

Отрицательный знак $S_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{E}}$ свидетельствует об упорядочивании системы при растворении сероводорода в ДЭГ.

Предложенная методика расчета термодинамических характеристик компонентов бинарных систем с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях позволяет провести разработку расчетных машинных программ, на входе которых будут экспериментальные данные о параметрах равновесия жидкость–пар (температура, давление, состав жидкой фазы) и объемные характеристики чистого летучего компонента и растворов, а на выходе — широкий набор термодинамических характеристик компонентов и растворов.

Литература

1. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. — 584 с
2. **Физическая химия:** Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов/ Под ред. К.С.Краснова. — М.: Высш. Школа, 1982. — 687 с.
3. **Уэйлес Стенли М.** Фазовые равновесия в химической технологии. — М.: Мир, 1989. — Ч. 1. — 304 с., Ч. 2. — 360 с.
4. **Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.** Равновесие между жидкостью и паром. — М: ИЛ, 1962. — 428 с.
5. **Термодинамика равновесия жидкость- пар** / Под ред. Морачевского А.Г. — Л.: Химия, 1989. — 344 с.
6. **Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.H.** Volumetric behavior of hydrogen sulfide // Ind. and Eng. Chem, 1950. — V. 42. — № 1. — P. 140.
7. **Матвиенко В.Г.** Растворимость и объемное поведение равновесной жидкой фазы в системе сероводород–диэтиленгликоль. ЖПХ, 2000. — Т. 73. — № 10. — С. 1627–1631.

О Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С., 2007

УДК 544.3+54.31:546.81+544.277

**Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В.,
Виноградов В.М. (ДонНТУ)**

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА СВИНЦА В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ФАЗАХ

Выведено уравнение взаимосвязи между экспериментально найденными значениями давления пара оксида свинца и истинным давлением мономерных молекул с учетом сложного состава реального пара. Проведен расчет констант равновесия при наиболее характерной температуре для условий синтеза свинецсодержащих сложных оксидов $\frac{3}{4}$ 1100°C. Даны рекомендации для использования в термодинамических расчетах наиболее достоверного значения величины давления пара над чистым PbO.

Измерение давления пара летучего компонента в равновесной газовой фазе является удобным и распространенным методом определения термодинамической активности компонента, его химического потенциала и других парциальных термодинамических свойств [1–3].

Применяются различные экспериментальные методы определения давления пара. Равновесные давления пара оксида свинца над титанатом и цирконатом свинца (основы многих сегнето- и пьезоэлектрических материалов) были определены методами потока [4] и кнудсеновской эффузии [5, 6].

Правильность результатов, найденных обоими методами, существенно зависит от надежности сведений о составе реального пара. В работах [5–7] принималось, что пар над PbO и $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ состоит только из мономерных молекул PbO . Однако масс-спектрометрические исследования [8–10] показали, что пар над твердым и жидким оксидом свинца состоит из атомов свинца, а также моно- и полимерных молекул Pb_nO_n ($n = 1, 2, 3, 4$) с преобладанием при 620°C [9] и даже при 930°C [8] тетрамера Pb_4O_4 . Кроме того, зарегистрированы, хотя и в пренебрежимо малых количествах, полимеры Pb_5O_5 и Pb_6O_6 .

Цель настоящей работы — вывести уравнения взаимосвязи между кажущимися, экспериментально найденными значениями давления пара $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$ и истинным давлением мономерных молекул $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$ с учетом сложного состава реального пара.

