

В. З. Туркевич, А. В. Козырев (г. Киев)

**Термодинамический расчет диаграммы
плавкости системы Mg—MgO—В
при давлении 2 ГПа**

В рамках модельных представлений феноменологической термодинамики выполнен расчет фазовых равновесий с участием жидкой фазы в тройной системе Mg—MgO—В при давлении 2 ГПа. Диаграмма плавкости системы характеризуется наличием пяти невариантных четырехфазных равновесий, три из которых перитектические, а два — эвтектические. Область первичной кристаллизации диборида магния MgB_2 расположена вблизи двойной системы Mg—В и выклинивается по мере увеличения концентрации кислорода, уступая в точке перитектического равновесия $L + MgB_2 \rightleftharpoons MgO + MgB_4$ (1345 К, 68 % (ат.) В, 10 % (ат.) О) областям кристаллизации MgO и MgB_4 .

Ключевые слова: высокие давления, диаграмма состояния, бориды и оксид магния.

Открытие сверхпроводящих свойств диборида магния MgB_2 [1] усилило интерес к изучению системы Mg—В. После построения диаграммы состояния системы Mg—В при атмосферном давлении в работах [2, 3] диаграмма этой системы была рассчитана авторами [4, 5] при давлениях 4,5 и 2 ГПа с использованием экспериментальных данных о фазовых превращениях [6, 7].

Авторами [8] было показано, что уровень сверхпроводящих свойств MgB_2 в значительной мере зависит от фазового состава полученного материала. Синтез материалов на основе MgB_2 при высоком давлении позволяет повысить плотность материалов, улучшить их физико-механические характеристики. Использование давления, превышающего 2 ГПа, нецелесообразно, поскольку не приводит к существенному улучшению свойств материала, однако вызывает необходимость уменьшения размера образца и увеличение стоимости его изготовления. В [9, 10] изучено влияние содержания кислорода в стартовых материалах, используемых для синтеза MgB_2 , на образование кислородсодержащих фаз Mg—В—О, а также сверхпроводящие характеристики синтезированного материала. Авторы [11] в результате прецизионного изучения диборида магния методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) установили выделение по границам зерен MgB_2 наноразмерных (от 5 до 50 нм) зон, содержащих кислород, кристаллическая решетка которых когерентна по отношению к зернам диборида магния. После длительного отжига при высоких температурах эти выделения превращались в оксид магния MgO. Перечисленные факторы обуславливают актуальность построения фазовой диаграммы тройной системы Mg—В—MgO при высоком давлении.

В настоящей работе построена фазовая диаграмма системы Mg—В—MgO при давлении 2 ГПа путем расчета в рамках модельных представлений фено-

менологической термодинамики. Свободные энергии Гиббса фаз системы Mg—B—MgO при атмосферном давлении описаны с использованием данных о термодинамике фаз, опубликованных в [5, 12, 13]. Термодинамический потенциал жидкой фазы описан в приближении регулярных растворов без учета влияния тройного взаимодействия:

$$G^L = x_{\text{Mg}} {}^0G_{\text{Mg}}^L + x_{\text{B}} {}^0G_{\text{B}}^L + x_{\text{MgO}} {}^0G_{\text{MgO}}^L + RT(x_{\text{Mg}} \ln x_{\text{Mg}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} + x_{\text{MgO}} \ln x_{\text{MgO}}) + x_{\text{Mg}}x_{\text{B}}E_{\text{Mg,B}}^L + x_{\text{B}}x_{\text{MgO}}E_{\text{B,MgO}}^L + x_{\text{Mg}}x_{\text{MgO}}E_{\text{Mg,MgO}}^L,$$

где ${}^0G_{\text{Mg}}^L$, ${}^0G_{\text{B}}^L$, ${}^0G_{\text{MgO}}^L$ — мольные энергии Гиббса чистых магния, бора и оксида магния в жидком состоянии, взятые из [13]. Параметры взаимодействия двойных систем $E_{\text{Mg,B}}^L$, $E_{\text{B,MgO}}^L$, $E_{\text{Mg,MgO}}^L$ были приняты на основе данных [5, 12].

Кристаллические магний, бор, бориды MgB₄, MgB₇, MgB₂₀ и оксид магния MgO описаны как фазы постоянного состава. Выражения для их термодинамических потенциалов взяты из [3, 13].

