

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Сморчков Кирилл Георгиевич

Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе p- и d- переходных металлов

1.4.4. – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Алиханян Андрей Сосович

Москва 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Система алюминий–кислород.	12
1.2. Система алюминий–азот.	17
1.3. Система магний–кислород.....	20
1.4. Система Al_2O_3 –AlN. (γ -АЛОН).....	23
1.5. Система Al_2O_3 –MgO.	30
1.6. Система тантал–кислород.	39
1.7. Система литий–кислород.	43
1.8 Система Ta_2O_5 – Li_2O	49
1.9. Система свинец–кислород.	52
1.10. Система цинк – кислород.....	55
1.11. Система PbO–ZnO.....	58
1.12. Система ниобий – кислород.....	60
1.13 Система ZnO – Nb_2O_5	63
2. Экспериментальная часть.....	67
2.1. Метод Кнудсена	67
2.2 Масс–спектральные термодинамические исследования при высоких температурах.....	69
2.3 Аппаратура.....	73
2.3.1. Масс-спектрометр МС 1301.....	73
2.3.2. Ионный источник.....	73
2.3.3. Испарители.	74
2.3.4. Измерение температуры.....	74
2.3.5. Индукционные печи.	74
2.4. Образцы: синтез и идентификация.....	76
3. Результаты и их обсуждение.....	76
3.1 Система Al_2O_3 –AlN. Синтез и термодинамические характеристики АЛОНа (Оксонитрид алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$).	76

3.2 Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (Магний–алюминиевая шпинель).....	89
3.3 Система $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$	97
3.4 Система PbO--ZnO	109
3.5 Система $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$	116
4 Выводы.....	128
Список литературы.....	130
Приложение 1.....	164
Приложение 2.....	174

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к оксидам p - и d -переходных металлов у исследователей в нашей стране и за рубежом объясняется тем, что системы и материалы на их основе характеризуются уникальными физическими, химическими, электрическими, механическими свойствами. Разработка новых методов синтеза оксидных функциональных материалов с заранее заданными свойствами требует знаний их термодинамических характеристик. Так как синтез и эксплуатация оксидных функциональных материалов, как правило, связаны с высокими температурами, то необходимы исследования процессов их парообразования для определения состава газовой фазы, величин парциальных давлений, построения p - x сечений полной p - T - x фазовых диаграмм этих систем. Как правило, подобную информацию получают эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения и методами химического и РФА анализов.

Актуальность темы

Объектами исследования настоящей работы были пять двойных систем – Al_2O_3 - AlN , Al_2O_3 - MgO , Li_2O - Ta_2O_5 , ZnO - Nb_2O_5 , ZnO - PbO .

В двухкомпонентных системах Al_2O_3 - AlN , Al_2O_3 - MgO наибольший научный и практический интерес представляют соединения с кубической структурой типа шпинели $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 , которые характеризуются набором интересных химических и физических свойств. Эти соединения, имеющие кубическую кристаллическую решетку, могут использоваться для получения поликристаллического оптически изотропного прозрачного для видимого и частично для ИК-излучения материала, который в сочетании с термической стабильностью и ударной прочностью может эффективно использоваться, например, при защите личного состава различных силовых структур и для обтекателей ракет, летящих на небольшой высоте. Благодаря химической инертности и низкому коэффициенту термического расширения керамические материалы из $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$, MgAl_2O_4 могут быть использованы как матрицы для

нанесения катализаторов. Несмотря на широкий набор высоких функциональных свойств эти керамические материалы сегодня не находят широкого применения в промышленности и технике. Связано это, главным образом, с дорогостоящими и сложными высокотемпературными технологическими процессами получения шпинелей. Одну из причин подобной ситуации можно объяснить отсутствием надежных термодинамических характеристик процессов парообразования в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ и стандартных энтальпий образования шпинели $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 .

В настоящее время танталаты и ниобаты лития рассматриваются как одни из самых интересных и перспективных полифункциональных материалов в электронике. LiNbO_3 и LiTaO_3 представляют наибольший интерес среди соединений, образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$. Эти смешанные оксиды являются сегнетоэлектриками и обладают уникальной комбинацией электрооптических, акустических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных оптических показателей, что делает их подходящими материалами для применения в акусто- и оптоэлектронике, оптике и лазерной технике, системах связи и автоматики и т. д. На основе LiTaO_3 создан и запатентован материал твердого электролита для литий-ионных перезаряжаемых батарей. Танталаты и ниобаты лития стехиометрии $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ta}(\text{Nb})_2\text{O}_5=1:3$ исследованы в меньшей степени. Перспективы использования подобных соединений в качестве анодного материала в литий-ионных батареях связаны с двухэлектронным переходом $\text{M}^{5+}\rightarrow\text{M}^{3+}$, благодаря которому может быть достигнута высокая емкость батареи. Показано, что LiNb_3O_8 является фотокатализатором восстановления воды до водорода в УФ-излучении, а комбинация с танталатом меди имеет активность в видимом свете. Недавно появилось сообщение, что кристаллический гептатанталат лития Li_7TaO_6 , согласно теоретическим расчетам, должен характеризоваться высокой литий-ионной проводимостью. Часто синтез танталатов лития в виде объемных монокристаллов или тонких пленок содержит высокотемпературную стадию, когда процессами сублимации уже нельзя пренебрегать, поэтому весьма актуальны

исследования процессов парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Для создания литий ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками на основе танталатов лития необходимы знания термодинамических характеристик всех смешанных оксидов, образующихся в этой системе.

Оксиды свинца и цинка – одни из основных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно привести к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Оксиды цинка и ниобия являются перспективными кандидатами для применения в фотокатализе, они имеют схожую ширину запрещенной зоны с оксидом титана и могут использоваться в качестве фотокатализаторов в УФ-диапазоне, особенно для реакции обесцвечивания и фотодеградация красителей и индикаторов, имитирующих сточные воды текстильной промышленности [1,2]. Ниобаты цинка так же являются перспективными материалами для применения в качестве электродов в литий-ионных аккумуляторах [3]. Керамика на основе смешанных оксидов, образующихся в системе $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, благодаря сочетанию таких свойств как высокая диэлектрическая проницаемость, электрическая добротность, низкий температурный коэффициент диэлектрической проницаемости обуславливает применимость таких материалов в качестве подложек СВЧ-микросхем, диэлектрических резонаторов и фильтров в микроволновом диапазоне [4-6]. Кроме того, соединения ZnTa_3O_8 , ZnNb_2O_8 и их комбинации могут быть использованы как низковольтные катодолюминисцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-

люминисцентных индикаторах [7,8]. Целенаправленный синтез этих смешанных оксидов и использование их при высоких температурах возможен только, если известны их термодинамические характеристики.

Цель работы

Целью данной работы являлась разработка термодинамических основ получения новых материалов на базе двухкомпонентных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы.

Для достижения поставленных целей были поставлены и решены следующие задачи:

1. Синтезированы соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 , изучены процессы их парообразования.
2. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1\text{Па}$), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000\text{ К}$.
3. Изучено взаимодействие оксида и нитрида алюминия в вакууме и при различном давлении азота.
4. Сформулированы основные требования к методике получения прозрачных материалов на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели.
5. Синтезированы различные составы систем $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO . Фазовый состав образцов подтверждали методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализами.
6. Изучены процессы парообразования различных составов систем $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO , построены p - x сечения полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем.

Научная новизна

1. Установлен состав насыщенного пара в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. Рассчитаны стандартные энтальпии образования нестехиометрических шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.3\text{AlN}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$. Определены абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара над фазами шпинелей и установлены термические условия синтеза стехиометрических фаз с удовлетворительными оптическими характеристиками. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1\text{Па}$), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000\text{К}$. Сформулированы основные методические требования для прямого синтеза АЛОНа с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками.

2. Установлен состав газовой фазы в системах $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$. Определены абсолютные величины парциальных давлений и построены p - x сечения полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития Li_7TaO_6 , Li_3TaO_4 , LiTaO_3 , LiTa_3O_8 и ниобатов цинка $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, ZnNb_2O_6 , $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{14}$.

3. Установлен состав насыщенного пара в системе PbO--ZnO , определены энтальпии сублимации основных компонентов газовой фазы и стандартные энтальпии образования твердого оксида свинца и молекул PbO , $(\text{PbO})_2$, $(\text{PbO})_3$, $(\text{PbO})_4$. Показано, что в равновесном паре присутствуют молекулы смешанных оксидов общей формулы $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{n+m}$. По 2-му закону термодинамики рассчитаны их стандартные энтальпии образования.

Практическая значимость.

Установленные в настоящей работе термодинамические и кинетические характеристики процессов синтеза и парообразования шпинелей необходимы для разработки методов получения этих соединений с удовлетворительными оптическими и механическими (ударостойкими) свойствами.

Полученные в работе термодинамические характеристики танталатов лития, ниобатов цинка и построенные р-х сечения фазовых диаграмм $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ необходимы при создании высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, диэлектрической керамики с высокими физическими и сенсорными характеристиками. Эксплуатация функциональных материалов на основе танталатов лития и ниобатов цинка с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Одними из основных компонентов многих стекол с различными свойствами являются оксиды цинка и свинца. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может меняться за счет разной летучести компонентов и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно приводить к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма важны с практической точки зрения высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над системой $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Положения выносимые на защиту.

1. Результаты масс-спектрального исследования процессов парообразования систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, определение состава газовой фазы, абсолютных величин парциальных давлений, энтальпий ряда гетерофазных реакций и образования нестехиометрических шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ и построения р-х сечений части полных р-х-Т фазовых диаграмм.

2. Результаты кинетических исследований твердофазной реакции синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия (АЛОНа) для получения материала с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками.

3. Результаты высокотемпературных масс-спектрометрических исследований термодинамических характеристик квазибинарных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Определение состава газовой фазы, расчет абсолютных величин парциальных давлений, активностей компонентов и построения р-х сечений полных р-х-Т фазовых диаграмм этих систем.

4. Расчет стандартных энтальпий гетерофазных реакций парообразования оксида лития, танталатов лития, ниобатов цинка и образования смешанных оксидов по 2–му и 3–му законам термодинамики.

5. Результаты масс–спектральных исследований состава насыщенного пара над системой PbO–ZnO, расчет стандартных энтальпий образования смешанных оксидов $Pb_nZn_mO_{n+m}$ в газовой фазе.

Методы исследования.

При выполнении работы были использованы: метод высокотемпературной масс–спектрометрии (эффузионный метод Кнудсена с масс–спектральным анализом газовой фазы), рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы.

Личный вклад автора.

В работе представлены результаты исследований, выполненные автором в лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений в период 2014–2024 гг. за время учебы в МИСиС, в аспирантуре и работы ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Автором совместно с научным руководителем были собраны, проанализированы, систематизированы литературные данные по исследуемой научной тематике. Вся экспериментальная работа выполнена непосредственно автором. Анализ, интерпретация полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций, формулировка основных выводов выполнялись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на:

V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 14-17.04.2015, Москва – 2015. С.189-190.

VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 11-14.04.2017, Москва-2017. С.191-192.

VIII V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН 10-13.04.2018, Москва – 2018,

Конференция 70-ых Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», 2015, Москва-2015, С.173.

XXI Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2017), 26-30.06.2017, Новосибирск, Академгородок – 2017. С.276.

VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул»,19-23.11.2018, Иваново – 2018. С.23.

Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум»,9-15.07.2018, Улан-Удэ – 2018. С.49 – 50.

VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 28.05-01.06.2018, Тверь - 2018. С.106.

XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2021, с. 98-99.

III Международная школе – конференция молодых ученых «Synthesis, structure and properties of high-entropy materials. III International Conference and School of Young Scientists», Екатеринбург – 2021.

Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ – 2022.

XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2023, с. 318.

XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск – 2023, с. 120.

XIV Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь – 2024.

Публикации.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 23 работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых российских научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WebofScience и 14 тезисах докладов на Всероссийских и Международных конференциях. Исследования проводились в рамках

Государственного задания, проектов Президиума РАН, РФФИ (грант 16-08-00815 А) и проекта РНФ (грант 21-13-00086).

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Двухкомпонентные системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. АЛОН ($9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$), MAS (MgAl_2O_4).

Прошло ровно 60 лет, как было показано [9,10], что гексагональный оксид алюминия может быть допирован азотом с образованием кубической фазы шпинели при температурах выше 1600°C . В литературе эта фаза получила название γ -АЛОН. Большинство физических и химических свойств АЛОНа сопоставимы со свойствами глинозема, но благодаря кубической структуре его механические и оптические свойства изотропны, он легко обрабатывается и может использоваться в различных областях техники, но наибольший интерес представляет, как прозрачная броня и обтекатели для ракет. Аналогичными свойствами обладает шпинель [11-16] алюмината магния MgAl_2O_4 (MAS), которая представляет собой синтетический материал с кубической кристаллической структурой и обладает прекрасными химическими, термическими, диэлектрическими, механическими и оптическими свойствами. Эти свойства делают АЛОН и MAS незаменимым материалом для оптически прозрачных окон, куполов и брони, а также для некоторых огнеупорных приложений. Однако, несмотря на то, что к настоящему времени опубликовано большое количество статей по синтезу и исследованию физических и химических характеристик АЛОНа и MAS термодинамика этих соединений до сих пор не очень хорошо изучена. Именно с этим связана дороговизна и сложность синтеза этих соединений и как следствие невозможность их широкого использования.

1.1. Система алюминий–кислород.

В конденсированной фазе двухкомпонентной системы Al–O присутствует одно термодинамически устойчивое соединение – Al_2O_3 [17]. (см. приложение 1 рис. 1.1) В природе встречается только тригональная α -модификация, которая и

является единственной термодинамически стабильной формой Al_2O_3 . При нагревании гидроксидов алюминия в районе 400°C образуется кубическая γ -форма. При $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ γ -модификация необратимо переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Существуют также следующие кристаллические формы оксида алюминия: кубическая η -фаза, моноклинная θ -фаза, гексагональная χ -фаза, орторомбическая κ -фаза. Открытым остается вопрос о существовании δ -фазы, модификация которой может быть, как тетрагональная, так и орторомбическая.

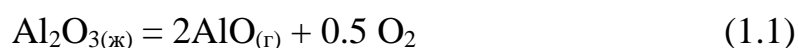
Термодинамические характеристики различных модификаций оксида алюминия достаточно хорошо и подробно изучены [18-25]. В таблице 1 приведены их основные термодинамические характеристики согласно данным [26].

Таблица 1. Термодинамические характеристики модификаций полуторного оксида алюминия, по данным справочника [26].

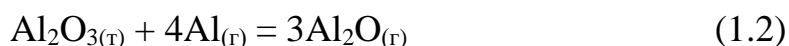
Модификация	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль	$S^\circ_{298.15}$ Дж/(моль К)
α	-1675.7 ± 1.2	50.92 ± 0.08
Δ	-1666.5 ± 4	50.6 ± 4
Γ	-1656.9 ± 6.3	52.3 ± 8
K	-1662.3 ± 4	53.6 ± 4

Теплоемкость $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приведенная в работах [24, 25] получена калориметрическим методом, равна $c_p^\circ_{298.15} = 79.015$ Дж/моль К. Согласно справочнику [26] $T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \pm 6$ К.

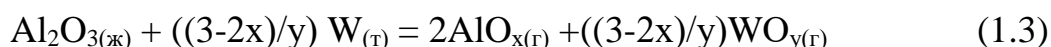
Первое фундаментальное исследование процесса парообразования оксида алюминия было выполнено в 1951 году эффузионным методом Кнудсена [27]. В своей работе авторы использовали эффузионные камеры, изготовленные из ZrC , TaC , Mo , W , Ta и показали, что молибден и вольфрам инертны по отношению к оксиду алюминия при высоких температурах. Показано, что процесс парообразования оксида алюминия в интервале температур $2309\text{--}2605$ К может быть описан реакцией



энтальпия, которой, согласно экспериментальным данным, равна $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 1907.9 \pm 41.84$ кДж/моль. В этой же работе исследован состав газовой фазы над системой Al_2O_3-Al в интервале температур 1466–1853 К. В данном исследовании использовалась эффузионная камера, выполненная из оксида алюминия. Анализ экспериментальных данных позволил авторам показать, что в этих условиях состояние равновесия достаточно хорошо описывается гетерофазной реакцией



По 3–му закону термодинамики рассчитаны энтальпии образования двух субоксидов алюминия в газовой фазе из атомов: $\Delta_f H^\circ_{298.15}(Al_2O) = -1037.63$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ_{298.15}(AlO) = -577.39$ кДж/моль. Интересно отметить, что авторы данного исследования утверждают, что в насыщенном паре над оксидом алюминия отсутствуют какие–либо иные субоксиды кроме указанных AlO , Al_2O . Однако, позже Аккерман и Торн [28] показали, что все–таки имеет место взаимодействие оксида алюминия с вольфрамовыми и молибденовыми ячейками в температурном интервале 2300–2600 К и процесс парообразования должен быть описан реакцией



Первые масс–спектральные работы были выполнены в [29,30], испарение оксида алюминия проводили из вольфрамовых или молибденовых эффузионных камер. В масс–спектре газовой фазы при $T=2500$ К были зарегистрированы, главным образом, ионы O^+ , O_2^+ , Al^+ , AlO^+ , Al_2O^+ , $Al_2O_2^+$ и, в зависимости от материала эффузионной камеры, незначительное количество ионов WO^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ . Исследование процессов ионизации позволило показать, что в газовой фазе присутствуют атомы и молекулы O , Al , AlO , Al_2O , Al_2O_2 . Причем, в зависимости от материала эффузионной камеры молекулярный состав пара различен, так при испарении из вольфрамовых камер основные компоненты пара атомы O и Al , при использовании молибденовых камер – AlO , Al_2O . Термодинамический анализ экспериментальных данных показал, по мнению авторов, протекает практически нейтрально и конгруэнтно по реакции



и энтальпия реакции равна $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 3071.7$ кДж/моль. Найденные в данной работе абсолютные величины парциальных давлений компонентов газовой фазы, их зависимость от температуры и известные литературные данные позволили рассчитать стандартные энтальпии образования субоксидов алюминия (кДж/моль) $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{AlO}) = 87.0$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Al}_2\text{O}) = -138.0$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Al}_2\text{O}_2) = -389.5$ и энергии атомизации молекул (кДж/моль) $D_0^\circ(\text{AlO}) = 481.2 \pm 21.0$, $D_0^\circ(\text{Al}_2\text{O}) = 1025.0 \pm 29.0$, $D_0^\circ(\text{Al}_2\text{O}_2) = 1527.2 \pm 29.0$. Похожие результаты установлены в работе [31], в которой исследовалась скорость испарения Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 с поверхности с помощью комбинации тепловизионного и масс-спектрометрического методов. Показано, что коэффициент испарения для твердого оксида алюминия α равен 0.3, а процесс парообразования расплава протекает равновесно ($\alpha=1$). Авторами этой работы рассчитаны величины парциальных давлений молекул AlO , Al_2O над конденсированной и жидкой фазами при $T=2318$ К. Значения равновесных скоростей испарения были использованы для расчета $D_0^\circ(\text{AlO}) = 485.3 \pm 12.5$ кДж/моль, $D_0^\circ(\text{Al}_2\text{O}) = 1010.9 \pm 29.0$ кДж/моль. Полученные величины хорошо согласуются с данными работ [29, 30]. Весьма интересные и важные результаты получены в [32]. Чтобы устранить имеющиеся разногласия и явные противоречия в результатах различных работ по исследованию процесса парообразования оксида алюминия, эти авторы в своей масс-спектральной работе использовали ячейки Кнудсена, сделанные из глинозема. Такая постановка эксперимента дала возможность выполнить исследования по сублимации и испарению в нейтральных условиях. Для устранения процессов диссоциативной ионизации съёмка интенсивностей ионных токов производилась на 1–3 эВ выше потенциала появления. По данным авторов насыщенный пар над оксидом алюминия в интервале температур 1900–2600 К состоит из молекул Al , O , AlO , Al_2O , Al_2O_2 , AlO_2 , причем содержание субоксидов более 20%. Исследованием ряда изомолекулярных реакций по 2–му и 3–му законам термодинамики были найдены стандартные энтальпии образования оксидов алюминия (кДж/моль) в газовой фазе: $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{AlO}) = 71.1 \pm 8.4$, $(\text{Al}_2\text{O}) = -138.9 \pm 12.6$, $(\text{AlO}_2) = -185.4 \pm 12.6$,

$\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Al}_2\text{O}_2) = -475.3 \pm 8.4$. Следует отметить, что термодинамические характеристики молекул AlO_2 были найдены впервые. Весьма интересно резюме этой работы [33], в котором отмечается, что для полного согласования результатов по абсолютным величинам парциальных давлений с результатами ранее выполненных исследований по потере массы испарившегося оксида алюминия из глиноземной ячейки Кнудсена [33] можно принять существование в насыщенном паре до 16 % молекул Al_2O_3 . Стоит отметить масс-спектральную работу Хильденбранта [34], посвященную исследованию насыщенного пара при испарении оксида алюминия из вольфрамовой ячейки и газовой фазы при напуске SO_2 в камеру Кнудсена, изготовленную из глинозема в интервале температур 2210–2240 К. Полученные таким образом экспериментальные данные позволили рассчитать энергии атомизации субоксидов алюминия (кДж/моль): $D^\circ(\text{AlO}) = 496.2 \pm 10.5$, $D^\circ(\text{Al}_2\text{O}) = 1041.8 \pm 23.4$. Хопин и Бернс [35] доказали существование в газовой фазе молекул $\text{AlO}_{2(\text{r})}$. Энтальпии образования и энергии атомизации приведены в таблице 2. Шривастава и Фарбер [36] рассчитали коэффициенты испарения молекул, образующихся при термическом разложении Al_2O_3 . По данным их работы значения α составляют для $\text{Al}_{(\text{r})}$, $\text{O}_{(\text{r})}$ и $\text{AlO}_{(\text{r})} - 0.2$, для $\text{Al}_2\text{O}_{(\text{r})} - 0.1$, для $\text{Al}_2\text{O}_{2(\text{r})} - 0.02$, для $\text{AlO}_{2(\text{r})} - 0.01$.

Таблица 2. Энтальпии образования и энергии атомизации по данным работы [35].

Молекула	AlO	Al ₂ O	AlO ₂	Al ₂ O ₂	Al ₂ O ₃
$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль	65.3 ± 10.5	-554.8 ± 16.7	-97.1 ± 25.1	-409.2 ± 25.1	-695.4
$D^\circ_{298.15}$ кДж/моль	510.4 ± 10.5	1035.5 ± 16.7	921.7 ± 25.1	1560.6 ± 25.1	2096.2

Вывод.

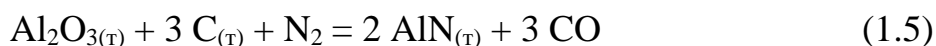
Термодинамические характеристики оксида алюминия достаточно хорошо изучены. На основании рассмотренных данных нами была принята следующая энтальпия образования оксида алюминия $\Delta_f H^\circ (\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -1675.7 \pm 1.3$ кДж/моль.[26]

1.2. Система алюминий–азот.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию системы Al–N, существует только одна статья [37] с качественным геометрическим представлением равновесной фазовой диаграммы этой системы. (см. приложение 1 рис. 1.2) Она получена с помощью термодинамического расчета и анализа экспериментальных данных [38-43]. Твердыми фазами этой системы являются алюминий, твердый раствор на его основе и гексагональный нитрид алюминия. Координаты эвтектики вблизи точки плавления Al и монотектики вблизи точки плавления AlN приблизительны и незначительно смещены от точек плавления чистого Al и стехиометрического AlN. Фаза металлического алюминия стабильно существует только при очень малых давлениях (концентрациях) азота, а при больших давлениях N₂ стабилен нитрид алюминия AlN. Концентрации азота в алюминии, который находится в равновесии с AlN и солидусом, не измерены и не известны. Богатая Al жидкая фаза (L1) стабильно существует при малых давлениях N₂. Экспериментальных данных о богатом Al ликвидусе (L1) не существует. Состав эвтектики оценивается как 1×10^{-11} ат. % N. Насыщенный азотом расплав (L1) при очень малых концентрациях, находится в равновесии с AlN от температуры эвтектики до температуры монотектики, однако, состав этой фазы не измерялся. При низких давлениях AlN имеет структуру типа вюрцита hP4. При высоком гидростатическом давлении AlN переходит к структуре типа сфалерита cF8 [44] или к структуре типа NaCl cF8 [45]. При монотектической температуре нитрид алюминия может находиться в равновесии с фазой L1 богатой алюминием или с фазой L2 богатой азотом. Температура плавления нитрида алюминия $T = 2800 \pm 50^\circ\text{C}$ сообщена в работе [46], в которой использовалось высокое давление азота для предотвращения диссоциации образца. Следует также подчеркнуть, что в настоящее время нет экспериментальных данных для ликвидуса L2 от точки плавления AlN до точки монотектики и неизвестны составы несмешивающихся жидкостей L1 и L2, сосуществующих выше температуры монотектики. В работах [47, 48] говорится о синтезе фазы AlN₉ при взаимодействии NH₃ с AlH₃ в эфирном

растворе и при реакции NaN_3 с AlCl_3 в тетрагидрофуране. Отмечается, что этот нитрид может быть стабильной фазой конденсированной системы Al–N.

История исследования термодинамических характеристик нитрида алюминия насчитывает почти 90 лет [49–50]. Первые значения энтальпии образования AlN сильно различались. Например, по данным Мольденхауэр [49], исследовавшего сложное гетерогенное равновесие



было получено значение -231.8 кДж/моль. Результаты [50] полученные сжиганием смеси бензойной кислоты и 24% AlN привели к величине -255.2 кДж/моль. Эти различия, по всей видимости, были связаны с чистотой и точностью анализа синтезируемого препарата. Дальнейшие работы, выполненные различными calorиметрическими методами, позволили получить хорошо совпадающие результаты. Так кислородная calorиметрия привела к значению -316.3 ± 1.7 кДж/моль [52], а calorиметрия прямого азотирования (нитридирования) порошка алюминия в бомбе -319.9 ± 0.8 кДж/моль [51]. В настоящее время принято значение $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -318.0 \pm 2.5$ кДж/моль [26]. В работе [52], посвященной исследованию термодинамических свойств нитрида алюминия, кроме стандартной энтальпии образования, приведены также его теплоемкость $c_p^\circ_{298.15} = 30.1$ Дж/моль·К, энтропия $S^\circ_{298.15} = 20.1 \pm 0.2$ Дж/моль·К и температурные зависимости теплоемкости и теплосодержания

$$c_p = 1.66 \times 10^{-6} T^{-3} \quad (52.9-67.15 \text{ K}) \quad (1.6)$$

$$c_p = 10.98 + 0.80 \times 10^{-3} T - 3.58 \times 10^5 T^{-2} \quad (52.9-296.24 \text{ K}) \quad (1.7)$$

$$H_T - H_{298.15} = 10.98T + 0.40 \times 10^{-3} T^2 + 3.58 \times 10^5 T^{-2} - 4.510 \quad (399.3-1798.7 \text{ K}) \quad (1.8)$$

Эти результаты были подтверждены в работе Демиденко [53].

Одна из первых работ по исследованию сублимации нитрида алюминия была выполнена эффузионным методом Кнудсена с использованием графитовой ячейки [54] в интервале температур 1400–1800 К. Было показано, что парообразование протекает по реакции



Молекулы, содержащие оба элемента, в насыщенном паре в измеримых количествах по данным этих авторов отсутствуют. В работе [55] исследовали этот же процесс, но методом Ленгмюра в интервале 1450–1870 К. Используя собственные экспериментальные данные по величинам общего давления, результаты, полученные в [54] и энтальпию образования нитрида алюминия -320.0 кДж/моль [54], авторы [55] рассчитали коэффициент испарения нитрида алюминия, который оказался равным при $T=1590$ К $\alpha=7.3 \times 10^{-4}$, при $T=1869$ К $\alpha=3.5 \times 10^{-3}$. Полученные значения хорошо согласуются с [56] $\alpha=2.2 \times 10^{-3}$. Эти результаты весьма важны, так как позволяют правильно ставить и интерпретировать эксперименты по исследованию процессов парообразования систем, содержащих нитрид алюминия. Весьма интересна работа [57], в которой эффузионным методом Кнудсена из графитовых ячеек исследован процесс парообразования нитрида алюминия. В этом исследовании показано, что при правильной постановке эксперимента процесс сублимации можно провести равновесно, несмотря на очень низкий коэффициент испарения изучаемого вещества. Установленная в [57] величина стандартной энтальпии образования нитрида алюминия $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -318.4 \pm 8.8$ кДж/моль прекрасно согласуется со значениями, найденными калориметрическими методами в [51]. В некоторых случаях определение стандартных энтальпий образования предпочтительнее проводить исследованием газовых равновесий, так как энтальпии, полученные таким способом, гораздо менее чувствительны к небольшим количествам оксидных примесей по сравнению с калориметрическими методами. Можно отметить относительно недавно вышедшую работу [58] в которой, на примере процессов парообразования Al_2O_3 , BN , AlN , SiO_2 предпринята попытка объяснить низкие коэффициенты испарения твердых веществ. Показано, что для нитридов бора и алюминия основной лимитирующей стадией испарения является поверхностная диффузия и парообразование протекает послойно. В случае оксида кремния медленное парообразование (низкий коэффициент испарения) связано главным образом с разрывом связей $[SiO_4]$ на поверхности сублимата.

Вывод.

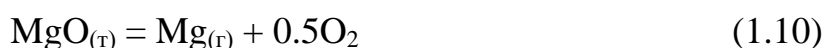
Термодинамические характеристики нитрида алюминия достаточно хорошо изучены. На основании рассмотренных данных можно сказать, что процесс сублимации AlN происходит конгруэнтно с переходом в газовую фазу атомов алюминия и молекул азота. На основании рассмотренных данных нами была принята следующая энтальпия образования нитрида алюминия $\Delta_f H^{\circ}_{298.15} = -318.4 \pm 8.8$ кДж/моль [57].

1.3. Система магний–кислород.

Равновесная фазовая диаграмма $Mg-O$ при давлении 0.1 мПа в интервале 100–50 моль% содержит только две твердые фазы – конечный твердый раствор на основе металлического магния ($T_{пл} = 650 \pm 1^{\circ}C$) с очень ограниченным составом и практически стехиометрический оксид магния MgO ($T_{пл} = 2827 \pm 30^{\circ}C$). Качественное изображение части фазовой диаграммы представлено в работе [59]. (см. приложение 1 рис. 1.3) При высоких давлениях кислорода и низких температурах был получен пероксид магния MgO_2 с кубической структурой, для которого диапазон состава неизвестен. Есть данные, что при аналогичных условиях получают ромбоэдрический супероксид магния MgO_4 [60], который можно условно рассматривать как стабильную фазу системы $Mg-O$, хотя нет соответствующих термодинамических данных, подтверждающих эту стабильность [61, 62]. Низший оксид Mg_2O , о существовании которого говорится в работе [63], не является равновесной фазой в объемной форме, в этой же работе сообщается об аморфном оксиде магния [63–64]. В 1924 году Мус и Пар[65] методом кислородной калориметрии впервые определили стандартную энтальпию образования кристаллического оксида магния $\Delta_f H^{\circ}_{298.15} = -318.4 \pm 8.8$ кДж/моль. Несколько иная величина получена в работе [66], выполненная измерением теплоты реакции растворения оксида в 1N растворе соляной кислоты $\Delta_f H^{\circ}_{298.15} = -601.8 \pm 0.2$ кДж/моль. Практически аналогичное значение установлено Холлеем и Хабером [67] методом сжигания магния в калориметрической бомбе при давлении

кислорода 25 атм $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -601.2 \pm 0.5$ кДж/моль. Количество не прореагировавшего металла было определено по объему выделившегося водорода при взаимодействии остатка магния с HCl. В настоящее время именно эти два значения рекомендуют все справочники по термодинамическим характеристикам чистых веществ -601.5 ± 0.3 [68] и -601.2 ± 0.6 кДж/моль [26].

За последние 70 лет проведено большое количество экспериментальных работ по исследованию процессов парообразования оксида магния. Как правило, при этом использовались методы Ленгмюра, Кнудсена, Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы и потока. В одной из первых работ Бревер и Портер [69], используя эффузионные ячейки Кнудсена из оксида бериллия, циркония и вольфрама, измерили летучесть $MgO_{(г)}$ в интервале температур 2020–2200 К со спектрометрическим анализом газовой фазы. Выполненные измерения общего давления показали, что испарение конденсированной фазы протекает в основном в виде молекул MgO, содержание атомов O, Mg и молекул O₂ незначительно. Давление пара MgO при 2200 К составляет 3.8×10^{-4} атм, а при температуре 3040.0 ± 60.0 К – 1 атм. Энтальпия сублимации MgO по данным этой работы равна 774.0 ± 63.0 кДж/моль, энергия атомизации 4.7 эВ. Однако, практически через год эти авторы [70] выполнили масс-спектроскопическое исследование, которое показало, что насыщенный пар над оксидом магния при 1950 К состоит практически из атомов O, Mg и молекул O₂. Содержание молекул MgO в паре более чем на три порядка меньше атомов магния. Энергия диссоциации MgO, полученная из этих данных значительно ниже, величины приведенной в работе [69]. Исследование Альтмана [71], выполненное эффузионным методом Кнудсена и методом потока, практически полностью подтвердило данные [72] и показало, что процесс парообразования оксида магния протекает конгруэнтно по реакции



энтальпия, которой, рассчитанная по 3–му закону термодинамики, равна $\Delta_s H^\circ = 744.8$ кДж/моль. Эксперименты по методике потока с использованием кислорода

позволили рассчитать энтальпию сублимации (кДж/моль) и энергию атомизации (кДж/моль) молекулы MgO $\Delta_s H^\circ = 661.0$, $D^\circ = 334.7$. В работе [73] авторы, используя методику потока, исследовали процессы парообразования оксида магния. Однако, учитывая, что в качестве газа носителя использовался кислород, правильнее считать, что исследовали процессы парообразования системы Mg–O₂. В этой системе в интервале температур 1660–2010 К парообразование оксида магния по данным авторов протекает практически конгруэнтно по реакции



Согласно экспериментальным данным по 2–му и 3–му законам термодинамики найдены значения энтальпии сублимации оксида магния (кДж/моль) $\Delta_s H^\circ_{298.15} = 596.2 \pm 14.6$ (2–ой закон) и $\Delta_s H^\circ_{298.15} = 606.7 \pm 0.4$ (3–ий закон) и энергия атомизации этой молекулы $D^\circ = 389.1$ кДж/моль. Наиболее интересные и подробные исследования процессов парообразования оксида магния представлены в масс-спектральных работах Фарбера [74] и Казенаса [75, 76]. В [74] испарение MgO вели из алундовых эффузионных камер в интервале 2020–2160 К. По данным этой работы насыщенный пар состоит в основном из атомов магния и молекул кислорода, парциальное давление молекул MgO более чем на порядок ниже атомов Mg и молекул кислорода. Процесс парообразования может быть описан, главным образом, реакцией (1.10). На основании экспериментальных данных по 2–му и 3–му законам термодинамики были рассчитаны стандартные энтальпии реакций (кДж/моль) $\Delta_f H^\circ_0(1.10) = 764.0 \pm 6.3$, $\Delta_s H^\circ_0(2.1.3.2) = 636.0 \pm 6.3$, образования. Одновременно с работой [74] выполнялись исследования [75, 76], но при более низких температурах 1848–1983 К. Термодинамические характеристики, полученные этими двумя группами практически идентичны, например, согласно работам [75, 76] энтальпия реакции (1.10) $\Delta_s H^\circ_0 = 630.3 \pm 2.7$ кДж/моль и стандартные энтальпии образования (кДж/моль) $\Delta_f H^\circ_0 = 33.6 \pm 2.1$ и атомизации (кДж/моль) $D^\circ = 363.5 \pm 4.2$ оксида магния в газовой фазе совпадают с

аналогичными значениями приведенными в исследовании Фарбера с точностью до 4.2 кДж/моль.

Вывод.

Термодинамические характеристики оксида магния MgO достаточно надежно определены. На основании рассмотренных данных можно принять, что процесс парообразования оксида магния происходит конгруэнтно с переходом в газовую фазу в виде атомов Mg и молекул O₂. Энтальпия образования (кДж/моль) была принята на основании данных справочника [26] $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -601.2 \pm 0.6$ кДж/моль.

1.4. Система Al₂O₃–AlN. (γ -АЛОИ)

История исследования системы Al₂O₃–AlN берет свое начала с работ [77–82], в которых сообщалось о синтезе «восстановленной шпинели» на основе глинозема. Это соединение было получено восстановлением оксида алюминия смесью металлического алюминия и углерода при температуре 1700°C и, которому была дана формула Al₃O₄, подразумевающая наличие алюминия со степенью окисления +2. Однако, по прошествии 13 лет выполнили дополнительные эксперименты и установили, что в процессе высокотемпературного синтеза «восстановленной шпинели» происходит частичное нитрование оксида алюминия азотом атмосферы. Причем в зависимости от времени синтеза получается или однофазный образец шпинели или двухфазные образцы: при малом времени отжига – шпинель + оксид алюминия, при длительном времени – шпинель + нитрид алюминия. К сожалению, не установлен химический состав шпинели, а указано, что он находится при T=1650 К между оксидом и нитридом алюминия и найдены некоторые физические константы AlN–Al₂O₃: кристаллическая структура Fd3m, Z=8, a=7.940 Å; плотность 3.78 гр/см³; показатель преломления 1.80; магнитная восприимчивость $-0.34 \times 10^{-6} \text{гр}^{-1}$. Последующие тридцать лет отмечены интенсивными высокотемпературными исследованиями псевдобинарной системы AlN–Al₂O₃. Лонг и Фостер [11] показали, что добавление нитрида алюминия к оксиду алюминия при T>1800°C

приводит к образованию стабильной высокотемпературной δ -глиноземной фазы типа шпинели(γ). Авторы установили, что эта фаза существует в системе при содержании оксида алюминия около 76 моль%. Первая фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ была представлена в 1964 году в работе Лежуса [84], в которой были идентифицированы шесть фаз. (см. приложение 1 рис. 1.4) Автор в своем исследовании отметил, что при температуре ниже 1600°C реакция между оксидом и нитридом алюминия не протекает и что только выше этой температуры можно обнаружить γ -фазу. В исследовании показано, что область гомогенности этой фазы, названная в литературе АЛОНом, расположена в области составов от 67 до 84 и от 50 до 86 моль% Al_2O_3 при 1700°C и 2000°C соответственно. Некоторые изменения в диаграмму внесли авторы работ [83, 85, 86], они обнаружили несколько политипов фаз и добавили их к диаграмме. (см. приложение 1 рис. 1.5, 1.6) Интересные результаты получены Макколи и Корбином в 1979 году [87] при высокотемпературном исследовании части диаграммы богатой глиноземом и давлении азота равном 1 атм они пришли к выводу, что γ -фаза (АЛОН) стабильна между 60 и 73 моль% Al_2O_3 в интервале температур $1750-2000^\circ\text{C}$. (см. приложение 1 рис. 1.7) Фаза АЛОН, по-видимому, плавится инконгруэнтно при температуре около 2050°C , которой соответствует стехиометрическая формула АЛОНа $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$). В той же работе было показано, что шпинель γ -АЛОН может быть спечена почти до теоретической плотности и демонстрирует прозрачность в видимом свете. В 1983 году эти авторы [88] опубликовали $T-x$ фазовую диаграмму системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ уже во всем диапазоне составов при давлении азота 1 атм Интересные результаты были получены в [89] при твердофазном синтезе полупрозрачной γ -фазы АЛОНа. (см. приложение 1 рис. 1.8) Авторы установили, что при $T=1700^\circ\text{C}$ ширина однофазной области АЛОНа простирается от 28 до 32 моль% AlN , а при $T=1800^\circ\text{C}$ от 20 до 34 моль% AlN . Параметр решетки АЛОНа меняется от 7.926 до 7.946 Å с увеличением содержания AlN . Похожие результаты получены в работе [97], в которой изучалась методом РСА зависимость параметра решетки фазы γ -АЛОНа от состава и

температуры. Такая постановка исследования позволила показать, что ширина области гомогенности АЛОНа меняется с температурой. При 1850°C её границы находятся между 66.0 (параметр решетки 0.7953 нм) и 81 моль% Al_2O_3 (параметр решетки 0.7932 нм), а с понижением температуры ширина области гомогенности уменьшается и при температуре ниже $1640 \pm 10^\circ\text{C}$ АЛОН уже не является термодинамически стабильным соединением (рисунок 1). Результаты этой работы по координатам области гомогенности АЛОНа близки с результатами исследований [84, 89].

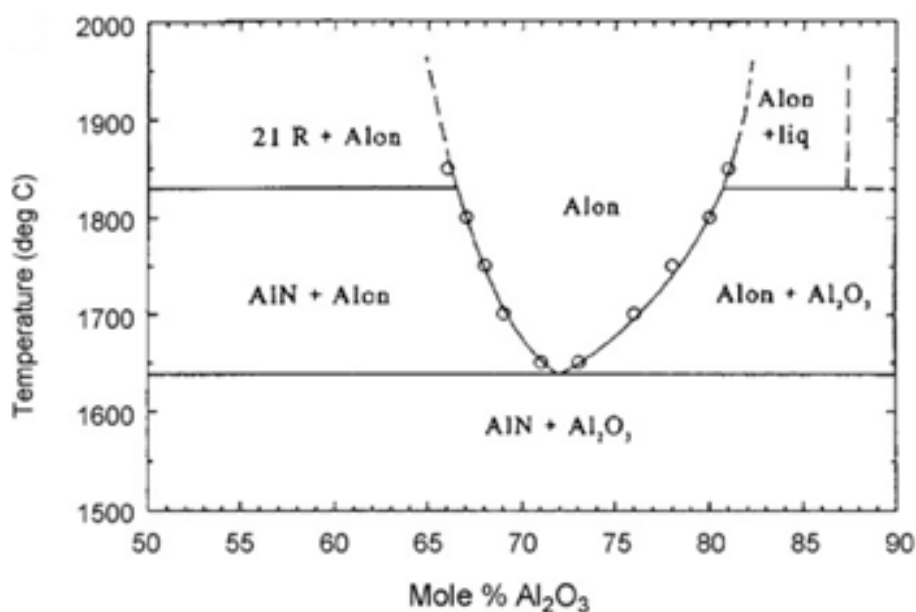


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Al_2O_3 – AlN [97].

Появление новых экспериментальных данных по исследованию систем Al-Si-O-N , Al-O-N , новых термодинамических моделей, описывающих строение жидких фаз квазибинарных систем Al_2O_3 – SiO_2 , Al_2O_3 – AlN , позволило получить новый вид фазовой диаграммы Al_2O_3 – AlN [117] (рисунок 2). Можно отметить, что представленные модели T – x фазовой диаграммы не только хорошо согласуются друг с другом, но и с большинством экспериментальных данных. Таким образом можно заключить, что известные на сегодняшний день модели T – x фазовых диаграмм системы Al_2O_3 – AlN достаточно подробно и надежно описывают физико–

химические свойства этой системы, особенно в области существования гомогенной фазы γ -АЛОНа.

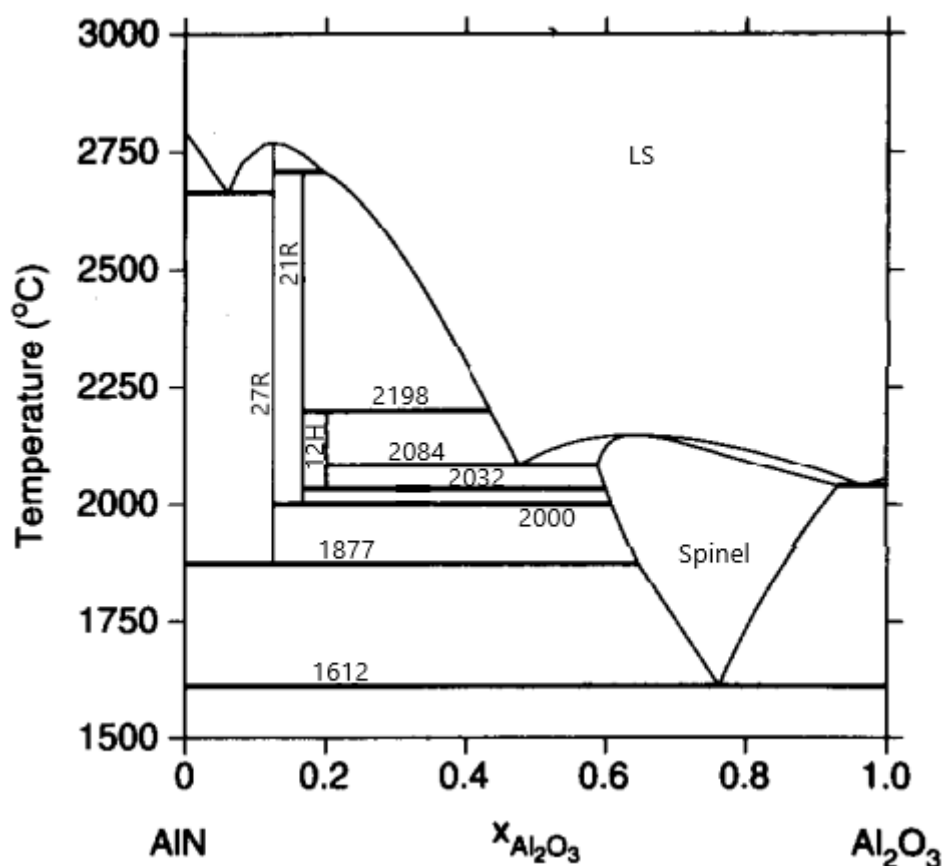


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Al_2O_3 -AlN [117].

Несмотря на значительное количество публикаций по γ -оксинитриду алюминия (АЛОНа), термодинамика АЛОНа все еще не очень хорошо изучена. Прежде всего, существуют некоторые разногласия относительно температуры, при которой может образоваться АЛОНа, с кинетическими или термодинамическими ограничениями связан нижний предел синтеза этого соединения. Существуют определенные проблемы в интерпретации результатов синтеза и исследования его физико-химических свойств, так как это соединение не стехиометрическое. В таблице 3 приведены известные литературные данные по условиям (температура, состав реагентов) синтеза АЛОНа. Из этой таблицы видно, что в большинстве случаев для образования необходима температура выше 1500–1700°C. В [89] отмечается, что при 1480°C образуется только AlN, но при температуре 1580°C

образуются АЛОН и AlN. По данным [84] и [90] при температурах ниже 1600°C АЛОН разлагается на Al₂O₃ и AlN. Эти работы доказывают, что АЛОН нестабилен при температуре ниже 1600°C, причем в работе [89] показано, что ширина области твердого раствора с понижением температуры становится уже. Это может быть объяснением разницы в температурах, найденных в различных работах, начала образования АЛОНа. Работы [91, 92] посвящены химическому осаждению из паровой фазы пленок Al_xO_yN_z на кремний. В этих публикациях описаны пленки, содержащие алюминий, кислород и азот, полученные при температурах 770 и 900°C. В определенном диапазоне составов пленки, полученные при 900°C, согласно РФА соответствуют γ-Al₂O₃, что указывает на возможность образования АЛОНа при низких температурах. По мнению авторов, пленки, полученные кинетическими методами осаждения, не могут служить доказательством термодинамической стабильности при таких низких температурах.

Таблица 3. Известные литературные данные по синтезу АЛОНа.

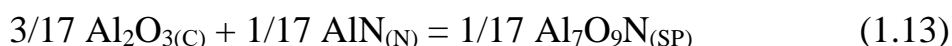
Уравнение	Температура синтеза (°C)
$Al_2O_{3(ТВ)} + AlN_{(ТВ)} \rightarrow АЛОН_{(ТВ)}$	$\geq 1650^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + C_{(ТВ)} + N_{2(Г)} \rightarrow АЛОН_{(ТВ)} + CO_{(Г)}$	$\geq 1700^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + C_{(ТВ)} + Air \rightarrow АЛОН_{(ТВ)} + CO_{(Г)}$	$\geq 1700^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + Al_{(Ж)} + N_{2(Г)} \rightarrow АЛОН_{(ТВ)}$	$> 1500^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + Al_{(Ж)} + Air \rightarrow АЛОН_{(ТВ)}$	$> 2045^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + NH_{3(Г)} + H_{2(Г)} \rightarrow$ $АЛОН_{(ТВ)} + H_2O$	$\geq 1650^\circ C$
$Al_{(Ж)} + Air \rightarrow АЛОН_{(ТВ)}$	$\sim 1500^\circ C$
$AlCl_{3(Г)} + CO_{2(Г)} + NH_{3(Г)} + N_{2(Г)} \rightarrow$ $АЛОН_{(ТВ)} + CO_{(Г)} + N_{2(Г)} + HCl_{(Г)}$	$900^\circ C$
$Al_2O_{3(ТВ)} + BN_{(ТВ)} + N_{2(Г)} \rightarrow АЛОН_{(ТВ)}$	$\geq 1700^\circ C$

Интересно отметить, что во многих публикациях АЛОН рассматривается как промежуточная фаза, восстановления оксида алюминия в присутствии азота и, которая исчезает по мере протекания реакции. В восстановительных условиях

конечным продуктом всегда является AlN. Если реакция взаимодействия Al₂O₃ с азотом проводится на воздухе, оксид алюминия является результирующей фазой. Из этих результатов становится ясно, что (парциальное) давление кислорода играет важную роль в образовании (и стабильности) фазы АЛОНа. Первые термодинамические характеристики оксонитрида алюминия были опубликованы в работах Дорнера [93] и Кауфмана [94]. В этих работах была принята стехиометрическая формула АЛОНа Al₇O₉N. Дорнер с соавторами, используя данные Лежюса [84] и эвтектоидное разложение АЛОНа при 1600°С на оксид и нитрид алюминия, представили стандартную энергию Гиббса образования АЛОНа (Дж/моль) в виде уравнения

$$\Delta_f G^\circ(\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}) = -5315213.2 + 1054.520T \quad (1.12)$$

Кауфман [94] описал систему АЛОНа, используя основные фазовые параметры решетки раствора и соединения. Он рассчитал стандартную энергию Гиббса реакции (Дж/моль)



где (С) – фаза корунда, (N) – фаза гексагональная, (SP) – фаза шпинельная

$$\Delta_r G^\circ = -515 - 0.259T \quad (1.14)$$

Согласно этим данным, в работе Виллемса [97] рассчитали стандартные энергии Гиббса образования стехиометрического (Al₇O₉N) АЛОНа (Дж/моль)

$$\Delta_f G(\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}) = -5356902.8 + 1070.58T \quad (1.15)$$

$$\Delta_f G(\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}) = -5357102 + 1052.215T \quad (1.16)$$

Выражение (1.15) получено по скорректированным, а (1.16) по первоначальным данным Кауфмана [94]. Согласно результатам Дорнера (зависимость 1.14) свободная энергия Гиббса реакции (1.13.) при температурах выше 1600°С – отрицательная, а при температурах ниже 1600°С – положительная. При использовании данных Кауфмана (зависимости 1.15 или 1.16) энергия Гиббса реакции образования АЛОНа всегда отрицательная, что находится в противоречии со всеми экспериментальными данными. В работе Виллемса выполнена оценка

абсолютного значения энтропии АЛОНа состава $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, предложенного МакКели. Расчет выполнялся по уравнению

$$S^\circ(1/55 \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = S^\circ(1/2\text{AlN}) + 9/14[S^\circ(1/5\text{Al}_2\text{O}_3) - S^\circ(1/2\text{AlN})] + S_{\text{cf}}, \quad (1.17)$$

где S_{cf} – конфигурационное значение энтропии. Конфигурационное значение энтропии $S_{\text{cf}} = R \ln W$ было рассчитано, исходя из кристаллической структуры АЛОНа шпинельного типа (Fd3m) с вакансиями в октаэдрических позициях. При числе возможных конфигураций $W = 2.07 \times 10^{10}$ значение конфигурационной энтропии оказалось равным $S_{\text{cf}}(\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = 197.5$ Дж/моль К, а абсолютное значение энтропии с учетом данных справочника [26] при $T = 1873$ К равно $S^\circ(1/55 \text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = 3045.5$ Дж/моль·К. В этой же работе приведены значения энергии Гиббса образования АЛОНа (Дж/моль) из оксида и нитрида алюминия и из элементов

$$\Delta G_f(\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = 9\Delta G_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 5\Delta G_f(\text{AlN}) \quad (1.18)$$

$$\Delta G_f(\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = -10241.242 \text{ кДж/моль (при 1873К)}$$



$$\Delta G_f(\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5) = -16467302 + 3324.111 T \quad (1.20)$$

В работах [95, 96] по данным Дорнера, используя термодинамическое квазипараболическое правило и модель субрегулярных растворов, были рассчитаны энергии Гиббса образования γ -фаз АЛОНа, составов, находящихся в равновесии с двухфазными областями AlN–АЛОН и Al_2O_3 –АЛОН (таблица 4).

Таблица 4. Оцененная энергия Гиббса АЛОНа по модели регулярных растворов.

Состав	T, К	$\Delta_f G^0$ (кДж/моль)
$\text{Al}_{1.8}\text{O}_{2.4}\text{N}_{0.2}$	2073	-826.4
$\text{Al}_{1.67}\text{O}_{2.01}\text{N}_{0.33}$	2073	-708.3
$\text{Al}_{1.72}\text{O}_{2.16}\text{N}_{0.28}$	2073	-752.5
$\text{Al}_{1.762}\text{O}_{2.286}\text{N}_{0.238}$	1973	-818.4
$\text{Al}_{1.69}\text{O}_{2.07}\text{N}_{0.31}$	1973	-751.0
$\text{Al}_{1.72}\text{O}_{2.16}\text{N}_{0.28}$	1973	-778.9

Вывод.

