

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Э.И.Перов, Д.Е.Тучков

*Термодинамический анализ температур горения металлотермических систем с органическими реагентами. Технологические принципы ресурсосбережения дефицитных порошков тугоплавких металлов, путем совмещения реакций алюмотермического восстановления оксидов переходных элементов IV-VI групп.*

Развитие современной техники тесно связано с разработкой новых материалов способных работать в экстремальных условиях – при высоких температурах и давлениях, в агрессивных средах, при больших нагрузках и т.п. Основу таких материалов составляют тугоплавкие соединения типа фаз внедрения – оксиды, нитриды, бориды переходных металлов IV-VI групп. На диаграммах состояния эти соединения представлены дальтонидами и бертолидными фазами с широкими областями гомогенности.

Существующие в настоящее время методы получения тугоплавких соединений являются далекими от совершенства. Большие возможности в этом плане имеет разработанный в нашей стране метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Высокие температуры процесса и скорости распространения фронта горения, максимальный темп нагрева вещества в волне горения определяют большие препаративные возможности метода [1]. Анализ научных публикаций, посвященных препаративным и технологическим возможностям метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), показал, что этот метод является одним из самых эффективных для получения нестехиометрических неорганических соединений, высокотемпературных сверхпроводников, люминофоров, ферритов, катализаторов, фосфидов, продуктов со структурой шпинели, функционально-керамических материалов и металлокерамики, сплавов, твердых сплавов, абразивных материалов, порошков, тонких пленок и пеноматериалов. На основании теоретических и экспериментальных исследований Певовым Э.И. установлено, что все органические вещества (около 20 миллионов) вступают в прямое экзотермическое взаимодействие с некоторыми d-металлами. Это взаимодействие может протекать в режиме СВС (режиме горения) и сопровождается большими тепловыми эффектами и подъемом температуры до 200-

4000 К. Продуктами СВС-процессов с участием органических веществ являются многокомпонентные нестехиометрические соединения типа фаз внедрения с кубическими плотноупакованными структурами (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , структурный тип NaCl). Удельная поверхность порошковых СВС-материалов достигает 6-8 м<sup>2</sup>/г, в то время как поверхность порошков, полученных традиционными технологиями спекания, не превышает 0,1-1,0 м<sup>2</sup>/г [2-4].

В работе Мержанова и сотрудников [5] показано, что тугоплавкие карбиды металлов могут быть получены в результате совмещения алюмотермического восстановления оксида титана с его реакцией взаимодействия с углеродом в режиме горения. Проведенные в этих работах исследования по ресурсосберегающим СВС технологиям позволяют в перспективе полностью заменить порошки переходных металлов на более доступные оксиды.

В работах [6,7] на основе теоретических и экспериментальных исследований процессов экзотермического взаимодействия металлов с органическими реагентами разработаны новые синтезы в режиме гетерогенного горения (режиме СВС) бинарных и многокомпонентных нестехиометрических соединений тугоплавких карбидов, карбонитридов, оксикарбидов, оксикарбонитридов переходных металлов IV – VI групп.

Авторами настоящей статьи экспериментально подтверждена возможность получения тугоплавких карбидов и карбонитридов титана металлотермическим восстановлением оксидов титана и сопряженной реакцией взаимодействия титана с органическими реагентами.

Проведен термодинамический анализ возможных металлотермических процессов восстановления оксидов тугоплавких металлов и синтеза тугоплавких карбидов и карбонитридов переходных металлов.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

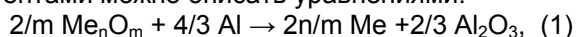
В таблице 1 приведены исходные термодинамические данные для оксидов переходных металлов IV-VI групп, а также для алюминия. Для сравнения термодинамических данных разноформульных веществ нами в работе [7] предложена размерность кДж/(моль атомов). В этой размерности наблюдается тенденция уменьшения прочности связей М – О при переходе d-металлов от IV к VI группе.

Таблица 1

Теплоты образования оксидов d-металлов IV к VI групп с различными степенями окисления

Формула оксида	– ΔH <sup>0</sup> <sub>f298</sub> , кДж/моль атомов		
	IV группа (Ti, Zr, Hf)	V группа (V, Nb, Ta)	VI группа (Cr, Mo, W)
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+3)	304	244	228
	–	–	–
	–	–	–
MO <sub>2</sub> (+4)	315	238	196
	365	264	183
	372	–	196
M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (+5)	–	222	171
	–	272	–
	–	292	–
MO <sub>3</sub> (+6)	–	–	148
	–	–	189
	–	–	210

Металлотермическое восстановление оксидов переходных металлов и последующее их взаимодействие с органическими реагентами можно описать уравнениями:



где C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>l</sub>N<sub>p</sub> – брутто-формула органического реагента; (x+y+z) = 1.

