

УДК 542+543—43

УСПЕХИ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И МЕТОД ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ИНДИКАТОРОВ

E. С. Воронцов, В. К. Алтухов, А. Н. Корнеева, Н. П. Пекшева

В статье приведен обзор быстро развивающихся химических способов получения неорганических пленок. На фоне успехов химии неорганических пленок сформировался новый метод исследования гетерогенных реакций, основанный на изменении интерференционной окрашенности тонких слоев в ходе химического взаимодействия; предложено ради краткости назвать его «Методом интерференционных индикаторов». Рассмотрены специфические особенности метода, приведены некоторые результаты его применения при исследовании механизма, кинетики и катализа гетерогенных химических реакций, границы применимости, преимущества и недостатки. Сделана попытка уточнения энциклопедического определения индикаторов химических реакций.

Библиография — 106 наименований

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1325
II. Метод интерференционных индикаторов	1329
III. Химическое взаимодействие в системе металл — окисел — газ	1333
IV. Взаимодействие в системе металл — окисел — жидкость	1340
V. Взаимодействие в системе металл — окисел — твердое тело. Углеродическое восстановление	1343
VI. Область применимости метода, его преимущества и недостатки	1347

I. ВВЕДЕНИЕ

1. Неорганические пленки на твердых телах

Сравнительно давно установлено, что покрытие твердых тел различными неорганическими пленками во многих случаях улучшает их поверхностные свойства, снижает возможность физико-химического взаимодействия твердой фазы со средой, удлиняет сроки эксплуатации изделий. Пленки на поверхности твердых тел выполняют декоративные, защитные и сложные физико-химические и электрофизические функции.

Интерес к неорганическим пленкам в последние годы непрерывно возрастает. Достаточно отметить, что издательством «Мир» в 1972 г. выпущен уже пятый и, по-видимому, далеко не последний том сборника «Физика тонких пленок»¹. И если физиков интересуют в первую очередь физико-механические свойства слоев неорганических материалов, то химики заинтересованы, главным образом, в разработке новых и более эффективных химических способов получения пленок с заданными свойствами.

В настоящее время роль пленок в науке и технике возрастает не только потому, что они выполняют определенные декоративные, защитные и механические функции при эксплуатации твердых материалов, но также в связи с развитием электро- и радиотехники, особенно электроники, в которой микроминиатюризация интегральных электронных схем на основе планарной технологии развивается по пути использования тонких

пленок с металлическими, полупроводниковыми и электроизоляционными свойствами^{2,3}.

По своему химическому составу пленки могут быть как простыми — однокомпонентными, так и сложными — многокомпонентными; по фазовому составу они могут быть однофазными — гомогенными и многофазными — гетерогенными. По электрофизическим свойствам различают пленки с металлической, полупроводниковой проводимостью и электроизоляционные — диэлектрики. Четкой классификации пленок по толщине к настоящему времени не установлено. Например в работе⁴ пленка толщиной от монослоя до 100 Å считается очень тонкой, от 100 до 10 000 Å — тонкой и свыше 1 мк — толстой. В учебнике⁵ пленки по толщине разбиты на три группы: тонкие (до 1400 Å), средние (400–5000 Å), толстые (более 5000 Å).

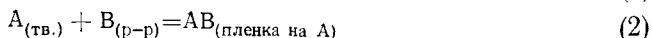
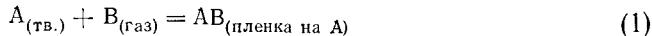
В данном обзоре мы не будем касаться металлических пленок, получаемых методом гальванистии, так как подробное и систематическое изложение этого вопроса можно найти в монографии⁶. Химия и технология эмалевых пленок также хорошо известны⁷.

В настоящее время широкое развитие получают химические способы образования пленок, в основе которых лежит использование тех или иных химических реакций. На фоне успехов химии тонких неорганических пленок оформился новый метод физико-химических исследований гетерогенных химических процессов — «Метод интерференционных индикаторов»^{8–10}.

2. Развитие химических способов получения неорганических пленок

Использование химических реакций для получения неорганических пленок развивается в следующих направлениях.

1. Химическое взаимодействие твердого тела с газовой или жидкой средой, приводящее к образованию слоя продукта, в состав которого входит вещество твердого тела. Таким образом получают окисные, сульфидные, галогенидные и другие пленки на металлах и полупроводниках. Схема этого способа может быть описана следующими уравнениями:



где $B_{(р-р)}$ — раствор вещества В в каком-либо растворителе.

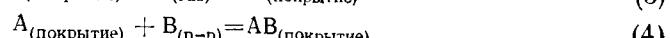
Например, очень широкое распространение получило оксидирование железа и его сплавов в растворах щелочей и в водяном паре¹¹. Солевая пленка с высокими защитными свойствами возникает в процессе фосфорирования металлов¹².

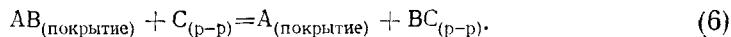
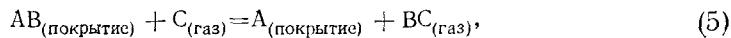
Образование окисных пленок на металлах достаточно подробно изложено в монографиях^{13–18}.

За последние годы в связи с развитием полупроводниковой микроэлектроники появился ряд работ по выращиванию окисных пленок на Si и Ge. Методы получения пленок на кремнии путем его окисления в парах воды, в сухом и влажном кислороде, а также анодным окислением описаны в работах^{19–24}.

2. Нанесение пленки на основу и ее последующая химическая обработка с целью получения требуемых свойств.

Схематически этот способ может быть представлен уравнениями:





Таким образом, нанося, например, металлические пленки на пластмассы, керамику, сплавы, полупроводники и осуществляя их химическое взаимодействие с газовой средой или с жидкостью получают окисные, сульфидные, селенидные, теллуридные, галогенидные и более сложные по химическому составу солевые пленки.

С другой стороны, можно в виде суспензированного красящего слоя наносить на основу химические соединения и путем их разложения или химического взаимодействия со средой получать более простые по составу покрытия. В работах^{25–27} изложены результаты исследования способа образования медно-никелевых покрытий путем восстановления водородом и окисью углерода слоев смеси Cu_2O и NiO , наносимых на керамику или металлическую основу. Этот химический способ интересен тем, что дает возможность получать горячие металлические покрытия без приготовления ванны расплава. Кроме того, оказывается возможным получать металлические и металло-окисные пленки весьма сложного состава, что неосуществимо применением метода гальваностегии.

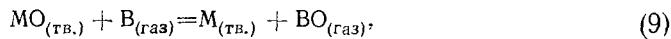
З. Очень быстро прогрессирует метод получения пленок химическим осаждением из паровой фазы, в этом случае большое значение имеют реакции восстановления осаждаемого элемента с его конденсацией на подложке:



где BC — восстановитель.

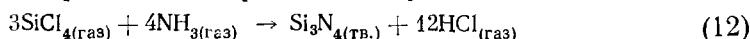
Наращивание монокристаллических пленок кремния на сапфир и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ восстановлением $SiCl_4$ и SiH_4 , а также ориентационное соотношение слоя и подложки достаточно подробно освещены в работах^{28–37}. При этом обнаружено, что наиболее совершенные кристаллографически и обладающие высокими электрическими свойствами пленки кремния получаются на сапфире, предварительно подвергнутом высокотемпературной обработке в атмосфере водорода.

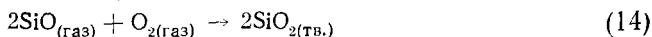
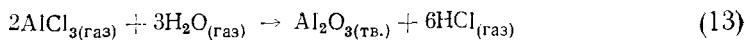
В исследовании³⁸ показано, что химическим восстановлением металлов, обладающих сравнительно высоким давлением насыщенного пара, с одновременной их возгонкой и конденсацией можно получать металлические пленки при нормальном давлении без использования дорогостоящего вакуумного оборудования. Процесс образования покрытия можно описать следующими реакциями:



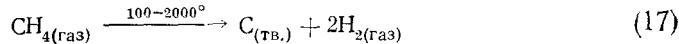
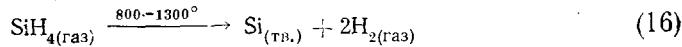
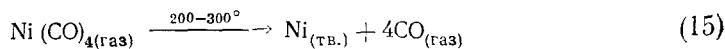
Методом химического осаждения из газовой фазы наносят многие материалы, в том числе окислы, сульфиды, карбиды, бориды, силициды и различные интерметаллические соединения. Процесс обычно ведут при атмосферном давлении. Описаны способы наращивания и свойства пленок Si_3N_4 ^{39–47}, рутила (TiO_2)^{48, 49}, Ta_2O_5 ⁵⁰, Nb_2O_5 ⁵¹, Al_2O_3 ^{52–57}.

В качестве типичных примеров реакций химического осаждения материалов из газовой фазы можно привести следующие:

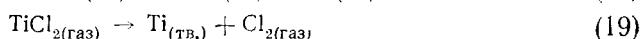
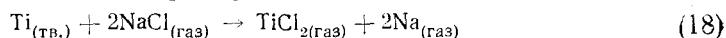




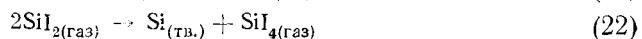
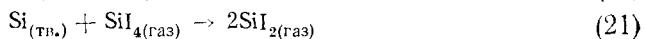
Наряду с реакциями восстановления и окисления для химического осаждения используют и реакции разложения, типичными примерами которых можно считать такие:



Для осаждения нелетучего материала широко используется явление химического транспорта. Термином «химический транспорт» называют процесс, в котором относительно нелетучий материал переносится в виде летучего химического соединения из одного участка системы, называемого зоной источника, в другой — называемый зоной осаждения (подложки). Процесс состоит из трех основных стадий: 1) превращение материала источника в летучее (парообразное) соединение посредством химической реакции; 2) перенос соединения к подложке; 3) разложение соединения вблизи или непосредственно на подложке с осаждением на ней материала источника. Например⁵⁸.