К началу наших исследований термодинамические характеристики АЛОНа не были достаточно хорошо исследованы. В литературе имелись только оценочные данные по свободной энергии Гиббса образования γ -фаз АЛОНа, отвечающие некоторым составам, находящимся в равновесии с двухфазными областями. Прямых измерений основных термодинамических характеристик, главным образом, процессов парообразования АЛОНа не проводилось.

1.5. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$.

Первая работа по исследованию T - x фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ была опубликована в 1916 г в [98]. По данным авторов в системе образуется только одно соединение состава MgAl_2O_4 с температурой плавления $T_{\text{пл}} = 2135 \pm 20^\circ\text{C}$. Система характеризуется двумя эвтектиками $\text{MgO} - 45$ вес.% с температурой плавления $2030 \pm 20^\circ\text{C}$ и $\text{MgO} - 2$ вес. % $T_{\text{пл}} = 1925^\circ\text{C}$. Оптические исследования показали, что MgAl_2O_4 образует широкую серию твердых растворов с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с β -формой твердые растворы не наблюдаются. В работе [99] описана диаграмма в области составов $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$. (см. приложение 1 рис. 1.9) При координатах $\text{MgO} - 45$ вес. % наблюдается эвтектика с температурой плавления 1995°C . По данным авторов этой работы $T_{\text{пл}}$ шпинели равна 2105°C . Оптическими и РФА методами установлено существование двух твердых растворов – периклаза и шпинели. Максимальный состав твердого раствора периклаза при $T = 1995^\circ\text{C}$ равен 82 вес. % MgO , а твердого раствора шпинели 39 вес. % MgO . Эти растворы легко фиксируются количественно при температурах выше 1500°C . Высокотемпературная часть противоположной стороны $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ фазовой диаграммы исследована в работе [100]. (см. приложение 1 рис. 1.10) Основная часть работы выполнена методом РФА. Фазы, расположенные ниже линии солидуса, представляют собой только шпинель или смесь шпинели и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предел растворимости Al_2O_3 в твердых растворах шпинели, был зафиксирован на уровне 15 моль% Al_2O_3 при эвтектической температуре 1975°C . Экспериментально предел

растворимости MgO в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не был определен, но экстраполяцией низкотемпературных данных [101] авторы показали, что при эвтектической температуре он не превышает 1 моль% MgO . Температуры плавления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2045°C) и MgAl_2O_4 ($2105\pm 15^\circ\text{C}$) в Ar , найденные в рассматриваемом исследовании согласуются с работами [98, 100, 102]. (см. приложение 1 рис. 1.11) Практически одновременно появились две работы [102] и [103], посвященные полной T - x фазовой диаграмме этой системы. В работе [102] вид системы был рассчитан методом CALPHAD по известным экспериментальным данным с помощью компьютерной программы оптимизации PARROT. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных данных по растворимости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в оксиде магния и в шпинели можно отметить хорошее согласие с расчетными результатами. «Твердая» растворимость MgO в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень низкая, около 0,012 моль% при 2073 K [104], поэтому в данном исследовании при описании общей картины она не рассматривалась. Достаточно полный критический обзор литературы по результатам экспериментального исследования систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при общем давлении 1 бар приведен в работе [105]. Авторы на основании известных на тот момент времени данных выполнили термодинамическое моделирование фазовых диаграмм и термодинамических свойств оксидных фаз. При моделировании жидких фаз использовалась модифицированная квазихимическая модель [106-109], которая учитывает короткодействующую упорядоченность ближайших соседей катионов в ионном расплаве, а для описания твердых растворов использовался метод CEF (Compound Energy Formalism) [110]. (см. приложение 1 рис. 1.12) Растворимость Al_2O_3 в шпинели была оптимизирована авторами, главным образом, на основании исследований [111] и [112]. В последние годы вновь наблюдается повышенный интерес к системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, что связано, по всей видимости, с перспективой разработки простого и дешевого синтеза на ее основе прозрачной, механически прочной керамики по сравнению с материалом на основе оксонитрида алюминия [113]. Работа [113] посвящена исследованию и термодинамическому анализу этой

системы на основе собственных экспериментальных и наиболее надежных литературных данных. Постановка рассматриваемой работы связана с тем, что многие литературные данные, как расчетные, так и экспериментальные противоречат друг другу. Например, термодинамические оценки [102], [105], [114] достаточно хорошо воспроизводят температуру плавления шпинели [99, 115, 116] и температуру эвтектической реакции $L = \text{MgO} + \text{Spinel}$ [115,99]. Однако, несмотря на хорошее совпадение рассчитанной температуры реакции между шпинелью, Al_2O_3 и жидкостью, существует несогласованность между расчетами и экспериментальными работами относительно характера этой реакции. Согласно экспериментальным данным [115,118–122] эта реакция характеризуется как эвтектическая, в то время как по расчетным данным она должна быть перитектической и наблюдаться конгруэнтный минимум плавления шпинели в составах, богатых Al_2O_3 . Обзор экспериментальных данных выявил ряд неопределенностей и противоречий в имеющихся экспериментальных данных, особенно в отношении степени инверсии шпинели и взаимодействия жидкость – твердое тело в богатой глиноземом части фазовой диаграммы. Поэтому целью работы [113] был поиск наиболее надежных данных о строении шпинели, зависимости степени инверсии от температуры, исследовании плавления в богатых Al_2O_3 составах и использовании этих данных для оптимизации термодинамических параметров шпинели и параметров системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученная таким образом в [113] фазовая диаграмма и богатая глиноземом сторона системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунках 3 и 4 соответственно.

Исследованию термодинамических характеристик магниевой шпинели и твердых растворов на ее основе посвящено большое количество работ. Главным образом, это связано с требованиями металлургии, где шпинели являются составной частью шлаков, производством механически прочного, ударостойкого, прозрачного материала и пониманием геологических явлений. Шпинели составные части многих магматических и метаморфических пород и характеризуются высокой стабильностью в широком интервале давлений, температур и составов.

Благодаря этим свойствам и заметной распространенности, они являются важными петрогенетическими индикаторами и используются для калибровки различных минеральных геотермометров и геобарометров [123-126]. Однако использование шпинелей для этих целей часто осложняется не полным знанием термодинамических свойств их конечных равновесных состояний. Главным образом, связано это с природой строения шпинели.

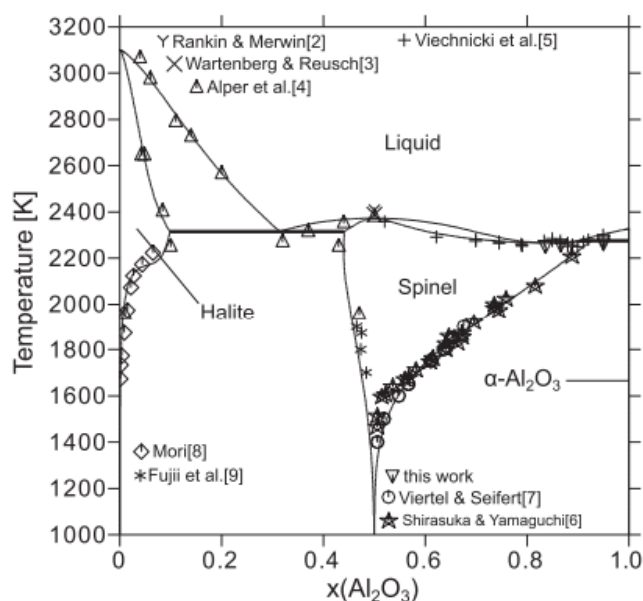


Рисунок 3. Фазовая диаграмма системы MgO–Al₂O₃ [113].

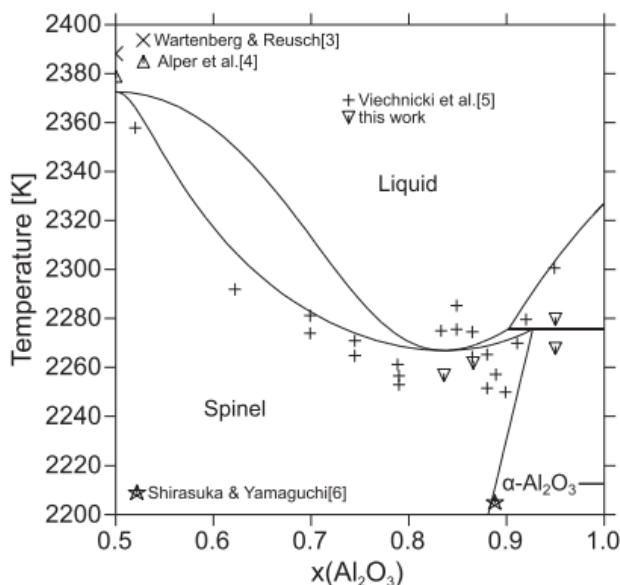


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы MgO–Al₂O₃ [113].

Пространственная группа шпинелей $Fd\bar{3}m$. Две различные точечные группы возможны для первоначальной элементарной ячейки: точечная симметрия $4\bar{3}m$ и $3m$ [119]. Химическая формула нормальной шпинели может быть описана формулой AB_2O_4 , где $A(Mg)$ – двухвалентные, а $B(Al)$ – трехвалентные катионы. Атомы A и B занимают соответственно тетраэдрические (T) и октаэдрические позиции (O) в элементарной ячейке. Когда T -позиции полностью заняты атомами B , а места O заняты A и B в равных количествах, шпинель называется инверсной. Эти два типа были впервые описаны в [128]. Шпинель удобно представлять общей химической формулой $(A_{1-i}B_i)^T[A_iB_{2-i}]^O O_4$ со степенью инверсии i . Параметр инверсии показывает долю катионов B , занимающих тетраэдрические участки. Полное термодинамическое описание шпинели должно содержать данные о заселенности. В случае $MgAl_2O_4$ несколько исследований связанных со степенью инверсии, можно найти в литературе: нейтронные дифракционные эксперименты Петерсона [129, 121] (с использованием коммерческой шпинели от Union Carbide (UC)), Редферна [130], Оберти [131]; РФА эксперименты Андерози [132,133]; спектроскопия ЯМР ^{27}Al Гоби [134] и Вуда [135]; ЯМР ^{27}Al и ^{17}O под магическим углом Милларда [136] и др.

На рисунке 5 приведены имеющиеся экспериментальные результаты по зависимости степени инверсии от температуры. Можно видеть, что найденные значения степени инверсии имеют большой разброс по температуре, который может быть связан как с точностью эксперимента, так и с историей исследуемого образца. Катионная конфигурация шпинели (степень инверсии) меняется с повышением температуры от нормального распределения $Mg^{2+}(Al_2^{3+})O_4$ в сторону обратного распределения $Al^{3+}(Mg^{2+} Al^{3+})O_4$ [137]. Из-за кинетических факторов процесс реконфигурации при температуре $700-900^\circ C$ происходит в течение нескольких часов [138, 129], а при температуре ниже $700^\circ C$ практически останавливается. В связи с этим перестройка от высокотемпературного к низкотемпературному состоянию (равновесию) часто бывает неполной. ЯМР исследования заселенности (инверсии) катионов показывают, что, если шпинель

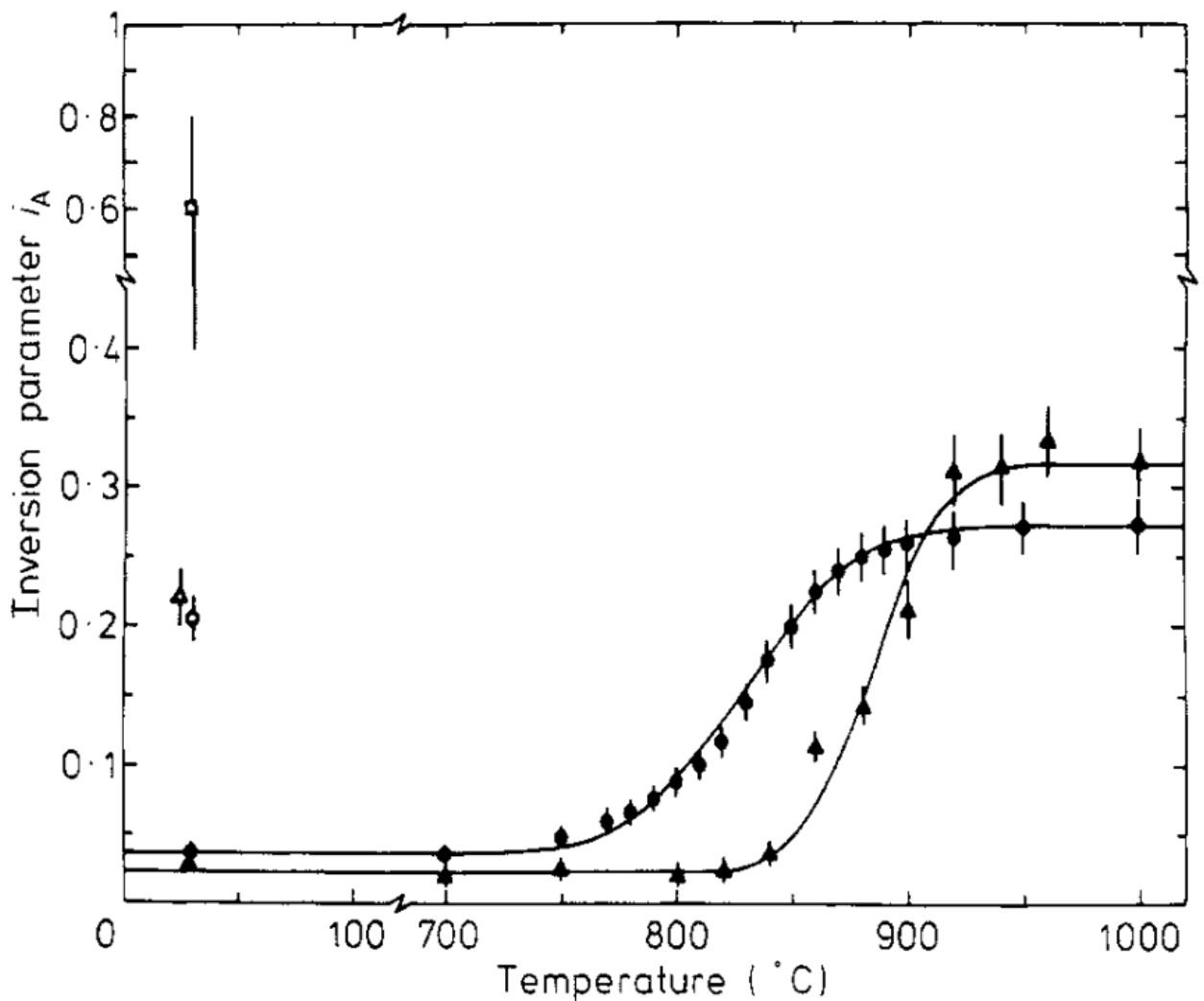


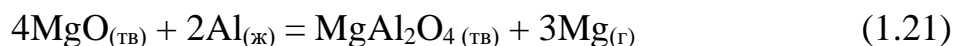
Рисунок 5. Зависимость степени инверсии шпинели от температуры. [127].

- ▲, ● – природные образцы с различным содержанием примесей;
- △ – синтетический образец, полученный методом Вернеля (состав $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:1);
- – синтетический образец, полученный методом Вуда и Вайта;
- – синтетический образец, полученный методом Вернеля (состав $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:3.5).

равновесна при высокой температуре, а затем закаливается до температуры, ниже $900-1000^{\circ}\text{C}$, она не успевает перестроиться в равновесное состояние, соответствующее температуре закалки и сохраняет остаточное количество инверсионного состояния, присутствующего при высокой температуре [139, 140]. Это значительно усложняет интерпретацию теплоемкости и калориметрических измерений теплосодержания MgAl_2O_4 . Поскольку синтетические шпинели никогда не бывают идеально нормальными, теплоемкости, измеренные в интервале низких

температур ($T < 300^\circ\text{C}$) на синтетической шпинели [141] фактически относятся к шпинели с неравновесной инверсией (беспорядком). Аналогичная ситуация складывается при исследовании теплосодержания синтетических образцов шпинели, закаленных от высокой температуры до температуры ниже 1000°C [142,143]. В связи с этим к некоторым известным литературным данным по термодинамическим характеристикам шпинели MgAl_2O_4 следует относиться достаточно осторожно.

Энтальпия, свободная энергия Гиббса и энтропия образования шпинели алюмината магния из оксидов MgO , Al_2O_3 впервые была найдена в [144] при исследовании равновесия

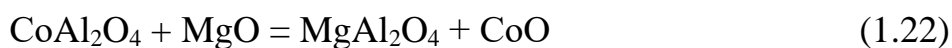


методом потока в интервале температур 1145–1414 К. Авторы показали, что данное равновесие устанавливается при взаимодействии оксида магния с алюминием, чистоту компонентов контролировали РФА. Термодинамические характеристики шпинели были рассчитаны по 2–му закону термодинамики и термодинамическим характеристикам чистых оксидов [145]. Рассчитанные таким образом значения оказались следующими $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 4.6$ кДж/моль, $\Delta_f G^\circ_{298.15} = -7.95$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ_{298.15} = 42.3$ Дж/(моль·К). Альтман [71], используя экспериментальные данные [144] и значения энтропий чистых оксидов [146] и шпинели, определенной в [141], рассчитал энтальпию образования MgAl_2O_4 $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -33.5 \pm 8.4$ кДж/моль. Собственные экспериментальные данные по исследованию испарения систем Al-MgO , $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4$ методом потока [140] привели к значению реакции (1.21) равному $\Delta_r H^\circ_{298.15} = 548.1$ кДж/моль и величине стандартной энтальпии образования шпинели из элементов $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2305.4$ кДж/моль, что соответствует энтальпии образования из оксидов равной -29.3 кДж/моль.

Работа [141], вышедшая 1955 г., является, по существу, первым исследованием по определению низкотемпературной теплоемкости в интервале температур 51–298.15 К и энтропии при 298.15 К. Шпинель MgAl_2O_4 была приготовлена многократным спеканием и измельчением стехиометрической

гомогенизированной смеси гидроксидов алюминия и магния в течении 15 часов при $T=1480-1500^{\circ}\text{C}$. Анализ полученного соединения был выполнен методом РФА, который показал, что рентгеновская дифракционная картина полностью согласуется с данными каталога А.С.Т.М. Теплоемкость измерялась с помощью ранее описанной аппаратуры [148]. Найденная таким образом теплоемкость и энтропия при температуре 298.15 К равны $c_p^{\circ}=115.94$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298.15}=80.58$ Дж/моль·К. Необходимо еще раз отметить, что приведенные в работе [148] значения теплоемкости и энтропии искусственной шпинели могут содержать некоторые неопределенности по причинам, указанным выше.

Исследованием ЭДС гальванического элемента с твердым электролитом MgF_2 [Pt, $\text{O}_{2(\text{r})}$ | MgO | MgF_2 | MgAl_2O_4 , Al_2O_3 | $\text{O}_{2(\text{r})}$ Pt] при $T=530^{\circ}\text{C}$ в работе [149] была определена стандартная энергия Гиббса образования шпинели MgAl_2O_4 из оксидов $\Delta_f G^{\circ}_{803\text{K}} = -10.0 \pm 4.2$ кДж/моль. Однако, как отмечают авторы рассматриваемой работы, точность определения энергии Гиббса невелика, так как при синтезе системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в шпинели при $T=1973\text{K}$ могло раствориться значительное количество оксида алюминия. Заслуживает внимания работы Навроцкой и Клеппы [150, 151], в которых методом высокотемпературной калориметрии определены теплоты растворения оксида магния, α -глинозема и шпинели в растворе оксидной системы $9\text{PbO}:3\text{CdO}:4\text{V}_2\text{O}_3$ при 1450°C . По найденным, таким образом, теплотам, авторы работы рассчитали энтальпию образования магний-алюминиевой шпинели из простых оксидов при 971 К $\Delta_f H^{\circ}_{971} = -36.4 \pm 1.3$ кДж/моль. В этом исследовании впервые было отмечено, что природная и синтетическая шпинель должны заметно отличаться по своим термодинамическим характеристикам из-за необратимого процесса инверсии при температурах ниже 800°C . Практически одновременно с работой Навроцкой было выполнено исследование [152] по определению свободной энергии Гиббса образования магний-алюминиевой шпинели. При этом была использована методика, основанная на изучении распределения катионов Co^{2+} и Mg^{2+} между сосуществующими шпинелями CoAl_2O_4 - MgAl_2O_4 и фазой твердого раствора CoO - MgO при температуре 1400°C в соответствии с реакцией



Авторами [152] получена величина равная $\Delta_f G^\circ_{1673} = -35.1 \pm 1.3$ кДж/моль. Однако в конце 70–х годов вышло две работы под руководством Клеппа [153, 154] в которых по несколько измененной калориметрической методике [150] были измерены энтальпии растворения шпинели в расплаве оксидной системы $2\text{PbO}:\text{V}_2\text{O}_3$ при температурах 970 и 1173 К в работе [141] и 970 К в работе [154]. В исследованиях использовался двойной калориметр типа Кальве с никелевым блоком [150]. Такая постановка эксперимента позволила найти энтальпии образования MgAl_2O_4 (кДж/моль) в работе [153] $\Delta_f H^\circ_{970} = -24.8 \pm 2.3$ и $\Delta_f H^\circ_{971} = -22.3 \pm 2.8$. Следует отметить, что разница в энтальпиях образования не согласуется с имеющимися данными по теплосодержанию (теплоемкостям). Это объясняется довольно значительными погрешностями в каждом из двух отдельных измерений при 970 и 1173 К. В работе [154] энтальпия образования шпинели равна $\Delta_f H^\circ_{970} = -22.5 \pm 0.8$ кДж/моль, пересчет этого значения к $T=298.15$ К по данным [141] и [26] приводит к величине $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -22.1$ кДж/моль. Существенную разницу в величинах энтальпии образования шпинели в работе [150] и работе [153] авторы объясняют ошибкой в определении энтальпии растворения MgO в системе $9\text{PbO}:3\text{CdO}:4\text{V}_2\text{O}_3$ при $T=965$ К.

В 1962 году Альтман [71] исследуя испарение оксида магния эффузионным методом Кнудсена из алундовых тиглей, обнаружил взаимодействие оксида магния с оксидом алюминия. Основными компонентами парогазовой фазы был Mg . В результате исследований были получены следующие теплоты образования магний–алюминиевой шпинели (кДж/моль) $\Delta_f H^\circ_{\text{из эл}} = -2309.57$, $\Delta_f H^\circ_{\text{из оксидов}} = -33.47 \pm 8.37$. Гротхем [144] в 1961 исследовал взаимодействие оксида магния с металлическим алюминием в никопелевых тиглях методом потока, авторами на основании имеющихся термодинамических данных были рассчитаны следующие термодинамические параметры шпинели: $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 19.25$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{298.15} = -7.95$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{298.15} = 10,1$ энт. ед. В 1964 году Альтман [147] провел исследование методом потока образцов $\text{Al-MgAl}_2\text{O}_4$ в муллитовых тиглях и

получил значение теплоты $\Delta_f H^0_{298.15} = -29.29$ кДж/моль, согласующееся с полученным им ранее значением. Исследование кинетики испарения магний–алюминиевой шпинели проводилось в работе [155] путем определения скорости испарения с открытой поверхности в вакууме. В результате проведенных исследований авторы работы пришли к выводу, что процесс парообразования шпинели происходит по следующей реакции



Энтальпия образования MgAl_2O_4 по данным этой работы $\Delta_f H = -18.4$ кДж/моль. В работе [156] исследовалось испарение магний–алюминиевой шпинели составов $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где $n=1-7$. В работе использовались вольфрамовые эффузионные ячейки и вольфрамовые ячейки, покрытые изнутри окидом тория. Авторы рассчитали энергию Гиббса для различных граничных составов.

Вывод.

Процессы парообразования магниевого шпинели изучались в большом количестве работ, однако с нашей точки зрения некоторые термодинамические характеристики, такие как расчет активности MgO выполнены некорректно, с целью дополнения известных данных по термодинамике парообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ было выполнено наше исследование.

1.6. Система тантал–кислород.

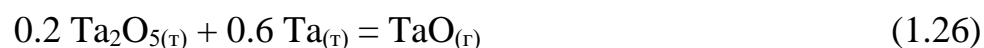
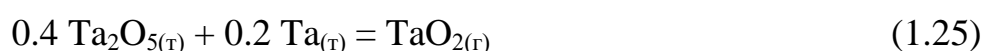
Исследование фазовой диаграммы системы проводилось в работе [157]. (см. приложение 1 рис. 1.13) Ta_2O_5 [159] является единственным соединением, выделенным в чистом виде, однако сообщается еще и о следующих оксидах Ta_6O [160], Ta_4O [158], Ta_2O [161], TaO [158], TaO_2 [158] присутствующих в данной системе. Однако, описанные в литературе методы их синтеза имеют плохую воспроизводимость, что не позволяет однозначно судить об их существовании. В [162–164] обобщены все ранние данные об этой системе. Пентаоксид тантала существует в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной

ромбической β и низкотемпературной моноклинной α модификации. Температура полиморфного превращения Ta_2O_5 по данным работ [168,165] 1633 ± 10 К, данное значение принято и в [183], однако в работах [166, 167] указано значение 1593 ± 20 К, что несколько ниже принятого в справочниках. Энтальпия образования Ta_2O_5 исследовалась методами калориметрии сжигания



в работах [169–178], а также методом ЭДС в работах [179–182] (таблица 5). Разброс в значениях, полученных методом калориметрии сжигания, связан в основном с чистотой начального образца. В справочнике [183] указана энтальпия образования ромбического Ta_2O_5 $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2049.0 \pm 4.0$ кДж/моль. Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2046.0 \pm 4.2$ кДж/моль, принята в [26] на основании калориметрических измерений [174, 176], кроме того есть и другие работы, представленные в таблице 5. Температура плавления пентаоксида тантала согласно справочнику [26] 2058 ± 30 К, получена на основании работ [165, 182].

Впервые испарение пентаоксида тантала было исследовано масс-спектрометрическим методом Инграмом, Чапкой и Берковицем [184] в 1957 году из танталовых камер. Состав парогазовой фазы в интервале 2019–2314 К показал, что молекулы $TaO_{2(г)}$ и $TaO_{(г)}$ являются преобладающими над смесью порошков $Ta_2O_{5(т)} + Ta_{(т)}$. Испарение описывается следующими реакциями:

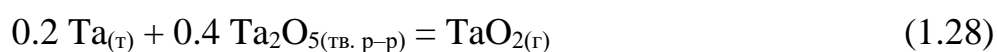
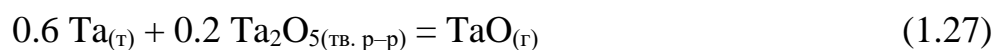


Расчет энтальпий реакций по третьему закону привел к следующим результатам, для реакции (1.25) $\Delta H^\circ_{298.15} = 610.0$ кДж/моль и (1.26) $\Delta H^\circ_{298.15} = 636.8$ кДж/моль. Также была рассчитана энергия диссоциации TaO 807.5 ± 83.7 ккал/моль. В 1961 году Ваугхан [185] провел исследование системы тантал–кислород и показал, что основным оксидом в твердом состоянии является Ta_2O_5 , остальные же оксиды, образующиеся в системе Ta_6O , Ta_4O , Ta_2O , являются промежуточными продуктами окисления тантала. В 1965 году Крикорян и Карпентер [186] масс-спектрометрическим методом в температурном интервале 1924–2268 К измерял и

Таблица 5. Энтальпия образования пентаоксида тантала, полученная методами калориметрии и ЭДС.

$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль	Метод	Литература
-1294	Калориметрия сжигания	169
-2086 ± 15	Калориметрия сжигания	170
-2010 ± 7	Калориметрический сжигания	171
-2033 ± 2	Калориметрический сжигания	172
-2092 ± 7	Калориметрия сжигания	173
-2045.4 ± 4.5	Калориметрия сжигания	174
-2037 ± 6	Калориметрия сжигания	175
-2047.2 ± 1.7	Калориметрия сжигания	176
-2008.3 ± 3.3	Калориметрия сжигания	177
-2043.9 ± 6.3	Калориметрия сжигания	178
-2041.4	ЭДС	179
-2028.0	ЭДС	180
-2041.4	ЭДС	181
-2038.0	ЭДС	182

давление пара над танталовой проволокой, обогащенной кислородом. В парогазовой фазе были обнаружены следующие ионы TaO^+ и TaO_2^+ , сделано предположение, что газообразные молекулы образуются по следующим реакциям



На основании полученных данных по третьему закону термодинамики была рассчитана теплота реакции



равная $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 730.1$ кДж/моль. Дроварт [187] в 1976 году масс-спектрометрическим методом определил парциальные давления молекул $\text{TaO}_{(г)}$, $\text{TaO}_{2(г)}$ над смесью тантала и пентаоксида тантала в температурном диапазоне 1880–2555 К. На основании полученных данных получены следующие зависимости парциальных давлений молекул (атм) $\text{TaO}_{(г)}$ для температурного интервала 1900–2115 К

$$\lg P(\text{TaO}) = -(32970 \pm 385)/T + (8.44 \pm 0.9) \quad (1.30)$$

для 2115–2527 К

$$\lg P(\text{TaO}) = -(30030 \pm 200)/T + (7.06 \pm 0.09); \quad (1.31)$$

для молекул $\text{TaO}_{2(г)}$ 1880–2115 К

$$\lg P(\text{TaO}_2) = -(32000 \pm 300)/T + (8.74 \pm 0.15) \quad (1.32)$$

для 2115–2527 К

$$\lg P(\text{TaO}_2) = -(28270 \pm 320)/T + (6.99 \pm 0.1) \quad (1.33).$$

Известные энтальпии образования и энергии диссоциации представлены в таблице 6.

Таблица 6. Энтальпии образования молекул оксидов тантала в газовой фазе.

Молекула	$\Delta_f H^\circ_0$ (кДж/моль)	D°_0 (кДж/моль)	Работа
$\text{TaO}_{(г)}$	247.0	808.1 ± 41.9	184
	259.6 ± 17	760.8 ± 20.9	186
	$226.9 \pm 12,6$	801.8 ± 12.6	176
$\text{TaO}_{2(г)}$	-178.4	–	184
	-184.2 ± 16.7	1567 ± 21	186
	-190.1 ± 18.8	1465.5 ± 18.8	187

Вывод.

Термодинамические характеристики пентаоксида тантала изучены достаточно хорошо, в своей работе мы использовали данные указанные в справочнике [183].

1.7. Система литий–кислород.

В конденсированной фазе двухкомпонентной системы Li–O присутствуют два термодинамически устойчивых соединения – Li₂O, Li₂O₂. (см. приложение 1 рис. 1.14) Li₂O описывается кристаллической структурой типа антифлуорита, пространственной структуры Fm3m [188-190] и плавится при температуре 1711 ± 5 К [191] данный результат подтверждают более ранние работы [192-194]. Li₂O₂ разлагается при температуре 613 К [195] на Li₂O и O₂. Теплоемкость Li₂O была определена калориметрическим методом растворения в воде в работах [26,196-200]. Термодинамические характеристики Li₂O достаточно хорошо и подробно изучены в работах [26, 196-198, 200], характеристики Li₂O₂ изучались в работах [196, 26, 201]. В таблице 7 приведены основные термодинамические характеристики оксидов лития.

Таблица 7. Известные термодинамические характеристики оксидов лития по данным литературы.

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль	S° Дж/(моль К)	Метод	Работа
Li ₂ O	-597.5 ± 1.3	–	Калориметрический (растворение в воде)	199
	-597.9 ± 0.3	–	Калориметрический (растворение в воде)	200
	-596.5 ± 0.7	–	Калориметрический (растворение в воде)	202
	-598.7 ± 2.1	–	Оценка(справочник)	26
	-597.0	26.5	Расчет CALPHAD	201
	–	38.0	Калориметрический	196
Li ₂ O ₂	-605.9	–	Калориметрический	203
	-632.6	–	Калориметрический	204
	-632.6 ± 8.4	56.5 ± 4.2	Оценка(справочник)	26
	-644.3	60.8	Расчёт CALPHAD	201

Первое фундаментальное исследование процесса парообразования оксида лития было выполнено в 1955 году Бревером и Маргрейвом [192] путем измерения потери веса ячейки Кнудсена. В своей работе авторы использовали платиновые эффузионные камеры с различными диаметрами эффузионных отверстий.

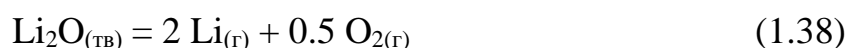
Авторами было выдвинуто предположение, что парогазовая фаза над оксидом лития состоит не только из атомов лития и молекул кислорода, а также в ней должны присутствовать молекулы либо Li_2O , либо LiO . В работе даны оценки энтальпий образования (кДж/моль) газообразных $\text{Li}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{LiO}_{(г)}$ ≥ -267.8 и $\geq +16.7$, и энергии диссоциации (кДж/моль) ≤ 828.4 и ≤ 389.1 , соответственно.

Первое масс–спектрометрическое исследование процесса парообразования оксида лития было проведено Берковицем, Чапкой и др. в 1959 году [205] эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1248–1534 К. В работе использовались платиновые эффузионные камеры. В качестве исходных реагентов авторы использовали карбонат лития с различным содержанием ^6Li . Показано, что пар над оксидом лития состоит из атомов Li и молекул Li_2O , O_2 , в опытах с образцами, обогащенными изотопом ^6Li , в газовой фазе были обнаружены также и молекулы LiO . Данное явление может быть связано с тем, что в образцах присутствовала примесь оксида натрия, что затрудняло определение состава газовой фазы на образцах с низким содержанием ^6Li . Эти авторы определили энтальпии следующих реакций



$\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.34) = 443.9$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.35) = 717.6$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.36) = 94.1$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.37) = 341.0$ кДж/моль по 3–му закону и $\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.34) = 484.9$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{298.15}(1.35) = 676.6$ кДж/моль по 2–му закону. Расхождения в значениях энтальпий реакции (1.34) и (1.35), полученные по 2–му и 3–му законам, примерно в 10.5%, авторы связывают с большим температурным градиентом внутри камеры. В работе предпочтение отдано расчету по 3–му закону термодинамики. В 1963 году Хильденбрандт [206] исследовал процесс испарения оксида лития торсионно–эффузионным методом. В работе использовались платиновые ячейки кубической формы с различной площадью эффузионных

отверстий. Каждая ячейка имела по 4 отверстия, по одному на каждую из 4 вертикальных граней. В качестве исходного материала авторы работы брали карбонат лития. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что парогазовая фаза над оксидом лития состоит в основном из Li_2O , содержание которого в паре порядка 60 моль%. Процесс парообразования может быть описан следующими реакциями:



По 2–му и 3–му законам термодинамики рассчитана теплота сублимации $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{Г})}$ $\Delta H_s^{\circ} = 396.6$, $\Delta H_s^{\circ} = 433.5 \pm 1.3$ кДж/моль, соответственно. Авторы работы отдают предпочтение величине теплоты сублимации, полученной по 3–му закону, как более надежному. В том же 1963 году в [207] провели исследование процесса парообразования оксида лития. В работе использовался времяпролетный масс–спектрометр, испарение проводили из платиновых и иридиевых камер Кнудсена. Образцы оксида лития различного изотопного состава были получены авторами путем разложения карбоната лития в вакууме при температуре 1473–1573К. В температурном диапазоне 1390–1640К над Li_2O были обнаружены следующие атомы и молекулы Li , O_2 , Li_2O , LiO . При исследовании испарения оксида лития из иридиевых ячеек в интервале температур 1680–1720К обнаружены также молекулы Li_2O_2 , интенсивность которых составляла примерно 0.1 от интенсивности ионов LiO при той же температуре. Энтальпии образования, рассчитанные по 3–му закону термодинамики, для молекул Li_2O , LiO , Li_2O_2 равны $\Delta_f H^{\circ} = -181.2 \pm 10.5$, 66.9 ± 20.9 , 115.1 ± 25.1 кДж/моль, соответственно. В 1972 году Хильденбрандт [208] провел масс–спектральное исследование Li_2O и LiAlO_2 из платиновых эффузионных ячеек Кнудсена. Было показано, что ион LiO^+ молекулярный $\text{LiO}_{(\text{Г})}$. Автором найдены энтальпии следующих реакций:



которые оказались равны $\Delta_f H_{298.15} = 161.5$, $\Delta_r H_{298.15} = 163.2 \pm 25.1$ и $\Delta_f H_{298.15} = 58.2$, $\Delta_r H_{298.15} = 66.9 \pm 33.5$ кДж/моль при расчете по 3–му и 2–му законам соответственно. Также в работе были определены энтальпии образования молекулярных ионов Li_2O^+ и LiO^+ $\Delta_f H_{298.15}^\circ = 431.4 \pm 21.3$ и $\Delta_f H_{298.15}^\circ = 884.9 \pm 19.7$ кДж/моль, соответственно. Кудо [209] в 1978 году провел масс–спектральное исследование парообразования $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ в температурном диапазоне 1300–1700К. В работе использовались камеры Кнудсена изготовленные из платины, молибдена, тантала и графита. При исследовании состава газовой фазы над оксидом лития из платиновой ячейки в газовой фазе обнаружены следующие атомы и молекулы: Li, Li_2 , LiO, Li_2O , Li_3O , Li_2O_2 . На основании этих данных авторами работы были получены следующие зависимости величин парциальных давлений (атм) компонентов газовой фазы над $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$:

$$\ln p_{\text{Li}} = -(41.90 \pm 0.84) 10^3/T + (16.32 \pm 0.55), \quad (1.42)$$

$$\ln p_{\text{Li}_2} = -(61.35 \pm 6.04) 10^3/T + (20.06 \pm 3.72), \quad (1.43)$$

$$\ln p_{\text{LiO}} = -(45.74 \pm 2.66) 10^3/T + (14.30 \pm 1.75), \quad (1.44)$$

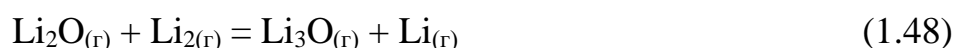
$$\ln p_{\text{Li}_2\text{O}} = -(47.53 \pm 0.47) 10^3/T + (19.42 \pm 0.31), \quad (1.45)$$

$$\ln p_{\text{Li}_3\text{O}} = -(59.42 \pm 1.67) 10^3/T + (20.89 \pm 1.05), \quad (1.46)$$

$$\ln p_{\text{Li}_2\text{O}_2} = -(69.29 \pm 4.31) 10^3/T + (25.88 \pm 2.70) \quad (1.47)$$

Значения парциального давления $p_{\text{Li}_2\text{O}}$ (атм) хорошо согласуются с данными Хильденбрандта и Уайта [207, 208], однако в исследовании Берковица [205] значение давления в 10 раз ниже. В [209] были получены энтальпии образования и энергии диссоциации (кДж/моль) следующих молекул в газовой фазе LiO, Li_2O , Li_3O , Li_2O_2 равные $\Delta_f H_0^\circ = 34.7 \pm 13.8$, -177.0 ± 4.6 , -202.5 ± 23.4 , -299.2 ± 31.0 , $D_0^\circ = 373.2 \pm 13.8$, 746.0 ± 4.6 , 932.6 ± 23.4 , 1115.0 ± 31.0 соответственно. Кроме испарения оксида лития авторами работы проведены исследования взаимодействия Li_2O с материалом камер, изготовленных из молибдена, тантала и графита. В ходе экспериментов показано, что парциальное давление Li_2O при испарении из молибденовой и танталовой ячейки в восемь раз ниже, чем при испарении из платиновой. Исследование испарения $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$ из графитовой камеры показало, что

в газовой фазе наблюдались только атомарный литий и молекулы CO и CO₂, причем состав парогазовой фазы был следующим: 74.5% CO, 22.0% Li и 3.2% CO₂. В 1979 году Ву (Wu) [210] масс-спектрометрическим методом на квадрупольном масс-спектрометре провел исследование оксида лития, используя эффузионные камеры Кнудсена из платины, молибдена и тантала. В качестве исходного материала авторами взят оксид лития, предварительно прокаленный в вакуумной печи при температуре 873–973 К в течение 6–7 часов. В исследуемом оксиде лития присутствовали примеси натрия и калия, что было подтверждено в последующих масс-спектральных экспериментах. В температурном диапазоне 1170–1270 К наблюдались сигналы Na⁺ и K⁺, однако стоит отметить, что при температуре выше 1270К они не были обнаружены. При температурах выше 1370 К регистрировались ионы на следующих массовых числах 35, 36, 37, 45, 46, что соответствует, по утверждению авторов, Li₃O и Li₂O₂. Были найдены энтальпии следующих реакций:



Значения энтальпии реакции (1.48), рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики, равны $\Delta_r H^{\circ}_0 = -147.3 \pm 44.8$ и $\Delta_r H^{\circ}_0 = -98.6 \pm 3.2$ кДж/моль соответственно. Для (1.49) $\Delta_r H^{\circ}_0 = 192.9 \pm 1.7$ и $\Delta_r H^{\circ}_0 = 180.5 \pm 6.7$ кДж/моль по 2-му и 3-му закону соответственно. Используя полученные энтальпии реакций, авторами найдена энергия атомизации молекулы Li₃O $D^{\circ}_0(\text{Li}_3\text{O}) = 956.9 \pm 8.4$ кДж/моль. Для молекулы Li₂O₂ авторами также были рассчитаны энтальпии реакций (1.50), (1.51) по 2-му и 3-му законам с учетом различного строения молекулы



Значения энтальпии (кДж/моль) реакции (1.50) без учета связи O–O $\Delta_r H^{\circ}_0 = -119.12 \pm 24.27$ и $\Delta_r H^{\circ}_0 = -215.22 \pm 3.51$, для той же реакции только с учетом связи O–O $\Delta_r H^{\circ}_0 = -119.12 \pm 24.27$ и $\Delta_r H^{\circ}_0 = -155.10 \pm 2.18$ по 2-му и 3-му закону соответственно. Для (1.51) без учета связи O–O $\Delta_r H^{\circ}_0 = 66.94 \pm 18.83$ и $\Delta_r H^{\circ}_0 = -$

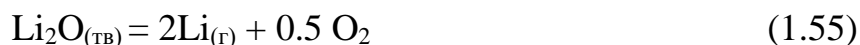
21.84 ± 2.76 кДж/моль, для той же реакции только с учетом связи О–О $\Delta_f H^{\circ}_0 = 66.94 \pm 18.83$ и $\Delta_f H^{\circ}_0 = 38.07 \pm 1.50$ кДж/моль по 2–му и 3–му закону соответственно. Используя полученные энтальпии реакций (1.50, 1.51) авторами работы найдены энергии атомизации молекулы Li_2O_2 $D^{\circ}_0(\text{Li}_2\text{O}_2) = 1167.75 \pm 16.74$ и $D^{\circ}_0(\text{Li}_2\text{O}_2) = 1143.91 \pm 16.74$ кДж/моль без учета связи О–О и с учетом этой связи соответственно. Рекомендованное значение энергии атомизации получено с учетом связи О–О в молекуле Li_2O_2 . В заключение рассчитаны энтальпии образования молекул Li_2O_2 и Li_3O $\Delta_f H^{\circ}_0(\text{Li}_2\text{O}_2) = -410.0 \pm 50.2$ и $\Delta_f H^{\circ}_0(\text{Li}_3\text{O}) = -228.0 \pm 41.8$ кДж/моль соответственно. В 1979 году Икеда и др. [211] провели исследование испарения оксида лития на высокотемпературном масс-спектрометре с секторным магнитным полем, используя камеры из платины, никеля, тантала, ниобия и молибдена. Работы проводились в температурном диапазоне 1234–1613К. При исследовании процессов испарения оксида лития в этих условиях основными компонентами газовой фазы были Li, O_2 , Li_2O . В ходе проведенных экспериментов получены следующие зависимости величин парциальных давлений (Па) компонентов газовой фазы от температуры:

$$\lg p_{\text{Li}} = -(19.02 \pm 0.21) \times 10^3 / T + (12.22 \pm 0.14), \quad (1.52)$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = -(17.80 \pm 0.58) \times 10^3 / T + (10.62 \pm 0.38), \quad (1.53)$$

$$\lg p_{\text{Li}_2\text{O}} = -(20.10 \pm 0.24) \times 10^3 / T + (12.93 \pm 0.16). \quad (1.54)$$

По 2–му и 3–му законам термодинамики авторы [215] рассчитали энтальпии следующих реакций:



Для реакции (1.55) значения $\Delta_f H^{\circ}_0 = 903 \pm 14$ кДж/моль и $\Delta_f H^{\circ}_0 = 909 \pm 4$ кДж/моль, а для реакции (1.56) $\Delta_f H^{\circ}_0 = 407 \pm 5$ кДж/моль и $\Delta_f H^{\circ}_0 = 425 \pm 3$ кДж/моль по 2–му и 3–му законам соответственно. Полученные авторами данные позволили рассчитать энтальпию образования молекулы $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{г})}$ $\Delta_f H^{\circ}_0 = -168$ кДж/моль. Помимо исследования испарения оксида лития авторами проведены опыты по исследованию взаимодействия камер из различных тугоплавких материалов с

оксидом лития. Кимура [212] в 1980 году провел масс–спектральное исследование процессов парообразования оксида лития из платиновых ячеек Кнудсена в диапазоне температур 1225–1507 К. В газовой фазе обнаружены атомы и молекулы: Li, Li₂, LiO, Li₂O, Li₂O₂, Li₃O и O₂. На основании полученных данных авторами

Таблица 8. Энтальпии образования и энергии диссоциации LiO_(г), Li₂O_(г), Li₃O_(г), Li₂O_{2(г)}.

Молекула	$\Delta_f H^{\circ}_0$ (кДж/моль)	D°_0 (кДж/моль)	Работы
LiO _(г)	–	341.0	[205]
	66.9±20.9	338.9	[207]
	69.0±6.3	336.8±6.3	[208]
	34.7±13.8	373.2±13.8	[209]
	76.8±8.5	329.1±8.5	[212]
	84.7±20.9	–	[213]
Li ₂ O _(г)	–	717.6	[205]
	-182.8±10.5	748.8	[207]
	-177.0±4.6	746.0±4.6	[209]
	-168	–	[211]
	-168.1±6.3	717.5±5.0	[214]
	-133.1±10.5	698.2±10.5	[212]
	-165.7±10.5	–	[213]
Li ₃ O _(г)	-202.5±23.4	932.6±23.4	[209]
	-228.0±41.8	958.1±41.8	[210]
	-195.5±48.6	919.6±48.6	[213]
Li ₂ O _{2(г)} без учета связи O–O	-299.2±31.0	1115.0±31.0	[209]
	-351.5±16.7	1167.3±16.7	[210]
	-240.6±25.1	–	[207]
	-222.6±13.0	1034.4±13.0	[212]
	-240.8±16.7	–	[213]
Li ₂ O _{2(г)} с учетом связи O–O	-410.0±50.2	1225.9±50.2	[210]
	-275.2±23.7	1087.0±23.7	[212]

найлены уравнения зависимости величин парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры в двух диапазонах:

$$\lg p_{\text{Li}} = (12.46 \pm 0.27) - (19.50 \pm 0.37)10^3/T, \quad (1.57)$$

$$\lg p_{\text{LiO}} = (11.46 \pm 0.20) - (21.35 \pm 0.27)10^3/T, \quad (1.58)$$

$$\lg p_{\text{Li}_2\text{O}} = (13.39 \pm 0.29) - (22.52 \pm 0.39)10^3/T \quad (1.59)$$

при T=1225–1507К,

$$\lg p_{\text{Li}_3\text{O}} = (14.25 \pm 0.54) - (27.39 \pm 0.76)10^3/T, \quad (1.60)$$

$$\lg p_{\text{Li}_2\text{O}_2} = (10.68 \pm 0.29) - (23.21 \pm 0.41)10^3/T, \quad (1.61)$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = (10.11 \pm 0.22) - (17.85 \pm 0.34)10^3/T \quad (1.62)$$

при $T=1329-1507\text{K}$.

Кроме того, авторами этой работы рассчитаны энтальпии образования оксида лития $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -592.6 \pm 8.6$ кДж/моль и молекул в газовой фазе, значения которых представлены в таблице 8.

Вывод.

Есть большое количество работ по исследованию процессов парообразования оксида лития. В качестве эталонных нами были выбраны работы [209–212, 214] как хорошо согласующиеся между собой.

1.8 Система $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--Li}_2\text{O}$.

Танталаты и ниобаты лития являются одними из самых интересных и перспективных полифункциональных материалов в электронике. LiNbO_3 и LiTaO_3 представляют наибольший интерес среди соединений, образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$. Эти смешанные оксиды являются сегнетоэлектриками и обладают уникальной комбинацией электрооптических, акустических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных оптических показателей, что делает их подходящими материалами для применения в акусто- и оптоэлектронике, оптике и лазерной технике, системах связи и автоматики и т.д. [215–227]. На основе LiTaO_3 создан и запатентован материал твердого электролита для литий-ионных перезаряжаемых батарей [228]. Танталаты и ниобаты лития стехиометрии $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ta}(\text{Nb})_2\text{O}_5 = 1:3$ исследованы в меньшей степени. Перспективы использования подобных соединений в качестве анодного материала в литий-ионных батареях связаны с двухэлектронным переходом $\text{M}^{5+} \rightarrow \text{M}^{3+}$, благодаря которому может быть достигнута высокая емкость батареи [229]. Недавно появилось сообщение, что кристаллический гептатанталат лития Li_7TaO_6 [230] согласно теоретическим расчетам должен характеризоваться высокой литий-ионной проводимостью. Часто синтез танталатов лития в виде объемных

монокристаллов или тонких пленок [231–234] содержит высокотемпературную стадию, когда процессами сублимации уже нельзя пренебрегать, поэтому весьма актуальны исследования процессов парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Для создания литий ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками на основе танталатов лития необходимы знания термодинамических характеристик всех смешанных оксидов, образующихся в этой системе.

Первые подробные работы по фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ проведены Росом и др. в 1973–1975 годах [235–237]. (см. приложение 1 рис. 1.15) На основании проведенных исследований в диапазоне составов от 0 до 70 моль% Li_2O было показано, что в системе существует область твердого раствора, содержащая до 5 моль% оксида лития, и два соединения LiTa_3O_8 (1:3) $T_{\text{пл}}=1873\text{K}$ и LiTaO_3 (1:1) $T_{\text{пл}}=1883 \pm 5\text{K}$. Наиболее полную фазовую диаграмму, по всей видимости, в 1981 году представили Мартел и Рос [238] (рис. 6). Согласно последним работам [238, 239] в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ образуется пять сложных оксидов Li_7TaO_6 (7:1), Li_5TaO_5 (5:1), Li_3TaO_4 (3:1), LiTaO_3 (1:1) и LiTa_3O_8 (1:3), находящиеся в равновесии до 900°C с шестью гетерогенными областями [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_7\text{TaO}_6$] (I), [$\text{Li}_7\text{TaO}_6 + \text{Li}_5\text{TaO}_5$] (II) и [$\text{Li}_5\text{TaO}_5 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$] (III), [$\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3$] (IV), [$\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8$] (V) и [$\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5$] (VI). Выше этой температуры соединение (5:1) становится неустойчивым и оставшиеся четыре соединения разделены пятью гетерогенными областями [$\text{Li}_7\text{TaO}_6 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$], [$\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3$], [$\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8$], [$\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5$]. Причем, в температурном интервале $600-1800^\circ\text{C}$ наблюдается заметная растворимость (до 5 моль% Li_2O) оксида лития в оксиде тантала. Необходимо отметить, что соединение (1:1) характеризуется широкой областью гомогенности от 52 до 48 моль% Li_2O .

Работы по изучению термодинамических характеристик этой системы не проводились. Стандартная энтальпия образования известна только для соединения LiTaO_3 $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -1415.9 \pm 2.3$ [240], $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -1420.2 \pm 2.3$ [241] кДж/моль.

Вывод.

Термодинамические характеристики танталатов лития не были достаточно хорошо исследованы. В литературе имелись только данные об энтальпии образования LiTaO_3 . Прямых измерений основных термодинамических характеристик, главным образом, процессов парообразования системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ не проводилось.

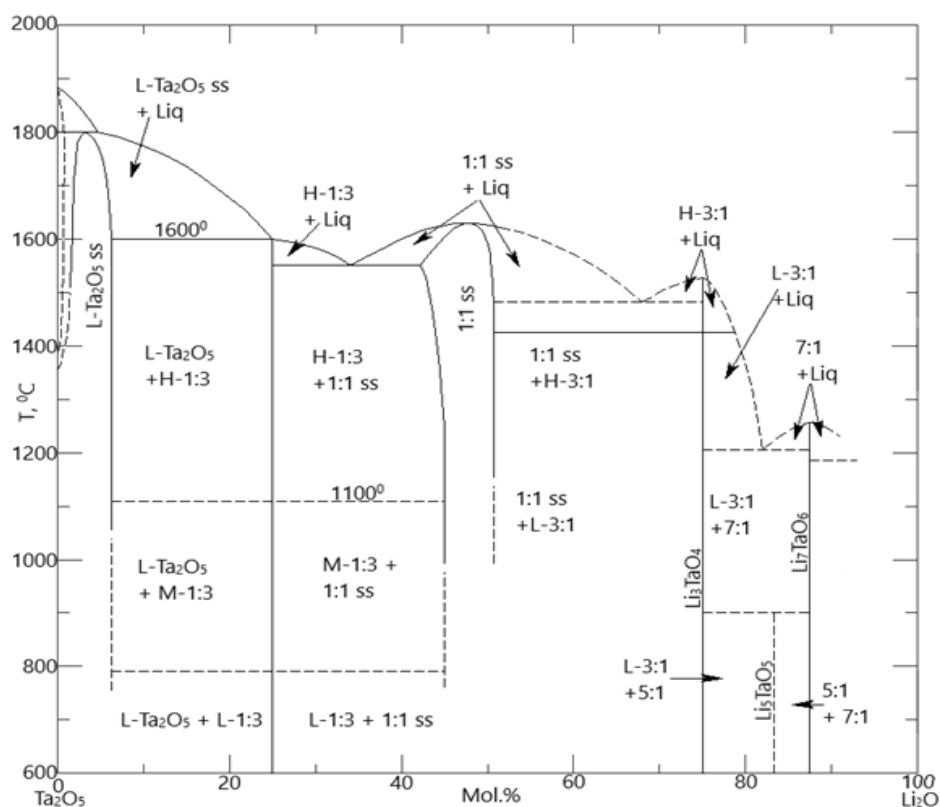


Рисунок 6. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

1.9. Система свинец–кислород.

