

УДК 53.46

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРАВЛЯЕМОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО КОМПОЗИТА С РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

А.Г. Князева, М.А. Анисимова, Ю.А. Чумаков,
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

В настоящее время большой интерес вызывают подходы к моделированию синтеза новых материалов, для которых используют термины: многоуровневое (multilevel), многомасштабное (multiscale) и мультифизическое (multi-physical) моделирование. Цель настоящей работы состоит в сравнении двух подходов к моделированию синтеза покрытия из порошков Ti и Al на подложке при условии управления процессом подвижным тепловым источником. Первый подход состоит в описании последовательности реакций на основе формальной кинетики. Результатом является состав композитного покрытия в зависимости от параметров подвижного источника тепла. Второй способ описания фазообразования приводит к двухуровневой модели, в которой разделение по уровням описания связано с разделением физических процессов. Задача макроуровня включает тепловую часть. Задача на мезоуровне дает фазовый состав в каждой точке макрообразца и решается в квазистационарном приближении. На основе решения задачи в каждой условной реакционной ячейке находится распределение концентраций алюминия и титана, положение границ раздела фаз и объемные доли всех фаз в ячейках в произвольный момент, соответствующие объемным долям фаз в каждой точке макрообразца. Получаемые объемные доли фаз переводятся в массовые концентрации интерметаллидов для сравнения с моделью первого типа. Показано, что оба подхода приводят к близким значениям среднеинтегральных концентраций фаз. Однако динамика фазообразования может значительно различаться.

Ключевые слова: управляемый синтез, многоуровневое моделирование, химическое тепловыделение, мезоячейка, кинетическая модель.

DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-32-45

Введение

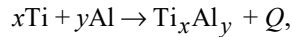
Интерметаллиды на основе Ti-Al имеют ряд преимуществ перед традиционными сплавами титана. Это более высокий модуль упругости, меньшая плотность, лучшие механические свойства при высоких температурах [1, 2]. Существуют разные методы получения покрытий из смеси порошков Ti-Al, такие как электронно-лучевое плавление, селективное лазерное спекание (СЛС), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В случае селективного лазерного спекания процесс изготовления подразумевает не только жидкофазное спекание, но и синтез новых интерметаллических фаз, которых не было до смешивания. Этот метод позволяет изготавливать объемные детали с помощью пространственно-селективного лазерного облучения на поверхности порошковых композиций. Основной задачей любого синтеза с использованием лазерной энергии является подбор условий лазерного спекания, при которых физические явления будут находиться в динамическом равновесии, что приводит к установившимся режимам синтеза [3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-11-00100, <https://rscf.ru/project/22-11-00100/>.

© 2023 Князева А.Г., Анисимова М.А., Чумаков Ю.А.

В соответствии с фазовой диаграммой, в процессе синтеза ожидается получение стабильных интерметаллидных фаз титанатов алюминия: $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al в экзотермической реакции типа



где Q – тепловой эффект реакции. Изучению механизмов реакций в системе $Ti-Al$ и последовательности стадий посвящено большое число публикаций [4–7]. В условиях современных технологий появляются особенности.

Возможность контролируемого синтеза интерметаллидов показана, например, в [8, 9]. В работах [10, 11] показано, что на границе между расплавом Al и твердой фазой Ti при достижении температуры $645^\circ C$ в области контакта происходят реакции образования фаз Ti_xAl_y (где x и $y = 1 \dots 3$). В результате формируется каркас, состоящий из интерметаллида Al_3Ti с последующим синтезом фазы $TiAl$ из негоревших Al и Ti . Авторы [12] показали, что реакция начинается с плавления частиц Al , а плавление приводит к растворению частиц Ti и образованию зерен Al_3Ti . После того как жидкий Al израсходован, реакция протекает посредством твердофазной диффузии между твердым Al_3Ti и твердым Ti . Это приводит к формированию диффузионных слоев $TiAl$ и Ti_3Al .

В [13] установлено, что когда температура выше точки плавления алюминия, между Ti и Al происходят реакции, в результате которых образуются различные фазы твердых растворов на основе Ti , фазы Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$ и $TiAl_3$. По мере увеличения времени спекания твердый раствор на основе Ti , а также $TiAl_2$ и $TiAl_3$ постепенно исчезали, и окончательно в многослойной структуре формировались фазы Ti_3Al и $TiAl$. Среди названных интерметаллических соединений лишь фазы $TiAl$ и $TiAl_3$ имеют широкую концентрационную область гомогенности. Это может свидетельствовать о некотором преимущественном зарождении таких фаз при активации диффузионных процессов на границе раздела биметаллических образцов титан-алюминий [14]. Особенности процессов структурообразования в данном случае определяются структурой равновесной диаграммы.