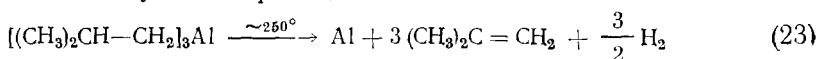
Из реакций, пригодных для химического транспорта, особенно широко используют реакции диспропорционирования, например диспропорционирование галогенидов металлов. Они основаны на том, что многие нелетучие металлы образуют при высоких температурах преимущественно нестабильные летучие низшие галогениды. Поэтому в результате взаимодействия металла с его высшим галогенидом при относительно высоких температурах образуется низший галогенид, который, попадая в зону более низкой температуры, диспропорционирует, выделяя на подложке металл, а в парообразной фазе — высший галогенид. Последнее соединение способно вновь переноситься в зону источника. Цикл переноса будет воспроизводиться до тех пор, пока весь материал источника не окажется на подложке. Известным примером такого процесса является перенос кремния в иодидной системе⁵⁹:

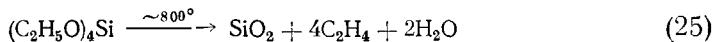
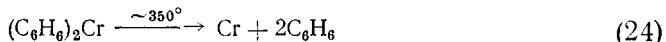


Перенос реакцией диспропорционирования галогенидов с успехом применен к B, Al, Si, Ge, Ti, Cr, Ga, In, Zr⁶⁰⁻⁶².

Теорию транспортных реакций разрабатывали Шефер и Мэндел с сотрудниками⁶³⁻⁶⁶.

В последние годы широкое распространение начинает приобретать получение металлических, полупроводниковых и окисных пленок путем термического разложения металлоорганических соединений⁶⁷. Этот метод, располагающий богатым выбором исходных соединений, можно проиллюстрировать следующими реакциями:





Получение тонких прозрачных пленок, имеющих особое значение в оптической промышленности, описано в монографии Суйковской⁶⁸. Нанесение прозрачных пленок на плотную непрозрачную основу приводит к их окрашиванию за счет явления интерференции света. В этом случае гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся изменением толщины пленок, а следовательно, и их цвета, становятся как бы «видимыми».

II. МЕТОД ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ИНДИКАТОРОВ

1. Индикаторы химических реакций

Термин «индикатор» происходит от латинского слова «*indicator*», что в переводе означает указатель⁶⁹.

Любая химическая реакция сопровождается различными физическими явлениями: выделением или поглощением тепла, перемещением элементарных частиц, в том числе электронов, изменением веса, объема и давления реагирующих веществ и так далее. При взрывном характере процесса сопровождается световым и звуковым эффектом.

Наблюдаемое изменение какого-либо физического свойства реакционной системы во многих случаях дает основание судить о ходе химической реакции и, следовательно, это свойство в данном случае является индикатором — указателем протекания реакции. Например, при потенциометрическом титровании индикатором процесса является измеряемая э. д. с. системы. При диссоциации карбоната в вакууме — нарастающее давление CO₂, достижение которым постоянной величины свидетельствует об установлении динамического равновесия в системе. За инверсней тростникового сахара можно следить с помощью поляриметра по вращению плоскости поляризованного света, пропускаемого через оптически активный раствор.

Однако часто реакции протекают без видимых изменений в системе, и выбор определенного физического свойства или признака, по которому можно было бы судить о ходе процесса и степени его завершенности, оказывается затруднительным. Таковы гомогенные реакции в растворах. В этом случае используют специально вводимые в реакционную смесь вещества — индикаторы, которые имеют определенное хорошо наблюдаемое и достаточно заметно изменяющееся по ходу реакции свойство, например цвет.

В химии водных и некоторых неводных растворов индикаторами обычно называют органические и неорганические вещества, позволяющие устанавливать достижение конечной точки при титровании по изменению цвета, появлению или исчезновению мути, свечения и т. д. или дающие возможность определять величину какого-либо физико-химического показателя среды (pH, окислительно-восстановительный потенциал). Индикаторы обычно вводят в анализируемый раствор в небольших количествах⁷⁰.

За последние 15–20 лет широкое распространение получил метод изотопных, в том числе и радиоактивных, индикаторов или «метод меченых атомов», который впервые предложили Хевеши и Панет в 1913 г. Изотопные индикаторы — вещества, имеющие отличный от природного изотопный состав и благодаря этому используемые в качестве меченых

для изучения самых разнообразных процессов. Роль изотопной метки выполняют стабильные или радиоактивные изотопы химических элементов, которые легко могут быть обнаружены и определены количественно⁷⁰.

Метод изотопных индикаторов обладает высокой чувствительностью. Специфичность этих индикаторов позволяет следить за ними в сложных процессах перемещения, распределения и превращения веществ в сколь угодно сложных системах, вплоть до живых организмов. Поэтому метод часто используется при изучении термодинамики, кинетики и механизма химических реакций⁷¹⁻⁷³.

Следует отметить, что любые индикаторы имеют определенные преимущества, недостатки и область применимости. Например, многие органические индикаторы в водных растворах предназначены только для определения эквивалентной точки при титровании. Радиоактивные изотопы с очень малым периодом полураспада имеют весьма непродолжительный срок применимости в качестве индикатора; изотопы с жестким излучением опасны для жизни и требуют тщательного экранирования аппаратуры и приборов.

2. Явление интерференционной окрашенности пленок

Одним из характерных физических признаков протекания гетерогенной химической реакции окисления компактного моно- и поликристаллического металла следует считать появление на его поверхности цветов побежалости. Это явление подробно описано в литературе¹³⁻¹⁸; сущность его сводится к следующему.

В процессе окисления металла газообразными реагентами (кислородом, хлором, углекислым газом, парами серы, иода, воды) на его поверхности вначале формируется прозрачная невидимая пленка продукта. По мере роста пленки ее толщина становится соизмеримой с длинами волн светового спектра, при этом наблюдается интерференция световых волн, придающая пленке окрашенность.

Если пучок монохроматического света падает нормально на поверхность металла, покрытого пленкой, то он частично отражается от границы пленка — воздух и частично преломляется в пленке, отражаясь от поверхности металла. Условием погашения света вследствие интер-

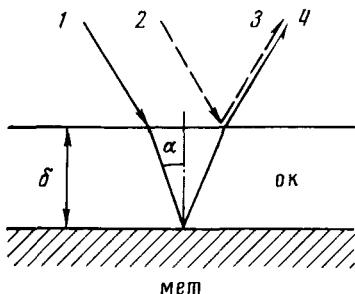


Рис. 1. Схема, поясняющая явление интерференционной окрашенности пленок на металлах:
1, 2 — падающие лучи; 3, 4 — отраженные лучи

ференции двух налагающихся друг на друга лучей является их смещение на нечетное число полуволн (рис. 1), то есть окрашенность возникает при условии

$$2\delta = \frac{\lambda}{2n}, \quad \frac{3\lambda}{2n}, \quad \frac{5\lambda}{2n} \dots \quad (26)$$

где δ — толщина слоя продукта на металле; λ — длина волны света в воздухе; n — показатель преломления пленки.

Если вследствие двойного отражения возникает сдвиг фаз, то его можно рассматривать как дополнительную разность пути (c). Тогда

$$\delta = \frac{\lambda}{4n} - c; \quad \frac{3\lambda}{4n} - c; \quad \frac{5\lambda}{4n} - c \dots \quad (27)$$

Погашение пленкой одной части светового спектра окрашивает её в дополнительный до белого цвет. По мере протекания реакции и утолщения пленки цвет меняется от теплых тонов (желтых) к холодным (синим), что можно проиллюстрировать данными по окислению железа¹³ — наиболее распространенного в технике металла (табл. 1).

Из условия погашения света вследствие интерференции вытекает, что с постепенным ростом пленки цвета побежалости могут повторяться, образуя спектр второго порядка. Для некоторых металлов наблюдается появление спектров не только второго, но и третьего, четвертого и даже пятого порядка. Так, в монографии по окислению титана и его сплавов¹⁸ приведены данные о наличии четырех спектров интерференционной окрашенности окисных пленок на этом металле.

В нашем исследовании⁷⁴ путем непрерывного наблюдения за процессом окисления титана в атмосфере воздуха при 600° было обнаружено пять спектров цветов побежалости (табл. 2).

ТАБЛИЦА 1

Цвета побежалости на железе

Нагревание на воздухе при 400°		Толщина пленки, Å
Время нагрева, мин.	цвет пленки	
1,0	Желтый	460
1,5	Оранжевый	520
2,0	Красный	580
2,5	Фиолетовый	680
3,0	Синий	720

Цвета побежалости на титане. Нагревание в атмосфере воздуха при 600°
(Римские цифры в скобках указывают порядок спектра)

Время окисления	Цвет пленки	Время окисления	Цвет пленки
0 мин. 45 сек.	Темно-желтый (I)	63 мин. 40 сек.	Малиновый
1 мин. 00 сек.	Коричневый	82 мин. 00 сек.	Фиолетовый
1 мин. 25 сек.	Фиолетовый	84 мин. 00 сек.	Фиолетово-синий
2 мин. 25 сек.	Темно-синий	88 мин. 10 сек.	Зеленый
6 мин. 30 сек.	Светло-голубой	113 мин.	Зелено-желтый (IV)
17 мин. 00 сек.	Темно-желтый (II)	116 мин.	Желто-розовый (IV)
22 мин. 05 сек.	Малиновый	134 мин.	Малиновый
30 мин. 00 сек.	Фиолетовый	158 мин.	Фиолетовый
32 мин. 30 сек.	Синий	160 мин.	Темно-зеленый
38 мин. 00 сек.	Темно-зеленый	183 мин.	Желто-зеленый (V)
49 мин. 40 сек.	Желтый (III)	210 мин.	Розовый (V)

На титане цвета побежалости спектра первого порядка отличаются от окрашенности спектров последующих порядков более интенсивными тонами; в спектрах второго, третьего и четвертого порядков имеются розовые оттенки, а в конце спектра пятого порядка появляются серые тона — признак перехода от интерференционной окрашенности к собственному цвету окисла — рутила.

