

Член-кореспондент НАН України **В. З. Туркевич, В. Л. Соложенко**,
член-кореспондент НАН України **Т. О. Прихна, Д. В. Туркевич**

Діаграма плавкості потрійної системи $B-BN-B_2O_3$ при 5 ГПа

Діаграму плавкості потрійної системи $B-BN-B_2O_3$ при 5 ГПа побудовано шляхом термодинамічного розрахунку в межах моделей феноменологічної термодинаміки. Діаграма характеризується наявністю чотирьох нонваріантних рівноваг: дві евтектичні, одна перитектична й одна – максимум на моноваріантній евтектичній кривій.

Сполуки бору характеризуються малою довжиною ковалентного зв'язку, мають унікальні кристалографічні й фізико-хімічні властивості та відзначаються високою твердістю. Вони стали основою для створення ряду тугоплавких і надтвердих матеріалів, зокрема кубічного нітриду бору (сBN), карбіду бору (B_4C) [1]. Вказані характеристики властиві таким сполукам бору (B), як субоксид (B_6O) і субнітрид (B_6N), які отримують в результаті хімічної реакції бору з оксидом бору (III) (B_2O_3) і графітоподібним гексагональним нітридом бору (hBN) відповідно. Огляд літературних джерел, які містять інформацію про методи синтезу B_6O й B_6N та їх властивості, опублікований в роботах [2–6]. Експериментальні дослідження фазових перетворень, термодинамічний аналіз та діаграми стану подвійних систем $B-B_2O_3$ й $B-BN$ під високим тиском представлені в публікаціях [3–6].

Авторами цього повідомлення проведено термодинамічний розрахунок діаграми плавкості потрійної системи $B-BN-B_2O_3$ при 5 ГПа.

Аналіз експериментальних даних, а саме: температури утворення сполук і появи рідкої фази [7], показав, що сполуки дослідженої системи: B_2O_3 , сBN, hBN, B_6O , $B_{13}N_2$, а також B можна описати як фази постійного складу, а для рідкої фази достатньо врахувати взаємодію в подвійних системах $B-B_2O_3$ й $B-BN$, а отже, немає необхідності врахування потрійної взаємодії в системі $B-BN-B_2O_3$. Тобто концентраційну залежність вільної енергії Гіббса рідкої фази можна записати в наближенні регулярних розчинів із потрійним параметром взаємодії, що дорівнює нулю:

$$G^L = x_B {}^0G_B^L + x_{BN} {}^0G_{BN}^L + x_{B_2O_3} {}^0G_{B_2O_3}^L + RT(x_B \ln x_B + x_{BN} \ln x_{BN} + x_{B_2O_3} \ln x_{B_2O_3}) + \\ + x_B x_{BN} E_{B,BN} + x_B x_{B_2O_3} E_{B,B_2O_3} + x_{BN} x_{B_2O_3} E_{BN,B_2O_3},$$

де ${}^0G_B^L$, ${}^0G_{B_2O_3}^L$ – мольні енергії Гіббса рідких бору й оксиду бору (III) [8]; ${}^0G_{BN}^L$ – мольний ізобарно-ізотермічний потенціал рідкого нітриду [9]; E_{B,B_2O_3} , $E_{B,BN}$, E_{BN,B_2O_3} – параметри взаємодії в розплавах подвійних систем $B-B_2O_3$ [3], $B-BN$ [6], $BN-B_2O_3$ [10] відповідно.

Температурні залежності вільної енергії Гіббса β -ромбоедричного бору, α -оксиду бору B_2O_3 [8], hBN й сBN [9], B_6O [3] і $B_{13}N_2$ [6] нами наведено, згідно з даними зазначених статей.

