

А. С. БОЛГАР, М. И. СЕРБОВА, Т. И. СЕРЕБРЯКОВА,
Л. П. ИСАЕВА, В. В. ФЕСЕНКО

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ БОРИДОВ СИСТЕМЫ НИОБИЙ — БОР

Высокая твердость, износо- и окалиностойкость, коррозионная устойчивость боридов ниобия позволяют рассматривать их как перспективные материалы для техники высоких температур [1]. Термодинамические характеристики этих веществ, в частности их энтальпия и теплоемкость, практически не исследованы.

Найденная в [2] на основании экстраполяции экспериментальных данных для интервала 467,9—1102,2 К стандартная теплоемкость NbB_2 , равная 49,41 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ удовлетворительно согласуется с величиной $C_p^\circ(298,15\text{ К}) = 47,78$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, полученной в [3] при изучении термодинамических характеристик $NbB_{1,963}$ методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5—350 К.

Цель настоящей работы — экспериментально исследовать энтальпию боридов ниобия и уточнить термодинамические функции (теплоемкость, энтропию и приведенную энергию Гиббса) диборида ниобия при температурах выше 1200 К.

Бориды ниобия изготовляли синтезом из элементов в вакууме. Исходными компонентами служили аморфный рафинированный бор и порошок ниобия. Согласно рентгенограммам, снятым в камерах РКУ-114, бориды Nb_3B_2 , $NbB_{0,96}$, Nb_3B_4 и $NbB_{1,96}$ имели соответственно тетрагональную, ромбическую, ромбическую и гексагональную кристаллические решетки с периодами (см. табл. 1), близкими к рекомендо-

что первые две примеси в них находятся в виде свободных элементов, кислород — в виде Nb_2O_5 , а примесь тантала учитывали как соответствующие основным фазам бориды. На основании результатов химических и рентгеновских анализов образцов до и после экспериментов, показавших практическое постоянство их составов по основным компонентам, для синтезированных продуктов приняли фазовые составы (%): диборид триниобия — Nb_3B_2 , Ta_3B_2 , Nb_2O_5 , NbB , C , Fe ; моноборид ниобия — $NbB_{0,99}$, $TaB_{0,99}$, Nb_2O_5 , C , Fe ; тетраборид триниобия — Nb_3B_4 , Ta_3B_4 , Nb_2O_5 , C , Fe ; диборид ниобия — $NbB_{1,96}$, TaB , Nb_2O_5 , C , Fe .

Во избежание загрязнения боридов ниобия при изготовлении компактных образцов порошки препаратов, предварительно дегазированных в вакууме $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па при 700 К, помещали в тонкостенные герметичные танталовые ампулы.

Таблица 1
Периоды кристаллической решетки ($1 \cdot 10^{-10}$ м) боридов ниобия

Борид	a	b	c	Борид	a	b	c
Nb_3B_2	6,221	—	3,056	Nb_3B_4	3,296	14,094	3,151
$NbB_{0,99}$	3,312	8,676	3,185	$NbB_{1,96}$	3,095	—	3,278

Таблица 2
Энтальпия ($Дж \cdot моль^{-1}$) боридов ниобия

$T_{обс}К$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$	$T_{обс}К$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$	$T_{обс}К$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$
	Nb_3B_2				
1231	110742	1628	64435	1781	254020
1257	113374	1666	67183	1816	258885
1308	119655	1745	71586	1858	268231
1359	128161	1769	73742	1886	278416
1409	137278	1812	74771	1919	284120
1442	143892	1850	76084	1920	285388
1507	153466	1884	77990	2034	303487
1524	154848	1919	81342	2047	309141
1600	162854	1955	85041	2098	323556
1651	171020	2001	86298	2145	328545
		2043	89747		
1732	183110	2102	91888	1259	$NbB_{1,96}$ 66910
1811	190880	2162	96086	1329	73804
1884	206930	2230	101488	1392	76740
1958	219352	2320	106713	1406	78933
2016	224351	2393	111541	1491	85982
2075	233634			1497	86246
2148	250924	1191	Nb_3B_4 141643	1570	90839
		1209	147707	1629	98234
1177	$NbB_{0,99}$ 39629	1244	153364	1686	101022
1178	39788	1274	156918	1721	104855
1218	43187	1341	167878	1819	111990
1254	44450	1414	185484	1905	118892
1257	44640	1463	191305	1962	122729
1310	47361	1468	193807	2005	126773
1399	52124	1493	199998	2039	132865
1434	53771	1583	217442	2063	131715
1435	53129	1640	226478	2078	136211
1515	58267	1666	235182	2108	137470

температурной вакуумной калориметрической установкой [5], выполненной по стандартным образцам СОТС-1-а (α - Al_2O_3) и СОТС-3 (молибден). Рассчитанная в соответствии с [5] суммарная относительная погрешность определения энтальпии на используемой установке для средней температуры интервала 1200—2300 К составила 1,3 %.

