

УДК 536.74;621.762.2

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ 2Co–Ti–Al И СВОЙСТВА ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Co₂TiAl

© 2024 г. М. Л. Бусурина*, А. Е. Сычѳв, С. Г. Вадченко, А. В. Карпов

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

**E-mail: busurina@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.08.2023

После доработки 14.09.2023

Принята в печать 20.09.2023

Методом высокоскоростной видеосъемки исследовано горение в системе 2Co–Ti–Al. Установлено, что горение происходит во фронтальном режиме. Определены параметры процесса. Максимальная скорость роста температуры горения с момента инициирования до максимального значения достигала $2.7 \cdot 10^4$ К/с. Рассчитанная по видеозаписи скорость распространения фронта составила 9.4 см/с. Обнаружен микроочаговый режим горения реакционного состава. Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитного момента синтезированного в режиме горения однофазного продукта Co₂TiAl. Для синтезированного образца Co₂TiAl значение температуры Кюри составляет $T_c = (120 \pm 5)$ К, а удельное электросопротивление при комнатной температуре – 1.35 мкОм·м. Показано, что электрические и магнитные свойства сплава Co₂TiAl, полученного в режиме горения, аналогичны свойствам сплавов, полученных методом дуговой плавки.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокоскоростная видеосъемка, фаза Гейслера Co₂TiAl, магнитные свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X24080039

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе тройных интерметаллидных систем активно исследуются как для разработки конструкционных материалов – биологических имплантов [1, 2], так и для создания “полуметаллических ферромагнетиков” [3, 4]. Одним из перспективных соединений на основе тройной интерметаллидной системы Co–Ti–Al является сплав Гейслера Co₂TiAl [5–7].

Интерметаллиды на основе тройной системы Co–Ti–Al получают различными способами [8–10]. В большинстве случаев для получения объемных поликристаллических образцов Co₂TiAl используют метод дуговой плавки. Альтернативой этому длительному и энергоемкому процессу выступает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который довольно широко изучен в практике создания интерметаллидных материалов, как бинарных, так и тройных систем [11, 12].

Реакции синтеза интерметаллических соединений из элементов в режиме СВС являются высокоэкзотермическими. Различают две основные формы экзотермических превращений – в режиме теплового взрыва и в режиме послыйного горения. Режим теплового взрыва характеризуется протеканием реакции во всем объеме реакционной системы при достижении критических условий [10]. В режиме послыйного (фронтального) горения химическая реакция после ее локального инициирования самопроизвольно перемещается по веществу в виде узкой зоны. Развитие цифровых технологий скоростной видеосъемки (на сегодняшний день уже разработаны видеокамеры со скоростью съемки 10^{12} кадров/с [13]) позволяет экспериментально исследовать процессы горения и выявлять новые механизмы структурообразования и режимы распространения волны горения. Так, например, в работах [14–16] использование обработки видеоизображений высокоскоростной

микровидеозаписи позволило определить условия существования микрогетерогенного режима горения и показать, что на параметры горения значительное влияние оказывает не только размер частиц (масштаб гетерогенности), но и в большей степени — относительная плотность образца (через контактное термическое сопротивление частиц), а также значения тепло- и температуропроводности компонентов реакционной смеси. Высокоскоростная видеозапись была использована для получения данных по растеканию расплава титана по углеродному материалу (ориентированный пиролитический графит) и образованию продукта реакции [17].

