Караулова, А.Ю. Влияние вида кинетических функций на закономерности превращения в тонком слое, расположенном на подложке, в условиях управления подвижным источником тепла / А.Ю. Караулова, А.Г. Князева. – DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.03 // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2024. – № 6. – С. 25–37.

Perm Polytech Style: Karaulova A.Y., Knyazeva A.G. Influence of the type of kinetic functions on conversion in a thin layer placed on a substrate under the control of a moving heat source. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2024, no. 6, pp. 25-37. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.03

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 6, 2024
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.03
УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ВИДА КИНЕТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ, РАСПОЛОЖЕННОМ НА ПОДЛОЖКЕ, В УСЛОВИЯХ УПРАВЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТЕПЛА

А.Ю. Караулова[1], А.Г.Князева[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Российская Федерация

О СТАТЬЕ

Получена: 01 октября 2024 г.
Одобрена: 21 ноября 2024 г.
Принята к публикации:
16 декабря 2024 г.

Ключевые слова:

синтез покрытия на подложке, подвижный источник тепла, твердофазная реакция, редуцированная модель, степень превращения, кинетическая функция, численное исследование, квазистационарный режим.

АННОТАЦИЯ

Современные комбинированные лазерные технологии предполагают сочетание возможностей поверхностной обработки с синтезом материала. В этом случае предварительные оценки температуры только на основе теплофизических моделей представляются необоснованными. Требуется учет химических реакций, которые могут протекать как в твердой, так и в жидкой фазах. Для этого в работе сделан краткий обзор особенностей реакций с участием твердых веществ и видов кинетических функций, которые применяются для обработки эксперимента в химии и химической кинетике. Разнообразие возможных вариантов кинетических функций предоставляет широкие возможности для анализа экспериментов, что способствует более глубокому пониманию происходящих процессов. Далее на основе одномерной редуцированной модели с суммарной химической реакцией и с учетом накопления жидкой фазы показано, что вид кинетической функции, которая отражает механизм реакции на микроуровне, влияет как на максимальную температуру, так и на степень завершенности реакции. Редуцированные модели позволяют нам более эффективно исследовать каждый изучаемый фактор, что впоследствии может быть полезно для оптимизации технологических процессов. Для системы Al+TiO_2 представлены зависимости характеристик квазистационарной стадии от параметров, отражающих роль условий синтеза. В этой системе превращения можно описать двумя суммарными реакциями: первая дает упрочняющую фазу, вторая приводит к изменению состава матрицы. Зависимость максимальной температуры от плотности мощности источника тепла оказываются линейными. После обработки покрытие содержит как продукты реакций, так и исходные вещества. Конкретный состав определяется условиями обработки.

© **Караулова Анна Юрьевна** – студент физико-технического факультета, e-mail: aka1009202@gmail.com.
Князева Анна Георгиевна – д. ф.-м. н., проф., гл. науч. сотр. e-mail: anna-knyazeva@mail.ru.

Anna Yu. Karaulova – student of the Faculty of Physics and Technology, e-mail: aka1009202@gmail.com.
Anna G. Knyazeva – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Principal Researcher, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru.

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

INFLUENCE OF THE TYPE OF KINETIC FUNCTIONS ON CONVERSION IN A THIN LAYER PLACED ON A SUBSTRATE UNDER THE CONTROL OF A MOVING HEAT SOURCE

A.Y. Karaulova[1], A.G. Knyazeva[2]

[1]National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation
[2]Institute of Physics of Strength and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 01 October 2024
Approved: 21 November 2024
Accepted for publication:
16 December 2024

Keywords:

coating synthesis on substrate, mobile heat source, solid-phase reaction, reduced model, degree of transformation, kinetic function, numerical study, quasi-stationary regime.

ABSTRACT

Advanced combined laser technologies assume a conjunction of surface treatment capabilities with material synthesis. In this case, preliminary temperature estimations based only on thermophysical models are unreasonable. It is necessary to consider chemical reactions that can take place both in solid and liquid phases. For this purpose, we present a brief review of reactions involving solids and types of kinetic functions that are used to process experiments in chemistry and chemical kinetics. A variety of kinetic functions provides a wide range of possibilities for analyzing experiments, which contributes to a deeper understanding of the processes involved. Further, on the basis of a one-dimensional reduced model with a total chemical reaction and taking into account the accumulation of the liquid phase, we show that the type of kinetic function, which reflects the reaction mechanism at the microlevel, affects both the maximum temperature and the degree of the reaction's completion. Reduced models allow us to investigate each factor under study more effectively, which can subsequently be useful for the process optimizations. For the Al+TiO_2 system, we present dependences of characteristics of the quasi-stationary stage on parameters reflecting the role of the synthesis conditions. In this system, the transformations can be described with two total reactions: the first gives the hardening phase, the second leads to a change in the matrix composition. The dependence of the maximum temperature on the power density of the heat source appears to be linear. After processing, the coating contains both reaction products and initial substances. The specific composition is determined by the processing conditions.

Введение

При получении новых материалов в современных технологиях важную роль играют физико-химические превращения, следствием которых и являются новые состав, структура и свойства [1; 2]. Особое внимание в последние десятилетия уделяется процессам, которые происходят в твердом состоянии. Это объясняется тем, что в некоторых случаях именно твердофазные реакции являются наиболее эффективным способом для получения новых веществ и материалов. В некоторых случаях только процессы в твердом состоянии могут преобразовать вещество в форму, которая отвечает заданным требованиям, то есть позволяют создать материал с необходимыми свойствами, к примеру, изготовить кристаллы с определенной концентрацией нужных дефектов [3]. К современным и развивающимся классическим технологиям, в которых важную роль играют химические реакции, можно отнести спекание в твердой и жидкой фазах [4], управляемый синтез покрытий [5], синтез композитов [6], создание материалов и изделий в 3D-технологиях [7; 8] и др.

В твердых телах механизмы и динамика физико-химических процессов отличаются от тех, которые наблюдаются в жидкостях или газах [2; 9], в частности, из-за значительно меньшей скорости диффузии, которая в твердых материалах на порядки ниже [10]. Это замедление приводит к тому, что концентрация веществ в системе не успевает выравниваться, что вызывает пространственную локализацию протекающих процессов [2; 11]. Локализация процессов влияет на кинетику реакции, где важную роль играют как удельная скорость процесса (или коэффициент диффузии), так и геометрия реакционной области. Эти характеристики, зависящие от геометрии, называются топохимическими [12; 13]. Кроме того, поскольку реакции происходят в определенных пространственных зонах, их скорость может зависеть как от процессов на границе раздела фаз (реакционный контроль), так и от скорости переноса реагентов к этой границе или удаления продуктов реакции (диффузионный контроль) [9; 11]. Любая твердофазная реакция совершается в виде существенно большего набора промежуточных состояний (которые энергетически мало отличаются друг от друга, по сравнению с реакциями в газовой и жидкой фазах) [14]. В простых системах, к которым применимы определенные модельные предположения, можно экспериментально выявить эти режимы по характеру зависимости степени превращения от времени.

Первые попытки разработать достоверные модели кинетики твердого тела относятся к концу 1920-х гг. (G. Tamman, G. Yander, S. Roginsky и др.). Дальнейшие исследования привели к разработке более полных кинетических моделей [15], учитывающих различные механизмы реакции на микроуровне [16–19].

В кинетике химических реакций в твердых телах потеря массы твердого вещества-реагента выражается в так называемой степени превращения (Y), которая изменяется в диапазоне от 0 до 1 и определяется как [18]

$$Y = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}, \quad (1)$$

где m_0 – начальный вес образца, m_t – вес образца в момент времени t, а m_∞ – конечный вес образца. Однако если вес образца в ходе реакции не изменяется, степень превращения можно ввести иным способом. Положим, M_A и M_P – текущие массы реагентов и продуктов реакции, так что

$$M_A + M_P = M = \text{const}$$

и

$$\frac{M_A}{M} + \frac{M_P}{M} = C_A + C_P = 1.$$

Величину

$$Y = C_P = 1 - C_A$$

тоже можем назвать степенью превращения или долей продукта реакции.

Заметим, что подобное понятие можно ввести и в рамках термодинамики необратимых процессов [20]. Для простой реакции вида

$$\nu_A A \to \nu_P P \quad (2)$$

ее скорость Φ может быть выражена через изменение числа частиц любого сорта – реагентов n_A или продуктов n_B:

$$\Phi = \frac{1}{\nu_A}\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_P}\frac{dn_P}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dY}{dt},$$

где $\xi \equiv Y$ – координата реакции, степень полноты реакции или степень превращения; ν_A и ν_B – стехиометрические коэффициенты.