В таблице 2 приведены результаты измерения энтальпии боридов ниобия, в которые внесены поправки на обнаруженные в образцах примеси. Указанные значения температуры (МПТШ-68) представляют собой средние величины 10—12 определений. Необходимые для расчетов энтальпии железа и углерода заимствовали из [6], Nb_2O_5 — из [7], а для боридов тантала принимали, что отклонение их истинной энтальпии от аддитивных значений такое же, как и для ZrB_2 [8, 9]. Введенные поправки на примеси для $\text{NbB}_{1,96}$, Nb_3B_4 , $\text{NbB}_{0,99}$ и Nb_3B_2 не превышали, соответственно, 1,5; 1; 2 и 6 % от внесенного в калориметр количества тепла. Энтальпия боридов ниобия в интервале 1200—2350 К монотонно увеличивается с ростом температуры, а порядок получения экспериментальных данных не оказывает заметного влияния на уровень исследуемой характеристики (табл. 2). Измеренные величины энтальпии боридов ниобия при температурах 1100—2300 К на 0,4—1,2 % меньше аддитивных, вычисленных на основании энтальпий компонентов [6].

Обработкой на ЭВМ ЕС-1030 данных табл. 2 методом наименьших квадратов с наложением, аналогично [10, 11], граничных условий, что при 298,15 К $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К}) = 0$, а $C_p^0(\text{Nb}_3\text{B}_2) = 97,28$; $C_p^0(\text{NbB}_{0,99}) = 35,56$; $C_p^0(\text{Nb}_3\text{B}_4) = 117,99$ и $C_p^0(\text{NbB}_{1,96}) = 47,78$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, для Nb_3B_2 , $\text{NbB}_{0,99}$, Nb_3B_4 и $\text{NbB}_{1,96}$, соответственно, получены температурные зависимости энтальпии (Дж·моль $^{-1}$):

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К}) = 14763,25 \cdot 10^{-6} T^2 + 99,66 T + 994,01 \times \\ \times 10^3 T^{-1} - 34359,5; \quad (1)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К}) = 5284,62 \cdot 10^{-6} T^2 + 39,74 T + \\ + 651,77 \cdot 10^3 T^{-1} - 14505,7; \quad (2)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К}) = 15309,37 \cdot 10^{-6} T^2 + 146,49 T + \\ + 3345,46 \cdot 10^3 T^{-1} - 56259,3; \quad (3)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К}) = 3683,03 \cdot 10^{-6} T^2 + 70,19 T + \\ + 2187,39 \cdot 10^3 T^{-1} - 28591,1. \quad (4)$$

При нахождении выражений (1) — (4) значение теплоемкости при 298,15 К моноборида ниобия заимствовано из [12], а для других боридов эти характеристики определены экстраполяцией рекомендованных в [12] величин $C_p^0(298,15 \text{ К})$ для $\text{NbB}_{1,875}$, $\text{NbB}_{1,963}$ и NbB_2 .

Среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных по (1) — (4) составляет: Nb_3B_2 — 1,17; $\text{NbB}_{0,99}$ — 0,8; Nb_3B_4 — 0,76; $\text{NbB}_{1,96}$ — 0,91 %. Величины доверительных границ для энтальпий боридов ниобия при соответствующих температурах равны: Nb_3B_2 — 1231 К — 1495, 1651 К — 1341, 2148 К — 3888; $\text{NbB}_{0,99}$ — 1177 К — 420, 1769 К — 442, 2393 К — 1400; Nb_3B_4 — 1191 К — 1733, 1666 К — 1528, 2145 К — 4141; $\text{NbB}_{1,96}$ — 1259 К — 949, 1686 К — 761, 2108 К — 1743 Дж·моль $^{-1}$.

