

[苏]B. B. 阿维林等 著
余新昌 张彦华 苏捷 译
陈永定 皇甫庆茹 校

金属中的氮

冶金工业出版社

TF11
1
3

金属中的氮

〔苏〕B.B.阿维林 等 著
余新昌 张彦华 苏捷 译
陈永定 皇甫庆茹 校



冶金工业出版社

A773138

内 容 提 要

本书的主要内容讲述了氮与金属相互作用的物理化学基础(热力学和动力学);合金元素对氮的溶解度和活度的影响;生铁、钢和合金生产过程中氮的作用;氮化物的生成和破坏条件;在采用新的冶炼方法(真空感应熔炼、真空电弧重熔、电子束熔炼,等离子电弧重熔等)过程中氮的吸收和去除;难熔金属中氮的溶解度以及氮对其性能的影响。

本书可供从事冶炼、加工、分析等工作的技术人员参考,也可作为高等院校教学参考书。

金 属 中 的 氮

(苏) B.B.阿维林 等 著

余新昌 张彦华 苏捷 译

陈永定 皇甫庆茹 校

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 1/4 字数 188 千字

1981年3月第一版 1981年3月第一次印刷

印数 00,001~3,100 册

统一书号: 15062·3594 定价0.96元

写在前面

这本书是从苏联冶金出版社1976年出版的B. B. 阿维林(Аверин)等所著《Азот в Металлах》一书翻译过来的。

氮对金属的性能有着重要的影响。随着金属材料的发展,若干年来,在氮与金属相互作用的机理方面,各国科学工作者做了许多工作。系统了解这方面的材料,对于从事金属材料的冶炼、加工和科研的同志来说,是十分有益的。

本书对氮与金属相互作用的物理化学基础,氮对金属性能的影响,以及氮在金属冶炼和加工过程中的行为,作了比较系统全面的介绍和分析。内容较丰富,书中收集了大量有关氮与金属相互作用的热力学资料和数据,在这个基础上,作者试图在元素的周期表位置与热力学参数之间建立某种联系,以便对尚缺少试验数据的某些反应进行理论估算提供依据;作者从统计热力学观点,叙述和讨论了氮与金属的间隙溶液的生成规律和热力学性质;介绍了液态金属吸收和去除氮的动力学理论模型和试验数据;论述了氮对金属性能的影响。本书的不足之处是在动力学部分,似乎作者对反应过程限制环节的各种可能尚分析得不够,有些论点也不完全正确;在对冶炼过程中氮的行为的讨论中,由于实际情况比较复杂,作者可能忽略了某些因素,因而作出的结论有时不够恰当,甚至有矛盾之处。

原文中的遗漏和错误之处,译者作了补充和改正。

陈永定

一九七九年五月

目 录

写在前面

序言	1
第一章 氮与金属相互作用的物理化学基础	3
第一节 氮与周期表中各元素间的化学作用	3
一、氮的性质	3
二、氮和金属的化合物	5
三、氮化物的分解	10
第二节 金属中的氮溶液	13
一、氮的溶解度	13
二、氮在金属中的存在形式	16
三、金属中氮溶液的物理化学基础	18
第二章 氮与铁、钴和镍的相互作用	28
第一节 铁中的氮	28
一、固态和液态铁中的氮	31
二、氮与合金元素的相互作用	31
第二节 钴和钴合金中的氮	66
一、氮在液态钴中的溶解度	66
二、合金元素对氮的溶解度和活度的影响	67
第三节 镍及镍合金中的氮	70
一、氮在液态镍中的溶解度	71
二、合金元素对氮在镍中的溶解度和活度的影响	73
三、合金元素对氮在镍—铬、钼和钨合金中溶解度的影响	81
第四节 氮和铁基、镍基熔体相互作用的机理和动力学	85
一、氮与金属熔体相互作用动力学的理论基础	85
二、氮与铁和镍相互作用的动力学	99
三、表面活性元素对氮与液态铁相互作用动力学的影响	108
四、合金元素对氮与铁基和镍基熔体相互作用动力学的影响	117

