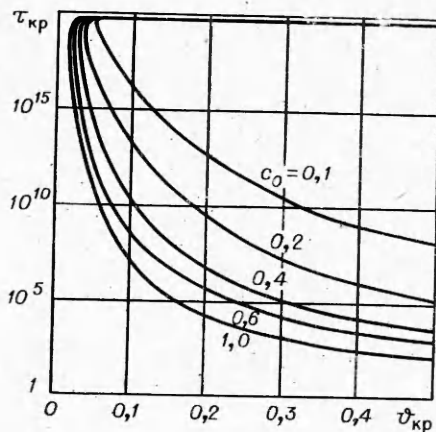


Рис. 4. Зависимость параметра  $\tau_{кр}$  от калорийности  $\vartheta_{кр}$  при  $\Theta_0 = 0,02$ .

при потухании критические параметры существенно зависят от концентрации окислителя.

При некотором заданном значении калорийности системы зависимость критической полноты выгорания и температуры от концентрации  $c_0$  определяется пересечением семейства кривых  $\varphi_{кр}(\Theta_{кр}, c_0)$  с кривыми  $\varphi_{II}(\Theta_{кр}, c_0)$ . Из графика видно, что увеличение концентрации окислителя приводит к уменьшению критической полноты выгорания и росту критического значения температуры (штриховая линия на рис. 3).

При этом следует иметь в виду, что с изменением  $c_0$  меняется также и критическое значение параметра  $\tau$ . Его величина может быть найдена как функция от  $c_0$  и  $\vartheta_{кр}$  из совместного решения системы уравнений (11) — (13) и графически представлена на рис. 4. Зависимость  $\tau_{кр}(\vartheta_{кр}, c_0)$  имеет две ветви, отвечающие воспламенению ( $\tau_{кр} \cong 10^{20}$ ) и потуханию (семейство нижних кривых). При уменьшении калорийности системы значения параметра  $\tau_{кр}$ , отвечающие воспламенению и потуханию, сближаются. Величины  $\vartheta_{кр}$ , отвечающие равенству обеих величин  $\tau_{кр}$ , являются предельными и разграничивают области существования бескризисного и критического режимов горения. Увеличение концентрации реагирующего газа приводит к сужению области бескризисного горения.



Поступила в редакцию  
19/VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Персеян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3.
3. А. Д. Лебедев, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. ФГВ, 1977, 13, 4.

### САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. М. Маслов, А. С. Неганов, И. П. Боровинская,  
А. Г. Мержанов

(Черноголовка)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1—3] представляет собой экзотермическое взаимодействие химических элементов (обычно металлов и неметаллов), протекающее в режиме горе-

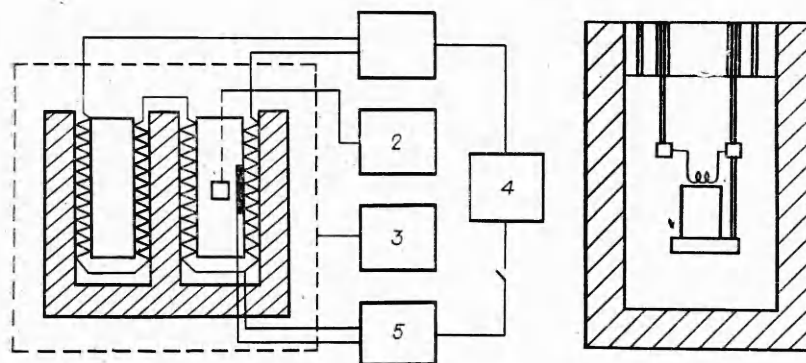


Рис. 1.

Рис. 2.

ния, при этом количество выделенного тепла в случае полного реагирования равно теплоте образования конечного продукта.

Данная работа посвящена исследованию возможности использования СВС-процесса для определения теплот образования ряда тугоплавких соединений. Постановка такой задачи обусловлена и тем, что, несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ, определение энтальпий образования различных тугоплавких соединений остается важной задачей термохимии.

Классические методы определения теплот образования в большинстве случаев основаны на реакциях окисления соединений, причем в качестве окислителя, как правило, используется кислород (в последнее время начали применять также фтор). Сжигание веществ проводят в калориметрах различных конструкций. СВС-процесс в принципе мало отличается от горения соединений в кислороде, однако высокая полнота образования продукта, сравнительно малая калорийность (что позволяет использовать довольно большие навески) ставят его в ряд перспективных методов определения теплот образования. Некоторые особенности СВС-процесса (высокие температуры воспламенения, необходимость применения в некоторых случаях высоких давлений инертного или реагирующего газа) требуют определенных изменений в конструкции калориметра и бомб сжигания.