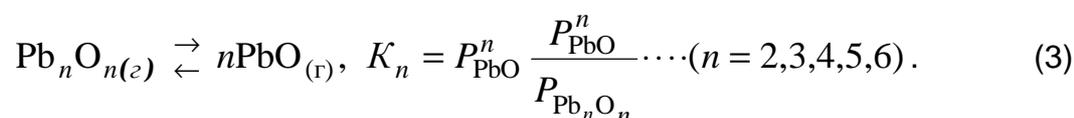
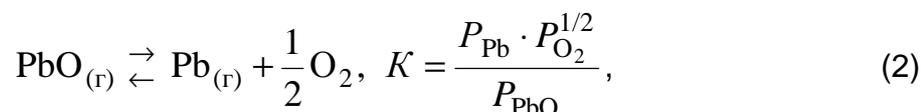
Такая взаимосвязь нужна в первую очередь для корректного выполнения термодинамических расчетов. Например, термодинамическая активность оксида свинца в свинецсодержащем материале должна рассчитываться именно через истинные давления PbO :

$$a_{\text{PbO}} = \frac{P_{\text{PbO}}}{P_{\text{PbO}}^{\circ}}, \quad (1)$$

где P_{PbO} — истинное давление PbO над изучаемым материалом, а P_{PbO}° — истинное давление PbO над чистым оксидом свинца. Разумеется, при температурах и, соответственно, давлениях PbO настолько значительных, что становится заметным отклонение поведения пара от идеальности, нужно учитывать (не равные единице) коэффициенты фугитивности. Однако, условия при твердофазном синтезе свинецсодержащих оксидных фаз в большинстве случаев не требуют этого.

1. Взаимосвязь истинных и кажущихся давлений пара PbO

Учитывая приведенные данные о составе пара, найдем, что равновесные парциальные давления составляющих пара над PbO и свинецсодержащими оксидами взаимосвязаны выражениями для констант равновесия следующих реакций:



Уравнения взаимосвязи и искомые коэффициенты пересчета кажущихся давлений $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$, определяемых в предположении простого состава пара (только мономер $\text{PbO}_{(r)}$), в истинные давления мономера $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$ зависят прежде всего от метода экспериментальных измерений давления пара.

1А. Метод эффузии

В этом методе измеряют скорость потери массы в результате непрерывного истечения пара в вакуум через калиброванное отверстие в контейнере, содержащем образец. Если давление настолько мало, что длина свободного пробега молекул в газовой фазе становится больше размеров отверстия, давление пара P (Па) рассчитывают из уравнения [2, 11]:

$$\frac{dm}{dt} = PAW \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (4)$$

где m — масса испаряемого в вакуум образца, г; M — молярная масса пара, г/моль; T — температура ячейки, К; A — геометрическая площадь эффузионного отверстия, м²; W — поправка Клаузинга [11]; $R = 8,31$ Дж/(К·моль) — молярная газовая постоянная; t — время, с.

Кажущееся давление P_{PbO} рассчитывают из (4), полагая $M = M_{\text{PbO}}$:

$$\frac{dm}{dt} = P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} \cdot M_{\text{PbO}}^{1/2} \cdot \frac{AW}{\sqrt{2\pi RT}}. \quad (5)$$

Для расчета истинных давлений уравнение (4) необходимо применить отдельно для каждой молекулярной формы, присутствующей в составе пара. Общая скорость потери массы ячейки равна сумме вкладов в потерю массы от каждой составляющей пара, т.е.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{AW}{\sqrt{2\pi RT}} (P_{\text{PbO}} \cdot M_{\text{PbO}}^{1/2} + P_{\text{Pb}} \cdot M_{\text{Pb}}^{1/2} + P_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2}^{1/2} + \sum_{n=2}^6 P_{\text{Pb}_n\text{O}_n} \cdot M_{\text{Pb}_n\text{O}_n}^{1/2}). \quad (6)$$

Разделив (6) на (5), получим выражение, связывающее кажущееся давление пара с истинными давлениями:

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + P_{\text{Pb}} \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{PbO}}}\right)^{1/2} + P_{\text{O}_2} \left(\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{PbO}}}\right)^{1/2} + \sum_{n=2}^6 P_{\text{Pb}_n\text{O}_n} \left(\frac{M_{\text{Pb}_n\text{O}_n}}{M_{\text{PbO}}}\right)^{1/2}. \quad (7)$$