第三章 生铁、钢和合金生产过程中的氮	126
第一节 生铁中的氮	126
第二节 转炉钢中的氮	132
第三节 平炉钢中的氮	136
第四节 电炉钢中的氮	140
第五节 新冶金过程金属中的氮	143
一、真空感应熔炼	143
二、真空—电弧重熔	145
三、电子束熔炼	146
四、钢的炉外真空处理	147
五、等离子电弧重熔	150
六、电渣重熔	153
第六节 钢和合金中氮化物的生成与破坏条件	154
一、变压器钢	155
二、滚珠轴承钢	159
三、铁、铬和镍基合金	160
四、镍和铬基合金	163
第四章 氮与难熔金属的相互作用	166
第一节 固态难熔金属中氮的溶解度	166
第二节 液态难熔金属中氮的溶解度	171
一、纯金属中氮的溶解度	171
二、难熔金属合金中氮的溶解度	180
三、真空重熔中金属脱氮可能性的热力学估计	181
四、液态难熔金属中氮化物生成可能性的热力学估计	182
五、金属中氮溶解的一般规律	184
第三节 氮与难熔金属相互作用的动力学	189
一、考虑了金属蒸发的去氮动力学	189
二、实验数据	197
第四节 氮对难熔金属性能的影响	206
参考文献	216

序 言

新技术部门的发展，以及材料和制品的物理和化学生产工艺过程的强化，要求大大提高金属的质量、制品的适用性和可靠水平。

近些年来，钢和合金生产的新工艺获得了广泛的发展。真空、等离子、电渣和其他熔炼方法主要可以降低氧、氢和硫的含量。在所有这些过程中，去氮的程度远远低于上述其他元素。因此，同金属与氮相互作用的热力学和动力学过程有关的问题，引起了科技工作者的广泛注意。氮作为单独的元素，以及与其它元素共同的特殊影响，常常决定某种合金在工业上的应用。

众所周知，转炉钢的氮含量（0.015%）比平炉钢的氮含量（0.008%）高，这就导致转炉钢需要进行时效处理。铁的氮化物的析出能够提高钢的强度，但同时产生铁素体晶格的变形。某些氮化物（例如：氮化铝）能决定软钢热处理时的二次晶粒的大小。对于变压器钢，提高其氮含量会引起磁滞损失和总磁通量损失的增加。

镍铬基耐热和抗热合金的使用性能也决定于氮含量：在电阻合金中，氮会缩短其使用寿命；而在抗热合金中，出现碳-氮化物相的堆积，会引起晶格变形，导致产生带状结构并强烈表现出各向异性。

特别值得注意的是，在含铬合金中，同时加入氮和与氮亲和力大的元素可以代替镍。

在冶金设备中，反应进行的方向和完全程度由元素相互间的化学亲和力来决定并用相应的热力学方程式来描述。我们在积累了有关气相—液态金属系平衡的大量实验材料之后，在组分原子电极相互作用概念的基础上，试图进行平衡常数的理论计算，并综合了氮与门捷列夫周期表中各元素相互作用的数据。

但在实际上，达到相互作用的相间化学平衡条件不是经常可以保证的。这种情况与氢、氧和硫的反应相比，对液态金属与氮的反应来说，更经常出现。对于氮进入金属和从金属中去氮的机理的复杂性的研究方面，尽管做了大量的工作，但至今尚无可靠的解释。

氮与铁，以及氮与合金元素的相互作用问题在许多论文^[1~3]里进行了研究。但是，新成分合金的发展，以及铬、钼、铌、钽等作为结构材料的广泛使用，要求研究和综合已得的数据，比较、分析和综合不同作者的工作成果，并找出动力学和热力学特性的一般规律。