Фазовая диаграмма системы $\text{Pb}-\text{O}$ изучалась в работах [242–244]. Первая работа по этой тематике проводилась в 1963 году Вайтом и Дочилом [242] при давлениях от 0 до 60000 атмосфер и температурах от 100 до 600°C . По всей видимости, наиболее полная фазовая диаграмма получена Рисольдом [244] методом термодинамического моделирования на основании различных термодинамических данных. (см. приложение 1 рис. 1.16) По результатам этих

работ в системе существуют следующие оксиды: Pb_3O_4 , $Pb_{12}O_{17}$, $Pb_{12}O_{19}$, PbO_2 и PbO [242–244]. Оксид свинца II образует две полиморфные модификации низкотемпературную α - PbO (свинцовый глет или красный монооксид Pb) и высокотемпературную β - PbO (массикот или желтый монооксид Pb). Температура фазового перехода варьируется в пределах от 490 до 600°C [243]. Температура плавления желтого оксида свинца 1159 ± 5 К [26, 247]. Значения энтальпии образования PbO найденные методами калориметрии и ЭДС представлены в таблице 9.

Таблица 9. Энтальпии образования желтого оксида свинца II.

$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (кДж/моль)	Метод	Работа
-217.3 ± 0.5	ЭДС	[245]
-218.0 ± 0.8	ЭДС	[246]
-218.0 ± 0.6		[26]
-218.0 ± 1.5	Калориметрия растворения PbO (желт.) в растворах HNO_3	[248]
-218.0 ± 0.6	Калориметрический (калориметр с горячей зоной)	[249]
-218.5 ± 0.8	Калориметрический	[250]
-218.1 ± 0.5		[183]

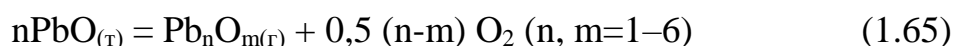
Состав газовой фазы над системой Pb – O был впервые исследован Фазером [251] в 1929 году, методом потока в температурном диапазоне 1023–1173 К, определена температура кипения PbO , которая оказалась равна 1745 К. Ричардсон [252] методом Кнудсена изучали испарение оксида свинца из иридиевых эффузионных камер в диапазоне температур 1373–1473 К. Хорбе и Кнаке [253] в 1959 году методом потока определили давление пара над PbO в температурном диапазоне 1198–1326 К, зависимость общего давления насыщенного пара (мм рт.ст.) от температуры над системой может быть описана следующим уравнением:

$$\lg p_{\text{общ}} = -(11583/T) - 2.768 \lg T + 18.1343 \quad (1.63).$$

Кнаке и Прешер [254] нашли температурную зависимость общего давления пара над PbO, исследуя его испарение из родиевого тигля методом Кнудсена, которая имеет следующий вид:

$$\lg p_{\text{общ}} = -(13858/T) + 11.255 \quad (1.64)$$

В работах [252–254], исследуя испарение PbO, авторы работ полагали, что в парогазовой фазе присутствуют только молекулы PbO, что, как показали дальнейшие работы, являлось ошибочным предположением и приводило к неточностям в определении величины давления пара. В 1965 году Дроварт [255, 256] и коллеги масс–спектрометрическим методом в области 1000–1150 К изучили испарение PbO, в работе применялись эффузионные камеры из никеля, платины и оксида циркония. Установлено, что в парогазовой фазе присутствовали следующие молекулы: PbO, Pb₂O, Pb₂O₂, Pb₃O₂, Pb₃O₃, Pb₄O₄, Pb₅O₅, Pb₆O, а также атомы и молекулы Pb_(г), O_{2(г)}. Таким образом, авторы работы показали, что испарение монооксида свинца описывается следующими реакциями:



По 2–му закону термодинамики рассчитаны энтальпии следующих реакций: Pb₂O_{2(г)}=2PbO_(г), Pb₃O_{3(г)}=3PbO_(г), Pb₄O_{4(г)}=4PbO_(г) Δ_гH°_{298.15} = 265.3 ± 16.7, Δ_гH°_{298.15} = 528.9 ± 25.1, Δ_гH°_{298.15} = 845.2 ± 41.8 кДж/моль соответственно, а также определена энергия диссоциации PbO D°₀(PbO) = 369.9 ± 5.9 кДж/моль. Кнаке и др. [257] в своей работе продолжили изучение желтого оксида свинца методом масс–спектрометрии в диапазоне температур 838–1018К. Авторы использовали электрохимические ячейки Кнудсена из оксида циркония. По 3–му закону термодинамики рассчитана стандартная энтальпия образования красного оксида свинца Δ_гH°_{298.15} = -221.2 ± 1.2 кДж/моль, а также получена стандартная энтальпия образования фазы массикота методом ЭДС Δ_гH°_{298.15} = -218.7 ± 0.8 кДж/моль. Авторы работы [258] провели исследование желтого оксида свинца из платиновых ячеек Кнудсена при температуре 1020К. В парогазовой фазе были зарегистрированы молекулы PbO, Pb₂O, Pb₂O₂, Pb₃O₂, Pb₃O₃, Pb₄O₄, O₂ и атомы Pb.

Последующее изучение оксида свинца проводилось в 1997 году Поповичем [259] масс–спектрометрическим методом в температурном диапазоне 890–1100 К из платиновых эффузионных камер. В работе [259] рассчитаны энтальпии образования молекул в газовой фазе общей формулы Pb_nO_n ($n=1, 2, 3, 4$), а также определены их некоторые термодинамические характеристики. Последняя работа по исследованию испарения оксида свинца выполнена Кобертсом [260] и его коллегами в 2019 году эффузионным методом Кнудсена с масс–спектральным анализом газовой фазы из иридиевой камеры в температурном диапазоне 810–1040 К. В парогазовой фазе над оксидом свинца были найдены только молекулы $PbO_{(г)}$, O_2 и атомы $Pb_{(г)}$. Полученный результат не согласуется с большинством проведенных ранее исследований.

Вывод.

Термодинамические характеристики оксида свинца изучены достаточно хорошо. Однако следует обратить внимание на различия в составе газовой фазы над оксидом свинца (II) в некоторых работах, что может быть связано с методическими ошибками при проведении исследований.

1.10. Система цинк – кислород.

Фазовая T–x диаграмма системы цинк–кислород, полученная на основании известных литературных данных, представлена в работе [261]. (см. приложение 1 рис. 1.17) В системе цинк – кислород согласно [261, 265] образуется только два оксида ZnO и ZnO_2 . Монооксид цинка обладает гексагональной структурой типа вюрцита пространственной группы Pb_3mc [261, 265], с температурой плавления 2250 ± 30 К [262, 266]. Значение теплоемкости оксида цинка $c_p^o(298.15\text{ К}) = 40.42$ Дж/моль К, принятое в справочнике [183], на основании работ [263, 264]. Значения стандартной энтальпии образования ZnO , полученные различными калориметрическими методами, представлены в таблице 10.

Первая работа по исследованию испарения оксида цинка была проведена Файзером и его коллегами [251] методом потока в 1929 году. Авторы полагали, что

процесс парообразования сопровождается переходом в газовую фазу молекулы ZnO. Следует отметить, что данное предположение не найдет подтверждения в последующих исследованиях. В 1968 году Дроварт [271] в своей работе проанализировал имеющиеся данные и пришел к выводу, что сублимация оксида цинка протекает по следующей реакции:



Таблица 10. Значения стандартной энтальпии образования ZnO.

$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль	Метод	Работа
-350.5 ± 0.3	Калориметрический, растворение ZnO в HCl и HClO ₄	[265, 269]
-348.1 ± 1.1	Калориметрический, растворение ZnO в HCl	[266, 270]
-348.3 ± 1.3	Калориметрический, растворение ZnO в HCl	[267, 271]
-350.1 ± 1.0	Калориметрический, растворение ZnO в HCl	[268, 272]
-354.7 ± 1.0	Калориметрический, сжигания	[269, 273]
-347.7 ± 1.0	Калориметрический, растворение ZnO в HCl	[270, 274]

Другие исследования [272] показали, что оксид цинка сублимируется конгруэнтно с переходом в газовую фазу в виде атомов Zn и молекул O₂. В этой же работе рассчитана энергия диссоциации ZnO ≤ 384.9 кДж/моль и энтальпия образования ZnO $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -348.1 \pm 0.4$ кДж/моль. В работе [273] показано, что сублимация ZnO протекает конгруэнтно с переходом в газовую фазу атомов Zn и молекул O₂, по реакции 1.67. В этом исследовании использовали ячейки Кнудсена из оксида алюминия и кварца, с различными отношениями $S_{\text{исп}}/S_{\text{эф}}$. Обнаружено, что кварц оказывает влияние на скорость испарения оксида цинка, снижая ее. Исследование, проведенное в работе [274] так же показало, что сублимация ZnO

происходит конгруэнтно. По аналогии с работой [273] авторы использовали эффузионные камеры из оксида алюминия и кварца с различным отношением $S_{\text{исп}}/S_{\text{эф}}$. Полученные данные позволили получить предельные энергии диссоциации $ZnO \leq 276.1$ кДж и $Zn_2O \leq 531.37$ кДж, что подтверждает результаты, полученные в работе [273]. При испарении оксида цинка из кварцевых камер авторами было замечено снижение парциального давления Zn. Это позволило выдвинуть предположение, что поверхность ZnO в ячейке покрывается тонким слоем кварца, в этом случае лимитирующей стадией процесса является диффузия цинка сквозь SiO₂. Авторы работы [275], изучая термическое разложение оксида цинка масс–спектральным методом, подтвердили, что сублимация происходит конгруэнтно. В результате получены выражения для константы равновесия реакции (1.67) (атм^{3/2})

$$\lg K_p = -(20250/T) + 8.00 \quad (1.68)$$

и зависимость стандартной энергии Гиббса (кДж/моль) от температуры

$$\Delta G^\circ = 387.71 - 0.153 T \quad (1.69).$$

Гарде и Хиршвальд [276], исследуя методом высокотемпературной масс–спектрометрии процессы сублимации оксида цинка из оксида алюминия, нашли энтальпию реакции (1.67) $\Delta_f H^\circ_{298.15} = 474.8 \pm 17.0$ кДж/моль, энтальпию образования $ZnO_{(тв)}$ $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -343.6 \pm 17$ кДж/моль и энергию атомизации $\Delta_{at} H^\circ_{298.15} = 362.1$ кДж/моль. Авторы работы также рассчитали энергию диссоциации $ZnO_{(г)}$ 280.1 ± 1.4 и 277.6 ± 28 кДж/моль по 3–му и 2–му законам соответственно.

Вывод.

Термодинамические характеристики оксида цинка(II) изучены хорошо, в своей работе мы приняли значение $\Delta_f H^\circ_{298.15}(ZnO_{(тв)}) = -350.6 \pm 0.3$ кДж/моль, указанное в справочнике [241].

1.11. Система PbO–ZnO.

Оксиды свинца и цинка – одни из возможных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава [277–279]. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно привести к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой PbO–ZnO.

В литературе нет упоминания о полной P–T–x фазовой диаграмме системы PbO–ZnO. Достаточно хорошо изучено только T–x сечение. Баулек и Мак–Дауэлл в 1963 году [280], проведя исследование системы PbO–ZnO методом термического анализа на воздухе, получили первое T–x сечение системы с температурой эвтектики $861 \pm 2^\circ\text{C}$ и координатой 11 моль% ZnO. (см. приложение 1 рис. 1.18) Также в работе говорится о существовании достаточно широкой области твердого раствора оксида цинка в оксиде свинца. Фишер [281], методом ДТА определил температуры ликвидуса расплава оксида свинца, содержащего до 3.1 моль% оксида цинка, однако полученные результаты не согласуются с последующими работами. Жак [282] (см. приложение 1 рис. 1.19) в своем исследовании показал, что температура эвтектики находится в пределах от 850 до 870°C, что согласуется с результатами, полученными в [280]. Кроме того, методом электронно-зондового рентгенофазового микроанализа образцов, отожженных при субсолидусных температурах, обнаружено наличие твердого раствора ZnO в PbO. На основании полученной экспериментальной информации и данных исследования тройной системы PbO–ZnO–SiO₂ в диапазоне составов с низким содержанием кремнезема, получена фазовая диаграмма, представленная в работе [282]. По всей видимости, наиболее полная T–x диаграмму получена в работе [287], где на основании проведенных исследований ликвидуса системы в диапазоне температур 870–

1300°C уточнили имеющиеся данные [282] (см. рис. 7). Как видно из рассмотренных исследований в системе в твердой фазе отсутствуют смешанные оксиды, существует только твердый раствор оксида цинка в оксиде свинца.

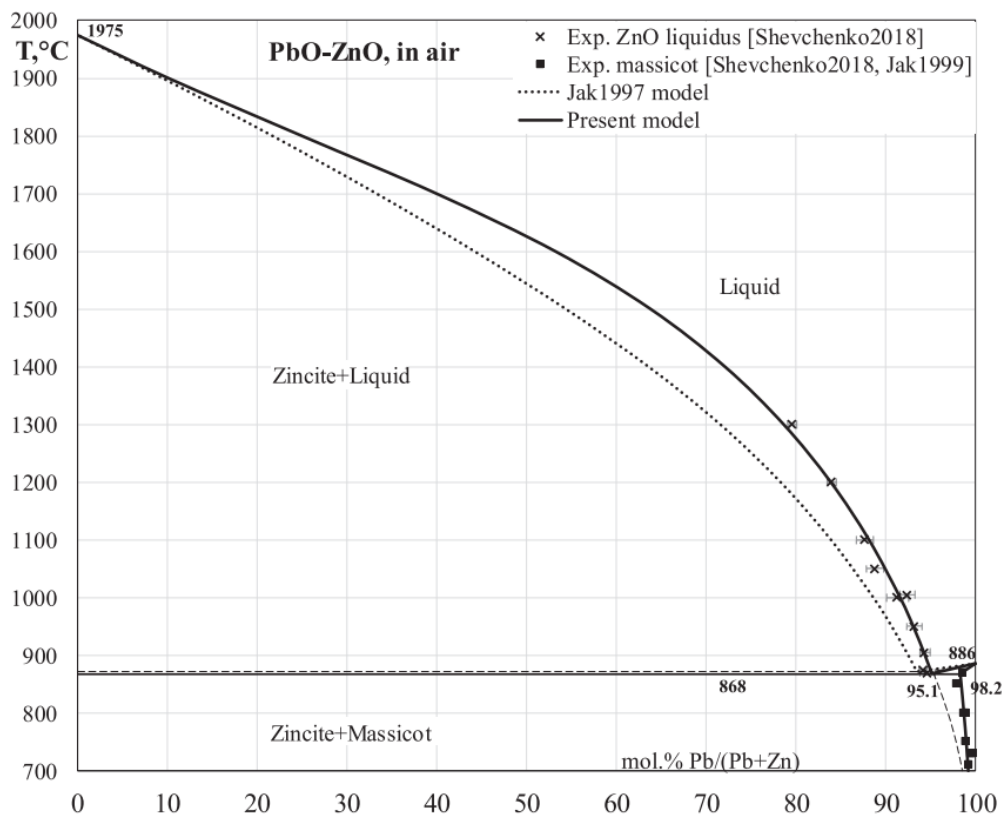


Рисунок 7. Фазовая диаграмма системы PbO–ZnO [282, 283].

Состав газовой фазы над системой исследовался в работах Семенихина [284]. По данным этой работы в насыщенном паре над системой присутствуют молекулы, характерные для насыщенного пара чистого монооксида свинца. Испарение проводилось из платиновых эффузионных камер в интервале температур 1080–1200К. Энтальпия смешения PbO, при составе расплава 10 моль% ZnO, равна 2.8 ± 5.4 кДж/моль.

Вывод.

В литературе имеются данные только об энтальпии смешения оксида свинца (II) при составе расплава 90 моль% PbO. Прямых измерений основных

термодинамических характеристик, главным образом, процессов парообразования системы, практически, не проводилось.

1.12. Система ниобий – кислород.

В системе ниобий–кислород элемент ниобий может находиться в четырех степенях окисления: 0, 2+, 4+ и 5+. Как правило, эти зарядовые состояния связаны с фазами металлического Nb и оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. Сложность рассматриваемой системы связана с существованием ряда стехиометрических и нестехиометрических фаз, многие из которых имеют несколько полиморфных форм, а некоторые являются метастабильными. Определенную трудность представляет синтез чистых и стехиометрических фаз. Контролировать, устанавливать и определять небольшие отклонения от стехиометрии в оксидах ниобия довольно трудно, поскольку структура этих фаз может быть чрезвычайно схожей, а точное количественное определение кислорода технически сложная задача. Первые исследования в области оксидов ниобия были проведены Брауэром в 1940 году [285], а первая фазовая диаграмма была представлена в 1960 году в работе [286]. (см. приложение 1 рис. 1.20) Последующие исследования фазовой диаграммы мало чем отличались от работы [286]. Одна из самых последних работ, представленная в 2006 году [287], показана на рис. 8, согласно которой в системе Nb–O существуют четыре термодинамически стабильные фазы (Nb, NbO, NbO₂ и Nb₂O₅) с очень узкими однофазными полями и пренебрежимо малыми отклонениями от точной стехиометрии [286, 287]. Однако следует учитывать, что эта фазовая диаграмма является неполной, поскольку она не описывает образование стабильных нестехиометрических фаз при комнатной температуре и образование различных полиморфных форм.

Кроме того, согласно работам [288, 289] существуют следующие метастабильные соединения Nb₁₂O₂₉ (12:29), Nb₂₂O₅₄ (11:27), Nb₄₇O₆₂ (47:62), Nb₂₅O₆₂ (25:62), Nb₅₃O₁₃₂ (53:132).

Первая работа [290] по определению стандартной энтальпии образования Nb_2O_5 была выполнена в 1907 г методом колориметрии сжигания металлического ниобия (колумбия) в кислороде и получено значение -1852.7 кДж/моль. В последующие пятьдесят лет появилось несколько calorиметрических работ [291-296], посвященных этой теме, результаты которых не согласовывались друг с другом, что могло быть связано как с чистотой использованных реагентов (Nb , O_2), так и с неполным сгоранием ниобия и образованием нестехиометрических оксидов $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$.

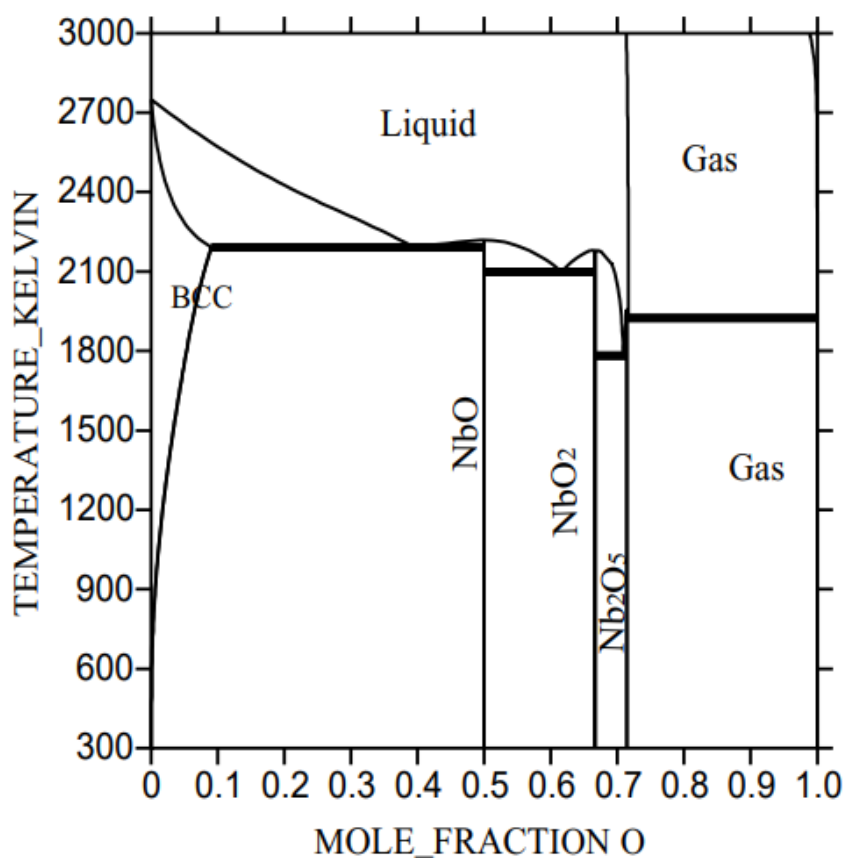


Рисунок 8. Фазовая диаграмма системы Nb–O [287].

Однако в начале шестидесятых годов, практически одновременно появились calorиметрические работы [298, 300], по определению величин стандартных энтальпий образования пентаоксида ниобия, значения которых, с учетом доверительных интервалов совпадали друг с другом. Окончательные результаты calorиметрических исследований представлены в таблице 11. Теплоемкость Nb_2O_5

согласно справочнику [183] $c_p(298.15) = 131.95$ Дж/моль К и описывается следующим уравнением (Дж/моль К) $c_p^\circ(T) = -22.754 + 648.992 \cdot 10^3 T + 21.868 \cdot 10^5 T^{-2} - 798.742 \cdot 10^{-6} T^2 + 423.495 \cdot 10^{-9} T^3 - 77.695 \cdot 10^{-12} T^4$.

Таблица 11. Стандартная энтальпия образования Nb_2O_5 .

$\Delta_f H^\circ_{298.15}$	Метод	Работы
-1835 ± 80	Калориметрический сжигания	[290]
-1938 ± 9	Калориметрический сжигания	[291]
-1904 ± 2	Калориметрический сжигания	[292]
-1977 ± 7	Калориметрический сжигания	[293]
-1980 ± 3 -1903 ± 3	Калориметрический сжигания	[294]
-1918 ± 20	Калориметрический сжигания	[295]
-1904 ± 3	Калориметрический сжигания	[296]
-1900 ± 7	Калориметрический сжигания	[297]
-1897.9 ± 3.0	Калориметрический сжигания	[298]

Важно отметить, что последние два значения стандартной энтальпии образования кристаллического $\beta-Nb_2O_5$ включены в фундаментальные справочные издания ТКВ и [26]. В работе [299], используя калориметр типа Тиан–Кальве, были исследованы реакции окисления различных оксидов ниобия при $T = 920$ К при давлении кислорода 7.0×10^4 Па согласно реакции



Такая постановка эксперимента позволила авторам найти стандартные энтальпии образования (кДж/моль) пяти кристаллических оксидов ниобия $\Delta_f H^\circ_{298.15}(NbO) = -426.2 \pm 5.1$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(NbO_2) = -792.7 \pm 4.2$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(NbO_{2.421}) = -930.2 \pm 1.4$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(NbO_{2.47}) = -942.9 \pm 0.6$, $\Delta_f H^\circ_{298.15}(NbO_{2.485}) = -945.6 \pm 0.3$. Испарение Nb_2O_5 исследовалось в работах [300–302]. На основании проведенных экспериментов,

авторы работы [300] пришли к выводу, что при сублимации пентаоксида ниобия в температурном интервале 1489–1905 К, происходит его термическая диссоциация и процесс паробразования может быть описан следующей реакцией:



В 1974 [301] году в рамках работы по исследованию фазовых равновесий в системе Nb–O было проведено термогравиметрическое исследование образцов Nb₂O₅ в температурном диапазоне 800–1100°С в восстановительной и окислительной атмосферах. Были обнаружены две промежуточные метастабильные фазы Nb₁₂O₂₉ и Nb₃₂O₇₉. Матсуи и др. [302] в 1983 году изучали (сублимацию) процессы парообразования Nb₂O₅, в температурном диапазоне 1726–2271К, на времяпролетном масс–спектрометре из вольфрамовых ячеек Кнудсена. Авторами подтверждены результаты работы [300], а также получено уравнение зависимости парциального давления NbO_{2(г)} над Nb₂O_{5(тв)}:

$$\log p = -(1.456 \pm 0.088) * 10^4 / T + (6.900 \pm 0.504) \quad 1.72$$

при $1726 \leq T \leq 1767$ К.

В газовой фазе над пентаоксидом ниобия по данным работы [302] присутствуют следующие молекулы NbO_{2(г)}, NbO_(г) и O_{2(г)}. Однако, стоит заметить, что по утверждению Матсуи и др. основным компонентом газовой фазы является NbO_{2(г)}, давления же остальных компонентов парогазовой фазы были ниже предела обнаружения и не измерялись.

Вывод.

Термодинамические характеристики системы ниобий – кислород достаточно хорошо изучены, в своей работе, для расчетов, мы использовали значения стандартной энтальпии образования пентаоксида ниобия $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Nb}_2\text{O}_{5к}) = -1897.0$ кДж/моль [300].

1.13 Система ZnO–Nb₂O₅

Интерес к системам на основе широкозонных полупроводниковых оксидов SnO₂ (3.54 эВ), ZnO (3.37 эВ) обусловлен их оптическими, электрофизическими,

каталитическими, сенсорными свойствами. Эти соединения принадлежат к группе прозрачных проводящих оксидов (Transparent conducting oxides) – ТСО. Пленки ТСО применяются в качестве прозрачных контактных слоев для светодиодов и солнечных элементов, дисплеев, наноматериалы на основе ZnO, SnO₂ обладают уникальной сенсорной и каталитической активностью, высокой фоточувствительностью к УФ-излучению, находят применение в качестве полевых транзисторов, эмиссионных дисплеев, люминесцентных материалов. Однако чистые ZnO, SnO₂ имеют достаточно ограниченное применение в связи с их высоким электросопротивлением, поэтому практически всегда они легируются донорными примесями (Al, Ga, Nb, Ta и др.). Кроме повышенного интереса к физическим свойствам пленок и различных наноматериалов на основе ZnO, допированных Ta и Nb [303–311], в последнее время отмечается аналогичная картина и к системам ZnO–Ta₂O₅, ZnO–Nb₂O₅ обусловленная существованием в них смешанных оксидов ZnTa₂O₆, Zn₃Ta₂O₈, ZnNb₂O₆, Zn₃Nb₂O₈. Керамики на основе перечисленных соединений являются перспективными материалами в СВЧ-электронике. Сочетание высокой диэлектрической проницаемости, электрической добротности, низкого температурного коэффициента диэлектрической проницаемости обуславливает применимость Zn–Nb–Ta–O керамик в качестве материалов для подложек СВЧ-микросхем, диэлектрических резонаторов или фильтров в микроволновом диапазоне [312–315]. Соединения Zn₃Ta₂O₈, Zn₃Nb₂O₈ и их комбинации могут быть использованы как низковольтные катодолюминесцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-люминесцентных индикаторах [316–318]. Различные составы систем ZnO–Ta₂O₅ и ZnO–Nb₂O₅ используются в органическом гетерогенном и фотокатализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде [319, 320].

Физические и физико-химические свойства любого оксидного материала сильно зависят от методов и условий их получения. Существует два основных подхода к получению оксидных материалов. Первый связан с газо-фазными

процессами, второй с использованием растворов. «Растворные» методы, как и газо-фазные, часто связаны с высокими температурами (до 1400°C), так как для получения необходимых свойств материал, полученный из раствора, подвергается длительному высокотемпературному отжигу. Поэтому для контролируемого синтеза полифункциональных оксидных материалов с заданным катионным и анионным составом исключительно важным является знание их термодинамических характеристик и исследования термодинамики процессов парообразования. Необходимо подчеркнуть, что основное внимание должно уделяться исследованиям состава газовой фазы, определению абсолютных величин парциальных давлений, главным образом, парциальному давлению кислорода, определению стандартных энтальпий образования сложных оксидов, энергий Гиббса образования твердых растворов, построению p - x , p - T -сечений полных p - T - x фазовых диаграмм оксидных систем. До настоящего времени достаточно подробно исследованы T - x -сечения систем ZnO - Ta_2O_5 , ZnO - Nb_2O_5 .

В связи с этим была поставлена задача выполнить высокотемпературные исследования процессов парообразования и термодинамических свойств системы, ZnO - Nb_2O_5 во всем диапазоне составов.

Изучением фазовых равновесий в системе ZnO - Nb_2O_5 , занимались в работах [321–323]. Наиболее полная фазовая диаграмма получена в исследовании Дайана в 1972 году (рис. 9) [321]. Согласно имеющимся литературным данным в квазибинарной системе ZnO - Nb_2O_5 образуется три сложных оксида $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$, которые находятся в равновесии до 1085°C с четырьмя гетерогенными областями: $[ZnO + Zn_3Nb_2O_8]$, $[Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6]$, $[ZnNb_2O_6 + Zn_2Nb_{17}O_{87}]$, $[Zn_2Nb_{17}O_{87} + Nb_2O_5]$. Ниже температуры 1085°C смешанный оксид цинка и ниобия состава (2:17) неустойчив, а оставшиеся два разделены тремя гетерогенными областями: $[ZnO + Zn_3Nb_2O_8]$, $[Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6]$, $[ZnNb_2O_6 + Nb_2O_5]$. Стоит отметить, что соединения (3:1) и (1:1) плавятся конгруэнтно при температурах 1405 и 1312°C соответственно, а (2:17) инконгруэнтно, с температурой перитектики 1415°C. Ниобат цинка при температуре 1350°C

претерпевает полиморфное превращение, низкотемпературная α -фаза ZnNb_2O_6 переходит в высокотемпературную β - ZnNb_2O_6 .

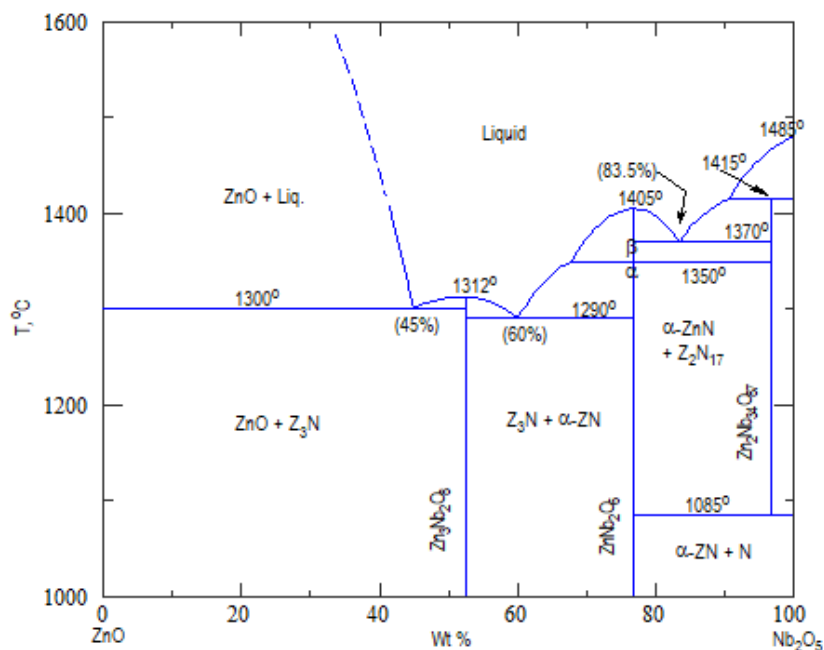


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ [321].

Исследование термодинамики парообразования системы $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ до настоящего времени не проводилось, однако в работе [321] по фазовой диаграмме отмечено, что при исследовании образцов с содержанием ZnO больше 60 вес. % наблюдается значительные потери оксида цинка, что может свидетельствовать об интенсивном испарении ZnO при повышенных температурах.

Вывод.

В статье [321] было отмечено, что в образцах с высоким содержанием оксида цинка при высоких температурах происходит интенсивное испарение одного из компонентов, что может негативно сказаться на свойствах конечного продукта. Знания термодинамических характеристик данных соединений позволят предложить температуры синтеза изделий без потери в фазовом составе, что может улучшить процессы получения функциональных материалов с заданными физико-химическими характеристиками.

2. Экспериментальная часть.

2.1. Метод Кнудсена

На сегодняшний день известно довольно много экспериментальных методов определения давления насыщенного пара. Все они разделяются на статические и динамические. К первым относится измерение давления, оказываемое системой, находящейся в замкнутом объеме на стенки сосуда при помощи манометров различного типа (ртутные, мембранные). Статические методы обладают простотой и надежностью, однако ограничены величиной измеряемого минимального давления в 10^{-3} атм.

Основным отличием динамических методов является то, что в системе, для измерения величины давления насыщенного пара, необходимо проводить его отбор. Такой процесс приводит к смещению термодинамического равновесия, в связи с чем, возникает необходимость выбора условий, при которых можно будет пренебречь возмущениями, вносимыми в систему.

Эффузионный метод относится к динамическим методам. Основным недостатком, которого является наличие отбора пара через эффузионное отверстие. Эффузионный метод относится к динамическим. Основным недостатком, которого является наличие отбора пара через эффузионное отверстие. Однако данная методика позволяет определять давления ниже 10^{-7} атм, а в некоторых случаях нижний предел лежит в интервале 10^{-10} – 10^{-12} атм. В основе метода лежит регистрация потока вещества, истекающего из эффузионного отверстия или уменьшение веса камеры с исследуемым веществом, нагретым до определенной температуры. Камера Кнудсена представляет собой замкнутый объем с отверстием, площадь которого значительно меньше площади внутренней поверхности. Такая постановка эксперимента позволяет пренебречь потоком, покидающим камеру, так как он пренебрежимо мал, и рассматривать ее как закрытую систему. Выполнение данного условия позволяет получить уравнение Герца–Кнудсена, отражающее

зависимость давления внутри эффузионной камеры и количеством испарившегося вещества. Уравнение

$$\rho[\text{молек/см}^2\text{с}] = \frac{1}{4} n \sqrt{(8kT/\pi m)} = \frac{1}{4} n \sqrt{(8RT/\pi M)} \quad (2.1)$$

где n – число молекул в 1см^3 , k – константа Больцмана, R – универсальная газовая постоянная, T – температура пара, m – масса молекул, M – молекулярный вес.

связывает число соударений со стенками с концентрацией и скоростью молекул внутри объема. Для того чтобы приравнять поток, покидающий камеру и число соударений, требуется создать такие условия, при которых вероятность возвращения молекулы из канала в эффузионную камеру мала. Обратный поток может образовываться за счет столкновения молекул между собой и со стенками эффузионного канала. Если длина свободного пробега молекул λ существенно больше диаметра эффузионного отверстия, то поток за счет межмолекулярных соударений пренебрежимо мал. Основной сложностью является возврат молекул за счет отражения от стенок канала, в идеальном случае нужно работать с идеальным отверстием (бесконечно тонкие стенки). В практических расчетах используется эффективная площадь эффузионного отверстия $S_{\text{эф}}$, вносящая поправку на конечную длину эффузионного канала.

При соблюдении всех условий можно получить уравнение

$$\rho[\text{молек/см}^2\text{с}] = p(2\pi MRT)^{-1/2} \quad (2.2)$$

где p – равновесное парциальное давление, установившееся в эффузионной камере, M – молекулярная масса, T – абсолютная температура ячейки.

Взяв дифференциальную форму уравнения и умножив обе его части на $S_{\text{эф}}$, получим

$$q[\text{моль}] = S_{\text{эф}}(2\pi MR)^{-\frac{1}{2}} \int_0^t pT^{-\frac{1}{2}} dt \quad (2.3)$$

При условии постоянства давления и температуры, получается уравнение Герца–Кнудсена, используемое при расчетах давления насыщенного пара индивидуальных соединений:

$$p = q S_{\text{эф}}^{-1} t^{-1} (2\pi MRT)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

q (моль) – количество вещества эфундировавшего за время t , t (мин) – время испарения, $S_{эф}$ – площадь эффузионного отверстия(см³), T – абсолютная температура ячейки.

Для систем, имеющих в парогазовой фазе большой набор молекул, уравнение преобразуется к виду:

$$q = (\sum_j (2\pi M_j RT_j)^{-\frac{1}{2}} p_j) S_{эф} t, \quad (2.5)$$

где M_j – молекулярная масса j -ой молекулы(гр/моль), $S_{эф}$ – площадь эффузионного отверстия(см³), t – время испарения.

2.2 Масс–спектральные термодинамические исследования при высоких температурах

Масс–спектрометрия является одним из универсальных методов исследования газофазных процессов в высокотемпературной химии. Данная методика позволяет определять массы и тип молекул, представленных в паре над чистыми веществами и многокомпонентными системами, а также исследовать как процессы ионизации и их взаимосвязь с энергией, структурой и свойствами изучаемых ионов, молекул, так и поведение компонентов газовой фазы при изменении тех или иных параметров системы.

Сочетание эффузионной ячейки с масс–спектрометром, дает возможность применять термодинамические соотношения при изучении многокомпонентных систем и чистых соединений со сложным составом пара. В большинстве термодинамических исследований анализируемое вещество вводят в область ионизации в виде молекулярного пучка, в связи с этим объект исследований помещается в эффузионную ячейку Кнудсена, которая в последствие нагревается до высоких температур электронной бомбардировкой или током прямого накала. Эфундирующий из отверстия ячейки пар поступает в область ионизации в виде молекулярного пучка. Подвижная заслонка, позволяющая перекрывать доступ молекулярному потоку в область ионизации, располагается между ячейкой

Кнудсена и ионизационной камерой. Ионы, образующиеся под действием электронного удара, фокусируются, ускоряются ионно–оптической системой и разделяются в секторном магнитном поле в зависимости от отношения массы иона к его заряду, после чего попадают на коллектор регистрирующего устройства (рис. 10).

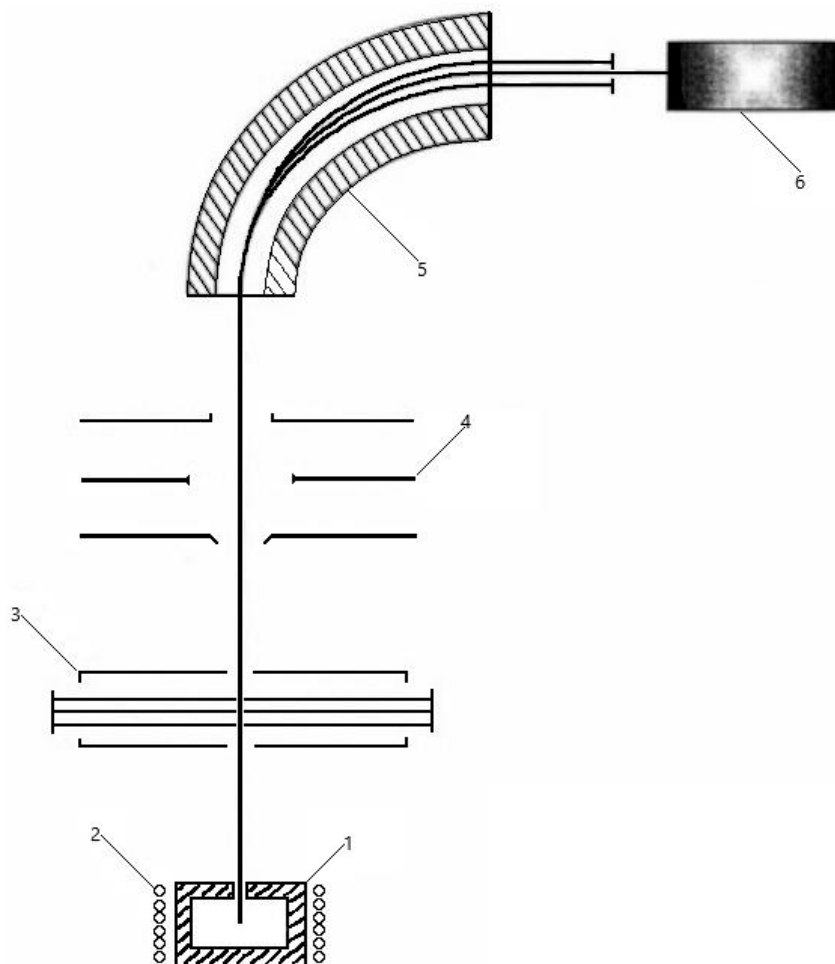


Рисунок 10. Принципиальная схема масс–спектрального эксперимента. 1 – эффузионная ячейка Кнудсена, 2 – нагреватель, 3 – ионизационная камера, 4 – ионно–оптическая система, 5 – масс–анализатор, 6 – регистрирующее устройство.

Интенсивность измеряемого ионного тока (I) и парциальное давление (P) внутри эффузионной ячейки связаны соотношением:

$$P_j = \frac{K_{\text{пр}}}{\sigma_j} \cdot T \sum_i I_{ij} = K_j T I_j, \quad (2.6)$$

где P_j – парциальное давление молекул j ;

I_{ij} и I_j – интенсивности ионного тока i из молекул j и полного ионного тока из молекул j ;

k_{np} – константа чувствительности прибора;

σ_{np} – сечение ионизации j -ой молекулы;

T – температура ячейки в К.

Уравнение 2.6 позволяет рассчитать абсолютные величины парциальных давлений по интенсивностям соответствующих ионных токов, если будут решены принципиальные проблемы, связанные с интерпретацией масс-спектров:

1. Расшифровка масс-спектра – поиск молекулярных предшественников каждого иона, выделение доли из общей интенсивности ионного тока, принадлежащий определенной молекуле, если один и тот же ион образован из разных компонентов газовой фазы;

2. Определение констант чувствительности каждой молекулярной формы (K_j);

3. Стабилизация и измерение температуры эффузионной ячейки.

Различные пути решения основных задач масс-спектрального эксперимента обсуждаются в многочисленных работах, ознакомиться с данным вопросом можно в обзорах [324, 325] и цитированной в них литературе.

Рассмотрим наиболее распространенные методы определения давления – метод калибровки и полного изотермического испарения навески вещества. Первый заключается в измерении интенсивностей ионных токов, принадлежащих стандарту с известным давлением пара и исследуемому веществу, и основан на постоянстве геометрических и физических характеристик масс-спектрометра в рамках одного опыта:

$$\frac{P_i}{P_s} = \frac{\gamma_i I_i T_i \sigma_i}{\gamma_s I_s T_s \sigma_s} \quad (2.7)$$

где индексы i и s относятся к стандарту и исследуемому веществу, I_i – полный ионный ток с учетом изотопного распределения, σ_i – сечение ионизации атома или молекулы, P – давление пара, γ – коэффициент умножения вторичного электронного умножителя для иона i^+ .

Сечения ионизации молекул рассчитывают по правилу аддитивности, предложенному Стивенсом и Отвосом [326], из атомных сечений ионизации, приведенных в работе Мана [327]. Однако, правило аддитивности выполняется не всегда, причем рассчитанные значения σ_j могут в два–три раза отличаться от истинных [325].

Метод полного изотермического испарения [325] основан на использовании уравнения Герца–Кнудсена для простого:

$$q_j = S_{\text{эф}} \sqrt{\frac{T}{2\pi R M_j}} k_j \int_0^t I_i dt = V_j K_j \int_0^t I_i dt = V_j K_j S \quad (2.8)$$

или для сложного состава газовой фазы:

$$q_{i,j} = k_A S_{\text{эф}} \sqrt{\frac{T}{2\pi R M_A}} \int_0^t I_A dt + k_B S_{\text{эф}} \sqrt{\frac{T}{2\pi R M_B}} \int_0^t I_B dt + \dots + k_n S_{\text{эф}} \sqrt{\frac{T}{2\pi R M_n}} \int_0^t I_n dt \quad (2.9)$$

где $q_i(\text{гр})$ – навеска компонента j , испарившегося за время t (мин);

I – ионный ток ионов $A, B, \dots n$;

k – коэффициент чувствительности для ионов $A, B, \dots n$;

$S_{\text{эф}}$ – площадь эффузионного отверстия (см^2);

M – молекулярный вес молекулы $A, B, \dots n$ (гр/моль);

R – универсальная газовая постоянная;

$S = \int_0^t I_j dt$ – величина, определяемая интегрированием экспериментальной кривой зависимости ионного тока от времени.

Уравнение 2.8 позволяет определить значение коэффициента K_j , которое в последствие применяется для расчета парциального давления молекул по формуле 2.6.

Данные о молекулярном составе газовой фазы позволяют рассчитать константу равновесия химической реакции, а значит найти термодинамические функции веществ и их изменение в результате взаимодействия. Выражение для константы равновесия химической реакции

$$K_p = \frac{\prod_i P_i^{n_i}(\text{продукты реакции})}{\prod_j P_j^{n_j}(\text{исходные вещества})} \quad (2.10)$$

позволяет по уравнению Вант–Гоффа (второй закон термодинамики) рассчитать термодинамические характеристики исследуемых процессов:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} \quad (2.11)$$

либо по соотношению Гиббса–Гельмгольца:

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T) \quad (2.12)$$

Данный метод определения энтальпии реакции часто называют «расчетом по второму закону термодинамики».

Расчет энтальпии реакции по уравнению Гиббса–Гельмгольца

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0(T) - \Delta S^0(T) = \Delta H^0(0) + T \Delta \left(G^0 - \frac{H^0(0)}{T} \right) \quad (2.13),$$

как правило, называют «расчетом по третьему закону термодинамики».

2.3 Аппаратура

2.3.1. Масс-спектрометр МС 1301

Данная работа выполнена на приборе МС 1301, предназначенном для физико–химических исследований процессов испарения труднолетучих веществ.

Данный масс-спектрометр имеет секторное магнитное поле с углом отклонения ионов 90° [328].

Чувствительность прибора при работе с электрометрическим усилителем составляет $2 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-16}$ А, позволяющем надежно измерять давления в эффузионной камере на уровне 10^{-10} атм при ускоряющем напряжении 3 кВ. Разрешающая способность прибора ~ 500 на уровне 10% высоты пиков в диапазоне измерений массовых чисел 2–500.

2.3.2. Ионный источник

Серийный масс-спектрометр МС 1301 снабжен двумя типами ионных источников: один – для работы при энергиях ионизирующих электронов 20–100 В,

второй, низковольтный – для работы при 4–25 В, позволяющий определять энергии(потенциалы) появления молекулярных и осколочных ионов.

2.3.3. Испарители.

В данной работе использовались два типа испарителей, низкотемпературный, позволяющий нагревать эффузионную камеру до 1570 К и высокотемпературный – до 3000 К. Для юстировки испарители снабжены механизмом перемещения эффузионной ячейки в двух взаимно–перпендикулярных направлениях. Основным различием в испарителях является способ нагрева камеры, в низкотемпературном для нагрева используется печь сопротивления, в высокотемпературном – электронный удар. В работе использовались одинарные эффузионные камеры из платины, оксида циркония, вольфрама, покрытого изнутри иридием. Соотношение площади испарения к площади эффузии было ~ от 100 до 1000.

2.3.4. Измерение температуры

На низкотемпературном испарителе температуру измеряли платина–платинародиевыми термопарами (содержание Rh 10%), приваренными точечной сваркой непосредственно к камере. В качестве регистрирующего устройства использовали программный регулятор температуры Термодат–14Е2. Данный прибор обеспечивает регулирование температуры с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ по заранее заданной оператором программе.

Градуировку термопары выполняли по испарению стандарта, в нашем случае КС1 и температуре плавления Ag.

На высокотемпературном испарителе температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП–66, обеспечивающим точность измерений $\pm 5^\circ$. Пирометр градуировали по температуре плавления серебра (1234 К).

2.3.5. Индукционные печи.

Кинетические исследования синтеза шпинелей проводили на печах с индукционным нагревом: «Кристалл–3м» и ВЧ–25АВ. В качестве нагреваемого

материала выступали тигли из графита. Для установки ВЧ–25АВ нами был собран кварцевый реактор, схема установки представлена на рисунке 11.

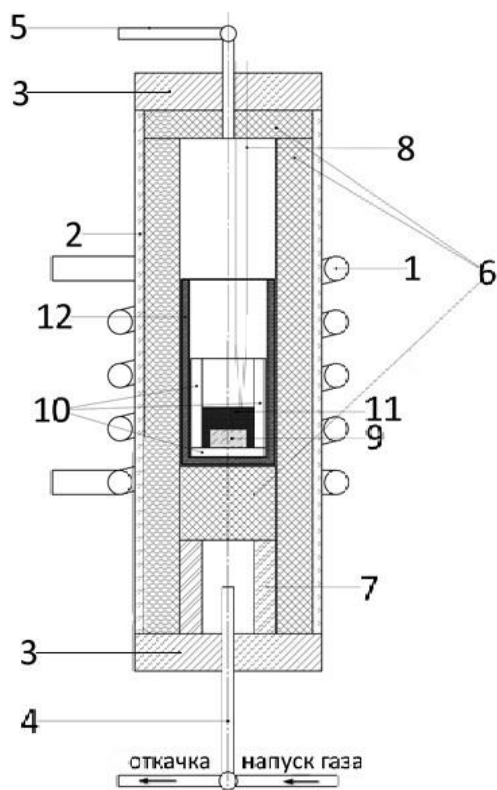


Рисунок 11. Схема кварцевого реактора для высокотемпературного синтеза АЛОНа: 1 – индуктор; 2 – кварцевая трубка; 3 – крышка реактора; 4 – трубка с трехходовым краном для откачки и напуска газа; 5 – трубка с двухходовым краном для напуска атмосферы и газа; 6 – тепловые экраны из углеродного материала Урал ТМ-4-22; 7 – алундовый держатель тигля; 8 – термопара вольфрам–рениевая (BP5/BP20); 9 – образец $[Al_2O_3 + AlN]$; 10 – экраны из нитрида бора; 11 – порошок нитрида бора; 12 – углеродный тигель.

Установка представляет собой помещенную в индуктор (1) кварцевую трубку, закрытую с двух сторон крышками (3), для напуска азота и откачки газа использовался трехходовой кран (4), двухходовой кран (5) служил для напуска атмосферы или азота в объем реактора по окончании экспериментов. Образец (9) помещался в углеродный тигель (12) и отделялся от взаимодействия с ним порошком и пластинами из нитрида бора (10,11), тигель изолировался от стенок реактора тепловыми экранами из углеродной ткани (6), сам тигель устанавливался

на алундовый держатель (7) через теплоизоляционный материал (6), температура измерялась вольфрам–рениевой термопарой (8) (BP5/BP20).

2.4. Образцы: синтез и идентификация

Для синтеза АЛОНа, магниевой шпинели и изучения процессов парообразования оксидных систем использовали реактивы Al_2O_3 , AlN , MgO , Ta_2O_5 , Li_2CO_3 , PbO , ZnO квалификации ос.ч. Практически все образцы для исследования оксидных систем, кроме системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ состава 95 моль% Li_2O , получали методом простого твердофазного синтеза, заключающегося в подготовке смесей исходных компонентов нужного состава, тщательного их перемешивания в абсолютном спирте в алундовой или яшмовой ступке. Полученные смеси отжигались в платиновых тиглях на воздухе при различных температурах в течение 60 ч. Методом РФА подтверждали окончание реакции между оксидами. Синтез образцов систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ состава 95 моль% Li_2O проводили непосредственно в ходе экспериментов.

3. Результаты и их обсуждение.

Масс-спектральные термодинамические исследования систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{PbO}-\text{ZnO}$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

3.1 Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$. Синтез и термодинамические характеристики АЛОНа (Оксонитрид алюминия $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$).

Цель данной части работы связана с синтезом, исследованием процессов парообразования АЛОНа, определением его термодинамических характеристик и попыткой синтеза прозрачной керамики.

Синтез. В качестве реагентов использовали наноразмерный оксид алюминия марки осч, с удельной площадью $25 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезированный в ИМЕТ РАН и нитрид алюминия фирмы «Aldrich» с содержанием основного компонента $\geq 98\%$ и размером зерен $\sim 10 \text{ мкм}$.

На первом этапе работы готовили 10 г смеси $[Al_2O_3-AlN]$ состава 35.7 моль% AlN , которую далее гомогенизировали в сапфировой емкости в течение 2 ч. Затем из этой смеси при давлении 5000 атм прессовали таблетки массой 1.0-1.5 г, диаметром 20 мм, высотой 1.5-2.0 мм. Полученные образцы помещали в индукционную печь «Кристалл 3М» в графитовом тигле и изолировали от соприкосновения с тиглем порошком нитрида бора. Первоначальный отжиг таблеток вели при температуре 1950-2050°C и давления азота 1 атм в течение 0.25, 2 и 10 ч. Рентгенофазовый анализ поверхности и объема образцов показал, что в результате отжига во всех трех экспериментах образовались две фазы (рис. 12): Алон и нитрид алюминия, причем содержание второй значительно возросло с увеличением времени отжига.

