

## Тепловые режимы синтеза в механоактивированной смеси Ti + Al

*А.В. Собачкин<sup>1,\*</sup>, В.Ю. Филимонов<sup>1,2</sup>, М.В. Логинова<sup>1</sup>, А.А. Ситников<sup>1</sup>, В.И. Яковлев<sup>1</sup>,  
А.З. Негодяев<sup>1</sup>, А.Ю. Мясников<sup>1,3</sup>, А.А. Розный<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, Барнаул, Россия*

<sup>2</sup>*Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул, Россия*

<sup>3</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*\*sobalvi@yandex.ru*

**Аннотация.** В представленной работе проведено изучение тепловых режимов синтеза в механически активированной порошковой смеси Ti + Al. Установлена возможность проведения реакции в низкотемпературном режиме (до 700 °С) за относительно короткое время (порядка 30 мин.), при этом состав продуктов синтеза идентичен составу продуктов синтеза, проведенного в режиме теплового взрыва при максимальной температуре 1300 °С. Возможность относительно быстрого протекания реакции в низкотемпературном режиме определяется твердофазной диффузией в благоприятных условиях идеального контакта реагентов и низкого энергетического барьера диффузии.

**Ключевые слова:** механоактивация, алюминиды титана, синтез, критические режимы.

### 1. Введение

При реализации воспламенения экзотермически реагирующих систем внешним источником в качестве параметра часто используется заданная скорость нагрева [1–3]. Однако при анализе критических условий воспламенения критерием следует рассматривать характеристическую температуру, которая устанавливается в результате баланса мощности нагрева и мощности теплоотвода. Вместе с тем, количество экспериментальных работ, посвященных изучению критических условий воспламенения твердофазных гетерогенных систем, ограничено. Гетерогенные твердофазные реакции, как правило, являются слабоэкзотермическими с невысокими энергиями активации [4], что особенно характерно для систем, подверженных предварительной механической активации. Как следствие, трудно разделить разные стадии разогрева и достаточно точно зафиксировать факт воспламенения для таких систем экспериментально. В данном случае будут наблюдаться некоторые промежуточные режимы, и начало стадии быстрого разогрева будет «размытым». Тем не менее, предположительно, можно зафиксировать некую эффективную температуру начала реализации указанных неустойчивых режимов, состав и микроструктуру соответствующих промежуточных продуктов реакции. Подобная задача требует детального анализа тепловых режимов синтеза. Анализ такого рода режимов может внести вклад в понимание процессов структурофазообразования в гетерогенных активированных смесях. Это позволит определить температуру начала фазообразования и разграничить режимы изотермического твердофазного спекания и теплового взрыва. Последнее, несомненно, имеет практическую ценность. Как правило, процессы СВС и МАСВС (механически активированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез) проводят в режиме реализации экстремального высокотемпературного режима. Однако можно ожидать, что благодаря особой структуре механоактивированных порошковых смесей, которая характеризуется идеальным контактом реагентов и высокой концентрацией неравновесных дефектов, низкий энергетический порог реакции обеспечит синтез в низкотемпературном режиме с достаточно высокой скоростью формирования продуктов вплоть до полного превращения. Таким образом, может появиться возможность управления составом и свойствами синтезированного продукта. Вполне очевидно, что в режиме горения, как и в режиме спекания неактивированных смесей, такая возможность отсутствует. Однако такая задача

тесно связана с отысканием нижнего предела воспламенения экзотермических реакций в бинарных и многокомпонентных смесях.

К указанному выше классу слабо экзотермических систем можно отнести практически значимую систему Ti-Al. Изучению высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва в данной системе посвящено значительное количество исследований [5–10]. Однако возможность низкотемпературного синтеза в указанной механически активированной системе не изучалась, следовательно, не определены критические условия воспламенения. Таким образом, изучение тепловых режимов реакции в широком диапазоне подводимой иницирующей мощности (скорости нагрева) в системе Ti + Al обладает новизной, а также имеет научный и практический интерес. На основании изложенного цель работы состоит в определении нижнего предела воспламенения активированной смеси состава Ti + Al и исследовании фазового состава и микроструктуры продуктов синтеза в области подкритических разогревов и переходных режимов.

## 2. Приборы и оборудование

Для реализации синтеза использовался цилиндрический стальной реактор с порошковой смесью, который помещался под вакуумный колпак 1 (рис. 1). С помощью насоса создавалось рабочее давление 9.8 кПа, что позволяло предохранять смесь от окисления. На боковую поверхность реактора наматывалась нихромовая спираль 2. Постоянное напряжение на нагревающую спираль реактора подавалось через трансформатор 5 и диодный мост 6. Расчет подводимой мощности нагрева проводился с использованием показаний цифрового амперметра 7 и вольтметра 8. Сигнал с термопары 4 подавался на компьютер 10 через аналого-цифровой преобразователь 9. Данная методика обеспечивает плавную и точную регулировку мощности в области низких скоростей нагрева смеси (1 °C/с и ниже).