Учитывая, что при конгруэнтном испарении $P_{\text{Pb}} = 2P_{\text{O}_2}$, выразим давления всех составляющих пара через $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$ и константы равновесия реакций (2) и (3):

$$P_{\text{Pb}_n\text{O}_n} = \frac{(P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n}{K_n},$$

$$P_{\text{Pb}} = 2P_{\text{O}_2} = (\sqrt{2} \cdot K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3}.$$

Принимая во внимание также, что $\frac{M_{\text{Pb}_n\text{O}_n}}{M_{\text{PbO}}} = n$ и подставив значения молекулярных масс, находим окончательно:

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + (\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} \left[\left(\frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{PbO}}} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{PbO}}} \right)^{1/2} \right] + \sum_{n=2}^6 n^{1/2} \frac{(P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n}{K_n},$$

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + 1,153(\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} + \sum_{n=2}^6 n^{1/2} \frac{(P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n}{K_n}. \quad (8)$$

Уравнение (8) отражает тот факт, что измеренное давление $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$ больше истинного давления мономера $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$ на величину давлений кислорода, образующегося при диссоциации PbO , и полимеров Pb_nO_n .

1Б. Метод потока

В этом методе масса образца изменяется вследствие уноса летучего компонента протекающим над образцом инертным газом-носителем (в наших опытах — азотом или гелием). Если скорость носителя такова, что он успевает насытиться паром летучего компонента, то уравнение, связывающее скорость потери массы с давлением пара и объемной скоростью насыщенного газаносителя V ($\text{м}^3/\text{с}$), выглядит очевидным:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{PV}{RT} \cdot M. \quad (9)$$

Отсюда, применяя такой же подход, что и использованный при рассмотрении эффузионного метода, последовательно найдем:

$$\frac{dm}{dt} = P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} \cdot M_{\text{PbO}} \cdot \frac{V}{RT}, \quad (10)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{V}{RT} (P_{\text{PbO}} \cdot M_{\text{PbO}} + P_{\text{Pb}} \cdot M_{\text{Pb}} + P_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + \sum_{n=2}^6 P_{\text{Pb}_n\text{O}_n} \cdot M_{\text{Pb}_n\text{O}_n}), \quad (11)$$

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + (\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{PbO}}} + \frac{1}{2} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{PbO}}} \right) + \sum_{n=2}^6 n^{1/2} \frac{(P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n}{K_n},$$

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + (\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} + \sum_{n=2}^6 n \frac{(P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n}{K_n}. \quad (12)$$

Уравнения (8) и (12) устанавливают взаимосвязь между истинными давлениями мономерных молекул PbO в паре и кажущимися значениями давления PbO , рассчитанными без учета сложного состава пара. Уравнения отличаются между собой главным образом показателями степени ($1/2$ или 1) при соотношениях молекулярных масс компонентов пара. В них входят константы равновесия K и K_n ($n = 1, 2 \dots 6$).

2. Расчет констант равновесия

Константы равновесия K и K_p реакций (2) и (3) рассчитаны в большинстве случаев из стандартных изменений энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K = -19,15 \cdot T \cdot \lg K, \text{ Дж/моль.} \quad (13)$$

В уравнении (13) K — термодинамическая константа равновесия. Численно она совпадает с величиной K_p , если парциальные давления подставляются в выражение для константы в несистемных единицах — атмосферах. Поэтому и при вычислениях давления в уравнения (8) и (12) следует подставлять в атмосферах.

Расчет константы равновесия реакции (2) диссоциации PbO выполнили в трех вариантах:

а) исходя из справочных [12,13] величин ΔH_{298}° и ΔS_{298}° веществ, участвующих в реакции (2), по которым величину ΔG_{1373}° нашли в приближении Улиха:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ, \quad (14)$$

б) по уравнению температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2), предложенному в работе [15], а также

в) по результатам [14] прямых измерений парциального давления свинца над PbO методом атомной спектроскопии.

