

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Сравнительные характеристики процессов испарения и диссоциации карбидов, нитридов, оксидов.

*Е.К. Казенас, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова,
О.А. Овчинникова, Т.Н. Пенкина, Н.А. Андреева, В.Б. Смирнова,
А.А. Фомина*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-149-164

В данной статье приведены данные по составу паров карбидов, нитридов и оксидов практически всех химических элементов периодической системы Д.И.Менделеева.

Наличие надежных данных по термодинамике испарения химических соединений, входящих в состав перерабатываемого сырья или исходного для синтеза материалов с требуемыми свойствами, в том числе наноструктурных, является необходимым для разработки физико-химических основ пирометаллургических процессов. В том числе процессов при воздействии высококонцентрированных источников энергии на вещество, особенно процессов плазмохимии и плазменной металлургии [1], для которых, как установлено [2], испарение является определяющим фактором для результатов технологического процесса.

Приведенный нами термодинамический анализ процессов испарения карбидов, нитридов и оксидов показал, что все элементы таблицы Менделеева образуют химические соединения с углеродом, азотом и кислородом как в конденсированном, так и в паровом (газовом) состоянии [3-17], (см. таблицы 1-17) (в скобках дана температура в градусах К (Т, К)).

Над карбидами и нитридами щелочных металлов при испарении не обнаружено химических соединений в газообразном состоянии, т.е. происходит их полная диссоциация, и в паре присутствуют только атомы металлов, а для нитридов и атомы азота. При испарении с помощью лазера смеси графита со щелочными металлами образуют в паре ионы MeC_{60}^+ .

Оксиды щелочных металлов при испарении преимущественно диссоциируют с образованием в паре молекул кислорода и атомов металлов; содержание кислородных соединений металла в паре, за исключением оксида лития, незначительно (табл. 1).

Карбиды и нитриды щелочноземельных металлов при нагревании в вакууме диссоциируют и образуют в паре только атомы соответствующих металлов, а для нитридов и атомы азота. Из газообразных молекул карбидов над системой BeC найдена молекула $BeC_{2(r)}$. Над системами $Mg-C$, $Ca-C$, $Ba-$

С найдены в паре молекулы и ионы $\text{MgC}_{60(\text{r})}$, $\text{CaC}_{60(\text{r})}$, $\text{CaC}_{70(\text{r})}$, $\text{CaC}_{62(\text{r})}$, $\text{CaC}_{84(\text{r})}$, Ba_2C_2^+ .

Таблица 1.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Li, LiC_{60}^+ (900)	Li, N_2 (1000)	Li, O_2 , Li_2O , LiO , Li_2O_2 , Li_3O (1500)
Na, NaC_{60}^+ (850)	Na, N_2	Na, O_2 , Na_2O , NaO , Na_2O_2 (1200)
K, KC_{60}^+ , KC_{46}^+ , KC_{48}^+ , KC_{50}^+ , KC_{52}^+ (600)	K, N_2	K, O_2 , K_2O , KO , K_2O_2 (1200)
Rb, RbC_{60}^+ (650)	Rb, N_2	Rb, O_2 , Rb_2O , RbO , Rb_2O_2 (1000)
Cs, CsC_{48}^+ , CsC_{50}^+ , CsC_{52}^+ , CsC_{54}^+ , CsC_{60}^+ (500)	Cs, N_2	Cs, O_2 , Cs_2O , CsO , Cs_2O_2 (1000)
Fr	Fr	Fr

Из оксидов щелочноземельных металлов особенно устойчивы молекулы $\text{BaO}_{(\text{r})}$, которые испаряются без разложения при относительно низких температурах, несмотря на высокую температуру кипения $\text{BaO}_{(\text{r})}$. Другие монооксиды – $\text{MgO}_{(\text{r})}$, $\text{CaO}_{(\text{r})}$, $\text{SrO}_{(\text{r})}$ – переходят в парообразное состояние с измеряемым давлением пара лишь при очень высоких температурах с одновременно идущей диссоциацией на нейтральные атомы (табл. 2).

Карбиды элементов III подгруппы (B, Al, Ga) испаряются с образованием в паре газообразных карбидов Me , MeC , Me_2 , Me_2C_2 , Me_2C , MeC_2 . Информация по испарению карбидов индия и таллия отсутствует (табл. 3).

Нитриды элементов III подгруппы (B, Al, Ga, In, Tl) в основном диссоциируют на N_2 и Me . Над системами Al-N и Ga-N найдены газообразные нитриды $\text{AlN}_{(\text{r})}$, $\text{Al}_2\text{N}_{(\text{r})}$, $\text{Al}_2\text{N}_{2(\text{r})}$, $\text{GaN}_{(\text{r})}$ и $\text{Ga}_2\text{N}_{2(\text{r})}$ (табл. 3).

Оксид $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ испаряется без разложения, образуя в паре только молекулы $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{r})}$. Оксид $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{т,ж})}$ при нагревании выше 2000 К в основном диссоциирует на $\text{Al}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{(\text{r})}$, суммарное процентное содержание которых составляет около 92%. Оксидных молекул алюминия в паре над Al_2O_3 содержится около 8% в виде $\text{AlO}_{(\text{r})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})}$. Последних очень мало, около 0,01%. Оксиды $\text{Ga}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, $\text{In}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ и $\text{Tl}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ при нагревании диссоциируют на $\text{Me}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ (табл. 3).

