



УДК 536.421.5

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Научная статья

Research article



Спекание и термокинетическое моделирование эволюции состава термитных смесей в условиях регулируемого нагрева

А. Г. Князева, Е. Н. Коростелева, В. С. Сафронова Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 8/2 19627826013@yandex.ru

Аннотация. Проанализировано поведение прессовок из смесей порошков металлов (Al, Ti) и переработанных отходов металлообработки ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$) в условиях вакуумного спекания при регулируемом нагреве для исследования возможности получения *in situ* металлматричных композиционных материалов с упрочняющими оксидными частицами. В качестве исходных материалов использованы порошки титана и алюминия с фракциями $d < 160$ мкм и < 100 мкм соответственно, а также порошок переработанной стружки из стали размером менее 300 мкм. В результате проведенного эксперимента обнаружен неоднородный фазовый состав образцов, который исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 с CuK_α -излучением и оптического микроскопа «Axiovert 200MAT». Продemonстрировано существенное различие в поведении систем на основе алюминия и титана: первая система характеризуется ярко выраженным термическим пиком, а во второй – превращения идут в спокойном режиме. Предложена термокинетическая модель процесса, учитывающая стадийность превращений для обеих систем. Учтены металлтермические реакции и реакции образования интерметаллидов. Дана оценка формально-кинетическим параметрам реакций с помощью полуэмпирического подхода. Полученные параметры корректировались при сравнении с экспериментом. Модель реализована численно с помощью полунявного метода Эйлера. Проверялись закон сохранения массы и неизменность числа атомов. Начальный состав образцов в расчетах варьировался (за счет учета присутствия кислорода, углерода и соотношения железа и оксида железа в стружке) таким образом, чтобы в результате синтеза получить состав продуктов, максимально приближенный к результатам эксперимента. Получено качественное соответствие теории и эксперимента.

Ключевые слова: металлматричный композит, вакуумное спекание, металлтермические реакции, интерметаллиды, термокинетическая модель

Благодарности: Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований ИФПМ СО РАН: проекты FWRW-2022-0003 (теоретическая часть) и FWRW-2021-0005 (экспериментальная часть).

Для цитирования: Князева А.Г., Коростелева Е.Н., Сафронова В.С. Спекание и термокинетическое моделирование эволюции состава термитных смесей в условиях регулируемого нагрева. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):5–16. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Sintering and thermokinetic modeling of the phase evolution in thermite powder mixtures under controlled heating

A. G. Knyazeva, E. N. Korosteleva, V. S. Safronova 

Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
 8/2 Akademicheskii Prospekt, Tomsk 634055, Russia

 19627826013@yandex.ru

Abstract. The behavior of compacted mixtures of metal powders (Al, Ti) and recycled metalworking wastes ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$) during vacuum sintering under controlled heating was investigated to assess the possibility of producing *in situ* metal–matrix composites containing oxide strengthening particles. The starting materials were titanium and aluminum powders (particle size $<160\text{ }\mu\text{m}$ and $<100\text{ }\mu\text{m}$, respectively) and a powder produced from recycled steel chips ($<300\text{ }\mu\text{m}$). The resulting samples exhibited a heterogeneous phase composition, which was examined by *X*-ray diffraction (CuK_α radiation, XRD-6000 diffractometer) and optical microscopy (Axiovert 200MAT). A pronounced difference was observed between the aluminum- and titanium-based systems: the former exhibited a distinct thermal peak, whereas the latter showed smooth temperature behavior without thermal spikes. A thermokinetic model describing the multi-stage reactions in both systems was developed. The model incorporates metallothermic reduction and intermetallic formation reactions. Formal kinetic parameters were estimated using a semi-empirical approach and refined by comparison with experimental data. The governing equations, including the heat balance equation and the system of kinetic rate equations, were solved numerically using a semi-implicit Euler method, while mass conservation and atomic balance were verified. The initial composition of the samples was varied in the calculations – accounting for oxygen, carbon, and the $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio in the steel-chippowder – to reproduce the experimentally observed product compositions. The calculated and experimental results showed qualitative agreement.

Keywords: metal-matrix composite, vacuum sintering, metallothermic reactions, intermetallics, thermokinetic model

Acknowledgements: This work was carried out within the framework of the Fundamental Research Program of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS): Project FWRW-2022-0003 (theoretical part) and Project FWRW-2021-0005 (experimental part).

For citation: Knyazeva A.G., Korosteleva E.N., Safronova V.S. Sintering and thermokinetic modeling of the phase evolution in thermite powder mixtures under controlled heating. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):5–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-5-16>

Введение

Синтез композитов с формированием упрочняющих частиц *in situ* привлекает внимание в порошковых технологиях в связи с разными приложениями для аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслей промышленности, что вызывает большой интерес со стороны различных групп исследователей [1–4]. Спектр возможных порошковых металломатричных композитов весьма широк как по составу матрицы, так и по набору упрочняющих фаз. Среди них особый интерес представляют композиции с химически взаимодействующими порошковыми компонентами, реакции между которыми приводят к синтезу упрочняющих фаз *in situ* в виде микровключений. В значительной степени это относится к синтезу горением с использованием металлотермических реакций [5–9]. Реакции этого типа, как правило, сопровождаются значительным тепловым эффектом, что способствует поддержанию процесса синтеза. Формирование упрочняющих

частиц непосредственно при создании композитов благоприятно с точки зрения образования хороших контактов между частицами и окружением. Однако наличие в смеси, в которой возможна реакция восстановления одного металла другим, иных компонентов может существенно изменить пути реакций вследствие различных условий взаимодействия в разных локальных объемах [10].

Задача становится более неоднозначной, если один из компонентов порошковой смеси представляет собой сложную композицию металлической основы с оксидными включениями, которая была получена в результате переработки стальной стружки [11].

В настоящей работе исследуется возможность получения металломатричных композитов из смесей порошков $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$ и $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$ (возможно, содержащих углерод) в условиях спекания в вакуумной камере в сочетании с теоретическим описанием на основе модели, учитывающей кинетику основных реакций.

1. Эксперимент

1.1. Материалы и методы

Реальное фазообразование в условиях вакуумного спекания с регулируемым нагревом при температуре спекания 1173–1473 К с выдержкой 60 мин в порошковых материалах на основе $\text{Ti-Al-Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe} + \text{C})$ было исследовано на примере следующих порошковых композиций (из нескольких вариантов сочетания компонентов): $\text{Al} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$ и $\text{Ti} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$. Для приготовления смесей применяли порошки титана ТПП-8 (основная фракция $d < 160$ мкм) и алюминия ПА-4 ($d < 100$ мкм). Как аналог композиции $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ был использован порошок переработанной стружки из стали 45 размером не более 300 мкм, характеристики которого подробно описаны в работе [11]. Соотношение компонентов в смесях было рассчитано таким образом, чтобы его было достаточно как для реакции восстановления (металлотермии), так и для реакции образования интерметаллидов. Количественный состав исследуемых порошковых смесей представлен в табл. 1.

