

УДК 541.1:546.273.171

В.З. Туркевич, д-р хим. наук, **Т.О. Прихна**, д-р техн. наук, член-корр. НАН Украины,
Д.В. Туркевич

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ В–В₂О₃–ВN ПРИ 5 ГПа

The melting diagram of the В–В₂О₃–ВN ternary system at 5 GPa has been calculated in the framework of phenomenological thermodynamics models. The literature data has been used for the model stability parameters and the unknown interaction parameters of models have been defined from the experimental studies of the phase equilibria. The diagram is characterized by the existence of two eutectic, one peritectic and the maximum in univariant eutectic line invariant equilibria.

Соединения бора имеют короткую ковалентную связь, уникальные кристаллографические и физико-химические свойства, высокую твердость. Они стали основой для создания ряда тугоплавких и сверхтвердых материалов, в том числе: кубический нитрид бора сВN и карбид бора В₄С [1]. Указанные свойства присущи еще двум соединениям бора – субоксиду В₆О и субнитриду В₆N, которые получают в результате химической реакции соответственно бора с оксидом бора В₂О₃ (III) и графитоподобным гексагональным нитридом бора hВN. Подробнее методы получения В₆О, В₆N и их свойства, опубликованы в работах [2-4]. Экспериментальные исследования фазовых превращений, термодинамический анализ и построенные диаграммы состояния двойных систем В–В₂О₃ и В–ВN при высоком давлении описаны в [3, 4].

Приведем термодинамический расчет диаграммы плавкости тройной системы В–В₂О₃–ВN при 5 ГПа.

Анализ экспериментальных данных (температуры образования соединений и появления жидкой фазы), показал, что соединения исследуемой системы – В₂О₃, сВN, hВN, В₆О, В₁₃N₂, а также бор могут быть описаны как фазы постоянного состава, а для описания жидкой фазы достаточно учесть взаимодействие в двойных системах В–В₂О₃ и В–ВN без необходимости учета тройного взаимодействия в системе В–В₂О₃–ВN [5]. Другими словами, концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса жидкой фазы может быть записана в приближении регулярных растворов с тройным параметром взаимодействия, равным нулю:

$$G^L = x_B {}^oG_B^L + x_{BN} {}^oG_{BN}^L + x_{B_2O_3} {}^oG_{B_2O_3}^L + RT(x_B \ln x_B + x_{BN} \ln x_{BN} + x_{B_2O_3} \ln x_{B_2O_3}) + x_B x_{BN} E_{B,BN} + x_B x_{B_2O_3} E_{B,B_2O_3} + x_{BN} x_{B_2O_3} E_{BN,B_2O_3},$$

где ${}^oG_B^L, {}^oG_{B_2O_3}^L$ – мольные энергии Гиббса жидких бора и оксида бора (III) (взяты из [6]); ${}^oG_{BN}^L$ – мольный изобарно-изотермический потенциал жидкого нитрида бора (взяты из [7]), $E_{B,B_2O_3}, E_{B,BN}, E_{BN,B_2O_3}$ – параметры взаимодействия в расплавах двойных систем В–В₂О₃, В–ВN, ВN–В₂О₃ (взяты из [3, 4, 8]).

Температурные зависимости свободной энергии Гиббса β-ромбоэдрического бора, α-оксида бора В₂О₃ взяты из [6], hВN и сВN – из [7], В₆О – из [3] и В₁₃N₂ – из [4].

Высокие давления вызывают увеличение свободной энергии Гиббса каждой фазы на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, где V_m^Φ – мольный объем фазы со структурой Φ. Для расчетов использова-

ны те же значения термодинамических величин и допущения, что и в [3, 4, 8], а именно: мольные объемы и их изменение при плавлении; модули сжатия кристаллических веществ; модули сжатия соответствующих жидких фаз рассчитаны так, чтобы максимально точно описать барические зависимости температуры плавления; коэффициенты термического расширения для жидкой и кристаллической фаз всех веществ одинаковы.

Объем жидкой фазы тройной системы рассчитан в приближении нулевого объема смешения по формуле

$$V_m^L = x_B V_B^L + x_{B_2O_3} V_{B_2O_3}^L + x_{BN} V_{BN}^L.$$

Диаграмма плавкости тройной системы В–В₂О₃–BN при 5 ГПа, рассчитанная с использованием описанных модельных представлений, показана на рис. 1, а ее изотермические сечения – на рис. 2 и 3.

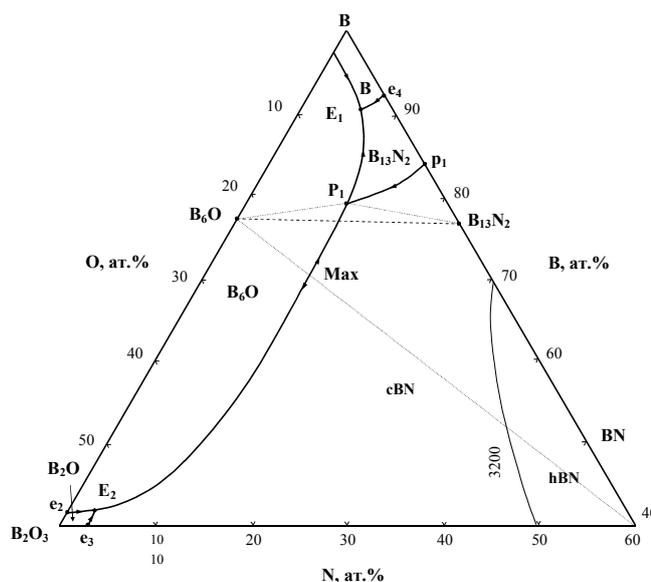


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидус и элементов поверхности солидус системы В–BN–В₂О₃ при 5 ГПа