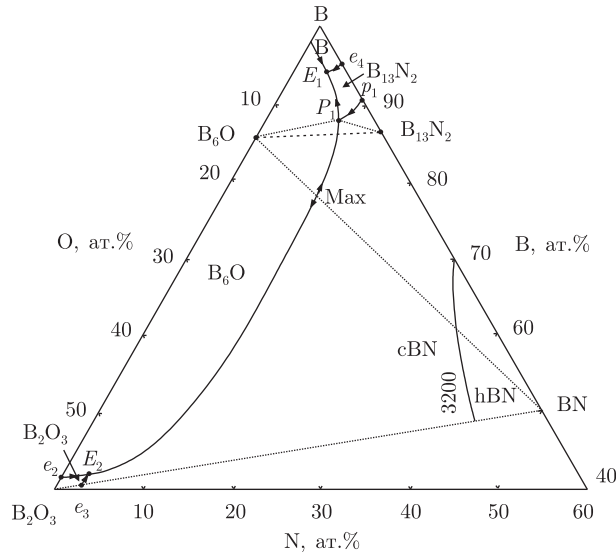


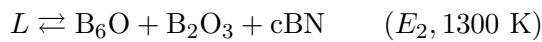
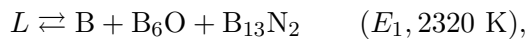
Рис. 1. Проекція поверхні ліквідус та елементів поверхні солідус системи В–BN–В₂О₃ при 5 ГПа

Високі тиски викликають збільшення вільної енергії Гіббса кожної фази на величину $\int_0^p V_m^\Phi dp$, де V_m^Φ — мольний об'єм фази зі структурою Φ . Для розрахунків, виконаних у цій роботі, використано ті самі значення термодинамічних величин і припущення, що й у статтях [3, 6, 10], а саме: мольні об'єми та їх зміна при плавленні, модулі стиснення кристалічних речовин запозичені з літератури, а модулі стиснення відповідних рідких фаз розраховані таким чином, щоб максимально точно описати баричні залежності температур плавлення; значення коефіцієнтів термічного розширення для рідкої і кристалічної фаз кожної речовини — однакові.

Об'єм рідкої фази потрібної системи обчислений у наближенні нульового об'єму зміщування за формулою

$$V_m^L = x_B V_B^L + x_{B_2O_3} V_{B_2O_3}^L + x_{BN} V_{BN}^L.$$

Діаграму плавкості потрібної системи В–BN–В₂О₃ при 5 ГПа, що розраховано з використанням описаних вище модельних уявлень, наведено на рис. 1, а її ізотермічні перерізи — на рис. 2. Діаграма характеризується наявністю двох евтектичних нонваріантних рівноваг:



та однієї перитектичної:



а також максимуму на моноваріантній кривій



через який проходить квазібінарний переріз В₆О–BN.

