

витрачається за двома механізмами: при температурі до 20 °С переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з толуолом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами окиснення пероксидів.

**РЕЗЮМЕ.** Изучено жидкофазное окисление толуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что озон реагирует с толуолом преимущественно по ароматическому кольцу с образованием олигомерных пероксидов (92.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицирован бензилацетат (4.5 %), бензилидендиацетат (2.2 %), бензальдегид ( $<10^{-4}$  моль/л). В условиях исчерпывающего окисления толуола появляется бензойная кислота. Выявлен цепной механизм разложения озона, определена эффективная константа скорости реакции озона с толуолом.

**SUMMARY.** It is studied liquid-phase oxidation of toluene by ozone in acetic anhydride in the presence of mineral acids. It is shown, that ozone reacts with toluene mainly on an aromatic ring with formation oligomeric

peroxides (92.0 %). Among oxidation products on methyl to group it is identified benzilatsetat (4.5 %), benziliden diacetate (2.2 %), benzaldehyde ( $<10^{-4}$  mol/l). In the conditions of exhaustive oxidation of toluene acid is formed benzoic acid. The chain mechanism of disintegration of ozone is revealed. The constant of speed of reaction of ozone with toluene is defined effectiveness.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями. -Луганск: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2004.
2. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -Вып. I-II. -М.: Химия, 1964.
3. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: СУДУ, 2000.
4. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds. -New-York; London: Academic Press, 1982. -Vol. 2.
5. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
6. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 19.06.2009

УДК 541.1:546.273.171

**А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб**

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ Mg—MgO—В ПРИ ДАВЛЕНИИ 2 ГПа**

Экспериментально изучены фазовые равновесия в тройной системе Mg—MgO—В при давлении 2 ГПа с использованием методов термобарической обработки и последующей закалки, рентгеновского анализа и сканирующей микроскопии. Исследован состав кислородсодержащих фаз, образующихся в системе Mg—MgO—В в условиях высоких давлений и температур. Синтезированы материалы со значительным содержанием фазы MgB<sub>12</sub> (более 50 % общего объема), изучены их механические свойства и сверхпроводящие характеристики. Материалы со значительным содержанием фазы MgB<sub>12</sub> имеют высокие значения микротвердости и модуля Юнга, сопоставимые с таковыми для сапфира. Сверхпроводящие характеристики таких материалов близки к характеристикам MgB<sub>2</sub>.

**ВВЕДЕНИЕ.** Интерес к изучению системы Mg—В—О определяется, в первую очередь, сверхпроводящими свойствами диборида магния MgB<sub>2</sub>. Температура перехода MgB<sub>2</sub> в сверхпроводящее состояние составляет 39 К, что относит его к классу среднетемпературных сверхпроводников [1]. В то же время материалы на основе MgB<sub>2</sub> характе-

ризуются высокими значениями сверхпроводящих и механических характеристик, просты в изготовлении и могут с успехом конкурировать с высокотемпературными сверхпроводниками.

Синтез материалов на основе MgB<sub>2</sub> при давлении 2 ГПа позволяет увеличить плотность и повысить их физико-механические характеристики.

© А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб, 2010

Использование давления более 2 ГПа не приводит к заметному улучшению свойств материалов, но вызывает необходимость уменьшения размера образца и увеличения затрат на его изготовление. Таким образом, наибольший научно-практический интерес вызывают те процессы, которые происходят в системе Mg—B—O при давлении 2 ГПа.

В течение длительного времени считалось, что присутствие кислорода в структуре  $MgB_2$  приводит к ухудшению сверхпроводящих характеристик, но впоследствии, например, в работах [2—4], было замечено, что некоторое количество кислорода положительно влияет на сверхпроводящие свойства  $MgB_2$ .

Авторы работы [2] установили, что в тонких пленках  $MgB_2$  возможно частичное замещение атомов бора атомами кислорода. Согласно результатам работы [3], замещение атомов бора атомами кислорода приводит к формированию когерентно упорядоченных включений  $MgB_{2-x}O_x$ , при сохранении прежней кристаллической структуры  $MgB_2$  и ее ориентации. Включения  $MgB_{2-x}O_x$  имеют размер 5—100 нм и выступают в качестве центров пиннинга, увеличивая плотность критического тока. В работе [4] предложен другой механизм образования включений  $Mg(B,O)_2$ . Согласно мнению авторов [4], при высоких температурах кислород растворяется в структуре  $MgB_2$ , а при последующем охлаждении кристаллизуется в  $Mg(B,O)_2$ . Длительные выдержки при высоких температурах приводят к разложению  $Mg(B,O)_2$  на  $MgO$  и  $MgB_2$ .