Результаты расчета величины константы равновесия K при $T = 1373$ К приведены в табл.1. Температура 1373 К (1100°C) выбрана как наиболее характерная для условий синтеза многих представляющих практический интерес свинецсодержащих сложных оксидов: титанатов, цирконатов, ниобатов, танталатов и др.

Как видно из приведенных данных, результаты расчетов дают несколько заниженные величины для констант равновесия диссоциации PbO по уравнению (2) и, следовательно, для величин давлений металлического свинца — по сравнению с результатами экспериментальных определений концентрации металлического свинца в паре [14]. Причиной таких расхождений может быть отсутствие достаточно точных экспериментальных данных об энтальпии и энтропии плавления оксида свинца ($T_{пл} = 1151$ К). Хотя плавление, как равновесный процесс, не дает прямого вклада в изменение энергии Гиббса (т.к. $\Delta S = \Delta H/T_{пл}$), заметное отклонение в величине ΔG может накопиться при расчете до температур, превышающих $T_{пл}$. В этой ситуации более надежно принимать для расчетов величину K , следующую из экспериментальных измерений при этой температуре.

Таблица 1. Расчет констант равновесий диссоциации монооксида свинца по реакции (2)

Исходные данные для расчета (ΔG_T° в Дж/моль)	Литератур. источник	Результат расчета при 1373 К	
		ΔG_{1373}° кДж/моль	K
а) $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = 147760 - 37,9T$	[12, 13]	95,72	$2,29 \cdot 10^{-4}$
б) $\Delta G_T^\circ = 122610 - 35,83T$	[15]	73,42	$1,61 \cdot 10^{-3}$
в) $\lg P_{Pb}(Top) = -10710/T + 7,74$	[14]	34,84	$4,73 \cdot 10^{-2}$

Константы равновесий реакций (3) диссоциации молекул Pb_nO_n определили из данных масс-спектрометрических исследований [8–10]. Кроме того, выполнены расчеты для значений энергий Гиббса реакций диссоциации (3), принятых в более поздней работе [15]. Результаты расчетов приведены в табл.2.

Таблица 2. Расчет констант равновесий диссоциации полимеров Pb_nO_n по реакциям (3)

Исходные данные для расчета (ΔG_T° в Дж/моль)	Литератур. источник	Результат расчета при 1373 К	
		ΔG_{1373}° кДж/моль	K_n
а) $n=2 \lg K_2 = -13587/T + 10,54$	[9, 10]	-16,94	4,41
$n=3 \lg K_3 = -29606/T + 24,54$		-78,27	948
$n=4 \lg K_4 = -42350/T + 32,92$		-54,57	119
б) $n=2 \Delta G_T^\circ = 265400 - 166,2T$	[8]	37,20	$3,84 \cdot 10^{-2}$
$n=3 \Delta G_T^\circ = 529100 - 333,3T$		71,50	$1,91 \cdot 10^{-3}$
$n=4 \Delta G_T^\circ = 845500 - 514,3T$		139,37	$5,00 \cdot 10^{-6}$
в) $n=2 \Delta G_T^\circ = 259199 - 134,40T$	[15]	74,67	$1,44 \cdot 10^{-3}$
$n=3 \Delta G_T^\circ = 512856 - 280,73T$		127,41	$1,42 \cdot 10^{-5}$
$n=4 \Delta G_T^\circ = 823335 - 446,23T$		210,66	$9,73 \cdot 10^{-9}$

Бросается в глаза явное несоответствие констант, рассчитанных по данным [8] и по данным [9,10]. Последние результаты соответствуют значительно более низкой концентрации полимерных молекул Pb_nO_n в паре. Они дают противоречащее эксперименту соотношение между концентрациями разных молекулярных форм. Например, показывают значительно большее значение для константы K_3 и, следовательно, концентрации тримера в паре. Видимо, причина различий состоит в том, что результаты [9,10] получены при более низких температурах и, к тому же, в узком интервале 650–700°C.

