

УДК 541.1:546.273.171

В. З. Туркевич¹; В. Л. Соложенко², доктора хим. наук;
Д. В. Туркевич¹, аспирант

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина

²Лаборатория механических и термодинамических свойств материалов
Национального центра научных исследований, г. Париж, Франция

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ В–BN ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Phase interaction in the B–BN system has been studied at high pressure and temperature. Experimental investigations of boron subnitrides B₆N and B₅₀N₂ formation have been carried out. The phase diagram of the B–BN system at 5 GPa was thermodynamically calculated.

Богатые бором соединения стали основой для создания целого ряда тугоплавких веществ, многие из которых обладают уникальными кристаллографическими характеристиками и физико-химическими свойствами, связанными с малой длиной ковалентной связи атомов в этих соединениях.

Первичная информация о получении соединения со стехиометрией В₄N методом осаждения из паровой фазы (CVD) опубликована в работах [1,2].

Впервые о синтезе субнитрида бора В₆N_{1-x} со структурой α-ромбоэдрического бора в результате протекания реакции 5В+ВN→В₆N было сообщено в работе [3]. Стехиометрия соединения В₆N установлена методом спектроскопии электронных потерь (EELS). Рентгеновские спектры соединения аналогичны спектрам В₆О. Это свидетельствует о том, что В₆N относится к тому же структурному типу, что и В₆О, и соответствует α-ромбоэдрическому бору. Параметры решетки субнитрида бора В₆N составили $a_h=5,457 \text{ \AA}$ и $c_h=12,241 \text{ \AA}$. Синтезированный материал представлял собой хорошо спеченный образец со взаимно проросшими кристаллами без видимых граней.

Еще одно свидетельство взаимодействия субоксида бора В₆О с графитоподобным нитридом бора при температурах более 2300 К и давлении 4 ГПа получено в работе [4]. Было обнаружено образование в результате указанного взаимодействия сверхтвердой индивидуальной фазы, предположительно В₆(О,N).

В настоящей работе проведено экспериментальное изучение взаимодействия фаз в системе В–BN при высоких давлениях и температурах и на основе полученных данных выполнен термодинамический расчет диаграммы состояния системы В–BN при давлении 5 ГПа.

В качестве исходных материалов для изучения фазовых равновесий использовали нитрид бора (99,8 %, Alfa), высокочистый (общее содержание примесей менее 0,2 % (по массе) β-ромбоэдрический бор (R3-МН, $a = 10,932 \text{ \AA}$, $c = 23,819 \text{ \AA}$), полученный в Институте проблем материаловедения НАН Украины путем дуговой переплавки аморфного бора в атмосфере аргона.

Составы реакционных смесей, использованных в настоящей работе, приведены в таблице.

Эксперименты при высоких давлениях и температурах проводили с помощью многопуансонного аппарата МАХ80. Регистрацию дифрактограмм осуществляли *in situ* методом энергодисперсионной дифрактометрии на станции F2.1 синхротрона DORIS III (HASYLAB-DESY).

Таблица. Составы исходных смесей В–ВН

Образец	Содержание, % (mol)	
	В	ВН
	100	0
(«В ₅₀ Н ₂ »)	96	4
(«В ₆ Н»)	83,3	16,7
	80	20

Конструкция ячейки высокого давления и методика проведения экспериментов были подробно описаны ранее [5,6]. Температуру образца измеряли термопарой Pt-10%Rh/Pt, спай которой находился на расстоянии 300 мкм от точки пересечения первичного и дифрагированного пучков. Температуры выше 2000 К оценивали путем экстраполяции калибровочной кривой «мощность нагревания – температура», построенной для интервала 300–1950 К.

Давление при различных температурах определяли по параметру решетки высокоупорядоченного ($P_3 = 0,98 \pm 0,02$) графитоподобного гексагонального нитрида бора с использованием p - V - T -уравнения состояния, предложенного в [6].

Нагружение образцов до требуемого давления (5 ГПа) проводили при комнатной температуре, а затем температуру ячейки высокого давления повышали до 800 К. После изотермической выдержки в течение 1 мин нагревание продолжали со скоростью 10 К/мин, при этом каждые 30 с проводили регистрацию дифракционных спектров образца в режиме «autosequence».

Фазовый анализ закаленных образцов и определение параметров решетки субнитридов бора проводили методом рентгеновской дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре Seifert MZIII (излучение CuK_α , $\lambda_\alpha = 1,54187 \text{ \AA}$).

Исследование чистого бора (образец 1) показало, что его температура плавления при давлении 5 ГПа составляет 2450 К, что хорошо согласуется с данными работы [7].