Цели настоящей работы — экспериментальное исследование процесса горения в порошковых смесях системы 2Co+Ti+Al с помощью метода скоростной киносъемки; определение температурной динамики в локальной точке и скорости распространения фронта; изучение микроструктуры, фазового состава, электрических и магнитных свойств синтезированного продукта.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки кобальта с размером частиц ~20 мкм, титана марки ПТМ с размером частиц ~20 мкм и алюминия марки АСД-4 с размером частиц ~6 мкм. Исходные порошки смешивались до получения однородной смеси состава 2Co+Ti+Al, из которой прессовали при постоянном давлении ~12 МПа цилиндрические образцы высотой $h \sim 15$ мм и диаметром $d = 10$ мм до относительной плотности 0.65. Спрессованные образцы помещали в печь, где осуществлялся нагрев со скоростью ~100 К/мин до момента инициирования реакции СВС. Температура регистрировалась вольфрамиевой термопарой ВР5/20. После инициирования реакции СВС нагрев печи отключали. Синтез проводили в вакууме при давлении 1.33 Па. Процесс горения регистрировали при помощи высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro M310 производства компании Vision Research (USA), которая позволяет проводить видеозапись процесса с частотой до 650000 кадров/с, минимальное время выдержки одного кадра составляет 1 мкс. Размер 12-битного CMOS-сенсора камеры составляет 25.6×16.0 мм, пропускная способность — 3.2 Гпкс/с. Камера снабжена объективом AF Micro Nikkor 60 mm 1:2.8D производства компании Nikon (Japan). При про-

ведении СВС-экспериментов видеозапись осуществляли с частотой 5000 кадр/с со временем выдержки 190 мкс. В рамках одной серии экспериментов время выдержки кадра, диафрагма и фокусное расстояние оставались постоянными. Для расчета скорости фронта было определено местоположение фронта волны горения вдоль направления распространения в разное время.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП “Буревестник”, Москва, Россия $Fe(K_\alpha)$ -излучение). Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 30^\circ - 90^\circ$ с шагом съемки 0.02° и временем набора 2 с. Уточнение атомной структуры и количественный анализ проводили методом полнопрофильного анализа в программном пакете PDWin НПП “Буревестник” (Москва, Россия). Синтезированные образцы исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе фирмы Carl Zeiss (Germany) Ultra Plus на базе Ultra 55 с системой энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy 350 XT компании Oxford Instruments (Great Britain). Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления проводили в вакууме 1 Па в интервале температур 80–1273 К по стандартной четырехточечной методике на постоянном токе. Температурные зависимости магнитного момента и петли гистерезиса для синтезированных образцов строились с помощью СКВИДмагнитометра MPMS 5 XL компании Quantum Design (USA) в магнитных полях B от -5 до $+5$ Тл при температурах 2–300 К.

В ранее опубликованной работе [18] результаты экспериментов показали, что синтез образцов в системе 2Co–Ti–Al происходил в режиме теплового взрыва, т.е. визуально наблюдали яркую вспышку, соответствующую одновременному протеканию экзотермической реакции во всем объеме образца. В настоящей работе полученные видеокдры съемки высокоскоростной камерой в высоком временном разрешении наглядно продемонстрировали фронтальный режим горения реакционной смеси 2Co+Ti+Al (рис. 1). Максимальная скорость подъема температуры достигала $2.7 \cdot 10^4$ К/с. Рассчитанная скорость реакции составила 9.4 см/с.

Инициирование реакции СВС происходило с одного края образца, что связано, по-види-

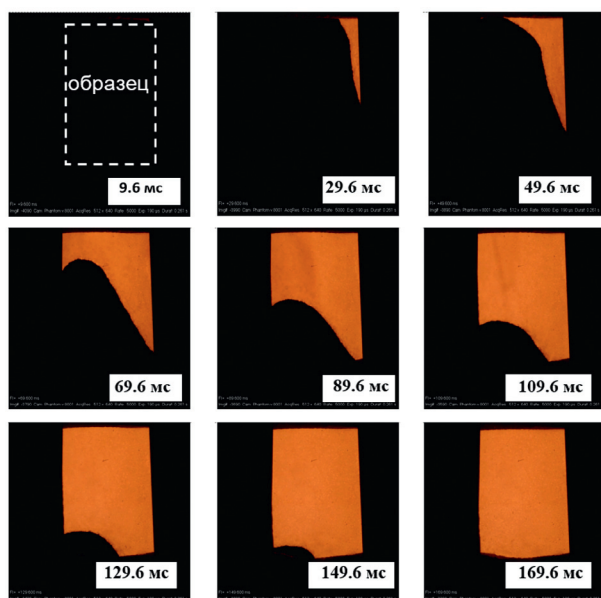


Рис. 1. Видеокдры процесса СВС образца состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ в вакууме, полученные с помощью высокоскоростной видеокамеры.