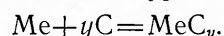
В ОИХФ АН СССР сконструирован автоматический калориметр сжигания (АКС-1), в котором предусмотрены все особенности протекания СВС-процессов [4]. Он представляет собой теплопроводящий калориметр (типа Кальве) с рабочим объемом ячейки 1000 см<sup>3</sup>. Особенность калориметра состоит в полной автоматизации процесса измерения теплового эффекта за счет применения непрерывного интегрирования сигнала теплового потока дифференциальных батарей. Длительность измерения до 2 ч. Калориметр имеет широкий диапазон измеряемых теплот (0,5—10 ккал), так как пороговая чувствительность дифференциальных калориметров чрезвычайно высока. Блок-схема установки приведена на рис. 1 (1 — усилитель постоянного тока, 2 — датчик энергии, 3 — терморегулятор, 4 — аналого-цифровой интегратор, 5 — усилитель мощности). В калориметрических ячейках располагаются герметичные калориметрические бомбы, рассчитанные на избыточное давление до 200 атм (рис. 2). Ускоренный выход (40—60 мин) калориметрических ячеек на рабочий режим после ввода в ячейку бомбы с исследуемым веществом осуществляется автоматически за счет обратной тепловой связи в нагреватель ячейки и компенсацию термобатарей либо предварительным нагревом бомбы в термостате. Поджигание исследуемого вещества и калибровка калориметра производятся от датчика энергии.

Погрешность измерения складывается из погрешностей калориметра ( $\delta_1=0,09\%$ ), интегратора ( $\delta_2=0,3\%$ ) и их калибровки ( $\delta_3=0,11\%$ ) и составляет величину не более  $\pm 0,5\%$ . Для выяснения систематической ошибки и сравнимости результатов сжигалось эталонное вещество (бензойная кислота). Разброс показаний в серии из 10 опытов не превысил  $0,35\%$ , а среднее арифметическое значение теплоты сгорания бензойной кислоты по цифровому табло, откалиброванному от датчика энергии электрическим методом, отличалось от табличного не более чем на  $0,1\%$ .

Методика эксперимента подобна методикам изучения СВС-процессов. Исходными материалами служили порошки Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, C, B, Si различной чистоты и дисперсности (табл. 1), аргон особой чистоты с суммарным содержанием примесей ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) меньше  $0,008\%$ ;  $0,001\%$  при  $760$  мм рт. ст.  $0,01$  г/м<sup>3</sup> соответственно.

Из порошков готовились смеси определенной концентрации, из которых прессовались цилиндрические образцы. В большинстве случаев расчет проводился на образование стехиометрического соединения, исключение составляла система Ti—C, в которой были синтезированы соединения переменного состава в пределах области гомогенности. Образец взвешивался на аналитических весах и устанавливался в бомбу, которая продувалась в течение 30 мин аргоном, а затем помещалась в калориметрическую ячейку. После выхода ячейки на рабочий режим с помощью нагрева вольфрамовой спирали автоматически поджигался образец. Сигнал измерительных термобатарей, пропорциональный интегральному тепловому потоку, поступал на аналого-цифровой интегратор, проградуированный в калориях. Датчик энергии автоматически фиксировал энергию зажигания, которая составляла  $1-2\%$  от общего количества тепла. Сгоревший образец взвешивался и подвергался химическому и рентгенофазовому анализу.

**Энтальпии образования карбидов.** В табл. 2 приведены результаты химического и рентгенофазового анализа синтезированных карбидов. Теплоты образования вычислялись по уравнению



Как видно из табл. 2, содержание кислорода в конечных продуктах несколько выше, чем в исходных, что связано скорее всего с недостаточной чистотой аргона. Поэтому делались поправки на внедрившийся кислород (а также на цирконий, сопутствующий гафнию). Энтальпии образования рассчитывались в предположении атермичности смешивания MeC и MeO по формуле:

$$\begin{aligned} -\Delta H_{MeC_y} &= \frac{Q_{MeC_y}}{m_{MeC_y}}, \\ Q_{MeC_y} &= Q - Q_{MeO_x}, \\ Q_{MeC_y} &= m - m_{MeO_x}. \end{aligned}$$

