

28. Л.П.Батвинов, А.Д.Вергунов, Л.С.Шлазунов, А.Ц.Зац и др. Малогабаритный электростатический ускоритель на 2 МэВ горизонтального типа // ИР ТЭФ, 1985, вып. 1(22). С. 27.
29. R.L. Doolittle. Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM, 1985. B9. P. 344.
30. Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев и др. Природные и синтетические алмазы. Наука: М. 1986. 224 стр.
31. J.A. Lely. Darstellung von einkristallen von silicium cardib und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen // Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1955. v32. P. 226.
32. A.A. Lebedev. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide (topical review) // Semicond. Sci. Technol., 2006. v21. P. R17.
33. R. Klockenkamper, A. von Bohlen. Total X-ray fluorescence analysis and related methods. Wiley: New York. 2015. 533 p.
34. V.M. Arbatskii, A.B. Nadiradze, A.A. Chirov, V.V. Shaposhnikov, E.V. Egorov. The study of the angular distribution of doped elemental composition in a jet of an electron rocket engine by ion beam methods // Surface Investigation, 2001, v16. P. 875.

Состав пара над карбидами, нитридами и оксидами химических элементов в вакууме (обзор)

*Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова,
Н.А. Андреева, *М.Н. Есаулов*

*Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова»
РАН (ИМЕТ РАН), 119334, Ленинский пр-т, д. 49, e-mail: kazenas@imet.ac.ru
*Москва, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет»
(МИФИ), 115409, Каширское шоссе, 31, e-mail: mesaulov@mail.ru*

Приведены данные по составу паров практически всех карбидов, нитридов и оксидов химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Vapor composition over carbides, nitrides and oxides of chemical elements in vacuum (review). E.K.Kazenas, Yu.V.Tsvetkov, G.K.Astakhova, V.A.Volchenkova, N.A.Andreeva, M.N.Esaulov. The data on vapor composition practically of all carbides, nitrides and oxides of chemical elements of the Mendeleev periodical table are given.

Наличие надежных данных по термодинамике испарения химических соединений, входящих в состав перерабатываемого сырья или исходного для синтеза материалов с требуемыми свойствами, в том числе наноструктурных, является необходимым для разработки физико-химических основ пирометаллургических процессов. В том числе процессов при воздействии высококонцентрированных источников энергии на вещество, особенно процессов плазмохимии и плазменной металлургии [1, 2, 3] для которых, как установлено [4], испарение является определяющим фактором для результатов технологического процесса.

Приведенный нами термодинамический анализ процессов испарения карбидов, нитридов и оксидов показал, что все элементы таблицы Менделеева образуют химические соединения с углеродом, азотом и кислородом как в конденсированном, так и в паровом (газовом) состоянии [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] (см. таблицы 1-17).

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

Оксиды щелочных металлов при испарении преимущественно диссоциируют с образованием в паре молекул кислорода и атомов металлов; содержание кислородных

соединений металла в паре, за исключением оксида лития, незначительно (таблица 1).

Таблица 1.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Li, LiC ₆₀ ⁺ 3	Li, N ₂ 3	Li, O ₂ , Li ₂ O, LiO, Li ₂ O ₂ , Li ₃ O 3
Na, NaC ₆₀ ⁺ 11	Na, N ₂ 11	Na, O ₂ , Na ₂ O, NaO, Na ₂ O ₂ 11
K, KC ₆₀ ⁺ , KC ₄₆ ⁺ , KC ₄₈ ⁺ , KC ₅₀ ⁺ , KC ₅₂ ⁺ 19	K, N ₂ 19	K, O ₂ , K ₂ O, KO, K ₂ O ₂ 19
Rb, RbC ₆₀ ⁺ 37	Rb, N ₂ 37	Rb, O ₂ , Rb ₂ O, RbO, Rb ₂ O ₂ 37
Cs, CsC ₄₈ ⁺ , CsC ₅₀ ⁺ , CsC ₅₂ ⁺ , CsC ₅₄ ⁺ , CsC ₆₀ ⁺ 55	Cs, N ₂ 55	Cs, O ₂ , Cs ₂ O, CsO, Cs ₂ O ₂ 55
Fr 87	Fr 87	Fr 87

Карбиды и нитриды щелочноземельных металлов при нагревании в вакууме диссоциируют и образуют в паре только атомы соответствующих металлов, а для нитридов и атомы азота. Из газообразных молекул карбидов над системой BeC найдена молекула BeC_{2(г)}. Над системами Mg-C, Ca-C, Ba-C найдены в паре молекулы и ионы MgC_{60(г)}, CaC_{60(г)}, CaC_{70(г)}, CaC_{62(г)}, CaC_{84(г)}, Ba₂C₂⁺ (табл. 2).

