

УДК 541.123.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ В БИНАРНЫХ БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ*

А.Б. МЕШАЛКИН

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Работа посвящена исследованию фазовых превращений в двойных боратных системах вибрационным методом фазового анализа и расчету термодинамических свойств расплавов. Проведены измерения в системах: $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, и $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Уточнены температуры и тип плавления соединений данных систем. Показано, что состав кристаллизующихся фаз и соединений в этих системах зависит от термической предыстории образцов. Для всех систем проведена оценка вязкости расплавов, для бинарных систем в приближении субрегулярного раствора рассчитаны термические свойства расплавов и энтальпии плавления конгруэнтно плавящихся соединений. Показано, что для этих систем существует корреляция между степенью диссоциации соединения в точке плавления и переохлаждением расплава соединения до начала спонтанной кристаллизации. Предложена модель, объясняющая эту корреляцию.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение щелочно-боратных систем связано с их использованием в качестве составляющих для синтеза стекол и керамик, как флюсов для выращивания тугоплавких монокристаллов [1, 2], а также существованием в этих системах технически важных соединений, монокристаллы которых используются в лазерной технике. Например, метаборат бария (β -фаза), а также трибораты лития и цезия используются для преобразования когерентного излучения в ультрафиолетовую область [3]. В то же время, исследование фазовых диаграмм позволяет не только определять интервал температур и состав для выращивания монокристаллов, но также и оценивать применимость теорий, описывающих свойства смесей [4].

Но исследование фазовых равновесий с помощью таких традиционных методов измерения, как термический анализ, в боратных системах, склонных к сильному переохлаждению и стеклованию, затруднено, а при малых тепловых эффектах при кристаллизации и плавлении иногда и практически невозможно. Поэтому имеющиеся литературные данные зачастую очень противоречивы, и для большинства боратных систем нет совпадающих данных даже о составе соединений, существующих в этих системах [1, 2], не говоря уже о типе плавления соединений и температурах невариантных равновесий. При этом необходимо отметить, что информация о температуре ликвидуса приводится обычно в виде графиков малого масштаба (T - x диаграммы), что не позволяет использовать существующие данные для термодинамических расчетов и создания современных баз данных.

* Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (интеграционные проекты № 49 и 155) и РФФИ (гранты № 96-02-19251 и 01-02-16930).

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение фазовых превращений исследуемой системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа (ВФА, см. [5 – 7]) и метод термического анализа.

Важнейшим достоинством метода ВФА является возможность однозначной интерпретации виброграммы, т. е. зависимости амплитуды вынужденных колебаний зонда от температуры образца (при постоянной по амплитуде возбуждающей силе). Если образец находится в твердом состоянии (или доля твердой фазы в нем велика), — колебания зонда отсутствуют. Если образец полностью расплавлен, то амплитуда колебаний зонда в расплаве будет определяться вязкостью и плотностью среды. Эту амплитуду колебаний назовем номинальной при определенной температуре. Когда образец находится в жидко-твердом состоянии, амплитуда колебаний всегда будет меньше номинальной. В ВФА имеется также возможность однозначно отличить конгруэнтное плавление соединения от растворения твердой фазы в жидкой. Поскольку в первом случае плавление происходит в так называемой точке, то и температура, при которой возникают колебания зонда, практически совпадает (обычно в пределах долей градуса) с температурой, при которой амплитуда колебаний достигает номинального значения. Естественно, что во всех опытах по определению температуры ликвидуса или плавления кристаллов скорость нагрева образца устанавливается настолько малой, чтобы достигалось термодинамическое равновесие между жидкостью и твердой фазой. Метод ВФА позволяет при необходимости в процессе эксперимента извлекать зонд из образца и таким образом однозначно определять не только наличие кристаллов при заданной температуре, но и их состав (путем последующей идентификации извлеченных кристаллов). Таким образом, метод ВФА позволяет отличить переход жидкость — твердое от всех остальных фазовых превращений и определить вид, характер такого фазового перехода. Высокая точность метода ВФА при определении температуры ликвидуса признана в литературе, см., например [8].

Для приготовления образцов боратных систем использовали карбонаты щелочных металлов, карбонат бария и борную кислоту квалификации ОСЧ. Взвешивание исходных компонентов производилось на аналитических весах с точностью до 1 мг. Образец после тщательного перемешивания нагревался до температуры 250±300 °С, выдерживался так около 2 часов (большая часть воды испарялась) и затем нагревался до температуры 800±900 °С (при этом происходило удаление углекислого газа). Образец выдерживался при этой температуре в течение часа, затем медленно охлаждался до комнатной температуры, попутно происходила полная кристаллизация и удаление остатков влаги и углекислого газа. После полного охлаждения тигель с образцом перемещался в измерительную установку с печью сопротивления диаметрами: внешним — 400 мм, внутренним — 55 мм и высотой 600 мм для проведения исследований. В измерительной ячейке использовался платиновый тигель диаметром 45 мм и высотой 50 мм. Объем расплава составлял ~ 40 см³. Для предотвращения ликвационных эффектов образец после плавления перемешивался путем барботаж воздуха. Перемешивание в исследованных боратных системах проводилось после каждого цикла кристаллизация — плавление, и, при необходимости, во время плавления — для установления концентрационного равновесия в образце.

Определение температур невариантных равновесий и начала кристаллизации производилось при скорости охлаждения и нагрева образца $v = 5$ °С/мин, перегреве над линией ликвидуса $\Delta T = T_{\text{MAX}} - T_L = 100$ °С и выдержке при максимальной температуре расплава 20 мин. Эти условия проведения опыта были приняты

в качестве стандартных. После 1–2-х циклов нагрева — охлаждения при таких условиях и определения температуры ликвидуса (T_L) с точностью ± 10 °С методом ВФА, проводился опыт с медленным нагревом и охлаждением со скоростью до $v = 0,05 \pm 0,1$ °С/мин, и методом ВФА точно определялась температура ликвидуса. При необходимости выпавшая на зонд (чувствительный элемент установки для проведения фазового анализа вибрационным методом) твердая фаза извлекалась для последующего анализа и исследования.

Погрешность определения температуры ликвидуса с учетом температурных градиентов в расплаве и неточностей состава исследуемых образцов в основном не превышала ± 4 °С, погрешность определения температуры плавления соединений — ± 2 °С [7]. Измерительные платиновые–платиновые термопары были проградуированы в Институте метрологии (г. Новосибирск).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты исследований в изученных системах приведены на рис. 1–12. Ниже будут рассмотрены особенности образования фаз и соединений в этих системах и на некоторых примерах показано влияние термовременных условий проведения опыта на кристаллизацию стабильных и метастабильных фаз, существующих в данных системах.