Скорость твердофазной реакции Φ в химии твердого тела представляет собой изменение во времени степени превращения вещества и пропорциональна произведению константы скорости *k(T)* на дифференциальную скорость реакции φ*(Y)*:

$$\frac{dY}{dt} = \Phi = k(T)\varphi(Y). \quad (3)$$

Константа скорости обычно подчиняется закону Аррениуса

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где k_0 – предэкспонент, E – энергия активации химической реакции, φ – кинетическая функция, R – газовая постоянная. То есть, в неизотермических условиях это уже не константа, а функция температуры.

Дифференциальная скорость реакции – кинетическая функция – φ(Y) является функцией степени превращения, и ее форма зависит от основного механизма твердофазной реакции на микроуровне. Полноправными стадиями реакций с участием твердых веществ являются зарождение и рост малой доли продукта в местах несовершенств (нуклеация); диффузия, механизмы которой могут быть разнообразными (объемная и поверхностная, по границам зерен и фаз, по механизмам внедрения и замещения) и зависят от наличия дефектов; геометрические особенности, приводящие к преимущественному росту продукта в разных направлениях, и т.д. [12; 13].

Интегрируя уравнение (2) при T = const по времени, можно получить так называемую интегральную форму скорости реакции $g(Y)$:

$$\overbrace{\int_0^t \frac{1}{\varphi(Y)}\frac{dY}{dt}dt}^{g(Y)} = \overbrace{k_0 \exp(\frac{-E}{RT})}^{k}\int_0^t dt \to g(Y) = kt. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены наиболее часто используемые модели, учитывающие различные механизмы реакции. Первый столбец таблицы включает названия моделей.

Все используемые здесь модели делятся на четыре семейства, а именно: модели зарождения, геометрического сжатия, диффузии и модели порядка реакции. Таким образом, в таблице мы можем найти каждое семейство (выделено курсивом) и под ними соответствующие модели. Названия моделей, приведенные в таблице, представлены в виде буквы, присоединенной к целому числу (например A2). Буква отражает тип модели, а целое число связано с механизмом реакции, рассматриваемым в каждом конкретном случае.

В частности, символы P, A, R, D, F означают закон мощности, закон Аврами – Ерофеева, изменение объема смеси, диффузию и реакцию-порядок соответственно. Подробные сведения обо всех используемых здесь моделях, механизмах реакций и выводах каждой модели, представленных в таблице, можно найти в литературе [12; 13; 21–25]. Кроме того, на втором и третьем столбце таблицы приведены формы так называемых дифференциальных и интегральных скоростей реакций соответственно для различных моделей.

В [26] предложено обобщенное уравнение, которое в наших переменных имеет вид

$$\frac{dY}{dt} = k\left[(1-Y)^q\right]^\beta \left\{\left[1-(1-Y)^{1-q}\right]\Big/(1-q)\right\}^\gamma,$$

где q, β и γ – характеристические параметры для каждого конкретного механизма реакции.

Таблица 1

Набор различных моделей твердофазных реакций и их скорости, представленные в дифференциальной и интегральной формах

Table 1

Set of different models of solid-phase reactions and their rates represented in differential and integral forms

Модели	Дифференциальная форма $\varphi(Y)=\frac{1}{k}\frac{dY}{dt}$	Интегральная форма $g(Y)=kt$
Модели нуклеации		
Степенной закон (P2)	$2Y^{1/2}$	$Y^{1/2}$
Степенной закон (P3)	$3Y^{2/3}$	$Y^{1/3}$
Степенной закон (P4)	$4Y^{3/4}$	$Y^{1/4}$
Аварами – Ерофеева (A2)	$2(1-Y)[-\ln(1-Y)]^{1/2}$	$[-\ln(1-Y)]^{1/2}$
Аварами – Ерофеева (A3)	$3(1-Y)[-\ln(1-Y)]^{2/3}$	$[-\ln(1-Y)]^{1/3}$
Аварами – Ерофеева (A4)	$4(1-Y)[-\ln(1-Y)]^{3/4}$	$[-\ln(1-Y)]^{1/4}$
Проут – Томпкинса (B1)	$Y(1-Y)$	$\ln[Y/(1-Y)]+c^Y$
Модели геометрического сужения		
Сокращающаяся область(R2)	$2(1-Y)^{1/2}$	$1-(1-Y)^{1/2}$
Сокращающийся объем(R3)	$3(1-Y)^{2/3}$	$1-(1-Y)^{1/3}$
Модели диффузии		
1-D диффузия (D1)	$1/(2Y)$	Y^2
2-D диффузия (D2)	$-[1/\ln(1-Y)]$	$((1-Y)\ln(1-Y))+Y$
3-D диффузия-Яндера (D3)	$[3(1-Y)^{2/3}]/[2(1-(1-Y)^{1/3})]$	$(1-(1-Y)^{1/3})^2$
Гистлинга – Браунштейна(D4)	$3/[2((1-Y)^{-1/3}-1)]$	$1-(2/3)Y-(1-Y)^{2/3}$
Модели порядка реакции		
Нулевого порядка(F0/R1)	1	Y
Первого порядка (F1)	$(1-Y)$	$-\ln(1-Y)$
Второго порядка (F2)	$(1-Y)^2$	$[1/(1-Y)]-1$
Третьего порядка (F3)	$(1-Y)^3$	$(1/2)[(1-Y)^{-2}-1]$

В макрокинетике [27; 28] при описании синтеза новых материалов в режиме послойного горения или теплового взрыва, при синтезе в растворах [29] и в условиях экструзии [30] используется подобный подход к описанию кинетики реакций. Однако имеются и более «продвинутые» модели. Например, для учета торможения реакции слоем твердофазного продукта на основе решения специальных задач используются кинетические законы, включающие параметры торможения [31, 32]. Так, если продукт реакции и реагенты (или хотя бы один из реагентов) не плавятся, химическое взаимодействие осуществляется путем диффузии реагентов через слой образовавшегося продукта, который разделяет реагенты и препятствует дальнейшему протеканию реакции. Полного смешения реагентов не происходит, и реакция носит существенно гетерогенный характер. Вид кинетической функции в таких системах определяется механизмом переноса реагентов и структурой нарастающего слоя продуктов, что отражает кинетическая функция вида

$$\varphi_D(T,Y)=e^{-mY}Y^{-n}, \qquad (6)$$

где m,n – параметры торможения.

Наиболее распространены следующие законы:

$m=0$ $n=0$ – линейный,

$m=0$ $n=1$ – параболический,

$m=0$ $n=2$ – кубический,

$m>0$ $n=0$ – экспоненциальный.

Если механизм реакции нельзя свести к единственной суммарной реакции (2), то можно использовать и классические представления химической кинетики о параллельных, последовательных, конкурирующих реакциях и др. [33]. Например, реакцию, протекающую в две последовательные стадии, можно представить так:

$$A\rightarrow B\rightarrow P,$$

где B – промежуточный продукт первой реакции и реагент для второй реакции. В этом случае понятия концентрации и степени превращения не тождественны. Систему кинетических уравнений можно записать как относительно концентраций веществ, определенных аналогично предыдущему $C_A+C_B+C_P=1$, так и относительно координат первой и второй стадий. Для первого варианта имеем систему кинетических уравнений

$$\frac{dC_B}{dt}=\Phi_1-\Phi_2\equiv k_1(T)C_A-k_2(T)C_B,$$

$$\frac{dC_P}{dt}=\Phi_2\equiv k_2(T)C_B,$$

а $C_A=1-C_B-C_P$.

Заметим, что классический формально-кинетический подход к описанию кинетики реакций, учитывающий параллельные и последовательные стадии, может быть вполне модифицирован за счет учета торможения реакций слоем продукта [34; 35]. Тогда для последова-

тельной реакции с неплавящимся конечным продуктом P

$$\Phi_2\left(T, C_B, C_P\right) = k_2 C_B e^{-mC_P} C_P^{-n}.$$

Обзор двухуровневых моделей, в которых явно учитываются особенности диффузионно-контролируемых реакций, представлен в [36]. К сожалению, для большинства твердофазных реакций такой подход пока остается весьма условным.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния вида кинетического закона на термокинетические закономерности синтеза покрытия на подложке.

