

Энергетика

УДК 62.00233.002

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБИДА НИОБИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.Н. Белов

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Представлены результаты термодинамического анализа процесса образования покрытия из карбида ниобия из газовой смеси пентахлорида ниобия и метана при пониженном давлении. Коротко описана методика нанесения покрытия из карбида ниобия на твердосплавные непористые пластины. Показано, что в реакционном объеме происходит реакция восстановления и диспропорционирования хлоридов, в результате чего выделяется ниобий, который взаимодействует с углеродом; при этом образуется карбид ниобия стехиометрического состава. Термодинамический анализ был проведен с целью определения с наибольшей степенью вероятности реакции, приводящей к образованию гомогенного покрытия из карбида ниобия. Проведен расчет изобарно-изотермического потенциала и констант равновесия по энтропийному методу, основанному на уравнении Гиббса – Гельмгольца. Показано, что снижение давления в реакционном объеме увеличивает вероятность протекания реакции, приводящей к образованию покрытия из карбида ниобия.

Ключевые слова: термодинамический анализ, покрытие, карбид ниобия, пентахлорид ниобия, метан, изобарно-изотермический потенциал, константа равновесия, температура реакции.

Интенсификация и автоматизация производственных процессов в машиностроении, отсутствие постоянного контроля оператора станочного оборудования неизбежно вызвали потребность в увеличении работоспособности и износостойкости режущего инструмента.

Одним из эффективных технологических методов улучшения качественно-эксплуатационных характеристик режущих инструментов является применение износостойких покрытий, наносимых на режущие поверхности инструмента. Использование в качестве покрытий карбида, нитрида и карбонитрида титана, карбида и карбонитрида циркония, нитрида молибдена, окиси алюминия и других тугоплавких и износостойких покрытий позволяет увеличить износостойкость твердосплавных режущих инструментов в несколько раз.

Перечисленные варианты покрытий оказались неэффективными при обработке алюминиевых, титановых и жаропрочных сплавов из-за высокого химического сродства покрытий к компонентам этих обрабатываемых материалов.

В связи с изложенным большой практический интерес представляет использование в качестве покрытия твердосплавных режущих инструментов карбида

ниобия NbC .

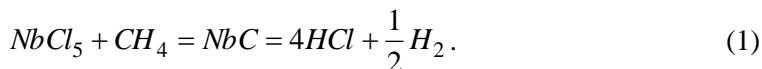
Карбид ниобия обладает значительной микротвердостью, которая в зависимости от стехиометрического состава может составлять от $H_{\mu}=17,0$ до $H_{\mu}=32,0$ МПа, характеризуется большей пластичностью, чем карбид титана, и не имеет химического сродства с компонентами указанных обрабатываемых материалов.

Нанесение покрытия из карбида ниобия на твердосплавные неперегретываемые пластины ВК8 и ВК6 осуществлялось на экспериментальной установке методом *CVD* при пониженном давлении. Суть метода состоит в том, что парогазовая смесь, содержащая пары летучих соединений, чаще хлоридов, и углеродсодержащий газ, пропускается над образцами, нагретыми до температуры 900–1000 °С. В реакционном объеме происходит реакция восстановления и диспропорционирования хлоридов, в результате чего выделяется металл. Выделившийся металл, взаимодействуя с углеродом, образует карбид.

В нашем случае покрытие из карбида ниобия формировалось из парогазовой смеси пентахлорида ниобия $NbCl_5$ и метана CH_4 .

Термодинамический анализ был проведен с целью определения реакций, приводящих к образованию гомогенного покрытия из карбида ниобия и взаимодействию химически активной газовой фазы с материалом подложки при атмосферном и пониженном давлениях.

Процесс образования покрытия является многостадийным, протекающим по типу адсорбционно-каталитических реакций. Суммарную реакцию образования карбида ниобия на любых подложках из газовой смеси можно представить в виде



Расчет изобарно-изотермического потенциала и констант равновесия проводился по энтропийному методу, основанному на уравнении Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H_t^0 - T\Delta S_t^0, \quad (2)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала;
 ΔH_t^0 – стандартное изменение энтальпии при температуре реакции;
 T – температура реакции;
 ΔS_t^0 – стандартное изменение энтропии.