Из оксидов щелочноземельных металлов особенно устойчивы молекулы BaO_(г), которые испаряются без разложения при относительно низких температурах, несмотря на высокую температуру кипения BaO_(г). Другие монооксиды - MgO_(г), CaO_(г), SrO_(г) - переходят в парообразное состояние с измеряемым давлением пара лишь при очень высоких температурах с одновременно идущей диссоциацией на нейтральные атомы (таблица 2).

Таблица 2.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Be, BeC ₂ 4	Be, N ₂ 4	Be, O, Be ₆ O ₆ , Be ₃ O ₃ , BeO, Be ₄ O ₄ , O ₂ , Be ₂ O ₂ , Be ₅ O ₅ 4
Mg, MgC ₆₀ 12	Mg, N ₂ 12	Mg, O ₂ , MgO, O 12
Ca, CaC ₆₀ , CaC ₇₀ , CaC ₈₂ , CaC ₈₄ 20	Ca, N ₂ 20	Ca, O ₂ , CaO, O 20
Sr 38	Sr, N ₂ 38	Sr, O ₂ , SrO, O 38
Ba, Ba ₂ C ₂ ⁺ , Ba ₂ ⁺ 56	Ba, N ₂ 56	BaO, Ba ₂ O, Ba, Ba ₂ O ₂ , Ba ₂ O ₃ 56
Ra 88	Ra 88	Ra 88

Карбиды элементов III подгруппы (B, Al, Ga) испаряются с образованием в паре газообразных карбидов Me, MeC, Me₂, Me₂C₂, Me₂C, MeC₂. Информация по испарению карбидов индия и таллия отсутствует (табл. 3).

Нитриды элементов III подгруппы (B, Al, Ga, In, Tl) в основном диссоциируют на N₂ и Me. Над системами Al-N и Ga-N найдены газообразные нитриды AlN_(г), Al₂N_(г), Al₂N_{2(г)}, GaN_(г) и Ga₂N_{2(г)} (табл. 3).

Оксид B₂O_{3(ж)} испаряется без разложения, образуя в паре только молекулы B₂O_{3(г)}. Оксид Al₂O_{3(т,ж)} при нагревании выше 2000 К в основном диссоциирует на Al_(г) и O_(г), суммарное процентное содержание которых составляет около 92%. Оксидных молекул алюминия в паре над Al₂O₃ содержится около 8% в виде AlO_(г), Al₂O_(г) и Al₂O_{3(г)}. Последних

очень мало, около 0,01%. Оксиды Ga₂O_{3(r)}, In₂O_{3(r)} и Tl₂O_{3(r)} при нагревании диссоциирует на Me₂O_(r) и O_{2(r)} (таблица 3).

Таблица 3.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
B, BC, B ₂ C, BC ₂ 5	B, N ₂ 5	B ₂ O ₃ , B ₂ O ₂ 5
Al, Al ₂ C ₂ , Al ₂ , AlC, Al ₂ C, AlC ₂ 13	Al, Al ₂ N ₂ , Al ₂ , AlN, Al ₂ N, N ₂ 13	Al, O, AlO, Al ₂ O, O ₂ , Al ₂ O ₂ , Al ₂ O ₃ 13
Ga, Ga ₂ , Ga ₂ C ₂ 31	Ga, N ₂ , Ga ₂ N ₂ , GaN 31	Ga ₂ O, O ₂ , GaO, Ga, Ga ₂ O ₂ 31
In 49	In, N ₂ 49	In ₂ O, O ₂ , InO, In, In ₂ O ₂ 49
Tl 81	Tl, N ₂ 81	O ₂ , Tl, Tl ₂ O, 81

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

В подгруппе IV азот с углеродом образует в паре C₂N₂, C₂N, C₃N, CN, N₂. Пар над системой азот-кремний состоит в основном из Si, Si₂, Si₃, Si₄, N₂ и в малых количествах Si₂N. Нитриды германия, олова и свинца диссоциируют на Me_(r) и N_{2(r)} (таблица 4).