Температура плавления образца 2 при давлении 5 ГПа оказалась приблизительно равной температуре плавления чистого бора (2450 К). Спектры, полученные в процессе нагревания этого образца, практически не отличаются от спектров образца 1. Однако, рентгенофазовый анализ закаленного образца показал наличие в нем, кроме бора, и субнитрида бора V_{50}N_2 .

При нагревании образцов 3 и 4 на дифракционном спектре первыми исчезали линии бора при 2450 К в результате его плавления. Последующее нагревание образца 3 привело к исчезновению линий hBN при 2500 К, в то время как для образца 4 линии гексагонального графитоподобного нитрида бора наблюдались до самых высоких температур, достигнутых при проведении эксперимента (2600 К). Рентгеновские спектры закаленных образцов №3 и №4 характеризуются наличием линий бора, субнитридов бора V_{50}N_2 и V_6N . В образце 4 имеется значительное количество hBN.

Описанная выше совокупность экспериментальных данных может быть объяснена образованием в системе В–ВН при 5 ГПа субнитридов бора V_6N и V_{50}N_2 в процессе охлаждения жидкой фазы по перитектическим реакциям при 2500 и 2450 К соответственно. Эти экспериментальные данные использованы для нахождения неизвестных параметров моделей при термодинамическом анализе и расчете диаграммы состояния системы В–ВН наряду с информацией о термодинамике фаз, имеющейся в литературе.

Термодинамический потенциал жидкой фазы был описан в приближении регулярных растворов:

$$G_m^L = x_B \cdot {}^oG_B^L + x_{BN} \cdot {}^oG_{BN}^L + RT(x_B \ln x_B + x_{BN} \ln x_{BN}) + Wx_Bx_{BN}, \quad (1)$$

где ${}^{\circ}G_B^L, {}^{\circ}G_{BN}^L$ – мольные энергии Гиббса бора и нитрида бора BN в жидком состоянии; $W = 20000$ Дж/моль – рассчитанный нами параметр взаимодействия.

Вследствие низкой взаимной растворимости в твердом состоянии кристаллические β -ромбоэдрический бор, нитрид бора BN и субнитриды бора B_6N и $B_{50}N_2$ описаны как фазы постоянного состава. Температурные зависимости термодинамического потенциала кристаллического B взяты из [8], BN – из [9]. Свободные энергии Гиббса субнитридов бора рассчитаны по выражениям:

$$G_{B_6N} = 1/7 (5G_B + G_{BN}) - 15500 \text{ Дж/моль}; \quad (2)$$

$$G_{B_{50}N_2} = 1/52 (48G_B + 2G_{BN}) - 77000 \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

в которых энергии образования определены путем решения обратной задачи, т.е. по данным о фазовых равновесиях.

Высокие давления вызывают увеличение энергии Гиббса каждой фазы на величину $\int_0^p V_m^{\Phi} dp$, где V_m^{Φ} – мольный объем фазы Φ . Для расчетов, выполненных в настоящей работе, барические вклады в термодинамический потенциал hBN, cBN и жидкого нитрида бора выражены так же, как в работе [9]. Величины мольного объема B_6N ($4,54 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) и $B_{50}N_2$ ($4,428 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) были определены на основе рентгеновских данных. Мольный объем β -бора ($3,82 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) и его увеличение при плавлении ($0,2143 \cdot 10^{-6}$ м³/моль) взяты из работы [10].

Объем жидкой фазы был рассчитан в приближении нулевого объема смешения по формуле:

$$V_m^L = x_B V_B^L + x_{BN} V_{BN}^L. \quad (4)$$

Диаграмма состояния системы B–BN при 5 ГПа, рассчитанная с учетом перечисленных допущений, представлена на рисунке. Диаграмма характеризуется наличием двух перитектических – $L+BN \rightleftharpoons B_6N$, $L+B_6N \rightleftharpoons B_{50}N_2$ и одного эвтектического равновесий: $L \rightleftharpoons B + B_{50}N_2$.

Вследствие общей тенденции к незавершенности, присущей перитектическим реакциям, закалка образцов 2 – 4 не приводит к получению монофазного материала. При охлаждении даже после завершения перитектических реакций $L+BN \rightleftharpoons B_6N$ и $L+B_6N \rightleftharpoons B_{50}N_2$ остается некоторое количество жидкой фазы, состав которой изменяется по линии ликвидус до точки эвтектики $L \rightleftharpoons B + B_{50}N_2$. В результате этого в продуктах закалки присутствует бор.

