

УДК 54-162.2:542,943:548.30

ХИМИЯ

К. Е. МИРОНОВ

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. В. Николаевым 17 XII 1973)

Защитные свойства пленок, возникающих при реакциях на поверхности химических соединений, рассмотрены достаточно подробно ⁽¹⁾. Слой должен иметь минимальную пористость и способность к зарастанию пор, чтобы предотвратить возможность дальнейшей реакции. Очевидно, что при этом решающую роль имеют объемные соотношения исходного и получающегося продуктов реакции. Для оценки защитных свойств образующихся на металлах слоев предложен критерий соотношения мольных объемов (к.с.м.о.) ⁽²⁾.

$$\Delta = M_{\text{пол}} d_{\text{исх}} / d_{\text{пол}} M_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где M и d обозначают соответственно молекулярный (атомный) вес и плотность исходного и полученного твердого продукта. При $\Delta > 1$ слой защищает поверхность металла, при $\Delta < 1$ часть объема $(1 - \Delta)$ считается занятой порами и такая пленка не предотвращает дальнейшего взаимодействия. Критерий нашел широкое распространение и, благодаря своей доступности, используется более пятидесяти лет ^(3, 4), хотя подвергался критике ⁽⁵⁻⁷⁾, поскольку не всегда оправдывается для случаев образования оксидов сложного состава или смешанных продуктов. Были сделаны попытки улучшить критерий, вводя в уравнение (1) поправки на стехиометрические коэффициенты продуктов реакции, но ее вводят только тогда, когда надо получить соответствие процесса критерию, в других случаях поправку не вводят ⁽⁴⁾, стр. 180).

Для неорганических соединений критерий оправдывается не всегда, особенно при большом различии в молекулярных весах исходного и конечного продуктов, например, при окислении карбидов хрома сложного состава ⁽³⁾, стр. 278), окислении монофосфидов редких земель ^(8, 9). Так, при окислении PrP ($M=171,88$, $d=5,50$) образуется сложный фосфат $\text{Pr}_9\text{PO}_{19}$ ($M=1363,16$, $d=4,2$). По уравнению (1) критерий дает величину 12,2. Такое большое увеличение объема должно привести к вспучиванию и растрескиванию образующегося слоя, а на самом деле фосфат предотвращает монофосфид от дальнейшего окисления ⁽⁹⁾. Подобные факты заставляют искать иную зависимость для оценки защитных свойств слоев, образующихся при реакциях неорганических веществ с газами.

Использование объемных соотношений представляется наиболее разумным и доступным, оправдавшим себя на многих, более простых примерах. Их следует сохранить, но ввести другой способ расчета. Какой? Критерий соотношения мольных объемов дает неточный результат в случаях большого различия в молекулярных весах, а также сильного различия в структурных параметрах исходного и получающегося вещества. Для вывода уравнения (1) использованы величины молекулярного веса, поэтому попытаемся учесть различие в структурах исходных и получающихся веществ.

Использование объемов элементарной ячейки (о.э.я.) v позволяет сравнивать вещества любых сингоний. Однако при сильно развитой одной

из кристаллографических осей ответ получается неоднозначным: на единице поверхности разместится различное количество элементарных ячеек, при их разной ориентации. Это обстоятельство заставляет выделить в о.э.я. объем сравнения, занимаемый одним типичным атомом с ближайшим окружением. За типичный атом следует выбирать атом элемента, составляющего основу как исходного вещества, так и образовавшегося слоя. Скажем, при окислении карбида хрома — это атомы хрома, при окислении арсенида галлия — атомы галлия, для фосфида празеодима — это атомы празеодима, не улетучивающиеся и количественно сохраняющиеся в полученном на поверхности слое. Объем сравнения не соответствует объему координационного полиэдра вокруг атома металла. Так, в о.э.я. сложного фосфата Pr_3PO_4 объем сравнения будет равен частному от деления о.э.я. на число атомов празеодима в ячейке, $v: n_{\text{Pr}}$. При этом не учитываются различия в состоянии атомов празеодима в фосфате, т. е. объем сравнения есть некоторая усредненная величина, учитывающая в расчете на типичный атом вклад любого из атомов или их групп, находящихся в о.э.я. Например, для Pr_3PO_4 в объем сравнения для атома Pr входит и доля объема, приходящаяся на атом фосфора с его кислородным окружением. Введение понятия объем сравнения тем более обосновано, что процесс окисления следует представлять не как превращение, совершающееся с целой замкнутой элементарной ячейкой исходного вещества, а как совокупность последовательно происходящих актов окисления отдельных атомов. Из возникающих при их окислении единичных частиц в дальнейшем формируются объемные зародыши и затем слои, включающие элементарные ячейки полученного вещества ⁽¹⁰⁾. Возникающий слой продукта реакции очень редко имеет монокристаллическое строение. В подавляющем большинстве случаев он является поликристаллическим, т. е. расположение конгломератов ячеек в нем хаотично, наряду с ними могут встречаться и обломки ячеек. Последнее представление также свидетельствует в пользу введения понятия объем сравнения.

