

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ В ФОСФОРЕ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФОСФИДОВ — В КИСЛОРОДЕ

В. Б. Черногоренко, К. А. Лынчак

Институт проблем материаловедения НАН Украины, 252142 Киев, Украина

Порошки металлов и их оксидов могут гореть в фосфоре с образованием фосфидов, а образующиеся фосфиды — гореть в кислороде с получением оксидов металла и пентоксида фосфора. В первом приближении о возможности протекания реакции горения в фосфоре или кислороде можно судить по зависимости величины $\Delta_f H_{298}^0$ для оксидов и фосфидов от атомного номера элементов таблицы Д. И. Менделеева. С использованием значений энергии Гиббса реакции горения, плотности исходных и конечных продуктов горения, выделяемой теплоты горения, коэффициента Пиллинга и Бэдворса показано, что наиболее перспективными горючими следует считать фосфиды алюминия и магния.

Проблеме горения порошкообразных металлов посвящены многочисленные работы, обобщенные в монографиях [1, 2]. Процесс горения порошков металлов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, начиная с работ [3, 4], нашел широкое применение для получения различных классов тугоплавких соединений: карбидов, боридов, силицидов, нитридов, сульфидов. Применительно к синтезу фосфидов с учетом специфических свойств фосфора этот метод нашел развитие в работах [5, 6] и назван синтезом фосфидов в режиме горения. Были установлены механизм и скорости горения, области горения двойных и тройных систем, содержащих фосфор. Обнаружено, что оксиды и другие соединения металлов могут гореть в фосфоре, восстанавливаясь до металла. В избытке фосфора образуются фосфиды соответствующих металлов. Этот процесс, проходящий с выделением тепла, был назван фосфоротермией [7, 8]. Термодинамический аспект вероятности протекания процесса фосфоротермии рассмотрен в работе [9].

Цель настоящего исследования — оценка возможности горения фосфидов в кислороде.

Как известно, косвенной мерой способности химических элементов вступать в соединение является теплота образования ($\Delta_f H_{298}^0$) их оксидов, фосфидов и аналогичных соединений. Значения $\Delta_f H_{298}^0$ зависят от электронного строения, определяющего положение элементов в Периодической таблице Д. И. Менделеева. Кривая периодической зависимости теплоты образования оксидов приведена в [10], а за-

тем воспроизведена в монографии [1]. Теплота образования отнесена к одному атому кислорода, что дало возможность проследить за закономерностями периодического изменения энергии связи атома кислорода с каждым элементом.

При рассмотрении горения металлов в кислороде и фосфоре корректнее построить периодические зависимости теплоты образования оксидов и фосфидов, рассчитанной на 1 г-атом металла. На рис. 1 и 2 приведены такие зависимости. Следует отметить, что при образовании нескольких фосфидов одного и того же металла, например железа (Fe_3P , Fe_2P , FeP), берется фосфид, обладающий наибольшей теплотой образования (FeP). Полифосфиды (FeP_2 , FeP_4) в расчет не принимаются, так как их кристаллическая решетка состоит из цепей, слоев или кластеров с ковалентно связанными между собой атомами фосфора. Поэтому полифосфиды не могут характеризовать связь металл — фосфор [11, 12]. Газообразные или жидкие соединения фосфора с элементами более электроотрицательными, чем фосфор, не приведены, ибо не обладают свойствами фосфидов. Исключение составляют P_2O_5 , P_3N_5 и P_2S_5 , являющиеся твердыми соединениями. Значения энергии связи инертных газов с фосфором, как и с кислородом, приняты за нуль. Значения термодинамических функций взяты из [13, 14].

Рассмотрение кривой периодичности теплоты образования оксидов (см. рис. 1) показывает, что их максимумы ($800 \div 1100$ кДж/г-атом) во II периоде соответствуют Be, V, в