Для кислородных соединений данной подгруппы типично образование полимеров Me_nO_n, где n = 1-6 при испарении MeO_(r) или смеси MeO_{2(r)} + Me_(r), но не типично при испарении оксидов типа MeO_{2(r)}. Испарение последних преимущественно протекает по схеме MeO_{2(r)} = MeO_(r) + 0,5 O_{2(r)} (при испарении PbO₂), или схеме MeO_{2(r)} = Me_{2(r)} + 0,5 O_{2(r)} (при испарении SiO₂, Ge₂O, SnO₂) и в меньшей степени по схеме: MeO_{2(r)} = MeO_{2(r)} (табл. 4).

Таблица 4.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
C _n (n=1-7), C ₆₀ , C ₇₀ , C ₇₆ , C ₈₄ 6	N ₂ , C ₂ N ₂ , CN, C ₂ N, C ₃ N 6	CO, CO ₂ , O ₂ , O 6
SiC, SiC ₂ , Si ₂ C, Si ₂ C ₂ , Si ₂ C ₃ , Si ₃ C, Si 14	Si, Si ₂ N, N ₂ , Si ₂ , Si ₃ , Si ₄ 14	SiO, SiO ₂ , O ₂ , O, Si ₂ O ₂ 14
Ge, Ge ₂ , GeC, GeC ₂ , Ge ₂ C, Ge ₃ C, Ge ₂ C ₂ 32	Ge, N ₂ 32	GeO, O ₂ , Ge ₂ O ₂ , Ge ₃ O ₃ 32
Sn, SnC 50	Sn, N ₂ 50	SnO, O ₂ , Sn ₂ O ₂ , Sn ₃ O ₃ , Sn ₄ O ₄ 50
Pb 82	Pb, N ₂ 82	Pb ₄ O ₄ , Pb ₃ O ₃ , PbO, Pb ₂ O ₂ , Pb, Pb ₅ O ₅ , Pb ₆ O ₆ , O ₂ 82

Углерод с элементами V подгруппы образует:

1) В системе N-C в газообразном состоянии существуют: CN, NCN, CNN, CNC, CCN, C₂N₂, C₃N, C₄N, C₅N, C₄N₂, C_nN. 2) В системе P-C в газообразном состоянии найдены молекулы: CP, C₂P, CP₂, C₂P₂, C_nP. 3) В системе As-C сообщается о существовании конденсированных карбидов AsC_{2(r)}, AsC_{3(r)}. Из газообразных соединений найдены ионы кластеров AsC_n⁻. 4) В системе Sb-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров SbC_n⁻, Sb₄C₃⁺, Sb₅C₃⁺. 5) В системе Bi-C из газообразных соединений найдены ионы кластеров BiC_n⁻, Bi_nC_{2n}⁺ (где n=3-11) (таблица 5).

Азот с элементами V подгруппы образует в паре:
1) N₂, P₂, PN. 2) N₂, As, AsN. 3) N₂, Sb, SbN. 4) Bi - N (не изучено) (табл. 5). Оксиды фосфора, мышьяка и сурьмы испаряются в основном в виде димерных молекул, без диссоциации с образованием в паре молекул P₄O₁₀, As₄O₆, соответственно. Оксид висмута в основном диссоциирует на Bi_(г) и O_{2(г)}, а также образует сложный масс-спектр типа Bi_nO_m, содержание висмута в котором колеблется от n = 1 до 4, а кислорода от m = 1 до 6. Однако общее процентное содержание в паре этих молекул не превышает 18% по сравнению с количеством молекул кислорода и атомарного висмута (таблица 5).

Таблица 5.

