



На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

ИХАРЕВ ВЛАДИЛЕН МИХАЙЛОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

МОНОНИТРИДА ВАНАДИЯ

Специальность 06.16.02 -

"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск

1973

Челябинский
политехнический институт
БИБЛИОТЕКА

Работа выполнена на кафедре физико-химических исследований металлургических процессов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители:

профессор, доктор технических наук В. А. Колеуров,
доцент, кандидат технических наук Г. Г. Михайлов.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук А. Н. Морозов,
доцент, кандидат технических наук В. Е. Родин.

Ведущее предприятие - Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, кафедра теории металлургических процессов.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1973 г.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1973 г. в ____ часов в аудитории ____ на заседании Совета по присуждению ученых степеней металлургического факультета Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Адрес института: 454044, г. Челябинск, проспект им. В. И. Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В. Н. Гончар (В. Н. Гончар)

Высококачественные легированные стали и сплавы на основе тугоплавких переходных металлов, используемые в современной технике, представляют собой сложные многокомпонентные системы. Для глубокого анализа процессов взаимодействия компонентов сталей и сплавов, происходящих при их получении, дальнейшей химико-термической обработке и эксплуатации, необходимы знания о природе, составе и важнейших, прежде всего, термодинамических свойствах образующихся при этом различных соединений металлов и металлов. Среди этих фаз несомненный интерес для теории и практики металлургии представляют нитриды переходных металлов.

Нитриды переходных металлов, как и окислы, сульфиды и карбиды тех же металлов, являются соединениями переменного состава. Поэтому исследование термодинамических свойств нестехиометрических нитридов является в научном отношении частной задачей в решении более общей - создании термодинамической теории фаз переменного состава. В практическом отношении знание термической устойчивости и других термодинамических свойств нитридов необходимо для выяснения условий образования и выделения из металла нитридных фаз, оказывающих большое влияние на качество сталей и сплавов.

Основой для решения этих задач должны быть сведения о зависимости состава нитридов в области гомогенности от температуры и давления азота в газовой фазе. Однако в связи с большими экспериментальными трудностями термодинамического исследования нитридов переходных металлов, имеющиеся сведения о фазовых равновесиях в системах "пе-

переходный металл - азот" весьма немногочисленны и недостаточно надежны.

В настоящей работе была поставлена цель: установить зависимость состава практически важного нестехиометрического мононитрида ванадия от температуры и давления азота и использовать ее для расчета основных термодинамических свойств нитридной фазы.

Диссертация состоит из трех глав. В первой главе рассмотрены общие сведения о строении нитридов переходных металлов, обсуждена противоречивость сведений о химической связи нитридов, отмечены недостаточность и приближенность данных об областях существования и термодинамических свойствах нитридов переходных металлов. Приведен обзор исследований структуры, равновесий, границ областей гомогенности фаз в системе ванадий-азот. Отмечено почти полное отсутствие сведений об упругости диссоциации и других термодинамических свойствах субнитрида и мононитрида ванадия.

Во второй главе описан метод исследования и экспериментальная установка для изучения термодинамических свойств нитридов переходных металлов. Изложены экспериментальные данные по исследованию зависимости упругости диссоциации мононитрида ванадия от его состава при различных температурах.

В третьей главе проведен термодинамический анализ процесса взаимодействия азота с мононитридом ванадия. Для обсуждения экспериментальных результатов предложена термодинамическая теория регулярных растворов с учетом неравличности атомов (ионов) в равных валентных состояниях и дефектности структуры нитридных фаз. Изложены методы расчета основных термодинамических функций мононитрида ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УПРУГОСТИ ДИССОЦИАЦИИ МОНОНИТРИДА ВАНАДИЯ

Исследование зависимости упругости диссоциации мононитрида ванадия от его состава и температуры было выполнено на специально сконструированной и изготовленной экспериментальной установке. Основными частями установки являются печь, микровесы, манометры и система очистки и контроля чистоты азота. Установка позволяет проводить опыты при температурах до 2000°C и давлениях азота от 0,01 до 760 мм рт.ст.

