние изучали также систему $Th-C-N$). Они доказали, что существует непрерывный ряд твердых растворов $ThC-ThN$ и $UC-UN$, при этом периоды решетки изменяются таким образом, как показано на фиг. 10.6. В случае сплавов, полученных диффузией в твердом состоянии, наблюдается хорошее согласие с законом Вегарда, тогда как для сплавов $UC-UN$, полученных плавлением, имеются отклонения от этого закона, что может быть объяснено тенденцией к сегрегации при высоких температурах или влиянием нестехиометрии. Что же касается диффузионного механизма, то UC , близкий по составу к стехиометрическому, характеризуется сильными межатомными связями, которые препятствуют диффузии азота [14], в то время как у менее металлических ThC и ThN взаимная диффузия происходит намного быстрее. Рандл и др. [15] еще раньше показали, что UC и UN полностью взаиморастворимы.

Система $Fe-C-N$ и родственные ей системы хорошо изучены в значительной мере благодаря работам Джека [2], ставшим теперь классическими. Исследованные им промежуточные фазы в системах $Fe-C$ и $Fe-N$ уже обсуждались в гл. 4 и 5. Им были рассмотрены также и тройные системы. У простых карбидов и нитридов образуются обширные, но сильно зависящие от термической обработки области ограниченных твердых растворов, что ведет к появлению структурных модификаций, которые, по существу, представляют собой карбонитриды.

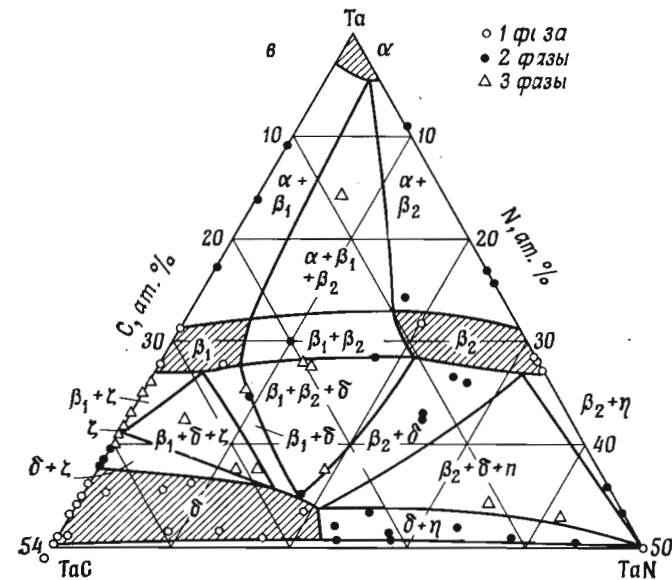
На фиг. 10.7 показана ориентировочная диаграмма состояния системы $Fe-C-N$ (при $450^\circ C$) по Джеку [2a]. В цементите растворяется мало азота, а г. ц. к.-структура Fe_4N (γ') и г. п. у.-структура ($\sim Fe_3N$) легко стабилизируются. Было показано, что азот является мощным средством стабилизации карбонитридов типа $Fe_2(C, N)$; при этом по мере увеличения содержания азота возникает последовательность фаз, завершающаяся твердым раствором на основе Fe_2N . Область распространения последнего очень велика, твердый раствор существует вплоть до $\sim Fe_8C_3N$. Однако на углеродном конце такие



Фиг. 10.4.

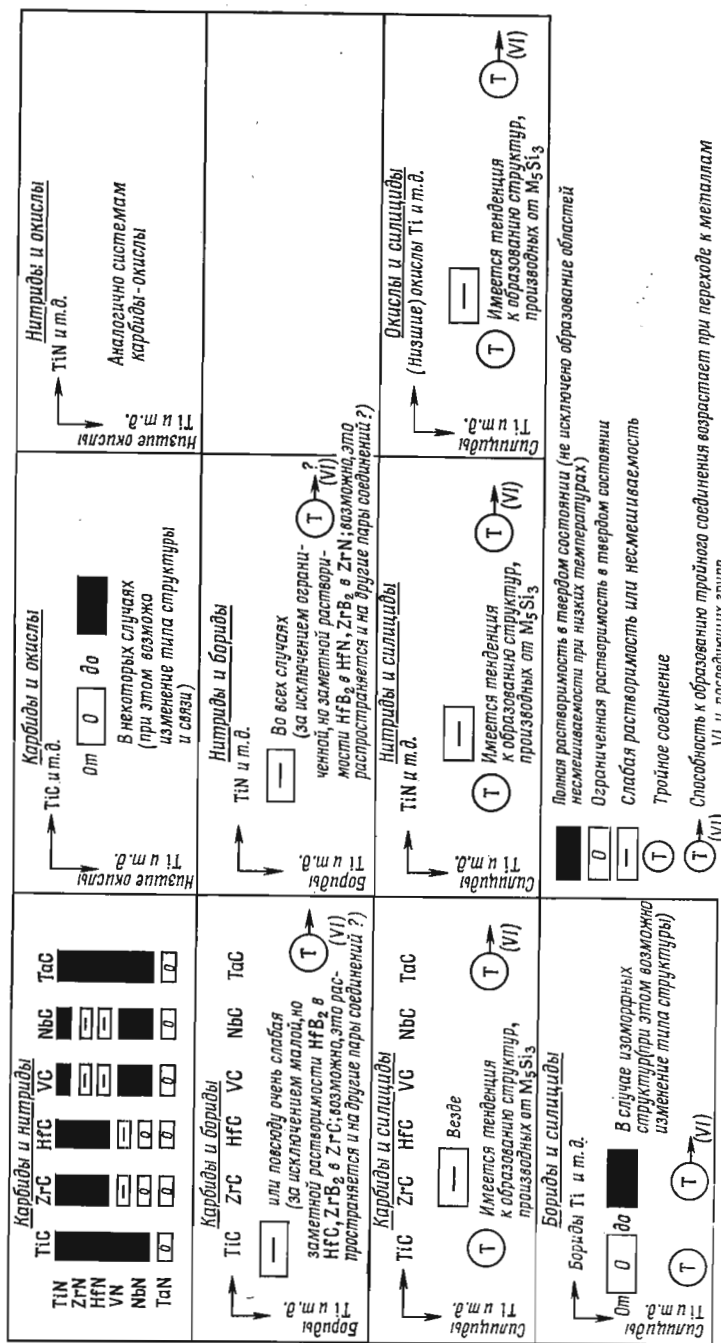
соотношения фаз возможны лишь при средних температурах, т. е. ниже 500°C (науглероживающая обработка нитридов железа в атмосфере CO). Выше этой температуры дикарбид железа замещается цементитом, хотя при повышенных содержаниях азота известные нитриды железа продолжают существовать до более высоких температур. (Необходимо напомнить и подчеркнуть, что все эти карбиды, нитриды и карбонитриды железа являются в действительности метастабильными структурами, а истинное равновесие достигается между α - и γ -Fe и графитом или газообразным азотом.)

Для более подробного рассмотрения структур и изменений периодов решеток обнаруженных фаз (ζ -, χ -, ϵ -, γ' -карбонитриды) следует обратиться к оригинальным работам Джека [2] (в особенности к статье 1948 г. [2a]). Один из важнейших его выводов состоит в том, что эффективный атомный радиус углерода в ϵ - и ζ -карбонитридах становится меньше эффективного атомного радиуса азота. Это обусловлено общим, хотя и анизотропным сжатием при замещении азота углеродом; в низших (C, N)-фазах (в цементите или Fe_4N) так же как и в карбонитридах переходных металлов с низкими порядковыми номерами, например в $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, атом углерода еще сохраняет больший размер, чем атом азота, т. е. имеет обычно приписываемую ему величину.

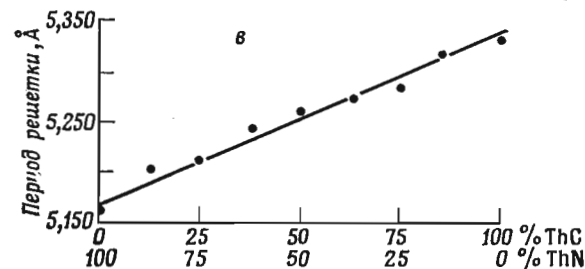
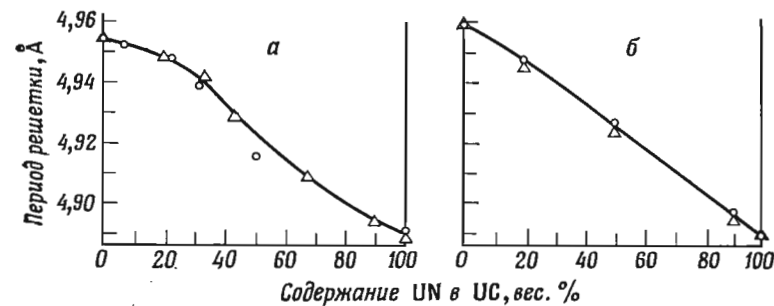


Фиг. 10.4. Тройные диаграммы состояния системы V—VC—VN (a), Nb—NbC—NbN (б) и Ta—TaC—TaN (в) [6a—c].

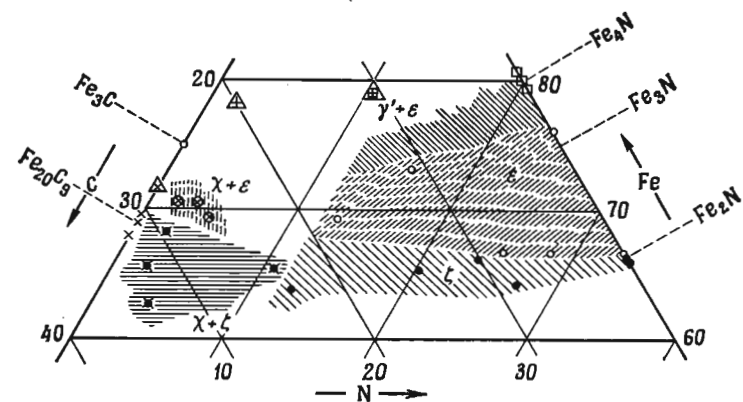
а — изотермический разрез в интервале $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$; б, в — изотермические разрез в интервале $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$.



Ф и г. 10.5. Взаимные растворимости пар соединений типа фаз внедрения, содержащих металлы IV и VA групп.



Ф и г. 10.6. Изменение периодов решетки в зависимости от состава для систем UC — UN (а, б) [13] и ThC — ThN (б) [14].
Способы получения образцов: а — плавлением; б — диффузией в твердой фазе.



Ф и г. 10.7. Диаграмма состояния тройной системы Fe — C — N (в области концентраций C и N 20—40 ат. %) при 450° C [2a].

Обозначение	Фаза	Обозначение	Фаза
+	α	●	ε
□	γ'	×	χ
○	ε	Δ	Fe ₃ C

Эти реакции играют большую роль в сталях, например при цементации и азотировании. Карбонитриды железа также тесно связаны с азотистым и углеродистым мартенситами. Последние сами образуют непрерывный ряд твердых растворов, но при низкотемпературном отпуске могут образовываться выделения карбонитридов в виде мелкодисперсных фаз. Этот процесс в сильной степени зависит от температуры, времени, предварительной термической обработки и, конечно, от отношения C/N и степени прохождения диффузии. Он может контролироваться и направляться в нужную сторону посредством введения в сталь *легирующих присадок*. Аналогично образуются карбонитриды марганца [2b]; в то же время существует и карбонитрид кобальта $\gamma\text{-Co}_3$ ($\text{Co}_{0,18}\text{N}_{0,82}$) [2d], изоморфный и образующий непрерывный ряд твердых растворов с $\gamma\text{-Co}_3\text{N}$, имеющим гексагональную решетку (гл. 5), и $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Кроме того, Джек [2c] обнаружил карбонитрид никеля $\epsilon\text{-Ni}_3$ (C, N), изоморфный $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$.

Представляется вероятным, что простейшие гексагональная и кубическая структуры, свойственные нитридам металлов группы железа, в отличие от карбидов этих металлов должны стабилизироваться посредством добавления переходных металлов с меньшим атомным номером — Cr, а также Mo и V, если последние растворимы в карбиде (см. дополнительную литературу в конце главы).

Эти сложные карбонитриды способны зарождаться из матрицы по границам зерен и субзерен, а на ранней стадии — в виде атмосфер (C + N) вокруг дислокаций (атмосферы Коттрелла); они оказывают значительное влияние на прочность материала. При использовании тонких пленок из материалов этого типа в электронном микроскопе наблюдались отчетливо выраженные гребни на границах зерен [16] (образуются при пересечении частицами карбонитрида поверхности во время электроутонения слоя) и скопления вокруг этих границ атомов C и N.

Здесь не будут рассматриваться карбонитриды непереходных металлов; упомянем лишь о существовании устойчивых соединений [17], например $\text{Al}_3\text{C}_3\text{N}$ (гексагональная структура, $a = 3,280$, $c = 21,55$ кХ; $M = 2$), которые могут играть определенную роль в сталях, содержащих алюминий.

Вообще же можно отметить, что уменьшение устойчивости и исчезновение соединений в системах с переходными металлами более высоких атомных номеров, наблюдаемое в случае карбидов и нитридов, очевидно, имеет место также и в случае карбонитридов. Это явление может не наблюдаться у других смешанных соединений типа фаз внедрения, у которых внедряющиеся пары атомов менее схожи; в этом случае тройные соединения могут быть более устойчивыми, чем бинарные.

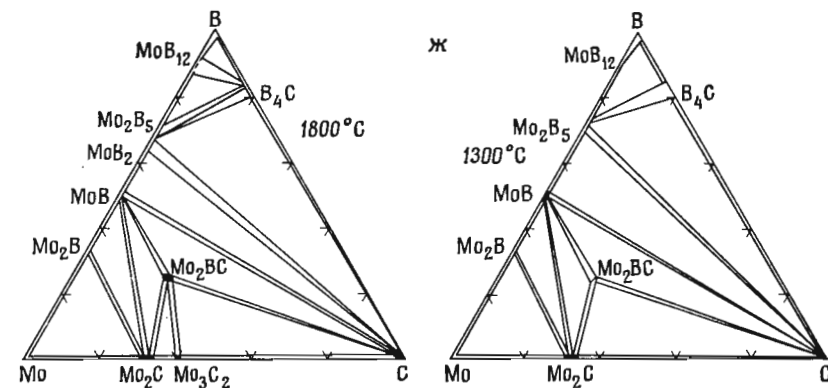
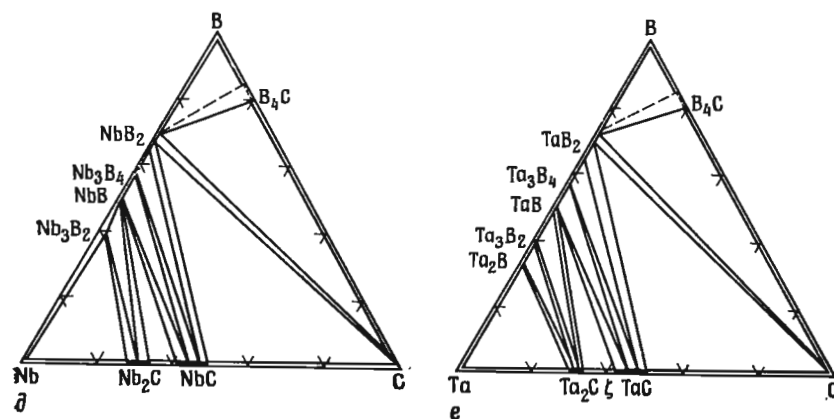
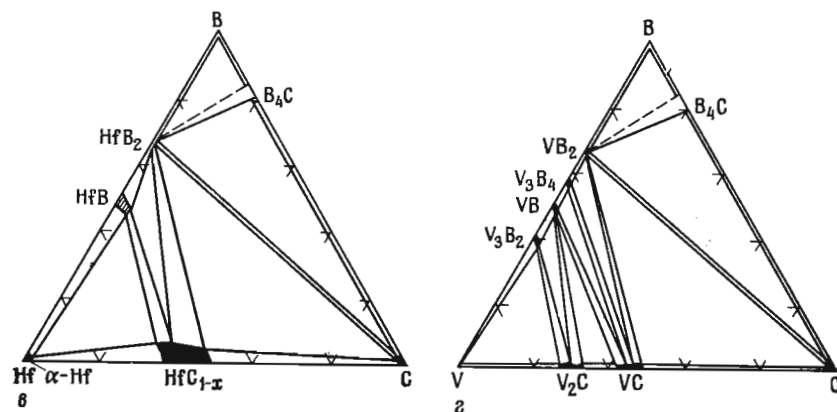
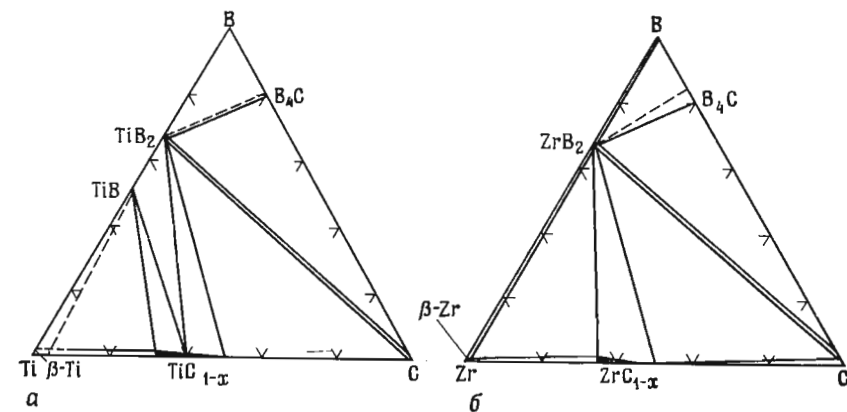
10.3. Карбобориды

	B	C
Атомный радиус r , Å	0,86 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,77
Отношение r_B/r_C	$\sim 1,1$	
Номер группы	IIIB	IVB
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

В то время как атом углерода всегда внедряется в решетку переходных металлов, атом бора хотя обычно и является атомом внедрения, но по своему размеру находится на границе, за пределами которой внедрение уже невозможно. Это различие обуславливает основные особенности как структуры, так и свойств соединений, содержащих атомы C и B. Образование тройных карбоборидов возможно, но чаще такие соединения образуются с металлами последних групп периодической системы.

Группа IV. Система Ti — C — B не содержит тройных соединений, и чрезвычайно устойчивые соединения TiB и TiB₂ находятся в равновесии непосредственно с TiC (фиг. 10.8 а) [18a]. Между этими фазами вряд ли существует сколько-нибудь заметная взаимная растворимость, поэтому основной особенностью системы является устойчивое сосуществование почти чистого карбида с боридом. Твердый и устойчивый карбид бора B₄C появляется при избытке бора вместо графита. Он находится в равновесии скорее с TiB₂, чем с карбидом [19]. Смеси TiC + B₄C при температуре выше 1920° C вступают в реакцию, образуя TiB₂, свободный углерод и борид титана с более высоким содержанием бора, чем в TiB₂ (это, однако, до сих пор не нашло подтверждения). В квазибинарном разрезе TiB₂ — B₄C при 1900° C образуется простая эвтектика [20], содержащая 70 мол. % B₄C. Гич и Джонс [1] и Самсонов [21a] исследовали также квазибинарный разрез TiC — TiB₂. Было отмечено весьма сильное различие между фазой TiC_{1-x} и сосуществующими фазами TiB и TiB₂ в отношении протяженности областей нестехиометрического состава, что является прямым следствием структурных различий боридов и карбидов, обсуждаемых в настоящем разделе.

Тройные системы Zr — C — B и Hf — C — B обладают большим сходством [18b] с системой Ti — C — B (фиг. 10.8, б и в). Здесь



Ф и г. 10.8. Изотермические разрезы диаграмм состояния тройных систем типа $M - C - B$, где M — металл IV—VIA групп.

Диаграмма	Система	Температурный разрез, °C	Источник
а	Ti — C — B	1400	[18a]
б	Zr — C — B	1400	
в	Hf — C — B	1500	
г	V — C — B	1450	
д	Nb — C — B	1750	[23]
е	Ta — C — B	1750	
ж	Mo — C — B	1800 и 1300	
з	W — C — B	1700	

также карбиды MC_{1-x} находятся в равновесии с боридами MB_2 . Удивительно, однако, что соединение «ZrB», аналогичное TiB и HfB, в этой системе не существует. Весьма интересной особенностью является возможность растворения в карбидах с кубической решеткой ограниченных количеств бора, увеличивающихся в последовательности $TiC_{1-x} \rightarrow ZrC_{1-x} \rightarrow HfC_{1-x}$ и при возрастании x . Это свидетельствует о том, что дефектные места в подрешетке углерода в карбиде могут быть частично заполнены атомами бора; так, в HfC может растворяться до 6 ат. % В. Однако обратная растворимость С в бориде не наблюдается. Экспериментальные исследования Глезером [22] системы $Zr-C-B$ и родственных ей систем показали, что в результате реакции ZrC с В или B_4C при высоких температурах образуется весьма устойчивое соединение ZrB_2 .

В противоположность системам с металлами IV группы в системе $Th-C-B$ содержатся тройные карбобориды (это обстоятельство более целесообразно обсудить ниже при рассмотрении системы $U-C-B$).

Группы V и VI. Исследования тройных систем, содержащих С, В и переходные металлы V и VIA групп, были проведены также исследователями из Планзее [23]. На фиг. 10.8 представлены изотермические разрезы диаграмм состояния следующих систем: $V-C-B$ (а), $Nb-C-B$ (б), $Ta-C-B$ (в), $Mo-C-B$ (г) и $W-C-B$ (д).

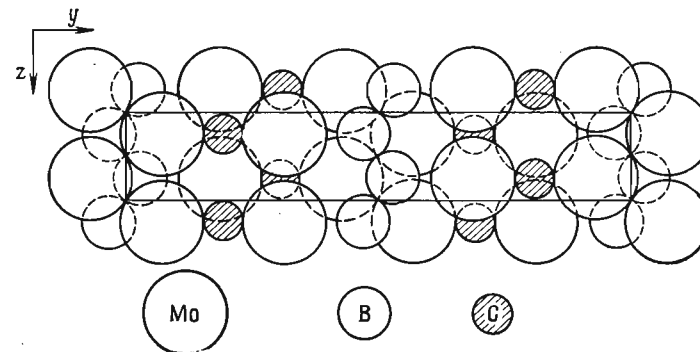
В системах на основе элементов V группы тройных соединений не наблюдается, при этом простые карбиды и бориды непосредственно находятся в равновесии, как показано на фигуре. Полное сходство систем на основе элементов V, Nb и Ta вполне очевидно. Взаимная растворимость пренебрежимо мала, и области гомогенности карбидов также находятся в равновесии с последовательным рядом стехиометрических боридов²⁾.

В противоположность этому в системе $Mo-C-B$, в основе которой лежит элемент VIA группы, имеется тройное соединение Mo_2CB ; при этом весьма строго соблюдается стехиометрия, как это характерно для карбидов. Новый карбоборид весьма устойчив, тверд, обладает высокой температурой плавления ($\sim 2800^\circ C$) и плавится не разлагаясь. По данным работы [25], Mo_2CB имеет ромби-

¹⁾ В результате исследования тройных систем в Планзее были произведены также новые определения составов указанных карбидов и боридов, их структур и периодов решеток; эти результаты хорошо совпадают с данными, приведенными в предыдущих главах книги. Необходимо подчеркнуть, что в указанной работе исследования осуществлялись на образцах, полученных горячим прессованием порошков, поэтому возможны отличия в фазовых равновесиях по сравнению с данными для плавных образцов.

²⁾ Огнеупорные материалы на основе борокарбидов тантала и боронитридов титана были разработаны Форни и Маршаллом [24]. Необходимо отметить, что материалам, в основе которых лежат рассматриваемые в настоящем разделе системы, уделялось много внимания в прикладных исследованиях.

ческую элементарную ячейку со следующими периодами: $a = 3,086$, $b = 17,35$, $c = 3,047$ Å; $M = 4$. Подробное исследование структуры Mo_2CB (фиг. 10.9) показывает, что она является компромиссной между структурой MoB и структурами различных типов MoC. В самом деле, эту тройную фазу можно рассматривать как моноборид на основе δ -MoB, стабилизированный углеродом, с наличием цепочек бора, характерных для моноборидов (см. фиг. 6.3 и др.).



Фиг. 10.9. Структура тройной фазы Mo_2CB [25].

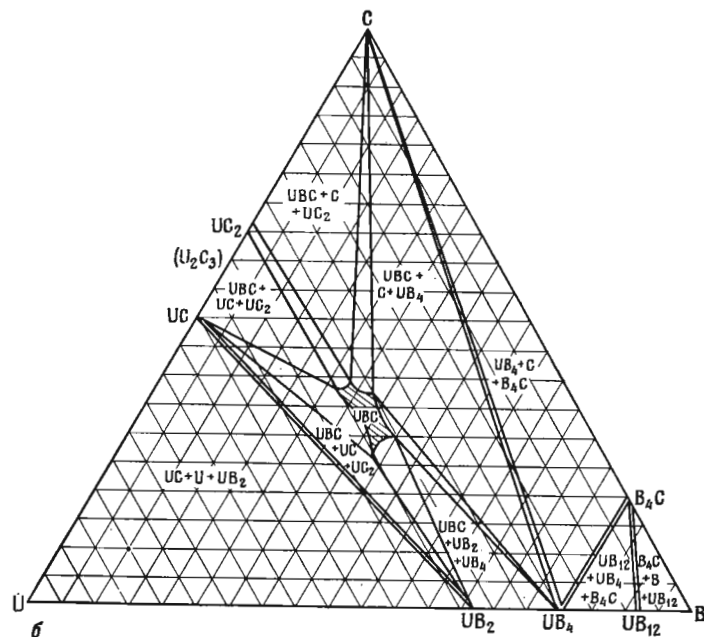
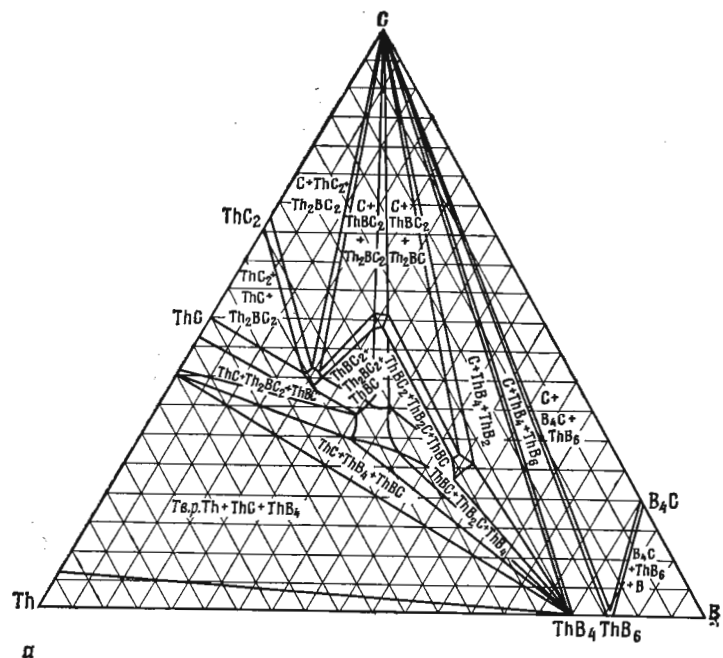
Атомы, видимые полностью, расположены на высоте $x = 0$; атомы, видимые частично, расположены на высоте $x = 1/2$.

Можно считать, что углерод внедряется в октаэдрические поры. (Иейчко и др. [25] пытались получить соединения типа Mo_2CB на основе других переходных металлов, но им это не удалось.)

Аналогичного тройного соединения в системе $W-C-B$ (фиг. 10.8, д) не существует. Это представляется аномальным, однако такое явление может быть связано с хорошо известной проблемой «MoC», т. е. известной структурной неустойчивостью монокарбида молибдена (гл. 4) в отличие от стабильной структуры карбида WC, находящегося в равновесии с WB. Можно рассматривать образование тройного соединения Mo_2CB как стремление отодвинуть дестабилизацию монокарбида (или, наоборот, как попытку с помощью бора образовать устойчивую структуру «монокарбида молибдена»).

Рассмотрение всех систем борокарбидов с металлами групп $IV \rightarrow V \rightarrow VIA$ показывает также, что если в системах, включающих элементы первых двух групп, в равновесии с углеродом могут находиться только дибориды, то в системах, включающих элементы группы VIA, в равновесии с углеродом могут находиться более низкие формы боридов, поскольку в этом случае карбиды становятся значительно менее устойчивыми.

В статьях Глазера, посвященных системам (металл $IV \rightarrow VIA$ групп) — $C-B$ [22а, б], показано, что дибориды вообще значительно более устойчивы, чем карбиды тех же металлов, и что полная



Фиг. 10.10. Диаграммы состояния тройных систем Th — C — B (а) и U — C — B (б) [28].

устойчивость достигается в контакте с углеродом. В этих и других работах (например, [26]) описаны первые эксперименты по осуществлению взаимодействия между карбидами и боридами, однако оценка устойчивости образовавшихся соединений в них отсутствует.

До настоящего времени было проведено очень мало систематических исследований диаграммы состояния $\text{Cr} - \text{C} - \text{B}$. Однако сейчас твердо установлена важная для технологов возможность растворения значительных количеств бора в карбиде хрома Cr_{23}C_6 (вплоть до образования тройного соединения — борокарбида хрома). Положение атомов бора в этой структуре определено Штадельмайером и др. [27] (в этой работе приводятся также дискуссии по электронной структуре этого и других изоморфных соединений типа M_{23}C_6 ; см. гл. 6).

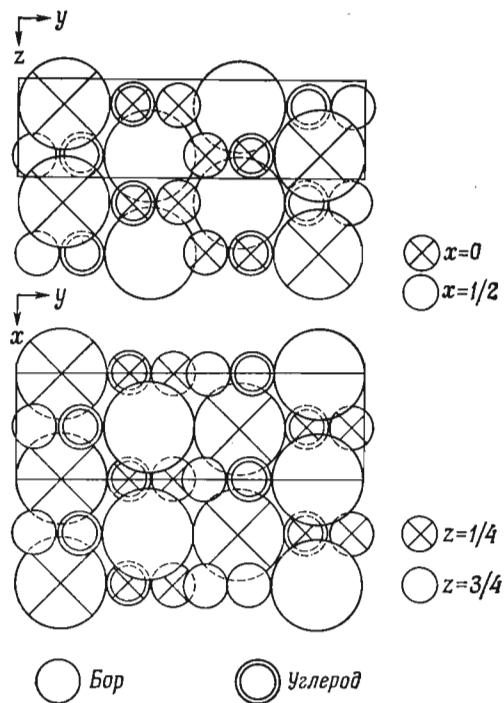
Актиниоды. Диаграммы состояния систем $\text{Th} - \text{C} - \text{B}$ [28b] и $\text{U} - \text{C} - \text{B}$ [28a] изображены на фиг. 10.10. Обе системы характеризуются образованием тройного соединения. В системе $\text{U} - \text{C} - \text{B}$ это соединение имеет приблизительный состав UCB , но со значительной областью гомогенности. Соединение находится в равновесии с UC , UC_2 , C , UB_2 и UB_4 . В то же время между UC и UB_2 и между UB_4 и графитом существует квазибинарное равновесие. Новая тройная фаза, несомненно, лежит на квазибинарном разрезе $\text{UC}_2 - \text{UB}_2$. Действительно, можно рассматривать образование этой фазы как структурно необходимую переходную ступень распределения атомов бора и углерода, промежуточную по отношению к их распределению в исходных соединениях. Фаза UCB имеет ромбическую структуру с пространственной группой D_{2h}^{11} (фиг. 10.11) [28a]; периоды решетки (в Å) составляют: для фазы с 25 ат. % В и 40 ат. % С $a = 3,591$, $b = 11,95$, $c = 3,372$ а для фазы с 40 ат. % В и 25 ат. % С $a = 3,591$, $b = 11,96$, $c = 3,346$. Эта структура родственна структурам типа Cr_3B и ZrSi_2 .

Система $\text{Th} - \text{C} - \text{B}$ более сложна. Здесь обнаружены четыре карбоборида: ThCB_2 , ThCB , ThC_2B и $\text{Th}_2\text{C}_2\text{B}$; возможны и другие соединения (см. фиг. 10.10, на которой изображены равновесные состояния). Одно из этих соединений — ThCB_2 — имеет гексагональную структуру, родственную типу C32 , встречающемуся у простых боридов. Периоды его решетки следующие (в Å): со стороны, богатой углеродом, $a = 3,868$, $c = 3,840$ и со стороны, богатой бором, $a = 3,860$, $c = 3,793$. Структуры других соединений пока еще не расшифрованы, но структура ThCB родственна структуре UCB . Характерной особенностью обеих систем (с U и с Th) является полная нерастворимость углерода в бориде и бора в карбиде.

Обзор термодинамики реакций в системах $\text{M} - \text{C} - \text{B}$ (и $\text{M} - \text{N} - \text{B}$), включая данные о теплотах образования, приведен в работе Брюэра и Харалдсена [29] ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Th}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$ и W). Построенные ими полусхематические диаграммы, показываю-

щие главные связи, приведены на фиг. 10.12. Эти данные можно сравнить с приведенными выше результатами, полученными в Планзее.

Группы VII и VIII. В системах, содержащих переходные металлы последних групп, продолжают образовываться тройные фазы (борокарбиды), правда, менее устойчивые; их структуры усложняются по мере возрастания отношения Хэгга.



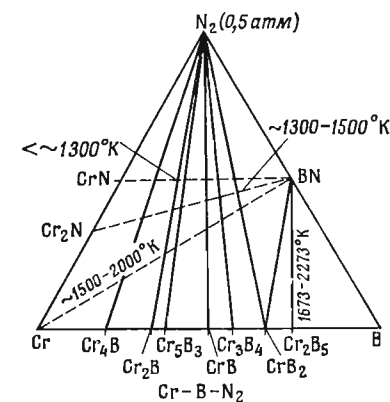
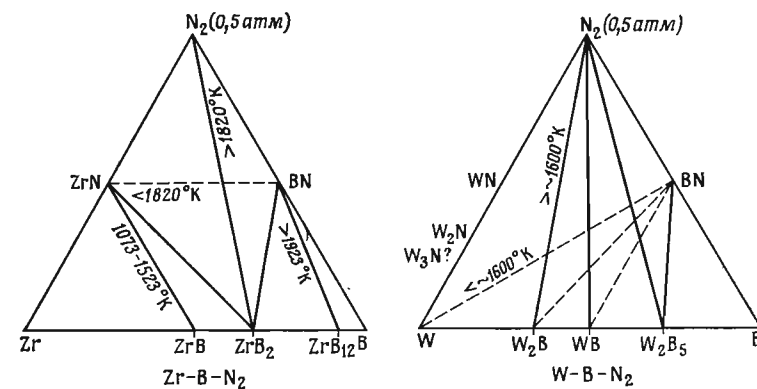
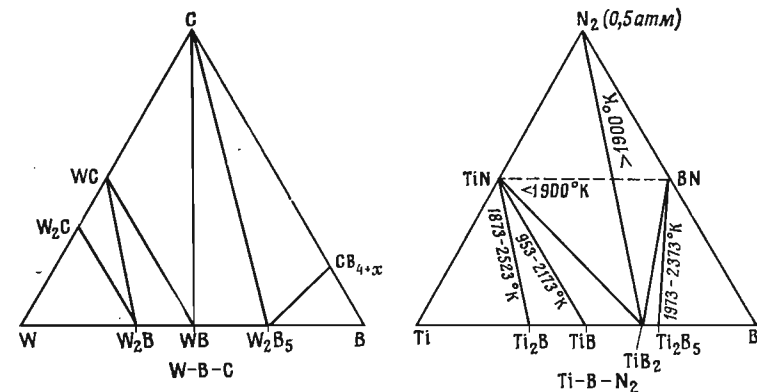
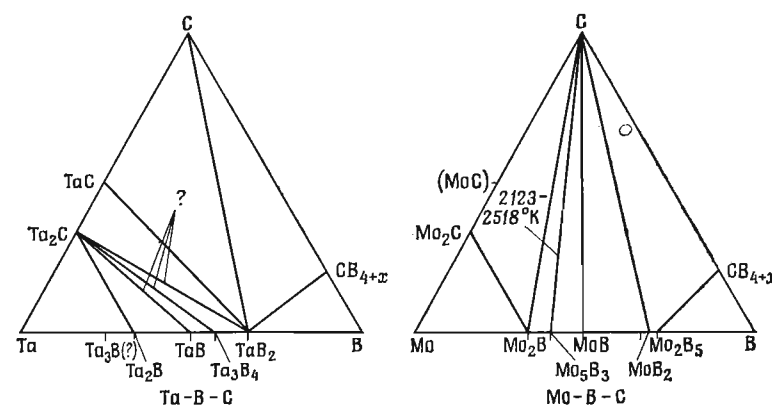
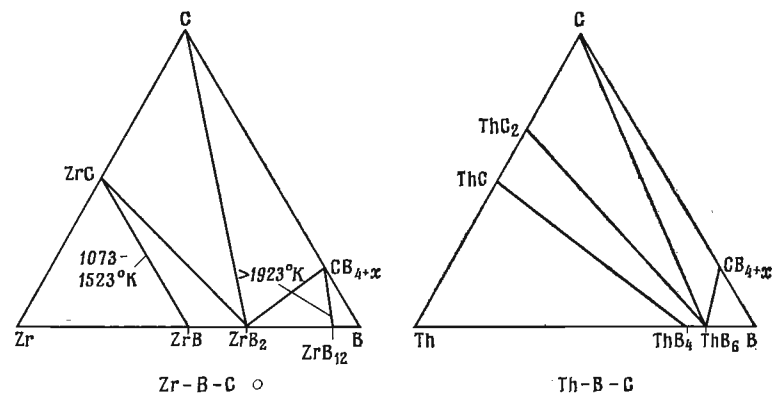
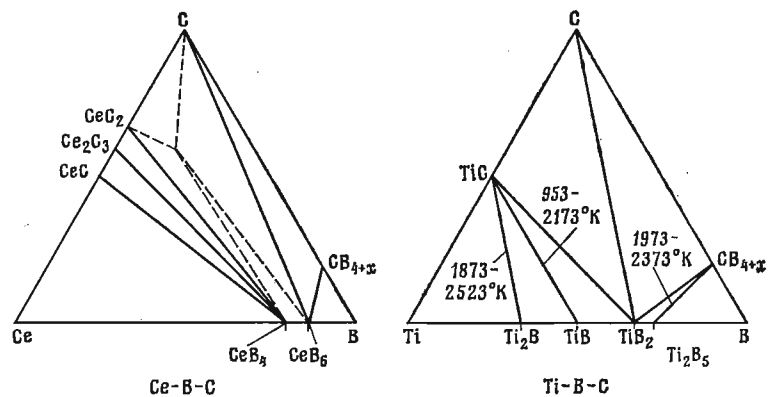
Фиг. 10.11. Структура тройной фазы UBC [28].

