

PACS: 64.75.-g

В.З. Туркевич, Т.О. Пріхна, А.В. Козирєв

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Mg–V ПРИ ТИСКУ 2 GPa

Інститут надтвердих матеріалів НАН України
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна
E-mail: vturk@ism.kiev.ua

Стаття надійшла до редакції 10 квітня 2008 року

Методами гартування від високих тисків, рентгенівського аналізу і скануючої електронної мікроскопії проведено експериментальне вивчення фазових рівноваг в подвійній системі Mg–V при тисках 2–4 GPa. Експериментальні результати було використано для знаходження невідомих параметрів в феноменологічних моделях фаз, що конкурують при високих тисках. Виконано термодинамічні розрахунки і побудовано діаграму стану системи Mg–V при тиску 2 GPa. Система характеризується наявністю п'яти евтектичних рівноваг, при цьому бориди MgV_2 , MgV_4 , MgV_7 і MgV_{20} плавляться конгруентно. Фаза MgV_{12} під тиском 2 GPa є метастабільною.

Вступ

Відкриття надпровідних властивостей сполуки MgV_2 [1] посилило інтерес до вивчення системи Mg–V. Авторами [2] було показано, що рівень надпровідних властивостей MgV_2 суттєво залежить від фазового складу одержаного матеріалу. Виготовлення матеріалів на основі MgV_2 під високим тиском дозволяє збільшити щільність матеріалів, підвищити їх фізико-механічні характеристики. Використання тиску понад 2 GPa не призводить до істотного покращення властивостей матеріалу, однак викликає необхідність зменшення розміру зразка та збільшення витрат на його виготовлення. Вищевказаними чинниками обумовлюється доцільність побудови діаграми стану системи Mg–V при тиску 2 GPa.

Інформація про експериментальні дослідження системи Mg–V вкрай обмежена і опублікована в огляді [3]. У відповідності із результатами роботи [4] автори [3] включили до розгляду три фази (MgV_2 , MgV_4 і MgV_7) і запропонували найбільш імовірний варіант фазової діаграми системи Mg–V із врахуванням неточності визначення фазових рівноваг. Відомості про одержання сполук Mg_2V , Mg_4V [5] не знайшли підтвердження в роботах інших дослідників [6–8]; точно встановлено, що сполука Mg_3V_2 , про яку повідомлялось раніше, не утворюється [7]. Фаза MgV_{12} (Mg_2V_{25}) була синтезована експериментально, однак підтверджень її термодинамічної

стабільності в літературі не міститься. Найбільш достовірні дані щодо кристалічної структури боридів магнію було наведено в роботах: [10] (MgB_2), [6] (MgB_2 , MgB_4) і [8,9] (MgB_7 – в оригіналі Mg_2B_{14}).

Калориметричним методом [5,11] і методом вимірювання тиску пари [11,12] визначено ентальпії утворення боридів магнію. Температури розкладу боридів MgB_2 , MgB_4 і MgB_7 точно не визначені. Автори [12] на основі обмежених відомостей, що є в літературі, і припущень, зроблених в роботі [4], оцінили температури розкладу боридів і виконали термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Mg-B при атмосферному тиску. В роботі [13] подана діаграма стану системи Mg-B , розрахована при тиску 4.5 GPa.

Нові експериментальні дані [14,15] та теоретичні розрахунки [11,12] не співпадають з даними, використаними при побудові діаграми [13]. Згідно з новими експериментальними даними [14] температура плавлення MgB_2 перевищує 2400 K при 3 GPa. В роботі [15] наводяться нові уточнені значення ентальпії утворення боридів MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 і MgB_{20} .

Експериментальна частина

В даній роботі проведені експериментальні дослідження фазових рівноваг в системі Mg-B при тисках 2–4 GPa і виконаний термодинамічний розрахунок діаграми стану цієї системи при тиску 2 GPa.

Для виготовлення зразків були використані магній (ТУ 48-10-93-88) і аморфний бор (95–97%, виробництво компанії MaTecK). Вихідну суміш для експериментів при високому тиску і температурах одержували шляхом змішування порошку аморфного бору і ошурок магнію (розмір 0.5–0.1 mm) в планетарному активаторі МПФ-1 («Гефест», Санкт-Петербург) зі сталевими барабанами та кульками. Диспергування проводили сухим способом зі співвідношенням мас порошок/кульки 1:5 протягом 2–3 min. Одержану суміш компактували при кімнатній температурі в сталевій прес-формі під тиском 300 GPa.