Измерения [8] проведены в более широком интервале более высоких температур: 700–900°C. К тому же, они качественно соответствуют расчетам констант по данным [8] и [15]. Поэтому эти результаты следует считать предпочтительными для использования в расчетах.

3. Диаграмма для расчета истинных давлений PbO в паре

На рисунке представлены зависимости (8) и (12), рассчитанные для 1100°C по имеющимся данным разных авторов (табл.1 и 2). Диаграмма позволяет найти истинную величину давления мономерных молекул PbO в паре по вычисленным из экспериментальных данных (по методу потока или эффузии) кажущихся давлений PbO .

Прямолинейная диагональ на диаграмме отвечает гипотетическому мономолекулярному составу: в паре присутствуют только молекулы PbO .

Наименьшее отклонение от этой прямой получено для констант равновесия, рассчитанных по данным [9, 10, 12, 13]. Они предусматривают наименьшую степень диссоциации на свинец и кислород и наименьшую концентрацию в паре полимеров Pb_nO_n . Эти данные не согласуются с экспериментальными сведениями о составе пара при высоких температурах.

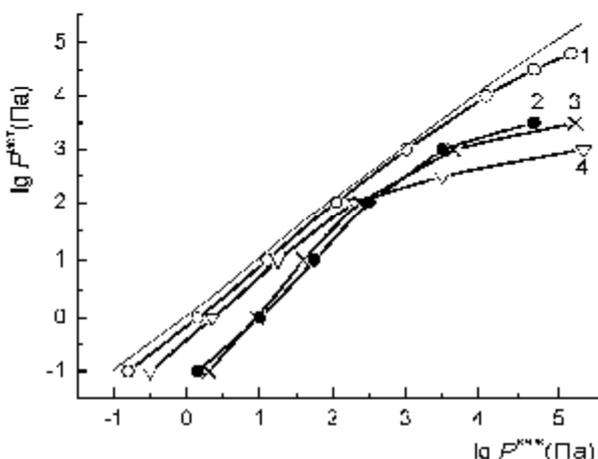


Рисунок. Взаимосвязь между давлением мономера PbO в паре $P^{ист}$ и кажущимся давлением $P^{каж}$, определенным методом эффузии (1,2,4) и потока (3). Расчет по данным: 1 — [9,10,12,13], 2 и 3 — [8,14], 4 — [15].

Из диаграммы видно, что величина $P_{PbO}^{ист}$ сильнее отклоняется от $P_{PbO}^{каж}$ при очень высоких, а также, хотя и в меньшей степени при низких давлениях пара. В первом случае отклонение возрастает за счет сдвига вправо равновесия диссоциации (2) и влево равновесий реакций (3). При низких общих давлениях пара равновесия всех реакций смещаются в сторону образования мономерных молекул PbO. Однако за счет поставки этих молекул по реакциям (3) происходит

относительное смещение равновесия реакции (2) в сторону их диссоциации.

Таблица 3. Сопоставление экспериментальных и литературных данных по давлению пара над оксидом свинца при высоких температурах

Расчетное уравнение (единицы измерения – по источнику)	Литературный источник	Метод измерения (область)	Величина $P_{PbO}^{каж}$, Па при 1373 К
$lgP(Па) = 13,71 - 13860/T$	[16]	887–1051 К	$4,12 \cdot 10^3$
$lgP_{общ}(Топ) = -11583/T - 2,768lgT + 18,1343$	[17]	Метод потока (1200–1330 К)	$1,36 \cdot 10^3$
$lnP(атм) = -29160/T + 17,405$	[6]	Эффузия (1050–1300 К)	$2,16 \cdot 10^3$
$lgP(Топ) = -13480/T - 0,92lgT - 0,35 \cdot 10^{-3}T + 14,36$	[2], с.297	$< T_{пл}$	$1,99 \cdot 10^3$
$lgP(Па) = -13310/T - 2,77lgT + 21,59$	[18], с.210	$T_{пл} < T < T_{кип}$	$1,60 \cdot 10^3$
Экспериментальное определение	[4]	Метод потока, 1373 К	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$

При одинаковом общем характере зависимостей результаты расчета по разным источникам термодинамических данных заметно различаются. Из сопоставления с экспериментальными результатами [8] по объемной доле мономера в паре над PbO более надежным следует признать расчеты по термодинамическим данным [8, 14] (кривые 2 и 3), которые и рекомендуется использовать в дальнейшем.