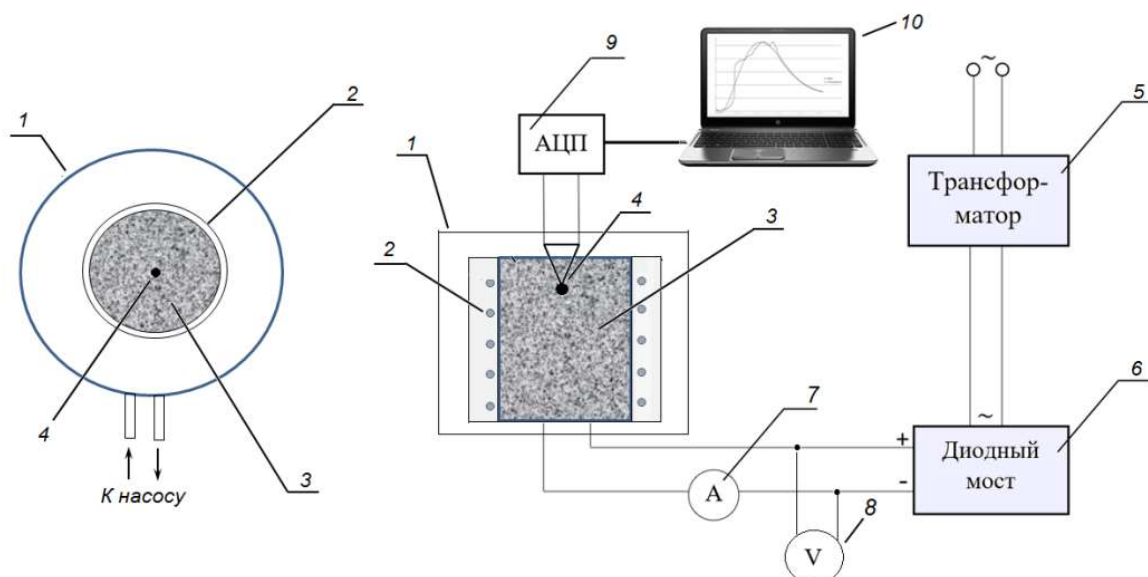


Рис. 1. Экспериментальная установка для нагрева порошковой смеси Ti + Al. 1 – вакуумный колпак; 2 – нихромовая спираль, намотанная на боковую поверхность стального цилиндрического реактора; 3 – порошковая смесь; 4 – вольфрам-рениевая термопара; 5 – трансформатор; 6 – диодный мост; 7 – амперметр, 8 – вольтметр, 9 – аналого-цифровой преобразователь, 10 – компьютер.

Для механической активации смеси использовалась планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL» при энергонапряженности 400 м/с<sup>2</sup>. Время воздействия составляло 11 мин. Фазовый анализ продуктов реакции проводился на дифрактометре ДРОН-6. Шаг

сканирования составлял  $0.05^\circ$ , время экспозиции – 3 с. Исследования микроструктуры активированных смесей проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM S-3400N Hitachi Science Systems Ltd на основе модуля HyperMAP оригинального программного обеспечения.

### 3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены исследуемые в работе тепловые режимы синтеза, отличающиеся между собой по мощности, подводимой к реагирующей смеси. На рис. 2 представлены термограммы разогрева смеси в нижнем температурном режиме при различных значениях иницирующей мощности. Неустойчивые тепловые режимы начинают наблюдаться при температуре окружающей среды (тигля)  $550^\circ\text{C}$ . Начиная с этого значения, температура смеси начинает превышать температуру тигля, и на термограммах наблюдается отчетливый максимум. При этом система не переходит в активную фазу реакции. Таким образом, температурный интервал величиной порядка  $170^\circ\text{C}$  можно интерпретировать как предварительный разогрев.

Таблица 1. Тепловые режимы.