Експерименти з синтезу боридів виконували в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадла з заглибленнями» діаметром 32 mm, який розміщували між пуансонами пресу. Нагрівання здійснювали після прикладання тиску шляхом прямого пропускання струму через пуансони та графітовий нагрівник. Тиск визначали непрямыми методами, для чого проводили попереднє тарування за допомогою реперних матеріалів (точність визначення тиску в області 1–4 GPa складала ± 0.15 GPa). Температуру в АВТ типу «ковадла з заглибленнями» визначали непрямим методом після тарування термопарою (точність визначення температури в області 20–1500°C становила $\pm 20^\circ\text{C}$). Нагрівання та охолодження зразків здійснювали зі швидкістю 200 K/min, час витримки становив 60 min.

Зразки, отримані при нагріванні до 1200°C під тиском 2 GPa, досліджували методами рентгенівського аналізу. Хімічний склад фаз визначали за допомогою локального мікрорентгеноспектрального аналізу. Рентгенографічні дослідження показали існування боридів MgB_2 , MgB_4 , а в деяких зразках із великим вмістом бору – певну кількість MgB_{12} (рис. 1).

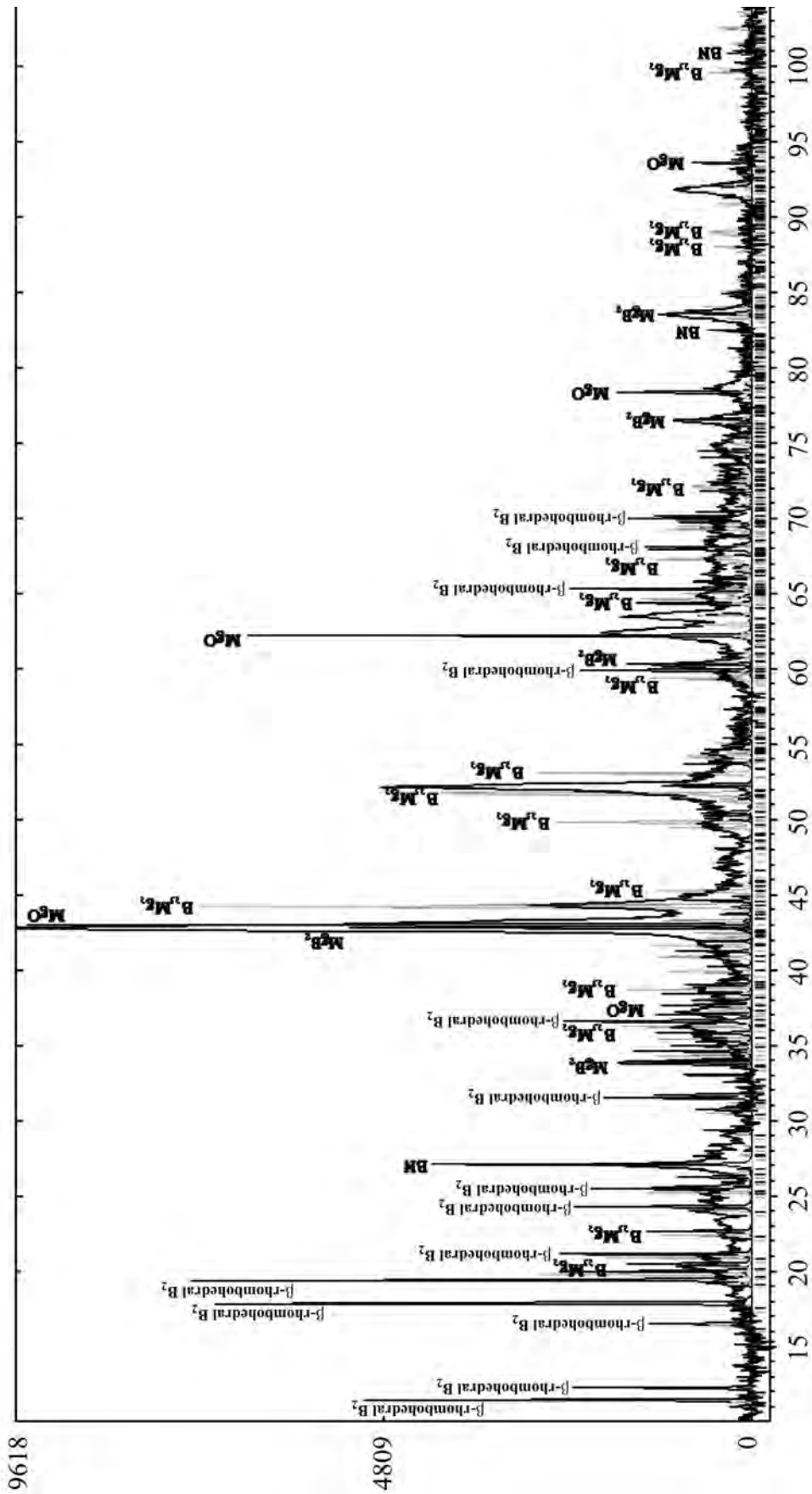


Рис. 1. Дані рентгенівського дослідження зразка, синтезованого із суміші Mg і V (мольне співвідношення 1:12) при тиску 2 ГПа, температурі 1200°C протягом 1 h: MgO – 2.3%, MgV₂ – 2.3%, MgV – 2.3%, β-ромбоєдричний V₂ – 46.5%, V₂₅Mg₂ – 46.5%, VN – 2.3%