За последние годы в связи с развитием микроэлектроники и использованием в ней полупроводниковых и электроизоляционных окисных пленок интерес к интерференционно окрашенным слоям на металлах непре-

рывно возрастает. Тонкие окрашенные пленки на таких полупроводниках, как кремний и германий, находят практическое применение в так называемых «МОП-структурах» (металл — окисел — полупроводник).

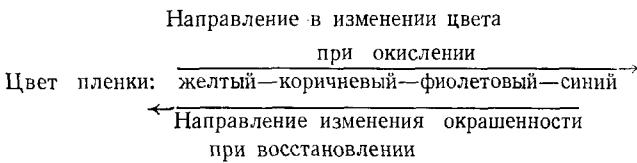
3. Интерференционная окрашенность как индикатор гетерогенных реакций

Физический эффект окрашенности пленок на металлах и на некоторых полупроводниках прямым образом связан с результатом гетерогенного химического взаимодействия их со средой.

Анализ литературных данных показывает, что явление интерференционной окрашенности пленок изучено достаточно глубоко. Однако в литературе (см., например 13—18) это явление излагается лишь в связи с процессами окисления металлов газообразными реагентами, то есть в связи с одним только видом химического взаимодействия.

В исследовании⁷⁵ использовали потускнение металла как индикатор при изучении равновесного состава газовой фазы в системе Cr — O — H₂. Необходимо заметить, что в этом случае интерференционная окрашенность окисных пленок не могла служить индикатором реакции в силу относительно высоких температур опыта, при которых излучение раскаленного металла маскирует цвет окисла.

Серия опытов, проведенная нами совместно с Агаповой в 1965 г.⁷⁶, показала, что восстановление Fe, Ni и Cu водородом из окрашенных пленок при относительно невысоких температурах сопровождается обратным по сравнению с процессом окисления изменением их цвета по схеме:



Работа⁷⁶ положила начало более широкому использованию интерференционной окрашенности как индикатора гетерогенных химических взаимодействий. Стало очевидным, что наблюдение за изменением цветов побежалости дает цепную информацию не только о процессах окисления металлов, но и о реакциях восстановления их окислов, которые благодаря изменению окрашенности окисных пленок в восстановительной среде также становятся «видимыми».

Изменение окрашенности пленок обнаруживается при их химическом и электрохимическом травлении. Это представляет определенный интерес для исследования кинетики и механизма взаимодействия окислов с растворами электролитов, должно способствовать получению сведений, необходимых в технологии производства полупроводниковых и электроизоляционных пленок, а также дополнительных данных о природе пассивных пленок на металлах.

Таким образом, интерференционная окрашенность, меняющаяся по ходу реакции, может выступать в качестве индикатора химических взаимодействий в системах:

твердое тело — окрашенная пленка — газ,
твердое тело — окрашенная пленка — жидкость,
твердое тело — окрашенная пленка — твердое тело.

При этом необходимо иметь в виду, что в некоторых случаях вместо металла может быть использован полупроводник, например Si или Ge,

а вместо окисла — какой-нибудь другой продукт окисления, например, хлорид или бромид. Это расширяет круг тех гетерогенных систем, в которых интерференционную окрашенность можно использовать в качестве индикатора химических реакций.

К настоящему времени опубликован ряд работ с использованием цветов побежалости в качестве индикатора химических процессов, и есть основание утверждать, что появился и оформился новый метод физико-химического исследования — «Метод интерференционных индикаторов».

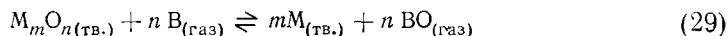
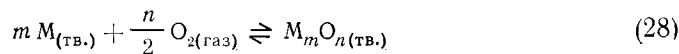
Рассмотрим некоторые аспекты этого метода и конкретные результаты, полученные с его помощью.

III. ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ОКИСЕЛ — ГАЗ

1. Механизм процесса

Исследование химического взаимодействия в системе металл — окисел — газ имеет большое значение, прежде всего для выяснения механизма реакций окисления и восстановления металлов; это представляет несомненный интерес для теории гетерогенных химических реакций вообще и для теории металлургических процессов и бурно развивающейся микроэлектроники в частности. Использование интерференционной окрашенности окисных пленок как индикатора химического взаимодействия в данном случае может принести большую пользу.

Известно, что обычная запись реакций окисления и восстановления металлов



отражает лишь количественное соотношение реагирующих веществ и результат процесса, совершенно не раскрывая его механизма. Последний включает в себя ряд простых актов и стадий, например диффузию реагентов в газовой среде и в слое продукта, адсорбцию и десорбцию, собственно химический акт, перемещение электронов.

Окисление металла начинается с химической адсорбции газа-окислителя, например кислорода, на поверхности металла. Атом кислорода, будучи акцептором электрона, отнимает его у металла. Это можно рассматривать как первопричину всех последующих явлений, наблюдаемых на поверхности металла.

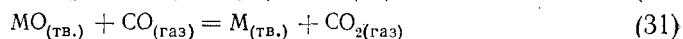
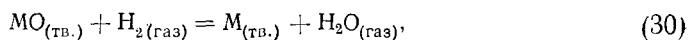
Одним из последствий химической адсорбции кислорода на поверхности металла считается возникновение электрического поля, величина которого достигает 10^7 в/см^{15, 16}. Электрическое поле извлекает катионы в адсорбционный слой даже при комнатной температуре; его действие впервые было учтено в теории Мотта и Кабреры^{77, 78}, которая сумела объяснить образование окисных пленок на металлах при низких температурах — в условиях, когда скорость диффузии атомов ничтожно мала.

Нагревание металла после образования на нем первичной окисной пленки при низкой температуре вызывает появление цветов побежалости. Образование интерференционно окрашенных окисных слоев нашло объяснение также в рамках теории Кабреры и Мотта, значительно развитой и дополненной в трудах Вагнера, Хаупфе, Ильшнера и других исследователей¹⁵.

Таким образом, появление и рост окрашенных пленок рассмотрены достаточно подробно в теории окисления металлов. Однако в литературе

ре отсутствуют работы по исследованию термодинамики, кинетики, механизма и других физико-химических аспектов процесса восстановления металла из таких пленок. По-видимому, началом такого рода исследований можно считать предпринятую в работах^{9, 76, 79} серию опытов по изучению поведения цветов побежалости на Fe, Ni и Cu в восстановительной атмосфере.

Было обнаружено, что восстановление Fe, Ni и Cu из окрашенных пленок водородом и окисью углерода при относительно невысоких температурах сопровождается обратным по сравнению с процессом окисления изменением цвета пленок. В этом случае тетерогенные реакции типа:



не приводят к образованию продукта (M) на границе окисел — газ. Восстановление сопровождается уменьшением толщины пленки с наращиванием металлической основы.

Результаты опытов совместно с главными положениями теории Мотта — Кабреры были учтены при построении схемы механизма восстанов-

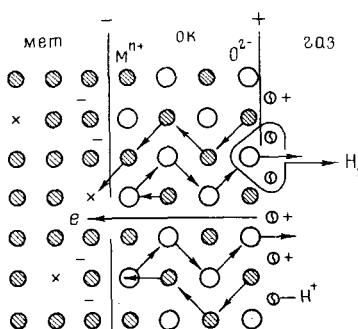


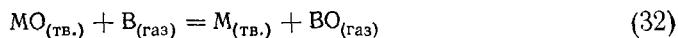
Рис. 2. Схема механизма восстановления металла из тонких окисных слоев

ления металла из тонких окисных слоев (рис. 2). Эта схема отличается от предложенной Ричардсоном и Денси⁸⁰ двумя особенностями:

1. Значительная роль в ней отводится разупорядочению кислородной подрешетки и перемещению анионов кислорода под действием электрического поля.

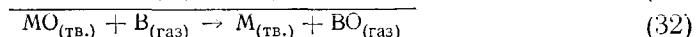
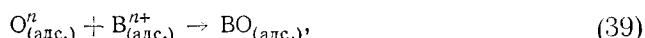
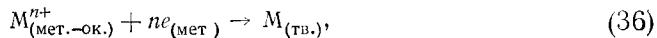
2. Процесс разупорядочения катионной и анионной подрешеток, а значит и воспроизведение соответствующих вакансий являются следствием самой химической реакции восстановления.

Значение проведенных опытов, в которых индикатором реакции служила окрашенность пленок, для уточнения механизма косвенного восстановления металлов не ограничивается только пересмотром роли перемещения кислорода в анализируемых реакциях, что сделано в работе⁸¹. Они послужили также одним из оснований для уточнения вопроса о месте протекания реакций типа



В современной литературе по физической химии пирометаллургических процессов^{82, 83} большое значение придается поверхности раздела металл — окисел, как реакционной поверхности, т. е. месту протекания взаимодействий типа (32). Принято считать, что после образования поверхности раздела металл — окисел реакция (32) локализуется на этой межфазной поверхности.

Результаты опытов по восстановлению окрашенных окисных пленок и схема механизма процесса (рис. 2) не согласуются с концепцией об исключительной роли поверхности раздела металл — окисел в протекании топохимической реакции (32). Взаимодействие после образования металлической фазы вовсе не локализуется на упомянутой контактной поверхности, а расщепляется в трехмерном пространстве на ряд более простых стадий, например, по схеме:



Приведенная схема обоснована в работах^{84, 85}. Она, не претендуя на универсальность, показывает, насколько сложным является процесс восстановления металлов газообразными реагентами, включающий ряд пространственно разделенных актов.

Одно из теоретических обоснований роли межфазной поверхности MO — M в топохимических реакциях типа (32) связано с использованием закона действия масс⁸². Уточнения в применении закона действия масс к подобным реакциям сделаны в работах^{86, 87}.

Мы остановились подробно на механизме реакций (28) — (32), так как он необходим для понимания некоторых последующих результатов опытов с окрашенными пленками.

2. Кинетика

По времени изменения цвета пленки в той или иной реакции можно судить о ее скорости. Для реакций окисления металла можно получить кинетическую характеристику — кривую зависимости толщины слоя продукта от времени, сравнивая окраску металла, полученную за разное время под действием кислорода или воздуха со стандартными образцами.