Здесь  $Q$  — общее количество выделившегося тепла, кал;  $m$  — масса сгоревшего образца, г;  $m_{MeO_x}$  — масса окисла металла, которая высчитывалась по данным химического анализа в предположении образования высшего окисла;  $Q_{MeO_x}$  — тепло, выделившееся в результате образования окисла металла (высчитывалось по  $m_{MeO_x}$  и имеющимся данным по  $\Delta H_{MeO_x}$  [27]). Для карбида гафния поправка на цирконий рассчитывалась таким же образом. В системе Ti—C определены энтальпии образования для ряда карбидов:  $TiC_{0,6}$ ,  $TiC_{0,77}$ ,  $TiC_{0,83}$ ,  $TiC_{0,94}$ .

**Энтальпии образования боридов.** В табл. 3 приведены результаты химического и рентгенофазового анализа синтезированных боридов. В опытах 5, 9 применялся аморфный бор, в остальных — кристалличе-

Таблица 1

Реагент	Марка, ТУ	Содержание основного вещества, %	Примеси, %	Дисперсность, мкм
Бор аморфный (черный)	МРТУ 6-02-292-64	Не менее 96	$O_2$ — 2,3; $B_2O_3$ — 3,44; Si — 0,0001; Mg — 0,003, Ca — 0,005; Fз — 0,004; Cu — 0,007	<1
Бор кристаллический	ТУ-6-08-296-74	97,7	$O_2$ — 0,1; $B_2O_3$ — 0,17; C — 0,83, Mg — 0,81; Fe — 0,3	1—5
Слюда аморфная	ПМ-15-ТС	98,5—99,0	$O_2$ — 0,3; S — 0,5; $H_2$ — 0,2—0,5	<1
Титан	ПТМ	98,65	$O_2$ — 0,7; $N_2$ — 0,06; $H_2$ — 0,26; C — 0,04; Si — 0,06; Fe — 0,1; Ni — 0,07; Cl — 0,003; Cu — 0,06	<45
Цирконий	МРТУ-14-2-56-66	99,64	$O_2$ — 0,28; Fз — 0,025; Ca — <0,05; Cl — 0,001	<45
Гафний	ГФМ-1	98,81	$O_2$ — 0,17; Zr — 0,86; Al — 0,006; Mg — <0,003; Si — 0,024; Ti — 0,006; Ca — 0,024; Fe — 0,1	5—15
Ниобий	ТУ-48-4-176-72	98,91	$O_2$ — 0,66; Ta — <0,1; Fз — 0,05; Si — 0,016; Ti — 0,017; Pb — <0,1; C — 0,05; $N_2$ — 0,1	<45
Тантал	ТУ-95-318-75	99,57	$O_2$ — 0,26; Nb — <0,05; Ti — <0,0005; Si — 0,021; Fe — 0,037; C — 0,065	5—15
Молибден	МРТУ-48-16-3-66	99,47	$O_2$ — 0,24; $Fe_2O_3$ — 0,007; $Al_2O_3$ — 0,002; Ni — 0,001; $SiO_2$ — 0,002; MgO — 0,002; NaCl — 0,01; KCl — 0,08; CaO — 0,002; W — 0,19	1—10
Кремний	КР-00	99,0	Fe — 0,4; Al — 0,4; Cз — 0,2	<45