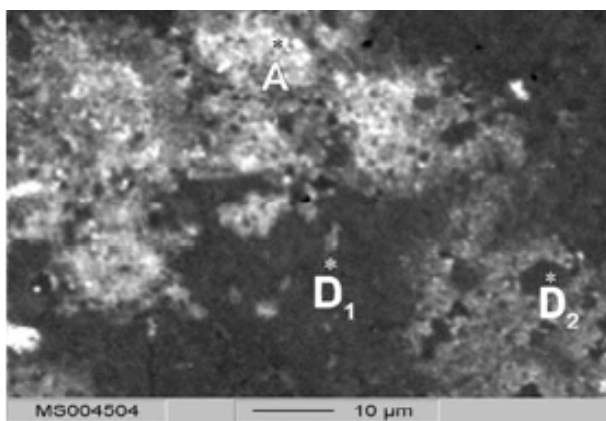


Рис. 2. Структура за даними скануючої електронної мікроскопії зразка, синтезованого з суміші Mg і B (мольне співвідношення 1:12) при тиску 4 GPa, температурі 1000°C протягом 1 h

На рис. 2 світлі області (A) відповідають переважно MgO, елементний склад в точках, що позначені як D_1 і D_2 , становить 85% B, 13% Mg, 1.5% O (в точці D_1) і 86% B, 13% Mg і 1.5% O (в точці D_2).

Таким чином, результати проведених експериментів вказують на утворення трьох сполук в системі Mg–B в досліджуваному інтервалі температур: MgB_2 , MgB_4 , а також MgB_{12} . Встановлено існування неваріантної рівноваги евтектичного типу $L \rightleftharpoons B + MgB_2$ при 930 K (2 GPa).

Термодинамічний розрахунок

Виходячи із літературних даних по системі Mg–B, найбільш достовірними прийнято вважати існування боридів MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} і MgB_{20} . Для розрахунку фазових рівноваг в системі Mg–B при атмосферному тиску було використано термодинамічні дані, опубліковані в роботах [6,15,16]. Термодинамічний потенціал рідкої фази поданий в наближенні регулярних розчинів:

$$G_m^L = x_{Mg} {}^oG_{Mg}^L + x_B {}^oG_B^L + RT(x_{Mg} \ln x_{Mg} + x_B \ln x_B) + x_{Mg}x_B W_{Mg,B}^L,$$

де ${}^oG_{Mg}^L, {}^oG_B^L$ – мольні енергії Гіббса відповідно чистих магнію і бору в рідкому стані [17], $W_{Mg,B}^L$ – параметр взаємодії в рідкій фазі.