Таблица 2.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
	4		4		4
Be, BeC ₂ (1600)		Be, N ₂ (1700)		Be, O, Be ₆ O ₆ , Be ₃ O ₃ , BeO, Be ₄ O ₄ , O ₂ , Be ₂ O ₂ , Be ₅ O ₅ (2250)	
	12		12		12
Mg, MgC ₆₀ (1300)		Mg, N ₂ (1250)		Mg, O ₂ , MgO, O (2000)	
	20		20		20
Ca, CaC ₆₀ , CaC ₇₀ , CaC ₈₂ , CaC ₈₄ (1700)		Ca, N ₂ (1300)		Ca, O ₂ , CaO, O (2200)	
	38		38		38
Sr (1400)		Sr, N ₂ (1200)		Sr, O ₂ , SrO, O(2000)	
	56		56		56
Ba, Ba ₂ C ₂ ⁺ , Ba ₂ ⁺ (1500)		Ba, N ₂ (1100)		BaO, Ba ₂ O, Ba, Ba ₂ O ₂ , Ba ₂ O ₃ (1700)	
	88		88		88
Ra		Ra		Ra	

Таблица 3.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
	5		5		5
B, BC, B ₂ C, BC ₂ (2400)		B, N ₂ (2000)		B ₂ O ₃ , B ₂ O ₂ (1500)	
	13		13		13
Al, Al ₂ C ₂ , Al ₂ , AlC, Al ₂ C, AlC ₂ (1700)		Al, Al ₂ N ₂ , Al ₂ , AlN, Al ₂ N, N ₂ (1800)		Al, O, AlO, Al ₂ O, O ₂ , Al ₂ O ₂ , Al ₂ O ₃ (2600)	
	31		31		31
Ga, Ga ₂ , Ga ₂ C ₂ (1600)		Ga, N ₂ , Ga ₂ N ₂ , GaN (1400)		Ga ₂ O, O ₂ , GaO, Ga, Ga ₂ O ₂ (1700)	
	49		49		49
In		In, N ₂ (900)		In ₂ O, O ₂ , InO, In, In ₂ O ₂ (1450)	
	81		81		81
Tl		Tl, N ₂		O ₂ , Tl, Tl ₂ O (750)	

В подгруппе IV сам углерод образует в паре C_{n(r)} (где n=1-7), C_{60(r)}, C_{70(r)}, C_{76(r)}, C_{84(r)}, а над системой Si-C в паре найдены SiC, SiC₂, Si₂C, Si₂C₂, Si₂C₃, Si₃C. Однако с германием углерод образует только газообразные соединения GeC, GeC₂, Ge₂C, Ge₂C₂, Ge₃C. Для олова с углеродом кристаллических соединений не найдено, но по оценкам в паре найдена молекула SnC_(r). Для свинца с углеродом в твердом состоянии указывается на существование карбида PbC₂, но газообразных соединений в этой системе не установлено (табл. 4).

В подгруппе IV азот с углеродом образует в паре C_2N_2 , C_2N , C_3N , CN , N_2 . Пар над системой азот-кремний состоит в основном из Si , Si_2 , Si_3 , Si_4 , N_2 и в малых количествах Si_2N . Нитриды германия, олова и свинца диссоциируют на $Me_{(г)}$ и $N_{2(г)}$ (табл. 4).

Для кислородных соединений данной подгруппы типично образование полимеров Me_nO_n , где $n = 1-6$ при испарении $MeO_{(г)}$ или смеси $MeO_{2(г)} + Me_{(г)}$, но нетипично при испарении оксидов типа $MeO_{2(г)}$. Испарение последних преимущественно протекает по схеме $MeO_{2(г)} = MeO_{(г)} + 0,5 O_{2(г)}$ (при испарении PbO_2), или по схеме $MeO_{2(г)} = Me_{2(г)} + 0,5 O_{2(г)}$ (при испарении SiO_2 , Ge_2O , SnO_2) и в меньшей степени по схеме: $MeO_{2(г)} = MeO_{2(г)}$ (табл. 4).

Углерод с элементами V подгруппы образует:

1) В системе N-C в газообразном состоянии существуют: CN , NCN , CNN , CNC , CCN , C_2N_2 , C_3N , C_4N , C_5N , C_4N_2 , C_nN . 2) В системе P-C в газообразном состоянии найдены молекулы: CP , C_2P , CP_2 , C_2P_2 , C_nP . 3) В системе As-C сообщается о существовании конденсированных карбидов $AsC_{2(г)}$, $AsC_{3(г)}$. Из газообразных соединений найдены ионы кластеров AsC_n^- . 4) В системе Sb-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров SbC_n^- , $Sb_4C_3^+$, $Sb_5C_3^+$. 5) В системе Bi-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров BiC_n^- , $Bi_nC_{2n}^+$ (где $n=3-11$) (табл. 5).

Азот с элементами V подгруппы образует в паре: 1) N_2 , P_2 , PN . 2) N_2 , As , AsN . 3) N_2 , Sb , SbN . 4) $Bi-N$ (не изучено) (табл. 5).

