

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИНТЕЗА БОРИДОВ ТИТАНА
МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ**

УДК 539.236+621.3.038

Ю. М. Буров, Ю. М. Григорьев, С. Г. Кузьминская

Институт химической физики в Черноголовке РАН, 142432 Черноголовка

Проведен термодинамический расчет адиабатических температур горения и равновесного состава продуктов в системе $\text{BCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Na}$ при атмосферном давлении и значениях температуры $300 \div 3000$ К. Максимальная температура горения равна 1872 К. Определены условия получения целевых тугоплавких продуктов Ti , TiB , TiB_2 и B . Полученные результаты позволяют выбирать условия синтеза ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений и покрытий на их основе с использованием процессов горения.

Бориды титана являются перспективными соединениями для нового поколения керамических материалов широкого назначения (испарители металлов и футеровка электролизеров, компоненты жаропрочных сплавов, инструментальные материалы, износостойкие покрытия). Обычно их получение основано на печных методах синтеза восстановлением оксида металла смесью B и C , карбидом бора или бором при температуре $1700 \div 2100$ К в вакууме. Эти методы, как правило, требуют значительного подвода энергии к реакционному объему.

Настоящая работа направлена на развитие неэнергоёмких технологий, в которых реализуются экзотермические процессы, а тепло химических превращений используют как для синтеза целевых продуктов, так и для нанесения их в виде покрытий на изделия. Применительно к боридам титана подобные процессы могут быть реализованы при металлотермическом восстановлении смеси галогенидов бора и титана щелочными металлами I группы. В настоящей работе проведен термодинамический анализ адиабатических разогревов и равновесного состава продуктов для системы $\text{BCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Na}$ и на основе полученных данных сделаны выводы об оптимальных условиях синтеза целевых продуктов.

Термодинамические расчеты проводили по методике [1], основанной на минимизации термодинамического потенциала в многокомпонентной системе с учетом правила фаз. Методика позволяет рассчитывать равновесный состав в системах с различным агрегатным состоянием компонентов при заданных значениях температуры и давления (объема), а также рассчитывать максимальную температуру, развиваемую в ходе превращения, и равновесный состав в условиях постоянства давления (объема) (режим горения). Для элементной системы $\text{B} - \text{Cl} - \text{Ti} - \text{Na}$ выполнялись оба вида расчетов с учетом существования 18 газообразных (B ; B_2 ; BCl ; BCl_2 ; BCl_3 ; B_2Cl_4 ; Cl ; Cl_2 ; Na_3 ; Cl_3 ; NaCl ; Na_2Cl_2 ; TiCl_2 ; TiCl_3 ; TiCl_4 ; TiCl ; Na ; Na_2 ; Ti) и 8 конденсированных продуктов (B ; Ti ; TiB ; TiB_2 ; TiCl_3 ; Na ; NaCl ; TiCl_2). Вычисления проводили на IBM PC с использованием термодинамических данных [2]. Диапазон исследуемых температур $300 \div 3000$ К, общее давление 1 атм.

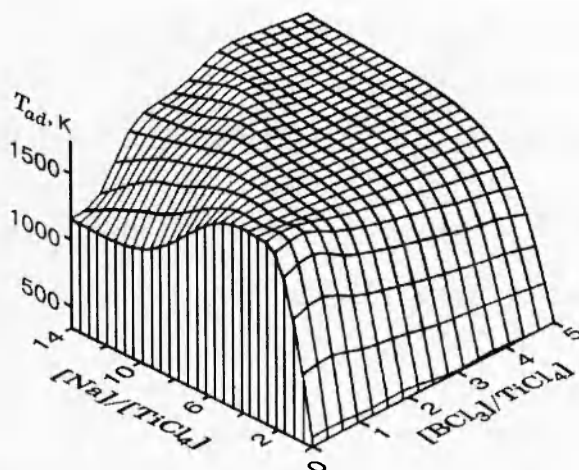
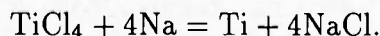


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения T_{ad} от соотношения компонентов

Результаты расчетов представляют собой трехмерные гиперповерхности в четырехмерном пространстве параметров. Для отображения их на плоскости были введены новые координаты $X = [\text{Na}]/[\text{TiCl}_4]$ и $Y = [\text{BCl}_3]/[\text{TiCl}_4]$, по вертикальным осям отложены адиабатические температуры горения $T_{ad} = \Delta T + T_0$ (T_0 — начальная температура смеси, равная 300 К, ΔT — саморазогрев) и выход продуктов $\hat{\eta}$ в молях на один моль TiCl_4 . Для Ti-содержащих продуктов $\hat{\eta}$ тождественно равна относительной глубине превращения η ; для В такого соответствия нет; при избытке Na и BCl_3 $\hat{\eta}$ может превосходить 1.