Внаслідок низької розчинності кристалічні магній, бор і бориди MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{20} описані як фази постійного стану. Термодинамічний потенціал Гіббса боридів був виражений у вигляді:

$$G_m^{MgB_x} = {}^oG_{Mg}^* + x {}^oG_B^{**} + (1+x)(a^{MgB_x} + b^{MgB_x}T),$$

де ${}^oG_{Mg}^*, {}^oG_B^{**}$ – мольні енергії Гіббса відповідно ГПУ-магнію (*) і β -ромбодричного бору (**), $(a^{MgB_x} + b^{MgB_x}T)$ відповідає енергії Гіббса утворення бориди із стехіометрією MgB_x , де x приймає значення 2, 4, 7, 12 і 20. Значення цієї енергії наведені в таблиці, для боридів MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 і MgB_{20} вони запозичені з роботи [15], для MgB_{12} – з [18].

Таблиця

Вільна енергія Гіббса утворення боридів системи Mg–B, J/mol

Енергія Гіббса	MgB ₂	MgB ₄	MgB ₇	MgB ₁₂	MgB ₂₀
$\Delta G_m^{MgB_x}$	-35926 + + 2.864T	-25549 + + 1.177T	-18889 + + 1.213T	-11380	-7807 + + 0.0406T

Високий тиск насичених парів магнію викликає існування при атмосферному тиску стабільних рівноваг твердих і газової фаз. Проте накладання високих тисків призводить до стабілізації високощільних фаз, і рівноваги кристалічних фаз із газом зникають з діаграми стану.

Високий тиск викликає збільшення енергії Гіббса кожної фази на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, де V_m^Φ – мольний об’єм фази із структурою Φ . Для розрахунків,

виконаних в роботі, мольний об’єм магнію взято із роботи [19]:

$$V_{Mg}^L = 15.04(1 + 380 \cdot 10^{-6}T) \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$V_{Mg}^{sol} = 14.6(1 + 75 \cdot 10^{-6}T) \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Оскільки інформація про величини коефіцієнта термічного розширення і модуля стиснення рідкого бору відсутня в літературі, прийнято припущення про рівність цих величин для твердого і рідкого агрегатних станів. Опис баричного внеску в енергію Гіббса боридів MgB₂, MgB₄, MgB₇, MgB₁₂, MgB₂₀ виконано з таким самим наближенням.

За даними [20] об’єм твердого бора при температурі плавлення складає 4.951 cm³/mol, а рідкого бору – 5.184 cm³/mol. Об’єми боридів, за даними [18,21], становлять, cm³/mol: $V_{MgB_2} = 5.816$, $V_{MgB_4} = 5.442$, $V_{MgB_7} = 4.914$, $V_{MgB_{12}} = 4.77$, $V_{MgB_{20}} = 4.736$.

Об’єм рідкої фази було розраховано за формулою

$$V_m^L = x_{Mg}V_{Mg}^L + x_B V_B^L + \Delta V^{mix} x_{Mg}x_B,$$

в якій об’єм змішування $\Delta V^{mix} = -9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ знайдено шляхом розв’язання зворотної задачі на основі даних про фазові рівноваги. Крім цієї величини, шляхом розв’язання зворотної задачі знайдений параметр взаємодії в рідкій фазі $W_{Mg,B}^L = -59500 \text{ J/mol}$. Для такого розрахунку використовувалась наступна експериментальна інформація: при 940 К (2 GPa) в системі спостерігається кристалізація евтектики $L \rightleftharpoons B + MgB_2$, температура плавлення MgB₂ при 3 GPa становить 2420 К [14].

Діаграма стану системи Mg–B

Діаграма стану системи Mg–B при 2 GPa, що розрахована із застосуванням перерахованих припущень і наближень, подана на рис. 3. Діаграма

