УДК 669.3:544.72

Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования

А.А.СЛОБОДОВ¹, А.Г.СЫРКОВ², Л.А.ЯЧМЕНОВА², А.Н.КУЩЕНКО², Н.Р.ПРОКОПЧУК³, В.С.КАВУН⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

⁴ ЛТУ-Университет, Лаппеенранта, Финляндия

Проведено термодинамическое моделирование восстановления дихлорида меди в атмосфере различных газообразных гидридов (в аммиаке, моносилане, метане) в температурном интервале 273-1000 К. Расчеты показывают, что в более узких диапазонах значений температуры, отвечающих протеканию реакций твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлических веществ, образование металла, как правило, подтверждается теорией. В результате термодинамического моделирования получен принципиальный результат о подавлении конкурирующих процессов нитрирования, силицирования и карбидизации металла в условиях ТГС, имеющий значение для металлургических производств. Это дополнительно обосновывает корректность предыдущих экспериментальных исследований разработчиков ТГС металлов с модифицированной поверхностью и улучшенными свойствами. Путем моделирования выявлено, что восстановление твердого дихлорида меди до металла в атмосфере аммиака или метана происходит ступенчато (последовательно, согласно правилу Байкова) через промежуточные стадии образования соединения низковалентной меди – хлорида меди (I).

Ключевые слова: металлургия меди; восстановление металлов из хлоридов; твердотельный синтез; фазовая модель; термодинамическое моделирование; хемосорбция гидридов

Как цитировать эту статью: Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования / А.А.Слободов, А.Г.Сырков, Л.А.Ячменова, А.Н.Кущенко, Н.Р.Прокопчук, В.С.Кавун // Записки Горного института. 2019. Т.239. С. 550-555. DOI: 10.31897/PMI.2019.5.550

Введение. Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов основан на восстановлении в открытой проточной системе твердых соединений металлов (галогенидов и оксидов) летучими элементводородными соединениями ($\text{Э} = \text{N}, \text{C}, \text{Si}$ и др.) в области термостабильности последних [7,12]. В настоящее время известны уравнения брутто-реакций восстановления NiCl_2 и CuCl_2 аммиаком, NiCl_2 , CuCl_2 и FeCl_2 моносиланом, хлоридов и оксидов Ni (II), Cu (II) и Zn (II) метаном. Приведенные в работах [3, 9, 12] уравнения химических реакций восстановления до металла в условиях ТГС (в NH_3 , SiH_4 и CH_4 при значениях температуры ниже соответственно 500, 400 и 650 °С) базируются на данных анализа твердой и газовой фазы современными инструментальными методами. Восстановление до металла исходных соединений доказывалось методами рентгенофазового, химического анализа, РФЭ-, ИК-, ЯГР-спектроскопии, ферромагнетизмом твердых Ni-продуктов [1, 7]. Состав газовой фазы анализировали, используя газовую хроматографию, волюмометрический анализ, поглощение отходящих газов растворами с последующим элементным анализом, путем контроля выделения водорода по реакции с PdCl_2 и др. [3, 7, 9, 12]. Восстановление до металла в условиях ТГС сопровождается хемосорбцией гидридного реагента в субмонослойном количестве. В зависимости от выбранного восстановителя осуществлено направленное регулирование удельной поверхности (1-120 м²/г) полученного металлического материала, его жаростойкости и коррозионной стойкости, гидрофильно-липофильных свойств, состава и структуры поверхностного слоя, включая энергию связи электронов поверхностных атомов [1, 7]. Особый интерес представляет ТГС с участием паров органических производных моносилана, метилдихлорсилана или органогидридсилоксанов, что приводит к формированию уникальных материалов, содержащих на поверхности хемосорбированные карбидокремниевые или карбосилоксановые структуры, обеспечивающие улучшенные жаростойкость, механические свойства и химическую устойчивость полученного модифицированного металла (Ni, Fe, Cu) [7, 9, 12]. Подобные материалы внедрены на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса России и Беларуси для защиты и смазки металлического оборудования [7].

В настоящей работе методом термодинамического моделирования проанализировано влияние температурного фактора (273-1000 К) на восстановление твердого дихлорида меди газообразными восстановителями, используемыми в ТГС (NH_3 , SiH_4 , CH_4). Изучаемый температурный

диапазон значительно превосходит интервал типичных температур ТГС [7, 12]. Исходя из возможностей термодинамического моделирования [5, 6] это позволит более глубоко изучить движущие силы процесса и образующиеся фазы. В отличие от классического термодинамического анализа в равновесных условиях используемые методики моделирования позволяют учесть отклонения от равновесия [5], характерные для реальных процессов ТГС [7].