Выбор пропорций для составов с алюминием связан с диаграммой состояния двойной системы Al-Fe . Первый вариант соответствует области $\alpha\text{-AlFe}_3$, второй – преимущественной области фазы на основе Al_3Fe и AlFe . Оба варианта предполагают экзотермические реакции.

Состав с титаном включал 75 % Ti и 25 % стружки, что обуславливает формирование матричной основы будущего композита в виде твердого раствора железа и кислорода в титане.

Структурные исследования были проведены с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа (РФА). Были использованы оптический микроскоп «Axiovert 200MAT» (Carl Zeiss, Германия), сканирующий электронный микроскоп «Mira 3LMU» (Tescan, Чехия), рентгеновские дифрактометры XRD-600 (Shimadzu, Япония) и ДРОН-8 (Россия) с CuK_α -излучением. Анализ фазового состава проведен с применением баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

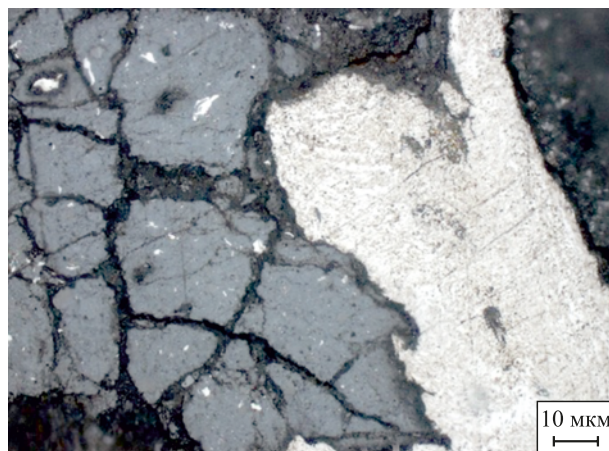


Рис. 1. Микроструктура переработанной стружки из стали 45 после процедур окисления и дробления

Светлая область – стальная сердцевина,
темная – слой из оксидов железа

Fig. 1. Microstructure of the recycled steel 45 chips after oxidation and crushing

Light areas correspond to the steel core, dark areas to the iron oxide layer

Согласно исследованиям [11], окисленная в воде стружка после измельчения представляет собой набор фрагментов-частиц с железной сердцевиной, где растворен углерод (предположительно ~1,5 мас. %). Несмотря на то, что, по данным РФА, стружки карбидных фаз не было обнаружено, наличие углерода в частицах стальной стружки отмечается по результатам энергодисперсионного микроанализа. Оценка содержания углерода с использованием анализатора газовых примесей LECO ONH-836 (США) показала широкий его разброс (от 0,8 до 1,6 мас. %) за счет значительной неоднородности фрагментов обработанной стальной стружки. На поверхности этих частиц расположены обширные области оксидов железа $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ [11], количество которых может достигать 50–70 %. Оксидные слои локализируются неравномерно (рис. 1), поэтому взаимодействие частицы стружки с порошинками алюминия или титана будет определяться тем, с какой ее локальной областью или стороной они контактируют. В таких смесях одновременно будут контакты со вторым компонентом и чистого железа (углеродистой стали), и его оксида.

Таблица 1. Состав исследуемых порошковых смесей, мас. %

Table 1. Composition of the investigated powder mixtures, wt. %

Смесь	Состав	Ti	Al	Переработанная стальная стружка ($\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$)
1	$\text{Al} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$	–	25	75
		–	60	40
2	$\text{Ti} + (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C})$	75	–	25

1.2. Результаты экспериментальных исследований

В результате проведенного эксперимента в условиях вакуумного спекания при $T_s = 1273$ К в композициях $Al + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ обеих пропорций обнаружен сложный фазовый состав [12]. Предварительно спрессованные образцы из смеси порошков алюминия и измельченной окисленной стружки теряли свою форму и разлетались на отдельные фрагменты. Выбранные условия спекания были достаточны для инициирования комплекса реакций, в результате которых в продукте были сформированы интерметаллиды группы Fe–Al и оксидные частицы. В составе продукта обнаружено остаточное (непрореагировавшее) железо (рис. 2). Кислород практически в полном объеме мигрировал из оксидов железа в алюминий с образованием Al_2O_3 . Большую часть объема продукта занимал FeAl.

При увеличении содержания алюминия в прессовке в продуктах взаимодействия зафиксировано значительное количество остаточных непрореагировавших компонентов, что связано с уменьшением суммарного теплового эффекта реакций.

Второй состав – $Ti + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ – является менее экзотермичным. Так как растворимость железа в β -титане достигает максимального значения 22 ат. % при $T_s = 1358$ К и снижается до 0,34 ат. % в α -титане при уменьшении температуры до 673 К, предполагалось, что часть железа будет взаимодействовать с титаном с образованием интерметаллидов. При этом ожидалось, что титана будет достаточно и для взаимодействия с оксидными включениями в порошке переработанной стружки. При экспериментальных исследованиях установлено, что порошок из перера-

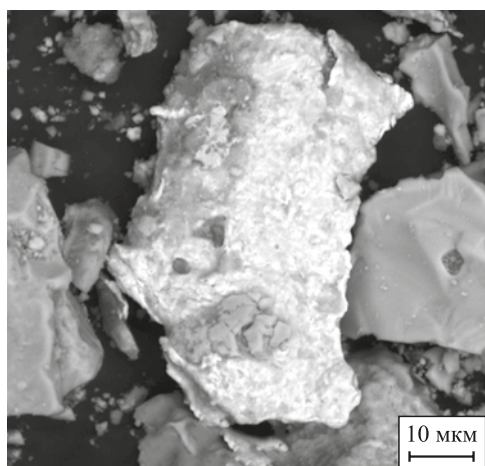


Рис. 2. Микроструктура фрагмента спекленного материала 25 % Al + 75 % (Fe + Fe₂O₃ + C)

Fig. 2. Microstructure of a fragment of the sintered material 25 % Al + 75 % (Fe + Fe₂O₃ + C)

