УДК 536.46

# ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

# С. Г. Вадченко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, 142432 Черноголовка, vadchenko@ism.ac.ru

Проанализированы процессы, протекающие в период индукции теплового взрыва в смесях порошков титана и алюминия. Рассмотрена роль оксидной пленки на частицах алюминия и скорости нагрева образцов при взаимодействии титана с алюминием, и предложены различные механизмы разрушения оксидной пленки при температурах вблизи температуры плавления. Показано, что в зависимости от скорости нагрева образцов возможна реализация трех механизмов формирования непосредственного контакта между титаном и алюминием: механическое разрушение оксидной пленки на алюминии, реакция оксида алюминия с титаном, реакция оксида алюминия с алюминием. Механическая активация смеси порошков понижает температуру воспламенения на 20  $\div$  30 °C. Уменьшение среднего размера частиц титана от 90 до 10 мкм понижает температуру воспламенения на 100 °C. Показано, что в ряде случаев наблюдается двухстадийный механизм воспламенения. После изотермического участка плавления алюминия начинается стадия медленного роста температуры до 700  $\div$  800 °C, после чего скорость роста температуры увеличивается на порядок.

Ключевые слова: тепловой взрыв, температура воспламенения, период индукции, алюминиды титана, оксидные пленки, двухстадийный механизм теплового взрыва.

DOI 10.15372/FGV2023.9312

#### ВВЕДЕНИЕ

Алюминиды титана сочетают в себе высокую температуру плавления и низкую плотность, прочность, стойкость к коррозии. Благодаря этим свойствам они применяются в аэрокосмической и других отраслях промышленности [1–3]. Композиционные материалы на основе алюминидов титана получают различными методами [4–9], одним из которых является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) [10–19].

Так как реакции образования алюминидов титана слабоэкзотермические, используют режим теплового взрыва, заключающийся в нагреве образцов, спрессованных из смеси порошков алюминия и титана, до температуры самовоспламенения. Методом теплового взрыва получают также матричные композиционные материалы на основе алюминидов, упрочненные боридами и карбидами титана, покрытия и т. д. В некоторых случаях для получения крупных компактных заготовок после нагрева до определенной температуры реакцию СВС инициируют локально [15–18].

© Вадченко С. Г., 2023.

Обычно предполагают, что температура теплового взрыва совпадает с температурой плавления алюминия. Плавление и растекание алюминия увеличивают контактную поверхность между металлами, что приводит к резкому увеличению скорости тепловыделения и тепловому взрыву [11, 20, 21]. Иногда эти данные получены при недостаточной точности температурных и временных измерений. Вместе с тем, существуют работы, в которых установлено, что температура воспламенения смесей Ti—Al значительно превосходит температуру плавления алюминия и достигает 850 °С. В ряде работ отмечается, что интенсивная реакция в этих смесях начинается до температуры плавления алюминия. На температуру воспламенения также оказывают влияние размер частиц титана и алюминия и наличие в нем примесей, механическая активация смесей, плотность и размер образцов, скорость нагрева. В табл. 1 приведены некоторые значения температур воспламенения  $(T_{iq})$ , полученных методом теплового взрыва, и температур  $(T^*)$ , при которых начинается реакционный синтез или прогрессивный рост тепловыделения при исследовании реакций взаимодействия методом дифференциальной скани-

Температуры воспламенения и начала реакции по данным разных авторов								
Метод	Состав	$T_{ig}, T^*, ^{\circ}\mathrm{C}$	Источник					
TB	Ti + 3Al	700	[9]					
TB	Ti + 3Al	660	[20]					
ΤВ	Ti + Al	660	[21]					
TB	Ti + xAl	$630 \div 653$	[22]					
ΤВ	Ti + Al	650	[23]					
TB	Ti + Al	$600 \div 660$	[24]					
ТВ	Ti + Al	$645\pm5$	[25]					
TB	Ti + Al	$750 \div 800$	[26]					
TB	Ti + Al	750	[27]					
ΤВ	Ti + 3Al	850	[27]					
TB	Ti + Al	$600 \div 750$	[28]					
ТВ	3Ti + Al	$600 \div 660$	[28]					
TB	Ti + 3Al	$650 \div 660$	[28]					
ТВ	Ti + Al	$510 \div 630$	[29]					
TB	Ti + Al	600	[30]					
ДСК	xTi + Al	$650 \div 680^{*}$	[31]					
ДСК	Ti + 3Al	$680^{*}$	[32]					
ДСК	Ti + 3Al	$740 \div 745^{*}$	[33]					
ДСК	Ti + Al	660*	[34]					
ДСК	Ti + Al	691*	[35]					
PC	Ti + Al	660*	[36]					

Таблица 1

Примечания. ТВ — тепловой взрыв, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, РС — реакционный синтез.

рующей калориметрии. Воспламенению предшествует период индукции, во время которого происходят различные процессы: разрушение оксидной пленки на частицах алюминия, твердофазное взаимодействие алюминия с титаном, плавление алюминия, растворение в нем титана с образованием твердого раствора, которые сопровождаются экзо- и эндотермическими эффектами.

