

ОКИСЛЕНИЕ НИКЕЛЯ НА ВОЗДУХЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК

А.Г. Рябухин, Е.Г. Новоселова, ИМ Самарин

Введение

Процессы окисления привлекают внимание, как исследователей, так и практиков. Это обусловлено тем, что они имеют место в наиболее массовых технологических операциях.

Никель является одним из важных конструкционных материалов, он применяется для производства специальных сталей и сплавов (с Fe, Cr, Si и др.), отличающихся жаропрочностью, высокими механическими, антикоррозионными, магнитными, электрическими и термоэлектрическими свойствами. Металлический никель является конструкционным материалом для химической аппаратуры и ядерных реакторов, для аккумуляторных электродов, материалом покрытий на стали, чугуна, алюминии и др. металлах. Широко применяются хромоникелевые нержавеющие стали, электротехнические сплавы (нихром, никелин, хромель), сплавы с высокой магнитной проницаемостью. Оксид никеля II (NiO) и некоторые другие соединения обладают ценными полупроводниковыми свойствами.

Начальная стадия окисления определяет весь дальнейший процесс газовой коррозии металла с одной стороны, а с другой - даже тонкие оксидные пленки такие, как «цвета побежалости», обладающие высокими защитными свойствами, как при высоких температурах в агрессивных газовых средах и при умеренных температурах в водных растворах. Вследствие этого, знание основных кинетических закономерностей получения защитных оксидных пленок имеет большое практическое значение.

Для проведения исследований по этим вопросам используются различные физические, химические, физико-химические и другие методы. Однако большинство из них применяется для исследования достаточно толстых или хорошо сформированных кристаллических пленок - продуктов взаимодействия металла с агрессивной средой.

Для изучения тонких пленок (начальные стадии процесса окисления поверхности металла) хорошо подходит метод интерференционной индикации [1] так как, не измеряя непосредственно толщину оксидной пленки можно определить кинетические характеристики процесса.

В литературе [1-4] достаточно подробно описаны процессы высокотемпературного окисления никеля (500-1400°C). В то же время подобная информация по исследованию кинетики окисления никеля в области температур 500-700 °C практически отсутствует.

Никель образует две модификации: α -никель с гексагональной решеткой (ниже 250 °C) и β -никель с гранцентрированной кубической решеткой. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при нагревании до 250-300°C. Никель в виде компактного обработанного металла существует обычно в β -форме между 0 и 1200 °C. Никель, как кобальт и железо, ферромагнитен; теряет ферромагнитные свойства при 358°C (точка Кюри). Все сплавы никеля с другими ферромагнетиками также ферромагнитны. В сплавах с парамагнетиками ферромагнитные свойства, как правило, исчезают лишь при малых концентрациях никеля.

Из оксидов никеля наибольший практический интерес представляет монооксид - нестехиометрическое кристаллическое соединение NiO_x . Его структура, при комнатной температуре, соответствующая ромбоэдрической сингонии, становится кубической (типа поваренной соли) при температурах свыше 200 °C [5]. Имеются сообщения о получении оксидов никеля состава $NiO_{1,33-2,0}$. Предполагают, что механизм образования подобных фаз сводится к диффузии атомов Ni из объема к поверхности и связыванию их с кислородом в упорядоченные фазы NiO_x ($x > 1,0$). Но на основании рентгеновского анализа и измерения электропроводности предполагается, что в решетке NiO может растворяться избыток кислорода с заполнением не занятых никелем узлов или междоузлий.

Для изучения процессов образования тонких пленок химических соединений на металлах (начальная стадия окисления поверхности металла) наиболее подходящим является метод интерференционной индикации [3, 4] В его основе лежит линейная оптика.

Для данной величины волны λ электромагнитного излучения наблюдается погасание (появление) при условии [4]:

$$2nh = k \frac{\lambda}{2}, \quad (1)$$

где n - коэффициент преломления среды пленкой; h - толщина слоя пленки; k - ряд нечетных чисел (1, 3, 5...), определяющих порядок серий (полос). Наблюдается полная аналогия с сериями излучения атома водорода (Лаймана, Больмера, Пашена...), состоящими из индивидуальных линий. Линии серии первого порядка лежат в ультрафиолетовой области, и длины определены с достаточной точностью различными инструментальными методами.

