

В. М. КАМЫШОВ, А. Н. МЕНЬ, Ю. А. НЕЧАЕВ,
член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД

**ВЛИЯНИЕ ШИРИНЫ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ
В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ AB_x
НА РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА**

Применение метода кластерных компонентов ^(1, 2) к анализу реакций диссоциации соединений AB_x позволяет получить уравнения, описывающие зависимость парциального давления (P_{B_2}) от дефектности. Эти уравнения для кристаллов со структурой $NaCl$, содержащих вакансии в обеих или одной из подрешеток в неметаллической (B) или металлической (A), имеют соответственно вид ⁽³⁾:

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_B - n'_B} \lg \frac{(n_B - n'_B)(n''_A - n'_A) - (n''_A - n_A)(n''_B - n'_B)}{(n''_A - n'_A)(n''_B - n_B)} + 2 \lg K_{AB}, \quad (1)$$

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_B - n'_B} \lg \frac{n_B - n'_B}{n''_B - n_B} + 2 \lg K_B, \quad (2)$$

$$\lg P_{B_2} = \frac{8}{n_A - n'_A} \lg \frac{n''_A - n_A}{n''_A - n'_A} - \frac{2n'_A}{n''_A - n'_A} \lg \frac{n_A - n'_A}{n''_A - n'_A} + \lg K_A, \quad (3)$$

n_i — количество атомов элемента i в соответствующей подрешетке элементарной ячейки кристалла заданного состава, $n_i^{(j)}$ — предельные значения чисел атомов в подрешетках элементарной ячейки на границах области гомогенности ($n''_i > n'_i$), K — константа равновесия соответствующей реакции диссоциации. Формульный состав (x) соединения AB_x связан с числами атомов (n_i) в подрешетках элементарной ячейки соотношением

$$x = n_B / n_A. \quad (4)$$

Приведенные уравнения позволяют провести анализ влияния на P_{B_2} ширины области гомогенности (Δx). Такой анализ представляет собой интерес, поскольку другие, известные в настоящее время методы расчета упругости пара ⁽⁴⁾, этот фактор не учитывают. Границы области гомогенности могут перемещаться за счет природы соединения, температуры и при изменении внешнего давления.

Вначале рассмотрим случай, когда в соединении AB_x дефектной может быть только одна из подрешеток. Для иллюстрации на рис. 1, 2 приведен пример зависимостей $P_{B_2} = f(x)$, рассчитанных по уравнениям (2), (3) с точностью до константы равновесия, соединения, имеющего дефекты либо в подрешетке B (при $x < 1$), либо в подрешетке A (при $x > 1$). Следует заметить, что для реального примера с переходом от $x < 1$ к $x > 1$ зависимости P_{B_2} от x при $x \geq 1$ должны быть смешены друг относительно друга по оси ординат, так как константы равновесия в уравнениях (2) и (3) неодинаковы.

В общем случае ширина области гомогенности Δx может изменяться за счет перемещения обеих границ x' и x'' , отвечающих соответствующим значениям n'_i и n''_i . Поэтому графическое изображение зависимостей $P_{B_2} = f(x)$ при изменяющихся x' и x'' требует пространственной системы ко-

ординат. Для простоты анализа ограничимся частными случаями $x'' = \text{const}$ или $x' = \text{const}$.

Влияние изменения x' на P_{B_2} (при $x'' = \text{const}$) одинаково в областях $x < 1$ и $x > 1$ (рис. 1). Так, увеличение x' приводит к уменьшению P_{B_2} в обоих случаях. Однако это увеличение при $x < 1$ соответствует сужению области гомогенности, а при $x > 1$ — расширению ее. Таким образом, величина P_{B_2} не может быть однозначно задана составом (n_A, n_B) , а требует учета ширины области гомогенности. При этом влияние расширения (или

Рис. 1. Влияние изменения ширины области гомогенности за счет границы x' на P_{B_2} в соединениях AB_x с одной дефектной подрешеткой (расчет по формулам (2), (3)): a — n_B' : 1 — 2,8; 2 — 3,0; 3 — 3,2; b — при n_A' : 1 — 3,2; 2 — 3,0; 3 — 2,8

