

И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева

Сибирский государственный индустриальный университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА ДИБОРИДА ХРОМА

Плазмометаллургические струйные процессы получения боридов как объекты термодинамического моделирования по сравнению с традиционными имеют ряд особенностей [1]:

- высокотемпературные условия и быстротечность процессов боридообразования, что создает предпосылки для достаточно быстрого достижения равновесия [2];
- возможность достижения высокого выхода боридов в условиях, обеспечивающих газофазный характер реакций боридообразования;
- изменение условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, то есть с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью; однако в настоящее время отсутствует единое мнение о размерном (приблизительно 1 или 2 – 10 нм [3]) пороге и соответствующие справочные данные;
- получение боридов в системах, состоящих из нескольких химических элементов, образующих многофазные многокомпонентные смеси, обуславливает необходимость выполнения их термодинамического анализа на ЭВМ;
- безусловная целесообразность выполнения термодинамических расчетов равновесных составов боридообразующих систем при различных параметрах в связи с недостаточностью информации для описания с необходимой точностью и достоверностью кинетики и механизма процессов боридообразования.

С учетом отмеченных особенностей результаты термодинамического анализа процессов боридообразования следует рассматривать, с одной стороны, как прогнозные, требующие экспериментального подтверждения, а с другой, – как технологические ориентиры и показатели совершенства реактора и уровня организации в нем процессов тепло- и массообмена.

Термодинамический анализ процессов синтеза проведен с целью прогнозирования оптимальных параметров (соотношения компонентов и температуры) получения диборида хрома; определения равновесных

показателей (степени превращения сырья в борид, составов газообразных и конденсированных продуктов) процесса; оценки вклада в процессы боридообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазмометаллургических технологий эффективную переработку дисперсного сырья.

В связи с использованием в процессах синтеза в качестве хромсодержащего сырья – хрома, оксида Cr_2O_3 и трихлорида CrCl_3 ; борсодержащего сырья – бора; углеводородного сырья – метана и плазмообразующего газа – азота объектами исследования являлись системы B-H-N , Cr-B-H-N , Cr-B-Cl-H-N , Cr-B-O-C-H-N . Следует отметить, что сведения о термодинамическом анализе систем, в которых возможно образование диборида хрома, немногочисленны и ограничиваются работой [4], содержащей результаты исследования термодинамики углеводородного восстановления шихты, состоящей из смеси оксида хрома (III) и бора, в потоке азотной плазмы. При этом проведенный авторами работы [4] термодинамический анализ не учитывает возможности образования боридов хрома с участием бородородов, а также отмечается, что диборид хрома CrB_2 может быть получен при соотношении $\text{Cr:B:C:O:H:N} = 1,0:(2,0 - 3,5):1,5:1,5:16,0:35,0$ в области температур 2800 – 2300 К, причем до 80 % (по массе). Соединение CrB_2 может образовываться по реакции



но, учитывая соотношения температур плавления и кипения компонентов этой реакции (2176 и 2840 К для Cr, 2348 и 3980 К для B соответственно, для CrB_2 температура конгруэнтного плавления 2373 К), развитие такой реакции представляется маловероятным, в связи с чем следует ожидать получения смеси хром – бор со стехиометрическим для образования диборида соотношением компонентов: 70,3 и 29,7 % (по массе) хрома и бора соответственно. Однако авторами работы [5], экспериментально исследовавшими плазменный синтез диборида хрома с использованием реакционной бор-оксидной смеси и технического пропана, отмечается ряд результатов, противоречащих этой термодинамической гипотезе:

- форма боридных наночастиц, близкая к сферической, указывает на образование борида по

механизму «пар – расплав – кристалл», т.е. при борировании металлического аэрозоля газообразными борсодержащими соединениями, возможно, бороводородами;

- такой механизм боридообразования становится возможным при «газификации» бора и устойчивости образующихся бороводородов в широкой области температур.

С учетом изложенного, представляется целесообразным выполнение термодинамических расчетов для квазиравновесных условий боридообразования, исключающих присутствие конденсированного бора. Проводя термодинамические расчеты квазиравновесных составов в предположении, что разложение борсодержащих соединений не происходит, можно ожидать получение состава конечных продуктов и основных показателей процесса, соответствующих экспериментальным данным.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом, основанном на совместном решении уравнений закона действующих масс, материального баланса, суммарного числа молей газовой смеси, существования конденсированной фазы, закона Дальтона [1].