	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4	Режим 5	Режим 6	Режим 7
Подводимая мощность, Вт	19.1	24	31.4	36	35.7	38.2	42

На рис. 3 представлены дифрактограммы продуктов синтеза, проведенного в режимах 3 и 4 (рис. 2). Как следует из рис. 3а, охлажденный образец не содержит продуктов реакции. Последнее дополнительно подтверждает, что в данном случае имеет место инертный разогрев смеси. Однако ситуация кардинальным образом меняется для режима 4. В данном случае разогрев системы не является инертным. Синтез инициируется в твердой фазе при температуре тигля  $550^\circ\text{C}$ . Далее температура смеси повышается до температуры, близкой к точке плавления алюминия, а затем постепенно снижается до температуры окружающей среды. Переход в активную фазу реакции (тепловой взрыв) не происходит. В объеме продукта реакции доминирует  $\text{TiAl}_3$  и остаточный титан. При этом содержание  $\text{TiAl}$  и  $\text{Ti}_3\text{Al}$  незначительно. Свободный алюминий в продукте не наблюдается. Исходя из этого, можно предположить, что синтез проведен в низкотемпературном режиме, за относительно небольшой промежуток времени.

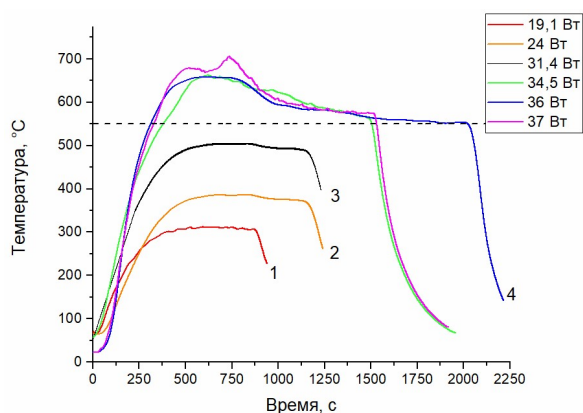


Рис. 2. Термограммы разогрева смеси в нижнем температурном режиме при различных значениях иницирующей мощности.

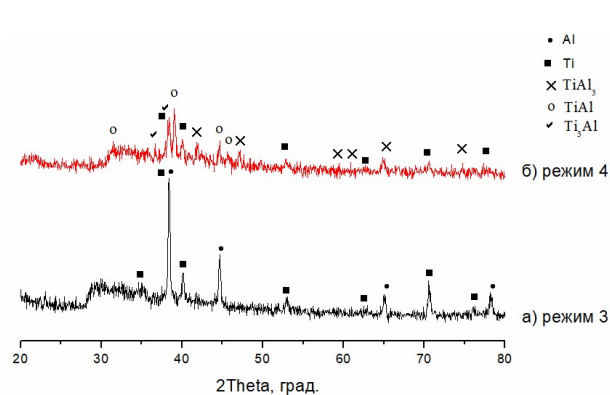


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов синтеза, проведенного в различных тепловых режимах (рис. 2).

На рис. 4 представлены термограммы синтеза, проведенного в высокотемпературном (посткритическом) режиме, а на рис. 5 – соответствующие дифрактограммы охлажденных продуктов. Из сопоставительного анализа термограмм и дифрактограмм можно сделать ряд важных выводов. В режимах 5 и 6 формируется более упорядоченная структура, чем в режиме 7. В режиме 6 синтез не доходит до полного завершения по причине относительно невысокой максимальной температуры и скорости нагрева. В режиме 5 максимальные температуры и скорости нагрева выше. Как следствие, количество остаточного титана заметно меньше. Кроме того, начинает формироваться соединение  $Ti_3Al$ . В режиме 7 происходит завершение реакции. Однако наблюдается незначительное количество остаточного титана.

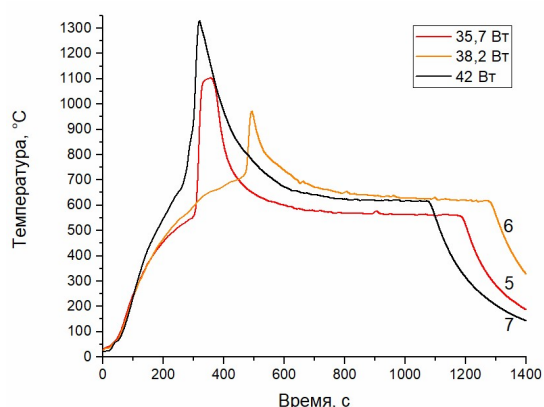


Рис. 4. Термограммы синтеза, проведенного в посткритическом режиме.