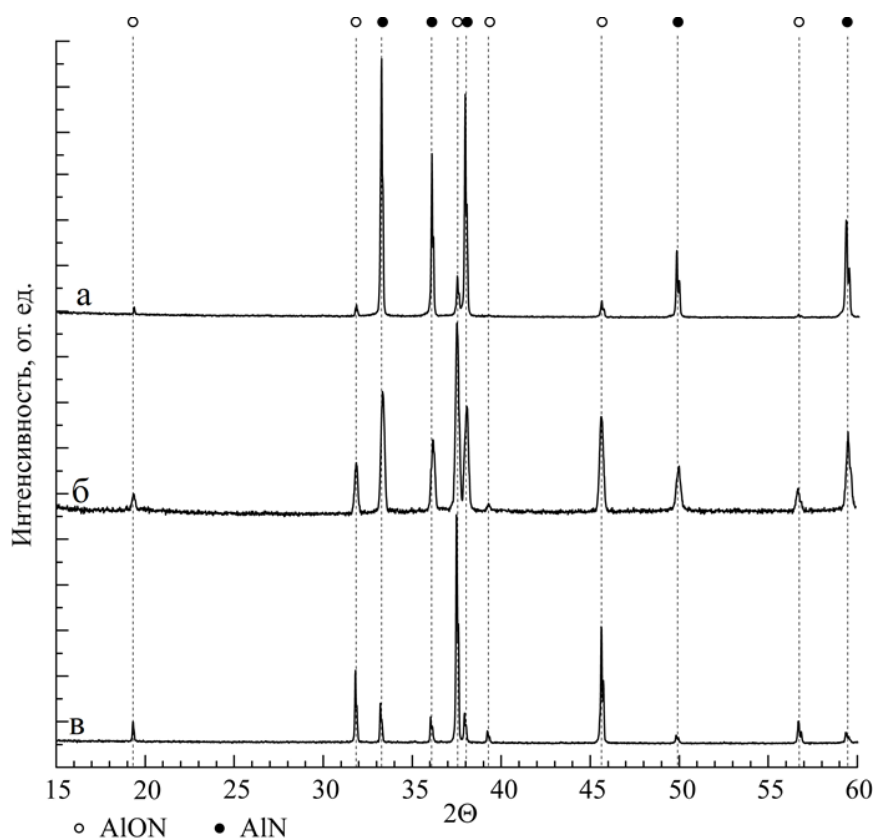


Рисунок 12. Фазовый состав поверхности образца системы Al_2O_3-AlN начального состава 35.7 моль% AlN при отжиге его в температурном интервале 1950–2000°C в течение 0.25 (в), 2.0 (б) и 10 (а) часов в атмосфере азота ($P_{N_2} = 1$ атм). Следует также отметить, что содержание нитрида алюминия во внутренней части образца значительно меньше, чем на его поверхности (рис. 13). Этот результат

может свидетельствовать о низкой скорости диффузии азота в фазе «Алона». Отсутствие в исследуемых образцах фазы Al_2O_3 позволяет описать взаимодействие оксида и нитрида алюминия в атмосфере азота с учетом фазовой диаграммы [88, 89] и материала тигля следующими реакциями:



Таким образом, в этих условиях отжига фигуративная точка системы Al_2O_3 – AlN начального состава 35.7 моль% AlN сдвигается в сторону образования нитрида алюминия.

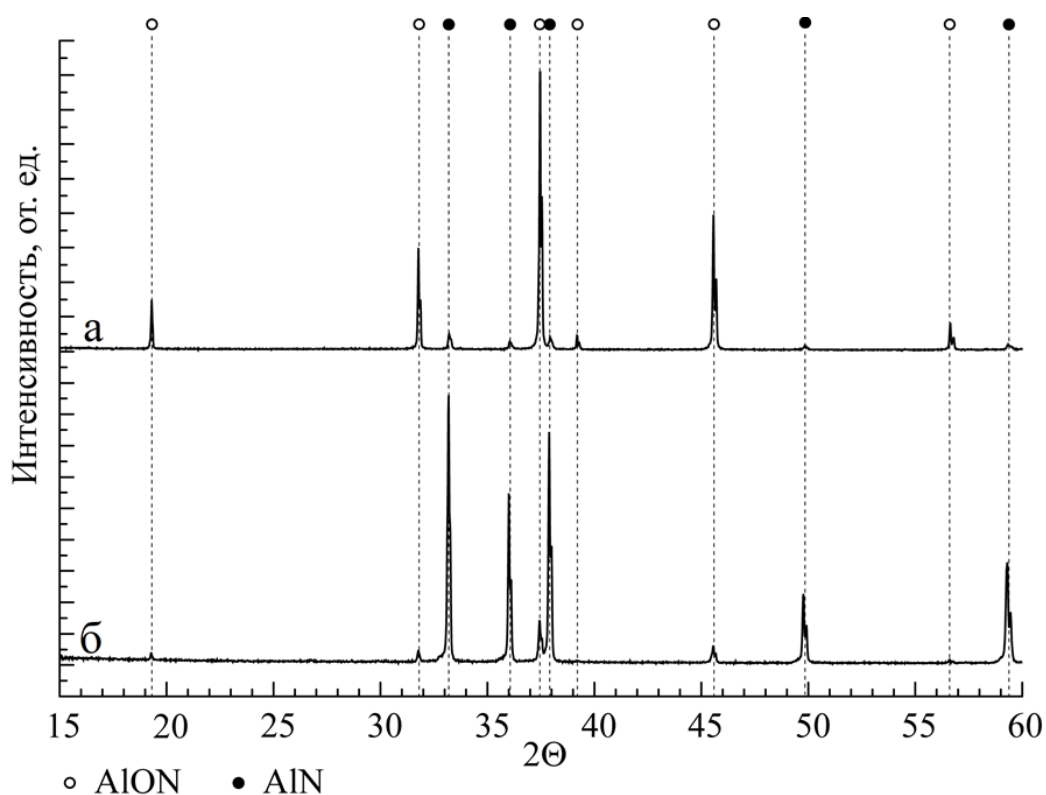


Рисунок 13. Фазовый состав поверхности (б) и внутреннего объема (а) образца системы Al_2O_3 – AlN начального состава 35.7 моль% AlN при отжиге его в температурном интервале 1950–2000°C в течение 10 часов в атмосфере азота ($P_{N_2} = 1$ атм).

Парообразование. Следующую серию экспериментов по отжигу образцов этой системы выполняли непосредственно в ходе масс-спектрального исследования. Образец в виде таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм помещался в вольфрамовую ячейку Кнудсена с соотношением площади испарения к площади эффузии ~ 1000 и изолировался от непосредственного контакта с ней порошком нитрида бора. Отжиг таблеток вели в интервале температур 1660–1750°C в течение 1, 2, 4, 8, 12 ч. Отметим, что в этом интервале температур система $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}]$ начального состава 35.7 моль% AlN согласно [88, 89] должна состоять из двух фаз – $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.7\text{AlN}$ и AlN. Рентгенофазовый анализ после часового отжига при $T = 1700^\circ\text{C}$ в вакууме (остаточное давление в масс-спектрометре $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ Па) показал, что таблетка представляет собой одну фазу АЛОНа.

Масс-спектральный анализ газовой фазы (таблица 12) свидетельствует о том, что процесс парообразования АЛОНа сопровождается сублимацией только нитрида алюминия в виде атомов Al и молекул N_2 .

Таблица 12. Масс-спектр газовой фазы Алона при $T=1750\text{K}$.

Ион	Al^+	$\text{N}_2^+ (\text{CO}^+)^*$
Относительная интенсивность	100	4000

* Суммарный сигнал, не реагирующий на заслонку

Следовательно, в этих условиях фигуративная точка системы начального состава 35.7 моль% AlN должна двигаться в сторону оксида алюминия. Подтверждением сказанному служат результаты по отжигу образцов в течении 1 и 8 часов, которые по окончании экспериментов по данным рентгенофазового анализа (рис. 14) состояли из двух фаз – оксида алюминия и АЛОНа состава $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$ согласно [88 89].

Таким образом, процесс парообразования АЛОНа в вакууме может быть представлен в виде следующих двух реакций

$$\text{Al}_{21.7}\text{O}_{27}\text{N}_{3.7(\text{TB})} = \text{Al}_{21.7-x}\text{O}_{27}\text{N}_{3.7-x(\text{TB})} + x \text{Al}_{(\text{r})} + x/2 \text{N}_2 \quad 0 < x < 0.4 \quad (4.4)$$

$$\text{Al}_{21.3}\text{O}_{27}\text{N}_{3.3(\text{TB})} = 9 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{TB})} + 3.3 \text{Al}_{(\text{r})} + 3.3/2 \text{N}_2 \quad (4.5)$$

Результаты масс-спектральных исследований также показали, что в процессе парообразования АЛОНа несмотря на то, что состав конденсированной фазы заметно меняется, величины парциальных давлений алюминия и, следовательно, азота остаются постоянными с точностью экспериментальных измерений, то есть активность нитрида алюминия остаётся практически постоянной. Иллюстрацией этому служит рис. 15, на котором приведены временные и концентрационные зависимости интенсивности ионного тока Al^+ (парциального давления атомов Al) в процессе парообразования системы $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}]$ начального состава 35.7 моль% AlN при $T = 1930\text{K}$.

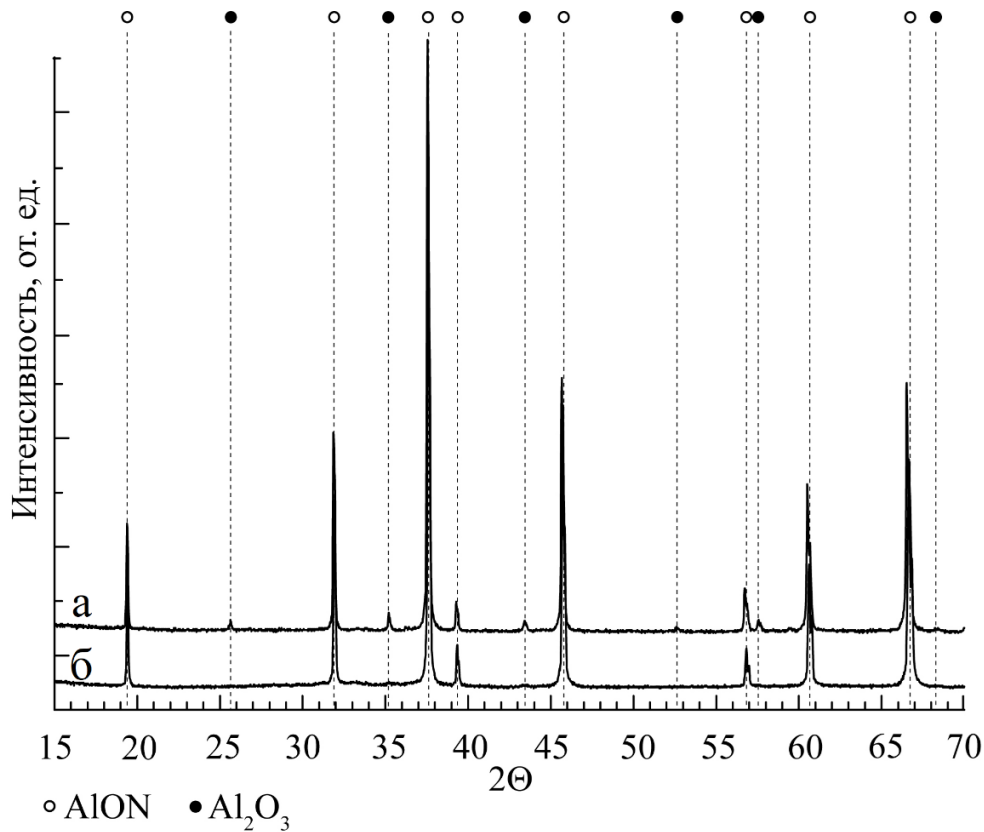


Рисунок 14. Фазовый состав образца системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ начального состава 35.7 моль% AlN при отжиге его в температурном интервале $1660\text{--}1750^\circ\text{C}$ в течение 1.0 (б) и 8.0 (а) часов в вакууме ($P \leq 1 \cdot 10^{-5}\text{Па}$).

Экспериментальные результаты по сублимации АЛОНа позволили рассчитать абсолютные величины парциальных давлений атомов алюминия $p_{\text{Al}} \geq$

$3.7 \cdot 10^{-4}$ и молекул азота $p_{N_2}^* \geq 1.85 \cdot 10^{-4}$ атм над областью $[9Al_2O_3 \cdot 3.3AlN + Al_2O_3]$, по уравнению Герца–Кнудсена с учетом конгруэнтного парообразования нитрида алюминия

$$P_{Al} = M_{Al} \cdot q \cdot (2\pi \cdot M_{Al} \cdot RT)^{1/2} / M_{AlN} \cdot S_{эф} \cdot t \quad (4.6)$$

где p_{Al} – парциальное давление алюминия;

$M_{Al}(M_{AlN})$ – молярная масса $Al(AlN)$;

$S_{эф}$ – эффективная площадь эффузионного отверстия;

t – время сублимации образца в виде атомов Al и молекул N_2 ;

q – количество испарившегося вещества AlN .

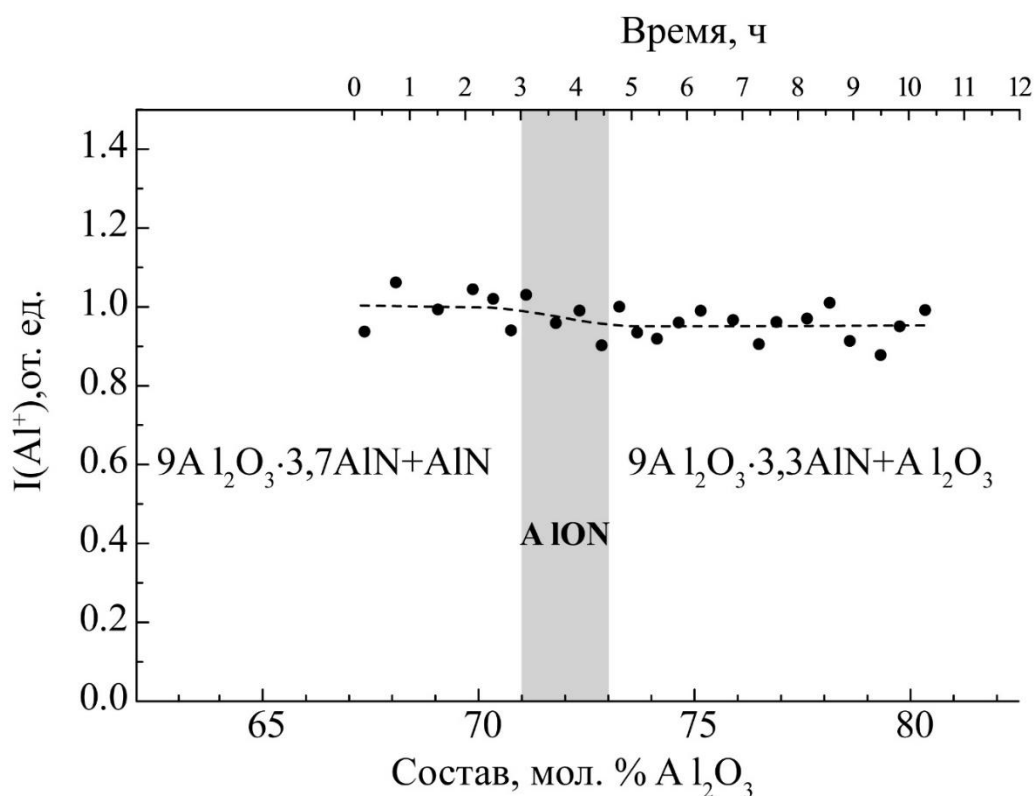


Рисунок 15. Временная (концентрационная) зависимость интенсивности ионного тока Al^+ (парциального давления) в процессе парообразования системы Al_2O_3 – AlN начального состава 35.7 моль% AlN при $T = 1930K$.

Активность нитрида алюминия в АЛОНе, оцененная по соотношению

$$a_{AlN} = p_{Al} \cdot p_{N_2}^{1/2} / p_{Al}^o \cdot p_{N_2}^{o1/2} = p_{Al}^{3/2} / p_{Al}^{o3/2} \quad (4.7),$$

где $p_{Al}, (p_{N_2})$ – парциальное давление алюминия (азота) над АЛОНом;

$p_{Al}^o, (p_{N_2}^o)$ – парциальное давление алюминия (азота) над чистым нитридом

представлена в таблице 13.

Термодинамические характеристики. Знание активности нитрида алюминия и равенства единице активности оксида алюминия в области $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3]$ дало возможность рассчитать энергию Гиббса образования АЛОНа состава $\text{Al}_{21.3}\text{O}_{27}\text{N}_{3.3}$ ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$) из индивидуальных соединений [335] (табл. 13)

$$\Delta G^{\circ}_{1930} = RT \ln a^{3.3}_{\text{AlN}} = RT \ln \{p_{\text{Al}}^{3/2} / p^{\circ}_{\text{Al}}^{3/2}\}^{3.3} \quad (4.8)$$

При расчете использовался нижний предел значений экспериментально найденных величин парциальных давлений атомов алюминия и молекул азота. Энтальпия реакции (4.5) $\Delta H^{\circ}_{1930} = 2114 \pm 21$ кДж/моль была найдена из выражения (4.10), полученного в предположении, что разница в изменении энтропии реакции парообразования нитрида алюминия



и АЛОНа (4.5) с учетом стехиометрических коэффициентов равна нулю (таблица 13)

$$\Delta H^{\circ}_{1930}(4.5) = 3.3[\Delta H^{\circ}_{1930}(4.9) + RT \ln \{p^{\circ}_{\text{Al}} p^{\circ}_{\text{N}_2}{}^{1/2} / p_{\text{Al}} p_{\text{N}_2}{}^{1/2}\}] \quad (4.10),$$

где $\Delta H^{\circ}_{\text{T}}(4.9)$ значение энтальпии реакции парообразования нитрида алюминия по реакции (4.9) [46].

В таблице 13 приведено значение энтальпии реакции (4.5), пересчитанное к температуре 298.15К, необходимые для этого значения теплоемкостей брали в [183], теплоемкость АЛОНа находили по правилу Неймана–Коппа. При расчете принимали независимость теплоемкости от температуры. По найденной, таким образом, энтальпии реакции (4.5) и известным стандартным энтальпиям образования $\text{Al}_{(\text{г})}$ [183], $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ [183] рассчитали стандартные энтальпии образования АЛОНа состава $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$ из элементов и из нитрида и оксида алюминия (таблица 13).

По найденным таким образом энтальпии реакции (4.5) и величинам парциальных давлений атомов алюминия и молекул азота нашли уравнение зависимости общего давления (атм) насыщенного пара от температуры над областью $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3]$

$$\lg p = -22360/T + 8.33 \quad (4.11).$$

Таблица 13. Термодинамические характеристики АЛОНа (кДж/моль)

Состав АЛОНа	a_{AlN} T=1930K	$-\Delta_f G^0_T$ из соединени й	$-\Delta_f G^0_{1930}$ из элементо в	$\Delta H^0_{298.15}(4.5)$)	$\Delta_f H^0_{298.15}$ из соединени й	$-\Delta_f H^0_{298.15}$ из элементо в	Работ ы
9Al ₂ O ₃ ·3.3AlN	0.83	9.9(1930K)	9878	2079	62	16072	Наши
9Al ₂ O ₃ ·5AlN	–	5.9(1930K)	10051.0	–	337.0	16339.0	[97]
9Al ₂ O ₃ ·4AlN		5.7(1973K)					[95]
9Al ₂ O ₃ ·3.5AlN		6.9(1973K)					[95]
9Al ₂ O ₃ ·2.8AlN		3.1(1973K)					[95]

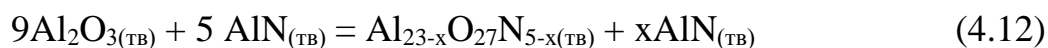
Так как в процессе изотермической сублимации системы [Al₂O₃ + AlN] и изменения её состава величины парциальных давлений практически не меняются (рис. 15), можно в первом приближении принять, что уравнение (4.11) справедливо для любого состава области гомогенности АЛОНа. Это уравнение позволяет рассчитать величину общего давления насыщенного пара над АЛОНОм состава [9Al₂O₃·5AlN] при температурах синтеза прозрачной керамики 2200–2300К. Учитывая конгруэнтный характер парообразования нитрида алюминия, расчет парциального давления молекул азота при T = 2200 и T = 2300К привел к значениям равным $p_{N_2} = 0.50 \cdot 10^{-2}$, $p_{N_2} = 1.36 \cdot 10^{-2}$ атм соответственно.

Следовательно, для получения прозрачной керамики необходимо вести отжиг системы при давлении азота равном давлению насыщенного пара азота над синтезируемым АЛОНОм. Если вести синтез при давлении выше парциального давления насыщенного пара азота, например, над образцом состава [9Al₂O₃·5AlN] при T = 2250К, то в результате будет получен, как показали наши исследования, непрозрачный двухфазный образец [88, 89] состава [9Al₂O₃·5.3AlN + Al₂O₃·7AlN].

Практически полная картина термодинамических характеристик АЛОНа должна была позволить легко разработать простую и дешевую методику синтеза прозрачного и ударостойкого материала. Однако, при решении этой задачи возникли неожиданные трудноразрешимые, но интересные проблемы, связанные, главным образом, с аппаратурным оформлением получения материала с заданным составом и свойствами.

Наиболее часто оксонитридную керамику получают в два этапа: синтез АЛОНа в виде белого непрозрачного продукта и длительный высокотемпературный отжиг спрессованного синтезированного соединения до получения прозрачного материала.

Время проведения реакции образования АЛОНа на начальном этапе при температуре 1923–2073К, согласно литературным и нашим данным, не превышает 15–30 мин. Для исключения реакций окисления синтез, как правило, ведут в инертной атмосфере. В качестве примеси АЛОНа практически всегда содержит 5–10 вес% нитрида алюминия. Объясняется это высокой скоростью образования АЛОНа с повышенным содержанием оксида алюминия и низкой скоростью диффузии нитрида алюминия в образовавшемся продукте:



Следует отметить, что эта реакция является наглядным примером высокотемпературного образования (с точки зрения фазовых диаграмм) неравновесной системы. Поэтому для получения однофазного образца приходится значительно увеличивать время синтеза (отжига) – 10-30 ч. Однако присутствие нитрида алюминия может быть связано и с реакциями восстановления оксида алюминия или АЛОНа в процессе высокотемпературного синтеза, если используются, например, углеродные и вольфрамовые нагреватели. В этом случае состав синтезируемого АЛОНа будет обеднен оксидом алюминия, и не исключено, что в результате образуется равновесная двухфазная область $[(9-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5+y)\text{AlN} + \text{AlN}]$.

Рассмотрим результаты взаимодействия нитрида и оксида алюминия, полученные в нашей работе на нашей аппаратуре, при различных давлениях азота. Как отмечалось выше (стр. 78) отжиг смеси $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}]$ состава 35.7 моль% AlN при температуре 1950–2050°C (2223–2323К) и давлении азота 1 атм сопровождается образованием АЛОНа и нитрида алюминия, то есть в подобных условиях фигуративная точка этой системы сдвигается в сторону нитрида алюминия, что приводит к образованию непрозрачного материала.

На следующем этапе работы исследовали результаты прямого взаимодействия компонентов Al_2O_3 , AlN в условиях низкого общего давления азота ($p \leq 1$ Па) при $T = 1933\text{--}2073\text{K}$. В интервале этих температур находятся величины общего давления насыщенного пара АЛОНа. Синтез АЛОНа осуществляли в кварцевом реакторе (рис.12). Реакционную смесь $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}]$ массой 3 гр с содержанием Al_2O_3 64.3 моль% помещали в сапфировую ступку и растирали в абсолютированном спирте в течении 5 ч. Далее эту гомогенизированную смесь высушивали в течении 2 ч в сушильном шкафу при $t = 353\text{--}463\text{K}$. Из полученного порошка готовили таблетки диаметром 14 мм и массой 0.2–0.3 гр одноосным прессованием при давлении 150 МПа. Для проведения высокотемпературного твердофазного синтеза таблетку в графитовом тигле помещали в реактор, при этом образец изолировали от стенок и дна тигля порошком и пластинами из нитрида бора. Графитовый тигель вместе с образцом экранировали от кварцевых стенок реактора углеродной тканью (Урал ТМ–4–22 и Урал ТМ–22Р). Затем реактор заполняли сухим азотом и вакуумировали до давления $p \leq 1$ Па. Далее указанное давление поддерживали «постоянным» одновременным напуском азота и форвакуумной откачкой атмосферы реактора. Нагрев углеродного тигля осуществляли с помощью высокочастотного индукционного нагревателя ВЧ–25АВ «Проминдуктор», температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой (ВР5/ВР20). Подобная конструкция и постановка эксперимента позволяла нагревать тигель с образцом до температуры 2053К и удерживать ее в течение 60 минут без заметного изменения прочности кварцевого реактора. В таблице 14 и на рисунке 16 приведены результаты нескольких экспериментов.

Как видно из рентгенограмм и таблицы (таблица 14, рисунок 16) скорость реакции настолько высока, что АЛОН образуется уже за время подъема температуры углеродного тигля от 1933 до 2053К и снижения ее до первоначального значения без дополнительного отжига. Суммарное время цикла составляет не более 5–10 секунд. По данным рентгенофазового анализа образец (таблица 14, опыт 1), полученный таким образом, состоит из трех фаз – $[\text{Al}_2\text{O}_3 +$

+AlN + AlON]. Все остальные образцы, подвергнутые отжигу (опыты 2–5), представляли собой смесь только двух фаз – [AlN + AlON]. Как отмечалось выше,

Таблица 14. Результаты отжига образцов состава $[9Al_2O_3 + 5AlN]$ при $T = 2053K$

№ опыта	Масса образца, г	Время отжига, мин	Фазовый состав продукта синтеза	Потеря массы образца, %
1	1.72	0	Al_2O_3 , AlN, AlON	0
2	1.72	1	AlN, AlON	0
3	1.72	3	AlN, AlON	9.3
4	1.72	10	AlN, AlON	16.7
5	1.56	13	AlN, AlON	20.5

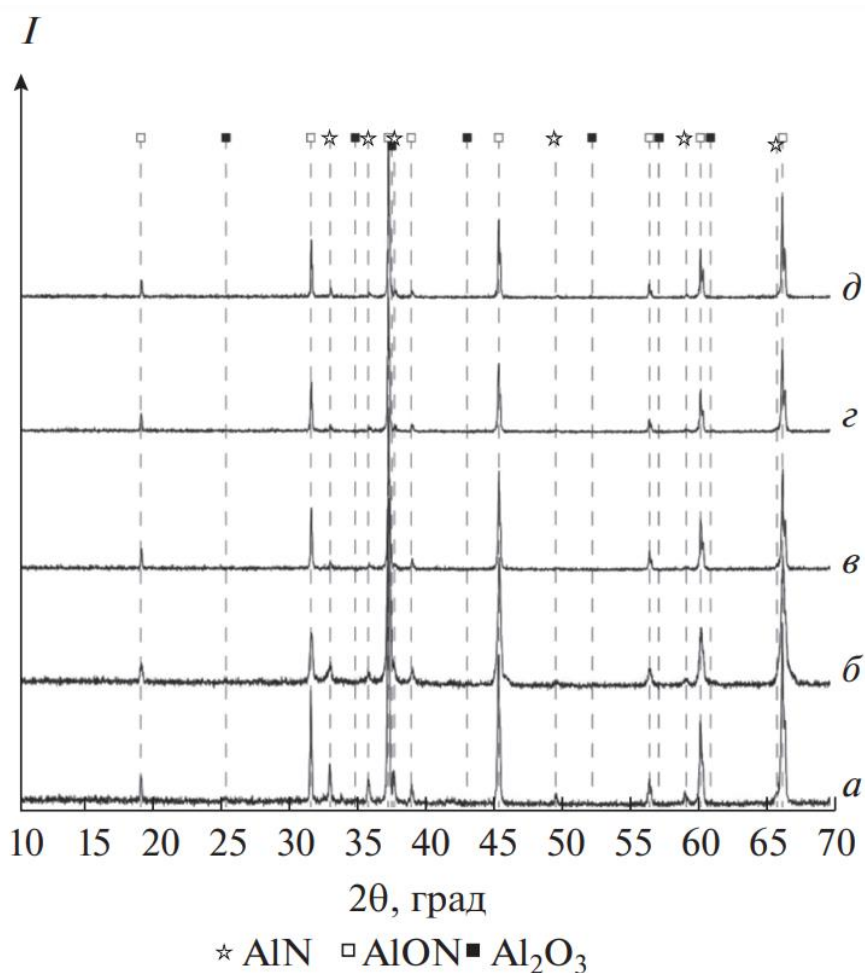
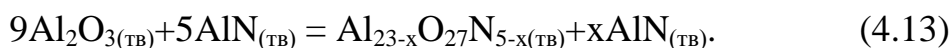


Рисунок 16. Фазовый состав образца системы Al_2O_3 –AlN с начальным содержанием Al_2O_3 64.3 моль%, отожженного при температуре 2053К и давлении $p \leq 1$ Па в течение (а) >0.1 , (б) 1, (в) 3, (г) 10, (д) 13 минут.

в литературе подобный состав продуктов твердофазной реакции (4.12) объясняется высокой скоростью образования АЛОНа с завышенным содержанием оксида алюминия $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{AlN}$ по сравнению со стехиометрическим составом $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ и чрезвычайно низкой скоростью диффузии нитрида алюминия в фазе образовавшегося продукта:



Подобное объяснение вполне справедливо, если в результате синтеза и недлительного отжига нет потери массы.

Однако при длительном отжиге синтез оксонитридной керамики, сопровождающийся потерей массы (таблица 14), должен быть описан иными реакциями. В нашем эксперименте синтез АЛОНа протекал в условиях динамического вакуумирования (напуск азота с одновременной откачкой) при остаточном давлении $p \leq 1$ Па. При такой постановке эксперимента вследствие относительной не герметичности установки в зону реакции постоянно в незначительном количестве натекает атмосфера и молекулы кислорода взаимодействуют с избытком углерода (тигель, теплоизолирующая ткань), образуя СО, который восстанавливает оксид алюминия до металла. Алюминий, как легколетучий компонент, может удаляться из реакционной смеси или, если скорость образования нитрида алюминия выше скорости испарения алюминия, взаимодействовать с азотом и образовывать дополнительное сверхстехиометрическое количество нитрида алюминия. Таким образом, рассматриваемый процесс может быть представлен следующими гетерофазными реакциями:



Эти реакции сопровождаются уменьшением массы исходной навески $[Al_2O_3 + AlN]$ и образованием двухфазной системы $[AlN + AlON]$ с AlONом, обогащенным нитридом алюминия.

Выполненный цикл высокотемпературных исследований и краткий анализ известных литературных данных (обзор литературы) по методам синтеза AlONа, позволили заключить, что наиболее перспективным с точки зрения простоты, цены аппаратного оформления и качества получаемой керамики является метод простого спекания смеси оксида и нитрида алюминия начального состава 64.3 моль% Al_2O_3 . Причем метод должен основываться на двух этапах отжига. На первом (достаточно быстром) этапе при отжиге исходной гомогенизированной смеси $[Al_2O_3 + AlN]$, спрессованной при давлении 40–50 МПа, в интервале температур 2023–2073К образуется непрозрачный AlON. Вторым этапом является механическое диспергирование синтезированного AlONа, последующее его прессование при давлении 150–200 МПа и длительном спекании при температуре 2073–2223К до получения прозрачной керамики плотностью ~ 3.7 г/см³. Причем процессы отжига и спекания необходимо проводить исключительно в атмосфере азота, давление которого должно быть равно величине парциального давления азота над AlONом состава $Al_{23}O_{27}N_5$.

К сожалению, нам не удалось получить прозрачный образец AlONа, связано это с отсутствием дорогостоящего оборудования, которое позволяет поддерживать в течение длительного промежутка времени постоянное давление азота и полное отсутствие кислорода. Применявшийся в работе кварцевый реактор, при высоких температурах не герметичен, кислород атмосферы, который попадает в него, взаимодействует с углеродом тигля и изоляционным материалом создает восстановительную атмосферу над исследуемым образцом, что, как показано выше, приводит к изменению его состава и в итоге получению непрозрачного AlONа. Следует также отметить, что материал реактора – кварц не удовлетворяет основным требованиям синтеза, так как давление насыщенного пара кислорода над ним при температуре синтеза AlONа величина достаточно большая, например, при

$T = 1973 \text{ K}$ $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ Па}$. Наиболее хороший результат, который удалось нам получить, представлен на рисунке 17.

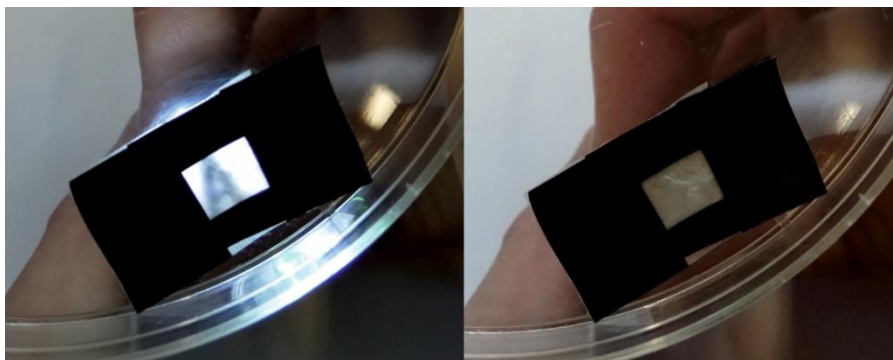


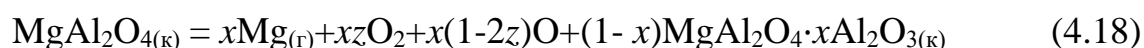
Рисунок 17 Образец АЛОНа, полученный в кварцевом реакторе после 3 ч отжига при температуре 1780°C и остаточном давлении азота 275 Па .

3.2 Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (Магний–алюминиевая шпинель)

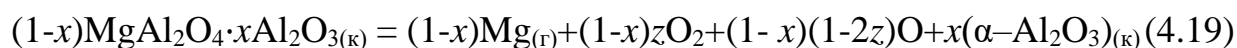
Исследование парообразования MgO и системы $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ проводили в интервале температур $1750\text{--}2100\text{K}$. В работе использовали вольфрамовые камеры, покрытые изнутри иридием, с отношением площади испарения к эффективной площади эффузии ~ 800 . Эффузионные ячейки, покрытые изнутри иридием, изготавливались нами путем плавки Ir внутри камеры в поле температур с отрицательным градиентом по высоте. Таким образом, камера покрывалась изнутри высокотемпературным сплавом, обогащенным у поверхности иридием, с низкой активностью вольфрама. Однако в данном случае возможно взаимодействие паров металлов с Ir с образованием интерметаллидов, что характерно для металлов платиновой группы [329–331]. Нагрев эффузионных камер проводили электронным ударом. Температуру камеры измеряли с точностью до 5K с помощью эталонного оптического пирометра ЭОП–66, калиброванного по температуре плавления серебра. Измерения проводили при ионизирующем напряжении 70 В .

В масс-спектре газовой фазы над системой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, в указанных температурных интервалах, регистрировались только ионы Mg^+ , что соответствует

присутствию в ней атомов Mg, O и молекул O₂. Следует отметить, что в изотермических экспериментах с образцами, содержащими индивидуальную фазу MgO, отмечено постепенное падение ионного тока (парциального давления) Mg⁺ в ~1.5 раза при выдержке 2–3 ч, что означает снижение активности Mg в эффузионной камере за счет взаимодействия, по всей видимости, с Ir. В связи с этим для определения абсолютной величины парциального давления Mg использовали значения ионного тока, зарегистрированные в начале первых 20–30 мин экспериментов. При парообразовании гетерогенных образцов фазовой области (II) и фазы чистой шпинели снижение ионного тока Mg⁺ не наблюдалось. При полном испарении навески любого начального состава нелетучий остаток представлял собой практически чистый Al₂O₃ с незначительной примесью вольфраматов магния < 5 моль%. Следовательно, при парообразовании в системе в газовую фазу переходит только MgO, что соответствует перемещению фигуративной точки по фазовому пространству системы в сторону Al₂O₃. Тогда, согласно фазовой диаграмме системы, парообразование шпинели изначально стехиометрического состава можно описать двумя реакциями (4.18, 4.19). При прохождении ФТ области гомогенности шпинели конденсированная фаза обогащается оксидом алюминия без изменения числа фаз:



По достижении ФТ линии моновариантного равновесия $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_{3(\kappa)} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3(\kappa)}$ — пар и продолжении ее движения по фазовому пространству в конденсированной фазе выделяется вторая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, парообразование описывается реакцией:



Для определения абсолютных величин парциальных давлений и построения p–x–сечения фазовой диаграммы нами были выполнены эксперименты по изотермической сублимации при T = 1900K трех известных навесок системы MgO–Al₂O₃: [MgO–MgAl₂O₄](I), [MgAl₂O₄](II) и [MgAl₂O₄·xAl₂O₃ – α–Al₂O₃](III), которые

соответствовали брутто составам 70, 50, 20, моль% MgO. Необходимо отметить, что согласно работе [113] при температуре $T = 1900$ $x=0.793$, то есть в равновесии с α -оксидом алюминия находится шпинель состава $MgAl_2O_4 \cdot 0.793Al_2O_3$. Такая постановка эксперимента позволила по уравнению Герца–Кнудсена

$$p_{Mg} = M_{Mg} q_{Mg} (2\pi M_{Mg} RT)^{1/2} / M_{MgO} S_{эф} t \quad (4.20)$$

где p_{Mg} – парциальное давление магния,

$M_{Mg}(M_{MgO})$ – молярная масса $Mg(MgO)$,

$S_{эф}$ – эффективная площадь эффузионного отверстия,

t – время сублимации образца в виде атомов Mg и молекул O_2 ,

q – количество испарившегося вещества MgO

рассчитать парциальное давление атомарного магния над системой при 1900К (таблица 15). Парциальные давления O_2 и O , не измеряемые экспериментально, рассчитали из условия конгруэнтной сублимации MgO по реакции (4.21) (гетерогенная области I)



или (4.18) (стехиометрическая шпинель или шпинель любого состава), но протекающей в эффузионном эксперименте

$$P_{Mg} / M_{(Mg)}^{1/2} / [2P_{(O_2)} / [M_{(O_2)}^{1/2} + P_{(O)} / M_{(O)}^{1/2}] = 1 \quad (4.22)$$

и константы равновесия реакции (4.23), значение которой взяли из [26]



$$K_p(4.23) = p(O) / [p(O_2)]^{1/2}, \quad (4.24)$$

где $p(Mg)$ – парциальное давление атомов магния, измеряемое в эффузионном эксперименте; $p(O_2)$, $p(O)$ – рассчитываемые парциальные давления молекул и атомов кислорода; $M(Mg)$, $M(O_2)$, $M(O)$ – молекулярные массы компонентов газовой фазы.

Найденные и рассчитанные величины парциальных давлений при $T = 1900K$ приведены в таблице 15. Так как растворимость шпинели в MgO при $T = 1900K$ не превышает 1 моль% [113] приняли, что давления компонентов насыщенного пара над чистым MgO и над гетерогенной фазовой областью $[MgO-MgAl_2O_4]$ (I) одинаковые в пределах точности эксперимента. Пересчет парциальных давлений к

минимуму общего давления, т.е. к значениям равновесных давлений в отсутствие эффузии из камеры, проводили по уравнениям (4.23), (4.24), условию конгруэнтной сублимации оксида магния (4.25)

$$P_{\text{Mg}}/[2P_{(\text{O}_2)} + P_{(\text{O})}] = 1 \quad (4.25)$$

и выражению константы равновесия реакции (4.26)



$$K_p(4.26) = P_{\text{Mg}} \times P_{(\text{O}_2)}^{1/2} \quad (4.27)$$

Таблица 15. Парциальные и общее давления компонентов газовой фазы над системой в условиях эффузионного эксперимента и соответствующие минимуму общего давления, $T = 1900\text{K}$.

Состав конденсированной фазы	p , Па							
	Mg		O ₂		O		Общее	
	$P_{\text{эф}}$	P_{min}	$P_{\text{эф}}$	P_{min}	$P_{\text{эф}}$	P_{min}	$P_{\text{эф}}$	P_{min}
[MgO]	0.20863	0.21491	0.09861	0.09296	0.02984	0.02897	0.33708	0.33683
[MgO+MgAl ₂ O ₄]	0.20863	0.21491	0.09861	0.09296	0.02984	0.02897	0.33708	0.33683
[MgAl ₂ O ₄ · ·0.793Al ₂ O ₃ + + Al ₂ O ₃]	0.03237	0.03259	0.01140	0.01125	0.01014	0.01008	0.05392	0.05391

Примечание. Значения давлений приведены с избыточным количеством значащих цифр для демонстрации разницы давлений в условиях эффузионного эксперимента и в отсутствие эффузии из камеры, а также возможности расчета констант равновесия реакций паробразования в системе; погрешность в определении абсолютных величин парциальных давлений составляет ~30%

Рассчитанные таким образом величины парциальных давлений приведены в таблице 15. Отличие величин парциальных давлений при наличии и отсутствии эффузии пара из камеры незначительно ввиду близости молекулярных масс компонентов газовой фазы. Различия в общих давлениях составили сотые доли процента.

Активность компонента MgO в шпинели, находящейся в равновесии с Al₂O₃ (гетерогенная область III), выражается как отношение парциальных давлений не измеряемого при данных температурах компонента газовой фазы MgO над

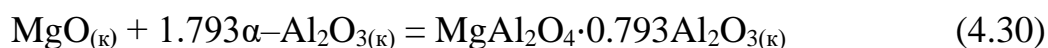
гетерогенной областью III и чистым MgO, которые могут быть выражены через известные давления Mg и O₂ и константу равновесия реакции



$$a_{\text{MgO}} = p_{\text{MgO}}/p^{\circ}_{\text{MgO}} = p_{\text{Mg}} \times p_{\text{O}_2}^{1/2} / p^{\circ}_{\text{Mg}} \times p^{\circ}_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (4.29)$$

где $a(\text{MgO})$ – активность MgO в нестехиометрической шпинели, $p(\text{MgO})$, $p(\text{Mg})$, $p(\text{O}_2)$ и $p^{\circ}(\text{MgO})$, $p^{\circ}(\text{Mg})$, $p^{\circ}(\text{O}_2)$ – парциальные давления компонентов газовой фазы над гетерогенной областью III и чистым MgO соответственно.

Рассчитанная таким образом активность MgO в гетерогенной области III при 1900K оказалась равна 0.053 ± 0.012 . Данное значение было соотнесено с составом нестехиометрической шпинели 64.2 моль% Al₂O₃ в соответствии с координатами фазовой границы области гомогенности шпинели при 1900K из работы [113]. Реакция образования нестехиометрической шпинели данного состава из оксидов будет иметь вид



Изменение свободной энергии Гиббса этой реакции в гетерогенной области [шпинель + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] можно выразить через активность MgO [335]

$$\Delta_r G(4.30, 1900\text{K}) = RT \cdot \ln a_{(\text{MgO})} = -47 \pm 3 \text{ кДж/моль.}$$

К сожалению, рассчитать энтальпию реакции (4.30) точно достаточно сложно, так как трудно оценить степень инверсии искусственной (синтезированной нами) шпинели. Однако, по значению абсолютной энтропии нестехиометрической шпинели MgAl₂O₄·0.793Al₂O₃ (MgAl_{3.586}O_{6.379}), рассчитанной по инкрементам Келли ($S^{\circ}_{298.15} = 87.7$ и Латимера $S^{\circ}_{298.15} = 165.1$ Дж/моль·K) и известным величинам энтропий $S^{\circ}_{298.15}(\text{MgO})$, $S^{\circ}_{298.15}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [332, 333, 342] рассчитали изменение энтропии реакции (4.30) $\Delta S^{\circ}_{298.15} = 8.2$ Дж/(моль·K). При расчете использовали значение энтропии нестехиометрической шпинели равное среднеарифметической величине $(87.7 + 165.1)/2 = 126.44$ Дж/(моль·K), в работе также приняли, что $\Delta S^{\circ}_{298.15} \approx \Delta S^{\circ}_{1900}$. Описанные приближения позволили рассчитать энтальпию образования MgAl₂O₄·0.793Al₂O₃ из оксидов, значение которой оказалось равным

$\Delta H^{\circ}_{1900} = -31$ кДж/моль. Полученную величину следует рассматривать как довольно грубую оценку, главным образом из-за неопределенности в расчете абсолютной энтропии нестехиометрической шпинели, поэтому она приведена без доверительного интервала. Рассчитать абсолютную энтропию $MgAl_2O_4 \cdot 0.793Al_2O_3$ можно, приняв, что изменение энтропии реакции (4.30) описывается моделью регулярного раствора. В определенном приближении этот подход оправдан, так как магниева шпинель характеризуется широкой областью гомогенности [113]. Простой расчет привел к значению $\Delta S^{\circ}_{298.15}(4.32) = 5.7$ Дж/(моль·К) и величине $S^{\circ}_{298.15}(MgAl_2O_4 \cdot 0.793Al_2O_3) = 126.7$ Дж/(моль·К). Согласно последней величине, изменение энтропии реакции (4.30) равно 8.5 Дж/(моль·К), что при температуре 1900 К позволяет получить значение энтальпии равное $\Delta H^{\circ}_{1900} = -47$ кДж/моль + 1900×8.5 Дж/моль = -31 ± 14 кДж/моль. Ошибка в значении энтальпии реакции (4.30) связана главным образом с величиной энтропии этой реакции. Рассчитанные нами значения энтальпии образования нестехеометрической шпинели двумя разными приближениями удовлетворительно согласуются друг с другом. На основании полученных величин давлений, а также данных [29, 30] по парообразованию Al_2O_3 нами построено р–х–сечение фазовой диаграммы, исследуемой квазибинарной системы (рисунок 18). При исследовании температурной зависимости парциального давления Mg над образцами, содержащими индивидуальную фазу MgO (область I), было замечено, что наклон прямой $\lg p(Mg) = f(1/T)$ постепенно менялся при каждом измерении во время масс-спектрального эксперимента (рисунок 19), что соответствовало увеличению энтальпии реакции (4.28), рассчитанной по второму закону термодинамики. Данное явление, как отмечалось выше, связано с растворимостью паров магния в защитной поверхности иридия на стенках эффузионной камеры. Тем не менее,

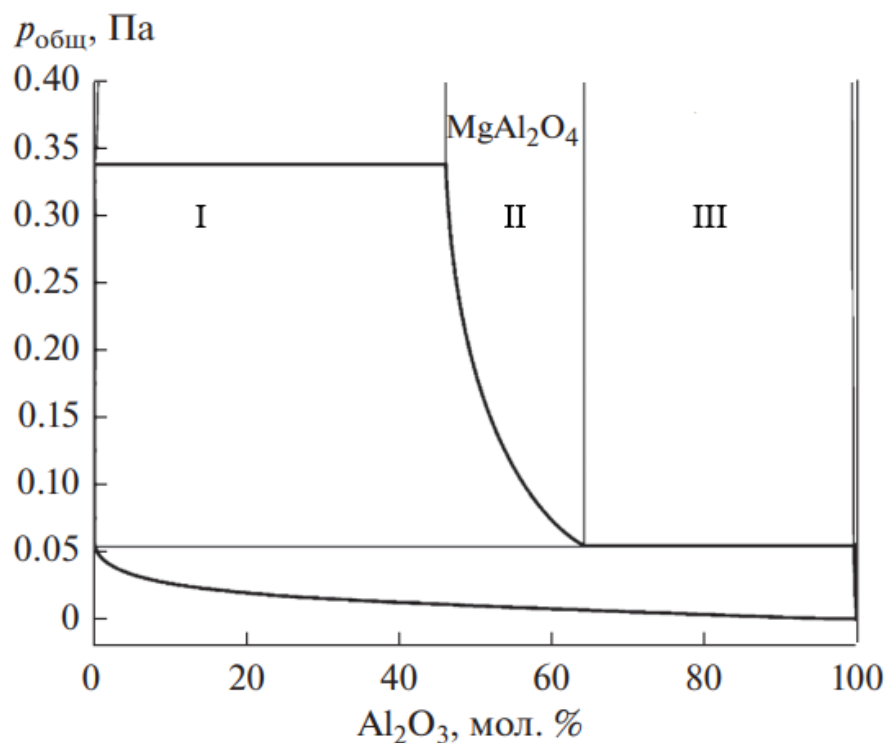


Рисунок 18. p - x -сечение фазовой диаграммы квазибинарной системы Al_2O_3 – MgO при 1900 К (границы области гомогенности взяты из работы [113]).

величина стандартной энтальпии реакции (4.28) ($\Delta_r H^\circ[4.28, T(\text{K})]$), рассчитанная по первым двум температурным зависимостям, равна 724 ± 39 кДж/моль. Это значение хорошо согласуется как с другими масс–спектральными данными [74–76], так и со справочными величинами [26]. В результате аппроксимации и усреднения были получены уравнения температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы в фазовой области системы в условиях эффузионного эксперимента (парциальные давления O_2 и O рассчитаны по описанному выше алгоритму). Величины p в уравнениях отнесены к стандартному давлению 101325 Па. Область $[\text{MgO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4]$ I (1750–1930 К):

$$\lg p(\text{Mg}) = -(25242 \pm 1315)/T + (7.43 \pm 0.71) \quad (4.31)$$

$$\lg p(\text{O}_2) = -(25098 \pm 1797)/T + (7.01 \pm 0.80) \quad (4.32)$$

$$\lg p(\text{O}) = -(25869 \pm 735)/T + (6.99 \pm 0.40) \quad (4.33)$$

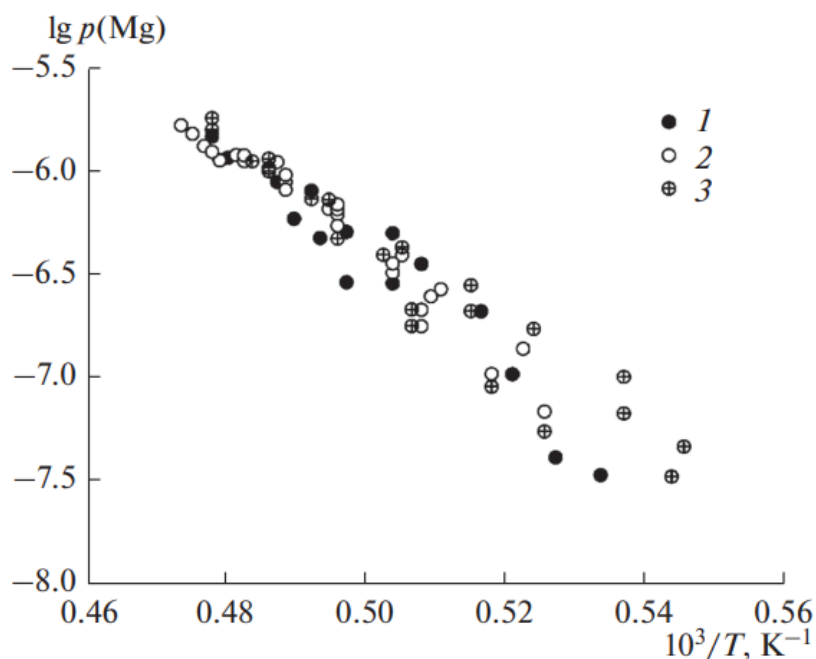


Рисунок 19. Температурные зависимости величин $lg p(Mg)$, полученных при исследовании гетерогенной области I; цифрами обозначены номера экспериментов.

В аналогичных экспериментах, проведенных с образцами системы, имеющими фазовый состав области III, изменение в наклоне температурной зависимости парциального давления Mg не проявлялось (рис. 20). Однако в этой серии экспериментов исследовалась не температурная зависимость парциальных давлений над областью III, а зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры и состава (см. рис. 3) конденсированной фазы. Однако, результаты, полученные в этой серии экспериментов весьма полезны, так как позволяют рассчитать давление кислорода, которое необходимо поддерживать при синтезе или высокотемпературной обработке керамических материалов на основе шпинели для предотвращения перехода в газовую фазу MgO и сохранения состава. Область [нестехиометрическая шпинель + Al_2O_3] III (1900–2100K):

$$lg p(Mg) = -(26226 \pm 2784)/T + (6.72 \pm 1.40) \quad (4.34)$$

$$lg p(O_2) = -(26185 \pm 4023)/T + (6.05 \pm 2.02) \quad (4.35)$$

$$lg p(O) = -(26413 \pm 2011)/T + (6.51 \pm 1.01) \quad (4.36)$$

Термодинамические характеристики магниево́й шпинели показывают, что синтез прозрачных и ударостойких образцов может быть значительно проще, чем синтез АЛОНа. Основное и, пожалуй, единственное требование к высокотемпературному синтезу керамики, это давление кислорода, которое должно быть не меньше, чем парциальное давление кислорода над фазой $MgAl_2O_4$.

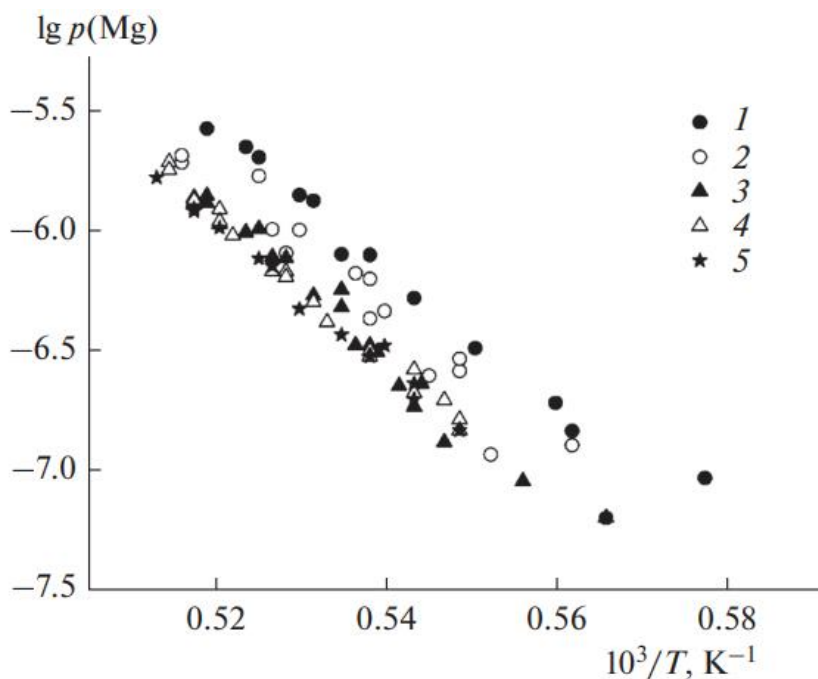


Рисунок 20. Температурные зависимости величин $\lg p(Mg)$, полученных при исследовании области III $[MgO+MgAl_2O_4]$; цифрами обозначены номера экспериментов.

