

О ТРОЙНОЙ ДИАГРАММЕ В-С-O

Ю. А. Соколовская, асп., В. И. Мостовой, м. н. с.,
И. М. Спиридонова, д. т. н., проф.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

Постановка и обсуждение проблемы. В последнее время стабильность карбида бора слабо исследуется, однако много внимания уделено получению композитов на его основе. В XX веке этой теме больше уделялось внимания.

В работе [1] исследовали устойчивость в кислороде карбида бора и были предложены химическим анализом структуры $B_{10}C_2$, $B_{12}C_5$, $B_{14}C_3$, $B_{11}C_2$, $B_{15}C_2$. Работа [2] интересна тем, что в ней установлено как степень раздробления, содержание свободного углерода и примеси влияет на окисление карбида бора, причем зернистость слабо влияет на скорость окисления. Также в [2] Г.В. Самсонов и Г.А. Меерсон отмечают, что окисление смеси карбида бора со свободным углеродом идет более интенсивно, чем окисления карбидного углерода и графита по отдельности. Очень интересны результаты работы [3] – сам карбид бора окисляется с $600^{\circ}C$, степень окисления зависит от содержания в нем общего углерода, а свободный углерод уменьшает его стойкость. Больше внимания было уделено в данных работах влиянию кислорода на карбид бора, а не был проведен анализ влияния добавок с различной степенью окисления на карбид бора в среде с малым содержанием кислорода. В обзоре литературы [4] содержатся довольно противоречивые сведения о карбиде бора: Клэрк и Херд объясняли высокое содержание бора в кристаллах бора образованием твердого раствора бора в карбиде бора, в тоже время Г.А. Меерсон и Г.В. Самсонов утверждают о способности карбида бора растворять углерод. Следует отметить, что при разложении карбида бора нагревом с активатором появляются в составах продуктов реакции свободный углерод и бор [5].

В работе [6] авторы обнаружили распад карбида бора $B_{13}C_2$ на карбид бора $B_{12}C_3$ и бор, а также утверждали, что фаза $B_{12}C_3$ – это фаза B_4C . Вопросы о построении точек диаграммы решали при анализе результатов прессования и отжига образцов. Современные методы термообработки позволяют проверить и улучшить диаграмму состояния карбида бора, причем выявляя новые фазы. По анализу диаграммы состояния можно определять условия восстановления химических соединений карбида бора. Одной двойной диаграммы недостаточно при анализе путей восстановления карбида бора. Существенную роль играет третий элемент, особенно при низких температурах нагрева.

Цель работы – построение среза при $1000^{\circ}C$ тройной фазовой диаграммы В-С-О с помощью термодинамического анализа возможных реакций в

этой системе, с участием фаз B_2O_3 , B_2O_2 , $B_{13}O_2$, CO , CO_2 , $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$.

Методика проведения исследований. Для построения среза при $1000^{\circ}C$ тройной фазовой диаграммы В-С-О были рассчитаны 34 значения изменения энергии Гиббса для 17 возможных реакций в данной системе с участием фаз $B_2O_3, B_2O_2, B_{13}O_2, CO, CO_2, B_{12}C_3, B_{13}C_2$. Также учитывалось, что бор, углерод и оксид бора могут находиться в кристаллическом и газовом состояниях.

Методика расчета изменения энергии Гиббса заключается в том, что:

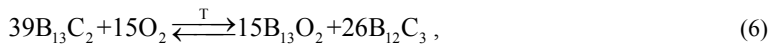
1. Из справочника по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [7] берем для веществ, входящих в реакции их энтальпию образования при $0K - \Delta_f H^0(0)$ и их приведенную энергию Гиббса $\Phi^0(T)$.

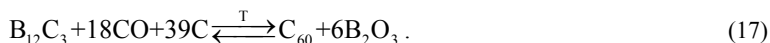
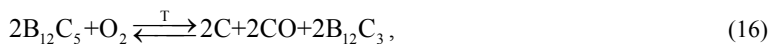
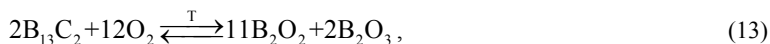
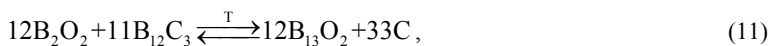
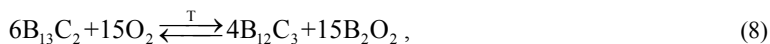
2. Находим для реакций $\Delta_f H^0(0)$, $\Delta_f \Phi^0(T)$.

3. Зная $\Delta_f \Phi^0(T)$, $\Delta_f H^0(0)$, находим изменение энергии Гиббса для реакции $\Delta_f G(T) = \Delta_f H^0(0) - T \times \Delta_f \Phi^0(T)$, при этом T – температура в К. Для расчетов были выбраны температуры 298, 1073, 1473, 2723К. Примечание: для расчета реакции с участием фуллерена C_{60} были использованы термодинамические данные из [8].

