

УДК 536.46

ДВУХУРОВНЕВЫЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ: ИСТОРИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ

А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, anna-knyazeva@mail.ru

Существуют разнообразные способы синтеза композитов из смесей порошков металлов, формирующих интерметаллидные фазы, а также из смесей порошков металлов и неметаллов (например, углерода или бора). В 70-е годы прошлого столетия был предложен подход к описанию процессов горения и взрыва с выделением реакционных ячеек, который с современных позиций можно отнести к двухуровневым моделям синтеза. Подход активно развивался для бинарных систем, однако так и остался достаточно условным. В настоящей работе представлен обзор подобных моделей; предложено их развитие за счет учета сопутствующих процессов (не только диффузии, но и эволюции напряженно-деформированного состояния) и модификации применительно к синтезу, управляемому лазерным или электронным лучом.

Ключевые слова: синтез композитов, реакционные ячейки, двухуровневые модели, напряжения, диффузия, прогнозирование состава.

DOI 10.15372/FGV2023.9332

EDN XKVMZI

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование процессов синтеза новых материалов приобретает всё большую актуальность, поскольку далеко не всё можно извлечь из лабораторного эксперимента; современные методы экспериментального исследования достаточно дорогостоящие. Это относится и к порошковым технологиям получения композитов [1, 2], в том числе из смесей порошков металлов [3], формирующих интерметаллидные фазы; из смесей порошков металлов и неметаллов (например, углерода или бора) [4, 5]; из смесей порошков металлов с оксидами [6–8] и др. Порошковые технологии имеют дело с глубоко гетерогенными средами, которые характеризуются важными для физико-химических и транспортных процессов особенностями [9], влияющими на динамику синтеза композитов и на конечный результат. Развивающиеся в последние годы 3D-технологии синтеза композитных покрытий и изделий из порошков [10–14] сочетают в себе возможности процессов синтеза горением и управления процессом подвижными высококонцентрированными источниками

ми энергии. Применение опыта моделирования в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) к новым условиям открывает новые возможности для понимания сопутствующих явлений и прогнозирования результата синтеза. Однако при этом необходимо учитывать особенности самих технологий [15–17]: локальный характер воздействия внешнего источника тепла; высокие скорости нагрева и охлаждения; неравновесный характер физико-химических процессов, протекающих в окрестности ванны расплава; сложное взаимовлияние процессов разной физической природы и др. Представленный краткий обзор включает в себя те результаты, которые могли бы быть использованы при соответствующей модификации для неравновесных условий.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для выявления соответствия между процессами, определяющими формирование свойств новых материалов на разных масштабных уровнях, в настоящее время используют разные подходы, к которым применяют термины «многомасштабное» (multiscale), «мультифизическое» (multiphysical) и «многоуровневое» (multilevel) моделирование. Под первым термином, как правило, понимают [18] моделирование одного и того же явления на

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-11-00100, <https://rscf.ru/project/22-11-00100/>).

Доложено на 5-й Международной конференции «Новые материалы и наукоемкие технологии», 2–7 октября 2022, Томск.

© Князева А. Г., 2024.

разных масштабах (говорят о макро-, мезо- и микромоделях). Пример — моделирование процессов спекания на уровне частиц, групп частиц и в масштабе прессовки (образца). Второй термин предполагает учет разных физических явлений в одной модели; при этом появляются так называемые связанные модели (с односторонней и двусторонней связанностью) и перекрестные эффекты. По своей сути модели теории горения являются мультифизическими, так как даже в простейших вариантах учитывают тепловые и химические процессы, взаимодействующие друг с другом. Третий термин более соответствует подходам, в которых учитывается взаимодействие процессов, протекающих на разных пространственных масштабах. Наибольшее развитие этот подход получил в механике (например, в теории пластичности [19]). Однако не чужд он и химии, материаловедению, биологии [20–22]. Строгого разделения между подходами, вообще говоря, нет. Термины можно применять и к слову «модель». Тогда к многомасштабным моделям можем отнести и классические модели горения, поскольку в них разные физические явления характеризуются разными пространственными масштабами. При моделировании синтеза композитов, когда формирование состава и структуры идет с участием твердых фаз, двухуровневые модели могут быть основаны на явном разделении физических масштабов.