Таблица 2

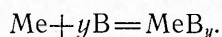
Номер опыта	Карбид	Химический анализ продукта, (массовый состав, %)					±ΔO <sub>2</sub> , %	Формула продукта	Фазовый состав, параметры решетки, Å	Вес образца, г	Q, кал	--ΔH <sub>обр</sub> (M <sub>2</sub> C <sub>x</sub> ), ккал/моль	--ΔH <sub>обр</sub> (M <sub>2</sub> C), ккал/моль	--ΔH <sub>обр</sub> (M <sub>2</sub> C <sub>x</sub> ), ккал/моль (литература)
		после реакции												
		До реакции	С <sub>2</sub> воб	Me	O <sub>2</sub>									
1	TiC <sub>x</sub>	0,64	12,9	0	86,9	1,0	TiC <sub>0,36</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,305	7,061	3770	28,8±0,6	48,0±1,0	—	
2	TiC <sub>x</sub>	0,6	15,9	0,1	82,4	1,6	TiC <sub>0,77</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,322	6,002	3940	35,0±0,7	45,4±0,9	—	
3	TiC <sub>x</sub>	0,6	17,0	0,05	82,0	0,8	TiC <sub>0,83</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,324	5,705	3740	38,4±0,8	46,2±0,9	—	
4	TiC <sub>x</sub>	0,5	18,7	<0,05	80,5	0,7	TiC <sub>0,94</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,325	5,159	3690	43,5±0,9	46,5±0,9	43,9±0,4 [5]; 44,9 [6]; 45,5±4,6 [7]; 44,13 [8]	
5	ZrC <sub>x</sub>	0,3	10,9	0,2	88,7	0,4	ZrC <sub>0,92</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,683	7,598	3280	43,5±0,9	47,4±0,9	44,1±1,5 [9]; 47,0±0,06 [10]; 47,5±5 [11]; 48,0 [8]	
6	HfC <sub>x</sub>	0,2	6,0	0,2	93,8	0,3	HfC <sub>0,83</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,635	10,361	2630	47,2±0,9	50,8±1,0	54,2±0,5 [12]; 55,0 [8]	
7	TaC <sub>x</sub>	0,26	6,1	0,8	93,4	0,4	TaC <sub>0,86</sub>	Однофазный, кубическая сингония, a=4,458	17,903	2850	29,4±0,6	34,1±0,7	36±2 [13]; 34,3±1 [14]; 35,5±0,5 [15]; 34,6 [8]	

Таблица 3

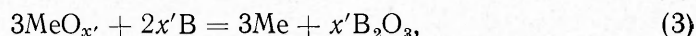
Номер опыта	Борид	Химический анализ продукта, %							±ΔO <sub>2</sub> , %	±ΔB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Формула продукта	Фазовый состав, параметры решетки, Å	Вес образца, г	Q, кал	-ΔH <sub>обр</sub> (MeB <sub>x</sub> ), ккал/моль (литература)	-ΔH <sub>обр</sub> (MeB <sub>x</sub> ), ккал/моль (литература)
		До реакции				после реакции										
		O <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЩО <sub>2</sub>	ЩО <sub>3</sub>	Me	O <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	TiB <sub>x</sub>	0,6	0,03	18,3	—	81,1	0,7	0,13	0	+0,1	TiB	Однофазный, орторомбическая сингония, $a=6,12; b=3,06; c=4,56$	5,231	3460	40,0 ± 0,8	38,0 [16]
2	TiB <sub>x</sub>	0,5	0,05	30,4	—	68,9	0,7	0,32	0	+0,27	TiB <sub>2</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=3,035; c=3,201$	3,583	3640	71,5 ± 1,4	63,6 [17]; 70,07 [18]; 77,4 [19]; 66,8 [8]
3	ZrB <sub>x</sub>	0,3	0,03	18,8	0,1	81,6	0,5	0,22	+0,2	+0,2	ZrB <sub>2</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=3,167; c=3,528$	5,825	3500	66,7 ± 1,3	63,1 [18]; 72,0 [20]; 77,0 [21]; 73,0 [8]
4	HfB <sub>x</sub>	0,2	0,02	10,8	0,02	89,0	0,3	0,16	0	+0,14	HfB <sub>2</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=3,16; c=2,48$	8,490	2680	62,6 ± 1,2	74,2 [22]; 80,0 [8]
5	NbB <sub>x</sub>	0,8	0,34	9,5	0,2	88,5	1,8	0,8	+0,47	+0,46	NbB	Однофазный, орторомбическая сингония, $a=3,28; b=8,63; c=3,15$	8,221	3100	41,5 ± 0,8	—
6	NbB <sub>x</sub>	0,5	0,03	18,8	0,35	81,1	0,2	0,7	-0,5	+0,7	NbB <sub>2</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=3,101; c=3,289$	7,651	3470	52,7 ± 1,0	>36 [23]; 41,9 [8]; 49,7 [24]
7	TaB <sub>x</sub>	0,1	0,01	5,4	0,06	94,1	0,26	0,18	0	+0,17	TaB	Однофазный, орторомбическая сингония, $a=3,27; b=8,70; c=3,15$	14,474	2970	38,6 ± 0,8	—
8	TaB <sub>x</sub>	0,1	0,02	10,7	0,2	89,1	0,2	0,28	-0,13	+0,26	TaB <sub>2</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=3,07; c=3,26$	14,091	3290	47,5 ± 1,0	46,3 [25]; 52 [23]; 50,0 [8]
9	MoB <sub>x</sub>	0,6	0,24	9,5	—	90,0	0,4	0,64	-0,4	0,67	MoB	Однофазный, тетрагональная сингония, $a=3,11; c=16,8$	22,47	5470	26,9 ± 0,5	16,7 [26]