Расчеты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» (ИХТТИМ СО РАН), имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривалась область температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Исходными значениями служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов, приведенные в работах [5 – 12]. Константы равновесия реакций образования соединения Cr_2O_3 при температуре 1800 – 2553 К, Cr_3C_2 – при 1700 – 2163 К, CrN – при 1050 К, Cr_2N – при 1100 – 1450 К, CrB_2 – при 2000 – 2900 К, CrB – при

2000 – 2400 К, CrCl_2 и CrCl – при 1500 – 6000 К рассчитывались приближенным методом [13 – 14].

Принятые для расчетов составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем приведены в табл. 1.

Выбор в исследуемых системах соотношений исходных компонентов определялся стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования. Соотношения, выбранные для расчетов, приведены в табл. 2.

Термодинамика «газификации» бора

Система В–Н–N представляет собой одну из частных систем, рассматриваемых при термодинамическом анализе процессов плазменного синтеза боридов, в связи с чем анализ ее в условиях, соответствующих параметрам синтеза, представляет определенный научный и технологический интерес и позволяет прогнозировать состав газовой фазы, направленное формирование которого необходимо для эффективного боридообразования. Необходимость изучения рассматриваемой системы подтверждается также немногочисленностью сведений о ней в литературе, ограниченных работой [16], по данным которой, в рассматриваемой системе при температуре ниже 3500 К основными составляющими газовой фазы являются вещества N_2 , H_2 , H , а выше 3500 – 4000 К к ним добавляются значительные количества паров бора и атомарного азота. Максимальное содержание в системе бороводородов, из которых учитывалась возможность образования соединений BH , B_2H_6 , B_4H_{10} , достигается при температуре 3500 К и составляет 0,24 % (объемн.) для вещества BH .

Результаты расчета равновесных составов системы представлены на рис. 1, а, б. Можно видеть, что в исследуемой системе имеет место «газификация» бора, усиливающаяся с разбавлением системы водородом. Газификация бора обусловлена высокой термодинамической стабильностью в области температур 2650 – 3250 К

Таблица 1

Составы газовой и конденсированной фаз

Система	Состав фаз	
	газовой	конденсированной
В–Н–N	$\text{H}, \text{N}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{B}, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BH}_3, \text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_5\text{H}_9, \text{B}_4\text{H}_{10}, \text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$	B, BN
Cr–В–Н–N	$\text{Cr}, \text{B}, \text{H}, \text{N}, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{HN}, \text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BN}$	$\text{Cr}, \text{B}, \text{BN}, \text{CrB}, \text{CrB}_2$
Cr–В–Cl–Н–N	$\text{Cr}, \text{B}, \text{H}, \text{N}, \text{Cl}, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BN}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}$	$\text{Cr}, \text{B}, \text{BN}, \text{CrB}, \text{CrB}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrCl}_2$
Cr–В–O–C–Н–N	$\text{Cr}, \text{B}, \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{C}, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{C}_2, \text{O}_2, \text{B}_2, \text{C}_3, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}, \text{C}_4\text{H}, \text{C}_4\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CN}, \text{C}_2\text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{BO}, \text{BO}_2, \text{B}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BN}, \text{BC}, \text{BC}_2, \text{CrO}, \text{CrO}_2, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HCN}, \text{HBO}_2, \text{HBO}_3$	$\text{Cr}, \text{B}, \text{C}, \text{BN}, \text{CrB}, \text{CrB}_2, \text{CrO}, \text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_3\text{C}_2, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{CrN}, \text{Cr}_2\text{N}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{B}_4\text{C}$

Соотношения компонентов в исследуемых системах

Соотношения компонентов, моль	Примечание
$B:H:N = 1:2:20$	По стехиометрии для реакции $B + H_2 = BH_2$ (I)
$B:H:N = 1:4:20$	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (I)
$B:H:N = 1:6:20$	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (I)
$Cr:B:H:N = 1:2:12:20$	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции $Cr + 2BH_2 = CrB_2 + 2H_2$ (II)
$Cr:B:H:N = 1:1,75:12:20$	12,5 %-ый недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (II)
$Cr:B:H:N = 1:1,5:12:20$	25 %-ый недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (II)
$Cr:B:Cl:H:N = 1:2:3:3:20$	По стехиометрии для реакции $CrCl_3 + 2B + 1,5H_2 = CrB_2 + 3HCl$ (III)
$Cr:B:Cl:H:N = 1:2:3:9:20$	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (III)
$Cr:B:Cl:H:N = 1:2:3:18:20$	6-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (III)
$Cr:B:O:C:H:N = 1:2:1,5:1,5:12:20$	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции $0,5Cr_2O_3 + 2B + 1,5CH_4 = CrB_2 + 1,5CO + 3H_2$ (IV)
$Cr:B:O:C:H:N = 1:2:1,5:1,88:13,5:20$	25 %-ый избыток метана по сравнению со стехиометрией для реакции (IV)
$Cr:B:O:C:H:N = 1:2:1,5:2,25:15:20$	50 %-ый избыток метана по сравнению со стехиометрией для реакции (IV)