2.1. Система оксид лития — оксид бора

Получены прецизионные данные о температуре ликвидуса на 25 составах данной системы в интервале концентраций от 48 до 83 мол. % B_2O_3 (см. рис. 1) [9, 10]. Определены температуры невариантных превращений. Экспериментально установлено существование линий ликвидуса в метастабильных областях диаграммы состояния; установлено продолжение линий ликвидуса из области устойчивых состояний в область выше температур перитектических превращений. Показано, что перитектически плавящиеся соединения $Li_3B_5O_{12}$ (триборат лития) и $Li_3B_7O_{12}$ в определенных условиях могут плавиться конгруэнтно (см. рис. 1). Температуры конгруэнтного плавления этих соединений равны 850 °С и 894 °С соответственно. Впервые установлено существование соединения $2Li_2O \cdot 3B_2O_3$, устойчивого в узком температурном диапазоне.

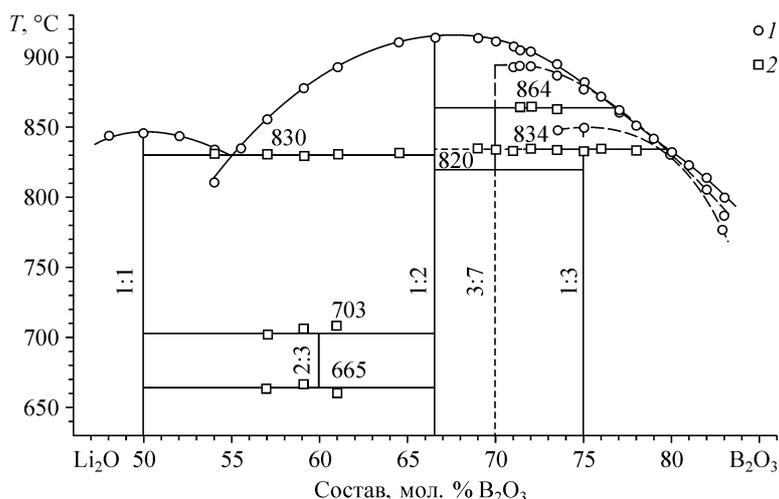


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Li_2O-B_2O_3$.

Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

Рассмотрим на нескольких примерах, каким образом можно получить в эксперименте конгруэнтное плавление для перитектически плавящихся соединений.

Так, например, чтобы соединение $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ расплавилось конгруэнтно, необходимо осуществить следующую процедуру: образец этого состава (или близкого по концентрации) нужно нагреть до $950 \div 1000$ °С и затем после выдержки в течение примерно 10 минут охладить со скоростью 5 град/мин до температуры $800 \div 810$ °С. После кристаллизации (при таких условиях обычно кристаллизуется соединение $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$) производится нагрев образца до ≈ 860 °С, при которой образец выдерживается около 30 мин. Тогда при последующем нагреве со скоростью $2 \div 5$ град/мин перитектической реакции разложения соединения $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ не произойдет и образец расплавится при 894 °С, что соответствует температуре конгруэнтного плавления соединения $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$. Если же выполнить цикл нагрева — охлаждения по стандартной схеме (описанной выше, см. раздел “Методика исследования”), то при $T_{p1} = 864$ °С в процессе нагрева будет идти перитектическая реакция и плавление закончится при температуре 905 °С, соответствующей ликвидусу соединения $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Для конгруэнтного плавления соединения LiB_3O_5 необходимо нагреть образец этого состава до $1000 \div 1050$ °С и затем, после выдержки ≈ 10 минут, охладить со скоростью 5 град/мин до $600 \div 650$ °С. После кристаллизации образец нагревается до $800 \div 820$ °С (немного ниже температуры перитектического превращения) и выдерживается при этой температуре около 20 минут. Тогда при последующем нагреве со скоростью $5 \div 6$ град/мин перитектической реакции разложения соединения LiB_3O_5 не произойдет и образец расплавится при температуре 850 °С, соответствующей температуре конгруэнтного плавления соединения LiB_3O_5 . Если выполнить цикл нагрева-охлаждения по стандартной схеме, то при нагреве произойдет перитектическая реакция при $T_{p2} = 834$ °С и плавление закончится при 882 °С, которые соответствуют ликвидусу соединения $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Если же цикл нагрева-охлаждения выполнить по стандартной схеме, но не допускать охлаждения образца во время цикла ниже 500 °С, то при последующем нагреве произойдет перитектическая реакция при $T_{p2} = 834$ °С, но плавление закончится при 876 °С, что соответствует ликвидусу соединения $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$.

2.2. Система оксид натрия — оксид бора

Фазовые равновесия были исследованы на 41 составе данной системы в интервале концентраций от 48 до 84 мол. % B_2O_3 (см. рис. 2) [11]. Уточнены

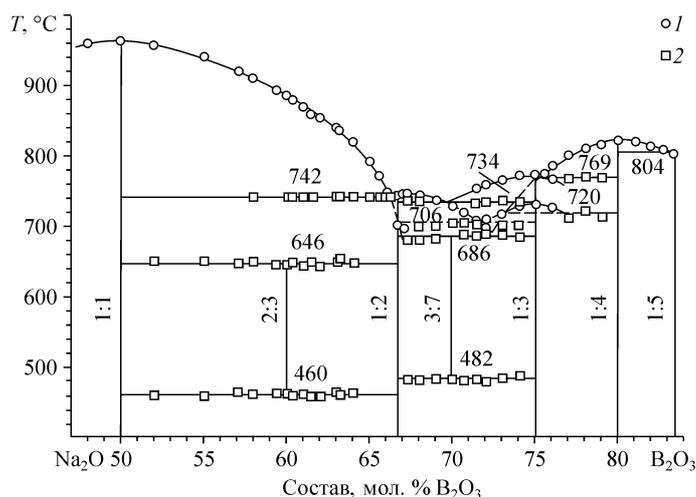


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

температуры и тип плавления соединений данной системы. Показано, что состав кристаллизующихся фаз и соединений зависит от термической предыстории образцов. Подтверждено существование в узком температурном интервале соединений $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$.

Диборат натрия, α -фаза, согласно измерениям, имеет ликвидус с максимумом, смещенным в область составов, богатых оксидом бора, координата максимума соответствует $\sim 67,3$ мол. % B_2O_3 при 747°C (см. рис. 2). Высокотемпературная α -фаза трибората натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$), по настоящим данным, плавится конгруэнтно при 773°C , как и в [12, 13], что отличается от работ [14, 15] о перитектическом плавлении этого соединения при 766 и 765°C соответственно. В работах [12, 13] использовались достаточно массивные образцы, что и могло привести к результатам, схожим с настоящими данными.

Низкотемпературная β -фаза трибората натрия плавится метастабильно конгруэнтно при 732°C , и может расплавиться метастабильно перитектически с распадом на тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$) и жидкость, содержащую ~ 73 мол. % оксида бора (см. рис. 2) при температуре 722°C . Этот результат достаточно хорошо соответствует [13, 15] о метастабильном конгруэнтном плавлении низкотемпературной β -фазы трибората натрия. Для пентабората натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$) в настоящей работе установлено плавление в промежуточной точке при 804°C (см. рис. 2), что отличается от данных [15] о перитектическом плавлении этого соединения при 785°C .

