

Термодинамическое описание химических реакций в системе титан-алюминий-гексаметилентетрамин в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

^{*,**} А. Н. Ющишина, Д. И. Челпанов, Н. И. Кускова

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: defr@iipr.com.ua, **e-mail: yushchishinaanna@gmail.com*

Поступила 31.10.2018

После доработки 17.05.2019

Принята к публикации 17.05.2019

На основании экспериментальных и теоретических данных выполнен термодинамический анализ возможных химических реакций, протекающих в системе титан-алюминий-гексаметилентетрамин в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что в рассматриваемых условиях возможно преимущественное образование МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Образование МАХ-фазы состава Ti_2AlC вероятно при остывании материала до температур ниже 1100 К. Наибольшие отрицательные значения при $T = 298$ К имеют энтальпия и энергия Гиббса реакции горения гексаметилентетрамина на воздухе, что позволяет предположить, что эта реакция является пусковой для рассматриваемого СВС процесса.

Ключевые слова: термодинамическое описание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, титан, алюминий, гексаметилентетрамин, МАХ-фазы.

УДК 537.52:542.9:661.66

DOI: 10.5281/zenodo.3369687

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых материалов, занимающих по своим свойствам промежуточное положение между металлами и керамикой, – тернарных карбидов с гексагональной плотной упаковкой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл; A – элемент подгруппы А таблицы Менделеева; X – углерод или азот – МАХ-фаз, является одним из перспективных направлений современного материаловедения [1]. Основной тенденцией исследований в этом направлении в последнее время стало решение проблемы удешевления целевого продукта, которое предполагается достигнуть двумя различными путями: во-первых, разработкой новых способов синтеза, позволяющих существенно сократить время проведения процесса, во-вторых, использованием более дешевых материалов в исходной шихте [1].

Авторами работ [2–4] предложено применить самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) МАХ-фаз с целью отхода от традиционных многочасовых технологий высокотемпературного реакционного спекания [5–7], изостатического прессования [8] и их вариаций.

В наших предыдущих исследованиях [9] была продемонстрирована принципиальная возможность получения материалов различного состава, содержащих МАХ-фазы, при реализации процесса СВС в системе Ti-Al-C с использо-

ванием различных углеродсодержащих прекурсоров (гексаметилен-тетрамин, политетрафторэтилен и аморфный углерод, полученный при электроразрядной деструкции жидких углеводородов [10]). Синтезированные материалы, наряду с тернарными МАХ-фазами Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , содержали и бинарные соединения (карбиды алюминия и титана), а при неполном сгорании – свободный углерод и титан. В этой связи представляет интерес провести термодинамические исследования возможных химических реакций в смесях, включающих сложный органический прекурсор.

Цель данной работы – термодинамический анализ химических реакций горения и синтеза бинарных и тернарных карбидов (МАХ-фаз) в системе титан-алюминий-гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$), протекающих в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки экспериментальных образцов использовали порошки титана (100 мкм), алюминия (50 мкм) и гексаметилентетрамина (80 мкм) в качестве углеродного прекурсора. Порошковую смесь для реализации СВС МАХ-фаз готовили с мольным отношением реагентов, соответствующим стехиометрическому уравнению химической реакции:



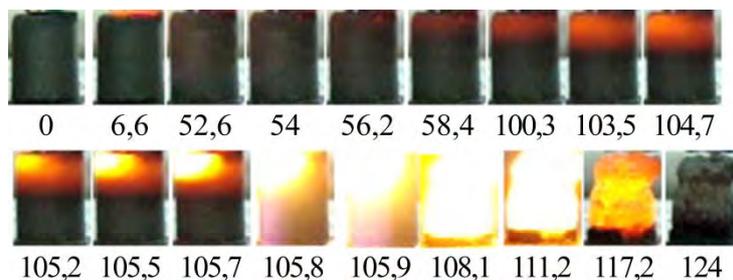


Рис. 1. Серия фотографий горения компактированной смеси титан-алюминий-гексаметиленetetрамин.