На рис. 1 приведена зависимость T_{ad} от соотношения компонентов. Очевидны три существенные особенности этой зависимости. При отсутствии натрия $\Delta T \approx 0$; с увеличением содержания натрия ΔT возрастает, и при $X = 4$ температурная зависимость выходит на плато. В двухкомпонентной системе TiCl_4 — Na максимальная адиабатическая температура горения ($T_{ad} = 1750$ К) достигается при соотношении $X = 4$, соответствующем стехиометрическому составу в реакции



На температурном плато наблюдается слабо выраженный максимум $T_{ad} = 1872$ К при соотношении компонентов $\text{BCl}_3 : \text{TiCl}_4 : \text{Na} = 2 : 1 : 10$, что соответствует стехиометрическому составу в реакции



На рис. 2 показаны зависимости выходов тугоплавких продуктов (В, TiB, Ti, TiB_2) от соотношения компонентов в системе BCl_3 — TiCl_4 — Na. Видно, что бор в заметных количествах образуется при $X > 5$ и $Y > 2$, а максимальный выход ($\hat{\eta} = 1,2$) достигается при $Y > 3,2$ и $X = 14$. Максимальному выходу TiB_2 ($\hat{\eta} \approx 1$) соответствуют значения $X \geq 10$ и $Y \geq 2$. Выход TiB_2 при уменьшении Na плавно уменьшается и достигает нуля при $[\text{Na}] = 0$, а при уменьшении $[\text{BCl}_3]$ резко падает практически до нуля при $Y = 1$. Титан образуется при малых концентрациях BCl_3 и больших концентрациях Na. При $X > 5$ и $[\text{BCl}_3] = 0$ выход титана равен 1. Область образования TiB лежит между областями образования титана и диборида титана и частично перекрывается с ними.