Такого рода исследование выполнил впервые Тамман⁸⁸. Он определял приблизительную толщину пленок, сравнивая в отраженном свете окраску поверхности металла и слоя воздуха между стеклами. Толщины слоя воздуха, вызывающие разную окрашенность, имеются в таблице, составленной Роллетом. Толщина пленки на металле вычислялась делением толщины слоя воздуха, имеющего такую же окраску, как пленка на металле, на коэффициент преломления n окисла (или другого вещества пленки).

На наш взгляд, некоторые кинетические данные о начальных стадиях окисления металлов можно получить на основании визуальных наблюдений за изменением цвета пленки во времени с помощью секундомера или часов. Так, в работе⁷⁴ показано, что сравнение времени достижения окрашенности, соответствующей концу спектра первого порядка, при

разных температурах дает представление об увеличении средних скоростей начальных стадий окисления титана с ростом температуры (табл. 3).

Оценка времени образования цветов побежалости в пределах каждого спектра при постоянной температуре дает количественную характеристику замедления процесса окисления титана с ростом толщины пленки (рис. 3).

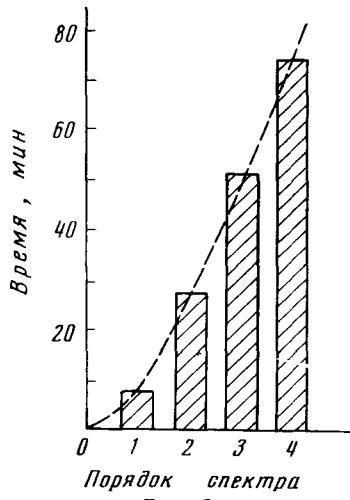


Рис. 3

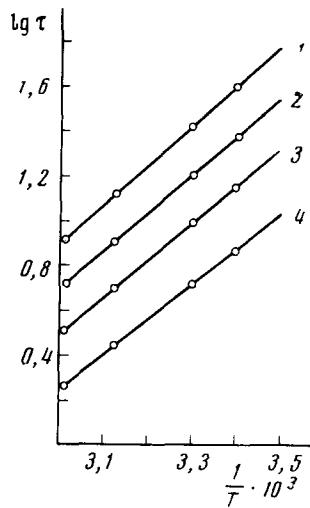


Рис. 5

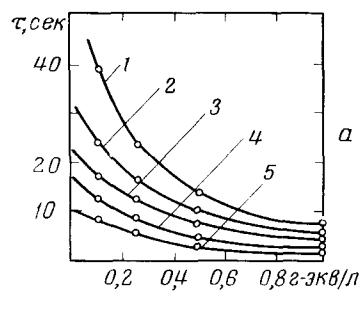


Рис. 3. Диаграмма, характеризующая замедление реакции окисления титана воздухом при 600° по мере утолщения окисной пленки

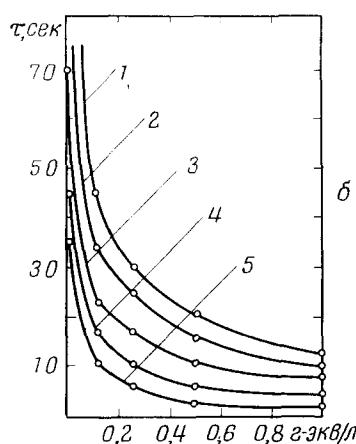


Рис. 4. Зависимость времени исчезновения окрашенности при травлении пленки от концентрации HCl (a) и H_2SO_4 (б) при различных температурах: 1— 20° , 2— 30° , 3— 40° , 4— 50° , 5— 60°

Рис. 5. Зависимость $lg \tau = \varphi(1/T)$ для травления образцов в соляной кислоте: 1— $0,1 N$; 2— $0,25 N$; 3— $0,5 N$; 4— $1,0 N$

В зависимости от природы реагентов, температуры окисления, наблюдаемого интервала толщин и других факторов формирование пленок в атмосфере газа-окислителя подчиняется различным законам: линейному, параболическому или логарифмическому¹³⁻¹⁶. При небольшом изменении толщины (в пределах до 200–400 Å) в первом приближении можно счи-

ТАБЛИЦА 3

Относительное увеличение средней скорости окисления титана при формировании окрашенной пленки спектра первого порядка с ростом температуры. Средняя скорость при 500 ° принята за единицу

Температура, °С	500	600	700	800
Время изменения цвета в пределах спектра первого порядка, сек	6000	390	70	30
Относительная величина средней скорости окисления	1	15,4	85,7	200

тать, что рост пленки подчиняется линейному закону (в данном случае средняя скорость окисления близка к истинной).

При прочих равных условиях среднюю скорость \bar{V} окисления металла можно представить как экспоненциальную функцию температуры

$$\bar{V} = \frac{\delta}{\tau} = k e^{-E/RT} \quad (41)$$

где δ — толщина пленки; τ — время; k — предъэкспоненциальный множитель; E — кажущаяся энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Если $\delta = \text{const}$, то

$$\lg \tau = \frac{E}{2,3RT} + C, \quad (42)$$

то есть главными кинетическими характеристиками процесса становятся τ и E .

Уравнение (42) намечает своеобразный метод кинетических исследований, исключающий измерение толщины пленки. Создав эталон интерференционной окрашенности, можно визуально контролировать время достижения заданной толщины пленки при различных температурах.

С учетом изложенного в работах^{9, 89} предпринято сравнительное исследование скоростей и кажущихся энергий активации окисления Fe, Ni и Cu.

Обнаружено, что на ранних стадиях взаимодействия из трех исследованных металлов медь окисляется легче, чем железо, а последнее легче, чем никель. Поэтому при окислении изменение цвета пленки с заметной скоростью начинается: на меди примерно с 200°, на железе ~ с 300° и на никеле лишь выше 400°.

Интерференционная окрашенность окисных пленок была также использована для сравнительного исследования скоростей окисления и восстановления Fe, Ni и Cu, а также для сопоставления кинетической эффективности двух газообразных восстановителей — водорода и окси углерода^{9, 79}. При этом было обнаружено, что медь восстанавливается из пленки легче, чем никель, а последний — легче, чем железо; водород оказался более эффективным восстановителем, чем окись углерода.

3. Катализ

Каталитическое действие металла как продукта реакции на процесс его восстановления из окислов газообразными восстановителями известно сравнительно давно. Подробное изложение данного вопроса можно найти в обзорах^{90, 91}. Однако механизм каталитического действия раскрыт далеко недостаточно. Так, одни исследователи считают, что ускорение реакции продуктом может проявиться лишь при тесном контакте металла с окислом. Они полагают, что каталитическими свойствами обладает не всякий присутствующий в реакционной смеси металл, а лишь тот, который появляется в ходе реакции в качестве новой фазы⁹². Другие обнаруживают дистанционное ускоряющее воздействие продукта на реакцию⁹³. Дополнительные исследования в рассматриваемой области весьма желательны.

Опыты с интерференционно окрашенными пленками наводят на мысль о том, что если будет действовать какой-либо ускоряющий реакцию фактор, например катализатор, то изменение цвета пленки должно протекать гораздо быстрее, чем в отсутствие такого фактора.

В качестве первого шага по проверке высказанной идеи в работе¹⁰ было проверено действие платины на реакцию восстановления меди водородом. Каталитическое действие платины на широкий круг окисительно-восстановительных реакций хорошо известно⁹⁴. В опытах пластинки из электролитического металла (99,9% Cu) размером $2 \times 1 \times 0,2$ см после шлифовки, полировки и обезжиривания окислялись в атмосфере воздуха при 500° до появления на них тонкой окисной пленки бледно-желтого (почти белого) цвета. Этот цвет побежалости принимался за этalon (~ 950 Å).

Затем пленки восстанавливались в атмосфере водорода до исчезновения окрашенности и появления собственного цвета меди. Установка давала возможность по ходу опыта непрерывно наблюдать за изменениями интерференционной окраски образца.

Время восстановления пленки эталонной толщины в зависимости от температуры при отсутствии катализатора можно характеризовать следующими данными (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Время восстановления бледно-желтой пленки на меди как функция температуры

$t, ^\circ\text{C}$	200	250	300	350	400	Примечание
$\tau, \text{мин.}$	97	25	6	2	0,9	Средние значения

Расчет кажущейся энергии активации, по данным табл. 4, дает 11,5 ккал/моль.

Далее были проведены опыты с катализатором, которым служили проволочки из обычной и черненой платины, в одних случаях не контактирующие с образцом, в других — свободно лежащие на поверхности пленки.

При всех вариантах опыта было обнаружено каталитическое действие платины на восстановление меди. При этом наиболее сильным, но в то же время и наиболее локальным каталитическое действие оказалось в тех опытах, где черненая проволочка контактировала с образцом (табл. 5).

Достаточно сравнить данные табл. 4 и 5, чтобы убедиться в высокой эффективности действия черненой платины как катализатора восстановления меди из пленки.

ТАБЛИЦА 5

Время восстановления эталонной пленки на Си в присутствии свежечерненой платиновой проволочки, контактирующей с образцом

$t, ^\circ\text{C}$	40	50	100	150	200	250	300	350
$\tau, \text{мин.}$	12	3,5	0,75	0,25	0,116	0,0334	0,25	0,33

Так, при температуре 200° на восстановление пленки в отсутствие катализатора требовалось 97 мин.; в случае же контактирования черненой Pt с поверхностью образца появление собственного цвета меди в приконтактной зоне обнаруживается менее, чем за 7 сек. Следовательно, процесс восстановления в зоне прилегания катализатора к поверхности окисла ускоряется более чем в 800 раз!

Отметим следующие особенности действия платинового катализатора:

1. В интервале $40 \div 250^\circ$ наблюдается положительный температурный коэффициент скорости реакции. В присутствии катализатора процесс протекает с заметной скоростью даже при 40° .

