

УДК 546.451

## ХИМИЯ БЕРИЛЛИДОВ

Г. В. Самсонов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	779
I. Бериллиды металлов I группы	779
А. Бериллиды щелочных металлов	779
Б. Бериллиды металлов подгруппы меди	780
II. Бериллиды металлов II группы	783
А. Бериллиды магния и щелочноземельных металлов	783
Б. Бериллиды металлов подгруппы цинка	784
III. Бериллиды переходных металлов	784
А. Бериллиды металлов IIIa подгруппы (редкоземельных элементов)	784
Б. Бериллиды металлов IVa подгруппы	785
В. Бериллиды металлов Va подгруппы	793
Г. Бериллиды металлов VIa подгруппы	798
Д. Бериллиды металлов VIIa подгруппы	800
Е. Бериллиды металлов VIII группы	801
1. Бериллиды металлов группы железа	801
2. Бериллиды металлов группы платины	803
Ж. Бериллиды актинидов	805
IV. Сложные бериллиды	808
V. Структуры и физико-химические свойства бериллидов	808
VI. Перспективные области применения бериллидов	818

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения бериллия с другими металлами представляют значительный научный и практический интерес, так как многие из них обладают высокими температурами плавления, относительно малым удельным весом, высокой твердостью, а также специфическими ядерными характеристиками, сочетающимися в ряде бериллидов с указанными свойствами.

К настоящему времени исследован ряд диаграмм систем металлов с бериллием, проведены исследования кристаллических структур многочисленных бериллидных фаз, изучены некоторые их физические, химические и технологические свойства, а также начали складываться определенные представления об их кристаллохимии, электронном строении и химической связи, что позволяет подвести некоторые итоги этих исследований и обобщить рассеянные в литературе сведения о соединениях бериллия с металлами.

## I. БЕРИЛЛИДЫ МЕТАЛЛОВ I ГРУППЫ

## А. Бериллиды щелочных металлов

Взаимодействие бериллия со щелочными металлами изучено мало<sup>1</sup>. Бериллий при температурах до 600° устойчив в расплавленных литии, натрии, калии, а при более высоких температурах начинает ими растворяться, но за счет окисления находящимся в этих металлах кислородом

дом<sup>2</sup>. По данным, приведенным в обзоре<sup>1</sup>, у щелочных металлов, за исключением лития, объемный фактор настолько неблагоприятен, что вероятность образования сплавов с бериллием, а также возможность смешивания в жидком состоянии очень мала. Тем не менее, отмечено<sup>1, 3</sup> существование бериллида калия  $\text{Be}_2\text{K}$ , имеющего кубическую структуру типа  $\text{MgCu}_2$  и являющегося, по-видимому, весьма нестойким соединением. О сплавах бериллия с натрием, рубидием и цезием сведений нет<sup>4-6</sup>.

### Б. Бериллиды металлов подгруппы меди

Сплавы бериллия с медью изучены подробно в связи с их большим практическим значением (бериллиевые бронзы). Диаграмма состояния системы  $\text{Be}—\text{Cu}$ , впервые подробно описанная Хансеном<sup>7</sup> в области от 0 до 35% Be, в дальнейшем неоднократно подвергалась исследованиям

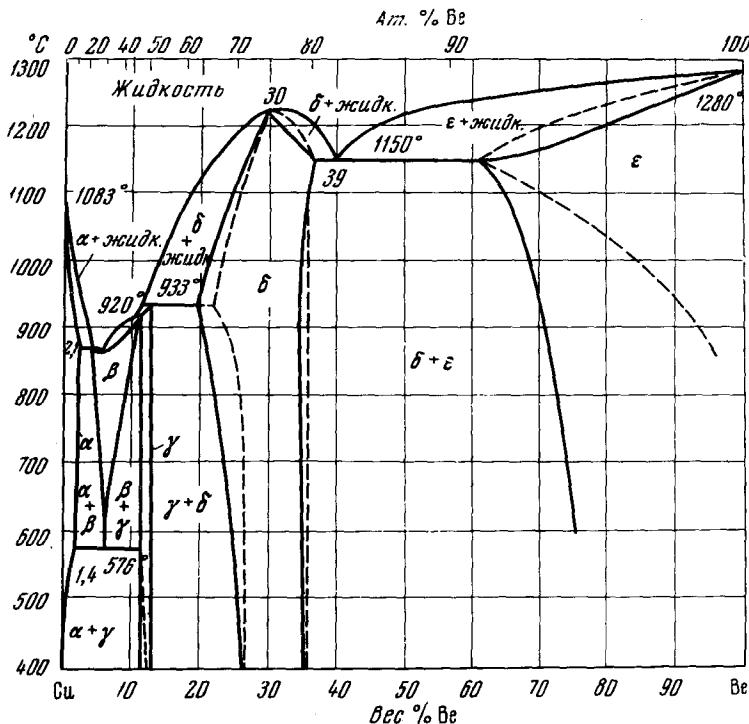


Рис. 1. Диаграмма системы медь — бериллий

и уточнениям в работах<sup>8-14</sup>, результаты которых обобщены в обзорах<sup>1, 15, 16</sup>. На рис. 1 приведена диаграмма этой системы в интерпретации<sup>15</sup>. В системе обнаружены три бериллидные фазы:  $\text{CuBe}$  в области  $\delta$ -фазы,  $\text{CuBe}_2$  и  $\text{CuBe}_3$  в поле  $\delta + \epsilon$ -фазы; существование фазы  $\text{Cu}_2\text{Be}$ , о которой сообщалось в работе<sup>17</sup>, последующими исследованиями не подтверждилось<sup>1</sup>.

Исследование диффузии в системе  $\text{Cu}—\text{Be}$ <sup>18</sup> полностью подтвердило приведенную на рис. 1 диаграмму. При этом показано, что наибольшие коэффициенты диффузии и наименьшая энергия активации отвечают фазам  $\gamma$  и  $\delta$ , т. е. примерному району соединения  $\text{CuBe}$ .

Физические и химические свойства бериллидов меди, за исключением твердости, практически не изучены (табл. 1). Что касается твердости

ТАБЛИЦА 1

## Свойства бериллидов металлов подгруппы меди

Бериллид	Содержание Be, вес. %	Структура	Тип	Периоды решетки, Å		c/a	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Т. пл., °C	Твердость по Виккерсу, $\text{кг}/\text{мм}^2$
				a	c				
CuBe	12,4	Куб.	FeSi	2,703 <sup>23</sup>	—	—	5,0 <sup>15</sup>	~920 <sup>15</sup>	311 <sup>10</sup>
CuBe <sub>2</sub>	22,2	Куб.	MgCu <sub>2</sub>	5,952 <sup>23,27</sup>	—	—	5,277	~1140 <sup>15</sup>	517 <sup>10</sup>
CuBe <sub>3</sub>	29,9	Куб.	—	5,887 <sup>23,27</sup>	—	—	4,6 <sup>15</sup>	~1220 <sup>15</sup>	435 <sup>10</sup>
AgBe <sub>2</sub>	14,3	Куб.	MgCu <sub>2</sub>	6,300 <sup>23</sup>	—	—	6,69 <sup>22</sup>	~1180 <sup>22</sup>	—
AgBe <sub>12</sub>	50,2	Тетраг.	—	7,284 <sup>1</sup>	4,246	0,583	3,49 <sup>1</sup>	—	—
Au <sub>3</sub> Be	1,51	Тетраг.	—	—	—	—	—	595 <sup>22</sup>	—
Au <sub>2</sub> Be	2,25	Тетраг.	—	6,436 <sup>26</sup>	5,222	0,9	—	~645 <sup>22</sup>	—
AuBe	4,38	Куб.*	FeSi	4,668 <sup>28</sup>	—	—	13,55 <sup>28</sup>	~730 <sup>22</sup>	—
AuBe <sub>3</sub>	12,1	Куб.**	—	—	—	—	—	—	—
AuBe <sub>5</sub>	18,7	Куб.	MgCu <sub>2</sub> ***	6,097 <sup>25,29</sup>	—	—	7,10 <sup>25,29</sup>	~1150 <sup>22</sup>	—
AuBe <sub>12</sub>	35,7	Тетраг.	—	7,243 <sup>30</sup>	4,252	0,587	4,55 <sup>30</sup>	—	—

\* По данным<sup>26</sup> AuBe имеет тетрагональную решетку с  $c/a=1,01$ .\*\* Типа алмаза<sup>26</sup>.\*\*\* По данным<sup>26</sup> AuBe<sub>5</sub> имеет гранецентрированную кубическую решетку типа ZnS с  $a=6,038$  Å.

закаленных сплавов, составы которых почти точно отвечают бериллидам<sup>10</sup>, то она относительно высока и повышается от CuBe к CuBe<sub>2</sub>, затем вновь несколько снижаясь для CuBe<sub>3</sub>. Все бериллиды меди имеют области гомогенности, ширина которых пока достаточно определено не установлена. В работе<sup>19</sup> подробно исследованы свойства (электросопротивление, константа Холла, подвижность носителей тока) сплава меди с 1,75 вес. % Be, представляющего смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз. Удельное электросопротивление таких сплавов равно  $\sim 7 \text{ мком} \cdot \text{см}$ .

Получение бериллидов меди сплавлением компонентов затруднительно вследствие больших потерь бериллия при высоких температурах; лучшие результаты дает использование для этих целей предварительно приготовленных медно-бериллиевых лигатур. Наиболее простым методом получения бериллидов является металлокерамический: спеканием порошков меди и бериллия; по Раубу и Плате<sup>20</sup> взаимодействие между спрессованными порошками начинается уже при 678°.

Система бериллий — серебро изучена в работах<sup>17, 21, 22</sup>; наиболее достоверные результаты получил Винклер<sup>22</sup>, по данным которого построена диаграмма на рис. 2. В системе обнаружены два бериллида: AgBe<sub>2</sub><sup>23</sup>

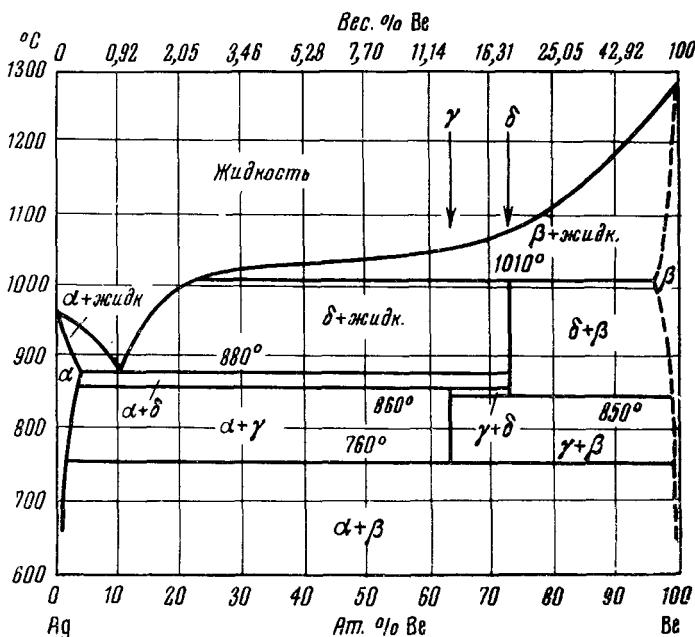


Рис. 2. Диаграмма системы серебро — бериллий

и AgBe<sub>12</sub><sup>24</sup>. Обе эти фазы имеют кубическую структуру, причем AgBe<sub>2</sub> обладает довольно широкой областью гомогенности. Наиболее удобен для получения бериллидов серебра метод порошковой металлургии, особенно горячее прессование смесей порошков.

Сплавы бериллия с золотом исследовали Винклер<sup>22</sup> и Чаттерье<sup>25, 26</sup>, на рис. 3 приведена диаграмма системы Be — Au по данным<sup>22</sup>, а на рис. 4 уточненная фазовая диаграмма<sup>\*</sup> этой системы<sup>26</sup>. В системе установлено и рентгенографически идентифицировано существование следующих бериллидных фаз<sup>1, 26</sup>: Au<sub>3</sub>Be( $\beta$ ), Au<sub>2</sub>Be( $\gamma$ ), AuBe( $\delta$ ), AuBe<sub>3</sub>( $\varepsilon$ ) и

\*  $\alpha$  — твердый раствор Be в Au,  $\theta$  — твердый раствор Au в Be.

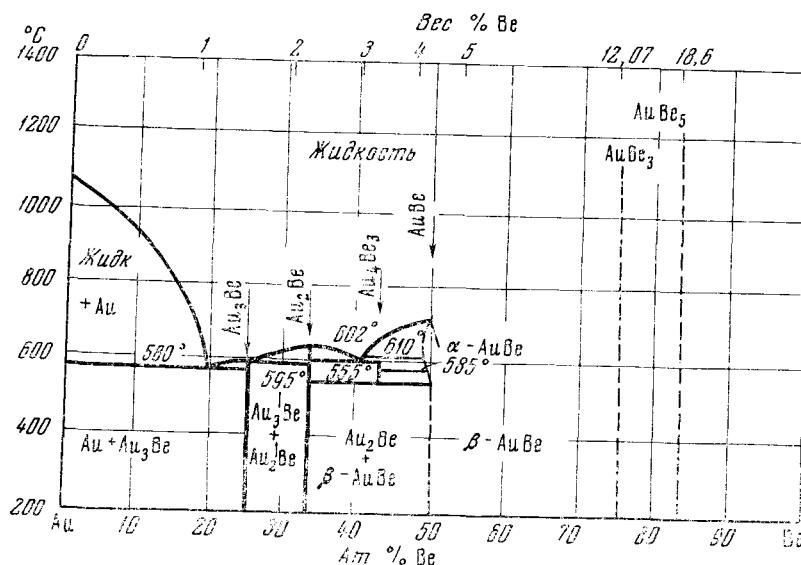


Рис. 3. Диаграмма системы золото — бериллий

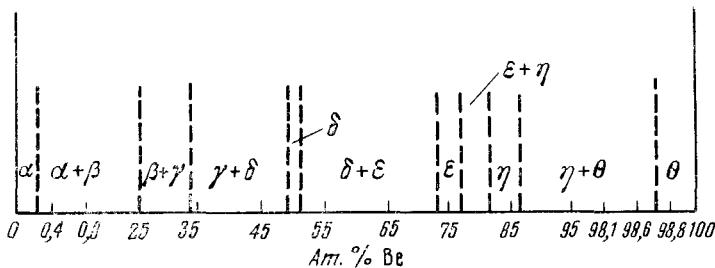


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы золото — бериллий

$\text{AuBe}_5(\eta)$ , а также, с большой вероятностью, фазы  $\text{AuBe}_{12}$ , которая стабилизируется при замещении части атомов Au атомами W<sup>24</sup>. В то же время существование бериллида  $\text{Au}_4\text{Be}_3$ , указанного Винклером, подтверждено не было. Физические свойства бериллидов золота изучены мало; известно лишь, что они обладают высокой хрупкостью. Получение бериллидов золота обычно осуществляется методами порошковой металлургии, в частности, горячим прессованием в вакууме<sup>31</sup>.

## II. БЕРИЛЛИДЫ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ

### А. Бериллиды магния и щелочноземельных металлов

Многочисленные попытки получить сплавы бериллия с магнием<sup>32, 33</sup>, вследствие летучести магния не привели к успеху, и только в работах<sup>34, 35</sup> удалось сплавить эти металлы в среде водорода под давлением  $\sim 100$  атм. Позже Бейкер и Уильямс<sup>36</sup> получили пока единственное соединение этой системы  $\text{MgBe}_{13}$ , разлагающееся на элементы в вакууме при  $950^\circ$ , причем авторы указывают, что эвтектика, образуемая этим соединением и магнием, плавится при температуре, очень близкой к температуре плавления магния<sup>1, 37</sup>. Сплавы бериллия с магнием мож-

но получать методами порошковой металлургии<sup>38</sup> — либо пропиткой в среде аргона спрессованных заготовок из порошка берилля при 750°, либо диффузией магния из магниевой фольги, в которую помещается спрессованный под давлением 4,8 т/см<sup>2</sup> бериллиевый порошок; температура диффузии также 750°.

*Сплавы берилля с кальцием* получены<sup>32</sup> нагреванием твердого берилля с расплавленным кальцием; обнаружено<sup>36</sup> соединение берилля с кальцием CaBe<sub>13</sub>. В работе<sup>39</sup> это соединение получено восстановлением окиси берилля кальцием и показана его высокая устойчивость.

Оба бериллида — MgBe<sub>13</sub> и CaBe<sub>13</sub> имеют кубическую гранецентрированную решетку с периодами соответственно 10, 166 и 10,312 Å<sup>36</sup>. Они изоморфны NaZn<sub>13</sub><sup>40</sup>.

О бериллидах стронция, бария и радия сведений нет.

### Б. Бериллиды металлов подгруппы цинка

Сплавы берилля с цинком не удается получить из-за высокой летучести цинка даже под давлением аргона<sup>11</sup>. По старым данным<sup>41</sup>, бериллий не растворяется в ртути и не образует с ней амальгам. В работе<sup>42</sup> утверждают, что на ртутном катоде была получена амальгама при электролизе смеси BeCl<sub>2</sub> — NaCl; предположительно в этой же работе указывают на возможность существования соединения BeHg<sub>2</sub>. Установлено<sup>43</sup>, что растворимость берилля в ртути равномерно возрастает с 1,10<sup>-6</sup> % при 100° до 4,5 · 10<sup>-5</sup> % при 800°. По данным, приведенным в обзоре<sup>9</sup>, ртуть при 315° в продолжение 330 час. не оказывает действия на бериллиевый контейнер. Данные о взаимодействии берилля с кадмием отсутствуют<sup>44</sup>.

## III. БЕРИЛЛИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

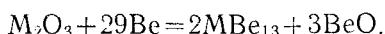
### А. Бериллиды металлов IIIa подгруппы (редкоземельных элементов)

К редкоземельным элементам относят, кроме лантана и лантанидов, также скандий и иттрий, близкие к лантанидам по положению в периодической системе, физико-химическим и геохимическим признакам, хотя с большим правом их следует относить к *d*-переходным металлам 3-го и 4-го периодов.

*Бериллиды скандия*. В работе<sup>45</sup> спеканием при 1250° смесей тонких порошков скандия и берилля (с 0,47% кислорода) с последующим измельчением спеченных образцов и повторным спеканием были получены сплавы системы Sc — Be, в которых уже начиная с 0,5 ат. % Sc обнаруживается рентгенографически фаза со структурой типа NaZn<sub>13</sub>, изоморфная фазам аналогичного состава иттрия и лантанидов, с одной стороны, и циркония — с другой. Температура плавления ScBe<sub>13</sub> выше 1300°. Дальнейшее исследование системы Sc — Be<sup>46, 47</sup> показало наличие еще двух соединений: ScBe<sub>5</sub> и Sc<sub>2</sub>Be<sub>17</sub>, аналогичных соответствующим бериллидам циркония и гафния.

*Бериллиды иттрия*. В системе Y — Be, диаграмму которой построил Лундин<sup>48</sup> (рис. 5), обнаружено одно химическое соединение YBe<sub>13</sub> с т. пл. ~ 1920° и структурой типа NaZn<sub>13</sub><sup>46, 49</sup>. Ранее т. пл. YBe<sub>13</sub> принимали равной 1600 ± 300°<sup>50</sup>. Твердость этого соединения 870 кг/мм<sup>2</sup> (по шкале микротвердости Кнупа)<sup>50, 51</sup>, а по данным<sup>49</sup> при измерении на ПМТ-3 (при нагрузке 100 г) 1240 кг/мм<sup>2</sup>. Соединение устойчиво к окислению до 1300°<sup>51</sup>.

**Бериллиды лантанидов.** Все лантаниды образуют с бериллием соединения  $MBe_{13}$ <sup>49, 52, 53</sup>. В работе<sup>53</sup> бериллиды  $MBe_{13}$  были получены для всех лантанидов, кроме  $Pr$  и  $Gd$ , сплавлением дистиллированного бериллия чистотой 99,8% с металлами чистотой 95—99% в тиглях из  $BeO$  (или из  $Al_2O_3$ , футерованных  $BeO$ ) в среде аргона в печи Таммана. Бериллид эрбия того же состава получен ранее<sup>54</sup>. В работе<sup>55</sup> бериллиды ряда лантанидов были получены восстановлением окислов бериллием в вакууме при 1300°:



В работе<sup>56</sup> бериллиды иттрия и лантана получались спеканием порошков металлов с избытком бериллия в танталовых тиглях при 1180° в течение 2 час. в вакууме не ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. с последующей отгонкой избытка бериллия в вакууме при 1050° в продолжение 5 часов.

В этой же работе исследовано поведение  $YBe_{13}$  и  $LaBe_{13}$  в вакууме при температурах до 1550° К; установлено, что оба соединения заметно диссоциируют выше 1050° и выведены уравнения температурной зависимости давления пара бериллия над бериллидами при их термической диссоциации:

$$\text{для } YBe_{13} \lg P_{mm} = \frac{-16420}{T} + 8,30 (1040—1290^{\circ})$$

$$\text{для } LaBe_{13} \lg P_{mm} = \frac{-16600}{T} + 8,73 (1080—1270^{\circ}).$$

Некоторые данные о свойствах бериллидов редкоземельных металлов приведены в табл. 2.

