

# Письма в редакцию

---

УДК 541.1:546.46

**В. З. Туркевич, А. В. Козырев, П. А. Нагорный** (г. Киев)

## **Диаграмма состояния системы Mg—O при давлении 2 ГПа**

*Выполнен термодинамический расчет и экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе Mg—O, построена диаграмма состояния этой системы при давлении 2 ГПа. Система характеризуется наличием только одного эвтектического равновесия при 1100 К, в котором участвуют магний, оксид магния MgO и жидкая фаза.*

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, термодинамический расчет, фазовое равновесие, эвтектическое равновесие, жидкая фаза, энергия Гиббса.

Оксид магния MgO является важнейшим компонентом многих керамик, шлаков и минералов. Система Mg—O в качестве составляющей входит в многокомпонентные системы, используемые в промышленности, в том числе, в систему Mg—B—O, являющуюся физико-химической основой получения диборида магния MgB<sub>2</sub> как при атмосферном, так и при высоких давлениях.

Обзор экспериментальных данных по системе Mg—O дан в [1]. Термодинамическое описание этой системы, включая равновесия с газовой фазой и растворимость кислорода в жидком магнии, приведено в [2]. Единственным стабильным стехиометрическим соединением системы является оксид магния MgO, который плавится конгруэнтно при 3100 К (0,1 МПа).

Диаграмма состояния системы Mg—O при высоких давлениях не построена.

В настоящей работе выполнены термодинамический расчет диаграммы состояния системы Mg—O и экспериментальные исследования фазовых равновесий в этой системе при давлении 2 ГПа.

Для приготовления образцов были использованы магний (99,9 %) и оксид магния (99,5 %). Порошки оксида магния (с размером частиц 5—20 мкм) и магния (3—30 мкм) в необходимом соотношении помещали в ступку и смешивали в течение 10 мин в сухой камере в атмосфере аргона. Полученный порошок прессовали в таблетки.

Эксперименты при высоких давлениях выполняли в аппарате высокого давления типа “наковальни с углублением” [3]. Образцы отделяла от графитового нагревателя трубка из прессованного гексагонального нитрида бора.

© В. З. ТУРКЕВИЧ, А. В. КОЗЫРЕВ, П. А. НАГОРНЫЙ, 2008

Температуру в рабочей ячейке оценивали по определенному ранее соотношению между потребляемой электрической мощностью и термо-э.д.с. термомпары Pt/6 % Rh-Pt/30 % Rh. Давление определяли при комнатной температуре по фазовым превращениям в Bi, PbSe.

Структуру образцов, полученных при нагреве до 1000—1500 К под давлением 2 ГПа, исследовали методами оптической микроскопии и рентгеновского анализа.

Установлено, что при 2 ГПа в системе Mg—O протекает эвтектическая реакция  $L \rightleftharpoons Mg + MgO$ . Кроме магния и оксида магния MgO других кристаллических фаз в системе при давлении 2 ГПа не обнаружено. Компактные, пропитанные эвтектическим расплавом образцы были получены при 1520 К. При меньших температурах целостность образцов после извлечения из ячейки аппарата высокого давления не сохранялась.

Для расчета фазовых равновесий в системе Mg—O при атмосферном давлении использованы данные о термодинамике фаз, опубликованные в [2].

Высокие давления вызывают увеличение энергии Гиббса каждой фазы на величину  $\int_0^p V_m^\Phi dp$ , где  $V_m^\Phi$  — мольный объем фазы со структурой  $\Phi$ . Для расчетов, выполненных в настоящей работе, мольный объем магния и его зависимости от давления и температуры взяты из [4], а оксида магния — рассчитаны по данным [5]. Объем смешения для жидкой фазы принят равным нулю.

Диаграмма состояния системы Mg—O при 2 ГПа, рассчитанная с учетом перечисленных допущений, представлена на рисунке. Диаграмма характеризуется наличием эвтектического равновесия  $L \rightleftharpoons Mg + MgO$  при 1100 К (2 ГПа).