РАЗНЫЕ МАСШТАБЫ В КЛАССИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ДЛЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

Как известно [23], безгазовыми называются такие системы, в которых превращения идут без участия газовой фазы.

Простейшие модели горения включают в себя уравнения теплопроводности и кинетики

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + W, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Phi(T, \eta), \quad (2)$$

где $W = Q\Phi(T, \eta)$, $\Phi(T, \eta) = k(T)\varphi(\eta)$, T — температура, η — глубина или степень превращения исходных веществ в конечные (или доля продукта реакции); t — время; c , ρ , λ —

средние теплоемкость, плотность и теплопроводность соответственно; Q — тепловой эффект реакции. Кинетическая функция $\varphi(\eta)$ в простейших моделях безгазового горения имеет вид

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n(\eta + \eta_0)^m, \quad (3)$$

где n — порядок реакции, η_0 — степень автокатализитичности. Принимается, что скорость реакции k зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

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

где E_a — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный фактор, R — универсальная газовая постоянная.

Фактически при записи основных уравнений принимается, что реагирующая система является гомогенной в тепловом отношении, диффузионный и конвективный переносы в макроскопическом смысле отсутствуют, а диффузионный перенос на микроуровне оказывает влияние лишь на формально-кинетические параметры реакции; скорость тепловыделения при горении определяется обычными законами, справедливыми для гомогенных реакций, в зоне реакции вещество не плавится. Тем не менее принятые приближения указывают на разные пространственные масштабы тепловых и химических процессов. Зона прогрева за некоторое характерное время t_* , как правило, оценивается как $x_T \approx \sqrt{t_* \kappa}$, где κ — эффективная температуропроводность реагентов, а размер реакционной зоны, как правило, ограничен диффузионным масштабом, так как скорость реакций с участием твердых веществ включает в себя диффузию как лимитирующую стадию $x_{ch} \approx \sqrt{t_* D_{eff}}$, где D_{eff} — некоторый эффективный коэффициент диффузионного переноса (зависящий от преобладания тех или иных механизмов). Для гомогенного приближения справедливы неравенства

$$x_{ch} \ll r_0 \ll x_T,$$

где r_0 — средний размер структурных неоднородностей.

Простейшие оценки скорости распространения фронта реакции v_n и температуры продуктов T_b в волне стационарного горения получали [24, 25], опять же учитывая малость размеров зоны реакции по сравнению с размером

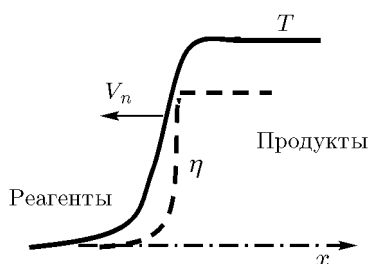


Рис. 1. Структура волны горения в классической модели:

сплошная кривая — температура, штриховая — степень превращения

зоны прогрева, из решения простейшей стационарной задачи, следующей из системы уравнений (1), (2) после перехода к подвижной системе координат, связанной с фронтом горения. Если фронт движется влево (рис. 1), то

$$\rho v_n \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + W(T, \eta), \quad (5)$$

$$v_n \frac{d\eta}{dx} = \Phi(T, \eta), \quad (6)$$

$$x \rightarrow -\infty: \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad (7)$$

$$x \rightarrow +\infty: \quad T = T_b, \quad \eta = 1. \quad (8)$$

Более сложную структуру узкой зоны реакции, чем на рис. 1, для безгазового горения можно получить, учитывая последовательные и параллельные стадии (см., например, [26, 27]).

Учет гетерогенной структуры реагентов привел к появлению моделей горения в модельных гетерогенных структурах [28–30], моделей горения слоевых систем [31], имеющих самостоятельные приложения, а также моделей горения, учитывающих торможение реакций слоем тугоплавкого продукта [32, 33] за счет особого вида кинетической функции вместо (3):

$$\varphi_i(T, \eta) = \exp(-m_i \eta) \eta^{-n_i}, \quad (9)$$

где m_i, n_i — параметры торможения. Все процессы, протекающие на уровне частиц и границ раздела реагентов и продуктов, находят отражение в величинах m_i, n_i .