### Б. Бериллиды металлов IVa подгруппы

**Бериллиды титана.** Миш<sup>23</sup> получила соединение  $TiBe_2$  и показала, что этот бериллид кристаллизуется по типу  $MgCu_2$ . Систематическое исследование сплавов  $Ti$ — $Be$  провел Эрлих<sup>62</sup> на образцах, получавшихся спеканием смесей порошков титана и бериллия, причем температуры спекания составляли: для сплавов с условной формулой  $TiBe_{0,4}$  1600°,  $TiBe_{0,5}$  1300°,  $TiBe_{1,0}$  и с более высокими содержаниями бериллия — до 1500°. Эрлих считает, что состав  $TiBe_{0,5}$  приблизительно соответствует эвтектике системы. Рентгенографическое исследование сплавов с условными формулами от  $TiBe_{0,1}$  до  $TiBe_{10}$  показало, что растворимость бериллия в титане меньше, чем это соответствует составу  $TiBe_{0,1}$ : химические соединения, по данным Эрлиха, имеют составы:  $TiBe$ ,  $TiBe_2$ ,  $TiBe_4$ ,  $TiBe_{10}$ , причем первое и два последних соединения рентгенографически не идентифицированы. Соединение  $TiBe$ , по-видимому, имеет широкую область гомогенности, так как уже состав  $TiBe_{0,75}$  дает рентгенограмму, идентичную рентгенограмме сплава  $TiBe$ . Соединение  $TiBe_2$ , в согласии с данными<sup>23</sup>, имеет структуру типа  $MgCu_2$  с параметром  $a=6,427$  Å, причем это соединение также имеет некоторую область гомо-

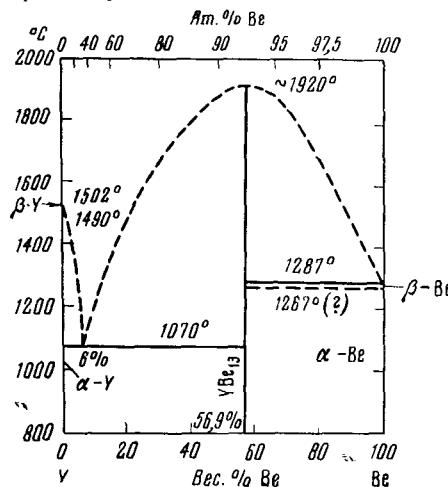


Рис. 5. Диаграмма системы иттрий—бериллий

ТАБЛИЦА 2

## Свойства бериллидов редкоземельных металлов

Бериллид	Содержание Be, вес. %	Структура	Параметры решетки, Å		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °C
			<i>a</i>	<i>c</i>		
ScBe <sub>5</sub>	50,1	Гексаг. тип. CaCu <sub>5</sub>	4,55 <sup>46,47</sup>	3,50 <sup>44,45</sup>	—	—
Sc <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	58,0	Гексаг. тип Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> <sup>*</sup>	7,61 <sup>48</sup>	7,50 <sup>44</sup>	—	—
ScBe <sub>13</sub>	72,4	Кубич. тип NaZn <sub>13</sub>	10,10 <sup>47</sup>	—	—	>1300
YBe <sub>13</sub>	56,8	То же	10,239 <sup>45,48-50</sup>	—	2,57 <sup>47-50</sup>	1920 <sup>48,50</sup> 1600 <sup>51</sup> 1720 <sup>57,59,60</sup>
LaBe <sub>13</sub>	45,8	» »	10,43 <sup>57</sup> 10,44 <sup>58</sup> 10,457 <sup>47</sup> 10,450 <sup>55</sup>	—	2,79 <sup>57</sup>	—
CeBe <sub>13</sub>	45,6	» »	10,375 <sup>40</sup> 10,378 <sup>47,55</sup>	—	2,81 <sup>57</sup>	1720—1925 <sup>57</sup>
PrBe <sub>13</sub>	45,4	» »	10,374 <sup>57</sup> 10,367 <sup>55</sup>	—	3,06 <sup>53</sup>	—
NdBe <sub>13</sub>	44,9	» »	10,390 <sup>53</sup> 10,356 <sup>55</sup>	—	—	—
PmBe <sub>13</sub>	44,8	» »	10,33 <sup>55</sup>	—	—	—
SmBe <sub>13</sub>	43,9	» »	10,325 <sup>53</sup> 10,28 <sup>55</sup>	—	—	—
EuBe <sub>13</sub>	43,4	» »	10,300 <sup>53</sup> 10,288 <sup>55</sup>	—	—	—
GdBe <sub>13</sub>	42,9	» »	10,27 <sup>55</sup>	—	—	—
TbBe <sub>13</sub>	42,3	» »	10,254 <sup>53</sup> 10,251 <sup>55</sup>	—	—	—
DyBe <sub>13</sub>	41,9	» »	10,239 <sup>53</sup> 10,240 <sup>55</sup>	—	—	—
HoBe <sub>13</sub>	41,6	» »	10,225 <sup>53</sup> 10,220 <sup>55</sup>	—	—	—
ErBe <sub>13</sub>	41,2	» »	10,210 <sup>53,51</sup> 10,20 <sup>54</sup> 10,215 <sup>55</sup>	—	—	—
TuBe <sub>13</sub>	40,9	» »	10,199 <sup>53</sup> 10,192 <sup>55</sup>	—	—	—
YbBe <sub>13</sub>	40,6	» »	10,182 <sup>53</sup> 10,19 <sup>55,60</sup>	—	—	—
LuBe <sub>13</sub>	40,3	» »	10,173 <sup>53</sup> 10,177 <sup>55</sup>	—	—	—

\* Либо типа Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>; в этом случае значение периода *c*=11,25 Å (оба типа рентгенографически трудно различимы).

генностя, так как определение параметра решетки этой фазы в сплаве условного состава TiBe<sub>3</sub> дало несколько большее значение, равное 6,456 Å. Далее, синтезом из элементов были получены TiBe<sub>12</sub><sup>63</sup> и Ti<sub>2</sub>Be<sub>17</sub><sup>58</sup>, сба гексагональной структуры — первое типа ThMn<sub>12</sub> (подтип TiBe<sub>12</sub> с 48 атомами в элементарной ячейке) и второе — типа U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Позже эти фазы неоднократно исследовались во многих работах, сводка которых

дана в статье<sup>64</sup>, и в настоящее время принимается, что  $TiBe_{12}$  имеет не гексагональную, а тетрагональную структуру типа  $ThMn_{12}$  (аналогичную структуре  $VBe_{12}$  и  $CrBe_{12}$ ), а фаза  $Ti_2Be_{17}$ , которой в работе<sup>65</sup> приписывалась ромбоэдрическая структура, а в работе<sup>66</sup> — тригональная, имеет, по данным<sup>64</sup>, гексагональную структуру с несколько иными значениями параметров решетки, чем это установили Пайн и Карабин<sup>58</sup>. Структура  $TiBe_{12}$ , как показано в работе<sup>64</sup>, легко переходит в родственную структуру  $Ti_2Be_{17}$  при удалении части атомов бериллия. В работе<sup>67</sup> вновь подробно изучен участок диаграммы в области от  $Ti$  до  $TiBe_2$ . При этом рентгенографически идентифицированы соединения  $TiBe$  и  $TiBe_2$ , а также подтвержден общий вид этого участка диаграммы. Таким образом, в настоящее время следует считать установленным существование по крайней мере четырех бериллидов титана:  $TiBe$ ,  $TiBe_2$ ,  $Ti_2Be_{17}$  и  $TiBe_{12}$ . Два из них учтены в гипотетической диаграмме системы, построенной Мак-Квилланами<sup>68</sup>, которая теперь может быть существенно дополнена. Эта диаграмма по работе<sup>68</sup> показана на рис. 6.

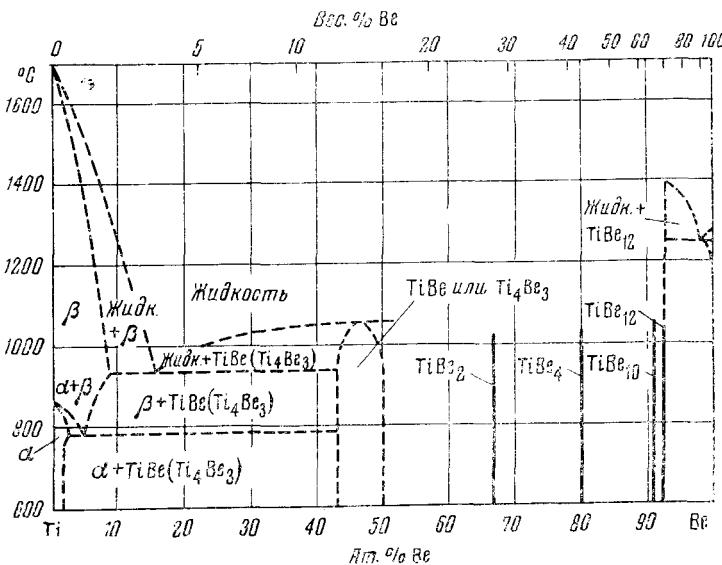


Рис. 6. Диаграмма системы титан — бериллий

Эрлих<sup>62</sup> получил бериллиды титана спеканием порошков титана и бериллия, а также дуговой плавкой в аргоне с нерасходуемым вольфрамовым электродом. По Раубу и Плате<sup>20</sup>, взаимодействие между титаном и бериллием в порошковых смесях начинается при  $800^\circ$ . По данным<sup>69</sup>,  $TiBe_2$  легко образуется при нагревании брикетов, спрессованных из порошков бериллия и титана в аргоне при  $1200^\circ$  в продолжение 1 часа. Для получения  $TiBe_2$  применяли также горячее прессование в вакууме<sup>70</sup> под давлением до  $100 \text{ кг}/\text{см}^2$  в графитовых прессформах с покрытием из  $Al_2O_3$ .

Образцы  $TiBe_{12}$  с плотностью  $94\%$ , полученные горячим прессованием в вакууме, имеют высокую стойкость против окисления при  $1260^\circ$  в продолжение 100 часов<sup>70</sup>. На высокую стойкость против окисления  $TiBe_2$  и  $TiBe_{12}$  указано также в обзоре<sup>59</sup>.

Некоторые данные о свойствах бериллидов титана сведены в табл. 3.

**Бериллиды циркония.** Первое систематическое исследование сплавов бериллия с цирконием осуществили Хаузнер и Калиш<sup>74</sup> на образцах,

ТАБЛИЦА 3

## Свойства бериллидов титана

Свойство	Бериллид			
	TiBe	TiBe <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	TiBe <sub>13</sub>
Содержание Be, вес. %	15,8	27,3	61,5	69,4
Структура	гексаг.	кубич.	гексаг.	тетраг.
Структурный тип	—	MgCu <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	ThMn <sub>12</sub>
Параметры решетки, Å				
$a$	3,20 <sup>64</sup> <sub>3</sub>	6,42 <sup>23,62,67</sup> <sub>7</sub>	7,35 <sup>64</sup> <sub>4</sub> *	7,36 <sup>64</sup> <sub>4</sub> **
$c$	3,69 <sup>64</sup> <sub>3</sub>	—	7,26	4,195
$c/a$	1,15	—	0,984	0,571
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ рентгеновская	—	—	—	2,26 <sup>70</sup>
Температура плавления, °С	—	1800—1900	—	1427 <sup>70</sup>
Привес при окислении при 1260° в продолжение 100 час., $\text{мг}/\text{см}^2$	—	—	—	3,0 <sup>70</sup>
Предел прочности при изгибе, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
1260°	—	—	—	7,8 <sup>59</sup>
1370°	—	—	—	2,5
1510°	—	—	—	1,9
Предел пропорциональности, $\text{кг}/\text{мм}^2$ (1260°)	—	—	—	1,4 <sup>59</sup>
Температура перехода к сверхпроводимости, °К	—	<1,02 <sup>72</sup>	—	—
Коэффициент излучения (при 800—1800°, $\lambda=650 \mu$ )	—	0,73 <sup>73</sup>	—	—

\* См. также работы 58,65,66,71.

\*\* См. также работы 63,65.

приготовленных методом порошковой металлургии. Диаграмма системы Zr—Be построена Люстман и Кирц<sup>75</sup> по данным<sup>74, 76</sup> и других работ, а затем вновь исследована в работе<sup>77</sup>, по данным которой эта диаграмма приведена на рис. 7. Согласно этим результатам, в системе существуют соединения ZrBe<sub>2</sub>, ZrBe<sub>6</sub>, ZrBe<sub>9</sub>, образующиеся по перитектическим реакциям при 1235, 1475 и 1555° соответственно, и ZrBe<sub>13</sub>, плавящееся конгруэнтно при 1645°. В то время, как составы бериллидов ZrBe<sub>2</sub><sup>76-78</sup> и ZrBe<sub>13</sub><sup>40, 47</sup> принимаются в результате всех работ, составы бериллидов со средними содержаниями бериллия вызывают разногласия. Так, если в работах<sup>76, 77</sup> принимается состав бериллида ZrBe<sub>6</sub> (по-видимому, наиболее достоверный), в работе<sup>79</sup> указывается состав ZrBe<sub>5</sub>. Указываемый в работах<sup>76, 77</sup> состав бериллида ZrBe<sub>9</sub>, очевидно, соответствует наиболее достоверному составу Zr<sub>2</sub>Be<sub>17</sub>. Видимо, ошибочен состав приводимого в работе<sup>76</sup> бериллида ZrBe<sub>16</sub>, который, очевидно, соответствует высшему бериллиду ZrBe<sub>13</sub> с примесью бериллия.

Бериллиды циркония Zr<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> и ZrBe<sub>13</sub> — одни из наиболее тугоплавких среди бериллидов переходных металлов (табл. 4), обладают относительно высокой твердостью, изменение которой с температурой для ZrBe<sub>13</sub>, по данным<sup>59</sup>, показано на рис. 8. Данные по твердости для ZrBe<sub>13</sub>, полученные различными авторами, существенно различаются: 1650  $\text{кг}/\text{мм}^2$  по работе<sup>59</sup>, 790  $\text{кг}/\text{мм}^2$  по Шуббу и Диккерсону<sup>53</sup> и 1130  $\text{кг}/\text{мм}^2$  по данным<sup>79</sup>.

ТАБЛИЦА 4

## Свойства бериллидов циркония

Свойство	Бериллид			
	ZrBe <sub>2</sub>	«ZrBe <sub>5</sub> »	Zr <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	ZrBe <sub>13</sub>
1	2	3	4	5
Содержание Be, вес. %	16,5	33,0	45,6	56,3
Структура	гексаг.	гексаг.	ромбодр.	куб. г. ц.
Структурный тип	AlB <sub>2</sub>	CaZn <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	NaZn <sub>13</sub>
Параметры решетки, Å				
$a$	3,82 <sup>78</sup>	4,564 <sup>83</sup>	7,548 <sup>83*</sup>	10,067 <sup>40</sup>
$c$	3,25	3,485	10,997	—
$c/a$	0,85	0,764	1,457	—
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	—	—	3,08 <sup>79</sup>	2,72 <sup>51,79</sup>
Температура плавления, °C	1200 <sup>76</sup>	1530 <sup>76</sup>	1980 <sup>79</sup>	1927 <sup>79</sup>
Твердость по Виккерсу при $20^\circ$ , нагрузка $2,5 \text{ кг}, \text{кг}/\text{мм}^2$	—	—	1750 <sup>75,84</sup>	2000 <sup>51</sup>
Твердость по Кнупу (50 г), $\text{кг}/\text{мм}^2$	—	—	1130 <sup>79</sup>	1000 <sup>79</sup>
Твердость по Кнупу (50 г), $\text{кг}/\text{мм}^2$	—	—	—	1650 <sup>59</sup>
Привес при окислении при $1260^\circ$ в продолжение 100 час., $\text{кг}/\text{см}^2$	—	—	—	790 <sup>50,51</sup>
Глубина окисления за 100 час., мм				
$1371^\circ$	—	—	0,0127 <sup>79,80</sup>	0,0127 <sup>79,80</sup>
$1482^\circ$	—	—	0,0305 <sup>79,80</sup>	0,0330 <sup>79,80</sup>
Предел прочности при изгибе, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
$20^\circ$	—	—	17,5 <sup>79</sup>	17,5 <sup>79</sup>
$982^\circ$	—	—	16,4 <sup>79</sup>	12,6 <sup>79</sup>
$1260^\circ$	12,1 <sup>78**</sup>	—	27,7 <sup>59</sup>	19,8 <sup>59</sup>
$1371^\circ$	5,2 <sup>79***</sup>	—	28,0 <sup>79</sup>	28,0 <sup>79</sup>
$1510^\circ$	—	—	19,0 <sup>59</sup>	19,8 <sup>59</sup>
$1510^\circ$	—	—	28,0 <sup>79</sup>	26,0 <sup>79</sup>
$1510^\circ$	—	—	17,2 <sup>59</sup>	12,6 <sup>59</sup>
$1510^\circ$	—	—	24,6 <sup>79</sup>	17,5 <sup>79</sup>
Модуль Юнга, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
$20^\circ$	—	—	~33500 <sup>79</sup>	~33000 <sup>79</sup>
$871^\circ$	—	—	~28000 <sup>79</sup>	~28000 <sup>79</sup>
$1260^\circ$	—	—	18300 <sup>59</sup>	14100—28100 <sup>59</sup>
$1371^\circ$	—	—	10500—21400 <sup>59,79</sup>	14000 <sup>79,59</sup>
$1510^\circ$	—	—	7000 <sup>59</sup>	7000 <sup>59</sup>
Удлинение при изгибе, %				
$20^\circ$	—	—	0,1 <sup>79</sup>	0,05 <sup>79</sup>
$871^\circ$	—	—	0,1 <sup>79</sup>	0,07 <sup>79</sup>
$1371^\circ$	—	—	0,3 <sup>79</sup>	0,25 <sup>79</sup>
$1510^\circ$	—	—	1,1 <sup>79</sup>	0,6 <sup>79</sup>
Предел пропорциональности, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
$1260^\circ$	—	—	16,4 <sup>59</sup>	1,4 <sup>59</sup>
$1370^\circ$	—	—	7,1 <sup>59</sup>	3,3 <sup>59</sup>
$1510^\circ$	—	—	2,6 <sup>59</sup>	—
Прочность при сжатии, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
$20^\circ$	—	—	—	133 <sup>79</sup>
$871^\circ$	—	—	—	105 <sup>79</sup>
$1371^\circ$	—	—	—	49 <sup>79</sup>

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Свойство	Бириллид			
	ZrBe <sub>2</sub>	«ZrBe <sub>5</sub> »	Zr <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	ZrBe <sub>13</sub>
1	2	3	4	5
Ударная вязкость, кг/см <sup>2</sup>				
20°	—	—	—	< 1,15 <sup>59</sup>
1095°	—	—	—	0,115 <sup>57</sup>
Сопротивление тепловому удару				13,8 <sup>85</sup>
1260°	—	—	—	хорошее, такое же как для MgO при 100° <sup>59</sup>
Удельная теплоемкость, кал/г·град				
538°	—	—	—	0,38 <sup>79</sup>
1482°	—	—	—	0,47 <sup>79</sup>
Теплопроводность, кал/сек·см·град				
760°	—	—	—	0,067 <sup>57,59</sup>
1370°	—	—	—	0,085 <sup>57,59</sup>
1385°	—	—	—	0,082 <sup>59,84</sup>
1482°	—	—	—	0,0869 <sup>79</sup>
Коэффициент термического расширения ( $\times 10^6$ ) град <sup>-1</sup>	—	—	8,39 <sup>79</sup>	9,86 <sup>79</sup>
Удельное электросопротивление, мкм·см				
27°	—	—	—	16,4 <sup>79</sup>
649°	—	—	—	76,9 <sup>79</sup>
1260°	—	—	—	100,4 <sup>79</sup>
Давление пара, мм рт.ст. ( $\times 10^3$ )				
1260°	—	—	1,4 <sup>82</sup>	—
1371°	—	—	11,3 <sup>82</sup>	—

\* Для псевдокубической ячейки  $a = 5,69$  Å.

\*\* Для ZrBe<sub>9</sub>.

\*\*\* Для «Zr<sub>2</sub>Be<sub>13</sub>».

При высоких температурах (порядка 1400—1500°) Zr<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> и ZrBe<sub>13</sub> значительно стойки против окисления<sup>79,80</sup>, но в определенном интервале температур быстро взаимодействуют с влагой, что приводит к их быстрому окислению и рассыпанию в порошок<sup>81</sup>. По данным<sup>81</sup>, горячепрессованный ZrBe<sub>13</sub> обнаружил этот эффект при температурах в интервале 593—927°, но не обнаруживает его при температурах до 538 и выше 982° при 100-часовом испытании. В связи с этим окисление ZrBe<sub>13</sub> в области средних температур детально исследовалось в ряде работ, реферированных в обзоре Гитца<sup>79</sup>. В частности, было показано, что окисление происходит в основном по зерну, хотя частично продукты окисления выделяются и по границам зерен; напряжения, вызываемые образованием окислов, могут обусловить разрушение бериллидов. То, что это происходит в области средних температур, сопоставляется с тем фактом, что в интервале 984—1093° ZrBe<sub>13</sub> частично теряет бериллий, переходя в Zr<sub>2</sub>Be<sub>17</sub>.