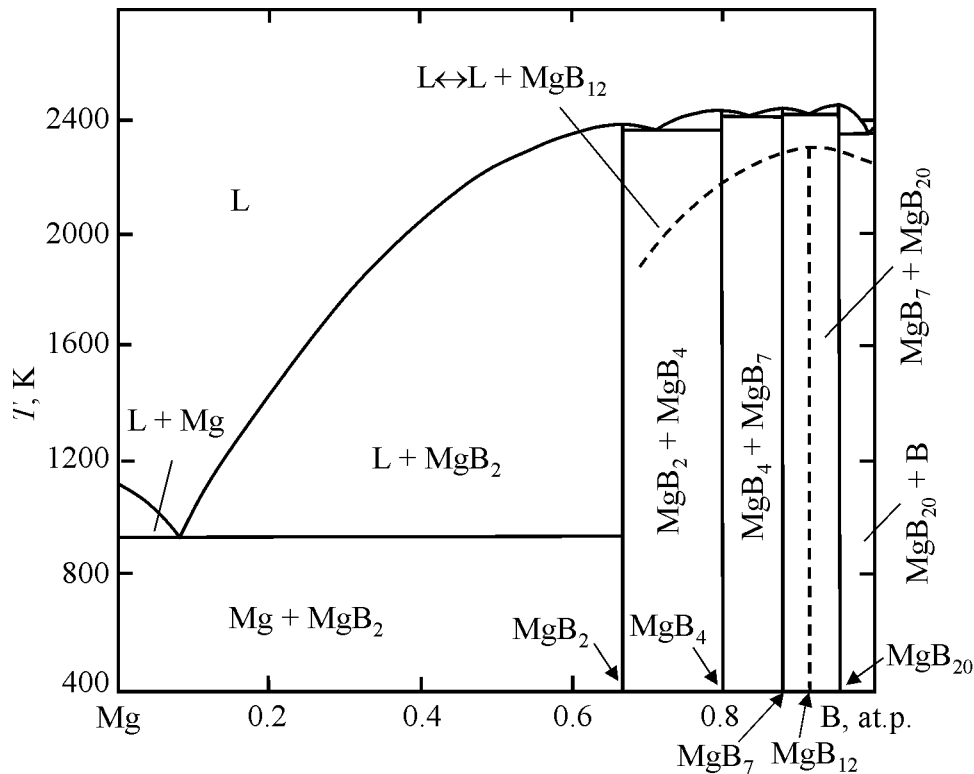


Рис. 3. Діаграма стану системи Mg–B при тиску 2 GPa

характеризується наявністю евтектичних рівноваг $L \rightleftharpoons B + MgB_2$ при 940 K, $L \rightleftharpoons MgB_2 + MgB_4$ при 2390 K, $L \rightleftharpoons MgB_4 + MgB_7$ при 2425 K, $L \rightleftharpoons MgB_7 + MgB_{20}$ при 2430 K і $L \rightleftharpoons MgB_{20} + B$ при 2360 K. Рівновага рідкої фази з боридом MgB_{12} є метастабільною як під атмосферним тиском, так і при 2 GPa. На діаграмі стану (рис. 3) ця метастабільна рівновага позначається штриховою лінією. Поява фази MgB_{12} в експериментальних зразках, загартованих від високих температур при високих тисках, може бути пояснена наступним чином. Взаємодія в вихідній шихті з співвідношенням 12 mol B/1 mol Mg відбувалась при температурах, що перевищують температуру плавлення магнію ($> 1050^\circ\text{C}$ при 2 GPa), тобто між рідким магнієм і твердим бором. В результаті розчинення бору розплав магнію пересичувався, і з нього кристалізувались бориди – спочатку MgB_2 , а потім і MgB_4 . Глобальному мінімуму вільної енергії Гіббса відповідає суміш MgB_7 і MgB_{20} . Однак на шляху до термодинамічно стабільного стану у відповідності до принципу Оствальда система проходить метастабільний стан – утворюється борид MgB_{12} .

Висновки

Таким чином, в даній роботі було виконано термодинамічний розрахунок і побудовано діаграму стану системи Mg–B при тиску 2 GPa. Встановлено, що накладання тиску призводить до появи п'яти евтектичних рівноваг $L \rightleftharpoons B + MgB_2$

