

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Куприева О. В., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРИДА ТИТАНА*

kuprieva85@mail.ru

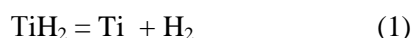
В работе представлены расчеты термической стабильности гидрида титана классическим термодинамическим методом. Аналитическим и графическим методом рассчитаны термодинамические характеристики (ΔH , ΔS и энергия Гиббса ΔG) образования и разложения гидрида титана. Выявлено, что равновесные давления водорода над поверхностью гидрида титана в 0,01 и 1,0 атм. теоретически должны фиксироваться соответственно при 670 и 920 °С. Установлено, что термическая стабильность гидрида титана по данным расчета классической термодинамики наблюдается до температуры 680 °С ($P_{H_2} = 0,01$ атм) и 945 °С ($P_{H_2} = 1,0$ атм).

Ключевые слова: гидрид титана, термическая стабильность, термодинамические характеристики, равновесное давление.

Введение. Гидриды многих переходных металлов в последние годы представляют теоретический и практический интерес при их использовании во многих отраслях промышленности, включая атомную энергетику. Это вызвано высокой концентрацией атомов водорода в структуре гидридов, например: в гидриде титана концентрация атомов водорода составляет 10%, что является рекордным для водородных соединений. Данные материалы, включая гидрид титана, являются перспективным материалом для обеспечения нейтронной защиты в ядерно-энергетических установках [1,2]. В Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова под руководством д.т.н., проф. Павленко В.И. уже разработаны основные методы и принципы создания материалов авиационно-космического назначения [3-16], а использование гидрида титана для радиационно-защитных композитов позволит создать новые материалы с улучшенными характеристиками.

Методология. Одним из выдающихся теоретических методов выяснения термической стабильности гидрида титана является классический термодинамический метод, обусловленный расчетом таких важных термодинамических параметров, как: энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS), энергия Гиббса (ΔG) [17].

Диссоциация гидрида титана протекает по реакции:



Изменение температуры в большей степени, чем изменение, какого либо другого параметра, влияет на протекание реакции (1). Количественно влияние температуры на равновесие реакции (1) отражается уравнением изобары:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0_T / RT^2 \quad (2)$$

Для практических расчетов равновесия реакций при различных температурах требуется интегрирование уравнения (2). Для изобарного процесса при условии, что тепловой эффект не зависит от температуры уравнение имеет вид:

$$\ln K_p = - \Delta H^0_T / RT + B \quad (3)$$

где, B - постоянная интегрирования, физический смысл которой следующий.

Из уравнения (3):

$$RT \ln K_p = - \Delta H^0_T + RTB \quad (4)$$

Если парциальные давления всех компонентов реакции в исходной неравновесной смеси равны единице, тогда из уравнения изотермы химической реакции имеем:

$$RT \ln K_p = - \Delta H^0_T - \Delta G^0_T \quad (5)$$

тогда:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - RTB \quad (6)$$

Сопоставив уравнения (6) с уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S \quad (7)$$

получаем:

$$B = \Delta S^0_T / R \quad (8)$$

где, ΔS^0_T - изменение энтропии в ходе реакции.

Постоянную интегрирования B можно определить, если изменение ΔS^0 реакции при данной температуре T описать уравнением:

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0 + \int (\Delta C_p / P) dT \quad (9)$$

где: ΔC_p - изобарная теплоемкость.

При T=0 изменение энтропии $\Delta S = 0$ (постулат Планка), тогда

$$\Delta S^0_T = \int (\Delta C_p / P) dT \quad (10)$$

Основная часть. Из изотерм рассчитаны термодинамические характеристики реакции взаимодействия водорода с титаном. Реакция образования гидрида титана - это экзотермический процесс, тогда как разложение гидридной фазы - сопровождается поглощением тепла.

При давлении ниже 100 атм. значения летучести и давления водорода практически совпадают. Если принять энтальпию реакции, не зависящей от температуры, тогда давление газообразного водорода над твердой фазой как функцию температуры можно описать уравнением Вант-Гоффа:

$$RT \ln P = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

или:

$$\ln P = A/T - B \quad (\text{где } A = \Delta H / RT; B = \Delta S / T) \quad (12)$$

Если равновесное давление образования (разложения) гидридной фазы определять как давление в точке середины плато, то логарифмическая зависимость давления от обратной температуры имеет линейный вид. Можно определить постоянную интегрирования B и тепловой эффект реакции графическим путем по угловому коэффициенту $\operatorname{tg} \alpha$, где $\operatorname{tg} \alpha = \Delta H / R$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине B . Таким образом, аналитический и графический методы позволили рассчитать термодина-

мические характеристики (ΔH , ΔS и энергию Гиббса ΔG) образования и разложения гидрида титана.

Оценим, при каких температурах равновесное давление водорода над гидридом титана TiH_2 составит 0,01 и 1,0 атм.

Согласно уравнению изотермы химической реакции изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса ΔG) при диссоциации гидрида равно:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln (P_{\text{H}_2} / 1) \quad (13)$$

Давление водорода 1 атм. создается при температуре, при которой $\Delta G_T^0 = 0$, а давление 0,01 атм. - при температуре, когда:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln (0,01 / 1) \quad (14)$$

Построив соответствующие графики, определили, что равновесные давления водорода над поверхностью гидрида титана в **0,01** и **1,0 атм.** теоретически должны фиксироваться соответственно при **670** и **920°C.** (рис.1).

