

О.О. Васильєв<sup>1,2</sup>, В.Б. Муратов<sup>1</sup>, Т.І. Дуда<sup>2</sup>

## Термодинамічний аналіз перспективних реакцій отримання додекабориду алюмінію $AlB_{12}$ із промислово-доступних безкисневих вихідних речовин

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ-142, Україна, 03680, вул. Кржижановського 3, email: [vasalexandr@gmail.com](mailto:vasalexandr@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського», м.Київ-56, Україна, 03056, проспект Перемоги, 37, email: [o.vasiliiev@kznh.kpi.ua](mailto:o.vasiliiev@kznh.kpi.ua)

В роботі здійснений аналіз термодинаміки перебігу реакцій синтезу додекабориду алюмінію із безкисневих промислово доступних реагентів, взаємодією алюмінію в конденсованому та газоподібному стані із нітридом та карбідом бору. Показано, що обидві реакції є термодинамічно вигідними за низьких температур в більшій мірі, аніж за високих, і ймовірність їх перебігу суттєво зростає при використанні алюмінію у газоподібному стані у порівнянні з конденсованим алюмінієм. Розраховані значення та аналіз внесків, які формують величину енергії Гіббса та констант рівноваги однозначно демонструють переваги реакції алюмінію з нітридом бору. Обмеження, що накладаються можливим поліфазним складом продукту за рахунок утворення дибориду алюмінію за температур нижче 970°C, вимагають застосування температури синтезу понад 1000 °С. Запропоновані гіпотетичні механізми взаємодії алюмінію з боромісними сполуками за двома реакціями відрізняються місцем взаємодії — будь-яка точка поверхні кожного шару при використанні BN або тільки відкрита поверхня для  $B_4C$  — та характером транспорту учасників реакції в реакційній зоні. З результатів аналізу запропоновані орієнтовні технологічні умови синтезу: вакуумний термічний синтез для забезпечення безкисневого середовища та температура понад 1000 °С, для уникнення утворення дибориду алюмінію  $AlB_2$ .

**Ключові слова:** термодинамічний аналіз, енергія Гіббса, константа рівноваги, ентальпія, ентропія, додекаборид алюмінію, алюміній, нітрид бору, карбід бору, диборид алюмінію.

Стаття постуила до редакції 02.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

### Вступ

Сполуки бору, у яких він утворює структурні елементи у вигляді ікосаедрів  $B_{12}$ , викликають до себе значний інтерес, адже така просторова орієнтація атомів зумовлює ряд унікальних властивостей. Вважають, що саме ікосаедрична конфігурація бору є причиною високих значень твердості цих речовин або матеріалів на їх основі й зумовлює їх приналежність до надтвердих матеріалів. Звідси і основні напрямки їх застосування — ударостійкі та броньові матеріали [1], абразивні системи [2, 3], керамічні наповнювачі в метал-матричних композитах [4] та ін. Високий вміст бору, ізоотоп  $^{10}B$  якого володіє значним перетином захоплення теплових нейтронів, робить їх незамінними матеріалами у атомній енергетиці. Зокрема, карбід бору  $B_4C$  широко використовується в стержнях контролю ядерних реакторів [5-7]. До

даного часу отримано цілу низку таких речовин: це і орторомбічний бор ( $\gamma$ -бор) і різноманітні хімічні сполуки, зокрема карбід бору  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ), субоксид бору  $B_6O$ , гексаборид кремнію  $B_6Si$  ( $Si_2B_{12}$ ),  $B_4Si$  (аналог  $B_4C$ ), додекаборид алюмінію  $AlB_{12}$  та інші.

Додекаборид алюмінію є типовим представником ікосаедричних сполук бору, і йому притаманні всі зазначені властивості; однак, підвищену цікавість викликають його специфічні властивості. Він володіє значеннями твердості, співставними з такими для карбіду бору [8], але очікується, що матеріали на його основі можуть мати кращу стійкість при динамічному навантаженні, яка є визнаною вадою  $B_4C$  при його використанні у якості ударостійкого матеріалу [9]. Вміст бору у  $AlB_{12}$ , близько 83 % за масою, один із найбільших серед сполук бору (у карбіді бору теоретичний вміст 78 % за масою важко досягнути, через вміст рівноважного вільного вуглецю), що є важливою характеристикою при

застосуванні у атомній енергетиці. Розчинність  $AlB_{12}$  у розплаві алюмінію (див. діаграму стану [10]) зумовлює особливі перспективи його використання в алюмоматричних композитах, оскільки це дозволяє контролювати розміри та розподіл частинок керамічної фази у металічній матриці.