第一章 氮与金属相互作用的 物理化学基础

第一节 氮与周期表中各元素间的化学作用

一、氮的性质

所有元素，包括氮在内，它们的性质取决于原子的电子层结构，这一点与它们在门捷列夫周期表中所占的一定位置是相符合的。

氮是第二周期，第Ⅴ族的元素。氮原子的电子层是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^3$ 。也就是说，球状电子亚层 $1s$ 和 $2s$ 充满了电子；而 $2p$ 亚层有三个电子，它们的轨道具有正交结构，在这个亚层上最多可容纳6个电子。根据洪德原则， $2p$ 亚层上的半数电子说明，电子与氮原子的连接比电子与周期表中邻近元素原子的连接具有更牢固、更稳定的特点，而这一特点明显地表现在周期表中简单元素的电离势值上。碳、氮和氧的电离势很大，它们分别是：11.256；14.540和13.614电子伏特^[4]，同时原子对第一个电子的亲合能，即，原子电离成一价正离子的能量分别是：1.2；0.05和1.465电子伏特^[4]。上述数据清楚地说明这些元素半充满电子层的稳定性。相互垂直的平面内 p 轨道的排列方式决定了在两个氮原子结合，并生成稳定的 $2p$ 轨道共价键时，要放出大量的能量（225072卡/克分子）。这样牢固的键根本不同于周期表中邻近元素与氮形成的键；碳—氮键的键能是：143170卡/克分子，而氧—氮键的键能是：117973卡/克分子^[5]。在第一种情况下，碳—氮键能决定于键合轨道的缺陷；在第二种情况下，氧—氮键能决定于过剩松弛轨道现象，总之，两种情况都是由于决定双原子分子稳定性的共价键的减弱所致。

图1中给出了元素的双原子分子的生成能和原子序数的关

系〔5〕、〔6〕。从图 1 可以看出，*p* 亚层半充满电子的元素（氮、磷、砷、锑）在相应的周期内具有最大的生成能，而惰性气体，显然还有碱土元素，它们的外层球状 *s* 亚层在两个原子相互作用时不重叠，所以，生成能皆为零。