ский. Содержание свободного бора в бориде титана и молибдена не определялось из-за отсутствия методик. Для расчета формул этих соединений массовые концентрации свободного бора принимались на основании данных для других (похожих) систем: для Ti—0,1%, для Mo—0,3%.

Бориды имеют узкие зоны гомогенности, поэтому в таблице приводятся формулы стехиометрических соединений, хотя химический состав большинства из них (ZrB<sub>2</sub>, NbB, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, MoB) несколько не отвечает этим формулам. В данном случае избыточный металл (количество которого мало и не проявляется с помощью рентгенофазного анализа) при расчете  $\Delta H$  принимался как инертная в тепловом отношении примесь. Энтальпии образования вычислялись по уравнению



Кроме этой основной реакции возможны еще три дополнительные



первая из которых учитывает окисление металла за счет примесного кислорода в аргоне, вторая — окисление бора, третья — восстановление окисной пленки металла бором. Вклад каждой реакции оценивался по изменению концентрации кислорода и борного ангидрида в исходных и конечных продуктах. Так, для опытов 3, 5 наблюдалось увеличение концентрации O<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конечном продукте. В этом случае вводилась поправка на избыточный кислород в металле и на образование B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакциям (1), (2). Энтальпии образования рассчитывались в предположении атермичности смешивания MeB и MeO

$$-\Delta \tilde{H}_{\text{MeB}_y} = \frac{Q_{\text{MeB}_y}}{m_{\text{MeB}_y}},$$

$$Q_{\text{MeB}_y} = Q - Q_{\text{MeO}_x} - Q_{\text{B}_2\text{O}_3},$$

$$m_{\text{MeB}_y} = m - m_{\text{MeO}_x} - m_{\text{B}_2\text{O}_3}.$$

В опытах 1, 2, 4, 7 наблюдалось только увеличение концентрации B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поправка вводилась на образование B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции (2). В опытах 6, 8, 9 происходило восстановление окисной пленки бором, и поправка вводилась на образование B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции (3) (действительно, окислы Nb, Ta, Mo наименее стойкие, что приводит к получению бескислородных соединений). В этом случае при расчете энтальпии образования боридов к теплу, зарегистрированному калориметром, прибавлялось количество тепла, израсходованное на восстановление окисной пленки металла, и отнималась масса образовавшегося B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$-\Delta \tilde{H}_{\text{MeB}_y} = \frac{Q_{\text{MeB}_y}}{m_{\text{MeB}_y}},$$

$$Q_{\text{MeB}_y} = Q + Q_{\text{B}_2\text{O}_3},$$

$$m_{\text{MeB}_y} = m - m_{\text{B}_2\text{O}_3}.$$

Во всех случаях масса окисла рассчитывалась по данным химического анализа, а тепло — по массе и энтальпии образования соответствующего окисла [27].

**Энтальпии образования силицидов.** В табл. 4 приведены результаты химического и рентгенофазового анализа синтезированных силицидов. Энтальпии образования вычислялись по уравнению

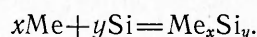


Таблица 4

Силицид	Химический анализ продукта, %				$\pm \Delta O_2$ , %	Формула продукта	Фазовый состав, параметры решетки, Å	Вес образца, г	Q, кал	$-\Delta H_{обр}$ (Me <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> ), ккал/моль	$-\Delta H_{обр}$ (N <sub>2</sub> е <sub>3</sub> ), ккал/моль (литература)
	до реакции		после реакции								
	O <sub>2</sub>	Me	Si	O <sub>2</sub>							
Zr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	0,6	76,0	23,4	0,62	+0,02	ZrSi	Однофазный, орторомбическая сингония, $a=6,98$ ; $b=3,78$ ; $c=5,30$	11,650	3500	$35,8 \pm 0,7$	35,3 [28]
Zr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	0,7	61,4	37,8	0,7	0	ZrSi <sub>2</sub>	Однофазный, орторомбическая сингония, $a=3,72$ ; $b=14,70$ ; $c=3,96$	15,102	3770	$36,8 \pm 0,7$	36,1 [28]
Ti <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	0,55	73,5	25,8	0,6	+0,05	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Однофазный, гексагональная сингония, $a=7,428$ ; $c=5,40$	7,307	3120	$138,4 \pm 3,7$	138,7 [28]
Mo <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	0,6	62,6	36,8	0,5	-0,1	MoSi <sub>2</sub>	Однофазный, тетрагональная сингония, $a=3,25$ ; $c=7,81$	11,878	2670	$34,0 \pm 0,7$	31,4 [28]