Состав нитридной фазы определяли методом непрерывного взвешивания на изготовленных для этой цели коромисловых микровесах с крутильной нитью, оборудованных системой электромагнитного уравновешивания. Максимальная нагрузка весов составляет 1 г, абсолютная чувствительность - 10^{-6} г (это соответствует изменению состава нитрида VN_x , выраженного через x - отношение атомных долей азота и ванадия, $\Delta x = 0,00001$ при количестве ванадия в нитриде $\sim 0,5$ г), точность взвешивания $2 \cdot 10^{-5}$ г. При определении состава нитрида весовым методом был учтен эффект псевдоизменения массы образца, обусловленный термомолекулярным и конвективными потоками азота в реакционном пространстве печи.

Исходными материалами были порошкообразный металлический ванадий марки ВЭЛ-1 и технический азот, подвергнутый перед использованием тщательной очистке от следов кислорода. Непрерывный контроль за содержанием кислорода в азоте осуществляли методом измерения э.д.с. ячейки с твердым электролитом и газовыми электродами (азот и воздух).

Тигель с навеской ванадия помещали в печь, подвешивая его при этом на одно из плеч коромысла весов. Установку вакуумировали до 10^{-8} мм рт.ст., 4-5 раз промывали и наполняли чистым азотом. После подачи первых порций газа печь включали в сеть, и одновременно с напуском газа до атмосферного давления происходило образование нитрида при взаимодействии азота с ванадием сначала при $1000-1100^{\circ}\text{C}$, а затем при температуре опыта. О ходе взаимодействия в системе судили по изменению веса и давления. Прекращение этих изменений при постоянной температуре указывало на наступление равновесия. После некоторой выдержки образца в равновесном состоянии и проверки истинности последнего давление или температура изменялись, и опыты проводились в других условиях. Истинность установления равновесных состояний проверяли путем достижения равновесия как со стороны диссоциации нитрида, так и со стороны его азотирования, то есть при откачке или напуске азота, либо при повышении или понижении температуры. Граничные равновесные давления находились методом сужения, то есть по знаку изменения веса образца при изменении давления вблизи его граничного значения. Образование в образце наряду с моонитридом новой фазы - субнитрида ванадия обнаруживается по непрерывной убыли веса образца при поддержании давления в системе ниже равновесного для гетерогенной смеси.

Опыты проведены в интервале температур $1300-1650^{\circ}\text{C}$ и давлениях от 0,5 до 760 мм рт.ст. Для оценки воспроизводимости результатов в каждом опыте использовались 2-3 образца. Результаты исследования графически представлены на рис.1.