Из табл. 1 видно, что значения температуры воспламенения или начала прогрессивного разогрева образцов по разным источникам могут различаться на 250 °C. Большой вклад в экспериментальное и теоретическое исследование процессов теплового взрыва, горения и формирования структуры в системе Ti—Al внесли авторы работ [37–47]. В частности, в этих работах были приведены многочисленные данные, которые свидетельствуют о стадийности процесса, предшествующего тепловому взрыву в этой системе. В данной работе основное внимание уделено влиянию различных, в том числе химических, факторов на протекание периода индукции, предшествующего тепловому взрыву.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали отсеянные фракции порошков титана производства ООО «Полема» марки ПТС (менее 90 мкм), ПТМ (менее 40 мкм) и ПТОМ (менее 20 мкм и менее 10 мкм), а также порошки алюминия марки АСД-1 (менее 20 мкм) и нанопорошки алюминия производства ООО «Передовые порошковые технологии» (50 ÷ 70 нм). Размер частиц порошков и состав смесей приведены в табл. 2.

Порошки смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы, а также активировали в планетарной мельнице АГО-2 (ООО «НПО Новиц», Новосибирск). При активации отношение массы смеси к массе шаров составляло 1/20. Из полученных смесей прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой 1.5 ÷ 2 мм и относительной плотностью 0.55 ÷ 0.62. Таблетки укладывали на плоскую термопару BP5/BP20, прокатанную до толщины 30 мкм, в тигель из нитрида бора, который лежал на графитовой ленте, нагреваемой

Таблица 2

Состав смесей и размеры частиц металлов

Номер смеси	Состав	Титан	Алюминий	
1	Ti + Al	ПТС, < 90 мкм	АСД-1, < 20 мкм	
$2^{*}$	Ti + 3Al	ПТС, < 90 мкм	АСД-1, < 20 мкм	
3	Ti + Al	ПТМ, < 40 мкм	Нано, 50 ÷ 70 нм	
4	Ti + Al	ПТОМ, < 20 мкм	Нано, 50 ÷ 70 нм	

\*Механоактивация со скоростью 2220 об/мин, 10 мин.



Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — образец, 2 — тигель, 3 — термопара, 4 — нагреватель

электрическим током. Нагрев образцов проводили в аргоне при атмосферном давлении. После прохождения максимума температуры нагрев отключали. Схема проведения эксперимента показана на рис. 1 [48]. Точность измерения температуры контролировали по температурам плавления Zn, Al, Cu, ошибка не превышала ±10 °C. Показания термопары регистрировали в компьютере с частотой 1 кГц. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны термограммы нагрева образцов из различных порошков титана и алюминия. На термограммах можно выделить следующие стадии: a — прогрев до температуры плавления алюминия  $T_{m,A1}$  со средней скоростью  $v_1$ , b — плато, соответствующее температуре плавления алюминия, c — медленная стадия предвзрывного разогрева со средней скоростью  $v_2$ , d — быстрая стадия нагрева со средней скоростью  $v_3$ , e — охлаждение после прохождения пика температуры. Критическая температура  $T_{c1}$  обычно совпадает с температурой плавления алюминия (660 °C). Критическую температуру  $T_{c2}$  определяли как точку пересечения касательных к участкам термограммы c и d, и ее, как правило, называют температурой теплового взрыва, а стадию d с наибольшей скоростью нагрева  $v_3$  образца обычно называют тепловым взрывом. При достижении температуры  $T_{c2}$  происходит резкое увеличение скорости до  $v_3$ , которая на 1–2 порядка превышает скорость нагрева в индукционный период.

В отличие от теплового взрыва в обычных взрывчатых веществах, скорости нагрева экзотермических смесей металлов или металлов с порошками бора, углерода, кремния на порядки меньше, что связано с диффузионным механизмом взаимодействия. Кроме того, реакции в смесях порошков осложнены относительно небольшой контактной поверхностью соприкосновения частиц и наличием оксидных пленок на них, образованием в период прогрева слоев продукта с большим диффузионным сопротивлением либо формированием эвтектик. Эти факторы могут приводить к протеканию периода индукции в несколько стадий.

Впервые на двухстадийный механизм развития теплового взрыва в смесях металлических порошков Ni—Al, Fe—Al, Cu—Al обратили внимание авторы работы [11], они отмечали, что на первой стадии процесса при температурах окружающей среды, близких к эвтектическим, температура образцов плавно повышается, а при достижении температуры плавления эвтектики наступает вторая стадия быстрый саморазогрев, называемый тепловым взрывом. Многостадийный рост температуры на термограммах и подобный характер нагрева



Рис. 2. Воспламенение смеси 1 (*a*), смеси 2 (*б*), смеси 3 (*в*) при различных скоростях нагрева образцов