В целом, процесс синтеза включает в себя такие физические процессы, как теплообмен, фазовые превращения, изменение структуры и, как следствие, формирование напряженно-деформированного состояния. Для прогнозирования результатов синтеза и управления процессом структуро- и фазообразования необходимо как можно более точное описание кинетических и теплофизических закономерностей и формально-кинетических параметров многочисленных реакций, а при описании процесса синтеза с помощью суммарной схемы требуется установить структуру эффективной кинетической функции. Это позволит создавать модели для процессов СЛС, обладающие прогностическими свойствами. Подходы к моделированию синтеза покрытий в лазерных и электронно-лучевых технологиях могут быть основаны на идеях теории твердофазного горения или макрокинетики. Так, в работах [15, 16] разработана математическая модель процессов фазообразования в условиях теплового взрыва на основе равновесной диаграммы состояния системы $Ti-Al$. Предполагается диффузионный механизм реакций, приводящий к задачам с подвижными границами раздела фаз в элементарной ячейке. В [17, 18] при моделировании возможных объемных изменений в условиях объемного спекания учитывается стадийность реакций в системе $Ti-Al$ в рамках формально-кинетического подхода. И модели [17, 18], и модель синтеза покрытия [19] прогнозируют изменение состава при варьировании технологических условий. Авторы [20] предложили двумерную модель для теоретического описания СЛС порошковых составов, в которых может быть реализована реакция СВС. Помимо

суммарной кинетики процессов СВС в модели учитываются условия сохранения управляемости процесса за счет соответствующего изменения параметров лазерного источника (плотность мощности, скорости лазерного сканирования, объемное поглощение и диаметр лазерного пятна).

Цель настоящей работы состоит в сравнении двух подходов к описанию кинетики фазообразования на примере модели управляемого синтеза покрытия из смеси порошков Ti и Al.

1. Постановка задачи

В простейшем случае образца в форме тонкой двухслойной пластины распределением температуры по толщине пластины пренебрегаем, считая ее «термически тонкой» и учитывая, что ее толщина много меньше ее длины и ширины; химическим взаимодействием покрытия и подложки также пренебрегаем. Принимаем, что внешний источник тепла однородно распределен вдоль одной из координатных осей на плоскости и движется с заданной скоростью V_x вдоль другой оси в этой же плоскости. Тогда тепловая часть задачи сводится к одномерному уравнению теплопроводности [21]

$$U \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(W \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{W_{ext} + W_{ch} - H(T)}{h_A + h_{B0}}, \quad (1)$$

где

$$W = \lambda_A \frac{h_A}{h_A + h_{B0}} + \lambda_B \frac{h_B}{h_A + h_{B0}}$$

– эквивалентный коэффициент теплопроводности;

$$U = c_A \rho_A \frac{h_A}{h_A + h_{B0}} + c_B \rho_B \frac{h_B}{h_A + h_{B0}}$$

– эквивалентная объемная теплоемкость; λ_A, λ_B – коэффициенты теплопроводности; c_A, ρ_A, c_B, ρ_B – теплоемкости и плотности подложки (A) и покрытия (B); h_A, h_B – толщины слоев; W_{ext} – внешний источник тепла; W_{ch} – химическое тепловыделение; функция $H(T)$ описывает потери тепла конвекцией и излучением

$$H(T) = \sigma \epsilon (T^4 - T_e^4) + \alpha_{eff} (T - T_e);$$

α_{eff} – эффективный коэффициент теплоотдачи; σ – постоянная Стефана-Больцмана; ϵ – показатель черноты; T_e – температура окружающей среды.

Внешний источник тепла задан следующей функцией:

$$W_{ext}(x, t) = q_0 \exp\left(-(x - V_x t)^2 / a_x^2\right),$$

где q_0 – максимальная плотность мощности эффективного источника; a_x – эффективный радиус электронного или лазерного луча; V_x – скорость его движения вдоль оси Ox .

Для описания плавления вводим минимальную и максимальную температуру плавления T_S и T_L . В этом интервале температуры доля жидкой фазы η_L изменяется по некоторому закону.

$$\eta_L = 0, T \leq T_s,$$

$$\eta_L = \left(\frac{T - T_s}{T_L - T_s} \right)^2, T_s < T \leq T_L \text{ или } \eta_L = 1 - \left(\frac{T_L - T}{T_L - T_s} \right)^2, T_s < T \leq T_L,$$

$$\eta_L = 1, T > T_L.$$

В уравнение теплопроводности потери тепла на плавление входят в теплоемкость:

$$c_B \rho_B = [c_B \rho_B]_0 + \rho_{B0} Q_m \left(\frac{\partial \eta_L}{\partial T} \right)_{Y_k},$$

где Q_m – эффективная теплота плавления; Y_k – концентрации компонентов (индекс k принимает значения Ti, Al, TiAl, Ti₃Al, TiAl₃).

Заметим, что существуют и другие способы описания плавления. Важным является возможность выделения двухфазной зоны, где одновременно присутствует как твердая, так и жидкая фаза.

Функция химического тепловыделения зависит от способа описания фазообразования. Однако любой из способов ограничен недостатком или неопределенностью данных о кинетических параметрах.

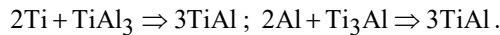
В общем случае теплофизические свойства зависят от температуры, пористости и могут изменяться в ходе реакции, происходит усадка (изменение толщины порошкового слоя), что приводит к более сложному виду уравнения (1).

На торцах пластины источник и стоки тепла отсутствуют.

В начальный момент времени имеем: $T = T_0$.

2. Фазообразование

Первый способ моделирования фазообразования состоит в описании последовательности реакций на основе формальной кинетики. Для системы Ti-Al в кинетической модели учитываются следующие обратимые и необратимые стадии:



Изменение концентраций компонентов со временем следует из решения кинетической задачи:

$$\frac{dY_k}{dt} = \sum_{(i)} v_{ik} \Phi_i,$$

где Φ_k – скорости химических реакций, число которых $r = 8$; v_{ik} – стехиометрические коэффициенты для компонента k в реакции i .