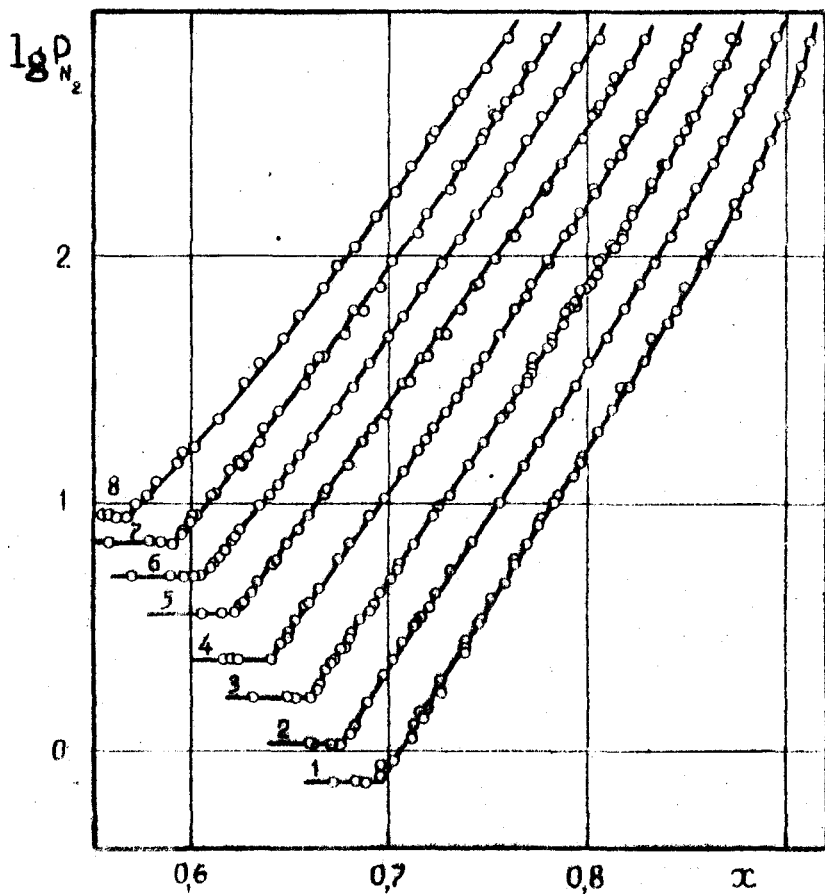


Рис 1. Зависимость равновесного давления азота (мм рт.ст.) от состава нитрида VN_T при температуре 1300°C (1), 1350°C (2), 1400°C (3), 1450°C (4), 1500°C (5), 1550°C (6), 1600°C (7), 1650°C (8).
 Линии - расчет по уравнению (18)

Наклонные участки изотермических зависимостей соответствуют области гомогенности нитрида, горизонтальные - области гетерогенного равновесия моно- и низшего нитрида ванадия, что подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа охлажденных образцов. Состав нитрида в области гомогенности существенно изменяется даже при очень быстром охлаждении его с высоких температур (на $\Delta X = 0,05-0,1$ при скорости охлаждения 500 град/мин).

Погрешность расчета состава нитридной фазы по изменению уравнивающего образец тока с учетом поправки на псевдоэффект давления составляет 0,02%. Суммарная погрешность, учитывающая и ошибки в измерении давления и температуры, равна 0,57%.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общепринятое утверждение, что положение нижней границы области гомогенности моонитрида ванадия не зависит от температуры и отвечает составу $VN_{0,71}$ или $VN_{0,72}$, не подтверждается результатами настоящего исследования. Состав нитрида $VN_{0,71}$ по нашим данным (при их небольшой экстраполяции) оказывается граничным лишь при единственной температуре $\sim 1250^\circ C$. Нитрид $VN_{1,00}$ не удалось получить даже при $1000^\circ C$ и выдержке образцов в атмосфере чистого азота с давлением 1 атм в течение нескольких суток.

Для термодинамической характеристики нестехиометрический моонитрид ванадия можно представить как твердый раствор азота и ванадия, а взаимодействие его с газообразным азотом описать уравнением

$$N_2 \text{ (газ)} = 2N \text{ (раствор)} \quad (1)$$

Из условия равновесия этой реакции

$$\mu_{N_2} = 2\mu_N, \quad (2)$$

где μ_{N_2} и μ_N - химические потенциалы азота в газовой и нитридной фазах, получаем

$$\Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ} = 2\mu_N - \mu_{N_2}^{\circ} = RT \ln P_{N_2} = \Delta \bar{H}_{N_2}^{\circ} - T \Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ}. \quad (3)$$

Здесь $\mu_{N_2}^{\circ}$ - химический потенциал газообразного чистого азота; $\Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ}$, $\Delta \bar{H}_{N_2}^{\circ}$ и $\Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ}$ - парциальные молярные изобарно-изотермический потенциал, энтальпия и энтропия растворения 1 моля газообразного азота в нитридной фазе.