В работе [5] установлено присутствие кислорода в структуре  $MgB_2$ , однако, в отличие от [3], не в составе включений, а непосредственно в структуре матричной фазы  $MgB_2$ . Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, материал  $MgB_2$  состоял из матричной фазы, которая включала в себя атомы Mg, B, O, и черных включений, которые не содержали кислорода.

Термодинамическое объяснение процессов, происходящих в системе Mg—MgO—B при давлении 2 ГПа, дано в работе [6].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Экспериментальное изучение в условиях высоких давлений и температур проводили в аппаратах высокого давления АВД типа “наковальня с углублением”. Аппарат высокого давления помещали между пуансонами прессы и нагревали

путем прямого пропускания тока через пуансоны и графитовый нагреватель. Для изоляции образцов от действия внешней среды применяли контейнеры из гексагонального порошкообразного нитрида бора.

В качестве исходных материалов использовали аморфный бор чистотой 95 % с размером зерен до 1 мкм (производство компании Shtark), стружку магния 0.5—1 мм (ТУ 48109388), порошкообразные оксид магния (ч.д.а., ГОСТ 452682) и оксид бора (ос.ч., ГОСТ 021335). Порошки смешивали в планетарном активаторе, компактировали при комнатной температуре и помещали в аппарат высокого давления. Нагревание и охлаждение образцов проводили со скоростью 200 К/мин, время выдержки составляло 60 мин.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали при помощи рентгеновского дифрактометра, структуру материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Плотность критического тока ( $j_c$ ) определяли с использованием модели Бина, исходя из гистерезиса петель намагничивания, которые получали с помощью вибрационного магнитометра (размер исследованных образцов составлял 1:1:2 мм).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В настоящей работе изучали изменения фазового состава в зависимости от температуры синтеза образцов, составы которых находятся на прямых, соединяющих точки  $MgO - B$ ,  $B_2O_3 - MgB_2$ ,  $MgO - MgB_2$ ,  $Mg - MgO$ ,  $Mg - B$  на диаграмме состояния трехкомпонентной системы Mg—MgO—B (рис. 1).

Было установлено, что образцы, синтезированные из смеси оксида магния и бора, вступают

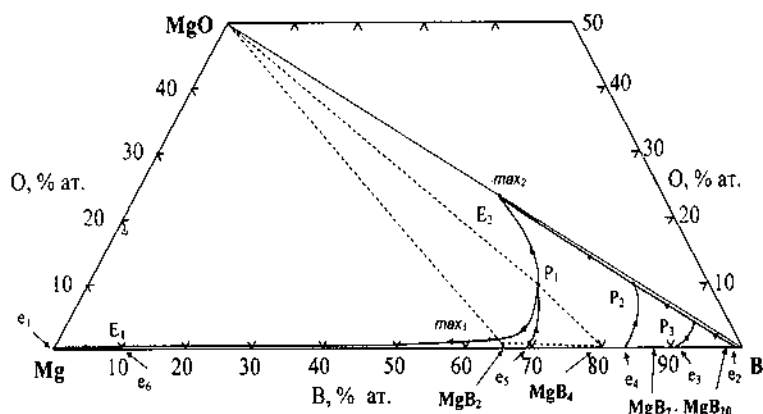


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса диаграммы плавкости системы Mg—B—MgO при 2 ГПа с элементами поверхности солидуса (пунктирные линии).