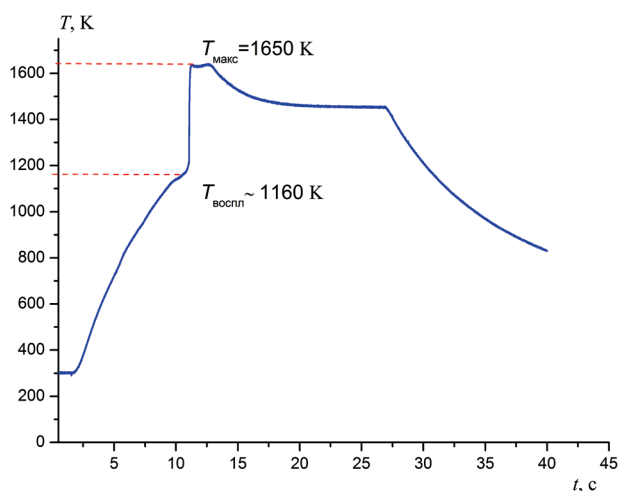


Рис. 2. Термограмма процесса СВС реакционной смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ в вакууме.

тому, с определенным распределением температурного поля, обусловленного конструктивными особенностями печи. Температура начала реакции СВС в вакууме (рис. 2) составляет 1160 К, что почти на 200 К выше температуры плавления Al; таким образом реакция горения протекает с участием жидкой фазы. Максимальная температура горения в вакууме составила 1650 К.

После инициирования реакции СВС и образования локального очага горения происходит распространение фронта волны горения сложного профиля, в процессе которого его форма постоянно меняется, практически выравниваясь

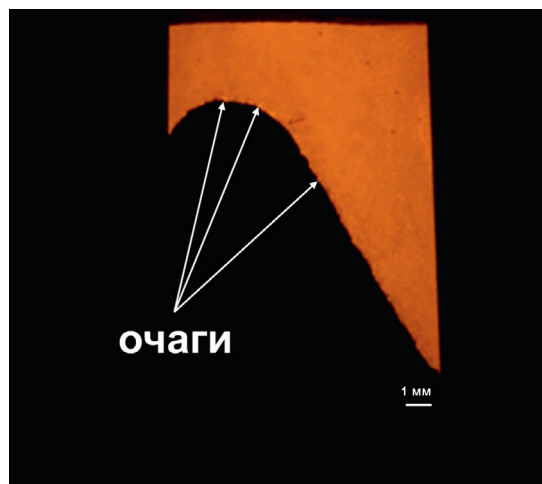


Рис. 3. Микроочаги на поверхности фронта горения состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$.

к окончанию горения (рис. 1). Скорость распространения фронта горения вдоль образца, наблюдаемая на его боковой поверхности, скорее всего, представляет проекцию нормального вектора скорости горения и имеет более низкое значение. На поверхности фронта горения явно выделяются яркие вспышки – микроочаги размером до 100 мкм с более высокой (яркостной) температурой (рис. 3). Обычно такие микроочаги образуются либо вокруг наиболее крупного реагента (в настоящем эксперименте это, вероятнее всего, частицы Ti), либо вокруг агломерата из нескольких реакционных частиц. Можно предположить, что в нашем случае имеет место микроочаговый механизм распространения волны горения в реакционной среде $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$, при котором медленное распространение фронта горения меняется на более интенсивное, протекающее при локальном повышении температуры. Таким образом, для описания горения состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ лучше всего подходит микрорегетерогенная модель горения [15, 16].

На рис. 4 изображены фото спрессованного образца до СВС и после синтеза. Образец сохранил исходную форму, слегка уменьшившись по высоте вследствие усадки из-за образования жидкой фазы в процессе горения.

