

Аналогичные исследования были проведены для определения температуры равновесия системы полугидрат — ангидрит — жидкая вода. Данные различных авторов по этому вопросу лежат в очень широком интервале температур [1, 3]. В наших опытах получена температура равновесия системы полугидрат — ангидрит — жидкая вода, равная  $165 \pm 5^\circ$ .

1. *Апельтауэр Е.* Обработка гипсового камня и получение из него различных полуводных модификаций. — *Zem. — Kalk — Gips.*, 1958, N 6, S. 264—272; N 7, S. 304—316.
2. *Белянкин Д. С.* Вант-Гофф и дегидратация гипса. — *Природа*, 1933, № 34, с. 53—59.
3. *Юнг В. Н.* Введение в технологию цемента. — М.; Л.: Госстройиздат, 1938.—368 с.
4. *Kelly K. K., Southard J. C., Anderson G. T.* Thermodynamic properties of gypsum. — U. S. Bureau of mines: Techn. Papers, 1941.—625 p.

Институт технической теплофизики  
АН УССР, Киев

Поступила 26.11.82

УДК 541.11

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СЕРЕБРА С ИТТРИЕМ

М. И. Иванов, Г. М. Лукашенко

Иттрий по металло-химическим свойствам во многом подобен «тяжелым» лантаноидам и обычно причисляется к редкоземельным металлам (РЗМ) иттриевой группы [1]. Поэтому в ходе исследований термодинамических характеристик бинарных сплавов РЗМ с серебром интересно рассмотреть и систему Ag—Y, которую ранее не изучали.

В данной работе исследованы термодинамические активности компонентов в сплавах серебра с иттрием при температуре 1346 К в области составов  $0,230 \leq x_{Ag} \leq 0,881$  путем измерения давления пара интегральным вариантом эффузионного метода Кнудсена [2]. Давление пара твердого иттрия пренебрежимо мало по сравнению с давлением пара серебра (при 1346 К соответственно  $3 \cdot 10^{-5}$  и 4 Па по данным [2—4]). Поэтому единственным летучим компонентом сплавов должно быть серебро, испаряющееся атомарно [2, 3]. Специальные опыты показали, что испарение чистого иттрия в виде мелкой стружки в условиях эксперимента не наблюдалось. Термодинамическую активность серебра рассчитывали по уравнению  $a_{Ag} = v_{Ag}/v_{Ag}^0$ , где  $v_{Ag}^0$  и  $v_{Ag}$  — соответственно скорости испарения чистого жидкого серебра и сплава данного состава.

Методика измерений существенно не отличается от описанной в работе [5]. Все опыты проводили в вакууме с остаточным давлением менее  $10^{-3}$  Па. Время изотермической экспозиции составляло 1—3,5 ч, коэффициент Клаузинга 0,525, площадь эффузионного отверстия  $6,079 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>. Чистое серебро и все сплавы в каждой серии испарялись в строго одинаковых условиях.

Сплавы серебра с иттрием выплавляли в молибденовых тиглях (молибден практически не взаимодействует с иттрием при температуре опыта [6]) непосредственно в эффузионной камере при температуре 1500—1800 К из иттрия марки ИтМ-1 (99,98 % основного металла) после электронно-лучевой переплавки и серебра чистотой 99,99 %. Массу серебра, испарившегося в процессе нагрева и охлаждения камеры, определяли в специальных опытах с нулевой экспозицией (табл. 1). Погрешность определения активности оценивали с доверительной вероятностью 0,95, исходя из среднеквадратичных отклонений для массы испарившегося серебра  $\delta_m$ . Принимали во внимание изменение состава

сплавов в процессе опытов (в таблице приведены средние значения составов).

В соответствии с диаграммой состояния системы Ag—Y [7] некоторые из исследованных сплавов попадают в двухфазные области (расплавы L+AgY<sub>ТВ</sub>). Полученные значения термодинамической активности

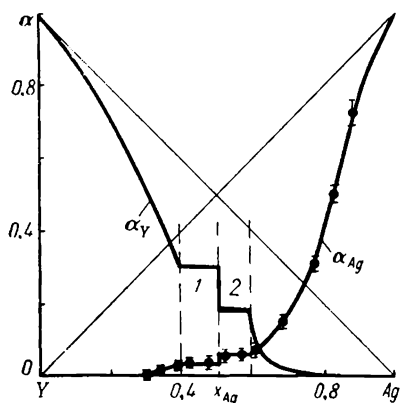


Рис. 1. Термодинамические активности компонентов в системе AgY при 1346 К: 1 — L+AgY<sub>ТВ</sub>; 0,39 ≤ x<sub>Ag</sub> ≤ 0,50; 2 — AgY<sub>ТВ</sub>+L<sub>2</sub>; 0,50 ≤ x<sub>Ag</sub> ≤ 0,59.