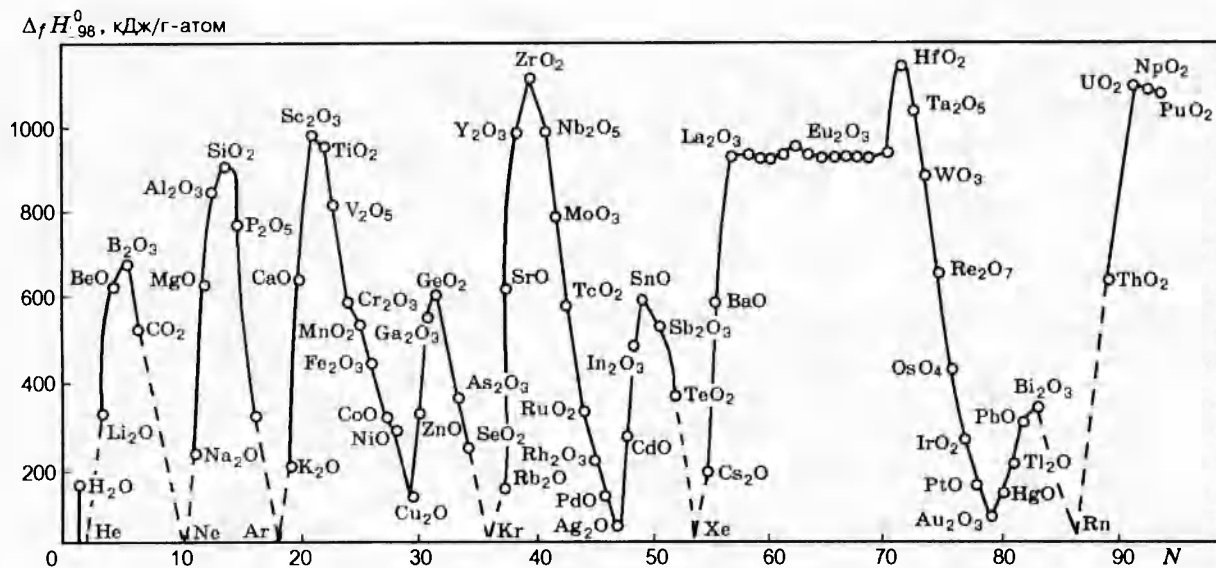


Рис. 1. Периодическая зависимость теплоты образования оксидов элементов от порядкового номера элемента N

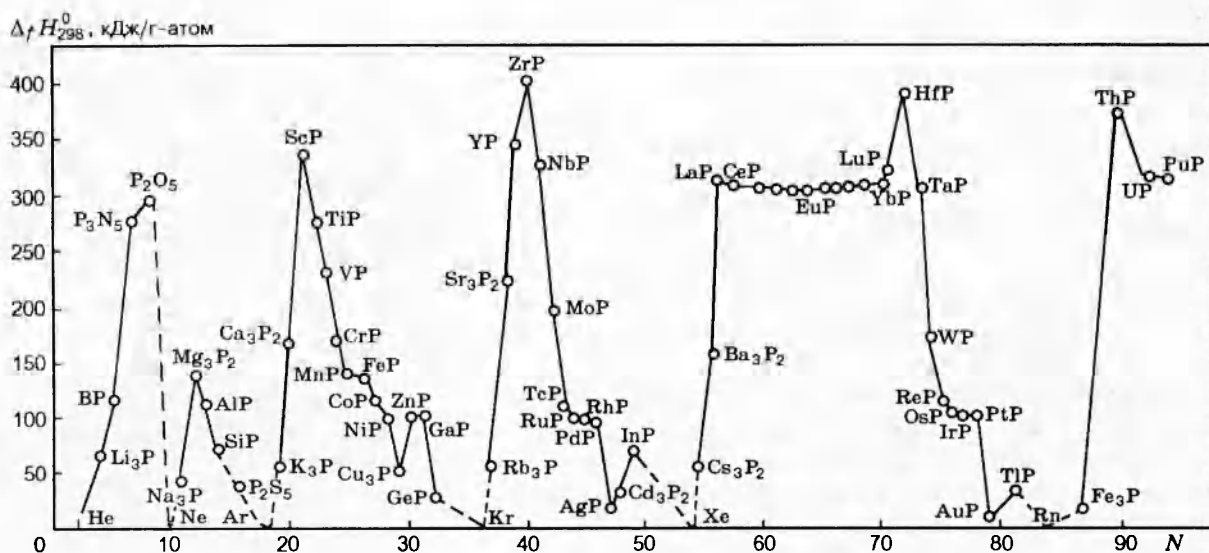


Рис. 2. Периодическая зависимость теплоты образования фосфидов элементов от порядкового номера элемента N

III периоде — Al, Si, P, в IV — Ca, Sc, Ti, в V — Y, Zr, Nb, в VI — лантанидам, Hf, Ta, а в VII — U, Pu. Появление вторичных небольших (до 600 кДж/г-атом) пиков указывает на вторичную периодичность. Вершины этих пиков в IV периоде соответствуют Ga, Ge, в V — In, Sn, в VI — Pb, Bi. Минимумы на кривой соответствуют оксидам I побочной подгруппы (Cu, Ag, Au).