2.3. Система оксид калия — оксид бора

Получены прецизионные данные о температуре ликвидуса на 41 составе данной системы в интервале концентраций от 48 до 84 мол. % B_2O_3 (см. рис. 3) [16]. Определены температуры неинвариантных превращений в системе. Уточнены температуры плавления соединений. Подтверждено, что конгруэнтно плавящееся при 770°C соединение, кристаллизующееся на составах около 80 мол. % B_2O_3 , имеет формулу $5\text{K}_2\text{O}\cdot 19\text{B}_2\text{O}_3$. В узкой области температур обнаружено существование соединений $2\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Установлено, что перитектически плавящееся соединение трибората калия ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) при определенных условиях может быть метастабильно расплавлено конгруэнтно.

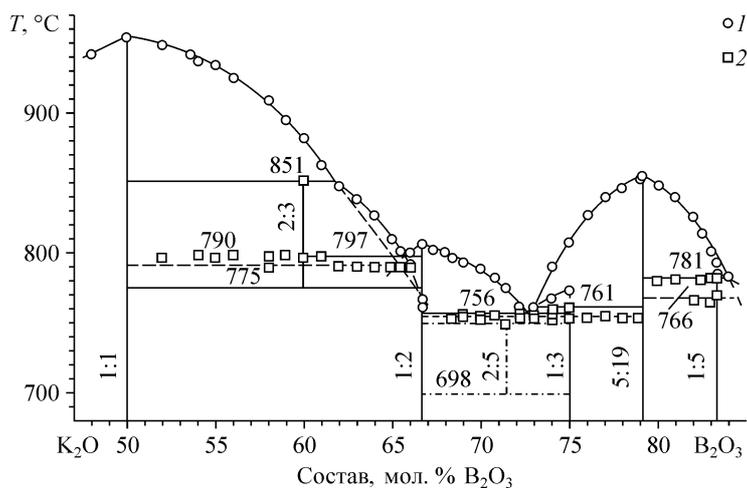


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$.

Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

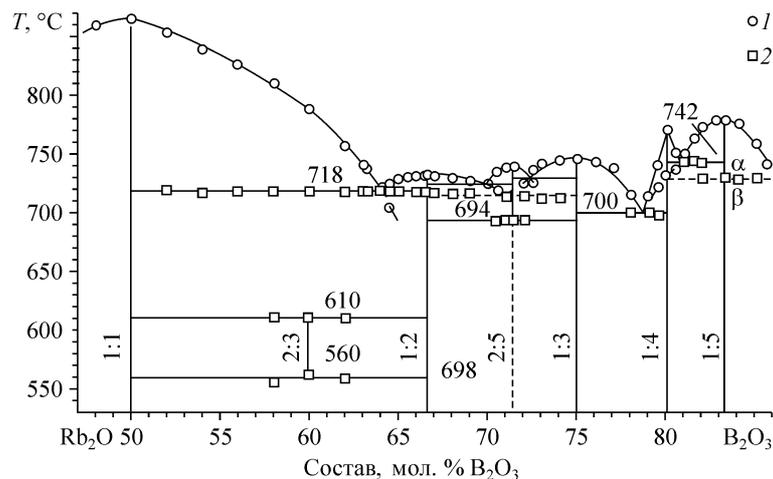


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.
Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

2.4. Система оксид рубидия — оксид бора

Получены прецизионные данные о температуре ликвидуса на 40 составах данной системы в интервале концентраций от 50 до 83,33 мол. % B_2O_3 (см. рис. 4) [17]. Определены температуры невариантных превращений в системе. Уточнены температуры плавления соединений. Установлено, что соединение $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ плавится конгруэнтно при 770 °С. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании в исследуемой системе соединений $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, устойчивых в узкой области температур. Соединение $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ образуется в твердой фазе при температуре 693 °С и плавится конгруэнтно при 740 °С. Существование соединения между диборатом и триборатом рубидия было подтверждено высокотемпературным рентгенофазовым анализом [18], по данным которого соединение имеет состав $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ и плавится перитектически. Соединение $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ образуется в твердой фазе при температуре 560 °С и разлагается при 610 °С. Установлено, что и низкотемпературные и высокотемпературные фазы соединений $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ плавятся конгруэнтно.

2.5. Система оксид цезия — оксид бора

Получены прецизионные данные о температуре ликвидуса на 40 составах данной системы в интервале концентраций от 47,7 до 85,5 мол. % B_2O_3 (см. рис. 5) [10, 19]. Определены температуры невариантных превращений в системе. Уточнены температуры плавления соединений. Установлено, что диборат цезия ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) плавится конгруэнтно при 685 °С. Обнаружено существование в узкой области температур нового, не описанного ранее в литературе, химического соединения $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$, которое образуется в твердой фазе из дибората и трибората цезия с последующим разложением при нагревании на эти же соединения. Существование соединения было подтверждено высокотемпературным рентгенофазовым анализом [20].

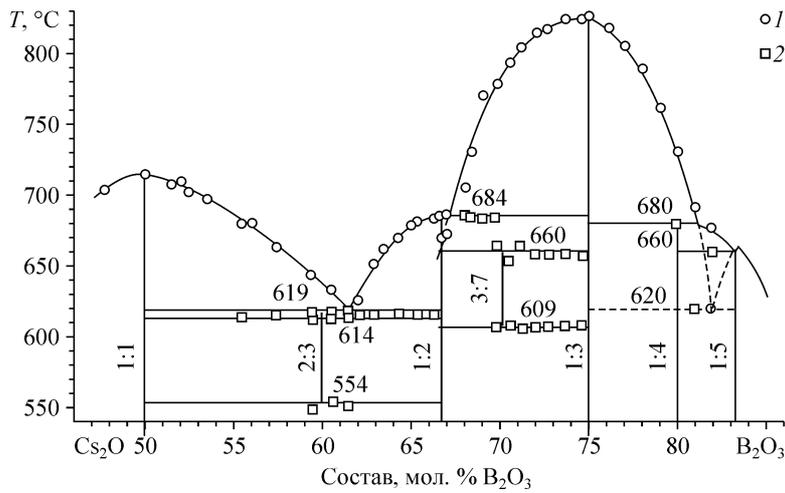


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.
Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

2.6. Система оксид бария — оксид бора

Фазовые равновесия в двойной системе оксид бария — оксид бора исследованы на 31 составе в интервале концентраций от 31 до 67 мол. % B_2O_3 (см. рис. 6) [21]. Уточнены температуры и тип плавления соединений данной системы. Обнаружено существование нового соединения $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, плавящегося перитектически и имеющего нижнюю границу температурной устойчивости, а также еще одной метастабильной фазы у соединения $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, которая плавится конгруэнтно; кристаллические фазы были изучены методом рентгенофазового анализа. Показано, что состав кристаллизующихся фаз и соединений в данной системе зависит от термической предыстории образцов.

