

УДК 669.293 + 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА НИОБИЯ

В.М. Жихарев

С помощью термодинамической модели, основанной на методе параметров взаимодействия, получены уравнения зависимостей упругости диссоциации нитридов NbN_x и Nb_2N_y от их состава и температуры. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования стехиометрических нитридов при 1773...2023 К. Работа основана на данных высокотемпературного эксперимента по изучению равновесия с азотом нитридов ниобия в их областях гомогенности и в гетерогенной системе $NbN - Nb_2N$.

Ключевые слова: нитриды ниобия, равновесное давление азота, термогравиметрия, параметры взаимодействия, термодинамические расчеты.

Термодинамические свойства нитридов переходных металлов как соединений переменного состава зависят от температуры, давления азота и их состава. Приводимые в справочной литературе термодинамические характеристики нитридов отражают лишь их температурные зависимости без указания состава нитрида. Использование их для анализа взаимодействий с участием нестехиометрических нитридов приводит к неверным расчетам.

Задача настоящей работы – установить зависимость состава нитридов ниобия от давления и температуры с целью получения стандартных функций образования нитридов различного состава.

Анализ исследований ряда авторов с использованием аттестованных по составу препаратов нитридов ниобия [1–5] выполнены в работах [6–8]. На их основе для решения вышеуказанной задачи были выбраны экспериментальные данные работы [5], отличающиеся наиболее тщательной методикой их получения. Опыты проведены на специально изготовленной установке с микровесами, манометрами и системой прецизионной очистки и электрохимического контроля очищения азота от примесей [9]. При определении состава нитрида весовым методом был учтен эффект псевдоизменения массы образца. Исходным материалом служила ниобиевая фольга зонной очистки, подвергаемая азотированию. Истинность установления равновесных состояний проверялась путем достижения равновесия как со стороны диссоциации нитрида, так и со стороны его азотирования, то есть при откачке и напуске азота, либо в условиях повышения или понижения температуры. Граничные равновесные давления находились методом сужения, то есть по знаку изменения массы образца при изменении давления или температуры вблизи их граничных значений для гетерогенной смеси нитридов.

Опыты проведены в интервалах температур 1500 – 1750 °С и давлений от 3 до 760 мм рт. ст. Для оценки воспроизводимости результатов в каждом опыте использовали 2-3 образца. Результаты исследования графически представлены на рис. 1.

Наклонные участки изотермических зависимостей соответствуют областям гомогенности нитридных фаз δ -NbN и β -Nb₂N, горизонтальные – области гетерогенного равновесия моно- и низшего нитрида ниобия, что подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа быстро охлажденных образцов. Результаты эксперимента показывают, что упругость диссоциации нитридов ниобия в зависимости от их состава в исследованных частях областей гомогенности изменяется на 1–2 порядка. Это свидетельствует о значительном изменении термодинамической устойчивости нитридов при различных внешних условиях. Погрешность расчета состава нитридной фазы составляет 0,02 %. Суммарная погрешность, учитывающая и ошибки в измерении давления и температуры, равна 0,57 %.

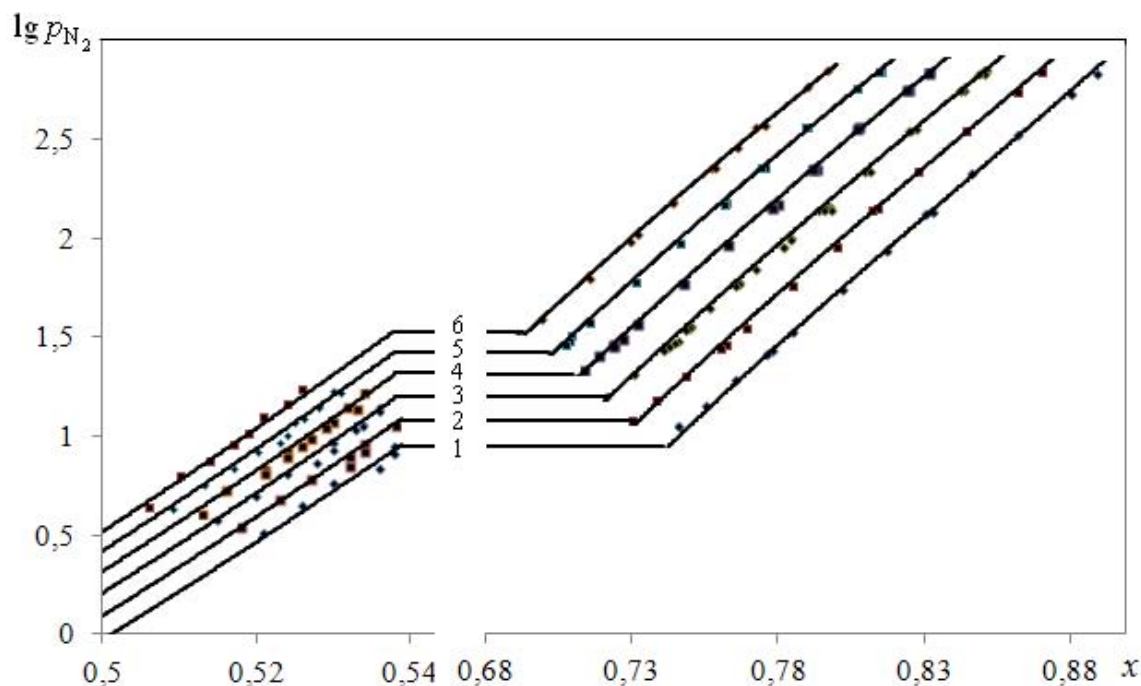
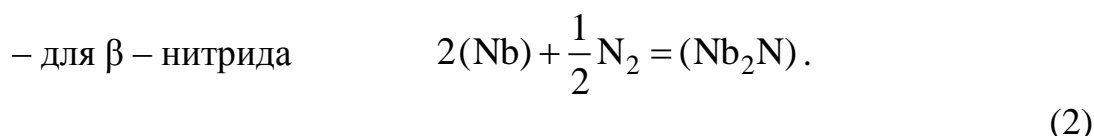
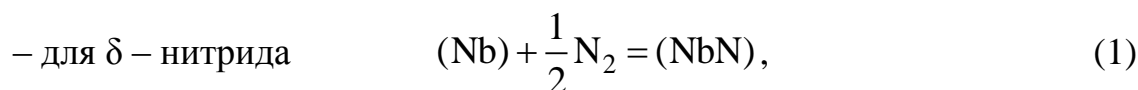