3.3 Система $Li_2O-Ta_2O_5$

Для определения термодинамических характеристик танталатов лития нами выполнены высокотемпературные исследования процессов парообразования и термодинамических свойств системы $Li_2O-Ta_2O_5$ во всем диапазоне составов эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе МС-1301. В работе использовали платиновые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~ 250 , помещенные в вольфрамовый держатель. Нагрев всей конструкции осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с

точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Исследование процесса парообразования системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ проводили в интервале температур 1570–1860 К. Калибровку пирометра проводили по температуре плавления серебра в стандартной вольфрамовой эффузионной камере.

В масс-спектре газовой фазы над системой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ в указанном температурном интервале регистрировались ионы Li^+ и, в редких случаях, ионы с массовым числом $m/z = 23$ в соотношении $I_{\text{Li}}/I_{23} < 100$. Определить молекулярный предшественник этих ионов не удалось. Ионы Li_2O^+ не были зарегистрированы в масс-спектре газовой фазы системы из-за высокого приборного фона на массе $m/z = 30$. Присутствие в насыщенном паре атомов лития затрудняет проведение длительных экспериментов по парообразованию системы из-за его растворения в платине, искажения состава насыщенного пара и, как следствие, невозможности использования метода изотермического испарения для определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара. В связи с этим абсолютные величины парциального давления атомов лития над составом 5 моль% Ta_2O_5 и гетерогенными областями $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ (IV), $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ (V), $[\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L}-\text{Ta}_2\text{O}_5]$ (VI) были найдены по интенсивностям ионного тока I_{Li}^+ в масс-спектре газовой фазы в начальной стадии парообразования при кратковременной изотермической сублимации этих систем и коэффициенту чувствительности k_{Li}^+ масс-спектрометра. Данный коэффициент был предварительно рассчитан по экспериментальным данным тридцатиминутной сублимации чистого Li_2O и известным его термодинамическим характеристикам по уравнению 4.37 (величинам парциальных давлений и стандартным энтальпиям сублимации) [209–212, 214].

$$k_{\text{Li}}^+ = p_{\text{Li}}/I_{\text{Li}}T \quad (4.37)$$

где k_{Li}^+ – коэффициент чувствительности масс-спектрометра по иону Li^+ ; $p_{\text{Li}} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ атм (0.24 мм рт.ст.) – парциальное давление Li , найденное как среднее из величин, полученных в работах [209–212, 214]; $I_{\text{Li}} = 6.45$ В – интенсивность ионного тока лития; $T = 1753$ К – температура изотермической сублимации.

Найденный таким образом коэффициент k_{Li^+} оказался равным $2.79 \cdot 10^{-8}$ атм/В·К ($2.12 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст./В·К). На рисунке 21 приведена изотерма сублимации системы начального состава 70 моль% Li_2O . Как видно из этого рисунка четырехчасовая сублимация системы сопровождается падением интенсивности ионного тока I_{Li^+} более чем в полтора раза. В связи с этим для определения величины парциального давления лития была использована средняя величина ионного тока, измеренная в первые 30 минут парообразования системы. Таким образом, рассчитывались величины парциальных давлений лития над всеми гетерогенными областями системы и над составом 95 моль% Li_2O .

$$p_{Li} = k_{Li^+} I_{Li^+} T, \quad (4.38)$$

где p_{Li} – парциальное давление атомов лития над гетерогенной областью; I_{Li^+} – интенсивность ионного тока лития, здесь и далее регистрировался 7Li ; T – температура изотермической сублимации системы.

Как говорилось выше, величины парциальных давлений молекул Li_2O , O_2 экспериментально не определяли из-за высокого приборного фона на массах с $m/z = 30 D$ и $m/z = 32 D$, а рассчитывали согласно реакции конгруэнтной сублимации оксида лития в условиях эффузионного эксперимента, когда состав конденсированной фазы равен составу газового потока, покидающего эффузионную камеру

$$(P_{Li}/\sqrt{M_{Li}}) / (P_{O_2}/\sqrt{M_{O_2}}) = 4 \quad (4.39)$$

и известной величине [209–212, 214] константы равновесия газофазной реакции



В таблице 16 приведены результаты этих расчетов вместе со значениями величин парциальных давлений, полученных при сублимации оксида лития в замкнутом объеме, когда выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз

$$p_{Li}/p_{O_2} = 4 \quad (4.41)$$

На основании полученных результатов было построено p - x сечение полной p - T - x фазовой диаграммы системы Li_2O - Ta_2O_5 (рис. 22).

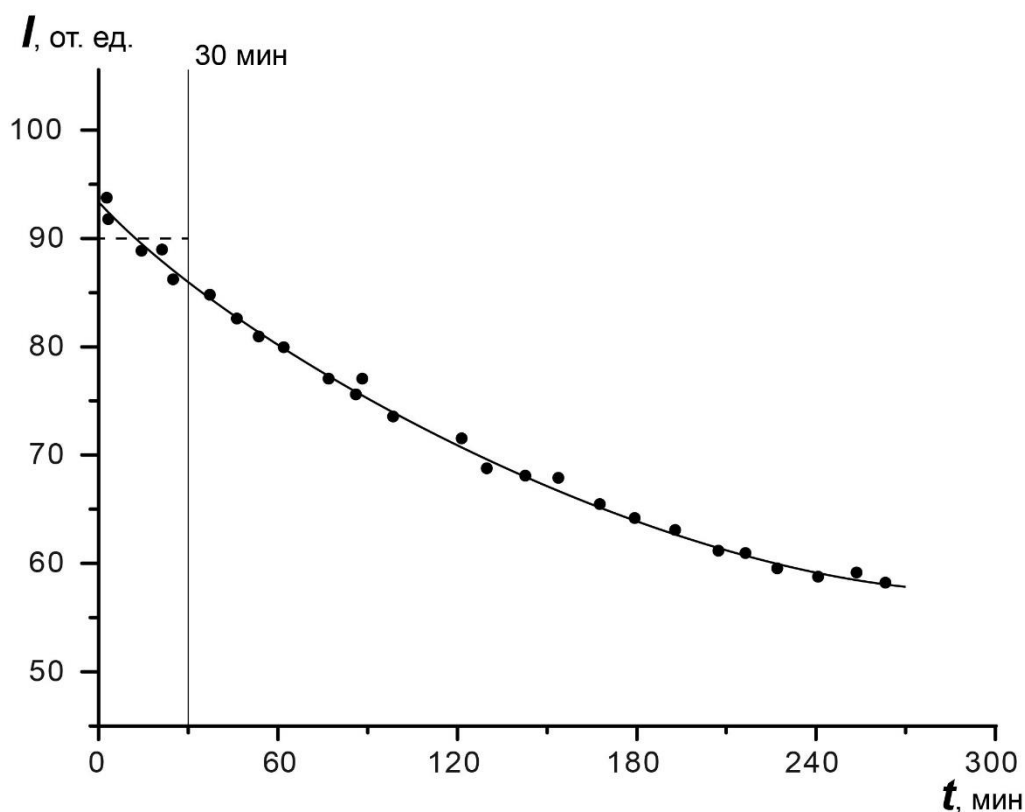


Рисунок 21. Изменение интенсивности ионного тока Li^+ в процессе парообразования системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ начального состава 70 моль% Li_2O при $T = 1753 \text{ K}$. Горизонтальная пунктирная линия – принятое значение ионного тока Li^+ в течение первых 30 минут парообразования.

Исследованием температурной зависимости интенсивности ионного тока I_{Li^+} в области составов 100–95 моль% Li_2O и в интервале температур 1575–1695K по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов рассчитали стандартную энтальпию сублимации атомов лития из кристаллического оксида лития, средняя величина которой из пяти независимых экспериментов оказалась равной $\Delta_r H^\circ_T(\text{Li}_{(r)}) = 340 \pm 7 \text{ кДж/моль}$, что на $21 \pm 12 \text{ кДж/моль}$ меньше известных литературных данных [209–212, 214]. Поэтому в дальнейшем, при определении энтальпий различных гетерофазных реакций по второму закону термодинамики эта поправка принималась во внимание.

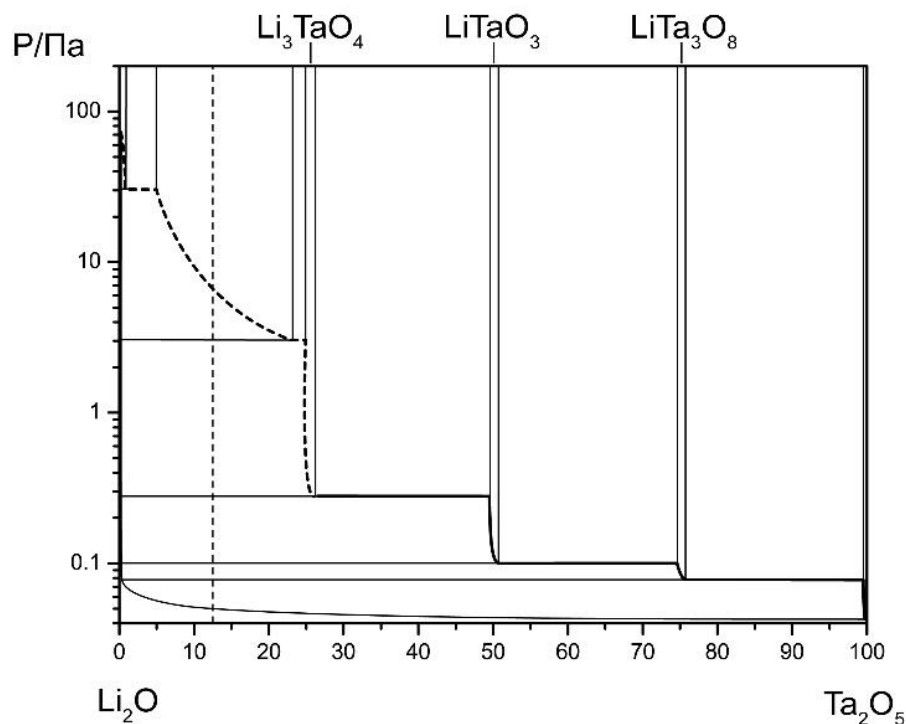
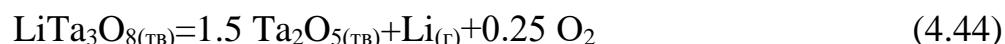
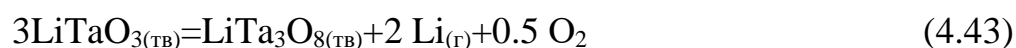
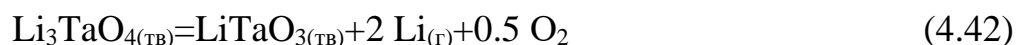


Рисунок 22. p–x сечение фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. $T=1753\text{ K}$. Вертикальная пунктирная линия соответствует составу конденсированной фазы $83.0\pm 1\text{ моль\% Li}_2\text{O}$.

Для определения стандартных энтальпий образования танталатов лития были найдены энтальпии следующих гетерофазных реакций



Определение величин энтальпий этих реакций (4.42–4.44) было выполнено по 2–му и 3–му законам термодинамики. При определении по 2–му закону исследовались температурные зависимости величин пропорциональных константам равновесий реакций (4.42–4.44), записанные в силу конгруэнтной сублимации оксида лития, в виде $k^*(4.42, 4.43) = I_{\text{Li}^+}^{2.5} \cdot T^{2.5}$ и $k^*(4.44) = I_{\text{Li}^+}^{1.25} \cdot T^{1.25}$. (таблица 17). (примеры температурных зависимостей в различных фазовых областях системы приведены в приложении 2)

Таблица 17. Стандартные энтальпии (кДж/моль) гетерофазных реакций 4.38 – 4.40

Значения энтальпии реакций		
$\Delta_r H^\circ_T(4.42)$	$\Delta_r H^\circ_T(4.43)$	$\Delta_r H^\circ_T(4.44)$
Интервал температур, К		
1681–1858	1700–1820	1700–1860
1019	1046	512
919	969	502
946	1016	584
959	1039	499
909	1024	575
–	970	–
–	983	–
–	948	–
–	1029	–
–	988	–
–	1011	–
–	1037	–
Среднее значение		
950 ± 45	1016 ± 36	534 ± 42

Относительно высокие ошибки в определении стандартных энтальпий гетерофазных реакций связаны, главным образом, с экспериментальными проблемами, которые возникают при исследовании процессов парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в газовой фазе кроме молекул оксидов и кислорода еще и атомы металлов. Единственно возможными материалами эффузионных камер при подобных высокотемпературных исследованиях могут быть платина, иридий и т.п. Однако эти материалы, как неоднократно отмечалось, интенсивно растворяют металлы газовой фазы [329–331] и тем самым, изменяют значения их парциальных давлений в течение всего времени сублимации, что приводит к неконтролируемым искажениям экспериментальных термодинамических характеристик процессов парообразования. Уменьшить искажения в определении энтальпий парообразования, подобного рода экспериментах, возможно при уменьшении времени в исследовании температурной зависимости интенсивности ионных токов и частой замене платиновых или иридиевых эффузионных камер.

Таблица 16. Величины парциальных давлений (атм) компонентов газовой фазы над системой $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $T=1753\text{K}$

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Средняя величина ионного тока (В)	Давление компонентов пара			Общее давление	Активность	
			P_{Li}	$P_{\text{Li}_2\text{O}}$	P_{O_2}		$a_{\text{Li}_2\text{O}}$	$a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$
(Li_2O)	Кнудсен Замкнутый объем	6.540	$3.2 \cdot 10^{-4}$ $3.73 \cdot 10^{-4}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$ $2.49 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$ $0.93 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$ $7.15 \cdot 10^{-4}$	1	0
(95 моль% Li_2O)	Кнудсен Замкнутый объем	4.270	$2.09 \cdot 10^{-4}$ $2.4 \cdot 10^{-4}$	$0.85 \cdot 10^{-4}$ $0.85 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$ $6.1 \cdot 10^{-5}$	$4.06 \cdot 10^{-4}$ $3.0 \cdot 10^{-4}$	0.34	-
[$\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3$]	Кнудсен Замкнутый объем	0.090	$4.41 \cdot 10^{-6}$ $2.19 \cdot 10^{-6}$	$5.53 \cdot 10^{-9}$ $5.53 \cdot 10^{-9}$	$2.34 \cdot 10^{-6}$ $5.46 \cdot 10^{-7}$	$6.75 \cdot 10^{-6}$ $2.73 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.08
[$\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8$]	Кнудсен Замкнутый объем	0.031	$1.52 \cdot 10^{-6}$ $0.79 \cdot 10^{-6}$	$0.39 \cdot 10^{-10}$ $0.39 \cdot 10^{-10}$	$0.81 \cdot 10^{-6}$ $0.20 \cdot 10^{-6}$	$2.01 \cdot 10^{-6}$ $0.99 \cdot 10^{-6}$	$0.16 \cdot 10^{-6}$	0.88
[$\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{L-Ta}_2\text{O}_5$]	Кнудсен Замкнутый Объем	0.011	$0.53 \cdot 10^{-6}$ $0.62 \cdot 10^{-6}$	$0.28 \cdot 10^{-10}$ $0.28 \cdot 10^{-10}$	$0.28 \cdot 10^{-6}$ $0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.81 \cdot 10^{-6}$ $0.77 \cdot 10^{-6}$	$0.11 \cdot 10^{-6}$	1

Значения стандартных энтальпий этих реакций, пересчитанные к температуре 298.15, приведены в таблице 18. Пересчет энтальпий реакций (4.42–4.44) выполнялся по известным теплоемкостям $c_p^\circ(\text{Li}_{\text{газ}}) = 20.79$ Дж/(моль К) [26, 342], $c_p^\circ(\text{O}_{2\text{газ}}) = 29.35$ Дж/(моль К) [26, 342], $c_p^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}) = 54.09$ Дж/(моль К) [26, 342], $c_p^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{ТВ}}) = 134.81$ Дж/(моль К) [26, 342], $c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{ТВ}}) = 101.25$ Дж/(моль К) [240, 241] и теплоемкостям смешанных оксидов, рассчитанным по правилу Неймана–Коппа $c_p^\circ(\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{ТВ}}) = \{c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{ТВ}}) + c_p^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}})\} = 155$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{LiTa}_3\text{O}_{8\text{ТВ}}) = \{c_p^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{ТВ}}) + c_p^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{ТВ}})\} = 236$ Дж/(моль К) в предположении их независимости от температуры. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций (4.42–4.44) были рассчитаны также по 3–му закону термодинамики. При расчете были использованы экспериментально найденные абсолютные величины парциальных давлений атомов лития и молекул кислорода при $T = 1753$ К (таблица 16), известные значения энтропий компонентов этих реакций при $T = 298.15$ К $S^\circ(\text{Li}_{\text{газ}}) = 138.7$ Дж/(моль К) [26, 342], $S^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}) = 37.89$ Дж/(моль К) [26, 342], $S^\circ(\text{O}_{2\text{газ}}) = 205.03$ Дж/(моль К) [26, 342], $S^\circ(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{ТВ}}) = 143.09$ Дж/(моль К) [26, 342] и энтропии смешанных оксидов, рассчитанные по инкрементам Латимера [332, 333, 342] $S^\circ(\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{ТВ}}) = 139$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{LiTaO}_{3\text{ТВ}}) = 94$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{LiTa}_3\text{O}_{8\text{ТВ}}) = 237$ Дж/(моль К). Найденные таким образом стандартные энтальпии реакций (4.42–4.44) оказались равными $\Delta_r H^\circ_{1753}(4.42) = 1041 \pm 44$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1753}(4.43) = 1081 \pm 51$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1753}(4.44) = 562 \pm 38$ кДж/моль. В таблице 18 приведены значения энтальпий, пересчитанные к температуре 298.15 К. Ошибка в определении энтальпий по 3–му закону термодинамики связана в основном с точностью определения констант равновесия и оценки изменения энтропий гетерофазных реакций. Термодинамический анализ показал, что вклад этих факторов примерно равнозначный. Некоторую неопределенность в определении величин энтальпий этих реакций, как по 2–му так и по 3–му законам, вносит заметная растворимость оксида лития (до 5 моль% Li_2O) в оксиде тантала, которая не учитывалась в нашем исследовании и наличие широкой области гомогенности (45–50 моль% Li_2O) соединения LiTaO_3 . В этой же таблице приведены

рекомендованные значения энтальпий реакций (4.42–4.44), полученные как среднеарифметические из величин, рассчитанных по 2–му и 3–му законам термодинамики. Связано это с тем, что в данной экспериментальной работе трудно отдать предпочтение какому–либо методу при определении значений энтальпий. Суммарная ошибка для рекомендованных значений рассчитана по закону сложения случайных величин.

Таблица 18. Стандартные энтальпии (кДж/моль) гетерофазных реакций 4.42–4.44.

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$ 2–ой закон	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$ 3–ий закон	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$ Рекомендованное значение
4.42	947 ± 45	1038 ± 44	993 ± 63
4.43	1033 ± 36	1098 ± 44	1065 ± 57
4.44	543 ± 42	571 ± 23	557 ± 47

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (4.40–4.42) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{ТВ}}) = -2047.2$ кДж/моль [26, 342], $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Li}_{\text{газ}}) = 160.7$ кДж/моль [26, 342], $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Li}_2\text{O}_{\text{ТВ}}) = -598.7$ кДж/моль [26, 342], по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования танталатов лития из элементов и простых оксидов (таблица 19).

Таблица 19. Энтальпии образования танталатов лития, кДж/моль.

Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (из оксидов)
Li_3TaO_4	2075 ± 63	153 ± 45
LiTaO_3	1404 ± 57	81 ± 40
	1415.9 ± 2.3 [241] 1420.2 ± 2.3 [240]	93.7 ± 1.8 [241] 97.3 ± 2.3 [240]
LiTa_3O_8	3466 ± 47	96 ± 48
Li_7TaO_6	3383	–

Найденная в работе величина стандартной энтальпии образования танталата лития состава 1:1 удовлетворительно согласуется с известными литературными

данными, что может служить подтверждением корректности выполненных нами исследований. Здесь необходимо ответить, что точность расчета стандартных энтальпий образования танталатов лития из простых оксидов подобным методом достаточно низкая. Это связано с самой методикой расчета, где определяемая малая величина (энтальпия образования смешанного оксида из простых оксидов) рассчитывается, как алгебраическая сумма нескольких больших величин (значения стандартных энтальпий образования из элементов). Поэтому расчет стандартных энтальпий образования танталатов лития из простых оксидов был выполнен, исходя из выражения энергии Гиббса образования химического соединения (танталатов лития) из компонентов (простых оксидов) [335]



$$\Delta_f G^\circ_T (n\text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{Ta}_2\text{O}_{5\text{ТВ}}) = RT \ln a_{\text{Li}_2\text{O}}^n \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^m \quad (4.46)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакций (4.45). Необходимые для расчетов величины активности оксида тантала находили из формулы (4.46), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида тантала практически во всех гетерогенных областях системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ при $T = 1753 \text{ K}$.

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{VI}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{VI}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} \quad (4.47)$$

$$(a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{VI}} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{V}} \quad (4.48)$$

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{IV}} \quad (4.49)$$

$$(a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{IV}} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{1.5})_{\text{V}} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{0.5})_{\text{IV}} \quad (4.50)$$

Рассчитанные таким образом значения активностей оксида тантала в областях **V** – $[\text{LiTaO}_3 + \text{LiTa}_3\text{O}_8]$ и **IV** – $[\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{LiTaO}_3]$ и экспериментально найденные активности оксида лития (таблица 16) позволили определить стандартные энергии Гиббса танталатов лития. Знания абсолютных энтропий простых оксидов лития, тантала и смешанных, оцененных по Латимеру (см. выше), дали возможность определить энтальпии танталатов лития из простых оксидов (таблица 19). Ошибка в определении значений энтальпий, рассчитанных таким образом связана, главным образом с оценкой энтропии сложных оксидов и принятом нами условии

независимости изменения энтропии реакции образования танталатов лития из простых оксидов от температуры. Пересчет значений энтальпий образования к температуре 298.15 К выполнялся аналогично пересчету значений энтальпий реакций (4.42–4.44).

Таблица 20. Энергии Гиббса и энтальпии образования танталатов лития из простых оксидов, кДж/моль

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{1753}$	$-\Delta_f H^\circ_{1753}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$
Li_3TaO_4	247 ± 20	230 ± 22	240 ± 25
LiTaO_3	97 ± 10	91 ± 12	101 ± 13
LiTa_3O_8	117 ± 6	111 ± 15	121 ± 19
Li_7TaO_6	294	263	263

Рассчитанная данным методом энтальпия образования LiTaO_3 из простых оксидов удовлетворительно согласуется с известными литературными данными, что свидетельствует о хорошей точности определения значений термодинамической активности компонентов $a_{\text{Li}_2\text{O}}$, $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ (таблица 16).

Выполненные исследования по определению величин парциальных давлений, активностей компонентов газовой и конденсированной фаз позволили оценить изменения величины общего давления в области составов 5–25 моль% Ta_2O_5 (на рисунке 22 пунктирная линия), построить р–х сечение полной фазовой диаграммы и для состава 83 ± 1 моль% Li_2O рассчитать величины парциальных давлений $P_{\text{Li}_2\text{O}} = 0.15 \cdot 10^{-5}$ атм, $P_{\text{Li}} = 4.03 \cdot 10^{-5}$ атм, $P_{\text{O}_2} = 2.26 \cdot 10^{-5}$ атм и активность оксида лития $a_{\text{Li}_2\text{O}} = 6.02 \cdot 10^{-3}$ при $T = 1753$ К. Приняв во внимание, что активность компонентов практически не зависит от температуры, можно записать выражения

$$(a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1753\text{K})} \approx (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1473\text{K})} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{II}(1473\text{K})} \quad (4.51)$$

$$a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})}^{0.5} = (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5} \cdot a_{\text{Ta}_2\text{O}_5}^{0.5})_{\text{IV}(1473\text{K})} / (a_{\text{Li}_2\text{O}}^{1.5})_{\text{II}(1473\text{K})} \quad (4.52)$$

и рассчитать $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})} = 4.8 \cdot 10^{-6}$. Знание активностей компонентов в области (II) $a_{\text{Li}_2\text{O}(\text{II})}$ и $a_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{II})}$ позволило легко найти энергию Гиббса образования гептатанталата лития из оксидов при 1473 К (таблица 20)



$$\Delta_f G^\circ_{1473\text{K}}(\text{Li}_7\text{TaO}_6, \text{тв}) = RT \ln a^{3.5}_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot a^{0.5}_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \quad (4.54)$$

По известным энтропиям оксидов лития, тантала и рассчитанной по Латимеру энтропии гептатанталата лития вычислили стандартную энтальпию образования и энтальпию образования из оксидов Li_7TaO_6 (таблицы 19, 20). Использование в наших расчетах правила Неймана–Коппа, не позволяет учесть зависимость значения энтальпии образования гептатанталата лития от температуры.

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики танталатов лития и построенное р–х сечение фазовой диаграммы системы Li_2O – Ta_2O_5 необходимы при синтезе высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, создания и разработки литий–ионных аккумуляторов нового поколения. Например, знания стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования танталатов лития позволяет строго определить оптимальные концентрации лигирующих добавок Nb, Bi, Zr или Ca для увеличения ионной проводимости Li_7TaO_6 . Можно также отметить, что фазовая диаграмма Li_2O – Ta_2O_5 и термодинамические характеристики танталатов лития являются необходимой информацией при синтезе танталосиликатного стекла [235] на основе трехкомпонентной системы Li_2O – Ta_2O_5 – SiO_2 , которое характеризуется уникальными оптическими, механическими, химическими свойствами. Тонкие пленки танталатов лития, такие как LiTaO_3 , LiTa_3O_8 , обладают интересными физико–химическими свойствами, получение и использование которых связаны с высокими температурами. В этих работах первостепенное значение приобретают исследования высокотемпературных р–х, р–Т фазовых диаграмм, без которых невозможно очертить условия высокотемпературного синтеза и эксплуатации этих функциональных материалов.

3.4 Система PbO–ZnO

Исследование процессов парообразования системы PbO–ZnO проводили в интервале температур 1010–1120К. В работе использовались алундовые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~ 200. Нагрев проводили печью сопротивления, температуру измеряли Pt–Pt/Rh термопарой, калиброванной по температуре плавления серебра, и поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Масс–спектр газовой фазы исследовали при ионизирующем напряжении 65–75 В. В таблице 21 приведен масс–спектр газовой фазы системы PbO–ZnO начального состава 50 моль% PbO. Анализ масс–спектра и исследование процессов ионизации молекул насыщенного пара показали, что в газовой фазе над системой кроме молекул оксида свинца и его ассоциатов $(\text{PbO})_n$, где $n = 2–4$, присутствуют молекулы смешанных оксидов PbZnO_2 , PbZn_2O_3 , Pb_2ZnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4$, Pb_3ZnO_4 и атомы свинца. Учитывая, что процесс парообразования оксида свинца протекает конгруэнтно [255], в газовой фазе присутствуют еще и молекулы кислорода. Причем, в условиях эффузионного эксперимента соотношение парциальных давлений должно быть равно $p_{\text{Pb}}/p_{\text{O}_2} = 5.08$.

Таблица 21. *Масс-спектр газовой фазы системы PbO–ZnO, $T=1110\text{K}$, $U_{\text{иониз.}}=70\text{ В}$.

Ион	**EP, эВ	*** Отн. интенсивность	Ион	EP, эВ	Отн. интенсивность
Pb ⁺	7.4	(270) 70.2	Pb ₂ ZnO ₂ ⁺	<15	0.7
PbO ⁺	8.8	(87) 43.6	Pb ₂ Zn ₂ O ₄ ⁺	<14	1.2
PbZnO ₂ ⁺	10	6.6	Pb ₃ O ₂ ⁺	11	11
PbZn ₂ O ₃ ⁺	10	25	Pb ₃ O ₃ ⁺	9.2	8.9
Pb ₂ O ⁺	8	72	Pb ₃ ZnO ₄ ⁺	-	1.1
Pb ₄ O ₃ ²⁺	14	8.3	Pb ₄ O ₄ ⁺	8.8	98
Pb ₂ O ₂ ⁺	8	100			

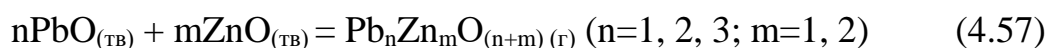
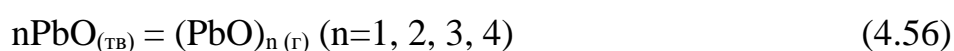
*Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.

**Точность измерения энергий появления ± 1 эВ.

***Значения интенсивностей ионных токов, указанных в скобках, соответствуют начальному периоду парообразования системы PbO–ZnO.

Исследование процессов ионизации компонентов насыщенного пара показало, что формирование масс-спектра протекает без заметной фрагментации молекул, то есть молекулярные ионы PbZnO_2^+ образованы только из молекул PbZnO_2 , ионы PbO^+ из молекул PbO . Однако исключением являются ионы Pb_2O^+ , Pb_3O_2^+ образованные при диссоциативной ионизации молекул Pb_2O_2 и Pb_3O_3 соответственно, что доказывается равенством тангенсов углов наклона, полученных по температурным зависимостям ионных токов Pb_2O^+ , Pb_2O_2^+ и Pb_3O_2^+ , Pb_3O_3^+ .

Эксперимент по изотермической сублимации навески системы состава 50 моль% ZnO был выполнен для определения характера парообразования. Проведенные измерения показали, что интенсивности всех ионных токов (таблица 21), за исключением Pb^+ и PbO^+ , оставались постоянными в течение всего периода парообразования вплоть до полного их исчезновения. Выполненный по окончании эксперимента РФА анализ показал, что нелетучий остаток в эффузионной камеры Кнудсена представляет собой чистый оксид цинка. Полученные результаты полностью согласуются с фазовой диаграммой и свидетельствуют о постоянстве и близости к единице активностей оксидов свинца и цинка в процессе сублимации системы PbO-ZnO . На основании вышеизложенного, процесс парообразования системы можно представить следующими гетерофазными реакциями:



Расчет абсолютных величин парциальных давлений был выполнен по предварительной калибровке масс-спектрометра по известной величине парциального давления молекул PbO при 1110 К, приведенной в работе [255] $p_{\text{PbO}} = 6.6 \times 10^{-6}$ атм, атомным сечениям ионизации [327], скорректированному правилу аддитивности и значениям интенсивностей ионных токов масс-спектра, полученного в данной работе. Рассчитанные величины парциальных давлений

приведены в таблице 22. В связи с тем, что активность оксида свинца в системе PbO–ZnO практически равна единице, то состав газовой фазы и величины парциальных давлений молекул (PbO)_n должны быть такими же, как и над чистым оксидом свинца, что согласуется с большей частью известных литературных данных (Таблица 22), за исключением результатов недавно вышедшей работы [260], согласно которой насыщенный пар над системой состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца (II).

Таблица 22. Величины парциальных давлений (атм) насыщенного пара над системой при $T = 1110$ К.

Молекула	Давление	Молекула	Давление
Pb	8.04×10^{-6}	Pb ₂ ZnO ₃	0.61×10^{-7}
	3.87×10^{-6} [259]		
	3.20×10^{-5} [260]		
	1.70×10^{-6} [258]		
O ₂	1.58×10^{-6}	PbZn ₂ O ₃	2.17×10^{-6}
	0.76×10^{-6} [259]		
	0.67×10^{-6} [260]		
	3.35×10^{-7} [258]		
PbO	6.58×10^{-6}	Pb ₂ Zn ₂ O ₄	0.10×10^{-6}
	6.08×10^{-5} [259]		
	6.34×10^{-6} [257]		
	0.59×10^{-6} [260]		
	1.19×10^{-5} [258]		
	7.40×10^{-6} [256]		
Pb ₂ O ₂	1.73×10^{-5}	Pb ₃ ZnO ₄	7.10×10^{-8}
	2.67×10^{-5} [259]		
	4.94×10^{-6} [257]		
	1.62×10^{-5} [258]		
	1.50×10^{-5} [256]		
PbZnO ₂	1.21×10^{-6}	Pb ₄ O ₄	8.17×10^{-6}
			2.37×10^{-5} [259]
			9.47×10^{-6} [257]
			6.31×10^{-6} [258]
			7.90×10^{-6} [256]
Pb ₃ O ₃	1.52×10^{-6}		
	3.55×10^{-6} [258]		

По найденным величинам парциальных давлений над системой PbO–ZnO рассчитали мольный состав металлов в газовой фазе, который оказался равный $n(\text{Pb}) = 94.0$ моль% $n(\text{Zn}) = 6.0$ моль%. Следует отметить, что подобный состав газовой фазы необходимо учитывать при высокотемпературной варке стекол и переработке шлаков в цветной металлургии.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс–спектра насыщенного пара системы PbO–ZnO (таблица 23) в интервале температур 1010–1120 К по уравнениям Клаузиса–Клапейрона и Вант–Гоффа методом наименьших квадратов рассчитали стандартные энтальпии реакций (4.52), (4.53). Полученные, таким образом, значения энтальпий и значения, пересчитанные к $T=298.15$ К, представлены в таблице 23, 24. (примеры температурных зависимостей приведены в приложении 2)

Таблица 23. Стандартные энтальпии сублимации (кДж/моль) молекул оксидов свинца.

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1075}$	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$				
		наши данные	[255]	[259]	[257]	[258]
$\text{PbO}_{(к)}=\text{PbO}_{(г)}$	300 ± 5	310 ± 6	289.5 ± 4.0	278.1 ± 5.0	286.9	286.2 ± 0.8
$2\text{PbO}_{(к)}=(\text{PbO})_{2(г)}$	306 ± 6	310 ± 8	313.8 ± 4.5	306.4 ± 8.7	286.2	310.4 ± 2.0
$3\text{PbO}_{(к)}=(\text{PbO})_{3(г)}$	321 ± 10	326 ± 12	339.7 ± 7.0	414.0 ± 21.8	–	324.0 ± 1.2
$4\text{PbO}_{(к)}=(\text{PbO})_{4(г)}$	296 ± 8	310 ± 13	313.0 ± 10.5	290.8 ± 18.0	271.8	287.1 ± 0.4

Пересчет энтальпий реакции (4.52) к $T = 298.15$ К был выполнен по известным теплоемкостям твердого оксида свинца [241] и молекул $(\text{PbO})_{n(г)}$, оцененных и приведенных в работе [259]. При пересчете энтальпий гетерогенных реакций (4.53) к $T = 298.15$ К использовали известные теплоемкости твердых оксидов свинца, цинка [241] и оцененные нами теплоемкости комплексных молекул оксидов. При этом приняли, что теплоемкость смешанного оксида равна теплоемкости молекулы оксида свинца, содержащего такое же число атомов металла, например, $c_p(\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{O}_4) = c_p(\text{Pb}_4\text{O}_4)$.

Энтальпию реакции (4.55) находили исследованием температурной зависимости в интервале 1010–1120 К ее константы равновесия, которая, учитывая

конгруэнтный характер парообразования оксида свинца, может быть записана в виде

$$k_p(4.4.1) = p_{Pb} \times p_{O_2}^{0.5} = p_{Pb}^{1.5} \quad (4.58)$$

или через ионный ток I_{Pb^+} , соответствующий ионизации только атомов свинца

$$k_p^*(4.4.1) = (I_{Pb^+}^+ T)^{1.5} \quad (4.59)$$

где $p_{Pb}(p_{O_2})$ – парциальное давление атомов свинца (молекул кислорода) над оксидом свинца при температуре T ;

I_{Pb^+} – ионный ток, образованный при ионизации атомов свинца.

Расчет по уравнению Вант–Гоффа методом наименьших квадратов привел к значению стандартной энтальпии реакции (4.55) равному $\Delta_r H^\circ_T(4.55) = 410 \pm 7$ кДж/моль, величина которой пересчитанная к $T = 298.15$ К по данным [241] оказалась равной 418 ± 7 кДж/моль.

По найденным значениям стандартных энтальпий реакций (4.55)–(4.57), известной энтальпии образования оксида цинка [241] по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования оксидов свинца $PbO_{(к)}$, $(PbO)_{n(г)}$ и комплексных соединений на основе оксидов свинца и цинка $Pb_n Zn_m O_{(n+m)(г)}$ (таблица 24, 25).

Таблица 24. Стандартные энтальпии реакций (4.53) и образования комплексных оксидов, кДж/моль.

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1075}$	$\Delta_r H^\circ_{298.15}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$
$PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = PbZnO_{2(г)}$	293 ± 4	297 ± 6	290 ± 7
$PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = PbZn_2O_{3(г)}$	319 ± 9	324 ± 11	628 ± 12
$2PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_2ZnO_{3(г)}$	317 ± 19	322 ± 21	488 ± 22
$2PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = Pb_2Zn_2O_{4(г)}$	287 ± 11	292 ± 14	883 ± 15
$3PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_3ZnO_{4(г)}$	322 ± 30	336 ± 31	697 ± 32

Как видно из таблиц 23, 25 полученные нами термодинамические характеристики оксидов свинца хорошо согласуются с большинством литературных данных, за исключением результатов, приведенных в [260], согласно которой газовая фаза над желтым оксидом свинца состоит из атомов свинца, молекул кислорода и оксида свинца PbO . Полученные результаты могут быть

связаны только с методикой проведения экспериментальных исследований [260]. В своей работе, выполненной эффузионным методом Кнудсена с масс–спектральным анализом газовой фазы, авторы использовали иридиевую ячейку Кнудсена.

Таблица 25. Стандартные энтальпии образования оксидов свинца.

Оксид	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$					
	наши данные	[255]*	[284]	[258]**	[259]	[257]**
PbO _(к)	-223 ± 6	-219.0	–	-220.5±1.5	–	-218.7±0.8
PbO _(г)	87 ± 8	70.5	–	69.6 ± 4.0	53.5 ± 5	72.37
(PbO) _{2(г)}	-135 ± 9	-124.2	-126.2±10.9	-122.8±4.0	-143.0±5	-137.14
(PbO) _{3(г)}	-342 ± 14	-317.3	-335.0±16.7	-325.8±4.0	-259.5±25	–
(PbO) _{4(г)}	-580 ± 14	-563.0	-574.3±25.1	-579.3±4.0	-621.0±15	-591.23

* Рассчитано нами по данным работы [255].

** Найдено в работе [258] методом ЭДС.

*** Значения энтальпий относятся к температуре 0 К.

Безусловно, иридий наилучший материал ячеек Кнудсена при исследовании химически активных соединений и, в частности, оксидов металлов, но только в том случае, если насыщенный пар над изучаемым соединением не содержит атомов или молекул металла. В противном случае последние будут растворяться при высоких температурах в материале (иридий, платина) камер Кнудсена. Этот процесс, как отмечалось многократно, приводит к заметным искажениям состава насыщенного пара [330,331] и термодинамическим характеристикам изучаемых соединений. Кроме этого, подобная ситуация приводит к тому, что материал ячейки нельзя уже рассматривать как индивидуальный, инертный металл, так как его свойства могут определяться химической активностью растворенного металла. Согласно литературным данным иридиевая камера использовалась автором работы [260] для исследования различных оксидов, включая оксиды щелочных металлов, а именно, оксида натрия в интервале температур 1000–1100 К [344]. При чем, на основании даты публикации [344] можно предположить, что исследование Na₂O происходило в тот же период, что и PbO, и могло предшествовать ему. Процесс парообразования Na₂O протекает с переходом в газовую фазу атомов натрия и молекул кислорода [334, 336]



Велика вероятность того, что в этих условиях иридиевая эффузионная камера будет содержать растворенный натрий, активность которого, учитывая массы камеры и исследуемой навески Na_2O , должна быть не выше 0.001–0.0005. Это предположение согласуется с результатами работ [337, 338], в которых исследовали изопиестическим методом взаимодействие паров цинка с металлической платиной и золотом. Так, при 4–6–суточном взаимодействии в областях, обогащенных платиной и золотом активность растворенного цинка при температуре 1173 К составляла $a_{\text{Zn}}(\text{Pt}) = 0.016$ и $a_{\text{Zn}}(\text{Au}) = 0.04$. Согласно диаграмме Эллингама [340] в интервале температур 273–1800 К натрий является сильным восстановителем в реакциях с оксидом свинца



Расчет энергии Гиббса этой реакции при $T = 1110$ К и $a_{\text{PbO}} = 1$, $a_{\text{Na}} = 0.001$, $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1$, $P_{\text{Pb}} = 3.2 \times 10^{-5}$ атм приводит к отрицательному значению $\Delta G^{\circ}_{1110} = -32.0$ кДж/моль. Полученный результат дает вполне разумное объяснение результатам работы [260] – высокое содержание атомов свинца и отсутствие полимерных молекул в насыщенном паре. Первоначально высокие интенсивности ионного тока Pb^+ в наших исследованиях (табл. 21), по всей видимости, связаны с аналогичными причинами, содержанием незначительной примеси оксида натрия в керамической эффузионной камере, быстрое выгорание которого сопровождается установлением равновесного пара над оксидом свинца.

Необходимо отметить о некотором различии между работами Поповича [259], Кнаке [257] с одной стороны и работами Семенихина [284, 339], Дроворта [255] Казенаса [258], данного исследования с другой стороны, которое связано с содержанием тримерных молекул оксида свинца $(\text{PbO})_3$. Первая группа авторов [259, 257] считает, что в газовой фазе оксида свинца эти молекулы в измеримых количествах отсутствуют, а ионы Pb_3O_2^+ , Pb_3O_3^+ в масс–спектре образованы за счет диссоциативной ионизации молекул Pb_4O_4 . Данный вывод сделан при анализе энергий появления ионов и кривых эффективности ионизации. Используя аналогичный подход и исследуя температурные зависимости интенсивностей

основных ионов масс–спектра, авторы второй группы [255, 258, 284, 339] и данной работы пришли к выводу, что в насыщенном паре оксида свинца присутствуют тримерные молекулы. В пользу этого предположения говорят результаты исследования процессов парообразования оксида свинца. Как видно из таблицы 23 значения энтальпий сублимации тримерных молекул, рассчитанные по ионным токам $Pb_3O_2^+$, $Pb_3O_3^+$, заметно выше значений энтальпии сублимации тетрамерных молекул. Этот результат однозначно свидетельствует о присутствии в насыщенном паре тримерных молекул, которым в масс–спектре соответствуют, в основном, ионы $Pb_3O_2^+$, $Pb_3O_3^+$. Свое заключение авторы [259, 257] сделали, по всей видимости, основываясь на относительно высоком значении энергии появления (9.1эВ) иона $Pb_3O_3^+$, считая его осколочным ионом, образованном при диссоциативной ионизации тетрамерных молекул.

Впервые установлено, что в насыщенном паре двухкомпонентной системы PbO–ZnO наряду с молекулами оксида свинца и его ассоциатов присутствуют молекулы смешанных оксидов общей формулой $Pb_nZn_mO_{(n+m)(r)}$ ($n = 1, 2, 3; m = 1, 2$). По 2–му закону термодинамики впервые рассчитаны стандартные энтальпии образования пяти смешанных оксидов $PbZnO_{2(r)}$, $PbZn_2O_{3(r)}$, $Pb_2ZnO_{3(r)}$, $Pb_2Zn_2O_{4(r)}$, $Pb_3ZnO_{4(r)}$ оксидов свинца общей формулой $(PbO)_{n(r)}$, и $PbO_{(к)}$ хорошо согласующиеся с большинством литературных данных.

3.5 Система ZnO–Nb₂O₅.

Исследование процесса парообразования системы ZnO–Nb₂O₅ проводили в интервале температур 1373–1673 К. В работе использовались кварцевые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~ 100. Нагрев камеры осуществляли печью сопротивления, температуру измеряли Pt/Pt(Rh) термопарой, откалиброванной по температуре плавления серебра и поддерживали с точностью ± 1⁰С.

Как отмечалось выше в квазибинарной системе ZnO–Nb₂O₅ образуется три сложных оксида: $Zn_3Nb_2O_8$ (3:1), $ZnNb_2O_6$ (1:1), $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ (2:17), находящихся в

равновесии до 1085°C с четырьмя гетерогенными областями: [ZnO+Zn₃Nb₂O₈] (I), [Zn₃Nb₂O₈+ZnNb₂O₆] (II), [ZnNb₂O₆+Zn₂Nb₁₇O₈₇] (III), [Zn₂Nb₁₇O₈₇+Nb₂O₅] (IV). Ниже температуры 1085°C соединение (2:17) неустойчиво, и оставшиеся два соединения разделены тремя гетерогенными областями: [ZnO+Zn₃Nb₂O₈] (I), [Zn₃Nb₂O₈+ZnNb₂O₆] (II), [ZnNb₂O₆+Nb₂O₅] (V). Необходимо отметить, что соединения (1:1) и (3:1) плавятся конгруэнтно при температурах 1312°C и 1405°C соответственно, а соединение (2:17) инконгруэнтно с температурой перитектики 1415°C. При температуре 1350°C ниобат цинка состава (1:1) претерпевает полиморфное превращение низкотемпературная модификация α-ZnNb₂O₆ переходит в высокотемпературную β-ZnNb₂O₆.

Работы по исследованию термодинамики парообразования системы ZnO–Nb₂O₅ до настоящего времени не проводились, в то время как парообразование индивидуальных оксидов подробно описано в многочисленных исследованиях [271–276], [300–302]. Согласно этим работам, процесс парообразования оксида цинка протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит в основном из атомов Zn и молекул O₂. Подобная природа насыщенного пара, несмотря на свою простоту, как уже отмечалось, делает проблематичным использование в масс–спектральных исследованиях платиновых камер Кнудсена из–за растворения в них цинка [329–331]. Поэтому процесс парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в паре атомы металла, всегда сопровождается монотонным, неконтролируемым уменьшением парциального давления металла и увеличением давления кислорода. Однако анализ литературных данных по фазовым диаграммам ZnO–SiO₂, Nb₂O₅–SiO₂, ZnO–Nb₂O₅–SiO₂ [341, 343] показал, что при исследовании системы ZnO–Nb₂O₅ в интервале температур 1200–1400 К могут быть использованы кварцевые камеры Кнудсена. При соблюдении определенных условий эксперимента (масса исследуемой навески не более 0.1 г, время сублимации менее 4 ч) оксид кремния может рассматриваться как инертный материал относительно исследуемой системы.

Сублимация оксида ниобия Nb_2O_5 в интервале температур 1100–1400°C происходит инконгруэнтно с переходом в газовую фазу молекул кислорода и образованием различных конденсированных оксидов, составы которых по различным данным находятся в области $Nb_{12}O_{29} - Nb_{53}O_{132}$ [288, 289, 301]. Более низкая летучесть оксида ниобия по сравнению с оксидом цинка позволяет рассматривать изучаемую систему в процессе парообразования в интервале температур 1200–1500 К в рамках двухкомпонентной системы как:

$$N_{ZnO} + N_{Nb_2O_5} = 1 \quad (4.62),$$

где N_{ZnO} ($N_{Nb_2O_5}$) мольная доля оксида цинка (оксида ниобия).

В работе были исследованы процессы парообразования образцов системы $ZnO-Nb_2O_5$ составов 90, 75, 60, 50, 40, 11 моль% ZnO . Синтез первых четырех образцов проводили отжигом гомогенизированных смесей чистых оксидов ниобия и цинка в платиновых тиглях на воздухе при $T = 1173$ К в течение 30 ч, чистоту и фазовый состав, которых контролировали рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным анализами. Образец состава 11 моль% ZnO получили непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента отжигом в эффузионной камере при $T > 1360$ К тщательно гомогенизированной системы $ZnNb_2O_6 + Nb_2O_5$ состава 88.9 моль% Nb_2O_5 .

Требования, предъявляемые к экспериментальной работе, выполняемой с использованием кварцевых эффузионных камер, не позволили нам методом изотермического испарения [325] в одном опыте найти величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над всеми фазовыми областями системы $ZnO-Nb_2O_5$. Поэтому нами выполнено три изотермических эксперимента по частичной сублимации фазовых систем (I), (II), (V) при $T = 1353$ К и четыре аналогичных эксперимента по фазовым системам (I–IV) при $T = 1443$ К. Выполненная таким образом работа по исследованию процессов сублимации и знание термодинамических характеристик оксида цинка [271–276] позволили показать, что насыщенный пар над системой состоит главным образом из атомов цинка и молекул кислорода. Однако в работе [276] отмечается, что в газовой фазе

присутствуют молекулы ZnO, парциальное давление которых практически на три порядка ниже основных компонентов. Расчет величин парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода был выполнен по уравнению Герца–Кнудсена и условию конгруэнтной сублимации оксида цинка в условиях эффузионного эксперимента

$$(p_{\text{Zn}}/\sqrt{M_{\text{Zn}}})/(p_{\text{O}_2}/\sqrt{M_{\text{O}_2}}) = 2 \quad (4.63)$$

В таблицах 26. 27 приведены результаты этих расчетов. Там же представлены значения величин парциальных давлений при сублимации оксида цинка в замкнутом объеме, когда в процессе парообразования выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз:

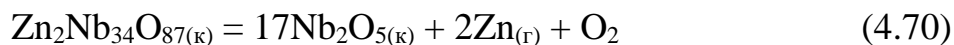
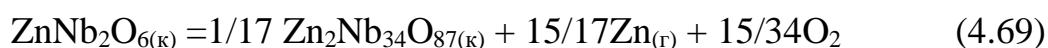
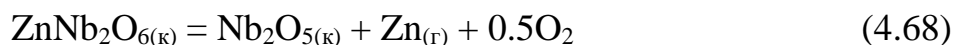
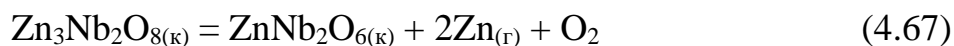
$$p_{\text{Zn}}/p_{\text{O}_2} = 2 \quad (4.64)$$

При этом были использованы рассчитанные нами значения константы равновесия реакции:



по экспериментальным результатам работы [276]. По найденным таким образом величинам парциальных давлений было построено p - x -сечение полной p - T - x фазовой диаграммы системы (рисунки 23, 24) при температурах 1353 и 1443 К.

Для определения стандартных энтальпий образования ниобатов цинка были рассчитаны энтальпии следующих гетерофазных реакций:



Определение энтальпий реакций (4.60)–(4.64) было выполнено по 2–му и 3–му законам термодинамики. При определении по 2–му закону исследовали температурные зависимости величин, пропорциональных константам равновесий этих реакций, записанные в силу конгруэнтной сублимации оксида цинка в виде $k^*(4.60, 4.62) = (I_{\text{Zn}}T)^{1.5}$, $k^*(4.61, 4.64) = (I_{\text{Zn}}T)^3$ и $k^*(4.63) = (I_{\text{Zn}}T)^{45/34}$. Расчет

стандартных энтальпий реакций (4.60)–(4.64) выполняли по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов (таблица 28).

Таблица 28. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций, кДж/моль

Интервал температур, К				
1223-1398	1230-1363	1240-1340	1353-1443	1353-1465
Значения энтальпий реакций, кДж/моль				
$\Delta H^\circ_T(4.66)$	$\Delta H^\circ_T(4.67)$	$\Delta H^\circ_T(4.68)$	$\Delta H^\circ_T(4.69)$	$\Delta H^\circ_T(4.70)$
477 ± 15	959 ± 33	507 ± 13	473 ± 26	1061 ± 18
475 ± 12	911 ± 18	505 ± 12	479 ± 22	1069 ± 12
480 ± 20	926 ± 36	502 ± 12	482 ± 17	1040 ± 15
482 ± 15	931 ± 30	-	476 ± 25	-
476 ± 14	-	-	-	-
482 ± 11	-	-	-	-
Среднее значение				
479 ± 14	932 ± 33	504 ± 12	478 ± 23	1057 ± 19

Здесь следует подчеркнуть, что приведенные значения энтальпий могут содержать определенную систематическую ошибку, связанную с обогащением поверхностного слоя исследуемой системы в процессе парообразования нелетучим оксидом ниобия Nb_2O_5 , который может затруднять сублимацию оксида цинка. Не исключено, что в этих экспериментах пентаоксид ниобия будет сохранять свой первоначальный стехиометрический состав, так как процесс парообразования системы протекает при относительно высоком давлении кислорода (см. табл. 26, 27). Пересчет энтальпий реакций (4.60)–(4.64) к температуре 298.15 К был выполнен по известным теплоемкостям: $c_p^\circ(Zn_r) = 20.79$ Дж/(моль·К), $c_p^\circ(O_{2r}) = 29.35$ Дж/(моль·К), $c_p^\circ(ZnO_k) = 40.25$ Дж/(моль·К) [241, 342], $c_p^\circ(Nb_2O_{5k}) = 131.95$ Дж/(моль·К) [241, 342] и теплоемкостям смешанных оксидов, рассчитанным по правилу Неймана–Коппа: $c_p^\circ(Zn_3NbO_{8k}) = 253$ Дж/(моль·К), $c_p^\circ(ZnNbO_{6k}) = 172$ Дж/(моль·К), $c_p^\circ(Zn_2Nb_3O_{87k}) = 2324$ Дж/(моль·К) в предположении их

независимости от температуры. Значения стандартных энтальпий этих реакций, пересчитанные к $T = 298.15$ К, приведены в таблице 29.