Большое число работ посвящено исследованию системы Fe — C — B в связи с тем очевидным интересом, который она представляет для свойств сталей. Бор может растворяться в Fe_3C в значительных количествах, а углерод — в обоих боридов Fe_2B и FeB . Николсон [30] обнаружил эффект замещения бором углерода в цементите и показал, что это вызывает значительное изменение размеров решетки. Такое изменение происходит не равномерно по всем осям, как можно было ожидать, а анизотропно — путем сжатия вдоль осей a и c ($a = 4,5150 \div 4,4500 \text{ \AA}$, $c = 6,7480 \div 6,6685 \text{ \AA}$ соответственно при отсутствии и при максимальном содержании бора) и путем расширения вдоль оси b ($5,0790 \div 5,4052 \text{ \AA}$) ромбической

элементарной ячейки. Сказанное свидетельствует о том, что может происходить замещение бором как атомов C, так и атомов Fe, вероятно, с преимущественным распределением атомов B по кристаллографическим плоскостям цементита. Это известное свойство бора, содержащегося в твердых растворах на основе железа; оно является следствием граничных размеров атома бора. Однако структура такого „бороцементита“ пока еще не установлена; представляется целесообразным провести исследования с помощью дифракции нейтронов для определения положения атомов B и C.

Известно также [30], что при 1000°C бор может замещать углерод в цементите Fe_3C вплоть до 80 ат. % B, образуя соединение $\text{Fe}_3\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,8}$. При увеличении содержания бора насыщение магнитных моментов и точка Кюри увеличиваются одинаково. (В статье Николсона [30] рассматривается также процесс замещения B и N с точки зрения электронной структуры атомов.) Однако одной из главных особенностей системы является существование борокарбида железа $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, изоморфного Cr_{23}C_6 [31]. Указанное обстоятельство, очевидно, свидетельствует о стабилизации этой структуры с помощью бора (фиг. 4.7) в системах с металлами более правых групп периодической системы, а также позволяет предположить существование изоморфного соединения, содержащего марганец. Тогда формула может быть представлена в следующем общем виде: $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_{23}(\text{Mo}, \text{W})_2(\text{C}, \text{B})_6$. (Эта формула объединяет и дальнейшие аналоги соединения M_{23}C_6 , включая соединения с металлами подгруппы B, такими, как Al, Zn и т. п., — так называемые фазы Штадельмайера, которые должны быть растворимы в указанном выше соединении; см. гл. 4.)

Этот карбоборид железа изучен наиболее полно [27b]; состав его определяется формулой $\text{Fe}_{23}\text{C}_3\text{B}_3$; здесь имеется значительная область гомогенности по C и B. Это видно из фиг. 10.13, на которой изображен Fe-углерод диаграммы Fe — C — B в виде проекции поверхностей ликвидуса, а также изотермическое сечение диаграммы при 800°C . Приведенные данные свидетельствуют о том, что фаза «т» плавится конгруэнтно. Период решетки a при переходе от стороны, богатой C, к стороне, богатой B, изменяется от $10,59_4$ до $10,62_8 \text{ \AA}$. Двумя сопутствующими фазами являются упоминавшийся выше борсодержащий цементит, разделенный τ -фазой на две сосуществующие группы, и Fe_2B , содержащий углерод. Однако „бороцементит“, так же как и обычный цементит Fe_3C , остается метастабильным и, как было показано, распадается со временем на $\text{Fe}_3\text{C}_3\text{B}_6 + \text{C}$. Одним из примечательных свойств системы является тесная связь тройной фазы с γ -твердым раствором (аустенитом). Интервал существования τ -фазы распространяется только на ширину сосуществования ее с областью аустенита ($\gamma + \tau$), что приводит к возникновению структуры $\alpha + \text{цементит}$ с любой стороны от указанной области. Это полностью находится в согласии со структурным сходством между карбидом

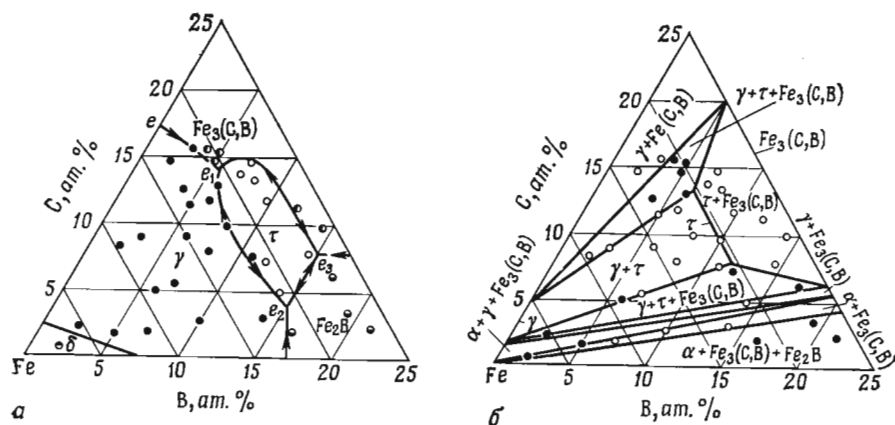


Ф и г. 10.12. Диаграммы состояния тройных систем $M-B-C$ и $M-B-N$ [29].

Ф и г. 10.12. (продолжение)

$M_{23}C_6$ и аустенитом, обсуждавшимся в гл. 4, и характером выпадения этой фазы из аустенита (например, в нержавеющих сталях).

Влияние бора на механические свойства сталей (см. гл. 6) может быть значительным и часто весьма полезным, но, поскольку оно в большой мере зависит от характера выделений боридов на границах зерен и на ранних стадиях от типа сегрегаций атомов В и С вокруг дислокаций, одновременное присутствие следов углерода



Ф и г. 10.13. Fe-углерод диаграммы состояния системы Fe — C — В [27b]. а — проекция поверхности ликвидуса, ● — сплавы, содержащие эвтектику; б — разрез при 800°С.

и бора может значительно изменить его, воздействуя на природу выпадающих фаз. Это обстоятельство может иметь решающее значение, так как растворимости В и С в α - и γ -железе (и в сталях на их основе) очень малы (см. гл. 3) и сравнимы по порядку величины.

Имеется очень мало сведений относительно равновесных систем, содержащих бор, углерод и другие металлы VII и VIII групп, а также об образующихся в них фазах (например, относительно систем Mn — В — С, Ni — В — С, металл платиновой группы — В — С). Очевидно, это открывает широкие перспективы для будущих исследований.

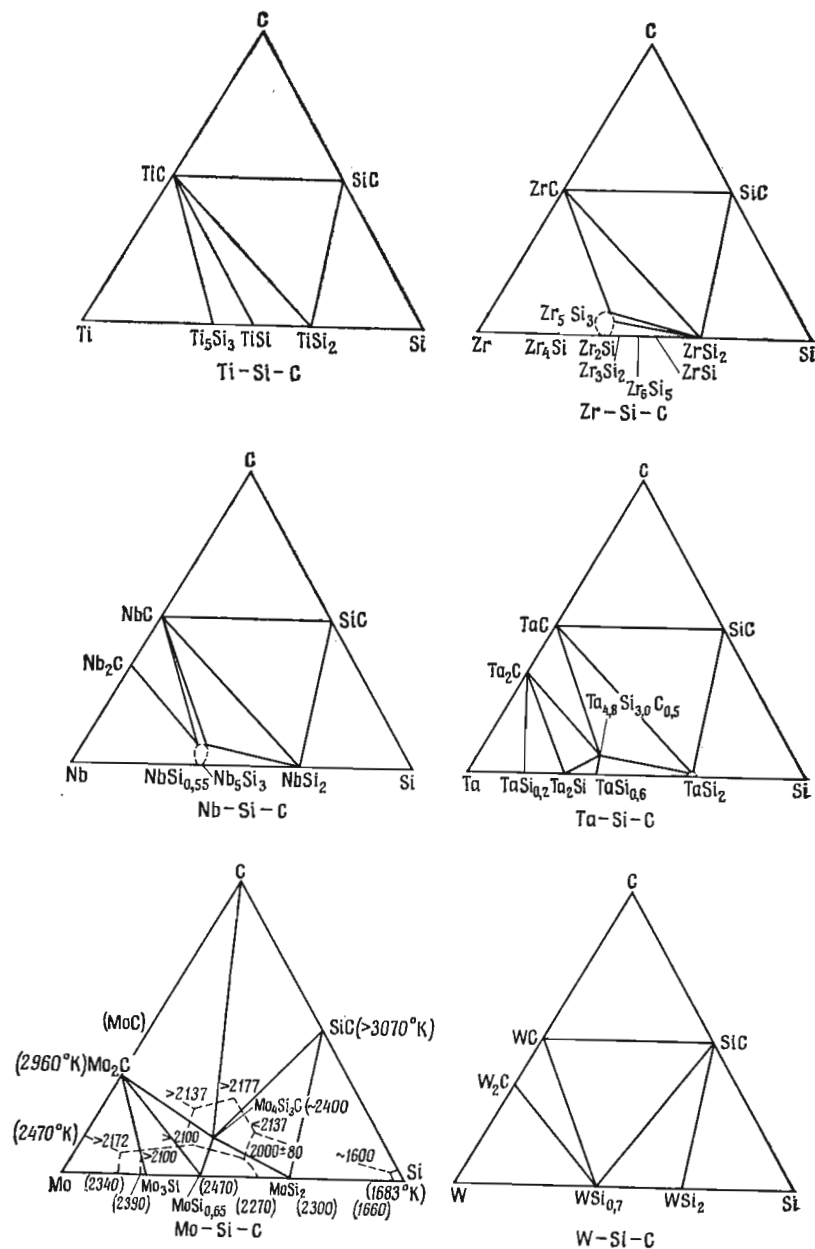
Одна из частных проблем заключается в следующем: можно ли ожидать, что карбобориды существуют в значительно большем числе, чем установлено до настоящего времени? Этот вопрос возникает в связи с неустойчивостью карбидов металлов последних групп и существованием устойчивых боридов (см., например, гл. 6 — бориды группы платины).

10.4. Карбосилициды

	Si	C
Атомный радиус r , Å	1,17 (при взаимодействии с различными металлами имеет разные значения)	0,77
Отношение r_{Si}/r_C	~1,5	
Номер группы	IVB	
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^2$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

Особенности сочетания C — Si заключаются в том, что атомы C имеют маленький размер и всегда располагаются в междоузлиях металлической решетки, тогда как атомы Si — элемента, являющегося аналогом углерода, — имеют размер, гораздо больший. Исследование карбосилицидов переходных металлов ведется весьма активно как в связи с изучением керамических соединений, так и в связи с разработкой технологии производства сталей, содержащих металлы последних групп. (Такое сочетание обусловлено частично требованиями процесса производства стали и частично желанием создать сплавы с заранее заданной структурой и свойствами.) Тройные соединения образуются во многих системах, но в образовании этих фаз проявляется зависимость от положения металла в периодической системе элементов.

Весьма обширные исследования составов и термодинамических свойств тугоплавких силицидов, содержащих углерод (и азот; см. ниже), были выполнены Брюэром и Крикоряном [29b], изучавшими относительную устойчивость силицидов и карбидов, теплоты образования соединений и кинетику реакций. Некоторые из тройных диаграмм состояний систем типа M — Si — C изображены на фиг. 10.14. Они несколько схематичны и неполны. Эти диаграммы относятся к «высоким температурам», однако они не отображают определенного изотермического сечения и предназначены главным образом для указания основных связей между фазами и констатации факта их существования. На фиг. 10.14 представлены системы Ti — Si — C, Zr — Si — C, Nb — Si — C, Ta — Si — C, Mo — Si — C и W — Si — C (см. также аналогичную работу Брюэра и Харолдсена [29a], посвященную исследованию обсуждавшейся выше системы M — В — С). Эта работа предшествовала большому количеству



Фиг. 10.14. Диаграммы состояния систем $M-Si-C$ [29b].

исследований, выполненных в Планзее (см. ниже); полученные различными авторами результаты в большей части совпадают.

IV группа. TiC и ZrC находятся в равновесии со всеми силицидами ¹⁾. Существование тройного соединения в этих системах пока еще не установлено; отмечается значительная растворимость углерода в Zr_5Si_3 , что ведет к стабилизации этой фазы.

V и VI группы. В сплавах металлов V группы (Nb — Si — C и Ta — Si — C) происходит образование силицидов с растворением в них некоторого количества углерода, а в сплавах металлов VI группы (Mo — Si — C) образуется очень устойчивое тройное соединение ($\sim Mo_4Si_3C$) с заметной областью гомогенности. Соединение имеет гексагональную структуру типа $D8_8$; периоды решетки $a = 7,285$, $c = 5,242$ Å; теоретическая плотность $6,62$ г/см³. Примечательно, что тройное соединение образуется на основе MSi_2 (а не на основе более устойчивых силицидов) и затем приходит в равновесие с карбидами M_2C и MC . Тройное соединение, несомненно, лежит на квазибинарном разрезе $MoSi_2 \leftrightarrow Mo_2C$, тогда как в системах с металлами V группы имеются разрезы $NbSi_2 - NbC$ и $TaSi_2 - TaC$. В случае Ta существует «тройная» фаза $Ta_{4,8}Si_3C_{0,5}$ со структурой типа Mn_5Si_3 ; она изоморфна соединению Ta_5Si_3 и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов. Структура типа Mn_5Si_3 , вообще говоря, стабилизируется добавками C, O или N к чистому силициду, который при отсутствии добавок имеет другую структуру.

К значениям теплот образования чистых силицидов (табл. 7.1) можно добавить два значения теплот образования карбосилицидов (по данным Брюэра):

$$\frac{1}{3} Mo_4Si_3C_2 \quad \Delta H_{298} = -19,5 \pm 2 \text{ ккал/г-атом Si};$$

$$\frac{1}{3} Ta_{4,8}Si_3C_{0,5} \quad \Delta H_{298} = \text{от } -20 \text{ до } -74,7 \text{ ккал/г-атом Si}.$$

В отличие от системы Mo — Si — C в системе W — Si — C чистое тройное соединение не обнаруживается; этот вывод находится в хорошем согласии с результатами более поздней работы, выполненной в Планзее, в которой было показано, что для образования тройного соединения необходимо добавление некоторого количества кислорода или азота. Во всех работах отмечалось, что простые силициды не могут существовать в присутствии свободного углерода (в отличие от систем $M-C-B$ [29a], в которых простые бориды могут сосуществовать с углеродом). Чрезвычайно устойчивый карбид кремния SiC и графит находятся в равновесии непосредственно с монокарбидом.

¹⁾ Ограниченные области гомогенности карбида MC_{1+x} , не показанные на фиг. 10.14, дополнительно разделяют фазовые области в последовательности от низших силицидов к высшим.

Необходимо напомнить, что структура $D8_8$, присущая чистым силицидам металлов IV группы, может быть стабилизирована в решетке силицидов металлов последних групп посредством введения некоторого количества углерода (или других элементов внедрения с маленькими атомами; см. гл. 7). Это теперь становится очевидным. Во всех системах, содержащих металлы VI группы, имеются тройные силикокарбиды со структурой типа $D8_8$. Их состав и периоды решетки [18с, 32] следующие:

	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
$\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$	6,97 ₉	4,71 ₆	0,67 ₆
$\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$	7,27	5,02	0,69
$\text{W}_{5-x}\text{Si}_{3-y}(\text{C}, \text{N}, \text{O})_{x+y}^1$	7,28	4,84	0,67 ₅

В противоположность этому чистые силициды с отношением $M/\text{Si} = 5/3$ имеют структуры, указанные в табл. 7.1. Требуется добавление всего лишь незначительных количеств углерода, чтобы их структуры видоизменились. Что касается системы $\text{W} - \text{Si} - \text{C}$, то Парте и др. [32b] считают, что у чистых силикокарбидов тройной фазы не существует, т. е. что Брюэр и Крикорян [29b] были правы и присутствие некоторого количества азота и кислорода в данном случае существенно необходимо для стабилизации содержащей вольфрам структуры типа $D8_8$ ²). Это является хорошей иллюстрацией сложной природы фазовых превращений, вызываемых лишь незначительной разницей в содержании элементов внедрения в этих силицидах. Аналогично Брюэр и Крикорян [29b] показали, что в системе, содержащей металл V группы, тройная фаза со структурой $D8_8$ (структура типа $M_5\text{Si}_3$) может быть стабилизирована только введением азота; при этом образуются фазы $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ и $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ (возможно, и $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_x$?). В системах, содержащих металл IV группы, стабилизация может быть достигнута с помощью кислорода с образованием соединения $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ (возможно, также $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ и $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{O}_x$?). Предполагается существование значительных областей нестехиометрического состава, т. е. наличие углеродных вакансий.

Относительно системы $\text{Cr} - \text{Si} - \text{C}$ имеется очень мало данных, однако наблюдения, проведенные над промышленными сплавами хрома с кремнием, содержащими небольшие количества углерода, представляют определенный интерес [34]. При содержании Si от 25 до 42 вес. % и C ниже 0,04% углерод находится в твердом растворе; однако при 0,06% C было обнаружено выпадение «карбидной фазы», которая при увеличении содержания C (вплоть до 0,10%)

¹) Присутствие некоторого количества N и O здесь необходимо для стабилизации.

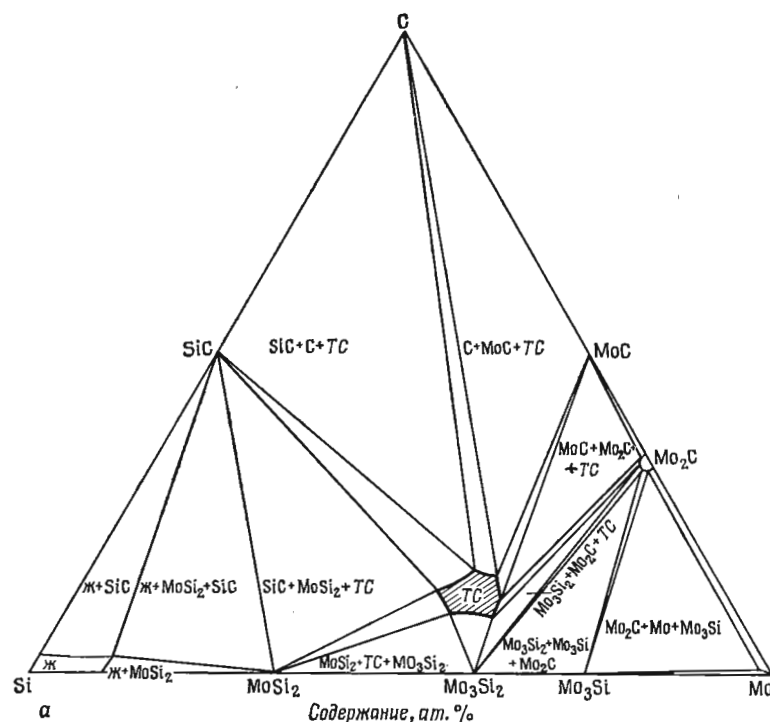
²) В подтверждение вышесказанному было установлено [33], что, хотя чистое тройное соединение « $\text{W}_5\text{Si}_3\text{C}$ » получить не удастся, оно может быть стабилизировано введением ограниченных количеств Cr или Mo; необходимо ввести 4,6 ат. % Cr или 11,5 ат. % Mo (замещающего W), чтобы образовалось соединение («W, Cr или Mo») Si_3C .

превращается в другой «карбид». Возможно, что один из них или даже оба эти «карбида» являются фактически силикокарбидами; в настоящее время это окончательно не установлено, хотя и представляется вполне возможным (ср. с системой $\text{Mo} - \text{Si} - \text{C}$, описываемой ниже). В то же время при более высоких содержаниях кремния (от 42 до 60%) таких выпавших фаз не образуется, поскольку углерод снова переходит в твердый раствор. Можно предположить, что в соединениях CrSi растворяются только следы углерода, а в соединениях CrSi_2 — значительные количества и что при содержании кремния, соответствующем середине интервала между этими соединениями, образуются тройные фазы.

На фиг. 10.15 изображена полная диаграмма состояния системы $\text{Mo} - \text{Si} - \text{C}$, построенная Новотным и др. [18с] в виде изотермического разреза при 1600° C и проекции поверхностей ликвидуса (по Кифферу и Бенезовскому [35]). Тройное соединение весьма устойчиво, плавится конгруэнтно (хотя лишь с небольшим максимумом) при 2070° C (температура плавления изменяется вдоль области гомогенности). Это соединение находится в непосредственном равновесии с C, SiC и MoC, а также с MoSi_2 и Mo_3Si_2 ; структура тройного соединения является производной от структуры MoSi_2 . С технологической точки зрения эти соединения, очевидно, представляют большой интерес в связи с использованием MoSi_2 , SiC, C и их композиций в качестве тугоплавких материалов.

VII и VIII группы. Что касается систем с металлами последних групп, то можно сослаться на работу Сёрси и Финни [36], исследовавших фазовые равновесия в тройных системах, содержащих рений и металлы платиновой группы с кремнием и углеродом. Из этой работы вытекает, что в равновесии находятся только силициды металлов и SiC, тройные же соединения отсутствуют. Известны также некоторые результаты рентгеновских исследований структур таких систем и некоторые термодинамические данные [36]. На фиг. 10.16 изображены исследованные диаграммы состояния систем $M - \text{Si} - \text{C}$, где $M = \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$ и Pt . Область устойчивости силицидов ограничена реакцией образования SiC; ее протяженность сильно отличается в системах с различными металлами.

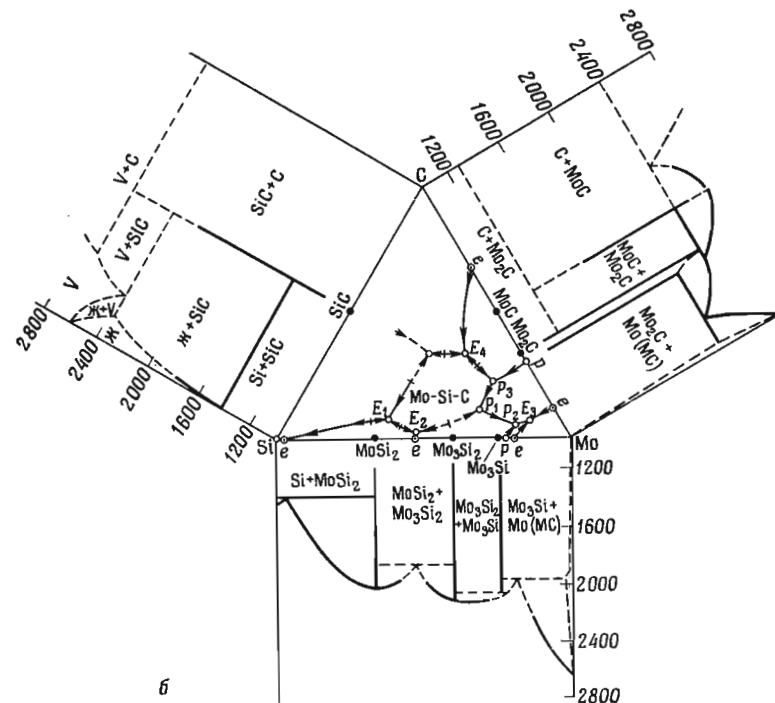
Количество работ, посвященных системе $\text{Fe} - \text{Si} - \text{C}$, огромно, поскольку в них затрагиваются многочисленные и разнообразные проблемы производства чугуна и стали. Кинетика превращений в сплавах железа с углеродом, сложная сама по себе, становится значительно сложнее при добавлении кремния, так как атом Si, который в соответствии со своей электронной структурой может замещать углерод, например в цементите, значительно превосходит атом C по величине. В действительности атом Si замещает атом Fe в ферритном твердом растворе, и то же самое, возможно, имеет место в Fe_3C . Однако известно также, что кремний дестабилизирует цементит, уже находящийся в метастабильном состоянии, и способ-



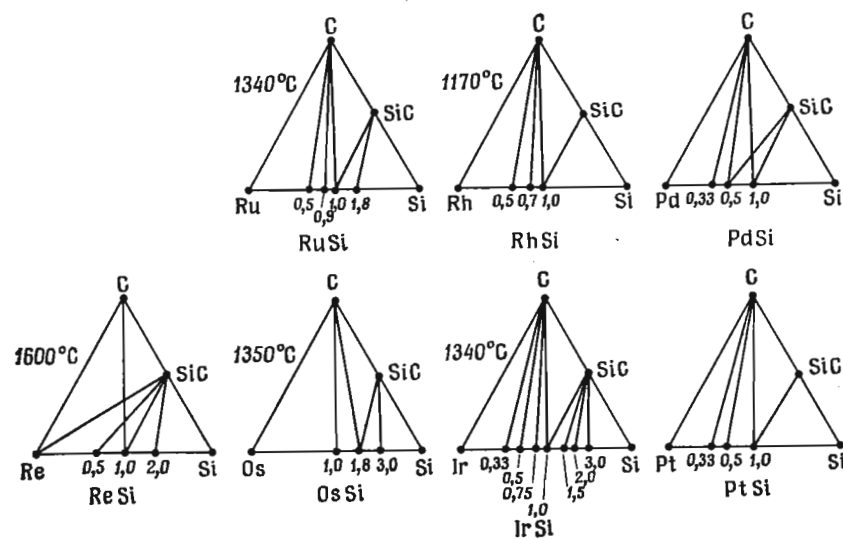
Фиг. 10.15

ствует его графитизации. Более того, в противоположность углероду кремний действует как стабилизатор феррита, сужая γ -область и приводя при более высоком содержании Si к соединению α - и δ -областей. Это видно из фиг. 10.17, на которой изображены политемические разрезы при разных содержаниях Si [37].

Вопрос о существовании тройного соединения в системе Fe — Si — C всегда вызывает много споров. В течение многих лет высказывалось предположение о существовании силикокарбида железа (в некоторых статьях его именовали «X-фазой») и приводились соответствующие доказательства [38]. Однако это соединение не является, по-видимому, равновесной фазой; оно метастабильно и образуется только при специальных видах термической обработки. Более того, имеются указания, что это соединение может даже не содержать кремния. В закаленных кремнистых чугунах были обнаружены два силикокарбида железа иного состава [39, 40]. Оуэн и Стрит [38] идентифицировали X-фазу, образующуюся при медленном охлаждении. Они рассмотрели результаты рентге-

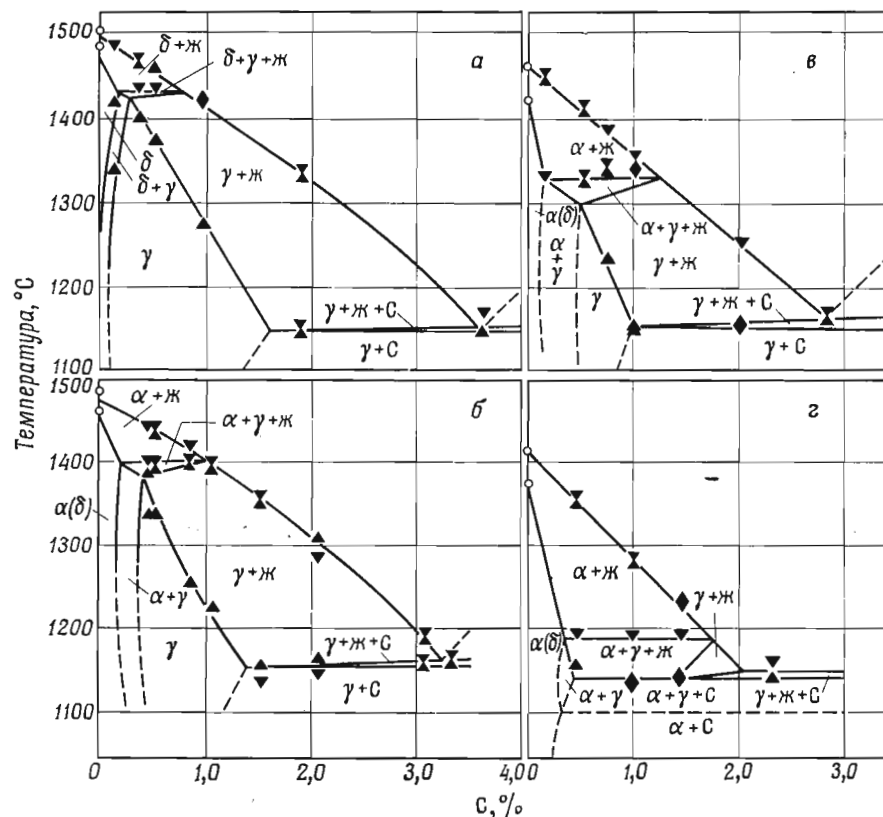


Фиг. 10.15. Диаграмма состояния системы Mo — Si — C [18с, 35].
а — разрез при 1600° C; б — проекция поверхностей ликвидуса совместно с бинарными диаграммами. TC — тройное соединение, состав неизвестен.



Фиг. 10.16. Диаграммы состояния тройных систем: металл платиновой группы — Si — C [36].

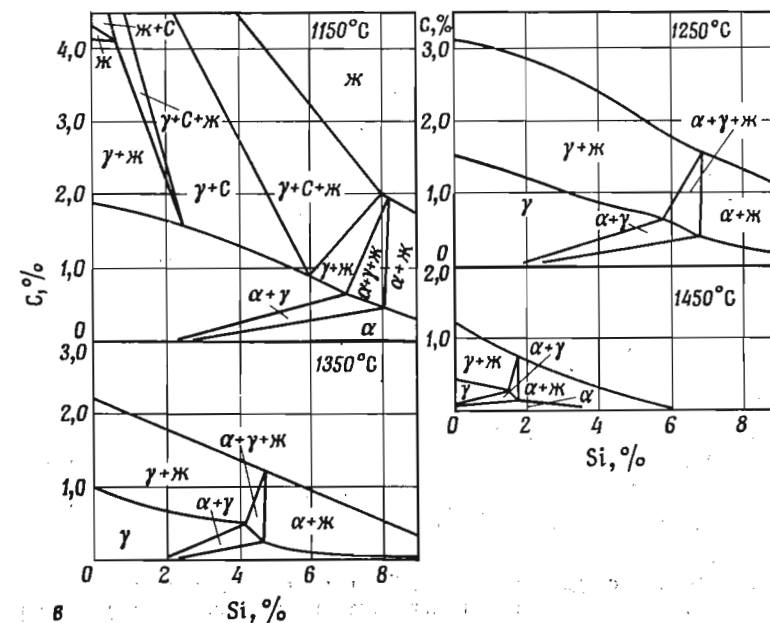
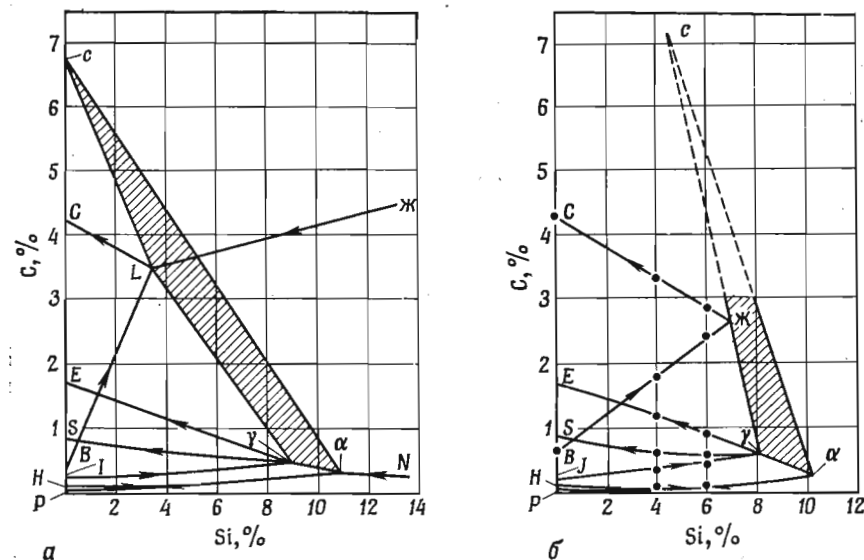
новского и микроструктурного исследований всех трех фаз и на основании изучения характера выделений структуры X-фазы сделали вывод о том, что эта фаза, по-видимому, является карбидом,



Ф и г. 10.17. Система Fe — Si — C [37].

Вертикальные разрезы при концентрациях Si (в %): а — 2,3; б — 3,5; в — 5,2; г — 7,9. ▲ при повышении температуры; ▼ при понижении температуры.

выпадающим вместе с цементитом, но менее устойчивым, чем последний, и допускающим его выпадение. Своим существованием, хотя и кратковременным, эта фаза обязана присутствию в решетке твердого раствора по крайней мере небольшого количества кремния, концентрация которого изменяется по мере выпадения цементита. Замещает ли в данном случае кремний Fe или C и какая в действительности формула этой фазы $(\text{Fe}, \text{Si})_3\text{C}$ или $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{Si})$ — не установлено; возможно — обе. Эта фаза может также образовываться из аустенита.



Ф и г. 10.18. Различные фазовые соотношения в системе Fe — Si — C.

а — плоская проекция [37, 41]; б — плоская проекция метастабильной диаграммы состояния [42]; в — разрезы при 1150, 1250, 1350 и 1450°С метастабильной диаграммы [42].

На фиг. 10.18 представлены диаграммы состояния системы Fe — Si — C, построенные Шейлем [41] и Кризом и Поборилом [42]; здесь же для сравнения даны изотермические разрезы диаграммы, построенные позднее Хилиардом и Оуэном [37] (точками *c*, *L*, γ и α отмечены инвариантные составы карбида, расплава, аустенита и феррита соответственно). Более старые диаграммы интересны в данном случае тем, что в одной из них карбидная точка *c* попадает в область цемента, в другой же — после экстраполяции — она оказывается в ограниченной области со значительным содержанием Si. Это можно было бы рассматривать как первое свидетельство существования истинного карбосилицида. Однако Хилиард и Оуэн [37] уверенно поместили реальную карбидную точку в область Fe₃C. Оуэн [38b] также считает на основании рентгенографических исследований выделившихся карбидов, что Si не входит в карбид Fe₃C (хотя такая возможность не исключена для метастабильного состояния).

В обзоре [43a], посвященном силикокарбидам железа, определено указывается на существование подобного соединения, содержащего 9 вес.% Si и 6,5% C, в области концентраций кремния > 3%. Ориентировочная формула этого соединения Fe₁₀Si₂C₃. В работе [43b] утверждается, что все описывавшиеся ранее компоненты в конечном счете оказываются идентичными, имеющими гексагональную структуру; в работе [43b] изучались также пути образования такого силикокарбида из аустенита, феррита или из расплава, определяемые их термической историей¹⁾. В соответствии с нашей концепцией систему Fe — Si — C необходимо сопоставить:

а) с системами переходных металлов предшествующих групп; здесь в системах металлов VI группы (Cr, Mo) имеются вполне устойчивые тройные соединения²⁾, и

б) с системами металлов платиновой группы, в которых тройных соединений не образуется (см. выше). В связи с этим оказывается понятным факт существования, хотя и неустойчивого, карбосилицида железа и сильно выраженная тенденция к графитизации. Дальнейшие осложнения обусловлены влиянием кремния на высокотемпературные эвтектические, перитектические и эвтектоидные реакции. По этому вопросу существует обширная литература, что в значительной мере объясняется вниманием к термодинамике металлургических процессов производства стали (см. дополнительную литературу в конце главы).

¹⁾ Является ли соединение Fe₁₀Si₂C₃ равновесной или метастабильной фазой, пока еще не ясно; не проливают света на этот вопрос и другие работы [44—46].

²⁾ Система Mn — Si — C не изучена, однако силикокарбиды, вероятно, образуются и они более устойчивы, чем силикокарбиды железа. Системы Co — Si — C и Ni — Si — C также изучены недостаточно, однако если силикокарбиды в них и образуются, то они, по-видимому, совершенно неустойчивы.

10.5. Карбооксиды

	C	O (неионизированный)
Атомный радиус <i>r</i> , Å	0,77 (в соединениях с различными металлами имеет разные значения)	0,66
Отношение <i>r_C/r_O</i>	~1,2	
Номер группы	IVB	VIB
Электронная структура	1(<i>s</i>) ² (2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ²	(1 <i>s</i>) ² (2 <i>s</i>) ² (2 <i>p</i>) ⁴

Сплавы внедрения, содержащие комбинацию атомов углерода и кислорода, несомненно, играют важную роль во многих областях техники. В качестве примера можно указать на высокотемпературное окисление карбидов в твердых металлах и сталях или на термодинамику процессов производства стали и получения карбидов. Эта комбинация играет важную роль в процессах образования защитных покрытий и получения современных космических материалов и, наоборот, в окислительно-восстановительных процессах, использующих углерод, например при извлечении металлов из руд. Приведенные ниже примеры могут дать об этом достаточное представление.