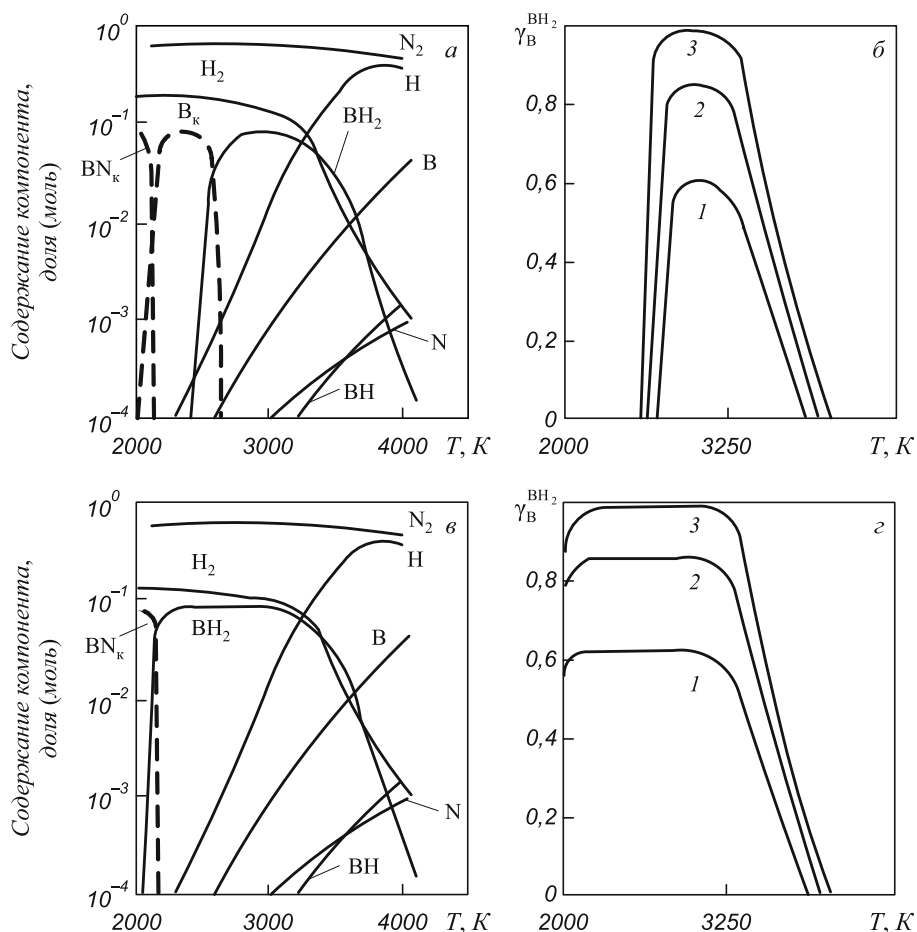


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов системы B-H-N:

a – равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $B:H:N = 1:6:20$; b – равновесная зависимость степени превращения B в BH_2 от соотношения $B:H = 1:2$ (1); $1:4$ (2); $1:6$ (3) и температуры; e – квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $B:H:N = 1:6:20$; z – квазиравновесная зависимость степени превращения B в BH_2 от соотношения $B:H = 1:2$ (1); $1:4$ (2); $1:6$ (3) и температуры

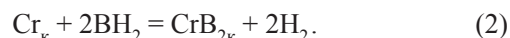
бороводорода состава BN_2 . При соотношении $\text{B}:\text{H} = 1:6$ степень превращения бора в BN_2 достигает единицы. Конденсация бора из газовой фазы термодинамически возможна при температуре ниже 2650 К. Таким образом, следует признать целесообразным разбавление системы водородом и прогнозировать влияние концентрации его в газовой фазе на полноту протекания процессов боридообразования в условиях плазменного потока.

Квазиравновесные составы системы B-H-N (рис. 1, в, г) характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода BN_2 , соответствующей температурному интервалу 2150 – 3250 К.