Уравнение (3) приводит к линейной связи между $\lg P_{N_2}$ и обратной температурой, которая отражается уравнением

$$\lg P_{N_2} = \frac{\Delta \bar{H}_{N_2}^{\circ}}{2,3RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ}}{2,3R}. \quad (4)$$

Линейные зависимости $\lg P_{N_2}$ от обратной температуры, найденные для определенных составов моонитрида ванадия из экспериментальных данных по способу наименьших квадратов, позволяют определить средние для исследованного интервала температур парциальные энтальпии и энтропии растворения азота в моонитриде ванадия. Эти величины имеют отрицательные значения и заметно изменяются с составом нитрида. Зависимость граничного давления ($P_{N_2}^{\circ}$) для смеси нившего и моонитрида ванадия от обратной температуры может быть описана уравнением

$$\lg P_{N_2}^{\circ} = -\frac{9690}{T} + 3,13. \quad (5)$$

Активности азота и ванадия в моонитриде ванадия (a_N и a_V) для удобства дальнейшего обсуждения результатов могут быть представлены выражениями

$$a_N = \frac{x}{1-x} f_N \quad \text{и} \quad a_V = (1-x) f_V, \quad (6)$$

в которых f_N и f_V - коэффициенты активности азота и ванадия в нитриде VN_x .

Если в качестве стандартного состояния взять насыщенный раствор нившего нитрида в моонитриде, то активность азота в растворе можно найти из соотношения

$$a_N = \sqrt{\frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^{\circ}}}, \quad (7)$$

где P_{N_2} - упругость диссоциации моонитрида данного состава в области гомогенности фаз; $P_{N_2}^{\circ}$ - равновесное парциальное давление азота над гетерогенной смесью нившего и моонитрида ванадия.

Сравнивая уравнения (6) и (7), получаем выражение для расчета коэффициента активности азота в нитриде по полученным экспериментальным данным

$$f_N = \frac{1-x}{x} \sqrt{\frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^{\circ}}}. \quad (8)$$

Найденные значения f_N для четырех температур во всем исследованном интервале составов моонитрида ванадия представлены на рис.2 в виде зависимости f_N от $\frac{x}{1-x}$. Наблюдаемый рост коэффициента активности с увеличением концентрации азота в нитриде ($\frac{x}{1-x}$) указывает на отрицательные отклонения от закона Рауля.