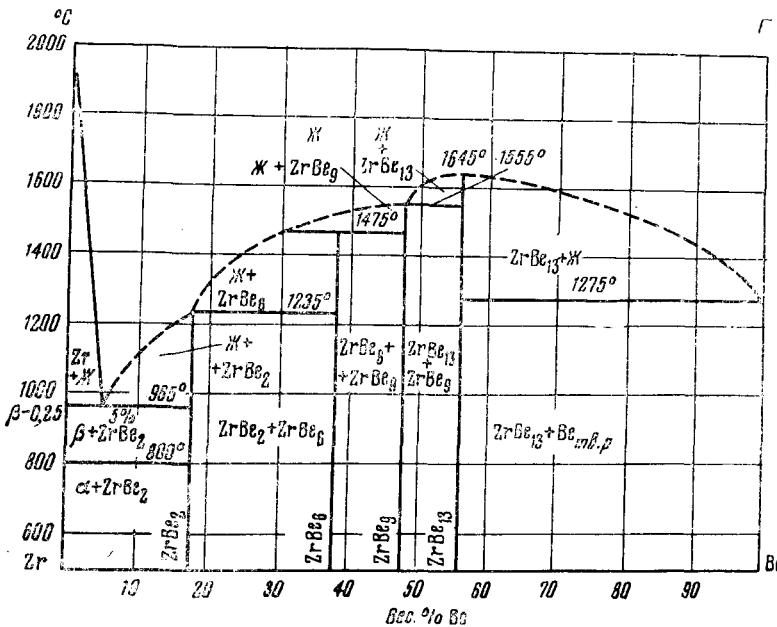


Рис. 7. Диаграмма системы цирконий — бериллий

(слой которого располагается между  $ZrBe_{13}$  и слоем окислов)<sup>81</sup>, имеющий существенно отличный от  $ZrBe_{13}$  коэффициент термического расширения. Добавление к  $ZrBe_{13}$  0,35—0,45 вес. % Al вызывает резкое возрастание стойкости против окисления в области средних температур как в сухом, так и во влажном (точка росы 14°) воздухе, при некотором ухудшении высокотемпературной прочности и резком увеличении прочности при комнатной температуре. При этом показано, что Al очень мало растворим в  $ZrBe_{13}$  и гораздо более — в  $Zr_2Be_{17}$ , с чем, видимо, и связано благоприятное влияние добавок алюминия на стой-

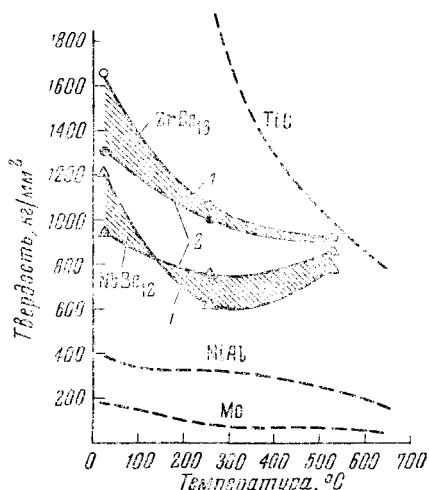


Рис. 8. Температурная зависимость твердости для некоторых бериллидов и других жаропрочных материалов:  
1 — нагрузка 26 г; 2 — нагрузка 100 г

кость бериллида  $ZrBe_{13}$  против окисления в области средних температур. Скорость окисления бериллидов циркония подчиняется логарифмическому закону<sup>59, 81</sup>, что согласуется с защитным характером окисной пленки.

По данным<sup>82</sup>, над  $Zr_2Be_{17}$  при 1200—1400° давление пара относительно невелико — порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Получение бериллидов циркония можно осуществлять методами порошковой металлургии, либо спеканием предварительно спрессованных

смесей порошков бериллия и циркония<sup>74</sup> в среде аргона (по данным<sup>20</sup>, реакция между Zr и Be начинается при 685°), либо горячим прессованием<sup>76</sup> при 1600—1800°.

В работе<sup>77</sup> сплавы бериллия с цирконием получались сплавлением компонентов в дуговой печи в среде аргона; аналогичный метод описан для ZrBe<sub>13</sub><sup>51</sup>.

В той же работе<sup>51</sup> описаны различные способы приготовления изделий из ZrBe<sub>13</sub> и некоторых других бериллидов (NbBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub>) — в частности горячим прессованием в вакууме (давление ~ 0,1 мм рт. ст.) смеси порошков крупностью — 200 меш с подъемом температуры до 1500° в продолжение 2—3 часов и последующей выдержкой при 1550—1600° в продолжение 1—2 часов (все режимы приведены для цилиндрических изделий диаметром и высотой по ~ 50 мм). Хорошие результаты получаются также при использовании метода литья (при индукционном нагреве) и выдавливания при ~ 1620°.

**Бериллиды гафния.** Система гафний — бериллий весьма сходна с системой цирконий — бериллий; в ней установлено существование также четырех соединений<sup>58, 65, 86—88</sup>: HfBe<sub>2</sub>, HfBe<sub>5</sub>, HfBe<sub>17</sub> и HfBe<sub>13</sub>. Бериллид HfBe<sub>2</sub> имеет гексагональную решетку типа AlB<sub>2</sub>; HfBe<sub>5</sub> — также гексагональную решетку, но типа CaZn<sub>5</sub>; фаза Hf<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> по данным<sup>65</sup> имеет две модификации  $\alpha$ -Hf<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> — ромбоэдрическую ( $a = 7,494$ ,  $c = 10,93$  Å) и  $\beta$ -Hf<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> — гексагональную ( $a = 7,44$ ,  $c = 7,38$  Å), а по данным<sup>86, 87</sup> — только гексагональную типа Nb<sub>2</sub>Be<sub>17</sub>, идентичную типу U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> или Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Наконец, HfBe<sub>13</sub> имеет кубическую структуру типа NaZn<sub>13</sub><sup>87</sup>. В работе<sup>87</sup> обращено внимание на то, что параметры решеток бериллидов гафния меньше параметров решеток соответственных фаз циркония; это связывают с меньшим атомным радиусом гафния (1,59 Å) по сравнению с цирконием (1,60 Å). Основные данные о свойствах бериллидов гафния сведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5  
Свойства бериллидов гафния

Свойство	Бериллид			
	HfBe <sub>2</sub>	HfBe <sub>5</sub>	Hf <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	HfBe <sub>13</sub>
Содержание Be, вес. %	9,18	20,2	29,9	39,7
Структура	гексаг.	гексаг.	гексаг.	куб.
Структурный тип	AlB <sub>2</sub>	CaZn <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	NaZn <sub>13</sub>
Параметры решетки, Å				
$a$	3,788 <sup>88</sup>	4,534 <sup>86</sup>	7,499 <sup>86</sup>	10,010 <sup>88</sup>
$c$	3,168	3,471	21,905	—
$c/a$	0,836	0,765	2,921	—
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> (100 г)	980 <sup>86,87</sup>	1340 <sup>86,87</sup>	1085 <sup>86,87</sup>	1200 <sup>86,87</sup>
Твердость по Кнапу	77 <sup>87</sup> *	87 <sup>87</sup> **	98 <sup>87</sup> ***	—
Температура плавления, °C	1273 <sup>87</sup> *	1270 <sup>87</sup> **	1486 <sup>87</sup> ***	—

\* Для сплава с 10,0 вес. % Be.

\*\* Для сплава с 20,0 вес. % Be.

\*\*\* Для сплава с 33,0 вес. % Be.

По этим же данным<sup>87</sup>, с увеличением содержания бериллия в соединениях с гафнием расстояние между его атомами уменьшается (HfBe<sub>2</sub> 2,179; HfBe<sub>5</sub> 2,17; Hf<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> 2,14; HfBe<sub>13</sub> 2,07 Å), а расстояние между атомами гафния увеличивается, что свидетельствует о возрастании доли ковалентной связи между атомами бериллия.

Бериллиды гафния могут получаться как сплавлением компонентов в среде аргона в высокочастотной (богатые бериллием) или дуговой (богатые гафнием) печи<sup>86, 87</sup>, так и методами порошковой металлургии, особенно горячим прессованием смесей порошков<sup>88</sup> с последующим отжигом.

### В. Бериллиды металлов Va подгруппы

**Бериллиды ванадия.** Миш<sup>23</sup> установила существование бериллида  $VBe_2$  с гексагональной решеткой типа  $MgZn_2$  и параметрами  $a=4,385$ ,  $c=7,130$  кХ,  $c/a=1,639$  с 4 молекулами в элементарной ячейке. Дальнейшие исследования соединений этой системы были проведены в работах<sup>89-91</sup>, в которых было подтверждено существование соединения  $VBe_2$  и его структура, а также обнаружено соединение  $VBe_{12}$  с тетрагональной решеткой типа  $ThMn_{12}$ .

Икосаэдрические конфигурации атомов бериллия в этой структуре, а также уменьшение расстояния между атомами бериллия при переходе от  $VBe_2$  (2,25 кХ) к  $VBe_{12}$  (2,19 кХ) показывают значительную долю ковалентной связи между атомами бериллия.

Существование соединения  $VBe_{12}$  далее подтвердили Батхельдер и Ройхле<sup>92</sup>, давшие на монокристаллах несколько иные значения параметров решетки, чем в работах<sup>89-91</sup>.

Бериллиды ванадия получались сплавлением компонентов в кварцевых контейнерах в печи сопротивления, в среде аргона (табл. 6).

**Бериллиды ниobia.** В системе Nb—Be было установлено существование соединения  $NbBe_{12}$  с тетрагональной объемноцентрированной решеткой<sup>86, 87, 92</sup>, затем<sup>93</sup> было обнаружено соединение  $Nb_2Be_{17}$  с ромбоэдрической структурой. Кроме того, указывалось на существование  $NbBe_2$ <sup>91, 94</sup>,  $Nb_3Be_2$ <sup>95</sup>,  $NbBe_5$ <sup>91, 96</sup>, из которых при построении предварительного варианта диаграммы системы Nb—Be в работе<sup>96</sup> принятые  $NbBe_2$  и  $NbBe_5$  (рис. 9). Эта диаграмма, подробно описанная в работах<sup>96, 97</sup>, была подвергнута дополнительному исследованию<sup>98</sup>, и было показано, что растворимость ниobia в бериллии в твердом состоянии очень мала (значительно меньше 0,7 вес. % Nb), эвтектическая кристаллизация: расплав  $a$ -Be+ $NbBe_{12}$  происходит при содержании 2,5 вес. % Nb, причем температура эвтектики очень близка к температуре плавления чистого бериллия. Кроме того, указывается на возможность образования фазы  $NbBe_{12}$  не как соединения с открытым максимумом температуры плавления, а по перитектической реакции между расплавом и соединением  $Nb_2Be_{17}$ , что, очевидно, ставит под сомнение участок диаграммы рис. 9 между фазами  $Nb_2Be_{17}$  и  $NbBe_{12}$ ; этот участок подлежит дальнейшему более детальному исследованию.

ТАБЛИЦА 6

## Свойства бериллидов ванадия

Свойство	Бериллид	
	$VBe_2$	$VBe_{12}$
Содержание Be, вес. %	26,2	68,2
Структура	тетраг.	тетраг.
Структурный тип	$MgZn_2$	$ThMn_{12}$
Параметры решетки, Å		
$a$	4,394 <sup>23</sup>	7,278 <sup>92</sup> *
$c$	7,144	4,212
$c/a$	1,639	0,579
Плотность, г/см <sup>3</sup>	—	2,37 <sup>92</sup>

\* По данным<sup>89-91</sup>  $a=7,266$  Å,  $c=4,195$  Å,  $c/a=0,577$ .

При термодиффузионном исследовании системы ниобий—бериллий<sup>96</sup> были приближенно определены температурные зависимости коэффициентов диффузии для  $\text{NbBe}_8$  ( $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ ) и  $\text{NbBe}_{12}$ :

$$D_{\text{NbBe}_8} = 5,7 \cdot 10^{-9} \exp(-14740/RT),$$

$$D_{\text{NbBe}_{12}} = 7,66 \cdot 10^{-4} \exp(-32000/RT).$$

Обзор данных по стойкости сплавов ниобия с бериллием против окисления приведен в монографии<sup>97</sup>, стойкость собственно бериллидов ниобия исследовалась в работах<sup>59, 79</sup>. При этом было указано на невысокую стойкость бериллида и его сплавов с ниобием<sup>97</sup>; стойкость собственно бериллидов ниобия исследовалась в работах<sup>59, 79</sup>. При этом была показана невысокая стойкость против окисления бериллида  $\text{NbBe}_2$  и его сплавов с ниобием<sup>97</sup>, бериллиды  $\text{NbBe}_5$ , а особенно  $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$  и  $\text{NbBe}_{12}$  устойчивы против окисления; причем эффект понижения этой устойчивости в области средних температур, отмечавшийся для высших бериллидов циркония, в случае бериллидов ниобия также имеет место, но выражен гораздо слабее<sup>79</sup>.

Бериллиды ниобия обладают относительно высокой твердостью, повышающейся с ростом содержания в них бериллия<sup>96–98</sup>; изменение твердости  $\text{NbBe}_{12}$  с температурой показано (по данным<sup>59</sup>) на рис. 8; минимум твердости при  $290^\circ$  пока не объяснен. Прочность бериллидов ниобия того же порядка, что и для бериллидов других переходных металлов, а при высоких температурах несколько выше, чем у других бериллидов. В работе<sup>96</sup> определены теплоты образования всех бериллидов, указанных на диаграмме рис. 9, и температурная зависимость коэффициентов диффузии Ве в Nb с образованием бериллидных фаз. Сводка свойств бериллидов ниобия дана в табл. 7.

Бериллиды ниобия можно получить методами порошковой металлургии<sup>59, 91</sup>, причем в работе<sup>91</sup> спекание смесей порошков проводили при  $1000^\circ$  в защитной среде расплавленного хлористого натрия в продолжение от 5 до 24 часов с последующим длительным (10 суток) отжигом при  $400^\circ$ . Однако более принято получать их сплавлением компонентов, например, в высокочастотной печи в среде аргона<sup>98</sup>.

**Бериллиды тантала.** Исследование сплавов тантала с бериллием было начато в работе<sup>11</sup>, а позднее Гладышевский и Крипакевич<sup>100</sup> установили существование соединения  $\text{TaBe}_{12}$ , имеющего тетрагональную структуру типа  $\text{ThMn}_{12}$  ( $a=7,322$ ;  $c=4,247$  кХ); одновременно это же соединение было установлено в работе<sup>92</sup>. Далее, в работах<sup>58, 65, 179</sup> были установлены соединения  $\text{Ta}_2\text{Be}$ ,  $\text{TaBe}_2$ ,  $\text{Ta}_3\text{Be}_2$ ,  $\text{TaBe}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$ . Наиболее хорошо изучены свойства высших бериллидов  $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$  и  $\text{TaBe}_{21}$ —тугоплавких соединений с т. пл.  $1900$ — $2000^\circ$ , стойких против окисления; при этом, в отличие от бериллидов циркония и ниобия, бериллиды тантала

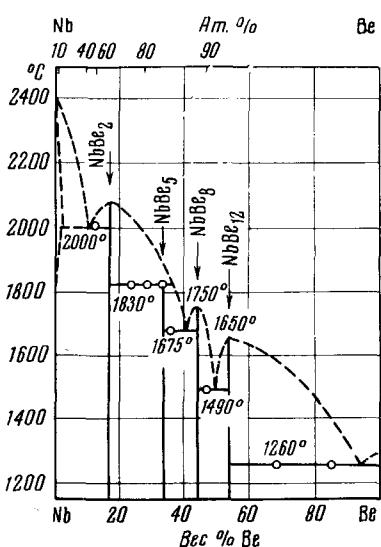


Рис. 9. Диаграмма системы ниобий—бериллий

пературах несколько выше, чем у других бериллидов. В работе<sup>96</sup> определены теплоты образования всех бериллидов, указанных на диаграмме рис. 9, и температурная зависимость коэффициентов диффузии Be в Nb с образованием бериллидных фаз. Сводка свойств бериллидов ниобия дана в табл. 7.

Бериллиды ниобия можно получить методами порошковой металлургии<sup>59, 91</sup>, причем в работе<sup>91</sup> спекание смесей порошков проводили при  $1000^\circ$  в защитной среде расплавленного хлористого натрия в продолжение от 5 до 24 часов с последующим длительным (10 суток) отжигом при  $400^\circ$ . Однако более принято получать их сплавлением компонентов, например, в высокочастотной печи в среде аргона<sup>98</sup>.

**Бериллиды тантала.** Исследование сплавов тантала с бериллием было начато в работе<sup>11</sup>, а позднее Гладышевский и Крипакевич<sup>100</sup> установили существование соединения  $\text{TaBe}_{12}$ , имеющего тетрагональную структуру типа  $\text{ThMn}_{12}$  ( $a=7,322$ ;  $c=4,247$  кХ); одновременно это же соединение было установлено в работе<sup>92</sup>. Далее, в работах<sup>58, 65, 179</sup> были установлены соединения  $\text{Ta}_2\text{Be}$ ,  $\text{TaBe}_2$ ,  $\text{Ta}_3\text{Be}_2$ ,  $\text{TaBe}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$ . Наиболее хорошо изучены свойства высших бериллидов  $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$  и  $\text{TaBe}_{21}$ —тугоплавких соединений с т. пл.  $1900$ — $2000^\circ$ , стойких против окисления; при этом, в отличие от бериллидов циркония и ниобия, бериллиды тантала

Свойства бериллидов ниобия

ТАБЛИЦА 7

Свойство	Бериллид			
	NbBe <sub>2</sub>	NbBe <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	NbBe <sub>12</sub>
Содержание Be, вес. %	16,2	32,7	45,3	54,0
Структура	гексаг.	гексаг.	ромбоздр.	тетраг.
Структурный тип	—	—	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	ThMn <sub>12</sub>
Параметры решетки, Å				
$a$	4,465 <sup>94</sup>	—	5,599 <sup>93</sup>	7,376 <sup>92</sup>
$c$	7,302	—	$\alpha=82,84^\circ$	4,258
$c/a$	0,628	—	—	0,577
Плотность, $\text{г/см}^3$	2080 <sup>97</sup>	$\sim 1900$ <sup>97</sup>	3,28 <sup>98</sup>	2,88 <sup>92</sup>
Температура плавления, °С			1750 <sup>97</sup> *	1650 <sup>97</sup>
Теплота образования, ккал/моль	$14,6 \pm 1,9$ <sup>97</sup>	$46,4 \pm 3,8$ <sup>87</sup>	$20,5 \pm 2$ <sup>87</sup> *	$29,8 \pm 9,6$ <sup>97</sup>
Уд. теплоемкость, кал/г·град				
538°	—	—	—	0,39 <sup>79</sup>
1482°	—	—	—	0,44 <sup>79</sup>
Теплопроводность, кал/см·сек·град				
760°	—	—	0,0778 <sup>79</sup>	0,0723 <sup>79</sup>
1482°	—	—	0,0819 <sup>79</sup>	0,0785 <sup>79</sup>
Коэффициент термического расширения (27—1510°), град <sup>-1</sup> ( $\times 10^6$ )	—	—	8,83 <sup>79</sup>	9,36 <sup>79</sup>
Удельное электросопротивление, $\text{мком}\cdot\text{см}$				
27°	—	—	—	55,6 <sup>79</sup>
649°	—	—	—	166,7 <sup>79</sup>
1260°	—	—	—	$\sim 200$ <sup>79</sup>
Микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
—	—	—	1400 <sup>96</sup>	1200 <sup>96</sup>
—	—	—	1430 <sup>98</sup>	1900 <sup>98</sup>
—	—	—	1000 <sup>57</sup>	1200 <sup>59</sup>
—	—	—	—	1100 <sup>51</sup>
—	—	—	1060 <sup>98</sup>	$\sim 480$ <sup>98</sup>
—	—	—	1000 <sup>79</sup>	500 <sup>79</sup>
Твердость по Кнупу (50 г), $\text{кг}/\text{мм}^2$	—	—		
Твердость по Виккерсу	—	—		
Модуль Юнга, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
20°	—	—	30100 <sup>79</sup>	33000 <sup>79</sup>
871°	—	—	$\sim 28000$ <sup>79</sup>	28000 <sup>79</sup>
1260°	—	—	15500 <sup>59</sup>	21100 <sup>59</sup>
1370°	—	—	$\sim 17500$ <sup>79</sup>	17500 <sup>79</sup>
1510°	—	—	9800 <sup>59</sup>	14800 <sup>59</sup>
Предел прочности при изгибе, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
20°	—	—	21,7 <sup>79</sup>	43,4 <sup>79</sup>
982°	—	—	24,5 <sup>79</sup>	10,5 <sup>79</sup>
1260°	—	—	49,1 <sup>79</sup>	34,5 <sup>79</sup>
1370°	—	—	27,4 <sup>59</sup>	26,3 <sup>59</sup>
1510°	—	—	44,2 <sup>79</sup>	31,5 <sup>79</sup>
—	—	—	26,4 <sup>59</sup>	25,4 <sup>59</sup>
—	—	—	25,2 <sup>79</sup>	13,4 <sup>79</sup>
—	—	—	11,5 <sup>59</sup>	14,3 <sup>59</sup>
Удлинение при изгибе, %				
20°	—	—	0,1 <sup>79</sup>	0,1 <sup>79</sup>
871°	—	—	0,45 <sup>79</sup>	0,1 <sup>79</sup>
1370°	—	—	2,0 <sup>79</sup>	1,0 <sup>79</sup>
1510°	—	—	$\sim 7$ <sup>79</sup>	2,2 <sup>79</sup>
Предел пропорциональности, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
1260°	—	—	6,6 <sup>59</sup>	—
1370°	—	—	2,5 <sup>59</sup>	—
Предел прочности при сжатии, $\text{кг}/\text{мм}^2$				
20°	—	—	—	140 <sup>79</sup>
871°	—	—	—	91 <sup>79</sup>
1370°	—	—	—	56 <sup>79</sup>
Ударная вязкость, $\text{кг}/\text{см}$				
20°	—	—	—	$<1,15$ <sup>59</sup>
1260°	—	—	—	0,115 <sup>57</sup>
			—	27,6 <sup>85</sup>

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Свойство	Бериллид			
	NbBe <sub>2</sub>	NbBe <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	NbBe <sub>12</sub>
Глубина окисления за 100 час., мм				
1370°	—	—	0,01525 <sup>79</sup>	0,0229 <sup>79</sup>
1482°	—	—	0,0483 <sup>79</sup>	0,0508 <sup>79</sup>
Привес при окислении при 1260° в продолжение 100 час, кг/см <sup>2</sup>	—	—	2,6 <sup>70</sup>	1,7 <sup>70</sup>

\* Для «NbBe<sub>5</sub>».