Для описания свободной энергии Гиббса диборида магния MgB₂ использована модель, предполагающая образование твердого раствора Mg(B,O)₂, в котором атомы кислорода замещают атомы бора:

$$G_{\text{Mg(B,O)}_2} = x_{\text{MgB}_2} {}^0G_{\text{MgB}_2} + x_{\text{MgO}_2} {}^0G_{\text{MgO}_2} + RT(x_{\text{MgB}_2} \ln x_{\text{MgB}_2} + x_{\text{MgO}_2} \ln x_{\text{MgO}_2}),$$

где ${}^0G_{\text{MgO}_2}$ — изобарно-изотермический потенциал гипотетического оксида MgO₂ с кристаллической структурой MgB₂. Значение ${}^0G_{\text{MgO}_2} = {}^0G_{\text{MgB}_2} + 10300$ Дж/моль найдено путем решения обратной задачи по величине предельной растворимости кислорода в решетке диборида магния MgB_{1,95}O_{0,05} [11].

Высокие давления вызывают увеличение 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, выполненных в настоящей работе, значение мольного объема магния взято из [14]. Поскольку информация о величине коэффициента термического расширения и модуля сжатия жидкого бора в литературе отсутствует, принято допущение о равенстве этих величин для твердой и жидкой модификаций. В расчете использованы данные [15] для объемов твердого и жидкого бора при температуре плавления. Описание барического вклада в энергию Гиббса боридов MgB₂, MgB₄, MgB₇, MgB₂₀ и оксида MgO выполнено с таким же допущением. Величины объемов боридов включены в расчет на основе значений, сообщаемых в [16]. Для оксида магния использованы данные [12].

Объем жидкой фазы был рассчитан по формуле

$$V_m^L = [x_{\text{Mg}}V_{\text{Mg}}^L + x_{\text{B}}V_{\text{B}}^L + x_{\text{MgO}}V_{\text{MgO}}^L + \Delta V_{\text{Mg,B}}^{\text{mix}}x_{\text{Mg}}x_{\text{B}} + \Delta V_{\text{Mg,MgO}}^{\text{mix}}x_{\text{Mg}}x_{\text{MgO}} + \Delta V_{\text{MgO,B}}^{\text{mix}}x_{\text{MgO}}x_{\text{B}}]$$

при следующих значениях объема смешения: $\Delta V_{\text{Mg,B}}^{\text{mix}} = -9$ см³/(моль атомов) [5], $\Delta V_{\text{MgO,B}}^{\text{mix}} = 0$, $\Delta V_{\text{Mg,MgO}}^{\text{mix}} = 0$ [12].

Поверхность ликвидус с элементами поверхности солидус диаграммы состояния системы Mg—B—MgO при 2 ГПа, рассчитанная с учетом перечисленных допущений, представлена на рис. 1, а соответствующая схема реакций — на рис. 2. На рис. 3 приведена диаграмма состояния системы MgO—B, которая представляет собой соответствующий квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Mg—B—O.

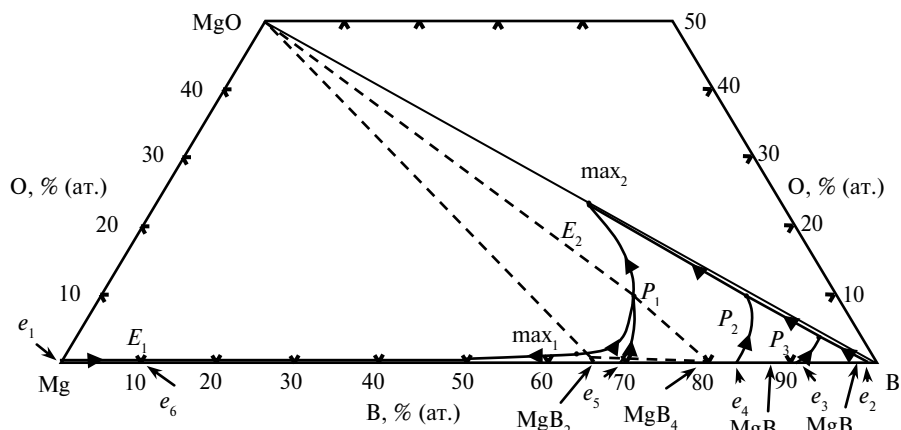


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидус диаграммы плавления системы Mg—B—MgO при 2 ГПа с элементами поверхности солидус (пунктирные линии).

