

УДК 536.7:546.882.271

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИБОРИДА НИОБИЯ

*Болгар А. С., Сербова М. П., Фесенко В. В.,
Серебрякова Т. П., Исаева Л. П.*

Методом смешения на высокотемпературной вакуумной калориметрической установке в интервале 1250–2075 К измерена энтальпия диборида ниобия состава $NbB_{1,969}$. Найдены температурные зависимости энтальпии и теплоемкости исследуемого соединения. Табулированы в области температур 298,15–2100 К энтальпия, теплоемкость, энтропия и приведенная энергия Гиббса $NbB_{1,969}$.

Диборид ниобия, обладающий высокими температурой плавления, твердостью, сопротивлением ползучести, удовлетворительной устойчивостью против окисления и рядом других специфических физических и химических свойств [1], является одним из перспективных материалов для пужд техники высоких температур. Термодинамические характеристики этого соединения, в частности энтальпия и теплоемкость, исследовались в [2, 3]. В [2] методом смешения в интервале 470–1100 К измерена энтальпия диборида ниобия, близкого к стехиометрическому составу. Найденная в [2] путем экстраполяции экспериментальных данных к 298,16 К стандартная теплоемкость NbB_2 , равная 49,41 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, удовлетворительно согласуется с величиной $C_p^0(298,15\text{ К})=47,78$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, полученной в [3] адиабатическим методом при изучении термодинамических характеристик $NbB_{1,963}$ в интервале температур 5–350 К.

Цель данной работы — экспериментальное исследование высокотемпературной энтальпии и уточнение термодинамических функций (теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса) диборида ниобия.

Используемый в работе сплав приготовлен синтезом из элементов в вакууме при температуре 1673–1773 К. Исходными компонентами служили аморфный рафинированный бор (чистота 99,6%) и порошок ниобия (чистота 99,8%). По данным химических анализов полученный препарат содержал, мас. %: Nb — 81,15; В — 18,65; Fe — 0,05; Si — 0,001, что соответствует формульному выражению $NbB_{1,969}$. Анализы на кислород, азот и другие примеси не проводились. Согласно рентгенограммам, снятым в камере РКУ-114, исследуемое вещество — однофазное, гексагональной структуры с периодами кристаллической решетки $a=3,095$ нм и $c=3,278$ нм.

Во избежание загрязнения диборида ниобия при изготовлении компактных образцов порошок, предварительно дегазированный в вакууме $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па при 700 К, помещался в тонкостенные герметичные танталовые ампулы, энтальпия которых определялась в отдельной серии тарировочных опытов.

Исследование энтальпии $NbB_{1,969}$ выполнено методом смешения на высокотемпературной установке.

T, K	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$	T, K	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K})$
1250	68720	1788	112296
1318	73904	1790	112570
1380	78902	1879	122036
1475	88245	1943	126346
1483	88096	1973	130297
1553	92472	2033	135192
1629	99486	2075	138494
1720	107348	—	—

рительно проградуированной по стандартным образцам СОТС-1-а (α -Al₂O₃) и СОТС-3 (молибден). Рассчитанная в соответствии с [5] погрешность определения энтальпии на используемой установке для средней температуры интервала 1200–2200 К составляет 1,3%. Результаты измерения энтальпии диборида ниобия приведены в табл. 1. Указанные в этой таблице значения температуры (МПТШ-68) представляют собой результат усреднения 10–12 измерений. Как видно из табл. 1, в интервале 1250–2075 К энтальпия NbB_{1,969} монотонно увеличивается с ростом температуры. На уровень энтальпии исследуемого соединения не влиял температурный ход эксперимента.

Обработкой на ЭВМ ЕС-1030 данных табл. 1 методом наименьших квадратов с наложением граничных условий по способу неопределенных множителей Лагранжа [6] (при 298,15 К $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K}) = 0$ и $C_p^{\circ}(\text{NbB}_{1,969}) = 47,91 \text{ Дж моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) получена температурная зависимость энтальпии для NbB_{1,969}:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 \text{ K}) = 4353,4 \cdot 10^{-6} T^2 + 71,358 T + 2315,134 \cdot 10^3 T^{-1} - 29427,37 \text{ [Дж моль}^{-1}\text{]}. \quad (1)$$

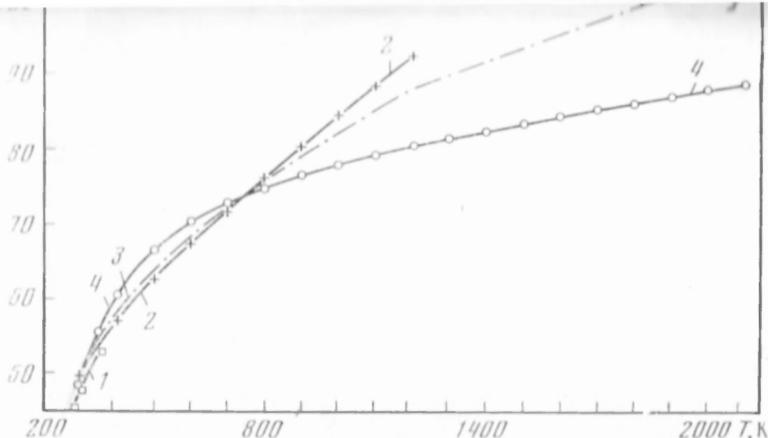
Среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных по (1) не превышает 0,7%. Величина доверительных границ для температурной зависимости энтальпии NbB_{1,969} с доверительной вероятностью 0,95 при 1250, 1553, 1879 и 2075 К составляет соответственно 1105, 595, 547 и 1026 Дж·моль⁻¹. Дисперсии и коэффициенты корреляции параметров найденного уравнения для энтальпии диборида ниобия и функций, аналитически получаемых из (1), могут быть определены из ковариационной матрицы