В случае карбида титана легко осуществляется замещение углерода кислородом с образованием твердого раствора Ti(C, O), подобно тому как при замещении углерода азотом образуется твердый раствор Ti(C, N)¹⁾. Таким образом, в действительности кислород может растворяться во всех тугоплавких монокарбидах (и полуккарбидах) металлов IV и V групп первоначально путем замещения углерода кислородом, а затем при наличии избытка кислорода путем образования высших окислов с прогрессирующей степенью ионизации кислорода. И наоборот, окислы TiO₂, ZrO₂ и т. д. могут восстанавливаться углеродом; в этом процессе структуры рутила или флюорита после растворения в окисле даже очень малых количеств углерода разрушаются (с высвобождением CO), переходя в структуру низших окислов или в конечном счете в металлические структуры.

¹⁾ О значении возможного образования твердого раствора Ti(C, O) в спеченном карбиде режущих инструментов и о необходимости избегать это явление см. в гл. 4.

Процесс усложняется возможным промежуточным образованием целого ряда гомологичных окислов (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO и т. д.; см. гл. 8). Термодинамический потенциал связи $Ti - O$ в ряду твердых растворов сильно повышается при переходе от TiO к TiC [47], и при высоких температурах равновесное давление CO во время реакции $TiO + C$ резко падает, постепенно снижаясь с повышением углерода в твердом растворе.

В случае титана процесс восстановления TiO_2 до TiC происходит в три отчетливо выраженные ступени: а) $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$, б) $Ti_2O_3 \rightarrow TiO$, в) $TiO \rightarrow TiC$ [21b, 47b]. Это означает, что с точки зрения структуры мы должны сначала получить промежуточную фазу, прежде чем перейти от рутила к более низкому окислу TiO , который уже изоморфен TiC ; в этом случае замещение $O \rightarrow C$ осуществляется легче, поскольку решетки у обоих соединений одинаковые.

Эшби и Смолмен [48] показали с помощью электронной микроскопии, что монокристаллы TiC могут окисляться до рутила (TiO_2) и что тонкие пленки последнего вырастают на гранях (100) TiC эпитакиально. В работе обсуждаются также ориентационные соотношения, поведение дислокаций и дефекты структуры и связь их с пластичностью¹⁾.

Одним из основных методов получения карбидов является, несомненно, метод восстановления окислов с помощью углерода ($M_aO_b + C \rightarrow aMC + bCO$), например $TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO$, $Nb_2O_5 + 7C \rightarrow 2NbC + 5CO$ и т. д., часто в присутствии водорода или углеводородов. Этот метод, однако, наиболее пригоден для металлов низших групп — III и IV.

Стоун и Марголин [4] в своей работе, посвященной системе $Ti - C - N$, исследовали также систему $Ti - C - O$ (см. фиг. 10.3 и дополнительную литературу).

В системе $V - C - O$, соседней с системой $Ti - C - O$, при добавлении кислорода образуются три фазы [49]:

- 1) $VC_{0,42-0,50}O_{0-0,1}$, структура г. п. у., $a = 2,875 \div 2,895$, $c = 4,545 \div 4,570$ кХ (т. е. соединение на основе « V_2C »);
- 2) $VC_{0,5-0,7}O_{0-0,14}$, структура г. ц. к., $a = 4,115 \div 4,130$ кХ;
- 3) $VC_{0,7-0,98}O_{0-0,05}$, структура г. ц. к., $a = 4,150 \div 4,160$ кХ (т. е. соединение на основе « VC »).

¹⁾ Результаты этой работы должны помочь решению более общих вопросов, касающихся смешанных систем внедрения. Прямое наблюдение во время реакций окисления или азотирования роста некоторых структур на карбидах позволяет непосредственно определять установление фазового равновесия. Любой граничный слой новой структуры будет указывать на образование смешанного тройного соединения. При этом новые методы исследования, например микрондовый анализ, если их использовать с достаточной осторожностью, могут с успехом заменить старые методы построения диаграмм состояния. Это приложимо и к другим парам фаз внедрения и к соответствующей обработке результатов исследования поверхностной диффузии.

Очевидно, что эти фазы являются неравновесными дефектными структурами на основе VC и V_2C , у которых дефекты решетки частично заполнены атомами кислорода. Факт образования непрерывного ряда твердых растворов $VC \leftrightarrow VO$ при достижении равновесия также доказан [50] (обнаружено линейное изменение периодов решетки). Это, возможно, может служить иллюстрацией основного положения, заключающегося в том, что дискретные области твердых растворов могут проявляться даже в таких системах, в которых при достижении равновесия образуются непрерывные ряды твердых растворов. Это приложимо ко многим процессам и промышленным материалам. Примером может служить появление в стали двух или более изоморфных фаз, таких, как $M(C, N, O_{1-x})$, физически являющихся отдельными включениями.

В системе $Nb - C - O$ также было продемонстрировано [51] существование оксикарбидов с гексагональной и кубической структурами; их устойчивость уменьшается с повышением температуры и уменьшением давления. В процессе образования оксикарида установлен интересный с кинетической точки зрения факт: в то время как атомы O могут легко проникать в решетку NbC , атомы C входить в решетку NbO в сколько-нибудь заметной мере не могут. Очевидно, это обусловлено различием в природе связей (металлическая и ионная) конечных членов ряда. Обнаружены большие области гомогенности у обоих оксикарбидов ниобия с кубической и с гексагональной решеткой.

Система $Ta - C - O$ изучалась Шёнбергом [52] наряду с системами $Ta - C - N$ и $Ta - N - O$. При окислении TaC и восстановлении Ta_2O_5 углеродом были обнаружены три фазы. Одна из них является металлическим тройным соединением с примерным составом $\sim Ta_2(C, O)$ и неизвестным отношением C/O ; она имеет структуру типа $NaCl$, тетрагонально искаженную до размеров $a = 4,303$ и $c = 4,097$ Å, т. е. изоморфную Mo_2N и $Nb_2(N, O)$ (см. ниже). Две другие фазы не идентифицированы. Неизвестно, образуется ли тройное соединение $Ta_2(C, O)$ из TaC путем непрерывного тетрагонального искажения решетки в результате внедрения кислорода и, может быть, освобождения C -узлов или же из Ta_2C , имеющего гексагональную решетку, путем последовательного изменения упаковки при внедрении O . В общем фазы внедрения типа $M - C - O$ (где M — металлы IV—VI группы), имеющие металлическую природу, требуют значительно более систематических исследований при равновесных условиях; до сих пор проведено весьма ограниченное число исследований кинетики процессов, подобных описанным выше.

Кинетика окисления карбидов хрома изучалась Косолаповой и Самсоновым [53], определившими скорость окисления $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 в зависимости от температуры и времени. Однако имеется мало данных о составах и равновесных состояниях (если не счи-

тать, что в работе [54] было обнаружено образование Cr_2O_3 на поверхностях Cr_3C_2 ; см. ниже), которые позволили бы описать переход от каждого из этих соединений к Cr_2O_3 . Исследование такого перехода имело бы практический интерес, возможно, в той же мере, как и исследование окисления TiC , описанное выше. Значительно больше сведений получено по взаимодействиям карбидов металлов с окислами. Эта информация имеет более прикладной характер, связанный с получением металлокерамических материалов. Здесь можно лишь упомянуть о ней, ограничившись одним примером — реакцией при высоких температурах между карбидом вольфрама и окислами других металлов ($M = \text{Ti, Zr, V, Nb, Ta}$ и Cr) [51b]. В случае окислов металлов V и VI групп восстановление идет так далеко, что образуются сплавы $W - M$ с низким содержанием углерода (с выделением CO). Это типично для относительно малоустойчивых карбидов металлов VI группы. Однако процесс взаимодействия более тугоплавких карбидов металлов IV и V групп с окислами осуществляется труднее.

Весьма интенсивно изучался также механизм окисления твердых карбидных сплавов, предназначенных для использования при высоких температурах, например TiC , WC , Cr_3C_2 и $(\text{Ta, Nb})\text{C}$ в присутствии кобальта [54]. Было обнаружено, что окисная фаза имеет, как правило, структуру рутила (TiO_2); при этом кобальт переходит в твердый раствор, что ведет к образованию сначала CoO или Co_3O_4 и затем ильменитов. Однако при большем содержании TiC или WC процесс изменяется в сторону образования титаната или вольфрамата кобальта. Структура рутила образуется также при окислении сплавов $(\text{Ta, Nb})\text{C} - \text{TiC}$, давая соединение $(\text{Ti, Co, Ta, Nb})\text{O}_2$. Возникновение тонкой окисной пленки на поверхностях соединений такого типа приводит к весьма важным эффектам, так как она обеспечивает «смазывающее» действие при механической обработке; имеется также прямая связь между образованием этой тонкой окисной пленки и устойчивостью сплавов к окислению. В то же время из сложных окислов вольфрама образуется WC (см. гл. 8), а из Cr_2O_3 на поверхности образуется Cr_3C_2 .

Большое внимание было уделено изучению системы $\text{U} - \text{C} - \text{O}$ в связи с возможностью ее использования в ядерной технике, поскольку и карбиды и окислы урана находят широкое применение в ядерных реакторах. Смеси этих двух соединений представляют интерес в нескольких направлениях: последовательное окисление карбидного горючего, окисно-карбидные композиции в целом и реакции в атмосфере CO . Исследования высокотемпературных диаграмм фазового равновесия в системе $\text{U} - \text{C} - \text{O}$ [55] позволили получить данные о кинетике реакций (зависимости от давления и температуры) в атмосфере окиси углерода и других газов. Было установлено, что UO_2 , UC_2 и UC находятся в равновесии непосредственно, при этом учитывалась значительная нестехиометрия и возможность замеще-

ния $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$ во время реакций $\text{UO}_2 + 4\text{C} \leftrightarrow \text{UC}_2 + 2\text{CO}$ и $\text{UO}_2 + 3\text{UC}_2 \leftrightarrow 4\text{UC} + 2\text{CO}$. Соответствующие уравнения упругости пара имеют вид: $\lg P_{\text{CO}} = -18\,000/T + 8,23$ и $\lg P_{\text{CO}} = -16\,000/T + 7,26$. Тройных соединений не имеется.

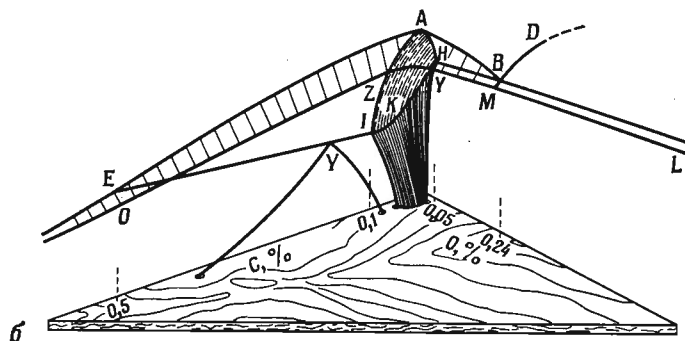
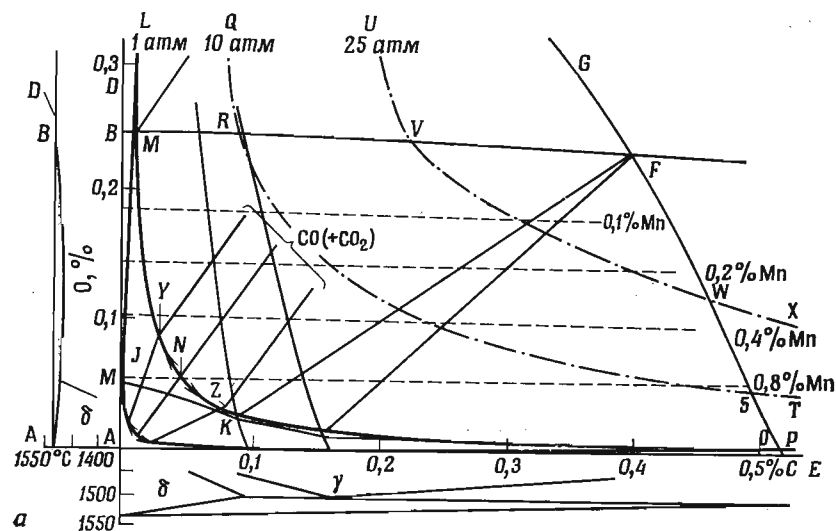
Кислород может замещать углерод в решетке UC с изменением периода решетки вплоть до величины $a = 4,950 \text{ \AA}$ (для чистого UC $a = 4,949 \text{ \AA}$, для UO $a = 4,91 \text{ \AA}$). Ступс и Хамме [56] изучали условия стабилизации твердых растворов $\text{U}(\text{C, O})$. Весьма вероятно, что большинство фаз, которые описывались в литературе как « UC », на самом деле являются твердыми растворами $\text{U}(\text{C, O})$ или $\text{U}(\text{C, N, O})$ различных составов (включая также и нестехиометрические) или же становятся такими твердыми растворами в процессе эксплуатации. Исследование окисления UC и UC_2 в различных средах и при разных температурах показало, что скорость окисления линейно увеличивается с температурой [57]. Интересно отметить, что в атмосфере кислорода образуется U_3O_8 , в атмосфере окиси углерода — $\text{UO}_2 + \text{UC}_2$, в атмосфере углекислого газа — $\text{UO}_2 + \text{углерод}$ и в атмосфере азота — нестехиометрический UN_2 (разд. 10.2).

Литература по системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$, естественно, крайне обширна (см. дополнительную литературу). Она включает в себя работы по исследованию окисления углеродистых сталей и цементита, восстановительного действия углерода или CO на окислы железа (например, реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$), углеродного и кислородного потенциалов сталей при высоких температурах и взаимодействия $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$ в процессе получения сталей.

Диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$ в области затвердевания сталей представлена на фиг. 10.19 [58]. Несмотря на полусхематичный характер, она оказывается полезной при описании влияния давления (CO_2 или CO) и состава газовой смеси (а также увеличения содержания Mn) при затвердевании кипящих стальных слитков. Во время этого процесса из жидкой стали выделяются CO и CO_2 , поэтому на фиг. 10.19, а, по существу, представлены поверхности ликвидуса. (Две бинарные диаграммы $\text{Fe} - \text{C}$ и $\text{Fe} - \text{O}$ необходимо поднять вверх, чтобы достичь соответствия с тройной диаграммой.) Наша основная задача состоит в том, чтобы отметить критические изменения в этих равновесных состояниях во время плавления и затвердевания и быстрое (но зависящее от давления) разрушение твердого раствора углерода в γ - и δ -железе в присутствии кислорода. В результате происходит выделение обоих газов (CO и CO_2) и растворение FeO и, возможно, «молекул» Fe_3C в жидкой фазе (см. также разд. 4.3).

Необходимо отметить, что в твердом состоянии в присутствии CO или CO_2 протекают разнообразные реакции окисления и восстановления окислов железа, как, например, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ или $\text{FeO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}$, и реакции науглероживания и обезуглероживания, например $3\text{Fe} + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$.

По-видимому, мы мало знаем о подлинной растворимости в твердом состоянии атомов углерода в решетках FeO , Fe_3O_4 или Fe_2O_3 или, наоборот, кислорода в Fe_3C . Необходимо также напомнить



Фиг. 10.19. Различные диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$, полученные при исследовании затвердевания стальных слитков [58].

а — предположительная диаграмма состояния системы $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$, показывающая также влияние давления и содержания марганца (проекция на плоскость); б — система $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$ (часть области солидуса и изменения, происходящие в твердых растворах при температурах ниже температуры полного затвердевания).

об образовании карбоната железа (встречающегося в виде минерала сидерита) при низких температурах. В атмосфере CO_2 (давление 1 атм) FeCO_3 разлагается при 450°C . Фактически карбонаты можно

рассматривать как ионные соединения металлических окислов с двуокисью углерода, например $\text{FeO} \cdot \text{CO}_2$, также как карбонилы можно считать соединениями металла с моноокисью углерода. Однако карбонаты уже не принято относить к соединениям типа растворов внедрения. Они, несомненно, являются неметаллическими фазами из-за наличия ионно-связанных групп CO_3 и в структурном отношении более сравнимы с силикатами, нитратами или боратами (здесь также не рассматриваемыми).

Здесь необходимо упомянуть о карбонилах металлов, которые хотя и представляют собой соединения типа $M(\text{CO})_n$ в системах $M - \text{C} - \text{O}$, но уже не являются обычными фазами внедрения. У этих соединений молекулы монооксида углерода связаны в единое целое сильной ковалентной связью, образующейся, например, в результате реакции $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$. Эти фазы можно рассматривать как фазы внедрения, состоящие из CO -групп, связанных с атомами металла, или лучше как результат внедрения атома металла в CO -группы. Исторически первыми были открыты карбонилы железа, никеля и кобальта, и они, вероятно, все еще являются наиболее важными соединениями. Только они могут быть синтезированы непосредственным взаимодействием CO с металлами; для получения других соединений нужны подходящие соли или иные комплексные соединения. Однако теперь известны карбонилы почти всех переходных металлов периодической системы, за исключением переходных металлов начальных групп (IV и IIIA). В табл. 10.4 указаны бинарные карбонилы металлов, известные в настоящее время.

Кроме нейтральных карбонилы, в нее включены также карбонильные анионы и катионы, способные в дальнейшем образовывать ионы и молекулярные группы. Можно утверждать, что карбонилы являются ключом ко всей металлоорганической химии. Многие новые соединения этого класса, полученные в последние годы, содержат карбонилы как целые структурные группы. Вместе с тем, легко достижимое разложение карбонилы при средних температурах, например в водороде, позволяет использовать их как промежуточные соединения («носители») при получении карбидов и в других процессах синтеза.

Из данных табл. 10.4 вытекает, что перечень металлов, образующих устойчивые карбонилы, совпадает с той частью группы переходных металлов, в которой устойчивость карбидов металлов начинает уменьшаться и затем исчезает; естественно, что это зависит также и от давления.

Вопросы устойчивости, кинетики реакций, возможных структур, природы связей, физических свойств, общей химии и технологических применений карбонилы явились предметом многочисленных исследований (см. дополнительную литературу).

Таблица 10.4
Известные в настоящее время нейтральные карбонилы металлов, их анионы и катионы [59]

VA	VIA	VIIA	VIIIA		
V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂ [Fe(CO) ₄] ²⁻ [Fe ₂ (CO) ₈] ²⁻ [Fe ₃ (CO) ₁₁] ²⁻ [Fe ₄ (CO) ₁₃] ²⁻ [Fe(CO) ₆] ²⁺	Co ₂ (CO) ₈ Co(CO) ₁₂ [Co(CO) ₄] ⁻	Ni(CO) ₄ [Ni ₂ (CO) ₆] ²⁻ [Ni ₄ (CO) ₉] ²⁻
[V(CO) ₆]	[Cr(CO) ₅] ²⁻ [Cr ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Cr ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	[Mn(CO) ₅] ⁻ [Mn(CO) ₆] ⁺			
[Nb(CO) ₆]	Mo(CO) ₆ [Mo(CO) ₅] ²⁻ [Mo ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Mo ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	Tc ₂ (CO) ₁₀	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₁ [Rh(CO) ₃] ₄ ?	
[Ta(CO) ₆]	W(CO) ₆ [W(CO) ₅] ²⁻ [W ₂ (CO) ₁₀] ²⁻	Re ₂ (CO) ₁₀ [Re(CO) ₅] ⁻ [Re(CO) ₆] ⁺	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂ [Os(CO) ₆] ²⁻	Ir ₂ (CO) ₈ [Ir(CO) ₃] ₄	

10.6. Карбогидриды (металлического типа)

	C	H (неионизированный)
Атомный радиус r , Å	0,77 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,28
Отношение r_C/r_H	~2,7	
Номер группы	IVB	Относится либо к IA, либо к VIIB
Электронная структура	1 (s) ² (2s) ² (2p) ²	(1s) ¹

Системы $M - C - H$ играют важную роль в химии металлоорганических соединений; они представляют также большой интерес в связи с наличием в этих соединениях углерод-водородной связи (разд. 10.1). Однако рассмотрение этих систем под таким углом зрения выходит далеко за рамки настоящей работы. Даже в ограниченных твердых растворах на основе карбидов или гидридов переходных металлов атомы H и C связаны таким образом, что они могут «чувствовать присутствие друг друга», со скрытой тенденцией к образованию C — H-связей, которые при соответствующих термодинамических условиях могут стать активными. Можно вспомнить, например, что в одном из методов практического получения карбидов из окислов для ускорения восстановления окисла используются углеводороды посредством осуществления вторичных реакций: $MO + CH_4 \rightleftharpoons MC + H_2 + H_2O$ ¹⁾ или $M + C_aH_b \rightleftharpoons MC_a + b/2H_2$. Обратные реакции, очевидно, осуществляются также посредством воздействия этих газов на карбиды при высоких температурах.

Таким образом, хотя и в качестве промежуточного состояния, поглощение водорода решеткой карбида при средних и низких температурах оказывается возможным (поглощение водорода в карбидах металлов VI группы меньше, чем в карбидах металлов V и тем

¹⁾ Хорошо известен также процесс образования карбидов из газообразной фазы, например из галогенных соединений: $ZrCl_4 + CH_4 + [H_2] \rightarrow ZrC + 4HCl$ (+C, H с H₂ в качестве газа-носителя). Процесс протекает при температурах около 2000° C в случае ZrC и вблизи 1500° C в случае TiC. Карбонилы металлов последних групп (преимущественно) являются аналогичными исходными веществами для подобного рода реакций, например $W(CO)_6 + H_2 \rightarrow W_2C + (C, H, O)$. Реакция протекает примерно при 500° C и пониженных давлениях.

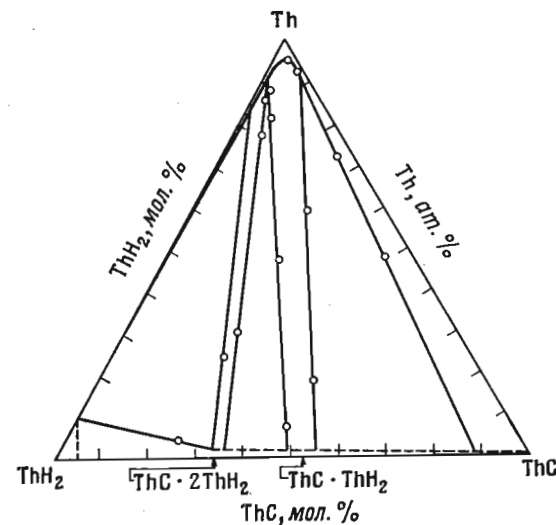
более IV групп). Поглощению водорода, в частности, способствует отклонение от стехиометрии карбидов и наличие углеродных вакансий. Однако при высоких температурах водород, удерживаемый карбидом, будет высвобождаться в виде газообразного H_2 . При этом не исключается возможность захвата в менее устойчивых карбидах атомами водорода некоторого количества атомов углерода с образованием метана, что приведет к еще большей нестехиометричности соединения. У карбидов металлов последних групп, в том числе и карбидов железа, положение становится особенно критичным, поскольку цементит и γ -твердый раствор, содержащий углерод, могут в результате воздействия водорода разлагаться, что сопровождается образованием волосных трещин и сопутствующих эффектов, о которых уже упоминалось в разд. 9.4.

Рассматривая практически важные тройные системы типа $M - C - H$, следует отметить, что систематическая информация имеется в весьма ограниченном количестве. Однако в последнее время Риксер и Петерсон [60] изучали эти системы весьма подробно. В системах $Ti - C - H$, $Zr - C - H$, $Hf - C - H$, $V - C - H$, $Y - C - H$ и $La - C - H$ обнаружен ряд новых соединений типа $MC - MH_x$, причем содержание водорода в них (величина x) изменяется в значительных пределах. Эти фазы имеют металлическую гексагональную плотноупакованную решетку, что вызывает особенно большой интерес в свете представлений, изложенных в гл. 4. Отличительной особенностью чистых карбидов является отсутствие г. п. у.-фаз типа M_2C , содержащих элементы IV группы (Ti , Zr , Hf). Такие фазы образуются только с металлами V группы, например V_2C , Nb_2C , Ta_2C . В этом случае атомы водорода как бы являются тем инструментом, который устраняет различия между металлами IV и V групп, т. е. добавка их стабилизирует г. п. у.-структуру в карбидах.

Таким образом, введение атомов водорода по существу эквивалентно добавлению электронов, т. е. смещению вдоль периода. В случае ванадия эта новая фаза непосредственно связана с V_2C ; при этом водород просто растворяется в этом г. п. у.-карбиде, что вызывает расширение решетки. В то же время в случае титана, как и в случае Zr и Hf , образуется истинная тройная фаза. В четырехкомпонентных системах, например в $Ti - V - C - H$, несомненно, возникает связь с гексагональной структурой через твердый раствор. Однако необходимо напомнить, что рассматриваемые металлы — α - Ti , Zr и Hf — в низкотемпературных модификациях сами обладают г. п. у.-структурой. Тогда возникает вопрос: имеется ли связь через твердый раствор новых тройных карбонидов с α -модификациями самих исходных металлов, хотя бы на различных температурных уровнях? Если это так, то сочетание $C - H$ обеспечивает большую устойчивость фазы, чем кислород в системе $Ti - O$, образующий псевдоокись « Ti_3O » (гл. 8). При рассмотрении в каче-

стве основных элементов иттрия и лантана справедливы аналогичные рассуждения.

Кроме того, в системе $Th - C - H$ (фиг. 10.20) в сечении $ThC - ThH_2$ образуются два карбогидрида тория, а именно $ThC \cdot ThH_2$ и $ThC \cdot 2ThH_2$ [61]. Первый из них обладает гексагональной плотноупакованной структурой ($a = 3,816$, $c = 6,302$ Å), второй имеет моноклинную структуру ($a = 6,50$, $b = 3,80$, $c = 10,91$ Å, $\beta = 119^\circ$). Другими словами, внедрение водорода в решетку вызывает



Ф и г. 10.20. Горизонтальный разрез при $850^\circ C$, диаграммы состояния системы $Th - ThC - ThH_2$ [61].

ряд последовательных изменений структуры от г. п. к. к г. п. у., которые сопровождаются понижением симметрии до тех пор, пока не будет достигнута объемноцентрированная тетрагональная структура ThH_2 .

Соединения ThC и ThH_2 имеют металлическую природу и являются хорошими проводниками электричества. (В работе Петерсона и Риксера [61] приводятся также термодинамические характеристики этих фаз, включая изотермы разложения.) Из фиг. 10.20 следует, что с металлическим торием находится в равновесии целый ряд соединений. Обращаясь к прошлому, следует отметить, что в ранних работах Хэгга (1931 г.) был также описан гидрид циркония ZrH_2 . Он имеет г. п. у.-структуру и может хорошо смешиваться с фазой $ZrC \cdot ZrH_2$, аналогичной рассмотренным выше (это утверждение подтверждается сравнимыми объемами элементарных ячеек). Таким образом, подтверждается существование соединений типа

$MC \cdot MN_2$ с гексагональной структурой по всей IV группе, т. е. от Ti до Th. Возможно, такие соединения существуют и с металлами V группы — Nb и Ta, однако это предположение не нашло подтверждения.

10.7. Боронитриды

	B	N
Атомный радиус r , Å	0,86 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,70
Отношение r_B/r_N	~1,2	
Номер группы	IIIB	VB
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$

Боронитриды в значительной мере аналогичны борокарбидам. Брюэр и Харалдсен [29a] составили описание систем $M-B-N$ вместе с описанием системы $M-B-C$ (фиг. 10.12). Сравнение псевдобинарных разрезов на диаграммах, представляющих эти системы, позволяет определить фазовые равновесия между боридами и нитридами и их отличие от фазовых равновесий между боридами и карбидами.

Системы Ti—B—N, Zr—B—N и Hf—B—N, как и многие другие, изучались в Планзее (с Ti—Новотным и др. [18a], с Zr и Hf—Новотным и др. [18d], Руди и Бенезовским [23b]). Эти три тройные системы представлены вместе на фиг. 10.21; они обладают многими интересными особенностями:

1. Отсутствуют тройные фазы.
2. Фаза TiN_{1-x} находится в равновесии непосредственно с TiB и TiB_2 , причем линия раздела фазовых равновесий расположена внутри области гомогенности твердого раствора.
3. Твердый раствор на основе α -Ti, стабилизированный азотом, который может рассматриваться как «псевдонитрид» с г. п. у.-решеткой, также находится в равновесии с относительно устойчивыми TiB и HfB . В случае Zr, у которого монобориды отсутствуют, равновесие устанавливается с ZrB_2 .
4. В то время как растворимость бора в нитридах титана мала (но немного больше, чем в карбидах титана), в мононитридах Zr и Hf она значительно выше и увеличивается с возрастанием числа

вакансий для атомов N в г. ц. к.-решетке, при этом решетка расширяется. Растворимость бора в α -Hf(N) также становится заметной.

5. В противоположность этому растворимость азота в боридах титана, циркония и гафния пренебрежимо мала, что, естественно, вытекает из различия структур боридов и нитридов.

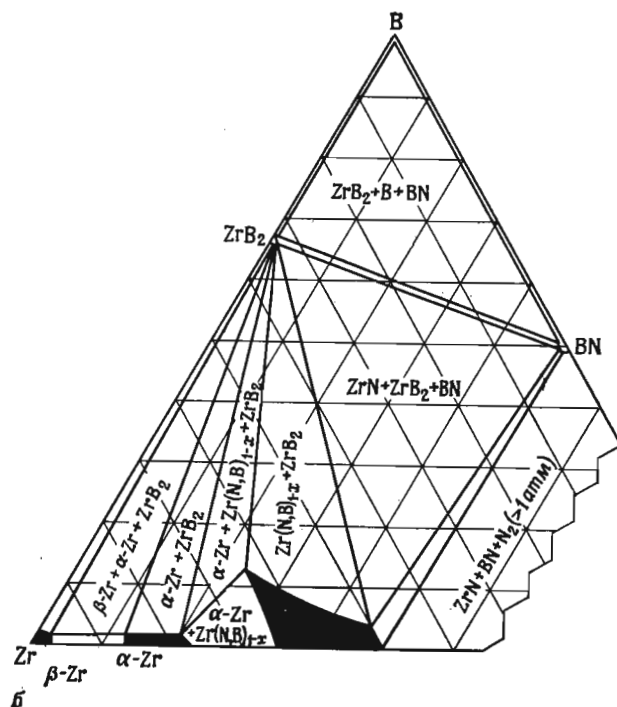
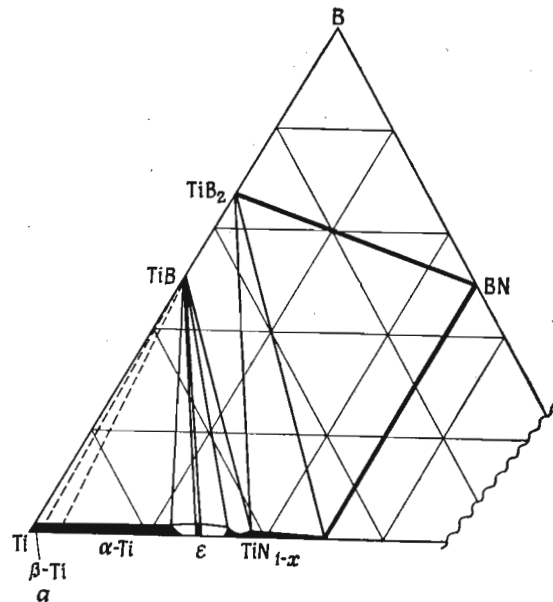
Необходимо отметить, что только нитрид бора находится в равновесии с фазами MN и MB_2 ; точно так же дело обстоит со свободным углеродом в системе $M-B-C$ (разд. 10.3). Учитывая к тому же, что сочетание B—N с электронной точки зрения эквивалентно C и что соединение BN имеет структуру графита, и множество других аналогичных свойств (например, способность изменять структуру на структуру алмаза при увеличении давления), можно сказать, что при избытке B—N структура графита снова становится устойчивой в присутствии MB_2 и фазы с кубической плотноупакованной решеткой¹⁾.

В одной из работ Самсонова [21c] уже было показано, что в системе TiB_2-TiN фаза TiB_2 в заметных количествах растворяется в TiN , но обратное растворение не наблюдается. Кроме работы [24], посвященной боронитридам и борокарбидам Ti и Ta, почти не имеется никаких сведений относительно свойств систем металл V группы (V, Nb, Ta) — B—N. Термическая устойчивость боридов Cr, W и Fe в аммиаке при различных температурах обсуждалась Кисслингом и Лю [63a], которые нашли, что из всех боридов при взаимодействии с азотом можно получить нитриды металлов и, что немало важно, весьма устойчивый нитрид бора. В системе $M-B-N$ тройные соединения не образуются, но у различных боридов наблюдается весьма различная устойчивость при воздействии на них аммиаком. В основном сопротивление увеличивается в направлении к высшим боридам²⁾. Это нашло отражение в табл. 10.5, в которой указаны типы соединений, образующихся из каждого исходного бориды Cr, W и Fe. Исследования взаимодействия нитрида бора с рядом металлов — Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo и W — и с их соответствующими карбидами показали, что обычно при этом образуются наиболее устойчивые бориды металлов [64].

Два бориды железа (табл. 10.5) очень легко разлагаются, образуя снова нитрид бора и различные нитриды железа типа фаз Джека. Действительно, присутствие нитрида бора было обнаружено в бористых сталях с низким содержанием углерода [65]. Его присутствие выявляется с помощью электронного микроскопа с использованием

¹⁾ В противоположность этому в случае присутствия углерода карбид бора B_4C находится в равновесии только с фазами типа MB_2 . Представляет интерес систематически проследить в этой главе стабилизацию твердых фаз, образуемых элементами внедрения (SiC , BN , Si_3N_4 , B_4C , SiO_2) в присутствии насыщенных соединений этих элементов с металлами.

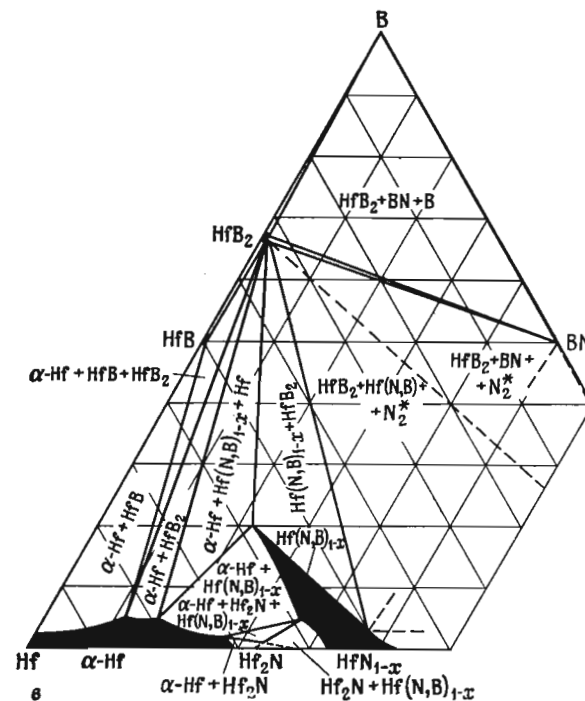
²⁾ Такой эксперимент с азотированием, хотя и несет значительную информацию относительно кинетики процесса, в действительности не может заменить исследований равновесных систем, основанных на изучении реакций между твердыми веществами, чего в данном случае не делалось.



Фиг. 10.21. Горизонтальные разрезы при 1500° С диаграмм состояния систем Ti — B — N (а), Zr — B — N (б) и Hf — B — N (в) [18а, д; 23б].
 α -Ti, β -Ti, α -Zr, β -Zr, α -Hf означают твердые растворы на основе α -Ti, β -Ti, α -Zr и т. д.; N_2^* (на фиг. 10.21, в) — азот под давлением, соответствующим равновесию $2BN + HfN \rightleftharpoons HfB_2 + 3/2N_2$ (при 1500° С и давлении >1 атм).

метода дифракции. Воздействие такого свободного BN на стали состоит в ускорении их деформационного старения посредством удаления азота из твердого раствора. Наличие в кремний- и азотсодержащих сталях свободного нитрида кремния Si_3N_4 приводит к тем же результатам (см. ниже) ¹⁾. Фаунтен и Чипмен [66] опубликовали

¹⁾ Это обстоятельство позволяет установить весьма важное положение, относящееся к двойным системам внедрения, а именно: в результате воздействия одного элемента внедрения на другой происходит образование устойчивого (свободного от металла) соединения. Таким путем осуществляется удаление этих элементов из твердого раствора, причем если бы этого не происходило, то один из элементов внедрения мог бы упрочнять раствор за счет деформационного старения или осуществлять другое воздействие, оказывающее влияние на исходную решетку. Подобное воздействие может в зависимости от обстоятельств быть либо вредным, либо приводить к улучшению сплава. Это приложимо не только к образованию твердых соединений между элементами внедрения (BN, B_4C , Si_3N_4 , возможно, SiC и SiO_2), но также и газообразных (например, окиси углерода или зародышей метана, приводящих к возникновению напряжений, эффектов охрупчивания или образованию трещин; см. табл. 10.1). Аналогичный эффект может, по-видимому, происходить и при образовании тройных соединений, например образование зародышей соединения $Fe_{23}C_3B_3$ в сталях, содержащих и углерод и бор.