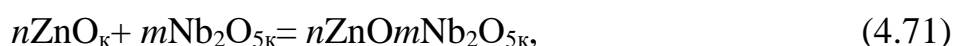
Таблица 29. Стандартные энтальпии $\Delta_r H^\circ_{298.15}$ гетерофазных реакций (кДж/моль), рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики

Реакция	2-закон	3-закон	Рекомендованное значение
4.66	484 ± 16	485 ± 7	485 ± 7
4.67	941 ± 36	992 ± 16	966 ± 26
4.68	509 ± 13	529 ± 8	517 ± 10
4.69	482 ± 25	467 ± 8	474 ± 16
4.70	1062 ± 5	1077 ± 16	1069 ± 9

Стандартные энтальпии гетерофазных реакций (4.60)–(4.64) были рассчитаны также по 3–му закону термодинамики. При расчете использовали экспериментально найденные абсолютные величины парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода при $T = 1353$ К, 1443 К (таблицы 26, 27), известные значения энтропий компонентов этих реакций при $T = 298.15$ К: $S^\circ(\text{Zn}_T) = 160.88$ Дж/(моль К) [241, 334], $S^\circ(\text{ZnO}_T) = 37.89$ Дж/(моль К) [38, 39], $S^\circ(\text{O}_{2T}) = 205.03$ Дж/(моль К) [241,334], $S^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_{5K}) = 137.10$ Дж/(моль К) [241, 334] и энтропии смешанных оксидов, рассчитанные как средние по инкрементам Келли и Латимера [332, 333]: $S^\circ(\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8K}) = 274$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{ZnNb}_2\text{O}_{6K}) = 182$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{87K}) = 2423$ Дж/(моль К). Найденные таким образом стандартные энтальпии этих реакций равны: $\Delta_r H^\circ_{1353K}(4.60) = 494 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1353K}(4.61) = 982 \pm 25$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1353K}(4.62) = 524 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1443K}(4.63) = 463 \pm 20$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{1443K}(4.64) = 1067 \pm 25$ кДж/моль. В таблице 29 приведены значения энтальпий, пересчитанные к температуре 298.15 К. Ошибка в определении энтальпий по 3–му закону термодинамики связана в основном с точностью определения констант равновесия и оценки изменения энтропий гетерофазных реакций. Термодинамический анализ показал, что вклад этих факторов примерно равнозначный. В этой же таблице приведены рекомендованные значения

энтальпий реакций (4.60)–(4.64), полученные как среднеарифметические из величин, рассчитанных по 2–му и 3–му законам термодинамики. Связано это с тем, что в данной экспериментальной работе трудно отдать предпочтение какому–либо методу при определении значений энтальпий. Суммарная ошибка для рекомендованных значений рассчитана по закону сложения случайных величин.

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (4.60)–(4.64) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования: $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Nb}_2\text{O}_{5\kappa}) = -1897.0$ кДж/моль [241, 342], $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{Zn}_\Gamma) = 130.7$ кДж/моль [241, 342] по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования ниобатов цинка из элементов и простых оксидов (табл. 30). Найденная в работе величина стандартной энтальпии образования кристаллического оксида цинка хорошо согласуется с известными литературными данными, что может служить подтверждением корректности выполненных нами исследований. Здесь необходимо отметить, что относительная точность расчета стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов, используя термодинамический цикл, достаточно низкая. Это связано с методикой расчета, в которой определяемая малая величина (энтальпия образования смешанного оксида из простых оксидов) рассчитывается как алгебраическая сумма нескольких больших величин (значения стандартных энтальпий образования из элементов). Поэтому расчет стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов был выполнен также исходя из выражения энергии Гиббса образования ниобатов цинка из простых оксидов [335]:



$$\Delta_f G^\circ_T(n\text{ZnO}m\text{Nb}_2\text{O}_{5\kappa}) = RT \ln(a^n_{\text{ZnO}} \times a^m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}) \quad (4.72)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакции (4.71). Необходимые для расчетов величины активности оксида ниобия находили из формулы (4.72), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида ниобия во всех гетерогенных областях системы $\text{ZnO}–\text{Nb}_2\text{O}_5$ при $T = 1353$ К

$$(a_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_V = (a_{ZnO})_V = (a_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{II} \quad (4.73)$$

$$(a_{Nb_2O_5})_{II} = (a_{ZnO})_V / (a_{ZnO})_{II} \quad (4.74)$$

$$(a^3_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_I = (a_{Nb_2O_5})_{I=} = (a^3_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{II} \quad (4.75)$$

$$(a_{Nb_2O_5})_{I=} = (a^3_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{II} \quad (4.76)$$

и T=1443 К:

$$(a^2_{ZnO} \times a^{17}_{Nb_2O_5})_{IV} = (a^2_{ZnO})_{IV} = (a^2_{ZnO} \times a^{17}_{Nb_2O_5})_{III} \quad (4.77)$$

$$(a^{17}_{Nb_2O_5})_{III} = (a^2_{ZnO})_{IV} / (a^2_{ZnO})_{III} \quad (4.78)$$

$$(a_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{III} = (a_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{II} \quad (4.79)$$

$$(a_{Nb_2O_5})_{II} = (a_{ZnO} \times a_{Nb_2O_5})_{III} / (a_{ZnO})_{II} \quad (4.80)$$

Рассчитанные значения активности оксида ниобия в областях [ZnO+Zn₃Nb₂O₈] (I), [Zn₃Nb₂O₈+ZnNb₂O₆] (II), [ZnNb₂O₆ +Zn₂Nb₁₇O₈₇] (III) и экспериментально найденные активности оксида цинка (табл. 26, 27) позволили определить стандартные энергии Гиббса ниобатов цинка, а знание абсолютных энтропий простых оксидов цинка [241, 342], ниобия [241, 342] и смешанных, оцененных по Келли и Латимеру [333, 332] (см. выше), дало возможность определить энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (таблица 31). Ошибка в определении значений энтальпий, рассчитанных таким образом, связана с оценкой энтропии смешанных оксидов и принятым нами условием независимости изменения энтропии реакции образования ниобатов цинка из простых оксидов от температуры. Пересчет значений энтальпий образования к температуре 298.15 К выполняли аналогично пересчету значений энтальпий реакций (4.60)–(4.64).

Таблица 30. Стандартные энтальпии образования ниобатов цинка (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$	$-\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$ (из оксидов)
Zn ₃ Nb ₂ O _{8(к)}	2992 ± 30	50 ± 32
ZnNb ₂ O _{6(к)}	2292 ± 20	48 ± 21
Zn ₂ Nb ₃₄ O _{87(к)}	33056 ± 15	90 ± 19

Хорошее согласие значений стандартных энтальпий образования ниобатов цинка найденные тремя независимыми методами (расчет по 2–ому, 3–ему законам термодинамики и по величине энергии Гиббса образования) свидетельствует о корректности выполненных исследований по определению величин парциальных давлений и активностей компонентов.

Таблица 31. Энергии Гиббса и энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f G^{\circ}_{1400}$	$-\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$ (из оксидов)	$-\Delta_f H^{\circ}_{298.15}$ (из оксидов, рекомендованное значение)
$Zn_3Nb_2O_{8(k)}$	48 ± 8	50 ± 9	50 ± 20
$ZnNb_2O_{6(k)}$	32 ± 11	33 ± 12	41 ± 15
$Zn_2Nb_{34}O_{87(k)}$	85 ± 11	92 ± 12	91 ± 15

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики системы $ZnO-Nb_2O_5$ могут быть весьма полезны при синтезе диэлектрической керамики с высокими физическими характеристиками, которая может быть альтернативой более дорогой на основе оксида тантала. Как отмечалось выше, ниобаты цинка характеризуются высокой сенсорной чувствительностью к водороду [304], причем селективность по этому газу сильно зависит от однофазности, например, соединения $ZnNb_2O_6$, синтез и эксплуатация которого с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик используемого сенсора.

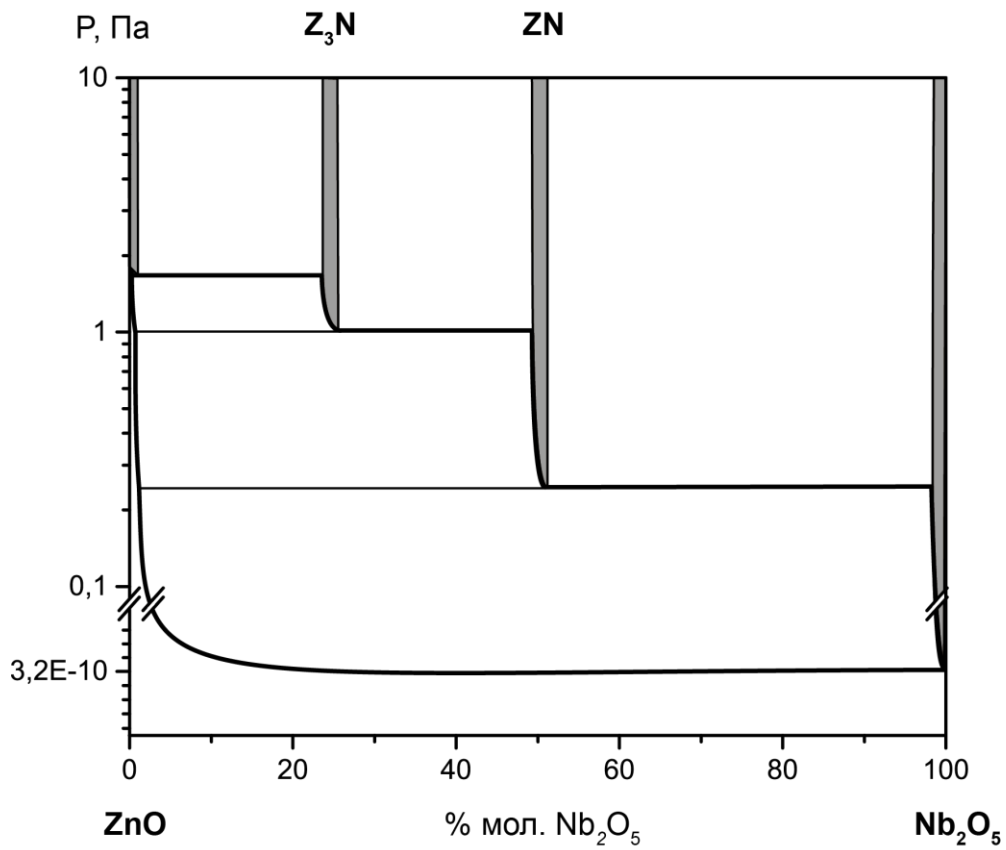


Рисунок. 23. Р-х сечение фазовой диаграммы при $T=1353$ К.

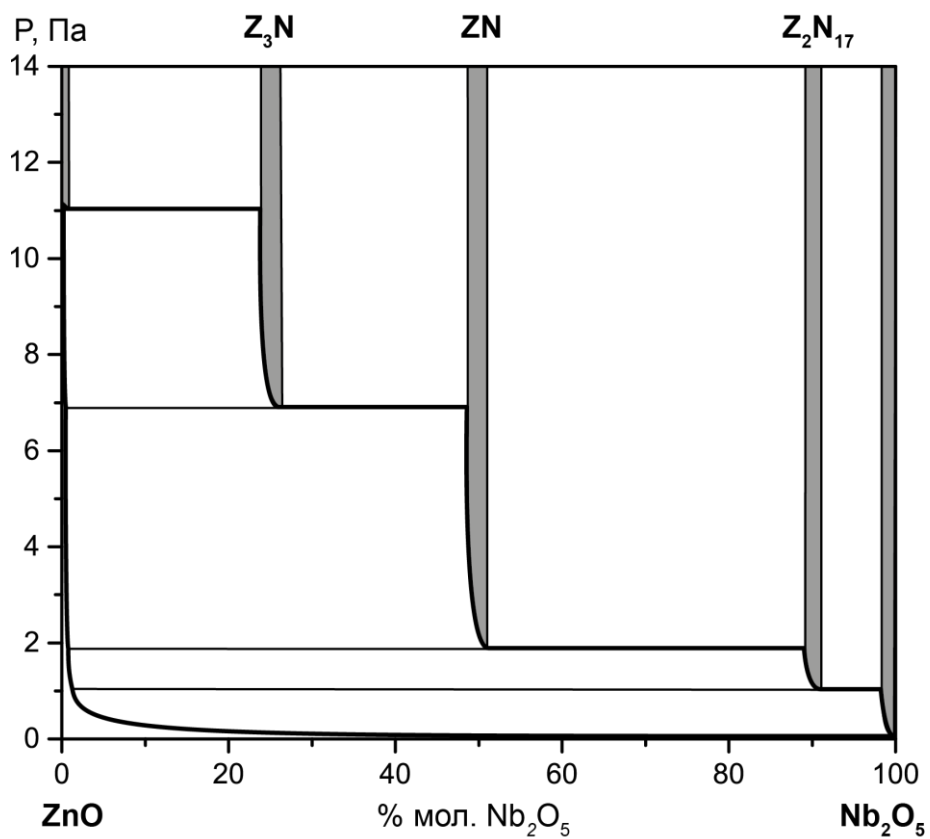


Рисунок.24. Р-х сечение фазовой диаграммы при $T=1443$ К

Таблица 26. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, T = 1353 К

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, Атм	Активность компонентов	
		P_{Zn}	P_{O_2}	P_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен Замкнутый объем	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0
		1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
ZnO+Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен Замкнутый объем	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0.016
		1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ +ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен Замкнутый объем	7.63×10^{-6}	2.68×10^{-6}	3.73×10^{-10}	1.03×10^{-5}	0.51	0.12
		6.72×10^{-6}	3.36×10^{-6}	3.71×10^{-10}	1.01×10^{-5}		
ZnNb ₂ O ₆ +Nb ₂ O ₅	Кнудсен Замкнутый объем	1.91×10^{-6}	0.67×10^{-6}	4.48×10^{-11}	2.58×10^{-6}	0.062	1
		1.63×10^{-6}	0.82×10^{-6}	4.43×10^{-11}	2.45×10^{-6}		

Таблица 27. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, T = 1443 К

Состав Конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		P_{Zn}	P_{O_2}	P_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{Nb_2O_5}$
ZnO	Кнудсен Замкнутый Объем	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0
		7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
ZnO+Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен Замкнутый объем	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0.016
		7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ +ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен Замкнутый Объем	5.05×10^{-5}	1.77×10^{-5}	4.84×10^{-9}	6.82×10^{-5}	0.50	0.13
		4.46×10^{-5}	2.23×10^{-5}	4.81×10^{-9}	6.69×10^{-5}		
ZnNb ₂ O ₆ +Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	Кнудсен Замкнутый Объем	1.38×10^{-5}	0.49×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.87×10^{-5}	0.071	0.90
		1.22×10^{-5}	0.61×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.83×10^{-5}		
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ +Nb ₂ O ₅	Кнудсен Замкнутый Объем	7.69×10^{-6}	2.71×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.04×10^{-5}	0.03	1
		6.87×10^{-6}	3.44×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.03×10^{-5}		

4 Выводы.

1. В области температур 1660–2020К установлен состав пара в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$. Рассчитаны термодинамические характеристики оксонитрида алюминия состава $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{AlN}$. Установлены основные методические требования для прямого синтеза АЛОНа с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками.

2. Установлено, что газовая фаза системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1750–2100К во всем диапазоне составов, за исключением краевого (100 моль% Al_2O_3), представлена тремя компонентами – Mg , O_2 , O . Построено р–х–сечение фазовой диаграммы системы при 1900К.

3. По абсолютным величинам парциальных давлений проведен расчет стандартной энтальпии образования нестехиометрической шпинели состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов по третьему закону термодинамики. При расчете энтропии $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ применена модель регулярных растворов.

4. Показано, что насыщенный пар в системе $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ в интервале температур 1570–1860К, на всем протяжении составов конденсированной фазы, состоит из атомов лития, молекул кислорода и оксида лития Li_2O . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и построено р–х сечение полной р–х–Т фазовой диаграммы при $T=1753\text{K}$.

5. По 2– и 3–му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития Li_3TaO_4 , LiTaO_3 , LiTa_3O_8 из элементов и чистых оксидов. Используя построенное р–х сечения фазовой диаграммы, оценены активности компонентов при $T=1473\text{K}$ и стандартная энтальпия образования гептатанталата лития Li_7TaO_6 .

6. В насыщенном паре системы PbO-ZnO кроме молекул чистых оксидов свинца и их ассоциатов найдены молекулы смешанных оксидов общей формулой $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{(n+m)(r)}$ ($n=1,2,3$; $m=1,2$). По 2–му закону термодинамики рассчитаны ряд

стандартных энтальпий гетерофазных реакций и образования молекул смешанных оксидов в газовой фазе.

7. Определены величины парциальных давлений в системе $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ в интервале температур 1373–1673К во всем диапазоне составов. Построены $p-x$ сечения полной $p-x-T$ фазовой диаграммы при температурах 1353 и 1443К.

8. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования ниобатов цинка $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, ZnNb_2O_6 , $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{11}$ из элементов и чистых оксидов.

Список литературы

1. Falk, G., Borlaf, M., Bendo, T., Novaes de Oliveira, A. P., Rodrigues Neto, J. B., & Moreno, R. (2016). Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅Sols. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(6), 1968–1973. doi:10.1111/jace.14217
2. Chin, Y.-H., Sin, J.-C., & Lam, S.-M. (2018). A facile route for fabrication of hierarchical porous Nb₂O₅/ZnO composites with enhanced photocatalytic degradation of palm oil mill effluent. *Materials Letters*, 216, 8–11. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.141
3. Zhu, X., Cao, H., Li, R., Fu, Q., Liang, G., Chen, Y., Zhao, X. S. (2019). Zinc niobate materials: crystal structures, energy-storage capabilities and working mechanisms. *Journal of Materials Chemistry A*. doi:10.1039/c9ta07818e
4. Xia, W.-S., Li, L.-X., Zhang, P., & Ning, P.-F. (2011). Effects of CaF₂ addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of ZnTa₂O₆ ceramics. *Materials Letters*, 65(21-22), 3317–3319. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.044
5. Nono, M. do C. de A., Castro, P. J., Rangel, E. G. L., & Mineiro, S. L. (2016). Ga₂O₃-Doped ZnO-Nb₂O₅-TiO₂ Dielectric Resonators for Terrestrial and Space Telecommunications Applications. *Materials Science Forum*, 869, 79–84. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.869.79
6. Anjana, P. S., Jawahar, I. N., & Sebastian, M. T. (2008). Low loss, temperature stable dielectric ceramics in ZnNb₂O₆–Zn₃Nb₂O₈ system for LTCC applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(7), 587–596. doi:10.1007/s10854-008-9770-6
7. Pitale, S. S., Noto, L. L., Nagpure, I. M., Ntwaeaborwa, O. M., Terblans, J. J., & Swart, H. C. (2011). Promising Zn₃Ta₂O₈:Pr³⁺ Red Phosphor for Low Voltage Cathodoluminescence Applications. *Advanced Materials Research*, 306-307, 251–254. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.306-307.251
8. Bîrdeanu, M., Bîrdeanu, A.-V., Gruia, A. S., Fagadar-Cosma, E., & Avram, C. N. (2013). Synthesis and characterization of Zn₃Ta₂O₈ nanomaterials by hydrothermal

- method. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 53–57.
doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.274
9. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1959. – T. 32. – №. 11. – C. 1264-1265. doi: 10.1246/bcsj.32.1264
10. Long, G., Foster, L. M. (1961). Crystal Phases in the System Al_2O_3 -AlN. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(6), 255–258. doi:10.1111/j.1151-2916.1961.tb15373.x
11. Harris D.C. History of Development of Polycrystalline Optical Spinel in the US // *Window and Dome Technologies and Materials IX. Proc. SPIE 5786*. 2005. P.1–22. doi:10.1117/12.609708
12. Djenadic R., Botros M., Hahn H. Is Li-doped MgAl_2O_4 a Potential Solid Electrolyte for an All-Spinel Li-Ion Battery // *Solid State Ionics*. 2016. V. 287. P. 71–76. doi:10.1134/s0020168517050077 40
13. Wiglusz R.J., Boulon G., Guyot Y., Cuzik M., Hrenink D., Strek W. Structural and Spectroscopic Properties of Yb^{3+} -Doped MgAl_2O_4 Nanocrystalline Spinel // *Dalt. Trans*. 2014. V. 43. № 21. P. 7752–7759. doi:10.1039/c3dt53644k
14. Ganesh I. A Review on Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev*. 2013. V. 58. № 2. P. 63–112. doi:10.1179/1743280412y.0000000001
15. Liu J., Lv X., Li J., Liu Y. Synthesis of Molten-Electrolyte Corrosion Resistant MgAl_2O_4 - MgAlON Sidewall Materials by Pressureless Sintering // *J. Alloys Compd*. 2016. V. 687. P. 623–629. doi:10.1016/j.jallicom.2016.06.178
16. Raj S.S., Mishra D.R., Soni A., Grover V., Polymeris G.S., Muthe K.P., Jha S.K., Tyagi A.K. TL and OSL Studies of Carbon Doped Magnesium Aluminate ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{C}$) // *Radiat. Phys. Chem*. 2016. V. 127. P. 78–84. doi:10.1016/j.radphyschem.2016.06.007
17. J. R. Taylor, A. T. Dinsdale, M. Hillert, and M. Selleby, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 16 [2] 173-179 (1992).

18. Mah, A. D. (1957). Heats of Formation of Alumina, Molybdenum Trioxide and Molybdenum Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(11), 1572–1573. doi:10.1021/j150557a028
19. Holley, C. E., & Huber, E. J. (1951). The Heats of Combustion of Magnesium and Aluminum¹⁻³. *Journal of the American Chemical Society*, 73(12), 5577–5579. doi:10.1021/ja01156a020
20. Snyder, P. E., & Seltz, H. (1945). The Heat of Formation of Aluminum Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 67(4), 683–685. doi:10.1021/ja01220a054
21. A. Schneider and G, Gattow, Z, *Anorg. Allgem. Chem.* 277, 40 1954
22. Sterten, A., Haugen, S., & Hamberg, K. (1976). The NaF-AlF₃-Al₂O₃-Na₂O system—I standard free energy of formation of α -aluminium oxide from emf measurements. *Electrochimica Acta*, 21(8), 589–592. doi:10.1016/0013-4686(76)85154-7
23. Haas Jr., J. L., Robinson Jr., G. R., & Hemingway, B. S. (1981). Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO-Al₂O₃- SiO₂-H₂ at 101.325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(3), 575–670. doi:10.1063/1.555645
24. Sunner S. et al. CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, Tentative Set of Key Values for Thermodynamics. Part IV. – sussex univ brighton (England) school of molecular sciences, 1974.
25. L.V. Gurvich, I.V. Veits et al., "Thermodynamic Properties of Individual Substances," 3rd ed., Vol. III, Nauka, Moscow, (1981)
26. Chase M. W. JANAF thermochemical tables 4th Edition-*Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Monograph, No. 9. – 1998.
27. Brewer, L., & Searcy, A. W. (1951). The Gaseous Species of the Al-Al₂O₃ System^{1,2,3}. *Journal of the American Chemical Society*, 73(11), 5308–5314. doi:10.1021/ja01155a090
28. Ackermann, R. J., & Thorn, R. J. (1956). Gaseous oxides of aluminum, tungsten and tantalum. *Journal of the American Chemical Society*, 78(16), 4169–4169. doi:10.1021/ja01597a085

29. Drowart, J., DeMaria, G., Burns, R. P., & Inghram, M. G. (1960). Thermodynamic Study of Al_2O_3 Using a Mass Spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*, 32(5), 1366–1372. doi:10.1063/1.1730923
30. De Maria, G., Drowart, J., & Inghram, M. G. (1959). Mass Spectrometric Study of Al_2O_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 30(1), 318–319. doi:10.1063/1.1729898
31. Burns, R. P. (1966). Systematics of the Evaporation Coefficient Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 44(9), 3307–3319. doi:10.1063/1.1727229
32. Farber, M., Srivastava, R. D., & Uy, O. M. (1972). Mass spectrometric determination of the thermodynamic properties of the vapour species from alumina. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 68(0), 249. doi:10.1039/f19726800249
33. M. Farber and A. G. Buyers, Proc. ASME Fifth Symp. on Thermophysical Properties, Newton, Mass., Oct. 1970.
34. Hildenbrand, D. L. (1973). Dissociation energies of the molecules AlO and Al_2O . *Chemical Physics Letters*, 20(1), 127–129. doi:10.1016/0009-2614(73)85236-4
35. Hopin B. Burns P. A. A mass spectrometric study of AlO_2 molecule // *High Temp sci* 1980 vol 12 №1 p 31-39
36. Srivastava R. D., Farber M. The evaporation coefficients of the Al_2O_3 vapour species // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*. – Springer India, 1981. – T. 90. – №. 4. – C. 257-259.
37. Wriedt, H. A. (1986). The Al–N (Aluminum-Nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(4), 329–333. doi:10.1007/bf02873001
38. Iwase K. Occlusion of gases by metals and alloys in liquid and solid states // *Sci. Rep. Tohoku Univ., First Ser.* – 1926. – T. 15. – C. 531.
39. L.W. Eastwood *Gas in Light Alloy*, John Wiley & Sons, New York (1946), p. 70.
40. Vol A. E. *Handbook of binary metallic systems: structure and properties*. – Israel Program for Scientific Translations; [available from the US Department of Commerce, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information Springfield, Va.], 1966.

41. A. Schweighfer and S. Kúdela, "Preparation of dispersion-strengthened aluminum with a high-pressure autoclave," *Kovové Mater.*, 12(1), 95–107 (1974) in Slovak. (Equi Diagram; Experimental)
42. Schweighofer A., Kudela S. The Production of Dispersion Strengthened Aluminum With the Help of a High-Pressure Autoclave // *Kovove Materialy.* – 1974. – T. 12. – №. 2. – C. 268-279.
43. Borbe P. C., Erdmann-Jesnitzer F., Dun E. J. Structure Investigations on Zinc-Aluminum-Nitrogen Alloys // *Metall.* – 1979. – T. 33. – №. 10. – C. 1054-1060.
44. Vereshchagin L. F. et al. The effects of high static and dynamic pressures on aluminium nitride // *Doklady Akademii Nauk.* – Russian Academy of Sciences, 1968. – T. 182. – №. 2. – C. 301-303.
45. Kondo K. et al. Shock compression and phase transformation of AlN and BP // *AIP Conference Proceedings.* – American Institute of Physics, 1982. – T. 78. – №. 1. – C. 325-329.
46. W. Class, "An Aluminum Nitride Melting Technique," NASA Contract Rep. NASA CR-1171 (1968).
47. Wiberg E., Michaud H. On the Knowledge of an Aluminum Triazide $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ // *Z. Naturforsch. B.* – 1954. – T. 9. – C. 495-496.
48. Wiberg E., Michaud H. On the Aziding Effect of the Aluminum Triazide $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ // *Z. Naturforsch. B.* – 1954. – T. 9. – C. 496-497.
49. Moldenhauer W. "Die Reaktionen des freien stickstoffs." – Berlin 1930, pg. 41.
50. F. Fichter and E. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 5, 498 (1922)
51. Neugebauer, C. A., & Margrave, J. L. (1957). The Heat of Formation of Aluminum Nitride. *Zeitschrift For Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 290 (1-2), 82–86. doi:10.1002/zaac.19572900109
52. A.D. Mah, E.G. King, W.W. Weller, and A.U. Christensen, Thermodynamic Properties of Aluminum Nitride // *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.* 5716, (1961).

53. Demidenko A. F. et al. Low-Temperature Specific Heat, Entropy and Enthalpy of AlN and GaN //Zhur. Fiz. Khim. – 1975. – T. 49. – №. 6. – C. 1585-1586.
54. Hock M., White D. The vaporization of boron nitride and aluminum nitride. – Ohio State Univ. Research Foundation, Columbus, 1956. – №. MCC-1023-TR-214.
55. Dreger, L. H., Dadape, V. V., & Margrave, J. L. (1962). Sublimation and decomposition studies on boron nitride and aluminum nitride. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(8), 1556–1559. doi:10.1021/j100814a515
56. D. Hildenbrand, Aeronutronic Technical Report No U-1497 December 15, 1961
57. Hildenbrand, D. L., & Hall, W. F. (1963). The vaporization behavior of boron nitride and aluminum nitride. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(4), 888–893. doi:10.1021/j100798a041
58. Chatillon, C., & Nuta, I. (2013). Mass Spectrometric Studies of Non-Equilibrium Vaporizations in Knudsen Cells: A Way to the Determination of the Nature of Kinetic Processes. *ECS Transactions*, 46(1), 1–22. doi:10.1149/04601.0001ecst
59. Wriedt, H. A. (1987). The Mg–O (Magnesium-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(3), 227–233. doi:10.1007/bf02874914
60. Vannerberg, N.G., Cotton F. A. Peroxides, Superoxides, and Ozonides of the Metals of Groups Ia, IIa, and IIb. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1962, T. 4., C. 125–197. doi:10.1002/9780470166055.ch3
61. I. I. Vol'nov, S. A. Tokareva, E. I. Latysheva, and V. I. Klimanov/Formation of Beryllium Peroxide BeO_2 and Magnesium Hyperperoxide $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (10) 2365 (1967)
62. Bakulina V. M. et al. X-ray diffraction study of magnesium superoxide $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ //Journal of Structural Chemistry. – 1970. – T. 11. – №. 1. – C. 150-151.
63. Debrouckere L. / An electron-diffraction study of the atmospheric oxidation of aluminium, magnesium, and aluminium magnesium alloys //Journal of the Institute of Metals. – 1945. – T. 71. – №. 8. – C. 131-147.

64. Petrů, F., Brožek, V., & Hájek, B. (1966). Neue phase in system magnesium-sauerstoff. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 31(2), 921–927. doi:10.1135/cccc19660921
65. Moose, J. E., & Parr, S. W. (1924). A re-determination of the heats of oxidation of certain metals. Journal of the American Chemical Society, 46(12), 2656–2661. doi:10.1021/ja01677a007
66. Shomate, C. H., & Huffman, E. H. (1943). Heats of Formation of MgO, MgCl₂, MgCl₂·H₂O, MgCl₂·2H₂O, MgCl₂·4H₂O, and MgCl₂·6H₂O.//Journal of the American Chemical Society, 65(8), 1625–1629. doi:10.1021/ja01248a048
67. Holley, C. E., & Huber, E. J. (1951). The Heats of Combustion of Magnesium and Aluminum¹⁻³. Journal of the American Chemical Society, 73(12), 5577–5579. doi:10.1021/ja01156a020
68. CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977. (1978). The Journal of Chemical Thermodynamics, 10(10), 903–906. doi:10.1016/0021-9614(78)90050-2
69. Brewer, L., & Porter, R. F. (1954). A Thermodynamic and Spectroscopic Study of Gaseous Magnesium Oxide. The Journal of Chemical Physics, 22(11), 1867–1877. doi:10.1063/1.1739934
70. Бруэр Д., Сирси А.В. Химия высоких температур // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 8. С. 966-992
71. Altman, R. L. (1963). Vaporization of magnesium oxide and its reaction with alumina. The Journal of Physical Chemistry, 67(2), 366–369. doi:10.1021/j100796a037
72. Porter, R. F., Chupka, W. A., & Inghram, M. G. (1955). On the Dissociation Energies of SrO and MgO Molecules. The Journal of Chemical Physics, 23(7), 1347–1348. doi:10.1063/1.174227
73. Alexander, C. A., Ogden, J. S., & Levy, A. (1963). Transpiration Study of Magnesium Oxide. The Journal of Chemical Physics, 39(11), 3057–3060. doi:10.1063/1.1734143
74. M. Farber and R.D. Srivastava, "The Dissociation Energy of Magnesium Oxide," High Temp. Sci., 8, 195-201 (1976)

75. Казенас Е. К., Самойлова И. О., Звиададзе Г. Н., Термодинамика диссоциации и сублимации оксида магния // Журнал физической химии. 1983. Т. 57, № 10. С. 2601-2602
76. Казенас Е. К., Самойлова И. О. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов магния, кальция, стронция и бария. М.: Дед в ВИНТИ 16.07.86, № 5149-В86. 1986.
77. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel formula $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1959. – Т. 32. – №. 11. – С. 1264-1265.
78. G. Yamaguchi, J. Electrochem. Soc. Japan (Denki-Kagaku), 14, 106 (1946)
79. G. Yamaguchi, This Bulletin, 23, 89 (1950).
80. G. Yamaguchi, J. Ceram. Assoc. Japan (Yogyo Kyokai Shi), 61, 549 (1953)
81. G. Yamaguchi, Ceram. Abstr., 33, 87e (1954)
82. G. Yamaguchi, Chem. Abstr., 48, 3652b (1954)
83. Gauckler L. J., Petzow G. Representation of multicomponent silicon nitride based systems // Nitrogen ceramics. – Noordhoff Leyden, 1977. – С. 41-60. doi:10.1007/978-94-010-1298-0_3
84. Lejus, A., Formation at high temperature of nonstoichiometric spinels and of derived phases in several oxide systems based on alumina and in the system alumina–aluminum nitride. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1964, 1(1), 53–95.
85. Sakai, T. (1981). High-Temperature Strength of AlN Hot-Pressed with Al_2O_3 Additions. Journal of the American Ceramic Society, 64(3), 135–137. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10243.x
86. Sakai T. et al. Hot-pressing of the AlN- Al_2O_3 system // J. Ceram. Soc. Jpn (Yogyo-Kyokai-shi). – 1978. – Т. 86. – С. 125-130.
87. McCauley, J. W., & Corbin, N. D. (1979). Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (ALON). Journal of the American Ceramic Society, 62(9-10), 476–479. doi:10.1111/j.1151-2916.1979.tb19109.x

88. McCauley, J. W., & Corbin, N. D. (1983). High Temperature Reactions and Microstructures in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ System. *Progress in Nitrogen Ceramics*, 111–118. doi:10.1007/978-94-009-6851-6_8.
89. Takebe, H., Kameda, T., Komatsu, M., Komeya, K., & Morinaga, K. (1989). Fabrication of Translucent Sintered Aluminum Oxynitride Spinel (AlON). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 97(1122), 166–173. doi:10.2109/jcersj.97.166
90. Gilles J. C. Formation d'oxynitrides a partir des oxydes refractaires //Revue internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires. – 1965. – T. 2. – №. 3. – C. 237-62.
91. Irene, E. A., Silvestri, V. J., & Woolhouse, G. R. (1975). Some properties of chemically vapor deposited films of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ on silicon. *Journal of Electronic Materials*, 4(3), 409–427. doi:10.1007/bf02666227
92. Silvestri, V. J., Irene, E. A., Zirinsky, S., & Kuptsis, J. D. (1975). Chemical vapor deposition of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films. *Journal of Electronic Materials*, 4(3), 429–444. doi:10.1007/bf02666228
93. Dörner, P., Gauckler, L. J., Krieg, H., Lukas, H. L., Petzow, G., & Weiss, J. (1979). On the calculation and representation of multicomponent systems. *Calphad*, 3(4), 241–257. doi:10.1016/0364-5916(79)90023-3
94. Kaufman, L. (1979). Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems — III. *Calphad*, 3(4), 275–291. doi:10.1016/0364-5916(79)90025-7
95. Wang, X., Li, W., & Seetharaman, S. (2002). Thermodynamic study and synthesis of gamma-aluminum oxynitride. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31(1), 1–6. doi:10.1034/j.1600-0692.2002.310101.x
96. Xidong, W., Fuming, W., & Wenchao, L. (2003). Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride. *Materials Science and Engineering: A*, 342(1-2), 245–250. doi:10.1016/s0921-5093(02)00282-4
97. Willems, H. X., Hendrix, M. M. R. M., de With, G., & Metselaar, R. (1992). Thermodynamics of Alon II: Phase relations. *Journal of the European Ceramic Society*, 10(4), 339–346. doi:10.1016/0955-2219(92)90089-v

98. Rankin, G. A., & Merwin, H. E. (1916). The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO. *Journal of the American Chemical Society*. 1916. 38(3), 568–588. doi:10.1021/ja02260a006
99. Alper, A. M., McNally, R. N., Ribbe, P. H., & Doman, R. C. (1962). The System MgO-MgAl₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(6), 263–268. doi:10.1111/j.1151-2916.1962.tb11141.x
100. Viechnicki, D., Schmid, F., & McCauley, J. W. (1974). Liquidus-Solidus Determinations in the System MgAl₂O₄-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(1), 47–48. doi:10.1111/j.1151-2916.1974.tb11367.x
101. Roy, S. K., & Coble, R. L. (1968). Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(1), 1–6. doi:10.1111/j.1151-2916.1966.tb13316.x-i1
102. Hallstedt, B. (1992). Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6), 1497–1507. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x
103. Eriksson, G., Wu, P., & Pelton, A. D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MgO-Al₂O₃, MnO-Al₂O₃, FeO-Al₂O₃, Na₂O-Al₂O₃, and K₂O-Al₂O₃ systems. *Calphad*, 17(2), 189–205. doi:10.1016/0364-5916(93)90019-8
104. Ando K., Momoda M. Solubility of MgO in single-crystal Al₂O₃ // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1987. – T. 95. – №. 4. – C. 381-386.
105. Jung, I.-H., Decterov, S. A., & Pelton, A. D. (2004). Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃, and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(4), 329–345. doi:10.1007/s11669-004-0151-4
106. Pelton A. D., Blander M. Computer-assisted analyses of the thermodynamic properties and phase-diagrams of slags // *Journal of Metals*. – 420 commonwealth dr, warrendale, PA 15086: minerals metals materials soc, 1984. – T. 36. – №. 8. – C. 88-88.

107. Pelton, A. D., & Blander, M. (1986). Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach—Application to silicate slags. *Metallurgical Transactions B*, 17(4), 805–815. doi:10.1007/bf02657144
108. Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., & Dessureault, Y. (2000). The modified quasichemical model I—Binary solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(4), 651–659. doi:10.1007/s11663-000-0103-2
109. Pelton, A. D., & Chartrand, P. (2001). The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), 1355–1360. doi:10.1007/s11661-001-0226-3
110. Hillert M., Jansson B., Sundman B. Application of the Compound-Energy Model to Oxide Systems/Anwendung des „Compound-Energy“-Modells auf Oxidsysteme //International Journal of Materials Research. – 1988. – T. 79. – №. 2. – C. 81-87. doi: 10.1515/ijmr-1988-790203
111. Shirasuka, K., & Yamaguchi, G. (1974). Precise measurement of the crystal data and the solid solution range of the defective spinel, $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the Ceramic Association, Japan*, 82(952), 650–653. doi:10.2109/jcersj1950.82.952_650
112. Viertel H. U. et al. Thermal stability of defect spinels in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. – 1980.
113. Zienert, T., & Fabrichnaya, O. (2013). Thermodynamic assessment and experiments in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. *Calphad*, 40, 1–9. doi:10.1016/j.calphad.2012.10.001
114. Mao, H., Selleby, M., & Sundman, B. (2004). A re-evaluation of the liquid phases in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ systems. *Calphad*, 28(3), 307–312. doi:10.1016/j.calphad.2004.09.001
115. Rankin, G. A., & Merwin, H. E. (1916). The ternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. *Journal of the American Chemical Society*, 38(3), 568–588. doi:10.1021/ja02260a006

116. V. Wartenberg, H., Reusch, H. J. (1932). Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. IV. (Aluminiumoxyd). Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 207(1), 1–20. doi:10.1002/zaac.19322070102
117. Dumitrescu, L., Sundman, B. (1995). A thermodynamic reassessment of the Si-Al-O-N system. Journal of the European Ceramic Society, 15(3), 239–247. doi:10.1016/0955-2219(95)93945-y
118. Roy R. et al. The system MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria // American Journal of Science. – 1953. – T. 251. – №. 5. – C. 337-361.
119. Viechnicki D., Schmid F., McCauley J. W. Liquidus-Solidus Determinations in the System MgAl₂O₄-Al₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – T. 57. – №. 1. – C. 47-48.
120. Viertel H. U. et al. Thermal stability of defect spinels in the system MgAl₂O₄-Al₂O₃. – 1980.
121. T. Mori, Solubility of Al₂O₃ in MgO, J. Ceram. Soc. Jpn. 90 (1982) 75–76.
122. Fujii, K., Nagasaka, T., & Hino, M. (2000). Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO, MgO Al₂O₃. ISIJ International, 40(11), 1059–1066. doi:10.2355/isijinternational.40.1059
123. Buddington, A. F., & Lindsley, D. H. (1964). Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. Journal of Petrology, 5(2), 310–357. doi:10.1093/petrology/5.2.310
124. Sack, R. O. (1982). Spinel as petrogenetic indicators: Activity-composition relations at low pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology, 79(2), 169–186. doi:10.1007/bf01132886
125. Mattioli, G. S., Baker, M. B., Rutter, M. J., & Stolper, E. M. (1989). Upper Mantle Oxygen Fugacity and Its Relationship to Metasomatism. The Journal of Geology, 97(5), 521–536. doi:10.1086/629332

126. Sack R. O., Ghiorso M. S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications //American Mineralogist. – 1991. – T. 76. – №. 5-6. – C. 827-847.
127. Schmocker, U., & Waldner, F. (1976). The inversion parameter with respect to the space group of $MgAl_2O_4$ spinels. Journal of Physics C: Solid State Physics, 9(9), L235–L237. doi:10.1088/0022-3719/9/9/003
128. Barth, T. F. W., & Posnjak, E. (1932). Spinel structures: with and without variate atom equipoints. Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials, 82(1-6). doi:10.1524/zkri.1932.82.1.325
129. Peterson R. C., Lager G. A., Hitterman R. L. A time-of-flight neutron powder diffraction study of $MgAl_2O_4$ at temperatures up to 1273 K //American Mineralogist. – 1991. – T. 76. – №. 9-10. – C. 1455-1458.
130. Warren, M. C., Dove, M. T., & Redfern, S. A. T. (2000). Disordering of $MgAl_2O_4$ spinel from first principles. Mineralogical Magazine, 64(02), 311–317. doi:10.1180/002646100549210
131. Oberti, R., Ottolini, L., Camara, F., & Della Ventura, G. (1999). Crystal structure of non-metamict Th-rich hellandite-(Ce) from Latium (Italy) and crystal chemistry of the hellandite-group minerals. American Mineralogist, 84(5-6), 913–921. doi:10.2138/am-1999-5-626
132. Andreozzi, G. B., Princivalle, F., Skogby, H., & Della Giusta, A. (2000). Cation ordering and structural variations with temperature in $MgAl_2O_4$ spinel: An X-ray single-crystal study. American Mineralogist, 85(9), 1164–1171. doi:10.2138/am-2000-8-907
133. Andreozzi, G. B., & Princivalle, F. (2002). Kinetics of cation ordering in synthetic $MgAl_2O_4$ spinel. American Mineralogist, 87(7), 838–844. doi:10.2138/am-2002-0705
134. Gobbi G. C. et al. Direct determination of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel by high-resolution ^{27}Al magic-angle-spinning NMR spectroscopy //Chemistry Letters. – 1985. – T. 14. – №. 6. – C. 771-774. doi:10.1246/cl.1985.771

135. Wood B. J., Kirkpatrick R. J., Montez B. Order-disorder phenomena in MgAl_2O_4 spinel // *American Mineralogist*. – 1986. – T. 71. – №. 7-8. – C. 999-1006.
136. Millard R. L., Peterson R. C., Hunter B. K. Temperature dependence of cation disorder in MgAl_2O_4 spinel using ^{27}Al and ^{17}O magic-angle spinning NMR // *American Mineralogist*. – 1992. – T. 77. – №. 1-2. – C. 44-52.
137. Navrotsky, A., & Kleppa, O. J. (1967). The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(11), 2701–2714. doi:10.1016/0022-1902(67)80008-3
138. Fisher, P. (1967). Neutronenbeugungsuntersuchung der Strukturen von MgAl_2O_4 - und ZnAl_2O_4 -Spinellen, in Abhängigkeit von der Vorgeschichte. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 124(1-6). doi:10.1524/zkri.1967.124.16.275
139. Bernard J. Wood, R. James Kirkpatrick, B. Montez; Order-disorder phenomena in MgAl_2O_4 spinel. *American Mineralogist* 1986; 71 (7-8): 999–1006.
140. Roberta Lauren Millard, Ronald C. Peterson, Brian K. Hunter; Temperature dependence of cation disorder in MgAl_2O_4 spinel using ^{27}Al and ^{17}O magic-angle spinning NMR. *American Mineralogist* 1992; 77 (1-2): 44–52.
141. King, E. G. (1955). Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16K. of Crystalline Calcium and Magnesium Aluminates. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(3), 218–219. doi:10.1021/j150525a005
142. Bonnicksen, K. R. (1955). High Temperature Heat Contents of Aluminates of Calcium and Magnesium. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(3), 220–221. doi:10.1021/j150525a006
146. Richet, P., & Fiquet, G. (1991). High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of Geophysical Research*, 96(B1), 445. doi:10.1029/90jb02172
147. Grjotheim, K., Herstad, O., & Toguri, J. M. (1961). The aluminum reduction of magnesium oxide: I. the vapor pressure of magnesium over the system Al-MgO . *Canadian Journal of Chemistry*, 39(3), 443–450. doi:10.1139/v61-053

145. O Kubaschewski and E. Evans. Metallurgical - thermochemistry. Pergamon - Press Ltd., London. 1958
146. Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics: By Gilbert Newton Lewis and Merle Randall. Rev. by Kenneth S. Pitzer and Leo Brewer. – McGraw-Hill, 1961.
147. Altman, R. L. (1964). Heat of Formation of $MgAl_2O_4$. The Journal of Physical Chemistry, 68(11), 3425–3426. doi:10.1021/j100793a502
148. K. K. Kelley, B. F. Naylor and C. H. Shomate, U. S. Bur. Mines Teoh. Paper 686 (1946).
149. Taylor, R. W., & Schmalzried, H. (1964). The Free Energy of Formation of Some Titanates, Silicates, and Magnesium Aluminate from Measurements Made with Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes. The Journal of Physical Chemistry, 68(9), 2444–2449. doi:10.1021/j100791a010
150. Navrotsky, A., & Kleppa, O. J. (1966). High-Temperature Calorimetry in Liquid Oxide Systems. III. The Enthalpy of Formation of Magnesium-Aluminum Spinel. Inorganic Chemistry, 5(2), 192–193. doi:10.1021/ic50036a006
151. Navrotsky, A., & Kleppa, O. J. (1968). Thermodynamics of formation of simple spinels. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 30(2), 479–498. doi:10.1016/0022-1902(68)80475-0
152. Rosen, E., Muan, A. (1966). Stability of $MgAl_2O_4$ at 1400°C as Derived from Equilibrium Measurements in $CoAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ Solid Solutions. Journal of the American Ceramic Society, 49(2), 107–108. doi:10.1111/j.1151-2916.1966.tb13222.x
153. Shearer, J. A., & Kleppa, O. J. (1973). The enthalpies of formation of $MgAl_2O_4$, $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 and Al_2SiO_5 by oxide melt solution calorimetry. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35(4), 1073–1078. doi:10.1016/0022-1902(73)80178-2
154. Kleppa O. J. Mineralogical applications of high-temperature reaction calorimetry. – Chicago univ ill James Franck inst, 1976.

155. Rutman, D. S., Shchetnikova, I. L., Kelareva, E. I., & Semenov, G. A. (1968). Vaporization of aluminate and chromite spinels. *Refractories*, 9(9-10), 648–652. doi:10.1007/bf01283522
156. Sasamoto, T., Hara, H., & Sata, T. (1981). Mass-spectrometric Study of the Vaporization of Magnesium Oxide from Magnesium Aluminate Spinel. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54(11), 3327–3333. doi:10.1246/bcsj.54.3327
157. Jehn, H., Olzi, E. (1972). High temperature solid-solubility limit and phase studies in the system tantalum-oxygen. *Journal of the Less Common Metals*, 27(3), 297–309. doi:10.1016/0022-5088(72)90062-8
158. Schonberg N., *Acta. chem. Scand.*, 8, № 2, 240, 1954
159. Conlon, D. C., Doyle, W. P. (1961). Absorption Spectra of Vanadium, Niobium, and Tantalum Pentoxides. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2), 752–753. doi:10.1063/1.1732002
160. Brauer, G., Müller, H., & Kühner, G. (1962). Oxide der Tieftemperaturoxydation von Niob und Tantal. *Journal of the Less Common Metals*, 4(6), 533–546. doi:10.1016/0022-5088(62)90042-5
161. Wasilewski, R. J. (1953). The Solubility of Oxygen in, and the Oxides of, Tantalum. *Journal of the American Chemical Society*, 75(4), 1001–1002. doi:10.1021/ja01100a516
162. Miller G.L. *Tantalum and niobium*. London, 1959
163. Garg, S. P., Krishnamurthy, N., Awasthi, A., & Venkatraman, M. (1996). The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*, 17(1), 63–77. doi:10.1007/bf02648373
164. Waring J. L., Roth R. S. Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide (system $Ta_2O_5-TiO_2$) // *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*. – 1968. – T. 72. – №. 2. – C. 175.
165. Reisman, A., Holtzberg, F., Berkenblit, M., & Berry, M. (1956). Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates. III. Thermal and X-Ray Phase

Diagrams of the System K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 . *Journal of the American Chemical Society*, 78(18), 4514–4520. doi:10.1021/ja01599a003

166. Mohanty, G. P., Fiegel, L. J., & Healy, J. H. (1964). On the System Niobium Pentoxide—Tantalum Pentoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(1), 208–210. doi:10.1021/j100783a507

167. Lagergren S., Magneli A. On the tantalum-oxygen system //Acta Chemica Scandinavica (Denmark) Divided into Acta Chem. Scand., Ser. A and Ser. B. – 1952. – T. 6.

168. Holtzberg, F., Reisman, A. (1961). Sub-solidus equilibria in the system Nb_2O_5 - Ta_2O_5 . *The Journal of Physical Chemistry*, 65(7), 1192–1196. doi:10.1021/j100825a024

169. Riedelbauch, R. (1907). I. Untersuchungen über metallisches Vanadin, Niob und Tantal. *Justus Liebig's Annalen Der Chemie*, 355(1), 59–99. doi:10.1002/jlac.19073550105

170. Moose, J. E., & Parr, S. W. (1924). A re-determination of the heats of oxidation of certain metals. *Journal of the American Chemical Society*, 46(12), 2656–2661. doi:10.1021/ja01677a007

171. Sieverts, A., & Gotta, A. (1930). Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 187(1), 155–164. doi:10.1002/zaac.19301870115

172. Becker G., Roth W. A. Die Bildungswärmen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd //Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1933. – T. 167. – №. 1. – C. 16-18. doi:10.1515/zpch-1933-16703

173. Neumann, B., Kröger, C., & Kunz, H. (1934). Die Bildungswärmen der Nitride. V. Die Verbrennungswärmen einiger Metalle und Metallnitride. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 218(4), 379–401. doi:10.1002/zaac.19342180407

174. Humphrey, G. L. (1954). Heats of Formation of Tantalum, Niobium and Zirconium Oxides, and Tantalum Carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 76(4), 978–980. doi:10.1021/ja01633a009

175. Huber, E. J., Head, E. L., Holley, C. E., & Bowman, A. L. (1963). The heats of formation of tantalum carbides. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(4), 793–796. doi:10.1021/j100798a018
176. Kornilov A. N., Leonidov V. Y., Skuratov S. M. Standard heat of formation of tantalum pentoxide //Zhurnal Fizicheskoi Khimii (USSR) For English translation see *Russ. J. Phys. Chem.(Engl. Transl.)*. – 1964. – T. 38.
177. Smirnova V. I., Ormont B. F. Homogeneity ranges and variation of the thermodynamic and other properties of tantalum carbide phases with their composition and structure //Zh. Fiz. Khim. – 1956. – T. 30. – С. 1327.
178. Панова Т И Исупова Е Н Келлер Е К - Изв АН СССР Неорганич Матер 1978 14 с 781
179. Ignatowicz, S., & Davies, M. W. (1968). The free energy of formation of NbO and Ta₂O₅. *Journal of the Less Common Metals*, 15(1), 100–102. doi:10.1016/0022-5088(68)90011-8
180. Barbi G. B. Electrochemical Determination of the Free Energy of Formation of Tantalum Oxide //Zeitschrift für Naturforschung A. – 1970. – Т. 25. – №. 10. – С. 1515-1516. doi: 10.1515/zna-1970-1030
181. Rezhukhina, T., Kravchenko, L. (1972). The thermodynamic properties of Laves phases in mixtures of Ta+Co. Solid-electrolyte galvanic cell studies. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 4(5), 655–667. doi:10.1016/0021-9614(72)90037-7
182. Jacob, K. T., Shekhar, C., & Waseda, Y. (2009). An update on the thermodynamics of Ta₂O₅. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(6), 748–753. doi:10.1016/j.jct.2008.12.006
183. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. – Наука, 1978.
184. Inghram, M. G., Chupka, W. A., & Berkowitz, J. (1957). Thermodynamics of the Ta–O System: The Dissociation Energies of TaO and TaO₂. *The Journal of Chemical Physics*, 27(2), 569–571. doi:10.1063/1.1743770

185. Vaughan D. A., Stewart O. M., Schwartz C. M. Determination of Interstitial Solid-Solubility Limit in Tantalum and Identification of the Precipitate Phases. – Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, 1960. – №. BMI-1472. doi:10.2172/4136537
186. Krikorian, O. H., & Carpenter, J. H. (1965). Enthalpies of Formation of Gaseous Tantalum Oxide and Tantalum Dioxide¹. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(12), 4399–4401. doi:10.1021/j100782a503
187. Smoes, S., Drowart, J., & Myers, C. E. (1976). Determination of the atomization energies of the molecules TaO(g) and TaO₂(g) by the mass-spectrometric Knudsen-cell method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 8(3), 225–239. doi:10.1016/0021-9614(76)90100-2
188. Farley, T. W. D., Hayes, W., Hull, S., Hutchings, M. T., Vrtis, M. (1991). Investigation of thermally induced Li⁺ ion disorder in Li₂O using neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(26), 4761–4781. doi:10.1088/0953-8984/3/26/001
189. Li, X.-F., Chen, X.-R., Meng, C.-M., Ji, G.-F. (2006). Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of Li₂O for high temperatures and pressures. *Solid State Communications*, 139(5), 197–200. doi:10.1016/j.ssc.2006.06.013
190. Islam, M. M., Bredow, T., Minot, C. (2006). Theoretical Analysis of Structural, Energetic, Electronic, and Defect Properties of Li₂O. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(19), 9413–9420. doi:10.1021/jp0566764
191. M.S. Ortman and E.M. Larsen, Preparation, Characterization, and Melting Point of High-Purity Lithium Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66(9), p 645-648 doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10614.x
192. Brewer, L., Margrave, J. (1955). The Vapor Pressures of Lithium and Sodium Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(5), 421–425. doi:10.1021/j150527a010
193. G. Papin, M. Michaud, R. Bouaziz, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* 268 (1969) 1691–1693.

