

Таким образом, в исследуемых образцах имеются ионы  $Ti^{3+}$ , концентрация которых увеличивается при восстановлении оксида. Связанное с этими ионами наличие свободных электронов обуславливает максимальную электропроводность образца А1 и наименьшую фотоустойчивость. Введенные примеси снижают электропроводность и увеличивают фотоустойчивость, что говорит (согласно литературным данным) о связи фотоустойчивости с наличием свободных зарядов в оксиде. Изменение фотоустойчивости коррелирует и с величиной  $\alpha$  (см. таблицу), характеризующей наличие связанных зарядов. Эти заряды могут быть обусловлены наличием воды на поверхности оксида. На различных модификациях  $TiO_2$  вода адсорбируется по-разному. В отличие от рутила активные центры анатаза имеют неоднородные энергетические характеристики, вода слабо связана с поверхностью анатаза (энергия связи воды с поверхностью анатаза равна 14 ккал/моль, рутила — 25,5 ккал/моль) [10]. Выполненные нами исследования образцов А1 и А2 методом дериватографии показали, что введение примесей приводит к упрочению связи воды с поверхностью.

По данным работы [11], вода повышает работу выхода диоксида титана при температуре до 403 К, отрицательно заряжая поверхность. Такие локальные заряженные центры, которые обуславливают  $\sigma = \omega \epsilon''$ , могут наряду с действием свободных электронов ухудшать фотоустойчивость пигмента.

1. *Модельное* модифицирование рутила окислами алюминия и титана «мокрым способом» / Т. А. Ермолаева, А. А. Исириян, М. Л. Потанова, Е. В. Ушакова.— Лаккокрасочные материалы и их применение, 1967, № 1, с. 23—25.
2. Памфилов А. В., Бондарь П. Г., Мазуркевич Я. С. Влияние модифицирования на работу выхода из двуокиси титана.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 8, с. 768—771.
3. Фигуровская Е. Н., Киселев В. Ф. Исследование обратимых и необратимых изменений работы выхода и электропроводности двуокиси титана при хемосорбции кислорода.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6, с. 1336—1339.
4. *О механизме* хемосорбции воды на  $TiO_2$  / К. Хауффе, Е. А. Хассан, Х. Равелинг, Д. Райн.— Журн. физ. химии, 1978, 52, № 2, с. 3058—3062.
5. Volodin A. M., Cherkashin A. E., Zakharenko V. S. Influence of physically adsorbed oxygen on the separation of electron—hole pairs on anatase irradiated by visible light.— React. kinet. catal. Lett., 1979, 11, N 2, p. 103—106.
6. *Зависимость* электропроводности легированной двуокиси титана от состава и способа получения / Г. М. Козуб, В. И. Зарко, Л. С. Антонова, В. В. Павлов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 827—830.
7. Хиппель А. Р. Диэлектрики и волны.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.—434 с.
8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов.— М.: Мир, 1975.—396 с.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— Там же, 1969.— Т. 3. 592 с.
10. Carriosa J., Moreno F., Munuera G. Estudio comparativo de la adsorcion de vapor de agua sobre las variedades anatasa y rutilo del  $TiO_2$ .— An. Real. Soc. Esp. Fisika y Quimica, 1971, 57, N 11, p. 919—924.
11. Памфилов А. В., Бондарь П. Г., Мазуркевич Я. С. Влияние адсорбции кислорода и паров воды на работу выхода электропроводности из двуокиси титана.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 1, с. 48—53.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 30.11.82

УДК 536.42

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ $NiNb$

В. Г. Чуприна

Соединение  $NiNb$  образуется по перетектической реакции при 1295° [1]. При 1100° оно гомогенно в интервале 50—54 ат. % Nb и согласно [2] имеет структуру типа  $W_6Fe_7$ . Ранее была изучена кинетика окисления  $NiNb$  на воздухе при 600—1000° ( $\tau=1-10$  ч) [3]. В данной ра-

боте проведен послойный фазовый анализ окалин, образованных при этих режимах окисления.

Исследуемый сплав выплавляли в дуговой печи в среде аргона. Натяжением расплава в кварцевые трубки изготовляли столбики диаметром  $\sim 1$  мм, которые гомогенизировали в вакуумной печи при  $1000\text{--}1050^\circ$  в течение 100 ч. Химический, металлографический и рентгеноструктурный анализы полученных образцов свидетельствуют, что они эквивалентны по составу, однофазные и беспористые. Периоды гексагональной решетки (типа  $W_6Fe_7$ ) следующие:  $a=4,888\pm 0,002$  Å;  $c=26,6\pm 0,2$  Å, что согласуется с [2].