ботанной стружки при взаимодействии с порошком титана в составе $Ti + (Fe + Fe_2O_3 + C)$ демонстрирует хорошее спекание с преимущественным диффузионным взаимодействием с железом и миграцией кислорода из оксида железа в титановую основу. Не исключено, что присутствующий в стружке углерод способствует спекаемости данной композиции за счет своей диффузии в титан. Поскольку его количество незначительно, то карбид титана не формируется в том количестве, которое можно зарегистрировать методом РФА. Взаимодействие свободного железа с титаном в присутствии оксидных включений не препятствует диффузии компонентов. В зависимости от температуры спекания возможен разный набор фаз и их количество, но во всех случаях преимущественно формируется твердый раствор на основе титана (рис. 3). При низких температурах в про-

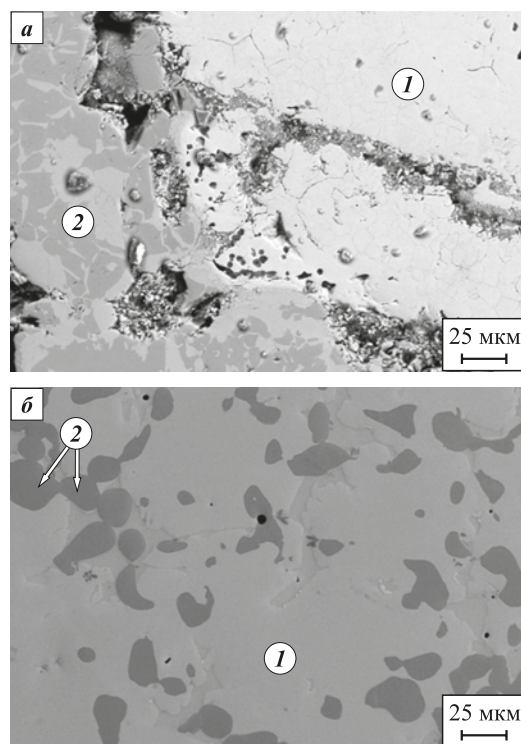


Рис. 3. Микроструктура спекленных прессовок из смеси 75 % Ti + 25 % (Fe + Fe₂O₃ + C) при температурах $T_s = 1173$ К (а) и 1473 К (б)

а: 1 – область остатков железа с оксидными включениями;
2 – α -Ti переменной состава с включениями TiFe;
б: 1 – α -Ti переменной состава с растворенным железом и кислородом, небольшими включениями TiFe₂ или TiFe; 2 – области α -Ti, обедненные железом с небольшими включениями Ti₂Fe

Fig. 3. Microstructure of sintered compacts from the mixture 75 % Ti + 25 % (Fe + Fe₂O₃ + C) at temperatures $T_s = 1173$ K (a) and 1473 K (b)

а: 1 – regions of residual iron with oxide inclusions;
2 – α -Ti of variable composition with TiFe inclusions;
б: 1 – α -Ti of variable composition with dissolved iron and oxygen, with small TiFe₂ or TiFe inclusions;
2 – α -Ti regions depleted in iron with small of Ti₂Fe inclusions

дуктах обнаружены нестехиометрический оксид на основе TiO_2 (18 мас. %) и остатки оксида железа Fe_2O_3 (32 мас. %), входящего в состав частиц стальной стружки. Железо из этих частиц взаимодействует с титаном, что приводит к образованию до 20 мас. % эквиатомного интерметаллида TiFe . При более высокой температуре спекания (1473 К) непрореагировавших компонентов уже не остается и формируются два вида твердых растворов на основе $\alpha\text{-Ti}$ с разной концентрацией растворенных в нем железа и кислорода; там же обнаруживаются небольшие включения Ti_2Fe , TiFe_2 или TiFe . В качестве отдельной фазы оксиды не фиксируются (см. рис. 3).

Полученные в работах [13; 14] данные послужили основой для построения термокинетических моделей, учитывающих стадийность фазообразования.

2. Модель спекания с детальной кинетикой

2.1. Баланс тепла

В термокинетической модели учитывается изменение температуры образца вследствие регулируемого внешнего нагрева и тепловыделения вследствие химических реакций. Предполагается, что вследствие малости размеров образца распределением температуры по объему прессовки можно пренебречь. Оценки, подтверждающие такую возможность, даны в работе [15]. Уравнение баланса тепла имеет вид

$$Vc_p \frac{dT}{dt} = VW_{\text{ch}} + \sigma \varepsilon S (T_w^4 - T^4) - \alpha S (T - T_e), \quad (1)$$

где T – температура; t – время; V и S – объем и площадь поверхности прессовки; c и ρ – теплоемкость и плотность спрессованной смеси порошков; W_{ch} – суммарное химическое тепловыделение; σ – постоянная Стефана–Больцмана; ε – степень черноты поверхности прессовки; α – коэффициент теплообмена (в вакууме можно принять равным нулю); T_e – температура окружающей среды (если необходимо учитывать теплообмен по закону Ньютона).

Температура стенок вакуумной камеры T_w изменяется по линейному закону:

$$T_w = T_0 + at, \text{ если } T < T_s,$$

и

$$T_w = T_s, \text{ если } T \geq T_s, \quad (2)$$

где a – скорость нагрева; T_s – температура спекания.

Полагаем, что в интервале температур $T_{\min}$ – $T_{\max}$ имеет место плавление, при котором доля жидкой фазы (η_L) изменяется от 0 до 1:

Таблица 2. Температуры плавления исходных веществ и некоторых продуктов

Table 2. Melting points of the starting substances and selected reaction products

Материал	T_m , К	Материал	T_m , К
Al	903,3	Ti–Al*	1513–1733
Fe	1811	Ti–Fe*	1273–1723
Ti	1941	Al–Fe*	825–1583
Fe_2O_3	1838	FeAl_2O_4	1713
Al_2O_3	2345	Ti_3FeO_2	–**
TiO_2	2116	TiC	3473

* Интерметаллиды этой группы.

** Неустойчивое соединение, которое распадается до начала плавления (при $T = 1273$ К).

$$\begin{aligned} \eta_L &= 0 \text{ при } T \leq T_{\min}, \\ \eta_L &= \left(\frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right)^2 \text{ при } T_{\min} < T \leq T_{\max}, \\ \eta_L &= 1 \text{ при } T > T_{\max}. \end{aligned} \quad (3)$$

В нашем случае $T_{\min}$ соответствует минимальной из температур плавления реагентов и продуктов реакций, а $T_{\max}$ – максимальной из температур плавления (табл. 2) выбранной системы.

Изменение теплоемкости в интервале температур плавления соответствует закону

$$c = \left(c_s + \frac{Q_{\text{eff}}}{m} \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) (1 - \eta_L) + c_L \eta_L, \quad (4)$$

где c_s – теплоемкость смеси в твердой фазе, c_L – теплоемкость смеси в жидкой фазе; Q_{eff} – эффективная скрытая теплота плавления, Дж/моль; m – средняя молярная масса смеси реагентов и продуктов реакций.