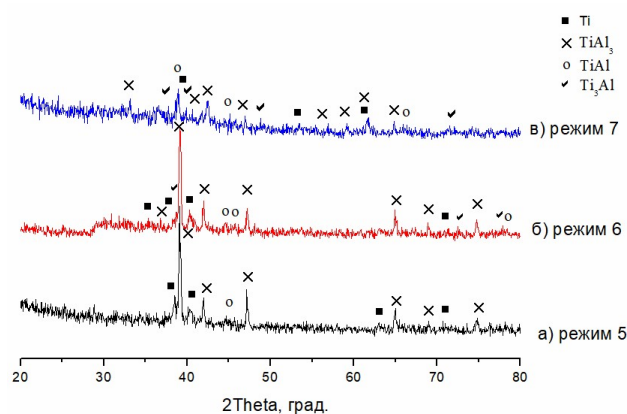


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов синтеза, проведенного в посткритическом режиме (рис. 4).

Следует заметить, что дифрактограммы, представленные на рис. 3б и рис. 5в, схожи по структуре. На этом основании можно предположить, что в режиме спекания (рис. 3б) также происходит полное завершение реакции, однако это происходит за счет длительной выдержки системы на этапе изотермического отжига (порядка 1200 с). В режиме теплового взрыва 7 (рис. 4), формирование продуктов происходит на этапе быстрого роста температуры. Таким образом, в механически активированных смесях появляется альтернативная возможность проведения синтеза в низкотемпературном режиме. Наличие остаточного титана в охлажденных продуктах определяется формированием соединения  $TiAl_3$  на начальном этапе синтеза и, как следствие, нехваткой алюминия для получения соединения исходной стехиометрии  $TiAl$ .

На рис. 6 представлена микроструктура продуктов синтеза, полученных в низкотемпературном режиме 4 (рис. 2). Для съемок выбран крупный фрагмент титановой области, на котором отчетливо наблюдается граница раздела фаз. Анализируя характерные структуры, можно предположить следующую последовательность процессов структурофазообразования. В процессе нагрева активированной смеси отдельные частицы титана, внедренные в пластичную алюминиевую матрицу, начинают растворяться в ней, образуя интерметаллические соединения. Возможен и обратный процесс диффузии алюминия в объем титановых частиц. В процессе формирования соединений возникает четкая граница раздела фаз, которая является подвижной. Наличие границы обусловлено ограниченной растворимостью исходных реагентов и формирующихся фаз. Практически идеальный контакт титановых и алюминиевых частиц обуславливает низкий активационный барьер диффузии, кроме того, система характеризуется повышенной концентрацией

неравновесных дефектов. Оба этих фактора определяют высокую реакционную способность смеси, что проявляется в возможности реализации синтеза при низких температурах.

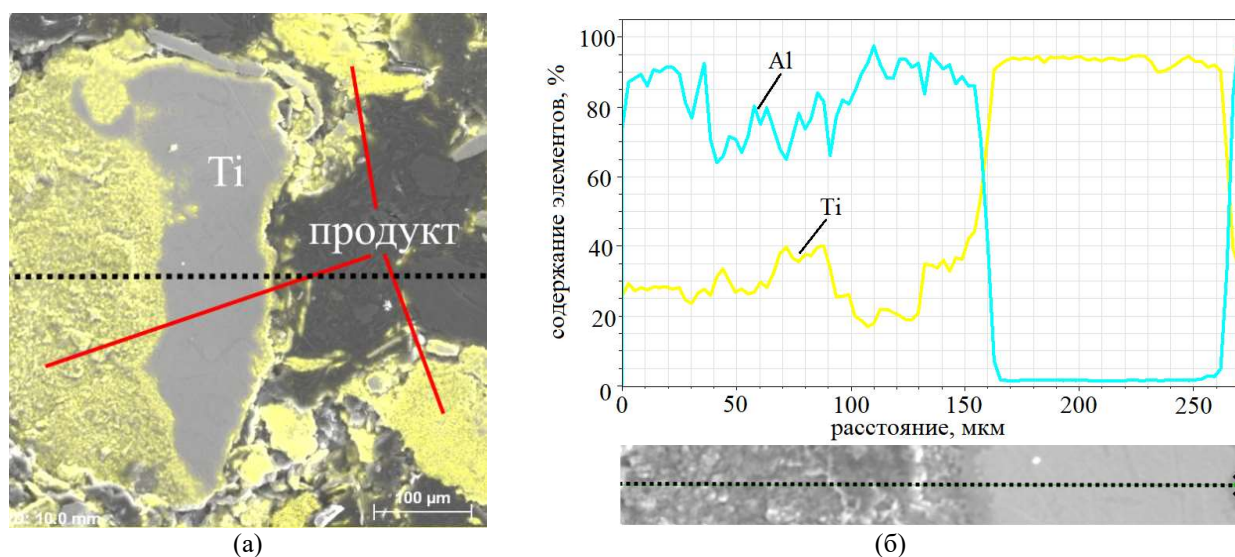


Рис. 6. Микроструктура продукта (а) и карта распределения элементов по сечению (б) образца, синтезированного в низкотемпературном режиме 4 (рис. 2). Желтые области – продукт реакции, серые области – остаточный титан.