Послойный фазовый анализ окалин проводили по рентгенограммам, снятым с окисленного столбика NiNb, каждый раз после того, как с него мелкозернистой абразивной бумагой счищали тонкий слой ( $\Delta d \sim 0,01$  мм) окалина. Съемку вели в камере типа Дебая с диаметром кассеты 150 мм, в медном нефильтрованном излучении. Как отмечалось в [4], литературные сообщения о рентгеновских отражениях окислов ниобия между собой часто не согласуются, порой бывают неполными. Поэтому в данном исследовании фазовый анализ сложных по составу окалин проводили по эталонным рентгенограммам, снятым с Ni, NiO, NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>, NiNb и Ni<sub>3</sub>Nb (табл. 1). Методы получения эталонных образцов, а также сопоставление их рентгеновских отражений с литературными приведены в [4].

Таблица 1

Фазовый состав окалина, образованной на NiNb при окислении его на воздухе

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Фазы
600	1	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
700	1	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni
	2	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb
800	10	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb (следы)
850	1	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> (следы), Ni <sub>3</sub> Nb
	2	NiO, β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb
	4	NiO, β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb
	10	NiO, β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb
900	1	NiO, α-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> (следы), Ni <sub>3</sub> Nb
	10	NiO, β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb
1000	1	NiO, β-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ni, NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Nb

В табл. 2 приведены результаты расчета двух рентгенограмм, снятых с окисленной исходной поверхности NiNb ( $t=850^\circ$ ,  $\tau=4$  ч) ( $\Delta d=0$  мм) и после снятия слоя окалина ( $\Delta d \approx 0,1$  мм). В ней помещены  $\sin^2\theta$  ( $\theta$  — брегговский угол отражения), относительные интенсивности  $I/I_0$ , измеренные визуальным по десятибалльной шкале и соответствующие им фазы. Индексы отражений для NbO<sub>2</sub> взяты из [5], NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — [6], Ni<sub>3</sub>Nb — [7], NiNb — из [2]. На рентгенограммах присутствуют не только линии фаз, расположенных на поверхности столбика, но и тех фаз, которые расположены глубже (с ослабленной интенсивностью).

Как видно из таблиц, в изучаемых окалинах найдены оксиды NiO, α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>, а также Ni и Ni<sub>3</sub>Nb, которые появляются в окалине при определенных режимах окисления и распределяются в ней по слоям. Оксид NiO обнаруживается на внешней поверхности окалина при всех исследуемых режимах окисления. Периоды его кубической решетки (тип NaCl) колеблются от  $a=4,165$  Å до  $a=4,175$  Å, NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуется в верхних слоях окалина при  $t \geq 700^\circ$

Таблица 2

Расшифровка рентгенограмм, снятых со столбика NiNb, окисленного при 850° в течение 4 ч, до и после снятия слоя окалины