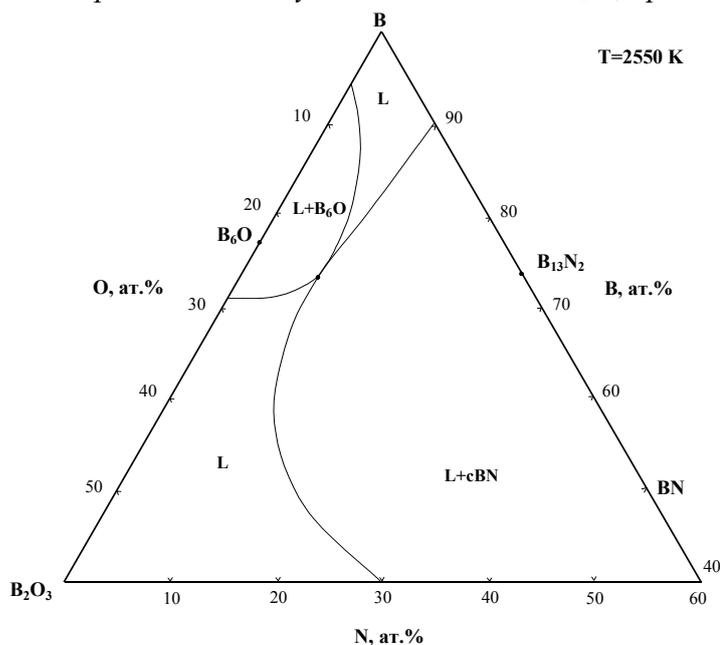


Рис. 2. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы В–BN–В₂О₃ при 5 ГПа и 2550 К

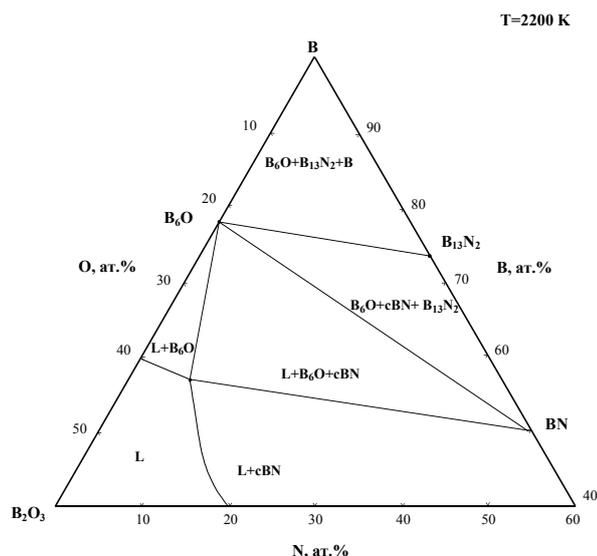


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы В–ВН–В₂О₃ при 5 ГПа и 2200 К

Диаграмма характеризуется наличием двух эвтектических невариантных равновесий $L \rightleftharpoons B + V_6O + V_{13}N_2$ (E_1 , 2320 К), $L \rightleftharpoons V_6O + V_2O_3 + cBN$ (E_2 , 1300 К), одного перитектического $L + cBN \rightleftharpoons V_6O + V_{13}N_2$ (P_1 , 2480 К), а также максимумом на моновариантной кривой $L \rightleftharpoons V_2O_3 + cBN$ при 2550 К, через которую проходит квазибинарное сечение V_6O – BN .

Выводы

Наиболее широкие области первичной кристаллизации при 5 ГПа в системе В–В₂О₃–ВН имеют субоксид бора В₆О и кубический нитрид бора сВН. При температуре 3220 К наблюдается изотерма равновесия кубической сВН и графитоподобной гексагональной модификации hВН нитрида бора. Монокристаллы субнитрида бора В₁₃Н₂ можно получить путем кристаллизации из раствора в расплаве в относительно узком температурном интервале (2320–2600 К) и концентрационном (84–93 ат.% бора и до 10 ат.% кислорода).

Литература

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с.
2. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 3. – С. 14–18.
3. Соложенко В.Л., Туркевич В.З., Туркевич Д.В. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 6. – С. 27-34.
4. Туркевич В. З., Соложенко В. Л., Туркевич Д. В. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. Вып. 9. – С. 163–167.
5. Туркевич В. З., Петруша И. А., Туркевич и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 1. – С. 23-30.
6. Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др. – М.: Наука, 1981.
7. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W. // J. Phys. Chem. B. – 1999. - Vol. 103 N. 15. – P. 2903-2905.
8. Туркевич В.З., Воронин Г.А., Луценко А.Н. // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 2. – С. 49-53.

Поступила 15.05.08