Рентгенофазовый анализ материала, синтезированного в вакууме, показал наличие только одной фазы Гейслера – Co_2TiAl (card PDF № 030-65-4682). Параметр элементарной ячейки Co_2TiAl составил $a = (5.8433 \pm 0.0002) \text{ \AA}$. Соединение имеет гранцентрированную кубическую решетку (пространственная группа $f\bar{m} \bar{3}m$),

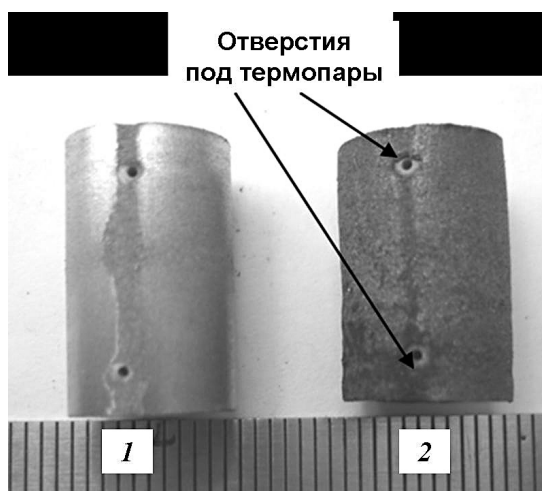
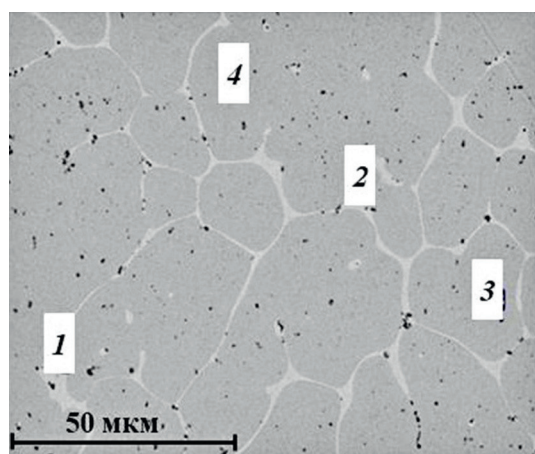


Рис. 4. Фото образца до (1) и после синтеза (2).



Точки	Al	Ti	Co
1	2.3	18.0	79.7
2	1.5	24.6	73.9
3	15.9	22.7	61.4
4	15.3	23.6	61.1

Рис. 5. Фотография микроструктуры поверхности шлифа образца продуктов горения смеси 2Co–Ti–Al и результаты ЭДА (мас.%).

структурный прототип AlCu_2Mn . Материал имеет однородную микроструктуру (рис. 5), состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) в точках, находящихся внутри зерен (рис. 5, точки 3, 4), подтверждают химический состав основной фазы Co_2TiAl . Зерна тройной фазы разделены прослойкой (до 10 мкм), обедненной алюминием и по составу соответствующей интерметаллидам переменного состава TiCo_x (рис. 5, точки 1, 2). Отсутствие этих фаз в результатах РФА, по-видимому, обу-