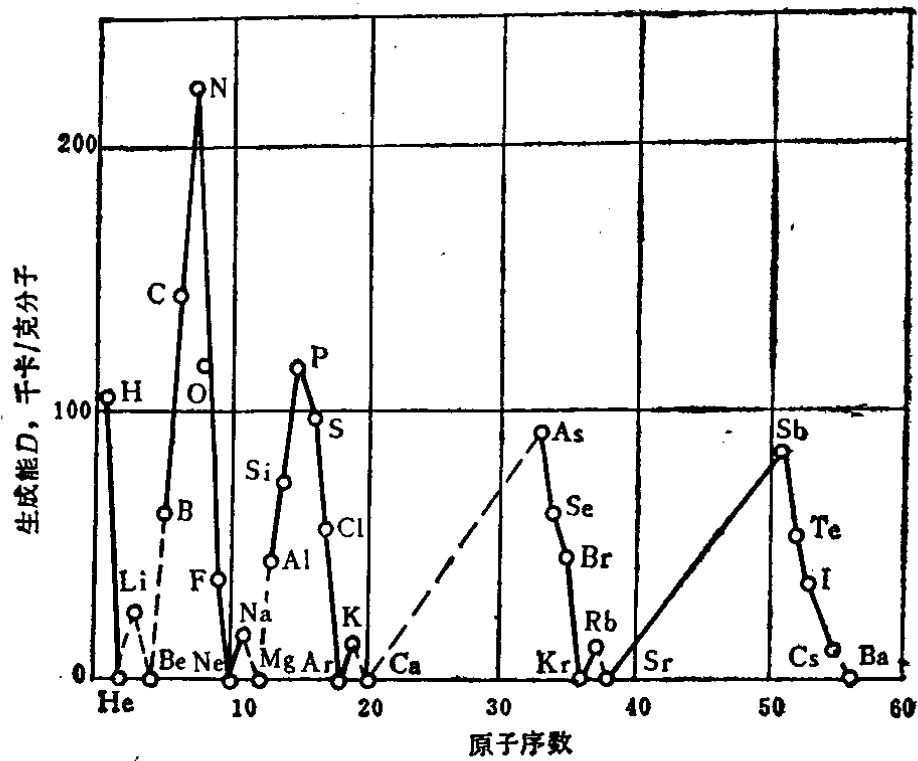


图 1 双原子分子的生成能

表 1 在不同温度下双原子气体的分解热和分解常数

T, K	氮		氧		氢	
	$D_0 = 225072$ 卡/克分子		$D_0 = 117973$ 卡/克分子		$D_0 = 103264$ 卡/克分子	
	$\lg K_p$	K_p , 大气压	$\lg K_p$	K_p , 大气压	$\lg K_p$	K_p , 大气压
298.5	-159.6259	2.367×10^{-160}	-81.2041	6.250×10^{-82}	-71.2276	5.921×10^{-72}
1000	-43.0658	8.594×10^{-44}	-19.6128	2.439×10^{-20}	-17.2924	5.100×10^{-18}
2000	-18.0972	7.995×10^{-19}	-6.3553	4.413×10^{-7}	-5.5816	2.621×10^{-6}
3000	-9.7200	1.906×10^{-10}	-1.8984	1.264×10^{-2}	-1.6074	2.469×10^{-2}
4000	-5.5090	3.098×10^{-6}	0.3393	2.184	0.4005	2.515
5000	-2.9664	1.081×10^{-3}	1.6846	48.37	1.6120	40.93
6000	-1.2555	5.553×10^{-2}	2.5830	382.9	2.4215	263.9

注：采用 $K_p = \frac{p_{\pi_1}^2}{p_{\pi_2}}$ 。

双原子分子氮的分解数据列于表 1 [5], 从表 1 可以看出, 由分解热所表征的氮分子键的牢固性很大, 这样就使得甚至在较炼钢温度高得多的电弧和等离子温度范围内, 氮分子的分解常数仍然不大。对双原子分子气体来说, 分解度 α 与分解常数 K_p 和压力 p 有如下关系:

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p \quad (1)$$

原子氮和分子氮的电子层结构特点同样也决定氮与周期表中其它元素相互作用的热力学。因为在一般条件下, 氮的自然状态是双原子形式, 所以, 在氮与其他元素相互作用时, 必须考虑氮分子的分解能。

二、氮和金属的化合物

关于非金属与金属相互作用的问题, 在许多专题论文[7~10]中已经研究了。

氮、碳、氢(和氧)是周期表中生成间隙相的主要元素。这是由它们较小的原子尺寸和电子层特点所决定的。

间隙相是在适当的原子尺寸和能量条件下生成的。生成间隙相的必要条件是原子半径比 $r/r_M \leq 0.59$ 。可以把具有较小半径的非金属原子看作占据金属晶格中相应空隙的小球。碳、氮、硼和氢的原子半径分别等于 0.77; 0.71; 0.91 和 0.46 Å。但是, 这些数值随相互作用条件不同可能有很大的变化。在门捷列夫周期表中, 位置邻近的碳和氮其半径相差很小, 因此, 在与过渡金属相互作用时, 它们很相似。

碱金属和碱土金属的氮化物是很稳定的化合物, 在这些氮化物中氮显示负价。

氮与硼和硅相互作用生成的间隙溶液, 在高温下非常稳定。在 IV~VI 族过渡金属中生成的间隙相, 氮的电荷为 +3。这一点符合周期表中金属原子的原子化能与原子序数关系曲线上的最大值。

IV 族金属(钛、锆、铪)生成合金时的特征是晶格的强化,

特别是钛表现得更为明显，而晶格的强化是由于金属的电子带中导入了额外的价电子所致。在状态图上，这种特性表现为 α -变体存在的温度范围的扩大和温度高于纯金属熔点的包晶的存在。