2. Рост температуры приводит к заметному снижению каталитической активности платиновой черни. Температурный фактор, следовательно, в присутствии катализатора оказывает двоякое воздействие на скорость процесса: с одной стороны, рост температуры ускоряет процесс, а с другой, уменьшая эффективность действия катализатора, замедляет его. Поэтому должна существовать оптимальная температура, при которой скорость реакции максимальна. В исследованном нами интервале температур ($40 \div 350^\circ$) этот оптимум находится вблизи 250° .

ТАБЛИЦА 6

Время восстановления синей пленки на железе до исчезновения окрашенности

$t, ^\circ\text{C}$	250	350	400
$\tau, \text{мин.}$			
В отсутствие катализатора	>360	30	3
В присутствии катализатора, в приконтактной зоне	0,333	0,256	0,067

В исследовании⁹⁵ установлено каталитическое действие вносимого в реакционное пространство металла (Си) на восстановление окрашенных пленок на меди не только водородом, но и окисью углерода. При этом наибольший каталитический эффект проявляется при восстановлении водородом с применением в качестве катализатора электролитически осажденной меди.

Каталитическое действие Pt при восстановлении окрашенной пленки на Fe водородом описано в работах^{96, 97}. В качестве иллюстрации полученных результатов приведем следующие данные опытов (табл. 6).

Из табл. 6 видно, что при 400° Pt ускоряет процесс примерно в 44 раза, при 350° — в 110 раз, а при 250° эффект ускорения реакции становится еще более значительным.

Установлено, что в зоне контактирования платины с пленкой восстановление может идти при таких относительно низких температурах, при которых без катализатора оно практически не происходит. В наших опытах следы восстановления обнаружены по изменению цвета пленки при 25° за 10 мин., при 50° за 80 сек. и при 100° за 35 сек.

Обсуждение различных вариантов механизма каталитического действия платины на восстановление металла из интерференционно окрашенных окисных пленок приведено в работах^{8, 10, 97}.

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ОКИСЕЛ — ЖИДКОСТЬ

1. Химическое травление окрашенных пленок на железе

Равномерное растворение интерференционно окрашенных пленок на металлах, приводящее к уменьшению их толщины, должно сопровождаться обратным по сравнению с процессом окисления изменением их цвета. Опыты подтверждают справедливость этого заключения.

Удаление окисных пленок с поверхности металлических изделий часто предшествует различным технологическим операциям. Поэтому знание закономерностей растворения пленок представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Опыты с интерференционно окрашенными пленками могут в этом случае дать более ценные результаты по сравнению с толстыми пленками, имеющими большое количество дефектов (поры, трещины, пузыри, химическая и структурная неоднородность).

На наш взгляд, использование в опытах по исследованию взаимодействия в системе металл — окисел — жидкость интерференционной окрашенности пленок дает ответ на следующие вопросы:

1. Является ли данный реагент подходящим травителем окисных пленок на интересующих нас металлах? Если травление идет с достаточной скоростью, то можно наблюдать изменение цвета пленки в течение непродолжительного времени. В противном случае неизменность окрашенности может сохраняться часами и сутками.

2. Равномерно ли идет травление? Если так, то изменение цвета пленки будет равномерным. Если имеет место избирательное травление, то вместо плавного изменения окрашенности появятся пятна побежалости.

3. Как влияет природа кислоты, ее концентрация, температура?

4. Как будет сказываться на процессе травления конвективное перемешивание, влияние ультразвукового, электрического полей и т. д.?

В работе⁹⁸ интерференционная окрашенность выступает как индикатор растворения окисных пленок на наиболее распространенных в технике металле — железе. Отполированные и обезжиренные пластинки из армко-железа окисляли в атмосфере воздуха до появления эталонной окрашенности, за которую принимали темно-синий цвет образца, соответствующий толщине окисной пленки примерно в $720 \div 725 \text{ \AA}$ ¹³. Травление такой пленки до исчезновения цветов побежалости соответствует уменьшению ее толщины примерно на 350 \AA , что сопоставимо с толщиной бесцветной предельной пленки.

Образцы испытывались в растворах соляной и серной кислот при непрерывном наблюдении за цветом пленки. Полученные таким образом кинетические данные представлены графиками (рис. 4).

Из приведенных графиков следует, что в исследованном интервале температур ($20 \div 60^\circ$) и концентраций ($0,1 \div 1,0 N$) растворение окрашенных окисных слоев на железе в соляной кислоте осуществляется

примерно с той же скоростью, что и в серной. Рост температуры от 20 до 60° увеличивает скорость процесса в 5÷6 раз.

Результаты опытов показывают, что для постоянной концентрации раствора время травления может быть представлено как экспоненциальная функция температуры:

$$\tau = Be^{\frac{E}{RT}}, \quad (43)$$

где B — константа, а E — кажущаяся энергия активации процесса растворения. Опытные данные достаточно удовлетворительно описываются линейной зависимостью в координатах $\lg \tau - \frac{1}{T}$, что соответствует логарифмической форме уравнения (43):

$$\lg \tau = \lg B + \frac{E}{2,3RT}. \quad (44)$$

На рис. 5 показана зависимость⁴⁴ для травления образцов в соляной кислоте. Аналогичный характер имеет график для растворения пленок в серной кислоте.

Определение по графикам кажущейся энергии активации E дает значение этой величины в пределах 7500÷8000 кал/моль.

2. Поведение желтой пленки на титане в растворах некоторых неорганических кислот

Из литературных данных известна высокая химическая устойчивость рутила TiO_2 в растворах неорганических кислот^{99, 100}. Поэтому большой интерес представляет исследование коррозионного поведения титана, покрытого окрашенной пленкой, основной структурной составляющей которой, как известно, является рутил¹⁸.

Нами изучено поведение образцов титана марки ОТ4-О с темно-желтой окисной пленкой спектра первого порядка в растворах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и C_6H_5COOH различной концентрации⁷⁴. В ходе исследования образцы помещались в растворы и подвергались гравиметрическому и визуальному контролю.

Опытами установлено своеобразное поведение цветов побежалости и металла в применяющихся растворах: до тех пор, пока на образцах сохраняется окрашенная пленка, их вес остается постоянным. В данном случае интерференционная окрашенность пленки служит индикатором, позволяющим достаточно точно отмечать начало растворения металла.

Начало коррозионного разрушения титана с желтой окисной пленкой сопровождается появлением на поверхности образца пузырьков газа, нарушением целостности пленки и ее равномерной окрашенности, что обнаруживается простым наблюдением за пленкой и весовым контролем.

Наличие желтой пленки на титане придает ему сравнительно высокую коррозионную устойчивость. Так, в 22%-ном растворе HCl весовые потери титана без желтой пленки за 4 часа достигают 2,395 г/м², в то время как у образцов с желтой пленкой они равны нулю в течение длительного времени (до 400 часов).

В растворах H_2SO_4 концентрации 20÷45% коррозия образцов отполированного металла вначале незначительна, но после некоторого индукционного периода быстро возрастает. При концентрации 55÷96,5% коррозионное разрушение наблюдается с момента помещения образцов в жидкость. Некоторую особенность представляет поведение Ti в 75%-ном растворе H_2SO_4 , где в течение 20÷25 часов образуется на поверхности

металла желтая пленка, придающая устойчивость образцу в течение 200 час.

Желтая пленка показывает высокие защитные свойства и в растворах H_2SO_4 . Так, в 60%-ном растворе H_2SO_4 весовые потери Ti без пленки за 4 часа достигают $3,25 \text{ g/m}^2$, в то время как с желтой пленкой он устойчив в течение 320 час.

Необходимо также отметить, что в растворах H_2SO_4 исследованных нами концентраций (кроме 90 и 96,5%) выдержка образцов с желтым интерференционным слоем приводит к изменению их цвета (табл. 7), что, по-видимому, связано с дальнейшим окислением металла.

ТАБЛИЦА 7

Изменение окрашенности окисной пленки на Ti при выдержке его в растворах H_2SO_4 . Исходный цвет пленки до испытаний—желтый

Концентрация кислоты, %	Время испытаний, часы	Цвет пленки после выдержки в растворе
10	792	Желто-фиолетовый
	960	Фиолетово-синий
	1056	Голубой
25	168	Желто-фиолетовый
	216	Фиолетово-синий
	336	Синий
	480	Голубой
30	144	Желто-фиолетовый
	168	Фиолетово-синий
	216	Синий
	480	Голубой
40	408	Фиолетово-синий
	960	Синий
	1056	Светло-синий
45	168	Фиолетовый
	216	Синий
	240	Голубой

Ti заметно увеличивает его устойчивость по сравнению с образцами, не имеющими цветов побежалости. Показательным является тот факт, что выдержка образцов с желтым окисным слоем в растворах HNO_3 различной концентрации приводит к изменению окрашенности и переходу от желтого цвета к синему в той же последовательности, какая наблюдается при термическом окислении Ti и формировании пленок с цветами побежалости спектра первого порядка.

Результаты опытов с H_3PO_4 показывают, что титан с желтой пленкой обладает наименьшей устойчивостью в 55–75%-ном растворах, в которых разрушение металла происходит через 365–412 час. При концентрации выше 75% наблюдается значительное возрастание коррозионной стойкости образцов, доходящее в 85%-ной кислоте до 892 час. Еще большая устойчивость металла, превышающая 1000 час, обнаружена в растворах с концентрацией H_3PO_4 менее 40%.

Для сравнения было исследовано химическое взаимодействие отполированного титана, не имеющего цветов побежалости, с растворами H_3PO_4 тех же концентраций. Обнаружено, что в растворах H_3PO_4 концентрации 35–85% происходит относительно интенсивное взаимодействие металла с кислотой. Так, в 60%-ном растворе весовые потери тита-

на растворах азотной кислоты наблюдается самопасси-вирование титана, благодаря чему он оказывается в данном случае весьма устойчивым⁹⁹. Тем не менее, наши опыты показали, что в растворах с концентрацией 5–55 вес.% HNO_3 по истечении 720 час. обнаруживаются весовые потери полированного металла. Так, например, в 25%-ном растворе они доходили до $1,026 \text{ g/m}^2$, а в 40%-ном — до $0,513 \text{ g/m}^2$. При аналогичных испытаниях образцов с желтыми цветами побежалости, весовые потери обнаруживаются лишь по истечении 1500–1700 час. и достигают за это время в 25%-ном растворе $0,171 \text{ g/m}^2$, а в 40%-ном — $0,342 \text{ g/m}^2$.