Таблица 4.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
C_n ($n=1-7$) (2600), C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} (800)	N_2 , C_2N_2 , CN , C_2N , C_3N	CO , CO_2 , O_2 , O
14	14	14
SiC , SiC_2 , Si_2C , Si_2C_2 , Si_2C_3 , Si_3C , Si (2250)	Si , Si_2N , N_2 , Si_2 , Si_3 , Si_4 (1800)	SiO , SiO_2 , O_2 , O , Si_2O_2 (1900)
32	32	32
Ge , Ge_2 , GeC , GeC_2 , Ge_2C , Ge_3C , Ge_2C_2 (1850)	Ge , N_2 (1000)	GeO , O_2 , Ge_2O_2 , Ge_3O_3 (1450)
50	50	50
Sn , SnC	Sn , N_2	SnO , O_2 , Sn_2O_2 , Sn_3O_3 , Sn_4O_4 (1450)
82	82	82
Pb	Pb , N_2	Pb_4O_4 , Pb_3O_3 , PbO , Pb_2O_2 , Pb , Pb_5O_5 , Pb_6O_6 , O_2 (1100)

Оксиды фосфора, мышьяка и сурьмы испаряются в основном в виде димерных молекул, без диссоциации с образованием в паре молекул P_4O_{10} , As_4O_6 , соответственно. Оксид висмута в основном диссоциирует на $Bi(g)$ и $O_2(g)$, а также образует сложный масс-спектр типа Bi_nO_m , содержание висмута в котором колеблется от $n = 1$ до 4, а кислорода от $m = 1$ до 6. Однако общее процентное содержание в паре этих молекул не превышает 18% по сравнению с количеством молекул кислорода и атомарного висмута (табл. 5).

Таблица 5.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
7 CN, CN ₂ , C ₂ N, C ₂ N ₂ , C ₃ N, C ₄ N, C ₅ N, C ₄ N ₂ , C _n N ⁻	7 N ₂	7 NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₃ O ₆ , N ₄ O ₈
15 CP, C ₂ P, CP ₂ , C ₂ P ₂ , C _n P ⁻	15 N ₂ , PN, P ₂ (2000)	15 P ₄ O ₁₀ (400)
33 As, AsC _n ⁻	33 As, AsN, N ₂	33 As ₄ O ₆ , O ₂ (500)
51 Sb, SbC _n ⁻ , Sb ₄ C ₃ ⁺ , Sb ₅ C ₃ ⁺	51 Sb, N ₂ , SbN	51 SbO, Sb ₂ O ₂ , Sb ₃ O ₃ , Sb ₄ O ₄ , Sb ₄ O ₆ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₆ , Sb ₂ O ₃ (650)
83 Bi, Bi _n C _{2n} ⁺ (n=3-11)	83 Bi, N ₂	83 Bi ₄ O ₆ , Bi ₂ , Bi ₄ O ₄ , Bi ₃ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₂ , BiO, Bi ₃ O ₂ , Bi ₃ O ₄ , Bi ₄ O ₅ (1100)

Углерод с элементами VI подгруппы в газообразном состоянии образует:

1) В системе углерод-кислород установлено существование CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, C₆₀O. 2) В системе углерод-сера два газообразных карбида CS, CS₂. 3) В системе селен-углерод в газообразном состоянии известны SeC, Se₂C. 4) В системах Те-С и Ро-С ни в конденсированном, ни в газообразном состоянии соединений с углеродом не найдено (табл. 6).

С элементами VI подгруппы азот в паре образует:

1) с кислородом NO₂, N₂O, N₃O₂, N₂O₄, N₂O₅; 2) с серой SN; 3) с Se, TI и Ро азот не образует газообразных нитридов (табл. 6).

Оксиды SO₂, SO₃ и SeO₃ испаряются без диссоциации; их пар состоит полностью из молекул SO_{2(g)}, SO_{3(g)} и SeO_{3(g)}, соответственно. Диоксид селена испаряется на 99,9% в виде SeO_{2(g)}, и в небольших количествах (не более 0,1 -

0,3%) в виде димера $\text{Se}_2\text{O}_{4(\text{r})}$. Диоксид теллура имеет более сложную картину перехода в парогазовую фазу. Наряду с испарением в виде мономера ($\text{TeO}_{2(\text{r})}$ – до 86%) идет процесс диссоциации на $\text{Te}_{2(\text{r})}$, $\text{O}_{2(\text{r})}$, $\text{TeO}_{(\text{r})}$ (до 10%), а также процесс полимеризации молекул в виде $\text{Te}_2\text{O}_{4(\text{r})}$ и $\text{Te}_2\text{O}_{2(\text{r})}$ (до 2%) (табл. 6).

Таблица 6.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
8 CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O ₂ , C ₆₀ O	8 NO ₂ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	8 O, O ₂ , O ₃
16 CS, CS ₂	16 SN	16 SO ₂ (200), SO ₃ (350)
34 SeC, Se ₂ C	34 Se, N ₂	34 Se ₂ O ₄ , SeO ₃ , SeO ₂ (400)
52 Te	52 Te	52 TeO ₂ , TeO, Te ₂ O ₂ , Te ₂ O ₄ , Te ₂ , O ₂ (950)
84 Po	84 Po	84 PoO ₂ (1050)

Таблица 7.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
1 H, CH _n (n=1-4), C ₂ H _n (n=1-6), C ₆₀ H ⁺ , C ₆₀ C ₃ H ₇ ⁺ , C ₆₀ C ₄ H ₉ ⁺	1 H, NH _n (n=1-3), N ₂ H _n (n=1-3)	1 H, H ₂ O
9 CF _n (n=1-4), C ₂ F _n (n=1-6), C ₆₀ F _n (n=18, 36, 48, ...)	9 NF _n (n=1-3)	9 F
17 CCl _n (n=1-4), C ₂ Cl _n (n=1-6)	17 NCl _n (n=1-3)	17 Cl
35 CBr _n (n=1-4)	35 NBr	35 Br
53 CI _n (n=1-4)	53 NI	53 I
85 At	85 At	85 At