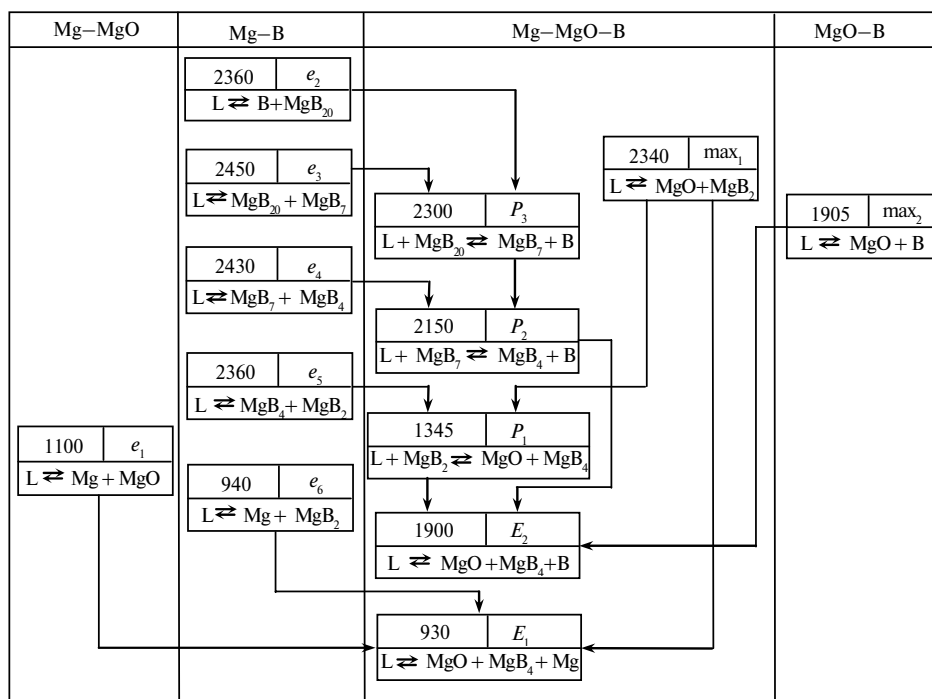


Рис. 2. Схема реакций в системе Mg—B—MgO при 2 ГПа.

Диаграмма системы Mg—B—MgO характеризуется наличием пяти невариантных четырехфазных равновесий, три из которых перитектические, а два — эвтектические. Наиболее высокотемпературными невариантными равно-

весиями являются трехфазные эвтектические $L \rightleftharpoons B + MgB_{20}$ (e_2 , 2360 К) и $L \rightleftharpoons MgB_{20} + MgB_7$ (e_3 , 2450 К) в двойной системе Mg—B. Выходящие из точек двойных эвтектик линии моновариантных равновесий пересекаются в точке наиболее высокотемпературного (2300 К) четырехфазного инвариантного перитектического равновесия $L + MgB_{20} \rightleftharpoons MgB_7 + B$ (P_3). По мере дальнейшего снижения температуры вдоль линий моновариантных равновесий стабилизируются четырехфазные перитектические равновесия $L + MgB_7 \rightleftharpoons MgB_4 + B$ (P_2 , 2150 К) и $L + MgB_2 \rightleftharpoons MgO + MgB_4$ (P_1 , 1345 К). При продвижении в концентрационном треугольнике от точки P_1 в сторону MgO вдоль моновариантной линии наблюдается снижение температуры до точки инвариантного эвтектического равновесия E_2 (1900 К): $L \rightleftharpoons MgO + MgB_4 + B$, после которой температура моновариантного равновесия повышается до максимума max_2 (1905 К): $L \rightleftharpoons MgO + B$, расположенного в квазибинарном сечении MgO—B.

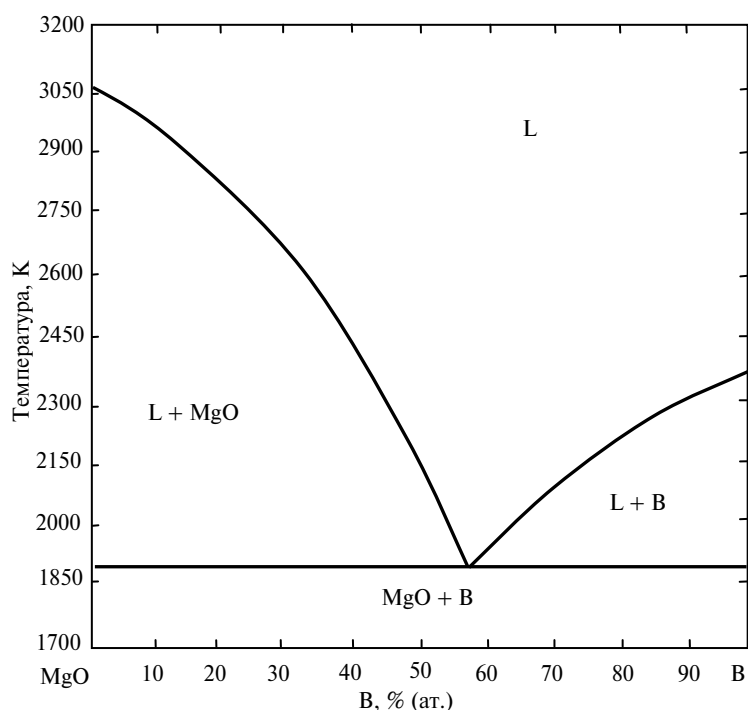


Рис. 3. Квазибинарный разрез MgO—B диаграммы плавкости системы Mg—B—O при 2 ГПа.