194. Akiyama, M., Ando, K., Oishi, Y. (1980). Synthesis of Li₂O Single Crystal by Vacuum Fusion Technique. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 17(2), 154–155. doi: 10.1080/18811248.1980.9732558
195. Yu.A. Ferapontov, N.V. Kokoreva, N.P. Kozlova, M.A. Ul'yanova, *Russ. J. Gen. Chem.* 79 (2009) 891–894.
196. Johnston, H. L., Bauer, T. W. (1951). Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. VII. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Li₂O. Thermodynamics of the Li₂O-H₂O System¹. *Journal of the American Chemical Society*, 73(3), 1119–1122. doi: 10.1021/ja01147a070
197. Shomate, C. H., Cohen, A. J. (1955). High Temperature Heat Content and Entropy of Lithium Oxide and Lithium Hydroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 77(2), 285–286. doi: 10.1021/ja01607a010
198. E.N. Rodigina, K.Z. Gomelskii, *Russ. J. Phys. Chem.* 35 (1961) 898–901
199. Kolesov V. P., Skuratov S. M., Zaikin I. D. Enthalpy of Formation of Lithium Oxide // *Zhur. Neorg. Khim.* – 1959. – T. 4.
200. Johnson, G. K., Grow, R. T., Hubbard, W. N. (1975). The enthalpy of formation of lithium oxide (Li₂O). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 7(8), 781–786. doi:10.1016/0021-9614(75)90254-2
201. Chang, K., & Hallstedt, B. (2011). Thermodynamic assessment of the Li–O system. *Calphad*, 35(2), 160–164. doi:10.1016/j.calphad.2011.02.003
202. H.R. de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.* 15 (1908) 433–490
203. M. Tzentnershver, M. Blumenthal, *Bull. Intern. Acad. Polonaise. Classe Sci. Math. Nat. A* (1933) 499–522
204. H.R. de Forcrand, *C.R. Hebd, Séances Acad. Sci.* 130 (1900) 1465–1468
205. Berkowitz, J., Chupka, W. A., Blue, G. D., Margrave, J. L. (1959). Mass Spectrometric Study of the Sublimation of Lithium Oxid. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(5), 644–648. doi:10.1021/j150575a002

206. Hildenbrand, D. L., Hall, W. F., Potter, N. D. (1963). Thermodynamics of Vaporization of Lithium Oxide, Boric Oxide, and Lithium Metaborate. *The Journal of Chemical Physics*, 39(2), 296–301. doi:10.1063/1.1734245
207. White, D., Seshadri, K. S., Dever, D. F., Mann, D. E., Linevsky, M. J. (1963). Infrared Spectra and the Structures and Thermodynamics of Gaseous LiO, Li₂O, and Li₂O₂. *The Journal of Chemical Physics*, 39(10), 2463–2473. doi:10.1063/1.1734049
208. Hildenbrand, D. L. (1972). Thermochemistry of the Molecular Species LiO, LiO⁺, and Li₂O⁺. *The Journal of Chemical Physics*, 57(11), 4556–4560. doi:10.1063/1.1678115
209. Kudo, H., Wu, C. H., Ihle, H. R. (1978). Mass-spectrometric study of the vaporization of Li₂O(s) and thermochemistry of gaseous LiO, Li₂O, Li₃O, and Li₂O₂. *Journal of Nuclear Materials*, 78(2), 380–389. doi:10.1016/0022-3115(78)90460-9
210. Wu, C. H., Kudo, H., Ihle, H. R. (1979). Thermochemical properties of gaseous Li₃O and Li₂O₂. *The Journal of Chemical Physics*, 70(4), 1815–1820. doi:10.1063/1.437656
211. Ikeda, Y., Ito, H., Matsumoto, G., Nasu, S. (1979). A Mass Spectrometric Study of Vaporization of Li₂O with Some Refractory Metal Cells. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 27(4), 263–273. doi:10.5702/massspec1953.27.263
212. Kimura, H., Asano, M., Kubo, K. (1980). Thermochemical study of the vaporization of Li₂O(c) by mass spectrometric knudsen effusion method. *Journal of Nuclear Materials*, 92(2-3), 221–228. doi:10.1016/0022-3115(80)90106-3
213. Stull D. R. Prophet, JANAF Thermochemical Tables //Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. – 1971. – T. 37. (Tables J. T. 2d ed. Edited by DR Stull and H. Prophet No. – NSRDS-NBS-37, US Government Printing Office, Washington, DC, 1971.)
214. Ikeda, Y., Tamaki, M., Matsumoto, G., Amioka, K., Mizuno, T. (1982). Mass spectrometric studies of lithium-containing oxides at high temperature. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 37(8), 647–658. doi:10.1016/0584-8547(82)80077-3
215. Chikh-Touami, H., Kremer, R., Lee, H.-J., Lee, M. W., Peng, L.-H., Boudrioua, A. (2017). Experimental investigation of optical parametric generation enhancement in

nonlinear photonic crystal of LiTaO₃. *Journal of Optics*, 19(6), 065503.

doi:10.1088/2040-8986/aa67b8.

216. Gomi, M., Kataoka, T., Hayashi, J., Kakio, S. (2017). High-coupling leaky surface acoustic waves on LiNbO₃ or LiTaO₃ thin plate bonded to high-velocity substrate.

Japanese Journal of Applied Physics, 56(7S1), 07JD13. doi:10.7567/jjap.56.07jd13

217. Liu, X., Kitamura, K., Terabe, K. (2006). Surface potential imaging of nanoscale LiNbO₃ domains investigated by electrostatic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 89(13), 132905. doi:10.1063/1.2358115

218. Gopalan, K. K., Janner, D., Nanot, S., Parret, R., Lundeberg, M. B., Koppens, F. H. L., Pruneri, V. (2016). Mid-Infrared Pyroresistive Graphene Detector on LiNbO₃. *Advanced Optical Materials*, 5(4), 1600723. doi:10.1002/adom.201600723

219. Michailow, W., Schüle, F. J. R., Möller, B., Preciado, E., Nguyen, A. E., von Son, G., Krenner, H. J. (2017). Combined electrical transport and capacitance spectroscopy of a MoS₂-LiNbO₃ field effect transistor. *Applied Physics Letters*, 110(2), 023505. doi:10.1063/1.4973862

220. Sima, W., Han, R., Yang, Q., Sun, S., Liu, T. (2017). Dual LiNbO₃ Crystal-Based Batteryless and Contactless Optical Transient Overvoltage Sensor for Overhead Transmission Line and Substation Applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 64(9), 7323–7332. doi: 10.1109/TIE.2017.2708037

221. Bartaszyte, A., Margueron, S., Baron, T., Oliveri, S., & Boulet, P. (2017). Toward High-Quality Epitaxial LiNbO₃ and LiTaO₃ Thin Films for Acoustic and Optical Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 4(8), 1600998. doi:10.1002/admi.201600998

222. Fu, C., Quan, A. J., Luo, J. T., Pang, H. F., Guo, Y. J., Wu, Q., Fu, Y. Q. (2017). Vertical jetting induced by shear horizontal leaky surface acoustic wave on 36 Y-X LiTaO₃. *Applied Physics Letters*, 110(17), 173501. doi:10.1063/1.4982073.

223. Fang, X., Wei, D., Wang, Y., Wang, H., Zhang, Y., Hu, X., Xiao, M. (2017). Conical third-harmonic generation in a hexagonally poled LiTaO₃ crystal. *Applied Physics Letters*, 110(11), 111105. doi:10.1063/1.4978669

224. M.C. Hansen, A. Krylov, A. Tyukavina. International Conference on Recent Trends in Physics 2016 (ICRTP2016). J. Phys. Conf. //2016.Ser. 755. P/11001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
225. Yang, X., Lin, S., Ma, D., Long, S., Zhu, Y., Li, H., & Wang, B. (2019). Up-conversion luminescence of LiTaO₃:Er³⁺ phosphors for optical thermometry. *Ceramics International*. doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.088
226. Si, M., Wang, D., Zhao, R., Pan, D., Zhang, C., Yu, C., Bai, Y. (2019). Local Electric-Field-Driven Fast Li Diffusion Kinetics at the Piezoelectric LiTaO₃ Modified Li-Rich Cathode–Electrolyte Interphase. *Advanced Science*, 1902538. doi:10.1002/advs.201902538
227. Wang, M., Shi, H., Ma, T., Qian, Z., Kuznetsova, I., Yuan, L., Zhang, C. (2020). High-frequency vibration analysis of LiTaO₃ piezoelectric plates excited by lateral electric fields produced by surface electrodes under viscous liquid loadings for sensing. *Smart Materials and Structures*, 29(4), 045004. doi:10.1088/1361-665x/ab7110
228. Asano T., Komori T. Entire solid lithium secondary battery, US Pat, US9379415B2, 2016.
229. Jian, Z., Lu, X., Fang, Z., Hu, Y.-S., Zhou, J., Chen, W., Chen, L. (2011). LiNb₃O₈ as a novel anode material for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 13(10), 1127–1130. doi:10.1016/j.elecom.2011.07.018
230. Sahoo, P. P., Maggard, P. A. (2013). Crystal Chemistry, Band Engineering, and Photocatalytic Activity of the LiNb₃O₈–CuNb₃O₈ Solid Solution. *Inorganic Chemistry*, 52(8), 4443–4450. doi:10.1021/ic302649s
231. Tan, L., Mauro, J. C., Peng, J., Yang, X., & Peng, M. (2018). Quantitative prediction of the structure and properties of Li₂O-Ta₂O₅-SiO₂ glasses via phase diagram approach. *Journal of the American Ceramic Society*. doi:10.1111/jace.15910
232. Djohan, N., Estrada, R., Sari, D., Dahrul, M., Kurniawan, A., Iskandar, J., Irzaman. (2017). The effect of annealing temperature variation on the optical properties test of LiTaO₃ thin films based on Tauc Plot method for satellite technology. *IOP Conference*

Series: Earth and Environmental Science, 54, 012093. doi:10.1088/1755-1315/54/1/012093

233. Liu, X., Kitamura, K., & Terabe, K. (2006). Thermal stability of LiTaO₃ domains engineered by scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, 89(14), 142906. doi:10.1063/1.2357556

234. Subasri, R., Sreedharan, O. M. (1997). High-temperature thermodynamic stability of LiTa₃O₈ from emf measurements using alpha + beta alumina as solid electrolyte. *Materials Letters*, 30(4), 289–292. doi:10.1016/s0167-577x(96)00210-8

235. R. S. Roth, H. S. Parker, W. S. Brower, and J. L. Waring, "Phase equilibria, crystal chemistry, and crystal growth of alkali oxide-metal oxide systems"; pp. 217-232 in *Fast Ion Transp. Solids, Solid State Batteries Devices*, Proc. NATO Adv. Study Inst., Belgirate, Italy, September 5-15, 1972. Edited by W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, Netherlands, 1973.

236. R.S. Roth, H.S. Parker, W.S. Brower and D. Minor. Alkali oxide – tantalum oxide and Alkali oxide – niobium oxide ionic conductors by prepared for National Aeronautics and Space Administration contract C-29933C. National Bureau of Standards. Washington. D.C., 1974. P.25.

237. *Phase Diagrams for Ceramists Vol. III*, edited by E. M. Levin and H. F. McMurdie, technical editor M. K. Reser, compiled at the National Bureau of Standards (The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1975), Fig. 4277, p. 86.

238. L. C. Martel and R. S. Roth, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 [3] 376-376 (1981).

239. Allemann, J. A., Xia, Y., Morriss, R. E., Wilkinson, A. P., Eckert, H., Speck, J. S., Anderson, S. (1996). Crystallization behavior of Li_{1-5x}Ta_{1+x}O₃ glasses synthesized from liquid precursors. *Journal of Materials Research*, 11(09), 2376–2387.

doi:10.1557/jmr.1996.0301

240. Sahu, S. K., Zlotnik, S., Navrotsky, A., & Vilarinho, P. M. (2015). Thermodynamic stability of lead-free alkali niobate and tantalate perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(29), 7691–7698. doi:10.1039/c5tc01308a

241. База данных ТКВ. (<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>).

242. White, W. B., Dache, F., Roy, R. (1961). High-Pressure-High-Temperature Polymorphism of the Oxides of Lead. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(4), 170–174. doi:10.1111/j.1151-2916.1961.tb13739.x
243. Wriedt, H. A. (1988). The O–Pb (Oxygen-Lead) system. *Journal of Phase Equilibria*, 9(2), 106–127. doi:10.1007/bf02890543
244. Risold D., Nagata J. I., Suzuki R. O. Thermodynamic description of the Pb-O system // *Journal of phase equilibria*. – 1998. – Т. 19. – №. 3. – С. 213-233. doi:10.1361/105497198770342238
245. Charette, G. G., Flengas, S. N. (1968). Thermodynamic Properties of the Oxides of Fe, Ni, Pb, Cu, and Mn, by EMF Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(8), 796. doi:10.1149/1.2411434
246. Alcock, C. B., Belford, T. N. (1964). Thermodynamics and solubility of oxygen in liquid metals from e.m.f. measurements involving solid electrolytes. Part 1.—Lead. *Trans. Faraday Soc.*, 60(0), 822–835. doi:10.1039/tf9646000822
247. Schneider S. J. *Compilation of Melting Points of the Metal Oxides*. – US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1963. – Т. 68.
248. Roth, W. A. (1941). Die Bildungswärmen einiger mineralischer Carbonate. *Journal Für Praktische Chemie*, 158(1-8), 117–124. doi:10.1002/prac.19411580110
249. Espada, L., Pilcher, G., Skinner, H. A. (1970). Hot-zone reaction calorimetry II. The enthalpies of formation of lead oxides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(5), 647–653. doi:10.1016/0021-9614(70)90039-x
250. Васильев В. П., Козловский Е. В., Шитова В. В. Стандартные энтальпии образования и энтропия иона свинца (II) в водном растворе // *Журнал физической химии*. – 1971. – Т. 45. – №. 1. – С. 191-192.
251. Feiser J. Über die Flüchtigkeit der Oxyde von Blei, Cadmium, Zink und Zinn : Diss. – Technische Hochschule zu Berlin, 1929.
252. Richardson F. D. Oxygen in Molten Lead and the Thermodynamic of Lead Oxide-Silica Melts // *Trans. Inst. Min. Met.* – 1955. – Т. 64. – С. 529-564.

253. Hoerbe R., Knacke O. Vapor Pressure Curves, Boiling Point, and Dissociation of Lead Oxide //Z. Erzbergbau Metallhuettenw. – 1959. – T. 12. – C. 321-24.
254. Knacke O. and Prescher K.-E., Thermodynamic Measurements on Lead Oxide. Transformation Enthalpy, Molar Heat, Boiling Point, and Vapor-Pressure Curve, Z. Erzbergb. Metallhüttenwes., 17(1), 28–34 (1964) in German.
255. Drowart J., Colin R., Exsteen G. Mass-spectrometric study of the vaporization of lead monoxide. Dissociation energy of PbO //Transactions of the Faraday Society. – 1965. – T. 61. – C. 1376-1383. doi:10.1039/tf9656101376
256. Lopatin, S. I., Mittova, I. Y., Gerasimov, F. S., Shugurov, S. M., Kostryukov, V. F., Skorokhodova, S. M. (2006). Vaporization and thermodynamic properties of the PbO-V₂O₅ system. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 51(10), 1646–1652. doi:10.1134/s0036023606100214
257. Knacke O., von Richthofen A. Oligomerization of PbO-Vapor //Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1994. – T. 187. – №. 2. – C. 257-264. doi:10.1524/zpch.1994.187.part_2.257
258. Казенас Е. К., Петров А.А.//МЕТАЛЛЫ. – 1996. – Т. 4. – С. 22-27.
259. Popovič, A., Lesar, A., Guček, M., & Bencze, L. (1997). Mass Spectrometric Investigation of the Evaporation Properties of Lead Oxide. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 11(5), 459–468. doi:10.1002/(sici)1097-0231(199703)11:5<459::aid-rcm889>3.0.co;2-g
260. Kobertz, D. (2019). Vaporization and caloric studies on yellow lead oxide PbO. Calphad, 65, 155–164. doi:10.1016/j.calphad.2019.02.012
261. Wriedt, H. A. (1987). The O–Zn (Oxygen-Zinc) system. Journal of Phase Equilibria, 8(2), 166–176. doi:10.1007/bf02873202
262. Bunting E.N. - J. Amer. Ceram. Soc., 1930, 13, No.1, p.5-10
263. Mills K.C. - High Temp.-High Pressures, 1972, 4, No.4, p. 371-377
264. Haselton H.T., Hemingway B.S. - J. Chem. Thermodyn., 1989, 21, No.7, p.743-749
265. Berg R.L., Vanderzee C.E. J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, No. 3, p.219-239

266. Maier, C. G. (1930). The heat of formation of zinc oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 52(6), 2159–2170. doi:10.1021/ja01369a001
267. Parks, G. S., Hablutzel, C. E., Webster, L. E. (1927). The heat of formation of zinc oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 49(11), 2792–2795. doi:10.1021/ja01410a019
268. Pepler R. B., Newman E. S. Heat of Solution of Zinc Oxide in 2 N Hydrochloric Acid // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1951. – Т. 46. – №. 2.
269. Moose, J. E., Parr, S. W. (1924). A re-determination of the heats of oxidation of certain metals. *Journal of the American Chemical Society*, 46(12), 2656–2661. doi:10.1021/ja01677a007
270. Щукарев С.А., Лилич Л.С., Латышева В.А. - Докл. АН СССР, 1953, 91, No.2, с.273-276
271. Drowart J. et al. Mass spectrometric study of the equilibria in sulphur vapour generated by an electrochemical Knudsen cell // *Adv. Mass Spectrom.* – 1968. – Т. 4. – С. 499-510.
272. Brewer L. The thermodynamic properties of the oxides and their vaporization processes *Chem. Rev* 1953 Vol. 52 №1 P. 36-53
273. Anthrop D. F. Vaporization and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. – 1963.
274. Anthrop, D. F., Searcy, A. W. (1964). Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(8), 2335–2342. doi:10.1021/j100790a052
275. Kadera, K., Kusunoki, I., & Shimizu, S. (1968). Dissociation Pressures of Various Metallic Oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41(5), 1039–1045. doi:10.1246/bcsj.41.1039
276. Grade, M., Hirschwald, W. (1982). Energetics and Stabilities of the IIB/VIA-Compounds at High-Temperature Equilibrium Conditions. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 86(10), 899–907. doi:10.1002/bbpc.19820861006

277. Sayyed, M. I., Rammah, Y. S., Abouhaswa, A. S., Tekin, H. O., Elbashir, B. O. (2018). ZnO-B₂O₃-PbO glasses: Synthesis and radiation shielding characterization. *Physica B: Condensed Matter*, 548, 20–26. doi:10.1016/j.physb.2018.08.024
278. Sidek, H. A. A., Elazoumi, S. H., El-Mallawany, R., Zaid, M. H. M., Matori, K. A., Halimah, M. K. (2019). Effect of lead and zinc oxides on the thermal properties of tellurite glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 523, 119640. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119640
279. Ticha, H., Schwarz, J., Tichy, L. (2019). Raman spectra and optical band gap in some PbO-ZnO-TeO₂ glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121834. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121834
280. Bauleke M. P., McDowell K. O. The System Lead Oxide—Zinc Oxide //Journal of the American Ceramic Society. – 1963. – Т. 46. – №. 5. – С. 243-243.
281. Fischer, K. (1979). Cryoscopic Investigation of Lead Oxide Mixtures with Garnet Forming Oxides, Garnets, and Related Oxide Compounds. *Kristall Und Technik*, 14(7), 835–839. doi:10.1002/crat.19790140710
282. Jak, E., Hayes, P. C., Degterov, S., Pelton, A. D., Wu, P. (1997). Thermodynamic optimization of the systems PbO-SiO₂, PbO-ZnO, ZnO-SiO₂ and PbO-ZnO-SiO₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(6), 1011–1018. doi:10.1007/s11663-997-0055-x.
283. Shevchenko, M., & Jak, E. (2019). Thermodynamic optimization of the binary systems PbO-SiO₂, ZnO-SiO₂, PbO-ZnO, and ternary PbO-ZnO-SiO₂. *Calphad*, 64, 318–326. doi:10.1016/j.calphad.2019.01.011
284. Семенихин В. И., Сорокин И.Д., Юрков Л.Ф. и др. //Физика и химия стекла. 1987. Т.13, № 5 С. 667-671.
285. Brauer G. Die oxyde des niobs //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1941. – Т. 248. – №. 1. – С. 1-31. doi:10.1002/zaac.19412480101
286. Elliott R. P. Columbium-oxygen system //Trans. Am. Soc. Metals. – 1960. – Т. 52.
287. Massih A. R., Jerlerud R. Thermodynamic evaluation of the Nb-O system. – Quantum Technologies AB, 2006.

288. Kimura, S. (1973). Phase equilibria in the system $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$: Phase relations at 1300 and 1400°C and related thermodynamic treatment. *Journal of Solid State Chemistry*, 6(3), 438–449. doi:10.1016/0022-4596(73)90236-3
289. Marucco, J. F. (1979). Electrical resistance and defect structure of stable and metastable phases of the system $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ between 800 and 1100 °C. *The Journal of Chemical Physics*, 70(2), 649. doi:10.1063/1.437545
290. Muthmann W., Weiss L., Ridelbauch R. - *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1907, 355, S. 67.
291. Becker G., Roth W. A. - *Z. phys. Chem. Leipzig*, 1933, A 167, S. 16
292. Humphrey, G. L. (1954). Heats of Formation of Tantalum, Niobium and Zirconium Oxides, and Tantalum Carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 76(4), 978–980. doi:10.1021/ja01633a009
293. Морозова М. П., Гецкина Л. Л. - *Журн. общ. химии*, 1959, 29, с. 1049
294. Морозова М. П., Столярова Т. А. - *Журн. общ. химии*, 1960, 30, с. 3848
295. Кусенко Ф. Г., Гельд П. В., *Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук (СССР)* 1960, 2, 46
296. Кусенко Ф. Г., Гельд П. В. - *Журнал общей химии*, 1960, 30, с. 3847
297. Huber, E. J., Head, E. L., Holley, C. E., Storms, E. K., Krikorian, N. H. (1961). The heats of combustion of niobium carbides. *The Journal of Physical Chemistry*, 65(10), 1846–1849. doi:10.1021/j100827a037
398. Корнилов А. Н., Леонидов В. Я., Скуратов С. М. Стандартные теплоты образования пятиоксида ниобия и пятиоксида тантала // *Доклады Академии наук. – Российская академия наук*, 1962. – Т. 144. – №. 2. – С. 355-358.
299. Inaba, H., Mima, T., Naito, K. (1984). Measurement of enthalpies of formation of niobium oxides at 920 K in a Tian-Calvet-type calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 16(5), 411–418. doi:10.1016/0021-9614(84)90195-2
300. Голубцов И.В., Лапицкий А.В., Ширяев В.К., К вопросу о летучести оксидов ниобия // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 1960 Т. 3, № 4, с. 571-573.

301. Marucco, J. F. (1974). Thermodynamic study of the system $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ at high temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(3), 211–218. doi:10.1016/0022-4596(74)90028-0
302. Matsui, T., Naito, K. (1983). High temperature vaporization studies on the niobium-oxygen system by mass spectrometric method. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 47, 253–256. doi:10.1016/0020-7381(83)87183-6
303. Cheng, Y., Cao, L., He, G., Yao, G., Song, X., Sun, Z. (2014). Preparation, microstructure and photoelectrical properties of Tantalum-doped zinc oxide transparent conducting films. *Journal of Alloys and Compounds*, 608, 85–89. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.031
304. Devi, G. S., Reddy, P. S. P., & Ramya, K. (2016). Sol-Gel Derived ZnO: Nb₂O₅ Nanocomposite as Selective Hydrogen (H₂) Gas Sensor. *Materials Today: Proceedings*, 3(2), 224–229. doi:10.1016/j.matpr.2016.01.061
305. Barzegar Bafrooei, H., Taheri Nassaj, E., Ebadzadeh, T., Hu, C. F. (2014). Reaction sintering of nano-sized ZnO–Nb₂O₅ powder mixture: sintering, microstructure and microwave dielectric properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(4), 1620–1626. doi:10.1007/s10854-014-1774-9
306. BC Yadav R. et al. Nanostructured ZnO, ZnO-TiO₂ and ZnO-Nb₂O₅ as solid state humidity sensor //Advanced Materials Letters. – 2012. – T. 3. – №. 3. – C. 197-203. doi:10.5185/amlett.2012.4330
307. Ueda, K., Tabata, H., & Kawai, T. (2001). Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 79(7), 988–990. doi:10.1063/1.1384478
308. Han, S.-J., Song, J. W., Yang, C.-H., Park, S. H., Park, J.-H., Jeong, Y. H., & Rhie, K. W. (2002). A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu. *Applied Physics Letters*, 81(22), 4212–4214. doi:10.1063/1.1525885
309. Cho, Y. M., Choo, W. K., Kim, H., Kim, D., & Ihm, Y. (2002). Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO thin films. *Applied Physics Letters*, 80(18), 3358–3360. doi:10.1063/1.1478146

310. Rack, P. D., Potter, M. D., Kurinec, S., Park, W., Penczek, J., Wagner, B. K., & Summers, C. J. (1998). Luminescence properties of thin film $Ta_2Zn_3O_8$ and Mn doped $Ta_2Zn_3O_8$. *Journal of Applied Physics*, 84(8), 4466–4470. doi:10.1063/1.368672
311. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панъе. Т. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеев). 2007. Т. LI. № 6. С. 61.
312. Xia, W.-S., Li, L.-X., Zhang, P., Ning, P.-F. (2011). Effects of CaF_2 addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of $ZnTa_2O_6$ ceramics. *Materials Letters*, 65(21-22), 3317–3319. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.044
- 313 Bîrdeanu M. et al. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2013. V.8. №.1. P. 263.
314. Nono, M. do C. de A., Castro, P. J., Rangel, E. G. L., Mineiro, S. L. (2016). Ga_2O_3 -Doped $ZnO-Nb_2O_5-TiO_2$ Dielectric Resonators for Terrestrial and Space Telecommunications Applications. *Materials Science Forum*, 869, 79–84. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.869.79
315. Anjana, P. S., Jawahar, I. N., Sebastian, M. T. (2008). Low loss, temperature stable dielectric ceramics in $ZnNb_2O_6-Zn_3Nb_2O_8$ system for LTCC applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(7), 587–596. doi:10.1007/s10854-008-9770-6
316. Bîrdeanu A.V., Fagadar-cosma E. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2015. V. 10. P. 543.
317. Pitale, S. S., Noto, L. L., Nagpure, I. M., Ntwaeaborwa, O. M., Terblans, J. J., Swart, H. C. (2011). Promising $Zn_3Ta_2O_8:Pr^{3+}$ Red Phosphor for Low Voltage Cathodoluminescence Applications. *Advanced Materials Research*, 306-307, 251–254. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.306-307.251
318. Bîrdeanu, M., Bîrdeanu, A.-V., Gruia, A. S., Fagadar-Cosma, E., Avram, C. N. (2013). Synthesis and characterization of $Zn_3Ta_2O_8$ nanomaterials by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 53–57. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.274

319. Chennakesavulu, K., Reddy, M. M., Reddy, G. R., Rabel, A. M., Brijitta, J., Vinita, V., Sreeramulu, J. (2015). Synthesis, characterization and photo catalytic studies of the composites by tantalum oxide and zinc oxide nanorods. *Journal of Molecular Structure*, 1091, 49–56. doi:10.1016/j.molstruc.2015.02.052
320. Ananda, S., Gowda, N. M. M., & Raksha, K. R. (2014). Synthesis of Niobium Doped ZnO Nanoparticles by Electrochemical Method: Characterization, Photodegradation of Indigo Carmine Dye and Antibacterial Study. *Advances in Nanoparticles*, 03(04), 133–147. doi:10.4236/anp.2014.34018
321. Dayal, R. R. (1972). The binary system ZnO-Nb₂O₅. *Journal of the Less Common Metals*, 26(3), 381–390. doi:10.1016/0022-5088(72)90087-2
322. A.J. Pollard // *J. Amer. Ceram Soc.* 44 (1961) 630.
323. Ballman, A. A., Brown, H. (1977). Czochralski growth in the zinc oxide-niobium pentoxide system. *Journal of Crystal Growth*, 41(1), 36–40. doi:10.1016/0022-0248(77)90091-4
324. Ингрэм М., Дроварт Д. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии. - В кн.: Исследования при высоких температурах Пер. с англ. под ред. В. А. Кириллина и А. Е. Шейдлина. - М.: И.Л., 1962, с. 274-312.
325. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. – Изд-во Моск. ун-та, 1985.
326. Otvos, J. W., & Stevenson, D. P. (1956). Cross-sections of Molecules for Ionization by Electrons. *Journal of the American Chemical Society*, 78(3), 546–551. doi:10.1021/ja01584a009
327. Mann, J. B. (1967). Ionization Cross Sections of the Elements Calculated from Mean-Square Radii of Atomic Orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 46(5), 1646–1651. doi:10.1063/1.1840917
328. Масс-спектрометр МС 1301. Описание и инструкция по сборке, монтажу и эксплуатации. - Л.: 1968, Т.1, с.1-217.

329. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Том 2. М.: Изд-во по черной и цветной металлургии. 1962. 1488 с.
330. Gribchenkova, N. A., Steblevsky, A. V., Alikhanyan, A. S. (2017). Vaporization in the Ga_2O_3 – ZnO system by high temperature mass spectrometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 115, 1–6. doi:10.1016/j.jct.2017.07.009
331. Gribchenkova, N. A., Alikhanyan, A. S. (2018). Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In_2O_3 – ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry. *Journal of Alloys and Compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.136
332. Latimer, W. M. (1951). Methods of Estimating the Entropies of Solid Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 73(4), 1480–1482. doi:10.1021/ja01148a021
333. Kelley K.K., Mah A.D. // *Bur. Mines Rep. Invest.* 1959. № 5490. P. 23
334. Hildenbrand, D. L., Murad, E. (1970). Dissociation Energy of $\text{NaO}(\text{g})$ and the Heat of Atomization of $\text{Na}_2\text{O}(\text{g})$. *The Journal of Chemical Physics*, 53(9), 3403–3408. doi:10.1063/1.1674508
335. Searcy A., Condensed state reactions and phase equilibria, in: *Adv. Pap. An Int.Symp. - High Temp. Technol.*, McGraw-Hill book company, Inc. New York-Toronto-London, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1959, P. 255.
336. Steinberg, M., Schofield, K. (1991). A reevaluation of the vaporization behavior of sodium oxide and the bond strengths of NaO and Na_2O : Implications for the mass spectrometric analyses of alkali/oxygen systems. *The Journal of Chemical Physics*, 94(5), 3901–3907. doi:10.1063/1.460666
337. Sasaki, H., Nagai, T., & Maeda, M. (2010). Synthesis of Pt-Zn and Au-Zn compounds by isopiestic method. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), 475–478. doi:10.1016/j.jallcom.2010.05.146
338. Sasaki, H., Miyake, M., Maeda, M. (2010). Enhanced Dissolution Rate of Pt from a Pt-Zn Compound Measured by Channel Flow Double Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(5), E82. doi:10.1149/1.3332468

339. Семенихин А.Н., Рыков А.Н., Сидоров Л.Н. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 150. Р. 1663.
340. Ellingham H.J.T. Transactions and Communications. (1944). Journal of the Society of Chemical Industry, 63(5), 125–160. doi:10.1002/jctb.5000630501
341. Brown J.J., Hummel Jr. and F.A. Penn. State Univ. Rep., Report No. 10, Contract No. Project ZC-41, College of Mineral Industries, Pennsylvania State University; University Park, Pennsylvania, 1964. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90142-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90142-7)
342. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия. 1970. с. 520.
343. Dayal, R. R. (1972). Phase relations in the system ZnO-Nb₂O₅-SiO₂. Journal of the Less Common Metals, 29(1), 1–10. doi:10.1016/0022-5088(72)90142-7
344. Kobertz, D. (2019). Vaporization studies on sodium oxide. Calphad, 64, 327–333. doi:10.1016/j.calphad.2019.01.006

Приложение 1

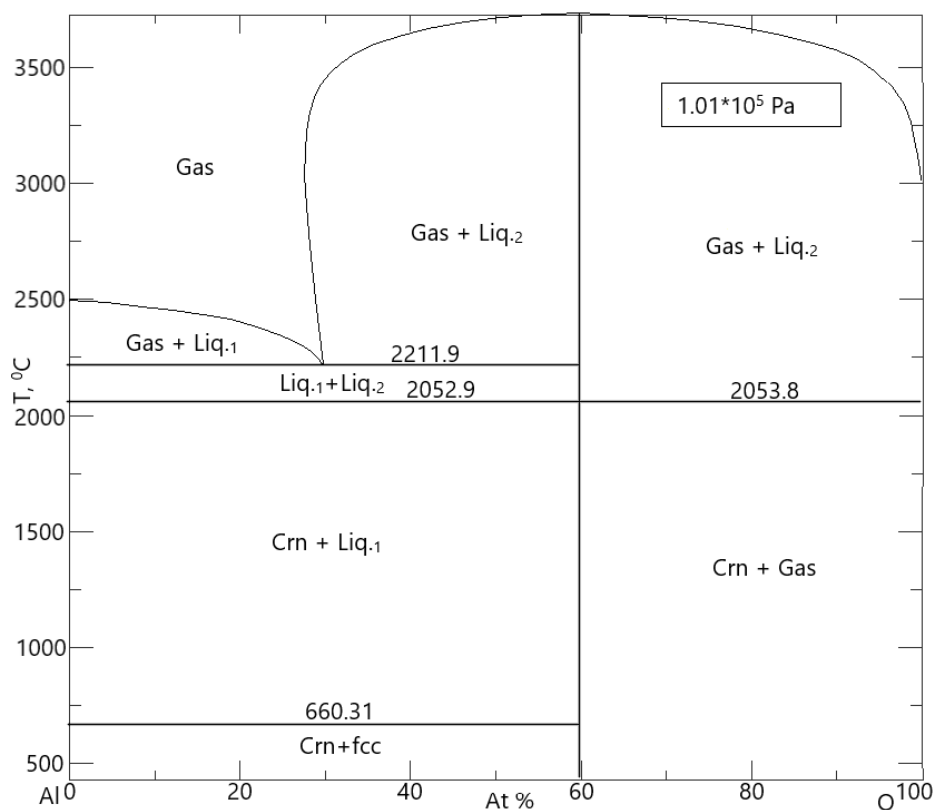


Рисунок 1.1 Фазовая диаграмма системы Al–O [17]

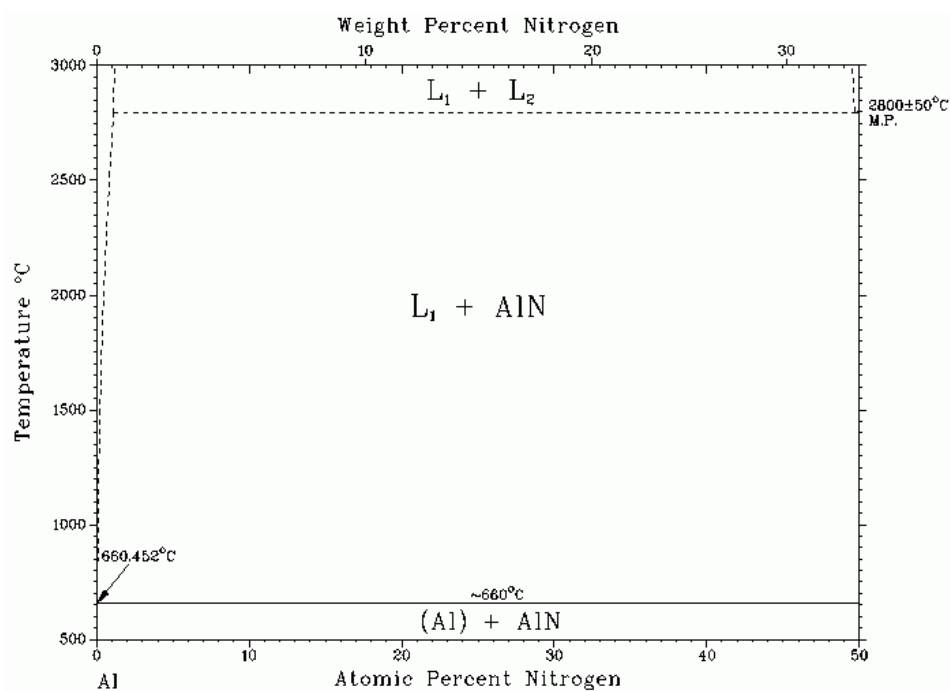


Рисунок 1.2 Фазовая диаграмма системы Al–N [37]

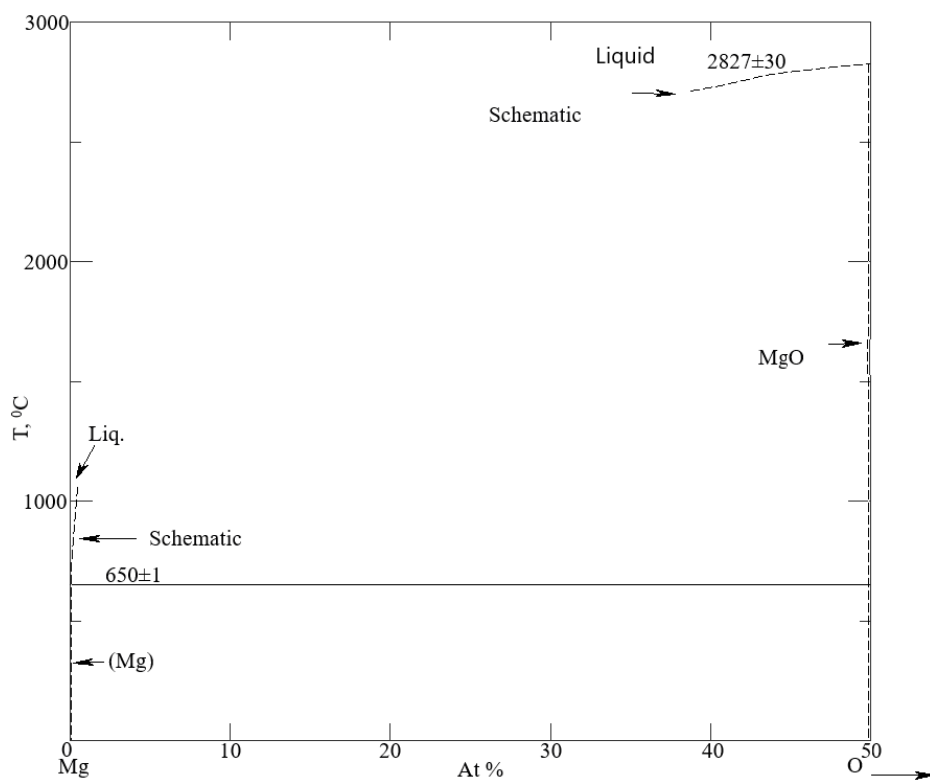


Рисунок 1.3 Фазовая диаграмма системы Mg-O [59]

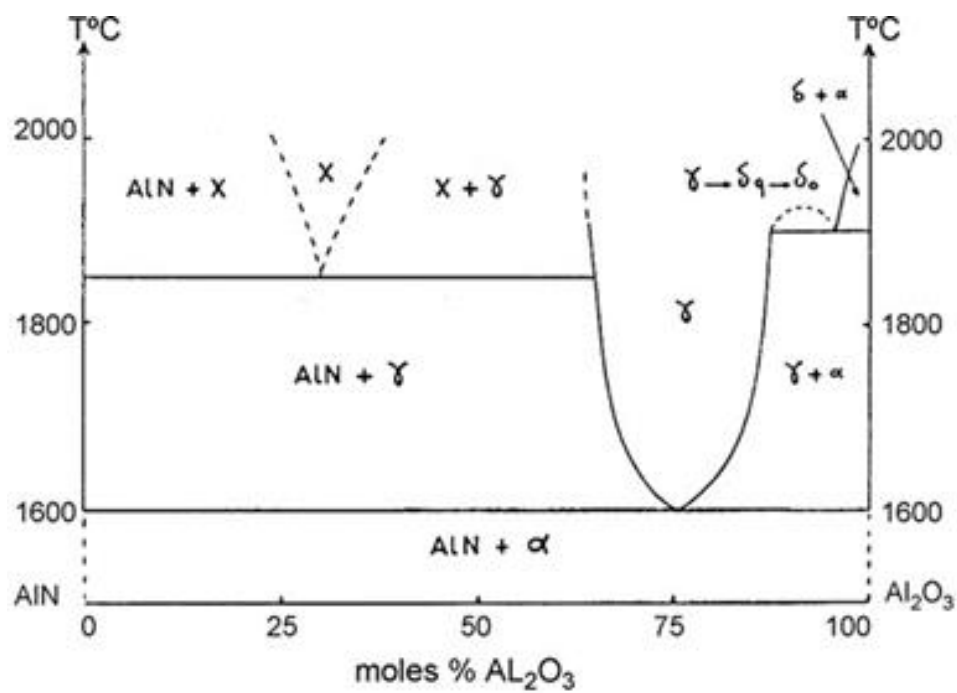


Рисунок 1.4 Фазовая диаграмма системы Al_2O_3 -AlN [84]

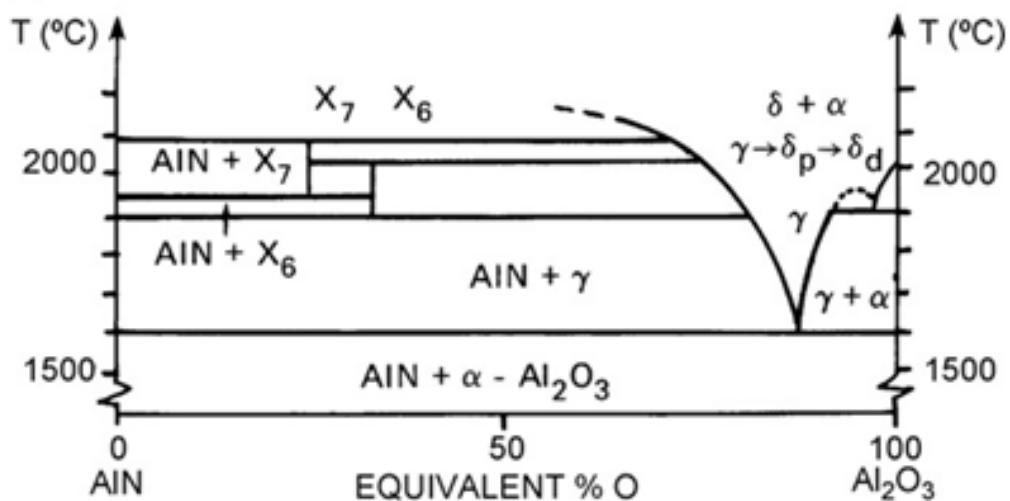


Рисунок 1.5 Фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ [83]

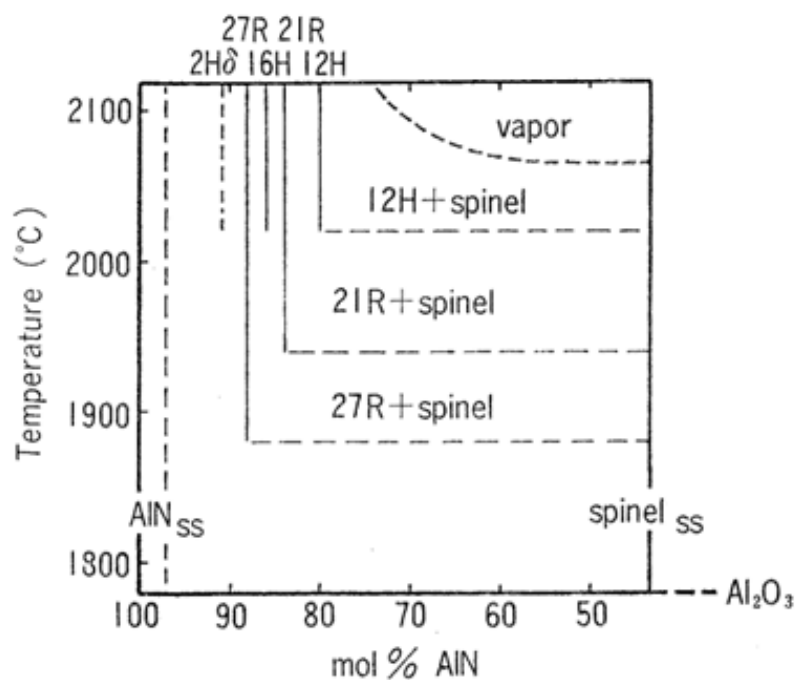


Рисунок 1.6 Фазовая диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ [86]

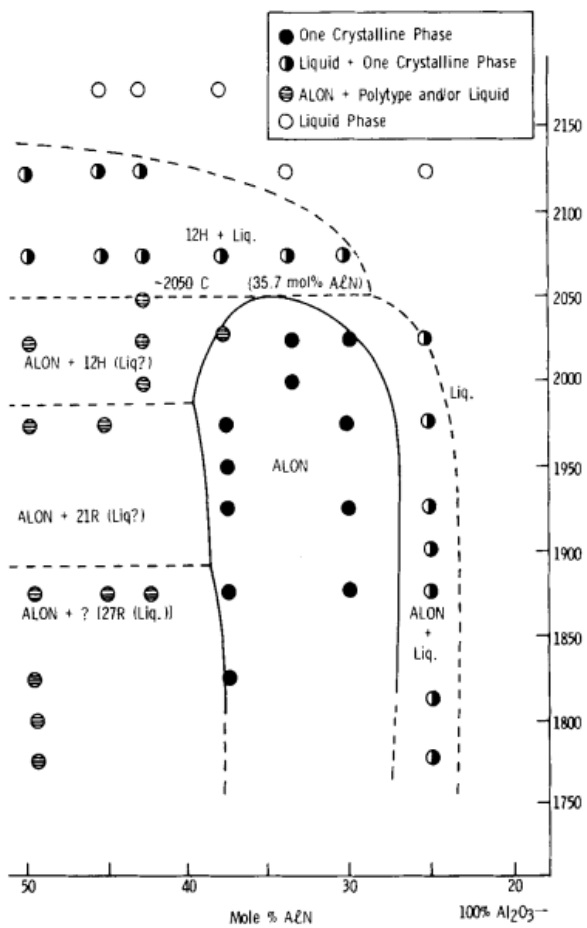


Рисунок 1.7 Фазовая диаграмма системы Al₂O₃-AlN [87]

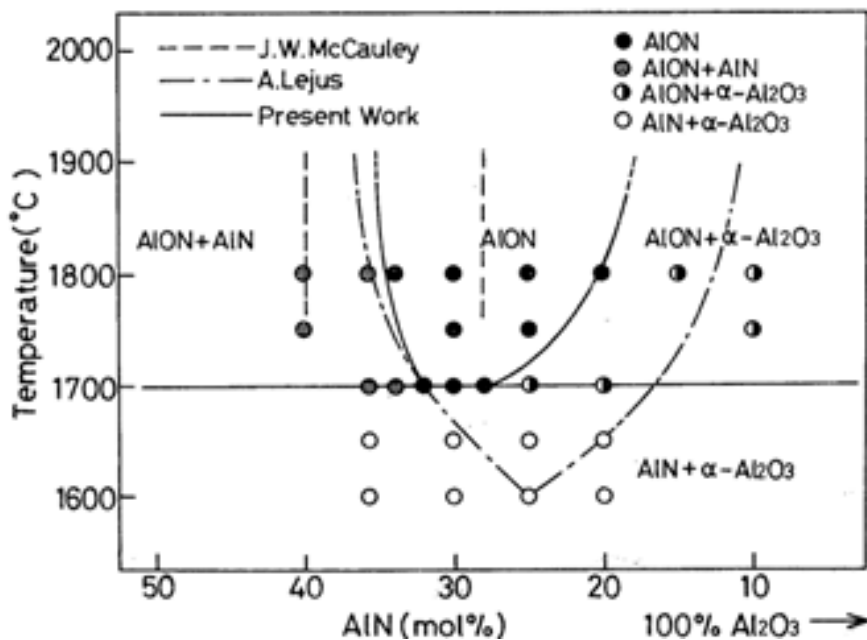


Рисунок 1.8 Фазовая диаграмма системы Al₂O₃-AlN [89]

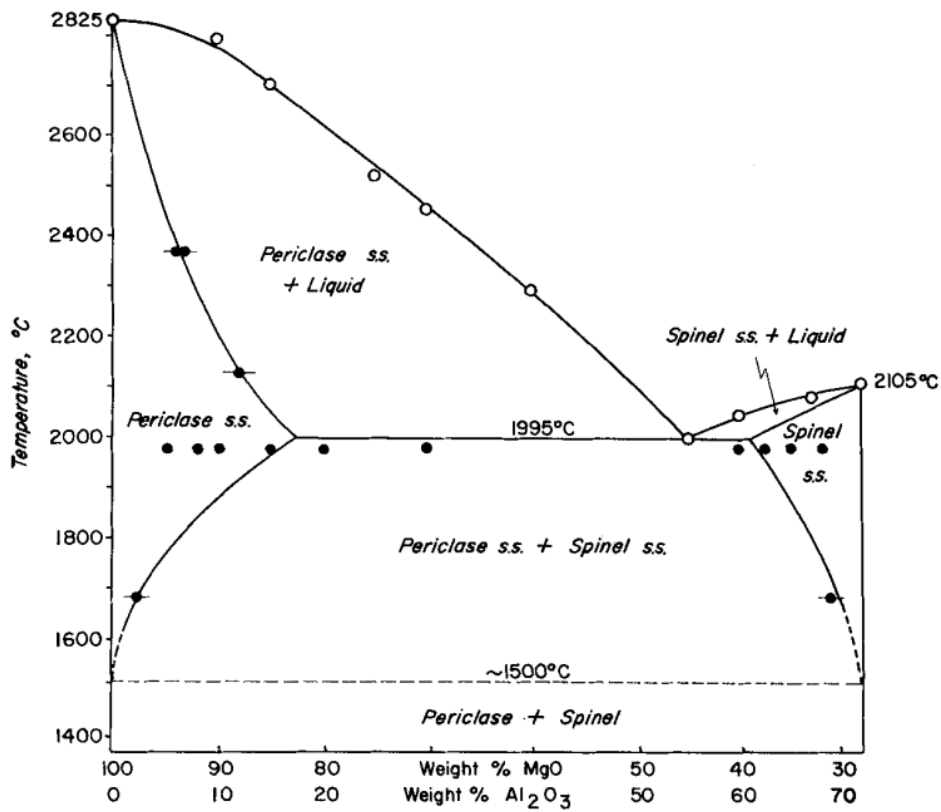


Рисунок 1.9 Фазовая диаграмма системы MgO-Al₂O₃ [99]

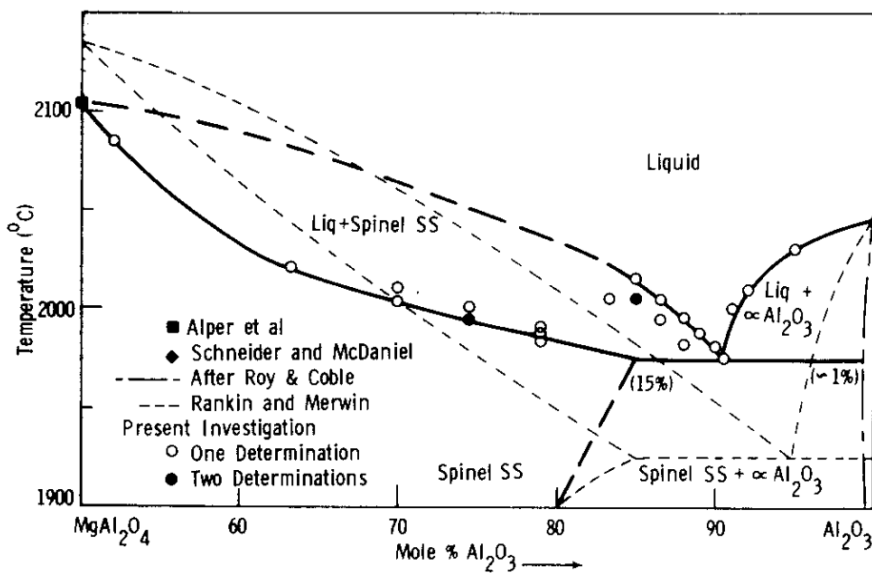


Рисунок 1.10 Фазовая диаграмма системы MgO-Al₂O₃ [100]