Фиг. 10.21. (продолжение)

Таблица 10.5

Фазы, существующие после азотирования боридов Cr, W и Fe в сухом паре аммиака в течение 10 час [63a]¹⁾
Образцы закалены с температуры, при которой происходила реакция

Темпера- тура, °C	Система Cr — В — N, исходный борид				
	Cr ₂ B	Cr ₃ B ₂	CrB	Cr ₃ B ₄	CrB ₂
	Продукт реакции				
552	Cr ₂ B	Cr ₃ B ₂	CrB	Cr ₃ B ₂	CrB ₂
800	CrN+Cr ₂ N+BN	Cr ₃ B ₂ + + (CrN)	CrB	Cr ₃ B ₄	CrB ₂
954	CrN+Cr ₂ N+BN	—	—	—	CrB ₂
1050	CrN+Cr ₂ N+BN	—	—	—	CrB ₂
1180	Cr ₂ N + BN	Cr ₃ N+BN	Cr ₂ N+BN	Cr ₂ N+BN	Cr ₂ N+BN
Темпера- тура, °C	Система W — В — N, исходный борид				
	W ₂ B	«WB»		WB ₂	
	Продукт реакции				
700	W ₂ B	WB	WB ₂		
800	W ₂ B	WB + (W + W ₂ B + + BN)	—		
850	W ₂ B+W+(γ-W ₂ B)+ +BN	W+WB+(γ-W ₂ B+ +BN)	W+WB ₂ +(γ-W ₂ B+ +BN)		
900	W+(β-W ₂ B)+BN	W+(WB)+BN	W+(WB ₂)+BN		
1100	W + BN	W + BN	W + BN		
Темпера- тура, °C	Система Fe — В — N, исходный борид				
	Fe ₂ B		FeB		
	Продукт реакции				
352	Fe ₂ B		FeB		
400	ζ + BN		FeB + ζ + BN (?)		
448	ε + BN		—		
505	ε + γ' + BN		—		
550	γ' + ε + BN		γ' + ε + BN		
602	α-Fe + γ' + (ε) + BN		γ' + ε + α-Fe + BN		
702	α-Fe + BN		—		
768	α-Fe + BN		α-Fe + BN		

1) Фазы указаны в порядке уменьшения их количества, но BN всегда записывается последним; периоды решетки свидетельствуют о том, что B не образует твердого раствора с нитридами, а N — с боридами; греческими буквами в системе Fe — B — N обозначены известные нитриды железа.

исчерпывающую работу относительно растворимости и выпадения BN в сплавах Fe — B, в которой содержится обширная информация о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе Fe — B — N, определяющих способность к дисперсионному твердению и эффекты деформационного старения. Азотный аналог боркарбида типа $M_{23}C_6$ — $Fe_{23}C_3B_3$, по-видимому, в литературе не описан, но его существование или какого-либо другого тройного боронитрида железа вполне допустимо.

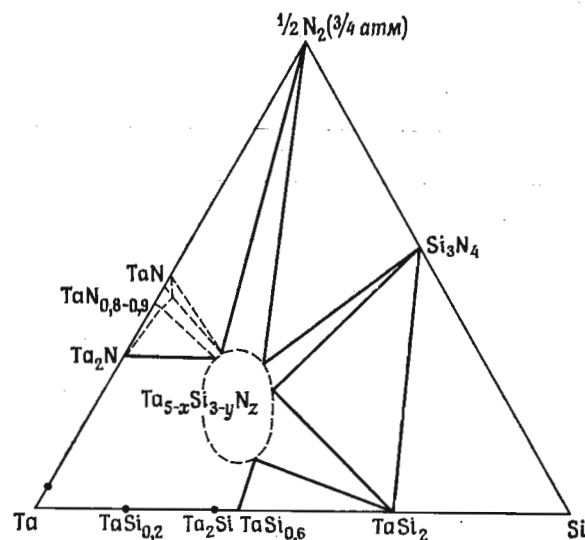
10.8. Силиконитриды

	Si	N
Атомный радиус r , Å	1,17 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,70
Отношение r_{Si}/r_N	~1,7	
Номер группы	IVB	VB
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^2$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$

В работе Брюэра и Крикоряна [29b] относительно взаимодействия силицидов с углеродом содержатся также некоторые данные о взаимодействии их с азотом, а именно: о взаимодействии Ti, Zr, Nb, Ta и Ce с Si и N, а также термодинамические данные, особенно по системе Ta — Si — N. Если при низких температурах наиболее устойчивыми являются нитриды этих металлов, при высоких температурах устойчивыми становятся их силициды. Немногочисленные исследования систем Ti — Si — N и Zr — Si — N свидетельствуют, однако, о широкой области растворимости Si в TiN без образования тройного соединения. В системе Ta — Si — N существует устойчивое тройное соединение $Ta_{5-x}Si_{3-y}N_z$, находящееся в равновесии с простыми нитридами тантала, силицидами и нитридом кремния.

Тройная диаграмма состояния системы Ta — Si — N (горизонтальный разрез при 1327° C) приведена на фиг. 10.22 [29b]; такой вид система сохраняет до 1430° C, далее с ростом температуры положение коренным образом меняется. При 1840° C $TaSi_2$ находится в устойчивом равновесии с газообразным азотом и Si_3N_4 , тройное соединение и все нитриды разлагаются в результате реакции $Ta_2N + Si_3N_4 \rightarrow TaSi_2 + N_2$ (газ). Система Nb — Si — N аналогична предыдущей, она содержит соединение $Nb_{5-x}Si_{3-y}N_z$. Полезно сравнить систему Ta — Si — N, представленную на фиг. 10.22, с системой Ta — Si — C, приведенной на фиг. 10.14. Силиконитрид тан-

тала значительно более устойчив, чем предполагаемый силикокарбид тантала. Тогда как в системе Ta — Si — C существует равновесие TaSi_2 — TaC , то в системе Ta — Si — N равновесие TaSi_2 — Ta_3N_4 нарушается появлением тройного соединения и равновесные состояния образующихся SiC и Si_3N_4 различаются весьма значительно.



Ф и г. 10.22. Горизонтальный разрез при 1327° С диаграммы состояния системы Ta — Si — N [29b].

Исследования огнеупорных систем силиконитридов, проведенные Новотным, Люксом и Куделкой [18e], а также Киффером, Бенезовским и Люксом [67a], показали, что если TiSi_2 выдерживать в атмосфере азота, то образуется непосредственно TiN , но в случае Zr при нагревании его совместно с нитридом кремния до 1800° С может образоваться тройное соединение, а нитрид кремния при этом разлагается.

Как показали Брюэр и Крикорян [29b], тройные соединения обнаруживаются и в системах Nb — Si — N и Ta — Si — N. Они также имеют структуру $D8_8$, являющуюся производной от структуры типа Mn_5Si_3 . Их состав может быть представлен в виде $\text{Nb}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{N}_{x+y}$ и $\text{Ta}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{N}_{x+y}$ [32b]. В противоположность этому структуры на основе Mo_5Si_3 в этих фазах не образуются. Относительно силиконитридов металлов VI и VII группы имеется, по-видимому, весьма ограниченное количество сведений.

Усиленно исследовалось одновременное присутствие Si и N₂ в сплавах железа, в значительной мере в связи с созданием крем-

нистой трансформаторной листовой стали. Известно, что в сталях с большим содержанием кремния (4% Si) может происходить выделение из твердого раствора нитрида кремния Si_3N_4 (при небольших количествах азота); эта фаза устойчива и извлекается в виде α - и β -модификаций. В сталях с низким содержанием Si при азотировании может образоваться Si_3N_4 . Можно предположить, что поскольку в сочетании Fe — Si — C кремний стабилизирует графит, то в соединении Fe — Si — N он будет высвобождать азот. Этому, однако, препятствует образование стабильного нитрида кремния, который также забирает азот из твердого раствора в феррите.

В сталях с низким содержанием Si после определенной термообработки образуется также новый тип нитрида кремния, отличающийся от описанного выше; он изоморфен гексагональному AlN , его состав отвечает формуле SiN [69]. При исследовании внутреннего трения в сплавах Fe — Si — N наблюдаются отчетливо выраженные пики [70, 71]; некоторые из них обусловлены взаимодействием атомов азота с соседними атомами кремния. Хотя N и Si находятся в данном случае в твердом растворе α -Fe, их взаимодействие обуславливает выпадение нитридов железа при определенных режимах термической обработки [72], зависящих от содержания кремния.

Тройные соединения силиконитридов железа не описаны, и, хотя построение полной тройной диаграммы Fe — Si — N, по-видимому, еще не закончено, можно предполагать, что наличие фазового равновесия между Si_3N_4 и (Fe, Si, N)-ферритом должно являться препятствием для установления равновесия между простыми силицидами и нитридами железа, если только это равновесие не будет существовать как метастабильное. Несомненно, система Fe — Si — N такая же сложная, как и система Fe — Si — C.

Было также показано, что кремний уменьшает растворимость азота в α -железе и что Si_3N_4 выпадает только при низких температурах [73].

10.9. Оксинитриды

	N	O (неионизированный)
Атомный радиус r , Å	0,70 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,66
Отношение r_N/r_O	~1,05	
Номер группы	VB	VIB
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

Сочетание атомов кислорода и азота, могущих растворяться в переходных металлах по способу внедрения, должно появляться в тех случаях, когда металл подвергается воздействию воздуха при высоких температурах, хотя вообще растворение кислорода протекает более предпочтительно, чем азота. Многие свойства таких систем могут быть предсказаны, поскольку нитриды и окислы, как показано в табл. 5.1 и 8.1, во многих отношениях близки и часто изоморфны. В случае тугоплавких металлов с малыми атомными номерами это приводит к образованию твердых растворов типа $\alpha\text{-Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ и $\text{Ti}_{1-x}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$, обсуждавшихся выше. В диаграмме состояния системы $\text{Ti} - \text{N} - \text{O}$, построенной Стоуном и Марголином [18] (фиг. 10.3), наиболее удивительной особенностью является наличие непрерывного ряда твердых растворов $\alpha\text{-TiO}(\text{N}, \text{O})$, стабилизированных до весьма высоких температур (ср. также с бинарными системами $\text{Ti} - \text{N}$ и $\text{Ti} - \text{O}$, представленными на фиг. 5.1 и 8.1).

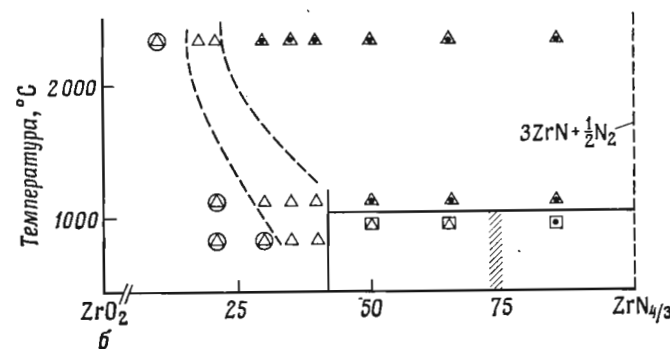
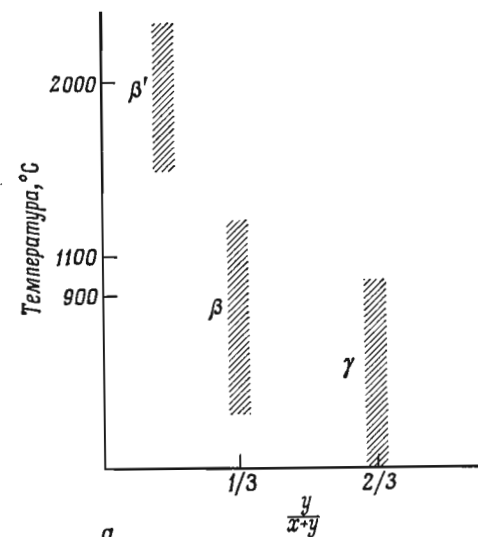
Аналогично моонитриды и монокислы $\text{TiN}_{1-x} - \text{TiO}_{1-x}$ также образуют непрерывные ряды твердых растворов. Но изучение периодов кристаллической решетки и изменений плотности указывает на более сложный характер взаимодействия компонентов и существование только ограниченной растворимости $\text{TiN} \leftrightarrow \text{TiO}$. По-видимому, это обусловлено переходом от более металлической связи к ионной связи и в то же время от среднего к высокому содержанию дефектов в решетке при переходе от TiN к TiO (16% катионных и анионных вакансий в TiO и только 2% в TiN при 1700°C). Представляется, однако, сомнительным, что состояние этой системы может рассматриваться как равновесное, а также неясно, каким образом сложный гомологический ряд окислов Ti будет связан с более простым рядом нитридов титана. Рассмотрение этих процессов может дать большие возможности для исследований; одной из таких проблем является вопрос о заменимости $\text{O} \rightarrow \text{N}$ в рутиле TiO_2 .

В системах $\text{Zr} - \text{N} - \text{O}$ и $\text{Hf} - \text{N} - \text{O}$ области α -твердых растворов N и O с г. п. у.-решеткой, по-видимому, сливаются и образуют одну фазовую область; на образцах $\text{Zr} - \text{N} - \text{O}$ с отношением $(\text{N}, \text{O})/\text{Zr} \leq 1$ было показано, что растворимость N и O в $\alpha\text{-Zr}$ простирается до $\sim \text{Zr}_2(\text{N}, \text{O})$ и существует непрерывный ряд твердых растворов $\text{ZrN} - \text{ZrO}^1$ [52b]. Но остается открытым вопрос: какова протяженность области растворимости азота в полиморфных модификациях ZrO_2 (и каковы возможности ее стабилизации) и аналогично в HfO_2 , имеющей структуру флюорита?

В обширной работе, посвященной исследованию азотирования огнеупорных окислов TiO_2 , Al_2O_3 и особенно ZrO_2 [75], было показано, что оксинитриды образуются легко, были определены их структура и природа межатомной связи (разделение на металлическую и ионную связи), их металлические свойства и химический состав.

¹) Если только « ZrO » существует, что находится под сомнением.

В квазибинарной системе $\text{ZrO}_2 - \text{Zr}_3\text{N}_4$ были обнаружены три оксинитрида циркония. Фазы имеют состав $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (β'), $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ (β) и Zr_2ON_2 (γ); области устойчивости показаны на фиг. 10.23.



Фиг. 10.23. Предварительные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{Zr} - \text{N} - \text{O}$ [75b].

α -фазы ZrO_xN_y , образующиеся при воздействии аммиака на ZrO_2 ($\beta' = \text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$; $\beta = \text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$; $\gamma = \text{Zr}_2\text{ON}_2$); δ — предполагаемая диаграмма состояния в интервале составов $\text{ZrO}_2 - \text{ZrN}_{4/3}$ (по результатам азотирования ZrO_2 при различных температурах: $\circ$ ZrO_2 , Δ оксинитриды β или β' , $\square$ оксинитрид γ , $\bullet$ $3\text{ZrN} + 1/2\text{N}_2$).

Эти фазы образуются, по существу, на основе высокотемпературной формы ZrO_2 со структурой флюорита посредством возникновения в решетке закономерно расположенных вакансий. Результирующая

промежуточная структура γ -оксинитрида является кубической структурой типа Ti_2O_3 (определена весьма обстоятельно); модификации β и β' имеют ромбическую структуру.

Переходя к V группе, необходимо в случае ванадия [76] отметить область твердых растворов $V(N, O)$ со структурой типа $NaCl$, в которой периоды решетки линейно увеличиваются от VN к VO . Такое изменение решетки совсем не обязательно; оно не наблюдается, например, в твердых растворах $TiN - TiO$, когда происходит существенная ионизация атомов кислорода.

В случае ниобия имеется фаза $Nb(N, O)_{0,78}$ с тетрагонально искаженной структурой типа $NaCl$ и фаза $Nb(N, O)$ с кубической структурой [6d]. В этом ряду отношение $O : N$ может меняться в широких пределах — от 1 : 8 до 1 : 25; это подтверждается работой [52b], показавшей, что область гомогенности соединений с тетрагональной фазой простирается от $NbN_{0,6}O_{0,2}$ до $NbN_{0,6}O_{0,3}$, а периоды решетки изменяются в пределах $a = 4,370 \div 4,386$, $c = 4,386 \div 4,325$ Å. Это указывает на то, что вакансии заполняются атомами кислорода предпочтительно вдоль оси a . Фаза с кубической решеткой типа $NaCl$, как было показано в [52b], имеет состав $\sim NbN_{0,90}O_{0,10}$, а период решетки находится в интервале от 4,373 до 4,390 Å.

Таким образом, искажение решетки, по-видимому, определенным образом связано с увеличением числа дефектов в решетке, которое в свою очередь связано с увеличением количества кислорода. Представляется вероятным, что эти соединения следует рассматривать не как оксинитриды определенного состава, а, скорее, как ряд бинарных твердых растворов на основе NbO с увеличивающимися искажениями решетки. Переход к NbN , имеющему простую гексагональную структуру типа WC , требует значительного изменения последовательности упаковок.

Что касается системы $Ta - N - O$, то уже в ранней работе [77], посвященной определению теплоты сгорания нитридов Ta , были обнаружены соединения с формулами « $TaN_{0,846}O_{0,060}$ » и « $TaN_{0,955}O_y$ » (y имеет малую величину). Однако эти соединения можно также считать твердыми растворами Ta_2O_5 в нестехиометрическом TaN .

Более полно систему $Ta - N - O$ исследовал Шёнберг [52c], осуществляя окисление нитридов тантала. На разрезе $TaN - TaO$ были обнаружены четыре соединения:

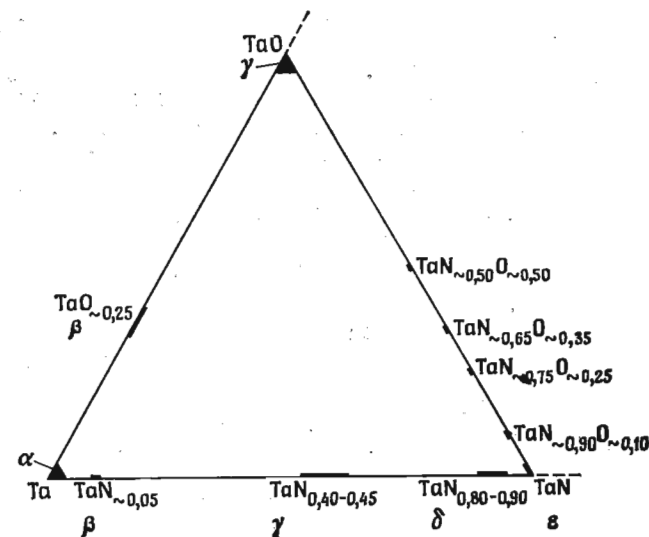
1) гексагональный $TaN_{\sim 0,90}O_{\sim 0,10}$ со сверхструктурой на основе исходного гексагонального TaN и с удвоенной осью a : $a = 10,34$, $c = 5,802$ Å (ср. TaN в табл. 5.1); образуется из модификации ϵ - TaN ;

2) гексагональный $TaN_{\sim 0,75}O_{\sim 0,25}$ также со сверхструктурой на основе TaN и с удвоенной осью a , но образующийся из δ -модификации TaN , $\sim TaN_{0,80-0,90}$; $a = 5,988$, $c = 2,879$ Å ($a \approx 2a_\delta$, $c \approx c_\delta$;

3) $TaN_{\sim 0,65}O_{\sim 0,35}$, также гексагональный, образующийся из δ -модификации TaN , но с $a = 10,34$, $c = 2,864$ Å ($a \approx 2\sqrt{3}a_\delta$, $c \approx c_\delta$);

4) $TaN_{\sim 0,50}O_{\sim 0,50}$ с гексагональной сверхструктурой с периодами подрешетки $a = 5,939$, $c = 2,866$ Å; это соединение образуется и не из ϵ - и не из δ -модификаций TaN .

На фиг. 10.24 показана диаграмма состояния системы $Ta - N - O$, полученная Шёнбергом, на которой указаны четыре оксинитрида с отношением $(N, O) : Ta \leq 1$. Может возникнуть сомнение,



Фиг. 10.24. Диаграмма состояния системы $Ta - N - O$, показывающая наличие оксинитридов при отношении $(N, O) : Ta \leq 1$. [52c].

что все они действительно лежат точно на линии, соединяющей TaN и TaO , особенно поскольку в случае соединений 2 и 3 со структурой на основе δ -модификации TaN может существовать значительная область нестехиометрических составов. Однако основной причиной, заставляющей рассматривать систему во всех подробностях, является то обстоятельство, что переход от чистого моонитрида к чистой моноксиду может быть осуществлен в структурном отношении только путем ряда отдельных ступеней с последовательно увеличивающимися упорядочением решеток. Мы имеем здесь переход от простой гексагональной решетки (типа WC) у TaN к г. ц. к.-решетке у TaO , определяющий эти промежуточные ступени в упорядочении и очевидные изменения в упаковке. Таким образом, имеется резкое отличие от непрерывного ряда твердых растворов в системе $TiN -$

— TiO и даже от системы VN — VO в той же V группе. Это отличие начинается с перехода NbN — NbO (см. выше), в котором, однако, можно еще наблюдать наличие основной кубической симметрии даже в конце перехода — вблизи от NbN. Переход от кубической симметрии к гексагональной наблюдается и в случае Nb, но при более высоком отношении N : O, чем у Ta.

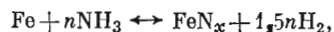
Наконец, была описана «тройная фаза» с неизвестной сложной структурой (неметаллического типа), образующаяся при выдержке Ta₂O₅ в аммиаке [52c]. При рассмотрении систем Ta — N — O и Zr — N — O было высказано предположение [52c] о возможности существования четырехкомпонентного соединения ZrTaNO, обладающего новым типом гексагональной плотноупакованной (металлической) структуры с $c/a \approx 1$. Похожие тройные структуры образуются далее в системе W — O — N, где металл представляет собой элемент VI группы, расположенный рядом с танталом. Здесь появляется тройное соединение [63b], основывающееся на дефектной по металлу структуре типа NaCl и имеющее состав W_{0,62}(N_{0,62}O_{0,38}). В этой решетке W(N, O) заняты только 62% вакантных позиций для металла, позиции же для внедряющегося атома, по-видимому, заняты полностью в отношении N : O = 62 : 38. Период решетки составляет 4,138 Å.

Далее, моноксид вольфрама WN, ранее считавшийся чистым, теперь рассматривается как оксинитрид со структурой WC, также дефектной по W, но с упорядоченными W-вакансиями (в указанной выше фазе они были неупорядочены). Формула соединения W_{0,75}(N, O)_{1,00}, отношение N : O не определено, но оно больше 62 : 38.

Эти данные представляют интерес с двух точек зрения: 1) наблюдается отчетливо выраженный эффект упорядочения атомов металла, вызванный варьированием количества атомов внедрения; и 2) кубическая структура типа NaCl, не обнаруживаемая ни в чистых нитридах, ни в чистых оксидах, стабилизируется в данном случае в виде тройной фазы.

10.10. Гидронитриды

О взаимодействии гидридов с нитридами и о соответствующих равновесных системах данных почти не имеется, хотя по вопросу воздействия аммиака на переходные металлы существует обширная специальная литература. Вообще говоря, мы можем рассматривать этот процесс просто как эффективное средство азотирования, например



при котором единственной устойчивой фазой являются нитриды железа. Однако это может не относиться к металлам низших групп

и сосуществование при средних температурах и высоких давлениях известных гидридов металлов III и IV групп и твердых растворов металл — водород с нитридами, включая взаимные твердые растворы и даже тройные гидронитриды, кажется вполне возможным.

10.11. Силикобориды

	Si	B
Атомный радиус r , Å	1,17 (в соединениях с различными металлами и в различных связях имеют разные значения)	0,86
Отношение $r_{\text{Si}}/r_{\text{B}}$	$\sim 1,4$	
Номер группы	IVB	IIIB
Электронная структура	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^2$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$

Системы M — B — Si явились предметом всестороннего исследования, так же как и бинарные бориды и силициды, в основном в связи с тем интересом, который они представляют как огнеупоры, и в связи с потенциальными возможностями использования их для защиты от окисления при высоких температурах, поскольку в некоторых случаях было установлено, что эти свойства у них прекрасно выражены.

Близкое структурное сродство силицидов и боридов (ср. фиг. 6.2 и 7.2) также вызывает дополнительный интерес к смешанным соединениям; в тройной системе M — B — Si возможно появление промежуточных фаз и образование широких областей твердых растворов на основе бинарных соединений.

Тугоплавкие соединения системы M — B — Si с металлами IVA — VIA групп весьма обстоятельно изучались в Планзее [18b, 35b, 78]. В табл. 10.6, заимствованной из работы Аронсона [79], приводятся существующие тройные соединения с указанием их кристаллической структуры и периодов решетки. Атом бора в значительной степени способствует стабилизации структуры D8₈ и родственной структур («фазы Новотного»), так же как и углерод в рассмотренных выше системах, и здесь снова появляются соединения типа силицидов или боридов в форме чистых тройных соединений (данные, относящиеся к металлам последних групп — VII и VIII, — будут изложены ниже).

Таблица 10.6

Кристаллографические характеристики тройных фаз [79a]
Данные приведены для тех фаз, область гомогенности которых, по-видимому, не доходит до бинарного состава

Приблизительный состав	Тип структуры	Периоды решетки, Å	
		a	c
Zr ₅ Si ₃ (X)	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,88 ₈	5,55 ₈
Hf ₅ Si ₃ (X)	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,89	5,56
V ₅ Si ₃ B _{~0,45}	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,18	4,89
V ₅ SiB ₂	Cr ₅ B ₃ (D _{8i})	5,81	10,79
Nb ₅ Si ₃ B _{~2}	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,54	5,25
Ta ₅ Si ₃ B _{~2}	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,47	5,23
Cr ₅ Si ₃ B	Mn ₅ Si ₃ (D _{8s})	7,06	4,73
Mo ₅ SiB ₂	Cr ₅ B ₃ (D _{8i})	6,01	11,03
W ₅ (Si, B) ₃	Cr ₅ B ₃ (D _{8i})	6,047	10,99
Mn ₅ SiB ₂	Cr ₅ B ₃ (D _{8i})	5,61	10,44
Fe ₅ SiB ₂	Cr ₅ B ₃ (D _{8i})	5,54	10,32
Fe _{~4,8} Si ₂ B	W ₅ Si ₃ (D _{8m})	8,82	4,34
Co _{~4,7} Si ₂ B	W ₅ Si ₃ (D _{8m})	8,62	4,25
Ni ₅ Si ₂ B	Fe ₂ P (C22)	6,105	2,875

Гич и Джонс [1] уже описали некоторые новые фазы в смесях TiB₂ — Nb₅Si₃, TiB₂ — Ta₅Si₃, Nb₅Si₃ — Mo₂B, Ta₅Si₃ — Mo₂B, TaSi₂ — Mo₂B и MoSi₂ — Mo₂B. Эти системы изучены и подробно описаны в работах Исследовательского центра в Планзее, в частности были определены различные фазы Новотного и характер фазовых равновесий между ними. Новотный, Люкс и Куделка [18e], более подробно рассмотревшие эффект введения в силициды В, С, N и О, сообщили, что начиная с M₅Si₃ структура D_{8s} эффективно стабилизируется углеродом, несколько менее эффективно — бором, очень слабо — азотом и совсем не стабилизируется кислородом. Для бора характерна заметная первоначальная растворимость в твердом состоянии во всех фазах M₅Si₃, имеющих структуры D_{8s}, T₁ и T₂ (типа Cr₅B₃ и α- или β-Nb₅Si₃).

Заслуживает внимания тот факт, что в случае чистых силицидов добавка бора а) расширяет решетку D_{8s} и б) сжимает решетки T₁ и T₂, при этом атом бора в случае а) внедряется в Si-вакансии, а в случае б) непосредственно замещает атом кремния.

О системах Ti — В — Si и Hf — В — Si, содержащих элементы IV группы, имеются весьма неполные сведения. На фиг. 10.25 представлена диаграмма состояния системы Zr — В — Si при 1350°С [32c]. Наиболее отличительными чертами являются существование тройного соединения, опять же со структурой D_{8s} и заметная растворимость твердого ZrSi₂ в чрезвычайно устойчивом дибориде цир-

кония, который оказывает большое влияние на равновесные системы почти со всеми фазами — с металлом (D_{8s}), ZrSi, ZrSi₂, Si и В. Не вызывает также сомнений существование боросилицидов SiB₃, SiB₄ и SiB₆, не указанных на диаграмме.

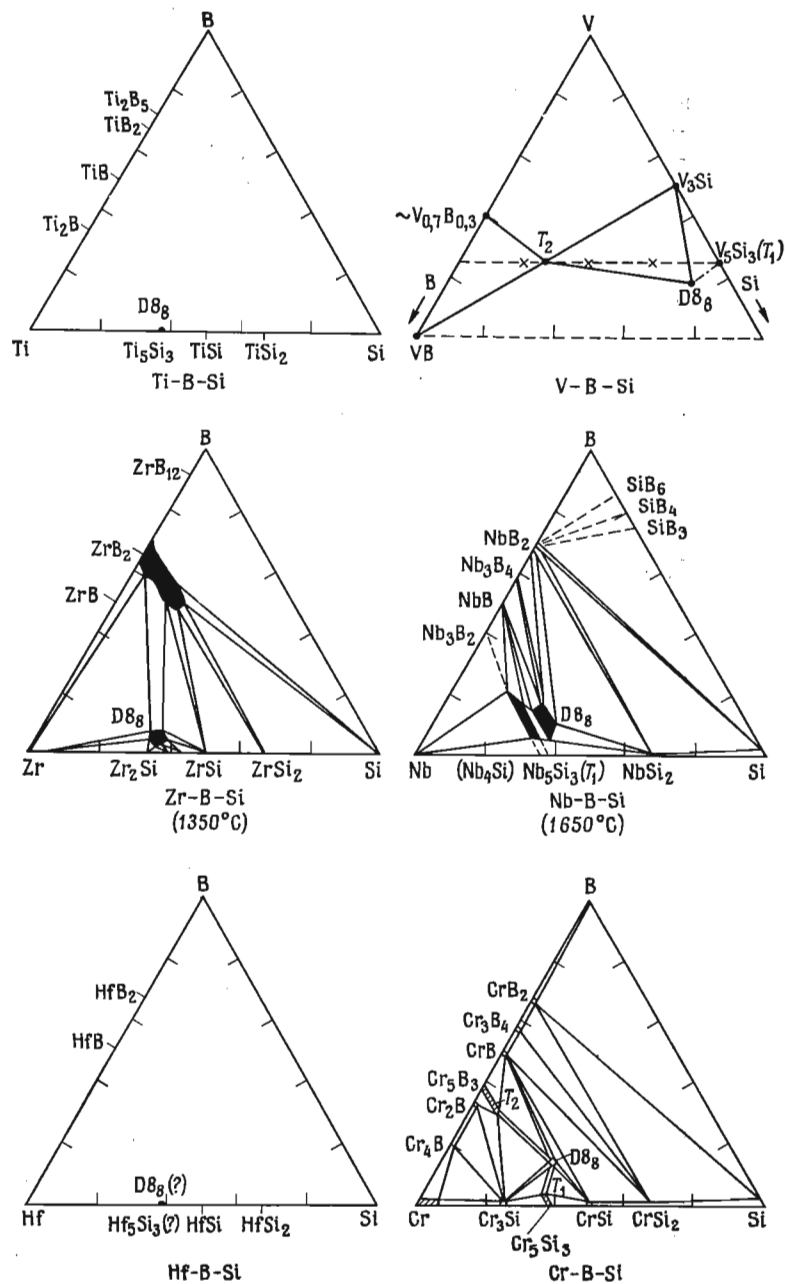
Системы силикоборидов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo и W изображены на фиг. 10.25 в виде ряда диаграмм состояния, взятых из различных работ Исследовательского центра в Планзее (см. дополнительную литературу). Система V — В — Si представлена на фиг. 10.25 схематично. На ней отмечены только разрезы, на которых находятся две тройные фазы состава V₅SiB₂ (тип T₂) и V₅Si₃, в которой растворено небольшое количество бора (тип D_{8s}); первая фаза подобна фазе Mo₅SiB₂ и изоморфна ей.

В то же время в изученной более подробно [25b] системе Nb — В — Si эти две тройные фазы со структурами типа T₂ и D_{8s} становятся очень близкими и имеют весьма значительные области гомогенности. Обе фазы образуются на основе структуры Nb₅Si₃ и находятся в равновесии с боридом ниобия, как показано на фиг. 10.25. Особый интерес представляют квазибинарные равновесные системы NbB₂ + NbSi₂, NbB₂ + свободный Si и NbB₂ + бориды кремния. В соединении Nb₅SiB₂ при замещении Si → В снова образуется фаза типа T₂, а в соединении Nb₅Si₃B при заполнении вакансий образуется фаза типа D_{8s}¹⁾. Система Ta — В — Si изучалась в весьма ограниченных масштабах, при этом были использованы предварительные данные относительно сечения Ta₂Si — Ta₂B [78]; однако существование силикоборидов, аналогичных тем, которые были обнаружены в системе Nb — В — Si, по-видимому, не вызывает сомнений.

Системы с металлами VI группы (Cr и Mo) и система W — В — Si имеют схожие диаграммы состояния (фиг. 10.25). Все они содержат фазы типа T₁ и T₂, но в случае Cr, конечно, последнюю фазу необходимо рассматривать как бинарную, поскольку образование твердого раствора Si в Cr₅B₃ приводит лишь к увеличению размеров решетки; в случае Mo и W эта фаза становится истинным тройным соединением (Mo₅BSi₂ и W₅BSi₂). Кроме того, тройная фаза типа D_{8s} сохраняется в случае Cr только вблизи состава Cr₅Si₃B с a = 7,05, c = 4,72 kX. Эти тройные фазы очень устойчивы, имеют высокую температуру плавления и большую твердость, чем у любых бинарных боридов и силицидов (у Mo₅SiB₂ H_v = 1670 кг/мм² при нагрузке 50 г.).

При исследовании системы Mo — Si — В изучалась кинетика реакции газового силицирования боридов Mo [79b, 80], при этом диффузионные зоны были идентифицированы как известные фазы.

¹⁾ Устойчивость сплавов Nb — Si — В к окислению при высоких температурах, изучавшаяся также в этой работе, оказалась весьма различной для фаз разного состава.



Ф и г. 10.25. Горизонтальные разрезы диаграмм состояния систем $M - B - Si$, где M — металлы IV — VIA групп.

Диаграммы для $M = Ti, Zr, Hf$ заимствованы из работы Киффера и Бенезовского [32с], для $M = V$ — из статьи Куделки и др. [78], а для $M = Nb, Cr, Mo$ и W — из работ Новотного и др. [18с, f, g]. Для системы $Cr - B - Si$ приведен разрез при $1300^\circ C$.

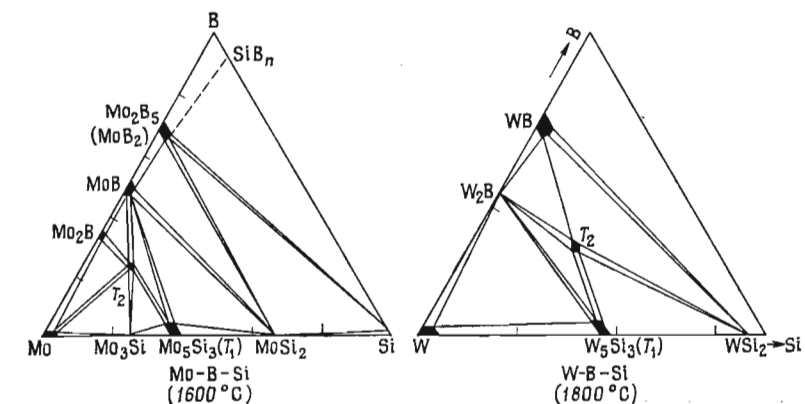
Система $MoSi_2 - MoB_2$ и родственные ей, представляющие интерес в связи с высокой химической устойчивостью и значительной стойкостью к окислению соединения $MoSi_2$, очевидно, являются двухфазными, не содержащими промежуточных соединений. Однако при избытке металла начинается образование ряда новых тройных фаз; возможные вредные последствия этого могут возникать на границе слоев практически при любой комбинации фаз (например, в защитных покрытиях, керметах и т. п.).

Шварцкофф и Глазер [64] показали, что взаимодействие некоторых дисилицидов тугоплавких металлов с элементарным бором приводит к образованию боридов соответствующих металлов; они установили также, что в результате реакций боридов с кремнием образуются более устойчивые соединения, чем в результате реакций силицидов с бором.

Переходя к системам с металлами VII и VIII групп, необходимо отметить, что в системах $M - B - Si$ (где $M = Mn, Fe$ и Co) [79a] также имеются тройные соединения состава Mn_5SiB_2 и Fe_5SiB_2 со структурой типа Cr_5B_3 (T_2) (табл. 10.6), в то время как структура типа W_5Si_3 (T_1) обнаруживается в фазах $Fe_{\sim 4,6}Si_2B$ и $Co_{\sim 4,7}Si_2B$. Однако существуют еще два тройных соединения [79d], одно со структурой цементита (Fe_3C), другое с не установленной пока структурой (примерный состав Fe_4SiB).

Весьма важным открытием является обнаружение боросилицида со структурой типа Fe_3C . Он характеризуется малой областью гомогенности; периоды решетки изменяются следующим образом:

в сплавах, богатых бором, $a = 4,46$, $b = 5,36$, $c = 6,66 \text{ \AA}$; $V = 159 \text{ \AA}^3$;



Фиг. 10.25 (продолжение)

в сплавах, бедных бором, $a = 4,47$, $b = 5,30$, $c = 6,67$ Å; $V = 158$ Å³.