ТАБЛИЦА 8

## Свойства высших бериллидов tantalа

Свойство	Бериллид	
	Ta <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	TaBe <sub>12</sub>
Содержание Be, вес. %	29,7	37,6
Структура	ромбоздр.	тетраг.
Структурный тип	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	ThMn <sub>12</sub>
Параметры решетки, Å		
a	7,388 <sup>58,65</sup>	7,334 <sup>92,100</sup>
c	10,74	4,267
c/a	1,458	0,582
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,05 <sup>79</sup>	4,48 <sup>92</sup>
Температура плавления, °С	1988 <sup>79</sup> 1980 <sup>59</sup>	1850 <sup>59,79</sup>
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	1120 <sup>58,79</sup>	—
Твердость, по Виккерсу H <sub>v</sub> (нагрузка 2,5 кг)	1120 <sup>79</sup>	729 <sup>79</sup>
Модуль Юнга, кг/мм <sup>2</sup>		
20°	35000 <sup>79</sup>	18900 <sup>79</sup>
871°	~28000 <sup>79</sup>	23200 <sup>79</sup>
1260°	12000 <sup>59</sup>	16900 <sup>59</sup>
1370°	~14000 <sup>79</sup>	23800 <sup>79</sup>
1510°	9100 <sup>59</sup>	9800 <sup>59</sup>
1510°	7000 <sup>59</sup>	7000 <sup>59</sup>
Предел прочности при изгибе, кг/мм <sup>2</sup>		
20°	21,0 <sup>79</sup>	21,7 <sup>79</sup>
982°	28,1 <sup>79</sup>	—
1260°	54,7	37,2 <sup>79</sup>
1370°	39,3 <sup>79</sup>	30,2 <sup>79</sup>
1480°	—	25,3—37,4 <sup>59</sup> *
1510°	24,6 <sup>79</sup>	4,5 **
Удлинение при изгибе, %		
20°	0,4 <sup>79</sup>	0,4 <sup>79</sup>
871°	0,2 <sup>79</sup>	0,1 <sup>79</sup>
1371°	2,6 <sup>79</sup>	1,1 <sup>79</sup>
1510°	~5 <sup>79</sup>	2,6 <sup>79</sup>
Предел пропорциональности, кг/мм <sup>2</sup>		
1370°	—	2,5—13,0 <sup>59</sup>
1510°	—	2,5 <sup>59</sup>
Предел прочности при сжатии, кг/мм <sup>2</sup>		
20°	—	~105 <sup>79</sup>
871°	—	133 <sup>79</sup>
Глубина окисления за 100 час., мм		
1371°	0,0076 <sup>79</sup>	0,0127 <sup>79</sup>
1482°	0,0229 <sup>79</sup>	0,0229 <sup>79</sup>
1649°	0,0763 <sup>82 ***</sup>	—
704°	0,00025 <sup>82</sup>	—
871°	0,00125 <sup>82</sup>	—

ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

Свойство	Бериллид	
	Ta <sub>2</sub> Be <sub>17</sub>	TaBe <sub>12</sub>
Привес при окислении при 1260° в продолжение 100 час., мг/см <sup>2</sup>	—	18,0 <sup>70</sup>
Давление пара ( $\times 10^3$ ) мм рт. ст.		
1260°	1,7 <sup>82</sup>	—
1266°	5,6 <sup>82</sup>	—
1371°	5,2 <sup>82</sup>	—
Удельная теплоемкость, кал/г·град		
538°	0,22 <sup>79</sup>	0,27 <sup>79</sup>
1482°	0,26 <sup>79</sup>	0,30 <sup>79</sup>
Теплопроводность, кал/сек·см·град		
760°	0,0715 <sup>78</sup>	0,0732 <sup>79</sup>
1482°	0,0781 <sup>79</sup>	0,0897 <sup>79</sup>
Коэффициент термического расширения (27—1510°), град <sup>-1</sup> ( $\times 10^6$ )	8,72 <sup>79</sup>	8,42 <sup>79</sup>
Удельное электросопротивление, мкм·см		
27°	—	43,5 <sup>79</sup>
649°	—	111,2 <sup>79</sup>
1260°	—	133,4 <sup>79</sup>

\* Для крупности зерен 12 м.

\*\* Для зерен 45 м.

\*\*\* 10 час.

ТАБЛИЦА 9  
Свойства бериллидов хрома

Свойство	Бериллид	
	CrBe <sub>2</sub>	CrBe <sub>12</sub>
Содержание Be, вес. %	25,8	68,1
Структура	гексаг.	тетраг.
Структурный тип	MgZn <sub>2</sub>	ThMn <sub>12</sub>
Параметры решетки, Å		
<i>a</i>	4,259 <sup>101</sup>	7,234 <sup>89—91</sup>
<i>c</i>	6,975	4,176
<i>c/a</i>	1,638	0,577
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,34 <sup>59</sup>	2,44 <sup>89</sup> —2,51 <sup>91</sup>
Температура плавления, °С	1845 <sup>101</sup> 1840 <sup>59</sup>	—
Коэффициент излучения ( $\lambda=65\text{ }\mu$ 800—1800°)	0,76 <sup>73</sup>	—
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	1288 <sup>59</sup>	—
Привес при окислении при 1260° в продолжение 100 час., мг/см <sup>2</sup>	2,4 <sup>70</sup>	—

не обнаруживают эффекта катастрофического понижения стойкости против окисления в области средних температур<sup>79</sup>. При высоких температурах Ta<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> имеет давление пара того же порядка, что и металлический бериллий<sup>82</sup>. Данные о свойствах низших бериллидов тантала ограничиваются сведениями об их кристаллической структуре<sup>65</sup>. TaBe<sub>2</sub> имеет кубическую решетку с параметром *a*=6,51 Å, Ta<sub>3</sub>Be<sub>2</sub>—тетрагональную с *a*=6,5, *c*=3,32 Å, TaBe<sub>3</sub>—ромбоэдрическую с *a*=4,53, *c*=20,95 Å. Т. пл. TaBe<sub>2</sub> 1845°, плотность 9,79 г/см<sup>3</sup><sup>57</sup>. Свойства высших бериллидов тантала приведены в табл. 8, диаграмма системы Ta—Be не изучена.

Бериллиды тантала получают преимущественно методами порошковой металлургии<sup>59, 100</sup>.

### Г. Бериллиды металлов VIa подгруппы

**Бериллиды хрома.** Диаграмма системы Cr—Be построена Эдвардсом и Джонстоном<sup>101</sup> до содержания 30 вес. % Be и показывает наличие бериллида состава  $\text{CrBe}_2$  (рис. 10), который уже ранее был установлен и рентгенографически идентифицирован<sup>23, 102</sup>.  $\text{CrBe}_2$  — фаза переменного состава, гомогенная, по данным<sup>91</sup>, в области, по крайней мере, от 70,9 до 77,5 ат. % Be. В работах<sup>90-92</sup> было установлено второе соединение —  $\text{CrBe}_{12}$ , существующее в узкой области концентраций при содержании бериллия, близком к 92 ат. %<sup>91</sup>. Это соединение на диаграмме рис. 10 обозначено символом X. Данные о свойствах бериллидов хрома приведены в табл. 9. Получение бериллидов хрома производили сплавлением компонентов в среде чистого аргона<sup>91, 101</sup>, они могут успешно получаться также методами порошковой металлургии<sup>59</sup>.

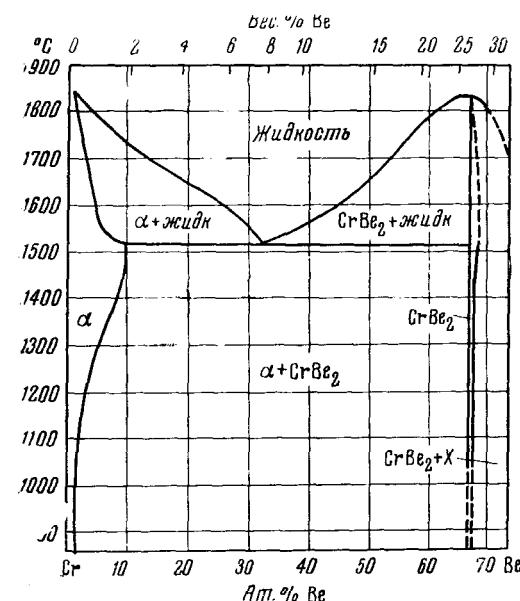


Рис. 10. Диаграмма системы хром — бериллий

вание двух соединений:  $\text{MoBe}_2$ <sup>23, 103</sup> и в работе<sup>103</sup> приписывали состав  $\text{MoBe}_{13}$ , что позже опровергли Ройхле и Батфельдер<sup>104</sup>, а также Гладышевский и Крипякевич<sup>100</sup>, которые под-

**Бериллиды молибдена.** Диаграмма системы Mo—Be построена только для богатой молибденом части (до 7 вес. % Be)<sup>1</sup>. В системе достаточно надежно установлено существование  $\text{MoBe}_{12}$ <sup>89, 91, 100, 104</sup>, последнему

ТАБЛИЦА 10

Свойства бериллидов молибдена

Свойство	Бериллид	
	$\text{MoBe}_2$	$\text{MoBe}_{12}$
Содержание Be, вес. %	17,4	53,2
Структура	гексаг.	тетраг.
Структурный тип	$\text{MgZn}_2$	$\text{ThMn}_2$
Параметры решетки, Å		
$a$	4,442 <sup>103</sup>	7,271 <sup>104</sup>
$c$	7,356	4,234
$c/a$	1,658	0,585
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	5,92 <sup>103</sup> 6,12 <sup>59</sup>	3,02 <sup>59</sup> —
Температура плавления, °C	1840 <sup>59</sup>	~1700 <sup>59</sup>
Микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2$	—	950 <sup>57, 60</sup>
Модуль Юнга, $\text{кг}/\text{мм}^2$		
1260°	—	10500 <sup>59</sup>
1370°	—	8400 <sup>59</sup>
1510°	—	700 <sup>59</sup>
Привес при окислении при 1260° в продолжение 100 час., $\text{мг}/\text{см}^2$	2,6	—

твердили состав  $\text{MoBe}_{12}$ . Кроме того, в работе<sup>58</sup> указано соединение  $\text{Mo}_3\text{Be}$ , имеющее кубическую структуру типа  $\text{O}_h^3$  с  $a=4,89$  Å, а также богатое бериллием соединение  $\text{MoBe}_{20}$  со структурой  $\text{O}_h^7$  ( $\text{T}_h^7$ ) и  $a=11,64$  Å. Последующим исследованием<sup>105</sup> существование этой фазы было подтверждено, однако состав ее описан формулой не  $\text{MoBe}_{20}$ , а  $\text{MoBe}_{22}$ , структура фазы типа  $\text{ZrZn}_{22}$ , параметр  $a=11,634$  Å. Соединения  $\text{Mo}_3\text{Be}$  и  $\text{MoBe}_{22}$  почти не изучены, поэтому в табл. 10 приведены свойства только фаз  $\text{MoBe}_2$  и  $\text{MoBe}_{12}$ .

Получение бериллидов молибдена можно производить сплавлением компонентов в высокочастотной печи под аргоном в тиглях из  $\text{BeO}$ <sup>100</sup>, а также металлокерамическим методом<sup>59</sup>. В работе<sup>106</sup> была исследована реакционная диффузия бериллия в молибден, и показано, что при этом образуются фазы  $\text{MoBe}_2$ ,  $\text{MoBe}_{12}$  и  $\text{MoBe}_{22}$ , причем до  $1000^\circ$  образуется преимущественно  $\text{MoBe}_2$ , от  $1000$  до  $1150^\circ$  — смеси  $\text{MoBe}_2$  и  $\text{MoBe}_{12}$ , а при более высоких температурах появляется фаза  $\text{MoBe}_{22}$ , причем слои на молибдене состоят последовательно из бериллидных фаз от низших бериллидов к высшим; диффузия проходит преимущественно через бериллидные слои.

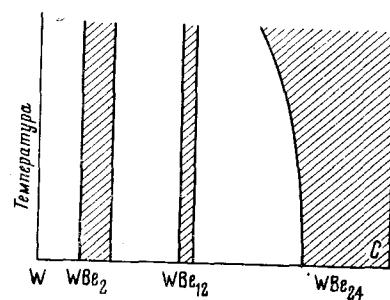


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы вольфрам — бериллий

Свойства бериллидов вольфрама

Свойство	Бериллид		
	$\text{WBe}_2$	$\text{WBe}_{12}$	$\text{WBe}_{22}$
Содержание Be, вес. %	8,95	37,3	52,4
Структура	гексаг.	тетраг.	куб.
Структурный тип	$\text{MgZn}_2$	$\text{ThMn}_{12}$	$\text{ZrZn}_{22}$
Параметры решетки, Å			
$a$	4,446 <sup>23</sup>	7,362 <sup>92</sup>	11,631 <sup>58,105</sup>
$c$	7,289	4,216	—
$c/a$	1,63	0,573	—
Плотность, $\text{г/см}^3$		4,25 <sup>92</sup>	
Микротвердость, $\text{кг/мм}^2$	2188 <sup>107</sup>	1145 <sup>107</sup>	1080 <sup>107</sup> *

\* Для « $\text{WBe}_{24}$ ».

**Бериллиды вольфрама.** В системе вольфрам — бериллий, аналогично системе  $\text{Mo} — \text{Be}$ , установлено существование с достаточной достоверностью бериллидных фаз  $\text{WBe}_2$ <sup>23, 91, 178</sup>,  $\text{WBe}_{12}$ <sup>91, 62, 100</sup> и  $\text{WBe}_{22}$ <sup>58, 105</sup>, основные свойства которых приведены в табл. 11. В работе<sup>107</sup> была исследована термодиффузия в системе  $\text{W} — \text{Be}$ , при которой установлено образование трех фаз:  $\text{WBe}_2$ ,  $\text{WBe}_{12}$  и  $\text{WBe}_{24}$ ; последняя, очевидно, идентична хорошо идентифицированной рентгенографически фазе  $\text{WBe}_{22}$ . По этим данным, все три фазы обладают областями гомогенности: наиболее широкой — фаза « $\text{WBe}_{24}$ », более узкой —  $\text{WBe}_2$  и наиболее узкой —  $\text{WBe}_{12}$  (рис. 11). Приближенно вычислены температурные зависимости коэффициента диффузии в каждой фазе:

$$D_{\text{WBe}_2} = 1,10 \cdot 10^{-4} \exp(-3315/RT),$$

$$E_{\text{WBe}_{12}} = 2,36 \exp(-66950/RT),$$

$$D_{\text{WBe}_{24}} = 1,175 \cdot 10^{-3} \exp(-33800/RT).$$

По данным <sup>20</sup>, при нагревании спрессованной смеси порошков вольфрама и бериллия взаимодействие между ними с образованием химических соединений начинается при  $880^\circ$ ; при диффузионном взаимодействии порошка Ве с компактным металлом при  $1100^\circ$  в течение 4 час. образуются все бериллидные фазы <sup>107</sup>.

#### Д. Бериллиды VIIa подгруппы

**Бериллиды марганца.** Растворимость бериллия в марганце мала <sup>11, 108</sup>. Согласно работам <sup>23</sup> и <sup>93</sup> существует бериллид  $MnBe_2$  переменного состава со структурой типа  $MgZn_2$ ; этот структурный тип подтвердили также Юм-Розери и Райннер <sup>109</sup>. Второе соединение, по данным <sup>89, 91</sup>, имеет состав  $MnBe_8$  (при  $400^\circ$ ) с областью гомогенности, расширяющейся с температурой (при  $1100^\circ$  эта область простирается от  $MnBe_3$  до  $MnBe_{13}$ ); этот бериллид имеет кубическую решетку типа  $MnCu_2$ . Батхельдер и Ройхле <sup>92</sup> установили наличие третьего бериллида  $MnBe_{12}$ .

В работе <sup>20</sup> указано, что взаимодействие между спрессованными порошками марганца и бериллия начинается при  $800^\circ$ ; в работе <sup>91</sup> бериллиды  $MnBe_2$  и  $MnBe_8$  получали сплавлением компонентов в кварцевом контейнере в среде аргона. Данные о свойствах бериллидов марганца сведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

## Свойства бериллидов марганца

Свойство	Бериллид		
	$MnBe_2$	$MnBe_8$	$MnBe_{12}$
Содержание Be, вес. %	25,4	55,9	66,8
Структура	гексаг.	куб.	тетраг.
Структурный тип	$MgZn_2$	$MgCu_2$	$ThMn_{12}$
Параметры решетки, Å			
$a$	4,239 <sup>23</sup>	5,931 <sup>91</sup>	7,276 <sup>92</sup>
$c$	6,923	—	4,256
$c/a$	1,632	—	0,585
Плотность, $g/cm^3$	—	—	2,40 <sup>92</sup>

**Бериллиды технеция.** Сведения о бериллидах технеция отсутствуют.

**Бериллиды рения.** Согласно Миши <sup>23</sup>, в системе рений — бериллий существует соединение  $ReBe_2$ ; в работе <sup>58</sup> установлена богатая бериллием фаза, которой приписан состав  $ReBe_{20}$ . Очевидно, что истинный состав этой фазы  $ReBe_{22}$ , аналогично соответственным фазам молибдена и вольфрама <sup>105</sup>, структура кубическая типа  $ZrZn_{22}$ , параметр решетки, по данным <sup>58</sup>,  $a=11,64$  Å.

Состав фазы  $ReBe_{22}$  был установлен в работе <sup>110</sup>, этот бериллид приготавляли нагреванием смесей порошков рения и бериллия (в стехиометрическом отношении) в тиглях из  $BeO$  при  $1650^\circ$  в течение  $\sim 5$  мин. в аргоне при давлении 0,5 атм. Параметр решетки  $a=11,561$  Å. Атомы бериллия образуют в этом бериллиде сложные каркасные конфигурации.

Бериллид  $ReBe_2$  имеет гексагональную решетку типа  $MgZn_2$  с  $a=4,354$ ,  $c=7,101$  Å,  $c/a=1,631$  <sup>23</sup>.  $ReBe_2$  приготавляется нагреванием спрессованных порошков компонентов в среде аргона при  $1200^\circ$ , а плавится при температуре выше  $2000^\circ$ . Коэффициент излучения  $ReBe_2$  при  $800-1600^\circ$  ( $\lambda=650$  мкм) равен 0,80 <sup>73</sup>.

## Е. Бериллиды металлов VIII группы

## 1. Бериллиды металлов группы железа

**Бериллиды железа.** Диаграмма состояния системы железо — бериллий, по данным<sup>111, 112</sup>, показана на рис. 12. В системе установлено существование трех бериллидов:  $\text{FeBe}_2$ <sup>113, 114</sup>,  $\text{FeBe}_5$ <sup>113, 114</sup> и  $\text{FeBe}_{12}$ <sup>92, 114</sup>. Бериллид  $\text{FeBe}_2$  обладает высокой твердостью и является ферромагнетиком<sup>112</sup> с точкой Кюри при  $643^\circ$ .

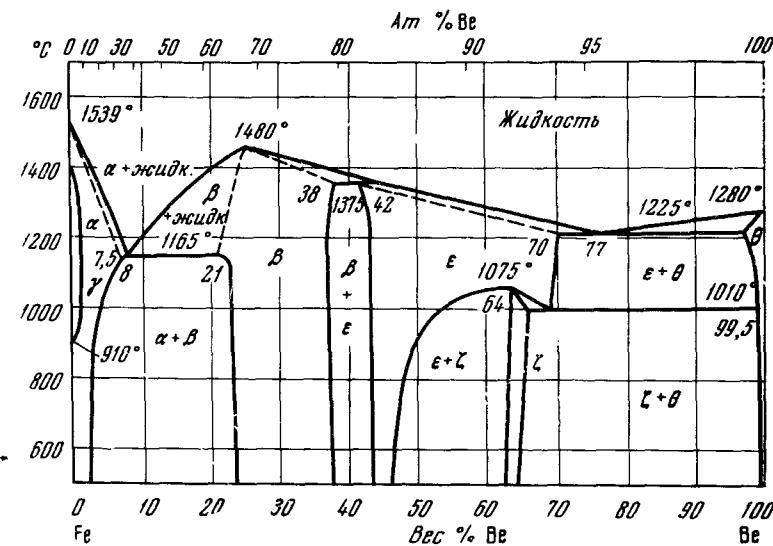


Рис. 12. Диаграмма системы железо — бериллий

Фазы  $\text{FeBe}_2$  и  $\text{FeBe}_5$ , по данным <sup>114</sup>, имеют широкую область гомогенности, фаза  $\text{FeBe}_{12}$ , по прежним данным <sup>114</sup>, имеет состав  $\text{FeBe}_{12}$  и гексагональную структуру, однако в работе <sup>92</sup> окончательно подтвержден ее состав  $\text{FeBe}_{12}$  и тетрагональная объемноцентрированная структура.