В табл.3 сопоставлены расчетные величины кажущегося давления пара над чистым расплавом PbO при 1100°C, необходимые для расчета активностей PbO. Экспериментальное определение $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$ Па по методу потока в нашей работе [4] достаточно хорошо соответствует имеющимся литературным данным и может быть принято как рекомендованное значение.

Литература

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика. — М.: Мир, 1971. — 296 с.
2. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. — М.: Metallургия, 1982. — 391 с.
3. Atkins P.W. Physical Chemistry. — Oxford: Oxford University Press, 1994. — 1031 p.
4. Приседский В.В. // Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков ABO_3 . Дис. ... доктора хим. наук. Донецк: ВНИИ реактивэлектрон, 1984. — 480 с.
5. Hardtl K.H., Rau H. PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti,Zr)O₃ System // Solid State Commun., 1969. — V. 7. — No.1. — P. 41–45.
6. Holman R.L., Fulrath R.M. Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate — Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion // J. Appl. Phys., 1973. — V. 44. — No. 12. — P. 5227–5236.
7. Schmal N.G., Schwitzgebel G., Kling H., Speck E. Thermodynamic Investigations of the Solid Solutions of Lead Zirconate - Lead Titanate // Mat. Res.Bull., 1979. — V. 14 — No. 9. — P. 1213–1218.
8. Drowart G., Colin R., Exsteen G. Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Lead Monoxide // Trans. Faraday Soc., 1965. — V. 61. — No. 7. — P. 1476–1381.
9. Казенас Е.К., Чижигов Д.М., Цветков Ю.В. О составе пара над окисью свинца // Докл. АН СССР, 1968. — Т. 181. — № 1. — С. 158–159.
10. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — С. 108–117.
11. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. — М.: изд.АН СССР, 1961. — 396 с.
12. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
13. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. — М.: изд. АН СССР, 1970. — Вып.4. — С. 486–487.
14. Мурадов В.Г., Кудрявцев Ю.Н., Муратова О.Н., Любимов В.Ф. Измерение парциального давления атомов свинца над PbO методом линейчатой абсорбции // Ж. прикл. спектроскопии, 1981. — Т. 34. — № 4. — С. 724–726.
15. Jacob K.T., Shim W.W. Gibbs Energy of Formation of Lead Zirconate // J. Amer. Ceram. Soc., 1981. — V. 64. — No. 10. — P. 573–578.
16. Химическая энциклопедия. Под ред. Зефирова Н.С. и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — С. 598–600.
17. Horbe R., Knacke O. Dampfdruckkurve, Siedepunkt und Dissoziation des Bleioxyds // Z. Erz. Metall., 1959. — B. 12. — Nr.7. — S. 321–324.
18. Физико-химические свойства оксидов. Под ред. Самсонова Г.В. — М.: Metallургия, 1969. — 455 с.

О Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Виноградов В.М., 2007

УДК 546.561'562: 542.943-16

Лебедев К.А., Приседский В.В. (ДонНТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Используя методы оптической и сканирующей электронной микроскопии, исследовано строение диффузионной реакционной зоны, образующейся при высокотемпературном (700-800°С) окислении меди на воздухе. Подтвержден значительно более сложный, фрагментированный характер строения реакционной зоны по сравнению с широко принятой двухслойной моделью. Доказано наличие на внешней стороне слоя оксидных фаз рыхлого тонкого слоя CuO , образованного в результате рекристаллизации нитевидных кристаллов (усов) CuO .