Величина объема V здесь меньше объема соединения $\text{Fe}_3\text{Co}_{0,2}\text{B}_{0,8}$, определенного в работе [30] (разд. 4.3). Это можно удовлетворительно объяснить, введя допущение о том, что либо Si замещает Fe в решетке цементита, как в феррите, образуя соединение $(\text{Fe}, \text{Si})_3\text{B}$, либо Si заполняет Fe-вакансии, образуя соединение $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$. Равновесные состояния, образуемые этой фазой, пока еще не определены; возможно, этот вопрос будет решен в результате дальнейшего изучения с использованием дифракции рентгеновских лучей и нейтронов.

На фиг. 10.26 изображены диаграммы состояния систем Fe — B — Si и Co — B — Si, определенные Аронсоном и сотр. [79]. Для системы Fe — B — Si равновесная диаграмма состояния значительно сложнее, чем для системы Co — B — Si, наиболее примечательной чертой которой является наличие квазибинарных сечений Co_2B — Co_2Si и CoB — CoSi , а также Co_2B — CoSi и Co_2Si — CoB , содержащих как промежуточное соединение фазу $\text{Co}_{4,7}\text{Si}_2\text{B}$. Последняя имеет небольшую область гомогенности, что проявляется в незначительном изменении периодов решетки.

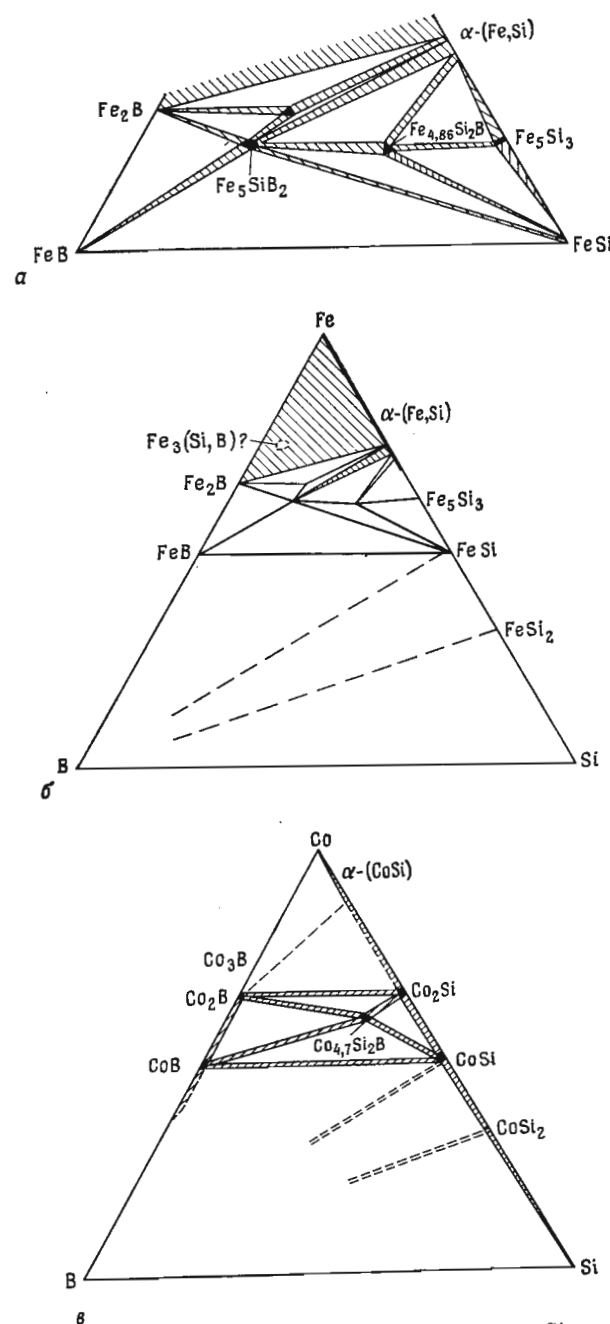
На диаграмме состояния системы Fe — Si — B при 1000° С показаны четыре тройных силикоборида: $\text{Fe}_{4,86}\text{Si}_2\text{B}$, изоморфный $\text{Co}_{4,7}\text{Si}_2\text{B}$ (структура типа W_5Si_3); Fe_5SiB_2 (структура типа Cr_5B_3) с заметной областью гомогенности, свидетельствующей о замещении $\text{B} \leftrightarrow \text{Si}$, в результате чего образуется $\text{Fe}_5\text{Si}_{1-x}\text{B}_x$ ($x \approx 0 \div 0,1$), $\text{Fe}_2\text{Si}_{0,4}\text{B}_{0,6}$ (структура неизвестна), $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ (фаза типа Fe_3C).

Простые бориды и силициды железа, за одним исключением, совершенно не растворимы друг в друге, т. е. обмен Si — B, как это наблюдается в предшествующих группах периодической системы, не происходит. Например, свободный Fe_2B существует уже в Fe — Si-феррите с очень малым содержанием бора. Исключение составляет Fe_5Si_3 , в котором может растворяться некоторое количество бора, поскольку это соединение имеет структуру $D8_8$ с октаэдрическими порами, в которые может входить бор. То же наблюдается и в Mn_5Si_3 .

Система Fe — Si — B занимает уникальное положение по количеству различных соединений, отвечающих каждому из типов структуры бинарных фаз $M_5\text{Si}_3$ и $M_5\text{B}_3$, обсуждавшихся выше.

Система Mn — Si — B, изучавшаяся Аронсоном весьма поверхностно, оказалась более сложной. Она содержит соединение Mn_5SiB_2 , аналогичное описанному выше, так что в данном случае структуры типов Cr_5B_3 и Mn_5Si_3 находятся в равновесии.

Рассматривая совместно ряд систем $\text{Cr} - \text{Si} - \text{B} \rightarrow \text{Mn} - \text{Si} - \text{B} \rightarrow \text{Fe} - \text{Si} - \text{B} \rightarrow \text{Co} - \text{Si} - \text{B}$, следует отметить непрерывность изменений структуры. Наконец, было установлено [81], что в системе Ni — Si — B, диаграмма состояния которой еще не



Фиг. 10.26. Диаграммы состояния систем Fe — B — Si и Co — B — Si. а, б — данные Аронсона и Энгстрема [79d]; в — данные Аронсона и Лундгрена [79c].

а, б — данные Аронсона и Энгстрема [79d]; в — данные Аронсона и Лундгрена [79c]. а — горизонтальный разрез при $\sim 1000^\circ \text{C}$ диаграммы состояния системы Fe — Si — B в интервале составов 50—70 ат. % Fe (узкая однофазная область α -(Fe, Si, B) только намечена линией); б — контуры диаграммы состояния системы Fe — Si — B (большинство двухфазных областей только намечено линией); в — горизонтальный разрез при 1000°C диаграммы состояния системы Co — Si — B (одно- и двухфазные области для ясности сильно увеличены). Зачерненные участки — однофазные области; заштрихованные — двухфазные.

построена, содержится соединение $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$, изоморфное по структуре фосфидам Mn_2P , Fe_2P и Ni_2P (гексагональная структура, тип *C22*). Для соединения $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ $a = 6,105$, $c = 2,895$ Å; $V = 99,4$ Å³; $M = 1$.

Анализ всех силикоборидов позволяет отметить заметное уменьшение устойчивости соединений с возрастанием номера группы, которое особенно велико у соединений, содержащих два или несколько типов атомов внедрения, и отсутствие соединений в системах $M - \text{Si} - \text{B}$; как и в случае бинарных соединений типа внедрения устойчивость тройных фаз становится все более выраженной в системах с металлами последних групп периодической системы в последовательности нитриды $\rightarrow$ карбиды $\rightarrow$ бориды $\rightarrow$ силициды. Такая закономерность наблюдается в соединениях с двумя типами атомов внедрения; наиболее ярко она выражена у силикоборидов.

10.12. Окси- и гидробориды

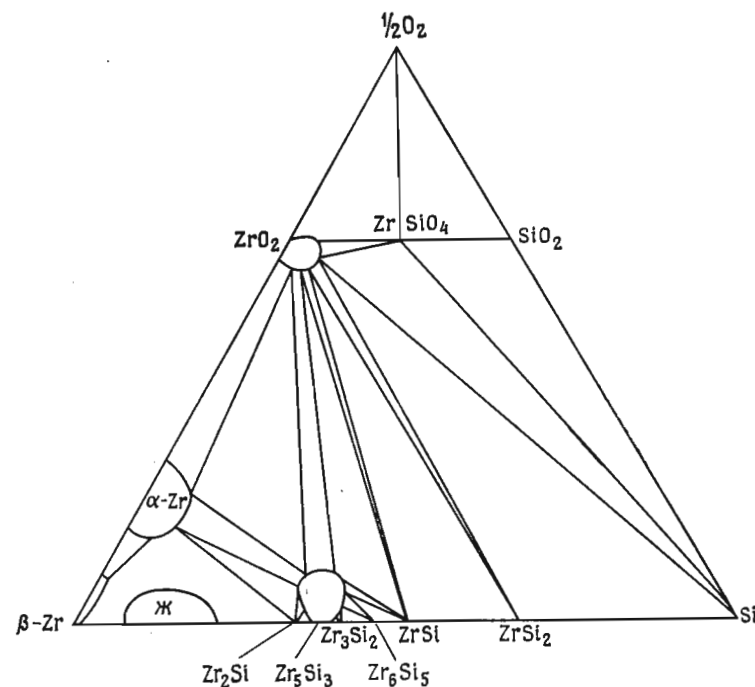
По-видимому, подавляющее количество работ по системам внедрения $M - \text{B} - \text{O}$ и $M - \text{B} - \text{H}$ связано с обширными исследованиями неметаллических соединений, боратов и бороводородных комплексов.

Поскольку некоторые методы получения боридов включают восстановление окислов металлов совместно с B_2O_3 третьими элементами (например, Al, Si, Mg, C) или в ряде случаев высаживание из паровой фазы с помощью водорода и галогенов (например, $\text{ZrCl}_4 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2 + \text{HCl}$), то из этого следует, что на некоторых промежуточных стадиях кислород или водород может удерживаться в решетке боридов до окончательной очистки. Этот вопрос, однако, не изучался с точки зрения состава боридов.

10.13. Силикооксиды

	Si	O (неионизированный)
Атомный радиус r , Å	1,17 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,66
Отношение $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}}$	$\sim 1,8$	
Номер группы	IVB	VIB
Электронная структура	$1(s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^2$	$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

Совершенно очевидно, что подробное обсуждение силикатов выходит за рамки настоящей монографии. Однако здесь совершенно необходимо напомнить о тенденции к ионизации и образованию комплекса SiO_4 с тетраэдрической конфигурацией, которая является скрытой в твердых растворах Si и O на основе металлов и соединений, но может становиться действенной при соответствующих термических условиях, например при взаимодействии кислорода со свобод-



Ф и г. 10.27. Горизонтальный разрез при 1680° С диаграммы состояния системы $\text{Zr} - \text{Si} - \text{O}$ [29c].

ными поверхностями силицидов. Отсюда очевиден переход к высокотемпературному окислению и защитным силицидными покрытиями.

В работе, посвященной взаимодействию тугоплавких силицидов с C и N, Брюэр и Крикорян [29b] рассмотрели также, хотя и менее тщательно, взаимодействие их с кислородом. На фиг. 10.27 показан построенный ими предварительный горизонтальный разрез при 1680° С диаграммы состояния системы $\text{Zr} - \text{Si} - \text{O}$. Добавка небольших количеств кислорода приводит к такой же стабилизации структуры $D8_8$ исходного Zr_5Si_3 , как и добавление двух других атомов внедрения, но в данном случае образуется твердый раствор на основе бинарного соединения. Аналогично в работе [18e], посвя-

щенной исследованию систем металл V или VI группы — Si — O, обнаружен такой же тип структурной зависимости (что уже обсуждалось в случае C и N), но не в форме истинных тройных соединений. Ниже приводятся конкретные результаты для ряда основных металлов.

V: соединение $V_5Si_3 + 10 \text{ ат. \% } O_2$ образует фазу типа T_1 с межзельным кислородом (относительно Nb ничего не известно).

Ta: сплавы системы (гидрид Ta) + Si + SiO_2 (неопределенного состава) образуют фазы со структурой типов T_2 и $D8_8$ (последняя имеется в небольшом количестве); при более высоких содержаниях кислорода существует также Ta_2Si^1 ($\rightarrow Ta_xO$), что, предположительно, обусловлено образованием SiO.

Cr: сплавы $Cr + Si + SiO_2$ имеют структуру типа T_1 [$Cr_5Si_3(O)$], но при большем содержании кислорода увеличивается содержание Cr_3Si , что свидетельствует о наличии твердого раствора $Cr_3Si - Cr_3O^1$.

Mo: аналогично в системе $Mo + Si + SiO_2$ имеется фаза со структурой T_1 [$Mo_5Si_3(O)$] и Mo_3Si^1 , которая, по-видимому, также может содержать кислород ($Mo_3Si - Mo_3O$).

W: в системе $W - Si + SiO_2$ образуется фаза со структурой T_1 [$W_5Si_3(O)$] и свободный вольфрам¹⁾.

Если окислы металлов IV группы могут сосуществовать с силицидами, то в случае окислов металлов V и VI групп этого не наблюдается; в присутствии стабильных силицидов или SiO_2 свободные металлические окислы не сохраняются.

Обращаясь к диаграмме состояния системы $Zr - Si - O$, описанной Брюэром и Крикоряном [29c] (фиг. 10.27), необходимо отметить, что на этой диаграмме линия, идущая от кремния к ZrO_2 , предотвращает возможность двухфазного равновесия между $ZrSi_2$ и SiO_2 . Причиной этого является значительное парциальное давление монооксида кремния при высоких температурах (о которых идет речь), так что ZrO_2 и кремний могут вступать в следующую реакцию: ZrO_2 (тв.) + $4Si$ (жидк.) $\rightarrow 2SiO$ (газ) + $ZrSi_2$, и $ZrSi_2$ может образовываться, не препятствуя сосуществованию Si и ZrO_2 . Заслуживают внимания наличие непосредственного равновесия между силицидами циркония и ZrO_2 , а также между Zr_3Si_2 и « Zr_3O » (которая является псевдоокисью на основе решетки α -Zr; см. гл. 8). Следующей важной характеристикой диаграммы является то, что устойчивое соединение $ZrSiO_4$ (циркон), широко используемое как тугоплавкое соединение, находится в равновесии со свободным кис-

¹⁾ Отмечается стабилизация кислородом низших силицидов, в частности со структурой β -W, и родственных типов, приводящая к возникновению равновесия между низшим силицидом и рядом окислов M_3 (Si, O) ($Ta_2Si \rightarrow Ta_xO$?) и одновременно к реакции восстановления $SiO_2 \rightarrow SiO$. Это не относится к соединениям с вольфрамом, что подтверждает невозможность существования W_3Si как низшего силицида.

лородом и связано с ZrO_2 и SiO_2 , а также с кремнием. В случае Zr (металл IV группы) равновесие $ZrSi_2 \leftrightarrow SiO_2$ не устанавливается, тогда как для металлов V и VI групп такое равновесие ($MSi_2 \leftrightarrow SiO_2$) имеет место, поскольку в этом случае чистые металлические окислы становятся все менее тугоплавкими и все более летучими при высоких температурах. Так, хорошо известно, что $MoSi_2$ может сосуществовать с SiO_2 . Это частично объясняет его высокую устойчивость к окислению (гл. 7), в то время как уменьшение защитных свойств силицидов ниобия ($NbSi_2$, Nb_5Si_3) может быть частично обусловлено их граничным положением в отношении равновесия с окисью кремния. Диаграммы состояния систем $M - Si - O$, в которых M — тугоплавкие металлы IV—VI групп (кроме Zr), по-видимому, исследованы мало в противоположность хорошо изученным силикатным системам железа и марганца.

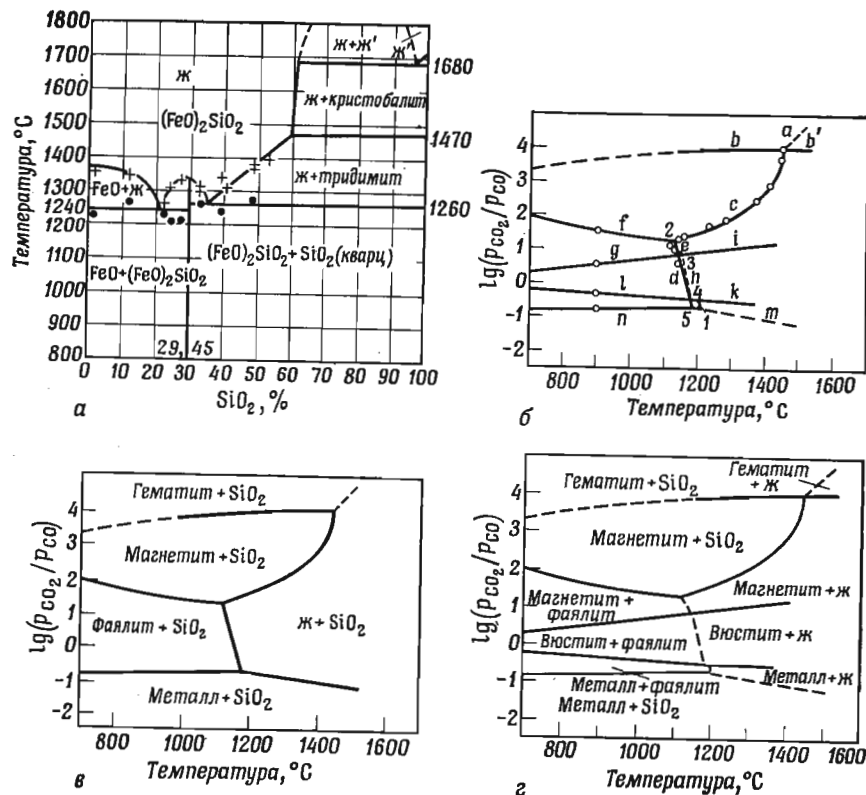
При окислении тугоплавких силицидов, особенно $MoSi_2$ и т. д., обладающих очень высокой устойчивостью к окислению при высоких температурах, эти граничные положения равновесия приобретают весьма большое значение. Так, если в соединениях M_5Si_3 могут растворяться значительные количества кислорода, то в дисилицидах кислород растворяться не будет: их сразу же обволакивает слой окиси кремния¹⁾, который может быть аморфным самозалечивающимся и оказывающим защитное действие при высоких температурах (гл. 7). В то же время образование свободных металлических окислов (MoO_3 , Nb_2O_5 и т. п.) будет сдерживаться, хотя может происходить в случае нарушения пленки ($MoSi_2 + O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SiO_2$).

Диаграмма состояния системы $Fe - Si - O$ изучена весьма тщательно в связи с разработкой процесса получения стали. Эта система изучалась как с точки зрения использования кремния в качестве раскислителя в жидком железе ($2FeO + Si \rightleftharpoons SiO_2 + Fe$), так и с точки зрения исследования реакций окислов железа с окисью кремния в огнеупорных кирпичах или в футеровке. Сюда включается обширная область реакций со шлаками (см. дополнительную литературу). Эта система вызывает интерес также в связи с процессом окисления кремнистых сталей (в твердом состоянии). Гоксен и Чипмен [82], например, изучали фазовые равновесия $Si - O$ в жидком железе и определили коэффициенты активности и скорости окисления.

Окись двухвалентного железа, магнетит и гематит находятся в устойчивом равновесии с окисью кремния в различных ее формах (стекловидной окисью, кристобалитом, тридимитом, кварцем), при этом окислы железа сами могут в значительной мере способствовать осуществлению превращений в окиси кремния (например, образование тридимита в силикатных кирпичах). Они образуют также устой-

¹⁾ Или в промежуточной стадии дисилициды обволакиваются слоем монооксида кремния SiO , обладающей высокой упругостью пара уже при умеренно высоких температурах.

чивое тройное соединение фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) и метастабильное тройное соединение грюнерит ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). На фиг. 10.28 изображена диаграмма состояния системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, иллюстрирующая эти



Фиг. 10.28. Система $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$.

а — вертикальный разрез $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ [90]; б — изменение фазовых равновесий в системе $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ в зависимости от состава газовой среды и температуры (для трех различных давлений газовой среды) [83]. в — возможные моновариантные равновесия (отмеченные инвариантные точки соответствуют следующим равновесным фазам: 1 — Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , расплав, газ; 2 — Fe_3O_4 , $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, расплав SiO_2 , газ; 3 — Fe_3O_4 , « FeO », $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, расплав, газ; 4 — « FeO », $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, металл, расплав, газ; 5 — $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, металл, SiO_2 , расплав, газ ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ -фаялит)); г — случай избыточного SiO_2 (в контакте с тугоплавким соединением); з — малая величина отношения Si/Fe (как в кремнистых сталях при окислении).

процессы. Необходимо отметить, что SiO_2 образует тройное соединение только с окислом двухвалентного железа; с окислом трехвалентного железа тройное соединения не возникает. Равновесные состояния этих систем и условия диссоциации сильно зависят от газовой среды и давления газа. Влияние в этом случае оказывает не только кислород, но и CO и CO_2 и процентное соотношение их

в смеси. По существу четырехкомпонентная система ($\text{Fe} - \text{O} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{SiO}_2$) должна рассматриваться как единый равновесный комплекс не только из-за ее практической значимости в производстве железа и стали, но также и потому, что окислы углерода и кремния ведут себя по отношению к железу гомологически одинаково, несмотря на очевидное различие их состояний. Даркен [83] подробно изучал эти связи в системе $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$; на фиг. 10.28, б — приведены три диаграммы, показывающие изменения фазовых равновесий в зависимости от состава газовой среды и температуры. На приведенных диаграммах указаны различные фазы (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 и $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), образующие между собой ряд фазовых равновесий.

Часть диаграммы состояния системы $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ была изучена Мюаном и Осборном [84а] и Мюаном [84б]; было подробно исследовано химическое равновесие между вюститом, гематитом, фаялитом и окисью кремния, включая определение точек поверхностей ликвидуса. Представляет интерес тот факт, что область гомогенности фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) лежит внутри поля трехкомпонентной системы, а не непосредственно на квазибинарном разрезе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$. Это означает, что для его стабилизации требуется некоторое количество ионов трехвалентного железа, т. е. что здесь мы имеем дело с дефектной по Fe решеткой, аналогичной решетке « FeO ».

Главная особенность системы заключается в стабилизации силикатов окислами FeO и MnO ¹⁾, что в корне отличает ее от систем, содержащих окислы металлов предшествующих групп (IV—VI), в которых преобладают устойчивые, хотя и содержащие кислород силициды, за исключением особого случая в IV группе — структуры циркона ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$).

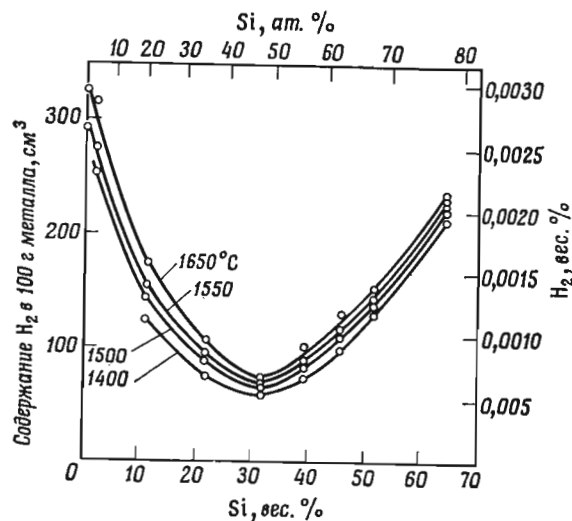
Растворимость кислорода в твердых силицидах железа весьма ограничена, тогда как рассмотрение шпинелей, содержащих Si , позволяет предположить, что окисел Fe_3O_4 способен растворять значительные количества кремния. Это утверждение, однако, нуждается в проверке.

10.14. Гидросилициды

Относительно фаз внедрения в системах $\text{M} - \text{Si} - \text{H}$ имеется, по-видимому, мало сведений. Однако при определении растворимости водорода в расплавленных сплавах $\text{Fe} - \text{Si}$ [85] было установлено, что при любой температуре в интервале $1400 - 1650^\circ\text{C}$ растворимость водорода уменьшается с увеличением содержания кремния и достигает минимума при 50 ат. % Si ; затем при увеличении содер-

¹⁾ С образованием чрезвычайно устойчивых соединений $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (родонит). Необходимо отметить устойчивость родонита, играющего большую роль в реакциях, протекающих в шлаках, в противоположность неустойчивому соединению $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

жания Si растворимость водорода растет. Это может быть приписано существованию в жидкости частиц недиссоциированной фазы FeSi, в которой растворимость водорода меньше. Диаграмма Fe — Si



Фиг. 10.29. Растворимость водорода в сплавах Fe — Si: изменение растворимости при изменении содержания Si в жидкой фазе [85].

вполне может подтвердить это предположение (на фиг. 7.2 максимальная точка плавления приходится на соединение FeSi). При фиксированном содержании кремния растворимость водорода постепенно увеличивается с повышением температуры (фиг. 10.29).

10.15. Оксигидриды

	О (неионизированный)	Н
Атомный радиус r , Å	0,66 (в соединениях с различными металлами имеют разные значения)	0,28 ⁺
Отношение r_O/r_H	~2,4	
Номер группы	VIB	
Электронная структура	$1(s)^2(2s)^2(2p)^4$	$(1s)^1$

Мы вынуждены сосредоточить свое внимание на твердых растворах внедрения и исключить из рассмотрения целую обширную область гидроокисей металлов (например, $Fe(OH)_2$ и т. п.). Здесь достаточно сослаться на существующую обширную литературу по химии гидроокисей, жидкостной коррозии и т. п.). Тем не менее тенденция к образованию сильной гидроксильной связи может скрыто существовать даже в твердых растворах кислорода в гидриде металла или водорода в окисле и активно проявляться при повышенных температурах (до диссоциации).

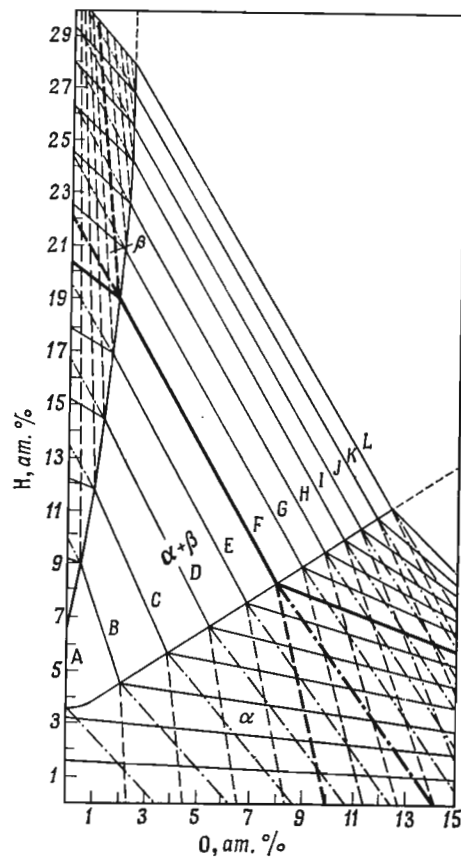
В работе [86] изучалась система Ti — O — H с точки зрения термодинамики, при этом были определены равновесные давления водорода в сплавах с различным отношением Ti и O. На фиг. 10.30 показан горизонтальный разрез при 800° C Ti-угла определенной с помощью этих величин диаграммы состояния тройной системы, включая изменения границ областей α - и β -Ti. Теоретический интерес представляет тот факт, что активности атомов Ti и O указывают на упорядоченную структуру «Ti₃O» в г. п. у.-твердом растворе Ti — O при заполнении $1/3$ октаэдрических пор. Это может быть установлено экстраполяцией значений активности в тройных (водородсодержащих) сплавах.

Растворимость водорода в кислородсодержащих α - и β -Ti уменьшается с возрастанием содержания кислорода [87]. Если эти результаты связать со значениями сопротивления ползучести сплавов Ti — O — H, то оказывается, что в то время как кислород увеличивает сопротивление ползучести, усиливая закрепление дислокаций, водород уменьшает его, сокращая растворимость и понижая температуру превращения. Сравнение диаграмм Ti — O и Ti — H (фиг. 8.1 и 9.1) сразу же позволяет увидеть эти противоположные эффекты.

В какой-то мере аналогичные результаты были получены Эдвардом и Левески [88], изучавшими систему Zr — O — H (эта работа являлась продолжением исследования системы Zr — H, описанной в гл. 9). На фиг. 10.31 показан ряд P — T — C -диаграмм при трех концентрациях кислорода и сопоставимых содержаниях водорода и интервалах температуры и давления (см. также на фиг. 9.1 линию Zr — H). На этом же графике представлен предварительный изотермический разрез (при 750° C и 1 атм) определенной ими тройной системы Zr — ZrO₂ — ZrH₂. Приведенные данные весьма наглядно показывают, что:

1) в твердых растворах на основе Zr — H, о которых здесь идет речь, может интенсивно растворяться кислород; растворимость его уменьшается при увеличении содержания водорода до величины атомного соотношения O : H $\approx$ 1 : 3 в случае α -(Zr — H) и до отношения O : H $\approx$ 1 : 7 в случае δ -(Zr — H);

2) двуокись циркония находится в равновесии с α -твердым раствором и ϵ -гидридом (ZrH₂), который в действительности является

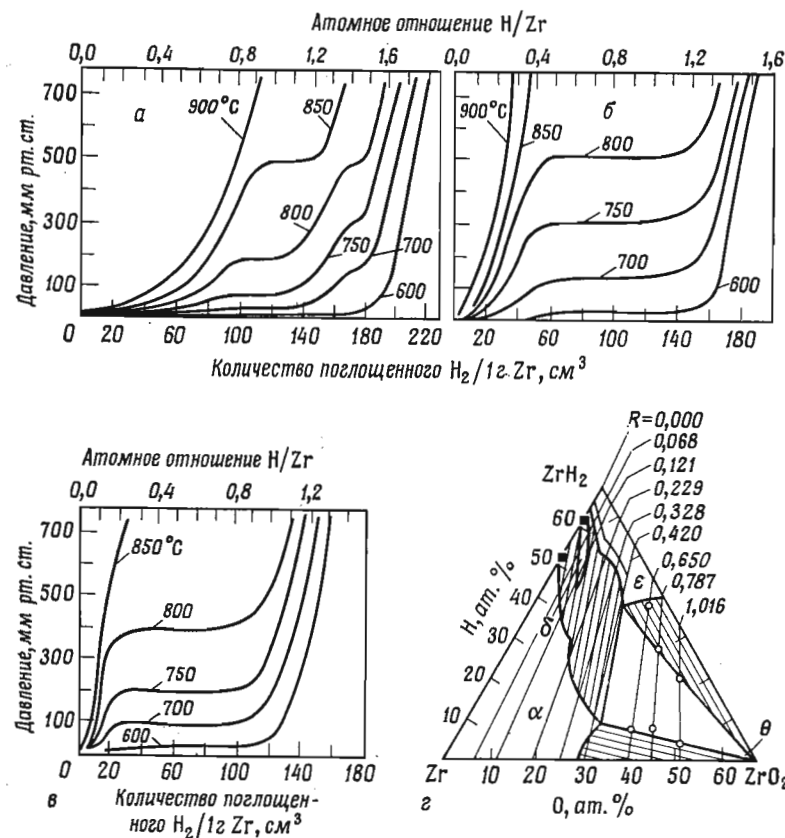


Ф и г. 10.30. Горизонтальный разрез при 800° С Ti-угла диаграммы состояния системы Ti — O — H [86].

Активность элементов

Символ	A	B	C	D	E	F
H	2,18	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
O	0,000	1,000	2,118	3,424	4,927	6,644
Ti	0,9640	0,9294	0,8935	0,8579	0,8241	0,7911
	G	H	I	J	K	L
H	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00
O	8,596	10,804	13,296	16,051	19,060	22,315
Ti	0,7597	0,7299	0,7019	0,6754	0,6506	0,6274

———— водород, - - - - - кислород, - · - · - титан.



Ф и г. 10.31. Система Zr — O — H: P — T — C-кривые и горизонтальный разрез [88].

Количество (в см³) поглощенного водорода на 1 г Zr определялось при нормальных давлении и температуре.

α — ε — изотермические кривые зависимости давления от объема.

Фигура	Первоначальное содержание O в сплаве, %	Интервал температур, °C	Отношение O/Zr = R
a	6,3	600—900	0,068
b	18,8	600—900	0,229
в	29,6	600—850	0,420

z — тройная система Zr — O — H; предварительная диаграмма состояния конденсированных фаз; изотермический разрез при 750° С; двухфазные области заштрихованы; линии приблизительно соответствуют конодам; трехфазные области зачернены; продолжение граничных линий за пределы экспериментально изученных областей проведено умозрительно; линии, ведущие к отмеченным значениям R, являются результатом экстраполяции изученных составов при последовательном введении водорода в образцы твердого раствора Zr — O с постоянным отношением атомов O/Zr = R; пунктирной линией показано изменение состава при постоянном давлении водорода 760 мм рт. ст.

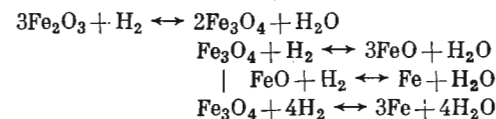
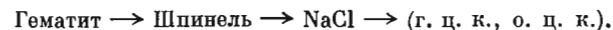
искаженной модификацией твердого раствора $\beta\text{-(Zr — H)}$ с о. ц. к.-решеткой.

При образовании ZrO_2 кислород в значительных количествах может замещать внедренный водород вплоть до насыщения, (в основном в октаэдрических порах). Напротив, в ZrO_2 не может растворяться заметное количество водорода, что находится в соответствии с природой химической связи этого соединения, которое является строго ионным, в противоположность металлическому характеру связи в оксигиридах циркония. Отсюда Эдвардс и Левески [88] сделали следующее заключение: «Каждый атом кислорода, внедряющийся в решетку (гидрида), в большей мере мешает занимать междоузлия водороду, чем кислороду. Это должно, по-видимому, указывать на определенную форму отталкивания между атомами вследствие возникновения напряжений в решетке, что исключает возможность возникновения стабильных состояний между ближайшими атомами водорода. Таким образом, эффекты, обусловленные различием в электронном сродстве между O и H, по-видимому, отсутствуют». Другими словами, у циркония еще не обнаруживается тенденция к образованию гидроксильной связи, которая, однако, несомненно, существует в последующих группах переходных металлов.

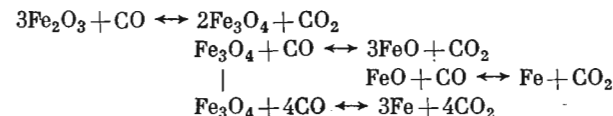
Термодинамические (и статистические) исследования [89] влияния кислорода на растворимость водорода в цирконии подтверждают, что кислород уменьшает растворимость водорода. Это приписывается тому факту, что междоузлия решетки, обычно занимаемые водородом в тетраэдрических порах, оказываются «блокированными» соседними атомами кислорода, размещающимися в октаэдрических порах. Водород освобождается, когда образуется ZrO_2 , причем растворимость водорода определяется концентрацией оставшегося свободного Zr. Хотя сказанное выше относится только к цирконию, аналогичные соображения, несомненно, будут оставаться справедливыми и в более общем случае для всех переходных металлов, за исключением случая более прямого образования оксидов, поскольку устойчивость гидридов уменьшается с увеличением атомного номера.

Относительно систем $M — O — H$, содержащих металлы высших групп и не образующих гидроокисей, имеется, по-видимому, мало сведений (кроме системы $\text{Fe} — O — H$), если не считать описания их многочисленных практических применений, например в процессах восстановления оксидов и использования гидридов в качестве первичных материалов для получения чистых сплавов, когда должна быть устранена опасность окисления. Очень большое число исследований было посвящено системе $\text{Fe} — O — H$ (а также системе $\text{Fe} — O — C$) в известном смысле на протяжении всей истории с тех пор, как восстановление оксидов железа стало представлять практический интерес. Соответствующие ступени реакции при воз-

действии H_2 могут быть записаны следующим образом (снова отметим структурный ряд, о котором говорилось в гл. 8):



Их можно сравнить с соответствующими ступенями реакции в случае CO:



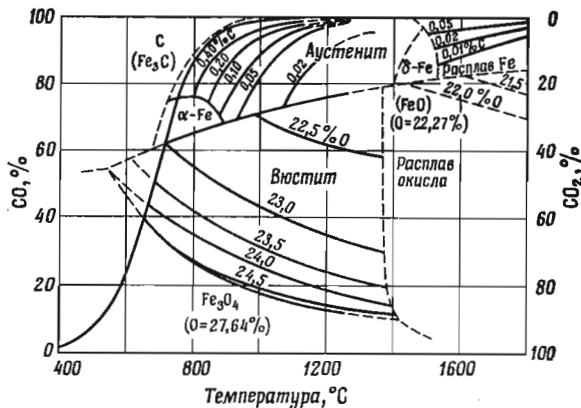
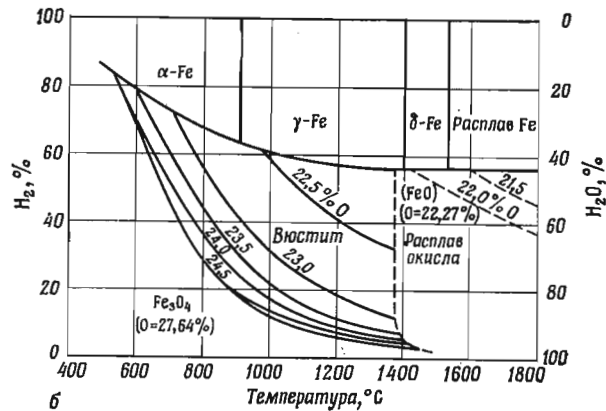
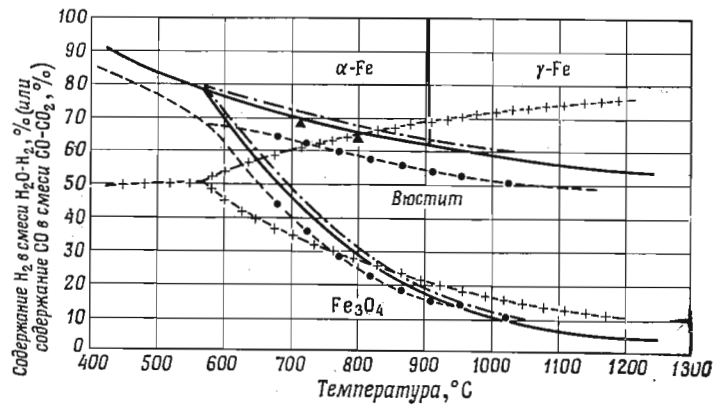
Как видно, прямое восстановление железа легко может быть осуществлено начиная со ступени шпинели и далее. Диаграмма состояния и реакционные способности компонентов при изменяющихся температурах и давлениях смеси $\text{H}_2\text{O} — \text{H}_2$ были исследованы многими авторами. На фиг. 10.32 показана суммарная диаграмма состояния, построенная Шенком ¹⁾ [90], а также диаграмма Вибера [91]. Там же представлена диаграмма $\text{Fe} — C — O$ (фиг. 10.32, в), поскольку она выявляет сходство и различие этих систем. Соединения, схожего с метастабильным цементитом, не существует, хотя по-видимому, имеется определенная аналогия с гидроокисью двухвалентного железа, существующей при низких температурах.