С другой стороны толщины пленок, характеризующие связь цветности линии 1 порядка λ_1 с

наблюдаемыми визуально, определяется соотношением:

$$h = 4n\lambda_1 \quad (2)$$

В случае пленок NiO $n=2,37$ [6] и $h=9,48\lambda_1$ (ур. 2). В табл. 1 приведены данные, необходимые для расчетов.

с точностью $\pm 0,1$ с. В пределах 30 с инструментальное отклонение нулевое.

При каждой фиксированной температуре измерение времени появления определенного цвета производилось на 9-11 образцах. Измеренные величины усреднялись ($\Delta=\pm 0,1с$).

Таблица 1

Характеристика цветов побежалости на никеле

1	Длина волны 1 порядка $\lambda \cdot 10^{-8}$, см [3]	480	525	570	600	660	760
2	Толщина пленки NiO $h \cdot 10^{-8}$, см	4550	4980	5400	5690	6260	7200
3	Цвета побежалости	Бледно-коричневый	Кирпично-коричневый	Пурпурный	Фиолетовый	Голубой	Синий

Толщины пленок NiO (строка 2) лежат в пределах длин волн видимой части спектра - $(3800-7600)10^{-8}$ см. Эта пленка с изменяющейся толщиной представляет собой дифракционную решетку.

Данная методика (как и любая другая) обладает достоинствами и недостатками.

Достоинства: простота эксперимента и оборудования; возможность получения большого набора кинетических данных в изотермических условиях.

Недостатки: Узкий интервал температур.

1. Методика проведения эксперимента

В качестве образцов использовались полоски из спектрально чистой никелевой фольги толщиной $30 \cdot 10^{-4}$ см и площадью $0,5 \times 0,5$ см², что позволило свести время их прогрева до 1-2 с в области изученных температур (580-700 °C).

Источником нагрева служила горизонтальная трубчатая печь из кварцевого стекла (внутренний диаметр 3,8 см, длина 50 см). Нагревательные элементы (нихромовая проволока с бифилярной намоткой) располагаются с двух концов трубки, между ними обзорное окно. Отверстия закрывались шамотными пробками, через которые внутрь вводились две хромель-аяюмелевые термопары, а через одну - еще кварцевая трубочка-лопатка для размещения образца. Держатель образца и термопара на ней зафиксированы в пробке так, чтобы исследуемые образцы находились в одном и том же сечении печи.

Термопары тарировались по трем реперным точкам: тройная точка воды, температура кипения в о ($P_{атм}=740,1$ мм Нг), температура кипения серы (444,6 °C). Температура холодных спаев $20,1 \pm 0,05$ °C. При экспериментах температура изменялась с шагом 5 °C и выдержкой при заданной величине.

Образцы перед загрузкой в печь обезжиривались спирто-эфирной смесью (1:1) и высушивались на воздухе (10 мин).

Время появления цветов побежалости фиксировалось двухстрелочным секундомером СД - 51М

2. Результаты опытов и их обсуждение.

Окислирование при температурах 580-635 °C

Предварительные опыты показали, что в области температур 630-640 °C происходит изменение константы скорости взаимодействия никеля с кислородом воздуха. Исходя из концепции адсорбция - химическое взаимодействие, можно предположить, что в этой области температур происходит смена механизма с диффузионного на кинетический. В этом случае следует ожидать, что ΔH и ΔS должны соответствовать параметрам процесса диффузии (до 640 °C) и химической реакции (более 640 °C).

В табл. 2 приведены результаты исследования окислирования никеля на воздухе в области температур 580-635 °C. В строках указано среднее время τ появления цвета, отвечающее соответствующей толщине пленки (h).

На рис. 1 представлены изотермы в координатах $h-\tau$. Экспериментальные точки укладываются на прямые. В работе [7] отмечается, что подобная зависимость может наблюдаться «не только при отсутствии пленки, но и при очень тонкой пленке».