Nb_3B_2	$6204 \cdot 10^5$	$4529 \cdot 10^3$	9441	$4,130$	(5)
	$1293 \cdot 10^3$	9441	$19,70$	$-8,654 \cdot 10^{-3}$	
	$-564,5$	$4,130$	$-86,54$	$3,863 \cdot 10^{-6}$	
$NbB_{0,99}$	$5610 \cdot 10^6$	$-4077 \cdot 10^4$	$8415 \cdot 10^1$	$-35,29$	(6)
	$-4077 \cdot 10^4$	$2963 \cdot 10^4$	$-612,0$	$0,2573$	
	$8451 \cdot 10^1$	$-612,0$	$1,266$	$-5,352 \cdot 10^{-4}$	
Nb_3B_4	$1113 \cdot 10^8$	$-8116 \cdot 10^5$	$1687 \cdot 10^3$	$-729,1$	(7)
	$-8116 \cdot 10^5$	$59,8 \cdot 10^3$	$-1231 \cdot 10^1$	$5,328$	
	$1687 \cdot 10^3$	$-1231 \cdot 10^1$	$25,62$	$-1,114 \cdot 10^{-2}$	
$NbB_{1,96}$	$3138 \cdot 10^7$	$-2282 \cdot 10^5$	$4719 \cdot 10^2$	$-199,3$	(8)
	$-2282 \cdot 10^5$	$1660 \cdot 10^3$	-3434	$1,453$	
	$4719 \cdot 10^2$	$-3434 \cdot 10^1$	$7,107$	$-3,017 \cdot 10^{-3}$	
	$-199,3$	$1,453$	$-3,017 \cdot 10^{-3}$	$1,299 \cdot 10^{-6}$	

которые рассчитывали на основании закона распределения ошибок [11] в предположении, что случайная ошибка отдельного измерения равна среднесквадратичному отклонению.

Для интервала 1200—2200 К значения энтальпии диборида ниобия, рассчитанные по уравнению (4), ниже величин, приведенных в [2, 7, 10]. При 1200 К отклонение составляет 2,5 % от данных [10], 5,1 % — от [2] и 4 % от рекомендованных в справочнике [7]. С ростом температуры различие данных настоящей работы и приведенных в [7, 10] увеличивается и достигает при 2200 К соответственно 11,1 и 3,4 %. Отмеченные расхождения с данными [10] обусловлены тем, что в работе [10] не введены в первичные результаты поправки на имеющиеся в препаратах примеси и поглощение смотрового окна при измерениях температуры оптическим пирометром. Расхождения с данными [2] и основанными на первичных результатах этой работы справочными величинами [7], по нашему мнению обусловлено главным образом различием в составах использованных препаратов диборида ниобия и возможными неучтенными погрешностями калибровки калориметра работе [2].

Следует отметить, что в [2] проведено исследование энтальпии и теплоемкости в области температур 298,16—1200 К нитрида бора и 14 гидридов переходных металлов. Выполненные после 1962 г. измерения газанных характеристик BN [13], ZrB_2 [9], TiB_2 [14] и других прили к величинам энтальпии и теплоемкости на 10—15 % меньшим, чем лучены авторами [2]. На основании выражений (1) — (4) нами по вестным термодинамическим соотношениям найдены для интервала 8,15 — 2300 К температурные зависимости теплоемкости, энтропии и введенной энергии Гиббса ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$) Nb_3B_2 , $NbB_{0,99}$, Nb_3B_4

$$S^{\circ}(T) = 29526,5 \cdot 10^{-6} T + 99,66 \ln T + 497,005 \cdot 10^3 T^{-2} - 444,15; \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Phi'(T) = 14763,25 \cdot 10^{-6} T + 99,66 \ln T - 497,005 \cdot 10^{-3} T^{-2} + \\ + 34359,57 T^{-1} - 543,81. \end{aligned} \quad (11)$$

$$C_p^{\circ}(T) = 10569,24 \cdot 10^{-6} T + 39,74 - 651,77 \cdot 10^3 T^{-2}; \quad (12)$$

$$S^{\circ}(T) = 10569,24 \cdot 10^{-6} T + 39,74 \ln T + 325,88 \cdot 10^3 T^{-2} - 189,65; \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Phi'(T) = 5284,62 \cdot 10^{-6} T + 39,74 \ln T + 325,88 \cdot 10^3 T^{-2} - \\ - 14505,77 T^{-1} - 229,39. \end{aligned} \quad (14)$$

$$C_p^{\circ}(T) = 30618,75 \cdot 10^{-6} T + 146,49 - 3345,46 \cdot 10^3 T^{-2}; \quad (15)$$

$$S^{\circ}(T) = 30618,75 \cdot 10^{-6} T + 146,49 \ln T + 1672,73 \cdot 10^3 T^{-2} - 739,63; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Phi'(T) = 15309,37 \cdot 10^{-6} T + 146,49 \ln T - 1672,73 \cdot 10^3 T^{-2} - \\ - 56259,37 T^{-1} - 886,12. \end{aligned} \quad (17)$$

$$C_p^{\circ}(T) = 7366,05 \cdot 10^{-6} T + 70,19 - 2187,39 \cdot 10^3 T^{-2}; \quad (18)$$

$$S^{\circ}(T) = 7366,05 \cdot 10^{-6} T + 70,19 \ln T + 1093,69 \cdot 10^3 T^{-2} - 377,13; \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Phi'(T) = 3683,03 \cdot 10^{-6} T + 70,19 \ln T - 1093,69 \cdot 10^3 T^{-2} - \\ - 28591,1 T^{-1} - 447,32. \end{aligned} \quad (20)$$