Следовательно, и в растворах азотной кислоты наличие желтой окисной пленки на

на за 19 час. достигают $1,539 \text{ г/м}^2$. В растворах с концентрацией ниже 30% разрушение титана вначале незначительно, а затем появляется привес и происходит образование желтой пленки на металле, что свидетельствует о его самопассивировании в этих условиях.

В растворах уксусной кислоты концентрации 5÷45% титан с желтой пленкой химически очень устойчив. Образцы были выдержаны в кислоте 4800 часов, при этом весовые потери оказались равными нулю. В то же время у образцов полированного титана заметные потери металла обнаруживаются в тех же растворах через 450÷500 часов. Таким образом, и в растворах уксусной кислоты титан с желтой пленкой оказывается несравненно устойчивее, чем без такой пленки.

Повышенную стойкость титана с окрашенной пленкой и своеобразный механизм его коррозионного разрушения в растворах HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 , по-видимому, можно объяснить следующим образом.

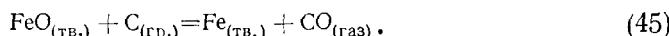
В индукционный период, когда не наблюдается видимых изменений в цвете пленки и не происходит выделения пузырьков газа, идет разъединение дефектов. Постепенное разрушение пленки в дефектных местах в конце концов приводит к появлению контактов «металл — раствор», вследствие чего возникают микрокоррозионные гальванические пары типа «пленка — пора»¹³. С этого момента начинается выделение пузырьков газа, разрушение пленки с ее отслаиванием от металлической основы, и она перестает выполнять защитные функции.

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ — ОКИСЕЛ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО. УГЛЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Для выявления возможностей «метода интерференционных индикаторов» в исследовании контактных химических взаимодействий между твердыми фазами проведено исследование, объектом которого была система железо — окисная пленка — твердый углерод^{101, 102}. Анализ этой системы представляет особый интерес для процессов металлотермического и углеродистого восстановления.

Чтобы понять важность полученных результатов и роль интерференционной окрашенности как индикатора процесса в достижении этих результатов, остановимся сначала на некоторых необходимых нам деталях механизма углеродистого восстановления, подробный анализ которого дан в монографиях^{82, 83, 103}.

В соответствии с принципом последовательности превращений Байкова⁸², последняя ступень углеродистого восстановления железа обычно записывается в виде уравнения

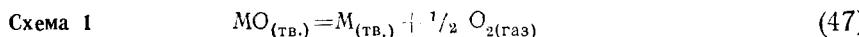


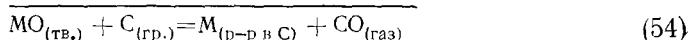
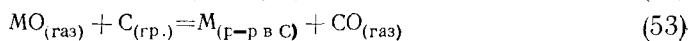
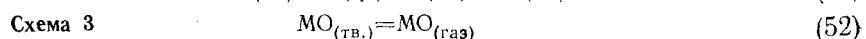
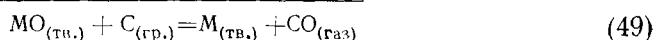
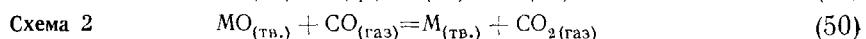
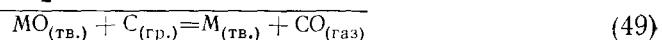
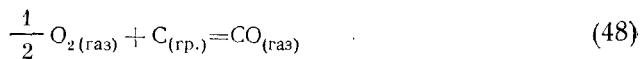
Анализ этого уравнения совместно с уравнением реакции газификации:



показывает, что железо становится термодинамически устойчивым в такой системе лишь при достижении температуры $\sim 700^\circ$ ⁸².

По современным представлениям механизм углеродистого восстановления металлов из окислов в зависимости от природы окисла — его термической прочности и летучести, а также режима процесса — температуры и давления может быть описан различными схемами¹⁰⁴:

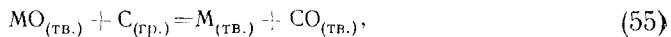




Следует отметить одну общую особенность всех трех схем — газификацию твердого восстановителя. Эта особенность отражает ограниченность приведенных схем. Известно, что при взаимодействии углерода с кислородом могут образовываться продукты различного вида: газообразные окись, двуокись и поверхностные кислородные комплексы. Показано, например, что кислород хемосорбируется на хорошо очищенном угле при температурах ниже 300°, когда образованием газообразных продуктов можно пренебречь¹⁰⁵. Необходимо также считаться и с возможностью абсорбции или окклюзии кислорода углем.

Таким образом, есть основание считать, что при относительно низких температурах ($t < 500^\circ$) начальные стадии контактного взаимодействия окислов металлов с углеродом могут протекать без газификации твердого восстановителя. Но тогда термодинамический анализ взаимодействия в системе М—О—С на основании уравнения (45) оказывается недостаточным, не отражающим реальной структуры процесса.

Если восстановление идет с ростом металлической фазы без образования газообразного продукта (CO или CO₂), то такой процесс можно условно записать в виде реакции



где под CO_(тв.) следует понимать твердый раствор кислорода в графите или кислород, химически адсорбированный углеродом.

Ясно, что термодинамическая возможность протекания взаимодействия (55) определяется не величиной p_{CO} , а величиной активности кислорода в угле в соответствии с уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT (\ln a'_0 - \ln K_a) \quad (56)$$

где ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала системы, обусловленное протеканием реакции (55), T — абсолютная температура, a'_0 — неравновесная (исходная) активность кислорода сорбированного углем, а K_a — константа равновесия реакции (55): $K_a = a'_0$ (a_0 — равновесная активность кислорода).

В связи с изложенным возникают два вопроса:

1. Каково практическое значение реакции (55)?
2. Каким методом можно обнаружить взаимодействие (55), то есть его реальность?

Попытаемся ответить на эти вопросы.

1. Реакция (55) безусловно представляет большой интерес для технологии металлургических процессов. Но этим не исчерпывается ее практическое значение.

В современной полупроводниковой технике широко применяются неравновесные структуры типа металл — окисел — полупроводник («МОП-структуры»). Протекание химических реакций в граничных слоях таких структур при низких температурах (не говоря уже о высоких) вызывает очень нежелательное явление — дрейф характеристик полупроводниковых приборов².

В связи с бурным развитием полупроводниковой техники в настоящее время вопрос о возможности низкотемпературного контактного взаимодействия проводника первого рода — графита с полупроводником — окислом приобретает особое значение.

2. Экспериментальное обнаружение контактного взаимодействия (55) связано с большими трудностями, что является причиной непрекращающихся дискуссий по рассматриваемому вопросу (см., например,¹⁰³).

Остроумный метод с применением радиоактивных индикаторов¹⁰⁶, использованный для определения температуры начала реакции прямого восстановления, в данном случае теряет свою силу, так как он основан на газификации «меченого» твердого углерода.

Нами для обнаружения реальности реакции (55) применен «метод интерференционных индикаторов»¹⁰². Протекание реакции восстановления окрашенного окисного слоя должно сопровождаться изменением цвета образца, то есть и при контактном восстановлении само химическое взаимодействие должно обнаруживаться по изменению цветов побежалости.

Для проверки последнего соображения проведена серия относительно несложных опытов. Образцы из армко-железа после полировки и обезжиривания нагревали в атмосфере воздуха. При установлении стационарной температуры на поверхности, которая измерялась хромель-алюмелевой термопарой, и достижении синей окрашенности окисной пленки последняя приводилась в контакт с таблеткой активированного угля марки «карболен».

Через различные промежутки времени таблетки сдвигались с образцов и на поверхности контактирования обнаруживалось обратимое по сравнению с процессом окисления изменение интерференционной окрашенности окисного слоя.

В другой серии опытов для фиксирования их результатов образцы с графитовыми таблетками и специальным прижимным устройством закалялись в воде. В этом случае также обнаружен эффект контактного восстановления по изменению цвета пленки. Результаты опытов сведены в табл. 8.

Обнаруженное явление можно наблюдать многократно, что свидетельствует о хорошей его воспроизводимости.

В последующих опытах с помощью цветов побежалости нами обнаружено контактное восстановление углеродом окисных пленок на Ni при температурах до 250° и на Cu — вплоть до 150°.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Окисные пленки на железе, окрашенные в цвета спектра первого порядка, состоят преимущественно из фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Температура начала взаимодействия Fe_2O_3 с графитом по данным¹⁰⁴ составляет 490°. В наших опытах применение «интерференционных индикаторов» дало возможность совершенно четко обнаружить химическое взаимодействие окиси железа с графитом при температурах более низких — вплоть до 250°.

Все опыты проведены в атмосфере воздуха. Но как показывают полученные результаты, наличие окислительной атмосферы не препятствова-

ТАБЛИЦА 8

Изменение цветов побежалости во времени при контактном восстановлении окисных пленок графитом

$t = 250^\circ$		$t = 350^\circ$	
Время взаимодействия, сек.	Цвет пленки	Время взаимодействия, сек.	Цвет пленки
0	Синий	0	Синий
180	Фиолетовый	30	Сине-фиолетовый
360	Желтый	60	Коричневый
630	Полное обесцвечивание пленки (собственный цвет металла)	90	Желтый

ло контактному восстановлению окисной пленки. Это можно объяснить тем, что восстанавливаемый образец был отполирован и имел достаточно надежный контакт с полированной таблеткой графита. При таких условиях доступ кислорода воздуха в зону контактирования был практически исключен.