Изотермы описываются линейным уравнением со свободным членом:

$$h = h_0 + k\tau \quad (3)$$

где k - константа скорости процесса, см \cdot с⁻¹; h_0 - константа, см (нижняя граница серии); τ - время, с.

Изотермы пересекаются при $\tau=0$, $h_0 = (4180 \pm 7) \cdot 10^{-8}$ см. Константу скорости процесса можно рассчитать по уравнениям

$$k = \frac{h-h_0}{\tau} \quad (4)$$

$$k = \frac{h_1-h_2}{\tau_1-\tau_2} \quad (5)$$

По ур. 5 определяется величина k (предварительно), затем по ур. 3 для каждой изотермы рассчитывается h_0 . Так получена величина h_0 , приведенная выше. По ур. 4 уточняются величины k ,

Температурная зависимость времени достижения визуально фиксируемого цвета при окислении никеля на воздухе при температуре 580–635 °С

	Цвет, $h \cdot 10^{-8}$, см $t^{\circ}\text{C}$	Бледно- коричн.	Кирпично- коричн.	Пурпурный	Фиоле- товый	Голубой	Синий	$K \cdot 10^8$ $\ln K \cdot 10^8$
		4550	4980	5400	5690	6260	7200	
1	580	10,5	22,6	34,5	42,7	58,8	85,3	35,384 3,5663
2	585	9,3	20,2	30,7	38,1	52,4	76,1	39,684 3,6809
3	590	8,3	18	27,4	33,9	46,7	67,9	44,508 3,7957
4	595	7,4	16,1	24,5	30,3	41,8	60,7	49,772 3,9074
5	600	6,7	14,4	21,9	27,2	37,4	54,3	55,608 4,0183
6	605	6,0	12,9	19,6	24,3	33,5	48,6	62,103 4,1288
7	610	5,3	11,6	17,6	21,8	30,0	43,6	69,246 4,2377
8	615	4,8	10,4	15,8	19,6	27,0	39,2	77,104 4,3452
9	620	4,3	9,3	14,2	17,6	24,2	35,2	85,786 4,4519
10	625	3,9	8,4	12,8	15,8	21,8	31,7	95,269 4,5567
11	630	3,5	7,6	11,5	14,3	19,7	28,6	105,721 4,6608
12	635	3,2	6,8	10,4	12,9	17,8	25,8	117,182 4,7637

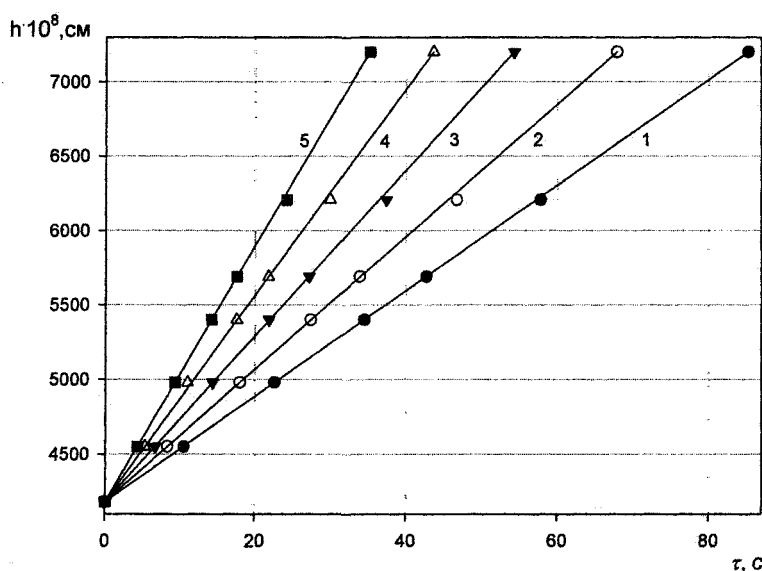


Рис. 1. Изотермы времени появления цветов побежалости на никеле: 1– 580; 2 – 590; 3 – 600; 4 – 610; 5 – 620 °С

$k \cdot 10^8$ и $\ln k \cdot 10^8$, приведенные в графе 8 табл. 2. Это лабораторные величины. Истинные значения констант скоростей процесса определяются

$$\ln k_0 = \ln k + \ln 10^{-8} = \ln k - 18,4207. \quad (6)$$

Эти значения приведены в табл. 3.