Тогда

$$W_{ch} = \sum_{i=1}^r Q_i \Phi_i \quad \text{Дж/(см}^3\text{с)},$$

где Q_i – тепловые эффекты реакций, принятые в модели постоянными.

Предполагается, что скорости реакций зависят от температуры по закону Аррениуса, а от концентраций – в соответствии с законом действующих масс.

Самой серьезной проблемой в этом способе описания является отсутствие данных по энергиям активации и предэкспонентам или значительное различие в данных, полученных разными авторами [22].

Второй способ приводит к двухуровневой модели, в которой разделение по уровням описания связано с разделением физических процессов. Предполагается, что механизм реакций образования интерметаллидов является преимущественно диффузионным и имеет место на мезоуровне, где определяется условная мезоячейка, в центре которой располагается тугоплавкая частица (в рассматриваемом случае титан). При достижении температуры плавления алюминия (температура следует из решения макрозадачи) ускоряются диффузия и химические реакции. Модель мезоячейки в квазистационарном приближении реализована для условных ячеек двух типов – с формированием области, содержащей некоторый суммарный интерметаллид Ti_xAl_y и с последовательным образованием трех фаз Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$ (рис. 1). В любом случае для каждой реакционной ячейки, соответствующей некоторой точке макрообразца, мы приходим к задаче с подвижными границами в локальной (внутренней) системе координат. Таким образом, задача в целом становится двумерной.

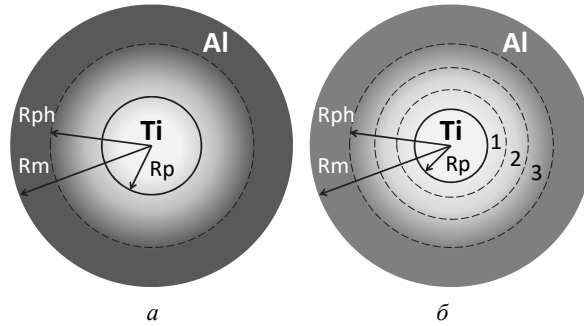


Рис. 1 – Условные реакционные ячейки с образованием одной (а) и трех (б) фаз

Fig. 1 – Schematic reaction cells with the formation of one (a) and three (b) phases

Поскольку представление о реакционной ячейке является условным, для упрощения вычислений применяется приближенный подход к диффузионно-кинетическим задачам.

В общем случае задача мезоуровня включает уравнение диффузии

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right), \quad k = p, ph, m.$$

В центре частицы выполняется условие симметрии; условия на границе учитывают наличие пределов растворимости и разрыв в диффузионных потоках, связанный с движением межфазных границ. На внешней границе установлено условие непроницаемости внешней границы выделенной мезоячейки радиусом R_m , размер которой определяется количеством матрицы, приходящимся на одну частицу с начальным радиусом R_p . Начальные значения положений границ раздела фаз близки к R_p .

В квазистационарном приближении задача нахождения распределения концентрации в областях заданных размеров решается простым интегрированием,

как и в [23]. Условия для концентраций используются для нахождения констант интегрирования. Решение имеет вид:

$$C_{phi}(r) = -\frac{A_i}{r} + B_i,$$

$$A_i = \frac{(C'_i - C_i)(x_i x_{i+1})}{x_{i+1} - x_i}; \quad B_i = \frac{C'_i x_{i+1} - C_i x_i}{x_{i+1} - x_i},$$

где i – номер фазы в переходном слое.

Для определения положения границ подставляем найденное решение для концентраций в граничные условия для потоков, что дает систему связанных обыкновенных дифференциальных уравнений. Зная положение границ, можно найти объемные доли фаз η_i .

В этом случае химическое тепловыделение рассчитывается по изменениям концентраций элементов и фаз, которые находятся в пределах мезообъема, или представительного объема.

$$W_{ch} = \sum_i Q_i \frac{d\eta_i}{dt}.$$

Таким образом, в модели используются три вида концентраций: C_k – концентрация алюминия в фазах мезоячейки; η_k – объемные доли фаз в мезоячейке (эта величина зависит от времени и от положения ячейки в макрозадаче, т. е. от макроскопической координаты) и Y_k – массовые концентрации веществ (фаз). Сравнение двух подходов осуществляется по изменению массовых концентраций интерметаллидов (раздельно или в сумме) и по поведению температуры. Полученные при решении задач для мезоячеек η_i – объемные доли фаз пересчитываются в массовые концентрации Y_k для сравнения разных способов описания.

$$Y_k = \frac{\rho_{k0} \eta_k}{\sum_{(i)} \rho_{i0} \eta_i},$$

где ρ_{k0} – истинные плотности фаз.

Проблема недостаточности данных по коэффициентам диффузии (и невозможность их привязки к конкретным физическим механизмам и к реальной структуре), подвижностям, пределам растворимости и др. делает этот подход весьма условным. Используемые в расчетах параметры представлены в табл. 1.

Заметим, что кинетические свойства, необходимые как в первом, так и во втором подходе, подгоночными параметрами в прямом смысле не являются. Тепловые эффекты реакций оцениваются на основе термодинамических данных. Энергии активаций либо оцениваются на основе независимых подходов, либо определяются экспериментально. Точность методов невысока, поэтому для данных требуется корректировка. Самой серьезной является проблема оценки предэкспоненциальных факторов в законах Аррениуса для скоростей реакций и коэффициентов диффузии, которые включают в себя то, что в подобных моделях явно не учитываются размер частиц, структура и форма поверхностей, детальная структура реагентов, наличие дефектов и т. п. Эти особенности, а также условия проведения эксперимента, не уточняемые в публикациях, существенно влияют на характерное время диффузии и реакций. Для согласования характерных времен в модели можно включать параметр согласования. Более подробно процедура оценки данных описана, например, в [24, 25].