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

Углерод с элементами VI подгруппы в газообразном состоянии образует:
1) В системе углерод-кислород установлено существование CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, C₆₀O. 2) В системе углерод-сера два газообразных карбида CS, CS₂. 3) В системе селен-углерод в газообразном состоянии известны SeC, Se₂C. 4) В системах Te-C и Po-C ни в конденсированном, ни в газообразном состоянии соединений с углеродом не найдено (табл. 6).

С элементами VI подгруппы азот в паре образует:

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

Оксиды SO₂, SO₃ и SeO₃ испаряются без диссоциации; их пар состоит полностью из молекул SO_{2(г)}, SO_{3(г)} и SeO_{3(г)}, соответственно. Диоксид селена испаряется на 99,9% в виде SeO_{2(г)}, и в небольших количествах (не более 0,1 - 0,3%) в виде димера Se₂O_{4(г)}. Диоксид теллура имеет более сложную картину перехода в парогазовую фазу. Наряду с испарением в виде мономера (TeO_{2(г)} - до 86%) идет процесс диссоциации на Te_{2(г)}, O_{2(г)}, TeO_(г) (до 10%), а также процесс полимеризации молекул в виде Te₂O_{4(г)} и Te₂O_{2(г)} (до 2%) (таблица 6).

Таблица 6.

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

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

1) Углерод с водородом образует газы HC_n (где $n=1-4$); C_2H_n (где $n=1-6$). 2) В системе углерод-фтор в газообразном состоянии образуются CF_n (где $n=1-4$), C_2F_n (где $n=1-6$), а также C_6F_{14} , $C_{60}F_n$ (где $n=18, 36, 48$). 3) В системе углерод-хлор в газообразном состоянии найдены CCl_n (где $n=1-4$), C_2Cl_n (где $n=1-6$). 4) В системе углерод-бром в газообразном состоянии найдены CBr_n (где $n = 1-4$). 5) В системе углерод-йод в газообразном состоянии найдены CI_n (где $n=1-4$) (таблица 7).

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

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

Таблица 7.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
H, CH_n ($n=1-4$), C_2H_n ($n=1-6$), $C_{60}H^+$, $C_{60}C_3H_7^+$, $C_{60}C_4H_9^+$	1	H, NH_n ($n=1-3$), N_2H_n ($n=1-3$)	1	H, H_2O	1
CF_n ($n=1-4$), C_2F_n ($n=1-6$), C_6F_{14} , $C_{60}F_n$ ($n=18, 36, 48, \dots$)	9	NF_n ($n=1-3$)	9	F	9
CCl_n ($n=1-4$), C_2Cl_n ($n=1-6$)	17	NCl_n ($n=1-3$)	17	Cl	17
CBr_n ($n=1-4$)	35	NBr	35	Br	35
CI_n ($n=1-4$)	53	NI	53	I	53
At	85	At	85	At	85

Элементы VIII подгруппы с фуллеренами в газообразном состоянии образуют ионы:

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

Таблица 8.

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

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

Только над системой Au-C найдена газообразная молекула карбида золота $AuC_{(r)}$, а над системами Cu-C, Au-C кластерные ионы CuC^+ , CuC_2^+ , CuC_3^+ , CuC_{10}^+ , $AuC_n^-(n<12)$, $Au_2C_n^-(n=3-7)$, $Au_3C_n^-(n=2, 4)$, а над системой Cu-N найдены Cu, CuN^- , CuN_2^- , CuN_3^- , CuN_{10}^- (таблица 9).

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

Таблица 9.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
29 Cu, CuC^- , CuC_2^- , CuC_3^- , CuC_{10}^-	30 Zn	29 Cu, CuN^- , CuN_2^- , CuN_3^- , CuN_{10}^-	30 Zn	29 O ₂ , Cu	30 Zn, O ₂ , ZnO
47 Ag	48 Cd	47 Ag	48 Cd	47 O ₂ , Ag	48 Cd, O ₂ , CdO
79 Au, AuC, AuC_n , Au_2C_n , $Au_3C_n^-$	80 Hg	79 Au	80 Hg	79 Au	80 O ₂ , Hg