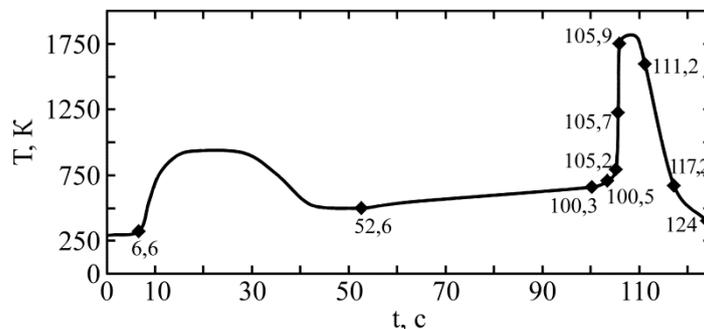


Рис. 2. Термограмма полного процесса горения смеси титан-алюминий-гексаметиленetetрамин.

Компактирование шихты проводили в цилиндрической пресс-форме.

Эксперименты выполняли на воздухе при атмосферном давлении.

Следует отметить, что исходная смесь титан-алюминий-гексаметиленetetрамин является слабоэкзотермической и требует длительного нагрева. Поэтому инициирование процесса СВС осуществляли нагревом вольфрамовой проволоочки в непрерывном режиме.

Для измерения температуры использованы вольфрам-рениевые термопары А1 диаметром 450 мкм, для установки которых в образцах на расстоянии 5 мм от торца просверливали отверстия глубиной ~ 3 мм и диаметром 1 мм. Регистрацию сигналов осуществляли с помощью осциллографа Wittig Technologies W2012. Для усиления сигналов термопар применяли аналоговый прецизионный усилитель AD627.

Видеорегистрацию процесса СВС выполняли с использованием цифрового фотоаппарата Sony Cyber-shot DSC-H7.

Согласно данным компьютерной обработки результатов видеорегистрации процесса горения, в брикете высотой 12 мм и диаметром 8 мм, представленном на рис. 1, процесс СВС характеризуется многостадийностью. Видеорегистрация позволила наблюдать горение гексаметиленetetрамина, искрение горящих частичек алюминия, распространение волны горения по образцу с момента времени 56,2 до 105,7 с, воспламенение поверхностного слоя и остывание брикета.

Анализ полученных данных видеорегистрации (рис. 1) и сопоставление их с результатами измерения температуры (рис. 2) позволили записать возможные химические реакции горения и синтеза, происходящие в смеси (табл. 1).

Прогревание центральной части брикета, фиксируемое термопарой (см. рис. 2), начинается с момента времени 6,6 с и обусловлено экзотермическим процессом горения гексаметиленetetрамина в поверхностном слое брикета (химические реакции 1 и 2, табл. 1). Температура возрастает до 933 К, что соответствует температуре плавления алюминия. Цвет брикета незначительно изменяется до темно-коричневого. Длительность плавления около 10 с, далее сердцевина образца, как видно из рис. 2, остывает до температуры 500 К, несмотря на теплоперенос от инициирующей вольфрамовой спирали. С момента времени 50 с скорость нагрева сердцевины брикета ~ 30 К/с.

Как видно из рис. 1, в момент времени 56,2 с (старт реакции СВС) в приповерхностном слое брикета формируется высокотемпературная зона реакции (ярко-красного цвета), фронт которой распространяется к центру со скоростью около 0,1 мм/с.

Термопара фиксирует прохождение фронта волны горения в интервале времени от 103,5 до 108,1 с – на термограмме (рис. 2) наблюдается резкий рост температуры, обусловленный экзотермическими реакциями синтеза бинарных карбидов (реакции 4 и 9, табл. 1).

В момент времени 105,2 с на красном фоне в левом углу зоны реакции (см. рис. 1) появляется желтое продолговатое пятно, которое быстро увеличивается в размерах. Из него наблюдается интенсивное искрение, обусловленное горением алюминия и титана (реакции 3 и 7, табл. 1). Процесс горения также является самораспространяющимся высокотемпературным синтезом оксидов в поверхностном слое брикета (после

Таблица 1. Химические реакции, протекающие в системе титан-алюминий-гексаметиленetetрамин при высоких температурах