Так как содержание кислорода в исходных и конечных продуктах почти одинаковое, поправок на примесный кислород не проводилось.

**Обсуждение результатов.** Как видно из табл. 2, 3, при горении смесей металлов с сажей и бором получают соединения, по составу несколько отличающиеся от стехиометрии (наблюдается недогорание). Следует сказать, что степень недогорания оказалась несколько больше, чем в обычных опытах по синтезу данных соединений. Это связано с малыми размерами образцов (особенно при синтезе некоторых карбидов и боридов) и теплотерями, приводящими к большему недогоранию. Увеличение диаметра и массы образцов (которое возможно на данном калориметре приблизительно в 3 раза) приведет к более полному реагированию и уменьшит ошибку измерения. Предполагая линейную зависимость энтальпии образования от концентрации неметалла (в карбидах), можно вычислить теплоты образования стехиометрических соединений. Из табл. 2, 4 видно, что для карбидов титана, циркония, тантала и силицидов наблюдается хорошая сходимость с литературными данными. Исключение составляет карбид гафния, у которого значение энтальпии образования оказалось значительно ниже известных. Следует отметить, что в [28] также указывалось на большой разброс данных по этой системе и отмечалась необходимость более детального исследования причин такого разброса.

Полученные данные по теплотам образования боридов представляют большой интерес в связи сочены разноречивыми данными, имеющимися в литературе (так, для некоторых боридов наблюдается разница значений в 15—25%). Такой разброс связан с большой химической стойкостью боридов, сложностью выбора окислителя и идентификации получаемых продуктов. В работе [29] сделана попытка приближенной оценки теплот образования некоторых соединений переходных металлов, в частности боридов. Такая оценка проводилась на основании



данных по теплотам образования различных классов соединений (хлоридов, фторидов, окислов, гидридов). Обнаружена определенная закономерность изменения энтальпии образования различных металлов в зависимости от группы и периода (так, для подгруппы титана для всех классов соединений с увеличением атомного веса наблюдается увеличение теплот образования).

Полученные в данной работе значения не подчиняются такой закономерности. Как видно из табл. 3, при переходе от Ti к Hf и от Nb к Ta наблюдается уменьшение энтальпий образования. Причины такой аномалии неясны, однако, в пользу достоверности полученных данных говорят результаты по измерению адиабатических температур горения некоторых систем. Температура горения (адиабатическая) связана с энтальпией образования следующим выражением:

$$\Delta H(T) = \int_{T_H}^{T_G} c(T) dT.$$

Для соединений HfV<sub>2</sub>, NbV<sub>2</sub>, TaV<sub>2</sub> замерены максимальные температуры горения, которые соответственно равны 3000, 2700 и 2300 К. Найденные по T<sub>г</sub> значения ΔH хорошо согласуются с экспериментом (HfV<sub>2</sub> — 58 ккал/моль; NbV<sub>2</sub> — 52 ккал/моль; TaV<sub>2</sub> — 41 ккал/моль).

Кроме того, в таблицах приведены усредненные результаты по нескольким параллельным опытам, в которых разброс данных не превышал 0,5%. Общая погрешность методики не превышает 2,0% (погрешность измерения — 0,5%; погрешность химического анализа — 1,5%).

Авторы благодарят Е. П. Кирпичева за обсуждение результатов и ценные советы.