В вычислениях все вещества имеют 1 моль концентрации. Если $\Delta_f G(T) > 0$ – реакция идет в обратном направлении (реакция распада), если $\Delta_f G(T) < 0$ – реакция идет в прямом направлении (реакция образования), а если $\Delta_f G(T) = 0$ – левая и правая части реакции находятся в равновесии. Для удобства вычисления и построения графиков мы использовали Microsoft Excel 2007.

Результаты исследований и их обсуждение. Для расчета совместного существования возможных фаз в фазовой диаграмме В-С-О были использованы следующие реакции:





Если бор, углерод и оксид бора – в кристаллических состояниях, то при температуре 1273K(1000⁰C) идут реакции (2, 5, 6, 8, 13, 14). Реакция (2) также приведена как равновесная [6], данная реакция идет с образованием карбида бора B₁₂C₃ и выделением бора. Реакции (1, 4, 7, 9 – 12, 15, 16) могут происходить, если проводить дополнительный нагрев или использовать инертную среду. Необычны результаты для реакций (3) и (17): первая идет только после 1850K(1577⁰C), а вторая – не идет после 1000K(727⁰C), для нее более выгодны температуры до 1000K.

Результаты расчета 17 реакций для бора, углерода и оксида бора в газовом состоянии приведены на рис. 1 – 2, причем номера линий на графиках отвечают номерам реакций.

Если бор, углерод и оксид бора – в газовых состояниях (рис.1), то при температуре 1273K идут реакции (1 – 5, 7, 9, 10, 12, 14, 17). На рис.1 видно, что реакция (2) в данных условиях тоже возможна, как и в [6]. Реакция (16) идет только, если проводить дополнительный нагрев или использовать инертную среду. Реакции (6, 8, 11, 13, 15) на рис.2 дают необычные результаты: реакция (8) идет только после 2350K(2077⁰), (11) – до 1725K(1452⁰C), (15) – до 1300K(1027⁰C), (13) же идет до 1250K(977⁰C), (6) идет только выше 3000K(2727⁰C).

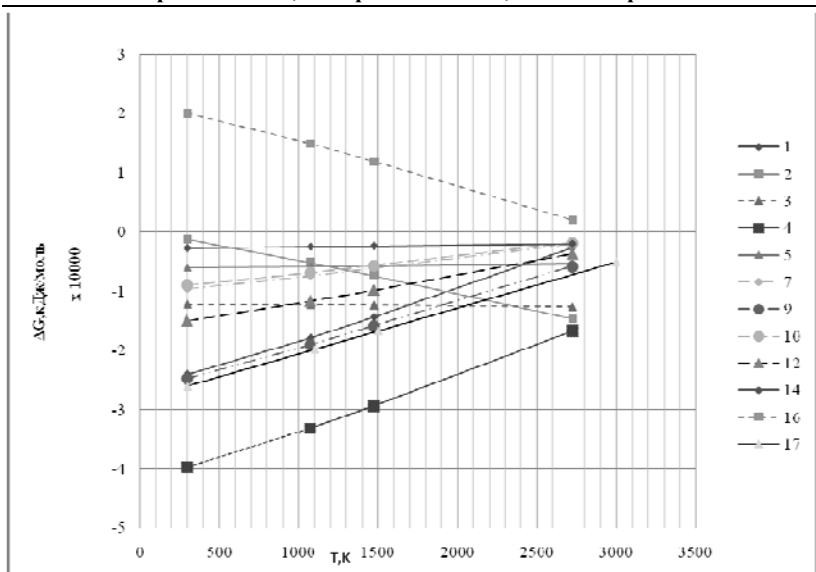


Рис. 1. Сравнение изменения энергии Гиббса для реакций (1 – 5, 7, 9, 10, 12, 14, 16, 17), при этом бор, углерод и оксид бора – в газовом состоянии.

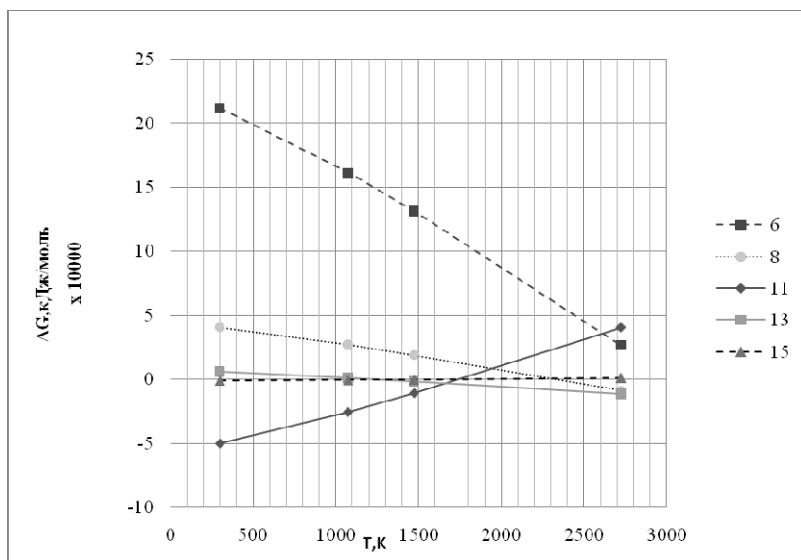


Рис. 2. Сравнение изменения энергии Гиббса для реакций (6, 8, 11, 13, 15), при этом бор, углерод и оксид бора – в газовом состоянии.