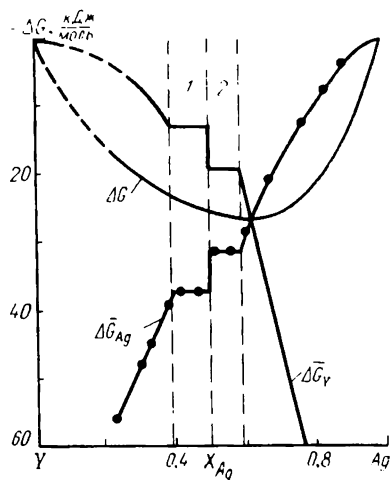


Рис. 2. Энергия Гиббса образования сплавов системы Ag—Y при 1346 К. (Для сплавов с x<sub>Ag</sub> < 0,23 экстраполяция в область переохлажденной жидкости.) Обозначения фазовых областей такие же, как на рис. 1.

для сплавов в каждой из гетерогенных областей совпадают в пределах погрешности определения (см. табл. 1). Термодинамические активности иттрия рассчитывали путем графического интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема, положение фазовых границ расплавы — гетерогенная

Таблица 1

Результаты измерения скорости испарения сплавов системы Ag—Y при 1346 К

x <sub>Ag</sub>	10 <sup>6</sup> · $\bar{m}$ , кг	10 <sup>6</sup> · $\delta m$ , кг	n	10 <sup>4</sup> · $\nu$ , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	a <sub>Ag</sub>	a <sub>Y</sub>
Первая серия опытов						
1,000	23,1	0,207	4	2,011	1,000	
0,881	16,8	0,569	4	1,462	0,727 ± 0,030	0,65 · 10 <sup>-4</sup>
0,770	7,1	0,248	3	0,617	0,307 ± 0,013	0,46 · 10 <sup>-2</sup>
0,677	3,5	0,176	3	0,305	0,152 ± 0,009	0,033
0,606	1,8	0,248	3	0,157	0,078 ± 0,011	0,108
0,5095**	1,4	0,176	3	0,123	0,061 ± 0,008	0,176
0,416*	0,8	0,176	3	0,070	0,035 ± 0,008	0,305
0,380	0,7	0,088	3	0,060	0,030 ± 0,004	0,330
0,3305	0,4	0,054	4	0,034	0,017 ± 0,002	0,447
0,230	0,1	—	3	0,009	0,006 <sub>4</sub> ***	0,663
Вторая серия опытов						
1,000	25,0	0,292	4	2,176	1,000	
0,827	12,5	0,307	5	1,088	0,500 ± 0,017	0,63 · 10 <sup>-3</sup>
0,558**	1,5	0,113	4	0,131	0,060 ± 0,005	0,179
0,437*	0,9	0,173	4	0,076	0,035 ± 0,007	0,303
0,302	0,3 <sub>3</sub>	0,102	3	0,028	0,013 ± 0,004	0,510

Примечания:  $\bar{m}$  — среднее количество испарившегося серебра за 1 ч с учетом нулевой экспозиции; n — число опытов; \*, \*\* сплавы в двухфазных областях 1 и 2 соответственно (рис. 1); \*\*\* получено экстраполяцией.

область находили согласно диаграмме состояния [7], за стандартное состояние принимали жидкое серебро и переохлажденный жидкий иттрий. Предельное значение коэффициента активности серебра при бесконечном разбавлении устанавливали линейной экстраполяцией зависимости  $\lg a_{Ag}/x_{Ag}$  от  $x_{Ag}/1-x_{Ag}$ . Ее также использовали для определения активности в сплаве с  $x_{Ag}=0,23$ , которую экспериментально не удалось определить из-за очень малой скорости испарения.

Изотермы активности компонентов сплавов системы Ag—Y приведены на рис. 1\*. Парциальные и интегральные энергии Гиббса, рассчитанные по известным уравнениям термодинамики растворов, представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2  
Энергии Гиббса  $\Delta G$  (кДж/моль) образования сплавов системы Ag—Y при 1346 К

$x_{Ag}$	$-\Delta\bar{G}_{Ag}$	$-\Delta\bar{G}_Y$	$-\Delta G$	$-\Delta G^{экс}$
0,881	3,56	107,90	15,98	11,89
0,827	$7,76 \pm 0,37$	82,41	20,67	15,52
0,770	13,20	60,23	24,02	17,96
0,677	21,12	38,35	26,68	19,62
0,606	28,56	24,87	27,11	19,63
0,558*			26,02	—
0,5095*	$31,29 \pm 0,94$	19,36	25,44	—
0,473**			24,82	—
0,416**	37,62	13,83	23,44	—
0,380	39,13	12,41	22,56	15,13
0,3305	$45,41 \pm 1,29$	9,01	21,04	13,94
0,302	48,43	7,55	19,89	13,02
0,230	56,53	4,60	16,54	10,52

\*, \*\* Соответственно в фазовой области 1 и 2 (рис. 2).