Основные данные о свойствах бериллидов железа сведены в табл. 13. Максимальная растворимость Fe в Be равна 0,0092 ат. % (5,46 вес. %) при эвтектической температуре 1225°<sup>115</sup>.

ТАБЛИЦА 13

### Свойства берилидов железа

Свойство	Бериллид		
	FeBe <sub>2</sub>	FeBe <sub>5</sub>	FeBe <sub>12</sub>
Содержание Be, вес. %	24,5	44,6	66,3
Структура	гексаг.	куб.	тетраг.
Структурный тип	MgZn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	ThMn <sub>12</sub>
Параметры решетки, Å			
$a$	4,242 <sup>113</sup>	5,878 <sup>113</sup>	7,253 <sup>92</sup>
$c$	6,834	—	4,232
$c/a$	1,62	—	0,583
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,65 <sup>113</sup>	3,272 <sup>114</sup>	2,45 <sup>89</sup>
Температура плавления, °С	1480 <sup>111,112</sup>	~1375 <sup>111,112</sup>	~1300 <sup>111,112,114</sup>

*Бериллиды кобальта.* После работы Кёстера и Шмидта<sup>116</sup>, разработавших участок диаграммы Со—Ве до 10 вес. % Ве, полную диаграмму этой системы предложили Вентурелло и Бурдезе<sup>117</sup> (рис. 13). В соответствии с этой диаграммой, в системе существуют соединения

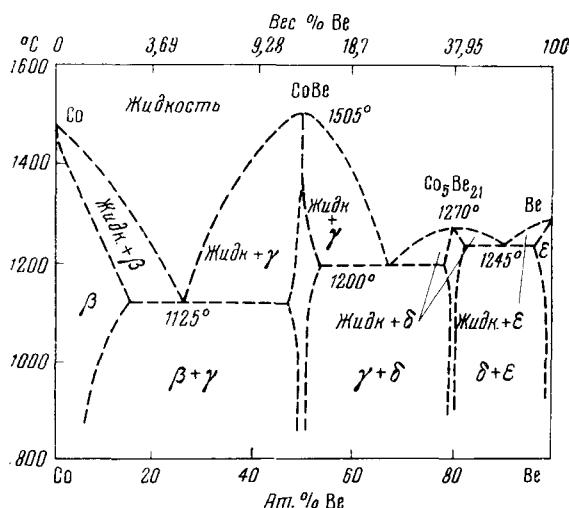


Рис. 13. Диаграмма системы кобальт — бериллий

При нагревании смесей порошков бериллия и кобальта взаимодействие между ними начинается при  $670^{\circ}$ <sup>20</sup>.

ТАБЛИЦА 14

## Свойства бериллидов кобальта

Свойство	Бериллид		
	CoBe	CoBe <sub>5</sub>	CeBe <sub>12</sub>
Содержание Be, вес. %	13,26	43,4	65,1
Структура	куб. о. ц. CsCl	куб. г. ц. MgCu <sub>2</sub>	тетраг. ThMn <sub>12</sub>
Структурный тип			
Параметры решетки, Å			
$a$	2,615 <sup>118</sup>	5,852 <sup>92</sup>	7,237 <sup>92</sup>
$c$	—	—	4,249
$c/a$	—	—	0,587
Плотность, г/см <sup>3</sup>	—	—	2,49 <sup>92</sup>
Температура плавления, °C	1505	— *	—

\* Температура плавления фазы « $\text{Co}_5\text{Be}_{21}$ » по данным <sup>117</sup> равна 1270°.

*Бериллиды никеля.* Система бериллий — никель многократно исследовалась<sup>1, 15, 16</sup>; диаграмма ее дана в наиболее полном виде Яном<sup>119</sup> (рис. 14). Согласно этой диаграмме, в системе существуют соединения NiBe и Ni<sub>5</sub>Be<sub>21</sub>, обладающие не очень широкими областями гомогенности и плавящиеся конгруэнтно. Максимальная растворимость Ni в Be составляет 4,93 ат. % при эвтектоидной температуре 1065<sup>115</sup>. Существование соединения Ni<sub>5</sub>Be<sub>21</sub>, вероятно, как и аналогичного соединения в системе Co — Be, может быть взято под сомнение, однако исследования в этом направлении не проводились, и пока должна быть принята фаза

этого состава. Структуры NiBe и  $\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$  исследовали Миш<sup>113</sup> и Лозана и Гориа<sup>120</sup>, причем наиболее достоверными данными о параметрах решетки считаются данные последних<sup>1</sup>. Фаза NiBe ответственна за дисперсионное твердение при старении сплавов Ni — Be<sup>121</sup>. Сплавы бериллия с никелем приготавливают сплавлением в среде инертных газов или

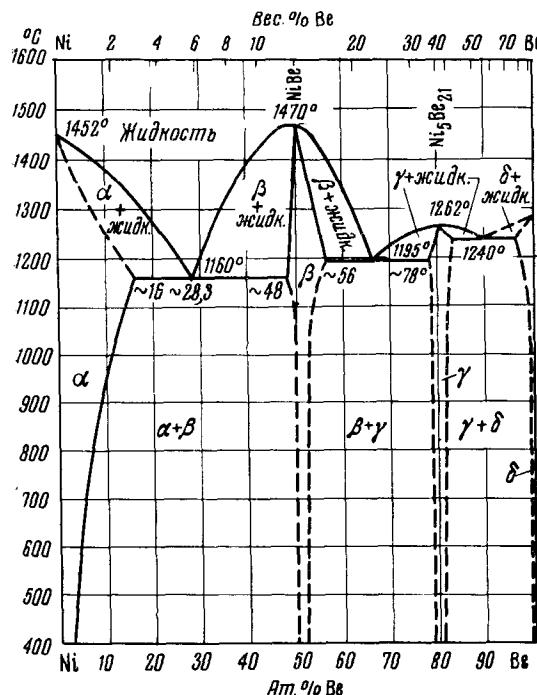


Рис. 14. Диаграмма системы никель — бериллий

под слоем флюса в тиглях из  $\text{BeO}$  или  $\text{MgO}$ <sup>15</sup>; по данным<sup>20</sup>, взаимодействие между порошками никеля и бериллия начинается при  $732^\circ$ . Свойства бериллидов никеля сведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15  
Свойства бериллидов никеля

Свойство	Бериллид	
	NiBe	$\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$
Содержание Be, вес. %	13,31	39,21
Структура	куб. о. ц.	куб.
Структурный тип	CsCl	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ-латунь)
Параметры решетки, Å	$2,621^{120}$ $1472^{113}$	$7,625^{120}$ $1262^{113}$
Температура плавления, °C		

## 2. Бериллиды металлов группы платины

**Бериллиды рутения.** Установлено существование  $\text{RuBe}_2^{23}$ , однако точный состав и структура этого соединения не определены. В работе<sup>119</sup> обнаружено соединение  $\text{Ru}_3\text{Be}_{17}$ , полученное нагреванием смеси порошков рутения и бериллия в тигле из  $\text{BeO}$  в среде аргона при  $1480^\circ$ . Для

этого соединения установлена кубическая гранецентрированная решетка с  $a=11,337$  Å; оно изоморфно соответствующему соединению осмия. Температура плавления приближенно установлена равной  $1635^\circ$ <sup>122</sup>.

**Бериллиды родия.** Миш<sup>23</sup> указала на возможность наличия соединения  $\text{RhBe}_2$  или другого с атомным отношением  $\text{Rh}:\text{Be}$ , равным 1:2, его рентгенограмма аналогична рентгенограмме  $\text{IrBe}_2$ .

**Бериллиды палладия.** Диаграмма системы палладий — бериллий по данным<sup>22</sup> показана на рис. 15. Число бериллидов в этой системе велико — между палладием и соединением  $\text{PdBe}$  существуют 5 бериллидов, кроме того между  $\text{PdBe}$  и бериллием также существуют по мень-

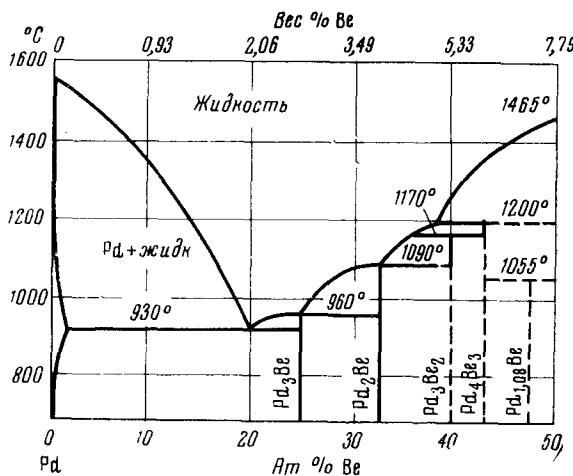


Рис. 15. Участок диаграммы системы палладий — бериллий

шей мере два соединения:  $\text{PdBe}_5$  и  $\text{PdBe}_{12}$ . По данным Миш<sup>23</sup>,  $\text{PdBe}$  имеет упорядоченную структуру  $\text{CsCl}$  с параметром  $a=2,813$  кÅ; эти данные подтвердили Белов<sup>123</sup>. Для  $\text{PdBe}_5$  установлена кубическая гранецентрированная структура типа  $\text{MgCu}_2$  (подобно  $\text{FeBe}_5$ <sup>23, 24</sup>) с параметром  $a=5,969$  Å<sup>24</sup>, пикнометрическая плотность 4,56, рентгеновская 4,62 г/см<sup>3</sup>,  $\text{PdBe}_5$  не обнаружил сверхпроводимости до  $0,30^\circ$  К. В работе<sup>24</sup> сообщается еще об одной фазе  $\text{PdBe}_{12}$ , изоморфной  $\text{MoBe}_{12}$ , с объемноцентрированной тетрагональной решеткой с  $a=7,271$  Å,  $c=4,251$  Å,  $c/a=0,585$ , рентгеновская плотность 3,18 г/см<sup>3</sup>. Температуры плавления, по данным<sup>22</sup>:  $\text{Pd}_3\text{Be}$  960°,  $\text{Pd}_2\text{Be}$  1090°,  $\text{Pd}_3\text{Be}_2$  1250°,  $\text{Pd}_4\text{Be}_3$  1330°,  $\text{Pd}_{13}\text{Be}_{12}$  1450° и  $\text{PdBe}$  1465°.

**Бериллиды осмия.** По Миш<sup>23</sup>, осмий образует с бериллием соединение  $\text{OsBe}_2$ .

**Бериллиды иридия.** По тем же данным<sup>23</sup>, существует соединение  $\text{IrBe}_2$ , структура которого не установлена.

**Бериллиды платины.** Платина образует с бериллием соединения  $\text{Pt}_{15}\text{Be}$  и  $\text{PtBe}_{12}$ . Соединение  $\text{Pt}_{15}\text{Be}$  было обнаружено в работе<sup>124</sup> и получалось восстановлением смеси окиси бериллия с порошком платины при  $1150^\circ$ ; оно имеет гексагональную структуру с  $a=22,13$ ,  $c=27,12$  Å. Соединение  $\text{PtBe}_{12}$ , по данным<sup>24</sup>, имеет гранецентрированную тетрагональную структуру типа  $\text{MoBe}_{12}$  с  $a=7,237$ ,  $c=4,252$ ,  $c/a=0,588$ , рентгеновская плотность 4,53 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, в той же работе<sup>24</sup> указано на возможность существования бериллида  $\text{PtBe}_5$  с гранецентрированной

кубической решеткой и параметром  $a=6,004$  Å. По старым данным<sup>23</sup>, существует также фаза  $\text{Pt}_5\text{Be}_{21}$  со структурой деформированной  $\gamma$ -латуни (тип  $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ). Однако наиболее вероятно и надежно установлено существование бериллидов  $\text{Pt}_{15}\text{Be}$  и  $\text{PtBe}_{12}$ .

### Ж. Бериллиды актинидов

**Бериллиды тория.** Диаграмма системы торий — бериллий, ранее разработанная лишь частично<sup>1</sup>, в последнее время существенно дополнена в работе<sup>125</sup> (рис. 16). В этой системе существует соединение  $\text{ThBe}_{13}$  (92, 86 ат.-% Be), ранее обнаруженное Бенцингером и Рундлем<sup>40</sup>. В рабо-

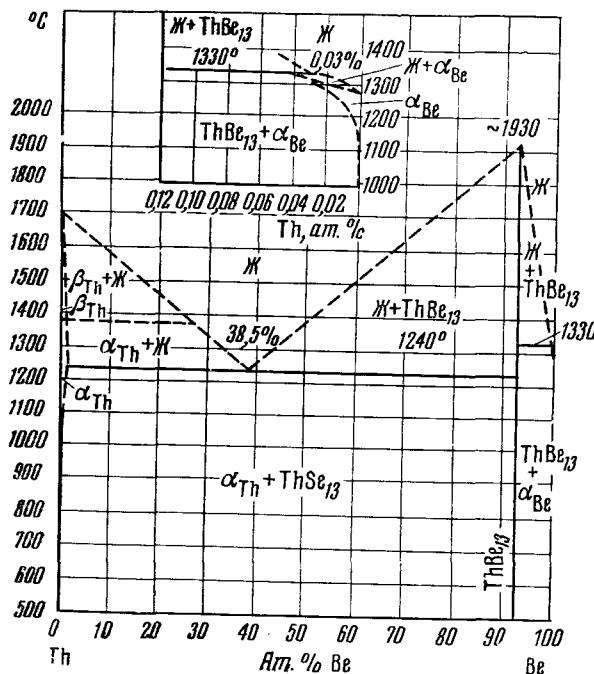


Рис. 16. Диаграмма системы торий — бериллий

те<sup>125</sup> оно, как и другие сплавы системы, получалось сплавлением 99,3%-ного бериллия с 99,7%-ным торием в дуговой печи с вольфрамовым электродом и медным охлаждаемым поддоном в среде химически чистого аргона. Это соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку (тип  $\text{NaZn}_{13}$ ) с  $a=10,395$  Å<sup>40</sup> (по данным<sup>125</sup>,  $a=10,383$  Å); структура  $\text{ThBe}_{13}$  подтверждена также в работе<sup>126</sup>.  $\text{ThBe}_{13}$  плавится при температуре  $\sim 1930^{\circ}$ <sup>125</sup>, имеет хорошую стойкость против окисления в токе сухого воздуха<sup>79</sup>. Микротвердость  $\text{ThBe}_{13}$ , по данным<sup>125</sup>, составляет  $\sim 950$  кг/мм<sup>2</sup>. Взаимодействие между спрессованными порошками бериллия и тория начинается при  $705^{\circ}$ <sup>20</sup>.

**Бериллиды урана.** Диаграмма системы уран — бериллий разработана в основном Бюззардом<sup>127</sup> и в интерпретации<sup>16</sup> показана на рис. 17. В системе обнаружено соединение  $\text{UBe}_{13}$  с кубической гранецентрированной решеткой типа  $\text{NaZn}_{13}$ . Взаимодействие между ураном и бериллием в форме спрессованных порошков начинается при  $355^{\circ}$ <sup>20</sup>; соединение  $\text{UBe}_{13}$  может быть выделено из богатых ураном сплавов электролитическим растворением в 10%-ной хромовой кислоте.

Однако основными методами получения  $UBe_{13}$  являются способы порошковой металлургии и индукционной вакуумной плавки<sup>128</sup>. В первом случае используются уран, либо гидрид урана  $UH_3$  и бериллиевый порошок, смеси которых спекаются при 950—1050° (в случае спекания порошков тонкодисперсного урана и бериллия в среде чистого водорода

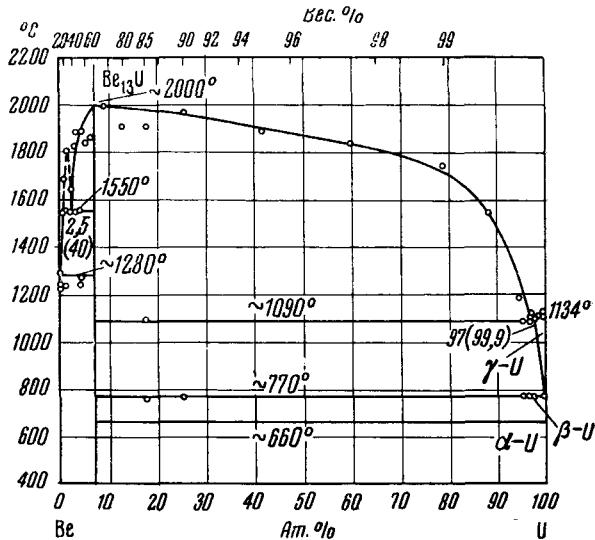


Рис. 17. Диаграмма системы уран — бериллий

температура спекания обычно составляет 1300, а иногда и до 1550°). В случае вакуумной индукционной плавки она осуществляется при 1130° (в кварцевом контейнере в среде аргона с давлением 1 атм) с последующим добавлением избытка 10% Be (для компенсации потерь бериллия за счет испарения) и коротким гомогенизирующим отжигом при 1200—1300°<sup>128</sup>. Для приготовления компактных изделий из  $UBe_{13}$  про-

ТАБЛИЦА 16

Свойства бериллида урана

Свойство	$UBe_{13}$
Содержание Be, вес. %	32,9
Структура	куб. г. ц.
Структурный тип	$NaZn_{13}^{40}$
Параметр решетки, Å	10,256 <sup>40</sup>
Плотность, $g/cm^3$	4,373 <sup>40</sup>
Температура плавления, °С	~2000 <sup>129</sup>
Теплота образования, ккал/моль	37,8 <sup>128</sup>
	39,3 <sup>129</sup>
Теплопроводность, ккал/см·сек·град	
100°	0,050 <sup>128</sup>
300°	0,058
500°	0,062
650°	0,064
Коэффициент термического расширения $\times 10^6$ (20—1000°)	16,7 <sup>128</sup>
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> (по Кнупу) плавленного спеченного	960 <sup>128</sup> 1155 <sup>128</sup>

дукты спекания или плавки тонко измельчают, прессуют гидростатическим прессованием в заготовки нужной формы, которые затем спекаются в среде аргона при  $1550^\circ$  с получением изделий, имеющих плотность более 97%.

Основные физические свойства бериллида урана приведены в табл. 16: к этому следует добавить, что он обладает значительной хрупкостью<sup>127</sup>. Микротвердость, по данным<sup>59</sup>, для фазы « $UBe_{12}$ » равна  $1300 \text{ кг}/\text{мм}^2$ .

В химическом отношении  $UBe_{13}$  взаимодействует с кислородом медленнее, чем карбиды, нитриды, бориды урана и сам металлический уран; он особенно устойчив против окисления при температурах до  $500^\circ$ . Окисление сначала идет по линейному закону, а затем — медленно, по экспоненте  $k = 1,98 \cdot 10^8 \cdot e^{-26200/RT} \text{ мг}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Аналогично ведет себя  $UBe_{13}$  по отношению к азоту ( $k = 5,1 \cdot 10^4 \cdot e^{-25800/RT}$ ) и парам воды ( $k = 5,46 \cdot 10^4 \cdot e^{-25800/RT}$ ). Изменение веса после обработки водой при  $100^\circ$  составляет  $2,2 \text{ мг}/\text{см}^2$ , кроме того вода вызывает довольно сильную межкристаллитную коррозию бериллида урана.

**Бериллиды нептуния.** При восстановлении фторида нептуния бериллием в вакууме при  $1100-1200^\circ$  было получено соединение  $NpBe_{13}^{130}$  (33,09% Be). Этот бериллид изоморфен соответственным фазам тория и урана и кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа  $NaZn_{13}$  с  $a = 10,266$  (на бериллиевой стороне) до  $a = 10,256 \text{ \AA}$  (на нептуниевой стороне), т. е. обладает некоторой областью гомогенности. Температура плавления выше  $1400^\circ$ .

**Бериллиды плутония.** Плутоний также образует соединение с бериллием состава  $PuBe_{13}$  (32,63% Be), (рис. 18)<sup>131-133</sup>, имеющее кубическую гранецентрированную решетку типа  $NaZn_{13}$  с  $a = 10,284$  (на бериллиевой стороне) до  $a = 10,278 \text{ \AA}$  (на плутониевой стороне)<sup>130</sup> в пределах области гомогенности; по Конобеевскому<sup>131</sup>  $a = 10,274 \text{ \AA}$ . Микротвердость  $PuBe_{13}$ , по данным<sup>131</sup>, равна  $947 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , плотность, по<sup>131, 132</sup>, составляет  $4,35-4,36 \text{ г}/\text{см}^3$ , соединение является активным источником нейтронов<sup>131</sup>. Т. пл.  $1600^\circ$ , теплота образования  $35,7 \pm 3,3 \text{ ккал}/\text{моль}$ <sup>134</sup>.  $PuBe_{13}$  может быть приготовлен сплавлением в высокочастотной печи смеси кусочков металлического плутония и порошка бериллия в тиглях из  $BeO$ , в среде аргона<sup>135</sup>.