Постановка задачи

Математическая модель процесса лазерного синтеза покрытия на подложке [37; 38] в одномерном приближении и без учета сопутствующих синтезу механических процессов включает уравнение теплопроводности, осредненное по толщине пластины с подложкой, и уравнения кинетики, соответствующие выбранной модели. В настоящем исследовании изменение пористости и толщины порошкового слоя, а также зависимость свойств от температуры и состава не учитываются. Одномерная постановка задачи корректна при условии сканирования луча с высокой частотой по всей ширине пластины.

Уравнение теплопроводности имеет вид

$$U\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(W\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{W_{ext} + h_B W_{ch} - H\left(T\right)}{h_A + h_B}, \qquad (7)$$

где

$$W = \lambda_A \frac{h_A}{h_A + h_B} + \lambda_B \frac{h_B}{h_A + h_B}, \qquad (8)$$

$$U = c_A \rho_A \frac{h_A}{h_A + h_B} + c_B \rho_B \frac{h_B}{h_A + h_B} \qquad (9)$$

– эффективные теплофизические свойства; (коэффициент теплопроводности и объемная теплоемкость);

$$W_{ext} = q_0\left(1 - f\right)\exp\left(-\left(\frac{x - x_0 - Vt}{R_0}\right)^2\right) \qquad (10)$$

– источник тепла, соответствующий внешнему нагреву;

$$H\left(T\right) = \sigma\varepsilon_0\left(T^4 - T_e^4\right) + \alpha_{eff}\left(T - T_e\right) \qquad (11)$$

– потери тепла излучением (первое слагаемое) и конвекцией (второе слагаемое).

Здесь T – температура, t – время; x – пространственная координата: λ_k, c_k, ρ_k – коэффициенты теплопроводности, плотности и теплоёмкости материалов; h_k – толщины слоев; индексы $k=A$ и $k=B$ соответствуют подложке и покрытию; x_0 – начальное положение источника; R_0 – эффективный радиус луча лазера; V – скорость его движения вдоль оси OX; f – коэффициент отражения; q_0 – эффективная плотность мощности источника тепла; T_e – температура окружающей среды; σ – постоянная Больцмана; ε – эффективная степень черноты поверхности; T_W – температура объектов (стенок камеры), с которыми идет обмен излучением; α_{eff} – эффективный коэффициент теплообмена.

В случае простейшей суммарной реакции типа «реагент – продукт» для описания кинетики требуется одно уравнение вида (3). В этом случае в (7)

$$W_{ch} = Q_{ch}\frac{dY}{dt}. \qquad (12)$$

Замыкают задачу граничные и начальные условия

$$x = 0:\ W\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\alpha_A h_A + \alpha_B h_B}{h_A + h_B}\left(T - T_e\right) + \\ + \sigma\frac{\varepsilon_A h_A + \varepsilon_B h_B}{h_A + h_B}\left(T^4 - T_0^4\right); \qquad (13)$$

$$x \to \infty:\ \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \qquad (14)$$

$$t = 0:\ T = T_0. \qquad (15)$$

Для описания плавления, если его необходимо учитывать, вводим интервал температур плавления $T_s - T_L$ и η_L – долю жидкой фазы.

В этом интервале доля жидкой фазы изменяется по заданному закону:

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

$$\eta_L = \left(\frac{T - T_s}{T_L - T_s}\right)^2, T_s < T \le T_L$$

или

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

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

Тогда

$$c_B\rho_B = \left[c_B\rho_B\right]_0\left(1 - \eta_L\right) + \rho_{B0}L\left(\frac{\partial\eta_L}{\partial T}\right)_{Y_k}\eta_L,$$

где L – эффективная теплота плавления (Дж/кг).

Для исследования выберем несколько простых вариантов.

В простейшем случае имеем реакцию первого порядка по реагенту $\varphi(Y) = 1 - Y$ (вариант I), реакцию второго порядка по реагенту $\varphi(Y) = (1 - Y)^2$ (вариант II), автокаталитическую реакцию $\varphi(Y) = (1 - Y)(Y_0 + Y)$ (вариант III) и реакцию, скорость которой тормозится сло-

ем твердофазного продукта с экспоненциальным торможением $\varphi(Y) = (1 - Y)\exp(-SY)$ (вариант IV).

В качестве примера более сложной ситуации рассмотрим систему последовательно-параллельных стадий, соответствующих синтезу на подложке композита из смеси порошков оксида титана TiO_2 и алюминия Al (вариант V). В предположении, что процесс можно описать двумя суммарными стадиями – образование оксида алюминия с освобождением титана и вступление титана в реакцию с алюминием с образованием интерметаллида [39; 40]:

$$3TiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Ti \text{ и } Ti + 3Al = TiAl_3.$$

Фактически первая реакция соответствует образованию упрочняющих частиц. Состав матрицы образуют оставшиеся алюминий и титан, а также интерметаллид. В этом случае в каждый момент времени в системе находятся 5 веществ *Al*, *Ti*, TiO_2, Al_2O_3, Al_3T, для массовых концентраций которых вводим обозначения C_1, C_2, C_3, C_4, C_5. В упрощенной схеме (12), (13) не учитываются детальные пути реакций. Однако если имеется хотя бы такая формальная запись, то все законы формальной кинетики и термодинамики тоже можно применять [20]. Система кинетических уравнений в данном приближении имеет вид [37]:

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{m_1}{m_{sum}}\left(4\Phi_1 + 3\Phi_2\right);$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{m_2}{m_{sum}}\left(3\Phi_1 - \Phi_2\right);$$

$$\frac{dC_3}{dt} = -3\frac{m_3}{m_{sum}}\Phi_1; \qquad (16)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = 2\frac{m_4}{m_{sum}}\Phi_1;$$

$$\frac{dC_5}{dt} = \frac{m_5}{m_{sum}}\Phi_2.$$

Вместо одного из уравнений можем использовать баланс масс.

$$\sum_{k=1}^{5} C_k = 1.$$

В (3):

$$\Phi_1 = z_{10}C_1^4C_3^3\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right);\ \Phi_2 = z_{20}C_1^3C_2\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right); \qquad (17)$$

m_k – молярные массы компонентов (кг/моль); $m_{sum} = \sum_{k-1}^{5} m_k$; E_1 и E_2 энергии активации реакций (Дж/моль); z_{10} и z_{20} – предэкспоненциальные факторы (1/с).

Химическое тепловыделение, в отличие от (12), включает 2 слагаемых:

$$W_{ch} = Q_{ch,1}\Phi_1 + Q_{ch,2}\Phi_2,$$

где $Q_{ch,1}$ и $Q_{ch,2}$ – тепловые эффекты химических реакций (Дж/м^3).

Задача решается численно. Алгоритм численного решения аналогичен [37; 38]. В общем случае модель [37] позволяет исследовать динамику фазообразования при варьировании параметров внешнего источника тепла, потерь тепла. Имеется возможность учета зависимости эффективных свойств от температуры и состава, а также от пористости.

Результаты

В расчетах принято, что подложка – это титан, а верхний слой содержит в своем составе большую долю алюминия. Изменение свойств с температурой и составом не учитываем, так как цель исследования состояла в изучении роли кинетических функций. Однако учитываем, что покрытие – это пористый слой с заданной пористостью $\theta = \theta_0 = 0{,}3$. Тогда

$$\lambda_A = 0{,}219,\ \lambda_B = 2{,}37\ (1 - \theta)\ \text{Вт/(см·К)};$$
$$\rho_A = 4{,}54,\ \rho_B = 2{,}7\ (1 - \theta)\ \text{г/см}^3;$$
$$c_A = 0{,}524,\ c_B = 0{,}903\ \text{Дж/К}.$$

Так как для лазерной технологии потери тепла обеспечиваются, в основном, конвекцией, принято:

$$\alpha_{eff} = 10\ \text{Дж/(см}^2\text{·с·К)},\ \varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_0 = 0.$$

Задано: $T_0 = T_e = 300$ К; $L_S = 5$ см (длина заготовки); $h_A = 1$, $h_B = h_{B0} = 0{,}1$ см; $Q_m = (Q_{m_Al} + Q_{m_Al2O3})/2 \approx$ ≈ 398 Дж/г; (эффективная теплота плавления); $T_S = 933$, $T_L = 2327$ К; $R_0 = 0{,}05$ см; $f = 0{,}45$.