Скорость нагрева образцов на разных стадиях и температура теплового взрыва						
Смесь	$^{v_1,}_{^\circ\mathrm{C/c}}$	$^{v_2,}_{^\circ\mathrm{C/c}}$	$^{v_3,}_{^\circ\mathrm{C/c}}$	$\overset{T_{c2},}{^{\circ}\mathrm{C}}$		
$Ti (\Pi TC) + Al^*$	0.6		26	645		
	65	30	660	780		
Ті (ПТС <90 мкм) + Al (АСД)	60	70	780	800		
	44	39	480	780		
	32	18	243	770		
	69	87	470	805		
Ті (ПТС <90 мкм) +	55	49	350	780		
Al (nano)	48	39	430	780		
	40	27	390	770		
	72	12	770	770		
Ti (<20 мкм) +	56	22	1460	740		
Al (nano)	48	17	1 390	720		
	37	12	750	720		
	83	21	3300	730		
	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	705				
Ti (<10 мкм) + Al (nano)		850	711			
m (nano)	51	9	680	707		
	47	8.5	590	700		
Ti + 3Al [27]		0.2	7	850		
Ti + Al [27]		0.5	2	750		
Ti + Al [9]	2.6	6	200	750		
Ti + 3Al [49]	0.22	0.25	5	770		
Nb + Al [52]	2.9	3.4	60	880		

Таблица З

\* Смесь с добавлением 1 % NH<sub>4</sub>Cl.

и воспламенения образцов из смесей Ti + xAl был зарегистрирован в исследованиях [22, 25, 27, 49, 50]. В работах [30, 51] двухстадийный механизм воспламенения наблюдался в механоактированных смесях. Аналогичные термограммы воспламенения получены в работе [52] для системы Nb—Al. В работе [52] авторы объясняют наличие первой стадии разогрева, при которой еще не наступает тепловой взрыв, медленной реакцией образования NbAl<sub>3</sub> и высказывают предположение, что взрыв наступает при разрушении оксидной пленки на алюминии.



Рис. 3. Зависимость периода индукции (1-4) и длительности стадии c (1a-4a) от средней скорости нагрева образцов:

1, 1 а — смесь 1; 2, 2 а — смесь 2; 3, 3 а — смесь 3; 4, 4 а — смесь 4

Результаты наших исследований скорости нагрева образцов на разных стадиях и температуры теплового взрыва приведены в табл. 3 вместе с результатами обсуждавшихся выше работ. Из табл. 3 видно, что увеличение средней скорости инертного нагрева образца  $(v_1)$ до температуры плавления, как правило, приводит к увеличению скорости его разогрева при воспламенении  $(v_3)$ . Одной из причин этого является образование продукта, формирующего диффузионный барьер в период индукции, при низких скоростях нагрева. При увеличении скорости нагрева происходит повышение температуры, при которой скорость тепловыделения достигает максимума [53]. На рис. 3 приведены зависимости времени индукции  $t_{ind}$ от начала нагрева до стадии d и длительности стадии предвзрывного разогрева t<sub>st1</sub> от средней скорости нагрева образцов различных смесей титана с алюминием.

Период индукции теплового взрыва складывается из времен инертного прогрева  $(t_i)$ , фазового перехода  $(t_m)$  и предвзрывного разогрева  $(t_{st1})$ :  $t_{ind} = t_i + t_m + t_{st1}$ . Времена  $t_i$ и  $t_m$  зависят от условий теплообмена и теплофизических свойств образцов. Теплоемкость алюминия при температурах не выше температуры плавления в два раза больше теплоемкости титана, поэтому при одинаковых условиях теплообмена и массе образцов время инертного прогрева образца из смеси Ti + 3Al должно быть на 10 ÷ 15 % больше, чем смеси Ті + Al. Время  $t_{st1}$ , кроме этих параметров, зависит также от взаимодействия расплавленного алюминия с оксидными пленками как на самом алюминии, так и на титане. При уменьшении скорости нагрева от 70 до 25 °C/с время индукции  $t_{ind}$  увеличивается в три раза, при этом время первой стадии увеличивается более чем в десять раз. Как отмечено выше, это может быть следствием образования продуктов реакции.

## ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗ В ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД

В ряде работ показано, что при температурах ниже температуры плавления алюминия начинается реакция с образованием алюминидов титана. Как правило, скорость твердофазных реакций мала, однако некоторые данные в табл. 1 [22–25, 28, 30] свидетельствуют о том, что они могут привести к тепловому взрыву. На рис. 4 показаны участки термограмм нагрева вблизи температуры плавления алюминия смесей Ті (ПТС) + Аl (АСД-1), активированных в течение 60 мин при скорости вращения барабанов 200 об/мин. Из термограмм видно, что разогрев образцов начинается при температурах ниже температуры плавления алюминия, но затраты тепла на плавление алюминия тормозят развитие теплового взрыва. Нужно отметить, что этот разогрев может быть связан не только с протеканием химической реак-



Рис. 4. Термограммы нагрева смесей Ti + Al при скоростях нагрева 53.4 °C/с (1), 45.8 (2), 37.9 (3), 30.6 (4) °C/с



Рис. 5. Рентгенограммы исходной смеси Ti + 3Al (1), продуктов, закаленных на стадии предвзрывного разогрева (2), и конечного продукта (3)

ции, но и с релаксацией дефектов и кристаллизацией аморфизированного в процессе механоактивации алюминия.

В работе [54] приведены результаты по синтезу интерметаллида TiAl<sub>3</sub> методом CBC и установлено, что реакции протекают в две стадии. Ниже температуры плавления алюминия после длительного отжига при 450 °C в результате твердофазной реакции между алюминием и титаном образуется фаза Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Нужно отметить, что по данным [55] образование этой фазы возможно только при наличии в продуктах TiAl.