在结晶为体心立方晶格的 V 族元素中，氮的溶解度大大低于在 IV 族元素中的溶解度。其原因是由不太合适的空隙尺寸和较小的电负性引起的。从 V 族开始，在过渡金属中由于氮的溶解使液相线的温度降低。而 IV 和 V 族金属氮化物的共同特点是均相区很宽。

VI 族金属氮化物的稳定性比 IV 和 V 族金属氮化物的差，其原因和上述 V 族金属氮化物所表现的那些减弱强化的因素相同。从六角形氮化二铬 (Cr_2N) 转变为立方氮化铬 (CrN) 是铬的氮化物的特征。 W_2N 和 Mo_2N 具有紧密排列立方晶格结构，而 MoN 和 WN 则是简单六角形的晶格。

对实际来说，研究氮与第四周期金属：K—Ca—Sc—Ti—V—Cr—Mn—Fe—Co—Ni 化合键的牢固性特别重要。

如上所述，根据化合价原理，如果前三个元素生成氮化物，那么从钛过渡到钒和铬，键的牢固性明显减弱。而键的牢固性取决于 $3d$ 亚层的电子充填程度和氮在体心立方晶格中溶解的不利条件。

锰具有半充满的 $3d$ 亚层，这样就使得同类原子组成的集团具有附加的稳定性和个性。从而导致金属晶格的牢固性、熔化和沸腾温度、原子化热的急剧降低，而使相同温度下的蒸气压升高。在由室温到熔化温度的加热过程中，锰晶格内原子间键的不牢固性决定了锰有多种结构。而面心立方晶格则为氮的溶解创造了有利条件。在极限情况下， Mn_4N 与 $\gamma\text{-Mn}$ 处于平衡状态。

在向铁 (VIII 族) 过渡的同时，伴随着合金晶格中氮键牢固性的进一步降低，氮对铁 γ -区扩大的影响加强以及 A_{c3} 点的降低。后者比在铁—碳系中降低的程度还大。

钴和镍的氮化物 (Co_3N 、 Co_2N 、 Ni_3N) 尽管有金属的有利面心立方晶格，但牢固性差。因为 $3d$ 亚层的电子充填程度非常

高，使氮原子间隙十分困难。从Ni到Ni₃N和从Co到Co₃N的过渡导致了氮原子有次序排列的六角晶格代替面心立方晶格。铜的氮化物Cu₃N大概具有ReO₃结构，它非常不稳定，在大气压下和300°C以上^[9]就分解。

氮化物的热分解应当看作是受热运动而减弱的金属—氮键的断裂和氮原子结合为牢固的氮分子。而后者在位错、晶界和空隙表面上析出。

在专题论文^[9]中研究了相互作用的各元素原子的电子层结构、电离势和电负性。论文中关于元素的 p 轨道交互作用所产生的方向性键，以及由此导致在类似NaCl和CsCl型离子晶体中出现部分共价键的概念，对过渡金属和非金属（碳、氮、氧等）的化合物来说也是正确的。具有类似NaCl结构的氮化物是由有三个以上价电子的金属组成的。钪、钇、镧，以及所有镧系和锕系元素都具有正交性特点的外层 p^6 排布。金属原子的这种排布是由于其价电子转移给氮而形成的。

在电子交换达到平衡的情况下，氮化物具有半导体的性质，当向IV族金属过渡时，过剩的价电子将使氮化物显示金属导电性。但是，V~VII族元素的离子半径的显著减小会造成不利的几何因素，使形成NaCl型结构发生困难。所以在这种情况下，生成紧密排列的六角形晶型（Ta₃N、Mo₃N、W₃N等）。在表2中列出了除锕系元素以外的氮化物的晶体结构^[10]。