Заметим, что модели [32, 33], при формулировке которых предполагается, что химическое взаимодействие осуществляется путем

диффузии реагентов через слой образовавшегося продукта, разделяющего реагенты и препятствующего дальнейшему протеканию реакции, уже можно отнести к двухуровневым. С точки зрения современной термодинамики [34–36] более низкий масштабный уровень химических процессов можно связать с появлением в модели дополнительных или внутренних параметров (в данном случае — степени превращения), эволюция которых может быть описана разными способами. Вид кинетической функции (9) и входящие в нее параметры определяются на основе решения задач для отдельных частиц или слоев с явным выделением границ раздела. Явное соединение моделей для макро- и мезопроцессов происходит в [37–40].

РЕАКЦИОННЫЕ ЯЧЕЙКИ, ЯВНО СВЯЗАННЫЕ С ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ

В [37] внутренняя структура равномерно перемешанной смеси частиц металла и существенно более мелких частиц неметалла представляет собой совокупность элементарных сфер радиуса R , включающих в себя частицу металла и окружающий ее слой неметалла. Взаимодействие компонентов происходит по механизму реакционной диффузии, так что исходные вещества (рис. 2, закрашенные области) постепенно отделяются друг от друга формирующимися новыми фазами (рис. 2, светлые области). В качестве примера применимости модели к описанию реальных систем приводится смесь Та—С, для которой установлено, что продукт, разделяющий реагенты, со-

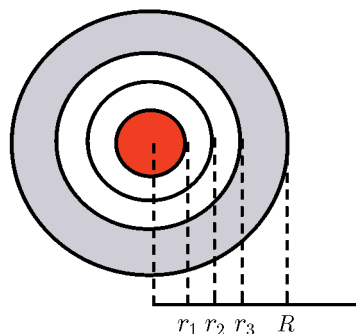


Рис. 2. Пример фазовой структуры сферической реакционной ячейки:

закрашенные области соответствуют исходным фазам, незакрашенные — формирующимся новым фазам

стоит из фаз Ta_2C и TaC . Тогда между поверхностями раздела фаз, соответствующими радиусам r_1 и r_2 , формируется фаза Ta_2C , следом — между r_2 и r_3 — фаза TaC . Границы раздела фаз определяются заданием концентраций, соответствующих пределам гомогенности фаз и следующих из диаграмм состояния.

Принимается, что при взаимодействии компонентов в режиме реакционной диффузии влиянием распределения температуры в элементарных ячейках характерного размера можно пренебречь, т. е. среда считается однородной в тепловом отношении. Исследование распространения экзотермического фронта в такой системе сводится к совместному рассмотрению распространения тепла в среде и реакционной диффузии в элементарной ячейке. Распределение температуры в стационарной волне горения описывается уравнением, подобным (5):

$$v_n \frac{dT}{dx} = \kappa \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{N\Phi}{c\rho}, \quad (10)$$

где N — число реакционных ячеек в единице объема с теми же граничными условиями. Отличие состоит в способе расчета суммарного химического тепловыделения. Выделение тепла происходит в ячейках непосредственно при переходе компонента из одной фазы в другую, так что

$$\Phi = Q_2 J_2 S_2 + \Delta Q J_1 S_1, \quad \Delta Q = Q_1 - Q_2, \quad (11)$$

где Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты образования каждой из фаз в расчете на единицу массы неметалла; J_k — массовые потоки неметалла через единицу поверхности раздела фаз S_k . В результате совместного решения уравнения теплопроводности и задачи реакционной диффузии (которая становится стационарной в системе координат, связанной с фронтом горения) авторы [37] исследовали структуру фронта и состав продукта в зависимости от параметров модели. Заметим, что карбиды вида Me_2C , MeC характерны и для иных металлов. Двумерные слоистые структуры [41] с общей формулой Me_aX_b , где Me — переходные металлы Ti, V, Cr, Nb, Ta, Hf, Zr, а X — углерод или азот, представляют значительный интерес для разных приложений. Однако их явное выделение в процессах синтеза горением является серьезной проблемой [42]. Тем не менее, предположив для системы Ti—C существование в

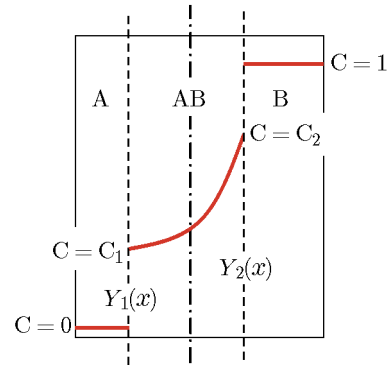


Рис. 3. Распределение концентрации компонента В в бинарной системе с образованием одной промежуточной фазы:

штрихпунктирная линия разделяет реагенты в исходном состоянии; штриховые линии соответствуют движущимся границам раздела фаз

области растущей карбидной фазы соединений TiC_2 , TiC , Ti_2C [43], можно рассчитать сопутствующие диффузионно-химические напряжения и некоторые эффективные свойства синтезируемого композита.