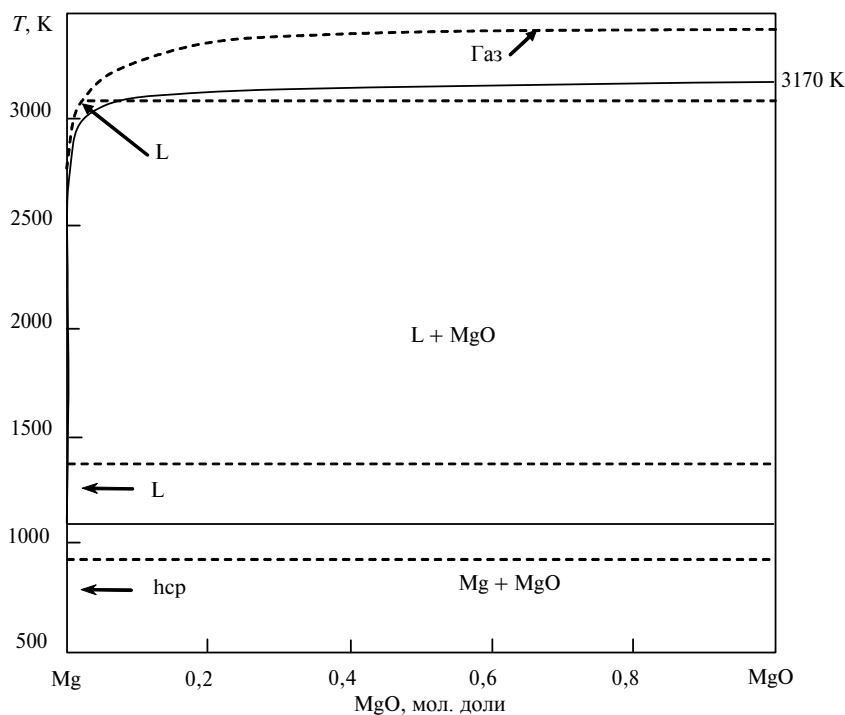


Диаграмма состояния системы Mg—O при 2 ГПа (сплошная линия) и при 0,1 МПа [2] (пунктир).

Обращает на себя внимание значительное расхождение рассчитанной эвтектической температуры и экспериментально установленной температуры получения компактных, пропитанных эвтектическим расплавом образцов — 420 К. Очевидно, что попытка увеличить рассчитанную температуру эвтектики за счет изменения объема смешения бесперспективна. Растворимость кислорода в магнии крайне мала, а значит, концентрация и температура эвтектической точки будут соответствовать плавлению чистого магния, т. е. 1100 К при 2 ГПа. Объяснение расхождения заключается, по-видимому, в том, что частички порошка магния, использованного для приготовления образцов, покрыты окисной пленкой MgO. Смачивание и пропитка порошка MgO будет наблюдаться только после разрушения целостности окисной пленки, которое и происходит при 1520 К.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра по гранту № 3665.

1. *Wriedt H. A.* The Mg—O (magnesium—oxygen) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* — 1987. — **8**, N 3. — P. 227—233.
2. *Hallstedt B.* The magnesium—oxygen system // *Calphad.* — 1993. — **17**, N 3. — P. 281—286.
3. *Pat. France 2122772.* Dispositif pour produire une haute press / A. V. Kolchin, V. I. Veprintsev, L. I. Klyachko et al. — Publ. 01.09.72.
4. *Игнатъева И. Ю., Барабаш О. М., Легкая Т. Н.* Изучение эволюции диаграммы состояния системы магний—углерод в зависимости от давления на основе термодинамический расчетов // *Сверхтв. материалы.* — 1990. — № 5. — С. 3—7.
5. *Zerr A., Boehler R.* Constraints on the melting temperature of the lower mantle from high-pressure experiments on MgO and magnesiowüstite // *Nature.* — 1994. — **371**. — P. 506—508.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступило 08.10.08