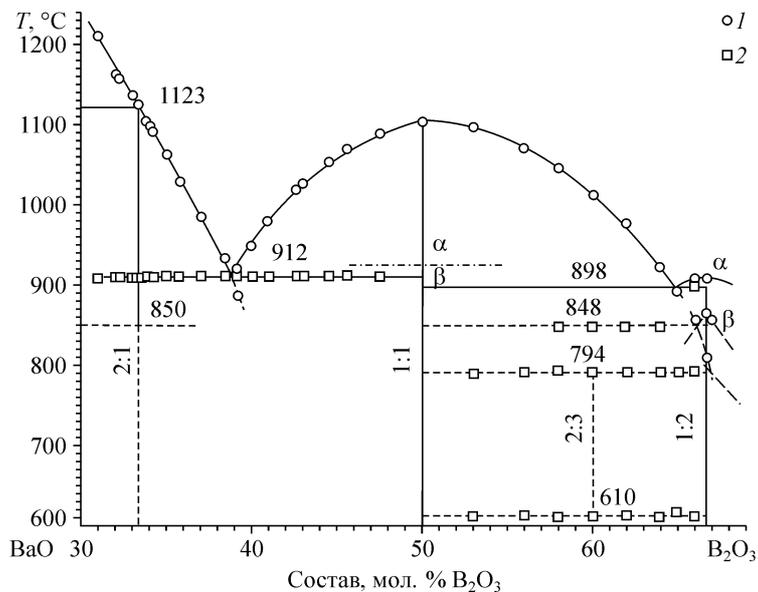


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$.
Данные, полученные методами ВФА (1), ТА (2).

3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Термодинамические свойства фаз можно однозначно рассчитать аналитически из данных о фазовой диаграмме, только привлекая дополнительный объем данных, например о термодинамических функциях для соединений этой системы [4]. Но экспериментальные данные о термодинамических свойствах фаз в зависимости от параметров состояния, как правило, весьма ограничены и недостаточно надежны. В то же время по данным о фазовых равновесиях в бинарных системах можно рассчитать термодинамические свойства фаз, но такая задача является некорректно поставленной обратной задачей. Причем термодинамическая некорректность является детерминированной, связанной с априорным незнанием истинной модели раствора и, соответственно, неоднозначностью решения, и не может быть преодолена в принципе без введения дополнительной термодинамической информации. Математическая неопределенность, согласно [4], является стохастической и может быть преодолена при достаточно большом массиве и точности входных величин введением дополнительных данных относительно решения [4]. Поэтому, имея достаточно точные значения температуры ликвидуса соединений, существующих в системе, и применяя для описания термодинамических свойств достаточно простые, но обоснованные модели раствора, можно извлечь практически важные данные, такие, например, как энтальпия плавления конгруэнтно плавящихся соединений.

Расчеты проводились по уравнениям, предложенным в монографии [4]. Использовалась предложенная в [4] запись уравнений для температуры ликвидуса соединения $A_m B_n$ с узкой областью гомогенности, в приближении идеального, регулярного и субрегулярного растворов, т. к. эти формулы удобны для проведения расчетов.

В рамках модели идеального раствора избыточный изобарно-изотермический потенциал $g^E = 0$ и температуру ликвидуса T_L соединения $A_m B_n$ с узкой областью гомогенности можно описать следующей формулой:

$$T_L = \frac{\Delta H_{m,A_m B_n}^0}{\Delta S_{m,A_m B_n}^0 - R \ln \left[(1-x_2^L)^m (x_2^L)^n (m+n)^{m+n} / m^m n^n \right]}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{m,A_m B_n}^0$ — энтальпия плавления соединения, $A_m B_n$, $\Delta S_{m,A_m B_n}^0 = \Delta H_{m,A_m B_n}^0 / T_{m,A_m B_n}^0$ — энтропия плавления соединения $T_{m,A_m B_n}^0$ — температура плавления соединения, x_2^L — мольная доля компонента B , R — универсальная газовая постоянная.

В приближении модели регулярного раствора, основанной на представлении о независимости энергии системы от характера атомного (молекулярного) распределения и учитывающей только различие в энергиях взаимодействия одноименных и разноименных атомов, являющихся ближайшими соседями, избыточный изобарно-изотермический потенциал определяется простым выражением [4]

$$g^E = \omega(1-x_2)x_2, \quad (2)$$

где ω — параметр (энергия взаимообмена), не зависящий от температуры и концентрации и рассчитывающийся из опытных данных. Тогда уравнение для температуры ликвидуса соединения $A_m B_n$ с узкой областью гомогенности в этом приближении имеет вид

$$T_L = \frac{\Delta H_{m,A_mB_n}^0 + \omega(m+n)(x_2^L - n/(m+n))^2}{\Delta S_{m,A_mB_n}^0 - R \ln \left[(1-x_2^L)^m (x_2^L)^n (m+n)^{m+n} / m^m n^n \right]}. \quad (3)$$

Зависимость энергии взаимообмена от состава раствора можно учесть с помощью модели субрегулярного раствора. В ней предполагается, что энергия взаимообмена линейно зависит от состава, а энтропия смешения совпадает с идеальной. Избыточный изобарно-изотермический потенциал определяется простым выражением:

$$g^E = x_2(1-x_2)(\omega_0 + \omega_1 x_2), \quad (4)$$

где ω_0 и ω_1 — параметры, которые рассчитываются из опытных данных. Тогда уравнение для температуры ликвидуса соединения A_mB_n с узкой областью гомогенности, в приближении субрегулярного раствора имеет вид [4]:

$$T_L = \frac{\Delta H_{m,A_mB_n}^0 + \omega_0(m+n)(x_2^L - n/(m+n))^2}{\Delta S_{m,A_mB_n}^0 - R \ln \left[(1-x_2^L)^m (x_2^L)^n (m+n)^{m+n} / m^m n^n \right]} + \frac{\omega_1 \left[m(x_2^L)^2(2x_2^L - 1) + 2nx_2^L(1-x_2^L)^2 - mn^2/(m+n)^2 \right]}{\Delta S_{m,A_mB_n}^0 - R \ln \left[(1-x_2^L)^m (x_2^L)^n (m+n)^{m+n} / m^m n^n \right]}. \quad (5)$$

Использовался следующий алгоритм: сначала проводился расчет в приближении модели идеального раствора, полученные данные об энтальпии плавления соединений принимались в качестве начальных значений для модели регулярного раствора, и эти данные являлись исходными для расчета в модели субрегулярного раствора. На рис. 7 приведено сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в приближении идеального, регулярного и субрегулярного растворов с настоящими экспериментальными данными. Как видно на этих рисунках, применение модели субрегулярного раствора дает описание экспериментальных данных о температуре ликвидуса системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ почти в пределах погрешности эксперимента.