№ п/п	Описание процессов	Уравнение химической реакции
1	Горение уротропина	$C_6H_{12}N_4 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 2N_2$
2	Неполное сгорание уротропина	$C_6H_{12}N_4 + 4,5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3C + 3H_2O + 3H_2 + 2N_2$
3	Горение алюминия	$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$
4	Образование карбида алюминия из элементов	$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$
5	Восстановление диоксида углерода алюминием	$4Al + 3CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3C$
6	Горение титана	$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$
7	Восстановление оксида титана алюминием	$3TiO_2 + 4Al \rightarrow 3Ti + 2Al_2O_3$
8	Образование карбида титана	$Ti + C \rightarrow TiC$
9	Образование МАХ-фазы Ti_2AlC	$2TiC + Al \rightarrow Ti_2AlC + C$
10	Образование МАХ-фазы Ti_3AlC_2	$12Ti + Al_4C_3 + 5C \rightarrow 4Ti_3AlC_2$ (стабильна до 1700 К)
11	Образование алюминида титана	$Ti + Al \rightarrow TiAl$
12	Образование нитрида титана	$2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$
13	Образование нитрида алюминия	$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$

остывания внешний слой брикета покрыт белым слоем оксидов).

После 110 с происходит процесс остывания образца, который может сопровождаться образованием МАХ-фаз (реакции 9 и 10, табл. 1), интерметаллидов и нитридов (реакции 11–13, табл. 1).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гексаметиленetetрамин – вещество достаточно сложное как по составу, так и по химическому строению. Поэтому при его нагревании или горении, кроме традиционных продуктов полного сгорания органических веществ (CO_2 , H_2O и N_2 , реакция 1, табл. 1), могут образовываться и продукты неполного сгорания, особенно в толще твердофазной смеси в условиях недостатка кислорода. Такими промежуточными веществами могут быть формальдегид, аммиак, цианистый водород, свободный углерод и др. Чтобы ограничить рассмотрение всех возможных превращений гексаметиленetetрамина, мы остановились на реакции его неполного сгорания (реакция 3, табл. 1), приводящей к образованию свободного углерода, который, как следует из данных рентгенофазового анализа [8], присутствует в конечной смеси продуктов, а также участвует в образовании МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Для СВС процесса, реализуемого в предварительно компактированной шихте на воздухе, учитывали возможность протекания реакций компонентов шихты с кислородом и азотом воздуха. Высокие температуры процесса обуславливают протекание алюмотермических реакций (реакции 5 и 7, табл. 1), а также образование интерметаллидов (реакция 11, табл. 1) и нитридов (реакции 12 и 13, табл. 1).

Основываясь на полученной термограмме процессов горения смеси титан-алюминий-гексаметиленetetрамин (рис. 2), расчет теоретических значений термодинамических потенциалов (стандартных свободной энергии Гиббса $\Delta G_p^0(T)$ и энтальпии $\Delta H_p^0(T)$), а также энтропии $\Delta S_p^0(T)$ указанных реакций проводили при разных температурах T : при стандартной температуре (298 К), температуре плавления алюминия (933 К), а также температурах иницирования СВС (1227 К) и горения смеси (1814 К) – в предположении изобарно-изотермических процессов, согласно следующим формулам физической химии:

$$\Delta G_p^0(T) = \Delta H_p^0(T) - T\Delta S_p^0(T), \quad (2)$$

$$\Delta H_p^0(T) = \Delta H_p^0(298) + \Delta C_p(T - 298), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_p^0(T) &= \Delta S_p^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= \Delta S_p^0(298) + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для определения стандартных энергий и энтропии вычисляли значения разностей:

$$\Delta H_p^0(298) = \sum \mathcal{G}_i \Delta H_{f,298}^0(i) - \sum \mathcal{G}_j \Delta H_{f,298}^0(j), \quad (5)$$

$$\Delta S_p^0(298) = \sum \mathcal{G}_i S_{f,298}^0(i) - \sum \mathcal{G}_j S_{f,298}^0(j), \quad (6)$$

$$\Delta C_p = \sum \mathcal{G}_i C_p^0(i) - \sum \mathcal{G}_j C_p^0(j), \quad (7)$$

где \mathcal{G}_i и \mathcal{G}_j – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции (i) и исходных веществ (j); индекс f означает «formation» – образование веществ; $\Delta H_{f,298}^0$ – стандартная энтальпия образо-