Перешкодою для широкого використання  $AlB_{12}$  є відсутність продуктивного та раціонального з технологічної та економічної точки зору способу синтезу. Синтез із простих речовин бору та алюмінію може бути реалізований нагріванням суміші у евакуюваній ампулі або додаванням бору до розплаву алюмінію [11]. Ці способи не вирізняються ані простотою, ані продуктивністю і можуть розглядатись лише в якості лабораторних технологій. Окрім того, висока вартість та дефіцитність бору у вигляді простої речовини далі знижує їх привабливість. Синтез із кисневмісних сполук бору, таких як боровмісні мінерали або борний ангідрид [11], є надзвичайно привабливим з економічної точки зору — такі вихідні речовини доступні у промислових масштабах і мають невисоку вартість. Але в такому випадку виникає проблема утворення супутніх продуктів синтезу, особливо оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , утворення якого термодинамічно вигідне практично у будь якій реакції за участю алюмінію в присутності кисню. Відділення корисного продукту від супутніх становить складну технологічну задачу, що полягає в проведенні багаточисельних механічних та фізико-хімічних операцій, які, в свою чергу, теж забруднюють корисний продукт, і тому потребують окремого фізико-хімічного контролю. Стає очевидним, що раціональним може бути лише спосіб синтезу додекабориду алюмінію із боромісних безкисневих сполук у безкисневому середовищі. Відомі методи синтезу із борофторидів лужних металів  $MeBF_4$  ( $Me$  – лужний метал) та галогенідів бору (наприклад,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ) мають певні перспективи промислового використання, які, однак, обмежені високою вартістю відповідних вихідних та екологічними небезпеками. Таким чином, найбільш привабливими реагентами для реакцій з точки зору продуктивного синтезу  $AlB_{12}$  є безкисневі сполуки бору, які є масовим промисловим продуктом, зокрема нітрид бору  $BN$  та карбід бору  $B_4C$ .

Складність розробки способів синтезу з використанням нітриду та карбіду бору визначається надзвичайною термодинамічною стійкістю цих сполук. Так, наявні в літературі результати дослідження взаємодії карбіду бору із алюмінієм [12, 13] вказують на повільний характер протікання реакцій, малі ступені перетворення та поліфазний склад продуктів взаємодії, навіть за високих температур синтезу (1000-1500 °C). У випадку використання нітриду бору ситуація з фазовим складом може бути простішою, але інші недоліки, ймовірно, будуть подібними.

Зазначені роботи є цінними з точки зору експериментальних результатів, які вказують на серйозні перешкоди для застосування  $B_4C$  для синтезу боридів алюмінію. Однак, у кожній з них відсутній глибокий термодинамічний аналіз умов, у

яких можуть відбуватись досліджені взаємодії, а він може бути ключовим для пошуку шляхів прискорення бажаних реакцій та підвищення ступеня перетворення.

Очевидна необхідність розуміння термодинамічних умов хімічних взаємодій, перспективних для синтезу додекабориду алюмінію із доступних безкисневих боровмісних сполук, зумовила мету даної роботи: здійснити термодинамічний аналіз реакцій взаємодії нітриду бору  $BN$  та карбіду бору  $B_4C$  з алюмінієм та оцінити перспективи використання цих реакцій в якості ключових процесів продуктивного методу синтезу додекабориду алюмінію  $AlB_{12}$ .

## I. Методика розрахунку

Термодинамічний аналіз здійснювали для реакцій між нітридом та карбідом бору та простою речовиною алюмінію з утворенням додекабориду та продукту повної взаємодії алюмінію із атомами інших хімічних елементів, які входять до вихідних боровмісних сполук відповідно до реакцій:



Для кожної взаємодії розглядали два варіанти реалізації — із конденсованим ( $cd$ ) та газоподібним ( $g$ ) алюмінієм.