Полученные в расчетах значения энтальпии плавления метабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$) достаточно хорошо совпадают с литературными экспериментальными данными (67,8 кДж/моль [22]) только для модели субрегулярного раствора, что говорит о достаточно корректном воспроизведении термодинамических данных (табл. 1).

Для всех других боратных систем получены схожие результаты, поэтому ниже приведены данные расчетов для этих систем только для модели субрегулярного раствора (рис. 8 – 12). Полученные в наших расчетах значения ΔH , ω_0 и ω_1 для щелочно-боратных систем приведены в табл. 2.

Из приведенных рисунков 7, с – 11 видно, что при возрастании атомного номера щелочного элемента описание фазовой диаграммы при помощи выбранной модели субрегулярного раствора ухудшается. Это, скорее всего, можно объяснить тем, что в ряду $\text{Li} \dots \text{Cs}$ сила взаимодействия, приходящаяся на одну связь $\text{Me} - \text{O}$, уменьшается. В то же время, из-за увеличения размеров иона щелочного металла повышается координационное число металла в боратах [23 – 25], что приводит

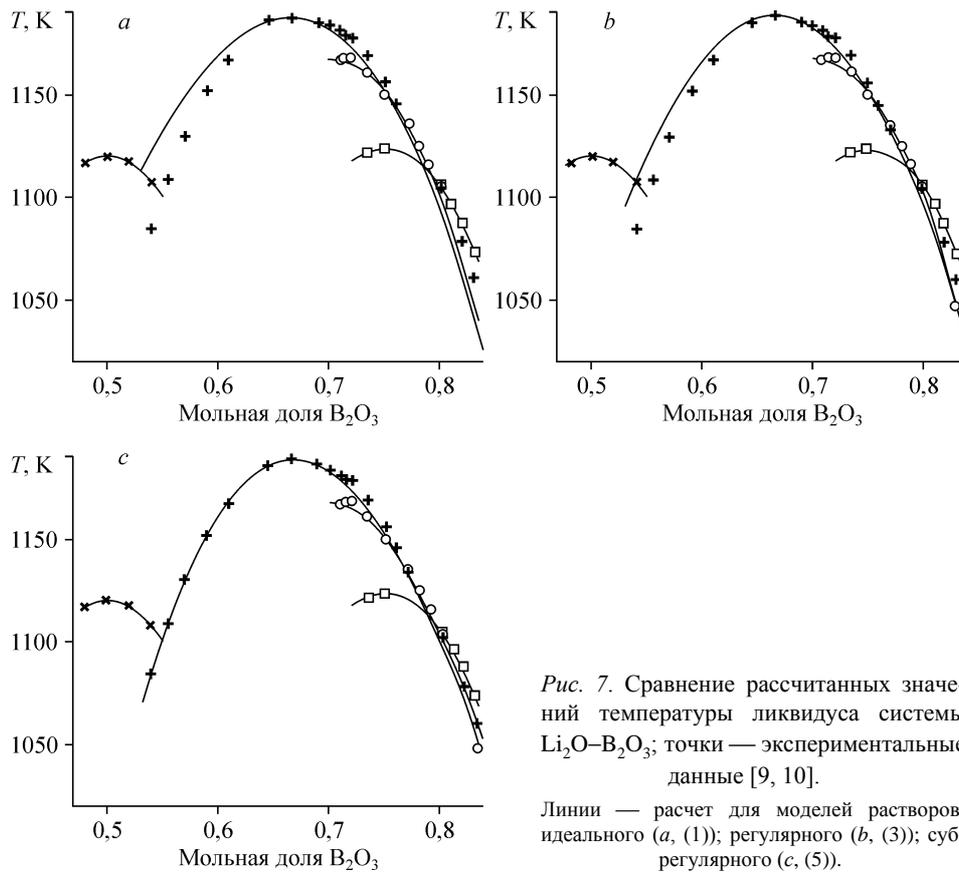


Рис. 7. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $Li_2O-B_2O_3$; точки — экспериментальные данные [9, 10].
Линии — расчет для моделей растворов: идеального (а, (1)); регулярного (b, (3)); суб-регулярного (с, (5)).

к большому тепловыделению в экзотермических реакциях между оксидом щелочного металла и оксидом бора. Поэтому для расчета бинарных боратных систем с оксидами рубидия и цезия для более точного описания фазовых равновесий необходимо привлечение сложных моделей раствора, что приводит к необходимости использования более полных знаний о физико-химических свойствах изучаемых систем.

Отметим также, что в системах $Li_2O-B_2O_3$ и $Na_2O-B_2O_3$ не потребовалось привлекать никаких дополнительных термодинамических данных при расчетах, а полученные значения для избыточного изобарно-изотермического потенциала g^E расплава достаточно хорошо совпадают с рассчитанными величинами из данных об активности компонентов в расплаве этих систем [23 – 24]. А для систем $K_2O-B_2O_3$, $Rb_2O-B_2O_3$ и $Cs_2O-B_2O_3$ точности описания температуры ликвидуса соединений, существующих в этих системах, не было достаточно для получения

Таблица 1
Расчетные значения энтальпий плавления соединений и энергии взаимобмена в растворе–расплаве для системы оксид лития–оксид бора

| | $\Delta H_{m, A_n B_n}^{id}$, кДж/моль | $\Delta H_{m, A_n B_n}^{reg}$, кДж/моль | ω , кДж/моль | $\Delta H_{m, A_n B_n}^{subreg}$, кДж/моль | ω_0 , кДж/моль | ω_1 , кДж/моль |
|--------------------|--|---|------------------------|--|--------------------------|--------------------------|
| $Li_2B_2O_4$ | 5,36 | 43,93 | -126,04 | 62,03 | -239,36 | 94,11 |
| $Li_2B_4O_7$ | 16,56 | 105,05 | | 107,03 | | |
| $Li_6B_{14}O_{24}$ | 43,77 | 260,71 | | 242,57 | | |
| $Li_2B_6O_{10}$ | 16,63 | 91,20 | | 80,75 | | |

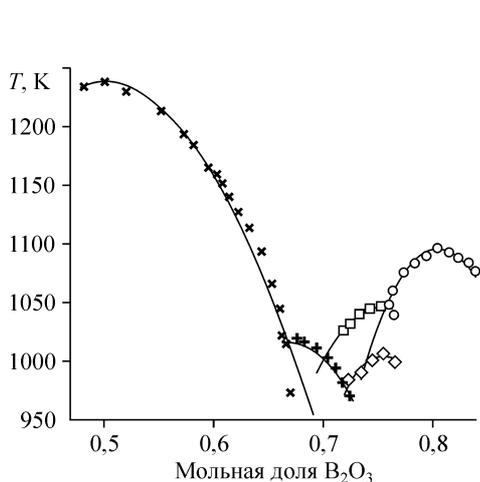


Рис. 8. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Точки — экспериментальные данные [11], линии — расчет для модели субрегулярного раствора (5).