Принято считать, что низкотемпературное химическое взаимодействие твердых фаз затруднено медленностью диффузии частиц в этих усло-

виях. Для глубоких стадий завершенности процесса это действительно во многих случаях оказывается справедливым. Но для начальных стадий такое заключение несостоительно. Известно, что окисная пленка на большинстве технически важных металлов, за исключением нескольких благородных, образуется в атмосфере воздуха даже при комнатной температуре всего лишь за доли секунды⁶. Это явление нашло объяснение в теории Кабреры и Мотта¹⁵.

В наших опытах контактное химическое взаимодействие твердофазных реагентов (окисла и углерода) осуществляется при относительно низких температурах также с заметными скоростями. Полученные результаты нельзя объяс-

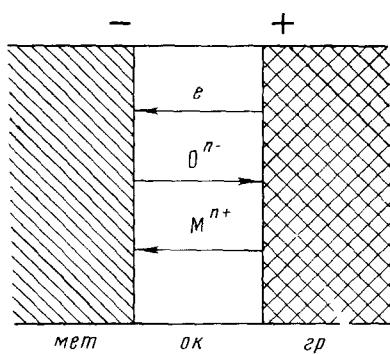


Рис. 6. Схема механизма восстановления металла при контактном взаимодействии окисной пленки с графитом

нить в рамках приведенных схем механизма процесса. Они становятся понятными, если принять следующую схему (рис. 6). Достаточно надежное контактирование образца с поверхностью графитовой таблетки означает наличие обширного фронта точек и элементарных площадок соприкосновения реагентов. Через эти точки и участки соприкосновения углерод, будучи восстановителем-донором, передает электроны через окисную пленку, являющуюся смешанным электронно-ионным проводником с преимущественно электронной проводимостью, металлу-акцептору.

В системе металл — окисел — графит возникает электрическое поле, действие которого приводит к своеобразному электролизу окисной пленки: катионы перемещаются к границе металл — окисел, наращивая металлическую основу, а анионы кислорода — к границе окисел — графит, где они поглощаются восстановителем-углеродом. Это проявляется в уменьшении толщины окисной пленки и соответствующем изменении ее цвета.

Таким образом, применение интерференционной окрашенности окисных пленок на Fe, Ni и Cu как индикатора их контактного восстановления графитом позволяет обнаружить эффект низкотемпературного химического взаимодействия твердых реагентов и дает основание для уточнения механизма этого взаимодействия.

VI. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА, ЕГО ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что к настоящему времени сложился относительно новый метод исследования термодинамики, кинетики, катализа, механизма и других физико-химических аспектов гетерогенных химических реакций, основанный на использовании интерференционной окрашенности тонких пленок как индикатора процесса. При этом в одних случаях эта окрашенность возникает за счет образования тонкого слоя конденсированного продукта, в других случаях окрашенный слой выступает в качестве реагента.

Известно, что каждый метод экспериментального исследования имеет свою область применимости. Каковы границы области использования интерференционной окрашенности как индикатора реакций?

Прежде всего следует отметить, что в отличие от многих органических индикаторов гомогенных реакций в водных растворах, цвета побежалости могут выступать в роли индикаторов главным образом гетерогенных взаимодействий. Температурный диапазон их использования простирается от комнатной и более низких температур до нескольких сотен градусов. При этом верхняя температурная граница определяется устойчивостью окрашенного слоя, а также основы, с которой он контактирует.

В принципе можно сказать, что рассматриваемый метод применим во всех случаях, когда хотя бы один конденсированный реагент представлен в виде тонкого интерференционно окрашенного слоя, меняющего цвет по ходу процесса.

В настоящем обзоре для иллюстрации метода интерференционных индикаторов рассмотрены исследования систем с окисными пленками на металлах. Это обусловлено, в первую очередь, распространностью и доступностью таких систем, а также той большой ролью, которую играют процессы окисления и восстановления металлов кислородом воздуха в народном хозяйстве — металлургии, машиностроении, микроэлектронике, химической технологии. Вместе с тем, анализ представленного материала позволяет предвидеть, что метод применим и для таких систем, в которых вместо металла выступает полупроводник, а вместо кислорода — какой-либо другой неметалл, например, S, Se, Te, F, Cl, Br, I. Известно, что цвета побежалости образуются не только на металлах, но и на полупроводниках и при взаимодействии их не только с кислородом, но и с другими газообразными и жидкими реагентами^{3, 14}.

Резюмируя изложенное, можно рекомендовать метод интерференционных индикаторов для следующих конкретных исследований:

1. Сравнение скоростей начальных стадий окисления определенного металла, полупроводника, сплава при разных температурах одним окислителем или при заданной температуре различными окислителями, а также разных металлов и сплавов каким-то одним окислителем при сведенной температуре.

2. Определение скоростей восстановления различных металлов, сопоставление их для разных условий и систем. Выявление восстановительной способности различных реагентов, то есть сравнение их эффективности.

3. Исследование гетерогенного катализа, сравнение эффективности действия различных катализаторов.

4. Исследование растворимости окислов, сульфидов, галогенидов и других соединений, способных давать интерференционные пленки, в различных жидкостях. Выявление характера растворения, влияния природы растворителя, температуры, конвективного перемешивания, действия ультразвукового, электрического поля на скорость растворения. Можно, в частности, исследовать процесс растворения кислорода в металле, что представляет несомненный интерес для теории и технологии диффузионной сварки металлов, всегда имеющих на поверхности окисные пленки.

5. Изучение электрохимических процессов в системе металл — окисел — электролит, получение дополнительных сведений о природе пассивности металлов.

6. Контактное химическое взаимодействие твердофазных реагентов. Исследования этой проблемы требует быстро развивающейся микроэлектроника. По-видимому, метод будет иметь большое будущее именно в тех исследованиях, которые особенно необходимы для микроэлектроники.

Область применимости метода, вероятно, не может быть ограничена изложенными рекомендациями. Будущее может значительно расширить границы его применения.

Рассмотрим преимущества и недостатки использования цветов побежалости как индикатора реакций.

В настоящем обзоре мы специально остановились на некоторых подробностях описываемого метода, чтобы показать его простоту и наглядность. Он не требует какого-либо специального или уникального оборудования, необходимого, например, в методе изотопных, в том числе радиоактивных, индикаторов. В большинстве случаев опыт нетрудно поставить так, чтобы можно было наблюдать за изменением цвета пленки. Температурная область применимости метода достаточно велика, область давлений — также.

Необходимо отметить безопасность метода, не требующего каких-либо особых мер по защите людей, экранированию аппарата, что, например, имеет место при использовании радиоактивных индикаторов.

Интерференционные индикаторы имеют, прежде всего, тот недостаток, что не во всех системах можно получить окрашенные пленки. Он не пригоден для гетерогенных реакций, в которых конденсированные реагенты находятся в дисперсном состоянии.

Совершенно ясно, что каждая экспериментальная методика имеет определенные недостатки. В то же время всякая новая методика дает экспериментатору дополнительные возможности научных исследований. Настоящий обзор имеет своей целью привлечь внимание читателей к новому, на наш взгляд, перспективному методу исследования гетерогенных реакций.

В заключение следует еще раз остановиться на понятии индикатора химической реакции. Использование интерференционной окрашенности в качестве индикатора гетерогенных химических взаимодействий расширяет это понятие и вносит определенный вклад в теорию индикации химических процессов.

Дело здесь, прежде всего, заключается в том, что в отличие от гомогенных реакций в растворах, для которых разработана целая система особых веществ-индикаторов, гетерогенные реакции не имеют специальных индикаторов-указателей их протекания. В некоторых случаях роль индикаторов гетерогенных взаимодействий могут играть стабильные и радиоактивные изотопы. Сложность, ограниченность и специфические недостатки в применении этих индикаторов общеизвестны и частично отмечены в данном обзоре.

Проведенные исследования разнообразных гетерогенных взаимодействий с окрашенными пленками показали, что подобно тому, как в реакциях, протекающих в водных растворах, индикатор в ряде случаев окрашивает среду в определенный цвет, изменяющийся по ходу реакции или при достижении некоторой степени завершенности процесса, интерференционные цвета побежалости также претерпевают определенные изменения с течением реакции. Эта явная аналогия дает основание использовать цвета побежалости в качестве индикатора химических взаимодействий. А сам метод применения интерференционной окрашенности для индикации гетерогенных химических процессов мы предлагаем ради краткости называть «Методом интерференционных индикаторов».

В современной химической литературе под индикаторами обычно подразумевают особые вещества, специально вводимые в реакционную среду для наблюдения за ходом процесса. Расширяющееся использование интерференционной окрашенности, а также некоторых других признаков и свойств реагирующих веществ как индикаторов гетерогенных химических реакций диктует необходимость пересмотреть и уточнить понятие и определение химических индикаторов².

По нашему мнению, наиболее исчерпывающим следует считать такое определение: Под индикаторами (указателями) химических реакций следует понимать какие-либо хорошо наблюдаемые и заметно изменяющиеся по ходу взаимодействия признаки и свойства реакционной системы или реагирующих веществ, а также специально вводимые в реакционную смесь или взаимодействующие фазы вещества, позволяющие следить за ходом реакции и степенью ее завершенности.

В соответствии с этим определением все индикаторы можно было бы разбить на два больших класса.

1. *Собственные индикаторы*. К ним следует отнести признаки и свойства органически присущие реакционной системе или реагирующему веществам, заметно изменяющиеся и легко наблюдаемые по ходу реакции, позволяющие следить за ее течением. Сюда следует отнести изменение веса, давления, объема реагирующих веществ. Примером индикаторов первого класса является также изменяющаяся э. д. с. системы в ходе потенциометрического титрования, угол вращения плоскости поляризованного света в реакции инверсии тростникового сахара. В этот класс должны быть включены и интерференционно окрашенные пленки.

2. *Примесные индикаторы*. К ним следует отнести все органические и неорганические вещества, вводимые в реакционную смесь и дающие окраску, свечение и прочие характерные физические признаки, меняющиеся по ходу реакции. Сюда следует включить и изотопные индикаторы.