Таблица 1 / Table 1

Значения параметров, принятые в расчетах
Parameter values used in calculations

Параметры подложки / Substrate Parameters	
Толщина подложки / Substrate thickness h_A , см	0,7
Толщина покрытия / Coating thickness h_B , см	0,1
Размер образца / Sample size L , см	5
Параметры процесса / Process Parameters	
Время / Time t , с	10
Температура начальная / Initial temperature T_0 , К	300
Параметры источника / Source Parameters	
Плотность мощности / Power density q_0 , Вт/см ³	1500...2500
Радиус / Radius a_x , см	0,1
Скорость / Velocity V_x , см/с	0,5

3. Результаты расчетов

В случае инертной задачи температура стационарного режима определяется мощностью внешнего источника (табл. 2). При учете химических процессов в величине температуры значительную роль играет тепловыделение химических реакций. В этом случае процесс превращения может идти самостоятельно и слабо зависит от плотности мощности источника тепла.

Таблица 2 / Table 2

Максимальная температура процесса для инертной задачи
Maximum process temperature for the inert problem

q_0 , Вт/см ³	1200	1500	2000	2500
T_{\max} , К	1183	1652	1932	1941

Распределение температуры по координате в разные моменты для модели с химическими превращениями показано на рис. 2. Видим, что при использовании любого подхода для выбранного набора параметров имеет место выход на квазистационарный режим, которому соответствует некоторое квазистационарное значение температуры. Перегиб на кривых связан с началом плавления.

При низком значении плотности мощности подвижного источника тепла численные значения температуры для двух моделей различаются значительно. При $q_0 = 1,5 \cdot 10^3$ Вт/см³ квазистационарные значения температуры близки, однако для кинетической модели имеется участок медленного изменения температуры, связанный с наличием конкурирующих стадий, которые явно отсутствуют в двухуровневой модели. Величины среднеинтегральных концентраций (по всей длине образца конечных размеров) различаются. Из рис. 3, а можно заметить, что количество Ti₃Al (и, как следствие, значения концентрации Ti) для формально кинетической и двухуровневой моделей отличаются значительно, в то время как концентрации TiAl, TiAl₃ Al для разных подходов близки. Это связано

как с неточными данными по формально кинетическим параметрам, так и с неопределенностью коэффициентов диффузии. Однако, используя некоторый произвол в выборе предэкспонентов (которые включают в себя все то, что явно не находит отражения в моделях) и принимая их за корректирующие множители, результаты можно согласовать более точно, чем это имеет место на рис. 3, а. Заметим, что для двухуровневой модели среднеинтегральные концентрации с учетом образования одной фазы TiAl_y и трех фаз (TiAl , Ti_3Al , TiAl_3) близки (рис. 3, б), что говорит о возможности замены трехфазной мезоячейки более простым вариантом.

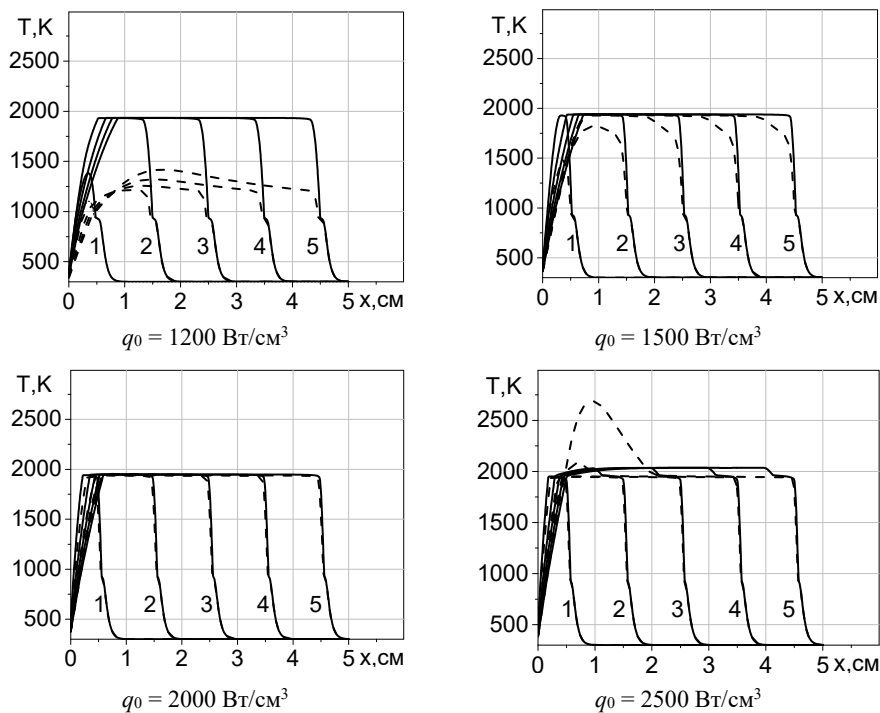


Рис. 2 – Распределение температуры по координате при разных значениях плотности мощности источника для двух вариантов описания кинетики фазообразования в моменты:

1 – $t = 1$ с; 2 – $t = 3$ с; 3 – $t = 5$ с; 4 – $t = 7$ с, 5 – $t = 9$ с. Пунктирные линии – формально-кинетический подход; сплошные линии – двухуровневая модель. Параметры модели представлены в табл. 1

Fig. 2 – Temperature distribution along the coordinate at different values of the source power density for two versions of the description phase formation kinetics at time points:

1 – $t = 1$ s; 2 – $t = 3$ s; 3 – $t = 5$ s; 4 – $t = 7$ s, 5 – $t = 9$ s. Dashed lines are a formal-kinetic approach; solid lines are a two-level model. The model parameters are presented in Table 1

Распределения концентраций фаз вдоль образца для разных моментов (рис. 4) также свидетельствуют о качественном соответствии моделей – имеется выход на квазистационарный режим, имеется область неоднородного распределения концентраций во фронте волны реакции, скорости самостоятельного распространения реакции одинаковы.

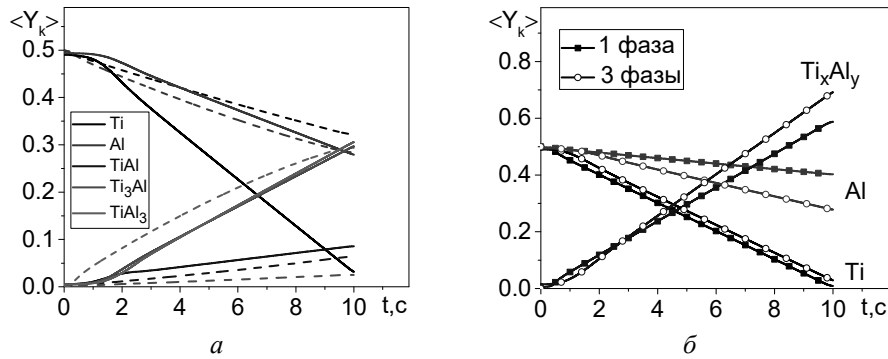


Рис. 3 – Среднеинтегральные массовые концентрации исходных элементов и образовавшихся фаз для формально-кинетического подхода (пунктирная линия) и двухуровневой модели (сплошные линии) при плотности мощности источника $q_0 = 1200 \text{ Вт/см}^3$ (а); для двухуровневой модели с учетом образования одной и трех фаз при плотности мощности источника $q_0 = 2000 \text{ Вт/см}^3$ (б)

Fig. 3 – Average integral mass concentrations of initial elements and formed phases for formal-kinetic approach (dashed line) and two-level model (solid lines) at source power density $q_0 = 1200 \text{ W/cm}^3$ (a); for a two-level model, taking into account the formation of one and three phases at a source power density $q_0 = \text{W/cm}^3$ (b)

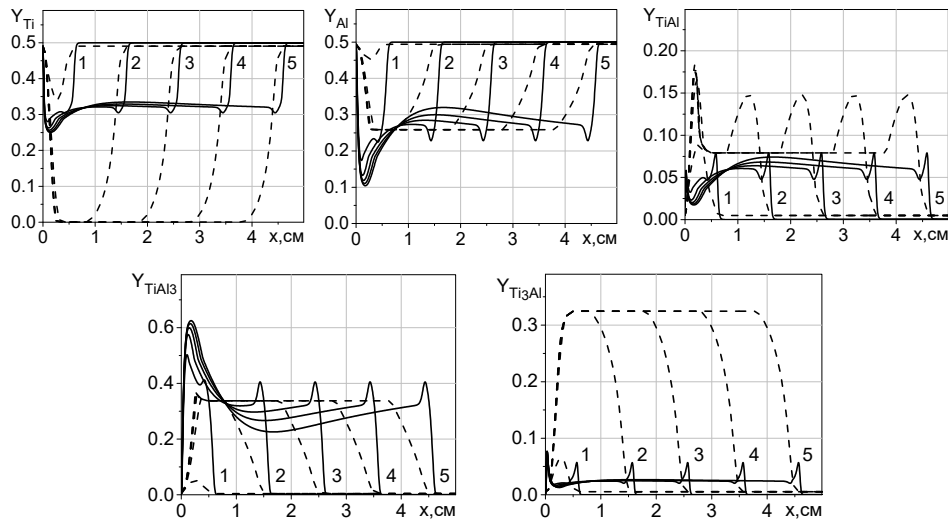


Рис. 4. – Распределение массовых концентраций исходных веществ и образовавшихся соединений при значении плотности мощности потока $q_0 = 1200 \text{ Вт/см}^3$ в моменты: 1 – $t = 1 \text{ с}$; 2 – $t = 3 \text{ с}$; 3 – $t = 5 \text{ с}$; 4 – $t = 7 \text{ с}$; 5 – $t = 9 \text{ с}$. Пунктирные линии – двухуровневая модель с тремя фазами; сплошные линии – формально-кинетический подход

Fig. 4 – Distribution of mass concentrations of the initial substances and the formed compounds at the value of the flux power density $q_0 = 1200 \text{ W/cm}^3$ at the time points:

1 – $t = 1 \text{ s}$; 2 – $t = 3 \text{ s}$; 3 – $t = 5 \text{ s}$; 4 – $t = 7 \text{ s}$; 5 – $t = 9 \text{ s}$. Dashed lines are a two-level model with three phases; solid lines are a formal kinetic approach