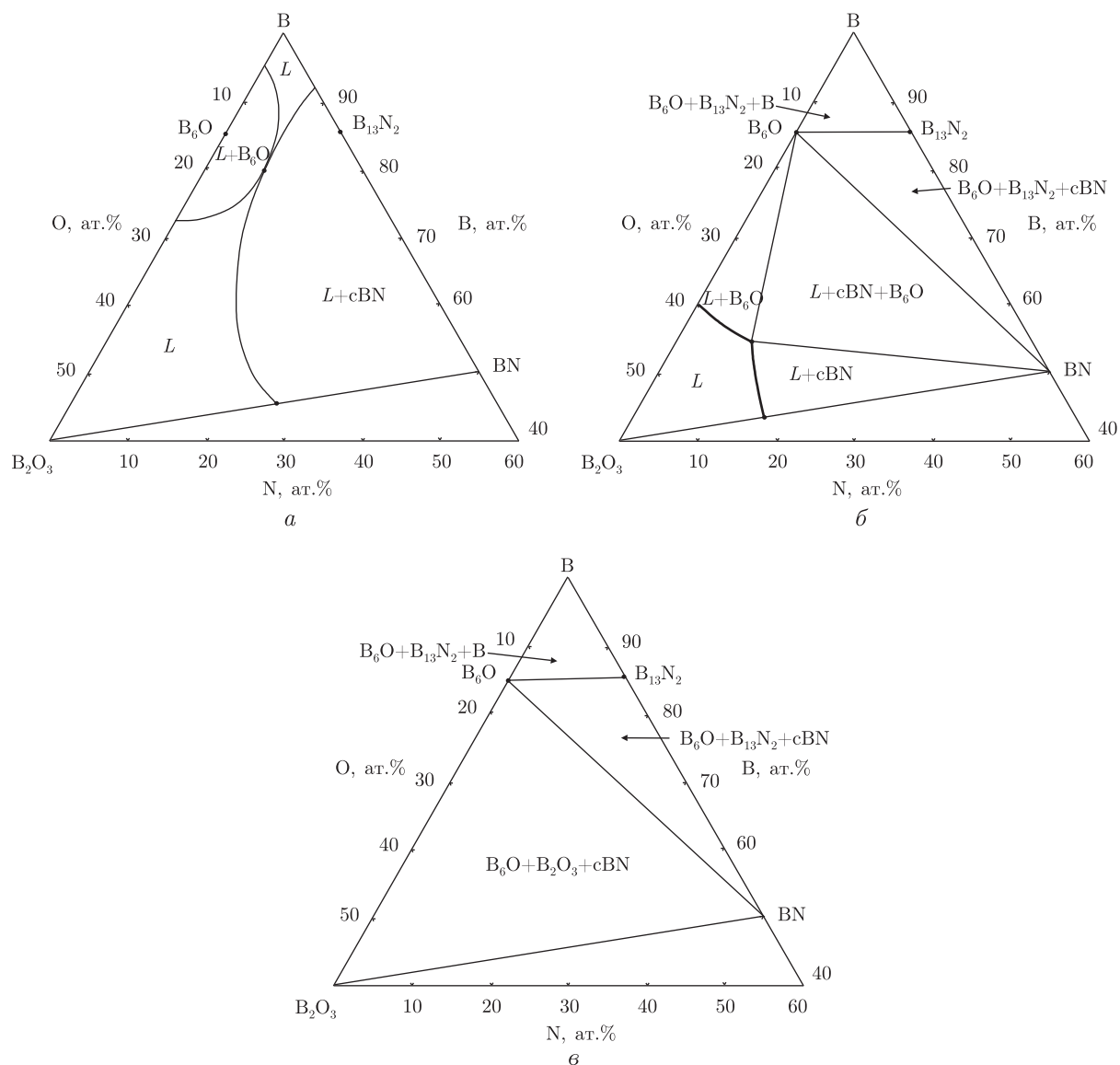


Рис. 2. Ізотермічні переріз діаграми стану системи В–BN–В₂О₃ при 5 ГПа: а – 2550 К; б – 2200 К; в – 1300 К

Найбільш широкі області первинної кристалізації при 5 ГПа у системі В–BN–В₂О₃ мають В₆О й сBN. При 3220 К спостерігається ізотерма рівноваги сBN і графітоподібної модифікації hBN. Монокристали В₁₃N₂ можна отримати шляхом кристалізації з розчину в розплаві у відносно вузьких температурному (2320–2600 К) і концентраційному інтервалах (84–93 ат. % бору і до 10 ат. % оксигену).

1. *Синтетические сверхтвердые материалы*. В 3 т. Т. 1 : Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. – Киев: Наук. думка, 1986. – 280 с.
2. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. Синтез субоксида бора В₆О при давлениях до 1 ГПа // *Сверхтвердые материалы*. – 2005. – № 3. – С. 14–18.
3. Соложенко В. Л., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. Диаграмма состояния системы В–В₂О₃ при высоких давлениях // Там же. – 2005. – № 6. – С. 27–34.

4. Solozhenko V., Kurakevych O., Turkevich V., Turkevich D. Phase Diagram of the B–B₂O₃ System at 5 GPa: Experimental and Theoretical Studies // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 6683–6687.
5. Туркевич В. З., Соложенко В. Л., Туркевич Д. В. Взаимодействие фаз в системе В–BN при высоких давлениях и температурах // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. Вып. 9. – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов, 2006. – С. 163–167.
6. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. К вопросу о фазовых соотношениях в системе В – BN при высоких давлениях и температурах // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 1. – С. 3–10.
7. Туркевич В. З., Петруша И. А., Туркевич Д. В. и др. Образование фаз в системе В–BN–B₂O₃ при высоких давлениях и температурах, их смачиваемость расплавами на основе меди // Там же. – 2008. – № 1. – С. 23–30.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Бергмана и др. – Москва: Наука, 1981. – Т. 3. – 484 с.
9. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. Refined phase diagram of boron nitride // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, No 15. – P. 2903–2905.
10. Туркевич В. З., Воронин Г. А., Луценко А. Н. Взаимодействие фаз системы BN–B₂O₃ // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 2. – С. 49–53.

*Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ
Лабораторія механічних і термодинамічних
властивостей матеріалів Національного центру
наукових досліджень, Париж*

Надійшло до редакції 17.04.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. Z. Turkevych, V. L. Solozhenko,**
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **T. O. Prikhna, D. V. Turkevych**

Melting diagram of the ternary B–BN–B₂O₃ system at 5 GPa

The melting diagram of the B–BN–B₂O₃ ternary system at 5 GPa has been calculated in the framework of phenomenological thermodynamical models. The diagram is characterized by the existence of four invariant equilibria: two eutectic and one peritectic ones and the maximum on a univariant eutectic line.