氮化物和碳化物生成的规律在许多方面是相同的，这是因为碳和氮在门捷列夫周期表中排列位置邻近的缘故。然而，由于碳和氮所带的电荷不同（C⁴⁺和N³⁺），它们之间仍有本质的差别，这种差别使得氮化物中原子的键具有较小的牢固性。同样应当注意，由于氮原子的复合能非常高，所以它有可能以分子形式析出。碳和氮的原子半径差别不大，在IV~VI族金属氮化物和碳化物中， r_N 和 r_C 分别等于0.69和0.77 Å。当向VII~VIII族金属过渡时，随着非金属与金属原子间键的减弱， r_N 变得比 r_C 大。

与其他间隙相（碳化物、硼化物、硅化物）比较，氮化物有

表 2 氮化物的晶体结构⁽¹⁰⁾

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$\partial\text{Li}_3\text{N}$ $\partial\text{Na}_3\text{N}$ $\partial\text{K}_3\text{N}$ Cu_3N	$u, \partial, \text{Be}_3\text{N}_2$ $u, \partial, \text{Mg}_3\text{N}_2$ $u, \partial, \text{Ca}_3\text{N}_2$	$a\text{ScN}(n)$	$3\text{Ti}_3\text{N}$ $3\text{Ti}_2\text{N}$ $a\text{TiN}(m)$	V_3N $\partial\text{V}_2\text{N}$ $a\text{VN}(m)$	$\partial\text{Cr}_2\text{N}$ $a, i\text{CrN}$	$6\text{Mn}_4\text{N}$ $\partial\text{Mn}_5\text{N}_4$ $3\text{Mn}_3\text{N}_2$ $3\text{Mn}_6\text{N}_5$	$6\text{Fe}_4\text{N}$ $\partial\text{Fe}_3\text{N}_2$ $\partial, \kappa\text{Fe}_2\text{N}$	$6\text{Co}_4\text{N}$ $\partial\text{Co}_3\text{N}$ $\kappa\text{Co}_2\text{N}$	$6\text{Ni}_4\text{N}$ $\partial\text{Ni}_3\text{N}$
$\partial\text{Rb}_3\text{N}$ $\partial\text{Ag}_3\text{N}$ $\partial\text{Cs}_3\text{N}$	$\partial\text{Sr}_3\text{N}_2$ $\partial\text{Ba}_3\text{N}_2$	$a\text{YN}(n)$	$a\text{ZrN}(m)$	$\partial\text{Nb}_2\text{N}$ $i, a, e\text{NbN}(m)$	$a\gamma\text{-Mo}_3\text{N}_2$ $i, \delta\text{-MoN}$ β, MoN	$a\text{TcN}_{1-x}$	Ru	Rh	Pd
$(\partial\text{Fr}_3\text{N})$	$(\partial\text{Rd}_3\text{N}_2)$	$a\text{LaN}(n)$ $(a\text{AcN}(n), 6.05\text{Å})$	$a\text{HfN}(m)$	$\partial\text{Ta}_2\text{N}$ $a, i\text{TaN}(m)$ $a\text{PrN}(n)$	W_2N $a\text{WN}$ κWN_2	$e\text{Re}_3\text{N}$ $e\text{Re}_2\text{N}$	Os	Ir	Pt

注：晶型： a —NaCl (立方形)， δ — Fe_4N (面心立方)， e —面心立方， i —WC (简单六角形)， ∂ —六角形， e —紧密排列六角形， κ —斜方六面体， s —正方形， u — Mn_2O_3 (立方形)， n —半导体， $()$ —预测。