Для фосфидов (см. рис. 2) максимум те-

плоты образования (300 ÷ 400 кДж/г-атом) во II периоде соответствует соединениям фосфора с O₂ и N₂ (P₂O₅ и P₃N₅), в III периоде — фосфидам Mg₃P₂ и AlP, в IV — ScP и TiP, в V — YP и Zr, в VI — фосфидам лантанидов, HfP и TaP, в VII — ThP и UP. Более мелкие пики имеют максимумы (до 150 кДж/г-атом), соответствующие фосфидам GaP, InP и TlP. Таким образом, в IV–VI периодах имеет место двойная периодичность величины химической связи

элемент — фосфор. Минимумы на кривой теплоты образования фосфидов относятся к элементам I побочной подгруппы (Cu, Ag, Au).

Анализ рис. 2 показывает также, что исходя только из энергетического критерия (без учета других факторов) в качестве горючего в фосфоре целесообразно брать следующие металлы: Sc, Ti, Y, Zr, лантаниды, Hf, актиноиды. Но кроме энергетического критерия существенную роль в оценке эффективности горения играют плотность и атомная масса исходного металла, плотность и молекулярная масса образующегося фосфида. Иными словами, лимитирующим критерием может служить калорийность, т. е. тепло, выделяемое на 1 г исходного или конечного продукта.

В обзоре [15] подробно рассмотрен вопрос о калорийности металлотермических процессов. Одна из анализируемых величин — значение теплоты образования, приходящейся на 1 г металла или образующегося продукта. Аналогично [15] в табл. 1 приведены характеристики образующихся фосфидов, а также значения теплоты образования этих фосфидов, приходящихся на 1 г исходного металла и 1 г образующегося фосфида. Из нее видно, что наибольшей калорийностью обладают В, Mg, Al, Ti. Остальные, имея большую атомную массу и большую плотность (и тем самым обладая небольшой калорийностью), уступают элементам, названным выше. Если судить по теплоте образования фосфида бора BP (9,05 кДж на 1 г бора (см. табл. 1)), то бор в качестве горючего предпочтительнее алюминия и магния, имеющих теплоты образования фосфидов AlP и Mg_3P_2 , равные 5,30 и 6,38 кДж на 1 г металла. Но поскольку структурными элементами кристаллического бора являются двадцатигранники (икосаэдры), при взаимодействии с другими элементами, в том числе и фосфором, возникают кинетические трудности (см. [16]), и взаимодействие не проходит до конца. В дальнейшем бор в силу высокой стоимости в качестве возможного горючего не рассматривался. Горение других металлов (Fe, Co, Ni, La) в фосфоре идет хорошо, но выделяется меньше тепла на 1 г металла или фосфида, чем в случае Mg, Al, Ti. Как видно из табл. 1, значение объема образующегося фосфида не дает прямой информации для оценки калорийности, однако этот параметр играет основную роль в оценке прочности образующейся пленки фосфида на поверхности порошка исходного металла. Свойства пленки фосфида, образующейся при

горении, определяют кинетику и соответственно полноту сгорания. Отношение объемов полученного продукта горения и исходного металла позволяют определить коэффициент Пиллинга и Бэдворса (β). В работе [17] этот коэффициент рассматривается при окислении металлов. Но он может быть использован и при фосфидизации металла. В этом случае он имеет вид

$$\beta = \frac{V_{mol,ph}}{V_{a,m}} = \frac{M\rho'}{\eta\rho A},$$

где $V_{mol,ph}$ — молекулярный объем фосфида; $V_{a,m}$ — атомный объем металла; M — молекулярная масса фосфида; A — атомная масса металла; ρ, ρ' — плотности фосфида и металла; n — количество атомов металла в фосфиде.