Для реакций типа $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ величины ΔH_t^0 и ΔS_t^0 равны:

$$\Delta H_t^0 = \gamma\Delta H_0(C) + \delta\Delta H_0(D) - \alpha\Delta H_0(A) - \beta\Delta H_0(B); \quad (3)$$

$$\Delta S_t^0 = \gamma S^0(C) + \delta S^0(D) - \alpha S^0(A) - \beta S^0(B), \quad (4)$$

где ΔH_0 – энтальпия образования данного соединения из простых веществ;
 S^0 – абсолютное значение энтропий компонентов реакции в стандартных условиях.

Для определения ΔG использовались стандартные данные ΔH_0 и S^0 [1, 2, 3]. Константы равновесия реакций определялись по известной формуле [2]

$$\log K_p = -0,21858\left(\frac{\Delta H_t^0}{T} - \Delta S_t^0\right). \quad (5)$$

Анализ рассчитанных значений изобарно-изотермического потенциала

и константы равновесия позволяют сделать заключение о наиболее вероятном направлении реакции. Отрицательное значение ΔG и положительное значение $\log K_p$ указывают на возможность самопроизвольного течения реакции при данной температуре и стандартном давлении.

Кроме ΔG и $\log K_p$ рассчитывалось значение температуры начала реакции T_H . Температура начала реакции является температурой термодинамического равновесия. Эту температуру можно определить из выражения (5), приравняв логарифм константы равновесия нулю. Отсюда

$$T_H = \frac{\Delta H_t^0}{\Delta S_t^0}. \quad (6)$$

Результаты расчетов ΔG , $\log K_p$ и T_H некоторых наиболее характерных химических реакций при атмосферном давлении с участием материала подложки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчетов для характерных химических реакций

№ п/п	Реакция	1173 К		1273 К		1373 К		T_H , К
		ΔG ккал/ моль	$\log K_p$	ΔG ккал/ моль	$\log K_p$	ΔG ккал/ моль	$\log K_p$	
1	$CH_4=2H_2+C$	-4,77	+0,89	-6,75	+1,16	-8,66	+1,38	926
2	$NbCl_5 + C = NbC + 5/2Cl_2$	+80,27	-14,9	+75,64	-12,9	+70,78	-11,2	2856
3	$NbCl_5 + 5/2H_2 = Nb + 5Cl$	-11,21	+2,09	-17,17	+2,95	-23,30	+3,71	987
4	$NbCl_5 + CH_4 = NbC + 4HCl + 1/2Cl_2$	-23,82	+4,44	-31,47	+5,40	-39,13	+6,23	862
5	$NbCl_5 + W = Nb + WCl_5$	+103,8	-19,3	+106,4 4	-18,2	+109,2 8	-17,4	-
6	$NbCl_5 + W + C = NbC + WCl_5$	+88,85	-16,4	+91,80	-15,7	+94,71	-15,2	-
7	$NbCl_5 + WC = NbC + WCl_5$	+33,97	-1,32	+32,97	-1,39	+31,97	-1,45	-
8	$NbCl_5 + 5/2Co = Nb + 5/2CoCl_2$	+32,73	-6,10	+25,33	-4,35	+17,90	-2,85	1615
9	$NbCl_5 + 5/2Co + C = NbC + 5/2CoCl_2$	0	0	-7,33	+1,26	-14,69	+2,34	1173

Для реакций 5, 6 и 7 (см. табл. 1) численное значение температуры начала реакции не имеет физического смысла. Аналитически это выражается отрицательным знаком при T_H для этих реакций и связано с тем, что эндотермическая реакция сопровождается снижением энтропии.

Поскольку процесс осаждения проводится при пониженном давлении, представляет интерес определение степени влияния снижения давления в реакционном объеме на изобарно-изотермический потенциал и температуру термодинамического равновесия.

Примем общее давление (P_0) в реакторе равным 20 мм рт.ст. (2,26 КПа).

Действительное, фактическое значение изобарно-изотермического потенциала при этом давлении будет равно [4]

$$\Delta G = \Delta G_0 + 4.575 \log P_0. \quad (7)$$

Результаты расчета ΔG и T_H с учетом общего давления в реакторе, равного 2,66 МПа, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета

№ п/п	Реакция	ΔG ккал/моль			T_H , К
		1173 К	1273 К	1373 К	
1	$CH_4=2H_2+C$	-13,34	-15,95	-18,58	673
2	$NbCl_5 + C = NbC + 5/2Cl_2$	+71,79	+66,44	+60,58	2482
3	$NbCl_5 + 5/2H_2 = Nb + 5Cl$	-19,68	-26,37	-33,22	881
4	$NbCl_5 + CH_4 = NbC + 4HCl + 1/2Cl_2$	-32,29	-40,67	-49,05	787
5	$NbCl_5 + W = Nb + WCl_5$	+95,13	+97,24	+99,35	-
6	$NbCl_5 + W + C = NbC + WCl_5$	+79,77	+82,60	+84,78	-
7	$NbCl_5 + WC = NbC + WCl_5$	+25,49	+23,77	+22,04	-
8	$NbCl_5 + 5/2Co = Nb + 5/2CoCl_2$	+24,45	+16,13	+7,97	1471
9	$NbCl_5 + 5/2Co + C = NbC + 5/2CoCl_2$	-8,47	-15,80	-24,61	1068

Анализ расчета ΔG и T_H , приведенных в табл. 1 и 2, позволяет заключить:

1. Образование карбида ниобия возможно по реакциям 4 и 9 с большей вероятностью протекания реакции 4.

2. Снижение давления в реакционной камере увеличивает вероятность протекания реакций 1, 3, 4 и 9.

3. Температура начала термической диссоциации метана (реакция 1, табл. 2) ниже температуры начала реакции образования карбида ниобия по реакции 4.

4. Водород способствует восстановлению пентахлорида ниобия до ниобия (реакция 3).

5. Взаимодействие пентахлорида ниобия с вольфрамом и карбидом вольфрама (реакции 5 и 7), являющимся основой твердых сплавов ВК8 и ВК6, термодинамически маловероятно.

6. В интервале температур 1173–1373 °К восстановление пентахлорида ниобия кобальтом, являющимся в твердых сплавах связкой, по реакции 8 маловероятно, однако в присутствии углерода взаимодействие пентахлорида ниобия с кобальтом может привести к образованию карбида ниобия и дихлорида кобальта; последний должен удаляться вместе с другими газообразными продуктами реакции. Взаимодействие $NbCl_5$ с кобальтом в начальный период времени может привести к уменьшению привеса образца при малом времени осаждения.

Уменьшение давления в реакционном объеме приводит к тому, что становится термодинамически возможным проведение процесса осаждения при тем-

пературах 873–973 °К.

Приведенные соображения справедливы для равновесных условий. Образцы, на которые наносится покрытие, имеют, как правило, более высокую температуру, чем проходящая над ними газовая смесь; кроме того, процесс осуществляется в потоке. Это приводит к нарушению химического равновесия, и реакция образования карбида ниобия носит направленный характер.

Покрытие из карбида ниобия на подложке из твердого сплава ВК8 имеет светло-коричневый цвет с металлическим блеском. Структура покрытия мелкозернистая, размер зерна изменяется в пределах 0,5–1,0 мкм. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что покрытие в целом однофазное и представляет собой монокарбид ниобия ($NbC_{0,97} - NbC_{0,76}$) с микротвердостью H_{μ} от 32,0 до 17,0 МПа [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
2. Термодинамические свойства неорганических веществ // Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
3. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
4. *Владимиров Л.П.* Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
5. *Белов А.Н.* Исследование технологических показателей процесса обработки титановых сплавов твердосплавными резами с покрытием NbC: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Куйбышев: Куйбыш. политехн. ин-т, 1979. – 16 с.

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2017 г.

THERMODYNAMICS OF NIOBIUM CARBIDE DEPOSITING PROCTSS FROM GAS PLASE

A.N. Belov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

The results of thermodynamic analysis are presented for the process of niobium carbide deposit consisting of niobium pentachloride gas mixture and methane under low pressure. The methods of niobium carbide covering deposition on hard-alloyed non-resharpened plates are briefly described. It is shown that reaction of chloride restoration and disproportion in reactive volume occurs as a result of which niobium escapes and interacts with carbon, and then niobium carbide of stehiometric composition forms. The thermodynamic analysis has been carried out with the aim of reaction's definition having the greatest degree of the reaction's probability leading to forming of carbide niobium homogeneous covering. Calculation of isobaric and balance constant has been carried on the entropic method based on the equation by Gibbs and Gelmgolz. It is shown that pressure lowering in the reactive volume increases probability of reaction proceeding resulting in forming of niobium carbide covering.

Keywords: *thermodynamic analysis, niobium carbide, niobium pentachloride, methane, isobaric-isothermal potential, balance constant, temperature of reaction.*

Anatoliy N. Belov (Ph.D (Techn)), Assotiate Professor.