В системах Me-C карбиды элементов IV подгруппы испаряются:

1) Над системой Ti-C в виде газообразных атомов, молекул и кластеров $Ti_{(r)}$, $TiC_{n(r)}$ (n=1-6), $Ti_2C_{4(r)}$, $Ti_8C_{12(r)}$, $Ti_{14}C_{13(r)}$. 2) Над системой Zr-C в виде газообразных молекул и атомов $Zr_{(r)}$, $ZrC_{(r)}$, $ZrC_{2(r)}$, $ZrC_{4(r)}$ и ионов кластеров $Zr_8C_{12}^+_{(r)}$. 3) Над системой Hf-C в виде газообразных атомов и молекул $Hf_{(r)}$, $HfC_{(r)}$, $HfC_{2(r)}$, $HfC_{4(r)}$ и ионов кластеров $Hf_8C_{12}^+_{(r)}$ (таблица 10).

В системах Me-N нитриды элементов IV подгруппы испаряются:

1) над системой Ti-N в виде газообразных атомов, молекул Ti, N₂, TiN; 2) над системой Zr-N в виде газообразных молекул и атомов N_{2(r)}, Zr_(r), ZrN_(r); 3) над системой Hf-N в виде газообразных атомов и молекул N_{2(r)}, Hf_(r), HfN_(r) (таблица 10).

Диоксиды титана, циркония и гафния испаряются в виде $MeO_{2(r)}$, $MeO_{(r)}$ и $O_{(r)}$. Состав пара от титана к гафнию обогащается монооксидом и, соответственно, в этом же направлении обедняется диоксидом (таблица 10).

Таблица 10.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
22 Ti, TiC_n (n=1-6), Ti_2C_4 , Ti_8C_{12} , $Ti_{14}C_{13}$	22	22 Ti, N ₂ , TiN	22	22 TiO, TiO ₂ , Ti, O	22
40 Zr, ZrC, ZrC ₂ , ZrC ₄ , Zr ₈ C ₁₂	40	40 Zr, N ₂ , ZrN	40	40 ZrO, ZrO ₂	40
72 Hf, HfC, HfC ₂ , HfC ₄ , Hf ₈ C ₁₂	72	72 Hf, N ₂ , HfN	72	72 HfO, HfO ₂	72

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

1) Над системой V-C: V_(r), $VC_{(r)}$, $VC_{2(r)}$, $VC_{4(r)}$, $V_8C_{12}^+_{(r)}$. 2) Над системой Nb-C: Nb_(r), $NbC_{(r)}$, $NbC_{2(r)}$, $NbC_n^+_{(r)}$ (n=15-50). 3) Над системой Ta-C: Ta_(r), $TaC_{(r)}$, $TaC_{2(r)}$, $Ta_xC_y^+_{(r)}$ (x=1-11; y=1-26) (таблица 11).

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

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

Пентаоксид ванадия испаряется по сложному механизму: наряду с диссоциацией $V_2O_{5(r)}$ на кислород, низший оксид, в паре присутствуют сложные оксиды ванадия. Пар над низшими

оксидами ванадия и оксидами ниобия и тантала состоит в основном из молекул $MeO_{(r)}$ и $MeO_{2(r)}$. Например, пар над $Ta_2O_{5(r)}$ при 2000 К состоит из 70% $TaO_{2(r)}$ и 30% $TaO_{(r)}$ и с повышением температуры обогащается молекулами $TaO_{2(r)}$ и обедняется молекулами $TaO_{(r)}$. В паре над оксидами ниобия в основном присутствуют молекулы $NbO_{2(r)}$ (около 80%) и в меньшей степени оксиды $NbO_{(r)}$. Видно, что диспропорционирование $VO_{(r)}$ до $VO_{2(r)}$ идет в значительно меньшей степени, чем процесс диспропорционирования $NbO_{(r)}$ до $NbO_{2(r)}$.