Температурні залежності вільної енергії Гіббса реакцій (1) та (2) розраховували із взаємозв'язку основних термодинамічних ізобарних потенціалів:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T), \quad (3)$$

де  $\Delta H(T)$  та  $\Delta S(T)$  температурні залежності ентальпії та ентропії відповідної хімічної реакції. Останні були розраховані як функції стану системи за кожної окремої температури:

$$\Delta H(T) = \sum_i n_i \Delta_f H^\circ(P_i, T) - \sum_i n_i \Delta_f H^\circ(R_i, T), \quad (4)$$

$$\Delta S(T) = \sum_i n_i S^\circ(P_i, T) - \sum_i n_i S^\circ(R_i, T), \quad (5)$$

де  $\Delta_f H^\circ(P_i, T)$  та  $\Delta_f H^\circ(R_i, T)$  – ентальпія утворення продуктів та вихідних речовин за температури  $T$  відповідно;  $S^\circ(P_i, T)$ ,  $S^\circ(R_i, T)$  – абсолютні значення ентропії продуктів та вихідних речовин за температури  $T$ ;  $n_i$  – стехіометричний коефіцієнт при  $i$ -му учаснику реакції. Ентальпії утворення учасників реакції за необхідної температури розраховували як суму стандартних ентальпій утворення та приросту ентальпії речовини від стандартної температури до температури, для якої здійснюється розрахунок

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298,15 K) + (H^\circ(T) - H^\circ(298,15 K)), \quad (6)$$

Значення та температурні залежності термодинамічних функцій, необхідних для здійснення розрахунку, наявні у оригінальних публікаціях, а також у довідникових джерелах. Дані довідників та баз даних термодинамічних властивостей являють собою результати статистичної оцінки та узагальнення відомостей із оригінальних

публікацій, тому, за умов наявності таких даних, використовували саме їх. Значення стандартної ентальпії, ентальпії та ентропії речовин за необхідних для розрахунку температур для BN, Al, AlN та Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> були залучені із довідника [14]; джерелом термодинамічних даних для AlB<sub>12</sub> є довідник [15].

Порядки величин констант рівноваги реакцій розраховували за співвідношенням константи рівноваги із енергією Гіббса :

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT}, \quad (7)$$

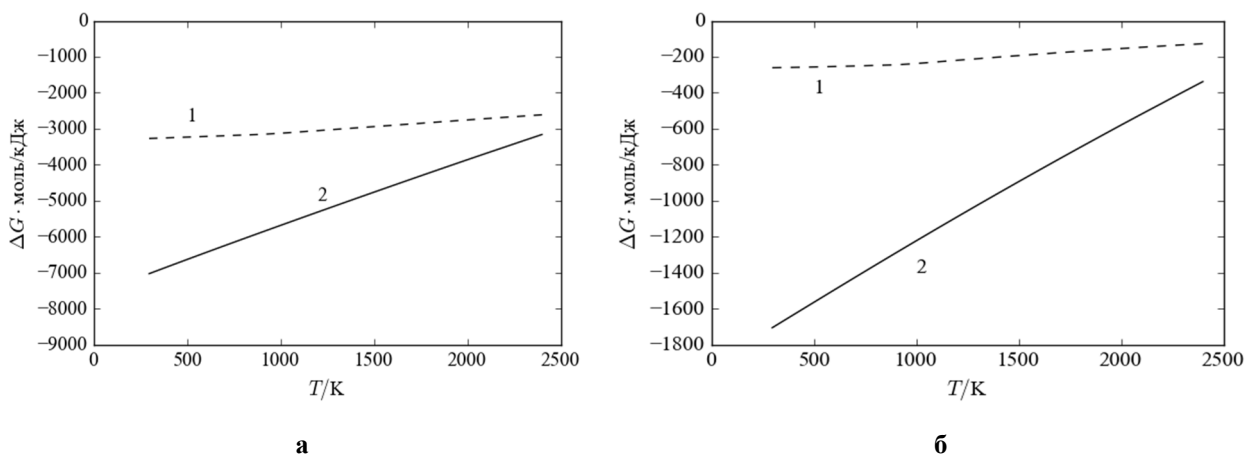
де  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура.