Активность ванадия в моонитриде рассчитана из уравнения

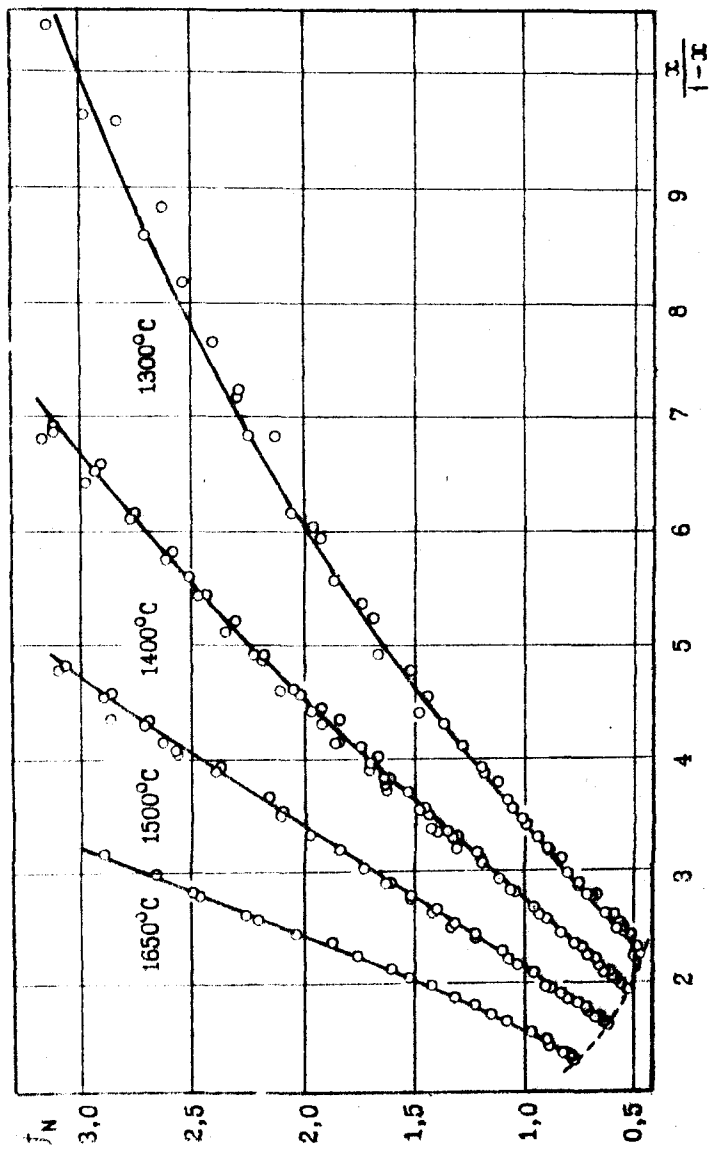


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности азота в монокристе ванадия VN_x от его состава при различных температурах: \circ - эксперимент, линия - расчет по уравнению (15)

$$\lg a_v = -\frac{1}{2} \int_{P_{N_2}^0}^{P_{N_2}} x d \lg P_{N_2}. \quad (9)$$

Термодинамические свойства нестехиометрического мононитрида ванадия могут быть описаны с точки зрения теории регулярных ионных растворов с учетом неравличимости атомов (ионов) в разных валентных состояниях и дефектности структуры нитридной фазы.

Нестехиометрический мононитрид ванадия имеет координационную структуру типа $NaCl$. Каждый из компонентов нитрида, образованного из n_1 г-атомов ванадия и n_2 г-атомов азота, размещается в своей подрешетке, причем подрешетка ванадия заполнена, а в подрешетке азота имеется $(n_1 - n_2)N_0$ вакансий.

Энтропия такого раствора равна

$$S = \frac{\partial n_2 - n_1}{2} S_a + \frac{n_1 - n_2}{2} S_b^* + R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 - n_2} - n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 - n_2} \right), \quad (10)$$

где S_a - энтропия 1 моля стехиометрического нитрида VN ;

S_b^* - энтропия 1 моля гипотетического, также стехиометрического, субнитрида V_2N , имеющего в отличие от присущей реальному низшему нитриду гексагональной решетки координационную структуру типа $NaCl$. При выводе уравнения (10) разновалентные ионы считались термодинамически неравличимыми. Энергия раствора равна

$$E = \frac{\partial n_2 - n_1}{2} E_a + \frac{n_1 - n_2}{2} E_b^* + \frac{(\partial n_2 - n_1)(n_1 - n_2)}{4n_2} Q_{12} + \frac{n_2^2}{n_1} Q_{22}, \quad (11)$$

где Q_{12} - энергия смешения или взаимообмена; Q_{22} - энергия взаимодействия атомов азота в расчете на 1 г-атом.

Из уравнений (10) и (11) были получены выражения для химических потенциалов ванадия и азота в рассматриваемом растворе, состав которого выражен через индекс нестехиометрии $x = \frac{n_2}{n_1}$,

$$\mu_V = \mu'_V + RT \ln 2(1-x) + \frac{2x-1}{2x} Q_{12} - \frac{4x^2-1}{4} Q_{22}, \quad (12)$$

$$\mu_N = \mu'_N + RT \ln \frac{x}{1-x} - \frac{4x^2-1}{4x^2} Q_{12} + (2x-1) Q_{22}, \quad (13)$$

в которых μ'_V и μ'_N - химические потенциалы ванадия и азота в нитриде, состав которого соответствует $x = 0,5$.

Сделав переход к выбранному стандартному состоянию (насыщенный высшим нитридом моонитрид ванадия), получим

$$\lg f_V = -\lg(1-x_0) + \frac{x-x_0}{2xx_0} \frac{Q_{12}}{2,3RT} - (x^2-x_0^2) \frac{Q_{22}}{2,3RT}, \quad (14)$$

$$\lg f_N = \lg \frac{1-x_0}{x_0} - \frac{x^2-x_0^2}{4x^2x_0^2} \frac{Q_{12}}{2,3RT} + (x-x_0) \frac{2Q_{22}}{2,3RT}. \quad (15)$$

Введя обозначения

$$-\frac{2Q_{12}}{2,3RT} = A_1 \quad \text{и} \quad \frac{2Q_{22}}{2,3RT} = A_2, \quad (16)$$

приходим к выражению

$$\frac{8x^2x_0^2}{x^2-x_0^2} \lg \frac{x_0}{1-x_0} f_N = A_1 + \frac{8x^2x_0^2}{x+x_0} A_2, \quad (17)$$

из которого следует, что между величинами $\frac{8x^2x_0^2}{x^2-x_0^2} \lg \frac{x_0}{1-x_0} f_N$ и $\frac{8x^2x_0^2}{x+x_0}$ должна быть линейная связь.