Таким образом, можно построить срез тройной фазовой диаграммы В-С-О при 1000°C на базе 17 реакций с помощью термодинамических расчетов. Для построения точек реакций на фазовой диаграмме находили значения атомных концентраций входящих в реакции компонент – бора, углерода и кислорода.

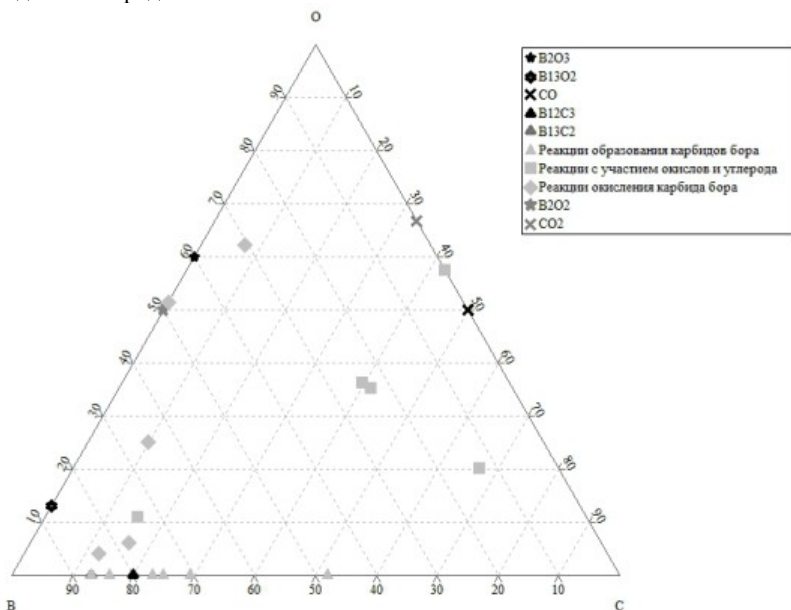


Рис. 3. Срез тройной фазовой диаграммы В-С-О при 1000°C .

На рисунке 3 если опустить перпендикуляры на стороны ВО, ВС, ОС, то можно найти условия протекания в данной системе реакции, а также концентрации В, С, О в %.

Как видно из анализа термодинамического среза тройной фазовой диаграммы В-С-О, существуют приемлемые условия для восстановления карбида бора в борном углу диаграммы и образования структур на основе углерода в молекулярном состоянии – в углеродном углу диаграммы. Также существуют условия восстановления карбида бора в областях существования низших окислов BO , CO . Как видно из уравнений реакций, наличие низших окислов при определенных термодинамических условиях позволяет предсказать возможность формирования многоатомных структур углерода замкнутой сферической или сфероидальной формы (углерода, находящегося в молекулярном состоянии) [9]. Такое восстановление возможно, если карбид бора проявляет свойства фрактальности.

Выводы

1. Установлены области совместного существования карбидов бора с окислами.
2. Подтверждена реакция восстановления карбида бора $B_{13}C_2$, ранее обсуждавшаяся в [6].
3. Проанализированы 17 реакций, которые дают картину фазовой диаграммы системы В-С-О.
4. Полученная фазовая диаграмма В-С-О показывает, что данной системе возможно образование структур углерода в молекулярном состоянии.

Использованная литература

1. Л.Е. Печентковская, Т.Н. Назарчук. Об устойчивости в кислороде соединений системы бор–углерод при высоких температурах // В сб.: Химические свойства и методы анализа тугоплавких соединений. Киев: Наукова Думка, 1969, с.26 – 32.
2. Г.А. Меерсон и Г.В. Самсонов. Определение содержания свободного углерода в карбиде бора // Заводская лаборатория, 1950, с.1423 – 1428.
3. Т.Н. Назарчук, Л.Н. Механошина. К вопросу о окисляемости карбида бора // Порошковая металлургия, 1964, №2, с.46 – 50.
4. Карбид бора / Кислый П.С., Кузенкова М.А., Бондарук Н.И., Грабчук Б.Л. – Киев: Наук. Думка, 1988.– 216 с.
5. Спиридонова И.М., Мостовой В.И., Соколовская Ю.А. Особенности проведения химико-термической обработки методом борирования в порошках // III міжнародна наукова конференція “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур” (Харків, 21-23 жовтня 2009), Збірник наукових праць, т.1. – с.76-80.
6. Г.С. Жданов, Г.А. Меерсон, Н.Н. Журавлев и Г.В. Самсонов. К вопросу о растворимости бора и углерода в карбиде бора $B_{12}C_3$ (B_4C) // Журнал неорганической химии, 1954, т. XXVIII, вып.6, с.1076 – 1082.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978-1982, т. 1-4.
8. В.В. Дикий, Г.Я. Кабо. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии, 2000, т. 69, № 2, с. 107 – 117.
9. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода// Успехи физических наук, 1995, т. 165, № 9, с. 977 – 1009.