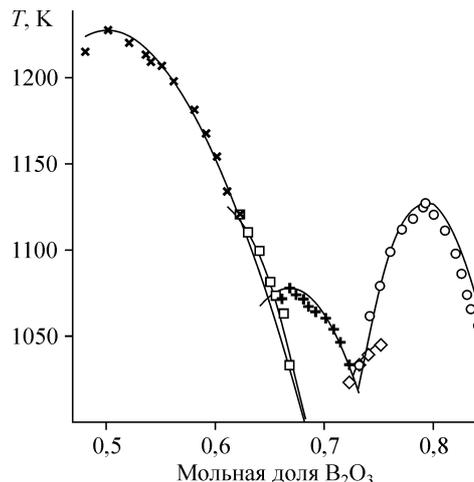


Рис. 9. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Точки — экспериментальные данные [16], линии — расчет для модели субрегулярного раствора (5).

однозначных значений термодинамических величин, независимых от начальных расчетных значений. Вследствие этого математическая неопределенность при решении обратной задачи становилась значимой, и для получения корректного решения пришлось привлекать термодинамические данные об активности компонентов в расплаве этих систем [25]. При введении в расчет дополнительных термодинамических данных решение становилось устойчивым [26].

Отметим, что в системе оксид бария — оксид бора химический анализ соединения, кристаллизующегося в области ортобората бария, показывает отличие от соотношения $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2:1$. Согласно химическому анализу, состав этого соединения будет $15\text{BaO}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$. Проведенные расчеты показывают, что лучшего описания линий ликвидуса в приближении модели субрегулярного раствора (см. рис. 12) можно достигнуть, если принять во внимание этот факт. Тогда полученные в расчете данные об энтальпиях плавления соединений, существующих в данной системе, будут следующими: $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - 143,9$ кДж/моль; $15\text{BaO}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 - 395,3$ кДж/моль;

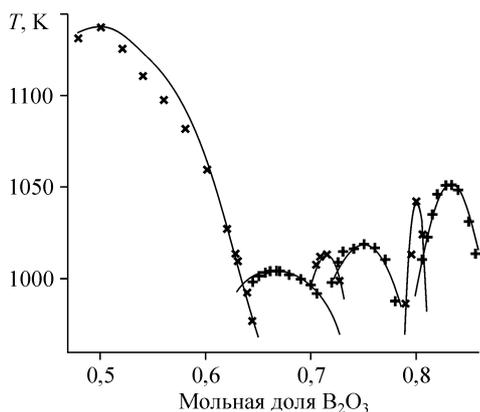


Рис. 10. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Точки — экспериментальные данные [17], линии — расчет для модели субрегулярного раствора (5).

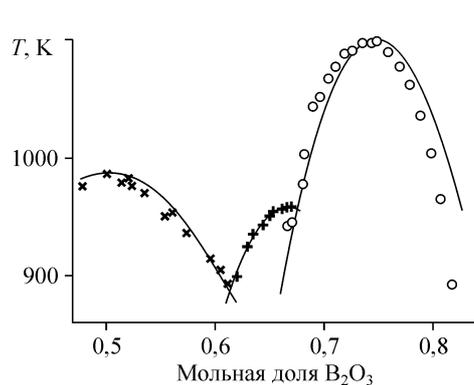


Рис. 11. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Точки — экспериментальные данные [10–19], линии — расчет для модели субрегулярного раствора (5).

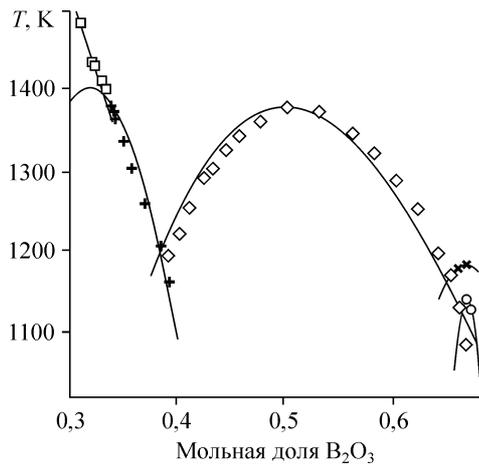


Рис. 12. Сравнение рассчитанных значений температуры ликвидуса системы BaO–B₂O₃.

Точки — экспериментальные данные [21], линии — расчет для модели субрегулярного раствора (5).

экспериментальными данными (100 кДж/моль [27]).

На рис. 13 приведена зависимость величины $\omega_{01} = \omega_0 + \omega_1 = g^E(1)$, т. е. энергии взаимнообмена (избыточного изобарно-изотермического потенциала) для бесконечно разбавленного раствора оксида металла в расплаве сесквиоксида бора, от радиуса иона металла. Повышение энергии взаимодействия разноименных атомов с увеличением радиуса иона металла свидетельствует в пользу усиления воздействия металлов на расплав с возрастанием номера периода в таблице элементов Менделеева. Такое увеличение в первом приближении достаточно очевидно, так как с возрастанием периода растет основность металла, и в ряду, например, щелочных металлов сила взаимодействия должна увеличиваться от лития к цезию. Но, как видно на рис. 13, при достижении катионом размеров иона кислорода энергия взаимодействия перестает увеличиваться. Барий тоже хорошо укладывается на полученную размерную зависимость, хотя это щелочноземельный металл (см. рис. 13).

5. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ НУКЛЕАЦИИ

Любые соединения при плавлении хотя бы частично распадаются на исходные компоненты или другие соединения [4]. Степень диссоциации (α) может быть рассчитана, если имеются прецизионные данные по кривизне линии ликвидуса в

Таблица 2

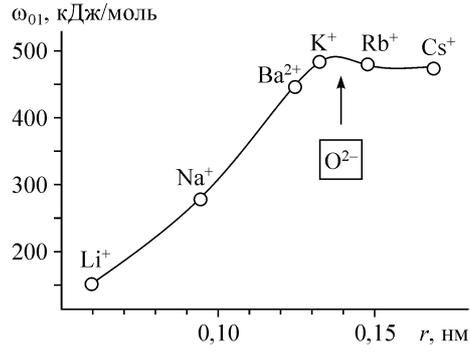
Расчетные значения энтальпии плавления и энергии взаимнообмена для системы оксид щелочного металла — оксид бора в приближении модели субрегулярного раствора

| | $\Delta H_{m, A_m B_n}^{subreg}$, кДж/моль для соединения | | | | | | | ω_0 , кДж/моль | ω_1 , кДж/моль |
|-------------------|--|-------|-------|---------|-----------------|--------|------|--------------------------|--------------------------|
| | 1:1 | 2:3 | 1:2 | 3:7/2:5 | 1:3 | 1:4 | 1:5 | | |
| Li ₂ O | 67,8 | --- | 108,4 | 123,0/- | 78,0 | --- | --- | -271,0 | 120,0 |
| Na ₂ O | 85,8 | --- | 59,8 | --- | 88,4/ 52,1** | 81,1 | --- | -195,7 | -82,5 |
| K ₂ O | 187,7 | 103,9 | 151,9 | --- | 58,8 | 409,4* | --- | -719,8 | 245,4 |
| Rb ₂ O | 139,4 | --- | 172,7 | -/37,8 | 88,3 | 4,8 | 65,4 | -335,7 | -143,0 |
| Cs ₂ O | 142,7 | --- | 58,5 | --- | 79,8 | --- | --- | -721,8 | 238,5 |

(*) — состав соединения 5:19.