$\Delta d=0$ мм			$\Delta d \sim 0,1$ мм		
$\sin^2\theta$	$hkl$	Фазы	$\sin^2\theta$	$hkl$	Фазы
0,0429	7	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0429	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 101-NbO <sub>2</sub>
0,0465	4	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 031-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0461	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,0504	2		$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0513	4
0,0532	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,0698	6	131-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,0767	7ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 002-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0763	4 ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 411-NbO <sub>2</sub>
0,0816	1ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0913	5	222-NbO <sub>2</sub>
0,0955	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 200-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,0982	1	102-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0988	5	110-NiNb
0,1030	3	111-NiO	0,1064	1 ш	440,521-NbO <sub>2</sub>
0,1116	3ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1183	6 ш	402-NbO <sub>2</sub> , 002-Ni <sub>3</sub> Nb 201-Ni <sub>3</sub> Nb 1.1.10-NiNb 116-NiNb 020-Ni <sub>3</sub> Nb 201-NiNb
			0,1207	7 ш	
			0,1294	8	
			0,1316	8	
0,1369	5	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 200-NiO	0,1346	6	
0,1407	4	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 231-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1407	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,1444	9	111-Ni	0,1446	4	111-Ni
			0,1480	10	012-Ni <sub>3</sub> Nb
			0,1524	5	211-Ni <sub>3</sub> Nb, 025-NiNb
			0,1618	4	213-NbO <sub>2</sub>
0,1632	5	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 202-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1674	4	119-NiNb
			0,1738	5	207-NiNb
0,1844	1ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 062-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1858	1	028-NiNb
0,1925	6	200-Ni, 232-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1919	8	200-Ni, 622-NbO <sub>2</sub>
			0,2030	1	800-NbO <sub>2</sub>
0,2094	2ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 162-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2089	5	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub>
0,2383	2ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 143-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2378	4	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO <sub>2</sub>
			0,2500	1	NbO <sub>2</sub> , 022, 221-Ni <sub>3</sub> Nb
0,2735	2	220-NiO			
0,2803	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,2876	2	302-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2937	1	NbO <sub>2</sub>
0,3033	2ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,3139	1	332-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3143	1	NbO <sub>2</sub>
0,3198	1	104-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,3474	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3312	1	0.1.19-NiNb
0,3822	3	220-Ni	0,3474	2ш	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2.0.16-NiNb
			0,3833	8	220-Ni
			0,3975	1	NiNb, NbO <sub>2</sub>
0,4100	1	222-NiO			
0,4353	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4680	1	NbO <sub>2</sub>
0,4428	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4813	2	402-Ni <sub>3</sub> Nb
0,4716	1	432-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,4872	1	460-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4936	1	NbO <sub>2</sub> , 014-Ni <sub>3</sub> Nb
0,5041	1	293-NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			

$\Delta d=0$ мм			$\Delta d\sim 0,1$ мм		
$\sin^2\theta$	$I/I_0$	Фазы	$\sin^2\theta$	$I/I_0$	Фазы
0,5253	3	311-Ni	0,5128	1	412-Ni <sub>3</sub> Nb, NiNb
0,5457	1	400-NiO	0,5285	10ш	311-Ni, 040-Ni <sub>3</sub> Nb
0,5616	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
0,5727	1	222-Ni	0,5705	4	222-Ni
0,6148	1	NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6458	3ш	Ni <sub>3</sub> Nb
0,6475	1	331-NiO			
0,6805	1	420-NiO			
0,6964	1	$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NiO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6949	1	Ni <sub>3</sub> Nb

Примечание. )) — Слияние линий; ш — широкие линии.

и тем раньше, чем выше температура окисления. Периоды его ромбической решетки:  $a=5,013\pm 0,007$  Å,  $b=14,08\pm 0,04$  Å,  $c=5,68\pm 0,03$  Å.

Пентаоксид ниобия располагается во внутренних слоях окалины. Низкотемпературная модификация  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обнаруживается в окалине уже после одночасового окисления при 600°. Решетка  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> орторомбическая,  $a=6,189\pm 0,004$  Å,  $b=3,670\pm 0,006$  Å,  $c=3,942\pm 0,007$  Å. При  $t\geq 800^\circ$   $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превращается в  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (моноклинная решетка). В интервале 850—900° обнаруживаются обе модификации. При этом  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> располагается вблизи внутренней, а  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — вблизи внешней границы окалины. Судя по их серому цвету и присутствию на рентгенограммах характерных «лишних» линий, они нестехиометричны.

Ni в окалине обнаруживается уже после 1 ч окисления при 700°. Период его решетки колеблется от  $a=3,519$  Å до  $a=3,532$  Å. Располагается он во внутренних слоях окалины в смеси с зернами пентаоксида ниобия. Под ними обнаруживается NbO<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Nb. При высоких температурах ( $t\geq 850^\circ$ ) вследствие значительных напряжений между слоями Ni+ $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NbO<sub>2</sub>+Ni<sub>3</sub>Nb намечается расслоение, где в заметном количестве скапливаются темно-фиолетовые зерна NbO<sub>2</sub>, образуя рыхлую прослойку. По этой границе после охлаждения (при ударе) отслаивается окалина.

Ni и Ni<sub>3</sub>Nb появляются в окалине вследствие преимущественного ухода ниобия в окалину, благодаря чему реализуются последовательные переходы NiNb→Ni<sub>3</sub>Nb→Ni→NiO. На конечной стадии этого ряда происходит твердофазная реакция NiO+ $\alpha$  (или  $\beta$ )-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>→NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

При низких температурах, на начальных стадиях окисления ( $t=600$ —700°;  $\tau=1$  ч), вследствие свободного доступа кислорода к поверхности образца скорость ухода Nb в окалину настолько велика, что в ней наряду с оксидами никеля и ниобия обнаруживается Ni и не фиксируется Ni<sub>3</sub>Nb. При 700° ( $\tau\leq 1$  ч), когда линейное окисление сменяется параболическим [3], формируется сплошной слой NiO+NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, тормозящий диффузию кислорода.