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

Таблица 11.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
V, VC, VC ₂ , VC ₄ , V ₈ C ₁₂ ⁺ 23	V, N ₂ , VN 23	O ₂ , V ₄ O ₁₀ , V ₆ O ₁₂ , V ₆ O ₁₄ , V ₄ O ₈ , V ₂ O ₄ , VO ₂ , VO 23
Nb, NbC, NbC ₂ , NbC _n ⁺ (n=15-50) 41	Nb, N ₂ , NbN 41	NbO ₂ , NbO, O 41
Ta, TaC, TaC ₂ , Ta _x C _y (x=1-11, y=1-26) 73	Ta, N ₂ , TaN 73	TaO ₂ , TaO 73

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

1) Над системой Cr-C: $Cr_{(r)}$, $CrC_{(r)}$, $CrC_{2(r)}$, $Cr_8C_{12}^{+(r)}$. 2) Над системой Mo-C: $Mo_{(r)}$, $MoC_{(r)}$, $MoC_{2(r)}$, $Mo_8C_{12}^{+(r)}$, $(Mo_nC_m)_k^{+s}$ (n=1,2; m=1,2,3; k=1,2; s=1-4). 3) Над системой W-C: $(W_mC_k)_f^{+s}$ (m=1,2,3; k=1-4; f=1,2; s=2,3) (таблица 12).

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

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

Триоксиды хрома, молибдена, вольфрама испаряются в основном в виде полимерных молекул без диссоциации. Основными составляющими в паре над триоксидами Cr, Mo, W является тример и тетрамер, содержание которых достигает свыше 95%. Оксид хрома $Cr_2O_{3(r)}$ при температурах свыше 1700 К диссоциирует с образованием в паре атомов Cr, O и молекул CrO , CrO_2 и O_2 . Суммарное содержание молекул $CrO_{(r)}$ и $CrO_{2(r)}$, над Cr_2O_3 при 1900 К не превышает 15% (таблица 12).

Таблица 12.

Карбиды	Нитриды	Оксиды
Cr, CrC, CrC ₂ , Cr ₈ C ₁₂ ⁺ 24	Cr, N ₂ , CrN 24	Cr _n O _{3n} , (n=1-5) Cr, CrO ₂ , O, CrO, CrO ₃ , O ₂ 24
Mo, MoC, MoC ₂ , Mo ₈ C ₁₂ ⁺ 42	Mo, N ₂ , MoN 42	Mo _n O _{3n} , (n=1-5) MoO ₂ 42
W-C, $(W_mC_k)_f^{+s}$ m=1-3 k=1-4 f=1,2 s=2,3 74	W, N ₂ , WN 74	W _n O _{3n} , (n=1-5) W ₃ O ₈ 74

Из соединений углерода с элементами VII подгруппы (Mn, Tc, Re) исследованы только карбиды марганца, которые диссоциируют, образуя в паре $Mn_{(r)}$. Над системой Tc-C найдены $Tc_{(r)}$, $TcC_{(r)}$, а над Re-C найдены в масс-спектре пара ионы $ReC_{(r)}^+$, $ReC_{2(r)}^+$, $ReC_{3(r)}^+$ (табл. 13).

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

Диоксид рения, диспропорционируя, образует в паре $Re_2O_{7(r)}$ и $ReO_{3(r)}$, а триоксид параллельно испаряется в виде мономера $ReO_{3(r)}$ (таблица 13).

Таблица 13.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
Mn	25	Mn, N ₂	25	O ₂ , Mn, MnO	25
Tc, TcC	43	Tc, N ₂	43	Tc	43
Re-C, ReC ⁺ , ReC ₂ ⁺ , ReC ₃ ⁺	75	Re, N ₂	75	ReO ₃ , Re ₂ O ₇	75

Термодинамические исследования по испарению карбидов железа, кобальта и никеля не проводились. С помощью лазерного испарения Fe, Co, Ni с добавками C₆₀ в паре найдены газообразные комплексы FeC₆₀, FeC₅₈, FeC₅₆, FeC_{70(r)}, Fe₈C₁₂⁺, Fe₁₂C₁₂⁺, CoC₆₀, NiC₆₀, Ni(C₆₀)₂ (таблица 14).

Термодинамические исследования по испарению нитридов железа, кобальта, никеля не проводились. По оценке они диссоциируют на N_{2(r)} и Me_(r) (таблица 14).