в химическую реакцию при относительно низких температурах (около 600 °С). Основными продуктами химической реакции являются трехкомпонентные кислородсодержащие соединения, состав которых был определен как  $MgB_4O_7$ ,  $Mg_2B_2O_5$  и  $Mg_3B_2O_6$ , причем соотношение этих продуктов реакции смещается в сторону  $Mg_3B_2O_6$  при увеличении температуры синтеза и концентрации  $MgO$  в реакционной смеси. Образование  $MgB_4O_7$  наблюдается только в образцах с высоким содержанием бора (больше 75 % в реакционной смеси). Кроме кислородсодержащих фаз  $MgB_4O_7$ ,  $Mg_2B_2O_5$  и непрореагировавшего оксида магния, в этих образцах присутствует фаза  $MgB_{12}$  и незначительное количество  $MgB_2$ . Фаза  $MgB_{12}$  образуется при температурах выше 600 °С, тогда как кислородсодержащее соединение  $MgB_4O_7$  — при температурах выше 1000 °С.

Для образцов, приготовленных из оксида бора и стехиометрической смеси  $Mg$  и  $B$  (1:2) в разном соотношении, наблюдаются те же закономерности образования кислородсодержащих соединений. Ни в одном образце не замечено присутствия непрореагировавшего оксида бора, что свидетельствует о его высокой химической активности при относительно низких температурах.

Таким образом, в системе реализуется определенная последовательность химических превращений:  $MgB_4O_7 \rightarrow Mg_2B_2O_5 \rightarrow Mg_3B_2O_6$ .

Смеси, приготовленные из оксида магния и стехиометрической смеси  $Mg$  и  $B$  (1:2), не вступают во взаимодействие при температурах ниже 1200 °С. То же самое наблюдается при нагревании смеси оксида магния и порошкообразного магния. Было обнаружено значительное расхождение рассчитанных значений температуры эвтектики в системе  $Mg$ — $MgO$  и экспериментально установленной температуры получения компактных образцов, пропитанных эвтектическим расплавом. Растворимость кислорода в магнии незначительна, следовательно, температура эвтектической точки должна соответствовать температуре плавления магния, то есть 870 °С при 2 ГПа. В то же время экспериментально установленная температура образования расплава составляет 1300 °С.

Эти расхождения могут быть объяснены тем, что частички порошка магния, использованного для приготовления образцов, покрыты окисной пленкой  $MgO$ , которая разрушается при температурах около 1250 °С. Фаза  $MgO$  наблюдается во всех образцах, что свидетельствует об относитель-

ной инертности оксида магния при температурах до 1200 °С.

В образцах, синтезированных из магния и бора, взятых в различном соотношении (от 1:2 до 1:20 магния и бора), было обнаружено присутствие фаз  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ ,  $MgB_6$ ,  $MgB_{12}$  и  $MgB_{17}$ . Для образцов, синтезированных из магния и бора, взятых в соотношении, близком к стехиометрии  $MgB_2$ , характерно присутствие двух фаз — так называемой матричной фазы, состоящей из атомов  $Mg$ ,  $B$ ,  $O$  и включений со стехиометрией, близкой к  $MgB_{12}$ . Замечена позитивная зависимость плотности критического тока от концентрации таких включений.

Исследования закономерностей синтеза материалов на основе  $MgB_2$  в диапазоне температур 700—1000 °С показали, что с увеличением температуры синтеза количество включений  $MgB_{12}$  уменьшается. Оптимальной температурой синтеза сверхпроводящих материалов является 800 °С. Как правило, такие образцы имеют некоторое количество свободного магния и характеризуются высокими значениями поля необратимости. Наибольшие значения поля наблюдаются в интервале 10—35 К. Концентрация примесей  $MgO$  в таких материалах относительно невелика и не зависит от температуры синтеза.

Материалы, синтезированные из магния и бора в соотношении 1:12 при 1000 °С, содержат более 50 % фазы  $MgB_{12}$  (рис. 2). Материал обладает сверхпроводящими свойствами, что может быть объяснено как присутствием некоторого количества  $MgB_2$ , так и сверхпроводящими свойствами самой фазы  $MgB_{12}$ . Кроме основных фаз, в материале присутствует значительное количество  $MgO$ , включения которого в результате агломерации занимают относительно большой объем (рис. 3).

Во всем изученном диапазоне давлений и температур  $MgB_{12}$  является метастабильным соединением — механическая смесь  $MgB_7$  и  $MgB_{20}$  обладает меньшей свободной энергией Гиббса [7]. Тем не менее при давлении 2 ГПа и температурах 700—1000 °С  $MgB_{12}$  образуется в значительных количествах, что может быть объяснено остаточной системы в локальном минимуме свободной энергии по пути к глобальному минимуму.