Соединения углерода с водородом, а также углерода с элементами VII подгруппы в газообразном состоянии включают:

1) Углерод с водородом образует газы HC_n (где $n=1-4$); C_2H_n (где $n=1-6$). 2) В системе углерод-фтор в газообразном состоянии образуются CF_n (где $n=1-4$), C_2F_n (где $n=1-6$), а также C_6F_{14} , C_{60}F_n (где $n=18, 36, 48$). 3) В системе углерод-хлор в газообразном состоянии найдены CCl_n (где $n=1-4$), C_2Cl_n (где

$n=1-6$). 4) В системе углерод-бром в газообразном состоянии найдены CBr_n (где $n = 1-4$). 5) В системе углерод-йод в газообразном состоянии найдены CI_n (где $n=1-4$) (табл. 7).

Соединения азота с водородом, а также азота с элементами VII подгруппы в газообразном состоянии включают:

водород с азотом образует ряд газообразных химических соединений: NH , NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , HN_3 ; 2) в системе азот-фтор в газообразном состоянии образуются NF_n (где $n=1-3$), N_2F_2 ; 3) в системе азот-хлор в газообразном состоянии найдены NCl_n (где $n=1-3$); 4) в системе азот-бром в газообразном состоянии найдены NBr ; 5) в системе азот-йод в газообразном состоянии найден NI (табл. 7).

Элементы VIII подгруппы с фуллеренами в газообразном состоянии образуют ионы: 1) с гелием $C_{60}He^+$, $C_{70}He^+$, $C_{80}He^+$, $C_{60}He$, $C_{60}He^{2+}$, $C_{58}He^+$, $C_{56}He^+$, $C_{54}He^+$, $C_{68}He^+$. 2) С неоном $C_{60}Ne^+$, $C_{70}Ne^+$, $C_{60}Ne^{2+}$, $C_{44}Ne^+$, $C_{46}Ne^+$. 3) С аргоном $C_{60}Ar^+$, $C_{55}Ar^+$, $C_{53}Ar^{2+}$, $C_{51}Ar^+$, $C_{49}Ar^+$. 4) Нам не известны работы по получению и исследованию соединений криптона, ксенона и радона с углеродом (табл. 8).

Таблица 8.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
	2		2		2
$He, C_{60}He^+, C_{70}He^+, C_{84}He^+, C_{60}He_3^+, C_{58}He^+, C_{86}He^+, C_{54}He^+, C_{68}He^+$		He		He	
	10		10		10
$Ne, C_{60}Ne^+, C_{70}Ne^+, C_{60}Ne^{2+}, C_{44}Ne^+, C_{46}Ne^+$		Ne		Ne	
	18		18		18
$Ar, C_{60}Ar^+, C_{55}Ar^+, C_{53}Ar^{2+}, C_{51}Ar^+, C_{49}Ar^+$		Ar		Ar	
	36		36		36
Kr		Kr		Kr	
	54		54		54
Xe		Xe		Xe	
	86		86		86
Rn		Rn		Rn	

Нам не известны работы по исследованию термодинамики испарения в карбидных системах $Ag-C$, $Zn-C$, $Cd-C$, $Hg-C$ и нитридных системах $Ag-N$, $Au-N$, $Zn-N$, $Cd-N$, $Hg-N$.

Только над системой Au-C найдена газообразная молекула карбида золота $\text{AuC}_{(г)}$, а над системами Cu-C, Au-C кластерные ионы CuC^+ , CuC_2^+ , CuC_3^+ , CuC_{10}^+ , $\text{AuC}_n^-(n<12)$, $\text{Au}_2\text{C}_n^-(n=3-7)$, $\text{Au}_3\text{C}_n^-(n=2, 4)$, над системой Cu-N найдены Cu , CuN^- , CuN_2^- , CuN_3^- , CuN_{10}^- (табл. 9).

Оксиды Cu, Ag, Zn и Cd практически полностью диссоциируют. Только над оксидами $\text{ZnO}_{(г)}$ и $\text{CdO}_{(ж)}$ в паре найдены кислородосодержащие молекулы оксидов $\text{ZnO}_{(г)}$ и $\text{CdO}_{(г)}$, содержание которых не превышает 0,05 и 0,004%, соответственно. Что же касается присутствия в паре газообразных молекул $\text{CuO}_{(г)}$ над $\text{CuO}_{(т)}$, то зафиксировать их не удалось; по нашей оценке при 1100 К над $\text{CuO}_{(т)}$ присутствует не больше 10^{-10} % молекул $\text{CuO}_{(г)}$ (табл.9).

Таблица 9.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
29	30	29	30	29	30
Cu, CuC^- , CuC_2^- , CuC_3^- , CuC_{10}^-	Zn	Cu, CuN^- , CuN_2^- , CuN_3^- , CuN_{10}^- (650)	Zn (700)	O_2 , Cu (1200)	Zn, O_2 , ZnO (1600)
47	48	47	48	47	48
Ag	Cd	Ag	Cd	O_2 , Ag (500)	Cd, O_2 , CdO (1300)
79	80	79	80	79	80
Au, AuC, AuC_n , Au_2C_n , Au_3C_n^-	Hg	Au	Hg	Au	O_2 , Hg

В системах Me-C карбиды элементов IV подгруппы испаряются:

1) Над системой Ti-C в виде газообразных атомов, молекул и кластеров $\text{Ti}_{(г)}$, $\text{TiC}_{n(г)}$ ($n=1-6$), $\text{Ti}_2\text{C}_{4(г)}$, $\text{Ti}_8\text{C}_{12(г)}$, $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13(г)}$. 2) Над системой Zr-C в виде газообразных молекул и атомов $\text{Zr}_{(г)}$, $\text{ZrC}_{(г)}$, $\text{ZrC}_2_{(г)}$, $\text{ZrC}_4_{(г)}$ и ионов кластеров $\text{Zr}_8\text{C}_{12}^+_{(г)}$. 3) Над системой Hf-C в виде газообразных атомов и молекул $\text{Hf}_{(г)}$, $\text{HfC}_{(г)}$, $\text{HfC}_2_{(г)}$, $\text{HfC}_4_{(г)}$ и ионов кластеров $\text{Hf}_8\text{C}_{12}^+_{(г)}$ (табл. 10).

В системах Me-N нитриды элементов IV подгруппы испаряются:

1) над системой Ti-N в виде газообразных атомов, молекул Ti, N_2 , TiN;
2) над системой Zr-N в виде газообразных молекул и атомов $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Zr}_{(г)}$, $\text{ZrN}_{(г)}$;
3) над системой Hf-N в виде газообразных атомов и молекул $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Hf}_{(г)}$, $\text{HfN}_{(г)}$ (табл. 10).

Диоксиды титана, циркония и гафния испаряются в виде $\text{MeO}_{2(г)}$, $\text{MeO}_{(г)}$ и $\text{O}_{(г)}$. Состав пара от титана к гафнию обогащается монооксидом и, соответственно, в этом же направлении обедняется диоксидом (табл. 10).

Таблица 10.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
22 Ti, TiC _n (n=1-6), Ti ₂ C ₄ , Ti ₈ C ₁₂ , Ti ₁₄ C ₁₃ (2700)	22 Ti, N ₂ , TiN (2000)	22 TiO, TiO ₂ , Ti, O (2050)
40 Zr, ZrC, ZrC ₂ , ZrC ₄ , Zr ₈ C ₁₂ (2750)	40 Zr, N ₂ , ZrN (2500)	40 ZrO, ZrO ₂ (2600)
72 Hf, HfC, HfC ₂ , HfC ₄ , Hf ₈ C ₁₂ (2900)	72 Hf, N ₂ , HfN (2200)	72 HfO, HfO ₂ (2700)

В системах Me-C карбиды элементов V подгруппы испаряются в виде:

1) Над системой V-C: V_(г), VC_(г), VC_{2(г)}, VC_{4(г)}, V₈C_{12⁺(г)}. 2) Над системой Nb-C: Nb_(г), NbC_(г), NbC_{2(г)}, NbC_{n⁺(г)} (n=15-50). 3) Над системой Ta-C: Ta_(г), TaC_(г), TaC_{2(г)}, Ta_xC_{y⁺(г)} (x=1-11; y=1-26) (табл. 11).

В системах Me-N нитриды элементов V подгруппы испаряются в виде:

1) над системой V-N: N_{2(г)}, V_(г), VN_(г); 2) Над системой Nb-N: N_{2(г)}, Nb_(г), NbN_(г); 3) над системой Ta-N: N_{2(г)}, Ta_(г), TaN_(г) (табл. 11).

Пентаоксид ванадия испаряется по сложному механизму: наряду с диссоциацией V₂O_{5(г)} на кислород, низший оксид, в паре присутствуют сложные оксиды ванадия. Пар над низшими оксидами ванадия и оксидами ниобия и тантала состоит в основном из молекул MeO_(г) и MeO_{2(г)}. Например, пар над Ta₂O_{5(г)} при 2000 К состоит из 70% TaO_{2(г)} и 30% TaO_(г) и с повышением температуры обогащается молекулами TaO_{2(г)} и обедняется молекулами TaO_(г). В паре над оксидами ниобия в основном присутствуют молекулы NbO_{2(г)} (около 80%) и в меньшей степени оксиды NbO_(г). Видно, что диспропорционирование VO_(г) до VO_{2(г)} идет в значительно меньшей степени, чем процесс диспропорционирования NbO_(г) до NbO_{2(г)}.

Из анализа следует, что наибольшей летучестью обладают оксиды ванадия, наименьшей – тантала (табл. 11).

В системах Me-C карбиды элементов VI подгруппы испаряются в виде:

1) Над системой Cr-C: Cr_(г), CrC_(г), CrC_{2(г)}, Cr₈C_{12⁺(г)}. 2) Над системой Mo-C: Mo_(г), MoC_(г), MoC_{2(г)}, Mo₈C_{12⁺(г)}, (Mo_nC_m)_{k⁺s} (n=1,2; m=1,2,3; k=1,2; s=1-4). 3) Над системой W-C: (W_mC_k)_{f⁺s} (m= 1,2,3; k=1-4; f=1,2; s=2,3) (табл. 12).

В системах Me-N нитриды элементов VI подгруппы испаряются в виде:

1) над системой Cr-N: $N_{2(r)}$, $Cr_{(r)}$, $CrN_{(r)}$; 2) над системой Mo-N: $N_{2(r)}$, $Mo_{(r)}$, $MoN_{(r)}$; 3) над системой W-N: $N_{2(r)}$, $W_{(r)}$, $WN_{(r)}$ (табл. 12).