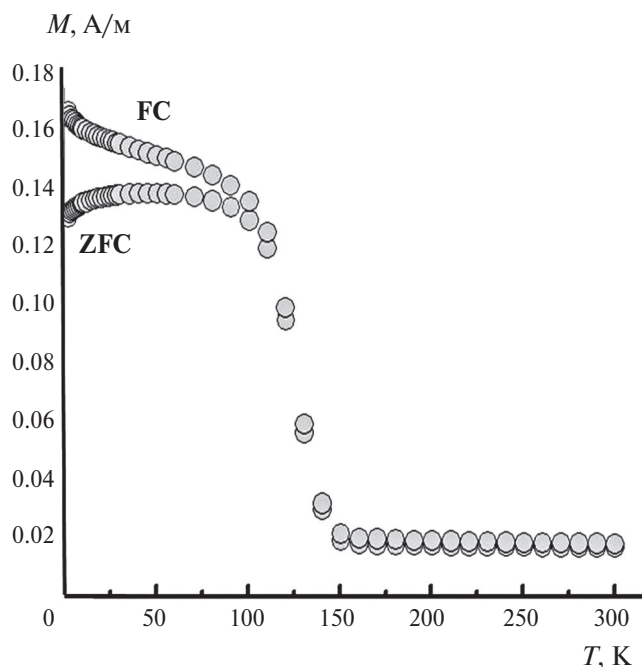


Рис. 6. Температурная зависимость магнитного момента M синтезированного образца Co_2TiAl , охлажденного в нулевом магнитном поле и магнитном поле $H = 10$ кА/м.

словлено их низким содержанием, не превышающим чувствительность этого анализа.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

На рис. 6 представлены температурные зависимости магнитного момента синтезированного продукта, охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC – zero field cooled) и в магнитном поле $H = 10$ кА/м (FC – field cooled).

Точка, в которой зависимости ZFC и FC расходятся, является температурой магнитного упорядочения – точкой Кюри (T_c). Для синтезированного в настоящей работе образца Co_2TiAl значение $T_c = (120 \pm 5)$ К, что полностью совпадает со значениями T_c для Co_2TiAl , полученными в работах [5, 19].

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температурная зависимость удельного электросопротивления синтезированного методом СВС продукта в системе 2Co–Ti–Al представлена на рис. 7а.

В диапазоне температур 100–140 К на кривой электросопротивления ρ наблюдается излом, который соответствует переходу из магнитного в парамагнитное состояние (T_c). Удельное электро-

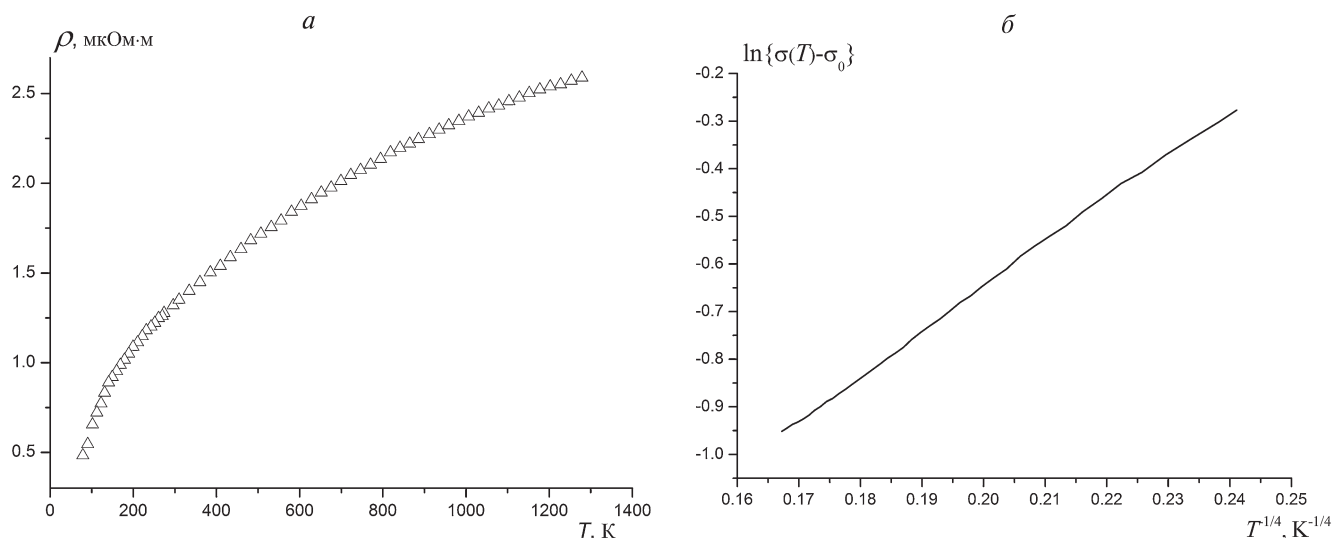


Рис. 7. *a* – Температурная зависимость удельного электросопротивления; *б* – зависимость $\ln\{\sigma(T)-\sigma_0\}$ от $T^{-1/4}$ для синтезированного образца Co_2TiAl .