Здесь можно лишь упомянуть о сложных равновесиях с участием гидроксидов двух- и трехвалентного железа, содержащих преимущественно $\text{FeO}(\text{OH})$ ²⁾ в нескольких кристаллографических формах, о минералах лимонит, гётит, лепидокрокит, турьит и о связанных с ними процессах, таких, как коррозия в воде и кинетика образования ржавчины (см., например, книгу Эванса [92]).

В заключение необходимо сделать одно замечание в связи с рассмотрением диаграммы состояния системы гидрид — оксид. В гл. 9 уже указывалось, что некоторые из гидридов и дейтеридов металлов с небольшими порядковыми номерами — MgH_2 , MgD_2 — могут иметь структуру типа рутила (TiO_2). Это может навести на мысль о широкой возможности образования непрерывного или ограниченного ряда твердых растворов между такими конечными оксидами и гидридами и о возможности замещения, например в решетке рути-

¹⁾ Шенк считает, что более правильными являются сплошные линии.

²⁾ В настоящее время предполагается, что если в гидроокиси содержится больше молекул воды, чем в стехиометрическом соединении $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, то такая гидроокись не является правильным соединением с кристаллографической точки зрения, а избыточная вода, по-видимому, удерживается силами адсорбции в дефектах и микропустотах.



Фиг. 10.32. Диаграммы состояния системы Fe — H — O.

α — фазовые равновесия в смесях H₂ — водяной пар над железом и окислами железа [90];
 б — диаграмма состояния системы Fe — H — O при 1 атм [91]; в — диаграмма состояния системы Fe — C — O при 1 атм [91] (приведена для сравнения с графиком б).
 α-Fe, γ-Fe, δ-Fe — твердые растворы на основе α-Fe, γ-Fe и δ-Fe.

ла, ионов кислорода ионами водорода, при условии что одновременно происходит балансирующее замещение одного металла другим (определяемое размером атомов и электронными факторами). Как в оксидах металлов группы IIA (CaO и т. д.), так и в гидридах металлов группы IA (NaN и т. д.) образуется структура типа NaCl, вследствие чего могут происходить (возможно, в метастабильных состояниях) сбалансированные замещения и в некоторых оксидах и гидридах металлов других групп.

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. Geach G. A., Jones F. O., *Planseeber. Pulv. Metall.*, 3, 80 (1955).
2. Jack K. H., a) *Proc. Roy. Soc.*, A195, 41 (1948); b) 208, 216 (1951); c) *Acta Crystallogr.*, 3, 392 (1950); d) 5, 404 (1952).
3. Duwez P., Odell F., *J. Electrochem. Soc.*, 97, 299 (1950).
4. Котельников Р. Б., *ЖХХ*, 3, 841 (1958).
5. Bittner H. et al., *Mh. Chem.*, 94, 518 (1963).
6. a) Brauer G. (+ Schnell W. D.), *J. Less-common Metals*, 7, 23 (1964); b) (+ Lesser R.), *Z. Metallk.*, 50, 487 (1959); c) *ibid.* 512; d) (+ Jander J.), *Z. anorg. allg. Chem.*, 270, 160 (1952).
7. Andrews K. W., *J. Iron Steel Inst.*, 163, 384 (1949).
8. Goldschmidt H. J., *J. Iron Steel Inst.*, 162, 345 (1948); 163, 381 (1949).
9. Hume-Rothery W., Raynor G. V., Little A. T., *J. Iron Steel Inst.*, 145, 143 P (1942/1).
10. Stone L., Margolin A., *J. Metals*, 5, 1498 (1953).
11. Архаров В. И., Конев В. Н., Герасимов А. Ф., *ФММ*, 9, 695 (1960).
12. Герасимов А. Ф., Конев В. Н., Тимофеева Н. Ф., *ФММ*, 11, 596 (1961).
13. Williams J., Sambell R. I., *J. Less-common Metals*, 1, 217 (1959).
14. Street R. S., Waters T. N., *J. Less-common Metals*, 5, 295 (1963).
15. Rundle R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948).
16. Philips V. A., *Acta Metall.*, 11, 1139 (1963); *Trans. ASM*, 56, 600 (1963).
17. Stackelberg M. et al., *Z. phys. Chem.*, A175, 127 (1935).
18. a) Nowotny H. (+ Benesovsky F., Brukl C., Schob O.), *Mh. Chem.*, 92, 403 (1961); b) (+ Rudy E., Benesovsky F.), *ibid.* 393; c) 91, 963 (1960); d) (+ Parthé E., Kieffer R., Benesovsky F.), 85, 255 (1954); e) (+ Lux B., Kudielka H.), 87, 447 (1956); f) 89, 611 (1958); g) (+ Kieffer R., Benesovsky F.), *Planseeber. Pulv. Metall.*, 5, 86 (1957); h) Rep. OTS PB 145949 (1960).
19. Greenhouse H. M., Accountius O. E., Sisler H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5086 (1951).
20. Портной К. И., Самсонов Г. В., Фролова К. И., *Ж. прикл. химии*, 33, 577 (1960).
21. Самсонов Г. В., а) *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*, вып. 7, 72 (1959); б) Самсонов Г. В., Петраш Е. В., *Металловедение и термич. обработка металлов*, № 4, 19 (1955); в) Самсонов Г. В., Уманский Я. С., *Твердые соединения тугоплавких металлов*, Металлургиздат, 1957.

¹⁾ В том случае, когда имеется несколько работ данного автора (а, б, с, р и т. д.), в скобках после знака плюс указаны его соавторы по отдельным работам.—Прим. ред.

22. Glaser F. W., a) *J. Metals*, **4**, 391 (1952); b) *Powder Metall. Bull.*, **6**, 54 (1951).
23. a) Rudy E., Benesovsky F. (+ Toth L. E.), *Z. Metallk.*, **54**, 345 (1963); b) *Mh. Chem.*, **92**, 415 (1961).
24. Forney G. J., Marshall J. J., Rep. OTS PB 162925 (1961); AD 253668.
25. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., *Mh. Chem.*, **94**, 65 (1963).
26. Steinitz R., *Powder Metall. Bull.*, **6**, 54 (1951).
27. a) Stadelmaier H. H. (+ Draughn R. A.), Hofer G. Z., *Z. Metallk.*, **54**, 640 (1963); b) (+ Gregg R. A.), *Metall.*, **17**, 412 (1963).
28. Toth L. E., Nowotny H., Benesovsky F., Rudy E., a) *Mh. Chem.*, **92**, 791 (1961); b) *ibid.* 956.
29. a) Brewer L. (+ Haraldsen H.), *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 399 (1955); b) (+ Krikorian O.), **103**, 38, 701 (1956); c) US. At. Energy Comm. Publ. Univ. Calif. Rad. Lab. UCRL, 2544, 1954; 3352, 1956.
30. Nicholson M. E., *J. Metals*, **6**, 185 (1957).
31. Carroll K. G., Darken L. S., Fisher R. M., Zwell L., *Nature*, Lond., **174**, 978 (1954).
32. a) Parthé E. et al., *Mh. Chem.*, **86**, 859 (1955); b) *ibid.* 182; c) неопубликованная работа, цитируется в [35b].
33. Matkovich V. I., Rogers H. H., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 261 (1961).
34. Курнаков Н. Н., Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **17**, 209 (1949).
35. Kieffer R., Benesovsky F., a) *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **58**, 242 (1954); b) *Powder Metall.*, **1/2**, 145 (1958).
36. Searcy A. W., Finnie L. N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 268 (1962).
37. Hilliard J. E., Owen W. S., *J. Iron Steel Inst.*, **172**, 268 (1952).
38. a) Owen W. S. (+ Street R. S.), *J. Iron Steel Inst.*, **172**, 15 (1952); b) **167**, 117 (1951).
39. Hurst J., Riley R. V., *J. Iron Steel Inst.*, **149**, 1, 213 (1944).
40. Marles D., *J. Iron Steel Inst.*, **158**, 433 (1948).
41. Scheil E., *Stahl u. Eisen*, **50**, 1725 (1930); **52**, 129 (1932).
42. Křiž V. A., Robořil F., *J. Iron Steel Inst.*, **122**, 191 (1930/2).
43. a) Humphreys J. G., *BCIRA J.*, **10**, 551 (1962); b) (+ Owen W. S.), *J. Iron Steel Inst.*, **198**, 38 (1961).
44. Leslie W. C. et al., *Acta Metall.*, **7**, 632 (1959).
45. Konoval G. et al., *Nature*, Lond., **184**, 1862 (1959).
46. Harry E. D., *J. Iron Steel Inst.*, **167**, 241 (1951).
47. Меерсон Г. А., а) Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлургия, топливо, **3**, 33 (1962); б) Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **16**, 179 (1943).
48. Ashbee K. H. C., Smallman R. E., *Phyl. Mag.*, **7**, 1933 (1962).
49. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., *ДАН СССР*, **96**, 1165 (1954).
50. Krainer H., Koporsky C., *Berg- u. Hüttenm. Mh.*, **19**, 166 (1947).
51. Швейкин Г. П. и др., а) *ЖНХ*, **8**, 689 (1963); б) Порошковая металлургия АН УССР, **2**, № 6, 67 (1962).
52. Schoenberg N., *Acta Chem. Scand.*, а) **8**, 1460 (1954); б) *ibid.* 620, 627; c) *ibid.* 208.
53. Косолапова Т. Я., Самсонов Г. В., *Ж. физ. хим.*, **35**, 363 (1961).
54. Hinüber J. et al., *Plansee Proc.*, **27** (1955).
55. Piazza J. R., Linnot M. J., *J. Chem. Engng. Data*, **7**, 451 (1962/1).
56. Stopps R. F., Hamme J. V., *US At. Energy Comm., Nucl. Sci. Abstr.*, **2663**, 5 (1961); **2664**, 9 (1962).
57. Peakall K. A., Antill J. E., *J. Less-common Metals*, **4**, 426 (1962).
58. Edwards C. A., *Jernkont. Annlr.*, **122**, 377 (1938).
59. Abel E. W. Q., *Rev. Chem. Soc.*, **17**, 133 (1963).
60. Rexer J., Peterson D. T., US OTS REP. 1S-875, 1964; *Chem. Abstr.*, **62**, 12543c (1965).

61. Peterson D. T., Rexer J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 519 (1962).
62. Hägg G., *Z. phys. Chem.*, **B12**, 33 (1931).
63. a) Kiessling R. (+ Liu Y. H.), *J. Metals*, **3**, 639 (1951); b) (+ Peterson L.), *Acta Metall.*, **2**, 675 (1954).
64. Schwarzkopf P., Glaser F. W., *Z. Metallk.*, **44**, 353 (1953).
65. Butler J. F., *Trans. Metall. Soc., AIME*, **224**, 84 (1962).
66. Fountain R. W., Chipman J., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **223**, 677 (1961); **224**, 559 (1962).
67. Kieffer R., Benesovsky F., Lux B., *Planseeber. Pulv. Metall.*, **4**, 30 (1956).
68. Sloman H. A., *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 307 (1956).
69. Arrowsmith J. M., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 699 (1963).
70. Leak D. A. et al., *Acta Metall.*, **3**, 501 (1955).
71. Rawlings R., Robinson P. M., *J. Iron Steel Inst.*, **197**, 211 (1961).
72. Nancarrow D. J. F., Rawlings R., *Metal Treat. Drop Forg.*, **29**, 175 (1962).
73. Corney N. S., Turkdogan E. T., *J. Iron Steel Inst.*, **180**, 344 (1955).
74. Schmitz-Dumont O., Steinberg K., *Naturwissensch.*, **44**, 117 (1954).
75. a) Collongues E., Gilles J. C., Lejus A. M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11/12**, 2113 (1962); b) Gilles J. C., *ibid.* 2118.
76. Эпельбаум В. А., Бергер А. X., *Ж. физ. хим.*, **20**, 458 (1946).
77. Neumann B., Kröger C., Kunz H., *Z. anorg. allg. Chem.*, **218**, 379 (1934).
78. Kudielka H., Nowotny H., Findeisen G., *Mh. Chem.*, **88**, 1048 (1957).
79. Aronsson A., *Acta Chem. Scand.*, а) **14**, 1414 (1960); б) **12**, 3 (1958); c) (+ Lundgren G.), **13**, 433 (1959); d) (+ Engström I.), **14**, 1403 (1960).
80. Конев В. Н., Нестеров А. Ф., Глазкова И. П., *ФММ*, **16**, 86 (1963).
81. Rundqvist S., Jellinek F., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 425 (1959).
82. Gokcen H. A., Chipman J., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **194**, 177 (1952).
83. Darken L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2046 (1948).
84. a) Muan A. (+ Osborn E. F.), *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 123 (1956); b) *J. Metals*, **7**, 203 (1955).
85. Linag H., Bever M. B., Floe C. F., *Trans. AIME*, **167**, 394 (1946).
86. Herworth M. T., Schuhmann J., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224**, 928 (1962).
87. Корнилов И. И., Якимова А. М., Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлургия, топливо, **3**, 88 (1962).
88. Edwards R. K., Levesque P., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1312 (1954).
89. Martin L. H., Rees A. L. G., *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 343 (1954).
90. Schenck H., Introduction to the Physical Chemistry of Steel Making, BISRA, Lond., 1945.
91. Wiberg M., *Jernkont. Annlr.*, **125**, 179 (1940).
92. Evans U. R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, Lond., 1960.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общее замечание. Обширные исследования свойств твердых сплавов и жаропрочных соединений, а также диаграмм состояния соответствующих систем были проведены в исследовательских центрах в Планзее, Вене, Йонкерсе (США) [5, 18, 22, 23, 26, 28, 32, 35, 67, 73], а также Брюэром и сотр. [29] (в основном по термодинамике), Штадельмайером [27] (составы соединений), Брауером [6], Аронсом [79], Гичем и Джонсом [1]. В СССР большую роль в этой обла-

сти играет центр, руководимый Самсоновым [21, 59]. Легированные стали и соответствующие многокомпонентные диаграммы состояния, а также другие важные направления в области смешанных соединений внедрения изучаются во многих научных центрах.

Системы $M - C - N$

Львов С. Н., Немченко В. Ф., Самсонов Г. В., *Укр. физ. журнал*, **7**, 331 (1962) [система $TiC - TiN$; электрические свойства — электропроводность, коэффициенты Холла, эд. с.]; Самсонов Г. В. и др., *Докл. АН УССР*, № 8, 838 (1958) [магнитные восприимчивости]; Вайнштейн Э. Е., Жураковский Е. А., *ДАН СССР*, **140**, 560 (1961) [твердость, термическая и химическая устойчивость системы $TiC - TiN$, а также зависимость этих свойств от изменений электронной структуры]; Beattie H. J., Ver Snyder F. R., *Trans. ASM*, **45**, 397 (1953) [составы сталей, содержащих Ti , C и N].

$Nb - C - N$ и $Ta - C - N$. Brauer G., в книге: «Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten», Quarell A. G. (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1961; Dulis E. J., Smith G. V., *Trans. ASM*, **44**, 877 (1952) [$Nb - C - N$]; Schönberg N. [52] [$Ta - C - N$; растворимости и изменения размеров решетки в рядах твердых растворов $Ta_2(C, N)$ и $Ta(C, N)$].

$Fe - C - N$. Jack K. H. [2]; *Austral. Engr.*, **55** (1950) [обзор наиболее успешных результатов исследований, поверхностное упрочнение сталей посредством азотирования, науглероживания или газового цианирования]; Bridelle R., Michel A., *Comptes rendus Acad. Sci.*, Paris, **239**, 274 (1954); *Rev. Metall.*, **51**, 278 (1954); **52**, 1397 (1955) [фазы $Co - C - N$]; Clarke J., Jack K. H., *Chem. Ind.*, **46**, 1004 (1951); Köster W., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **4**, 145 (1930) [система $Fe - C - N$; данные получены давно, но все еще не потеряли своей ценности].

Системы $M - C - B$ [18—31]

Forney G. J., Marschall J. J. [24] [боронитрид Ti и борокарбид Ta — основные системы].

Системы $M - C - Si$ [18c, 29b, 32—46]

$Fe - Si - C$ [теоретические и прикладные вопросы производства железа и стали]. Chipman J., Baschwitz R., *Trans. Metall. Soc., AIME*, **227**, 473 (1963); Chipman J., *J. Iron Steel Inst.*, **180**, 99 (1955); Smith R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2734 (1948); Rickett R. L., Fick M. C., *Metals Technol.*, **13**, 9 (1946); Bergkamp E. S., *Stahl u. Eisen*, **64**, 200 (1944); Darken L. S., *Trans. AIME*, **140**, 204 (1940); Andrew J. H. et al., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **25**, 293 (1938). Hanemann H., Jass H., Honda Anniv. Vol., Sendai Univ., 1936, p. 793; Жуков А. А., *Изв. АН СССР, ОТН, сер. Металлургия, топливо*, **6**, 88 (1961); Малиночка Я. Н. и др., *Металловедение и термич. обработка металлов*, № 7, 15 (1961); Lux В., Tannenberger H., *Mod. Cast.*, **41**, 57 (1962); Ващенко К. И., Рудин А. П., *Изв. вузов, сер. Химия, металлургия*, **3**, 11 (1961) [поверхностное натяжение]; Mayer A., Pfeiffer I., *Z. angew. Phys.*, **15**, 243 (1963); Ткаченко Ф. К., Зубарев В. Ф., *Литейное производство*, № 8, 31 (1962); van Eeghem J., *Métallurgie, Mons*, **2**, 115 (1961); Payson P., *Metal Progr.*, **78**, 78 (1960); Chandhok V. K., *Metal Progr.*, **80**, 82 (1962) [обезуглероживание стали кремнием]; Feldmann U., *Arch. Eisenhüttenwes.*, **34**, 109 (1963) [коэффициенты термодинамической активности в системе $Fe - Si - C$ при температурах производства стали]; в книгах Х. Шенка и Дж. Ф. Эллиотта по физической химии производства сталей (см. ниже) и в различных материалах по производству стали и чугуна (например, в статьях, помещенных в BCIRA J.,

также описываются важные реакции $Si - C$ с марганцем, серой и другими выпадающими из твердого раствора элементами, кроме реакций с железом).

$Fe - C - Si$, $Fe - C - O$, $Fe - Si - O$ и близкие к ним системы (совместно) [основные равновесные диаграммы]. Bodsworth C., *Physical Chemistry of Iron and Steel*, Longmans, Lond., 1963; Ward R. G., *The Physical Chemistry of Iron and Steel Making*, Arnold, Lond., 1962; Elliott J. F., ed. *The Physical Chemistry of Steel Making*, Wiley, Chapman a. Hall, New York, Lond., 1956; Schenck [90] [относительно старые, но более подробные данные, все еще представляющие ценность].

Системы $M - C - O$ [21b, 47—59]

Самсонов Г. В., Уманский Я. С. [21c] [обсуждение кинетики реакций в системе $Ti - C - O (-H)$; то же в системах $ZrO_2 \rightarrow ZrC$, $V_2O_5 \rightarrow VC$, $Nb_2O_5 \rightarrow NbC$, $Ta_2O_5 \rightarrow TaC$, $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$, $MoO_3 \rightarrow Mo_2C$, $WO_3 \rightarrow WC$]. Fe — C — O: Cameron D. J., Barratt K. V., *J. Iron Steel Inst.*, **201**, 21 (1963); Крашенинников М. Г., Филиппов С. И., *Изв. вузов, сер. Черная металлургия*, **9**, 21 (1961); Wiberg M., *Jernkont. Annlr.*, **124**, 179 (1940); Hultgren A., Phragmén G., *J. Iron Steel Inst.*, **140**, 1216 (1939); Edwards C. A., *Spec. Rep. Iron Steel Inst.*, **27** (1939); Matoba S., *Honda Anniv. Vol.*, Sendai Univ., 1936, p. 348; Ziegler N. A., *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, **20**, 73 (1932); Jäneske E., *Z. anorg. allg. Chem.*, **178**, 73 (1929); Schenck [90]. [термодинамика реакций в системе $Fe - C - O$; теплоты образования соединений и равновесные состояния].

Карбонилы

Обзоры: Abel [59]; Guy R. G., Shaw B. L., Fisher E. O., Fritz H. P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 55 (1959); **4**, 77 (1962); Chatt J., Pauson P. L., Venanzi L. H., в книге: «Organometallic Compounds», Zeiss, ed., Reinhold, New York, 1961, p. 468; Coates G. E., *Organometallic Compounds*, Methuen, Lond., 1960; Cable J. W., Sheline R. K., *Chem. Rev.*, **56**, 1 (1956); Anderson S. A. Q., *Rev. Chem. Soc.*, **1**, 33 (1947). Ferguson I. F. et al., *Nature*, Lond., **202**, 1327 (1964) [$Mo(OH)_6$].

Системы $M - C - H$ [60—62]

Системы $M - B - N$ [18a, d, 21c, 23b, 24, 29a, 63—66]

Brewer, Haraldsen [23b] [термодинамические свойства]; Самсонов, Петраш [21c] [изменения температур плавления; твердость; электросопротивление; термическое расширение; сопротивляемость окислению].

Системы $M - Si - N$ [18f, 29b, 32c, 67—73]

Карнаухов М. М., Морозов А. Н., *Изв. АН СССР, ОТН*, **733** (1947) [$Fe - Si - N$].

Системы $M - O - N$ [10, 52b, c, 63b, 74—79]

Kiessling R., *Acta Crystallogr.*, **7**, 635 (1954) [оксинитриды W].

Системы $M - Si - B$ [1, 18b, f, g, 32d, 35b, 64, 78—81]

Kieffer R., Benesovsky F., *Powder Metall.*, **1/2**, 145 (1958) [(Ti, Zr, Hf) — B — Si]; Nowotny, Kieffer, Benesovsky [18g] [(V, Nb, Ta, Mo, W) — B — Si]; Kudielka, Nowotny,

Findeisen [78] (V, Ta) — B — Si; Nowotny, Benesovsky, Rudy, Wittmann [18d] [Nb — B — Si; Nowotny, Piegger, Kieffer, Benesovsky [18b] [Cr — B — Si; Nowotny, Dimakopoulou, Kudielka [18g] [(Mo, W) — B, Si; Nowotny [18h] [обзор работ, выполненных в Планзее, по смешанным системам B — Si].

Системы $M - Si - O$ [18f, 29b, c, 82—4]

Gokcen N. A., Chipman J., *J. Metals*, 4, 171 (1952); книги Уорда, Бодворта, Эллиотта и Шенка по физической химии производства стали [реакции $Fe - Si - O$ в шлаке]; Chesters J. H., *Steel Plant Refractories*, United Steels, Sheffield, 1963; русский перевод 2-го изд.: Огнеупоры в сталеплавильном производстве, Металлургиздат, М., 1961.
Levin M. E., Robbins C. R., McMurdie H. F., *Phase Diagrams for Ceramists*, Amer. Ceramic Soc., Ohio, Columbus, 1964 [многочисленные диаграммы систем $M - Si - O$; основное внимание уделено силикатам]; Matoba S., Ban-ya S., в книге: «The Physical chemistry of Steel Making», Elliott J. F., ed., 1956, p. 42 [часть системы $Fe - Si - C - O$ в жидкой фазе; равновесие $C - O$ в расплавленном насыщенном углеродом железе; влияние добавки кремния до 5,2%]; Fischer W., *ibid.* p. 117 [равновесные состояния при восстановлении кремния в жидком железе]; Darken [83] [коэффициенты активности окиси кремния, температуры плавления окислов железа, находящиеся в контакте с окисью кремния при различных давлениях среды (O_2 , CO или CO_2), а также окиснообразование в твердых телах]; Darken L. S., Gurry R. W., *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953; русский перевод: Даркен Л. С., Гурри Р. В., Физическая химия металлов, Металлургиздат, 1960.

Системы $M - H - Si$ [85]

Системы $M - O - H$ [86—92]

Приложение

«ВЕЩЕСТВО ВНЕДРЕНИЯ»: НЕКОТОРЫЕ БОЛЕЕ ШИРОКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

С явлением «внедрения» нам приходится сталкиваться не только в металлургии, но и в физике и других науках, таких, как минералогия, неорганическая и органическая химия, биология и т. д.; это дает нам основание рассматривать его с некоторой более широкой точки зрения. При этом оказывается, что структуры внедрения, с которыми мы встречаемся в самых различных дисциплинах, по существу своему построены по одной универсальной схеме; одним из частных проявлений этих структур являются сплавы внедрения.

В помещенной ниже таблице сделана попытка проанализировать понятие «вещество внедрения» с этой более широкой точки зрения с учетом как размера частиц внедрения, так и их физико-химической природы. Ниже приводятся комментарии по некоторым из наиболее важных классов веществ внедрения в широком смысле слова.

Прежде всего рассмотрим примеры из минералогии. Тетраэдрический кремний-кислородный каркас, характерный для многих структур минералов, обеспечивает наличие в структуре больших межузельных пустот, которые могут быть заняты (но не обязательно) ионами различных типов, например межузельным кислородом (помимо ионов O^{2-} , входящих в каркас) или в случае катионов ионами многих металлов и металлоидов. Среди наиболее ярких представителей таких структур можно назвать силикатные стекла, в которых эти ионы или ионные группы входят в пустоты почти беспорядочно и «перемешаны» с незаполненными пустотами, что приводит к очень сильному разупорядочению основной структуры. Такие группы могут входить в пустоты также более или менее упорядоченно, например в некоторых случаях в кристаллах кварца и многих кристаллических силикатах, среди которых одно из наиболее важных мест занимают полевые шпаты.

В силикатных стеклах внедрение ионов Na^+ , K^+ , Rb^{2+} , Ba^{2+} в межузельные пустоты ослабляет кремне-кислородный каркас и, кроме того, вызывает необходимость в некотором изменении числа кислородных атомов для сохранения электронного баланса; такие изменения имеют место и в тех случаях, когда происходит замещение ионов Si^{4+} другими ионами, например Al^{3+} или P^{5+} .

С учетом всего этого сравнение с металлическими фазами внедрения представляется не только допустимым, но и поучительным. Сте-

Частицы внедрения в природе

Размеры частиц внедрения	Физическая природа частиц внедрения	Примеры
$\leq 1 \text{ \AA}$	Электроны и междоузлия в решетке	Дефектные решетки в металлах, солях, минералах и органических веществах; вакансии p - и n -типа в полупроводниках
$\sim 1-3 \text{ \AA}$	Атомы	Металлические твердые растворы и соединения внедрения; межузельные ионы в силикатах, минералах и керамических материалах
$\sim 5-50 \text{ \AA}$	Молекулы	Нуклеиновые кислоты и связанные с ними субструктуры как элементы живой материи; клатраты; кристаллизационная вода в неорганических кристаллах; цеолитные структуры
$\sim 10-100 \text{ \AA}$	Группы атомов или молекул	Межслоевые карманы воды в глинах; скопления межузельных атомов на дислокациях, межзеренных границах и в областях концентрации напряжений в решетке металлов; субгазовые зародыши, обусловленные образованием межузельных атомов при облучении; клеточные структуры (биологические); белковые структуры: группа гема и т. п.
$\sim 50-1000 \text{ \AA}$ (0,1 мк)	Субмикроскопические частицы	Живые клетки и их содержимое в полипептидных цепях: запасенный (внедренный) кислород или молекулы H_2O ; зародыши частиц новой фазы (предвыделения) в сплавах и аналогичные состояния в солях, минералах и органических веществах
$\sim 0,1-10 \text{ мк}$	Микроскопические частицы	Мелкие включения или выделения в твердых фазах; частицы, обуславливающие дисперсионное упрочнение в металлических фазах

Размеры частиц внедрения	Физическая природа частиц внедрения	Примеры
$\sim 1-100 \text{ мк}$	Второстепенные компоненты вещества (обычно в микрокличествах)	Более крупные включения; карбиды и интерметаллические фазы в сталях и т. п.; аналогичные полностью «замурованные» второстепенные фазы в любых твердых веществах
$\sim 0,01-1 \text{ мм}$	Включения полумакроскопического масштаба; текстуры	Столбчатая структура в сплавах; твердые сплавы; области сегрегации в сплавах; посторонние частицы во многих типах строительных материалов, например в цементах, когда в них для упрочнения добавляется песок, и т. п.; минеральные осадки; биологические ткани
$> 1 \text{ мм}$	Макрогетерогенные структуры, искусственные или естественные	Зоны упрочнения в сплавах; армирующие сердечники во многих твердых материалах; слои в минеральных осадках; переплетения биологических тканей

Примечания:

1. В каждом случае «частицы внедрения» могут существовать в одно-, двух- или трехмерном виде (волокна, слои или трехмерные частицы), что иногда приводит к непрерывному переходу между рассмотренными классами; кроме того, во всех случаях эти частицы могут располагаться в матрице или ориентированно, или неупорядоченно.
2. В каждом случае распределение в матрице может быть неупорядоченным или приводить к образованию своего рода сверхструктуры (со всеми промежуточными степенями упорядоченности).
3. Вакансии, упомянутые в начале таблицы, по мере продвижения вниз будут, естественно, претерпевать соответствующую эволюцию и могут быть упомянуты под различными терминами во всех классах, выступая, например, в конце таблицы в виде пустот, трещин или даже окружающего «пространства», примыкающего к открытым поверхностям.

пень кристалличности в металлическом состоянии оказывается гораздо больше вследствие наличия в металлических фазах более сильных и весьма отличных по своей природе химических связей; но даже стеклообразному состоянию минералов и неорганических веществ находится соответствующий металлургический вариант, хотя и гораздо менее разупорядоченный. В качестве примеров таких состояний можно привести сильно искаженные структуры некоторых сплавов, возникающие в результате блокирования дислокаций межузельными атомами во время протекания процессов фазовых превращений и выделений, например при мартенситном превращении. Аналогичные состояния могут возникать за счет напряжений, обусловленных механической обработкой, или в условиях, когда вещество находится в виде чрезвычайно мелких частиц, в поверхностных

слоях (слой Билби), в диффузионных зонах, на поверхностях раздела фаз с различной структурой (гетеропереходы) или локально в областях, окружающих дислокации, межзеренные границы и другие аналогичные структурные несовершенства, действующие в качестве стоков для межузельных атомов и вакансий. Имеется много общего между этими локальными зонами (атмосферами) в металлах и стеклообразным состоянием, обусловленным специфическими ионными или ковалентными связями, охватывающими всю массу вещества, в случае неметаллических материалов.

В минералах типа цеолитов (алюмосиликаты) мы снова имеем очень рыхлые каркасные структуры с межузельными пустотами и каналами, превышающими атомные размеры; вследствие этого такие минералы легко могут поглощать или, наоборот, выделять «межузельные» молекулы воды. Эти молекулы могут, кроме того, замещаться другими компонентами, например молекулами двуокиси углерода, аммиака, спирта или атомами ртути; для этих структур характерна также значительная легкость замещения больших катионов, например кальция, другими, например ионами натрия и т. п. Разрушение структуры цеолита приводит к зарождению кристаллов с новой, более плотной решеткой; в то же время в сохранившихся участках структуры происходит накопление структурных дефектов и примесей. Этому явлению также можно найти соответствие среди процессов, протекающих в металлических сплавах.

Барер в своей работе ¹⁾ по цеолитам показал, каким образом большие атомы или молекулярные комплексы, например аргон или метан, могут двигаться через полости. Цеолиты оказались исключительно важными веществами с точки зрения изучения миграции таких ионов или нейтральных атомов и молекул различного размера, их взаимодействия и пределов, в которых возможен их взаимобмен. В близких родственниках цеолитов — в полевых шпатах — вместо воды содержатся пары ионов (солей). Между этими двумя группами веществ имеется, однако, непрерывный переход в том смысле, что в некоторых из этих веществ вода и солевые ионы могут замещать друг друга.

Цеолиты имеют, кроме того, важное значение как молекулярные «сит» (так называемые сита Линде), с помощью которых можно отделять ионы, способные проходить через такие вещества, от ионов, которые через них не проходят — будь то по причинам размерного или электронного характера или из-за блокирования какими-либо «мешающими» ионами. И в этом случае можно найти аналогию среди фаз внедрения — вспомним, например, взаимодействие в системе палладий — водород.

Этот «ситовой» аспект является чрезвычайно важным в рассматриваемой нами с широких позиций теме «веществ внедрения», и мы

можем усмотреть в этом новую грань или даже новый критерий «межузельности», «внедренности», а именно для определения «степени межузельности» использовать легкость или трудность миграции «частиц внедрения» через решетку матрицы («скорость просеивания»). В этом широком смысле продолжением этого явления в сторону больших масштабов (начиная от молекулярного) можно считать пористые фильтры всех степеней пористости.

Коэффициенты диффузии частиц внедрения, естественно, могут изменяться в очень широких масштабах. Цеолиты лежат на верхнем конце этой шкалы, обладая очень высокой скоростью диффузии (даже по сравнению с силикатами); как указывалось Барером, скорость диффузии, например, ионов натрия в этих твердых веществах лишь ненамного ниже, чем в водном растворе. Такого рода переходу от очень рыхлой решетки твердого тела к «свободной» среде легко найти соответствие в случае фаз внедрения, например на поверхностях или в пограничных слоях, соприкасающихся со свободным газом или жидкостью; наиболее резко это явление выражено, вероятно, в случае гидридов.

Новый род «веществ внедрения», в какой-то мере родственных цеолитам, представляют собой органические клатратные соединения. Они имеют очень рыхлую кристаллическую структуру с межузельными полостями, подобными клеткам; в эти «клетки» при образовании кристалла могут попасть посторонние молекулы (заполняются не обязательно все «клетки»). Такими молекулами (они часто называются «гостями») могут быть H_2S , HCl , SO_2 , CH_3CN или большие атомы инертных газов (Ar , Kr или Xe). Каркас хозяйской решетки состоит из молекул хиноля или других аналогичных молекул, причем главное условие «клатратности» заключается в том, что отверстия такого молекулярного каркаса («окна» клеток) должны быть сами по себе небольшого размера, чтобы попавшие в клетку молекулы не могли из нее вырваться. В этом отношении клатраты сходны с переходными металлами, в которых захваченные атомы C , N , O и других элементов внедрения также располагаются в межузельных порах большего размера и не могут уйти из них через маленькие каналы, соединяющие их с соседними порами. Однако имеется и существенное различие: в клатратных соединениях захваченные «межузельные молекулы» связаны с каркасом лишь очень слабо за счет водородных связей или существуют в виртуально нейтральной форме, как в случае атомов инертных газов; соответственно их межузельная подвижность или устойчивость их существования в захваченном состоянии в клатратах и металлах будет сильно различаться, так как в последнем случае, как правило, за счет электронного обмена возникают гораздо более прочные и иногда даже направленные химические связи. Тем не менее у этих двух классов материалов имеется много общего вплоть до наличия аналогии в таких явлениях, как отклонения от стехиометрического

¹⁾ Barrer R. M., *Proc. Br. ceram Soc.*, 1, 145 (1964).

состава и существование широких областей твердых растворов, и с соответствующими оговорками клатратные соединения вполне можно рассматривать как органический вариант фаз внедрения. Ясно, что цеолиты в этом аспекте можно представить как вариант фаз внедрения, отвечающий ионным кристаллам, т. е. опять мы сталкиваемся с тесным переплетением, казалось бы, столь далеких друг от друга дисциплин, как органическая химия, неорганическая химия и металлургия.

Следует отметить, что «хозяйская» решетка клатратных соединений без гостевых молекул, как правило, бывает термодинамически неустойчива. Кристаллы этих соединений не могут существовать с «пустыми клетками»; для их стабилизации требуются посторонние частицы. Совершенно аналогичным образом обстоит дело и в случае многих металлических соединений внедрения, например в гексагональных и кубических карбидах: в них также для стабилизации г. п. у.- или г. ц. к.-металлической решетки требуются межузельные атомы (углерода и т. п.); это требование является обязательным в случае переходных металлов первых групп, но становится менее существенным для металлов последних групп, так как у них г. п. у.- или г. ц. к.-решетка устойчива уже и при отсутствии атомов внедрения (ср. гл. 2).