Следуя [2], будем считать, что при $\beta < 1$ образующийся фосфид не покрывает металл сплошной пленкой и поэтому не оказывает существенного сопротивления дальнейшему горению металла в фосфоре. При $\beta > 1$ пленка покрывает металл сплошным слоем и фосфидизация не идет до конца. При $\beta \gg 1$ защитные свойства фосфида вновь утрачиваются. Это связано с большим объемом фосфида, что вызывает деформации и трещины в пленке. Из табл. 1 видно, что $\beta \gg 1$. Тем самым значение коэффициента β является оптимальным в процессе горения для фосфидов В, Al, Ti, а также некоторых других фосфидов (FeP , CoP , NiP и LaP).

Как уже указывалось, фосфиды можно также получать путем фосфоротермической реакции оксидов металлов с красным фосфором. При этом на поверхности частиц оксида образуется пленка фосфида. Коэффициент Пиллинга и Бэдворса рассчитывается по формуле

$$\beta_1 = \frac{M\rho'n'}{M'\rho n},$$

где M, M' — молекулярные массы фосфида и оксида; ρ, ρ' — плотность фосфида и оксида; n, n' — количество атомов металла в фосфиде и оксиде соответственно.

По этому уравнению рассчитывался коэффициент β_1 для ряда фосфоротермических реакций для элементов триады железа (табл. 2). Установлено, что при образовании низших фосфидов (Me_3P, Me_2P) $\beta_1 < 1$. Поэтому фосфоротермические реакции идут до конца, что и было подтверждено экспериментально [8]. Следует отметить, что в реакциях фосфоротермии образуется не только фосфид металла, но

Таблица 1

Термические характеристики некоторых фосфидов, получаемых из элементов

Исходный металл			Образующийся фосфид				$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж			β
Символ	A	ρ' , г/см ³	Состав	M	ρ , г/см ³	Объем 1 г-моль, см ³	1 г-моль фосфида	1 г фосфида	1 г металла	
B	10,81	2,33	BP	41,80	2,97	14,07	97,96	2,34	9,05	3,03
Mg	24,31	1,74	Mg ₃ P ₂	134,80	2,05	65,56	465,47	3,45	6,38	1,57
Al	26,98	2,71	AlP	57,95	2,42	23,92	143,18	2,47	5,30	2,41
Ti	47,90	4,50	TiP	78,87	4,16	18,94	265,00	3,30	5,53	1,78
Fe	55,85	7,86	Fe ₃ P	198,52	7,28	27,27	166,17	0,84	2,98	1,28
			Fe ₂ P	142,68	6,83	20,89	143,47	1,01	2,55	1,47
			FeP	86,82	5,97	14,54	120,77	1,39	2,16	2,05
			FeP ₂	117,79	4,91	23,99	218,85	1,86	1,86	3,28
			Co ₂ P	148,83	7,40	19,30	171,83	1,20	2,92	1,51
Co	58,93	8,86	CoP	89,90	6,40	14,04	123,78	1,38	2,10	2,10
			Ni ₃ P	207,10	7,90	26,15	227,28	1,10	3,80	1,32
Ni	58,71	8,96	Ni ₂ P	148,40	6,31	23,51	164,92	1,11	2,81	1,79
			LaP	169,98	5,15	33,00	340,00	2,00	2,44	1,45

Примечание. β — коэффициент Пиллинга и Бэдворса, пленка фосфида на металле; $\Delta_f H_{298}^0$ — теплота образования фосфида; A — атомная масса, M — молекулярная; ρ — плотность.