сопротивление образца при комнатной температуре (293 К) составило $1.35 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, что хорошо согласуется с литературными данными [5, 6].

На рис. 7б изображен график зависимости проводимости $\sigma(1/\rho)$ синтезированного методом СВС сплава Гейслера Co_2TiAl в координатах $\ln\{\sigma(T)-\sigma_0\}$ – температура $T^{-1/4}$, где σ_0 – остаточная проводимость. Полученное интерполяционное выражение, обусловленное линейной зависимостью, может указывать на возможность сосуществования металлического и активационного типов проводимости [6] в интерметаллиде Co_2TiAl и говорит об активационном вкладе моттовского типа [20], связанного с увеличением концентрации носителей заряда. Аналогичная зависимость электропроводимости σ от $T^{-1/4}$ наблюдалась и в работе [6] для сплавов Гейслера, полученных методом дуговой плавки.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода высокоскоростной видеосъемки позволило определить автоволновой режим горения в системе $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$, характеризующийся микроочаговым механизмом распространения волны. Средняя скорость горения составила 9.4 см/с , скорость роста температуры – $2.7 \cdot 10^4 \text{ К/с}$.

Исследование электрических и магнитных свойств синтезированного сплава Гейслера Co_2TiAl и сравнение со свойствами такого же сплава, полученного методом дуговой плавки,

показало, что синтез в режиме горения не повлиял на свойства получаемого продукта. Измеренная температура Кюри составила 120 К, удельное электросопротивление при комнатной температуре – $1.35 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Обнаружено, что для синтезированного сплава проводимость пропорциональна $\exp(-B/T^{1/4})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appel F., Clemens H., Fischer F. // J. Progress Mater. Sci. 2016. V. 81. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.01.001>
2. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 76.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070037>
3. De Groot R., Mueller F., Engen P. et al // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
4. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т. и др. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200306a.0577>
5. Graf T., Fecher G., Barth J. et al // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 084003.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/8/084003>
6. Перевозчикова Ю.А., Коуров Н.И., Емельянова С.М. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исслед. 2016. № 3–4. С. 539.
7. Fadila B., Ameri M., Bensaid D. et al // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 448. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.048>
8. Koller M., Chráska T., Cinert J. et al // Mat. Des. 2017. V. 126. P. 351.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.028>

9. Zhang W., Zhao L., Qian Z. et al // J. Alloys Compd. 2007. V. 431. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.083>
10. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
11. Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Карпов А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110023>
12. Силяков С.Л., Ширяева М.Ю., Беликова А.Ф. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 81.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030128>
13. Liang J., Zhu L., Wang L.V. // Light Sci Appl. 2018. V. 7. P. 42.
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0044-7>
14. Mukasyan A.S., Hwang S., Sytchev A.E. et al // Combust. Sci. Techn. 1996. V. 115. № 4–6. P. 335.
<https://doi.org/10.1080/00102209608935535>
15. Рогачёв А.С., Мукасьян А.С. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 66.
16. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030081>
17. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2018. V. 478. P. 27.
<https://doi.org/10.1134/S0012501618020021>
18. Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Ковалев И.Д. и др. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 78.
<https://doi.org/10.15372/FGV20200308>
19. Mizusaki S., Ohnishi T., Ozawa T.C. et al // Trans. Magnet. 2011. V. 47. № 10. P. 2444.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2159581>
20. Шербаков А.С., Прекул А.Ф., Поморцев Р.В. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 6. С. 425.