Согласно современным взглядам в гетеро-

генных системах процессы начинаются с адсорбции и диффузии. При адсорбции двухатомные газообразные молекулы диссоциируют на атомы [8], т.е. диффундируют атомы кислорода в случае окисления (радиус атома кислорода $0,66 \cdot 10^{-8}$ см [9]).

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [8,10]:

$$K_c = e^x \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{nRT}\right), \quad (7)$$

где e – основание натуральных логарифмов; $x=0, 1, 2$ (1 и 2 для гетерогенных процессов), k – постоянная Больцмана, $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹; h – постоянная Планка, $6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; R – молярная газовая постоянная, $8,31441$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [11]; ΔG – свободная энергия Гиббса, кДж·моль⁻¹; $n=1, 2$ – коэффициент (1 – для односторонних, 2 – для двусторонних процессов).

По определению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8)$$

В нашем случае (односторонний диффузионный процесс) ур. 7 после подстановки ур. 8 принимает вид:

$$K_c = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (9)$$

После логарифмирования получим:

$$\ln K_c = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT} \text{ или } y = a + bx. \quad (10)$$

Это уравнение прямой в координатах $\ln K_c - \frac{1}{T}$ (в так называемых «аррениусовских координатах»).

Данные для расчетов приведены в табл. 3. В результате статистической обработки этих величин по ур. 10 получаем

$$\ln K_c = 4,9211 - 16,8692 \cdot \frac{10^3}{T}. \quad (11)$$

$$\Delta H = -16,8692 \cdot R = -140,257 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} 4,9211 = \ln K_0 = \ln e \frac{kT}{h} \cdot \frac{\Delta S}{R} = \\ = 1 + 29,45757 - \ln \left[\left(\frac{kT}{h} \right)^{2/3} \cdot \frac{8}{3} \pi m e \right] = \\ = 30,45757 - 25,53649 = 4,92108. \quad (12) \end{aligned}$$

Последний член соответствует $\frac{\Delta S}{R}$ одного моля

атомарного кислорода ($m=15,9994$) при его диффузии (потеря двух степеней поступательного движения, остается одна - вдоль пути реакции) [8]. Экспериментальная и теоретическая величины совпадают:

По данным табл. 3 построена зависимость $\ln K_c - \frac{1}{T}$ (рис. 2, кривая 1). Точки хорошо укладываются на прямую, соответствующую приведенным параметрам a и b ур. (10).

Таблица 3

Температурная зависимость константы скорости окисления никеля на воздухе при температурах 580–625°C

	t °C	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$-\ln K_c$		t °C	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$-\ln K_c$
1	580	1,1723	14,854	7	610	1,1325	14,183
2	585	1,1655	14,740	8	615	1,1261	14,076
3	590	1,1587	14,625	9	620	1,1198	13,969
4	595	1,1521	14,514	10	625	1,1136	13,864
5	600	1,1455	14,402	11	630	1,1074	13,760
6	605	1,1390	14,292	12	635	1,1013	13,657