Заключение

Таким образом, в работе на примере системы Ti-Al осуществлено сравнение двух популярных подходов к описанию кинетики превращения. Показано, что формально-кинетический подход и двухуровневый подход с введением представления о реакционных ячейках эквивалентны. Неопределенность кинетических параметров в любом случае может быть компенсирована за счет перехода к моделям с редуцированной кинетикой или с глобальной реакцией (что используется в классической литературе) или к упрощенной условной реакционной ячейке. Построение двухуровневой модели сопряжено с увеличением размерности задачи. На настоящий момент более корректным представляется формально-кинетический подход.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu W., DuPont J.N.** Fabrication of carbide-particle-reinforced titanium aluminide-matrix composites by laser-engineered net shaping // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2004. – Vol. 35. – P. 1133–1140. – DOI: 10.1007/s11661-004-1016-5.
2. **Pimenova N.V., Starr T.L.** Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method // *Electrochimica Acta.* – 2006. – Vol. 51. – P. 2042–2049.
3. Surface Laser Sintering of exothermic powder compositions / I.V. Shishkovsky, V.I. Scherbakov, Y.G. Morozov, M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2008. – Vol. 91. – P. 427–436. – DOI: 10.1007/s10973-007-8353-8.
4. **Kattner U.R., Lin J.C., Chang Y.A.** Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system // *Metallurgical Transactions A.* – 1992. – Vol. 23 (8). – P. 2081–2090.
5. **Naplocha K., Granat K.** Reaction synthesis and microstructure of Al-Ti preform for composite reinforcing // *Archives of Foundry Engineering.* – 2008. – Vol. 8 (1). – P. 227–232.
6. **Гуревич Л.М.** Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия // *Известия ВолГТУ.* – 2013. – № 6. – С. 6–13.
7. **Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В.** Особенности взаимодействия жидкого титаном при формировании композиционных материалов // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение.* – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 42–47. – DOI: 10.15593/2224-9877/2020.4.06.
8. **Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л.** Исследование условий интерметаллидов при селективном лазерном спекании порошковых композиций // *Физика горения и взрыва.* – 1999. – Vol. 35, № 2. – P. 59–64.
9. Исследование условий селективного лазерного спекания в порошковой системе Al-Ti / Ю.Г. Морозов, С.А. Нефедов, А.И. Панин, А.Л. Петров, И.В. Шишковский // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2002. – Т. 66, № 8. – С. 1156–1158.
10. **Shishkovsky I., Morozov Yu., Smurov I.** Nanostructural self-organization under selective laser sintering of exothermic powder mixtures // *Applied Surface Science.* – 2009. – Vol. 255 (10). – P. 5565–5568.
11. Microstructural evolution during self-propagating high-temperature synthesis of Ti-Al system / Y. Ma, Q. Fan, J. Zhang, J. Shi, G. Xiao, M. Gu // *Journal of Wuhan University of Technology. Materials science edition.* – 2008. – Vol. 23. – P. 381–385. – DOI: 10.1007/s11595-007-3281-6.
12. Multilayered Ti-Al intermetallic sheets fabricated by cold rolling and annealing of titanium and aluminum foils / Y. Sun, Y. Zhao, D. Zhang, C. Liu, H. Diao, C. Ma // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2011. – Vol. 21 (8). – P. 1722–1727. – DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60921-7.
13. Формирование диффузионной зоны на границе раздела алюминий/титан / С.В. Макаров, М.Г. Олимов, В.А. Плотников, Ю.А. Орлова, Е.Е. Евтушенко, А.А. Шуткин // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2017. – Т. 14, № 4. – С. 475–479.

14. Кошелев К.Б. Исследование процессов структурообразования и саморазогрева в бинарной порошковой смеси Ti-Al в режиме статического теплового взрыва на основе диаграммы состояния // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312, № 2. – С. 44–47.
15. Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Кошелев К.Б. Математическая модель процессов фазообразования в бинарной порошковой смеси Ti-Al в режиме неадиабатического теплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 52–57.
16. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Связанная модель спекания порошков системы Ti-TiAl₃ // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 2. – С. 96–101.
17. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Математическое моделирование объемных изменений в процессе спекания порошков системы Ti-Al // Физическая мезомеханика. – 2008. – Т. 11, № 6. – С. 95–101.
18. Sorokova S.N., Knyazeva A.G. Simulation of Coating phase structure formation in solid phase synthesis assisted by electron-beam treatment // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – Vol. 42 (4). – P. 443–451.
19. Shishkovsky I.V. Laser-controlled intermetallics synthesis during surface cladding // Laser Surface Engineering. – Woodhead Publishing, 2015. – Ch. 11. – P. 237–286. – DOI: 10.1016/B978-1-78242-074-3.00011-8.
20. Knyazeva A.G., Anisimova M.A. Two-level model of composite synthesis on a substrate from a powder mixture of TiO₂ and Al. 1. Model description and simple examples // Nanoscience and Technology: An International Journal. – 2023. – Vol. 14 (3). – P. 73–102.
21. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2017. – Vol. 26 (3). – P. 145–165. – DOI: 10.3103/S1061386217030049.
22. Анисимова М.А., Князева А.Г. Оценка напряжений и деформаций в процессе формирования переходного слоя между частицей и матрицей // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2020. – № 63. – С. 60–71. – DOI: 10.17223/19988621/63/6.
23. Knyazeva A., Kryukova O. Modeling of multiphase composite synthesis on substrate taking into account the staging of chemical reactions // Applied Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 4 (1). – P. 9–24.
24. Knyazeva A.G., Kryukova O.N. Modeling Ti-Al-C-composite synthesis on a substrate under control of electron beam // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 531. – P. 125349. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125349.