## II. Результати та обговорення

Розраховані температурні залежності енергії Гіббса взаємодії нітриду бору та карбіду бору з

алюмінієм у конденсованому та газоподібному стані відповідно до реакцій (1) та (2) демонструють (рис. 1), що обидва процеси є термодинамічно вигідними у всьому аналізованому температурному інтервалі. Абсолютне значення енергії Гіббса, або потенціал реакції, є найбільшим за низьких температур і монотонно зменшується зі зростанням температури, що є звичайним при екзотермічних процесах.

Такий характер температурної залежності зумовлений зниженням ентропії систем в ході реакції. Обидві реакції екзотермічні ( ), і в умовах низьких температур їх тепловий ефект визначає знак і абсолютне значення  $\Delta G$  реакцій. Однак внаслідок утворення продукту із високим ступенем організації атомів у кристалічній ґратці за рахунок формування псевдомолекул B<sub>12</sub>, реакції відбуваються з пониженням ентропії. З підвищенням температури роль ентропійного внеску ( $-T\Delta S$ ) у енергію Гіббса хімічної реакції зростає, що знаходить відображення у зменшенні абсолютних значень



**Рис. 1.** Температурні залежності енергії Гіббса реакцій нітриду бору (а) та карбіду бору (б) із алюмінієм у конденсованому (1) та газоподібному (2) стані.

**Таблиця 1**

Розраховані термодинамічні характеристики взаємодій BN та B<sub>4</sub>C із конденсованим та газоподібним алюмінієм за температур, що становлять найбільший технологічний інтерес (на моль AlB<sub>12</sub>)

Реагент 1	Реагент 2	T/K	$\Delta G$ /кДж	$\Delta H$ /кДж	$\Delta S \cdot K$ /кДж	$\ln K$
BN	Al(cd)	1300	-3018,5	-3499,3	-0,36	279
		1500	-2944,1	-3504,1	-0,37	236
		1700	-2869,5	-3504,0	-0,37	203
	Al(g)	1300	-5135,1	-7531,8	-1,84	475
		1500	-4768,1	-7508,1	-1,826	382
		1700	-4404,5	-7479,6	-1,808	312
B <sub>4</sub> C	Al(cd)	1300	-211,0	-325,7	-0,09	20
		1500	-193,7	-320,2	-0,08	16
		1700	-177,3	-312,8	-0,08	13
	Al(g)	1300	-1025,0	-1876,6	-0,66	95
		1500	-895,2	-1860,2	-0,64	72
		1700	-767,7	-1841,8	-0,63	54

потенціалів реакцій. Таким чином, для синтезу додекабориду за реакціями (1) та (2) сприятливими є низькі температури.

З іншого боку, діаграма стану Al–B передбачає існування двох сполук: дибориду алюмінію  $AlB_2$  та додекабориду алюмінію  $AlB_{12}$ . Достовірно встановлено, що за температури близько  $970\text{ }^\circ\text{C}$ , відбувається взаємоперетворення зазначених боридів алюмінію [10, 11]:



де L – рідина змінного складу, яка містить розплав алюмінію та бор. Існує принципова згода щодо перебігу реакції (8) при підвищенні температури — відбувається інконгруентне плавлення дибориду алюмінію. Аналіз перетворення при охолодженні неоднозначний. Міркович зі співавторами [10] продемонстрував експериментально, що навіть при малих швидкостях охолодження (близько  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) слідів  $AlB_2$  у продуктах взаємодії не виявлено, тобто перитектичне перетворення (8) за даних умов не відбувається. Утворення дибориду, однак, відбувається при здійсненні процесу охолодження в рівноважних умовах. Тому будь-який спосіб синтезу однофазного додекабориду алюмінію повинен враховувати ймовірність утворення домішкового  $AlB_2$  і передбачати проведення синтезу за температур понад  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Агрегатний стан алюмінію у реакційній суміші, як демонструє рис. 1, має критичний вплив на значення  $\Delta G$  хімічної реакції. Взаємодія у випадку обох реакцій термодинамічно імовірна як із конденсованим, так і з газоподібним алюмінієм, але важливим у даному випадку є не знак термодинамічного потенціалу реакції, а порядок величини константи рівноваги K, яка пов'язана із енергією Гіббса співвідношенням (7). Згідно з даними табл. 1, здійснення взаємодії з газоподібним алюмінієм дозволяє кардинально підвищити константу рівноваги, а значить і продуктивність реакції B у умовах реальної реакції за участю твердих речовин, де суттєвий вплив мають не лише термодинамічні, але й кінетичні фактори (наприклад, дифузія), високі значення константи рівноваги не гарантують повноти протікання процесу. Тому зазначена різниця між константами реакцій із конденсованим та газоподібним алюмінієм може бути ключовою для отримання продукту, який не містить вихідних речовин або містить їх у прийнятних кількостях. Важливо, що абсолютне значення енергії Гіббса і константи рівноваги взаємодії із  $Al(g)$  навіть за високих температур є більшим від відповідних значень для  $Al(cd)$  за низьких температур. Тобто будь-яке варіювання умов синтезу, яке веде до взаємодії із алюмінієм в газоподібному стані, є бажаним, не зважаючи на можливе відносне зростання енергії Гіббса реакції та зниження константи рівноваги реакції. З кінетичної точки зору, індивідуальні атоми алюмінію мають набагато більшу рухливість та здатність проникати у відкриті пори твердого реагенту, що забезпечує фронт протікання реакції по усій відкритій поверхні матеріалу, а не лише у зоні контакту двох конденсованих фаз. Таким чином, і термодинамічні

розрахунки, і кінетичні міркування вказують на суттєві переваги використання газоподібного алюмінію для здійснення реакцій (1) та (2).

З рис. 1 та табл. 1 є очевидним, що підвищення температури синтезу веде до пригнічення протікання процесу та зменшує константу рівноваги реакцій, а тому не є бажаним. З іншого боку, єдиним практичним способом отримання алюмінію в газоподібному стані є його випаровування, інтенсивність якого зростає з температурою. Тому контроль температурного режиму під час синтезу  $AlB_{12}$  за реакціями (1) та (2) повинен забезпечувати баланс між максимальним значенням константи рівноваги та достатнім рівнем випаровування алюмінію.

Якісно, тобто в контексті загальних закономірностей термодинамічних параметрів реакцій, взаємодії алюмінію з нітридом та карбідом бору є подібними. Суттєві відмінності, однак, виявляються при порівняльному аналізі абсолютних значень енергій Гіббса та констант рівноваги. Будучи від'ємними для обох реакцій, абсолютні значення  $\Delta G$  за розглянутих температур відрізняються у 3-5 разів в бік вищих значень у випадку взаємодії із BN, що робить її набагато більш привабливою для реалізації синтезу додекабориду алюмінію. Те ж стосується і константи рівноваги — при взаємодії карбиду бору з алюмінієм ймовірність виявлення вихідних речовин у продукті синтезу є набагато вищою, аніж у випадку нітриду бору. Навіть за умов здійснення взаємодії із газоподібним алюмінієм можна очікувати, що результати будуть, певною мірою, подібні до [12], де взаємодію алюмінію в конденсованому стані (розплав) із карбідом бору здійснювали протягом 160 годин, для забезпечення рівноважних умов. Колосальна різниця значень констант рівноваги є підставою сподіватись, що для системи  $Al(g)$ –BN подібні явища будуть характерні в меншій мірі.

Детальний аналіз внесків, які формують величину енергії Гіббса реакцій (1) та (2) дозволяє поглибити розуміння ключових причин їх протікання, а також прогнозувати очікуваний результат. Оскільки в ході обох реакцій відбувається зниження ентропії, екзотермічний тепловий ефект, тобто ентальпійний фактор, є вирішальним для забезпечення від'ємних значень потенціалу реакції. Важливу особливість цих процесів можна виявити порівнюючи ентальпії утворення ймовірних продуктів взаємодії. Так, у випадку реакції (1)  $\Delta_f H^\circ(AlB_{12}, cr, 298,15\text{ K}) = -244,76\text{ кДж/моль}$ , а  $\Delta_f H^\circ(AlN, cr, 298,15\text{ K}) = -319,00\text{ кДж/моль}$ , що у перерахунку на один моль атомів становить  $-18,3$  та  $159,5\text{ кДж/моль}$  відповідно. Тепловий ефект на один моль атомів, зумовлений утворенням нітриду алюмінію, у понад вісім разів перевищує тепловий ефект від утворення додекабориду алюмінію. При цьому атомів, що зв'язуються у нітрид алюмінію майже у двічі більше. Тобто утворення  $AlN$ , супутнього продукту синтезу, має визначальний вплив на формування величини  $\Delta G$  реакції і, відповідно на її перебіг взагалі. Ентальпія утворення