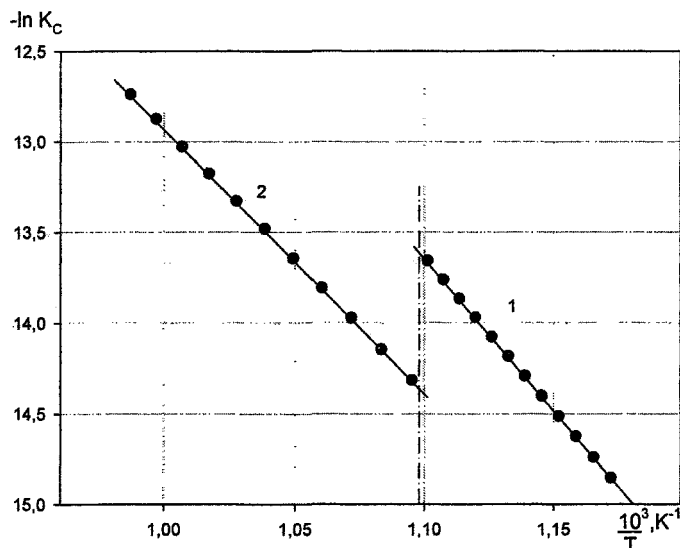


Рис. 2. Температурные зависимости констант скоростей процессов при окислении никеля на воздухе: 1 – диффузионный режим; 2 – кинетический (химический) режим

Величины ΔH и ΔS подтверждают диффузионный механизм, а линейная зависимость $h-\tau$ указывает на то, что диффузия протекает в псевдожидкой среде. Иными словами тонкая пленка оксида никеля NiO (до $7600 \cdot 10^{-8}$ см) является псевдожидкой.

Оксидирование при температурах 635-740 °С

В табл. 4 приводятся результаты изучения оксидирования никеля в атмосфере воздуха при температурах 635-740 °С. В строках указано среднее время (τ) появления цвета, которому соответствует толщина пленки NiO (h) при указанных температурах. Структура табл. 4 такая же, как табл. 2.

На рис. 3 данные приведены в виде изотерм. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, т.е. изотермы описываются ур.(3)-(5). Методика обработки дана выше. Изотермы пересекаются при $\tau = 0$. $h_0 = (4180 \pm 8) \cdot 10^{-8}$ см, что совпадает с полученной ранее.

В табл. 5 помещены данные, необходимые для расчета параметров зависимости $\ln K_c - \frac{1}{T}$. На рис. 2 эти данные приведены в графической форме (кривая 2). Точки хорошо укладываются на прямую.

В этом случае можно считать, что в области $t = 637,5 \pm 2,5$ °С происходит изменение механизма

оксидирования, так как, во-первых, происходит разрыв одной монотонности (скачок) и возникновение другой. Во-вторых, поскольку прямая 1 отражает диффузионный режим, то прямая 2 должна отражать кинетический режим, то есть химическую реакцию образования NiO.

В случае двустороннего гетерогенного процесса (химическое, электрохимическое взаимодействие, биполярная электропроводность и т.д.) константа скорости реакции включает фактор Больцмана («=2»)[8, 10, 12]

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right). \quad (13)$$

Ур. (9) имеет вид:

$$K_c = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right) = \left(\frac{kT}{h}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{\Delta_f S}{2R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_f H}{2RT}\right). \quad (14)$$

После логарифмирования

$$\ln K_c = \frac{1}{4} \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta_f S}{2R} - \frac{\Delta_f H}{2RT} = a + b \frac{10^3}{T}. \quad (15)$$

Статистическая обработка экспериментальных результатов (табл. 4 и 5) приводит к уравнению (описывает прямую 2):

$$\ln K_c = 1,6903 - 14,6136 \frac{10^3}{T}. \quad (16)$$

Таблица 4

Температурная зависимость времени достижения визуально фиксируемого цвета при оксидировании никеля на воздухе при температуре 635-740 °С

	Цвет, $h \cdot 10^{-8}$, см t °С	Бледно- коричн.	Кирпично- коричн.	Пурпурный	Фиолетовый	Голубой	Синий	$K \cdot 10^8$ $\ln K \cdot 10^8$
1	635	3,2	6,8	10,4	12,9	17,8	25,8	117,182 4,7637
2	640	6,1	13,2	20,1	24,9	34,3	49,8	60,685 4,1057
3	650	5,1	11,1	17,0	21,0	28,9	42,0	71,859 4,2747
4	660	4,3	9,4	14,3	17,7	24,3	35,3	85,600 4,4500
5	670	3,7	7,9	12,1	15,0	20,6	29,9	100,958 4,6147
6	680	3,1	6,7	10,3	12,7	17,5	25,4	118,830 4,7777
7	690	2,7	5,7	8,8	10,8	14,9	21,7	139,728 4,9397
8	700	2,3	4,9	7,5	9,3	12,8	18,5	162,992 5,0937
9	710	2,0	4,2	6,4	8,0	11,0	15,9	189,180 5,2427
10	720	1,7	3,6	5,5	6,9	9,4	13,7	219,796 5,3927
11	730	1,5	3,1	4,8	5,9	8,2	11,8	255,878 5,5447
12	740	1,3	2,7	4,1	5,1	7,1	10,3	293,155 5,6807