Таблица 2

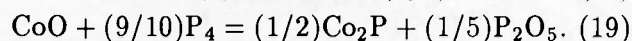
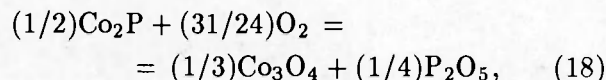
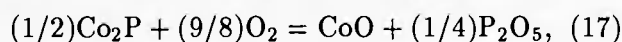
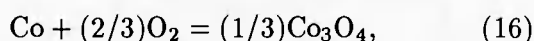
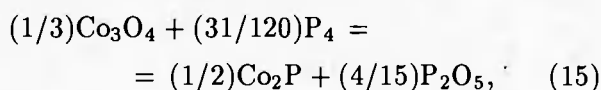
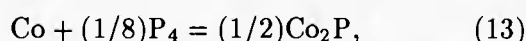
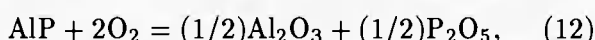
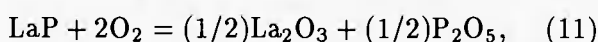
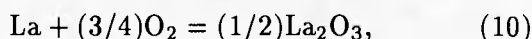
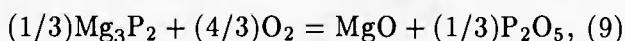
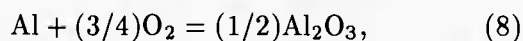
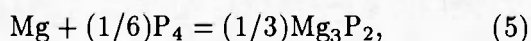
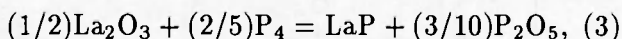
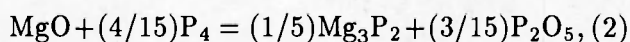
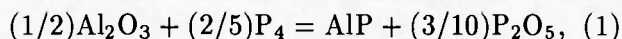
Коэффициенты Пиллинга и Бэдворса (β_1) при образовании пленки различных фосфидов на оксидах при горении последних в фосфоре

Исходный оксид	Образовавшийся фосфид	β_1	Исходный оксид	Образовавшийся фосфид	β_1	Исходный оксид	Образовавшийся фосфид	β_1
Fe ₃ O ₄	Fe ₃ P	0,65	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ P	0,60	FeO	Fe ₃ P	0,72
	Fe ₂ P	0,74		Fe ₂ P	0,68		Fe ₂ P	0,83
	FeP	1,03		FeP	0,95		FeP	1,15
	FeP ₂	1,17		FeP ₂	1,57		FeP ₂	1,90
CoO	Co ₂ P	0,74	Co ₃ O ₄	Co ₂ P	0,73	NiO	Ni ₂ P	1,17
	CoP	1,07		CoP	2,60		Ni ₃ P	0,87
	CoP ₃	2,62		CoP ₃	0,87		NiP ₂	2,56

и P_2O_5 . Последний при температуре горения находится в газообразном состоянии и разрушает пленку фосфида, облегчая тем самым доступ паров фосфора внутрь порошка исходного оксида металла.

Сравнивая кривые периодичности на рис. 1 и 2, можно установить, что теплота образования оксидов в 2–3 раза больше значений теплоты образования фосфидов тех же металлов. Поэтому металлы не могут быть рекомендованы в качестве горючего для горения в фосфоре. Но, с другой стороны, информация о горении порошков металлов и их оксидов в фосфоре важна для анализа безопасности технологического процесса получения фосфидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Поскольку данные о горении фосфидов в кислороде отсутствуют мы решили восполнить этот пробел и рассчитать энергии Гиббса реакции фосфидов Al, Mg, La, а также фосфида кобальта, представителя переходных металлов в кислороде. Для сравнения рассчитывалась энергия Гиббса реакций упомянутых металлов с кислородом, фосфором, а также их оксидов с фосфором. Всего рассмотрено 19 реакций:



Полученные данные приведены на рис. 3 и 4.

Из рис. 3 видно (кривые 1–3), что горение оксидов Mg, Al и La в фосфоре невозможно ($\Delta G > 0$), но горение этих металлов в фосфоре (кривые 4–6) термодинамически возможно и подтверждается многолетней практикой [18]. Зато горение фосфидов в кислороде (кривые 9, 11, 12) протекает с выделением большого количества свободной энергии. В табл. 3 приведены термические характеристики некоторых перспективных реакций горения фосфидов в кислороде. Большой энергетический вклад в энергию Гиббса вносит теплота образования P_2O_5 из связанного в фосфид фосфора. Для пленок оксидов бора и магния, образующихся при горении на поверхности соответствующих фосфидов, $\beta_2 < 1$ (см. табл. 3), т. е. образующаяся пленка оксида не будет препятствовать полному сгоранию фосфида. Следует отметить, что наибольшее количество тепла, рассчитанное на 1 г металла или образующегося из него оксида, относится к Mg и Al.