При высоких скоростях нагрева и температурах выше температуры плавления алюминия после плато b, соответствующего температуре плавления алюминия, наблюдаются две стадии процесса (см. рис. 2). На рис. 5 показаны дифрактограммы исходной смеси, промежуточных продуктов, закаленных на стадии предвзрывного разогрева с при достижении температуры 750 ÷ 800 °С, и конечных продуктов, образующихся после воспламенения. Несмотря на то, что алюминий уже расплавлен и перегрет на 100 ÷ 150 °C, процесс взаимодействия в исследуемых образцах относительно небольших размеров может быть остановлен при выключении нагрева. Проведенная «закалка» на стадии предвзрывного разогрева с показывает наличие в образце конечного продукта TiAl<sub>3</sub> (дифрактограмма 2 на рис. 5). Таким образом, эта стадия связана с началом образования продуктов реакции.

# ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА НА АЛЮМИНИИ И РОЛЬ СКОРОСТИ НАГРЕВА

Как показывает большая часть исследований теплового взрыва, в системе Ti + xAl тепловой взрыв происходит после значительного перегрева образца выше температуры плавления алюминия. Это связано с тем, что частицы алюминия покрыты прочной пленкой оксида  $Al_2O_3$ , препятствующей контакту алюминия с титаном. К установлению контакта между алюминием и титаном приводит ряд факторов.

Перегрев алюминия способствует механическому разрушению пленки, так как отношение молярного объема алюминия к молярному объему его оксида (критерий Пиллинга — Бедвортса) больше единицы, а коэффициент температурного расширения оксидной пленки почти в три раза меньше коэффициента расширения алюминия.

В работе [26] видеосъемка теплового взрыва образца из смеси Ti—Al показала, что при температуре плавления алюминия стадии взрывного разогрева предшествует выделение из образца капель расплава. Затем капли втягиваются внутрь образца, и происходит тепловой взрыв. Оксидная пленка некоторое время удерживает расплав внутри образца, затем начинается ее разрушение за счет реакции с титаном. Титан способен восстанавливать оксидную пленку на алюминии. Расчет по программе Thermo [56] показывает, что реакция  $Al_2O_3 + 5Ti = 2TiAl + 3TiO$ идет с выделением тепла. В связи с практической значимостью взаимодействия оксида алюминия с титаном этой реакции посвящен ряд работ [57-62]. В работе [58] показано, что в диапазоне температур 650 ÷ 1000 °C титан восстанавливает Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием сложного реакционного слоя, состоящего из двух отдельных зон. Внутренняя зона из фазы TiO прилегает к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и содержит частицы (Ti, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, внешняя зона из Ti<sub>3</sub>Al прилегает к Ti.

К разрушению оксидной пленки  $Al_2O_3$ , разделяющей алюминий и титан, при нагреве смеси также приводит реакция ее взаимодействия с алюминием. В работах [63, 64] показано, что при нагревании порошка алюминия в инертной среде до температур 530 ÷ 630 °C оксидная пленка реагирует с алюминием  $Al_2O_3 + Al = 3AlO$  с образованием оксида, не обладающего защитными свойствами. При температурах выше температуры плавления алюминия протекает реакция алюминия с его оксидом с образованием газообразного Al<sub>2</sub>O [65].

К изменению механизма реагирования может также приводить изменение структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При нагреве алюминия до температур 400 ÷ 500 °C естественная пленка оксида имеет аморфную структуру, а при более высоких температурах — кристаллическую [66].

Процессы на границах оксидной пленки на алюминии протекают с различной скоростью. Как показывают эксперименты с появлением капель на поверхности образца [26], алюминий реагирует со своим оксидом более медленно и оксидная пленка удерживает расплавленный металл в капле. Нужно отметить, что влияние обсуждавшихся выше причин разрушения оксидной пленки на титане зависит от скорости нагрева образца. Скорость нагрева смесей титан — алюминий является одним из важнейших факторов, определяющих механизм реакции. Как правило, увеличение скорости нагрева приводит к повышению температуры воспламенения [53]. При малых скоростях нагрева значительная часть смеси превращается в продукт и воспламенение становится невозможным. В работе [24] показано, что при скорости нагрева менее 0.1 °C/с воспламенение в системе Cu—Al невозможно из-за образования слоя продукта во время прогрева, так называемого выгорания.

В работе [28] исследовано влияние скорости нагрева на характеристики горения и микроструктуру продуктов. Для медленного нагрева в [28] предположен механизм взаимодействия расплавленного алюминия с титаном, для высоких скоростей нагрева — механизм твердофазного взаимодействия. Это предположение находится в противоречии с данными других работ [30, 31], где показано образование продуктов реакции титана с алюминием в результате твердофазного взаимодействия при температурах ниже температуры плавления алюминия. При небольших скоростях нагрева в индукционный период на частицах образуется толстый слой продукта и воспламенения не происходит из-за выгорания. При высоких скоростях нагрева наблюдается перегрев образца и наиболее вероятно механическое разрушение пленки и взаимодействие расплавленного алюминия с титаном.

Нужно отметить, что частицы титана также покрыты оксидной пленкой, но она не об-

ладает такими защитными свойствами, как на алюминии, и растворяется в титане при нагреве [67].