Скорость движения источника тепла вдоль оси *OX* $V = 5$ см/с; эффективная плотность мощности источника тепла q_0 (Дж/(см^2·с)), варьировалась.

При протекании единственной химической реакции принято:

$$Q_{ch} = 3000\ \text{Дж/моль};\ E_{ch} = 2\cdot10^5\ \text{Дж/моль};\ z_0 = 1\cdot10^9\ 1/\text{с}.$$

В варианте с двумя реакциями:

$$Q_{ch,1} = 3000\ \text{Дж/моль};\ E_{ch,1} = 2\cdot10^5\ \text{Дж/моль};$$
$$z_{0,1} = 1\cdot10^9\ 1/\text{с};$$
$$Q_{ch,2} = 2000\ \text{Дж/моль};\ E_{ch,2} = 1{,}8\cdot10^5\ \text{Дж/моль};$$
$$z_{0,2} = 5\cdot10^8\ 1/\text{с}.$$

На рис. 1 показана начальная стадия развития процесса до установления квазистационарного режима для единственной реакции и кинетических функций двух видов (варианты I и IV). Очевидно, что чем выше плотность мощности источника тепла, тем выше достигаемая в процессе максимальная температура (рисунки справа и слева). Максимальная температура отмечена пунктирной линией. К моменту времени 0,8 с (кривые *8*) процесс можно считать установившимся для всех представленных на рисунке вариантов.

Чем выше температура, тем больше доля жидкой фазы (рис. 2). Вид кинетической функции на нее не оказывает влияния. По мере продвижения источника, температура в оставшейся за ним части образца падает, что, очевидно, приводит к уменьшению и доли жидкой фазы. В квазистационарном режиме максимальная доля жидкой фазы также не изменяется. Рисунки представлены для единственной (суммарной) химической реакции и кинетических функций двух видов (варианты I и IV).

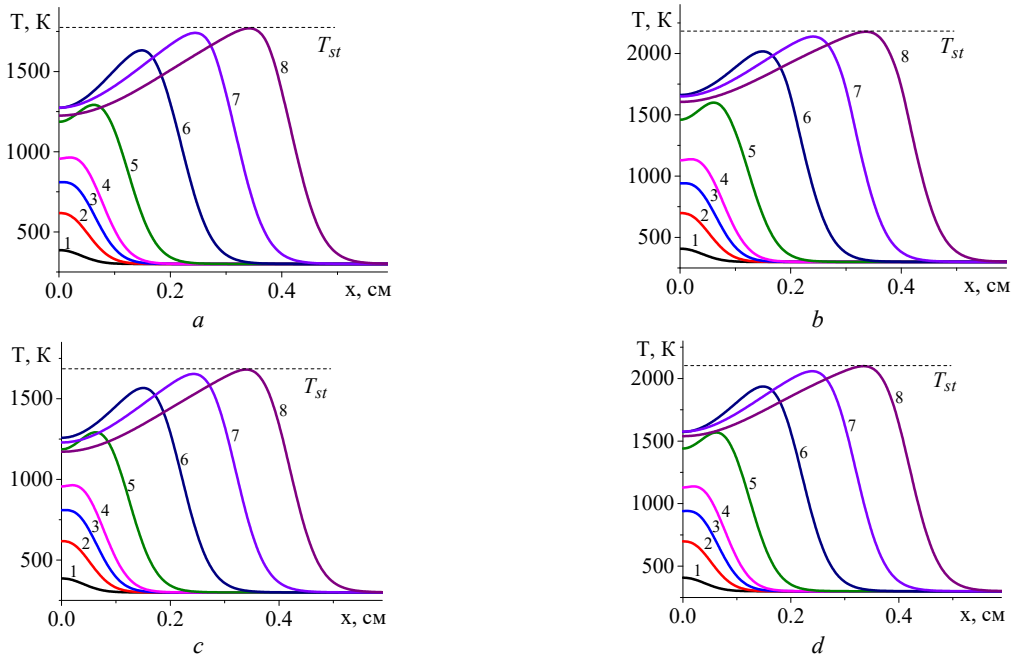


Рис. 1. Распределение температуры в последовательные моменты времени: 1) 0,001; 2) 0,004; 3) 0,007; 4) 0,01; 5) 0,02; 6) 0,04; 7) 0,06; 8) 0,08 с для вариантов I (рисунки слева) и IV (рисунки справа) при q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =15 Дж/(см^2·с·К) (*a* и *c*); при q_0=5·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =10 Дж/(см^2·с·К) (*b* и *d*)

Fig. 1. Temperature distribution at successive time points: 1) 0.001; 2) 0.004; 3) 0.007; 4) 0.01; 5) 0.02; 6) 0.04; 7) 0.06; 8) 0.08 s for variants I (pictures on the left) and IV (figures on the right) at q_0=4·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =15 J/(cm^2·s·K) (*a* and *c*); at q_0=5·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =10 J/(cm^2·s·K) (*b* and *d*)

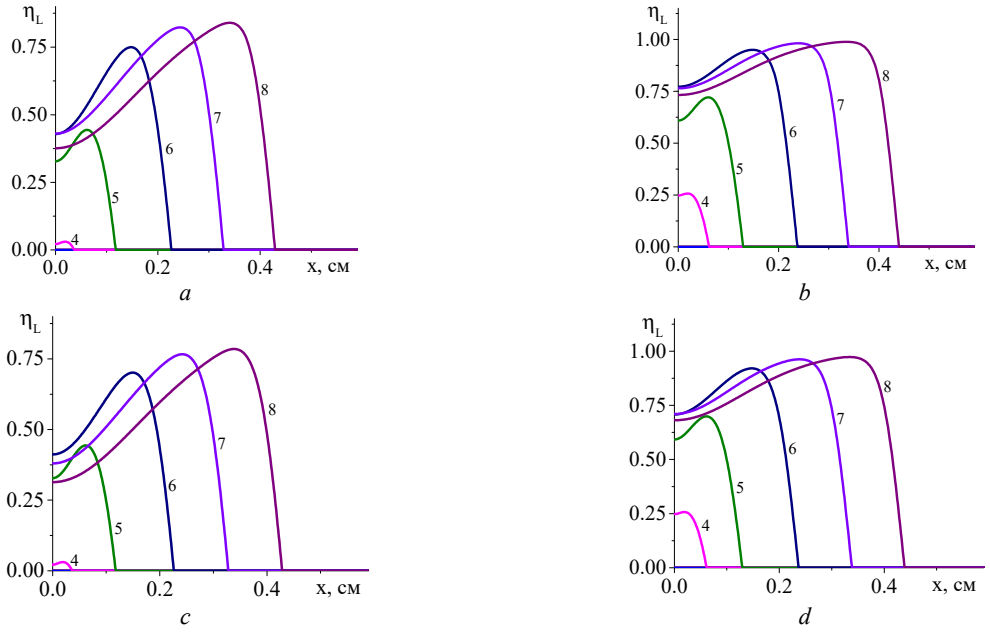


Рис. 2. Распределение доли жидкой фазы в последовательные моменты времени: 1) 0,001; 2) 0,004; 3) 0,007; 4) 0,01; 5) 0,02; 6) 0,04; 7) 0,06; 8) 0,08 с для вариантов I и IV при q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =15 Дж/(см^2·с·К) (*a* и *c*); при q_0=5·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =10 Дж/(см^2·с·К) (*b* и *d*)

Fig. 2. Distribution of the liquid phase fraction at successive moments of time: 1) 0.001; 2) 0.004; 3) 0.007; 4) 0.01; 5) 0.02; 6) 0.04; 7) 0.06; 8) 0.08 s for variants I (pictures on the left) and IV (figures on the right) at q_0=4·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =15 J/(cm^2·s·K) (*a* and *c*); at q_0=5·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =10 J/(cm^2·s·K) (*b* and *d*)