$$\begin{pmatrix} 1162 \cdot 10^{10} & -5259 \cdot 10^7 & 5074 \cdot 10^8 & -1376 \cdot 10^1 \\ -5259 \cdot 10^7 & 2392 \cdot 10^5 & -2313 \cdot 10^2 & 6285 \cdot 10^{-2} \\ 5074 \cdot 10^4 & -2313 \cdot 10^2 & 2246 \cdot 10^{-1} & -6123 \cdot 10^{-5} \\ -1376 \cdot 10^1 & 5285 \cdot 10^{-2} & -6123 \cdot 10^{-5} & 1676 \cdot 10^{-8} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

которая рассчитывалась на основании закона распределения ошибок [6] в предположении, что случайная ошибка отдельного измерения равна среднеквадратичному отклонению*. Величина стандартной при 298,15 К теплоемкости NbB_{1,969} определена линейной экстраполяцией рекомендованных в [7] значений стандартных теплоемкостей для NbB_{1,875}, NbB_{1,963} и NbB₂.

Дифференцированием по температуре выражения (1) получена температурная зависимость теплоемкости (Дж моль⁻¹·К⁻¹) диборида ниобия состава NbB_{1,969}

* Авторы выражают благодарность В. Ф. Литвиненко и А. А. Лисенко за состав-



Температурная зависимость теплоемкости диборида ниобия: 1 – данные [3]; 2 – [2]; 3 – [8]; 4 – данные авторов

$$C_p^0(T) = 8,7068 \cdot 10^{-3} T + 71,358 - 2315,134 \cdot 10^{-3} T^{-2} \text{ [Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{]}. \quad (3)$$

Величина доверительных границ для температурной зависимости теплоемкости исследуемого борида с доверительной вероятностью 0,95 при температурах 1250, 1553, 1879 и 2075 К составляет соответственно 5,72, 2,40, 3,42 и 6,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Рассчитанные по уравнению (3) значения теплоемкости для NbV_{1,969} приведены на рисунке. Там же для сравнения представлены результаты [2, 3] и основанные на них справочные данные [8]. При температурах до 350 К значения теплоемкости диборида ниобия удовлетворительно (в пределах 1,5%) согласуются друг с другом. В интервале температур 350–370 К теплоемкость диборида ниобия, найденная по уравнению (3), превышает (максимальное отклонение составляет 5,7% при 500 К), а в области температур 750–2100 К ниже данных [2, 8], причем с увеличением температуры различие возрастает. При

Таблица 2

Термодинамические характеристики NbV_{1,969}

T, К	H ⁰ (T) – H ⁰ (298,15 К), Дж·моль ⁻¹	C _p ⁰ (T)	S ⁰ (T)	Φ ¹ (T)
		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
298,15	0	47,91	37,35	37,35
300	89	48,25	37,65	37,35
400	5600	60,37	53,42	39,42
500	11970	66,45	67,61	43,67
600	18810	70,15	80,07	48,73
700	25960	72,73	91,09	54,01
800	33340	74,71	100,94	59,26
900	40890	76,34	109,83	64,40
1000	48600	77,75	117,95	69,35
1100	56440	79,02	125,42	74,11
1200	64400	80,20	132,35	78,68
1300	72480	81,31	138,81	83,06
1400	80660	82,37	144,88	87,26
1500	88950	83,39	150,59	91,29
1600	97340	84,38	156,01	95,17
1700	105820	85,36	161,15	98,91
1800	114410	86,32	166,06	102,50
1900	123100	87,26	170,75	105,96
2000	131860	88,19	175,25	109,32
2100	140730	89,12	179,58	112,56

ных образцов, а с другой стороны — погрешностями градуировки калориметра [2] погрешностями калибровки калориметра.

При использовании температурных зависимостей (1) и (3) по известным термодинамическим соотношениям [9] рассчитаны для интервала 298—2100 К энтальпия, теплоемкость, энтропия и приведенная энергия Гиббса диборида $\text{NbB}_{1,966}$ (табл. 2). Необходимое для расчетов значение стандартной энтропии, равное $37,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, найдено линейной экстраполяцией рекомендованных в [7] значений $\text{NbB}_{1,963}$ и NbB_2 . Погрешности приведенных в табл. 2 величин энтальпии составляют $\sim 1,3\%$, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса — $4-5\%$.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступила в редакцию
24 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Перонов. Бориды. Атомиздат, 1975.
2. R. Mezaki, E. W. Tilleux, D. W. Barnes, J. L. Margrave. In: Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna, IAEA, 1962, p. 775.
3. E. F. Westrum, G. A. Clay. J. Phys. Chem., 67, № 11, 2385, 1963.
4. Е. Я. Гусева, А. С. Болгар и др. ТВТ, 4, № 5, 649, 1966.
5. Методика аттестации установок для определения удельной теплоемкости и удельной энтальпии твердых веществ и материалов МИ 130-77. Изд. стандартов, 1978.
6. З. Брандт. Статистические методы анализа наблюдений. «Мир», 1975.
7. Термические константы веществ (под ред. В. П. Глушко), вып. 7, ч. 1, ВИНИТИ, 1974.
8. H. L. Schick. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, 2. New York — London, Acad. Press, 1966.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (под ред. В. П. Глушко), т. 1. «Наука», 1978.