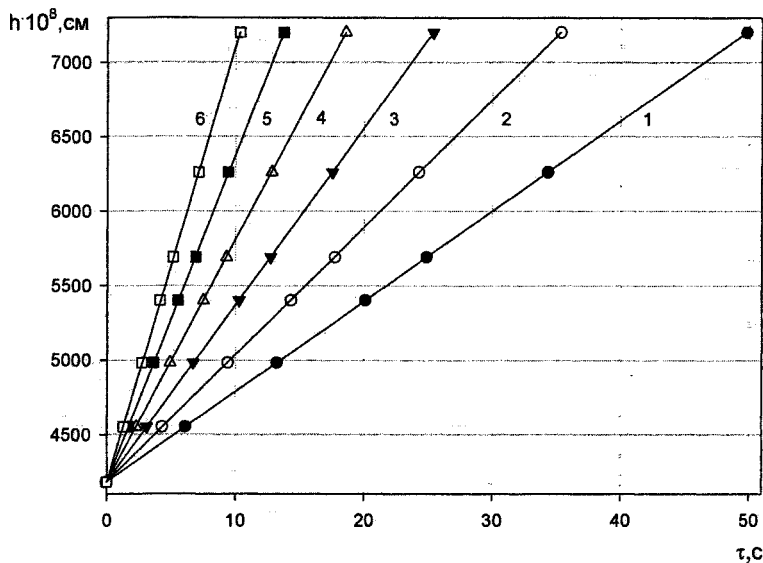


Рис. 3. Изотермы времени появления цветов побежалости на никеле при окислении на воздухе: 1 – 640; 2 – 660; 3 – 680; 4 – 700; 5 – 720; 6 – 740 °С

Температурная зависимость константы скорости окисления никеля на воздухе при температурах 635–740°С

Таблица 5

	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	$-\ln K_c$		$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	$-\ln K_c$
1	635	1,1013	13,657	7	690	1,0384	13,481
2	640	1,0953	14,146	8	700	1,0277	13,327
3	650	1,0834	13,971	9	710	1,0173	13,178
4	660	1,0718	13,971	10	720	1,0070	13,028
5	670	1,0604	13,806	11	730	0,9970	12,876
6	680	1,0493	13,643	12	740	0,9872	12,740

$$\Delta_f H = -14,6136 \cdot 2R = -243,007 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В справочной литературе приводятся численные значения $\Delta_f H(\text{NiO})$: - 239,7 [13]; - 242,8 [14, 15]; - 244,3 [6]. Расхождения на наш взгляд связаны с тем, что в зависимости от способа получения образуются нестехиометрические монооксиды никеля [9] NiO_x ($x \approx 1$). Аналогичная картина наблюдается в случае монооксида железа и оксидов других d-элементов.

Можно обоснованно считать, что полученное значение $\Delta_f H(\text{NiO})$ согласуется со справочными данными.

$$a = 1,6903 = \frac{1}{4} \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta_f S}{2R} = \frac{1}{4} \cdot 29,4576 + \frac{\Delta_f S}{2R}. \quad (17)$$

Из этого соотношения получаем

$$\frac{\Delta_f S}{2R} = -5,6741$$

$$\text{и } \Delta_f S(\text{NiO}) = -95,488 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Численные значения $\Delta_f S$ можно определить через Р-потенциал [16, 17]:

$$P(\text{NiO}) = -S(\text{Ni}) - \frac{1}{2} S(\text{O}_2) =$$

$$= -29,74 - 102,52 = -132,26 \pm 0,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_f S(\text{NiO}) = P(\text{NiO}) + S(\text{NiO}) =$$

$$= -132,26 + 38,00 = -94,26 \pm 0,97 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Эта величина согласуется с энтропиями никеля, кислорода и монооксида никеля. Согласие этих расчетов и экспериментов хорошее.