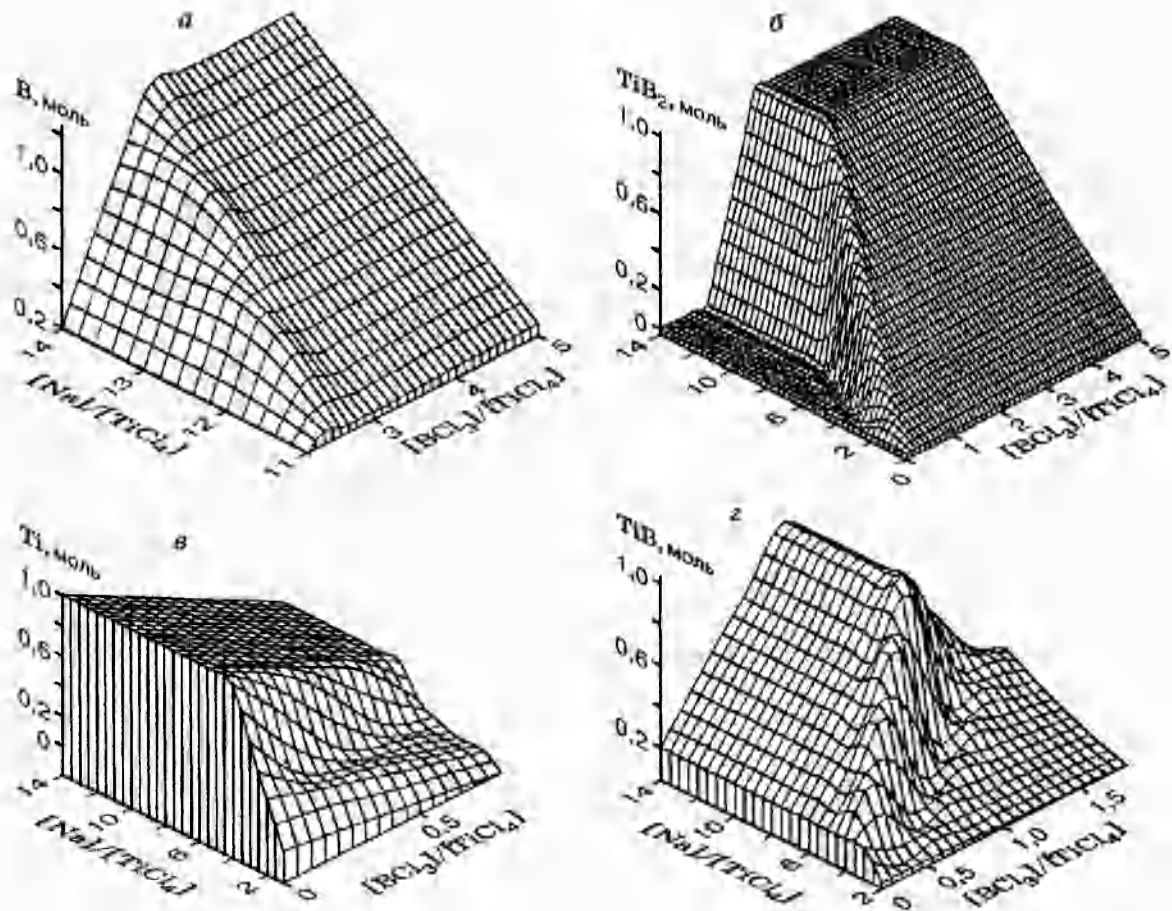


Рис. 2. Зависимости выхода В (а), TiB_2 (б), Ti (в) и TiB (г) от соотношения компонентов

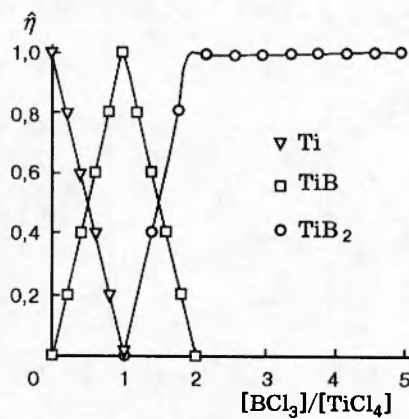


Рис. 3. Зависимости выхода Ti, TiB и TiB_2 от соотношения $[BCl_3]/[TiCl_4]$ при $[Na]/[TiCl_4] = 10$