Как показали недавние чрезвычайно интересные исследования в области изучения структуры белков, концепция «частиц внедрения» проявляется там, по-видимому, очень ярко и весьма разнообразно. Высокомолекулярные и очень сложные полипептидные цепи в миоглобине и гемоглобине окружают расположенные внутри них («межузельные») группы гема, к которым прикрепляются «запасенные», но, следовательно, и расходимые молекулы кислорода или воды. Такое запасание кислорода в виде «межузельных» молекул является одной из центральных функций этих структур в живых организмах. Таким образом, мы можем рассматривать и этот эффект «запасания» как проявление все того же общего принципа «внедрения», поскольку, несмотря на громадную сложность этих структур и другие отличия их от рассмотренных выше веществ, их существенная роль по-прежнему состоит в удержании (не навсегда, а на время, хотя бы и достаточно длительное) захваченных «межузельных» частиц, как и во многих фазах внедрения и минералах.

Исследование структуры миоглобина и гемоглобина открывает еще один аспект «внедрения», который можно было бы назвать «маркировочным» аспектом: можно намеренно вводить атомы какого-либо тяжелого металла в определенные пустоты структуры белка, где они очень слабо искажают основную структуру и в то же время значительно облегчают экспериментальное исследование такой структуры с помощью рентгеновского анализа, так как в присутствии тяжелых атомов получаемая дифракционная картина оказывается гораздо более четкой.

Можно напомнить также поразительные успехи, достигнутые недавно биохимиками в расшифровке чрезвычайно сложных структур нуклеиновых кислот РНК и ДНК и в обнаружении генетического кода, который несут в себе эти длинноцепочечные молекулы. Все это уже много раз было описано в научной (и еще большее число раз в популярной) литературе, и мы не будем здесь подробно излагать механизм наследственности. Отметим, однако, две существенные черты: 1) эти структуры, безусловно, являются структурами внедрения в том смысле, что отдельные части этих макромолекул располагаются в пустотах, существующих внутри самой макромолекулы, причем эти структуры могут делиться и объединяться в соответствии со строго определенным планом; 2) молекулы нуклеиновых кислот как целое сами являются частицами внедрения, располагающимися внутри живой клетки. То же самое относится и к молекулам белков с той разницей, что если ДНК и РНК действуют в качестве постоянных носителей информации, то белки играют роль молекул, обеспечивающих «передачу инструкций» молекулам ДНК. (Между прочим, можно также отметить, что все эти молекулы состоят из атомов С, N, O, P и H, т. е. из атомов элементов, хорошо знакомых нам по фазам внедрения).

Что касается природы сил связи, которые действуют в материалах внедрения рассмотренных нами типов, а именно в металлических фазах внедрения, в минералах, неорганических и органических соединениях и, наконец, в биологических объектах, то здесь мы будем иметь постепенный переход (в указанном порядке, но с перекрыванием сфер влияния соседних объектов) от прочной металлической связи через ионную и ковалентную, водородную и вандерваальсову связи к реально не существующей связи, которая соответствует механическому захвату («окклюзии»).

Хотя концепция «дислокаций» вначале и была связана главным образом с металлами, она применима в принципе и к другим материалам; соответственно проявляется в этих материалах и эффект притяжения к дислокациям частиц внедрения и вакансий в широком смысле слова. Это относится и к ионным кристаллам, и к минералам, и к органическим и биологическим веществам и при переходе от атомных масштабов к более крупным в модифицированном виде проявляется во всех этих материалах макроскопически, в предельном случае — в форме, например, образования разрывов или сдвигов в геологических формациях, а в случае живых тканей — в виде специфических явлений дефектообразования, и каждый раз в области этих дефектов происходит концентрирование частиц внедрения (образование «атмосфер Коттрелла») соответствующего рода.

Еще один аспект концепции веществ внедрения открывается при рассмотрении недавно разработанных композиционных материалов, обладающих высокой прочностью и целым рядом других полезных свойств. Волокнистые или слоистые композиционные материалы

представляют собой не что иное, как имитацию в макроскопическом масштабе (причем имитацию преднамеренную, достигаемую искусственным путем) того, что происходит естественным образом в ангстремном масштабе, например, в жаростойких суперсплавах, содержащих выделения вторых фаз, зарождающиеся на дислокациях вдоль определенных плоскостей материнской решетки и на межзеренных границах. В принципе эффект упрочнения материала с помощью волокон или пластинок совершенно аналогичен естественному упрочнению за счет дисперсных частиц. Хотя, как правило, упрочняющие волокна имеют гораздо более крупные размеры, чем диспергированные частицы в обычных материалах, особой необходимости в этом нет; резкой границы между двумя указанными путями упрочнения нельзя провести еще и потому, что в некоторых современных материалах, как полученных искусственно, так и естественных, образующихся в процессе обычной металлургической обработки, размер частиц второй (диспергированной) фазы колеблется в очень широких пределах: от $\sim 50 \text{ \AA}$ до 1 мк и больше.

Фактически можно рассматривать всю область композиционных материалов как громадную цепь, одно из логических и неотъемлемых звеньев которой (на ангстремном ее конце) образуют фазы внедрения, высокая прочность металлической решетки которых во многом обусловлена влиянием межузельных атомов (элементов внедрения). Можно вспомнить и многие другие подобные материалы, например пластики, армированные стекловолокном или длинноцепочечными полимерными молекулами; сплавы, упрочненные с помощью керамических материалов или с помощью какого-либо второго металла, например алюминий, армированный сеткой из тончайшей стальной проволоки или стеклянными нитями; материалы типа САП или тугоплавкие металлы, упрочненные полосками из второго металла. Интенсивное исследование роста монокристаллических «усов», проводимое в последние годы, также стимулировалось возможностью их практического применения в таких материалах.

В композиционных материалах разделенные пространственно фазы только частично используются для образования прочных связей внедренных компонентов с окружающей матрицей. Вторая функция, общая для всех таких «компонентов внедрения» независимо от того, имеют ли они волокнистую, пластинчатую или глобулярную форму, состоит в том, что они упрочняют материал, препятствуя ¹⁾ распространению трещин внутри матрицы. В значительной степени технологические свойства композиций, как искусственных, так и естественных, зависят, конечно, от соответствия свойств ком-

¹⁾ Препятствием для распространения трещин, помимо «частиц» внедрения, могут служить другие трещины, проходящие под прямым углом к рассматриваемым, т. е. пустоты, на которых происходит закрепление первоначальных трещин, или, по терминологии фаз внедрения, «вакансии».

понентов композиции, например периодов их кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения. При этом в обоих случаях (т. е. как в искусственных, так и в естественных композиционных материалах) чрезвычайно маленькая толщина встроенных волокон фактически уже сама по себе имеет важное значение с точки зрения величины прочности в расчете на единицу площади сечения. Следует также заметить, что образующуюся в некоторых сплавах внутреннюю сетку из мартенситных игл, которая играет важную роль в новых высокопрочных сталях, вполне можно рассматривать в прямой аналогии (как с точки зрения ее назначения, так и выполняемой ею функции) с искусственными армирующими волокнами в композиционных материалах.

В переносном смысле можно сказать, что Природа давно уже «съела собаку» на производстве композиционных материалов: прочность многих биологических тканей, таких, как кости, мышцы или древесина и другие растительные ткани, в принципе вполне сравнима с прочностью современных «высокопрочных» материалов. Опять же, эти биологические ткани являются истинными композиционными материалами еще и потому, что, как правило, они представляют собой гетерогенные конструкции из компонентов *вязких, но непрочных* и *прочных, хотя, возможно, хрупких*, которые, объединяясь вместе, оказываются во много раз прочнее, чем каждый из них в отдельности. В заключение заметим, что все рассмотренные нами материалы внедрения характеризуются наличием еще одного общего свойства: все они являются в той или иной мере анизотропными.

Предметный указатель¹⁾

Активный, гидрид II.281
— карбид I.198—204
Алмаз I.71—73, 173, 183
Анатаз II.128
Антимониды I.67
Атом водорода I.32; II.238, 240, 241
Аустенит I.64, 163, 167—169, 172—175

Барий, гидрид II.256—257, 272—276
— нитрид II.335
Бейнит I.165—168
Бор I.101, 102
— двойные системы I.389—400
— карбид I.72, 194
— нитрид I.71, 335, 336
— трехкомпонентные системы I.400—409

Боразон I.70, 71
Бориды I.66, 364—419
— двойные I.405
— переходных металлов I.365—389
— — кристаллическая структура I.366—380
— — области существования I.392
— применение I.413—419
— редкоземельных металлов I.399, 400
— структура I.364—389
Боронитриды II.400—405
Бронзы вольфрамовые II.232, 233
Брукит II.128

Вакансии как межузельные частицы I.16, 61, 73—83, 109, 111
— диффузия I.73, 75
Ванадий, борид I.393
— гидрид II.262, 263, 298, 299
— карбид I.133, 134, 161, 177, 190, 207, 209, 212, 219
— монокристалл I.57
— нитрид I.61, 190, 304, 321
— окисел II.100—102
— силицид II.14—17, 38
— температура плавления I.190
Внутреннее трение см. Метод внутреннего трения

Водород I.32, 33, 80; II.237, 238, 239, 249
— металлизация атомов II.238
— растворение в металлах II.247
Водородная хрупкость I.32
Вольфрам, борид I.374, 375
— гидрид II.264
— карбид I.32, 54, 132, 153, 161, 191, 203, 207, 209, 210, 222—225
— нитрид I.308, 309, 321, 322—325
— окисел II.108—109
— силицид II.20, 21
— хрупкость I.60
Вольфрамиды II.175, 201

Гадолиний, гидрид II.277
— нитрид I.336
Галлий, нитрид I.335, 336
Гафний, борид I.368, 369, 390
— гидрид I.260, 261; 295—298
— карбид I.133, 189, 200, 203, 209, 212, 221, 222
— нитрид I.302, 321
— окисел II.99
— силицид II.14, 15
Гематиты II.170, 171, 174, 190—198
Германиды II.62, 63
Германий, нитрид I.336
Гибридизация I.31
Гидриды I.32; II.238—348
— актиноидов II.268, 309, 310
— бинарные системы II.271—320
— ионные II.239—242
— каталитическое действие II.249
— классификация II.239
— ковалентные II.239
— кристаллическая структура II.254—269, 272
— межатомные расстояния II.240
— металлические II.239, 242
— методы исследования II.242, 244
— переходных металлов II.238
— периоды решетки II.254—269, 272
— применения II.249, 328—339
— связь II.237—242, 246

Гидриды, стабильность II.268, 272, 275, 276
— структура II.244, 246, 247
— теплоты образования II.254—269
— термодинамическое равновесие II.244, 246
— тройных систем II.320—339
— упругость пара II.269
— щелочноземельных металлов II.254—256, 272—276
— щелочных металлов II.272, 237, 254, 255
Гидробориды II.420
Гидронитриды II.412, 413
Гидросилициды II.425, 426
Гольмий, нитрид I.336

Дефекты в кристаллах I.87—89
— N- и P-типа I.67, 79, 87
— упаковки I.200
— Френкеля и Шоттки I.79
Дислокации I.59, 73—83, 107—110, 114, 118, 248
Дисилициды, окислительность II.73
— псевдосилициды II.70
— редкоземельных металлов II.46, 47
— смешанные II.49
— структура атомных слоев II.47
Диффузия в феррите I.33
Дырки I.13, 30, 31, 79

Европий, гидрид II.280, 281
— нитрид I.336

Железо, борид I.376, 377, 395—397
— гидрид I.266, 267
— карбид I.53, 133, 150, 153, 161, 162, 164, 169, 170, 172, 178—182
— нитрид I.53, 312, 313, 327, 329—334
— силицид I.62, 63; II.24, 25
— сплавы I.130

Золото, гидрид II.268, 269

«Иксеполит» II.201
Индий, нитрид I.335, 336
Интерметаллические соединения (нитриды) I.62; II.248, 249
Иридий, борид I.380, 381
— гидрид II.268, 269
— карбид I.194
— окисел II.117
— силицид II.28—31
Иттербий, гидрид II.280, 281
— нитрид I.336
Иттрий, гидрид II.244, 245, 256—257, 276—277, 280
— дикарбид I.194
— карбид I.194

Калий, гидрид II.254, 255, 272
Кальций, гидрид I.256, 257, 272—276
Карбиды I.66, 75, 132—299
— актиноидов I.198—204
— в сталях и жаропрочных сплавах I.163, 282, 283
— двойные I.149—167
— системы I.216—228
— металлов группы Mn и Fe, Co, Ni I.238, 263
— — III и PЗМ I.167 и след.
— переходных металлов I.132—149
— получение I.212—216
— применение I.273—285
— промежуточного типа I.175—184
— расположение атомов металла I.162
— растворимость I.200, 216—225
— редкоземельных металлов I.189, 194—198, 203
— сложные карбидные системы I.228—238
— свойства I.139—147
— структура I.137 и след.
— теплота образования I.139—147
— температура плавления I.68, 139—147, 270
— твердость I.139—147
— типа MC I.195
— — MC_2 I.210
— — MC_3 I.211
— — M_2C I.207, 210, 223
— — M_3C_2 I.195
— — M_3C I.160—162, 164
— — M_6C I.149—157, 160—162, 165
— — M_7C_3 I.164
— — $M_{23}C_6$ I.153, 158—165
— тройные I.151—154
— системы I.221, 228—238
— устойчивость I.133
— фазы типа перовскита I.263, 268
— — — H I.270—273
— — — ε I.177—179, 188
— — — η (M_6C) I.6, 149—158, 161, 187, 188, 259—261, 273
— — — λ (β-Mn) I.186—188, 273
— — — χ (α-Mn) I.184—186, 273
— цементит см. Цементит
Карбобориды II.367—378, 436
Карбогидриды II.397—399, 437
Карбонитриды II.354, 436
Карбооксиды II.389—396, 437
Карбосилициды II.379—388, 436
Керамические материалы I.50—57
Кобальт, борид I.378, 379
— гидрид II.266, 267
— карбид I.133, 179, 181, 191, 192
— нитрид I.314, 315, 327, 333
Кобальт, силицид II.26—29

¹⁾ Составлен к обоим выпускам; I. означает первый выпуск, II. — второй.
Прим. ред.

- Колумбита структура II.205
Колумбиты II.170, 171, 175, 198—208
Кознит I.72, 173
Коэффициент диффузии I.33, 100 II.443
— термического расширения I.51
Кремний, карбид I.194
— нитрид I.35, 336
Лантан, гидрид II.279
— карбид I.195
— нитрид I.336
Литий, гидрид II.254, 255, 272
— нитрид I.335
Лютеций, нитрид I.336
Магний, гидрид II.254, 255, 272—276
— нитрид I.335
Марганец, борид I.375, 376, 396, 397
— гидрид II.266, 267
— карбид I.167, 275, 176
— нитрид I.310—313, 327, 334
— окисел II.111, 112
— силицид II.20—23, 40, 76
Мартенсит I.99, 163, 164, 168
— азотистый I.329
Медь, гидрид II.266, 267
— нитрид I.327, 335, 336
— силицид II.36, 49
Межзеренные границы I.104, 109
Межузельные атомы I.16—22, 57—64, 75 и след., 109
— — металлизация I.30
— — методы обнаружения I.16—22; 24—27
— частицы I.73—83
Метод внутреннего трения I.17, 99, 103, 104
Молибден, борид I.372—375, 393
— гидрид II.264—265
— дисульфид I.65, 67
— карбид I.132, 133, 191, 204, 210, 222, 223
— нитрид I.54, 306—309, 321, 322
— окисел II.107, 108
— силицид II.18, 19, 38
— хрупкость I.60
— фаза β I.322
Натрий, гидрид II.254, 255, 272, 273
Неодим, гидрид II.279
— нитрид I.198
Нептуний, гидрид II.266, 267, 309
— карбид I.203
— нитрид I.312, 313, 323
— окисел II.113
— силицид II.22—23
Никель, борид I.380, 381, 395—397
— гидрид II.266, 267
— карбид I.133, 183, 192
Никель, нитрид I.314, 315, 327
— окисел II.93, 118—120
— силицид I.30, 31, 39
Никельарсенида структура I.62, 63
Нитраты II.175
Нитриды, борид I.368—371
— гидрид II.262, 263, 299—303
— карбид I.133, 134, 140, 190, 209, 212, 219, 223
— нитрид I.61, 304, 318, 319, 321, 322
— окисел II.81, 102, 103
— силицид II.16—17, 36—41
Нитриды I.66, 151, 300—363
— актиноидов I.323—325
— двойные I.340—350
— дефекты упаковки в монокристалле I.320
— области гомогенности I.302—315, 320, 337—340, 344
— отдельных металлов I.301—334
— отклонения от стехиометрии I.337—340
— применение I.350—357
— разложение I.329
— смешанные I.341—344
— структуры и периоды решеток I.303 и след., 336
— теплота образования I.303 и след.
— тройные I.347
— устойчивость I.326 и след.
— γ' , ϵ , ξ I.312, 327 и след.
Окисление металлов II.93
Окислы актиноидов II.156
— высшие II.136, 137
— двойные II.121, 170—209, 231—234
— дефекты решетки II.120, 236
— переходных металлов II.88, 90—92
— применение II.209
— РЗМ II.137—139
— рутилоподобные II.170, 171
— сложные II.156—209
— смешанные II.233, 234
— теплота образования II.88
— типа η I.151—154; II.159, 179—187
— энергия связи II.88, 89
Оксидориды II.420
Оксигидриды II.426—433
— характер связи II.87, 89, 92, 93, 120
Осмий, борид I.378, 379
— гидрид II.268, 269
— нитрид I.314, 315
— окисел II.116
— силицид II.26, 27, 44
Охрупчивание I.95, 188; II.76, 248
Палладий, борид I.380, 381
— гидрид II.268, 269

- Палладий окисел II.119
— силицид II.32, 33
Перлит I.165, 168
Перовскита структура II.194
Перовскиты II.192—195, 232, 233
Перротит I.62
Пластичное состояние I.114
— — переход в хрупкое I.60, 107, 115
Платина, гидрид II.268, 269
— окисел II.119
— силицид II.32, 33, 39
Плутоний, борид I.378, 379, 393, 394
— гидрид II.268, 269, 309, 310
— карбид I.203
— нитрид I.314, 315, 323
— окисел II.116
— силицид II.26, 27
Правило Сиверта II.244, 247, 277, 311
— Хэгга I.28
— — «наоборот» I.63, 65, 300; II.237
— 15% Юм-Розери I.136, 220, 221
Празеодим, гидрид II.279, 280
— нитрид I.336
Примеси внедрения I.59, 105 и след.
Прометий, нитрид I.336
Протактиний, борид I.370, 371
— гидрид II.264, 265, 305
— карбид I.198—204
— нитрид I.306
— окисел II.105
Размер атомов I.28 и след., 66, 86
Растворимость I.91—99
— взаимная карбидов и нитридов II.355
— — соединений внедрения II.364
— — тугоплавких фаз II.353
— карбидов в Fe, Co, Ni I.262
— элементов внедрения в переходных металлах I.92
Растворы коллоидные I.169
— твердые внедрения I.15, 62, 91 и след.
— — боридов I.401—404
— — многокомпонентные I.52
— — нитридов I.341 и след.
— — окислов I.199, 200
— — силицидов II.50—57
— устойчивость I.98
Рений I.188, 238
— борид I.376, 377, 397, 398
— гидрид II.266, 267, 310
— дисилицид II.22, 23
— карбид I.133, 191, 326
— нитрид II.312, 313, 326, 337
— окисел II.112
— силицид II.73, 74
Родий, борид I.378, 379
— гидрид II.266, 267
— окисел II.117
— силицид II.28, 29
Рубидий, гидрид II.254, 255, 272
Рутений, борид I.376—379
— гидрид II.266, 267
— нитрид I.314, 315
— окисел II.115
— силицид II.266, 267
Рутила структура I.45, 179; II.128, 170, 171, 174, 175; 198—208
Самарий, гидрид II.280
— нитрид I.336
Сверхпластичность I.111
Сверхструктура I.45, 61, 98, 256, 262, 333; II.36, 103, 410
Связь химическая см. Химическая связь
Селениды I.67
Серебро, гидрид II.268, 269
— нитрид I.335, 336
Сжимаемость I.49—51
Силикобориды II.40, 413—420
Силиконитриды II.405—412
Силикоокисиды II.420—425
Силициды I.7; II.5, 7—86
— двойные II.49—70
— классификация II.45
— коэффициент термического расширения II.71
— области существования II.9
— псевдосилициды II.70
— свойства и применения II.70—79
— стойкость к окислению II.65, 69, 71—77
— структура II.12—41, 58
— теплота образования II.47
— типа M_2Si II.40, 45
— — M_2Si II.35, 36, 38, 39, 45, 58
— — M_3Si_2 II.39, 45, 47, 58
— — M_5Si II.40
— — M_5Si_3 II.39, 40, 45, 58
— — устойчивость II.47, 64
— фазы типа E II.50, 53, 60—64
— — G II.50, 53, 60, 64
— электролитические свойства II.74
— энергия связи II.47, 48
Силицирование металлов II.75
Системы, актиноиды — углерод I.193
— двойные карбидные I.216—225
— — металл — азот I.316 и след.
— — бор I.382 и след.
— — — водород II.250 и след.
— — — кислород II.90, 91, 127, 139 и след.
— — — кремний II.10, 11
— — — углерод I.134, 135, 189—193

- Системы тройные азота *I.341* и след.
 — бора *I.401—404*
 — водорода *II.320—328*
 — карбидные *I.228—262*
 — кислорода *II.158* и след.
 — кремния *II.49—70*
 Скандий, гидрид *II.256, 257*
 — карбид *I.194*
 — нитрид *I.335, 336*
 Соединения внедрения *I.15, 66—73, 132*
 — изоморфные *I.151*
 — интерметаллические *I.62, 67*
 — клатратные *II.443*
 — смешанные *I.52; II.349* и след.
 Сплавы внедрения *I.12*
 — влияние давления *I.72*
 — жаропрочные *I.118*
 Сталь *I.163*
 — азотированная *I.353*
 — аустенитная *I.77, 163*
 — нержавеющая *I.110*
 — влияния нитридов на свойства *I.354, 355*
 — водородная хрупкость *II.248*
 — высокохромистая *I.161, 164*
 — жаропрочная *I.354*
 — легированная *I.65, 164, 188, 219*
 — мартенситная *I.164*
 — нержавеющая *I.163*
 — ползуучеустойчивая *I.111*
 — полуаустенитная *I.163*
 — углеродистая *I.93*
 — ферритная *I.164*
 Старение *I.114*
 Стехиометрия, отклонение *I.53, 61, 73—75, 79, 81, 337*
 Стронций, гидрид *II.256, 257, 272—276*
 — нитрид *I.335*
 Структуры внедрения, геометрия *I.55*
 Сульфиды *I.66, 67*
 Тантал, борид *I.370, 371, 393*
 — гидрид *II.262, 263, 303—305*
 — карбид *I.133, 134, 190, 191, 200, 212, 219, 207, 340*
 — нитрид *I.306, 307, 318, 320—322*
 — окисел *II.104, 105*
 — силицид *II.16—19, 38, 40*
 Танталат *II.175*
 Твердение дисперсионное *I.52, 111, 118*
 Твердость *I.68*
 — влияние примесей внедрения *I.118*
 Твердые растворы *I.15, 61, 62, 91* и след.
 — сплавы *I.275—283, 298*
 Теллуриды *I.67*
 Температура плавления металлов и фаз внедрения *I.43, 46—49*
 Текучесть *I.107, 113*
 Тербий, нитрид *I.336*
 Технеций, борид *I.76, 377*
 — гидрид *II.266, 267, 310*
 — окисел *II.112, 113*
 — силицид *II.22, 23*
 Титан *I.57, 59, 60*
 — борид *I.366, 367, 389, 390*
 — гидрид *II.60, 258, 259, 281, 288*
 — карбид *I.189, 198—204, 209*
 — нитрид *I.302, 303, 325*
 — окисел *II.100*
 — силицид *II.14, 15*
 «Трирутилы» *II.174, 175, 201*
 Туллий, нитрид *I.336*
 Упрочнение дисперсионное *I.18, 118, 320, 350, 382*
 Уран, борид *I.374, 375, 393, 394*
 — гидрид *I.40; II.264, 265, 306—309*
 — двуокись *I.41, 74*
 — дикарбид *I.200, 201*
 — дисилицид *II.41*
 — карбид *I.41, 198—204, 210*
 — монокарбид *I.200, 224*
 — нитрид *I.40, 308—311, 325, 326*
 — окисел *I.41, 200; II.109—111*
 — силицид *I.394; II.20, 21*
 — структурные превращения в системе $U - C$ *I.199*
 Устойчивость карбидов *I.133*
 — нитридов *I.328*
 — фаз *I.52, 53*
 Фазы внедрения *I.11—17, 28, 33* и след., 62; *II.243*
 — в сталях *I.64*
 — метастабильные *II. 349*
 — «обращенные» *I.9, II—24, 33—52, 65, 67*
 — Лавеса *I.65, 250, 259, 260; II.50, 53—56, 59, 183*
 — Новотного *I.52, 167; II.38, 40*
 — применение *I.5, 9, 11, 22*
 — тройные *II.414*
 — устойчивость *I.52, 53*
 — Штадельмайера *II.375*
 — типа *E* *II.50, 53, 60—63*
 — *G* *II.50, 53*
 — *H* *I.270—273; II.60—63*
 — *X* *II.384, 386*
 — η *I.149, 151; 154; II.160, 183*
 — π (β -Mn) *I.185—188, 250, 273*
 — σ *I.184, 188, 250*
 — ζ *II.43*
 — χ (α -Mn) *I.184—186, 188, 250, 273*
 — ω *I.287*

- Фергюсонит *II.175*
 Феррит *I.163, 172; II.233*
 Химическая связь *I.29, 30, 68—70, 87*
 — в карбидах *I.136*
 — ионная *I.30; II.87, 89, 93, 241*
 — ковалентная *I.32; II.87, 239, 241*
 — металлическая *I.30; II.93, 241*
 — прочность *I. 43—52, 63, 67*
 Хром, борид *I.372, 373, 393*
 — гидрид *II.264, 265, 305, 306*
 — карбид *I.132, 133, 159, 167, 191, 219*
 — нитрид *I.306, 321*
 — окисел *II.106, 107*
 — силицид *II.18, 19, 39*
 — хрупкость *I.60*
 Хромовые покрытия *I.104, 105, 106, 248*
 Хрупкость *I.60, 68, 93, 107, 114, 115*
 — водородная *II.248*
 — низкотемпературная *I.60, 113*
 Цезий, гидрид *II.254, 255, 272*
 Цементит *I.19—21, 136, 150, 153, 167, 175, 180, 181*
 — пластическая деформация *II.39*
 — стабильность *II.39*
 — точка Кюри *I.172*
 Церий, гидрид *II.277, 279*
 — карбид *I.195*
 — нитрид *I.336*
 Цинк, нитрид *I.336*
 Цирконий, борид *I.366, 367, 390*
 — гидрид *II.260, 261, 288, 295*
 — карбид *I.133, 189, 200, 209, 212*
 — нитрид *I.302, 321, 335*
 — окисел *II.97, 98*
 — силицид *II.12, 13*
 Частицы внедрения *II.440*
 «Черные пятна» *I.109*
 Шеелит *II.201*
 Шпинели *II.92, 132—135, 148—170, 171, 173, 174, 187—190, 231, 232*
 Электроны как межузельные частицы *I.16, 73*
 Элементарная ячейка (структура) Co_2C *I.179*
 — Fe_3C *I.153, 180*
 — Fe_3O_4 *II.133*
 — M_6C *I.156*
 — $M_{23}C_6$ *I.155*
 — Mo_2BC *II.371*
 — ThO_2 *II.129*
 — TiO_2 *II.129*
 — UBC *II.374*
 — U_2C_3 *I.199*
 — UC_{1-x} *I.199*
 — UC_{2-x} *I.199*
 — $UCrC_2$ *I.227*
 — UWC_2 *I.227*
 — WC *I.162*
 — W_2C *I.162*
 Элементарная ячейка структуры типа колумбита *II.205*
 — перовскита *I.265; II.194*
 — рутила *I.179; II.205*
 — флюорита *II.42*
 — Cr_2AlC (H -фаза) *I.272*
 — $FeSi_2$ *II.42*
 — ReO_3 *II.194*
 — β -W *I.55; II.35*
 Элементы внедрения *I.66, 70—74*
 — водород *I.72; II.237, 238*
 — растворимость *I.248; II.241*
 Энергия связи *II.48, 88, 89*
 Эрбий, нитрид *I.336*
 Эффект Киркендолла *I.75*
 — Коттрелла (C -эффект) *I.107, 108*
 — Снука (S -эффект) *I.107, 108*

Указатель соединений и их типов

A_3B II.38
 A_2BC I.270, 271
 A_3BC I.263—268
 $A_6B_5C_7$ II.61
 A_7B_9C I.263
 ABO II.176, 177
 ABO_3 I.265; II.192, 232
 ABO_4 II.175, 198, 201, 205, 207
 ABO_x II.177
 $(AB)_2O_3$ II.174
 $(AB)_3O_4$ II.171
 AB_2O_4 II.174, 187, 188
 A_2BO_4 II.173—174, 188
 A_2BO_6 II.175, 198
 $A_2B_4O_9$ II.171, 192
 A_3B_3O II.92, 171—173
 ABX_3 II.197
 A_nB_mX I.273
 AO II.189
 AO_2 II.174
 $AO \cdot B_2O_3$ II.189
 $AgAlH_4$ I.327
 AgH II.327
 AgN I.336
 Ag_3N I.37
 Ag_2O II.222
 Ag_2O I.37; II.222
 AlB_2 I.383, 398, 413
 AlB_{12} I.383, 384, 398
 Al_4C_3 I.193—195
 Al_5C_3N II.366
 AlN I.53, 335, 336, 348, 352, 354, 356, 357
 Al_2O_3 I.71, 80, 81; II.81, 188, 218, 220, 408
 AlP I.71
 AmO_2 II.128, 155, 187
 As_2O_3 II.192
 AuH I.327

 B_4C I.70, 194, 195; II.351
 BN I.70, 71, 335, 336, 350; II.351, 353, 403, 405
 B_2O_3 II.352
 BaB_6 I.383
 BaH_2 II.256, 269, 272, 275, 276

 $BaTiO_3$ I.263, 265
 BeB_2 I.383
 Be_3N_2 I.335, 336

 CH_4 I.351
 C_2N_2 II.351
 CO I.80; II.351, 353
 CO_2 II.351
 CaB_6 I.365, 383
 CaC_2 I.195
 CaH_2 II.256, 257, 269, 272, 274—276, 330—332, 334
 $Ca_{10}H$ II.256
 Ca_3N_2 I.335, 336
 CaO II.87, 124
 $CaTiO_3$ II.192, 196
 CeC I.195, 196
 CeC_2 I.194—196
 Ce_2C_3 I.195, 196
 CeH_2 II.270, 277, 279
 CeH_3 II.277
 Ce_3InC_x I.268
 CeN I.336
 CeO_2 II.187
 $CeSi_2$ II.46
 Ce_3TiC_x I.268
 $Co_{20}Al_3B_{6-12}$ I.402
 Co_3AlC_x I.266
 CoB I.35, 378, 379
 Co_2B I.35, 378, 379, 382
 Co_3B I.35, 378, 379, 395, 397, 398, 405
 Co_2C I.35, 179, 181, 192
 Co_3C I.35, 133, 167, 169, 179, 181, 191, 257, 284
 $Co(CO)_{12}$ II.396
 $Co_2(CO)_8$ II.396
 $CoFe_2O_4$ II.188
 Co_7GaB_2 I.403
 Co_3GeC_x I.266
 $Co_{21}Hf_2B_6$ I.409
 $Co_{21}In_2B_6$ I.409
 Co_3InC_x I.266
 $CoLi_5N_2$ I.349
 Co_3MgC_x I.266
 $CoMo_2B_2$ I.402
 $CoMo_2B_4$ I.402

$CoMoO_4$ II.167
 Co_2N I.35, 179, 314, 315, 327, 333
 Co_3N I.35, 314, 315, 327, 333
 $Co_{21}Nb_2B_6$ I.409
 CoO I.35, 45; II.93, 124, 153, 184
 Co_2O_3 II.132
 Co_3O_4 I.35
 $Co_{21}Sb_2B_6$ I.409
 $CoSi$ II.26, 27, 34
 $CoSi_2$ II.28, 29, 41
 Co_2Si II.26, 27, 34
 Co_3Si II.26, 27
 $Co_{-4,7}Si_2B$ II.414
 Co_3SiC_x I.266
 $Co_{21}Sn_2B_6$ I.403
 $CoTaB_2$ I.401, 405
 Co_5TaB_2 I.401, 405
 $Co_{21}Ta_2B_6$ I.409
 $CoTa_2O_6$ II.205
 $CoThH_{4,2}$ II.249
 $Co_{20}Ti_3B_6$ I.409
 CoU_2B_6 I.409
 $Co_{21}W_2B_6$ I.409
 Co_3W_3C I.260, 281
 $Co_3W_6C_2$ I.260
 $Co_3W_6C_4$ I.165, 167, 260
 Cr_2AlC I.270, 271
 Cr_3AlC I.267, 268
 CrB I.34, 372, 373, 382, 383, 387, 406
 CrB_2 I.34, 372, 373, 415, 423
 Cr_2B I.34, 372, 373, 382, 401
 Cr_3B_2 I.372, 373
 Cr_3B_4 I.34, 372, 373
 Cr_4B I.34, 372, 373
 Cr_3B_3 I.34, 372, 373; II.415
 Cr_3C_2 I.34, 133, 159, 164, 172, 191, 208, 209, 249, 262, 275, 277; II.391, 392
 Cr_7C_3 I.34, 159, 191, 208, 209, 252, 391
 $Cr_{23}C_6$ I.159, 167, 172, 191, 208, 209, 221, 251, 252, 267, 268; II.391
 $CrCoB_4$ I.402
 $(Cr,Co)_3C_2$ I.260
 $(Cr,Co)_7C_3$ I.260
 $(Cr,Co)_{23}C_6$ I.260
 Cr_2GaC I.270, 271
 Cr_2GeC I.271
 CrH I.34; II.305
 CrH_2 II.305
 Cr_2H I.34; II.305
 $(Cr, Mo, W)_2O_3$ II.65
 CrN I.34, 306, 307, 321, 337, 346, 351
 Cr_2N I.34, 306, 307, 321, 337, 352, 353
 $CrNb_3Si_{10}$ и др. II.53
 Cr_2NiB_4 I.402, 405
 CrO II.106, 124, 125, 133, 148, 185
 CrO_2 I.34; II.107, 128, 148
 CrO_3 I.34; II.107, 132
 Cr_2O I.34

 Cr_2O_3 I.34, 81; II.107, 132, 139, 148, 185, 222, 392
 Cr_3O I.34; II.106, 122, 148, 176
 Cr_3O_4 I.34; II.106, 148
 $Cr_2O_3 \cdot U_3O_8$ II.165
 $CrReO_{1-x}$ II.166
 Cr_5Si_3B II.414
 $Cr_{5-x}Si_3-yC_{x+y}$ II.382
 $CrUO_4$ II.208
 Cr_2WO_6 II.205
 CsH I.254, 269, 272, 331
 CuB_{22} I.35
 CuH II.266, 320, 327, 331, 335
 Cu_3N I.35, 336, 337
 CuO I.35; II.185
 Cu_2O I.35, 80
 Cu_5Si I.36, 49

 DyC_2 I.197
 Dy_2C_3 I.197
 Dy_3C I.197
 DyN I.336
 $DySi_2$ II.46

 ErC_2 I.197
 Er_3C I.197
 ErH II.270
 ErN I.336
 EuH_2 II.258, 280
 EuN I.336
 $EuSi_2$ II.46

 Fe_3AlC I.263, 265
 Fe_3AlC_x I.266
 FeB I.35, 376, 377, 382, 383, 387, 395
 Fe_2B I.35, 376, 377, 382, 384, 395; II.374
 Fe_3B I.386, 397
 $Fe_3(B, Si)$ I.398
 Fe_2C I.35, 164, 167, 170, 178, 181, 192
 $Fe_{2.5}C$ I.183
 Fe_3C I.35, 36, 133, 136, 150, 153, 161, 162, 164, 167—173, 177—183, 243, 251, 252, 257, 284, 375, 398; II.374, 383
 $Fe_{20}C_9$ I.178
 $\chi\text{-Fe}_x\text{C}$ I.182
 $Fe_3(C, B)$ I.397
 $Fe_{23}(C, B)_6$ I.397; II.375
 $Fe_{23}C_3B_3$ I.387; II.375, 403
 $Fe_2(C, N)$ I.179; II.361
 $Fe_3(C, N)$ I.177
 $Fe_{28}C_{23}W_7$ I.184
 $(Fe, Co)_3C$ I.257
 $FeCoN$ I.348
 $(Fe, Cr)_3C$ I.249
 $FeCr_2O_4$ II.188, 189
 $Fe_8Cr_{6,3}W_{3,7}C$ I.186