Жидкие сплавы серебра с иттрием обнаруживают значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. Минимальное значение избыточных интегральных энергий Гиббса образования расплавов наблюдается в области составов, обогащенных серебром, что согласуется с существованием в системе Ag—Y при  $x_{Ag} \geq 0,5$  устойчивых интерметаллических соединений AgY, Ag<sub>2</sub>Y, Ag<sub>51</sub>Y<sub>14</sub> [7].

Величины отрицательных отклонений от идеального поведения системы Ag—Y ( $\Delta G_{мин}^{экс} = -19,6$  кДж/моль) существенно увеличиваются по сравнению с системой Ag—La ( $\Delta G_{мин}^{экс} = -14,0$  кДж/моль [8]) и ближе к значениям для системы Ag—Gd ( $\Delta G_{мин}^{экс} = -17,0$  кДж/моль [9]), что подтверждает сходство иттрия с тяжелыми РЗМ.

1. Gschneidner K. A., Jr. Rare Earth Alloys.—Princeton.—New York etc.: Van Nostrand, 1961.—449 p.
2. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов.—М.: Изд-во АН СССР, 1961.—396 с.
3. Honig R., Kramer D. Vapor pressure data for the solid and liquid elements.—In: Physicochemical measurements in metals research. V. IV. New York etc.: Interscience Publishers, 1970, p. 562.
4. Ackerman R., Raub E. G., Walters R. Thermodynamic Study of the system Y+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.—J. Chem. Thermod., 1970, 2, N 1, p. 139—149.
5. Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Ni—Au.—Журн. физ. химии, 1972, 46, № 8, с. 2148—2149.

\* Вследствие очень узкой области гомогенности фазы AgY полагали, что активность компонентов при  $x_{Ag}=0,5$  меняется скачкообразно.

6. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий.— М.: Наука, 1967.—159 с.  
 7. Вол А. Е., Каган И. К. Структура и свойства двойных металлических систем.— Там же, 1976.— Т. 3. 814 с.  
 8. Иванов М. И., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов серебра с лантаном.— Журн. физ. химии, 1981, 55, № 2, с. 362—364.  
 9. Иванов М. И., Лукашенко Г. М. Термодинамические свойства жидких сплавов серебра с гадолинием.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 12, с. 46—48.

Институт проблем материаловедения  
 АН УССР, Киев

Поступила 31.01.83

УДК 541.182.024:537

## СВОБОДНЫЕ И СВЯЗАННЫЕ ЗАРЯДЫ В ПИГМЕНТНОЙ $TiO_2$

В. И. Зарко, Г. М. Козуб, Н. П. Смирнова, А. А. Чуйко

Пигментный диоксид титана находит широкое применение в лакокрасочной промышленности и является объектом многих исследований. Были изучены свойства и структура различных модификаций  $TiO_2$ , рутила и анатаза, влияние примесей и адсорбции газов и воды [1—5]. При этом отмечали изменение электрофизических характеристик, связанных с наличием свободных носителей тока [2]. В литературе описаны свойства образцов, полученных различными способами, с разной удельной поверхностью. В реальных условиях, когда на поверхности окисла имеется вода, могут изменяться характеристики, определяющиеся также наличием связанных зарядов. Изучение свободных и связанных зарядов представляет интерес в связи с тем, что заряженные состояния могут влиять на химические взаимодействия на поверхности.

В настоящей работе изучены электрофизические характеристики промышленных образцов диоксида титана, полученного сульфатным способом, с близкими величинами удельной поверхности, но отличающихся структурой, составом и фотохимической устойчивостью (таблица). Фотохимическая устойчивость образцов растет в последовательности: А1, А2, Р1.

Характеристики образцов диоксида титана

Образец	Модификация	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Добавки	Электропроводность, см·м <sup>-1</sup>		$\alpha = \frac{\sigma_{своб} + \sigma_{связ}}{\sigma_{своб}}$
				Постоянный ток	$\sigma = \omega \epsilon''$	
А1	Анализ	10	—	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2$
А2	Анализ	14	Al, Zn, Si	$6,84 \cdot 10^{-8}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^2$
Р1	Рутил	10	—	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^2$

Измерения проводили на порошкообразных образцах. Суммарное количество введенной примеси менее 3% (1,5%  $Al_2O_3$ ; 0,4%  $ZnO$ , 0,4%  $SiO_2$ ). Нами изучена электропроводность этих образцов на постоянном и переменном токе, связанная с перемещением свободных зарядов на поверхности и в объеме [6], и показано, что вводимые в анатаз примеси уменьшают электропроводность, что коррелирует с увеличением фотохимической устойчивости. Для получения информации о связанных зарядах в настоящей работе измеряли диэлектрические потери  $\epsilon''$ . Общая проводимость  $\sigma = \sigma_{своб} + \sigma_{связ} = const \cdot \omega \epsilon''$ , где  $\omega$  — частота поля [7]. Измерения диэлектрических потерь выполнены на воздухе при комнатной температуре с помощью прибора Р-571 на частоте  $10^4$  Гц.