Таблица 11.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
V, VC, VC ₂ , VC ₄ , V ₈ C ₁₂ ⁺ (2800)	V, N ₂ , VN (2000)	O ₂ , V ₄ O ₁₀ , V ₆ O ₁₂ , V ₆ O ₁₄ , V ₄ O ₈ , V ₂ O ₄ , VO ₂ , VO (1000)
Nb, NbC, NbC ₂ , NbC _n ⁺ (n=15- 50) (2900)	Nb, N ₂ , NbN (2300)	NbO ₂ , NbO, O (2100)
Ta, TaC, TaC ₂ , Ta _x C _y (x=1-11, y=1-26) (2950)	Ta, N ₂ , TaN (2400)	TaO ₂ , TaO (2200)

Триоксиды хрома, молибдена, вольфрама испаряются в основном в виде полимерных молекул без диссоциации. Основными составляющими в паре над триоксидами Cr, Mo, W является тример и тетрамер, содержание которых достигает свыше 95%. Оксид хрома Cr₂O_{3(r)} при температурах свыше 1700 К диссоциирует с образованием в паре атомов Cr, O и молекул CrO, CrO₂ и O₂. Суммарное содержание молекул CrO_(r) и CrO_{2(r)}, над Cr₂O₃ при 1900 К не превышает 15% (табл. 12).

Таблица 12.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Cr, CrC, CrC ₂ , Cr ₈ C ₁₂ ⁺ (1900)	Cr, N ₂ , CrN (1600)	Cr _n O _{3n} , (n=1-5) Cr, CrO ₂ , O, CrO, CrO ₃ , O ₂ (460)
Mo, MoC, MoC ₂ , Mo ₈ C ₁₂ ⁺ (2750)	Mo, N ₂ , MoN (2200)	Mo _n O _{3n} , (n=1-5) MoO ₂ (900)
W-C, (W _m C _k) ^{±s} f m=1-3 k=1-4 f=1,2 s=2,3 (2800)	W, N ₂ , WN (2500)	W _n O _{3n} , (n=1-5) W ₃ O ₈ (1500)

Из соединений углерода с элементами VII подгруппы (Mn, Tc, Re) исследованы только карбиды марганца, которые диссоциируют, образуя в паре Mn_(r). Над системой Tc-C найдены Tc_(r), TcC_(r), а над Re-C найдены в масс-спектре пара ионы ReC⁺_(r), ReC₂⁺_(r), ReC₃⁺_(r) (табл. 13).

Из соединений азота с элементами VII подгруппы (Mn, Tc, Re) исследованы только нитриды марганца, которые диссоциируют, образуя в паре N_{2(r)} и Mn_(r). Над системой Tc-N найдены N_{2(r)}, Tc_(r), а над Re-N найдены N_{2(r)}, Re_(r) (табл. 13).

Диоксид рения, диспропорционируя, образует в паре $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})$ и $\text{ReO}_3(\text{r})$, а триоксид параллельно испаряется в виде мономера $\text{ReO}_3(\text{r})$ (табл. 13).

Термодинамические исследования по испарению карбидов железа, кобальта и никеля не проводились. С помощью лазерного испарения Fe, Co, Ni с добавками C_{60} в паре найдены газообразные комплексы FeC_{60} , FeC_{58} , FeC_{56} , $\text{FeC}_{70(\text{r})}$, $\text{Fe}_8\text{C}_{12}^+$, $\text{Fe}_{12}\text{C}_{12}^+$, CoC_{60} , NiC_{60} , $\text{Ni}(\text{C}_{60})_2$ (табл. 14).

Термодинамические исследования по испарению нитридов железа, кобальта, никеля не проводились. По оценке они диссоциируют на $\text{N}_2(\text{r})$ и $\text{Me}(\text{r})$ (табл. 14).

Таблица 13.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
25	25	25
Mn (1300)	Mn, N_2 (1000)	O_2 , Mn, MnO (1800)
43	43	43
Tc, TcC (2400)	Tc, N_2 (450)	Tc
75	75	75
Re-C, ReC^+ , ReC_2^+ , ReC_3^+	Re, N_2 (450)	ReO_3 , Re_2O_7 (700)

При испарении оксиды $\text{FeO}(\text{r})$, $\text{CoO}(\text{r})$, $\text{NiO}(\text{r})$ в основном диссоциирует на $\text{Me}(\text{r})$, $\text{O}_2(\text{r})$ и $\text{O}(\text{r})$, хотя одновременно в паре присутствуют и газообразные молекулы в виде мономеров $\text{MeO}(\text{r})$, количество которых не превышает нескольких процентов. С повышением температуры наблюдается относительное увеличение содержания в паре недиссоциированных молекул $\text{MeO}(\text{r})$ для всех исследованных данных оксидов. При 2000 К процентное содержание в паре $\text{MeO}(\text{r})$ составило: для $\text{FeO}(\text{r})$ - 4,4%; для $\text{CoO}(\text{r})$ - 2,00%; для $\text{NiO}(\text{r})$ - 2,2%. Видно, что при 2000 К в паре над $\text{CoO}(\text{r})$ присутствует 78% $\text{Co}(\text{r})$ и 17% $\text{O}_2(\text{r})$, а над $\text{NiO}(\text{r})$ содержится 30% $\text{Ni}(\text{r})$ и 66% $\text{O}_2(\text{r})$. Подтверждается, что диоксид кобальта диссоциирует по газообразному механизму, а оксид никеля по конденсатному (табл. 14).