Тепловыделение химических реакций находим по формуле

$$W_{\text{ch}} = \sum_{i=1}^n Q_i \Phi_i, \quad (5)$$

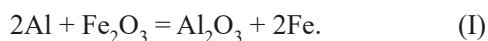
где n – количество реакций; Φ_i – скорости реакций; Q_i – тепловые эффекты реакций.

2.2. Модель эволюции фазового состава в процессе спекания

Поскольку детальный механизм большинства реакций с участием твердых веществ, как правило, неизвестен и стадиями реакций являются разнообразные физические процессы, то наиболее корректными оказываются модели с редуцированными

химическими стадиями, которые учитывают формирование наблюдаемых в эксперименте фаз.

В системе с алюминием (который в этой системе имеет самую низкую температуру плавления) ожидается, что основной экзотермической реакцией будет реакция восстановления железа из оксида алюминием:

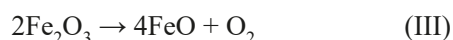


Восстановленное железо далее реагирует с избыточным алюминием с образованием интерметаллидных фаз. Поскольку основные реакции осуществляются с высоким тепловым эффектом, то собственно процесс фазообразования должен протекать преимущественно в жидкой фазе и сопровождаться появлением спеков [16]. Однако, в соответствии с [17], непосредственно взаимодействию алюминия и оксида железа в процессе горения предшествуют стадии частичного разложения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Авторами [17] обнаружены тонкие пластинки оксида FeAl_2O_4 , получающиеся в результате взаимодействия FeO с аморфной пленкой Al_2O_3 , всегда присутствующей на алюминии:

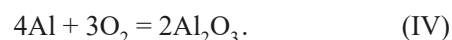


Заметим, что оксиды FeAl_2O и FeAl_2O_4 часто образуются в системе $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, что неблагоприятно для восстановления оксида железа, особенно в присутствии оксида Al_2O_3 [18].

При взаимодействии Al и Fe_2O_3 нельзя исключать и стадию

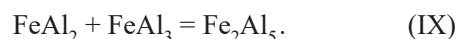


с последующим окислением алюминия:



На диаграмме состояния $\text{Al}-\text{Fe}$ имеется несколько интерметаллидных фаз (рис. 4). Диаграмма состояния была построена в открытой версии программного пакета Thermo-Calc Software на основе базы данных TCBIN: TC Binary Solutions v1.1.

Образование интерметаллидных фаз соответствует реакциям



Интерметаллид AlFe на диаграмме не указан, однако известно, что он образуется в результате упорядочения $\alpha\text{-Fe}$. Fe_3Al является метастабильным соединением, который появляется в результате фазового превращения второго порядка из FeAl [19]. Присутствующий в обработанной стружке углерод мог бы участвовать в синтезе карбида алюминия (Al_4C_3), но режим спекания и состав порошковой композиции не могут обеспечить требуемое количество углерода и температурные условия, необходимые для инициирования соответствующей реакции.

Во втором случае (система $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}-\text{C}$) наиболее легкоплавким является железо (см. табл. 2). Авторы [20] утверждают, что термитная реакция $\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ включает несколько стадий – таких, как восстановление Fe_2O_3 под действием Ti с образованием фаз Fe и TiO_2 , а затем формирование интерметаллической метастабильной фазы Ti_2Fe .

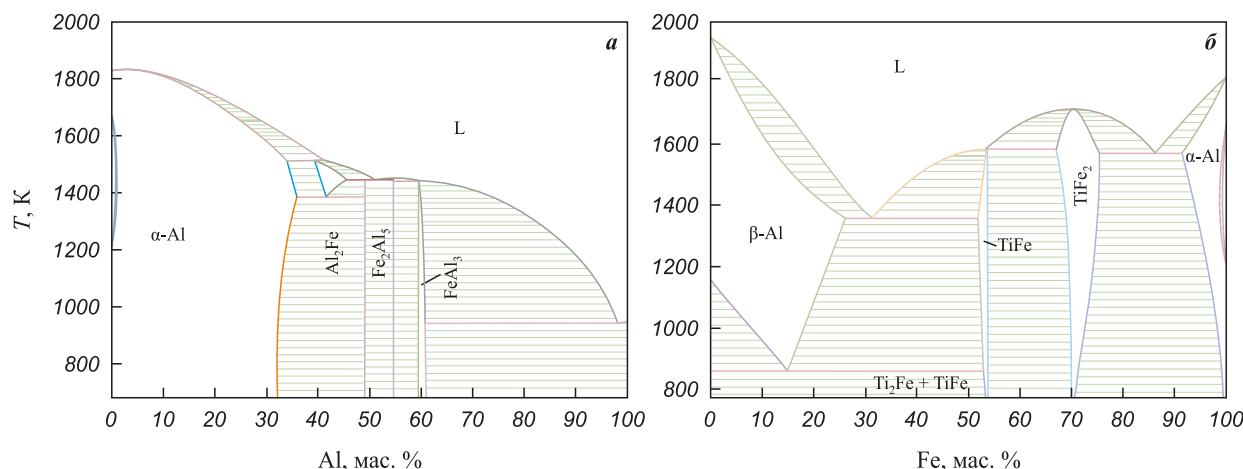
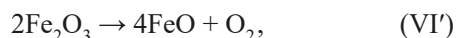
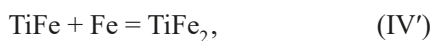
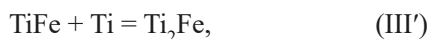
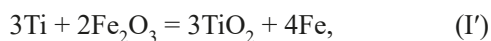


Рис. 4. Диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Fe}$ (а) и $\text{Ti}-\text{Fe}$ (б)

Fig. 4. Phase diagrams of the $\text{Al}-\text{Fe}$ (a) and $\text{Ti}-\text{Fe}$ (b) systems

С учетом частичного разложения оксида железа, присутствия в смеси углерода и образования интерметаллидных фаз (рис. 4, б) система реакций примет следующий вид:



Обозначения концентраций (C_k) веществ для каждой системы представлены в табл. 3 и 4.