表 3 在生成氮化物时自由能的变化 ΔG

氮化物—金属平衡	温度范围, K	ΔG , 卡/克分子
AlN—Al_τ	298~932	$-767001 + 24.5T$
AlN—Al_κ	932~2000	$-77000 + 26.0T$
BN—B	298~2000	$-60600 + 21.5T$
$\text{Ba}_3\text{N}_2\text{—Ba}_\tau$	298~983	$-90600 + 52.7T$
$\text{Be}_3\text{N}_2\text{—Be}_\tau$	298~1000	$-132500 + 38.3T$
$\text{Ca}_3\text{N}_2\text{—Ca}_\alpha$	298~737	$-105000 + 50.00T$
$\text{Ca}_3\text{N}_2\text{—Ca}_\beta$	737~1123	$-105800 + 51.1T$
$\text{Ca}_3\text{N}_2\text{—Ca}_\kappa$	1123~1765	$-112000 + 56.5T$
$\text{Ca}_3\text{N}_2\text{—Ca}_\tau$	1765~2000	$-219500 + 117.55T$
CeN—Ce_τ	298~1077	$-78000 + 25.0T$
CeN—Ce_κ	1077~2000	$-80500 + 27.35T$
$\text{Cr}_2\text{N—Cr}_\tau$	600~2000	$-23500 + 11.3T$
CrN—Cr_τ	298~2000	$-25500 + 16.7T$
$\text{Fe}_4\text{N—Fe}_\alpha$	298~1184	$-1100 + 9.6T$
$\text{Fe}_4\text{N—Fe}_\gamma$	1184~1665	$-2000 + 10.4T$
$\text{Fe}_4\text{N—Fe}_\delta$	1165~1809	$-3000 + 10.9T$
$\text{Fe}_4\text{N—Fe}_\kappa$	1809~200	$-17800 + 19.15T$
$\text{NH}_{3,\tau}$	298~2000	$-13100 + 28.1T$
HfN—Hf_τ	—	$-88240 + 26.3T$
LaN—La_τ	—	$-72100 + 24.8T$
$\text{Li}_3\text{N—Li}_\tau$	298~454	$-47500 + 33.2T$
$\text{Li}_3\text{N—Li}_\kappa$	454~800	$-50000 + 40.0T$
$\text{Mg}_3\text{N}_2\text{—Mg}_\tau$	298~923	$-110200 + 48.2T$
$\text{Mg}_3\text{N}_2\text{—Mg}_\kappa$	923~1390	$-117000 + 55.6T$
$\text{Mg}_3\text{N}_2\text{—Mg}_\tau$	1390~2000	$-207500 + 121.25T$
$\text{Mn}_3\text{N}_2\text{—Mn}_\tau$	298~800	$-44900 + 33.3T$
$\text{Mo}_2\text{N—Mo}_\tau$	298~1300	$-16000 + 13.8T$
NbN—Nb_τ	298~1200	$-56800 + 20.2T$
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Si}_\tau$	298~1686	$-174500 + 76.4T$
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Si}_\kappa$	1686~2000	$-209000 + 96.78T$
$\text{Sr}_3\text{N}_2\text{—Sr}_\tau$	—	$-92200 + 51.0T$
TaN—Ta_τ	600~2000	$-57500 + 19.6T$
TiN—Ti_τ	298~1940	$-80000 + 22.4T$
UN—U_τ	—	$-80000 + 17.1T$
VN—V_τ	298~2000	$-41700 + 19.9T$
$\text{W}_2\text{N—W}_\tau$	—	$-17000 + 20.2T$
YN—Y_τ	—	$-71500 + 25.2T$
ZrN—Zr_τ	298~2000	$-87000 + 22.0T$

注: τ —固体, κ —液体, τ —气体。

较高的分解压力和较差的烧结性。氮化物抗氧化性差的原因是结构上的缺陷，这种缺陷有利于氧的溶解^[7]。

氮化物在冶金和金属学实际中有下面几个用途：

1) 稳定的Ⅲ～Ⅵ族金属氮化物 (BN、AlN、Si₃N₄，可能还有ScN等) 可以部分地用作陶瓷材料，不过其坚固性和稳定性稍比相应的碳化物差些。这一部分氮化物和某些其它氮化物成功地被用作合金的弥散强化剂 (CrN、AlN、VN、BN)；