Таблица 2. Термодинамические потенциалы возможных реакций в процессе СВС в системе титан-алюминий-гексаметилентетрамин при различных температурах

№ п/п	Продукты реакции	298 К			933 К			1227 К			1814 К		
		ΔH , кДж	ΔS , кДж/К	ΔG , кДж	ΔH , кДж	ΔS , кДж/К	ΔG , кДж	ΔH , кДж	ΔS , кДж/К	ΔG , кДж	ΔH , кДж	ΔS , кДж/к	ΔG , кДж
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	-3976,8	-0,04	-3963,9	-3809,9	0,26	-4049,6	-3732,7	0,33	-4136,1	-3578,5	0,43	-4361,2
2	$\text{CO}_2 + \text{C}$	-1938,8	0,45	-2071,6	-1831,0	0,64	-2427,4	-1781,2	0,69	-2622,5	-1681,6	0,75	-3045,7
3	Al_2O_3	-3352,0	-0,60	-3173,2	-3369,3	-0,63	-2780,4	-3377,4	-0,64	-2593,7	-3393,4	-0,65	-2215,4
4	Al_4C_3	-209,0	-0,03	-198,8	-212,9	-0,04	-174,5	-214,7	-0,04	-162,1	-218,4	-0,05	-136,2
5	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$	-2171,4	-0,64	-1982,1	-2187,3	-0,66	-1567,9	-2194,7	-0,67	-1371,6	-2209,4	-0,68	-974,8
6	TiO_2	-938,6	-0,1857	-883,2	-937,9	-0,18	-765,7	-937,6	-0,18	-711,5	-937,0	-0,18	-603,5
7	$\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-536,2	-0,07	-515,4	-555,5	-0,10	-458,2	-564,5	-0,11	-426,3	-582,3	-0,12	-356,4
8	TiC	-209,0	-0,01	-205,5	-208,5	-0,01	-198,4	-208,3	-0,01	-195,2	-208,0	-0,01	-189,0
9	Ti_2AlC	-52,2	-0,02	-45,3	-65,4	-0,04	-21,5	-71,5	-0,05	-6,85	-83,7	-0,06	26,6
10	Ti_3AlC_2	-2508,0	-0,14	-2466,3	-2427,0	0,01	-2432,5	-2389,5	0,04	-2439,6	-2314,7	0,09	-2479,1
11	TiAl	-75,73	-0,04	-65,1	-72,5	-0,03	-44,7	-71,1	-0,03	-36,1	-68,2	-0,03	-20,0
12	TiN	-646,0	-0,20	-586,2	-649,2	-0,20	-456,7	-650,7	-0,21	-395,8	-653,7	-0,21	-273,3
13	AlN	-636,0	-0,22	-571,5	-647,1	-0,23	-426,7	-652,3	-0,24	-356,5	-662,6	-0,25	-212,8

вания химических веществ при $T = 298$ К; C_p^0 – теплоемкость химических веществ при $T = 298$ К; S_f^0 – стандартная энтропия образования химических веществ при $T = 298$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов термодинамических потенциалов рассматриваемых реакций при разных температурах (табл. 2) показали, что значения свободной энергии Гиббса являются отрицательными (кроме реакции 9, табл. 1 при $T > 1300$ К). Это указывает на тот факт, что все перечисленные реакции в данной системе являются термодинамически возможными. При этом повышение температуры от 298 К до температуры горения данной смеси (1814 К) оказывает различное влияние на протекание перечисленных реакций.

Реакции горения компонентов реакционной смеси имеют предсказуемо высокие отрицательные значения термодинамических параметров (процессы экзотермичны и самопроизвольны). Так как самые большие отрицательные значения при $T = 298$ К из приведенных в табл. 2 имеют энтальпия и энергия Гиббса для горения гексаметилентетрамина на воздухе, можно предположить, что эта реакция является пусковой в рассматриваемом СВС процессе, но приводит к нерациональному расходованию прекурсора.

Образование карбидов алюминия (Al_4C_3) и титана (TiC) описывается приблизительно равными значениями энергии Гиббса, однако отсутствие последнего в продуктах реакции [9] свидетельствует, по-видимому, об участии этого вещества в реакции образования МАХ-фазы Ti_2AlC (реакция 10). При этом наличие карбида алюминия в конечном продукте, очевидно, объясняется нестойкостью МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при температурах выше 1700 К [11].