карбіду алюмінію становить  $\Delta_r H^\circ (\text{Al}_4\text{C}_3, \text{cr}, 298,15 \text{ K}) = -206,9 \text{ кДж/моль}$ , або 29,6 кДж на моль атомів, тобто його загальний внесок у тепловий ефект реакції співставний із додекаборидом алюмінію.

Внесок супутніх продуктів у загальний тепловий ефект реакції визначає, на нашу думку, основні відмінності між реакціями (1) та (2). Для їх обговорення розглянемо процеси, що можуть відбуватись під час перебігу реакцій на молекулярному рівні та явища, які їх супроводжують, тобто гіпотетичний механізм реакції.

Вірогідно, що при взаємодії газоподібного алюмінію із нітридом бору спершу відбувається транспорт атомів металу до місця взаємодії. Для гексагонального нітриду бору таким місцем може бути будь-яка точка на поверхні кожного шару, оскільки за високих температур окремі атоми алюмінію здатні до інтеркаляції у міжшарові проміжки BN. Далі може відбуватись декілька конкуруючих процесів: утворення хімічного зв'язку між атомами алюмінію та азоту, яке веде до розриву зв'язків останнього з сусідніми атомами бору; взаємодія атомів алюмінію із вивільненими атомами бору або, що більш ймовірно, агломерація атомів бору у дванадцятиатомні ікосаедри; за умови утворення борних ікосаедрів на попередньому етапі — їх взаємодія із атомами алюмінію.

Усі зазначені процеси є екзотермічними, тому температура системи буде зростати. Приблизний розрахунок із припущеннями, що теплоємність реакційної суміші за температур синтезу близька до високотемпературної границі Дюлонга-Пті, тобто становить для одного моля атомів 24,9 Дж/К, і реакційна система є ізольованою, показує, що локальна температура суміші під час реакції BN з Al(g) короткочасно може зростати на 8000 К. Це має забезпечувати ефективний транспорт учасників реакції. Поряд з тим, за швидкого протікання реакції (1) в умовах реального синтезу, тобто коли маси реагентів є значними, процес може бути вибухонебезпечним і вимагає заходів контролю. Таким заходом може бути обмеження подачі газоподібного алюмінію в зону реакції, що найбільш очевидно, досягається за рахунок регулювання його випаровування. Короткочасне локальне зростання температури при взаємодії нітриду бору із конденсованим алюмінієм могло б становити близько 3800 К, однак тривалість такого теплового ефекту є значною через кінетичні обмеження для цієї взаємодії.

У випадку  $\text{V}_4\text{C}$  очікування є дещо іншими. Структура карбіду бору не передбачає активного впровадження атомів газоподібного алюмінію в товщу матеріалу, тому взаємодія може відбуватись лише на відкритій поверхні. Ймовірно, першочергово буде відбуватись взаємодія атомів алюмінію з ланцюжковими атомами вуглецю, які з'єднують між собою борні ікосаедри (структуру  $\text{V}_4\text{C}$  див., наприклад, у [9]). Вивільнене місце будуть займати додаткові атоми алюмінію. Утворені масивні продукти матимуть малу рухливість самі по собі, але,

разом із тим, пригнічуватимуть дифузію алюмінію та сприятимуть дисипації теплової енергії, виділеної внаслідок екзотермічних процесів. Теплові ефекти, що мають місце у випадку цієї реакції у порівнянні із взаємодією із нітридом бору також є набагато меншими. Навіть без розсіювання тепла, локальне короткочасне зростання температури у випадку конденсованого алюмінію може становити близько 1000 К, і результуюча температура є співставною із температурою гарячого пресування  $\text{V}_4\text{C}$ , яке відбувається за дифузійним механізмом в умовах підвищеного тиску. Здійснення взаємодії із газоподібним алюмінієм може привести до зростання температури до 2000 К, що, однак, є малоймовірним в світлі кінетичних перешкод поширенню реакції.