Взаимодействие по механизму реакционной диффузии принимается и в [39, 40, 44], где реагент представлен модельной системой из упорядоченных слоев. Разработанные здесь модели также можно отнести к двухуровневым или двухмасштабным, поскольку тепловые и диффузионно-контролируемые процессы описываются на разных структурных уровнях.

Диффузионная задача [39, 44] для модельной системы соответствует рис. 3. В приближении тепловой гомогенности уравнение диффузии с коэффициентом $D(T)$

$$v_n \frac{\partial C}{\partial x} = D(T) \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

имеет место в области между подвижными границами раздела фаз, на которых выполняются условия

$$(1 - C_1)v_n \frac{dY_1}{dx} = D(T) \left. \frac{dC}{dy} \right|_{Y_1(x)}, \quad C_1 = C_{1,eq}; \quad (12)$$

$$C_2 v_n \frac{dY_2}{dx} = -D(T) \left. \frac{dC}{dy} \right|_{Y_2(x)}, \quad C_2 = C_{2,eq},$$

а функция тепловыделения в (10) принимает вид

$$\Phi = v_n \left(Q_A \frac{dY_1}{dx} - Q_B \frac{dY_2}{dx} \right), \quad (13)$$

где Q_A , Q_B — теплоты перехода компонентов А и В в фазу АВ; координата x соответствует макроуровню тепловой задачи в системе координат, связанной с фронтом, движущимся со скоростью v_n , а Y — это координата в пределах соответствующей условной реакционной ячейки.

Подобный [37] подход с определением размера R_m условных реакционных ячеек через число частиц легкоплавкого компонента:

$$N_M = \left(\frac{4}{3} \pi R_m^3 \right)^{-1},$$

используется в [45], где принимается во внимание капиллярное растекание, играющее большую роль во многих технологических процессах [46]. Частицы легкоплавкого компонента первоначально имеют радиус R_0 , а более мелкие частицы тугоплавкого компонента — радиус R_{eff} , который определяет размер пор $R_p \approx R_{eff}(1 - \eta)^k$. Анализируя характерные масштабы, авторы [45] приходят к выводу, что в процессе горения могут реализоваться два принципиально разных режима — кинетический и капиллярный. Тепловыделение в результате химической реакции в любом случае зависит от насыщенности пор растекающимся жидким металлом. Определяя насыщенность как $S(t) = l(t)/[R_m - R_0]$, где $l(t)$ — путь, который проходит расплавленный металл в поре за время t :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{R_p^2 p_k}{8\mu l},$$

$p_k = 2\sigma/R_{eff}$ — капиллярное давление, σ — коэффициент поверхностного натяжения, μ — вязкость металла, функцию тепловыделения в (10) авторы [45] представляют в виде

$$\Phi = \frac{4}{3} m \pi (R_{eff}^3 - R_0^3) Q \varphi(S, \eta, T).$$

Здесь Q — тепловой эффект суммарной реакции; η — степень превращения, определяемая как отношение толщины слоя продукта к начальному радиусу частиц тугоплавкого компонента, которая следует из уравнения

$$v_n \frac{d\eta}{dt} = \frac{SD(T)}{R_{eff}^{n+1} \eta^4}.$$

В более поздних работах условные реакционные ячейки определяются по-другому, что,