Поступила в редакцию  
19/VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221. Бюл. изобр., 1971, № 10. Патент Франции № 7014363, Патент США № 3726643.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 336.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1970.
4. Л. Н. Гальперин, А. С. Неганов и др. Приборы и техника эксперимента, 1975, 6.
5. G. L. Humphrey. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2261.
6. K. K. Kelley, A. D. Mah. Bur. Mines Report. Investig, № 5490, Wash., 1959.
7. C. E. Lowell, W. S. Williams. Rev. Sci. Instr., 1961, 34, 10, 1120.
8. H. L. Schick. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. N. Y.—L., 1966, 1, 2.
9. A. D. Mah, V. I. Boyle. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6512.
10. A. D. Mah. U. S. Bur. Mines Report. Investig, 6518, Wash., 1964.
11. B. D. Pollock. J. Phys. Chem., 1961, 77, 5, 731—735.
12. В. И. Желанкин, В. С. Куцев. ЖФХ, 1964, 38, 562.
13. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, 1956, 30, 1327.
14. А. Н. Корнилов и др. ЖФХ, 1964, 38, 703.
15. A. D. Mah. U. S. Bur. Mines Report. Investig, 6663, 1965.
16. GANAF Thermochemical Tables. Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1967.
17. L. Kaufman, I. T. Waber a. o. Compound of Interest in Nuclear Reactor Technology. No. 4, N. Y., 1964, p. 193.
18. Г. В. Самсонов. ЖПХ, 1955, 28, 919.
19. H. Eimer. J. Chem. Engng Data, 1966, 11, 3, 430.
20. G. Johnson a. o. J. Chem. Engng Data, 1967, 12, 137.
21. Huber Eimer I., S. L. Head, C. Holley. J. Phys. Chem., 1964, 68, 10, 3010.
22. Ю. Б. Падерно, Т. И. Серебрякова, Г. В. Самсонов. Цветные металлы, 1959, 11, 48.
23. L. Brewer, H. Haraldsen. J. Electrochem. Soc., 1955, 102, 399.

24. K. Schwetz a. o. J. Less-Common Met., 1972, 26, 99.
25. Г. Л. Гальченко и др. Докл. АН СССР, 1966, 170, 132.
26. Р. Киффер, Ф. Бенезовский. Твердые материалы. М., «Металлургия», 1968.
27. У. Д. Верятин и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
28. А. С. Болгар, А. Г. Турганин, В. В. Фесенко. Термодинамические свойства карбидов. Киев. «Наукова думка», 1973.
29. Л. А. Резницкий. ЖФХ, 1966, 1, 134.

---

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИОБИЯ С КИСЛОРОДОМ

Ю. М. Григорьев, А. А. Саркисян

(Черноголовка)

При взаимодействии переходных металлов IV и V групп с кислородом образуется широкий спектр продуктов реакции, что приводит к сложным кинетическим закономерностям окисления этих металлов. Кинетика и механизм окисления Nb были предметом изучения в ряде работ (см., например, [1, 2]). Однако подобные исследования (на основе гравиметрических и волюмометрических измерений) проводились лишь в низкотемпературной области ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) из-за невозможности осуществления изотермического режима реагирования образцов при печном способе нагрева. При более высоких температурах (до  $1200^\circ\text{C}$ ) окисление Nb изучалось лишь при пониженных давлениях кислорода ( $p < 10^{-1}$  мм рт. ст.). В этом случае величина давления оказывала влияние не только на константу скорости окисления, но и на вид кинетического уравнения.

В настоящей работе для изучения кинетики окисления Nb применен электротермографический метод [3, 4], благодаря чему оказалось возможным проведение кинетических измерений в изотермических условиях при давлении кислорода в 1 атм в интервале температур  $1100\text{—}1400^\circ\text{C}$ . Кинетическая информация получена при временах реагирования металла с газом  $t_p \geq 70$  мс, что позволило проследить за изменением кинетических законов окисления, связанных с эволюцией окисных слоев в условиях высокотемпературных быстропротекающих процессов.

### Методика эксперимента

В опытах нити ниобия диаметром 120 мкм и длиной 7 см нагревались за 50—70 мс в потоке кислорода электрическим током до постоянной температуры и выдерживались при ней в течение различного времени. Регулировка температуры нити и определение ее значения осуществлялись по величине интенсивности светового излучения от нити (оптический вариант электротермографической установки [3, 4]). Данная установка ранее [4—6] применялась для изучения кинетики азотирования переходных металлов, продукты реакции которых имеют интегральные излучательные способности, близкие к чистому металлу. При окислении ниобия образуются пористые окисные слои, степень черноты которых значительно выше, чем у металла. Это приводит к необходимости проведения методических уточнений.