(**) — верхнее значение для стабильной фазы, нижнее — для метастабильной.

Рис. 13. Зависимость величины энергии взаимнообмена (ω_{01}) для бесконечно разбавленного раствора оксида в расплаве оксида бора от радиуса иона металла.



дистектической точке [4]. До сих пор, однако, это явление не учитывалось при анализе как кинетики нуклеации, так и роста кристаллов из диссоциирующих расплавов. В то же время структура и свойства расплавов, их термическая предыстория, устойчивость их метастабильного, переохлажденного состояния существенно определяют кинетику и качество продуктов кристаллизации. Ранее проводились изучение и анализ влияния этих факторов на кристаллизацию стабильных и метастабильных фаз в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ [28]. Здесь представлен аналогичный термодинамический анализ результатов исследования плавления и кристаллизации конгруэнтно плавящихся фаз в щелочно-боратных системах.

Оценку степени диссоциации (α) соединения $A_m B_n$ легко провести [4], если известны данные о кривизне ликвидуса (ρ_{\max}^L) в точке плавления соединения (которая обратно пропорциональна второй производной от температуры ликвидуса по составу), температуре плавления и энтальпии плавления соединения:

$$\alpha = - \frac{(m+n)^3}{mn} \frac{\rho_{\max}^L R T_{m,A_m B_n}^0}{\Delta H_{m,A_m B_n}^0} \quad (6)$$

При аппроксимации экспериментальных данных о температуре ликвидуса $T_L(x)$ использовался простой степенной ряд степени k вида $T_L(x) = \sum_{i=0}^k c_i (x-x_0)^i$, где $x_0 = n/(m+n)$ — состав соединения. Экспериментальные данные о температуре ликвидуса обрабатывали методом наименьших квадратов и определяли радиус кривизны линии ликвидуса в точке плавления: $\rho_{\max}^L = -1/2c_2$. Если кривизна ликвидуса и температура плавления соединения хорошо определяются из опыта, то энтальпия плавления соединений обычно неизвестна. В то же время, как показано выше, энтальпии плавления соединений, рассчитанные из наших экспериментальных данных о температуре ликвидуса, достаточно надежны: для систем, в которых имеются экспериментальные данные об энтальпиях плавления, они достаточно хорошо совпадают с нашими расчетами в приближении субрегулярного раствора. Второй проблемой, осложняющей расчет степени диссоциации соединений, является сложность установления того, на какие компоненты с образованием в расплаве сложных комплексов диссоциируют соединения в боратных системах [29]. Нами было принято, как и в работе [30], что диссоциация происходит на следующие составные компоненты: Me^+ (или Me^{+2}) и VO_2^- . Полученные значения коэффициента диссоциации в оксидных системах являются оценкой снизу, поскольку расчет по уравнению (6) справедлив при отсутствии диссоциации в твердом состоянии (нет твердых растворов), а в оксидных системах часто имеется достаточно широкая область гомогенности.

Проведенные расчеты показывают, что, как видно из рис. 14, существует четкая прямая корреляция степени диссоциации оксидного соединения в точке плавления со степенью переохлаждения расплава до начала кристаллизации при оди-

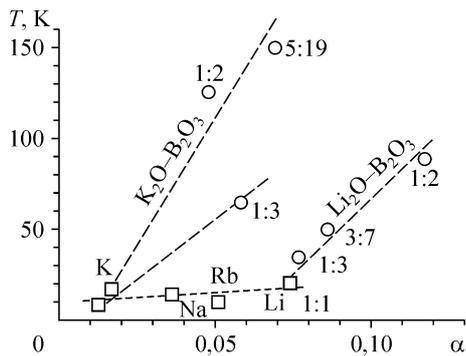


Рис. 14. Зависимость переохлаждения расплава (ΔT) ниже температуры плавления соединения от степени диссоциации соединения в точке плавления для щелочноборатных систем.

наковых параметрах режима охлаждения во всех сериях экспериментов [28]. То есть образование оксидного кристаллического соединения протекает при меньшем переохлаждении расплава, если оксидное соединение мало диссоциировано. И наоборот, сильная диссоциация соединения сопровождается более глубоким переохлаждением полученного расплава.

Известно, что с увеличением концентрации кислотного оксида возрастают степень полимеризации кислотообразующего аниона, вязкость и соответственно переохлаждение расплава. Степень переохлаждения также возрастает с увеличением предварительного перегрева и времени выдержки расплава в перегретом состоянии, что подтвердили и наши опыты. В ряде случаев образования твердой фазы при охлаждении не происходит и расплав стеклуется. В таких опытах образования кристаллов можно добиться только путем отжига стекла. При этом степень диссоциации двойных оксидов при плавлении, так же как и глубина переохлаждения расплавов, в общем случае имеют тенденцию немонотонно возрастать при увеличении доли кислотного оксида в соединении. Немонотонность этой зависимости, по-видимому, обусловлена дискретным изменением кристаллической структуры соединений в большинстве двойных оксидных систем при более плавном и последовательном изменении структуры расплавов.

Обнаруженная нами взаимосвязь между степенью диссоциации оксидного соединения в точке плавления со степенью переохлаждения расплава до начала кристаллизации может быть объяснена в рамках термодинамической теории нуклеации [31].

При гомогенном образовании новой фазы изменение свободной энергии Гиббса зародыша в зависимости от его радиуса проходит через максимум, определяющий критическое значение радиуса зародыша и работы его образования A_c , которая с учетом температурной зависимости теплоты плавления при глубоких переохлаждениях [31] равна

$$A_c(T) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_m^4}{(\Delta H_m T \Delta T)^2}, \quad (7)$$

где σ — свободная энергия поверхности раздела жидкой и твердой фазы, T_m , ΔH_m — температура и энтальпия плавления соединения, $\Delta T = T_m - T$. И скорость нуклеации будет определяться формулой [31]

$$J = K \exp\left[-(A_c + U)/kT\right], \quad (8)$$

где второй член в экспоненте (U) учитывает возможность гетерогенной нуклеации.