Кинетические кривые свидетельствуют о замедлении окисления. На границе окалины со сплавом падает парциальное давление кислорода, появляется NbO<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Nb. С повышением температуры до 800° процесс окисления активизируется и в окалине образуется настолько малое количество NbO<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Nb, что на рентгенограммах иногда их линии отсутствуют.

При  $t>800^\circ$  происходит фазовое превращение  $\alpha\rightarrow\beta$ =Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которое протекает в определенном временном и температурном интервале, когда в окалине присутствуют обе модификации, и сопровождается уменьшением и окисляемости NiNb [3], и толщины его окалины. Начинается оно тем раньше и протекает тем быстрее, чем выше темпера-

тура окисления. Аналогичное явление наблюдали при изучении окисления Nb [8] и Ni<sub>3</sub>Nb [9].

Это явление обусловлено замедлением диффузии кислорода в зернах β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и объясняется уменьшением числа кислородных вакансий в решетке β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по сравнению с α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вероятно, здесь имеет место диффузионная перестройка решетки, сопровождаемая «залечиванием» кислородных вакансий. Поэтому в верхних слоях окалина, которые существуют при данной температуре более длительное время и лучше насыщаются кислородом, преобладают зерна β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а вблизи границы со сплавом — α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Уменьшение скорости окисления начинается после формирования определенной толщины слоя, содержащего β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который представляет собой своеобразный диффузионный барьер для кислорода. При этом на границе со сплавом падает парциальное давление кислорода и появляются NbO<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Nb.

При высоких температурах (900—1000°) интенсифицируется окисление никеля до NiO, отчего растет толщина внешнего слоя (NiO + NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и увеличивается его объемная доля в окалине. Это подтверждают рентгенограммы, снятые с отколотой и растертой в порошок окалина. Так, с увеличением температуры от 900 до 1000° (τ=10 ч), когда окисляемость сплава увеличивается вдвое [3], на этих рентгенограммах интенсивность линий Ni и β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> уменьшается от средней к слабой, а интенсивность NiO и NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличивается от средней к сильной. Аналогичное изменение рентгеновской картины наблюдается и с увеличением времени высокотемпературного (1000°) окисления. Интенсивное образование зерен NiO с ростом температуры определяется возрастанием коэффициента самодиффузии никеля в NiO [10]. Кроме того, растворение Nb<sup>+5</sup> в NiO приводит к возрастанию в решетке монооксида никеля числа катионных вакансий, что в свою очередь облегчает диффузию Ni<sup>+2</sup> к границе окалина — газ и способствует образованию и росту самостоятельного наружного слоя NiO.

1. Duerden I. J., Hume-Rothery W. The equilibrium diagram of the niobium — nickel.— J. Less — Common Metals, 1966, 11, N 6, p. 381—387.
2. Крипякевич П. И., Гладышевский Е. И., Пылаева Е. Н. Соединения типа W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub> в системах Ta — Ni и Nb — Ni.— Кристаллография, 1962, 7, вып. 2, с. 212—216.
3. Чуприна В. Г. Изучение кинетики окисления соединения NiNb.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 247—250.
4. Чуприна В. Г. Рентгенографическое изучение продуктов окисления Ni<sub>3</sub>Nb.— Там же, 1978, 43, № 2, с. 174—178.
5. Index to the X-ray powder data filme copyrigt by the american society for testing materials, 1972 (Index Card 9-235).
6. Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов.— М.: Геолтехиздат, 1957.—600 с.
7. Пылаева Е. Н., Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И. Кристаллическая структура соединений Ni<sub>3</sub>Nb и Ni<sub>3</sub>Ta.— Журн. неорган. химии, 1958, 3, вып. 7, с. 1626—1631.
8. Арбузов М. П., Чуприна В. Г. Изучение процесса окисления и структуры окислов ниобия.— Изв. вузов СССР. Физика, 1965, № 2, с. 129—133.
9. Чуприна В. Г. Изучение окисления интерметаллида Ni<sub>3</sub>Nb.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 2, с. 171—173.
10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов.— М.: Мир.—400 с.

Институт проблем материаловедения  
АН УССР, Киев

Поступила 11.01.83