На рис.3 в координатах, соответствующих уравнению (17), представлены экспериментальные данные, полученные при 1500°C. Видно, что требуемая линейность выполняется достаточно удовлет-

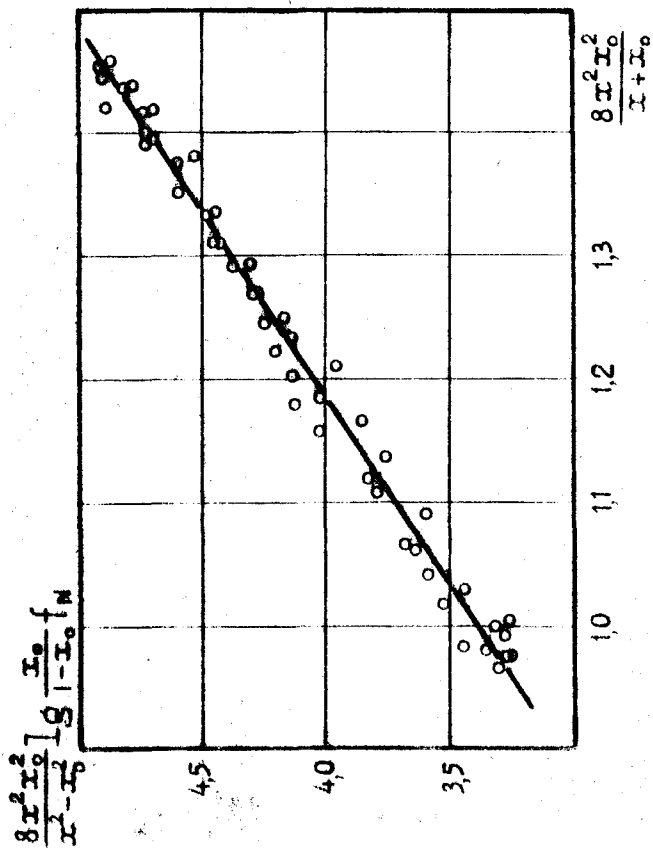


Рис. 3. Результат проверки уравнения (17) по экспериментальным данным при 1500°C

ворительно. Рассчитанный в данном случае коэффициент корреляции оказывается высоким (0,992), что указывает на наличие тесной линейной связи между рассматриваемыми переменными. К аналогичному выводу приводит подобная проверка теоретических уравнений и для всех других температур опытов. Это дает основание использовать выражения химических потенциалов для характеристики основных термодинамических свойств нестехиометрического мононитрида ванадия.

Так, например, подставляя уравнение (13) в выражение (3), можно получить зависимость упругости диссоциации мононитрида ванадия от состава при постоянной температуре

$$\lg P_{N_2} = \frac{2\mu'_N - \mu''_{N_2}}{2,3RT} + 2 \lg \frac{x}{1-x} - \frac{4x^2-1}{4x^2} \frac{2Q_{12}}{2,3RT} + (2x-1) \frac{2Q_{22}}{2,3RT} \quad (18)$$

или

$$\lg P_{N_2} - 2 \lg \frac{x}{1-x} = A_0 + \frac{4x^2-1}{4x^2} A_1 + (2x-1) A_2 \quad (19)$$

Значения коэффициентов A_0 , A_1 и A_2 были рассчитаны по способу наименьших квадратов. Это позволило определить величины энергии взаимного обмена (Q_{12}) и энергии взаимодействия атомов азота (Q_{22}). Энергия взаимного обмена оказалась переменной величиной, а энергия азот-азот взаимодействия - положительной при температурах опытов, что свидетельствует о наличии сил отталкивания между атомами азота в нитриде ванадия.