Методы исследования: термодинамического моделирования и сравнительный. Сравнительный подход заключался в сопоставлении результатов термодинамических расчетов с данными современных инструментальных методов, перечисленных во введении, о составе и строении твердых и газообразных веществ, которые образуются в ходе реального эксперимента в условиях ТГС металлов [1, 3, 7, 9, 12]. Прогнозирование конечных и промежуточных продуктов, образующихся в ходе восстановления твердого дихлорида меди, а также исследование процессов, протекающих в газовой и твердой фазе, было выполнено с помощью метода термодинамического моделирования. Условия проведения ТГС металлов – повышенные значения температуры (более 300 °С), наличие химически активной газовой среды – обеспечивают достаточно быстрое протекание процессов на поверхности твердых веществ. В системе, как правило, успевает установиться локальное равновесие, что мотивирует корректность термодинамического подхода для оценочных расчетов. Для нахождения равновесного фазово-химического состава и исследования системы в широком диапазоне температур (273-1000 К) был применен разработанный программный продукт ASTICS [5], использующий информацию из собственной разработанной базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных химических веществ.

Программный комплекс ASTICS написан на языках Pascal, FORTRAN-95, PL/1 и не имеет ни качественных, ни количественных ограничений на компонентный и фазовый состав исследуемых систем. Особенностью комплекса является возможность корректного расчета не только состояний (в том числе метастабильных), но и процессов – за счет изменения состава, температуры и других параметров.

В основе метода лежит термодинамическое моделирование квазиравновесного фазово-химического состава $\{y_1^{(k)}, \dots, y_n^{(k)}\}$ (где $k = 1, \dots, r$; r – число возможных фаз; n – число различных химических форм системы, определяемых по исходным m компонентам посредством стехиометрической матрицы $\{a_{ij}\}$) исследуемой системы, основанное на критерии минимизации ее характеристической термодинамической функции (свободной энергии). Эта задача сводится к системе вида:

$$\mu_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m a_{ij} \mu_j, \quad (i, k) \in I^0: y_i^{(k)} > 0; \quad (\text{I})$$

$$\mu_i^{(k)} \geq \sum_{j=1}^m a_{ij} \mu_j, \quad (i, k) \notin I^0: y_i^{(k)} = 0; \quad (\text{II})$$

$$\sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i^{(k)} = y_j^0, \quad j = 1, \dots, m, \quad (\text{III})$$

где I^0 – искомое множество равновесных фазово-химических форм системы; y_i и μ_i – искомые количества компонентов системы в молях и их химические потенциалы соответственно.

Эти соотношения выражают собственно условия изоляции по составу (материальный баланс – типа (III)) и соответствующие им дифференциальные условия (I), (II) (обобщенный закон действующих масс). Разработана эффективная методология итерационного решения этой системы.

Необходимые для моделирования и расчетов стандартные и высокотемпературные термодинамические характеристики веществ получены из разработанных баз термодинамических данных, основанных на экспертизе, и согласовании наиболее достоверных из имеющихся литературных данных, а также расчете недостающих [11].

Применяемая в данной работе методология [5, 6, 11] позволяет моделировать основные стадии реакций ТГС в объеме, изучать влияние температурного фактора на последовательность протекания процессов, рассматривать влияние исходных реагентов на возможные продукты; учитывать химические, фазовые переходы, вести учет образующихся побочных продуктов реакций синтеза.

Рис. 1. Влияние температуры на процесс восстановления CuCl_2 в атмосфере NH_3

Результаты и обсуждение. Как показывают термодинамические расчеты, результаты которых приведены на рис.1, при относительно невысоких значениях температуры восстановление меди (II) протекает лишь частично, до меди (I), с образованием монохлорида меди и хлорида аммония:

При достижении температуры 614 К происходит диссоциация хлорида аммония (рис.1) по схеме

При последующем повышении температуры до 788 К (рис.1) достигаются условия уже полного восстановления исходного дихлорида меди до металлической меди с образованием целевых продуктов и выделением HCl в газовую фазу.

Суммарная брутто-реакция восстановления CuCl_2 и NiCl_2 в токе очищенного аммиака (высокой чистоты) из баллона при температуре ТГС 713-733 К [1, 8],

когда реакция восстановления локализуется в твердой фазе, принципиально не противоречит основным выводам термодинамического моделирования (см. таблицу):

где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$.

Некоторые исходные термодинамические данные для гидридов-восстановителей и молярные отношения газообразных продуктов реакции к металлу по результатам моделирования (расчет) и опытов по ТГС (эксперимент)

Восстановитель	$\Delta G_f^0, 298 \text{ K}, \text{ кДж/моль}$	[HCl]/[Cu]		[хлорсиланы]/[Cu]	
		Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
NH_3	-16,7	2	2	—	—
SiH_4	57,2	—	1	1	1
CH_4	-50,8	1	1	—	—

Достоинство проведенных термодинамических расчетов состоит в том, что полученные реакции (1) и (2) и данные о ступенчатом восстановлении меди в три этапа детализируют механизм восстановления твердого дихлорида меди до металла, представляющего интерес для металлургии. Полученные данные согласуются с классическими представлениями о последовательном восстановлении до металла соединений химических элементов с переменной валентностью (правило Байкова) [2, 4].