Рис. 1. Зависимость равновесного давления азота (мм рт.ст.) от состава нитрида NbN_x при температурах (°С): 1500 (1), 1550 (2), 1600 (3), 1650 (4), 1700 (5), 1750 (6)

Для термодинамической характеристики нитридов ниобия в настоящей работе был применен метод, предложенный В.И. Шишковым для описания свойств соединений переменного состава и успешно примененный им для получения концентрационных зависимостей интегральных и парциально-молярных функций гидридов переходных металлов и нитрида ванадия [10]. В соответствии с данным методом нестехиометрический нитрид нио-

бия можно представить как твердый раствор ниобия и нитрида стехиометрического состава, а взаимодействие его с газообразным азотом описать уравнениями:



Условия равновесия реакций (1) и (2):

$$\mu_{(\text{Nb})} + \frac{1}{2} \mu_{\text{N}_2} = \mu_{(\text{NbN})}, \quad (3)$$

$$2\mu_{(\text{Nb})} + \frac{1}{2} \mu_{\text{N}_2} = \mu_{(\text{Nb}_2\text{N})}. \quad (4)$$

Химические потенциалы реагентов для δ – нитрида:

$$\mu_{(\text{Nb})} = G_{\text{Nb}}^\circ + RT \ln x_{(\text{Nb})} + RT \ln \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})}, \quad (5)$$

$$\mu_{\text{N}_2} = G_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{N}_2}, \quad (6)$$

$$\mu_{(\text{NbN})} = G_{\text{NbN}}^\circ + RT \ln x_{(\text{NbN})} + RT \ln \gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})}. \quad (7)$$

Аналогичные выражения и для β – нитрида.

Здесь G_{Nb}° и G_{NbN}° – молярные энергии Гиббса чистых ниобия и стехиометрического нитрида; $G_{\text{N}_2}^\circ$ – молярная энергия Гиббса азота при давлении 1 атм (1013 гПа); $x_{(\text{Nb})}$ и $x_{(\text{NbN})}$ – мольные доли ниобия и стехиометрического нитрида в нитриде переменного состава NbN_x ; $\gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})}$ и $\gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})}$ – коэффициенты активности компонентов относительно стандартного состояния «чистый компонент» (стандартное состояние по Раулю).

После подстановки выражений (5)–(7) в условие равновесия (3) получим:

$$\frac{1}{2} RT \ln p_{\text{N}_2} = G_{\text{NbN}}^\circ - G_{\text{Nb}}^\circ - \frac{1}{2} G_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \frac{x_{(\text{NbN})}}{x_{(\text{Nb})}} + RT \left(\ln \gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})} - \ln \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})} \right). \quad (8)$$

Разность $G_{\text{NbN}}^\circ - G_{\text{Nb}}^\circ - \frac{1}{2} G_{\text{N}_2}^\circ = \Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ$ – это стандартное изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль стехиометрического нитрида из ниобия и азота ($p_{\text{N}_2} = 1$ атм).