COMBUSTION PECULIARITIES IN THE 2Co–Ti–Al SYSTEM AND PROPERTIES OF HALF-METALLIC FERROMAGNETIC HEUSLER ALLOY CO₂TiAl

M. L. Busurina*, A. E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A. V. Karpov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian academy of sciences, Chernogolovka, Russia

**E-mail: busurina@ism.ac.ru*

Combustion in the 2Co–Ti–Al system was observed by high-speed video recording. It is established that combustion occurs in the frontal mode, and the process parameters are determined. The maximum rate of the combustion temperature increase from the moment of initiation to the maximum value reached $2.7 \cdot 10^4$ K/s. The front propagation velocity calculated from the video recording was 9.4 cm/s. A micro-hotspot mode of combustion of the reaction composition was found. The temperature dependences of the electrical resistivity and magnetic moment of the single-phase Co₂TiAl product synthesized in the combustion mode have been measured. For the synthesized Co₂TiAl sample, the Curie temperature is $T_c = 120 \pm 5$ K, and the electrical resistivity at room temperature is $1.35 \mu\text{Ohm} \cdot \text{m}$. It is shown that the electrical and magnetic properties of the Co₂TiAl alloy obtained in the combustion mode are similar to those of alloys obtained by arc melting.

Keywords: SHS, high-speed video recording, Co₂TiAl Heusler phase, magnetic properties.

REFERENCES

1. F. Appel, H. Clemens, F. Fischer, J. Progress Mater. Sci. **81**, P. 55 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.01.001>
2. S.K. Dolukhanyan, A.G. Aleksanyan, G.N. Muradyan et al, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 740 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040035>
3. R. De Groot, F. Mueller, P. Engen et al., Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
4. A.N. Vasilyev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi et al., Physics-Uspokhi. **46**, 559 (2003).
<https://doi.org/10.1070/pu2003v046n06abeh001339>
5. T. Graf, G. Fecher, J. Barth et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 084003 (2009).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/8/084003>
6. Yu.A Perevozchikova, N.I. Kourov, S.M. Emel'yanova et al, Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovaniy. **3**, 539 (2016).
<https://appliedresearch.ru/ru/article/view?id=8928&scid=116qs117xz185782893>
7. B. Fadila, M. Ameri, D. Bensaid et al., J. of Magnetism and Magnetic Materials. **448**, 208 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.048>
8. M. Koller, T. Chráska, J. Cinert et al., Materials and Design. **126**, 351 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.028>
9. W. Zhang, L. Zhao, Z. Qian et al., J. Alloys Compounds. **431**, 65 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.083>
10. V.I. Itin, Yu.S. Naiborodenko High-temperature synthesis of intermetallic compounds, Tomsk, Ed. by Tomsk University, 1989 [in Russian].
11. M. L. Busurina, A.E. Sytshev, A.V. Karpov et al., Russ. J. Phys. Chem. B **14**, 999 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060020>
12. S.L. Silyakov, M.Yu. Shiryaeva, A.F. Belikova et al., Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 290 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020129>
13. J. Liang, L. Zhu, L.V. Wang, Light Sci. Appl. **7**, 42 (2018)
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0044-7>
14. A.S. Mukasyan, S. Hwang, A.E. Sytchev et al., Combust. Sci. Techn. **115**, 335 (1996).
<https://doi.org/10.1080/00102209608935535>
15. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Combust. Explos. Shock Waves. **51**, 53 (2015).
16. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii, Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 381 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020082>
17. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova et al., Dokl. Phys. Chem. **478**, 27 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S0012501618020021>
18. M.L. Busurina, A.E. Sychev, I.D. Kovalev et al., Combust. Explos. Shock Waves. **56**(3), 317 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0010508220030089>
19. S. Mizusaki, T. Ohnishi, T.C. Ozawa et al., Transactions on Magnetics. **47**, 2444 (2011).
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2159581>
20. A.S. Shcherbakov, A.F. Prekul, R.V. Pomorcev, Pis'ma v ZHETF. **32**(6), 425 (1980) [in Russian].