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

Понижение температуры воспламенения зависит от условий механоактивации смесей порошков и связано с измельчением порошков, разрушением оксидных пленок и формированием ламинатной структуры композитных порошков с непосредственным контактом титана и алюминия, а также с увеличением дефектности кристаллических решеток металлов и аморфизации [68–75]. На рис. 2,6 показаны термограммы нагрева механоактивированных смесей, на которых в зависимости от скорости нагрева наблюдается как превышение температурой теплового взрыва температуры плавления алюминия, так и понижение на 20 ÷ 30 °C. По данным разных работ в зависимости от условий механоактивации на термограммах нагрева возможен как резкий излом, так и двухстадийный режим, т. е. плавное нарастание температуры, при этом снижение температуры воспламенения может составлять от 10 ÷ 20 °С [51] до 200 °С [75]. В данной работе показано (см. рис. 4), что при определенных условиях механоактивации можно наблюдать разогрев образца при температурах ниже температуры плавления алюминия. Непосредственное доказательство протекания твердофазной реакции в механоактивированных смесях титана с алюминием, полученное методом синхротронного излучения, приведено в работе [30].

В отличие от экспериментов с механоактивацией, размеры частиц порошков в других экспериментах в основном влияют только на величину контактной поверхности в образцах. Как видно из табл. 3, уменьшение размера частиц титана от 90 до 10 мкм понижает температуру воспламенения на 100 °C. Температура воспламенения при использовании нанопорошка алюминия со средним размером частиц 70 нм приводит к уменьшению температуры воспламенения. Понижение температуры зависит от размера частиц титана и скорости нагрева. Полученные данные находятся в соответствии с результатами работы [24], где показано, что при использовании титана с размером частиц 3 ÷ 10 мкм температура воспламенения составляет 550  $\div$  600 °C, а в смесях с порошком титана с размером частиц 20 мкм тепловой взрыв происходит при температуре плавления алюминия. Наиболее подробно зависимость температуры максимума скорости тепловыделения  $T_{mf}$  от размера частиц (10, 40 и 70 мкм) для титана и для алюминия исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии в работе [76]. При размере частиц алюминия 10 мкм и увеличении размера частиц титана от 10 до 70 мкм температура  $T_{mf}$  увеличивалась от 683 до 735 °C. При размере частиц титана 10 мкм и увеличении размера частиц алюминия от 10 до 70 мкм температура  $T_{mf}$ увеличивалась от 683 до 700 °C. Только для смесей с частицами титана и алюминия размером 10 мкм наблюдали тепловой эффект при температурах меньше температуры плавления алюминия, что свидетельствует о протекании твердофазной реакции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На температуру и механизм протекания теплового взрыва в системе титан — алюминий воздействует ряд факторов, наиболее существенными из которых являются скорость нагрева, размер частиц и предварительная механическая активация. Показано, что в ряде случаев наблюдаются две стадии развития теплового взрыва, причиной первой стадии является процесс разрушения оксидной пленки на алюминии. На основе анализа литературных данных и результатов экспериментов данной работы предложены различные механизмы разрушения оксидной пленки на частицах алюминия в зависимости от скорости нагрева образцов из смесей титан — алюминий при температурах вблизи температуры плавления. Показана возможность реализации трех механизмов формирования непосредственного контакта между титаном и алюминием: механическое разрушение оксидной пленки на алюминии и реакция оксида с титаном, с одной стороны, и реакция оксида с алюминием, с другой стороны. Изучено влияние механической активации и размера частиц на температуру воспламенения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Clemens H., Mayer S. Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications — processing, microstructure and properties // Mater.

High Temp. — 2016. — V. 33, N 4-5. — P. 560– 570. — DOI: 10.1080/09603409.2016.1163792.

- Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys // Intermetallics. 2006. V. 14, N 10-11. — P. 1114–1122. — DOI: 10.1016/j.intermet.2005.10.019.
- Bewlay B. P., Nag S., Suzuki A., Weimer M. J. TiAl alloys in commercial aircraft engines // Mater. High Temp. — 2016. — V. 33, N 4-5. — P. 549–559. — DOI: 10.1080/09603409.2016.1183068.
- Tetsui T., Shindo K., Kaji S., Kobayashi S., Takeyama M. Fabrication of TiAl components by means of hot forging and machining // Intermetallics. — 2005. — V. 13, N 9. — P. 971–978. — DOI: 10.1016/j.intermet.2004.12.012.
- 5. Liu Y., Liu W. Mechanical alloying and spark plasma sintering of the intermetallic compound  $Ti_{50}Al_{50}$  // J. Alloys Compd. 2007. V. 440, N 1-2. P. 154–157. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.060.
- Novák P., Průša F., Nová K., Bernatiková A., Salvetr P., Kopeček J., Haušild P. Application of mechanical alloying in synthesis of intermetallics // Acta Phys. Pol. A. — 2018. — V. 134, N 3. — P. 720–723. — DOI: 10.12693/APhysPolA.134.720.
- Guo W., Iasonna A., Magini M., Martelli S., Padella F. Synthesis of amorphous and metastable Ti<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> alloys by mechanical alloying of elemental powders // J. Mater. Sci. — 1994. — V. 29. — P. 2436–2444. — DOI: 10.1007/BF00363438.
- Szewczak E., Presz A., Witek A., Wyrzykowski J. W., Matyja H. Microstructure and phase composition of mechanically alloyed and hot pressed Ti–Al alloys // Nanostruct. Mater. — 1999. — V. 12, N 1-4. — P. 167–170. — DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00090-2.
- Зелепугин С. А., Шкода О. А., Лепакова О. К., Зелепугин А. С., Касацкий Н. Г., Шавнев А. А., Краснов Е. И. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-TiAl<sub>3</sub> различными методами // Тр. ВИАМ. — 2016. — № 11. — DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-3-3.
- Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
- Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
- Benhaddad S., Bhan S., Rahmat A. Effect of ball milling time on Ti–Al and Ni–Al powder mixtures // J. Mater. Sci. Lett. — 1997. — V. 16. — P. 855–857. — DOI: 10.1023/A:1018503213933.
- 13. Шкодич Н. Ф., Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Сачкова Н. В.