При испарении оксиды FeO_(r), CoO_(r), NiO_(r) в основном диссоциирует на Me_(r), O_{2(r)} и O_(r), хотя одновременно в паре присутствуют и газообразные молекулы в виде мономеров MeO_(r), количество которых не превышает несколько процентов. С повышением температуры наблюдается относительное увеличение содержания в паре недиссоциированных молекул MeO_(r) для всех исследованных данных оксидов. При 2000 К процентное содержание в паре MeO_(r) составило: для FeO_(r) - 4,4%; для CoO_(r) - 2,00%; для NiO_(r) - 2,2%. Видно, что при 2000 К в паре над CoO_(r) присутствует 78% Co_(r) и 17% O_{2(r)}, а над NiO_(r) содержится 30% Ni_(r) и 66% O_{2(r)}. Подтверждается, что диоксид кобальта диссоциирует по газообразному механизму. А оксид никеля по конденсатному (таблица 14).

Таблица 14.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
FeC ₆₀ , FeC ₅₈ , FeC ₅₆ , FeC ₇₀ , Fe ₈ C ₁₂ ⁺ , FeC ₃ , FeC ₄ ⁺ , Fe ₁₂ C ₁₂ ⁺	26	N ₂ , Fe	26	O ₂ , Fe, FeO	26
CoC ₃ ⁺ , Co ₂ C ₂ , Co ₂ C ₃ , CoC ₆₀	27	N ₂ , Co	27	O ₂ , Co, CoO	27
NiC ₃ , NiC ₆₀ , Ni(C ₆₀) ₂	28	N ₂ , Ni	28	O ₂ , Ni, NiO	28

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

1) Над системой Ru-C: Ru_(r), RuC_{n(r)} (n=1-2). 2) Над системой Rh-C: Rh_(r), RhC_{n(r)} (n=1-2). 3) Над системой Pd-C: Pd_(r), PdC_(r). 4) Над системой Os-C: Os_(r), OsC_{n(r)} (n=1-2). 5) Над системой Ir-C: Ir_(r), IrC_{n(r)} (n=1-4). 6) Над системой Pt-C: Pt_(r), PtC_{n(r)} (n=1-5) (таблица 15).

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

Оксиды платиноидов (RuO_{2(r)}, Rh₂O_{3(r)}, PdO_(r), IrO_{2(r)}, PtO_{2(r)}) диссоциируют с образованием молекулярного кислорода и металла в твердой фазе. Диоксид осмия диспропорционирует на Os_(r) и OsO_{4(r)}. При нагревании металлов платиновой группы в атмосфере кислорода над Pt и Rh при 2000 К обнаружены соответствующие монооксиды и диоксиды; над Ru и Os при 1700 К - триоксиды и тетраоксиды; над Ir при 2000 К - диоксид и триоксид; над Pd при 2000 К – монооксид (таблица 15).

Таблица 15.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
Ru, RuC, RuC ₂	44	Ru	44	O ₂ , RuO ₃ , RuO ₄	44
Rh, RhC, RhC ₂	45	Rh	45	O ₂ , Rh, RhO, RhO ₂	45
Pd, PdC	46	Pd	46	O ₂ , Pd, PdO	46
Os, OsC, OsC ₂	76	Os	76	OsO ₄ , OsO ₃	76
Ir, IrC _n (n=1-4)	77	Ir	77	O ₂ , IrO ₂ , IrO ₃	77
Pt, PtC _n (n=1-5)	78	Pt	78	O ₂ , Pt, PtO, PtO ₂	78

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

Карбиды Sc, Y, La, Ce имеют более сложный состав пара: Me_(r), MeC_{n(r)} (n=1-6), Me₂C_{n(r)} (n=1-8) (таблица 16).

В системах Me-N нитриды Sc, Y, La и лантаноидов испаряются с диссоциацией и образованием в паре Me_(r), N_{2(r)}, а также молекул: MeN_(r) для элементов Sc, Y, La, Ce (таблица 16).

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

Таблица 16.