Найденные параметры теоретических выражений позволяют рассчитать упругость диссоциации мононитрида ванадия, коэффициенты активности азота и ванадия, а также другие термодинамические свойства.

Из приведенных здесь рис. 1 и 2 видно, что полученные в этом случае расчетные кривые хорошо описывают экспериментальные данные.

Для расчета термодинамических свойств моонитрида ванадия при любых температурах в исследованном интервале температур для $\Delta\mu = 2\mu'_N - \mu^\circ_{N_2}$, Q_{12} и Q_{22} были подобраны эмпирические температурные зависимости

$$\Delta\mu = -922,643 + 0,658T - 0,117 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (\text{кДж/моль}); \quad (20)$$

$$Q_{12} = -107,732 - 0,065T + 0,070 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (\text{кДж/моль}); \quad (21)$$

$$Q_{22} = 482,872 - 0,614T + 0,211 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (\text{кДж/моль}). \quad (22)$$

Эти зависимости дают возможность рассчитать термодинамические функции процесса растворения газообразного азота в нитриде данного состава

$$\Delta \bar{G}_{N_2}^\circ = 2\mu'_N - \mu^\circ_{N_2} + 2RT \ln \frac{x}{1-x} - \frac{4x^2-1}{2x^2} Q_{12} + 2(2x-1) Q_{22}, \quad (23)$$

$$\Delta \bar{S}_{N_2}^\circ = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{N_2}^\circ}{\partial T} \quad \text{и} \quad \Delta \bar{H}_{N_2}^\circ = \Delta \bar{G}_{N_2}^\circ + T \Delta \bar{S}_{N_2}^\circ. \quad (24)$$

Суммируя выражения (12) и (13), получим зависимость химического потенциала моонитрида ванадия от состава и температуры

$$\mu_{VN} = \mu^\circ_{VN} + RT \ln x + \left(\frac{1-x}{2x}\right)^2 Q_{12} - (1-x)^2 Q_{22}, \quad (25)$$

где μ°_{VN} — химический потенциал чистого стехиометрического нитрида.

Тогда изменение изобарно-изотермического потенциала, обусловленное растворением стехиометрического нитрида $VN_{1,00}$ в нитриде данного состава, равно

$$\Delta \bar{G}_{VN}^\circ = RT \ln x + \left(\frac{1-x}{2x}\right)^2 Q_{12} - (1-x)^2 Q_{22}. \quad (26)$$

Другие термодинамические функции данного процесса определяются из соотношений

$$\Delta \bar{S}_{VN}^{\circ} = - \frac{\partial \Delta \bar{G}_{VN}^{\circ}}{\partial T} \quad \text{и} \quad \Delta \bar{H}_{VN}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{VN}^{\circ} + T \Delta \bar{S}_{VN}^{\circ} . \quad (27)$$

Из выражений (23), (24), (26) и (27), используя уравнение реакции диссоциации



можно рассчитать термодинамические функции образования моонитрида данного состава из стехиометрического, то есть

$$\Delta G_{VN_x}^{\circ'} = \Delta \bar{G}_{VN}^{\circ} - \frac{1-x}{2} \Delta \bar{G}_{N_2}^{\circ} , \quad (29)$$

$$\Delta H_{VN_x}^{\circ'} = \Delta \bar{H}_{VN}^{\circ} - \frac{1-x}{2} \Delta \bar{H}_{N_2}^{\circ} , \quad (30)$$

$$\Delta S_{VN_x}^{\circ'} = \Delta \bar{S}_{VN}^{\circ} - \frac{1-x}{2} \Delta \bar{S}_{N_2}^{\circ} . \quad (31)$$

Найденные из уравнений (29)-(31) значения термодинамических функций $\Delta G_{VN_x}^{\circ'}$, $\Delta H_{VN_x}^{\circ'}$ и $\Delta S_{VN_x}^{\circ'}$ представляют собой дополнительные слагаемые к свободной энергии, теплоте и энтропии образования стехиометрического моонитрида ванадия при определении соответствующих функций образования из ванадия и газообразного азота моонитрида ванадия стехиометрического состава. Например,