Использование фосфидов лантана и лантанидов в процессах горения в кислороде вполне возможно, но стоимость исходных металлов, трудность синтеза делают их не конкурентноспособными по сравнению с фосфидами Mg

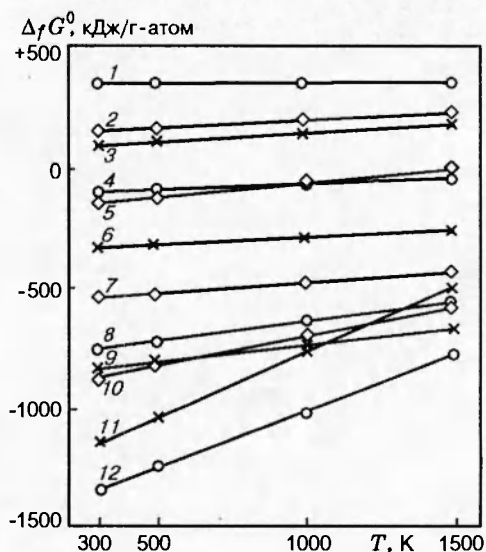


Рис. 3. Температурная зависимость энергии Гиббса для Al, Mg и La в реакциях взаимодействия: номера кривых соответствуют реакциям, указанным в тексте

Таблица 3

Термические характеристики реакций горения фосфидов в кислороде

Реакция	Образующийся оксид			$\Delta_f H_{298}^0$, кДж				β_2
	Состав	<i>M</i>	ρ	1 г-моль фосфида	1 г фосфида*	1 г металла	1 г оксида	
$BP + 2O_2 =$ $= (1/2)B_2O_3 + (1/2)P_2O_5$	B_2O_3	69,6	2,46	1 269	30,4	117,3	36,4	1,0
$Mg_3P_2 + 4O_2 =$ $= 3MgO + P_2O_5$	MgO	40,0	3,58	2 831	21,0	38,8	23,6	0,5
$AlP + 2O_2 =$ $= (1/2)Al_2O_3 + (1/2)P_2O_5$	Al_2O_3	102,0	3,50	1 450	25,0	53,7	28,4	0,6
$Co_2P + (9/4)O_2 =$ $= 2CoO + (1/2)P_2O_5$	CoO	74,9	5,70	1 036	6,9	8,7	6,9	1,35
$Co_2P + (31/12)O_2 =$ $= (2/3)Co_3O_4 + (1/2)P_2O_5$	Co_3O_4	240,8	6,07	1 162	7,8	9,8	7,2	1,37
$LaP + 2O_2 =$ $= (1/2)La_2O_3 + (1/2)P_2O_5$	La_2O_3	325,8	6,51	1 300	7,6	9,3	8,0	0,75

Примечание. *Молекулярная масса фосфидов приведена в табл. 1; β_2 — коэффициент Пиллинга и Бэворса, пленка оксида на фосфиде, $\Delta_f H_{298}^0$ — теплота образования продуктов реакции.

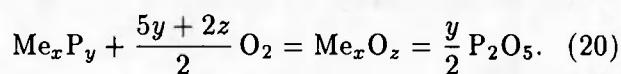
и Al. В табл. 3 и на рис. 4 приведены результаты расчетов горения кобальта, оксидов кобальта CoO и Co_3O_4 в фосфоре, а также фосфида кобальта Co_2P в кислороде. Все названные реакции термодинамически возможны (кривые 13–19), хотя в случае горения Co_2P в кислороде и образования при этом CoO или Co_3O_4 $\beta_2 = 1/\beta_1 = 1,35 \div 1,37$, что указывает на образование прочной пленки оксида. На самом же деле пленка получается рыхлой из-за испарения образующегося P_2O_5 . Из табл. 3 видно, что наибольшей калорийностью обладают фосфи-

ды бора, магния и алюминия. Фосфиды лантана, кобальта и, по-видимому, все остальные уступают им.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие порошки металлов и их оксиды могут гореть в фосфоре, выступающем в качестве окислителя. Фосфор, связанный с металлом в виде фосфида, может служить горючим в среде окислителя (кислорода). Наиболее перспективными горючими (в энергетическом и экономическом отношении) следует считать фосфиды магния и алюминия. Процесс горения элементного фосфора в кислороде с образованием P_2O_5 хорошо изучен [19] и в настоящей работе не рассматривался.