MODELING OF CONTROLLED SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOSITE WITH DIFFERENT DESCRIBING PHASE FORMATION KINETICS METHODS

Knyazeva A.G., Anisimova M.A., Chumakov Yu.A.

Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, Russia

Currently, multilevel (multilevel), multiscale (multiscale) and multiphysical (multi-physical) approaches to modeling the synthesis of new materials are of great interest. The purpose of this work is to compare two modeling approaches to the synthesis of coatings from Ti and Al powders on a substrate under the condition that the process is controlled by a moving heat source. The first approach consists in a formal description of the reactions sequence based on formal kinetics. The result is the composite coating composition depending on the parameters of the movable heat source. The second way of describing phase formation leads to a two-level model, in which the separation by description levels is associated with the separation of physical processes. The macrolevel problem includes the thermal part. The problem at the meso level gives the phase composition at each point of the macrosample and is solved in the quasi-stationary approximation. Based on the solution of the problem in each reaction cell, the distribution of aluminum and titanium concentrations, the phase boundaries position and the volume fractions of all phases in the cells at an arbitrary point in time, corresponding to the volume fractions of the phases at each point of the

macrosample, are found. The resulting volume fractions of the phases are converted into mass concentrations of intermetallic compounds for comparison with the model of the first type. It is shown that both approaches lead to close values of the average integral concentrations of the phases. However, the dynamics of phase formation can differ significantly.

Keywords: controlled synthesis, multilevel simulation, chemical heat release, mesocell, kinetic model.

DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-32-45

REFERENCES

1. Liu W., DuPont J.N. Fabrication of carbide-particle-reinforced titanium aluminide-matrix composites by laser-engineered net shaping. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, pp. 1133–1140. DOI: 10.1007/s11661-004-1016-5.
2. Pimenova N.V., Starr T.L. Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, pp. 2042–2049.
3. Shishkovsky I.V., Scherbakov V.I., Morozov Y.G., Kuznetsov M.V., Parkin I.P. Surface Laser Sintering of exothermic powder compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 91, pp. 427–436. DOI: 10.1007/s10973-007-8353-8.
4. Kattner U.R., Lin J.C., Chang Y.A. Thermodynamic assessment and calculation of the Ti-Al system. *Metallurgical Transactions A*, 1992, vol. 23 (8), pp. 2081–2090.
5. Naplocha K., Granat K. Reaction synthesis and microstructure of Al-Ti preform for composite reinforcing. *Archives of Foundry Engineering*, 2008, vol. 8 (1), pp. 227–232.
6. Gurevich L.M. Mekhanizmy strukturoobrazovaniya pri vzaimodeistvii titana s rasplavom aluminia [Mechanisms of structure formation in the interaction of titanium with aluminum melt]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestia of Volgograd State Technical University*, 2013, no. 6, pp. 6–13.
7. Kovtunov A.I., Khokhlov Yu.Yu., Myamin S.V. Osobennosti vzaimodeistviya zhidkogo al'yuminiya s titanom pri formirovanii kompozitsionnykh materialov [Features of interaction between liquid aluminum and titanium in the formation of composite materials]. *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye = Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 42–47. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.2.06.
8. Shishkovskii I.V., Makarenko A.G., Petrov A.L. Conditions for SHS of intermetallic compounds with selective laser sintering of powdered compositions. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1999, vol. 35 (2), pp. 166–170. Translated from *Fizika goreniya i vzryva*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 59–64.
9. Morozov Y.G., Nefedov S.A., Panin A.S., Petrov A.L., Shishkovsky I.V. Conditions of selective laser sintering in Al-Ti powdered system. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2002, vol. 66, no. 8, pp. 1156–1158. (In Russian).
10. Shishkovsky I., Morozov Yu., Smurov I. Nanostructural self-organization under selective laser sintering of exothermic powder mixtures. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255 (10), pp. 5565–5568.
11. Ma Y., Fan Q., Zhang J., Shi J., Xiao G., Gu M. Microstructural evolution during self-propagating high-temperature synthesis of Ti-Al system. *Journal of Wuhan University of Technology. Materials science edition*, 2008, vol. 23, pp. 381–385. DOI: 10.1007/s11595-007-3281-6.
12. Sun Y., Zhao Y., Zhang D., Liu C., Diao H., Ma C. Multilayered Ti-Al intermetallic sheets fabricated by cold rolling and annealing of titanium and aluminum foils. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21 (8), pp. 1722–1727. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60921-7.
13. Makarov S.V., Olimov M.G., Plotnikov V.A., Orlova Yu.A., Evtushenko E.E., Shutkin A.A. Formirovaniye diffuzionnoi zony na granitse razdela alyuminiy/titan [Formation of the diffusion zone at the aluminum/titanium interface]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Basic Problems of Material Science*, 2017, vol. 14, no. 4, pp. 475–479.
14. Koshelev K.B. Issledovanie protsessov strukturoobrazovaniya i samorazogreva v binarnoi poroshkovoi smesi Ti-Al v rezhime staticheskogo teplovogo vzryva na osnove diagrammy