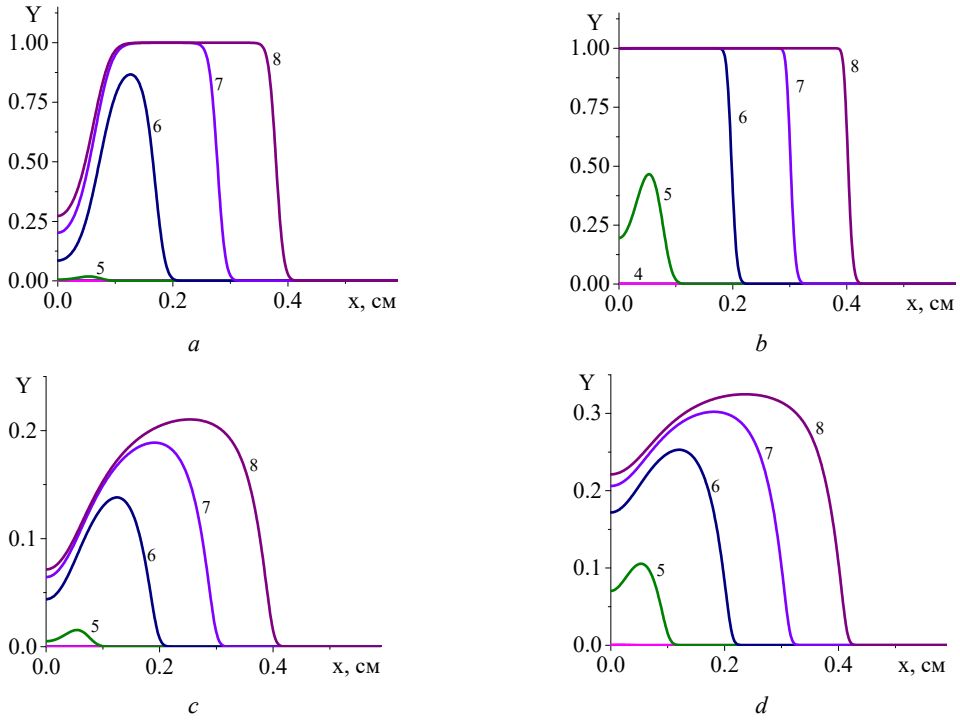


Рис. 3. Распределение степени превращения в последовательные моменты времени: 1) 0,001; 2) 0,004; 3) 0,007; 4) 0,01; 5) 0,02; 6) 0,04; 7) 0,06; 8) 0,08 с для вариантов I и IV при q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =15 Дж/(см^2·с·К) (*a* и *c*); при q_0=5·10^5 Дж/(см^2·с) и α_{eff} =10 Дж/(см^2·с·К) (*b* и *d*). Номера кривых соответствуют номерам рис. 1 и 2

Fig. 3. Distribution of the conversion level at successive time moments: 1) 0.001; 2) 0.004; 3) 0.007; 4) 0.01; 5) 0.02; 6) 0.04; 7) 0.06; 8) 0.08 s for variants I (pictures on the left) and IV (figures on the right) at q_0=4·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =15 J/(cm^2·s·K) (*a* and *c*); at q_0=5·10^5 J/(cm^2·s) and α_{eff} =10 J/(cm^2·s·K) (*b* and *d*)

Несмотря на качественное подобие распределения температуры и доли жидкой фазы для разных кинетических функций, степень превращения, которая является основной характеристикой завершенности реакции, ведет себя по-разному (рис. 3). Так, в варианте (I) наблюдается полное превращение в области действия луча и тем раньше, чем выше плотность мощности. При меньшем q_0 в начальной части образца остается непрореагировавший участок. Однако реакция там продолжается до тех пор, пока температура вследствие потерь тепла существенно не уменьшится. В варианте IV полного превращения не наблюдается даже с повышением плотности мощности источника тепла, что и заложено в вид кинетической функции. Заметим, что вид кинетической функции для реакций с участием как твердых веществ (реагентов и/или продуктов реакции), так и жидких может быть модифицирован за счет учета ускорения реакций при появлении жидкой фазы. Например,

$$\varphi_D^{'}(T,Y)=(1+\beta\eta_L)(1-Y)^p e^{-mY}Y^{-n},$$

где появившийся параметр должен быть определен из эксперимента или на основе специально сформулированных задач на масштабном уровне взаимодействующих частиц.

В табл. 2 дано сравнение характеристик процесса на квазистационарной стадии для суммарной реакции и разных вариантов кинетических функций. Видно, что различаются не только степень превращения (в вариантах с неполным превращением), но и максимальная доля жидкой фазы и максимальная температура, что говорит о том, что вид кинетической функции отражает особенности механизма химических реакций. Это говорит о том, что учет стадийности превращений также важен для процесса и дает возможность рассчитывать не только распределение температуры, но и следить за изменением состава [37].

Пример распределения температуры и доли жидкой фазы для системы двух реакций представлен на рис. 4.

Чем выше коэффициент конвективного теплообмена (рис. 4, *a*, *b*), тем ниже температура, резче температурный профиль, быстрее остывание в области, которую покинул луч, меньше область, в которой присутствует жидкая фаза. Заметно установление неизменных значений концентраций продуктов реакции в квазистационарном режиме (рис. 5, *c*, *d*), а также максимальной доли промежуточного продукта (титана, который еще не вступил в реакцию с алюминием) в области действия лазерного луча (рис. 5, *a*). При заданном для примера составе исходной смеси и принятых условиях обработки полного расходования оксида титана не происходит (рис. 5, *b*). Алюминий (концентрация которого следует из балансного соотношения) также остается неизрасходованным.

Таблица 2

Сравнение максимальной температуры, доли жидкой фазы и степени превращения для разных вариантов

Table 2

Comparison of maximum temperature, liquid phase fraction and conversion level for different variants

Вариант	q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с)			q_0=5·10^5 Дж/(см^2·с)		
	T_{max}, К	η_L	Y	T_{max}, К	η_L	Y
I	1846	0.879	1	2191	1	1
II	2417	1	1	2959	1	1
III	2334	1	1	2690	1	1
IV	1758	0,827	0,26	2112	1	0,35

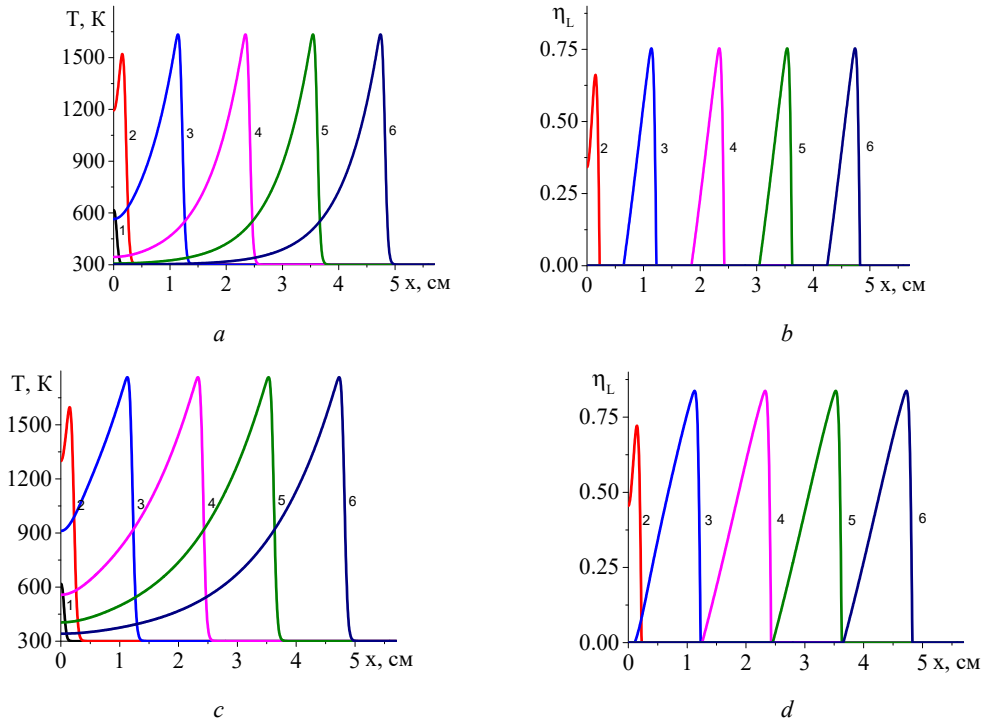


Рис. 4. Распределение температуры и доли жидкой фазы в последовательные моменты времени: 1) 0,001; 2) 0,01; 3) 0,06; 4) 0,12; 5) 0,18; 6) 0,24 для варианта *V* при α_{eff}=20 Дж/(см^2·с·К) (*a* и *b*); при α_{eff}=10 Дж/(см^2·с·К) (*c* и *d*); q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с), L_S=20 см

Fig. 4. Distribution of temperature and liquid phase fractions at successive moments of time: 1) 0.001; 2) 0.01; 3) 0.06; 4) 0.12; 5) 0.18; 6) 0.24 for *V*-variant at α_{eff}=20 J/(cm^2·s·K) (*a* and *b*); at α_{eff}=10 J/(cm^2·s·K) (*c* and *d*); q_0=4·10^5 J/(cm^2·s), L_S=20 cm

На рис. 6 видно, что все параметры модели, которые определяются условиями эксперимента, влияют на характеристики квазистационарной стадии. Например, максимальная температура в зависимости от эффективного коэффициента потерь тепла α_{eff}, толщины подложки h_A, начальной пористости θ_0 на квазистационарной стадии изменяется. Зависимость T_{max} от величины плотности мощности источника тепла оказывается линейной.