Приведенные в работе данные позволяют установить некоторые критерии возможности прохождения реакции горения фосфидов в кислороде:



Первым критерием следует считать неравенство

$$\Delta_f H_{298}^0(Me_xO_z) + \frac{y}{2} \Delta_f H_{298}^0(P_2O_5) \gg \gg \Delta_f H_{298}^0(Me_xP_y),$$

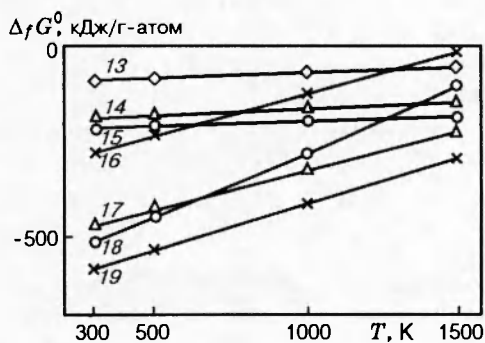


Рис. 4. Температурная зависимость энергии Гиббса для Co в реакциях взаимодействия:

номера кривых соответствуют реакциям, указанным в тексте

вторым — условие

$$Q = \frac{|\Delta_f H_{298}^0|}{M} > 5 \text{ кДж/г,}$$

где Q — калорийность, т. е. теплота, рассчитанная на 1 г фосфида, $\Delta_f H_{298}^0$ взято из реакции (20). Значение 5 кДж/г получено для спокойно-термической реакции горения. Для сравнения: при восстановлении алюминием большинства оксидов металлов значение калорийности меньше 4 кДж/г [15]. Третий критерий — коэффициент Пиллинга и Бэдворса; при горении фосфидов в кислороде он не играет существенной роли, так как выделяющийся в процессе горения в виде газа P_2O_5 разрыхляет пленку образующегося оксида металла.

К сказанному выше следует добавить, что процесс горения фосфидов в кислороде лучше управляем, чем горение составляющих его тех же количеств металла и фосфора. Фосфиды алюминия и магния могут служить компонентами твердых топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, И. М. Коротков. М.: Наука, 1972.
2. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–370.
4. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Вестн. АН СССР. 1976. № 10. С. 76–84.
5. Chernogorenko V. B., Muchnik S. V., Lynchak K. A., et al. Preparation of phosphides in combustion regime // Mater. Res. Bull. 1984. V. 16, N 1. P. 1–6.
6. Черногоренко В. Б., Мучник С. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фосфидов металлов // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 12. С. 1937–1945.
7. Черногоренко В. Б., Мучник С. В., Донец И. Г. и др. Фосфоротермия. Взаимодействие фосфора с оксидами меди // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 111–113.
8. Черногоренко В. Б., Мучник С. В., Коган Б. А. и др. Фосфоротермия и ее возможности // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 6. С. 1502–1507.
9. Коган Б. С., Черногоренко В. Б. Термодинамический анализ некоторых фосфоротермических реакций // Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Алма-Ата: Наука, 1988. Т. 1. С. 106–112.
10. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966.
11. Косяков В. И., Васильева И. Г. Структурная классификация полифосфидов // Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 17–22.
12. Kuz'ma Y., Chykhrij St. Phosphides. Ch. 156 // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier, 1996. V. 23. P. 285–434.
13. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Metallurgical thermochemistry. М.: Metallurgy, 1982.
14. Гордиенко С. П. Термодинамические характеристики твердых бинарных фосфидов. Киев, 1987. (Препр. / АН УССР, ИПМ; № 15).
15. Самсонов Г. В., Чистяков Ю. Д. Металлотермические методы в химии и металлургии // Успехи химии. 1956. Т. 25, № 10. С. 1223–1248.
16. Черногоренко В. Б., Лычак К. А., Тимофеева И. И. Простой метод получения фосфида бора // Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наук. думка. 1977. С. 39–41.
17. Pilling N., Bedworth R. The oxidation of metals at high temperatures // J. Inst. Metals. 1923. V. 29, N 4. P. 529–551.
18. Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
19. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. М.: Химия, 1979.

Поступила в редакцию 6/II 1997 г.,
в окончательном варианте — 18/XI 1997 г.