Механические свойства  $MgB_{12}$  значительно отличаются от  $MgB_2$ . Например, нанотвердость при нагрузке 50 мН для  $MgB_{12}$  составляет 32.4 ГПа, тогда как для  $MgB_2$  — 17.4 ГПа, а для монокристалла сапфира — 27.3 ГПа. Микротвердость при

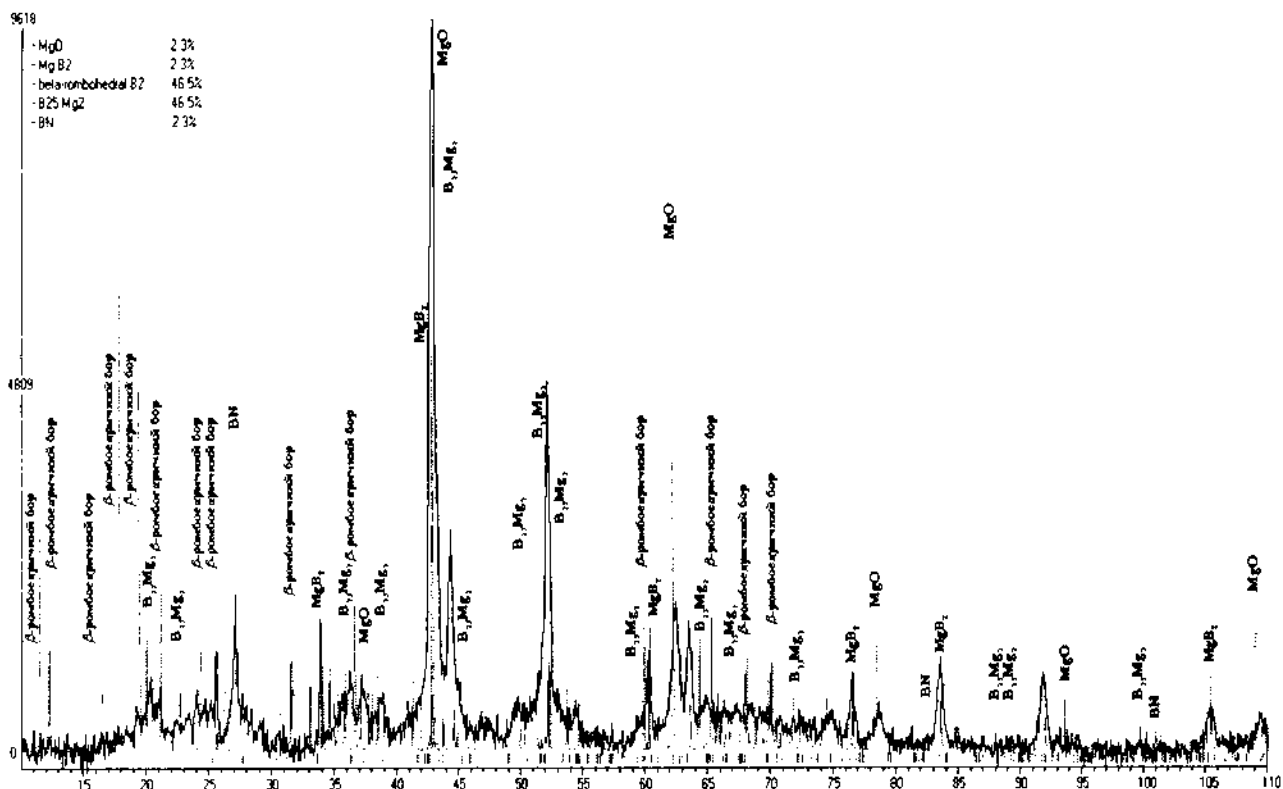


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца, синтезированного из смеси магния и бора (мольное соотношение 1:12) под давлением 2 ГПа при температуре 1200 °С в течение 1 ч.