Окрему увагу у випадку реакції (2) потрібно звернути на можливість утворення потрійних хімічних сполук. У системі Al-B-C існує ряд крабоборидів алюмінію із ікосаедричною конфігурацією атомів бору. Формування таких потрійних сполук зазвичай є більш термодинамічно вигідним за рахунок впливу ентропійного фактора, навіть за умови існування бінарної сполуки з близькою ентальпією утворення. У контексті запропонованого механізму це означає, що може відбутись неповне заміщення атомів вуглецю на алюміній і для доведення реакції до бажаного продукту — додекабориду алюмінію — будуть відсутні як термодинамічні, так і транспортні можливості. Тобто, незалежно від агрегатного стану алюмінію, який приймає участь у реакції, продукти взаємодії, ймовірно, будуть являти собою крабобориди та карбід алюмінію, як продемонстровано у [12].

Висловлені міркування демонструють, що реакція (1), тобто взаємодія нітриду бору із алюмінієм, зокрема у випадку коли алюміній перебуває у газоподібному стані, має найбільші перспективи для реалізації раціонального синтезу  $\text{AlB}_{12}$  із промислово доступних безкисневих боровмісних речовин. Взаємодію необхідно здійснювати у вакуумі для забезпечення безкисневого середовища та покращення випаровування алюмінію та за температур не нижче 1000 °С, для уникнення формування низькотемпературного бориду алюмінію.

## Висновки

Результати термодинамічного аналізу демонструють, що принаймні один із розглянутих варіантів синтезу додекабориду алюмінію із безкисневих боромісних сполук має суттєві перспективи практичної реалізації. Взаємодія нітриду бору із алюмінієм, особливо коли останній перебуває у газоподібному стані, має значну термодинамічну ймовірність перебігу та надзвичайно високі значення константи рівноваги, які дозволяють очікувати інтенсивний перебіг взаємодії і високу чистоту продукту від вихідних речовин. Теплові ефекти процесів, які, ймовірно, мають місце при подібній взаємодії є достатніми для забезпечення ефективного

транспорту реагентів та продуктів в межах реакційного середовища. З іншого боку, взаємодія карбиду бору із алюмінієм хоч і є термодинамічно ймовірною, позбавлена вагомих термодинамічних рушіїв і може бути суттєво пригнічена кінетичними чинниками.

Можливий реальний спосіб синтезу  $AlB_{12}$  на основі реакцій (1) та (2) повинен враховувати технологічні обмеження, які накладаються, в першу чергу, фазовим складом вихідних речовин та можливих продуктів взаємодії. Зокрема синтез необхідно здійснювати в умовах безкисневого середовища, наприклад у вакуумі, за температур понад 1000 °С. Такі умови покращать випаровування алюмінію, дозволять уникнути утворення оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  та дибориду алюмінію  $AlB_2$ .

Враховуючи результати даної роботи, подальші зусилля щодо розробки раціонального способу синтезу додекабориду алюмінію мають бути направлені на пошук можливостей отримання алюмінію у газоподібному стані та контролю його подачі у зону реакції, розробку конкретних температурних режимів синтезу і, головне, пошук можливостей розділення сумішей продуктів реакції.

З точки зору термодинамічного аналізу

безсумнівний інтерес становить специфіка процесів, що описані у гіпотетичних механізмах протікання реакцій (1) та (2), запропонованих у даній роботі. Окрім підтвердження зазначених механізмів результати такого аналізу можуть бути корисними для тонкого налаштування технологічних параметрів синтезу та пошуку способів усунення кінетичних завад при реалізації цих реакцій. Його здійснення, однак, вимагає відомостей про термодинамічний стан реакційної системи в цілому та її мікроскопічних підсистем під час перебігу процесу, а також застосування апарату нерівноважної термодинаміки.