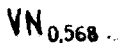
$$\Delta G_{VN_x}^{\circ} = \Delta G_{VN}^{\circ} + \Delta G_{VN_x}^{\circ'} \quad (32)$$

где $\Delta G_{VN_x}^{\circ}$ и ΔG_{VN}° - свободные энергии образования нитридов нестехиометрического и стехиометрического составов соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения термодинамических свойств нитридов переходных металлов сконструирована и изготовлена специальная установка с микровесами, позволяющими определять состав нитридной фазы в любой момент взаимодействия ее с газовой. Установка дает возможность проводить опыты при температурах до 2000°C и давлениях азота от 0,01 до 760 мм рт.ст.

2. Измерены равновесные давления азота над моонитридом ванадия при 8-ми температурах в интервале $1300 - 1650^{\circ}\text{C}$. Показано, что упругость диссоциации моонитрида при неизменной температуре существенно зависит от его состава. Выявлена область гомогенности моонитрида в исследованном интервале температур. Установлено, что нижняя граница области гомогенности смещается с повышением температуры в сторону меньших концентраций азота в нитридной фазе и при 1650°C соответствует составу



3. Предложен метод описания равновесия нестехиометрического моонитрида ванадия с газовой фазой, основанный на теории регулярных растворов с учетом неравличимости атомов (ионов) в разных валентных состояниях и дефектности структуры нитридной фазы. Проверена применимость теоретических представлений для обсуждения экспериментальных данных.

4. Получены уравнения зависимостей упругости диссоциации моонитрида ванадия и активностей его компонентов от состава и температуры.

5. Рассчитаны парциальные молярные свободная энергия, энтальпии и энтропии растворения азота, а также стехиометрического нитрида $VN_{1,00}$ в моонитриде ванадия VN_x , позволяющие учитывать нестехиометричность нитрида при расчетах термодинамических функций образования моонитрида ванадия.

Материалы диссертации были доложены на Международном симпозиуме, посвященном 100-летию открытия Д.К.Черновым полиморфизма железа (Москва, 1968 г.), Всесоюзной конференции по термодинамике окисных и сульфидных растворов (Свердловск, 1968 г.), Всесоюзном совещании по термодинамике регулярных растворов (Краснодар, 1971 г.) и опубликованы в статьях:

1. В.М.Жихарев, В.И.Шишков, В.А.Кожеуров "О неравличимости ионов (атомов) равной валентности в некоторых нестехиометрических соединениях". Журнал физической химии, 1969, 43, 3124.

2. В.И.Шишков, В.М.Жихарев, В.А.Кожеуров "Термодинамические свойства некоторых нестехиометрических соединений". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 66, 1970, 3.

3. В.И.Шишков, В.М.Жихарев, В.А.Кожеуров "Термодинамические свойства нестехиометрических соединений с точки зрения неравличимости ионов (атомов) в разных валентных состояниях". В сб. "Физико-химические основы производства стали". Материалы симпозиума по металлур-

гии и металловедению. Издательство "Наука", М., 1971, 7.

4. В.М.Жихарев, В.И.Шишков "К методике исследования термодинамических свойств нестехиометрических нитридов". В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 66, 1970, 54.

5. В.А.Кожеуров, В.М.Жихарев, В.И.Шишков, Г.В.Грицишина "Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия". Известия вузов. Черная металлургия, 1972, № 8, 10; 1972, № 12, 76.

ЖИХАРЕВ ВЛАДИЛЕН МИХАЙЛОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МООНИТРИДА ВАНАДИЯ**

Техн. редактор Л.С. Заварухина

ФБ 02148. II/IV-73 г. Сдано в печать 12/IV-73 г. Формат бумаги 60x90 1/16. Объем I, 25 п. л. Отпечатано на ротационной ЧПИ. Тираж 120 экз. Заказ № 122/409.