- sostoyaniya [Studying the process of structure formation and self-heating in binary powder mixture Ti-Al in the mode of static thermal explosion on the basis of state diagram]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* = *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 312, no. 2, pp. 44–47.
15. Evstigneev V.V., Filimonov V.Yu., Koshelev K.B. Mathematical model of phase-formation processes in a binary mixture of Ti and Al powders in the regime of a nonadiabatic thermal explosion. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2007, vol. 43 (2), pp. 170–175. Translated from *Fizika goreniya i vzryva*, 2007, vol. 43, no. 2, pp. 52–57.
 16. Sorokova S.N., Knyazeva A.G. Svyazannaya model' spekaniya poroshkov sistemy Ti-TiAl₃ [Coupled model of sintering powders of the system Ti-TiAl₃]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* = *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 2, pp. 96–101.
 17. Sorokova S.N., Knyazeva A.G. Matematicheskoe modelirovanie ob"emnykh izmenenii v pro-tsesse spekaniya poroshkov sistemy Ti-Al [Mathematic simulation of bulk changes during sintering of Ti-Al powders]. *Fizicheskaya mezomekhanika* = *Physical Mesomechanics*, 2008, vol. 11, no. 6, pp. 95–101.
 18. Sorokova S.N., Knyazeva A.G. Simulation of coating phase structure formation in solid phase synthesis assisted by electron-beam treatment. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2008, vol. 42 (4), pp. 443–451.
 19. Shishkovsky I.V. Laser-controlled intermetallics synthesis during surface cladding. *Laser Surface Engineering*. Woodhead Publishing, 2015, ch. 11, pp. 237–286. DOI: 10.1016/B978-1-78242-074-3.00011-8.
 20. Knyazeva A.G., Anisimova M.A. Two-level model of composite synthesis on a substrate from a powder mixture of TiO₂ and Al. 1. Model description and simple examples. *Nanoscience and Technology: An International Journal*, 2023, vol. 14 (3), pp. 73–102.
 21. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, vol. 26 (3), pp. 145–165. DOI: 10.3103/S1061386217030049.
 22. Anisimova M.A., Knyazeva A.G. Otsenka napryazhenii i deformatsii v protsesse formirovaniya perekhodnogo sloya mezhdu chastitsei i matritsei [Evaluation of the stress and strain during transition layer formation between a particle and a matrix]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* = *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*, 2020, no. 63, pp. 60–71. DOI: 10.17223/19988621/63/6.
 23. Knyazeva A., Kryukova O. Modeling of multiphase composite synthesis on substrate taking into account the staging of chemical reactions. *Applied Solid State Chemistry*, 2019, vol. 4 (1), pp. 9–24.
 24. Knyazeva A.G., Kryukova O.N. Modeling Ti-Al-C-composite synthesis on a substrate under control of electron beam. *Journal of Crystal Growth*, 2020, vol. 531, p. 125349. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125349.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Князева Анна Георгиевна – родилась в 1962 году, д-р физ.-мат. наук, проф., главный научный сотрудник, лаборатория нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Область научных интересов: моделирование, физико-химические превращения, модели деформируемых сред, неравновесная термодинамика, тепломассообмен, горение, технологические процессы. Опубликовано 410 научных работ. (Адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4. E-mail: anna-knyazeva@mail.ru).

Knyazeva Anna Georgievna (b. 1962) – Doctor of Sciences (Phys. & Math.), professor, lead researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS). Her research interests are currently focused on modeling, physical-chemical conversion, models of deformable media,

irreversible thermodynamics, heat and mass transfer, combustion, and technology processes. She is the author of 410 scientific papers. (Address: 2/4, Akademicheskii Av., Tomsk, 634055, Russia. E-mail: anna-knyazeva@mail.ru).



Анисимова Мария Александровна – родилась в 1988 году, канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, лаборатория нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Область научных интересов: математическое моделирование химических и тепловых процессов в композиционных материалах. Опубликовано 31 научная работа. (Адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4. E-mail: anisimova_mawa@mail.ru).

Anisimova Maria Alexandrovna (b. 1988) – Candidate of Sciences (Phys. & Math.), junior researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS). Her research interests are currently focused on mathematical modeling of chemical and thermal processes in composite materials. She is the author of 31 scientific papers. (Address: 2/4, Akademicheskii Av., Tomsk, 634055, Russia. E-mail: anisimova_mawa@mail.ru).

Чумаков Юрий Александрович – родился в 1984 году, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, лаборатория нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Область научных интересов: математическое моделирование, программирование. Опубликовано 100 научных работ. (Адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4. E-mail: chya@ispms.ru).

Chumakov Yury Alexandrovich (b. 1984) – Candidate of Sciences (Phys. & Math.), researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS). His research interests are currently focused on mathematical modeling and programming. He is the author of 100 scientific papers. (Address: 2/4, Akademicheskii Av., Tomsk, 634055, Russia. E-mail: chya@ispms.ru).

Статья поступила 21 августа 2023 г.

Received August, 21, 2023

To Reference:

Knyazeva A.G., Anisimova M.A., Chumakov Yu.A. Modelirovanie upravlyаемого sinteza intermetallidnogo kompozita s raznymi sposobami opisaniya kinetiki fazoobrazovaniya [Modeling of controlled synthesis of intermetallic composite with different describing phase formation kinetics methods]. *Doklady Akademii nauk vysshej shkoly Rossiiskoi Federatsii = Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2023, no. 3 (60), pp. 32–45. DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-32-45.