при 940 К, $L \rightleftharpoons \text{MgB}_2 + \text{MgB}_4$ при 2390 К, $L \rightleftharpoons \text{MgB}_4 + \text{MgB}_7$ при 2425 К, $L \rightleftharpoons \text{MgB}_7 + \text{MgB}_{20}$ при 2430 К і $L \rightleftharpoons \text{MgB}_{20} + \text{B}$ при 2360 К. Борид MgB_{12} може бути одержаний експериментальним шляхом, однак рівновага рідкої фази з MgB_{12} є метастабільною як під атмосферним тиском, так і при 2 ГПа.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature N **6824**, 63 (2001).
2. T.A. Prikhna, Ya.M. Savchuk, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, S.N. Dub, P.A. Nagorny, W. Gawalek, T. Habisreuther, M. Wendt, A.B. Surzhenko, D. Litzkendorf, Ch. Schmidt, J. Dellith, V.S. Melnikov, High Temperature Superconductors **140**, 365 (2002).
3. A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark, Phase diagrams of binary magnesium alloys. ASM International, Metals Park, Ohio (1988).
4. K.E. Spear, Correlations and predictions of the metal-boron phase equilibria, SP-496, National Bureau of Standards, MD, Gaithersburg (1977).
5. Г.А. Рыбакова, Л.А. Павлинова, М.П. Морозова, Д.В. Корольков, Пробл. совр. хим. координационных соединений **146** (1978).
6. Л.Ю. Марковский, Ю.Д. Кондрашев, Г.В. Капутовская, Ж. общ. хим. **25**, 433 (1955).
7. Л.Ю. Марковский, Ю.Д. Кондрашев, Г.В. Капутовская, Ж. неорг. химии **4**, 1710 (1959).
8. R. Naslain, A. Guette, P. Hagenmuller, J. Less-Common Met. **47**, 1 (1976).
9. A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, L.-E. Tergerius, T.J. Lundström, Less-Common Met. **82**, 325 (1981).
10. M.E. Jones, R.E. Marsh, Am. Chem. Soc. **76**, 1434 (1954).
11. С.М. Ария, М.П. Морозова, Г.А. Семенов, Г.А. Рыбакова, ЖФХ **45**, 181 (1971).
12. Z.K. Liu, Y. Zhong, D.G. Schlom, X.X. Xi, Q. Li, Calphad. **25**, 299 (2001).
13. В.З. Туркевич, О.Г. Кулик, П.П. Иценко, А.Н. Соколов, А.Н. Луценко, А.Н. Ващенко, Сверхтвердые материалы **1**, 9 (2003).
14. J. Karpinski, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, R. Puzniak, R. Rogacki, R. Gonnelli, Physica **C456**, 3 (2007).
15. G. Balducci, S. Brutti, A. Cicciooli, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M.F. Buttan, L. Kudin, J. Phys. Chem. Solids **66**, 292 (2005).
16. В.В. Колчин, В.И. Вепринцев, Л.И. Клячко и др., Патент 2122772 Франция, МКИЗ В 01 В 11/00, опубл. 01.09.72.
17. Л. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др., Термодинамические свойства неорганических веществ, Наука, Москва (1981).
18. Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).
19. И.Ю. Игнатьева, О.М. Барабаш, Т.Н. Легкая, Сверхтвердые материалы **5**, 3 (1990).
20. Г.В. Цагарейшвили, Ф.Н. Тавадзе, Полупроводниковый бор, Наука, Москва (1978).
21. V. Adascha, K.-U. Hessb, T. Ludwigc, N. Vojteerc, H. Hillebrecht, J. Solid State Chem. **179**, 2916 (2006).

V.Z. Turkevich, T.O. Prikhna, A.V. Kozyrev

PHASE DIAGRAM OF THE Mg–B SYSTEM AT A PRESSURE OF 2 GPa

The quenching from high pressures, X-ray analysis, and scanning electron microscopy have been used to experimentally study phase equilibria in the Mg–B binary system at a pressure of 2–4 GPa. The experimental results have been used to define unknown parameters in phenomenological models of the phases competing at high pressures. Thermodynamic calculations have been made and the phase diagram of the Mg–B system at a pressure of 2 GPa has been constructed. The system is characterized by the presence of five eutectic equilibria. In this case, the MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 and MgB_{20} borides melt congruently. The MgB_{12} phase is metastable at 2 GPa.

Fig. 1. X-ray analysis data for the sample synthesized from Mg and B mixture (molar ratio 1:12) at a pressure of 2 GPa, temperature of 1200°C for 1 h: MgO – 2.3%, MgB_2 – 2.3%, β -rhombohedral B_2 – 46.5%, B_{25}Mg_2 – 46.5%, BN – 2.3%

Fig. 2. Data of the scanning electronic microscopy of the sample synthesized from Mg and B mixture (molar ratio 1:12) at a pressure of 4 GPa, temperature of 1000°C for 1 h

Fig. 3. The phase diagram of the Mg–B system at a pressure of 2 GPa