Карбиды		Нитриды		Оксиды	
Sc, ScC _n (n=2-6), Sc ₂ C _{2n} (2n=80, 82, 84, 86, ...), ScC ₈₂ , Sc ₃ C ₈₂	21	Sc, N ₂ , ScN	21	ScO, Sc, O	21
Y, YC _n (n=1-8), Y ₂ C _n (n=2-8), YC _{2n} (2n=60, 70, 74, 82)	39	Y, N ₂ , YN	39	YO, Y, O	39
La, LaC _n (n=1-5), La ₂ C _n (n=1-8), LaC _n ⁺ (n=12-40), LaC _{2n} (2n=60, 70, 74, 82)	57	La, N ₂ , LaN	57	LaO, La, O	57
Ac	89	Ac	89	Ac	89

карбиды

Лантаноиды	58 Ce, CeC _n (n=1-6), Ce ₂ C _n (n=1-6)	59 Pr, PrC ₂ , PrC ₄	60 Nd, NdC ₂ , NdC ₄	61 Pm	62 Sm, SmC ₂	63 Eu, EuC ₂	64 Gd, GdC ₂ , Gd ₂ C ₄	65 Tb, TbC ₂	66 Dy, DyC ₂ , DyC ₄	67 Ho, HoC ₂ , HoC ₄
	68 Er, ErC ₂	69 Tm, TmC ₂	70 Yb, YbC ₂	71 Lu LuC ₂ , LuC ₄						

нитриды

Лантаноиды	58 Ce, N ₂ , CeN	59 Pr, N ₂	60 Nd, N ₂	61 Pm	62 Sm, N ₂	63 Eu, N ₂	64 Gd, N ₂	65 Tb, N ₂	66 Dy, N ₂	67 Ho, N ₂
	68 Er, N ₂	69 Tm, N ₂	70 Yb, N ₂	71 Lu, N ₂						

оксиды

Лантаноиды	58 CeO, CeO ₂	59 PrO, Pr, PrO ₂ , O	60 NdO, Nd, O	61 Pm	62 SmO, Sm, O	63 EuO, Eu, O	64 GdO, Gd, O	65 TbO, Tb,O, TbO ₂	66 DyO, Dy, O	67 HoO, Ho, O
	68 ErO, Er, O	69 TmO, Tm, O	70 YbO, Yb, O	71 LuO, Lu, O						

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

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

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

Таблица 17.

карбиды

Актиноиды	90 Th, ThC _n (n=1-6)	91 Pa	92 U, UC _n (n=1-6), UC ₂₈ , U ₂ C ₆₀	93 Np	94 Pu, PuC ₂	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es
	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

нитриды

Актиноиды	90 Th, N ₂ , ThN	91 Pa	92 U, N ₂ , UN	93 Np, N ₂	94 Pu, N ₂ , PuN	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es
	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

оксиды

Актиноиды	90 ThO ₂ , ThO, O	91 Pa	92 UO ₂ , UO, U, UO ₃ , O ₂	93 NpO ₂ , NpO	94 PuO ₂ , PuO	95 Am ₂ O, AmO	96 CmO, O, Cm	97 Bk, O ₂	98 Cf	99 Es
	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

Литература

1. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука. 1980. 359 с.
2. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. Плазменная металлургия. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1992. 265 с.
3. Цветков Ю.В. Термическая плазма в нанотехнологиях. Наука в России. 2006. № 2. с. 120-126.
4. Цветков Ю.В. Физикохимия плазменной металлургии. Технология металлов. 2006. № 4. с. 7-14.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с.
6. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Издательство ЛКИ. 2008. 480 с.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение и диссоциация оксидов в вакууме. Материалы XII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ. 2005. Стр. 270-272.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: Издательство ЛКИ. 2018. 550 с.
9. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Марин В.П., Есаулов Н.П., Волченкова В.А., Астахова Г.К. Состав пара над карбидами химических элементов в вакууме. Материалы XIX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: МИЭМ. 2012. Стр. 8-11.
10. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение. 1988. 320 с.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Есаулов М.Н., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А. Состав пара над нитридами химических элементов в вакууме. Материалы XXIII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». М.: НОВЕЛЛА. 2016. Стр. 20-23.
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения нитридов. М.: Издательство ЛКИ. (в печати). 505 с.