При продвижении в сторону магниевого угла от точки P_1 вдоль моновариантной линии температура проходит через максимум max_1 и затем снижается до точки инвариантного эвтектического равновесия E_1 : $L \rightleftharpoons MgO + MgB_4 + Mg$, температура которого 930 К и является минимальной температурой появления жидкой фазы в системе Mg—B—MgO. В этом равновесии, однако, не принимает участия диборид магния, что делает невозможным его кристаллизацию при столь низкой температуре. Область первичной кристаллизации диборида магния MgB_2 расположена вблизи двойной системы Mg—B и вы-

клинивается по мере увеличения концентрации кислорода, уступая в точке перитектического равновесия P_1 : $L + \text{MgB}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{MgB}_4$ (1345 К, 68 % (ат.) В, 10 % (ат.) О) областям кристаллизации MgO и MgB_4 . Минимальной температурой кристаллизации MgB_2 в системе Mg—В—MgO при 2 ГПа является 1345 К, поскольку именно при этой температуре (точка P_1 на рис. 1) стабилизируется равновесие расплава с диборидом магния. При меньших температурах MgB_2 может быть получен в результате твердофазного взаимодействия магния и бора.

1. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // Nature. — 2001. — N 6824. — P. 63—64.
2. Liu Z. K., Zhong Y., Schlom D. G. et al. Computational thermodynamic modeling of the Mg—B system // Calphad. — 2001. — 25, N 2. — P. 299—303.
3. Balducci G., Brutti S., Ciccioli A. et al. Thermodynamics of the intermediate phases in the Mg—B system // J. Phys. Chem. Solids. — 2005. — 66. — P. 292—297.
4. Туркевич В. З., Кулик О. Г., Иценко П. П. и др. Диаграмма состояния системы Mg—В при высоких давлениях // Сверхтв. материалы. — 2003. — № 1. — С. 9—14.
5. Туркевич В. З., Прихна Т. О., Козирев А. В. Диаграмма stanu системы Mg—В при тиску 2 ГПа // Физика и техника высоких давлений. — 2008. — 18, № 2. — С. 7—14.
6. Baranov A. N., Solozhenko V. L., Lathe C. et al. Synchrotron radiation study of MgB_2 formation under high pressure // Supercond. Sci. Technol. — 2003. — 16. — P. 1147—1151.
7. Karpinski J., Zhigadlo N. D., Katrych S. et al. Single crystals of MgB_2 : Synthesis, substitution and properties // Physica C. — 2007. — 456. — P. 3—13.
8. Prikhna T. A., Savchuk Ya. M., Sergienko N. V. et al. Synthesis and sintering of MgB_2 under high pressure // Proc. of High-Temperature Superconductors. Book Series: Ceramic Transactions. — 2003. — 140. — P. 365—374.
9. Prikhna T. A., Gawalek W., Savchuk Ya. M. et al. Peculiarities of high-pressure and hot-pressing manufacture of MgB_2 -based blocks with high critical currents for electrical machines // J. Physics: Conf. Series. — 2008. — 97. — P. 012022.
10. Prikhna T., Gawalek W., Savchuk Ya. et al. High pressure and hot-pressing manufactured magnesium diboride. Inclusions of higher borides as possible pinning centers in the material // J. Optoelectronics Adv. Mater. — 2008. — 10, N 5. — P. 1017—1020.
11. Liao X. Z., Serquis A., Zhu Y. T. et al. $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ precipitation in MgB_2 // J. Appl. Phys. — 2003. — 93, N 10. — P. 6208—6215.
12. Туркевич В. З., Козырев А. В., Назорный П. А. Диаграмма состояния системы Mg—O при 2 ГПа // Сверхтв. материалы. — 2008. — № 6. — С. 81—83.
13. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справ. изд-е. В 4 т. / Редкол.: В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман и др. — М.: Наука, 1981.
14. Игнатьева И. Ю., Барабан О. М., Легкая Т. Н. Изучение эволюции диаграммы состояния системы магний—углерод в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов // Сверхтв. материалы. — 1990. — № 5. — С. 3—7.
15. Цагарейшвили Г. В., Тавадзе Ф. Н. Полупроводниковый бор. — М.: Наука, 1978. — 78 с.
16. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия, Челябин. отд-ние, 1991. — 368 с.

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

Поступила 28.01.09