Для каждой системы реакций можно записать кинетические уравнения вида

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^r v_{ki} \Phi_i, \quad (6)$$

Таблица 3. Обозначения концентраций для системы Al + (Fe + Fe₂O₃)

Table 3. Concentration designations for the Al + (Fe + Fe₂O₃) system

Вещество	Концентрация	Вещество	Концентрация
Al	C_1	Fe ₂ Al ₅	C_7
Fe	C_2	Al ₂ O ₃	C_8
FeAl	C_3	Fe ₂ O ₃	C_9
FeAl ₂	C_4	FeO	C_{10}
Fe ₃ Al	C_5	O ₂	C_{11}
FeAl ₃	C_6	FeAl ₂ O ₄	C_{12}

где v_{ki} – стехиометрические коэффициенты компонента k в реакции i ; r – число реакций, Φ_i – скорости реакций. Далее полагаем, что скорости реакций зависят от температуры по закону Аррениуса, а от концентраций – в соответствии с законом действующих масс:

$$\Phi_i = k_i(T) \prod_k C_k^{n_{ki}}. \quad (7)$$

Здесь n_{ki} – показатели степени, равные по абсолютной величине соответствующим стехиометрическим коэффициентам;

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (8)$$

где k_{i0} – предэкспоненциальные факторы; E_i – энергии активации реакций; R – универсальная газовая постоянная. Для всех реакций выражения для скоростей представлены в табл. 5.

Таким образом, для первой системы нам требуется 27 формально-кинетических параметров k_{i0} , E_i , Q_i , а для второй – 24. Воспользоваться имеющимися данными по параметрам суммарных реакций для смесей, типичных для СВС [21], не представ-

Таблица 4. Обозначения концентраций для системы Ti + (Fe₂O₃ + Fe + C)

Table 4. Concentration designations for the Ti + (Fe₂O₃ + Fe + C) system

Вещество	Концентрация	Вещество	Концентрация
Ti	C_1	TiFe ₂	C_7
Fe	C_2	TiC	C_8
Fe ₂ O ₃	C_3	FeO	C_9
TiO ₂	C_4	O ₂	C_{10}
TiFe	C_5	Ti ₃ FeO ₂	C_{11}
Ti ₂ Fe	C_6		

Таблица 5. Скорости реакций

Table 5. Reaction rate expressions

Система с алюминием	Скорость реакции	Система с титаном	Скорость реакции
1) Al + Fe = FeAl	$\Phi_1 = k_1 C_1 C_2$	1) 3Ti + 2Fe ₂ O ₃ = 3TiO ₂ + 4Fe	$\Phi_1 = k_1 C_1^3 C_3^2$
2) FeAl + Al = FeAl ₂	$\Phi_2 = k_2 C_1 C_3$	2) Ti + Fe = TiFe	$\Phi_2 = k_2 C_1 C_2$
3) FeAl + 2Fe = Fe ₃ Al	$\Phi_3 = k_3 C_2^2 C_3$	3) TiFe + Ti = Ti ₂ Fe	$\Phi_3 = k_3 C_1 C_5$
4) FeAl ₂ + Al = FeAl ₃	$\Phi_4 = k_4 C_1 C_4$	4) TiFe + Fe = TiFe ₂	$\Phi_4 = k_4 C_2 C_5$
5) FeAl ₂ + FeAl ₃ = Fe ₂ Al ₅	$\Phi_5 = k_5 C_4 C_6$	5) Ti + C = TiC	$\Phi_5 = k_5 C_1 C_8$
6) 2Al + Fe ₂ O ₃ = Al ₂ O ₃ + 2Fe	$\Phi_6 = k_6 C_1^2 C_9$	6) 2Fe ₂ O ₃ → 4FeO + O ₂	$\Phi_6 = k_6 C_3^2$
7) 2Fe ₂ O ₃ → 4FeO + O ₂	$\Phi_7 = k_7 C_9^2$	7) Ti + O ₂ = TiO ₂	$\Phi_7 = k_7 C_1 C_{11}$
8) FeO + Al ₂ O ₃ = FeAl ₂ O ₄	$\Phi_8 = k_8 C_9 C_{10}$	8) TiO ₂ + Ti ₂ Fe = Ti ₃ FeO ₂	$\Phi_8 = k_8 C_4 C_6$
9) 4Al + 3O ₂ = 2Al ₂ O ₃	$\Phi_9 = k_9 C_1^4 C_{11}^3$		

ляется возможным. Одна из причин – существенная зависимость параметров от способа определения, вида обработки смеси, скорости нагрева и т.д. Другая причина – отсутствие данных для большинства стадий. Даже для одной из самых исследованных термитных смесей (Al–Fe₂O₃) данные разных авторов противоречивы [22], включая энтальпии реакций. Например, для реакции (VI) в системе с алюминием из [23] имеем: $\Delta H = -851,4$ кДж/моль, а из [16] следует $\Delta H \approx -752$ кДж/моль.

Энтропии и энтальпии реакций находили с помощью закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{\text{products}} \nu_{ki} \Delta H_{298}^0 - \sum_{\text{reagents}} \nu_{ki} \Delta H_{298}^0, \quad (9)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{\text{products}} \nu_{ki} \Delta S_{298}^0 - \sum_{\text{reagents}} \nu_{ki} \Delta S_{298}^0, \quad (10)$$

где первые слагаемые в правых частях уравнений являются суммой параметров продуктов реакции, а вторые – суммой параметров исходных соединений. Однако не для всех соединений есть значения этих величин в литературе. По этой причине для предварительной оценки формальных параметров (табл. 6) использовались приближенные полуэмпирические методы. Методика оценки параметров подробнее изложена в работе [15].

Задача для каждой системы (которая включала 10 и 9 обыкновенных дифференциальных уравнений вида (6) для систем с алюминием и титаном соответственно и уравнение баланса тепла (1)) решена численно с использованием полунявного метода Эйлера. В каждом расчете проверялся закон сохранения массы и закон сохранения числа атомов. Расчет проводился при постоянных значениях ΔS_{298}^0 и ΔH_{298}^0 .

Данные по порядкам реакций корректировались при численном решении. Для первой системы получено:

$$k_{01} = 10^{17}, k_{02} = 10^{22}, k_{03} = 3 \cdot 10^{22}, k_{04} = 10^{22},$$

$$k_{05} = 10^{22}, k_{06} = 8 \cdot 10^{19}, k_{07} = 6 \cdot 10^{15},$$

$$k_{08} = 10^{15}, k_{09} = 10^{24} \text{ с}^{-1}.$$

Для второй системы корректировка затронула два предэкспонента и энергию активации одной реакции:

$$k_{05} = 3 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}, k_{06} = 6 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1},$$

$$E_6 = 150\,255 \text{ Дж/моль}.$$

Корректирующий множитель, единый для всех реакций, для системы с алюминием оказался равным 10^{-17} , а для системы с титаном – $7,5 \cdot 10^{-13}$. Критерием выбора корректирующего множителя служило характерное время протекания реакций в условиях эксперимента.