О влиянии механической активации на CBCсоставы Ni–Al и Ti–Al // Изв вузов. Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 44–50.

- лургия. 2006. № 5. С. 44–50. 14. Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Sytschev A. E., Kovalev I. D. Lowweight TiAl<sub>3</sub> composites by thermal explosion // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2016. — V. 25, N 2. — P. 102–106. — DOI: 10.3103/S1061386216020060
- 15. Kvanin V. L., Balikhina N. T., Vadchenko S. G., Borovinskaya I. P., Sychev A. E. Preparation of  $\gamma$ -TiAl intermetallic compounds through self-propagating hightemperature synthesis and compaction // Inorg. Mater. — 2008. — V. 44. — P. 1194–1198. — DOI: 10.1134/S0020168508110095.
- 16. Lagos M. A., Agote I., Atxaga G., Adarraga O., Pambaguian L. Fabrication and characterisation of titanium matrix composites obtained using a combination of self propagating high temperature synthesis and spark plasma sintering // Mater. Sci. Eng. A. — 2016. — V. 655. — P. 44–49. — DOI: 10.1016/j.msea.2015.12.050.
- 17. Agote I., Coleto J., Gutiérrez M., Sargsyan A., Garcia de Cortazar M., Lagos M. A., Borovinskaya I. P., Sytschev A. E., Kvanin V. L., Balikhina N. T., Vadchenko S. G., Lucas K., Wisbey A., Pambaguian L. Microstructure and mechanical properties of gamma TiAl-based alloys produced by combustion synthesis + compaction route // Intermetallics. — 2008. — V. 16, N 11-12. — P. 1310–1316. — DOI: 10.1016/j.intermet.2008.08.007.
- 18. Agote I., Coleto J., Gutiérrez M., Sargsyan A., Garcia de Cortazar M., Lagos M., Kvanin V., Balikhina N., Vadchenko S. G., Borovinskaya I., Sytschev A., Pambaguian L. Production of gamma TiAl based alloy by combustion synthesis + compaction route, characterization and application // Kovove Mater. — 2008. — V. 46, N 2. — P. 87–95.
- Školáková A., Salvetr P., Novák P., Vojtěch D. Formation of Ti–Al phases during SHS process // Acta Phys. Pol. A. — 2018. — V. 134, N 3. — P. 743–747. — DOI: 10.12693/APhysPolA.134.743.
- Varma A., Kachelmyer C., Rogachev A. Mechanistic studies of the combustion synthesis of aluminides and silicides // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 1996. — N 1. — P. 1–25.
- Yang W. Y., Weatherly G. C. A study of combustion synthesis of Ti–Al intermetallic compounds // J. Mater. Sci. — 1996. — V. 31. — P. 3707–3713. — DOI: 10.1007/BF00352784.
- 22. Shi Q., Qin B., Feng P., Ran H., Song B., Wang J., Ge Y. Synthesis, microstructure and properties of Ti–Al porous intermetallic compounds prepared by a thermal explosion reaction // RSC Adv. 2015. V. 5, N 57. P. 46339–46347. DOI: 10.1039/C5RA04047G.

- Wang Z., Jiao X., Feng P., Wang X., Liu Z., Akhtar F. Highly porous open cellular TiAl-based intermetallics fabricated by thermal explosion with space holder process // Intermetallics. — 2016. — V. 68. — P. 95–100. — DOI: 10.1016/j.intermet.2015.09.010.
- Письменская Е. Б. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений в режиме динамического теплового взрыва: дис.... канд. физ.-мат. наук / ИСМАН. — Черноголовка, 2000.
- 25. Bertolino N., Monagheddu M., Tacca A., Giuliani P., Zanotti C., Tamburini A. U. Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti–Al and Ti–Ni systems // Intermetallics. — 2003. — V. 11, N 1. — P. 41–49. — DOI: 10.1016/S0966-9795(02)00128-0.
- 26. Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Sytschev A. E., Rogachev A. S., Umarov L. M., Sachkova N. V. Highporosity TiAl foam by volume combustion synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2007. — V. 16, N 3. — P. 137–140. — DOI: 10.3103/S1061386207030065.
- 27. Кошелев К. Б. Исследование процессов структурообразования и саморазогрева в бинарной порошковой смеси Ті—Al в режиме статического теплового взрыва на основе диаграммы состояния // Изв. Том. политехн. ун-та. 2008. Т. 312, № 2. С. 44–47.
- Yi H. C., Petric A., Moore J. J. Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti–Al intermetallic compounds // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 6797–6806. DOI: 10.1007/BF01165971.
- Makino A., Higuchi R., Hisamoto A., Koizumi K., Takada H. Spontaneous ignition temperature for the compacted mixture of Ti–Al system: Theory and experimental comparisons // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33, N 2. — P. 1967–1974. — DOI: 10.1016/j.proci.2010.05.109.
- Filimonov V. Yu., Loginova M. V., Ivanov S. G., Sitnikov A. A., Yakovlev V. I., Sobachkin A. V., Negodyaev A. Z., Myasnikov A. Yu., Tolochko B. P., Sharafutdinov M. R. Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti + Al under conditions of continuous heating. High temperature stage // Mater. Chem. Phys. — 2020. — V. 243. — 122611. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122611.
- 31. Novoselova T., Celotto S., Morgan R., Fox P., O'Neill W. Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits // J. Alloys Compd. — 2007. — V. 436, N 1-2. — P. 69–77. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.101.
- 32. Sina H., Iyengar S. Reactive synthesis and characterization of titanium aluminides produced