Бериллиду  $PuBe_{13}$  в системе Be — Pu отвечает максимальное нейтронное излучение, равное  $67 \cdot 10^6 \text{ нейтр}/\text{кг} \cdot \text{сек}$ <sup>136</sup>.

**Бериллиды америция.** Раннелс и Буш<sup>137</sup> приготовили восстановлением  $AmF_3$  бериллием в вакууме (реакция начинается при  $900^\circ$  и быстро

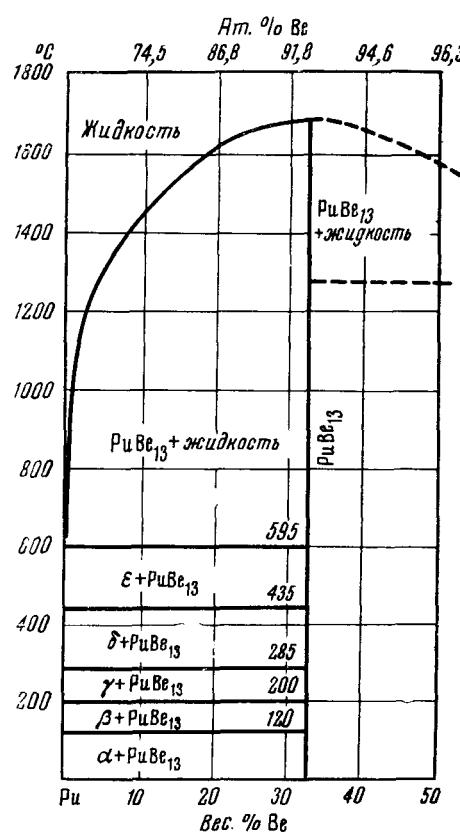


Рис. 18. Участок диаграммы системы плутоний — бериллий

идет при  $1125^\circ$ ) бериллид  $\text{AmBe}_{13}$ , который, как и прочие бериллиды этого состава, имеет кубическую гранецентрированную решетку с  $a=10,283 \text{ \AA}$  (на бериллиевой стороне области гомогенности). Т. пл.  $1375^\circ$ , плотность  $4,376 \text{ g/cm}^3$  (по сводке  $^{138} 4,35 \text{ g/cm}^3$ ). Исследован в основном как источник нейтронов  $^{125}$ .

#### IV. СЛОЖНЫЕ БЕРИЛЛИДЫ

Наряду с двухкомпонентными бериллидами, в настоящее время обнаружен и исследован ряд многокомпонентных сложных бериллидов, представляющих значительный научный и практический интерес.

В работе  $^{88}$  обнаружены тройные бериллиды  $\text{ZrBeSi}$  и  $\text{HfBeSi}$  с решеткой типа никельарсенида ( $B8_2$ ). Соединение  $\text{ZrBeSi}$  имеет некоторую область гомогенности, в пределах которой параметры решетки изменяются от  $a=3,722$ ,  $c=7,232 \text{ \AA}$  (на стороне, богатой кремнием) до  $a=3,718$ ,  $c=7,217 \text{ \AA}$  (на стороне, богатой бериллием); для  $\text{HfBeSi}$  параметры решетки равны:  $a=3,693$ ,  $c=7,135 \text{ \AA}$ .

В работе  $^{139}$  установлено, что между соединениями  $\text{ThBe}_{13}$  и  $\text{UBe}_{13}$  в тройной системе  $\text{Th} - \text{U} - \text{Be}$  имеется непрерывный ряд твердых растворов. Исследование физико-химических свойств твердого раствора состава  $(\text{Th}_{0,9}\text{U}_{0,1})\text{Be}_{13}$  показало  $^{140}$ , что при окислении на воздухе при  $482^\circ$  изменение веса образцов этого сплава составляет от  $0,234 \text{ mg/cm}^2$  (время окисления 8 часов) до  $0,623 \text{ mg/cm}^2$  (время окисления 24 часа). В работе  $^{79}$  подробно описаны физико-технические свойства сплавов  $(\text{Th}, \text{U})\text{Be}_{13}$  с ураном.

В системе  $\text{Al} - \text{Be} - \text{B}$  обнаружено  $^{141}$  тройное соединение идеализированного состава  $\text{AlBeB}$ , представляющее собой темное, тонкокристаллическое вещество, кристаллизующееся в решетке антифлюорита, положения атомов металла в которой упорядоченно заняты атомами  $\text{Be}$  и  $\text{Al}$ .

Параметр решетки колебается в пределах от  $4,952$  до  $4,925 \text{ \AA}$ , вследствие частичного образования этим тройным бериллидом твердых растворов с  $\text{Be}_2\text{B}$ .

В системе  $\text{Mn} - \text{Co} - \text{Be}$   $^{142}$  найдена тройная фаза состава  $\text{MnCo}_{0,8}\text{Be}_{1,2}$  со структурой кубической фазы Лавеса (тип  $\text{MgCu}_2$ ) и  $a=6,20 \text{ \AA}$ .

Ряд сложных бериллидных фаз описан в обзорах  $^{143}, 144$ . В связи с исследованием тройных систем с участием бинарных бериллидов описаны равновесия в системах  $\text{Be} - \text{Fe} - \text{P}$   $^{145}$  (разрезы  $\text{Fe}_2\text{P} - \text{FeBe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{P} - \text{FeBe}_2$ );  $\text{Be} - \text{C} - \text{U}$   $^{146}$  (разрез  $\text{UC} - \text{Be}_3\text{C}$ );  $\text{Al} - \text{Be} - \text{Zr}$   $^{147}$  (разрезы  $\text{ZrBe}_9 - \text{Zr}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{ZrBe}_9 - \text{ZrAl}_2$ ,  $\text{ZrBe}_2 - \text{ZrAl}_2$ ,  $\text{ZrBe}_{13} - \text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ZrBe}_{13} - \text{Al}$ ,  $\text{ZrAl}_3 - \text{Be}$ );  $\text{Be} - \text{Fe} - \text{Si}$   $^{148}$  (обнаружены соединения:  $\text{FeSiBe}$ , плавящееся конгруэнтно при  $1160^\circ$  и  $\text{FeSiBe}_3$ , плавящееся конгруэнтно при  $1240^\circ$ );  $\text{Be} - \text{Mn} - \text{Cu}$   $^{149}, 150$  ( $\text{Cu} - \text{MnBe}_2$ );  $\text{Be} - \text{Ti} - \text{Cu}$   $^{150}$  (разрез  $\text{Cu} - \text{TiBe}_2$ );  $\text{Be} - \text{Co} - \text{Cu}$   $^{150}$  ( $\text{Cu} - \text{CoBe}$ );  $\text{Cu} - \text{CrBe}_2$   $^{150}$ ;  $\text{Cu} - \text{FeBe}_2$   $^{150}$ ;  $\text{Al} - \text{Be} - \text{Cu}$   $^{151}$ ;  $\text{Be} - \text{Cu} - \text{Ni}$   $^{152}$  ( $\text{Cu} - \text{NiBe}$ ).

#### V. СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА БЕРИЛЛИДОВ

В литературе почти отсутствуют представления о закономерностях образования сплавов бериллия и его соединений с другими элементами, если не считать самых общих соображений по этому вопросу, касающихся в основном возможностей образования бериллием твердых растворов  $^{153}$ .

По мнению Парте<sup>154</sup>, поскольку атом бериллия больше, чем атом бора, бериллиды не должны быть столь тугоплавкими, как соответствующие бориды. В связи с этим наиболее высоких точек плавления, по его мнению, следует ожидать от соединений Be с металлами 6-го периода и, принимая во внимание малое число валентных электронов бериллия,— с металлами V и VI групп, т. е. с tantalом и вольфрамом.

При рассмотрении физико-химической природы бериллидов следует в первую очередь учитывать особенности электронного строения атома бериллия. Электронная конфигурация атома бериллия  $1s^2 2s^2$ ; при образовании кристаллов бериллия и соединений характерен одноэлектронный  $s \rightarrow p$ -переход<sup>155</sup> с образованием электронной конфигурации  $1s^2 2s^2 p$ . Наличие валентных  $sp$ -электронов обуславливает образование относительно сильных ковалентных связей между атомами бериллия как в кристаллической решетке самого металла, так и в решетках его соединений с другими элементами, в частности с металлами. В последнем случае склонность атомов бериллия к образованию между собой ковалентной связи вызывает статистическое отвлечение на эту связь электронов со связей  $M-Be$  и  $M-M$ , что приводит к их соответственному ослаблению. Соответственно образование ковалентной связи между атомами бериллия, последние склонны к объединению в кристаллических решетках бериллидов в более или менее сложные структурные комплексы.

В первую очередь особенности электронного строения атома бериллия и его высокая способность к  $s \rightarrow p$ -переходу с образованием устойчивой  $sp$ -конфигурации электронов сказывается на свойствах собственно бериллия. Так как  $sp$ -конфигурация энергетически несколько стабильнее, чем  $s^2$ , то при термическом возбуждении своеобразное равновесие  $s^2 \rightleftharpoons sp$  смещается вправо, и при превалировании статистического веса  $sp$ -конфигураций может измениться кристаллическая структура бериллия, что и обнаружено в действительности<sup>156\*</sup>. То, что температура этого перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  близка к температуре плавления бериллия, показывает, что конфигурация  $sp$  не намного устойчивее конфигурации  $s^2$ ; это требует достаточно высокой температуры для создания превалирующего статистического веса  $sp$ -состояний и соответствующего модификационного превращения. Бериллий обладает самой высокой теплотой плавления среди металлов, что, несомненно, вызывается наличием в нем  $sp$ -состояний; этим же объясняется высокая работа выхода электронов для бериллия, не свойственная обычным металлам с валентными  $s$ -электронами. Стремление уже имеющихся в бериллии  $sp$ -конфигураций к захвату электронов и образованию более устойчивых в энергетическом отношении  $sp^2$  и особенно  $sp^3$ -конфигураций, вызывает как исключительную склонность бериллия к загрязнению различными примесями и трудность удаления этих примесей, так и высокую хрупкость загрязненного бериллия, содержащего в этом состоянии конфигурации электронов, аналогичные по энергетическому состоянию и типу конфигурациям электронов в алмазе, кремнии, германии. Химические свойства бериллия, склонного, например, образовывать соединения как основного, так и кислотного типа, также свидетельствуют о двойственной природе этого простого вещества, имеющего одновременно признаки металла (за счет  $s$ -электронов) и неметалла (за счет известного статистического веса  $sp$ -состояний).

\* При этом, в соответствии с большей энергетической стабильностью  $sp$ -конфигураций, базирующаяся на них  $\beta$ -модификация бериллия имеет кубическую структуру, в то время как  $\alpha$ -модификация, основанная на  $s^2$ -состояниях, имеет гексагональную решетку, т. е. менее высокую симметрию.

Именно наличие  $sp$ -состояний, стремящихся стабилизироваться в состояния более высокого энергетического порядка  $sp^2$ ,  $sp^3$ , обуславливает образование атомами берилля сложных элементов структуры в соединениях, особенно с партнерами, атомы которых являются донорами электронов.

Бериллиды щелочных металлов имеют состав  $MBe_2$  (тип  $MgCu_2$ , характеризующийся тем, что в каждом октанте расположен правильный тетраэдр из атомов берилля, так что их центры тяжести находятся в центрах октантов)<sup>157</sup>. Таким образом, в этой структуре реализуется стабильная тетраэдрическая конфигурация из атомов берилля, соответствующая электронной конфигурации  $sp^3$ , для создания которой необходимо отвлечение электронов от щелочного металла. В свою очередь, способность передачи электронов щелочными металлами на связь  $Be-Be$  определяется их ионизационными потенциалами, уменьшающимися от лития (5,37 eV) к цезию (3,36 eV). Видимо поэтому бериллид обнаружен в первую очередь для калия<sup>11, 158</sup>, обладающего низким ионизационным потенциалом (4,32 eV) среди тех щелочных металлов, соединения которых наиболее давно и тщательно исследовались (Li, Na, K). Возможно, что бериллиды лития и натрия или вообще не образуются в связи с высокими потенциалами ионизации этих металлов, или образуются в условиях сильного возбуждения (высокие температуры, сильные электростатические или магнитные поля, электролиз); напротив, образование бериллидов рубидия и цезия должно проходить относительно легко и то, что они не обнаружены до настоящего времени, можно отнести за счет слабой изученности соединений этих редких металлов.

С другой стороны, можно интерпретировать возможности образования бериллидов щелочными металлами, принимая, что при образовании металлических кристаллов из атомов щелочных металлов происходит формирование конфигураций  $s^2$  из валентных электронов атомов, тогда для образования бериллидов необходимо нарушение этих конфигураций, которое особенно легко совершается для щелочных металлов, начиная с калия, за счет частичного перехода  $s$ -электронов на полностью вакантные  $d$ -состояния. Так как этот переход усиливается с ростом главного квантового числа  $d$ -состояний, то, видимо, наиболее благоприятные условия образования бериллида для калия, у которого этот переход достаточно четко выражен для возбуждения  $s^2$ -конфигураций, но не приводит к преимущественному переходу  $s$ -электронов на  $d$ -состояния, вследствие низкого плавного квантового числа последних; поэтому возможен переход части  $s$ -электронов к атомам берилля.

Отвлечение электронов щелочных металлов на связь  $Be-Be$  и образование в структурах бериллидов ковалентно-связанных комплексов из атомов Be должно придавать бериллидам щелочных металлов характер ионно-ковалентных соединений с сильной асимметрией распределения электронной плотности — резким смещением электронов связи в направлении комплексов из атомов берилля. Очевидно, что эта асимметрия должна увеличиваться с понижением ионизационного потенциала металла и при уменьшении статистического веса  $s^2$ -конфигураций; параллельно следует ожидать понижения термической стойкости бериллидов при их диспропорционировании с образованием в парообразном состоянии пара группировок из атомов берилля, вероятно, в этом случае аналогичных группировкам из атомов углерода при диспропорционировании некоторых карбидов. Можно также предположить практическое отсутствие или наличие очень узких областей гомогенности у этих бериллидов.

*Бериллиды металлов подгруппы меди.* При образовании металлов этой подгруппы вновь проявляется стремление атомов бериллия к образованию *sp*-электронных конфигураций и соответственно структурных элементов из атомов бериллия в решетках бериллидов; это стремление сочетается с наличием существенно свободного  $s^1$ -электрона металла, сравнительно легко передаваемого атомам бериллия. В связи с этим, медь ( $3d^{10} 4s^1$ , ионизационный потенциал 7,67 eV) легко образует бериллиды  $\text{CuBe}$ ,  $\text{CuBe}_2$ ,  $\text{CuBe}_3$  с нарастающим мотивом структуры из атомов бериллия в кристаллических решетках, в частности, если в структуре  $\text{CuBe}$  (близкой к  $\text{FeSi}$ ), атомы бериллия изолированы, то в структуре  $\text{CuBe}_2$  они образуют правильные тетраэдры, располагающиеся в пустых октаэдрах структуры  $\text{MgCu}_2$ , чередуясь с атомами магния, располагающимися по типу структуры алмаза<sup>157</sup>. Большая легкость отдачи электрона атомом серебра ( $4d^{10}4f^05s^1$ , ионизационный потенциал 7,58 eV) способствует образованию ковалентных связей между атомами бериллия и смешает содержание бериллия в соответствующих бериллидах в сторону более высоких значений  $\text{AgBe}_2$  и  $\text{AgBe}_{12}$ . Еще большее число бериллидных фаз образует золото (табл. 1).

При рассмотрении числа и характера бериллидных фаз, образуемых металлами подгруппы меди, следует иметь в виду, что в то время как для меди *s*-электрон может передаваться партнеру без нарушения устойчивой  $d^{10}$ -конфигурации, в случае серебра и золота появляются полностью вакантные соответственно  $4f$ - и  $5f$ -состояния, которые могут вызывать частичное отвлечение электронов из  $d^{10}$ -конфигураций с нарушением последних, причем при переходе от серебра к золоту вероятность перехода *d*-электронов на *f*-состояния должна возрастать вследствие роста энергетической устойчивости *f*-состояний с ростом главного квантового числа<sup>159</sup>. Однако одновременно и в большей степени возрастает энергетическая стабильность  $d^{10}$ -конфигураций, поэтому, в частности, металлическое золото имеет температуру плавления выше, чем серебро, но ниже, чем медь, для которой, несмотря на низкое главное квантовое число *d*-электронов, нет отвлечения последних на *f*-состояния. В связи с нарушением  $d^{10}$ -конфигураций у серебра и золота, потерей их устойчивости за счет  $d \rightarrow f$ -переходов, создаются возможности как увеличенной передачи (по сравнению с медью) электронов бериллию с образованием им сложных структурных комплексов с высоким статистическим весом *sp*<sup>3</sup>-конфигураций, так и возможности ковалентного объединения атомов серебра или золота со стремлением к восстановлению нарушенных  $d^{10}$ -состояний, что вызывает в случае золота появление низших бериллидных фаз  $\text{Au}_3\text{Be}$  и  $\text{Au}_2\text{Be}^*$ . Исходя из этих позиций, следует ожидать для серебра также обнаружения низших бериллидных фаз.

*Бериллиды магния и щелочноземельных металлов.* В соответствии с особенностями структуры типа  $\text{NaZn}_{13}$ , в котором кристаллизуется единственное соединение магния с бериллием  $\text{MgBe}_{13}$ , часть атомов Be образуют икосаэдр, другая часть находится в вершинах, центрах граней, ребер и в центре ячейки, а атомы магния изолированы в центрах 8 кубов, на которые разбивается ячейка. Таким образом, в структуре  $\text{MgBe}_{13}$  особенно сильно выражен структурный мотив атомов бериллия.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий, радий) имеют конфигурацию внешних (валентных) электронов  $s^2$ , способную за счет  $s \rightarrow p$ -перехода превращаться в *sp*-конфигурацию. Так как стабильность *sp*-состояний возрастает с понижением

\* Напротив, в высших бериллидах типа  $\text{AuBe}_{12}$  в подрешетке золота, вероятно, велик статистический вес  $d^5$ -конфигураций.

главного квантового числа  $sp$ -электронов, то вероятность  $s \rightarrow p$ -переходов с образованием этих состояний наиболее велика, как было показано выше, для бериллия. Для магния, вследствие понижения стабильности  $sp$ -состояний вероятность  $s \rightarrow p$ -перехода уменьшается, тем не менее, магний также сохраняет черты известного дуализма свойств, что приводит к его обособлению от группы собственно-щелочноземельных металлов. При дальнейшем переходе к кальцию это постепенное снижение неметаллических свойств резко ускоряется в связи с появлением у кальция полностью вакантной  $3d$ -оболочки, на которую могут переходить  $s$ -электроны.

Таким образом, электронные переходы приобретают общий вид, выражаемый схемой:  $d \rightleftharpoons s^2 \rightleftharpoons sp$ . Поэтому понижение статистического веса  $sp$ -конфигураций у кальция вызвано не только повышением главного квантового числа его  $sp$ -электронов, но, главным образом,  $s \rightarrow d$ -переходами, что резко снижает вероятность  $s \rightarrow p$ -переходов. Так как стабильность конфигураций электронов, перешедших на  $d$ -состояния, повышается с ростом главного квантового числа  $d$ -электронов, то при переходе от кальция к стронцию, барнию и радию равновесие  $d \rightleftharpoons s^2 \rightleftharpoons sp$  резко смещается в направлении образования конфигураций  $d$ -электронов с понижением статистического веса  $sp$ -состояний; соответственно резко возрастают металлические свойства этих элементов.

Поэтому в соединении  $MgBe_{13}$  «более металлический» \* магний выступает как донор  $s$ -электронов, а бериллий — как акцептор с образованием  $sp$ -конфигураций. Описанные выше трудности образования бериллида магния (см. стр. 783), вероятно, объясняются не только и не столько летучестью магния и трудностью его концентрирования в реакционном пространстве печи, сколько относительной близостью электронного строения и энергетических состояний атомов бериллия и магния, в частности, наличием у обоих металлов трудновозбудимых электронных  $sp$ -конфигураций. Именно в связи с этим гораздо легче образуется бериллид кальция  $CaBe_{13}$ , если учесть также, что прочные пары  $s^2$ -электронов у него вследствие  $s \rightarrow d$ -переходов в значительной степени нарушены. Поэтому  $CaBe_{13}$  также более прочен в термическом отношении, чем бериллид магния.

Возможно, что отсутствие подобных же фаз для стронция и других щелочноземельных металлов вызвано не только их малой исследованностью, но принципиальными соображениями, сводящимися к тому, что в результате  $s \rightarrow d$ -переходов происходит сильное связывание электронов и возрастает трудность их передачи атомам бериллия, причем эта трудность должна повышаться с ростом главного квантового числа  $d$ -электронов, т. е. от стронция к радию.