2.3. Результаты численного исследования

Расчет изменения температуры и состава в процессе реакционного спекания для изучаемых систем представлен на рис. 5–7. Типичные температурные кривые для смесей с алюминием и титаном различаются (рис. 5). В первом случае имеется всплеск температуры, соответствующий инициированию реакций при $T = 700 \div 900$ К. Во втором случае ярко выраженного всплеска температуры нет, однако имеется некоторая волнистость температурной кривой.

Таблица 6. Формально-кинетические параметры, найденные с помощью полуэмпирического подхода

Table 6. Formal kinetic parameters obtained using a semi-empirical approach

Al + (Fe + Fe ₂ O ₃)					Ti + (Fe ₂ O ₃ + Fe + C)				
Номер реакции	ΔS_{298}^0	k_{0i}	E	ΔH_{298}^0	Номер реакции	ΔS_{298}^0	k_{0i}	E	ΔH_{298}^0
1	–26,10	10^{15}	32 104,53	–30,7	1	–0,36	$9 \cdot 10^{13}$	15 710,04	–1155,0
2	–25,15	10^{15}	31 218,18	–33,7	2	–3,47	10^{14}	18 730,20	–44,6
3	–36,10	$3 \cdot 10^{15}$	36 638,25	–93,0	3	–40,92	10^{16}	78 275,70	–49,1
4	–26,38	10^{15}	32 365,77	–37,6	4	–40,43	10^{16}	77 496,60	–45,4
5	–24,95	10^{15}	47 960,92	–161,5	5	–161,62	$3 \cdot 10^{22}$	17 970,00	–209,0
6	–38,48	$8 \cdot 10^{15}$	43 655,07	–760,0	6	274,20	$6 \cdot 10^{26}$	15 255,54	584,0
7	274,30	$6 \cdot 10^{26}$	15 260,94	584,0	7	–183,32	10^{22}	10 348,02	–933,0
8	–5,40	10^{14}	22 621,50	–122,0	8	10,60	$2 \cdot 10^{14}$	32 147,00	–173,3
9	–626,86	10^{45}	34 299,18	–3164,0					

Примечание. Размерности: $[\Delta S_{298}^0] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $[k_{0i}] = \text{с}^{-1}$; $[E] = \text{Дж/моль}$; $[\Delta H_{298}^0] = \text{кДж/моль}$. Нумерация реакций соответствует табл. 5.

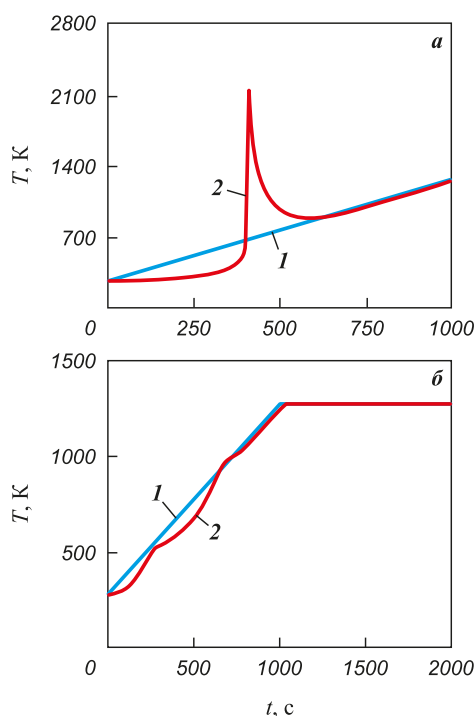


Рис. 5. Типичное поведение температурных кривых для состава с алюминием (а) и титаном (б)

Составы смесей 2 из табл. 7

Температура спекания $T_s = 1273$ K

1 – температура нагревателя; 2 – температура образца

Fig. 5. Typical temperature curves for the composition with (a) and titanium (b)

Mixtures compositions 2 from Table 7

Sintering temperature $T_s = 1273$ K

1 – heater temperature; 2 – sample temperature

Как правило, такое поведение температуры связывают с чувствительностью термопары. Расчеты показывают, что это может быть обусловлено взаимодействием физико-химических стадий.

Заметим, что точный состав оксида железа в стружке неизвестен, что было отмечено выше. Поэтому при моделировании возможны варианты при задании начальных данных (табл. 7). Положим, что имеются оксиды двух типов – FeO и Fe_2O_3 . Оксид Fe_3O_4 в первом приближении можем рассматривать как комбинацию оксидов FeO и Fe_2O_3 и явно его не учитывать. Кроме того, учтем в численном эксперименте, что на поверхности частиц могут содержаться адсорбированный кислород и оксид алюминия. Только в этом случае удастся получить в продуктах то количество оксида алюминия, которое наблюдается в эксперименте. Кроме того, численный эксперимент позволяет проводить исследования в широкой области изменения начального состава, что экспериментально сделать затруднительно.

В системе с титаном таких проблем не было. Однако варьировать начальный состав порошковой смеси в численном эксперименте также возможно.

Расчеты эволюции состава для разных начальных данных представлены на рис. 6 и 7. Видим, что состав продуктов может значительно различаться. В случае системы с алюминием (см. рис. 6) в продуктах всегда присутствуют интерметаллиды Fe_3Al и FeAl_3 с разным процентным содержанием, а также оксид алюминия. Наиболее быстрой является реакция вос-