Логарифмы коэффициентов активности компонентов разлагаем по методике работы [10] в ряды Тейлора:

$$\ln \gamma_1 = \sum_{i=0}^n I_i^{(1)} x_2^i \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = \sum_{i=0}^n I_i^{(2)} x_1^i. \quad (9)$$

В этих разложениях в качестве переменной выбрана мольная доля другого компонента, а величины:

$$I_i^{(1)} = \left(\frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln \gamma_1}{\partial x_2^i} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad \text{и} \quad I_i^{(2)} = \left(\frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln \gamma_2}{\partial x_1^i} \right)_{x_1 \rightarrow 0}, \quad (10)$$

называют параметрами взаимодействия i -го порядка. Если в разложениях (9) ограничиться порядком $n = 4$, то выражения для коэффициентов активности запишутся в виде:

$$\ln \gamma_1 = I_2^{(1)} x_2^2 - \frac{2}{3} (I_2^{(1)} - I_2^{(2)} + 2I_4) x_2^3 + I_4 x_2^4, \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2 = I_2^{(2)} x_1^2 - \frac{2}{3} (I_2^{(2)} - I_2^{(1)} + 2I_4) x_1^3 + I_4 x_1^4. \quad (12)$$

Если записать химическую формулу нестехиометрического нитрида как NbN_x , то нетрудно показать, что:

$$x_{(\text{Nb})} = x_1 = 1 - x \quad \text{и} \quad x_{(\text{NbN})} = x_2 = x, \quad (13)$$

а уравнение (8) тогда примет окончательный вид:

$$\begin{aligned} \ln p_{\text{N}_2} + 2 \ln \frac{1-x}{x} = & \frac{2\Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ}{RT} + 2I_2^{(1)} \left(\frac{2}{3} - 2x + x^2 \right) + 2I_2^{(2)} \left(\frac{1}{3} - x^2 \right) - \\ & - 2I_4 \left(\frac{1}{3} - 2x^2 + \frac{4}{3}x^3 \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Приняв температурные зависимости $\Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ = A + BT$ и $I_i^{(j)} = M/T + N$ и используя опытные значения $p_{\text{N}_2} - T - x$ для нитридов ниобия работы, получаем:

– для δ – нитрида

$$\Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ = -220860 + 59,8T, \quad \text{Дж/моль}, \quad (15)$$

$$I_2^{(1)} = -16819/T - 1,522, \quad \text{Дж/моль К}, \quad (16)$$

$$I_2^{(2)} = -6029/T + 3,470, \quad \text{Дж/моль К}, \quad (17)$$

$$I_4 = 2108/T + 5,899, \quad \text{Дж/моль К}; \quad (18)$$

– для β – нитрида

$$\Delta_f G_{\text{Nb}_2\text{N}}^\circ = -113966 + 60,1T, \quad \text{Дж/моль}, \quad (19)$$

$$I_2^{(1)} = -3817/T + 3,254, \quad \text{Дж/моль К}, \quad (20)$$

$$I_2^{(2)} = 52153/T - 62,485, \text{ Дж/моль К}, \quad (21)$$

$$I_4 = 27660/T - 23,896, \text{ Дж/моль К}. \quad (22)$$

Результаты расчета изотермических зависимостей равновесного давления азота β - и δ - нитридов от их состава по уравнению (14) с учетом выражений (15–22) представлены линиями на рисунке 1. Видно, что кривые удовлетворительно описывают опытные данные.

На рис. 2 представлены результаты расчета $\Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ$ по данным различных авторов. Сравнение показывает, что наши данные, полученные с учетом нестехиометрии нитридов, не согласуются со справочными, рекомендуемыми Туркдоганом [11] и Григоряном [12]. Еще большее несогласование проявляется для менее изученного нитрида Nb_2N .

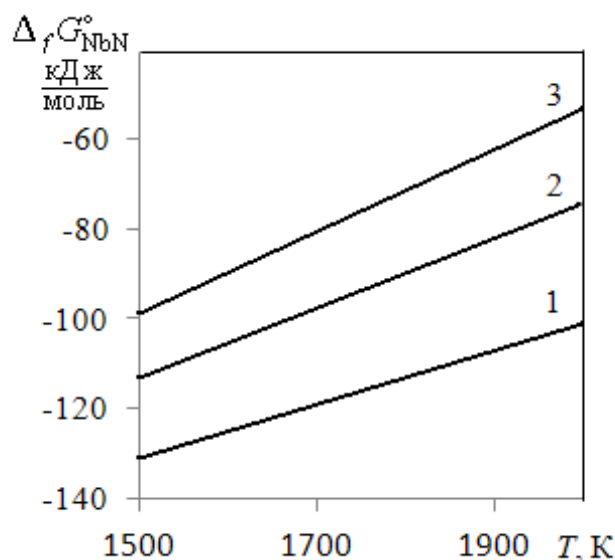
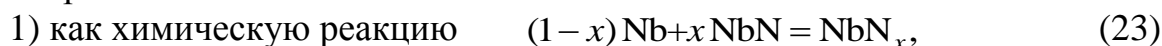