2) Ⅶ和Ⅷ族金属的亚稳定氮化物 (Mn₄N、Fe₄N、Fe₁₆N₂等) 在钢的强化过程中具有重要意义，在钢中它们与含氮马氏体部分共存；

3) 铁、钴、镍和铜的不稳定氮化物成功地被用作催化剂，因为氮与金属之间化学键不太牢固。短暂的键，对生成氢和氮之间的化学键就足够了。在表3中列出了不同氮化物生成自由能变化的数据^[12]。

三、氮化物的分解

氮化物的分解，在И.С.库里科夫 (Купиков) 的论文^[13]中，根据物质从凝聚态转变为气态自由能最小变化的原理进行了研究，根据这个原理，化合物的分解可以划分为凝聚态分解和气态分解。

设A组分升华的自由能变化以及A和B元素生成化合物 (AB) 的自由能变化之和为分解势，即：

$$\varphi_{AB} = \Delta G_{T(AB)}^0 + \Delta G_{T(\text{升华}A)}^0 = RT(\ln P_B - \ln P_A^0) \quad (2)$$

当 $P_A = P_B$ 和 $P_A \leq P_A^0$ 时，可以写成：

$$\varphi_{AB} = RT \ln a_A \quad (3)$$

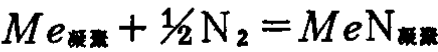
式中 a_A ——元素A的活度。即，当 φ_{AB} 为负值时，则 $a_A < 1$ 。如果A和AB不生成溶液，这就满足A以凝聚态在溶液内存在的条件或者满足A以气态存在的条件。当 $\varphi_{AB} > 0$ 时，则 $a_A > 1$ ，由此得出：A组分的活度有可能等于1，从而符合凝聚态存在的条件。

氮化物分解的特征可以根据下列方程式求出：

$$\varphi_{MeN} = 2\Delta G_{T(MeN)}^0 + 2\Delta G_{T(升华物, Me)}^0 + RT \ln 2 \quad (4)$$

式中 φ_{MeN} ——氮化物的分解势；

$\Delta G_{T(MeN)}^0$ ——为下面反应的自由能变化：



$\Delta G_{T(升华物, Me)}^0$ ——当 $Me_{凝聚}$ 转变为 $Me_{气}$ 时自由能的变化。

附加项 $RT \ln 2$ 的出现是由于气相的各组分有不同的原子数（氮以分子 N_2 的形式存在，而金属以原子形式存在）的缘故。

如果 $\varphi > 0$ ，则分解时生成氮化物的元素以凝聚态存在；当 $\varphi < 0$ 时，则所有分解产物皆以气态存在。

因此，为了说明分解的特征，必须计算分解势，或者根据元

表 4 氮化物的分解性质和分解温度^[13]

氮化物	分解性质	温度范围从 298 K 到 T	分解性质	温度范围 K	沸点(分解) K
HfN	κ	(4453)	—	—	(4453)
ZrN	γ	2080	κ	2080—3778	3778
VN	κ	(3500)	—	—	(3500)
Th ₃ N ₄	γ	1400	κ	1400—3370	3370
TiN	γ	3320	—	—	3320
TaN	κ	3000	—	—	3000
BN	κ	2946	—	—	2946
UN	γ	1000	κ	1000—2990	2990
CeN	γ	2270	κ	2270—2973	2973
Be ₃ N ₂	γ	2792	—	—	2792
LaN	γ	2163	κ	2163—2750	2750
AlN	γ	2658	κ	—	2658
NbN	κ	—	—	—	(2500)
Si ₃ N ₄	κ	2130	—	—	(2130)
Cr ₂ N	κ	2100	—	—	2100
Ca ₃ N ₂	γ	1800	—	—	1800
Mg ₃ N ₂	γ	1678	—	—	1678
Sr ₃ N ₂	γ	1674	—	—	1674
Mn ₅ N ₂	κ	—	—	—	1570
Ba ₃ N ₂	γ	1158	κ	1158—1422	1422
Mn ₃ N ₂	κ	—	—	—	1280

注：1. 在括号内列出了大概的数值；2. γ—气态，κ—凝聚态。