Отношение объемов сравнения полученного и исходного вещества, назовем его критерием соотношения объемов сравнения, $\Delta_{\text{ос}}$ позволяет выявить защитную способность образовавшегося слоя:

$$\Delta_{\text{ос}} = v_{\text{пол}} n_{\text{Ме исх}} / n_{\text{Ме пол}} v_{\text{исх}}, \quad (2)$$

где v — о.э.я. исходного или полученного вещества, $\text{\AA}^3$, $n_{\text{Ме}}$ — число атомов типичного металла в о.э.я.

Для определения $n_{\text{Ме}}$ надо знать z , число формульных единиц соединения в о.э.я., которое связано с молекулярным весом M и плотностью d известным соотношением. Поэтому уравнение (2) можно выразить через M и d . В этом случае получаем

$$\Delta_{\text{ос}} = z_{\text{пол}} M_{\text{пол}} d_{\text{исх}} n_{\text{Ме исх}} / z_{\text{исх}} d_{\text{пол}} M_{\text{исх}} n_{\text{Ме пол}}, \quad (3)$$

из которого при равенстве $z_{\text{пол}} = z_{\text{исх}}$, $n_{\text{Ме исх}} = n_{\text{Ме пол}}$, вытекает уравнение (1). Таким образом, к.с.м.о. ⁽²⁾ является частным случаем критерия соотношения объемов сравнения. При равенстве $z = n_{\text{Ме}}$ в о.э.я. как для исходного, так и для полученного продуктов реакции уравнение (3) также превращается в уравнение (1). Поэтому понятно, почему к.с.м.о. дает приемлемые результаты в значительном числе случаев реакций окисления.

В случае окисления монофосфида празеодима с образованием фосфата празеодима сложного состава (пример был рассмотрен выше) критерий соотношения объемов сравнения дает разумную величину $\Delta_{\text{ос}} \sim 1,2$, тогда как для Δ было получено 12,2. Из этого примера очевидны справедливость и преимущества предлагаемого в настоящем сообщении критерия соотношения объемов сравнения.

Можно ожидать хороших результатов при других случаях использования критерия соотношения объемов сравнения: при образовании слоя из

смеси двух или нескольких продуктов (если известна доля каждого из них в слое), при взаимодействии органических веществ с газами, при определении устойчивости материалов к действию расплавов. В двух последних случаях уже применялся критерий соотношения мольных объемов (¹¹, ¹²).

Очевидно, что в объеме исходного вещества при больших значениях Δ_{oc} не уместится весь продукт взаимодействия. Это приведет к разбуханию образца и может закончиться потерей защитных свойств слоя из-за высокого механического напряжения. Поэтому слои, обеспечивающие наилучшую защиту исходного вещества, должны иметь оптимальные по абсолютной величине значения Δ_{oc} , не намного превосходящие единицу. Величина оптимального значения Δ_{oc} будет зависеть также от коэффициентов теплового расширения, диффузии и других факторов. Вывод такой зависимости требует самостоятельного рассмотрения.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
7 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Николаев, Защитные пленки на солях, Изд. АН СССР, 1944, стр. 9.
² H. B. Pilling, R. E. Badworth, J. Inst. Metals, v. 29, 529 (1923). ³ И. Н. Францевич, Р. Ф. Войтович, В. А. Лавренко, Высокотемпературное окисление металлов и сплавов, Киев, 1963, стр. 9. ⁴ Окисление металлов, т. 1, 1968, стр. 179. ⁵ H. Schmalzried, Festkörperreaktionen. Chemie des Festen Zustandes, Weinheim, Chemie, 1971, S. 137.
⁶ П. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов, М., 1969, стр. 389. ⁷ D. A. Vermilyea, Acta Metallurgica, v. 5, № 9, 492 (1957). ⁸ И. Г. Васильева, К. Е. Миронов, Ю. И. Миронов, Редкоземельные металлы и их соединения, Киев, 1970, стр. 160.
⁹ И. Г. Васильева, К. Е. Миронов, Неорганические материалы, т. 7, № 9, 1650 (1971).
¹⁰ Б. Дельмон, Кинетика гетерогенных реакций, М., 1972, стр. 45. ¹¹ D. Markowska, G. Valenei, Bull. Soc. chim. France, v. 6, 1522 (1939). ¹² F. Trombe, M. Foez, C. R., v. 216, № 8, 268 (1943).