Таблица 14.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
26	26	26
FeC_{60} , FeC_{58} , FeC_{56} , FeC_{70} , $\text{Fe}_8\text{C}_{12}^+$, FeC_3 , FeC_4^+ , $\text{Fe}_{12}\text{C}_{12}^+$	N_2 , Fe (120)	O_2 , Fe, FeO (1800)
27	27	27
CoC_3^+ , Co_2C_2 , Co_2C_3 , CoC_{60}	N_2 , Co	O_2 , Co, CoO (1700)
28	28	28
NiC_3 , NiC_{60} , $\text{Ni}(\text{C}_{60})_2$	N_2 , Ni	O_2 , Ni, NiO (1700)

В системе Me-C карбиды элементов платиноидов испаряются в виде:

1) Над системой Ru-C: $\text{Ru}_{(r)}$, $\text{RuC}_{n(r)}$ ($n=1-2$). 2) Над системой Rh-C: $\text{Rh}_{(r)}$, $\text{RhC}_{n(r)}$ ($n=1-2$). 3) Над системой Pd-C: $\text{Pd}_{(r)}$, $\text{PdC}_{(r)}$. 4) Над системой Os-C: $\text{Os}_{(r)}$, $\text{OsC}_{n(r)}$ ($n=1-2$). 5) Над системой Ir-C: $\text{Ir}_{(r)}$, $\text{IrC}_{n(r)}$ ($n=1-4$). 6) Над системой Pt-C: $\text{Pt}_{(r)}$, $\text{PtC}_{n(r)}$ ($n=1-5$) (табл. 15).

Нам не известны работы по испарению нитридов платиноидов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) (табл. 15).

Оксиды платиноидов ($\text{RuO}_{2(r)}$, $\text{Rh}_2\text{O}_{3(r)}$, $\text{PdO}_{(r)}$, $\text{IrO}_{2(r)}$, $\text{PtO}_{2(r)}$) диссоциируют с образованием молекулярного кислорода и металла в твердой фазе. Диоксид осмия диспропорционирует на $\text{Os}_{(r)}$ и $\text{OsO}_{4(r)}$. При нагревании металлов платиновой группы в атмосфере кислорода над Pt и Rh при 2000 К обнаружены соответствующие монооксиды и диоксиды; над Ru и Os при 1700 К - триоксиды и тетраоксиды; над Ir при 2000 К - диоксид и триоксид; над Pd при 2000 К – монооксид (табл. 15).

Таблица 15.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Ru, RuC, RuC ₂	Ru	O ₂ , RuO ₃ , RuO ₄ (1400)
Rh, RhC, RhC ₂	Rh	O ₂ , Rh, RhO, RhO ₂ (1600)
Pd, PdC	Pd	O ₂ , Pd, PdO (1000)
Os, OsC, OsC ₂	Os	OsO ₄ , OsO ₃ (1050)
Ir, IrC _n (n=1-4)	Ir	O ₂ , IrO ₂ , IrO ₃ (1500)
Pt, PtC _n (n=1-5)	Pt	O ₂ , Pt, PtO, PtO ₂ (1600)

В системах Me-C карбиды Sc, Y, La и лантаноидов испаряются с диссоциацией и образованием в паре $\text{Me}_{(r)}$, а также молекул: $\text{MeC}_{(r)}$ и $\text{MeC}_{2(r)}$ для Sm, Eu, Er, Tm, Yb и $\text{MeC}_{2(r)}$, $\text{MeC}_{4(r)}$ для Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu.

Карбиды Sc, Y, La, Ce имеют более сложный состав пара: $\text{Me}_{(r)}$, $\text{MeC}_{n(r)}$ ($n=1-6$), $\text{Me}_2\text{C}_{n(r)}$ ($n=1-8$) (табл. 16).

В системах Me-N нитриды Sc, Y, La и лантаноидов испаряются с диссоциацией и образованием в паре $\text{Me}_{(r)}$, $\text{N}_{2(r)}$, а также молекул: $\text{MeN}_{(r)}$ для элементов Sc, Y, La, Ce (табл. 16).

Таблица 16.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
21 Sc, ScC _n (n=2-6), Sc ₂ C _{2n} (2n=80, 82, 84, 86, ...), ScC ₈₂ , Sc ₃ C ₈₂ (1600)	21 Sc, N ₂ , ScN	21 ScO, Sc, O (2600)
39 Y, YC _n (n=1-8), Y ₂ C _n (n=2-8), YC _{2n} (2n=60, 70, 74, 82) (2600)	39 Y, N ₂ , YN	39 YO, Y, O (2600)
57 La, LaC _n (n=1-5), La ₂ C _n (n=1-8), LaC _n ⁺ (n=12-40), LaC _{2n} (2n=60, 70, 74, 82) (2500)	57 La, N ₂ , LaN (2000)	57 LaO, La, O (2200)
58 Ce, CeC _n (n=1-6), Ce ₂ C _n (n=1-6)	58 Ce, N ₂ , CeN (2100)	58 CeO, CeO ₂
59 Pr, PrC ₂ , PrC ₄	59 Pr, N ₂	59 PrO, Pr, PrO ₂ , O
60 Nd, NdC ₂ , NdC ₄	60 Nd, N ₂	60 NdO, Nd, O
61 Pm	61 Pm	61 Pm
62 Sm, SmC ₂	62 Sm, N ₂ (1700)	62 SmO, Sm, O
63 Eu, EuC ₂	63 Eu, N ₂ (1200)	63 EuO, Eu, O
64 Gd, GdC ₂ , Gd ₂ C ₄	64 Gd, N ₂ (2000)	64 GdO, Gd, O
65 Tb, TbC ₂	65 Tb, N ₂ (1900)	65 TbO, Tb, O, TbO ₂
66 Dy, DyC ₂ , DyC ₄	66 Dy, N ₂	66 DyO, Dy, O
67 Ho, HoC ₂ , HoC ₄	67 Ho, N ₂ (2000)	67 HoO, Ho, O
68 Er, ErC ₂	68 Er, N ₂ (1900)	68 ErO, Er, O
69 Tm, TmC ₂	69 Tm, N ₂	69 TmO, Tm, O
70 Yb, YbC ₂	70 Yb, N ₂ (1500)	70 YbO, Yb, O
71 Lu, LuC ₂ , LuC ₄	71 Lu, N ₂	71 LuO, Lu, O