from elemental powder mixtures // J. Therm. Anal. Calorim. — 2015. — V. 122. — P. 689–698. — DOI: 10.1007/s10973-015-4815-6.

- 33. Wang T., Lu Y. X., Zhu M. L., Zhang J. S., Ji S. J. DSC research on critical temperature in thermal explosion synthesis reaction Ti +  $3Al \rightarrow TiAl_3 // J.$  Therm. Anal. Calorim. — 2002. - V. 67. - P. 605-611. - DOI:10.1023/a:1014396519616.
- 34. Chiu L. H., Snoha D. J., Cho K., Nagle D. C. Thermal Analysis of Self-Propagating Reaction Joining Material // Tech. Rep. ARL-TR-1906. — Army Res. Lab., March 1999.
- 35. Školáková A., Leitner J., Salvetr P., Novák P., Deduytsche D., Kopeček J., Detavernier C., Vojtěch D. Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti–Al system during reactive sintering // Mater. Chem. Phys. — 2019. — V. 230. — P. 122–130. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.062.
- 36. Knaislová A., Novák P., Cabibbo M., Jaworska L., Vojtěch D. Development of TiAl–Si alloys A review // Materials. 2021. V. 14, N 4. 1030. DOI: 10.3390/ma14041030.
- 37. Филимонов В. Ю., Евстигнеев В. В., Василенко С. Н. Влияние тепловых режимов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на структуру конечного продукта в системе Ti—Al // Перспективные материалы. 2001. № 5. С. 70–73.
- 38. Филимонов В. Ю., Евстигнеев В. В., Василенко С. Н. Структура продукта синтеза порошковой смеси Ті—Аl в режиме теплового взрыва при различных условиях теплоотвода // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии. Новосибирск: Наука, 2001. С. 31–36.
- 39. Евстигнеев В. В., Краснощеков С. В., Филимонов В. Ю. О критических условиях самовоспламенения гетерогенных конденсированных систем при наличии фазовых превращений // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 6. С. 61–65.
- 40. Филимонов В. Ю., Евстигнеев В. В., Краснощеков С. В. Определение структуры кинетической функции при саморазогреве бинарной порошковой смеси Ті—Аl эквиатомного состава // Перспективные материалы. 2003. № 1. С. 84–88.
- 41. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Василенко С. Н., Милюкова И. В. Особенности процесса фазообразования в гетерогенной порошковой смеси Ті—Al в режиме теплового взрыва при отключении внешнего источника разогрева // Перспективные материалы. — 2004. — № 1. — С. 86–89.
- 42. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Василенко С. Н. Два механизма структурообразования в гетерогенной порошковой смеси

Ti—Al при синтезе в режиме теплового взрыва // Ползуновский вестн. — 2004. — № 1. — С. 239–243.

- 43. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Василенко С. Н. Кинетика и режимы синтеза интерметаллидного соединения TiAl<sub>3</sub> в неадиабатических условиях // Ползуновский вестн. — 2004. — № 1. — С. 244–248.
- 44. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Жакупова А. Е., Яковлев В. И., Семенчина А. С. Влияние дисперсности титана и тепловых режимов синтеза на фазовый состав и микроструктуру конечного продукта в системе Ti—Al // Вестн. Казахстан. нац. ун-та. Сер. Физика. 2005. № 1 (19). С. 62–66.
- 45. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Яковлев В. И. Особенности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси TiAl при различной продолжительности синтеза // Физика и химия обработки материалов. — 2006. — № 3. — С. 67–72.
- 46. Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Афанасьев А. В., Евстигнеев В. В., Гибельгауз С. В. Изучение особенностей развития статического теплового взрыва с применением метода регулярного режима на примере синтеза интерметаллического соединения TiAl<sub>3</sub> // Перспективные материалы. — 2008. — № 3. — С. 86–91.
- 47. Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б. Динамика процессов фазообразования при реализации СВС в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 31–38.
- Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S. Thermal explosion in various Ni–Al systems: Effect of mechanical activation // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2013. — V. 22, N 1. — P. 60–64. — DOI: 10.3103/S1061386213010123.
- Filimonov V. Yu., Evstigneev V. V., Afanas'ev A. V., Loginova M. V. Thermal explosion in Ti + 3Al mixture: Mechanism of phase formation // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 101– 105. — DOI: 10.3103/S1061386208020027.
- 50. Bizot Q., Politano O., Nepapushev A. A., Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Baras F. Reactivity of the Ti–Al system: Experimental study and molecular dynamics simulations // J. Appl. Phys. — 2020. — V. 127, N 14. — 145304. — DOI: 10.1063/5.0004550.
- 51. Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Buinevich V. S., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Production of rounded reactive composite Ti/Al powders for selective laser melting by high-energy ball milling // Metallurg. Mater. Trans. B. — 2019. — V. 50. — P. 1241– 1247. — DOI: 10.1007/s11663-019-01553-9.