Термодинамика высокотемпературных взаимодействий в боридообразующих системах

Результаты термодинамических расчетов системы Cr-B-H-N приведены на рис. 2. Диборид хрома CrB_2 может быть получен при соотношении $\text{Cr}:\text{B} = 1:2$ в об-

ласти температур 2150 – 2800 К. В условиях квазиравновесия термодинамически возможным представляется образование его по реакции



При температуре 2150 К и ниже вещество CrB_2 может взаимодействовать с азотом с образованием хрома и нитрида бора:



В системе Cr-B-Cl-H-N образование CrB_2 возможно по реакции (2) при содержании до 35 % (по массе) и по реакции



по которой может образовываться до 65 % (по массе) CrB_2 (рис. 3). 100 %-ый выход диборида хрома дости-

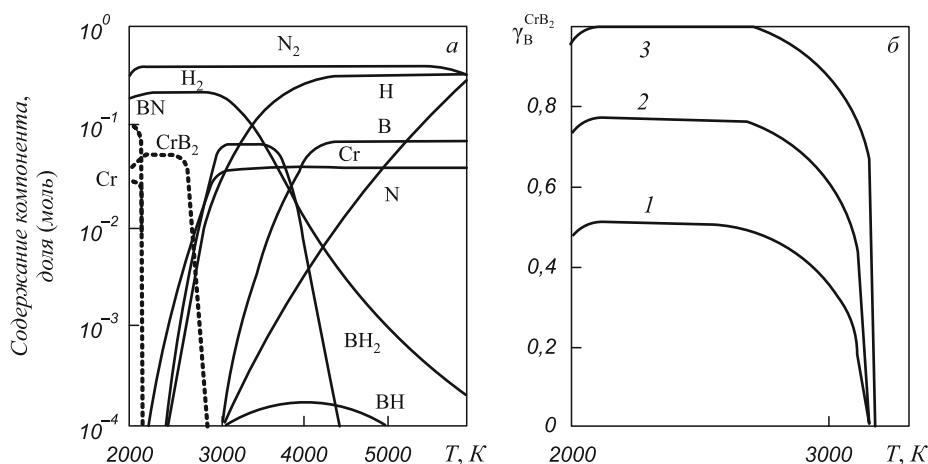


Рис. 2. Результаты термодинамических расчетов системы Cr-B-H-N :

а – квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Cr}:\text{B}:\text{H}:\text{N} = 1:2:12:20$; б – зависимость степени превращения Cr в CrB_2 от соотношения $\text{Cr}:\text{B} = 1:1,5$ (1); $1:1,75$ (2); $1:2$ (3) и температуры

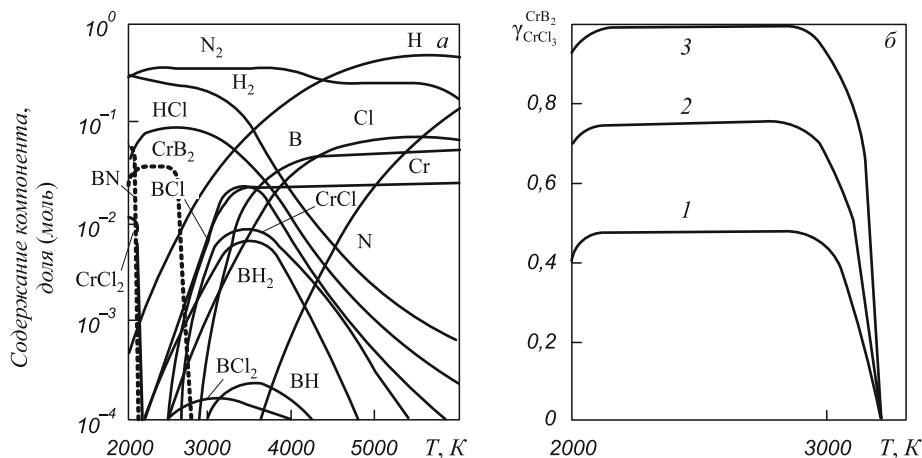


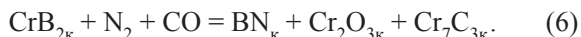
Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов системы Cr-B-Cl-H-N :

а – квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Cr}:\text{B}:\text{Cl}:\text{H}:\text{N} = 1:2:3:30:30$; б – зависимость степени превращения CrCl_3 в CrB_2 от соотношения $\text{Cl}:\text{H} = 1:1$ (1); $1:3$ (2); $1:6$ (3)

гается при стехиометрическом соотношении компонентов $\text{Cr:B} = 1:2$ и 6-кратном избытке водорода для соотношений $\text{Cl:H} = 3:18$ и $\text{B:H} = 2:12$ в интервале температур 2150 – 2800 К. Как и в предыдущей системе, с понижением температуры стабильность диборида хрома падает и при температуре 2100 – 2000 К, в зависимости от степени разбавления системы водородом, соединение CrB_2 может взаимодействовать с азотом и хлористым водородом по реакции