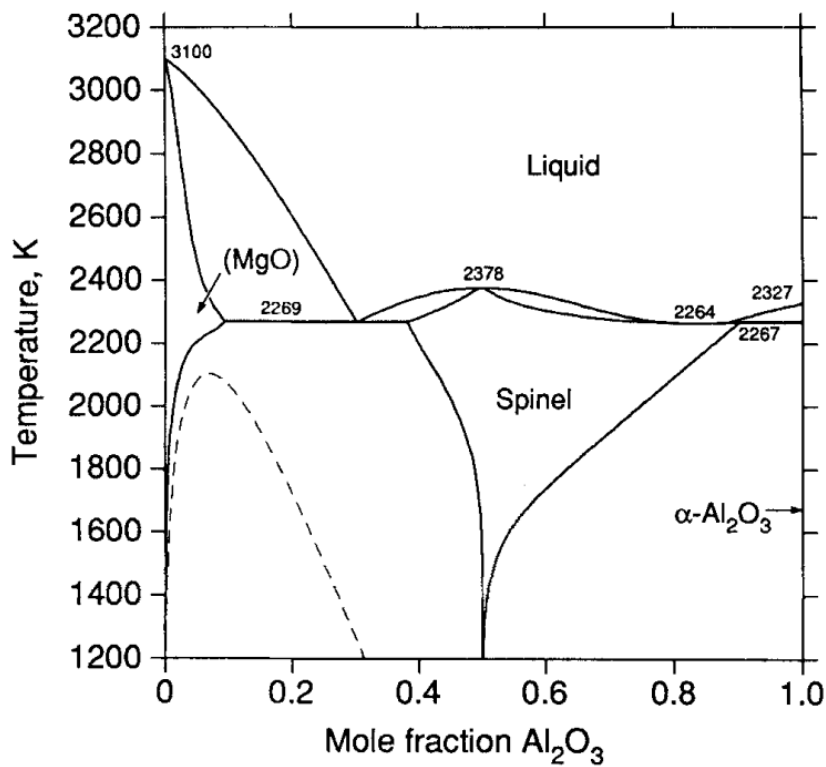


Рисунок 1.11 Фазовая диаграмма системы MgO–Al₂O₃ [102]

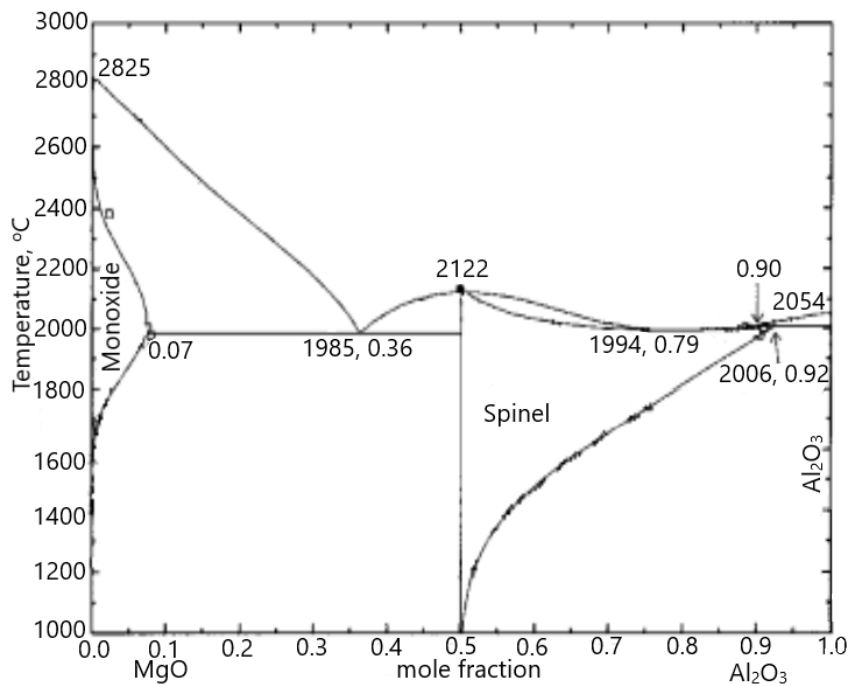


Рисунок 1.12 Фазовая диаграмма системы MgO–Al₂O₃ [110]

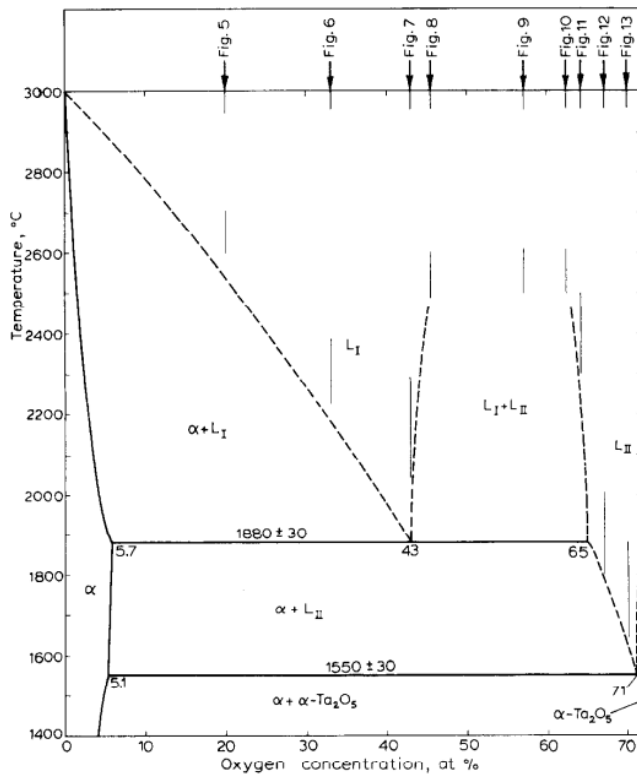


Рисунок 1.13 Фазовая диаграмма системы Та–О [157]

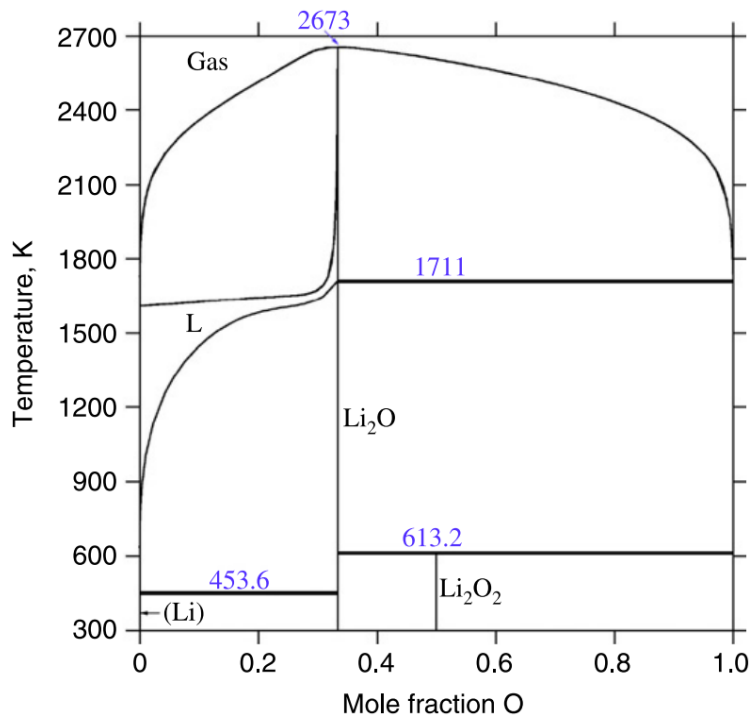


Рисунок 1.14 Фазовая диаграмма системы Li–O [201]

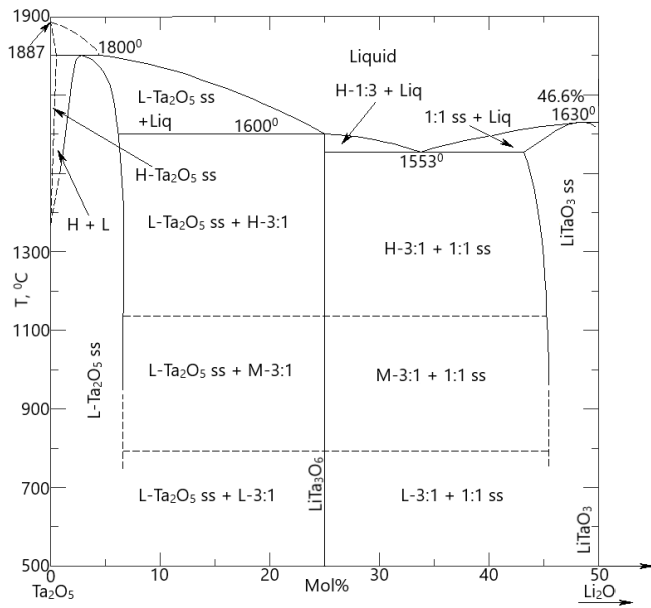


Рисунок 1.15 Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ [235]

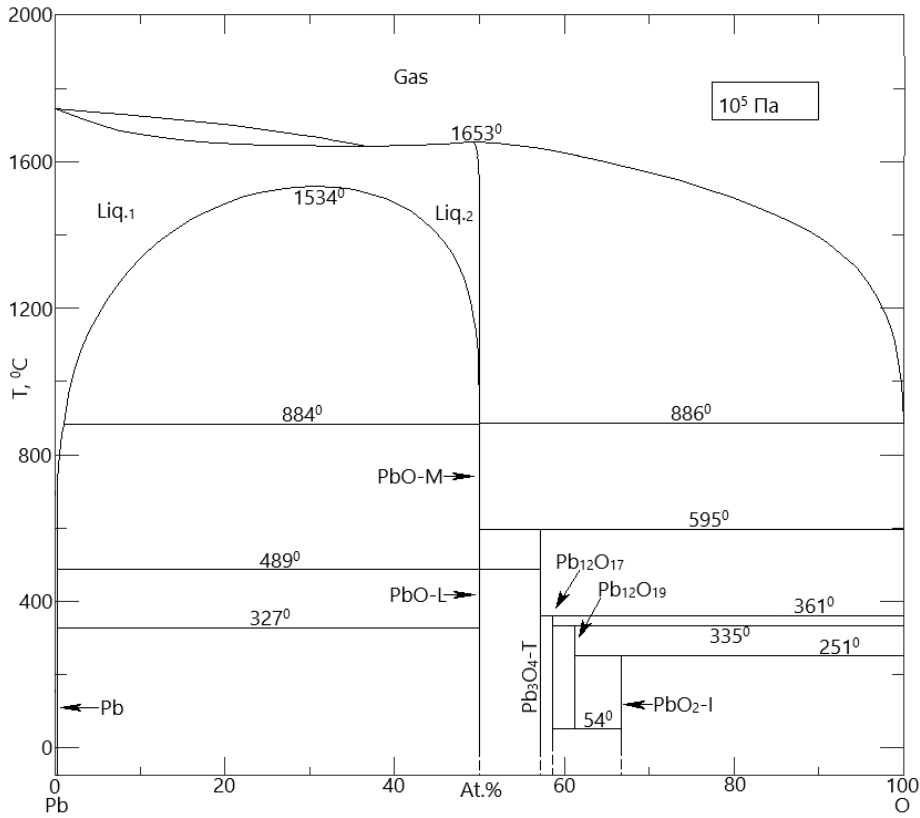


Рисунок 1.16 Фазовая диаграмма системы $\text{Pb}-\text{O}$ [244]

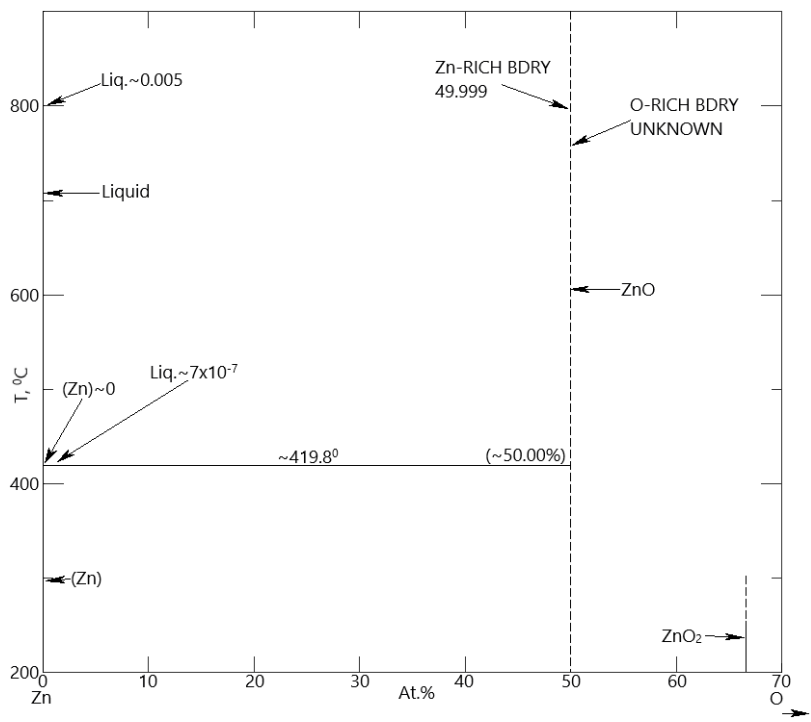


Рисунок 1.17 Фазовая диаграмма системы Zn–O[261]

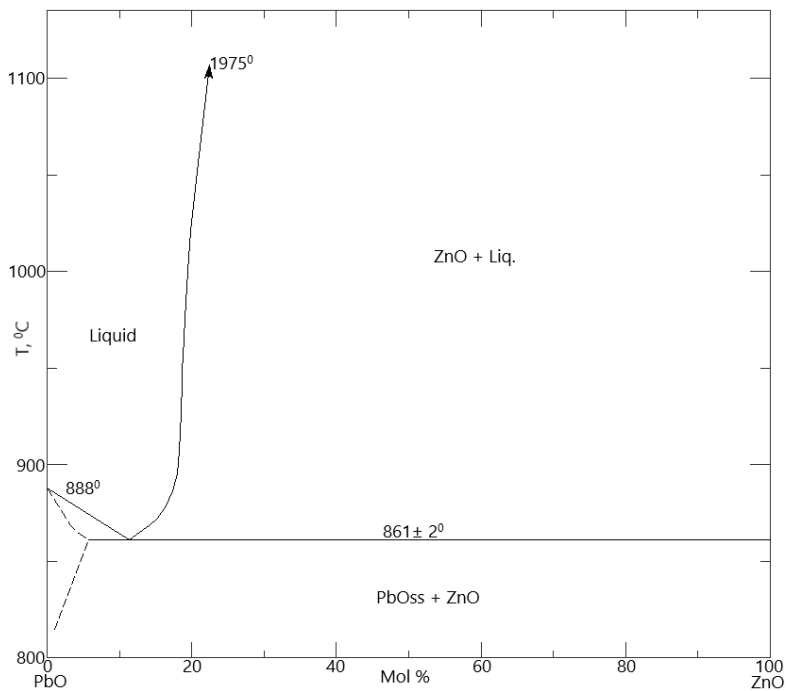


Рисунок 1.18 Фазовая диаграмма системы PbO–ZnO [280]

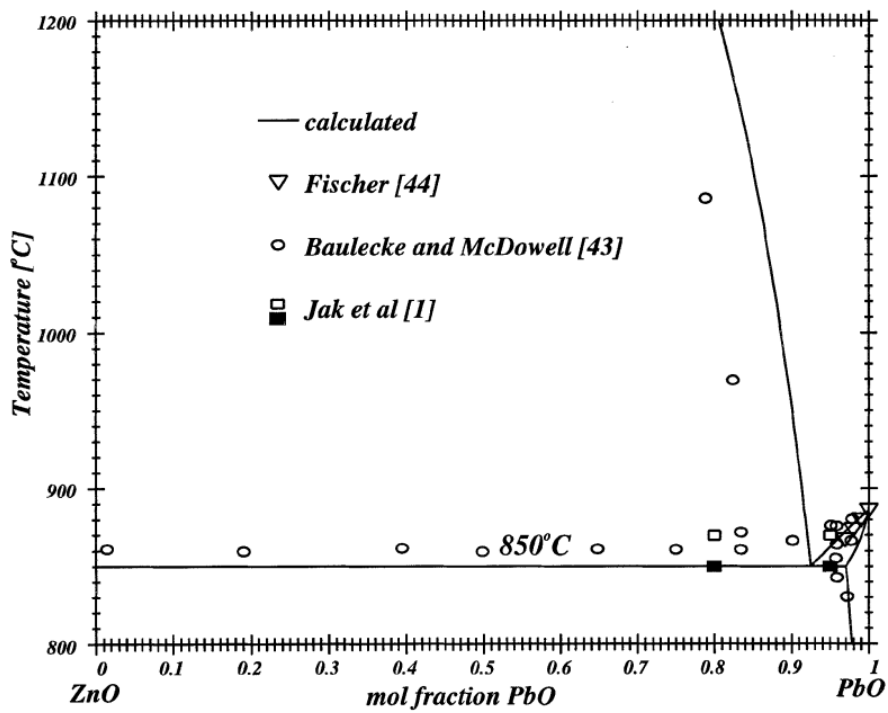


Рисунок 1.19 Фазовая диаграмма системы PbO–ZnO [282]

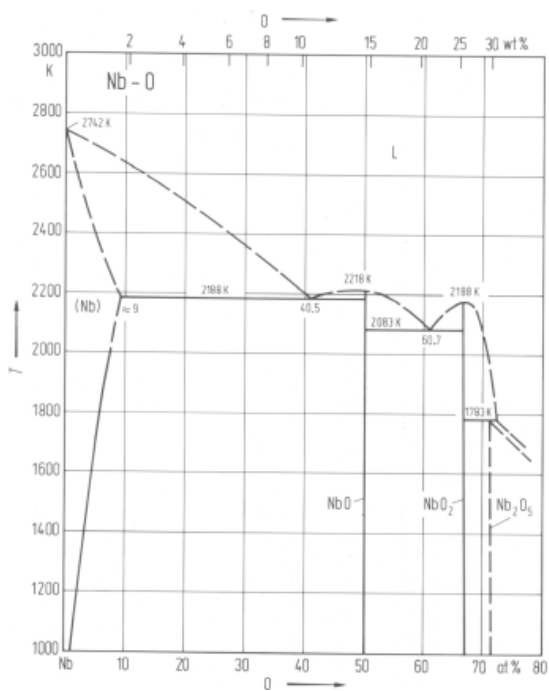
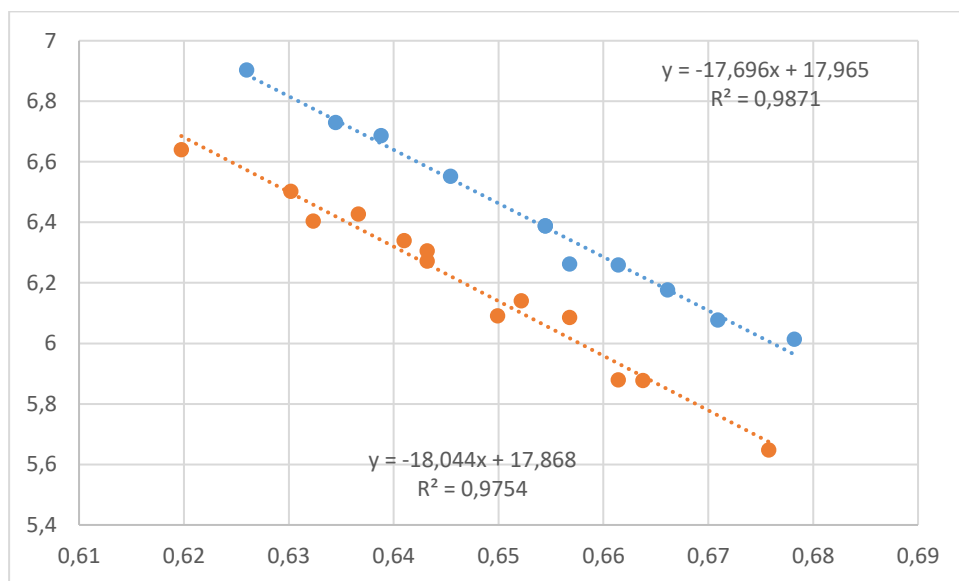
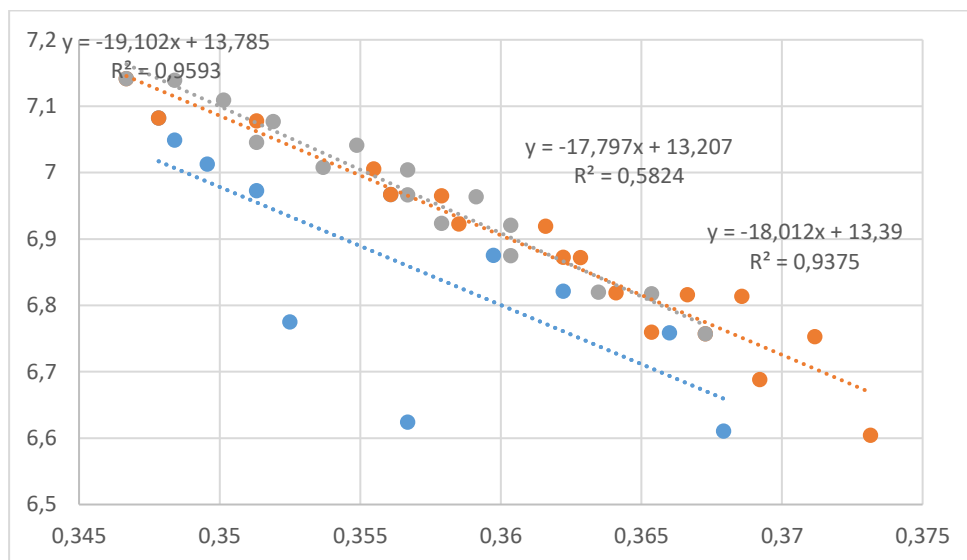


Рисунок 1.20 Фазовая диаграмма системы Nb–O[286]

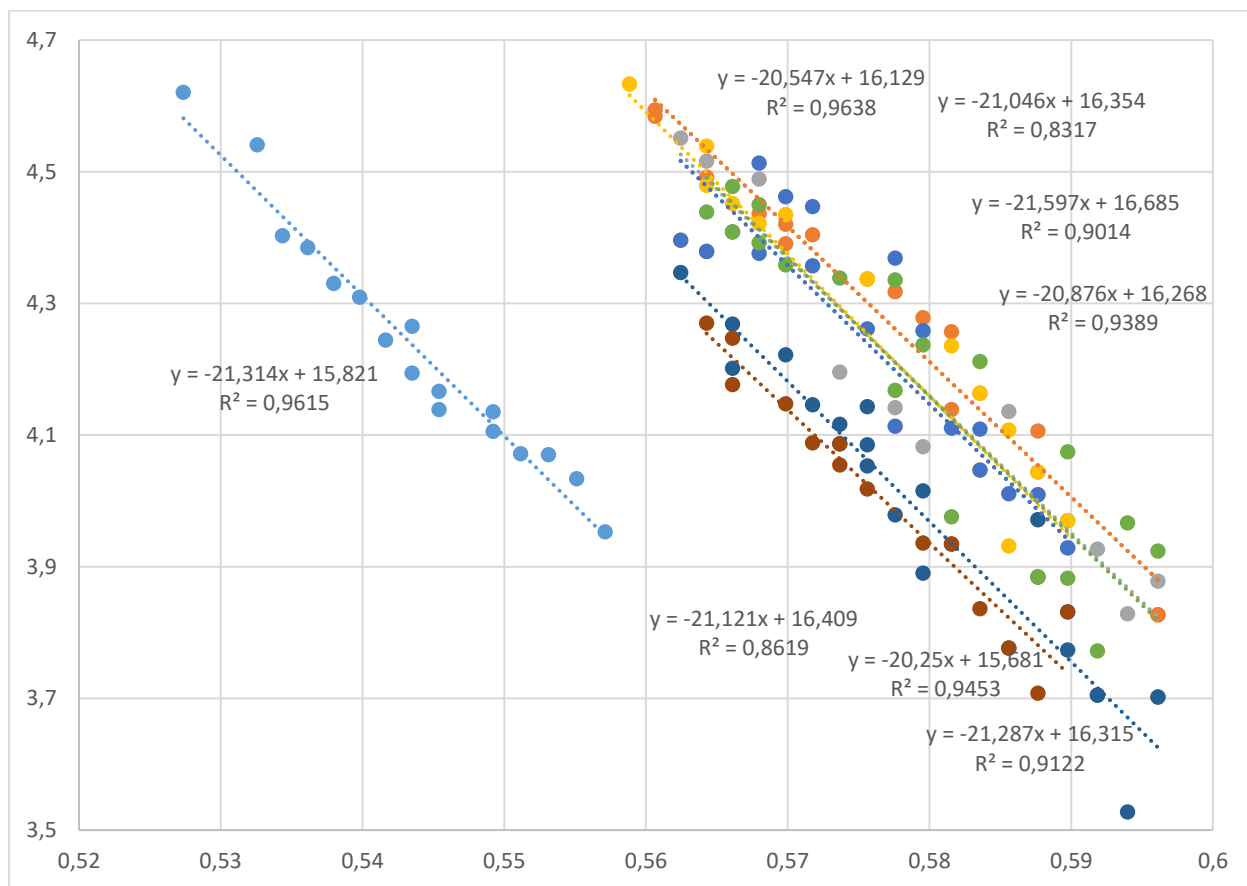
Приложение 2

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$

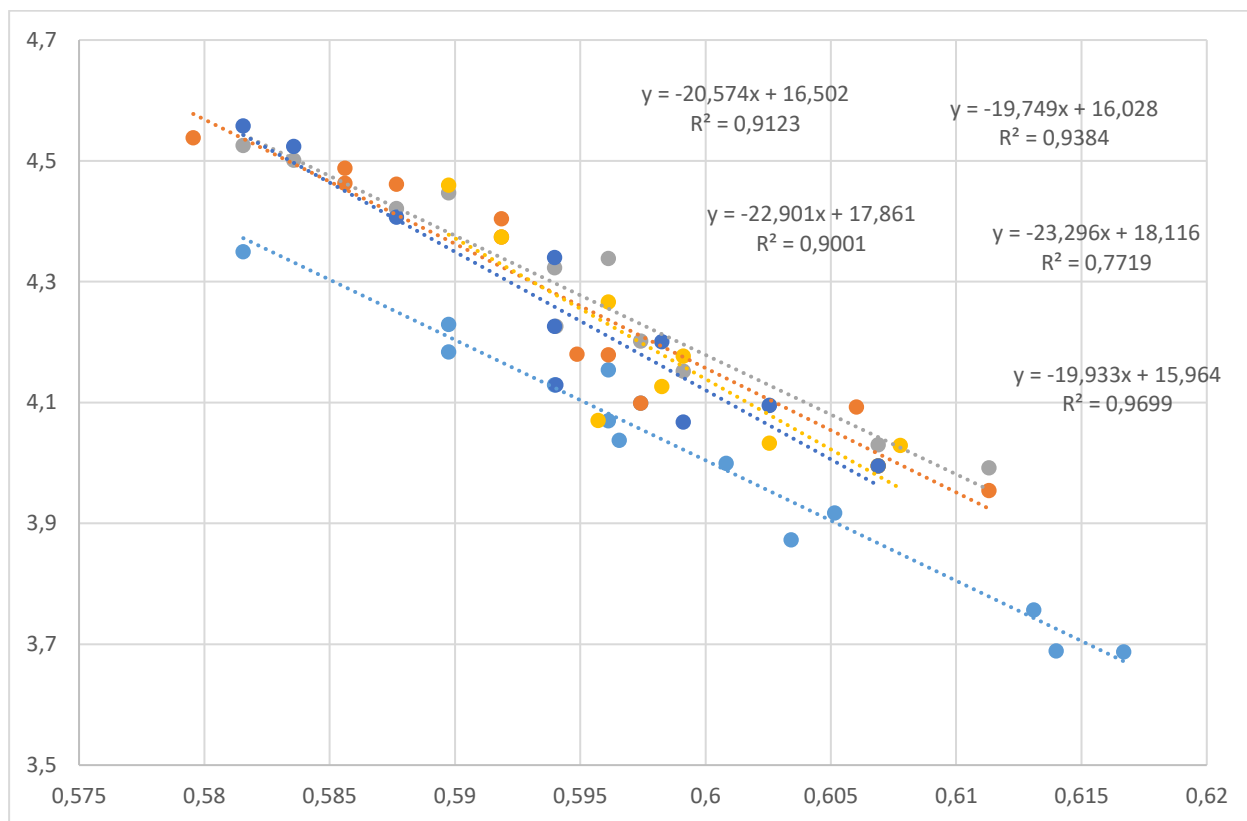
состав 95 моль% Li_2O , область фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}+\text{Li}_7\text{TaO}_6$



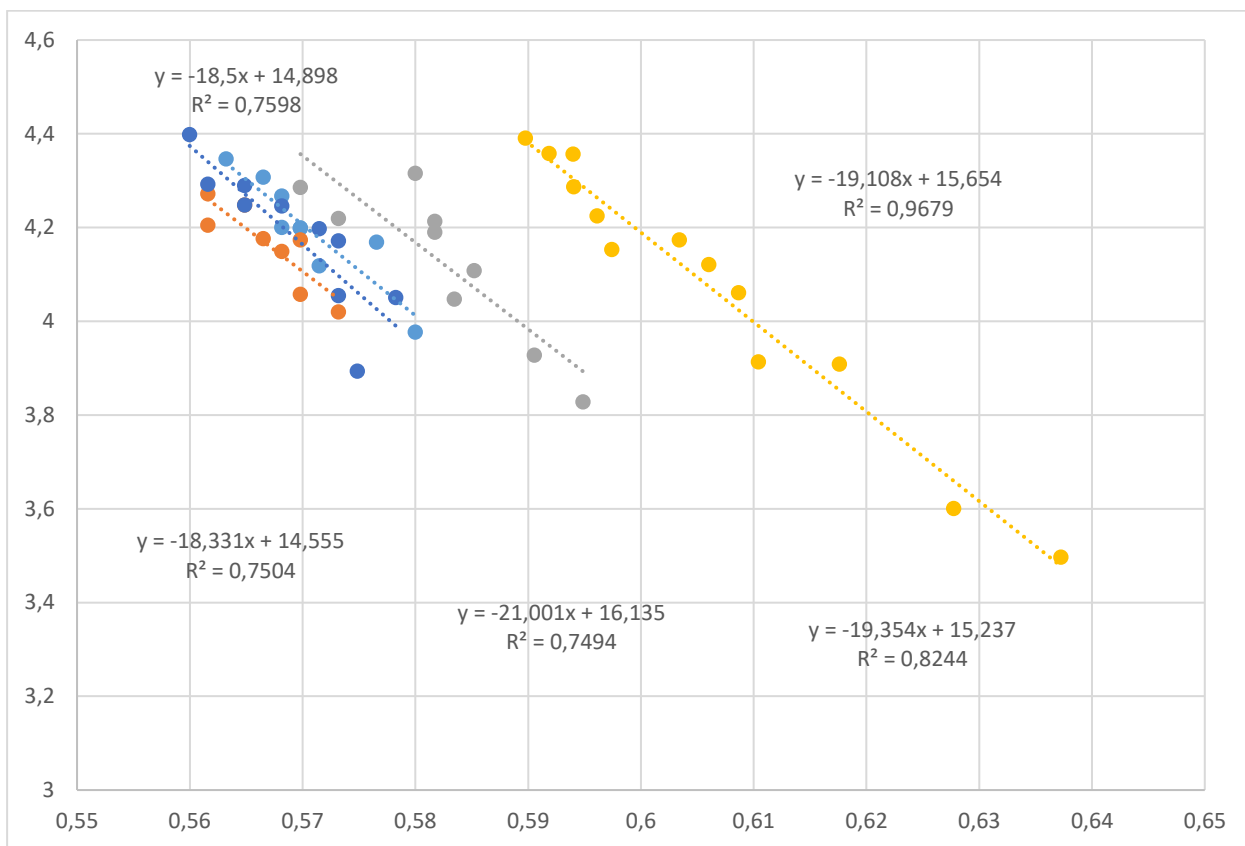
состав 50 моль% Li_2O , область фазовой диаграммы $\text{LiTaO}_3+\text{LiTa}_3\text{O}_8$



состав 75 моль% Ta₂O₅, область фазовой диаграммы LiTa₃O₈+Ta₂O₅

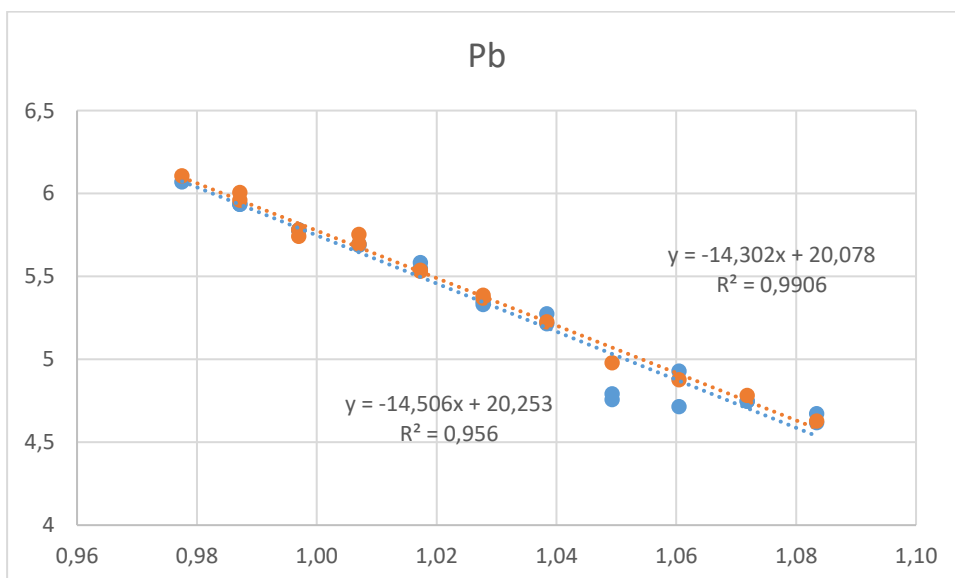


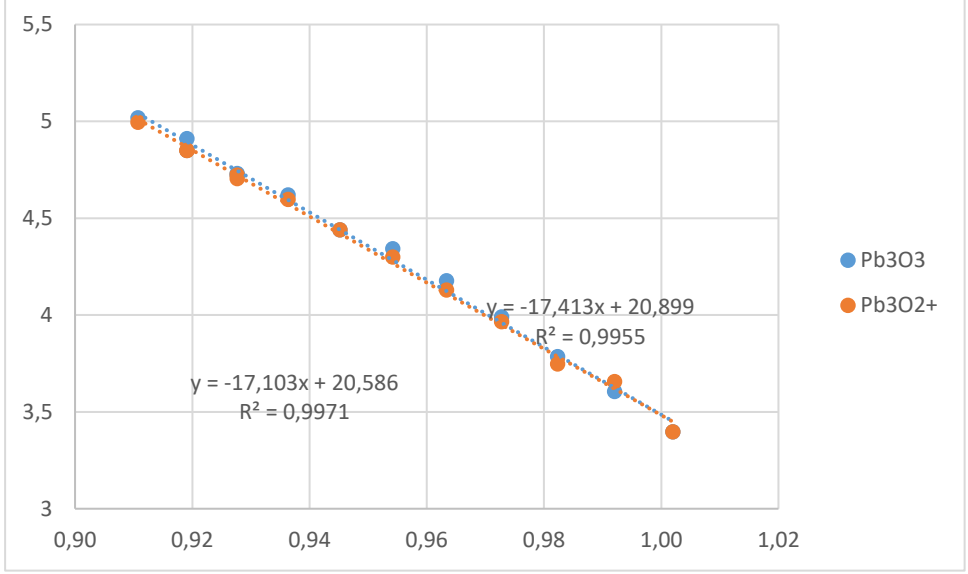
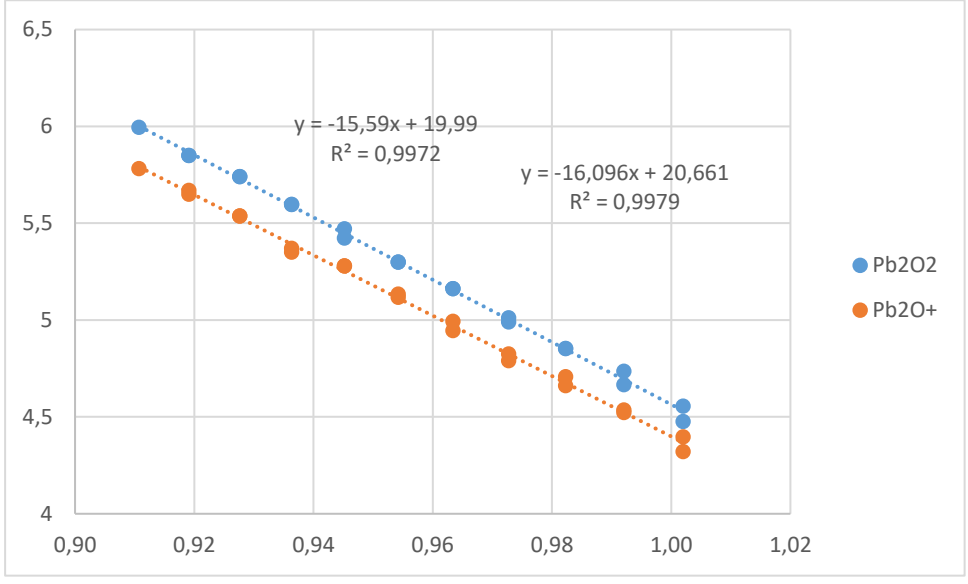
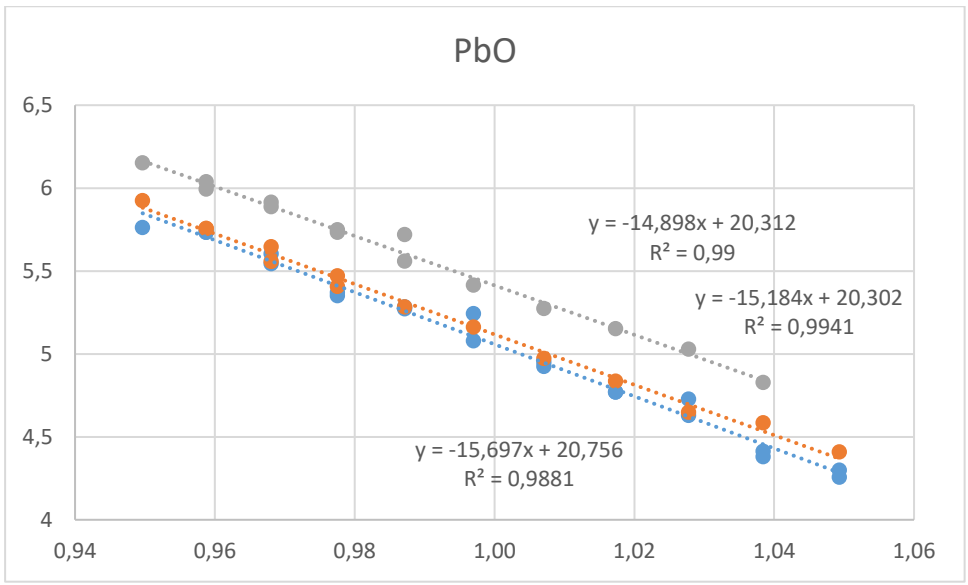
состав 25 моль% Ta₂O₅, область фазовой диаграммы Li₃TaO₄+LiTaO₃

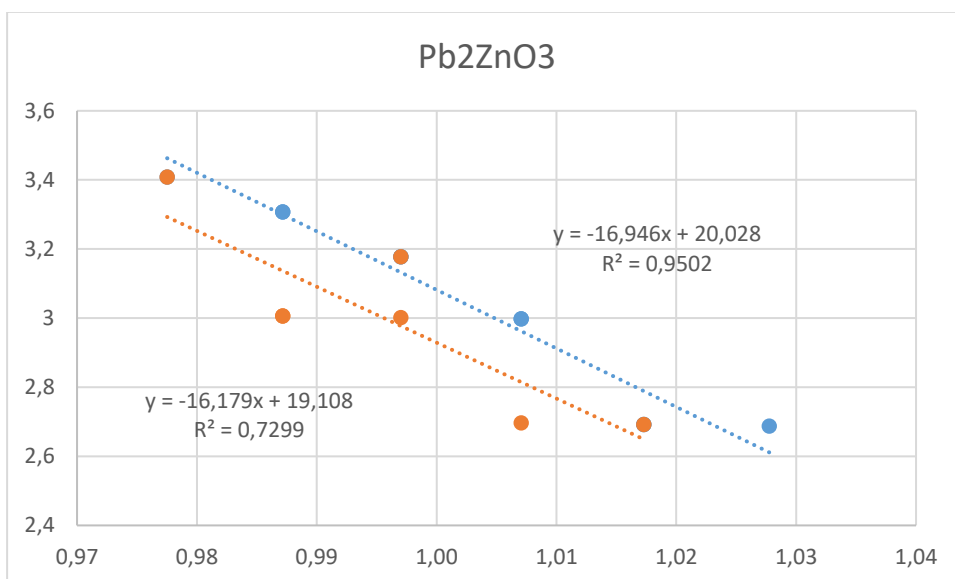
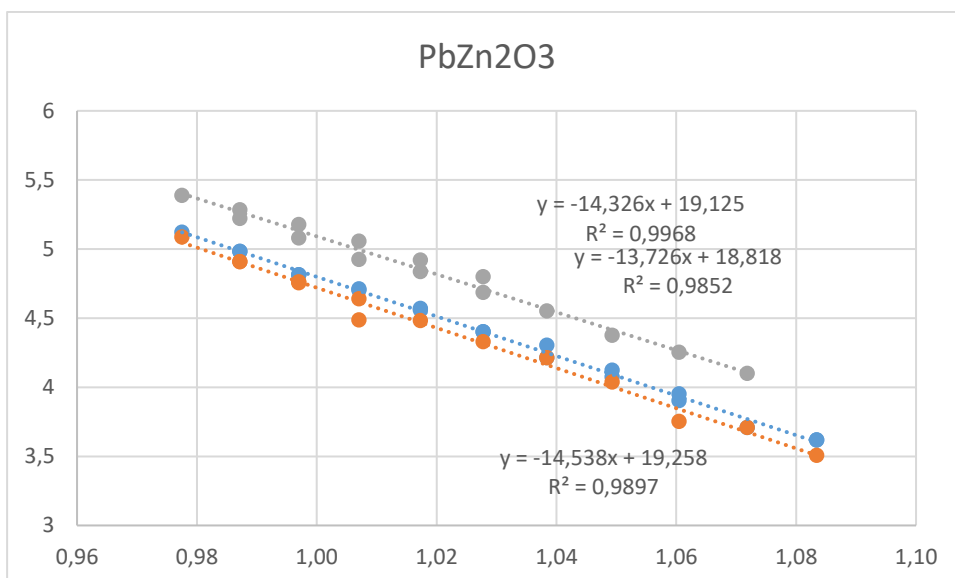
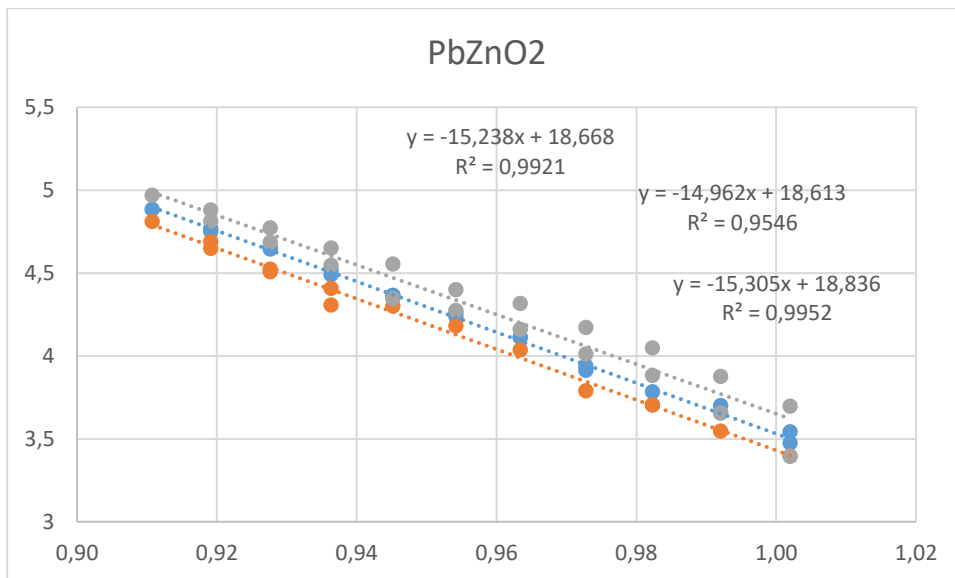


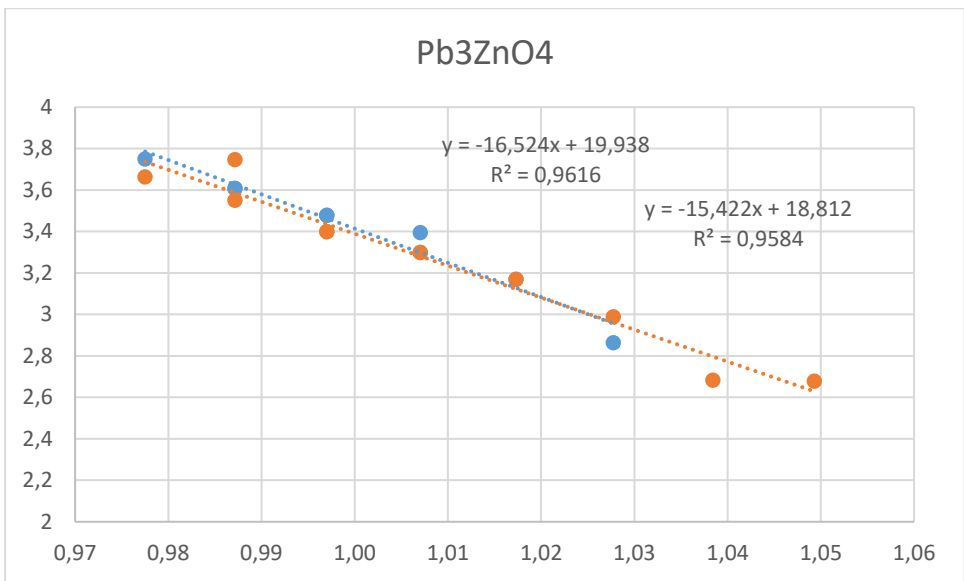
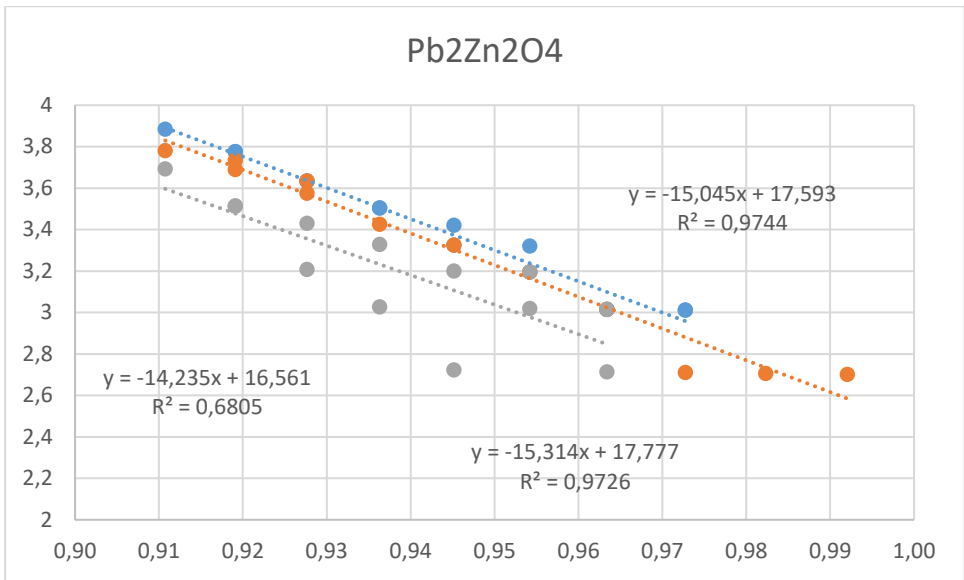
Система ZnO–PbO

состав 10 моль% ZnO, область фазовой диаграммы PbO+ZnO



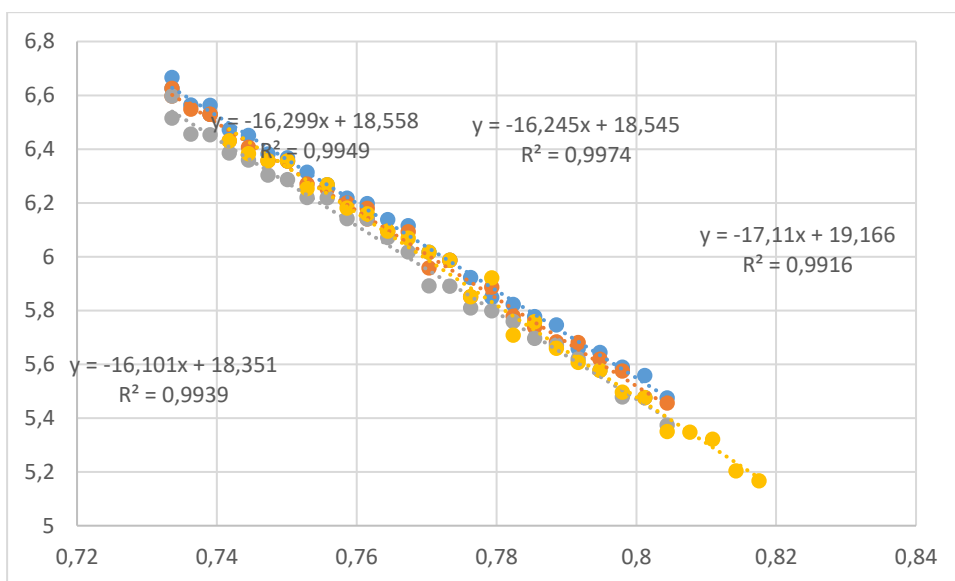




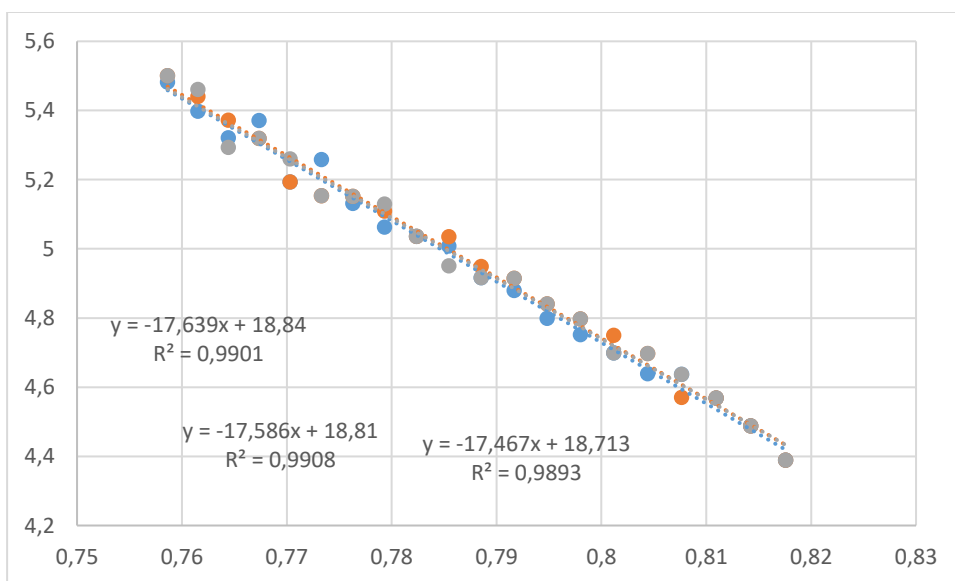


Система ZnO–Nb₂O₅

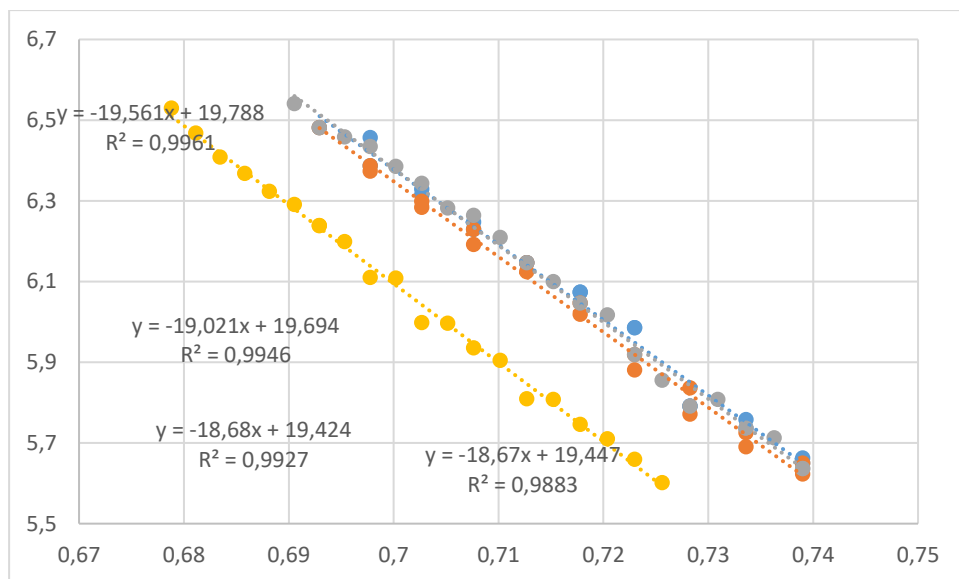
состав 35 моль% Nb₂O₅, область фазовой диаграммы ZnO+Zn₃Nb₂O₈



состав 60 моль% Nb₂O₅, область фазовой диаграммы Zn₃Nb₂O₈+ZnNb₂O₆
(1223–1323К)



состав 60 моль% Nb₂O₅, область фазовой диаграммы Zn₃Nb₂O₈+ZnNb₂O₆
(1353–1443К)



состав 80 моль% Nb₂O₅, область фазовой диаграммы ZnNb₂O₆+Zn₂Nb₃₄O₈₇
(1353–1443К)