Рис. 2. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса при образовании 1 моль стехиометрического мононитрида ниобия от температуры по данным различных авторов:
1 – наш расчет, 2– Туркдоган Е.Т. [11], 3 – Григорян В.А. [12]

Образование нестехиометрического нитрида NbN_x из $(1-x)$ моль ниобия и x моль стехиометрического нитрида можно рассматривать с двух точек зрения:



для которой
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{\text{NbN}_x}^\circ - x\Delta_f G_{\text{NbN}}^\circ; \quad (24)$$

2) как растворение ванадия в стехиометрическом нитриде:

$$\Delta_m G^\circ = (1-x)\Delta_m \bar{G}_{(\text{Nb})} + x\Delta_m \bar{G}_{(\text{NbN})}, \quad (25)$$

где $\Delta_m \bar{G}_{(\text{Nb})}$ – парциальное изменение энергии Гиббса при переходе 1 моль ниобия из чистого состояния в нитрид данного состава:

$$\Delta_m \bar{G}_{(\text{Nb})} = \mu_{(\text{Nb})} - G_{\text{Nb}}^{\circ} \quad (26)$$

Здесь химический потенциал ниобия в растворе (нитриде):

$$\mu_{(\text{Nb})} = G_{\text{Nb}}^{\circ} + RT \ln a_{(\text{Nb})}^{(\text{R})}, \quad (27)$$

с активностью его $a_{(\text{Nb})}^{(\text{R})} = x_{(\text{Nb})} \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})}$ и долей $x_{(\text{Nb})} = 1 - x$. (28)

Поэтому:

$$\Delta_m \bar{G}_{(\text{Nb})} = RT \left[\ln(1 - x) + \ln \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})} \right]. \quad (29)$$

Аналогично:

$$\Delta_m \bar{G}_{(\text{NbN})} = RT \left[\ln x + \ln \gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (30)$$

Подставив (29) и (30) в (25), получим:

$$\Delta_m G^{\circ} = (1 - x)RT \left[\ln(1 - x) + \ln \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})} \right] + xRT \left[\ln x + \ln \gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (31)$$

Так как $\Delta_r G^{\circ} = \Delta_m G^{\circ}$, то:

$$\Delta_f G_{\text{NbN}_x}^{\circ} = x \Delta_f G_{\text{NbN}}^{\circ} + RT \left[(1 - x) \ln(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln \gamma_{(\text{Nb})}^{(\text{R})} + x \ln \gamma_{(\text{NbN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (32)$$

Другие термодинамические свойства нестехиометрических нитридов NbN_x любого состава в областях их гомогенности, могут быть рассчитаны на основании общих положений химической термодинамики.

Библиографический список

1. Brauer, G. Zersetungsdrucke und Phasengrenzen von Niobnitriden / G. Brauer, W. Kern // Z. anorg. Allg. Chem. – 1983. – Bd. 507, N 12. – S. 127–141.
2. Brauer, G. Gezielte Präparation von Niobnitridphasen / G. Brauer, W. Kern // Z. anorg. Allg. Chem. – 1984. – Bd. 512, N 5. – S. 7–12.
3. Щурик, А.Г. Упругость диссоциации нитрида ниобия типа NbN в области гомогенности / А.Г. Щурик, И.А. Томилин // ЖФХ. – 1971. – Т. 45, № 8. – С. 2049–2052.
4. Kieda, N. Phase equilibria in the system Nb – N at temperatures 1300 – 1700 °C // N. Kieda, N. Misutani, M Kato // J. Ceram. Soc. Jap. –1986. – V. 94, N 1. – P. 83–87.
5. Матюшина, Л.Н. Термодинамические функции нитридов ниобия. Сообщение 1 / Л.Н. Матюшина, В.М. Жихарев // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1978, №8. – С. 14 – 17.
6. Судариков, М.В. Термодинамические свойства кубического карбонитрида ниобия: дис. ... канд. хим. наук / М.В. Судариков. – Челябинск, 1996. – 143 с.

7. Левинский, Ю.В. $p - T - x$ -Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. Изд. В 2-х кн. Кн. 2 / Ю.В. Левинский. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с.

8. Соединения переменного состава и их твердые растворы: монография / Г.П. Швейкин, С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. –291 с.

9. Кожеуров, В.А. Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. Сообщение 1 / В.А. Кожеуров, В.М. Жихарев, В.И. Шишков // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1972, №8. – С. 10 – 13.

10. Шишков, В.И. Термодинамические свойства нитрида ванадия / В. И. Шишков, В. М. Жихарев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 18. – № 15. – С. 46-49

11. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

12. Григорян, В.А. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.