Таким образом, механокомпозит является в некотором смысле «элементарным» реактором. Наличие остаточного титана в охлажденных продуктах синтеза определяется двумя факторами. Во-первых, поскольку первой кристаллизующейся фазой является  $TiAl_3$ , общего содержания алюминия в смеси недостаточно для получения моноалюминида титана. Как следствие, наличие непрореагировавшего титана неизбежно даже в случае полного завершения реакции. Во-вторых, формирующиеся в результате механической активации механокомпозиты могут содержать как избыток титановых частиц, так и их недостаток, что может являться причиной наличия остаточного титана.

#### 4. Заключение

Для смеси, механоактивированной в течение 11 минут, установлено, что появление неустойчивых тепловых режимов, которые характеризуются наличием максимума на термограмме разогрева, начинается с температуры окружающей среды  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которую можно рассматривать как критическую. Выяснено, что полное превращение реагентов в продукты можно осуществить без реализации синтеза в режиме горения, в условиях проведения реакции в низкотемпературном режиме (менее  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Последнее возможно благодаря низкому энергетическому барьеру диффузии. Таким образом, появляется возможность управления структурой и фазовым составом системы посредством естественного или вынужденного охлаждения. Анализ микроструктуры исходных компонентов и продуктов синтеза позволил установить, что синтез реализуется в объеме механокомпозита посредством гетерогенной химической реакции, в результате которой формируется движущаяся граница раздела между продуктами и исходным титаном. Ввиду того, что в объеме механокомпозита существуют все условия для протекания гетерогенной реакции, кинетика синтеза слабо зависит от внешних условий его реализации. Таким образом, можно предположить, что критическая температура будет зависеть главным образом от параметров взаимной диффузии реагентов в твердой фазе, в частности от энергии активации диффузии.

## Благодарности

Работа выполнялась в рамках государственного Задания FZMM-2023-0003.

## 5. Литература

- [1] J.D.E. White, R.V. Reeves, S.F. Son, and A.S. Mukasyan, Thermal explosion in Al-Ni system: influence of mechanical activation, *J. Phys. Chem. A*, vol. **113**, 13541, 2009, doi: 10.1021/jp905175c-13547
- [2] A.A. Nepapushev, K.G. Kirakosyan, D.O. Moskovskikh, S.L. Kharatyan, A.S. Rogachev, and A.S. Mukasyan, Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermographic study, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, vol. **24**, 21, 2015, doi: 10.3103/S1061386215010082
- [3] A.A. Nepapushev, A.S. Rogachev, and A.S. Mukasyan, The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system, *Intermetallics*, vol. **93**, 366, 2018, doi: 10.1016/j.intermet.2017.10.022
- [4] A.S. Mukasyan, and C.E. Shuck, Kinetics of SHS reactions: A review, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, vol. **26**, 145, 2017, doi: 10.3103/S1061386217030049
- [5] M. Adeli, S. H. Seyedein, M. R. Aboutalebi, M. Kobashi, and N. Kanetake, Implementation of DSC analysis in reaction kinetics during heating of Ti–50 at.% Al powder mixture, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. **128**, 867, 2017, doi: 10.1007/s10973-016-5982-9
- [6] T. Wang, and J. Zhang, Thermoanalytical and metallographical investigations on the synthesis of TiAl<sub>3</sub> from elementary powders, *Mater. Chem. Phys.*, vol. **99**, 20, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.075
- [7] Q. Shi, B. Qin, P. Feng, H. Ran, B. Song, J. Wang, and Y. Ge, Synthesis, microstructure and properties of Ti–Al porous intermetallic compounds prepared by a thermal explosion reaction, *RSC Adv.*, vol. **5**, 46339, 2015, doi: 10.1039/C5RA04047G
- [8] J.R. Jokisaari, S. Bhaduri, and S.B. Bhaduri, Microwave activated combustion synthesis of titanium aluminides, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. **394**, 385, 2005; doi: 10.1016/j.msea.2004.11.059
- [9] S. Vaucher, M. Stir, K. Ishizaki, J.-M. Catala-Civera, and R. Nicula, Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum, *Thermochimica Acta*, vol. **522**, 151, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2010.11.026
- [10] S.G. Vadchenko, Induction Period of a Thermal Explosion in Titanium and Aluminum Powder Mixtures, *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. **59**, 447, 2023, doi: 10.1134/S001050822304007X