Fe_3GaC_x I.266
 Fe_3GeC_x I.266
 Fe_3InC_x I.266
 FeMo_2B_2 I.412
 Fe_2MoC I.252
 $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$ I.250
 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ I.250
 Fe_2MoSi_2 и др. II.59
 $\text{Fe}_3(\text{Mo}, \text{W}_3)\text{C}$ I.250
 $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ I.412
 $\text{Fe}_{21}(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}_6$ I.250
 Fe_2N I.35, 312, 313, 328, 331, 333
 Fe_3N I.35, 177
 Fe_4N I.35, 53, 61, 312, 313, 328, 331—333, 335, 337, 356
 Fe_8N I.332
 FeNbO_4 II.204
 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ I. 258
 FeNiN I.348
 FeO I.35, 45, 61; II.89, 114, 120, 124, 151, 153, 184, 185
 FeO_2 II.128
 Fe_2O_3 I.35; II.89, 115, 132, 188, 190, 191
 Fe_3O_4 I.17, 35; II.115, 120, 188, 189
 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ II.424
 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ II.424, 425
 Fe_3PtN I.348
 $(\text{Fe}, \text{Re})_7\text{C}_3$ I.256
 $(\text{Fe}, \text{Re})_{23}\text{C}_6$ I.256
 FeSb I.63
 FeSi II.34
 FeSi_2 II.34, 41, 43
 FeSi_{2+x} II.24, 25
 Fe_3Si II.24, 25, 34
 Fe_3Si_2 II.24, 25
 Fe_5Si_3 II.24, 25, 45
 Fe_4SiB II.417
 $\text{Fe}_{-4,8}\text{Si}_2\text{B}$ II.414
 Fe_5SiB II. 417
 Fe_5SiB_2 II.414
 $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_3$ II.388
 Fe_3SnC_x I.266
 FeTaB_2 I.401, 405
 Fe_5TaB_2 I.401, 405
 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{N}$ I.347
 FeTiO_3 II.191
 Fe_2TiO_5 II.191
 FeW ; Fe_2W I.250
 Fe_7W_6 I.253
 $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ I.7
 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ I.6, 150, 157, 165, 253
 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ I.64, 150, 153, 157, 160, 161, 165, 252, 281
 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ I.7, 157, 253
 $\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$ I.158, 160, 166, 252
 FeWO_4 II.198, 201
 Fe_2WO_6 II.168
 GdC_2 I.197
 Gd_2C_3 I.197
 Gd_3C I.197
 GdH_2 II.259, 270, 277
 GdH_3 II.258, 277
 GdN I.336
 GdSi_2 II.46
 GeH_2 II.259
 GeH_3 II.259
 Ge_3N_4 I.336
 GeO_2 II.205
 H_2O II.352
 H_2O_2 II.352
 HfB I.38, 368, 369
 HfB_2 I.38, 368, 369, 413, 415, 417; II.403
 HfB_{12} ? I.38, 368, 390
 HfC I.38, 189, 190, 195, 200, 203, 208—210, 221, 222, 224, 239, 275, 277, 298, 419; II.355, 370
 HfC_2 I.189
 $\text{HfH}_{1,5}$ I.38
 $\text{HfH}_{1,8}$ I.38
 HfH_2 I.38; II.260, 295
 Hf_2InC I.271
 HfN I.38, 302, 303, 346; II.355
 HfN_{1-x} I.321
 HfO_2 I.38; II.99; 128, 136, 141, 186
 Hf_4O II.121
 Hf_2PbC I.271
 HfSi II.14, 15
 HfSi_2 I.415; II.14, 15
 Hf_2Si II.14, 15
 Hf_5Si_3 II.14, 15, 414
 Hf_2SnC I.271
 Hf_2TlC I.271
 Hf_2ZnC_x I.273
 Ho_2C_3 I.197
 Ho_3C I.197
 Ho_3C_2 I.197
 HoN I.336
 InN I.336
 In_2O_3 II.192
 IrB I.39
 IrB_{1-2} I.380, 381
 IrB_2 I.39, 380, 381, 415
 Ir_3B_2 I.39, 380, 381
 $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ II.396
 IrO_2 I.39; II.117, 128
 IrSi II.30, 31
 IrSi_2 II.30, 31
 IrSi_3 II.30, 31
 Ir_2Si II.28, 29
 Ir_2Si_3 II.30, 31
 Ir_3Si II.28, 29, 44
 Ir_3Si_2 II.28, 29, 45

KH II.254, 269, 272
 LaC_2 I.194—196
 La_2C_3 I.195, 196
 LaH_2 II.259, 270, 279
 La_2MoO_8 II.205
 LaN I.336
 LaNbO_4 II.207
 La_2O_3 II.192
 LaSi_2 II.46
 LiAlH_4 II.320, 327
 LiH II.240, 254, 269, 272, 330, 332, 333
 Li_3N I.336
 Li_2O I.80
 LuC_2 I.197
 Lu_3C I.197
 MB I.366, 382, 383
 MB_2 I.383, 384
 MB_4 I.383
 MB_6 I.366, 383
 MB_{12} I.366, 383, 384
 M_2B I.365, 366, 382, 384
 M_2B_5 I.383, 393
 M_3B I.386
 M_3B_2 I.412
 M_3B_4 I.366, 383
 MC I.196, 200, 210, 215, 223, 226
 MC_{1-x}
 MC_2 I.195, 197
 M_2C I.207, 210, 223, 233, 235
 M_2C_3 I.195, 197
 M_3C I.195, 196
 M_6C I.228, 252
 M_7C_3 I.235, 387
 M_{12}C I.253
 M_{18}C I.186
 M_{21}C I.186
 M_{23}C_6 I.184, 228, 235, 251, 252, 267
 $\text{M}(\text{CO})_n$ II.395
 MH II.298, 333
 MH_2 II.279
 MH_3 II.246, 276
 M_2H II.298
 $\text{M}_2\text{M}'\text{X}$ I.349
 MN I.326
 M_2N I.320
 M_3N I.350
 M_5N I.350
 M_6N I.347, 350
 M_6N_{1-x} I.347
 MO II.123, 129, 207
 MO_{1-x} II.120
 MO_2 II.127, 129, 207
 M_2O_3 II.131, 132
 M_3O II.122, 149
 M_6O II.173
 MSi II.40, 45, 47
 MSi_2 II.8, 41, 45, 48
 MSi_3 II.45
 M_2Si II.40
 M_3Si II.8, 35, 38, 39, 45
 M_3Si_2 II.47
 M_5Si_3 II.35, 39, 40, 45, 47, 71, 414, 423
 MX II.333
 MgB_2 I.383
 MgD_2 II.254, 257, 272, 275, 431
 MgFe_2O_4 II.187
 MgH_2 II.254, 272, 275, 431
 Mg_3N_2 I.335, 336
 MgO I.80; II.87
 Mn_3AlC I.268—270
 Mn_3AlC_x I.266
 MnB I.34, 376, 377
 MnB_2 I.34, 376, 377
 Mn_2B I.34
 Mn_3B_4 I.34, 376, 377, 388
 Mn_4B I.34, 376, 377, 382
 Mn_3C I.34, 133, 144, 145, 167, 172, 175, 176, 242
 Mn_5C_2 I.175
 Mn_7C_2 ? I.175
 Mn_7C_3 I.34, 172, 175, 176, 255
 Mn_{23}C_6 I.34, 167, 172, 175, 176, 255
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ II.396
 MnCoO_3 II.192
 Mn_3GaC_x I.266
 Mn_3GeC_x I.266
 Mn_3HfC I.239
 Mn_3InC_x I.266
 $\text{Mn}_3\text{Mo}_3\text{C}$ I.242
 Mn_2N I.34, 337
 Mn_3N_2 I.34, 310, 311, 334, 337
 Mn_4N I.34, 310, 311, 327, 331, 334, 337, 353
 Mn_6N_5 I.312, 313
 $\text{«Mn}_3\text{Nb}_3\text{C»}$ I.242
 MnNiO_3 II.192
 MnO I.17, 34, III, 124, 152, 153, 184
 MnO_2 I.34, 80
 MnO_3 II.150
 MnO_{3n-1} I.150
 Mn_2O_3 I.34
 Mn_3O_4 I.34
 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ II.165
 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ II.425
 MnReO_{4-x} II. 168
 MnSi II.22, 23, 34, 78
 MnSi_2 I.415, II.22, 23, 34, 41, 76, 78
 Mn_3Si II.20, 21, 34
 Mn_3Si_2 II.34
 Mn_5Si_3 II.22, 23, 34, 40, 45
 Mn_6SiB_2 II.414, 417, 418
 Mn_3SnC_x I.266
 $\text{«Mn}_3\text{Ta}_3\text{C»}$ I.242
 $\text{Mn}_3\text{Ti}_3\text{N}$ I.347

MnTiO_3 II.191
 $\text{Mn}_2\text{Ti}_4\text{O}$ I.239
 $\text{Mn}_2\text{V}_4\text{O}$ I.239
 $\text{Mn}_3\text{W}_3\text{C}$ I.242
 Mn_3ZnC I.263, 268, 270
 Mn_3ZnC_x I.266
 $\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{C}$ I.239
 MoAlB I.412
 Mo_3AlC I.273
 MoB I.36, 372, 373, 415
 MoB_2 I.36
 MoB_4 I.36, 374, 375, 393
 Mo_2B I.36; II.353
 Mo_2B_3 I.36
 Mo_2B_5 I.374, 375, 383, 388, 397
 MoC I.36, 54, 133, 191, 204—206, 208—210, 222—224, 252, 277; II.371
 MoC_2 I.159, 204, 209
 Mo_2C I.36, 262; II.353
 Mo_2CB II.370, 371
 Mo_3C_2 I.36, 206, 209, 224, 237
 Mo_2CoB_2 I.412
 Mo_2CoB_4 I.405
 MoCoO II.167
 $\text{Mo}_3\text{Co}_3\text{O}$ II.167
 $\text{Mo}_3\text{CO}_3\text{Si}$ II.59
 MoFeB_2 I.412
 MoFeO II.167, 177
 $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{O}$ II.167
 Mo_2GaC I.271
 $\text{Mo}_3\text{M}_3\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) II.167
 MoMnO_4 II.166
 $\text{Mo}_3\text{Mn}_3\text{O}$ II.166
 MoN I.36, 54, 308, 309, 321, 337, 346, 351
 Mo_2N I.36, 308, 309, 321, 322, 337, 346, 353
 Mo_7N_3 I.306, 307
 Mo_2NiB_2 I.415, 416
 Mo_2NiB_4 I.405
 MoO_2 I.36; II.107, 128, 148
 MoO_3 I.36, 72; II.107, 128, 132, 137, 150, 219, 222, 423
 Mo_2O_3 II.132
 Mo_3O I.36; II.107, 123, 148, 176, 422
 $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}$ II.107
 MoP I.56
 MoS_2 I.65, 67
 MoSi_2 II.18, 19, 34, 47, 71—76, 353, 417, 423
 Mo_3Si II.18, 19, 34, 38, 71, 75, 422, 423
 Mo_3Si_2 II.18, 19
 Mo_5Si_3 II.18, 19, 34
 Mo_5SiB_2 II.414— $\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{C}$ II.381
 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$ II.382
 $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ II.166
 $(\text{Mo}, \text{W})_{10}\text{O}_{29}; (\text{MoW})_{11}\text{O}_{32}$ II.149
 NH_3 II.352
 N_2H_4 II.352
 N_3H II.352
 NO II.351
 N_2O I.80; II.351
 N_2O_4 II.351
 NaAlH_4 II.327
 NaH I.17; II.242, 254, 269, 272, 273, 330—332
 NaNbO_3 I.265
 Nb_2AlC I.271
 $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ I.273
 $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$ I.349
 NbB I.36, 370, 371, 377, 413
 NbB_2 I.36, 370, 371, 403, 415
 Nb_2B I.36, 368, 369, 393
 Nb_2B_3 I.370, 371
 Nb_3B I.36, 368, 369, 393
 Nb_3B_2 I.36
 Nb_3B_4 I.36, 370, 371
 NbC I.36, 53, 57, 61, 69, 75, 98, 110, 111, 116, 136, 161, 190, 208—210, 215, 220, 221, 223, 224, 262, 275, 277, 297, 298, 419
 Nb_2C I.36, 53, 57, 69, 161, 190, 208, 209, 223, 242, 297
 Nb_4C_3 I.74
 $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ II.192
 NbFeO_4 II.164
 Nb_2FeO_6 II.164
 $\text{Nb}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ II.164
 Nb_2GaC I.271
 $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$ I.273
 $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{O}_x$ I.273
 NbH II.300, 331
 NbH_2 I.36; II.262
 NbH_{2+x} II.300
 Nb_2H II.299
 Nb_2InC I.271
 Nb_2MnO_6 II.164
 $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$ II.164, 192
 NbN I.36, 56, 61, 304, 305, 318, 319, 337, 341, 344; 345, 351, II.357, 410
 NbN_{1-x} I.321
 Nb_2N I.36, 304, 305, 337, 345
 $\text{Nb}_{14}\text{N}_{11}$ I.304, 305, 318
 NbO I.36; II.102, 146, 147
 NbO_2 I.36; II.103, 128, 144, 146
 NbO_x II.102, 122, 145, 147, 148, 221
 NbO_y II.221
 NbO_z II.102, 122, 145
 Nb_2O II.102, 122, 145, 147
 Nb_2O_5 I.36, 69, 81; II.89, 103, 137, 144—147, 202, 217, 221, 423
 $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ II.163
 Nb_4O II.102
 Nb_xO I.121
 $\text{«NbPaO}_4\text{»}$ II.208

NbRhO_4 II.165
 NbS I.56
 NbSi_2 I.415, II.16, 17, 34, 36, 72—74, 330, 423
 Nb_2Si II.37
 Nb_3Si II.16, 17, 38, 39
 Nb_4Si II.16, 17, 36—38, 45
 Nb_5Si_3 I.414; II.16, 17, 35—37, 40, 353, 423
 Nb_5SiB_2 II.415
 $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{B}$ II.415
 $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{B}_{-2}$ II.414
 $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_3$ II.382
 $\text{Nb}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{N}_z$ II.405
 Nb_2SnC I.271
 Nb_2ZnC_x I.273
 $\text{Nb}_3\text{Zn}_3\text{N}$ I.347
 NdC_2 I.196
 Nd_2C_3 I.196
 NdH_2 II.259, 270, 279, 280
 NdN I.336
 NdSi_2 II.46
 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6-12}$ I.402
 Ni_3AlC_x I.266
 Ni_3AlN I.349
 NiAs I.62, 63, 188
 NiB I.35, 380, 381, 397, 398
 Ni_2B I.35, 380—382, 384
 Ni_2B_3 I.380, 381
 Ni_3B I.35, 380, 381, 386, 387, 395, 397, 398, 405
 Ni_4B_3 I.35, 380, 381, 387, 397
 Ni_3C I.35, 133, 167, 169, 173, 284, 386
 $\varepsilon\text{-Ni}_3(\text{C}, \text{N})$ II.366
 NiCr_2O_4 II.188
 NiCuO_2 II.185
 NiGaC I.267
 Ni_3GaC_x I.266
 Ni_7GeB_2 I.403
 Ni_3GeC_x I.266
 $\text{Ni}_{20}\text{Hf}_3\text{B}_6$ I.409
 Ni_7InB_2 I.403
 Ni_3InC_x I.266
 Ni_7MgB_2 I.403
 Ni_3MgC_x I.266
 $\text{Ni}_{21}\text{Mn}_2\text{B}_6$ I.409
 NiMo_2B_2 I.401
 NiMo_2B_4 I.401
 NiMoO_4 II.167
 Ni_3N I.35, 314, 315, 327
 $\text{Ni}_{21}\text{Nb}_2\text{B}_6$ I.409
 NiO I.35, 45, 80; II.93, 118, 120, 122, 153, 184
 Ni_3O_4 II.118
 $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ II.166
 $\text{Ni}_{21}\text{Sb}_2\text{B}_6$ I.409
 NiSi II.30, 31
 NiSi_2 II.30, 31, 41, 75
 Ni_2Si II.30, 31
 Ni_3Si II.30, 31
 Ni_3Si_2 II.30, 31
 Ni_5Si_2 II.30, 31
 $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ II.414, 420
 $\text{Ni}_{21}\text{Sn}_2\text{B}_{5+9}$ I.403
 NiTaB_2 I.401, 405
 Ni_5TaB_2 I.401, 405
 $\text{Ni}_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$ I.409
 $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$ I.409
 NiTiSi и др. II.60
 $\text{Ni}_{21}\text{U}_2\text{B}_6$ I.409
 $\text{Ni}_{21}\text{V}_2\text{B}_6$ I.409
 NiLi_5N_2 I.349
 $\text{Ni}_{19}\text{Zn}_4\text{B}_8$ I.403
 $\text{Ni}_{20}\text{Zn}_3\text{B}$ I.403
 Ni_3ZnC I.270
 Ni_3ZnC_x I.266
 $\text{Ni}_{20}\text{ZrB}_6$ I.409
 NpC I.41, 203
 NpC_2 I.41
 NpN I.40, 312, 313, 325
 NpO I.41; II.113
 NpO_2 I.41; II.113, 128, 155
 Np_3O_8 I.41; II.113
 NpSi_2 II.22, 23
 OsB I.39, 378, 379
 OsB_2 I.39, 378, 379
 $\text{Os}(\text{CO})_5$ II.396
 $\text{Os}(\text{CO})_{12}$ II.396
 OsO_2 I.39; II.116, 128
 OsO_4 I.39; II.116
 OsSi II.26, 27
 OsSi_2 II.26, 27
 OsSi_3 II.26, 27, 44
 Os_2Si_3 II.26, 27
 PaC I.203
 PaH_3 I.40; II.264, 305
 PaN_2 I.40, 306, 307, 326
 PaO I.41; II.105
 PaO_2 I.41; II.105, 128, 154
 Pa_2O_5 I.41; II.105
 PbO_2 II.218
 Pd_3B I.37, 380, 381, 387, 398
 Pd_3B_2 I.37, 380, 381
 Pd_5B_2 I.37, 380, 381, 387
 PdH II.268, 270, 315
 PdH_4 II.317
 Pd_2H II.345, 317
 PdO I.37; II.119
 PdSi II.32, 33
 Pd_2Si II.32, 33
 Pd_3Si I.398; II.32, 33, 39
 PmN I.336
 PrCr I.194

PrCr₂ I.196
 Pr₂Cr₃ I.196
 PrH₂ I.259, 270, 279, 280
 PrN I.336
 PtB I.39, 380, 381, 398
 Pt₃B₂ I.39
 PtO I.39; II.119
 PtO₂ I.39; II.119
 Pt₃O₄ I.39; II.119
 PtSi II.32, 33
 Pt₂Si II.32, 33
 Pt₃Si II.32, 33
 PuB I.378, 379
 PuB₂ I.378, 379
 PuB₄ I.378, 379
 PuB₆ I.378, 379
 PuC I.41, 146, 203, 224, 274
 Pu₂C₃ I.41, 195, 203
 PuH I.40
 PuH₂ II.269, 270, 309
 PuH_{2+x} II.310
 PuH₃ I.40; II.268, 269, 309, 310
 PuN I.40, 314, 315, 325
 PuO I.41; II.116
 PuO₂ I.41; II.116, 128
 Pu₂O₃ I.41; II.116
 PuSi₂ II.26, 27
 Pu₂Si₃ II.26, 27
 Pu₃Si₂ II.26, 27
 Pu₅Si₃ II.26, 27

 RH₂ II.258, 259
 RH₃ II.259
 RbH II.254, 269, 272
 ReB₂ I.38, 376, 377, 397
 ReB₃ I.376, 377, 388, 397
 Re₃B I.38, 376, 377, 397
 Re₇B₃ I.38, 376, 377, 397
 ReCoO_{1-x} II.169
 ReFeO_{1-x} II.169
 Re₂N I.326, 337
 ReNiO_{1-x} II.169
 ReO₂ I.38; II.113, 128, 154
 ReO₃ I.38; II.113, 154, 194
 Re₂O₇ I.38; II.113, 154
 ReSi II.22, 23
 ReSi₂ I.415; II.22, 23, 47, 73, 78
 Re₅Si₃ II.22, 23
 RhB I.37
 RhB_{1,1} I.378, 379
 RhB₂ I.37, 378, 379
 Rh₂B I.37, 378, 379
 Rh₇B₃ I.37
 Rh₁₇B₃ I.378, 379
 Rh₂(CO)₈ II.396
 Rh₄(CO)₁₁ II.396
 Rh₂O₃ I.37; II.117
 RhSi II.28, 29, 35
 RhSi₂ II.28, 29
 Rh₂Si II.28, 29
 Rh₂Si₃ II.28, 29
 Rh₃Si_{2+x} II.28, 29
 Rh₅Si₃ II.28, 29, 45
 RuB I.37, 378, 379
 RuB₂ I.37, 378, 379
 Ru₂B I.37
 Ru₂B₃ I.37, 378, 379
 Ru₇B₃ I.37, 376, 387
 Ru₁₁B₈ I.37, 376
 RuC I.193
 Ru₆C I.167
 Ru(CO)₅ II.396
 Ru₃(CO)₁₂ II.396
 RuO₂ I.37; II.115, 128
 RuSi II.24, 25, 35
 RuSi₂? II.24, 25
 Ru₂Si II.24, 25
 Ru₂Si₃ II.24, 25
 Ru₃Si₂? II.24, 25

 ScB₂ I.419
 ScC I.194, 195
 Sc₂C I.198
 Sc₄C₃ I.198
 Sc(C, N) I.194
 Sc(C, N, O) I.194
 Sc(C, O) I.194
 ScH₂ II.256, 270
 ScN I.335, 336, 351
 Sc₂O₃ II.192
 ScSi₂ II.46
 SiB₃ II.352, 415
 SiB₄ II.352, 415
 SiB₆ II.352, 415
 SiC I.70, 71, 194; II.351, 353, 406
 SiH₄ II.352
 SiN I.357
 Si₃N₄ I.53, 70, 71, 104, 335, 336, 355—
 357; II.351, 353, 403, 406, 407
 SiO II.352, 422
 SiO₂ I.70—72, 131; II.352, 422—
 424
 Si₂O₃ II.132
 SmC₂ I.197
 Sm₂C₃ I.197
 Sm₃C I.197
 SmH₂ II.259, 279, 280
 SmN I.336
 SmSi₂ II.46
 SrB₆ I.383
 SrH₂ II.256, 269, 272, 276
 Sr₃N₂ I.336
 SrO II.87
 Ta₂AlC I.271

Ta₃Al₂C I.273
 TaB I.38, 370, 371, 417
 TaB₂ I.370, 371, 413, 415, 417,
 Ta₂B I.38, 370, 371, 393
 Ta₃B I.38, 370, 371, 393
 Ta₃B₂ I.38, 370, 371, 406
 Ta₃B₄ I.38, 370, 371, 388
 TaC I.38, 75, 136, 189, 190, 200, 208—
 210, 215, 220—222, 224, 262, 275,
 297, 298; II.353, 391
 Ta₂C I.38, 119, 190, 191, 207—209,
 242, 283, 297
 Ta₄Fe₂N₅ и др. I.342
 Ta₂GaC I.271
 Ta₅Ga₃C_x I.273
 Ta₅Ge₃C_x I.273
 TaH I.38; II.329
 Ta₂H I.38, 62; II.263, 303, 304
 TaN I.38, 56, 306, 307, 337, 344, 351
 Ta₂N I.38, 306, 307, 320, 345
 Ta₂₀N I.320
 Ta_xN I.119
 TaO I.38; II.105
 TaO₂ I.38; II.105, 128
 TaO_{2.25} II.105
 TaO_y I.121; II.104, 122, 144
 TaO_z II.104, 122, 145, 147
 Ta₂O II.104, 122, 147
 Ta₂O₅ I.38, 119; II.105, 146, 148, 391
 Ta₄O I.38; II.104, 122, 147, 148
 Ta_nO II.147
 TaSi₂ I.415; II.18, 19, 47, 65, 73, 74,
 353
 Ta₂Si; Ta₄Si; Ta_{4,5}Si II.16, 17
 Ta₃Si₃ II.18, 19, 40, 47, 353
 Ta₅Si₃B₂ II.414
 Ta_{4,8}Si₃Co_{0,5} II.381
 Ta₅Si₃N_x II.382
 Ta_{5-x}Si_{3-y}N_z II.405
 TbC₂ I.197
 Tb₂C₃ I.197
 Tb₃C I.197
 TbN I.336
 TeB₃ I.398
 Te₇B₃ I.398
 Te₆C I.167
 TeO₂ I.36; II.112, 128
 Te₂O₇ I.36; II.113
 TeSi II.221
 ThB₂ I.418
 ThB₄ I.41; II.368, 369
 ThB₆ I.41; II.368, 369, 402
 ThC I.41, 202, 203, 208, 209, 239; II.361
 399
 ThCB; ThCB₂ II.373
 ThC·ThH₂; ThC·2ThH₂ II.399
 ThC₂ I.41, 193, 202
 ThC₂B; Th₂C₂B II.373
 ThH₂ I.40; II.260, 261, 279, 296, 297,
 399
 ThH₄ I.40
 Th₄H₁₅ II.297
 ThN I.40, 302, 303, 325; II.361
 Th₂N₃ I.40, 302, 303, 325
 ThO II.125
 ThO₂ I.41, 80; II.100, 127, 128—130,
 151, 155, 187, 218
 TiSi II.14, 15
 TiSi₂ II.14, 15, 34, 41, 47
 Ti₂AlC I.268, 271
 Ti₃AlC I.268
 TiB I.34, 366, 367, 389; II.367
 Ti_{1,1}B I.366, 367
 TiB₂ I.34, 366, 367, 406, 413, 415—
 418; II.330, 353, 367
 TiB₅ I.366, 367
 Ti₂B I.34, 366, 367
 Ti₂B₅ I.34
 TiC I.15, 30, 34, 52, 53, 55, 57, 81,
 98, 136, 189, 190, 194, 208—210,
 215, 221, 224, 239, 241, 243, 262,
 269, 275, 276, 277, 283, 297, 340,
 354; II.353, 367, 381, 390, 392, 397
 TiC₂ I.189
 TiC_{1-x} I.340; II.350
 Ti₂C I.57
 Ti₇Co₃N₁₀ I.341
 TiCoO₃ II.160
 TiCo₂O₄ II.217
 TiCo₂O₅ II.160
 Ti₃Co₃O/Ti₄Co₂O II.160
 TiCr₂ II.183
 Ti₃Cr₃O; Ti₄Cr₄O II.159, 183
 TiFeO₃; TiFe₂O₄ II.160
 TiFe₂O₅ II.160
 Ti₃Fe₃O/Ti₄Fe₂O II.160, 180
 Ti₂GaC I.271
 Ti₂GaN I.249
 Ti₂GdC I.271
 Ti₂GeC I.271
 Ti₂GeN I.249
 TiH I.45; II.259, 281
 TiH₂ I.45; II.242, 259, 281, 284
 TiH_{1+x} II.281
 TiH_{2-x} II.282
 Ti₂InC I.271
 Ti₃InC I.268
 Ti₂InN I.349
 TiLi₃N₃ I.349
 TiMnO₃ II.159
 TiMn₂O₄ II.159
 Ti₃Mn₃O II.180
 Ti₃Mn₃O/Ti₄Mn₂O II.159
 TiN I.34, 61, 66, 302, 303, 318, 335,
 340, 344—346, 351, 354; II.408
 TiN_{1-x} I.318, 320, 321, 340

Ti₂N I.302, 303
 Ti₃N I.302, 303
 TiNiO₃ II.160
 Ti₃Ni₃O/Ti₄Ni₂O II.160
 TiNiSi; Ti₈Ni₁₆Si₇ II.60
 TiO I.30, 34, 81, 276, 340; II.95, 120, 122—125, 139, 140, 184, 408
 TiO₂ I.34, 81, 179, 351; II.89, 96, 120, 127, 128, 130, 139, 140, 217, 275, 389, 390, 408
 TiO₂·Nb₂O₅ II.158
 TiO₂·3Nb₂O₅ II.158
 TiO_{2-x} II.140
 Ti₂O I.34; II.95
 Ti₂O₃ I.34; II.96, 132
 Ti₃O II.94, 121
 Ti₃O₂ I.34
 Ti₃O₅ I.34; II.96
 Ti₂PbC I.271
 TiReO_{4-x} II.159
 TiSi II.12, 13, 47
 TiSi₂ I.415; II.12, 13, 34, 47, 71, 72
 Ti₅Si₃ II.12—15, 17
 TiSnC I.271
 TiSnN I.349
 "TiThO₄" II.208
 TiTlC I.271
 TiVO₄ II.158
 Ti₂ZnC_x I.273
 TiZrO₄ II.158
 TmB₂ I.419
 TmC₂ I.197
 Tm₃C I.197
 TmN I.336
 UB₂ I.41, 374, 375, 393—395; II.371
 UB₄ I.41, 374, 375
 UB₁₂ I.41, 365, 374, 375
 UC I.41, 198, 200—203, 210, 224, 227, 274, 284, 297; II.361, 373, 392, 393
 UC_{1-x} I.199
 UC₂ I.41, 198, 200—202, 227, 284, 297; II.392, 393
 UC_{2-x} I.201
 U₂C₃ I.41, 195, 198—201
 UCB
 UCrC₂ I.225—227
 UCrC_x I.226
 UH₂ II.277
 UH₃ I.40; II.249, 264, 265, 270, 296, 307—309, 330, 332
 U₂IrC₂ I.226
 UMnC₂ I.226
 UMoC₂ I.225, 226
 UN I.40, 308, 309, 325, 326; II.361
 UN₂ I.40, 310, 311, 322, 326
 U₂N₃ I.40, 310, 311, 326
 UO I.41; II.109, 125, 150
 UO_{1+y} II.283
 UO₂ I.41, 81, 82, 200; II.110, 125, 128—131, 150, 155, 187, 219, 392
 UO_{2+x} II.151
 UO_{2-x} II.283
 UO₃ II.111, 126, 151
 U₂O₅ I.41
 U₃O₈ I.41; II.111
 U₂RhC₂ I.226
 USi II.20, 21
 USi₂ I.394; II.20, 21, 41
 U₂Si₃ II.20, 21
 U₃Si II.20, 21, 34, 44
 U₃Si₂ II.34, 39
 U₅Si₃ II.20, 21
 UTcC₂ I.226
 UTcC_x I.226
 UWC₂ I.225—227, 232, 235
 V₂AlC I.271
 VB I.34, 368, 369
 VB₂ I.34, 368, 369, 415
 V₂B I.368, 369, 391
 V₃B₂ I.34, 368, 369
 V₃B₄ I.34
 VC I.57, 136, 159, 161, 189, 208—210, 221, 224, 275, 277; II.390
 V₂C I.34, 57, 190, 207—209, 242, 297; II.390
 V₄C₃ I.177, 262, 269
 VC_{0,42-0,50} O_{0,-0,1} и др. II.390
 VCrO₄ II.162
 VFeO₃ II.163
 VFeO₄ II.163
 VFe₂O₄ II.163
 V₂FeO₄ II.163, 188
 V₂GaC I.271
 V₂GaN I.349
 V₃Ga₂N I.349
 V₃Ge II.36
 V₂GeC I.270, 271
 V₂GeN I.349
 VH I.34
 V₂H I.34
 VN I.34, 61, 304, 305, 337, 338, 351
 VN_{1-x} I.320, 321
 V₂N I.57, 304, 305, 337, 345
 V₃N I.304, 305
 VO I.34; II.101, 120, 123—125, 142, 185
 VO₂ I.34; II.101, 128, 142
 VO_{0,1-0,25} II.176
 V₂O₃ I.34; II.101, 191
 V₂O₅ I.34; II.102, 132, 137, 146
 V₃O₅ I.34; II.101
 V₄O I.34; II.122, 142
 V₆O₁₃ I.34; II.101
 V₁₃O₇ II.100, 122, 142, 176

V₂O₄·Nb₂O₅ II.162
 V₂O₅·Nb₂O₅ II.162
 "VPaO₄" II.208
 VSi₂ I.415; II.16, 17, 48, 75
 V₂Si II.47
 V₃Si II.14, 15, 34, 38, 71
 V₅Si₃ II.16, 17
 V₅SiB₂; V₅SiB_{0,45} II.414
 V₃Zn₂N I.349
 WB I.38, 374, 375
 WB₂ I.374, 375, 415
 WB₄ I.374, 375, 379
 W₂B I.38, 374, 375, 382, 384, 413
 W₂B₅ I.38, 374, 375, 383, 388, 397
 WC I.15, 30, 38, 51, 52, 54, 56, 62, 63, 133, 161, 172, 188, 191, 203—205, 208—210, 221, 222, 235, 252, 262, 277, 297, 318, 321; II.392
 W₂C I.38, 51, 53, 54, 119, 150, 153, 161, 190, 207—209, 251
 W₅C₃ I.207
 W₂CoB₂ I.412
 WCoO II.168
 WFeO II.168
 WFeO₄ II.168
 W₃M₃O (M = Fe, Co, Ni) II.168
 WMnO₄ II.167
 W₃Mn₃O II.167
 WN I.38, 308, 309, 322, 346, 351; II.412
 WN₂ I.308, 309, 322
 W₂N I.38, 308, 309, 321, 322, 326, 346
 W₂NiB₂ I.412
 WNio II.168
 WO₂ I.38; II.108, 128, 148
 WO₃ I.38, 277; II.109, 150
 WO_x II.150
 W₃O I.38, 95; II.108, 122, 123, 128, 129, 176, 307
 WO₃·xYO_{1,5} II.169
 WSi₂ II.47, 72—75
 W₃Si II.20, 21, 30, 422
 W₅Si₃ II.71
 W₅Si₃/W₃Si₂ II.20, 21
 W₅(Si₃B)₃ II.414
 W_{5-x}Si_{3-y}(C,N,O)_{x+y} II.382
 YC I.194
 YC₂ I.194, 195, 197
 Y₂C₃ I.196
 Y₃C I.196, 197
 YH₂ I.242, 244, 250, 270, 277
 YH₃ II.244, 256, 277
 YN I.351
 YNbO₄ II.207
 Y₂O₃ II.192
 YSi₂ II.46

YbH₂ II.258, 280
 YbN I.336
 ZnN I.336
 ZnO I.80
 7ZnO·Sb₂O₃ II.189
 ZrB I.36, 366, 367, 405; II.370
 ZrB₂ I.36, 366, 367, 405, 406, 413, 416—418; II.353, 370
 ZrB₁₂ I.36, 366, 367, 391
 ZrC I.36, 98, 136, 189, 190, 195, 200, 208—210, 221, 224, 239, 274, 277, 284, 297; II.381, 397
 ZrC₂ I.189
 ZrC·ZrH₂ II.399
 (Zr, Cr)O₂ II.161
 ZrH I.36; II.261
 ZrH₂ I.36; II.240, 242, 279, 288, 290, 297, 399
 ZrH_{2-x} II.282
 Zr₂H I.36; II.261, 288, 290
 Zr₂H₃ I.36
 Zr₄H II.288
 Zr₂InC I.271
 Zr₂InN I.349
 (Zr, Mo)O₂ II.161
 ZrN I.36, 302, 303, 335, 340, 344, 346, 351, 354
 ZrN_{1-x} I.321
 ZrNiH II.321
 ZrNiH₃; ZrNiH_{3-x} II.321
 ZrO I.36; II.97, 122, 123, 141
 ZrO₂ I.36; II.98, 122, 123, 128, 130, 137, 141, 186, 217, 295, 389, 408, 422, 423
 "Zr₂O₃" II.141
 "Zr₃O" II.97
 "Zr₃ON₂(γ)" II.409
 "Zr₇O₈N₄(β); "Zr₇O₁₁N₂"(β') II.409
 6ZrO₂·Nb₂O₅ II.161
 ZrO₂·SiO₂ II.425
 ZrP I.30, 56
 Zr₂PbC I.271
 (Zr, Pu)O₂ II.161
 ZrSi II.12, 13, 47
 ZrSi₂ I.415; II.12, 13, 47, 73
 Zr₂Si II.12, 13
 Zr₃Si₂ II.12, 13
 Zr₄Si II.12, 13
 Zr₅Si₃ II.12, 13, 45, 47, 414, 421
 ZrSiO₄ II.422
 Zr₅Si₃O_x II.382
 Zr₂SnC I.271
 ZrTaNO II.412
 Zr₂TlC I.271
 Zr₂TiN I.349
 (Zr, V)O₂ II.160
 (Zr, W)O₂ II.161

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 7. силициды	7
7.1. Общие сведения	7
7.2. Кристаллохимия простых силицидов	34
7.3. Двойные силициды (системы Si — M — M')	49
7.4. Свойства и применение силицидов	70
Глава 8. окислы	87
8.1. Введение	87
8.2. Обзор простых окислов	121
8.3. Двойные системы металл — кислород	139
8.4. Двойные и более сложные окислы	156
8.5. Применение окислов	209
Глава 9. гидриды	237
9.1. Введение и основные понятия	237
9.2. Описание двойных гидридных систем	271
9.3. Гидриды в тройных системах	320
9.4. Применение гидридов	328
Глава 10. СМЕШАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ	349
10.1. Введение	349
10.2. Карбонитриды	354
10.3. Карбобориды	367
10.4. Карбосилициды	379
10.5. Карбооксиды	389
10.6. Карбогидриды (металлического типа)	397
10.7. Боронитриды	400
10.8. Силиконитриды	405
10.9. Оксинитриды	407
10.10. Гидронитриды	412
10.11. Силикобориды	413
10.12. Окси- и гидробориды	420
10.13. Силикооксиды	420
10.14. Гидросилициды	425
10.15. Оксигидриды	426
Приложение. «Вещество внедрения»: некоторые более широкие аспекты проблемы фаз внедрения	439
Предметный указатель	448
Указатель соединений и их типов	454

Опечатки к книге Х. Дж. Гольдшмидта «Сплавы внедрения», вып. 1

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
70	1 снизу	*]	47 *]
143	Табл. 4.1, 11 колонка, 5 строка сверху	$t_c < 3^\circ \text{K}$	$\text{СП} < 3^\circ \text{K}$
153	Фиг. 4.5, подпись, нижняя строка	$v = -0,14$	$v_1 = -0,14$
241	Фиг. 4.33	Pu — C и т. д.	Fe — Pu — C и т. д.
324	5 снизу	Нитриды тория (	Нитриды тория, (
329	7 снизу	ξ-форма	ξ-форма
351	25 сверху	паров азота	паров нитрида
356	21 снизу	в электродуговой	в оптической