- 52. Письменская Е. Б., Рогачев А. С., Пономарев В. И. Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий — алюминий. II. Динамика фазообразования // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 2. — С. 45–50.
- 53. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
- 54. Školáková A., Salvetr P., Leitner J., Lovaši T., Novák P. Formation of phases in reactively sintered TiAl<sub>3</sub> alloy // Molecules. 2020. V. 25, N 8. 1912. DOI: 10.3390/molecules25081912.
- 55. Sujata M., Bhargava S., Sangal S. On the formation of TiAl<sub>3</sub> during reaction between solid Ti and liquid Al // J. Mater. Sci. Lett. — 1997. — V. 16. — P. 1175–1178. — DOI: 10.1023/A:1018509026596.
- 56. **Thermodynamic** program THERMO. https://www.ism.ac.ru/thermo/.
- 57. Chaudhari G. P., Acoff V. L. Titanium aluminide sheets made using roll bonding and reaction annealing // Intermetallics. — 2010. — V. 18, N 4. — P. 472–478. — DOI: 10.1016/j.intermet.2009.09.008.
- Tressler R. E., Moore T. L., Crane R. L. Reactivity and interface characteristics of titaniumalumina composites // J. Mater. Sci. — 1973. — V. 8. — P. 151–161. — DOI: 10.1007/bf00550662.
- 59. Misra A. K. Reaction of Ti and Ti–Al alloys with alumina // Metallurg. Trans. A. — 1991. — V. 22. — P. 715–721. — DOI: 10.1007/BF02670294.
- Takahashi Y. Numerical modeling of solid state bonding based on fundamental bonding mechanism: For bonding between dissimilar materials // Adv. Joining Ceram. — 2012. — V. 132. — P. 29– 48. — DOI: 10.1002/9781118405802.ch2.
- 61. Khan H. A., Asim K., Akram F., Hameed A., Khan A., Mansoor B. Roll bonding processes: State-of-the-art and future perspectives // Metals. — 2021. — V. 11, N 9. — 1344. — DOI: 10.3390/met11091344.
- 62. Никитченко М. Н., Семуков А. С., Саулин Д. В., Ябуров А. Ю. Изучение термодинамической возможности взаимодействия материалов литьевой формы с металлом при литье титановых сплавов // Вестн. ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология. — 2017. — № 4. — С. 249–263. — DOI: 10.15593/2224-9400/2017.4.17.
- 63. Ягодников Д. А., Воронецкий А. В. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэровзвеси капсулированных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 1. — С. 60–68.
- 64. Попов Е. И. Влияние окисленности металлов на их воспламеняемость. Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. — Киев: Наук. думка, 1975. — С. 141–146.

- 65. Feng Y. B., Zhang X., Yang B., Yang B. M., Chen Z. Reactions and microstructure evolution in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in vacuum // Asia-Pacific J. Chem. Eng. — 2018. — V. 13, N 1. — P. 1–10. — DOI: 10.1002/apj.2144.
- 66. Schmitz Ch. Handbook of Aluminium Recycling. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
- 67. Батаронов И. Л., Пешков В. В., Селиванов В. Ф., Шурупов В. В. Исследование роста и растворения оксидной фазы на титане в процессе нагрева при его высокотемпературной обработке // Вестн. Воронеж. гос. техн. унта. 2021. Т. 17. № 2. С. 107–112. DOI: 10.36622/VSTU.2021.17.2.017.
- 68. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
- 69. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
- 70. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Dietenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z. High temperature synthesis of single-phase Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. — 2013. — V. 235. — P. 606–613. — DOI: 10.1016/j.powtec.2012.11.022.
- 71. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.

- 72. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев В. В., Ляхов Н. З. Аномальное снижение энергии активации и температуры инициирования теплового взрыва в механически активированном составе 3Ni + Al // Докл. АН. 2009. Т. 426, № 6. С. 754–757.
- 73. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. І. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–59.
- 74. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
- 75. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Влияние начальной температуры и механической активации на режим и закономерности синтеза в системе Ti + Al // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56, № 3. С. 69–77. DOI: 10.15372/FGV20200307.
- 76. Li K., Zhang T., Zhu Y. Reaction behavior of porous TiAl<sub>3</sub> intermetallics fabricated by thermal explosion with different particle sizes // Materials. — 2021. — V. 14, N 23. — 7417. — DOI: 10.3390/ma14237417.

Поступила в редакцию 22.02.2023. Принята к публикации 05.04.2023.