Особенность реального процесса ТГС металлов, по сравнению с данными рис.1, состоит в том, что в условиях ТГС возможность и интенсивность восстановления до металла исходного твердого соединения меди в значительной мере определяется способностью гидрида к диссоциативной хемосорбции [7, 12]. Поэтому восстановление до металлической меди идет в более мягких условиях уже при 713 К (на рис.1 это 788 К).

Образование металла в условиях ТГС строго доказано рентгенофазовым анализом [7, 9] не только для CuCl_2 , но и для более трудновосстановимого NiCl_2 [3, 12]. Диссоциативная хемосорбция аммиака с разрывом N-H-связи дозированно происходит по всей поверхности твердого дихлорида, начиная с 700 К [8]. Топохимическая реакция на границе раздела твердое тело – газ постепенно, за 3-5 часов, «прорабатывает» весь объем CuCl_2 . Образование водорода происходит непосредственно на поверхности, и он, вероятно, тут же вступает в реакцию с хлором из CuCl_2 с отщеплением HCl , поскольку выделение водорода на выходе проточного реактора для ТГС не регистрируется [7, 12].

По данным рис.2, процесс восстановления ди-хлорида меди моносиланом протекает полностью – до образования металлической меди – уже при начальной (комнатной) температуре. В отличие от эксперимента, в условиях ТГС (593-613 К) [1, 12] термодинамические расчеты показывают возможность образования не только SiH_3Cl , но и трихлорсилана SiHCl_3 . Эти хлорсиланы связывают галоген из хлорида меди. Из рис.2 вытекает следующая схема восстановления CuCl_2 в атмосфере SiH_4 :

При 716 К (это выше температур ТГС [7, 12]), как следует из термодинамических расчетов, моноклорсилан диссоциирует на трихлорсилан, а моносилан подвергается термораспаду на элементарный кремний и водород (рис.2):

Сопоставим расчетную реакцию (4) с опытными данными восстановления CuCl_2 в токе моносилана в условиях ТГС, определяемых температурным интервалом 593-613 К, которые описываются следующей схемой процесса:

Наблюдаемые особенности реакции (6), по сравнению с реакцией (4), вполне объяснимы, как и в случае восстановления в NH_3 , неравновесными условиями процесса ТГС (непрерывный подвод гидрида-восстановителя к CuCl_2 и удаление избытка гидрида и газообразных продуктов с поверхности твердого продукта) и локализацией восстановительной реакции на границе раздела фаз [3, 9]. В результате поверхностной реакции SiHCl_3 образоваться не может в силу стерических причин: молекула SiH_4 едва ли способна так изогнуться, чтобы взаимодействовать сразу с тремя атомами хлора на поверхности твердого хлорида меди [1, 7]. Маловероятно также, что молекула SiH_3Cl будет хлорироваться при взаимодействии с хлороводородом при непрерывном удалении обоих веществ из обогреваемой реакционной зоны установки, что подтверждается анализомходящих газов в условиях ТГС [7, 12] и схемой (6).

Тем не менее, по результатам фазового расчета мы имеем целый ряд выводов, подтверждаемых экспериментально. В условиях ТГС точно не происходит силицирования металла с образованием силицидов меди (рис.2) и трудноконтролируемого загрязнения металла элементарным кремнием. Путем рентгенофазового анализа твердых продуктов взаимодействия CuCl_2 с SiH_4 ранее показано, что образование металла в заметных количествах не происходит примерно до 580 К [7, 12]. Эта температура близка к температуре 573 К, при которой происходит диссоциативная хемосорбция SiH_4 на твердой поверхности [10], необходимая для гетерогенного восстановления металла из его хлорида [7, 9].

Наиболее сложно, на первый взгляд, протекают процессы восстановления CuCl_2 в метане. В результате термодинамического моделирования этих процессов последовательностью физико-химических превращений с учетом реальных неравновесных условий проведения синтеза (в потоке CH_4 около 0,5 л/мин) получилось следующее (рис.3). При невысоких значениях температуры происходит частичное восстановление до монохлорида меди в соответствии с реакцией

Рис.2. Влияние температуры на процесс восстановления CuCl_2 в атмосфере SiH_4

Рис.3. Влияние температуры на процесс восстановления CuCl_2 в атмосфере CH_4

Метан расходуется частично, и подтверждается образование хлороводорода, описанное в работах [7, 12]. Последующее повышение температуры приводит к тому, что при 841 К происходит дальнейшее восстановление меди до металла с образование хлороводорода по реакции

При достижении температуры 902 К, как следует из рис.3, метан разлагается на элементы С и H_2 . По данным работ [7, 12] экспериментально обоснована схема восстановления, отвечающая температурному интервалу ТГС металлов в токе CH_4 при 773-873 К:

Установленное в результате моделирования наличие в газовой смеси HCl , H_2 , CH_4 , наряду с углеродом, в проточной системе безусловно должно приводить к образованию метилхлорида, что и фиксируется более ранними экспериментами и схемой реакции (9).