По характеру же исследуемого химического взаимодействия индикаторы можно классифицировать на *гомогенные и гетерогенные*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физика тонких пленок, пер. с англ., «Мир», М., т. 1, 1967; т. 2, 1967; т. 3, 1968; т. 4, 1970; т. 5, 1972.
2. Б. Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, «Высшая школа», М., 1968.
3. Окисление, диффузия, эпитаксия, под ред. Р. Бургера и Р. Донована, «Мир», М., 1969.
4. К. Чайнигер, Ван-Чжи-Чжунь, Труды ин-та инженеров по электротехнике и радиотехнике, «Мир», М., 1969, т. 57, стр. 111.
5. Н. П. Жук, Курс коррозии и защиты металлов, «Металлургия», М., 1968.
6. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. I и ч. II, Металлургиздат, М., 1953.
7. А. Петцольд, Эмаль, пер. с нем., ИЛ, М., 1958.

8. Е. С. Воронцов, Сб. научных трудов Челябинского политехнического института, Челябинск, 1970, № 78, стр. 31.
9. Е. С. Воронцов, В. Д. Суйковская, Изв. АН СССР, Металлы, 1970, 227.
10. Е. С. Воронцов, К. А. Кошкина, Кинетика и катализ, 11, 246 (1970).
11. Ф. Тодт, Коррозия и защита от коррозии, «Химия», М., 1967.
12. Анодное окисление металлов, Сб. тр. 2-й Межвузовской конф., Казань, 1968, стр. 182, 301.
13. Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, М., 1959.
14. Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., 1962.
15. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. II, ИЛ, М., 1963.
16. О. Кубашевский, В. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, М., 1965.
17. Окисление металлов, т. I, под ред. Ж. Бенара, «Металлургия», М., 1968.
18. А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Ципин, Окисление титана и его сплавов, «Металлургия», М., 1970.
19. J. R. Ligenza, J. Electrochem. Soc., 109, 73 (1962).
20. J. R. Ligenza, J. Phys. Chem., 65, 2011 (1961).
21. P. J. Jorgenson, J. Chem. Phys., 37, 874 (1962).
22. H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa, Y. Inushi, Japan. J. Appl. Phys., 2, 765 (1963).
23. P. F. Schmidt, W. Michel, J. Electrochem. Soc., 104, 230 (1957).
24. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, Электрохимия германия и кремния, Госхимиздат, М., 1963.
25. Е. С. Воронцов, Д. Н. Тихомирова, Защита металлов, 1972, 345.
26. Д. Н. Тихомирова, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 45, 658 (1972).
27. Д. Н. Тихомирова, Е. С. Воронцов, Защита металлов, 1972, 506.
28. Н. М. Манасевит, W. I. Simpson, J. Appl. Phys., 35, 1394 (1964).
29. Ч. Мюллер, П. Робинсон, ТИИЭР, 52, 1613 (1964).
30. Н. М. Манасевит, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 465 (1968).
31. J. D. Filby, S. Nielson, Brit. J. Appl. Phys., 18, 1357 (1967).
32. Н. М. Манасевит, D. H. Forbes, Там же, 37, 734 (1966).
33. H. Seiter, C. Zaminer, Angew. Phys., 20, 158 (1966).
34. Т. А. Зевеке, Л. Н. Корнев, В. А. Толмасов, Кристаллография, 13, 579 (1968).
35. J. D. Filby, J. Electrochem. Soc., 113, 1085 (1966).
36. R. W. Bickness, B. A. Joyce, J. H. Neave, G. V. Smith, Phil. Mag., 14, 31 (1967).
37. D. J. Dumin, P. H. Robinson, J. Crystal. Growth, 3, 214 (1968).
38. Е. С. Воронцов, С. П. Казьмин, А. М. Микулин, Г. Ф. Михина, Защита металлов, 1972, 621.
39. S. M. Ни, J. Electrochem. Soc., 113, 692 (1966).
40. F. K. Herimann, D. M. Brown, Там же, 115, 99 (1968).
41. T. L. Chu, C. H. Lee, G. A. Cruber, Там же, 114, 717 (1967).
42. R. E. Deal, P. J. Fleming, P. L. Castro, Там же, 115, 300 (1968).
43. D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Herimann, H. R. Philipp, E. A. Taft, Там же, 115, 311 (1968).
44. H. F. Sterling, Solid State Electron., 8, 653 (1965).
45. T. L. Chu, J. R. Szedon, C. H. Lee, Там же, 10, 897 (1967).
46. R. C. G. Swann, R. R. Metha, T. P. Cange, J. Electrochem. Soc., 114, 713 (1967).
47. V. Y. Doo, Trans. IEEE, Electron Devices, ED-13, 561 (1966).
48. А. Е. Фойерзандер, ТИИЭР, 52, 1587 (1964).
49. F. Z. Keister, Trans. IEEE Component Parts, CP-12, 16 (1965).
50. R. T. Takemoto, Japan J. Appl. Phys., 5, 844 (1966).
51. M. T. Duffy, C. C. Wang, A. Waxman, K. H. Zaininger, J. Electrochem. Soc., 116, 234 (1969).
52. J. A. Abraf, Там же, 114, 948 (1967).
53. A. Waxman, K. H. Zaininger, Appl. Phys. Letters, 12, 109 (1968).
54. M. Matsushita, Y. Koya, 1968. Electrochem. Soc. Meeting (1968), abstract.
55. H. Nigh, Там же.
56. S. K. Tung, R. E. Caffrey, Там же.
57. K. H. Zaininger, A. Waxman, IEEE Trans. Electron Devices, ED-16, 333 (1969).
58. P. Gross, D. L. Levi, Symp. Extraction Metallurgy Some Less Common Metals, Inst. Mining Met., London, Paper, 19, 1956.
59. E. S. Wajda, B. W. Kippenham, W. H. White, IBM J. Res. Develop., 4, 288 (1960).
60. F. B. Litton, H. C. Andersen, J. Electrochem. Soc., 101, 287 (1954).

61. G. Szekely, Там же, **104**, 663 (1957).
62. C. S. Heggick, J. G. Kriegle, Там же, **107**, 111 (1960).
63. H. Schaefer, H. Jacob, K. Etzel, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **286**, 42 (1956).
64. F. Jona, G. Mandel, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 187 (1964).
65. Г. Шефер, Химические транспортные реакции, «Мир», М., 1964.
66. F. Jona, G. Mandel, *J. Chem. Phys.*, **38**, 346 (1963).
67. К. Паузелл, Д. Оксли, Д. Блоcher мл., Осаждение из газовой фазы, Атомиздат, М., 1970.
68. Н. В. Суйковская, Получение тонких прозрачных пленок, «Химия», Л., 1971.
69. Словарь иностранных слов, под ред. И. В. Алексина и Ф. Н. Петрова, Гос. изд. ин. и нац. словарей, М., 1949, стр. 250.
70. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, «Сов. энциклопедия», М., 1963, стр. 481, 247.
71. М. Фон-Арденне, Физические основы применения радиоактивных и стабильных изотопов в качестве индикаторов, ИЛ, 1948.
72. Г. Хевеши, Радиоактивные индикаторы, ИЛ, 1950.
73. Труды Всес. научно-техн. конф. по применению радиоактивных и стаб. изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, М., 1958.
74. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Защита металлов, **1972**, 708.
75. H. v. Wartenberg, S. Aouat, *Ztschr. Electrochem.*, **33**, 144 (1937).
76. Е. С. Воронцов, А. А. Агапова, Изв. вузов, Черная металлургия, 1967, № 8, 15.
77. N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1175 (1939).
78. N. Савега, N. F. Mott, *Rep. Progr. in Phys.*, **12**, 163 (1949).
79. Е. С. Воронцов, В. Д. Суйковская, Изв. вузов, Черная металлургия, 1969, № 11, 5.
80. F. Richardson, E. Dansey, *Disc. Faraday Soc.*, **1948**, 229.
81. Е. С. Воронцов, Изв. АН СССР, Металлы, **1968**, № 3, 51.
82. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I, Металлургиздат, Св., 1962, стр. 598.
83. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, Металлургиздат, М., 1956, стр. 417.
84. Е. С. Воронцов, Механизм и кинетика восстановления металлов, «Наука», М., 1970, стр. 56.
85. Г. И. Чуфаров, Е. С. Воронцов, Изв. вузов, Черная металлургия, 1969, № 9, 5.
86. Е. С. Воронцов, Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 1, 92.
87. Е. С. Воронцов, В. А. Кожеворов, Изв. АН СССР, Металлы, **1971**, № 1, 230.
88. G. Tam tap, W. Köster, *Ztschr. anorg. Chem.*, **123**, 196 (1922).
89. Е. С. Воронцов, В. Д. Суйковская, Сб. научн. тр. Челябинского политехн. ин-та, № 78, Челябинск, 1970, стр. 48.
90. Е. С. Воронцов, Усп. химии, **34**, 2020 (1965).
91. Е. С. Воронцов, Там же, **37**, 167 (1968).
92. В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, 5, 571 (1964).
93. А. С. Тумарев, В. А. Пушкарев, Ж. прикл. химии, **38**, 267 (1965).
94. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, «Сов. энциклопедия», М., 1965, стр. 76.
95. К. А. Кошкина, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, **44**, 209 (1971).
96. Е. С. Воронцов, А. Н. Корнеева, Изв. вузов, Черная металлургия, 1971, № 7, 8.
97. А. Н. Корнеева, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, **45**, 969 (1972).
98. А. Н. Корнеева, Е. С. Воронцов, Защита металлов, **1972**, 629.
99. Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский, Коррозия и защита титана, Машгиз, М., 1963.
100. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, «Мир», М., 1966.
101. А. Н. Корнеева, Е. С. Воронцов, ЖФХ, **46**, 1551 (1972).
102. А. Н. Корнеева, Е. С. Воронцов, Изв. вузов, Черная металлургия, 1971, № 10, 18.
103. П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Металлургиздат, Свердловск, 1957, стр. 137—188.
104. О. П. Колчин, Механизм и кинетика восстановления металлов, «Наука», М., 1970, стр. 40.
105. Химические и физические свойства углерода, под ред. Ф. Уокера, «Мир», М., 1969, стр. 329.
106. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, Р. Ф. Меркулов, Сб. Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, М., 1955, стр. 48.