Следует отметить, что Лаубе и Новотный<sup>45</sup> связывают образование структурного типа  $NaZn_{13}(AB_{13})$  с большим различием атомных радиусов  $r_A$  и  $r_B$ , показывая, что именно этим объясняется наличие фаз  $AB_{13}$  для бериллидов ( $A = Mg, Ca, Sc, Y, La, Ce, Zr, Hf, Th, U, Pu$ ), цинков ( $A = Na, Sr, Ba$ ), кадмидов ( $A = K, Rb$ ) и по этой же причине такие фазы неизвестны для магнидов, где компонентом В должен был бы являться магний. Очевидно, что эта чисто «геометрическая» точка зрения не вскрывает действительных причин образования бериллидных фаз типа  $AB_{13}$ .

*Бериллиды металлов подгруппы цинка.* Повышение по сравнению с предыдущими рассмотренными металлами потенциалов ионизации (до 9—10,5 eV), а также наличие достаточно стабильных электронных

\* Еще удачнее было бы сказать, по-видимому, «менее неметаллический».

конфигураций атомов этих металлов (типа  $d^{10}s^2$ ) существенно затрудняет передачу электронов бериллию, поэтому, очевидно, соответствующие бериллиды пока не обнаружены, если не считать указания о возможности образования амальгамы  $\text{BeHg}_2$  при электролизе, т. е. в условиях, когда имеется достаточно сильное возбуждение атомов ртути (ртутного катода). В обычных условиях нагрева металлы подгруппы цинка практически инертны по отношению к бериллию.

Таким образом, трудность или даже невозможность образования бериллидов металлов подгруппы цинка можно наиболее вероятно объяснить наличием в кристаллах этих металлов высокого статистического веса устойчивых  $s^2$ -конфигураций, которые должны быть нарушены для перехода части  $s$ -электронов атомам бериллия. Такое нарушение принципиально возможно за счет  $s \rightarrow f$ -переходов у кадмия и ртути, которые и реализуются при достаточно сильном возбуждении атомов последней.

*Бериллиды редкоземельных металлов.* Очевидно, что для характера химической связи в бериллидах редкоземельных металлов в принципе имеет место та же картина, что и для бериллидов щелочноземельных металлов вследствие близких потенциалов ионизации (6—7 eV<sup>160</sup>) и наличия спаренных внешних  $s$ -электронов для всех лантанидов. В связи с этим все бериллиды редкоземельных металлов образуют бериллидные фазы одного и того же состава  $\text{MBe}_{13}$  со структурой  $\text{NaZn}_{13}$  (как и бериллиды щелочноземельных металлов), а скандий, как типичный  $d$ -переходный металл, образует, кроме  $\text{ScBe}_{13}$ , также фазы составов  $\text{Sc}_2\text{Be}_{17}$  и  $\text{ScBe}_5$ , характерные для циркония и гафния. Однако образование бериллидных фаз редкоземельными металлами происходит легче, чем щелочноземельными, по-видимому, благодаря более высокому энергетическому положению 6 $s^2$ -электронов, а также достаточно сильной экранировке недостроенных 4 $f$ -электронных оболочек лантанидов. Тем не менее, следует предположить, что физические их свойства должны довольно заметно различаться в связи с разной способностью к  $f \rightarrow d$ -электронным переходам и возможностью возникновения 5 $d$ -состояний ( $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d'$ )<sup>161, 162</sup>, вероятность которой должна возрастать от гадолиния, с одной стороны, к лантану, с другой,— к лютению. Параметры кристаллических решеток бериллидов лантанидов  $\text{MBe}_{13}$  практически монотонно уменьшаются с увеличением порядкового номера<sup>55</sup> в соответствии с известным эффектом лантанидного сжатия. При этом по существу не наблюдается обычного нарушения этой монотонности для европия и иттербия в связи с тем, что в бериллидах все лантаниды проявляют себя как формально двухвалентные металлы, причем образуется высокий статистический вес устойчивых  $sp^3$ -электронных конфигураций атомов бериллия.

Одновременно, с увеличением числа электронов на  $f$ -оболочке изолированного атома лантанида возрастает статистический вес стабильных  $f^7$ - (для элементов с числом  $f$ -электронов  $\leq 7$ ) или  $f^{14}$ -конфигураций (для элементов с числом электронов на  $f$ -оболочке  $> 7$ ); соответственно должна снижаться доля электронов, переходящих в коллективизированное состояние. Поэтому для бериллидов с высоким статистическим весом  $f^7$ - и  $f^{14}$ -состояний при условии одновременной локализации валентных электронов бериллия в устойчивые  $sp$ -конфигурации, можно ожидать появления энергетической щели и соответственно полупроводниковых свойств. Энергетическое обоснование конфигураций из электронов, локализованных у атомов металла и бериллия, с соответственным уменьшением доли нелокализованных электронов, приводит к меньшему разрыхлению решетки, чему отвечают относительно высокие температуры плавления бериллидов лантанидов, их высокая твердость, а также спо-

собность к диспропорционированию при плавлении или испарении, причем все эти показатели должны возрастать с повышением статистического веса стабильных  $f^7$ - и соответственно  $f^{14}$ -конфигураций атомов подрешетки металла, что действительно наблюдается по имеющимся данным (табл. 2).

В работе <sup>55</sup> отмечается, что объемы элементарных ячеек бериллидов  $MBe_{13}$  имеют большие значения, что связано с высоким содержанием бериллия (92, 86 ат. %), причем эти объемы не отвечают правилу аддитивности объемов металла и бериллия, показанному в работе Матюшенко <sup>163</sup> для бериллидов всех прочих металлов. Иначе говоря, если исходить из соблюдения для бериллидов  $MBe_{13}$  правила аддитивности объемов компонентов, то объем на атом бериллия оказывается уменьшенным для большинства бериллидов на  $\sim 0,23 \text{ \AA}^3$ . Можно полагать это следствием особо «плотной упаковки» (локализации) электронов, окружающих остовы атомов бериллия в связи с образованием упомянутого высокого статистического веса стабильных  $sp$ -электронных конфигураций.

Следует отметить, что для  $ScBe_{13}$  в связи с высокой донорной способностью слабо заполненной  $d$ -оболочки атома скандия образование устойчивых электронных конфигураций атома бериллия сопровождается появлением более высокой концентрации коллективизированных электронов, что должно повлечь за собой более умеренную температуру плавления этого бериллида, более четко выраженные металлические свойства и меньшее давление паров при термической диссоциации вследствие большей доли электронов, переходящих в коллективизированное состояние и более симметричного распределения электронной плотности в решетке.

**Бериллиды  $d$ -переходных металлов.** При рассмотрении физико-химической природы, электронного и кристаллического строения бериллидов переходных металлов с недостроенной  $d$ -электронной оболочкой следует учитывать представления о несущественном отличии распределения заряда  $d$ -электронов в металлическом кристалле от такового в изолированном атоме <sup>164</sup>, возможность образования стабильных электронных конфигураций атомами металлов и неметаллов <sup>159</sup>, возможности электронных переходов и данные о распределении электронов в кристаллах переходных металлов на ковалентно-связанные и коллективизированные <sup>165-167</sup>. Схему связей в бериллидах можно представить в общей форме следующим образом:



где  $M$  —  $Be$  — связь преимущественно металлического характера, осуществляемая коллективизированными электронами, связь  $Be : Be$  — преимущественно ковалентного характера и связь  $M \cdots M$  — смешанного ковалентно-металлического типа. Очевидно, что доля отдельных типов связи в бериллидах металлов в первую очередь связана со способностью  $d$ -оболочки этих металлов акцептировать или отдавать электроны с образованием тех или иных конфигураций локализованных электронов.

В соответствии с представлениями об образовании и нарушении устойчивых электронных конфигураций, развиваемых в работах <sup>159, 168, 169, 176</sup> стабильными состояниями, образуемыми  $d$ -электронами являются  $d^0, d^5$  и  $d^{10}$ , причем наибольшей устойчивостью обладает конфигурация  $d^5$ , а энергетическая стабильность любой конфигурации  $d$ -электронов возрастает с увеличением главного квантового числа  $d$ -электронов.

Для переходных металлов, имеющих в состоянии изолированных атомов конфигурации валентных электронов  $d^1s^2$  (скандий, иттрий), а также  $d^2s^2$  (металлы IVa подгруппы), наиболее вероятна передача части валентных электронов партнерам с образованием высокого статистического веса  $d^0$ -состояний и снижением статистического веса  $d^5$ -состояний\*. При переходе к металлам V и VI групп ( $d^3s^2$ ,  $d^4s^1$ ,  $d^4s^2$ ,  $d^5s^1$ ) с числом  $d$ -электронов, приближающимся к 5, возрастает статистический вес  $d^5$ -конфигураций и соответственно снижается донорная и возрастает акцепторная способность атомов, направленная на достройку и стабилизацию  $d^5$ -конфигураций. Для переходных металлов с числом электронов на  $d$ -оболочке более 5 (VIII группа) характерно наличие двух стабильных конфигураций:  $d^5$  и  $d^{10}$ , статистический вес которых изменяется в пользу  $d^{10}$ -состояний с ростом числа электронов на  $d$ -оболочке изолированного атома.

В соответствии с этим, следует ожидать от переходных металлов III—IV групп главным образом стремления к передаче валентных электронов атомам бериллия с образованием в металлической подрешетке высокого статистического веса  $d^0$ -состояний, а в подрешетке бериллия — ковалентных групп из атомов бериллия, стабилизованных валентными электронами, переданными атомами металла. При этом с увеличением относительного содержания атомов бериллия происходит больший переход электронов металла из валентного состояния в связанное в стабильные конфигурации атомов бериллия, в связи с чем уменьшается концентрация свободных электронов, находящихся в коллективизированном состоянии, и соответственно уменьшается разрыхление решетки и возрастают температуры плавления, твердость и электросопротивление (табл. 4, 5). Следует отметить при этом, что температуры плавления повышаются при переходе от бериллидов титана к бериллидам циркония, а затем вновь уменьшаются для бериллидов гафния; это можно объяснить тем, что при переходе от титана к гафнию изменяются одновременно стабильность и статистический вес  $d^5$ -конфигураций и вероятность перехода части  $d$ -электронов для циркония и гафния на  $f$ -состояния, причем у циркония, по-видимому, имеет место известный оптимум — при возрастании стабильности и статистического веса  $d^5$ -состояний (приводящем к понижению концентрации коллективизированных электронов) для циркония еще не сказывается достаточно сильно процесс  $d \rightarrow f$ -переходов, приводящий к понижению статистического веса  $d^5$ -состояний, росту веса  $d^0$ -состояний с соответственным повышением концентрации коллективизированных электронов, приводящих к разрыхлению решетки.

Для металлов V группы образование бериллидов должно было бы быть связано, по изложенному выше, с нарушением электронной конфигурации бериллия и передачей электронов атомам переходного металла. Однако, вследствие стремления бериллия к образованию стабильных электронных конфигураций типа  $sp^3$ , по-видимому, происходит тот же процесс передачи части валентных электронов атомами переходного металла бериллию, но одновременно возникают сильные ковалентные связи между атомами переходных металлов<sup>165—167</sup>, тем более сильные, чем менее они нарушаются передачей электронов атомам бериллия. Поэтому, например, для ряда бериллидов ниobia (табл. 6) температуры плавления соответствующих фаз не уменьшаются, а воз-

\* С использованием результатов рентгеноспектрального исследования кристаллов переходных металлов<sup>165—167, 177</sup> статистический вес  $d^5$ -конфигураций может быть оценочно выражен для металлов (%): Sc — 18; Y — 22; La — 23; Ti — 43; Zr — 52; Hf — 55; V — 63; Nb — 76; Td — 81; Cr — 73; Mo — 88; W — 94.

растают с ростом относительного содержания металла, или с понижением относительного содержания бериллия. То же имеет место и для бериллидов тантала и далее, в VI группе, для бериллидов молибдена и, по-видимому (судя по твердости) \* — для вольфрама. Интересно, что вольфрам и рений, имеющие весьма стабильные и трудно возбуждаемые  $d^5$ -состояния (образованные  $d$ -электронами, имеющими наиболее высокие главные квантовые числа, причем у вольфрама эти состояния формируются уже в металлическом кристалле:  $d^4s^2 \rightarrow d^5s^1$ ), образуют фазы с наибольшим относительным содержанием бериллия  $MBe_{22}$ , что, очевидно, связано со значительной легкостью передачи их  $s$ -электронов, находящихся при стабильных  $d^5$ -состояниях, образованных локализованными валентными электронами, бериллию.

Для переходных металлов, имеющих более 5 электронов на  $d$ -оболочке изолированного атома, возможно проявление в широких пределах и донорных и акцепторных свойств, что вызывает многообразие возможных комбинаций функций связи и соответственно большое число соединений с бериллием, образуемых особенно платиноидами. При этом, в тех случаях, когда платиноид является преимущественно донором, стремясь отдать часть электронов с соответственным повышением статистического веса  $d^5$ -конфигураций, образуются преимущественно фазы с высоким относительным содержанием бериллия (как и для переходных металлов IV—VI групп), например для рутения ( $d^7s^1$ ), осмия ( $d^6s^2$ ), ирида ( $d^7s^2$ ). Если же металл является по преимуществу акцептором, стремясь к приобретению электронов и повышению статистического веса  $d^{10}$ -конфигураций, то образуются фазы с высоким относительным содержанием металла и низким содержанием бериллия, который, таким образом, лишен возможности образовывать ковалентные группы из-за того, что атомы металла не передают ему дополнительные электроны. Это, например, имеет место для палладия ( $d^{10}$ ) и особенно для платины ( $d^9s^1$ ), для которой образуются фазы с наиболее низкими содержаниями бериллия, вплоть до  $Be : M = 1 : 15$ . Тем не менее эти же металлы, за счет сохранения вероятности образования конфигураций типа  $d^5$ , образуют и фазы с высоким относительным содержанием бериллия.

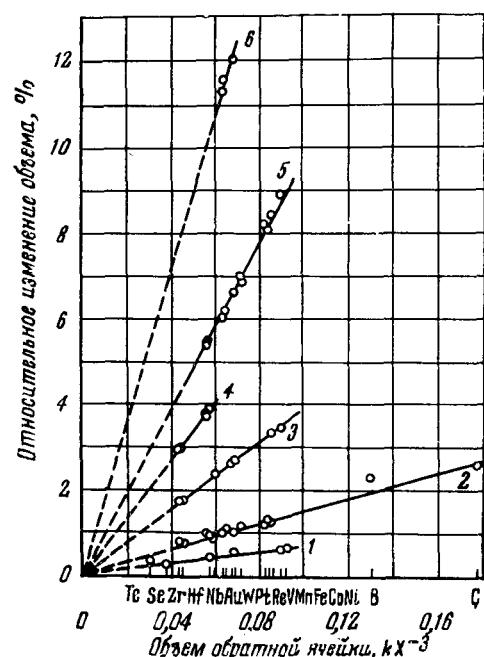


Рис. 19. Зависимость относительного изменения объема  $ABe_x$  от атомных объемов компонентов: 1 —  $ABe$ , 2 —  $ABe_2$ , 3 —  $ABe_5$ , 4 —  $ABe_{15}$ , 5 —  $ABe_{12}$ , 6 —  $ABe_{22}$

обусловлено для платины ( $d^9s^1$ ), для которой образуются фазы с наиболее низкими содержаниями бериллия, вплоть до  $Be : M = 1 : 15$ . Тем не менее эти же металлы, за счет сохранения вероятности образования конфигураций типа  $d^5$ , образуют и фазы с высоким относительным содержанием бериллия.

В работах <sup>66, 171</sup> выполнено рентгеноспектральное исследование бериллидов  $TiBe$ ,  $TiBe_2$ ,  $Ti_2Be_{17}$  и  $TiBe_{12}$  и сравнение их с бериллием.

\* Тем более, что твердость в этих соединениях металлического типа определяется концентрацией коллективизированных электронов и степенью асимметрии распределения электронной плотности, как и в металлах <sup>170</sup>.

В результате установлено, что для  $TiBe$  и  $TiBe_2$ <sup>171</sup> обобществляются валентные электроны обоих атомов (титана и бериллия) с обеспечением существенно металлического типа связи и малой ролью донорно-акцепторного взаимодействия  $3d$ -электронов титана с  $2p$ -электронами бериллия. В  $Ti_2Be_{17}$ <sup>66</sup> происходит резкое ослабление степени перекрывания энергетических полос валентных электронов компонентов сплава и существенное усиление роли взаимодействия между атомами бериллия, т. е., по-видимому, появление сильных ковалентных связей  $Be-Be$ , что авторы<sup>66</sup> обозначают как отличие «эффективной электроотрицательности» бериллия от электроотрицательности титана, вместо практического равенства этих величин свободных атомов и близких их значений для низших по содержанию бериллия фаз<sup>171</sup>.

Таким образом, полученные в результате рентгеноспектрального исследования бериллидов титана данные хорошо подтверждают характер изменения типа химической связи с изменением относительного содержания атомов бериллия в бериллидах титана.

К сожалению, совершенно не изучены сверхпроводящие свойства соединений бериллия, которые позволили бы сделать ряд важных выводов об электронном строении этих соединений.

В работах<sup>49, 55</sup> исследована зависимость относительного изменения объемов бериллидов различных составов  $AB_x$  от атомных объемов компонентов A, показанная на рис. 19. Видно, что увеличение отношения  $Be:M$  приводит к уменьшению доли объема, приходящейся на один атом бериллия, т. е. вновь подтверждает существенный рост ковалентных связей  $Be:Be$  и соответствующее уплотнение структурных комплексов из атомов бериллия.

Параллельно росту отношения  $Be:M$  соответственно возрастает координационное число атомов M: для соединений  $MBe_2$  (типа фаз Лавеса) характерно значение 16; для фаз  $MBe_5$  (типа  $CaCu_5$ ),  $M_2Be_{17}$  (типа  $Th_2Zn_{17}$ ) и  $MBe_{12}$  (типа  $ThMn_{12}$ ) 20; для фаз  $MBe_{13}$  (типа  $NaZn_{13}$ ) 24. Однако координационное число M для фаз типа  $MBe_2$  ниже, чем в  $MBe_{12}$  и  $MBe_{13}$ , что хорошо согласуется с образованием в этом случае наиболее сложных комплексов из атомов бериллия, структурно достаточно сильно обособленных от атомов металла (которые, в свою очередь, имеют стабильное состояние с высоким статистическим весом  $d^5$ -конфигураций).

Электрофизические свойства бериллидов переходных металлов почти не изучены, однако имеющиеся данные показывают, что бериллиды металлов с более высоким статистическим весом  $d^0$ -состояний и соответственно высокой концентрацией коллективизированных электронов имеют металлический тип проводимости с термическим коэффициентом электросопротивления, уменьшающимся с понижением статистического веса  $d^0$ -состояний и ростом веса  $d^5$ -состояний. Коэффициенты термического расширения бериллидов имеют умеренные величины, что обусловлено большой прочностью и жесткостью связей в их кристаллических решетках.

Таким образом, характерным для бериллидов переходных металлов является образование ковалентных связей как между атомами переходного металла, так и между атомами бериллия, при одновременном переходе части валентных электронов компонентов в коллективизированное состояние. В соответствии с этим, бериллиды переходных металлов можно отнести к классу ковалентно-металлических соединений с широким изменением физических и химических свойств в этих пределах от присущих по преимуществу ковалентным соединениям (при высоком статистическом весе стабильных электронных конфигураций атомов

металлов и бериллия), до металлических свойств, определяемых меньшим статистическим весом стабильных конфигураций и большим переходом валентных электронов компонентов в коллективизированное состояние.

## VI. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕРИЛЛИДОВ

Высокая прочность бериллидов при высоких температурах, особенно бериллидов переходных металлов (рис. 20), в  $\sim 10$  раз превышающая прочность керамики, в сочетании с высокой стойкостью против окисления, а также высокой теплопроводностью (которая в 2 раза выше, чем у высокотемпературных материалов на основе окислов) делают перспективным использование бериллидов в качестве материалов жаропрочных и других высокотемпературных сплавов с максимальной рабочей температурой до  $1700^\circ$ <sup>172</sup>. Сообщается<sup>80</sup> о промышленном применении бериллиевых жаропрочных материалов.

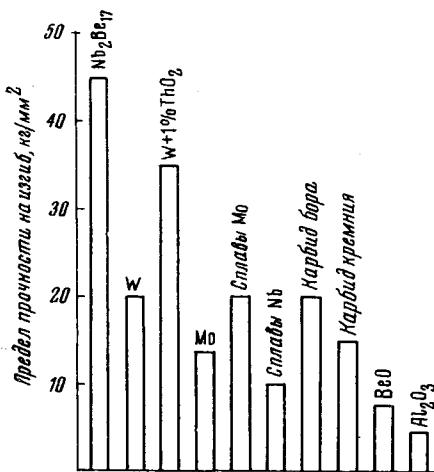


Рис. 20. Сравнительная прочность бериллидов и других тугоплавких металлов (при  $1370^\circ$ )

Так, детали конструкций космических и управляемых снарядов, изготовленные из таких материалов, способны выдерживать в 1,5 раза более высокие температуры по сравнению с обычно допустимыми для сплавов на основе кобальта, никеля и ниобия. Сочетание высокой удельной прочности с малым удельным весом (2,7 до 5—6) делает особенно перспективным использование бериллидов в авиации и ракетной технике. Важнее для этих областей

использования — сопротивление бериллидов тепловым ударам при малых скоростях теплопередачи и высоких температурах, которое выше, чем у большинства металлических окислов, но ниже, чем у графита, плавленной двуокиси кремния и керметов на основе TiC; при больших скоростях теплопередачи бериллиды обладают таким же сопротивлением тепловому удару, как и ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Бериллиды представляют значительный практический интерес для ядерной физики и энергетики. Так, бериллид UBe<sub>13</sub> в жидких щелочных металлах представляет интерес в качестве ядерного горючего в теплоизделяющих элементах дисперсного типа<sup>173</sup>. Сообщается также о дисперсионных системах Be — UBe<sub>13</sub><sup>1, 173</sup>. Обсуждается использование в качестве замедлителей NbBe<sub>12</sub>, YBe<sub>13</sub> и ZrBe<sub>12</sub><sup>174</sup>. Находит применение в качестве нейтронного источника бериллид RuBe<sub>13</sub>, дающий стабильный выход нейтронов благодаря длительному периоду полураспада плутония<sup>131</sup>.