Характеристикой квазистационарной стадии будет и состав продуктов, который зависит от состава исходной смеси и условий синтеза (рис. 7). Влияние подложки продемонстрировано на рис. 7. С увеличением толщины подложки, с одной стороны, изменяется эффективная теплопроводность (увеличивается), что способствует более быстрому прогреву перед движущимся лучом. С другой стороны, требуется больше тепла на нагрев до температур, способствующих более полному превращению. Поскольку скорости реакций зависят от температуры, и соотношение между скоростями может изменяться, при более низких температурах, соответствующих низким плотностям мощности и толстой подложке, интерметаллид практически не образуется. При повышении q_0 вторая реакция также ускоряется, что и демонстрирует рис. 7.

Заключение

Таким образом, в работе на основе редуцированной модели поверхностной обработки покрытия на подложке показано, что кинетические особенности химических реакций играют важную роль в характеристиках про-

цесса на квазистационарной стадии. Особенности процесса на уровне взаимодействующих частиц, отражающиеся через макрокинетические параметры и вид кинетических функций влияют как на максимальную температуру, так и на состав продукта. Изучение качественных особенностей процесса синтеза полезно для оптимизации технологии, поскольку позволяет выявить роль основных технологических параметров.

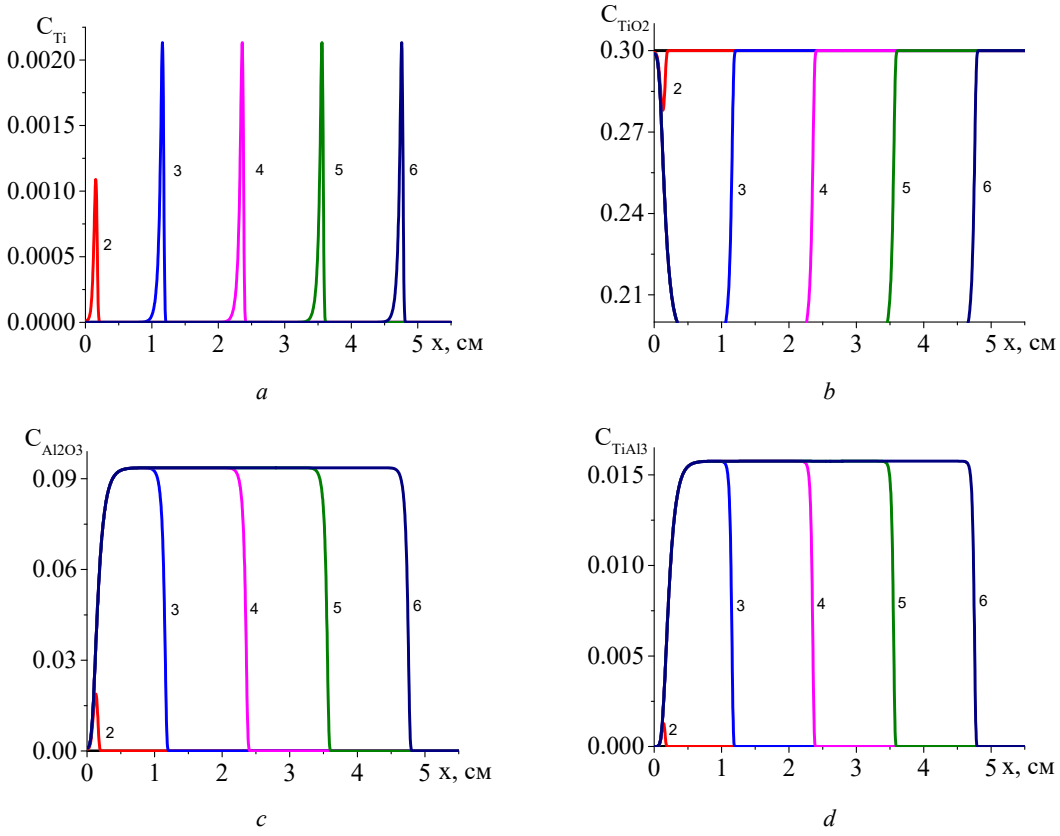


Рис. 5. Распределение концентраций Ti, TiO_2, Al_2O_3, $TiAl_3$ (*a*, *b*, *c*, *d*) в последовательные моменты времени: 1) 0,001; 2) 0,01; 3) 0,06; 4) 0,12; 5) 0,18; 6) 0,24 для варианта *V* при α_{eff}=20 Дж/(см^2·с·K); q_0=4·10^5 Дж/(см^2·с), L_S=20 см

Fig. 5. Distribution of concentrations Ti, TiO_2, Al_2O_3, $TiAl_3$ (*a, b, c, d*) at successive points in time: 1) 0.001; 2) 0.01; 3) 0.06; 4) 0.12; 5) 0.18; 6) 0.24 for *V*-variant at α_{eff}=20 J/(cm^2·s·K); q_0=4·10^5 J/(cm^2·s), L_S=20 cm

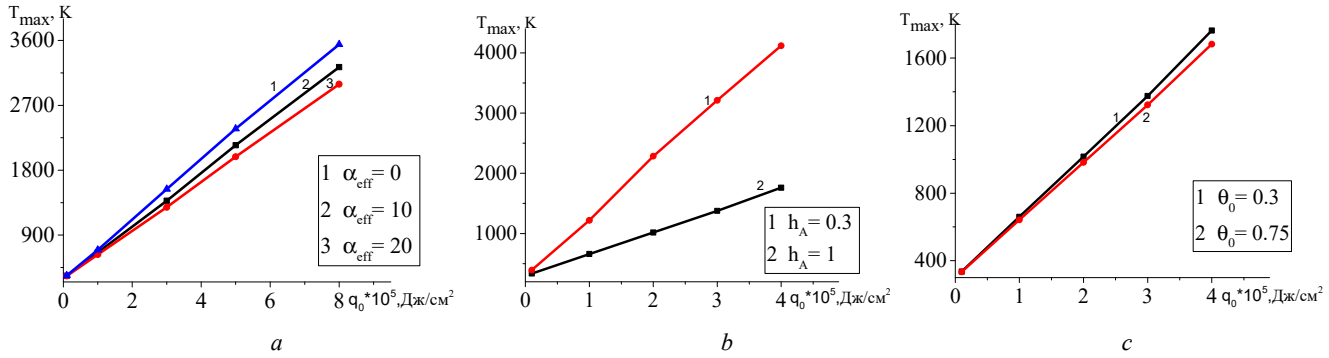
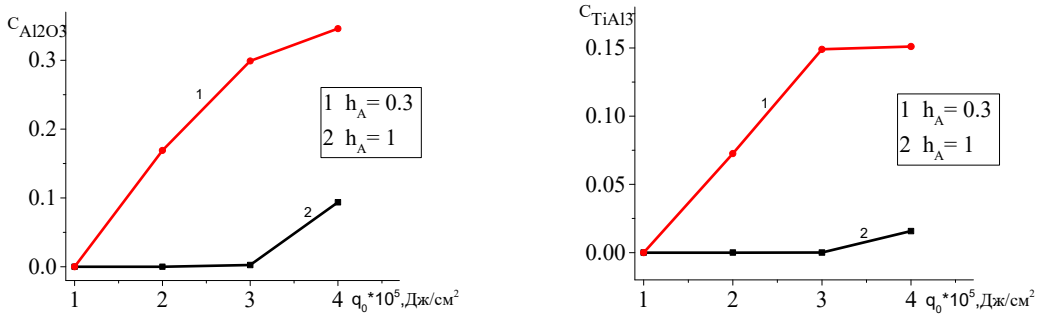


Рис. 6. Зависимости максимальной температуры на квазистационарной стадии (*a*, *b*, *c*) от плотности мощности внешнего источника тепла при разных значениях коэффициента эффективных теплопотерь (*a*), толщин подложки (*b*) и начальной пористости (*c*). В расчете принято $C_0(TiO_2)$=0,3 $C_0(Al)$=0,7

Fig. 6. Dependences of the maximal temperature at the quasi-stationary stage (*a*, *b*, *c*) on the power density of the external heat source at different values of the effective heat loss coefficient (*a*), substrate thickness (*b*) and initial porosity (*c*). In the calculation it is assumed that $C_0(TiO_2)$=0.3 $C_0(Al)$=0.7



a *b*

Рис. 7. Зависимости концентрации Al_2O_3 (*a*) и $TiAl_3$ (*b*) на квазистационарной стадии от плотности мощности внешнего источника тепла при разных значениях толщин подложки

Fig. 7. Dependence of Al_2O_3 (*a*) and $TiAl_3$ (*b*) concentrations at quasi-stationary stage on power density for different substrate thicknesses

Библиографический список

1. Спивак, Л.В. Физико-химические основы процессов микро- и нанотехнологии: учеб. пособие: в 2 ч. / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2018. – Ч. 1. – 202 с.

2. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела: учеб. для студентов, обучающихся по направлению 511700 «Химия, физика и механика материалов» / М.: Изд-во Моск. ун-та (МГУ), 2006. – 269 с.

3. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений [Учеб. для вузов по спец. «Хим. технология тугоплавких неметал. и силикат. материалов»] / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. школа, 1988. – 399 с.

4. Анциферов, В.Н. О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания / В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2015. – № 4. – С. 9–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20

5. A review on ceramic coatings prepared by laser cladding technology / Qilong Wu, Weimin Long, Lei Zhang, Hongwei Zhao // Optics & Laser Technology. – 2024. – Vol. 176. – P. 110993. DOI: 10.1016/j.optlastec.2024.110993

6. High-performance FeSiAl/(Al_2O_3-Ni) soft magnetic composites prepared by in situ synthesis method / Zigui Luo, Qi Jin, Rui Wang, Zhenjia Yang, Zhaoyang Wu, Guangqiang Li, Xi'an Fan // Advanced Powder Technology. – 2024. – Vol. 35. – P. 104624. DOI: 10.1016/j.apt.2024.104624

7. Шишковский, И.В. Создание объемных изделий из никелида титана методом послойного лазерного плавления / И.В. Шишковский, И.А. Ядроитцев, И.Ю. Смуров // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, вып. 24. – С. 15–21.

8. In-situ синтез в процессе прямого лазерного выращивания функционального градиентного материала на основе поликристаллического бора и сплава Ti64 / В.М. Фомин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25, № 4. – С. 34–43. DOI: 10.55652/1683-805X_2022_25_4_34

9. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

10. Mehrer, H. Diffusion in Solids / H. Mehrer // Springer Series in Solid-State Sciences. – 2007. – Vol. 155. – 654 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0

11. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей; ред. В.В. Болдырев. – М.: Мир, 1983. – 359 с.

12. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1976. – 219 с.

13. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций: пер. с фр. / Б. Дельмон. – 1972. – 556 с.

14. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 35–39.

15. Wyazovkin, S. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solid / S. Wyazovkin, C.A. Wight // International Reviews in Physical Chemistry. – 1998. – Vol. 17, no. 3. – P. 407–433.

16. Vyazovkin, S. Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solid: In Search of Ways toward Consensus / S. Vyazovkin, C.A. Wight // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 101. – P. 8279–8284. DOI: 10.1021/jp971889h

17. Roduit, B. Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-numerical techniques and kinetics of solid state processes / B. Roduit // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 355. – P. 171–180. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00447-0

18. Khawam, A. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals / A. Khawam, D.R. Flanagan // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 17315–17328. DOI: 10.1021/jp062746a

19. Khawam, A. Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective / A. Khawam, D.R. Flanagan // J. Pharm. Sci. – 2006. – Vol. 95. – P. 472–498. DOI: 10.1002/jps.20559 5-9

20. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – 2002. – 464 с.

21. Vasilopoulos, Ya. COMF: Comprehensive Model-Fitting Method for Simulating Isothermal and Single-Step Solid-State Reactions / Yannis Vasilopoulos, Eliška Skoˇrepová, Miroslav Šoóš // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – P. 139. DOI: 0.3390/cryst10020139

22. Capart, R. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose / R. Capart, L. Khezami,

A.K. Burnham // Thermochim. Acta. – 2004. – Vol. 417. – P. 79–89. DOI: 10.1016/j.tca.2004.01.029

23. Zhou, D. Model dependence of the activation energy derived from nonisothermal kinetic data / D. Zhou, D.J.W. Grant // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108. – P. 4239–4246. DOI: 10.1021/jp037917f

24. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol // Thermochim. Acta. – 2014. – Vol. 590. – P. 1–23. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036

25. Dickinson, C.F. A review of the ICTAC Kinetics Project, 2000: Part 1. Isothermal results / C.F. Dickinson, G.R. Heal // Thermochim. Acta. – 2009. – Vol. 494. – P. 1–14. DOI: 10.1016/j.tca.2009.05.003

26. Urbanovici, E. General kinetic equation for solid state reactions / E. Urbanovici, E. Segal // Journal of thermal analysis and Calorimetry. – 1999. – Vol. 55. – P. 919–924.

27. Франк-Каменецкий, Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учебник-моногр. / Д.А. Франк-Каменецкий. – 4-е изд. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. 408 с.

28. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – 2013. – 400 с.

29. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / М.И. Алымов, В.И. Юхвид, Ю.В. Левинский. – ред. – М., 2021. – 376 с.

30. Stolin, A.M. SHS Extrusion: An Overview / A.M. Stolin, P.M. Bazhin // nternational Journal of SelfPropagating High Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, no. 2. – P. 65–73. DOI: 10.3103/S1061386214020113

31. Алдушин, А.П. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции / А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 204, № 5. – С. 1139–1142.

32. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта / А.П. Алдушин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 8, № 2. – С. 202–212.

33. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. – М.: изд-во МГУ, 1995. – 351 с.

34. Князева, А.Г. Моделирование формирования фазовой структуры покрытия в процессе электронно-лучевой обработки с использованием синтеза в твердой фазе / А.Г. Князева, С.Н. Сорокова // Теоретические основы химической технологий. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 457–465.

35. Сорокова, С.Н. Математическое моделирование объемных изменений в процессе спекания порошков системы Т-Al / С.Н. Сорокова, А.Г. Князева // Физическая мезомеханика. – 2008. – Т. 11, № 6. – С. 95–101.

36. Князева, А.Г. Двухуровневые модели синтеза композитов: история и возможности / А.Г. Князева // Физика горения и взрыва. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 48–62. DOI: 10.15372/FGV2023.9332

37. Knyazeva, A.G. Two-level model of composite synthesis on a substrate from a powder mixture of TiO_2 and Al. 1. Model description and simple examples / A.G. Knyazeva, M.A. Anisimova // Nanoscience and Technology: An International Journal. – 2023. – Vol. 14, no. 3. – P. 73–102. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2023047047

38. Князева, А.Г. Термомеханическая связанная модель синтеза покрытия на подложке / А.Г. Князева // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2024. – № 1. – С. 58–74. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.1.06

39. Kinetic evaluation of combustion synthesis 3TiO2 + 7Al → 3TiAl + 2Al2O3 using non-isothermal DSC method / R. Fan, B. Liu, J. Zhang, J. Bi, Y. Yin // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 91, Iss. 1. – P. 140–145. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.11.004

40. Reaction Mechanism of an Al-TiO_2 System / H.G. Zhu, J. Min, Y.L. Ai, Q. Wu // Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 97–101. – P. 1624–1627. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.97-101.1624

References

1. Spivak L. V., Shchepina N.E. Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov mikro- i nanotekhnologii [Physicochemical foundations of micro- and nanotechnology processes]. Perm', 2018, pt. 1., 202 p.

2. Butjagin P. Ju. Himicheskaja fizika tverdogo tela [Chemical physics of solids]. Moskva, Izd-vo Mosk. un-ta (MGU), 2006, 269 p.

