
Н.И. Полушин
Я.А. Калашников
Б.В. Спицын

Процессы получения и свойства сверхтвердых материалов

Практикум

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 50

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра высокотемпературных процессов,
материалов и алмазов

Н.И. Полушин

Я.А. Калашников

Б.В. Спицын

Процессы получения и свойства сверхтвердых материалов

Практикум

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета

УДК 621.921
П53

Рецензент
канд. физ.-мат. наук, проф. *Ю.А. Пустов*

Полушин Н.И., Калашников Я.А., Спицын Б.В.
П53 Процессы получения и свойства сверхтвердых материалов:
Практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 77 с.
ISBN 978-5-87623-235-9

В пособии представлены варианты практических занятий по трем курсам: «Термодинамика и механизм фазовых переходов в углероде и нитриде бора», «Процессы получения и свойства сверхтвердых материалов» и «Сверхтвердые материалы». В рамках практических занятий рассматриваются следующие темы: влияние давления на физико-химические процессы; термодинамика фазовых переходов графит-алмаз и $\alpha\text{BN} \rightarrow \beta\text{BN}$; физико-химические основы механизма образования синтетических алмазов и βBN ; синтез алмаза и других алмазоподобных материалов из газовой фазы.

Предназначен для студентов, обучающихся по специальности 150701 «Физико-химия процессов и материалов».

УДК 621.921

ISBN 978-5-87623-235-9

© Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС), 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Влияние температуры и давления на физико-химические процессы.....	4
1.1. Реакции между минералами земной коры.....	9
1.2. Равновесный состав реакционной системы в зависимости от количества компонентов в исходной смеси	13
1.3. Равновесный состав реагентов при одновременном протекании двух параллельных реакций.....	17
1.4. Нахождение энергии активации по кинетическим кривым.....	22
Библиографический список	27
2. Термодинамика фазовых переходов в углероде и нитриде бора. Поверхностная энергия алмаза.....	28
2.1. Расчет линии равновесия графит-алмаз при различных температурах и давлениях	28
2.2. Расчет равновесия между графитоподобным (α BN) и сфалеритоподобным (кубическим), (β BN) нитридом бора при различных температурах и давлениях	33
2.3. Расчет полной и свободной энергий для различных граней кристалла алмаза	43
2.4. Нахождение аналитического уравнения кривой по конкретным экспериментальным точкам.....	47
Библиографический список	55
3. Синтез алмаза и других твердых алмазоподобных материалов из газовой фазы, их свойства и применение.....	56
3.1. Теплообмен в реакторе для выращивания алмазных пленок	58
3.2. Расчет перепада температур в подложке для АП.....	64
3.3. Расчет упругости пара и скорости испарения материалов для активатора газовой фазы.....	66
3.4. Влияние величины энергии активации роста АП на ее линейную скорость роста	69
3.5. Легирование АП	73
Библиографический список	75

1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Некоторые термодинамические соотношения.

Значение свободной энергии определяется следующей формулой:

$$G = H - TS,$$

где G – свободная энергия;

H – энтальпия;

T – абсолютная температура;

S – энтропия.

Энтальпию *элементов* при давлении $p = 1 \text{ бар} \approx 1 \text{ атм}$ и соответствующей температуре принято считать равной нулю.

$$\left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i,$$

где n_i – количество молей вещества i в сложной многокомпонентной системе;

μ_i – химический потенциал вещества (компонента) i .

Отсюда

$$G_{\text{общ}} = \sum_i \mu_i n_i.$$

Любая реакция между веществами A, B, C, D , где A и B являются исходными веществами, а C и D – продуктами, символически записывается так:



где l, m, q, z – стехиометрические коэффициенты.

Условие равновесия такого процесса – равенство нулю алгебраической суммы химических потенциалов каждого компонента, умноженного на число молей каждого из них, т.е. на стехиометрический коэффициент. Причем эти величины, относящиеся к продуктам, считаются положительными, а относящиеся к исходным *веществам* – отрицательными.

Тогда при равновесии $\sum_i \mu_i n_i = 0$ или $l\mu_A + m\mu_B = q\mu_C + z\mu_D$.

Поскольку $\sum_i \mu_i n_i \approx \Delta G$ всего процесса, то при протекании реакции (1.1), при достижении равновесия $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$.

Если изменить температуру вещества при постоянном давлении, то изменение энтальпии определится через теплоемкость вещества c_p .

$$dH = c_p dT. \quad (1.2)$$

При протекании реакции при различных температурах энтальпия исходных веществ и продуктов реакции также будут изменяться. Общее изменение энтальпии после завершения реакции выразится так:

$$\sum H_{\text{прод}} - \sum H_{\text{исходн}} = \Delta H.$$

Для теплоемкостей аналогично

$$\sum c_{p_{\text{прод}}} - \sum c_{p_{\text{исходн}}} = \Delta c_p.$$

В таблицах термодинамических данных принято приводить энтальпии веществ при стандартной температуре, обычно 298,15 К (25 °С). Аналогично составляются таблицы для теплоемкостей.

Для того чтобы получить величины энтальпий при иных температурах следует интегрировать уравнение (1.2) для каждого вещества:

$$\int_{298}^T dH = \int_{298}^T c_p dT,$$

тогда
$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T c_p dT. \quad (1.3)$$

Если теплоемкость независима от температуры, имеем

$$H_T = H_{298} + c_p (T - 298).$$

Вообще же теплоемкости зависят от температуры, и для получения их численного значения необходимо выразить эту зависимость в виде какого-либо эмпирического уравнения, которое интегрируется в соответствующих температурных пределах.

Отметим, что одним из вариантов представления зависимости c_p от T при температурах выше 298,15 К является многочлен вида

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}, \quad (1.4)$$

где a , b , c – константы, экспериментально определяемые для каждого вещества.

Для определения энтальпии какого-либо вещества при любой температуре подставим уравнение (1.4) в (1.3):

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT.$$

Интегрируя, получаем

$$H_T = H_{298} + \left[aT + b\frac{T^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{298}^T.$$

Интересующее значение температуры T подставляется в выражение в квадратных скобках. Затем из этого результата вычитается численное значение, получаемое в квадратных скобках, когда такая же подстановка производится для $T = 298$. После этого окончательное числовое значение прибавляется к значению H_{298} , и в результате получается H_T .

Изменение энтальпии какой-либо фазы ведет к изменению ее энтропии, что при $p = \text{const}$ дает выражение

$$dS = \frac{dH}{T},$$

что согласно уравнению (1.2) даст

$$dS = \frac{c_p dT}{T},$$

тогда, используя для c_p эмпирическое уравнение (1.4), чтобы определить энтропию при температуре T следует проинтегрировать выражение

$$S_T - S_{298} = \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b + \frac{c}{T^3} \right) dT.$$

И окончательно