Наличие летучего соединения CH_3Cl в правой части схемы (9) делает более понятной причину удаления углерода с твердой поверхности, образование

которого на промежуточной стадии вытекает из термодинамических расчетов. Отсутствие CH_3Cl на рис.3 по данным «фазового расчета» свидетельствует, скорее всего, о том, что хлорпроизводные метана являются вторичными продуктами процесса ТГС. Продукты восстановления, приведенные на рис.3, вероятно, могут определять основные «движущие силы» ТГС, что важно для понимания механизмов изучаемого процесса. Следует также отметить, что предварительная оценка изменения изобарного потенциала ΔG восстановления CuCl_2 в CH_4 , SiH_4 или NH_3 до металла при температурах ТГС в равновесных условиях приводит к отрицательным значениям ΔG . Это говорит о том, что протекание рассматриваемых процессов термодинамически возможно. Получению металла при взаимодействии, например, CuCl_2 с NH_3 соответствует ΔG порядка -90 кДж/моль (713 К) [1, 7].

Заключение. Таким образом, проведено термодинамическое моделирование восстановления дихлорида металла в различных гидридных средах (NH_3 , SiH_4 , CH_4) в достаточно широком температурном диапазоне: от 273 до 1000 К. Сделанные расчеты показали, что в более узких температурных интервалах, отвечающих протеканию ТГС, образование металла, как правило, подтверждается теорией. В итоге термодинамического моделирования среди фундаментальных положений, имеющих значение для металлургических производств, важно отметить принципиальный факт о блокировании конкурирующих процессов нитрирования, силицирования и карбидизации металла, что дополнительно обосновывает корректность предыдущих экспериментальных исследований разработчиков ТГС металлов с модифицированной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махова Л.В. Гидридный твердотельный синтез и структурно-химические особенности Si-C-содержащих металлических веществ: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб: Изд-во СПбГУ, 1992. 20 с.
2. Металлургия цветных металлов / В.М.Сизяков, В.Ю.Бажин, В.Н.Бричкин, Г.В.Петров. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2015. 392 с.
3. Назарова Е.А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2016. 20 с.
4. Попель С.И. Теория металлургических процессов / С.И.Попель, А.И.Сотников, В.Н.Бороненков. М.: Металлургия, 1986. 463 с.

5. Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических природных и технологических систем / А.А.Слободов, Р.В.Ралис, А.Б.Успенский и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2015. № 31 (57). С. 8-12.
6. Слободов А.А. Единый подход к задачам (постановка и решение) расчета физико-химических равновесий / А.А.Слободов, В.И.Зарембо // VI Всес. шк.-сем. «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Новосибирск: ИНХ СО АН СССР. 1989. Т.1. С.59-60.
7. Сырков А.Г. Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 194 с.
8. Трепнел Б. Хемосорбция. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 326 с.
9. Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл – диэлектрик / Н.С.Пщелко, А.Г.Сырков, Т.Г.Вахренева и др. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11-12. С. 42-47.
10. Dubois L.H. The activated adsorption of silane on nickel / L.H.Dubois, B.R.Zegarsky // Surface Science. 1988. Vol. 204. №. 1. P. 113-115.
11. Ralys R.V. Deriving properties of low-volatile substances from isothermal evaporation curves / R.V.Ralys, A.A.Uspenskiy, A.A.Slobodov // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2016. Vol. 41. № 1. P. 3-11.
12. Syrkov A.G. Novel ways and fundamentals of metals nanotechnology // Tsvetnye Metally. 2004. № 4. P. 67-71.

Авторы: **А.А.Слободов**, д-р хим. наук, профессор, aslobdrg@gmail.ru (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия), **А.Г.Сырков**, д-р техн. наук, профессор, Syrkov_AG@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Л.А.Ячменова**, аспирант, yachmenova.liudmila@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **А.Н.Кущенко**, аспирант, lexus_omsk1992@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Н.Р.Прокопчук**, д-р хим. наук, профессор, чл.-кор. НАН РБ, nrprok@gmail.com (Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь), **В.С.Кавун**, стажер, vetal-2@mail.ru (ЛТУ-Университет, Лаппеенранта, Финляндия).

Статья поступила в редакцию 05.06.2019.

Статья принята к публикации 12.06.2019.