\* \* \*

Особенность электронного строения атома бериллия, заключающаяся в возможности образования им как металлической связи, осуществляющей валентными *s*-электронами, так и ковалентных связей, осуществляемых *sp*-электронными конфигурациями, обусловливает как дуализм свойств собственно бериллия, являющегося одновременно металлом и

неметаллом, или полуметаллом, так и многообразие соединения бериллия с другими металлами — бериллидов и их физико-химических свойств.

В свою очередь, многообразие свойств обеспечивает широкие потенциальные возможности применения этого важного и сложного класса химических соединений, особенно в различных отраслях техники высоких температур, ядерной физике, технике полупроводников, в катализе.

Исследование природы химической связи в бериллидах имеет существенное значение для развития принципов современной металлохимии<sup>175</sup> и создания новых неорганических материалов с заранее заданными физико-техническими характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Дарвин, Дж. Бадери, Бериллий, ИЛ, М., 1962.
2. Д. Уайт, Дж. Бёрк, ИЛ, М., 1960.
3. Е. Jänecke, *Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen*, Karl Winter Univ. Verlag, Heidelberg, 1949.
4. М. Ситтиг, Натрий, Госатомиздат, М., 1961.
5. А. Ф. Алабышев, К. Я. Грачев, С. А. Зарецкий, М. Ф. Ландратов, Натрий и калий, Госхимиздат, Л., 1959.
6. Ф. М. Перельман, Рубидий и цезий, Изд. АН СССР, М., 1960.
7. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, Металлургиздат, т. 1, М., 1941, стр. 281.
8. L. Losana, G. Ventigello, *Alluminio*, **11**, № 1, 8 (1942).
9. H. Silliman, *Metals Handbook*, Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1948, стр. 1176.
10. Н. Х. Абрикосов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, **25**, 1045 (1955).
11. A. Kaufman, R. Gordon, D. Lillie, *Trans. Amer. Soc. Metals*, **42**, 785 (1950).
12. G. Raupov, *Institute of Metals Annotated Equilibrium Diagramm*, № 7, 1949.
13. A. Graup, *Pro-metall*, **15**, 762 (1962).
14. H. Thomas, *Ztschr. Metallkunde*, **56**, 31 (1965).
15. А. Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, Физматгиз, М., т. I, 1959, т. II, 1962.
16. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., т. I, II, 1962.
17. G. Oesterheld, *Ztschr. anorg. Chem.*, **97**, 1 (1916).
18. R. Reinbach, F. Kriegsche, *Ztschr. Metallkunde*, **54**, 173, (1963).
19. W. Köster, H.-P. Rave, Там же, **52**, 252 (1961).
20. Э. Рауб, В. Плате, Проблемы современной металлургии, 1952, № 4, 102.
21. H. Sloman, *J. Inst. Metals*, **54**, 161 (1934).
22. O. Winkler, *Ztschr. Metallkunde*, **30**, 162 (1938).
23. L. Misch, *Metallwirtschaft*, **15**, 163 (1936).
24. E. Batchelder, R. Rauechle, *Acta Cryst.*, **11**, 122 (1959).
25. G. Chatterjee, S. Sidhu, *Phys. Rev.*, **76**, 175 (1949).
26. G. Chatterjee, *J. Mines, Metals and Fuels*, **10**, 20 (1962).
27. L. Losana, N. Agliardi, *Alluminio*, **8**, 125 (1939).
28. B. Gullity, *Trans. AIMME*, **171**, 396 (1947).
29. L. Misch, *Metallwirtschaft*, **14**, 897 (1935).
30. R. Rauechle, F. Batchelder, *Acta Cryst.*, **8**, 691 (1955).
31. H. Hirsch, J. Taub, US Atomic Energy Comission paper NMDDC-1333, 1964, цит. по<sup>1</sup>.
32. W. Kroll, E. Jess, *Wiss. Veröff. Siemens*, **10**, 29 (1931).
33. R. Payne, J. Haughton, *J. Inst. Metals*, **49**, 363 (1932).
34. T. Luman, *Metals Handbook*, American Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, 1948, p. 1177.
35. В. А. Перельгин, Тр. Центр. н.-и. ин-та, сб. работ по металлообработке и сплавам, М., 1937, стр. 162.
36. T. Baker, J. Williams, *Acta Cryst.*, **8**, 519 (1955).
37. J. Williams, *Progress in Nuclear Energy*, Pergamon Press, London, 1956.
38. J. Williams, J. Jones, Англ. пат. 788239 (1955).
39. J. Buddery, R. Thackray, *J. Inorg. nucl. chem.*, **3**, 190 (1956).
40. N. Baenziger, R. Remdile, *Acta cryst.*, **2**, 258 (1949).
41. S. Bodforss, *Ztschr. phys. chem.*, **124**, 68 (1926).
42. M. Kells, R. Holden, C. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3925 (1957).

43. L. Kelman, W. Wilkinson, F. Yaggee, US Atom. Energy Comission, Ref. NNL-4417 1950, цит. по<sup>1</sup>.
44. Д. М. Чижиков, Кадмий, Изд. АН СССР, М., 1962.
45. Е. Laube, H. Nowotny, Monatsch. Chem., **93**, 681 (1962).
46. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, Ю. Б. Кузьма, В. С. Протасов, в сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов», Изд. «Наука», М., 1964, стр. 153.
47. В. С. Протасов, Е. И. Гладышевский, Кристаллография, **9**, 267 (1964).
48. C. Lundin, Rare Earth Metal Phase Diagrams, Paper given at the Rare Earth Symposium Annual Meeting Amer. Soc. Metals, Chicago, 1959, цит. по<sup>58</sup>.
49. Н. Н. Матюшенко, Г. Ф. Тихинский, Кристаллография, **8**, 451 (1963).
50. W. Chubb, R. Dickerson, The Preparation and Properties at Three Refractory Beryllides, Battelle Met. Inst. Report, NBMI-1327, March, 1959.
51. D. Mapas, J. Smith, J. Metals, **14**, 575 (1962).
52. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, Д. П. Франкевич, Вопросы теории и применения редкоземельных металлов, изд. «Наука», М., 1964, стр. 149.
53. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, Д. П. Франкевич, Кристаллография, **8**, 788 (1963).
54. Б. Лав, в сб. «Металлургия редкоземельных металлов», ИЛ, М., 1962, стр. 162.
55. М. М. Матюшенко, В. Н. Карав, А. П. Свиаренко, Укр. фіз. ж., **8**, 1266 (1963).
56. В. А. Амоненко, А. А. Круглыkh, В. С. Павлов, Г. Ф. Тихинский, Изв. АН СССР, сер. «Металлургия и горное дело», 1964, № 3, 158.
57. R. Paine, A. Stonehouse, W. Beaverg, WADC-TR-59-29, 1959, цит. по<sup>58</sup>.
58. R. Paine, J. Carrabine, Acta Cryst., **13**, 680 (1960).
59. J. Lewis, J. Metals, **13**, 357 (1961), перев. в ж-ле Проблемы современной металлургии, **1961**, № 6 (60), 98.
60. K. G. Schneider, Rare Earth Alloys, Toronto—N. Y.—London, Princeton, 1961.
61. Н. Н. Матюшенко, В. Н. Карав, Л. Ф. Верхоробин, Ж. неорг. химии, **8**, 1788 (1963).
62. P. Erlich, Ztschr. anorg. Chem., **259**, 1 (1949).
63. R. Raenchle, R. Rundle, Acta Cryst., **6**, 107 (1953).
64. E. Gillam, H. Rooksby, Там же, **17**, 762 (1964).
65. A. Zalkin, D. Sands, R. Bedford, O. Krikorian, Там же, **14**, 63 (1961).
66. Э. Е. Вайнштейн, С. М. Блохин, П. И. Крипякевич, ДАН, **142**, 85 (1962).
67. Обината Итидзе, Курхара Кэнсукэ, Симура Мунэаки, Титаниуму, **10**, № 7 160 (1962); цит. по сб. «Диаграммы состояния металлических систем», 1962, Изд. ВИНИТИ, М., 1964, стр. 12.
68. A. McQuillan, M. McQuillan, Titanium, Butterworth, London, 1956.
69. Т. И. Серебрякова, Г. В. Самсонов, Информписьмо ИМСС АН УССР, № 99, Киев, 1958.
70. Chem. Process, **7**, 20—21 и 55—56 (1961).
71. Е. И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, М. Ю. Теслюк, О. С. Заречную, Ю. Б. Кузьма, Кристаллография, **6**, 267 (1961).
72. Superconductive Materials and some of their Properties, by B. W. Roberts, General Electric Research Laboratory, Schenectady, N. Y., 1963.
73. Г. В. Самсонов, В. С. Фоменко, Ю. Б. Падерин, Огнеупоры, **1962**, № 1, 40.
74. Н. Hausner, H. Kalish, J. Metals, **188**, 59 (1950).
75. B. Lustman, F. Kegze, The Metallurgy of Zirconium, N. Y.—Toronto—London, 1955.
76. J. McGurty, S. Gordon, G. Klein, Proc. of the Metallurgy and Materials, Information Meeting, Report TYD 5061, April, 1951.
77. В. С. Емельянов, Ю. Г. Годин, А. И. Евстюхин, А. А. Русаков, Атомная энергия, **9**, 33 (1960).
78. J. Nilson, N. Baenziger, Acta Cryst., **7**, 132 (1954).
79. R. Getz, Reactor Materials, **6**, 61 (1963).
80. Chem. a. Eng. News, **39**, № 46, 65 (1961), см. Атомная энергия, **13**, № 1 (1962).
81. E. Aitken, J. Smith, J. Nucl. Materials, **6**, 119 (1962).
82. J. Bookhard и другие, Reactor Materials, **5**, 28 (1962).
83. A. Zalkin, R. Bedford, D. Sands, Acta Cryst., **12**, 700 (1959).
84. Атомная энергия, **6**, 84 (1959).
85. E. Aitken, G. Hugh, J. Smith, Some High Temperature Properties of Beryllium Intermetallic Compounds, General Electric Lab., High Temperature Materials Symposium, October, 7, 1959, цит. по<sup>57</sup>.
86. П. И. Крипякевич, М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий, Кристаллография, **6**, 117 (1961).
87. П. И. Крипякевич, М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий, Ж. структ. химии, **2**, 424 (1961).

88. E. Rudy, F. Benesovsky, H. Nowotny, L. Toth. *Monatsch. Chem.*, **92**, 692 (1961).
89. Е. Е. Черкашин, Е. И. Гладышевский, П. И. Крип'якевич, Доповіді та по-відомлення Львівського державного університету ім. Ів. Франка, Хімія, вип. VII, ч. III, 1958, стор. 180.
90. П. И. Крип'якевич, Е. И. Гладышевский, *ДАН*, **104**, 82 (1955).
91. Е. Е. Черкашин, Е. И. Гладышевский, П. И. Крип'якевич, Ю. Б. Кузьма, *Ж. неорг. химии*, **3**, 650 (1958).
92. F. Batchelder, R. Raeuchle, *Acta Cryst.*, **10**, 648 (1957).
93. A. Zalkin, D. Sands, O. Krikorian, *Acta Cryst.*, **12**, 713 (1959).
94. D. Sands, A. Zalkin, O. Krikorian, Там же, **12**, 461 (1959).
95. A. Zalkin, D. Sands, O. Krikorian, Там же, **13**, № 2 (1960).
96. П. М. Аржаный, Р. М. Волкова, Д. А. Прокошкин, *ДАН*, **150**, 96 (1963).
97. Д. А. Прокошкин, Е. В. Васильева, Сплавы ниобия, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 115.
98. Н. Д. Нагорская, Л. В. Молчанова, М. В. Раевская, А. В. Новоселова, И. Ф. Фридляйдер, К. П. Яценко, Л. К. Рогова, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1964, № 6, 12.
99. G. Miller, F. Cox, *J. Less — Common Metals.*, **2**, 207 (1960).
100. Е. И. Гладышевский, П. И. Крип'якевич, *Кристаллография*, **2**, 742 (1957).
101. A. Edwards, S. Johnstone, *J. Inst. Metals*, **84**, 313 (1956).
102. М. И. Захарова, П. И. Дальнов, *ЖТФ*, **5**, 184 (1938).
103. S. Gordon, I. I. McGurty, G. Klein, W. Koshiba, *J. Metals*, **3**, 637 (1951).
104. В. Raeuchle, F. Batchelder, *Acta Cryst.*, **8**, 961 (1955).
105. П. И. Крип'якевич, Е. И. Гладышевский, *Кристаллография*, **8**, 449 (1963).
106. Н. Н. Матюшенко, *Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело*, **1964**, № 2, 167.
107. П. М. Аржаный, Р. М. Волкова, Д. А. Прокошкин, *Изв. АН СССР, Металлургия и топливо*, **1962**, № 6, 152.
108. Е. М. Савицкий, Ч. В. Копецкий, Там же, **1962**, № 4, 153.
109. W. Hume-Rothery, G. Raynor, *Structure of Metals and Alloys*, Inst. of Metals, London, 1954.
110. D. Sands, R. Johnson, A. Zalkin, O. Krikorian, L. Kromholtz, *Acta Cryst.*, **15**, 832 (1962).
111. R. Teitel, *J. Inst. Metals, Metall. Abstract.*, **17**, 567 (1950).
112. A. Meger, P. Tagland, C. r., **232**, 1545 (1951).
113. L. Misch, *Ztschr. Phys. Chem.*, **B29**, 42 (1935).
114. R. Teitel, M. Cohen, *Trans. AIMME*, **185**, 285 (1949).
115. S. Gilles, R. Ogilvie, A. Kaufman, *Trans. Metall. Soc.*, **215**, 695 (1960).
116. W. Köster, E. Schmidt, *Ztschr. Metallkunde*, **29**, 232 (1937).
117. G. Venturello, A. Burdese, *Alluminio*, **20**, 558 (1951).
118. L. Brownlee, цит. по<sup>1</sup>.
119. E. Jahn, *Ztschr. Metallkunde*, **40**, 399 (1949).
120. L. Losana, G. Gorria, *Alluminio*, **11**, 17 (1942).
121. Ю. Д. Тяпкин, Ю. А. Багаряцкий, А. В. Гаврилова, *Кристаллография*, **1961**, № 4, 560.
122. D. Sands, Q. Johnson, O. Krikorian, L. Kromholtz, *Acta Cryst.*, **15**, 1191 (1962).
123. Н. В. Белов, *Изв. сект. платины*, **18**, 112 (1945).
124. W. Brouger, W. Klemm, *Ztschr. anorg. Chem.*, **319**, 58 (1962).
125. Т. А. Бадаева, Р. И. Кузнецова, Строение сплавов торий — бериллий, в сб. «Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием», труды ИМЕТ им. А. Байкова, Госатомиздат, М., 1961, стр. 358.
126. W. Koehler, J. Singer, A. Coffinberry, *Acta Cryst.*, **5**, 394 (1952).
127. B. Buzzard, *J. Research Nat. Bureau Stand.*, **50**, 67 (1953).
128. F. Thümmel, *Ber. Dtsch. keram. Ces.*, **1963**, № 2, 159.
129. М. И. Иванов, В. А. Тумбаков, *Атомная энергия*, **7**, 33 (1959).
130. O. Runnals, *Acta Cryst.*, **7**, 22 (1954).
131. С. Т. Конобеевский, в сб. трудов Сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г., засед. ОХН, изд. АН СССР, 1955, стр. 362.
132. A. Coffinberry, F. Ellinger, *Proc. First United Nat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1955, paper 826.
133. А. А. Бочвар, С. Т. Конобеевский, В. И. Кутайсов, Т. С. Меньшикова, Н. Т. Чеботарев, в сб. «Ядерное горючее и реакторные металлы», Вторая междунар. конф. по использованию атомной энергии, Доклады советских ученых, т. 3, М., 1959, стр. 376.
134. L. Stewart, *Phys. Rev.*, **98**, 740 (1955).
135. В. В. Ахачинский, Л. М. Копытин, *Атомная энергия*, **9**, 504 (1960).

136. В. И. Кутайцев, Сплавы тория, урана и плутония, Атомиздат, М., 1962.
137. O. Ruppals, R. Bischel, *Nature*, **176**, 1019 (1955).
138. К. Бэгли, Плутоний и его сплавы, Атомиздат, М., 1958.
139. Т. А. Бадаева, Р. И. Кузнецова, в сб. <sup>125</sup>, стр. 423.
140. V. Stoghok, *Reactor Materials*, **5**, № 3 (1962).
141. Н. Весчег, *Ztschr. Anorg. Chem.*, **317**, 346 (1962).
142. П. И. Крипякевич, ДАН УССР, **1961**, № 8 1044.
143. Г. Б. Бокий, Б. К. Вульф, Н. Л. Смирнова, Ж. структ. химии, **2**, 74 (1961).
144. Б. К. Вульф, Тройные металлические фазы в сплавах, «Металлургия», М., 1964.
145. R. Vogel, G. Zurgutap, *Arch. Eisenhüttenwesen*, **1955**, № 11, 701.
146. M. Burdick, H. Rattke, R. Roth, E. McGandy, *Res. Nat. Bureau Stand.*, **54**, 217 (1955).
147. В. С. Емельянов, Ю. Г. Годин, А. И. Австюхин, в сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 2, Атомиздат, М., 1960, стр. 58.
148. R. Vogel, H. Geske, *Arch. Eisenhüttenwesen*, **31**, 319 (1960).
149. М. В. Мальцев, Чжоу Ши-чан, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, **1960**, № 1, 138.
150. Чжоу Ши-чан, М. В. Мальцев, Там же, **1959**, № 5, 133.
151. O. Nickel, *Ztschr. Metallkunde*, **49**, 57 (1958).
152. Чжан Бао-чан, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, **1958**, № 1, 138.
153. Г. В. Райнер, Бериллий, его сплавы и теоретические принципы, относящиеся к образованию сплавов с бериллием, в сб. «Бериллий» вып. 2, ИЛ, М., 1953, стр. 117.
154. E. Rattke, *Powder Metallurgy Bull.*, **1**, 138 (1956).
155. М. Г. Веселов, Элементарная квантовая теория атомов и молекул, Физматгиз, М., 1962.
156. В. А. Амоненко, В. Е. Иванов, Г. Ф. Тихинский, В. А. Финкель, И. В. Шагин, Физ. металлов и металловедение, **12**, 865 (1961).
157. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, изд. МГУ, М., 1954.
158. M. Stackelberg, F. Quatting, *Ztschr. Phys. Chem.*, **B27**, 50 (1934).
159. Г. В. Самсонов, Укр. хим. журнал, № 12, 1233 (1965).
160. Г. А. Крестов, Радиохимия, **5**, 258 (1963).
161. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, ДАН, **122**, 1021 (1958).
162. Г. В. Самсонов, Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами, Изд. «Металлургия», М., 1964.
163. Н. Н. Матюшенко, Кристаллография, **7**, 701 (1962).
164. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов, ИЛ, М., 1963.
165. М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин, ДАН, **142**, 1276 (1962).
166. М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин, Изв. АН СССР, сер. физ., **28**, 832 (1964).
167. М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин, Изв. АН СССР, серия «Неорганические материалы», **1**, 1071 (1965).
168. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, Изд. «Мир», М., 1964.
169. E. Dempsey, *Phil. Mag.*, **8**, 285 (1963).
170. Г. В. Самсонов, в сб. «Методы испытания на микротвердость и приборы», Изд. «Наука», М., 1965, стр. 59.
171. Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Жураковский, И. Б. Старый, ДАН, **135**, 642 (1960).
172. A. Stolpenehouse, *Mater. Design. Engng.*, **55**, 84 (1962).
173. F. Eisenkolb, *Fortschritte der Pulvermetallurgie*, Band II, Akademie Verlag, Berlin, 1963, стр. 851.
174. Металловедение реакторных материалов, обзоры ин-та им. Беттла, книга третья, «Материалы замедлителя, отражателя и регулирующих устройств». Атомиздат, М., 1962.
175. И. И. Корнилов, Металлиды и взаимодействие между ними, Изд. «Наука», М., 1964.
176. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1962.
177. А. З. Меньшиков, С. А. Неминов, Физ. металлов и металловедение, **19**, 57 (1965).
178. H. J. Goldschmidt, W. M. Ham, *J. Less-Common Metals*, **10**, 57 (1966).
179. E. Ganglberger, E. Laube, H. Nowotny, *Monatsh. Chemie*, **96**, 242, (1965).