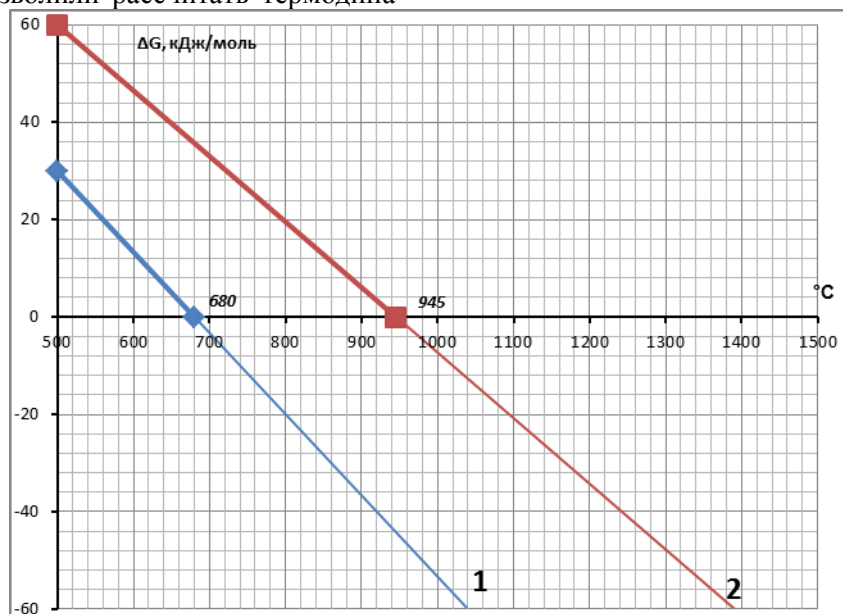


Рис. 1. Зависимость $\Delta G_T = f(T)$ разложения TiH_2 при равновесном давлении 0,01 (кривая 1) и 1,0 атм. (кривая 2)

Выводы. Таким образом, термическая стабильность гидрида титана по данным расчета классической термодинамики наблюдается до температуры 680°C ($P_{\text{H}_2} = 0,01$ атм) и 945°C ($P_{\text{H}_2} = 1,0$ атм).

**Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ от 3 марта 2014 года.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власенко Н.И., Коротенко М.Н., Литвиненко С.Л. Нейтронно-защитные свойства гидридов титана и циркония с повышенным содержанием водорода // Ядерная радиационная безопасность. 2009. №4. С. 33–35.

2. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960.

3. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. №3. С. 113–116.

4. Павленко В.И., Новиков Л.С., Бондаренко Г.Г., Черник В.Н., Гайдар А.И., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные компо-

зиты // Перспективные материалы. 2012. № 4. С. 92-98.

5. Черкашина Н.И. Моделирование воздействия космического излучения на полимерные композиты с применением программного комплекса GEANT4 // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3. С. 122.

6. Павленко В.И., Акишин А.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Тарасов Д.Г., Черкашина Н.И. Явления электризации диэлектрического полимерного композита под действием потока высокоэнергетических протонов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 4-3. С. 677-681.

7. Черкашина Н.И., Павленко В.И. Перспективы создания радиационно-защитных полимерных композитов для космической техники в Белгородской области // В сборнике: Белгородская область: прошлое, настоящее, будущее Материалы областной научно-практической конференции в 3-х частях. 2011. С. 192-196.

8. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Сухорослова В.В., Бондаренко Ю.М. Влияние содержания кремнийорганического наполнителя на физико-механические и поверхностные свойства полимерных композитов // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 95.

9. Черкашина Н.И. Воздействие вакуумного ультрафиолета на полимерные нанокompозиты // В сборнике: Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения) Материалы Международной научно-практической конференции. 2010. С. 246-249.

10. Павленко В.И., Прозоров В.В., Лебедев Л.Л., Слепокoнь Ю.И., Черкашина Н.И. Повышение эффективности антикоррозионной обработки ядерного энергетического оборудования путем пассивации в алюминийсодержащих растворах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 67-70.

11. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железоксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 39-43.

12. Черкашина Н.И., Карнаухов А.А., Бурков А.В., Сухорослова В.В. Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 156-159.

13. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Edamenco O.D., Novikov L.S., Chernik V.N., Bondarenko G.G., Gaidar A.I. Experimental and physicomathematical simulation of the effect of an incident flow of atomic oxygen on highly filled polymer composites // Inorganic Materials: Applied Research. 2013. Т. 4. № 2. С. 169-173.

14. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 14-19.

15. Павленко В.И., Заболотный В.Т., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на поверхностные свойства высоконаполненных композитов // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 19-24.

16. Черкашина Н.И., Павленко В.И., Едаменко А.С., Матюхин П.В. Исследование влияния вакуумного ультрафиолета на морфологию поверхности нанонаполненных полимерных композиционных материалов в условиях, приближенных к условиям околоземного космического пространства // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 130.

17. Павленко В.И. Химическая термодинамика. М. Высшая школа. 1998. 319с.