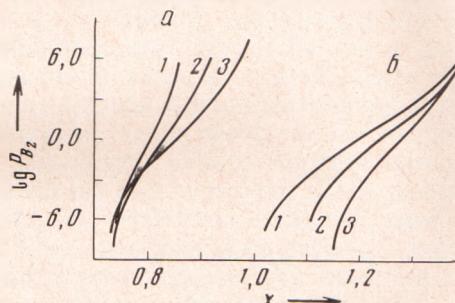
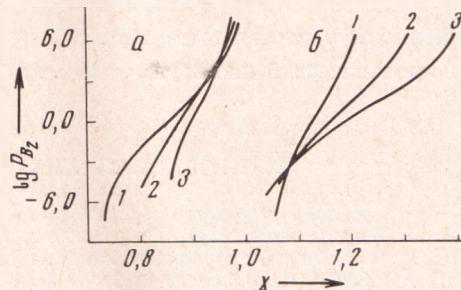


Рис. 2. Влияние изменения ширины области гомогенности за счет границы x'' на P_{B_2} в соединениях AB_x с одной дефектной подрешеткой: a — при n_B'' : 1 — 3,6; 2 — 3,8; 3 — 4,0; b — при n_A'' : 1 — 4,0; 2 — 3,8; 3 — 3,6

сужения) области гомогенности на P_{B_2} при изменении x' для соединений, имеющих дефекты в разных подрешетках, прямо противоположно.

Перейдем к анализу влияния на P_{B_2} величины x'' , когда $x' = \text{const}$. На рис. 2 показаны зависимости $P_{B_2} = f(x)$ для различных x'' в областях $x \geq 1$. Так же как и в предыдущем случае, увеличение x'' снижает давление пара летучего компонента над соединением AB_x как с дефектами в неметаллической, так и в металлической подрешетках. Следует иметь в виду, что Δx растет вместе с x'' , когда $x < 1$, и уменьшается, если $x > 1$. Таким образом, в тех случаях, когда одна из границ области гомогенности не перемещается (например, при стехиометрическом составе) или обе изменяются в одну сторону, можно сделать вывод об относительном изменении величины упругости пара над соединением.

Изменение ширины области гомогенности соединения за счет перемещения по отдельности различных границ приводит к противоположным изменениям P_{B_2} . Сопоставление рисунков показывает, что, например, при $x < 1$ расширение области гомогенности за счет x' увеличивает P_{B_2} , а за счет x'' — уменьшает. Иными словами, если Δx соединения AB_x изменяются как результат одновременного перемещения обеих границ, суммарное изменение P_{B_2} определяется вкладом наибольшего слагаемого. В частном случае два противоположных эффекта могут оказаться равнозначными.

Рассмотрим теперь влияние ширины области гомогенности на P_{B_2} для соединений, имеющих дефекты в обеих подрешетках. Границы области гомогенности при изменении состава соединения или внешних факторов могут изменяться различным образом. Поэтому в качестве иллюстрации обратимся к частному примеру, когда область гомогенности простирается от $n_B'' = 4$, $n_A'' < 4(x'')$ до $n_A'' = 4$, $n_B' < 4(x')$. В этом случае границы $x''(x')$ изменяются только за счет $n_A'(n_B')$. Расчеты по уравнению (1) по-

казывают, что увеличение x' при $x'' = \text{const}$ (расширение Δx) приводит к уменьшению P_{B_2} . Что касается x'' , то перемещение этой границы при $x' = \text{const}$ может привести к незакономерному изменению P_{B_2} с Δx , что по-видимому, возможно и в первом случае.

Если считать, что характер связи $n_A = f(n_B)$ не нарушается при изменении внешних воздействий (например, давления и температуры), то последние приведут к одновременному перемещению обеих границ области гомогенности. Анализ показывает, что в этом случае P_{B_2} растет вместе с Δx .

Свердловский институт народного хозяйства

Поступило

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

5 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. N. Мен, M. P. Bogdanović et al., J. Phys. Chem. Solids, **31**, 2117 (1970). ² В. М. Камышов, А. Г. Горбатов, А. Н. Мень и др., ДАН, **198**, 631 (1971). ³ Ю. А. Нечаев, Автореферат кандидатской диссертации, Институт электрохимии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1972. ⁴ Г. И. Чуфаров, А. И. Мень и др., Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, М., 1970.