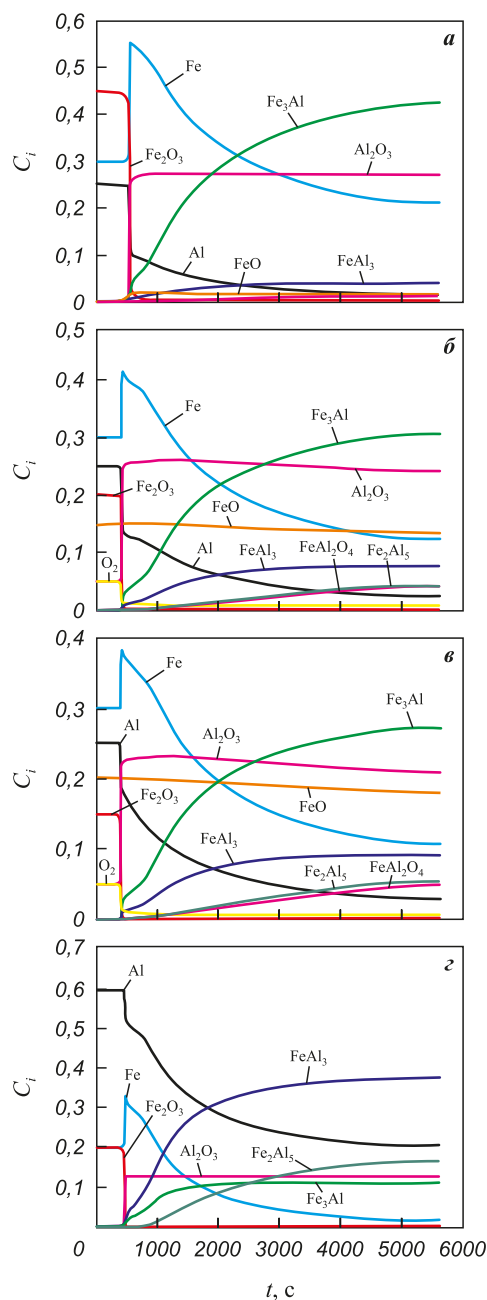


Рис. 6. Изменение фазового состава прессовки с алюминием в условиях спекания

Начальный состав соответствует табл. 7

Составы с Al: а – состав 1, б – 2, в – 3, г – 4

Fig. 6. Phase composition evolution of the aluminium compact during sintering

The initial composition corresponds to Table 7

Al-based mixtures: а – composition 1, б – 2, в – 3, г – 4

Таблица 7. Начальные данные для расчетов

Table 7. Initial data for calculations

Номер состава в численном эксперименте	Начальный состав смеси с алюминием, мас. %						Начальный состав смеси с титаном, мас. %				
	Al	Fe ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Al ₂ O ₃	Ti	Fe ₂ O ₃	Fe	FeO	C
1	0,25	0,45	0,30	–	–	–	0,75	0,100	0,150	–	–
2	0,25	0,20	0,30	0,15	0,05	0,05	0,75	0,010	0,239	–	0,001
3	0,25	0,15	0,30	0,20	0,50	0,05	0,75	0,239	0,010	–	0,001
4	0,60	0,20	0,20	–	–	–	0,75	0,100	0,050	0,10	–

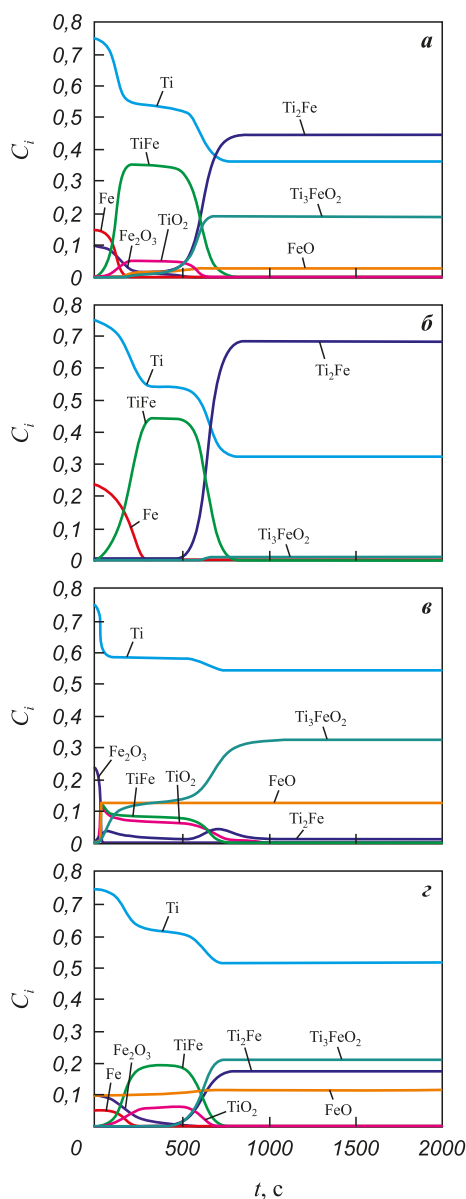


Рис. 7. Изменение фазового состава прессовки с титаном в условиях спекания

Начальный состав соответствует табл. 7
Составы с Ti: а – состав 1, б – 2, в – 3, з – 4

Fig. 7. Phase composition evolution of the titanium compact during sintering

The initial composition corresponds to Table 7
Ti-based mixtures: а – composition 1, б – 2, в – 3, з – 4

становления железа. Интерметаллид FeAl в продуктах не обнаруживается. Двойной оксид появляется в продуктах только при условии наличия в исходной смеси оксидов Al₂O₃, FeO и кислорода. В последнем варианте в продуктах присутствует Fe₂Al₃. Данным эксперимента более соответствует вариант 2 с содержанием кислорода и оксида в исходной смеси.

Фазовый состав прессовки с титаном также изменяется (рис. 7). Все реакции идут активно в течение интервала времени, меньшего времени спекания. Для всех составов в продуктах всегда присутствуют интерметаллид Ti₂Fe и неизрасходованный титан. Фаза TiFe появляется в процессе спекания в виде промежуточного продукта. В трех вариантах продукт содержит Ti₃FeO₂. Во втором варианте исходная смесь содержит малое количество оксида железа, поэтому его роль в реакциях проявляется слабо. Но оксид Fe₂O₃ наиболее соответствует условиям эксперимента. В условиях эксперимента продукт содержит 91 мас. % твердого раствора α-Ti + Ti₂Fe и раствора α-Ti + TiFe. Оксида Fe₂O₃ в этом случае недостаточно для образования оксида титана. В других трех вариантах оксид TiO₂ появляется как промежуточный продукт, который достаточно быстро тратится на образование двойного оксида.

Закключение

Таким образом, в представленной работе показано удовлетворительное согласие предложенной термокинетической модели с экспериментальными данными о поведении многокомпонентных порошковых смесей из стальной стружки с алюминием и титаном в условиях вакуумного спекания. Как и в эксперименте, теоретические расчеты показали значительное тепловыделение при нагреве составов Al + (Fe + Fe₂O₃ + C), тогда как в системе Ti + (Fe + Fe₂O₃ + C) процесс спекания проходит в спокойном режиме. В первом случае образование карбида алюминия в модели не учитывалось по причине низкой температуры спекания. Во втором случае карбид титана образовывался в ничтожном количестве. В экспериментах карбиды не обнаружены.