Продукт	Состав при T, К							
	500	1000	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Система $TiCl_4 : BCl_3 : Na = 1 : 0,5 : 5,5$								
TiB (т)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaCl	5,5 (т)	5,5 (т)	5,5 (ж)	5,5 (ж)	5,5 (ж)	3,94 (г)	4,4 (г)	4,6 (г)
Na ₂ Cl ₂	—	—	—	—	—	0,65 (г)	0,39 (г)	0,22 (г)
Na ₃ Cl ₃	—	—	—	—	—	—	0,008 (г)	0,0029 (г)
Na	—	—	—	—	—	0,2 (г)	0,3 (г)	0,43 (г)
Cl	—	—	—	—	—	—	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$ (г)
Ti	0,5 (т)	0,5 (т)	0,5 (т)	0,5 (т)	0,5 (т)	0,42 (г)	0,38 (г)	0,3 (ж)
TiCl	—	—	—	—	—	10^{-4} (г)	$5,2 \cdot 10^{-4}$ (г)	0,0015 (г)
TiCl ₂	—	—	—	—	—	0,34 (г)	0,065 (г)	0,11 (г)
TiCl ₃	—	—	—	—	—	0,041 (г)	0,056 (г)	0,0683 (г)
Система $TiCl_4 : BCl_3 : Na = 1 : 1 : 7$								
TiB (т)	1	1	1	1	1	0,93	0,88	0,82
NaCl	7 (т)	7 (т)	7 (ж)	7 (ж)	7 (ж)	5,8 (г)	5,75 (г)	6,12 (г)
TiB ₂	—	—	—	—	—	0,35 (г)	0,058 (г)	0,09 (г)
Na ₂ Cl ₂	—	—	—	—	—	0,87 (г)	0,53 (г)	0,32 (г)
Na ₃ Cl ₃	—	—	—	—	—	0,03 (г)	0,011 (г)	0,004 (г)
Na	—	—	—	—	—	0,096 (г)	0,15 (г)	0,23 (г)
Cl	—	—	—	—	—	—	$0,16 \cdot 10^{-4}$ (г)	$3 \cdot 10^{-4}$ (г)
TiCl	—	—	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$ (г)
TiCl ₂	—	—	—	—	—	0,008 (г)	0,018 (г)	0,035 (г)
TiCl ₃	—	—	—	—	—	0,026 (г)	0,04 (г)	0,053 (г)
BCl	—	—	—	—	—	—	—	10^{-4} (г)
Система $TiCl_4 : BCl_3 : Na = 1 : 2 : 10$								
TiB ₂ (т)	1	1	1	1	1	0,997	0,993	0,987
NaCl	10 (т)	10 (т)	10 (ж)	10 (ж)	10 (ж)	7,31 (г)	8,3 (г)	8,9 (г)
Cl	—	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$ (г)	$9,5 \cdot 10^{-4}$ (г)	0,0002 (г)
Na	—	—	—	—	—	0,02 (г)	0,04 (г)	0,07 (г)
BCl ₃	—	—	—	—	—	0,002 (г)	0,002 (г)	0,003 (г)
Na ₃ Cl ₃	—	—	—	—	—	0,44 (г)	0,017 (г)	0,007 (г)
Na ₂ Cl ₂	—	—	—	—	—	1,27 (г)	0,8 (г)	0,48 (г)
TiCl ₂	—	—	—	—	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$ (г)	$5 \cdot 10^{-4}$ (г)	0,0015 (г)
TiCl ₃	—	—	—	—	—	0,003 (г)	0,006 (г)	0,011 (г)
BCl	—	—	—	—	—	0,004 (г)	0,01 (г)	0,023 (г)
BCl ₂	—	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$ (г)	$3,7 \cdot 10^{-4}$ (г)
TiCl ₄	—	—	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$ (г)	—

Примечание. (т) обозначает твердое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное состояние продукта.

На рис. 3 показан выход Ti , TiB , TiB_2 в зависимости от соотношения концентраций $[BCl_3]/[TiCl_4]$ в системе $BCl_3 - TiCl_4 - Na$ при $X = 10$. Существует область $Y = 0 \div 2$, где образуется смесь продуктов Ti , TiB и TiB_2 , причем их соотношение закономерно изменяется при изменении соотношения концентрации реагентов. Кроме того, существует область $Y > 2$, где образуется только TiB_2 . Характерной особенностью температурной зависимости T_{ad} от X и Y является отсутствие резких максимумов. Это связано с тем, что при различных соотношениях X и Y в широких пределах изменения сумма выходов Ti , TiB , TiB_2 и B равна единице, а так как теплоты образования этих твердых продуктов близки, то и тепловой эффект реакции слабо изменяется при изменении X и Y .

В таблице представлены данные о температурной зависимости равновесного (мольного) состава при давлении 1 атм целевых тугоплавких продуктов (Ti , TiB и TiB_2), основного попутного продукта $NaCl$ и некоторых газообразных продуктов для трех характерных соотношений реагентов: избыток $TiCl_4$ (первая часть таблицы); соотношение хлоридов соответствует максимальному выходу TiB (вторая часть таблицы) и TiB_2 (третья часть таблицы). Количество Na выбиралось из условий стехиометрии. Видно, что при $T < 1800$ К единственными продуктами являются твердые целевые продукты и конденсированный $NaCl$; при $T > 1800$ К $NaCl$ существует в газообразном состоянии и единственными конденсированными продуктами являются Ti , TiB и TiB_2 . В системе $TiCl_4 : BCl_3 : Na = 1 : 0,5 : 5,5$ при $T > 1900$ К титан существует в жидком состоянии, а TiB — в твердом.

Полученные результаты позволяют выбрать условия синтеза тугоплавких соединений с использованием процессов горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18445).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Китаин М. М., Гольшлегер У. И., Штейнберг А. С. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метанкислородной смесью // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 2. С. 391–394.
2. JANAF. Thermochemical Tables. Zed. Washington, D.C., 1971.

Поступила в редакцию 19/VI 1996 г.,
в окончательном варианте — 30/X 1996 г.