Таблица 17.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
	90		90		90
Th, ThC _n (n=1-6) (2500)		Th, N ₂ , ThN (2200)		ThO ₂ , ThO, O (2500)	
	91		91		91
Pa		Pa		Pa	
	92		92		92
U, UC _n (n=1-6), UC ₂₈ , U ₂ C ₆₀ (2500)		U, N ₂ , UN (2100)		UO ₂ , UO, U, UO ₃ , O ₂ (2200)	
	93		93		93
Np		Np, N ₂ (2800)		NpO ₂ , NpO	
	94		94		94
Pu, PuC ₂ (2200)		Pu, N ₂ , PuN (2700)		PuO ₂ , PuO (2200)	
	95		95		95
Am		Am		Am ₂ O, AmO	
	96		96		96
Cm		Cm		CmO, O, Cm	
	97		97		97
Bk		Bk		Bk, O ₂	
	98		98		98
Cf		Cf		Cf	
	99		99		99
Es		Es		Es	
	100		100		100
Fm		Fm		Fm	
	101		101		101
Md		Md		Md	
	102		102		102
No		No		No	
	103		103		103
Lr		Lr		Lr	

Оксиды Sc, Y, La как и оксиды лантаноидов, в парах образуют в основном соответствующие монооксиды, атомарный кислород и атомы металла (табл. 16).

Карбиды актиноидов в основном диссоциируют на Me_(г) (это Th, Pa, U, Pu). В системах Th-C и U-C в паре найдены газообразные карбиды молекул как ThC_{n(г)} (n=1-6) и UC_{n(г)} (n=1-6) (табл. 17).

Нитриды актиноидов в основном диссоциируют на Me_(г) и N_{2(г)} (это Th, U, Np, Pu). В системах Th-N, U-N и PuN в паре найдены газообразные нитриды молекул MeN_(г) (табл. 17).

Диоксиды актиноидов испаряются в основном в виде ди- и монооксидов (табл. 17).

Выводы

Ряд современных технологий использует высокотемпературные процессы, что приводит к необходимости исследовать свойства различных веществ, устойчивых при высоких температурах, а также образующихся в этих условиях газообразных соединений

Было установлено, что молекулярный состав парогазовой фазы многих химических соединений и их смесей, в том числе карбидов, нитридов и оксидов, существенно сложнее и разнообразнее, чем это представлялось раньше. Кроме мономерных молекул в парах карбидов, нитридов, оксидов были обнаружены разнообразные газообразные молекулы указанных соединений.

Литература

1. Цветков Ю.В. Термическая плазма в нанотехнологиях. Наука в России, 2006, № 2, с. 120-126.
2. Цветков Ю.В. Физикохимия плазменной металлургии. Технология металлов, 2006, № 4, с. 7-14.
3. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997, 543 с.
4. Казенас Е.К., Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004, 551 с.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Издательство ЛКИ, 2008, 480 с.
6. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: Издательство ЛКИ, 2017, 550 с.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение и диссоциация оксидов в вакууме. Материалы XII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2005, с. 270-272.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Самойлова И.О., Есаулов Н.П., Волченкова В.А. Термическая стойкость газообразных молекул оксидов щелочно-земельных металлов в вакууме. Материалы XIV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2007, с. 8-12.
9. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П. Термическая стойкость газообразных молекул оксидов платиновых металлов в вакууме. Материалы XV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2008, с. 12-15.
10. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Овчинникова О.А. Скорости испарения химических элементов в вакууме. Материалы XVI научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2009, с. 22-25.

11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Овчинникова О.А. Давление пара химических элементов в вакууме. Материалы XVIII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2011, с. 4-6.
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Астахова Г.К. Состав пара над карбидами химических элементов в вакууме. Материалы XIX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2012, с. 8-11.
13. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Астахова Г.К. Энтальпии атомизации и образование газообразных карбидов (обзор). Материалы XX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ, 2013, с. 25-29.
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Астахова Г.К., Овчинникова О.А. Соотношение давления паров молекул и атомов кислорода при диссоциации оксидов в вакууме (обзор). Материалы XXII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: 2015, с. 13-17.
15. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов М.Н., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А. Состав пара над нитридами химических элементов в вакууме. Материалы XXIII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: НОВЕЛЛА, 2016, с. 20-23.
16. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Есаулов М.Н. Состав пара над карбидами, нитридами и оксидами химических элементов в вакууме (обзор). Материалы XXIV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: НОВЕЛЛА, 2017, с. 70-80.
17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов М.Н., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Овчинникова, Андреева Н.А., Пенкина Т.Н., Смирнова В.Б., Фомина А.А. Энтальпии атомизации и образования газообразных нитридов (обзор). Материалы XXV научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: НОВЕЛЛА, 2018, с. 10-13.