Список литературы / References

1. Yeh C.L., Li R.F. Formation of TiAl–Ti₅Si₃ and TiAl–Al₂O₃ *in situ* composites by combustion synthesis. *Intermetallics*. 2008;16(1):64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.07.016>
2. Zhang X., Li X., Wang J., Liu L., Li S., Li B., Hou X., Gao J., Kariya S., Umeda J., Kondoh K., Li S. Synthesis mechanism and interface contribution towards the strengthening effect of *in-situ* Ti₅Si₃ reinforced Al matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2024; 918:147427. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147427>
3. Yang Y.F., Mu D.K., Jiang Q.C. A simple route to fabricate TiC–TiB₂/Ni composite via thermal explosion reaction assisted with external pressure in air. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;143(2):480–485.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.003>
4. Lemboub S., Boudebane S., Gotor F.J., Haouli S., Mezrag S., Bouhedja S., Hesser G., Chadli H., Chouchane T. Core-rim structure formation in TiC–Ni based cermets fabricated by a combined thermal explosion/hot-pressing process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;70:84–92.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.09.014>
5. Yeh C.L., Ke C.Y. Synthesis of TiB₂–Al₂O₃–FeAl composites via self-sustaining combustion with Fe₂O₃/TiO₂-based thermite mixtures. *Ceramics International*. 2018;44(13):16030–16034.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.040>
6. Zhang K., Fen W., Zhu J., Wu H. Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃/TiAl *in situ* composites doped with Cr and V₂O₅. *Science of Sintering*. 2012;44(1):73–80.
<https://doi.org/10.2298/SOS1201073Z>
7. Motlagh E.B., Nasiri H., Khaki J.V., Sabzevar M.H. Formation of metal matrix composite reinforced with nano sized Al₂O₃+Ni–Al intermetallics during coating of Al substrate via combustion synthesis. *Surface & Coatings Technology*. 2011;205(23–24):5515–5520.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.026>
8. Kim J.-W., Lee J.-M., Lee J.-H., Lee J.-C. Role of excess Al on the combustion reaction in the Al–TiO₂–C system. *Metals and Materials International*. 2014;20(6):1151–1156. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-6020-8>
9. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Andreev D.E., Yuhkvid V.I., Miloserdova O.M., Golosova O.A. Metallothermic SHS of Al₂O₃–Cr₂O₃ + TiC ceramic composite material. *Ceramics International*. 2023;49(14):24071–24076.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.145>
10. Korosteleva E.N., Knyazeva A.G., Nikolaev I.O. Phase formation in reactive sintering with reduction. *Physical Mesomechanics*. 2023;26(1):39–47.
<https://doi.org/10.1134/S1029959923010058>
11. Коростелева Е.Н., Николаев И.О. Эволюция структурно-фазового состояния стальной стружки в процессе ее переработки в порошкообразный продукт. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(4):6–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>
Korosteleva E.N., Nikolaev I.O. Evolution of the structural-phase state of steel swarf during its processing into a powdered product. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(4):6–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-6-16>
12. Коростелева Е.Н., Николаев И.О., Барановский А.В. Синтез и эволюция структурно-фазового состояния порошковых материалов Al–Fe–Fe₂O₃ в условиях нагрева. В сб.: *Материалы XVII Минского международного форума по тепло- и массообмену* (20–24 мая 2024 г.). Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2024. С. 746–748.
13. Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F.R., de Chatel P.F. Cohesion in alloys – fundamental of a semi-empirical model. *Physica B + C*. 1980;100(1):1–28.
[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. 928 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527618347>
15. Safronova V.S., Knyazeva A.G., Korosteleva E.N. A theoretical and experimental study of phase formation in Ti–CuO powder mixtures under reactive sintering conditions. *New Journal of Chemistry*. 2025;49(3):893–909.
<https://doi.org/10.1039/d4nj03751k>
16. Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
17. Корчагин М.А., Подергин В.А. Исследование химических превращений при горении конденсированных систем. *Физика горения и взрыва*. 1979;(3):48–53.
Korchagin M.A., Podergin V.A. Investigation of chemical transformations in the combustion of condensed systems. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1979;15(3):325–329.
<https://doi.org/10.1007/BF00785065>
18. Liu W., Ismail M., Dunstan M.T., Hu W., Zhang Z., Fennell P.S., Scott S.A., Dennis J.S. Inhibiting the interaction between FeO and Al₂O₃ during chemical looping production of hydrogen. *RSC Advances*. 2015;5(3):1759–1771.
<https://doi.org/10.1039/C4RA11891J>
19. Liu Y., Watanabe M., Okugawa M., Hagiwara T., Sato T., Seguchi Y., Adachi Y., Minamino Y., Koizumi Y. Resolving the long-standing discrepancy in Fe₃Al ordering mobilities: A synergistic experimental and phase-field study. *Acta Materialia*. 2024;273:119958.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119958>
20. Lin Y.-C., Shteinberg A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Kinetics study in Ti–Fe₂O₃ system by electro-thermal explosion method. *International Journal of Thermal Sciences*. 2014;84:369–378.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.008>
21. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017;26(3):145–165.
<https://doi.org/10.3103/S1061386217030049>
22. Durães L., Costa B.F.O., Santos R., Correia A., Campos J., Portugal A. Fe₂O₃/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;465(1–2):199–210.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.063>
23. Bodaghi M., Zolfonoon H., Tahriri M., Karimi M. Synthesis and characterization of nanocrystalline α-Al₂O₃ using Al and Fe₂O₃ (hematite) through mechanical alloying. *Solid State Sciences*. 2009;11(2):496–500.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.021>

Сведения об авторах



Анна Георгиевна Князева – гл. науч. сотрудник лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем Института физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН

ORCID: 0000-0002-9765-7695

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Елена Николаевна Коростелева – ст. науч. сотрудник лаборатории физики консолидации порошковых материалов ИФПМ СО РАН

ORCID: 0000-0002-4363-3604

E-mail: elenak@ispms.ru

Валерия Сергеевна Сафронова – лаборант-исследователь лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем ИФПМ СО РАН

ORCID: 0009-0004-7423-5897

E-mail: l9627826013@yandex.ru

Information about the Authors

Anna G. Knyazeva – Chief Researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS)

ORCID: 0000-0002-9765-7695

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Elena N. Korosteleva – Senior Researcher, Laboratory of Physics of Powder Materials Consolidation of the ISPMS SB RAS

ORCID: 0000-0002-4363-3604

E-mail: elenak@ispms.ru

Valeriya S. Safronova – Research Assistant, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems of the ISPMS SB RAS

ORCID: 0009-0004-7423-5897

E-mail: l9627826013@yandex.ru

Вклад авторов



А. Г. Князева – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, формулировка модели, подготовка текста, формулировка выводов.

Е. Н. Коростелева – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

В. С. Сафронова – написание программы, проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Contribution of the Authors

A. G. Knyazeva – development of the main concept, formulation of the research objectives and tasks, model formulation, preparation of the text, and formulation of conclusions.

E. N. Korosteleva – experimental testing of the samples and preparation of the manuscript.

V. S. Safronova – development of the computational program, performing calculations, and analysis of the research results.

Статья поступила 23.03.2025 г.
Доработана 24.04.2025 г.
Принята к публикации 28.04.2025 г.

Received 23.03.2025
Revised 24.04.2025
Accepted 28.04.2025