Однако в изученных системах при плавлении происходит частичная диссоциация оксидного соединения в точке его плавления. Соответственно, значение критического радиуса зародыша и работы A_n его образования из раствора определяются формулой [31]

$$A_n = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{[RT \ln(C/C_0)]^2}, \quad (9)$$

где C_0 — концентрация насыщенного раствора, и C — концентрация пересыщенного раствора. Но для соединения, которое при плавлении частично диссоциирует на n компонентов, со степенью диссоциации в точке плавления α , можно считать расплав такого соединения раствором с концентрацией

$$C(\alpha) = \frac{1-\alpha}{1+n\alpha}. \quad (10)$$

Тогда в формуле для скорости нуклеации (8) появится еще один дополнительный член, учитывающий работу, необходимую для образования молекулы соединения из ее компонентов (при частичной или полной диссоциации соединения в точке плавления)

$$J^* = K \exp \left[-\frac{A_c + U + A_n}{kT} \right]. \quad (11)$$

В соответствии с формулой (11), чем сильнее будет диссоциировать соединение, тем меньше будет скорость нуклеации и, соответственно, больше будет и переохлаждение соединения ниже точки его плавления.

Основные результаты и выводы

- Получены высокоточные данные о температуре ликвидуса для 6-ти двойных боратных систем;
- уточнены температуры и тип плавления соединений;
- показано, что в данных системах в процессах кристаллизации и плавления происходит существенная ликвация в образцах и для получения однозначных результатов требуется тщательное перемешивание образца после его плавления;
- определены термовременные условия проведения опыта, необходимые для получения в процессе эксперимента той или иной фазы и соединения.
- Для всех систем удовлетворительное описание линий ликвидуса достигается в приближении субрегулярного раствора.
- Полученные расчетные значения энтальпий плавления соединений и избыточной энергии Гиббса растворов хорошо согласуются с экспериментальными данными других авторов.
- Показано существование прямой корреляции между степенью диссоциации соединения в точке плавления и степенью переохлаждения расплава до начала кристаллизации.
- Предложена модель, объясняющая эту корреляцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Диаграммы** состояния силикатных систем / Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Под редакцией Торопова А.Н. — Л.: Наука, 1969. — 822 с.
2. **Диаграммы** состояния систем тугоплавких оксидов / Справочник. Вып. 5. Ч. 1. — Л.: Наука, 1985. — 450 с.
3. **Chen C., Wu Y., Li R.** The development of new crystals in the borate series // J. Crystal Growth. — 1990. — Vol. 99. — P. 790–798.
4. **Глазов В.М., Павлова Л.М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — М., Metallургия, 1988. — 560 с.
5. **Каплун А.Б., Линьков С.П.** Исследование процессов кристаллизации и плавления вибрационным методом // Фазовые переходы в чистых кристаллах и бинарных сплавах: Сб. науч. тр. — Новосибирск, 1980. — С. 87–115.

6. **Kaplun A.B., Meshalkin A.B.** Stable and metastable phase equilibrium in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // J. Crystal Growth. — 1996. — Vol. 167, Iss. 1-2. — P. 171–175.
7. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Определение температур плавления $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Неорганические материалы. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 595–597.
8. **Фёдоров П.П., Медведева Л.В.** О термографическом определении температур ликвидуса // Журн. неорг. химии. — 1989. — Т. 34, № 10. — С. 2674–2677.
9. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Исследование фазовых равновесий в системе оксид лития — оксид бора // Неорганические материалы. — 1999. — Т. 35, № 11. — С. 1349–1354.
10. **Kaplun A.B., Meshalkin A.B.** Phase equilibria in binary systems $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // J. Crystal Growth. — 2000. — Vol. 209, Iss. 4. — P. 890–894.
11. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ в области 48 – 84 мол. % B_2O_3 // Журн. неорг. химии. — 2003. — Т. 48, № 10. — С. 1704–1711.
12. **Ponomareff J.F.** Investigation of the glassy state by the method of enforced crystallization // J. Soc. Glass. Techn. — 1927. — Vol. 11. — P. 39–52.
13. **Jenckel E.** Das schmelzdiagramm der borsaureanhydrid und natriummetaboratschmelzen // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1936. — Bd. 227. — P. 214–220.
14. **Morey G.W., Merwin H.E.** Phase equilibrium relationship in the binary system, sodium oxide — boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses // J. Am. Chem. Soc. — 1936. — Vol. 58. — P. 2248–2254.
15. **Milman T. et Bouaziz R.** Contribution a l'etude des borates de sodium // Ann. Chim. — 1968. — Т. 3. — P. 311–321.
16. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 7. — С. 1170–1175.
17. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Журн. неорг. химии. — 2001. — Т. 46, № 6. — С. 1006–1012.
18. **Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Polyakova I.G., Filatov S.K.** In situ high-temperature X-ray diffraction study of the $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glass forming system // Cryst. Res. Technol. — 2005. — Vol. 40, No. 1/2. — P. 73–82.
19. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Неорг. материалы. — 1999. — Т. 35, № 11. — С. 1355–1359.
20. **Penin N., Touboul M., Nowogrocki G.** New form of the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ phase diagram // J. Crystal Growth. — 2003. — Vol. 256, Iss. 3-4. — P. 334–340.
21. **Meshalkin A.B., Kaplun A.B.** Study of phase equilibria in system $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ from 32 to 67 mole % B_2O_3 // J. Crystal Growth. — 2005. — Vol. 275, Iss. 1-2. — P. e301–e305.
22. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** // Справочное издание в 4 томах, изд. 3-е. Отв. редактор Глушко В.П. — М., Наука, 1982.
23. **Шульц М. М., Борисова Н.В., Ведищева Н.В., Пивоваров М.М.** Калориметрическое исследование стеклообразных и кристаллических боратов лития // Физ. и хим. стекла. — 1981. — Т. 7, № 1. — С. 107–115.
24. **Шульц М. М., Борисова Н.В., Ведищева Н.В., Пивоваров М.М.** Калориметрическое исследование стеклообразных и кристаллических боратов натрия // Физ. и хим. стекла. — 1979. — Т. 5, № 1. — С. 36–41.
25. **Шульц М. М., Ведищева Н.В., Шахматкин Б. А., Стародубцев А.М.** Калориметрическое исследование щелочно-боратных стекол // Физ. и хим. стекла. — 1985. — Т. 11, № 4. — С. 472–479.
26. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Шишкин А.В.** Анализ межатоминого взаимодействия в щелочно-боратных расплавах по данным о фазовых равновесиях // Тр. X росс. конф. Строение и свойства металллических и шлаковых расплавов, Екатеринбург, 2001. — Т. 1. — С. 124–126.
27. **Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г.** // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 8. — С. 741.
28. **Kaplun A.B., Kidyarov V.I., Meshalkin A.B.** Extent of Oxide Compounds Dissociation and Nucleation Kinetics in Melts of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ System: Experimental Study and Theoretical Analysis // J. Crystal Growth. — 2005. — Vol. 275, Iss. 1-2. — P. 169–175.
29. **Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А.** Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — 495 с.
30. **Немилов С.В.** Вязкость боратных стеклообразующих расплавов: особенности тетраэдра BO_4 как кинетической единицы // Физика и химия стекла. — 1997. — Т. 23, № 1. — С. 3–42.
31. **Кидяров Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 152 с.

Статья поступила в редакцию 3 октября 2005 г.