*Робота виконана за сприяння Програми НАТО «Наука заради миру та безпеки», проект G985070 “New shock-resisting boron-based ceramics: computer modeling, production, testing”.*

**Васільєв О.О.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, доцент;  
**Муратов В.Б.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Дуда Т.І.** - кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] B.A. Galanov, V.V. Kartuzov, O.N. Grigoriev et al., *Procedia Eng.* 58, 328 (2013).
- [2] K.A. Schwetz, L.S. Sigl, J. Greim, and H. Knoch, *Wear* 181-183, 148 (1995).
- [3] T. Murakami and H. Inui, *Tribol. Int.* 74, 38 (2014).
- [4] Y. Kumart, G.A. Kumar, and T. Madhusudhan, *International Research Journal of Engineering and Technology* 3(5), 860 (2016).
- [5] K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy et al., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35, 32 (2012).
- [6] W. Dongshan, Y. He, Z. Ying, and X. U. E. Xiangxin, *J. Chinese Ceram. Soc.* 36(10), 2 (2008).
- [7] C. Subramanian, A.K. Suri, *Technol. Dev. Artic.* (313), 14 (2010).
- [8] П.П. Барвицкий, Т.А. Прихна, В.Б. Муратов и др., *Вісник Національного Технічного Університету “ХПІ” Механіко-технологічні системи та комплекси* (50), 14 (2016).
- [9] V. Domnich, S. Reynaud, R. a. Haber, and M. Chhowalla, *J. Am. Ceram. Soc.* 94(11), 3605 (2011).
- [10] D. Mirković, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, O. Fabrichnaya, and H. L. Lukas, *J. Alloys Compd.* 384(1–2), 168 (2004).
- [11] П.С. Кислый, В.А. Неронов, Т.А. Прихна, Ю.В. Бевза, *Бориды Алюминия* (Наукова думка, Киев, 1990).
- [12] J.C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, and C. Esnouf, *J. Mater. Sci.* 32(17), 4559 .
- [13] A. Koroglu and D.P. Thompson, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32(12), 3501 (2012).
- [14] В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Хачкурузов, and В.С. Юнгман, *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, 3-е изд. (Наука, Москва, 1981).
- [15] А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар и др., *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* (Металлургия, Москва, 1986).

О.О. Васильєв, В.Б. Муратов, Т.І. Дуда

O. Vasiliev<sup>1,2</sup>, V. Muratov<sup>1</sup>, T. Duda<sup>2</sup>

## Thermodynamic Analysis of Perspective $AlB_{12}$ Synthesis Reactions from Industrially Accessible Oxygen-Free Compounds

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems in Material Science NAS of Ukraine, Kyiv-142, Ukraine, 03680, Krzhyzhanovskogo str, 3, email: [vasalexandr@gmail.com](mailto:vasalexandr@gmail.com)

<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv-56, Ukraine, 03056, Peremogy av., 37, email: [o.vasiliev@kznh.kpi.ua](mailto:o.vasiliev@kznh.kpi.ua)

Reactions of aluminum dodecaboride synthesis from oxygen free industrially available boron compounds by interaction of condensed and gaseous aluminum with boron nitride and carbide were the subject of thermodynamic analysis in this work. It was shown, that both reactions are thermodynamically advantageous at low temperatures rather than at high and the probability of their occurrence rises significantly for gaseous aluminum in comparison with condensed aluminum. Calculated values of Gibbs' free energy and equilibrium constants and the analysis of contributions into them clearly demonstrate the advantages of reaction with boron nitride. The probability of polyphase product composition imposes minimum temperature restrictions on the synthesis; it should be carried out at temperatures above 1000 °C. Hypothetical mechanisms of reactions between aluminum and boron containing compounds differ by the place of interaction — any place on the surface of each layer of BN and only open surface of  $B_4C$  — and by the transport of reaction participants in the reaction zone. From the results of analysis, we suggest indicative synthesis conditions: vacuum thermal synthesis to provide oxygen free environment and temperature above 1000 °C to avoid aluminum diboride formation.

**Keywords:** thermodynamic analysis, Gibb's energy, equilibriums constant, enthalpy, entropy, aluminum dodecaboride, aluminum, boron nitride, boron carbide, aluminum diboride.