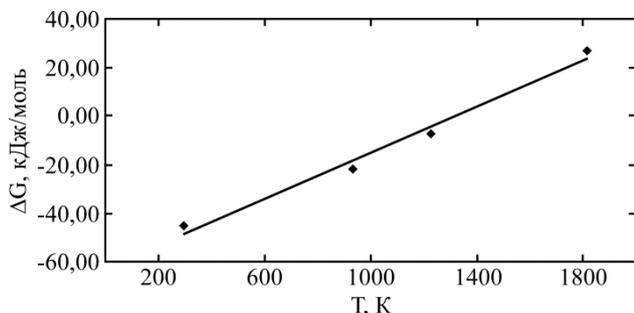


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса реакции образования МАХ-фазы Ti_2AlC от температуры.

Переход величины изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_p^0(T)$, рассчитанного для реакции 9 (табл. 1) образования МАХ-фазы Ti_2AlC , в область положительных значений при

температуре выше 1100 К (рис. 3) свидетельствует о том, что в условиях высоких температур синтез МАХ-фазы данного состава термодинамически невозможен и может происходить только при остывании материала.

Изобарно-изотермический потенциал $\Delta G_p^0(T)$ образования Ti_3AlC_2 слабо зависит от температуры (табл. 2). Большие отрицательные значения в рассматриваемом температурном интервале указывают на термодинамическую разрешенность данной реакции во всем изучаемом диапазоне температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление данных видеорегистрации процесса горения спрессованной порошковой шихты титан-алюминий-гексаметилентетрамин с результатами измерения температуры позволили определить возможные химические реакции горения и синтеза.

Термодинамический анализ реакций в системе Ti-Al-C-N при характерных для данного процесса температурах показал, что наибольшие отрицательные значения имеют энергии Гиббса, рассчитанные для реакций горения гексаметилентетрамина и алюминия на воздухе, а также синтеза МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Таким образом, в данных условиях указанные реакции являются наиболее вероятными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Radovic M., Barsoum M.W. *Am Ceram Soc Bull.* 2013, **92**(3), 20–27.
2. Łopaciński M., Puszynski J., Lis J. *J Am Ceram Soc.* 2001, **84**(12), 3051–3053.
3. Zhou A.G., Wang C.A., Ge Z.B., Wu L.F. *J Mater Sci Lett.* 2001, (20), 1971–1973.
4. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. *Metall Mater Trans A.* 2000, **31**, 1857–1865.
5. Syzonenko O., Sheregii E., Prokhorenko S., Torpakov A. et al. *Machines, Technologies, Materials.* 2017, (4), 171–173.
6. Pietzka M.A., Schuster J.C. *J Phase Equilib.* 1994, **15**(4), 392–400.
7. Pietzka M.A., Schuster J.C. *J Am Ceram Soc.* 1996, **79**, 2321–2330.
8. Tzenov N.V., Barsoum M.W. *J Am Ceram Soc.* 2000, **83**(4), 825–832.
9. Челпанов Д.И., Ющишина А.Н., Кускова Н.И. *ЭОМ.* 2018, **54**(3), 45–52.
10. Kuskova N.I., Baklar' V.Yu., Terekhov A.Yu., Yushchishina A.N. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(2), 101–105.
11. Zhou A., Wang C., Huang Y. *Mater Sci Eng A.* 2003, **352**(1–2), 333–339.

Summary

On the basis of experimental and theoretical data, the thermodynamic analysis of possible chemical reactions taking place in the titanium-aluminum-hexamethylenetetramine system under conditions of self-propagating high-temperature synthesis has been performed. It is shown that in the conditions under consideration, the MAX phase Ti_3AlC_2 can predominantly form, which is possible under cooling of the material at a temperature lower than 1100 K. The highest

negative values at T under 298 K are those of enthalpy and Gibbs energy of the reaction of combustion of hexamethylenetetramine combustion on the air, which allow the supposition that this reaction is the starting one for the investigated synthesis process.

Keywords: thermodynamic analysis, self-propagating high-temperature synthesis, titanium, aluminum, hexamethylenetetramine, MAX phases.