Рассчитанная из экспериментов $\Delta_f G(\text{NiO})$ – ур. (8) составляет:

$$\begin{aligned} \Delta_f G &= \Delta_f H - T \Delta_f S = -243,007 + 0,29815 \cdot 95,488 = \\ &= -214,537 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В справочной литературе (в свете ранее сказанного о $\Delta_f H$) приводятся величины $\Delta_f G$ от -211,60 до -216,31 кДж·моль⁻¹. Полученная величина $\Delta_f G(\text{NiO})$ лежит в этих пределах.

Таким образом, изучение кинетики окисления никеля в атмосфере воздуха в области температур 640–740 °С с получением тонких пленок NiO [(4550÷7200)·10⁻⁸см] позволило определить термодинамические константы монооксида, согласующиеся со справочными величинами.

Выводы

1. Методом визуальной интерферометрии исследовано взаимодействие никеля с кислородом воздуха в области температур 580-740 °С.

2. Показано, что изотермы цвет - время являются линейными, с константами скорости возрастающими при повышении температуры.

3. Установлено, что до $t=630$ °С протекает диффузионный процесс через псевдожидкую пленку монооксида №0, выше 640 °С - химический процесс образования NiO.

4. Из временно-температурных зависимостей рассчитаны с использованием теории абсолютных скоростей реакций ΔH , ΔS , ΔG . Эти результаты хорошо согласуются с термическими константами NiO.

5. Определение кинетических характеристик процесса оксидирования дает возможность расчета термодинамических свойств оксида и параметров процесса диффузии.

6. Согласие теоретического расчета и эксперимента по определению изменения энтропии процесса при диффузии подтверждает диссоциацию молекулярного кислорода при адсорбции и через пленку NiO диффундирует атомарный кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Конструкционные материалы. Энциклопедия современной техники. - М.: Сов. энцикл., т. 2, 1964. - 408 с.

2. Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивация и защита металлов / Пер. с англ. — М.: Металлургиздат, 1941. - 825 с.

3. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. - М.: Металлургиздат, 1961. - 860 с.

4. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара / Пер с франц. - М.: Металлургия, т. 1, 1968. - 499 с; т.2, 1964. - 444 с.

5. Химическая энциклопедия. - М.: БРЭ, т. 3, 1992. - 639 с.

6. Справочник химика/ Под ред. Б.П. Никольского. -Л.-М.: ГХИ, т.2, 1963. - 1168 с; т.1, 1971. -1071 с.

7. Шлугер М.А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. - М.: ИИЛ, 1948. — 583 с.

8. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. — М.: ИИЛ, 1948. - 527 с.

9. Химическая энциклопедия. -М.: Сов. энци., т. 2, 1990. - 671 с; т. 3, 1992. - 639 с.

10. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. - М.: ИИЛ, 1948. - 583 с.

11. Физический энциклопедический словарь. - М: Сов. энци., 1983. - 928 с.

12. А.Г. Рябухин. Электрoхимическая термодинамика и кинетика. Монография. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. - 91 с.

13. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. /Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР, вып. VI, 1972. - 369 с.

14. Ж. Бенар. Окисление металлов. - М.: Металлургия, т. 1, 1968. - 499 с.

15. Термодинамические свойства неорганических веществ. Спр. / Под ред. АЛ. Зефирова. - М.: Атомиздат, 1965. - 460 с.

16. А.Г. Рябухин. Стандартная энтропия электрона в водном растворе. - М.: Журн. физич. химии. - т. L1. -№4.-1977. - С. 968-969.

17. А.Г. Рябухин. Способ согласования термических свойств веществ. - Челябинск: Изв. ЧНЦ УрОРАН. -Вып. 2. -2000. - С. 29-31.