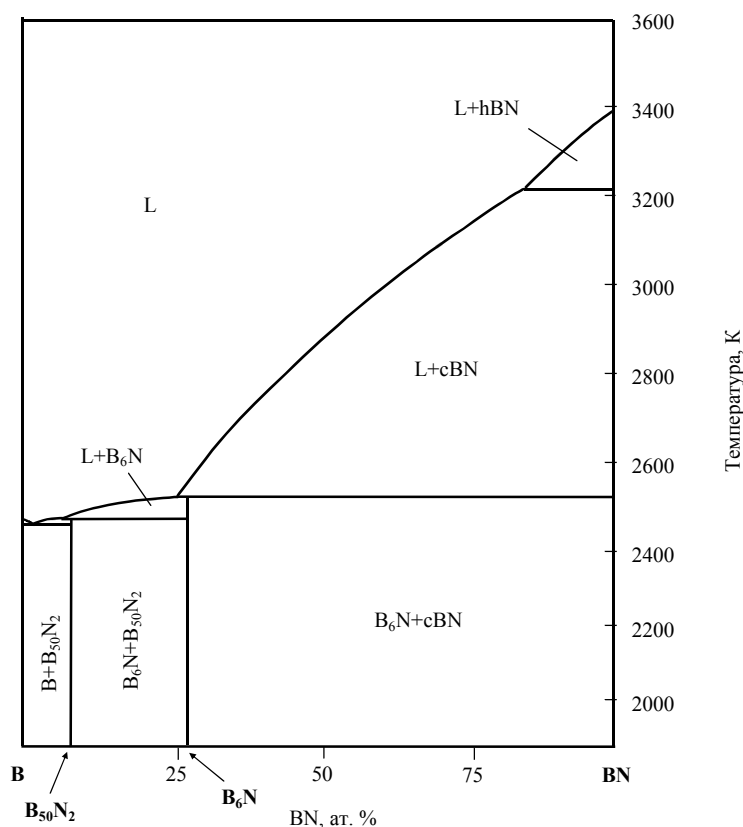


Рисунок. Диаграмма состояния системы В–ВН при давлении 5 ГПа.

Таким образом, в настоящей работе химическое взаимодействие в системе В–ВН изучено *in situ* при давлении 5 ГПа и температурах до 2600 К методами дифракции синхротронного излучения и закалки. Исследованы фазовые соотношения в системе В–ВН и установлено существование двух инконгруэнтно плавящихся субнитридов бора $B_{50}N_2$ и B_6N . На основе использования полученных экспериментальных данных проведен термодинамический расчет диаграммы состояния системы В–ВН при давлении 5 ГПа.

Литература.

1. Saitoh H., Yoshida K., Yarbrough W. A. Crystal structure of new composition boron-rich boron nitride using Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* – 1993. – **8**, N.1 – P. 8–11.
2. Condon J. B., Holcombe C. E., Johnson D. H., and Steckel L. M. The kinetics of the boron plus nitrogen reaction // *Inorg. Chem.* – **15**, iss.9. – P. 2173–2179.
3. Hubert H., Garvie L. A. J., Buseck P. S., Petuskey W. T., McMillan P. F. High-pressure, high-temperature syntheses in the B–C–N–O system. Part 1. Preparation and characterization // *J. of Solid State Chemistry.* – 1997. – **133**. – P. 356–364.
4. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Дуб С. Н., Белявина Н. Н. Кристаллическая структура и характеристики сверхтвердых фаз, образующихся в системе В–В₂O₃–ВН_г при высоких давлениях и температурах // *Сверхтвердые материалы.* – 2000. – N 2. – С. 30–35.
5. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z. High pressure phase equilibria in the Li₃N–BN system: *in situ* studies // *Materials Letters.* – 1997. – **32**. – P. 179–184.
6. Solozhenko V. L., Peun T. Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K // *J. Phys. Chem. Solids* - 1997. – **58**. – P. 1321–1323.

7. Brazhkin V. V., Taniguchi T., Akaishi M., Popova S. V. Fabrication of β -boron by chemical-reaction and melt-quenching methods at high pressures // *J. Mater. Res.* – 2004. – **19**, N 6. – P. 1643–1648.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд. перераб. и расширен. – Т. IV. Кн. 2 – М.: Наука, 1982. – 502 с.
9. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. Refined phase diagram of boron nitride // *J. Phys. Chem. B* – 1999. **103**, № 15. – P. 2903 – 2905.
10. Цагарейшвили Г. В., Тавадзе Ф. Н. Полупроводниковый бор. – М.: Наука, 1978. – 78 с.

Поступила 25.03.2006 г.