3. Gorshkov V.S. Fizicheskaja himija silikatov i drugih tugoplavkih soedinenij [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds], [Ucheb. dlja vuzov po spec. "Him. tehnologija tugoplavkih nemetal. i silikat. materialov"]. Moskva, Vyssh. shkola, 1988, 399 p.

4. Anciferov V.N., Gilev V.G. O roli ob#emnyh i massovyh jeffektov reakcij v processah reakcionnogo spekanija [On the role of volume and mass effects of reactions in reaction sintering processes]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgija i funkc. Pokrytija,* 2015, no. 4, pp. 9–20 DOI: 10.17073/1997-308X-2015-4-9-20

5. Qilong Wu, Weimin Long, Lei Zhang, Hongwei Zhao. A review on ceramic coatings prepared by laser cladding technology. *Optics & Laser Technology*, 2024, vol. 176, 110993. DOI:10.1016/j.optlastec.2024.110993

6. Zigui Luo, Qi Jin, Rui Wang, Zhenjia Yang, Zhaoyang Wu, Guangqiang Li. Xi'an Fan High-performance FeSiAl/(Al 2 O3 -Ni) soft magnetic composites prepared by in situ synthesis method. *Advanced Powder Technology*, 2024, vol. 35, no. 10, 104624. DOI: 10.1016/j.apt.2024.104624

7. Shishkovskij I.V., Jadroitcev I.A., Smurov I.Ju. Sozdanie obemnyh izdelij iz nikelida titana metodom poslojnogo lazernogo plavlenija [Creation of volumetric products from titanium nickelide by the method of layer-by-layer laser melting]. *Pis'ma v ZhTF*, 2013, vol. 39, iss. 24, pp.15-21

8. Fomin V.M. i dr. In-situ sintez v processe prjamogo lazernogo vyrashhivanija funkcional'nogo gradientnogo materiala na osnove polikristallicheskogo bora i splava Ti64 [In-situ synthesis in the process of direct laser growth of a functional gradient material based on polycrystalline boron and Ti64 alloy]. *Fizicheskaja mezomehanika*, 2022, vol. 25, no. 4, pp.34-43. DOI 10.55652/1683-805X_2022_25_4_34

9. Tretyakov Yu. D. Tverdofaznye reaktsii [Solid phase reactions]. M.: Khimiya Publ., 1978, 360 p.

10. Mehrer H. Diffusion in Solids. *Springer Series in Solid-State Sciences*, 2007, vol. 155, 654 p. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0

11. Braun. M. Reakcii tverdyh tel [Reactions of Solids]. M. : Mir, 1983, 359 p.

12. Rozovskij A. Ja. Kinetika topohimicheskih reakcij [Kinetics of topochemical reactions]. M.: Himija, 1976, 219 p.

13. Del'mon B. Kinetika geterogennyh reakcij [Kinetics of heterogeneous reactions]. Per. s franc, 1972, 556 p.

14. Tretyakov Yu.D. Solid phase reactions. *Soros Educational Journal*, 1999, no. 4, pp. 35-39

15. Wyazovkin S., Wight C.A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solid. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998, vol. 17, no. 3, 407- 433

16. Vyazovkin S., Wight C.A. Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solid: In Search of Ways toward Consensus. *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, pp. 8279–8284. DOI: 10.1021/jp971889h

17. Roduit B. Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-numerical techniques and kinetics of solid state processes. *Thermochim. Acta,* 2000, vol. 355, p. 171–180. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00447-0

18. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *J. Phys. Chem*. *B,* 2006, vol. 110, pp. 17315–17328. DOI: 10.1021/jp062746a

19. Khawam A., Flanagan D.R. Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective. *J. Pharm. Sci*., 2006, vol. 95, pp. 472–498. DOI: 10.1002/jps.20559 5-9

20. Prigozhin I., Kondepudi D. Sovremennaja termodinamika. Ot teplovyh dvigatelej do dissipativnyh struktur [Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures], 2002, 464 p.

21. Yannis Vasilopoulos, Eliška Skoˇrepová, Miroslav Šoóš. COMF: Comprehensive Model-Fitting Method for Simulating Isothermal and Single-Step Solid-State Reactions. *Crystals*, 2020, vol. 10, pp. 139. DOI: 10.3390/cryst10020139

22. Capart R., Khezami L., Burnham A.K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochim. Acta*, 2004, vol. 417, pp. 79–89. DOI: 10.1016/j.tca.2004.01.029

23. Zhou D., Grant D.J.W. Model dependence of the activation energy derived from nonisothermal kinetic data. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, pp. 4239–4246. DOI: 10.1021/jp037917f

24. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochim. Acta*, 2014, vol. 590, pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036

25. Dickinson C.F., Heal G.R. A review of the ICTAC Kinetics Project, 2000: Part 1. Isothermal results. *Thermochim. Acta*, 2009, vol. 494, pp. 1–14. DOI: 10.1016/j.tca.2009.05.003

26. Urbanovici E., Segal E. General kinetic equation for solid state reactions. *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 1999, vol. 55, pp. 919-924.

27. Frank-Kameneckij D.A. Osnovy makrokinetiki. Diffuzija i teploperedacha v himicheskoj kinetike [Fundamentals of Macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Dolgoprudnyj: Intellekt, 2008, 408 p.

28. Rogachev A.S., Mukasjan A.S. Gorenie dlja sinteza materialov: vvedenie v strukturnuju makrokinetiku [Combustion for the synthesis of materials: introduction to structural macrokinetics]. Moskva, 2013, 400 p.

29. Materialoobrazujushhie vysokojekzotermicheskie processy: metallotermija i gorenie sistem termitnogo tipa [Material-forming highly exothermic processes: metallothermy and combustion of thermite-type systems]. Alymov M.I., Juhvid V.I., Levinskij Ju.V. – red. Moskva, 2021, 376 p.

30. A. M. Stolin and P. M. Bazhin. SHS Extrusion: An Overview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, vol. 23, no. 2, pp. 65–73. DOI: 10.3103/S1061386214020113

31. A.P. Aldushin, A.G. Merzhanov, B.I. Khaikin. Some features of combustion of condensed systems with high melting-point reaction products. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 204, pp. 1139-1142.

32. A.P. Aldushin [i dr.] Propagation of the front of an exothermic reaction in condensed mixtures with the interaction of the components through a layer of high-melting product. *Comb. Explos. Shock Waves*, vol. 8 , pp. 202-212.

33. Semiohin I.A., Strakhov B.V. and Osipov A.I. Kinetics of Chemical Reactions. M, Publishing house of Moscow State University, 1995, 351 p.

34. Knjazeva A.G., Sorokova S.N. Modelirovanie formirovanija fazovoj struktury pokrytija v processe jelektronno–luchevoj obrabotki s ispol'zovaniem sinteza v tverdoj faze. *Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologij.* [Simulation of coating phase structure formation in solid phase synthesis assisted by electron-beam treatment. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*], 2008, vol. 42, no. 4, pp. 457– 465.

35. Sorokova S.N., Knjazeva A.G. Matematicheskoe modelirovanie ob'emnyh izmenenij v processe spekanija poroshkov sistemy T-Al. *Fizicheskaja mezomehanika* [Mathematical modeling of volumetric changes in the process of sintering powders of the T-Al system. *Physical mesomechanics*], 2008, vol. 11, no. 6. pp. 95-101.

36. Knjazeva A.G. Two-Level Models of Composite Synthesis: History and Potential. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2024, vol. 60, no. 1, pp.48-62. DOI 10.15372/FGV2023.9332

37. 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, no. 3, p. 73-102. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2023047047

38. Knjazeva A.G. Termomehanicheskaja svjazannaja model' sinteza pokrytija na podlozhke [Thermomechanical coupled model of coating synthesis on a substrate]. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politehnicheskogo universiteta. Mehanika*, 2024, no. 1, pp. 58–74. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.1.06

39. Fan R., Liu B., Zhang J., Bi J., Y. Yin. Kinetic evaluation of combustion synthesis 3TiO2 + 7Al → 3TiAl + 2Al2O3 using non-isothermal DSC method. *Materials Chemistry and Physics*, 15 May 2005, vol. 91, iss. 1, p. 140-145. DOI 10.1016/j.matchemphys.2004.11.004

40. Zhu H. G., Min J., Ai Y. L., Wu Q. Reaction Mechanism of an Al-TiO2 System. *Advanced Materials Research,* 2010, vol. 97–101, p. 1624–1627. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.97-101.1624

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Funding. The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2022-0003.
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The contribution of the authors is equivalent.