Необходимые для расчетов значения энтропий боридов ниобия при 298,15 К оценивали аналогично [2]. Считали, что при образовании исследуемых боридов вклад в энтропию соединения при 298,15 К каждого атома бора составляет $-7,53$, а ниобия $-51,04$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$. Сопоставление полученных величин теплоемкостей изучаемых веществ, отнесенных к 1 г-атому в соединении, показало, что при высоких (выше 1500 К) температурах с увеличением содержания неметалла в бориде ниобия уровень теплоемкости падает. Обнаруженный характер изменения высокотемпературной теплоемкости исследуемых соединений коррелирует с их температурами плавления и указывает на увеличение прочности химической связи в ряду Nb $_3$ B $_2$ — NbB $_{0,99}$ — Nb $_3$ B $_4$ — NbB $_{1,96}$.

Выводы

Впервые методом смешения на вакуумной калориметрической установке в интервале температур 1200—2300 К измерена энтальпия боридов Nb $_3$ B $_2$, NbB $_{0,99}$, Nb $_3$ B $_4$. Уточнены значения этой характеристики для NbB $_{1,96}$.

Рассчитаны температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса исследуемых соединений. Определены дисперсии, доверительные границы и коэффициенты корреляции параметров найденных уравнений. Показано, что энтальпия изучаемых веществ монотонно увеличивается в области 1200—2300 К. При температурах выше 1500 К теплоемкость боридов ниобия, отнесенная к 1 г-атому в соединении, уменьшается с ростом содержания бора в препарате.

1200-2300 K temperature range by means of mixing in a vacuum calorimetric plant. Values of these characteristics are specified for $NbB_{1.06}$.

Temperature dependences are found for enthalpy, heat capacity, entropy and Gibbs reduced energy of the substances. Measurement results are statistically processed.

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Геронов В. А. Бориды.— М.: Атомиздат, 1975.— 374 с.
2. *High-temperature* thermodynamic properties of some refractory borides / R. Mezaki, E. M. Tilleux, D. W. Barnes et al.— In: Thermodynamics of Nuclear Materials.— Vienna: IAEA, 1962, p. 775—788.
3. *Westrum E. F., Clay G. A.* $NbB_{1.963}$: The heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K.— J. Phys. Chem., 1963, 67, N 11, p. 2385—2387.
4. *Определение* энтальпии самосвязанного карбида кремния в интервале температур 1300—2000 К / Е. А. Гусева, А. С. Болгар, С. П. Гордиенко и др.— Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 5, с. 649—652.
5. *МИ-130—77.* Методика аттестации установок для определения удельной теплоемкости и удельной энтальпии твердых веществ и материалов.— М.: Издательство стандартов, 1978.— 27 с.
6. *Selected values of the thermodynamic properties of the elements* / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.— Metals Park: Amer. Soc. for Metals, 1973.— 636 p.
7. *Schick H. L.* Thermodynamics of certain refractory compounds: In 2 Vol.— New York: Acad. Press., 1966.— Vol. 1.— 632 p. Vol. 2.— 775 p.
8. *Термодинамические свойства* диборида циркония / А. С. Болгар, Е. А. Гусева, Л. Г. Турчанин, В. В. Фесенко.— В кн.: Теплофизические свойства твердых веществ.— М.: Наука, 1976, с. 130—132.
9. *Valentine R. H., Jambois T. F., Margrave J. L.* Thermodynamic properties of inorganic substances. VII. The high temperature heat content of zirconium diboride.— J. Chem. Eng. Data, 1964, 9, N 2, p. 182—184.
10. *Высокотемпературная* энтальпия и теплоемкость диборида ниобия / А. С. Болгар, М. И. Сербова, В. В. Фесенко и др.— Теплофизика высоких температур, 1980, 18, № 6, с. 1180—1183.
11. *Брандт З.* Статистические методы анализа наблюдений.— М.: Мир, 1975.— 312 с.
12. *Термические константы* веществ. Вып. 7. Ч. 1.: ВИНТИ, 1974.— 343 с.
13. *Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Топор Н. Д.* Экспериментальное определение высокотемпературной теплоемкости α -BN.— Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1973, 9, № 3, с. 494—495.
14. *Энтальпия* и теплоемкость диборида титана в интервале температур 273,15—2600 К / В. А. Кириллин, А. Е. Шейншлин, В. Я. Чеховской, В. А. Тюкаев.— Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 5, с. 710—715.