Расчет тепловых эффектов реакций (1) и (2) проводили по уравнению:

$$\Delta H^0_{298} = \sum \Delta H^0_{f298} (\text{продуктов}) - \sum \Delta H^0_{f298} (\text{исх. веществ}), \quad (3)$$

Адиабатические температуры взаимодействия рассчитывали по уравнению:

$$T_{\text{ад}} = T_0 + (-\Delta H^0_{T_0} - \sum \Delta H_{\text{ф.п.}}) / C_{\text{ср.}}, \quad (4)$$

где ΔH<sup>0</sup><sub>T<sub>0</sub></sub> – суммарный тепловой эффект реакции (1) и (2);

∑ΔH<sub>ф.п.</sub> – сумма всех фазовых превращений продуктов реакции;

$$C_{\text{ср.}} = 1/(T_{\text{ад}} - T_0) \times \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} C_p(T) dT.$$

Температуры горения оксидных систем рассчитывали по программе Excel пакета Microsoft Office XP по указанным формулам. Коэффициенты уравнений зависимости теплоемкости от температуры взяты из справочника [8]. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температуры горения оксидных систем с органическими реагентами

Уравнение реакции	ΔH <sub>реакц.</sub> , кДж/моль	T <sub>ад</sub> , К
TiO <sub>2</sub> + 4/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → TiC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	412	2850
1/2V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → VC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	296	2350
VO <sub>2</sub> + 4/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → VC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	453	2900
1/2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → VC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 5/6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	649	3550
NbO <sub>2</sub> + 4/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → NbC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	423	2750
1/2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → NbC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 5/6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	522	2950
1/2Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5/3Al + 1/10C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> → TaC <sub>0,6</sub> N <sub>0,4</sub> + 5/6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,6H <sub>2</sub>	467	2750
1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al + 0,67[CH] → CrC <sub>0,67</sub> + 1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,33H <sub>2</sub>	365	1950
CrO <sub>2</sub> + 4/3Al + 0,67[CH] → CrC <sub>0,67</sub> + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,33H <sub>2</sub>	554	2450
1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5/3Al + 0,67[CH] → CrC <sub>0,67</sub> + 5/6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,33H <sub>2</sub>	803	3100
CrO <sub>3</sub> + 2Al + 0,67[CH] → CrC <sub>0,67</sub> + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,33H <sub>2</sub>	1084	3700
WO <sub>2</sub> + 4/3Al + [CH] → WC + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5H <sub>2</sub>	495	3400
WO <sub>3</sub> + 2Al + [CH] → WC + 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5H <sub>2</sub>	764	3950

Анализ данных показал, что температура горения оксидных систем превышает температуру разложения оксида алюминия и близка к температурам разложения самих карбидов и карбонитридов.

Данный факт затрудняет расшифровку рентгенограмм в связи с образованием сложных оскинитридных, оксикарбидных и оксикарбонитридных фаз.

Для снижения температур горения в исходные СВС-составы необходимо вводить инертные добавки, например оксид алюминия. Изменение температуры от содержания оксида алюминия для СВС-систем с оксидом титана, ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и вольфрама (WO<sub>3</sub>) приведено на графике (рис. 1).

Системы с оксидом алюминия можно использовать как бинарные абразивные материалы.

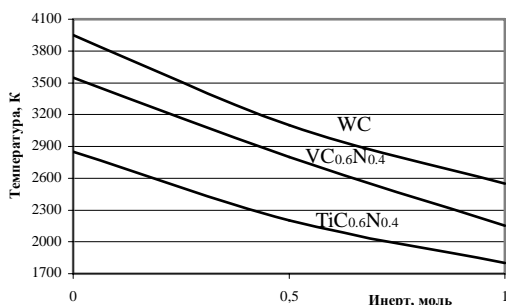


Рис. 1. Изменение температуры горения от содержания железа

Термодинамический анализ температур горения металлотермических систем с органическими реагентами подтверждает технологические принципы ресурсосбережения дефицитных порошков тугоплавких металлов, путем совмещения реакций алюмотермического восстановления оксидов переходных элементов IV-VI групп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Мержанов А.Г. / Под ред. акад. Колотыркина Я.М. – М.: Химия, 1983. – С. 23.
2. Перов Э.И., Харнутова Е.П., Бондарев А.А. Новые препаративные синтезы тугоплавких и полупроводниковых веществ: Монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 288 с.
3. Авт. свид. СССР № 1269434, 1984. Способ получения оксикарбидов титана./ Перов Э.И., Шугалев В.И., Сорокина Е.Ю., Камаева И.Г.
4. Авт. свид. СССР № 1372855, 1984. Способ получения оксинитридов титана./ Перов Э.И., Калинина И.В.
5. Авт. свид. СССР № 1330919, 1985. Способ получения оксикарбонитридов титана / Перов Э.И., Александров В.В., Шугалев В.И., Камаева И.Г., Калинина И.В.
6. Grigoriev Yu. M., Merzhanov A. G. SHS coating // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 1992, 1, N4, с. 600-642.
7. Перов Э.И. Термодинамика и кинетика процессов синтеза соединений переменного состава и материалов на их основе. Автореферат. Томск, 2004. – 48 с.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ, 1965.