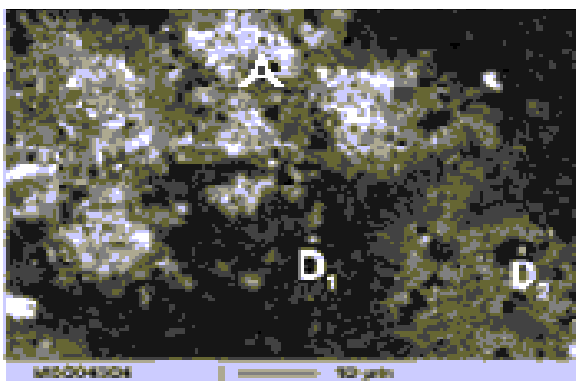


Рис. 3. Структура образца, синтезированного из смеси магния и бора (мольное соотношение 1:12) под давлением 4 ГПа при температуре 1000 °С в течение 1 ч, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Химический состав областей: А — в основном оксид магния; D<sub>1</sub> — 85 % В, 13 % Mg, 1.5 % О; D<sub>2</sub> — 86 % В, 13 % Mg, 1.5 % О.

нагрузке 4.9 Н для MgB<sub>12</sub> составляет 32 ГПа, тогда как для MgB<sub>2</sub> — 16.9 ГПа, а для монокристал-

ла сапфира — 25.1 ГПа. Модуль Юнга для MgB<sub>12</sub> равен 38514, тогда как для сапфира — 41622.

**ВЫВОДЫ.** Существуют стабильные твердые растворы кислорода в кристаллическом MgB<sub>2</sub>. Величина предельной растворимости достигает 7 % при температуре 1200 °С. Несмотря на термодинамическую метастабильность борид MgB<sub>12</sub> может быть синтезирован в результате взаимодействия магния и бора при давлении 2 ГПа. Наноразмерные включения высших боридов и оксиборидов с большой степенью вероятности могут быть центрами пиннинга, способствуя повышению плотности критического тока сверхпроводящего материала на основе MgB<sub>2</sub>.

**РЕЗЮМЕ.** Експериментально вивчено фазові рівноваги у потрійній системі Mg—MgO—В при тиску 2 ГПа з використанням методів термобаричної обробки і подальшого загартовування, рентгенівського аналізу і скануючої мікроскопії. Досліджено склад кисневмісних фаз, що утворюються в системі Mg—MgO—В за умов високих тисків і температур. Синтезовано матеріали із значним вмістом фази MgB<sub>12</sub> (більш ніж 50 % загаль-

ного об'єму), вивчено їх механічні властивості і надпровідні характеристики. Матеріали із значним вмістом фази  $MgB_{12}$  мають високі значення мікротвердості та модуля Юнга, співвідносні з характеристиками сапфіру. Надпровідні характеристики таких матеріалів близькі до характеристик  $MgB_2$ .

SUMMARY. The experimental research of the phase equilibria in triple system Mg—MgO—B under the pressure of 2 GPa was performed by using the methods of thermal processing and posterior hardening, X-ray analysis and scanning microscopy. The composition of oxygen based phases produced in the system Mg—MgO—B under high pressure and temperature has been investigated. The materials with significant maintenance of  $MgB_{12}$  phase (more than 50 % from total volume) were synthesized; their mechanical properties and superconductive characteristics were studied. The materials with significant maintenance of  $MgB_{12}$  are characterized by high value of microhardness

and of Young's modulus, which could be compared with the sapphire characteristics. Super-conductive characteristics of these materials are comparable with  $MgB_2$  characteristics.

1. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al. // *Nature*. -2001. -№ 6824. -P. 63—64.
2. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H. et al. // *Ibid.* -2001. -**411**. -P. 558.
3. Klie R.F., Idrobo J.C., Browning N.D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -**80**, № 21. -P. 3970—3972.
4. Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T. et al. // *J. Appl. Phys.* -2003. -**93**. -P. 6208—6215.
5. Prikhna T.A., Gawalek W., Savchuk Ya.M. et al. // *Physica C*. -2004. -**402**. -P. 223—233.
6. Туркевич В.З., Козырев А.В. // *Сверхтвердые материалы*. -2009. -№ 2. -С. 12—16.
7. Turkevich V.Z., Prikhna T.A., Kozurev A.V. // *High Pressure Res.* -2009. -**29**, № 1. -P. 87—92.

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

Поступила 27.05.2009