В системе Cr-B-O-C-H-N диборид хрома может быть получен при всех рассматриваемых соотношениях компонентов в интервале температур 2150 – 2800 К (рис. 4). Термодинамически возможно протекание химической реакции боридообразования (2), описанной при анализе системы Cr-B-H-N . При стехиометрическом для восстановления оксида хрома количестве восстановителя в интервале температур 2150 – 2800 К достигается 100 %-ый выход диборида хрома. Избыток восстановителя приводит к загрязнению борида углеродом за счет разложения цианистого водорода и ацетилена при температуре 3200 – 2750 К. Содержание свободного углерода может достигать 6 и 12 % (по массе) при избытке метана 25 и 50 % соответственно. Взаимодействие диборида хрома с азотом начинается при температуре ниже 2300 К, при которой также становятся возможными процессы окисления и карбидообразования:



При 25 %-ом избытке восстановителя продуктом разложения вещества CrB_2 является композиция $\text{BN} - \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_3\text{C}_2$, содержащая 46,52 % BN , 5,34 % Cr_3C_2 , 48,12 % Cr_7C_3 , а при 50 %-ом избытке – 45,49 % BN , 52,96 % Cr_3C_2 , 1,55 % Cr_7C_3 . Снижение температуры ниже 1250 К приводит к преимущественному развитию процессов окисления.

Выводы. Проведен термодинамический анализ различных технологических вариантов синтеза диборида хрома CrB_2 . Установлено, что в системах Cr-B-H-N и Cr-B-O-C-H-N 100 %-ый выход диборида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B , 3-кратном избытке водорода, обеспечивающего «газификацию» бора, при температуре 2150 – 2800 К. В системе Cr-B-Cl-H-N 100 %-ый выход диборида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B , 6-кратном избытке водорода для восстановления CrCl_3 до Cr и «газификации» бора при температуре 2150 – 2800 К. Образование диборида хрома происходит по предполагаемому механизму «пар–расплав–кристалл» с участием бороводорода состава BH_2 , что позволяет прогнозировать возможность достижения его высокого выхода в реальных условиях синтеза.

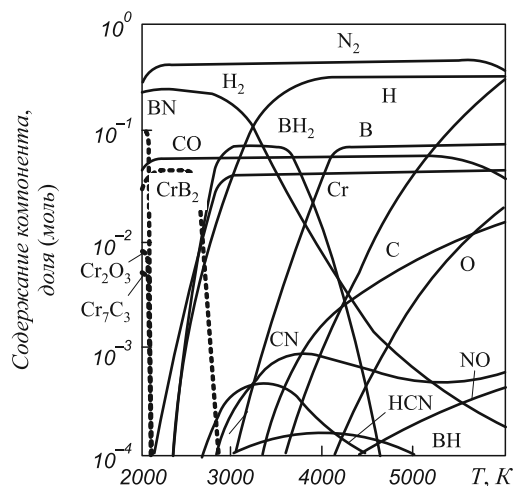


Рис. 4. Результаты термодинамических расчетов системы Cr-B-O-C-H-N : квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Cr:B:O:C:H:N} = 1:2:1,5:1,5:12:20$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
2. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 248 с.
3. Морохов И.Д. – В кн.: Физикохимия ультрадисперсных систем. ИМ АН СССР. – М.: Наука, 1987. С. 5 – 10.
4. Галевский Г.В., Крутский Ю.Л. – В кн.: Производство ферросплавов. – Новокузнецк: КузПИ, 1986. С. 24 – 32.
5. Жуков М.Ф., Неронов В.А. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992. – 183 с.
6. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах. – М.: Наука, 1978 – 1982 гг.
7. Spangenberg H.J. // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1974. В. 255. № 1. S. 1 – 15.
8. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. – М.: АН СССР, 1962. – 775 с.
9. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. V. 11. – N-Y.: Academicpress, 1966. – 775 p.
10. Barin J., Knacke O. Thermochemical properties of Inorganic Substances. – N-Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.
11. JANAF Thermochemical tables. – Wash. Gov. print. off, 1966 – 1975.
12. Герасимов Я.Н., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 5. – М.: Металлургия, 1973. – 296 с.
13. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.
14. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
15. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
16. Краснотутский Ю.И., Ганз С.Н., Пархоменко В.Д. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. В. 2. С. 304 – 309.

© 2012 г. И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева,
В.В. Руднева

Поступила 7 марта 2012 г.