по мнению авторов, позволяет исключить вопросы смачивания и растекания. Так, в [47] размер условных ячеек при достижении температуры плавления титана определяется размером частиц углерода (имеющего более высокую температуру плавления) и его содержанием в исходной смеси. Задача реакционной диффузии в ячейке учитывает растворение углерода в титане в результате диффузии и образование карбида титана, который характеризуется широкой областью гомогенности. Скорость тепловыделения в ячейке определяется массовыми потоками углерода в слой карбида и в раствор и по форме аналогична (11). Уравнение теплопроводности имеет вид (10). В отличие от [37], линии фазовой диаграммы, соответствующие пределам гомогенности карбида титана, и растворимость углерода в титане аппроксимируются явными температурными зависимостями. Кроме того, авторы [47] отказались от сферической формы ячейки в пользу плоской. Для системы Ti—C выявлен преимущественно режим с широкой реакционной зоной. Влияние на процесс оказывают и соотношения тепловых эффектов реакции и растворения, и коэффициенты диффузии углерода в титане и карбиде. В статье [47] представлен ряд качественных закономерностей, согласующихся с данными экспериментальных исследований разных авторов.

В рамках модели [48] с образованием в модельной гетерогенной системе только одного слоя продукта с областью гомогенности от C_1 до C_2 учитывается связь межфазных диффузионных потоков с диффузионными потоками в фазах, т. е. собственно скорость реакций на границах раздела. Отклонение граничных концентраций от равновесных значений авторы полагают признаком неравновесности процесса, которая может быть одной из причин неполноты превращения в реальных безгазовых системах. В предыдущих работах реакция на границах считалась «мгновенной», что и отражают граничные условия типа Стефана, применяемые в задачах реакционной диффузии. Так, в модельной задаче с образованием фазы АВ между материалами А и В на границах раздела фаз Y_1 и Y_2 записываются условия вида

$$\begin{aligned} & -k_1(T)(C_{1,eq} - C_1)(1 - C_1) = \\ & = (1 - C_1)v_n \frac{dY_1}{dx} = D(T) \left. \frac{dC}{dy} \right|_{Y_1(x)}; \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -k_2(T)(C_{2,eq} - C_2)C_2 = \\
& = C_2 v_n \frac{dY_2}{dx} = -D(T) \left. \frac{dC}{dy} \right|_{Y_2(x)}.
\end{aligned}$$

Концентрации C_1 и C_2 приближаются к своим равновесным значениям с увеличением скоростей реакций $k_1(T)$ и $-k_2(T)$. Влияние конечности объемов реагентов на кинетику процессов растворения и роста слоя продукта исследовано в [49] на примере тел плоской симметрии, где показана неизменность качественных законов растворения и роста при изменении размеров. Это было использовано авторами в последующих работах.

Развитие двухуровневого подхода применительно к процессам горения шло по пути учета большего количества возможных фаз в бинарных системах, что привело к необходимости изменения вида функции тепловыделения в разных температурных интервалах, изменению граничных условий в разных температурных интервалах и соответствующему изменению вида реакционной ячейки с изменением температуры в волне горения [50–53]. Так, взаимодействие ряда металлов с бором можно свести к образованию двух фаз MeB и MeB_2 , где $Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$. Для некоторых из них модели с выделением реакционной ячейки [50, 51] оказались весьма успешными, в том числе привели к хорошему соответствию теоретических зависимостей скоростей стационарного распространения фронта от соотношения компонентов в исходной смеси. Для системы $Ti-B$, например, диффузионная задача для плоской ячейки включает в себя уравнения диффузии в фазах TiB и TiB_2 (область гомогенности которых невелика) и в растворах на основе титана и бора. Другие возможные фазы в модели [50] не учитывались. Вид функции тепловыделения в (10) зависит от интервала температур:

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_1 + \Phi_2, & T < T_{eu}, \\ \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3, & T_{eu} < T < T_d, \\ \Phi_1 + \Phi_3, & T_d < T, \end{cases}$$

где

$$\Phi_i = \rho_B v_n Q_i \frac{dJ_i}{dx}, \quad J_i = \int_{r_i}^{r_{i+1}} C dr,$$

Q_i — теплота образования фаз TiB ($i = 1$) и TiB_2 ($i = 2$) и раствора на основе титана

($i = 3$), отнесенная к единице массы бора; J_i — содержание бора в фазах; T_{eu} — температура эвтектики и T_d — температура распада фазы TiB на использованной авторами диаграмме состояния; r_i — координаты границ раздела фаз в ячейке. В зависимости от состава, режима фазового перехода (режима Стефана или режима химического превращения) и интервала температуры число границ раздела фаз и условия на этих границах изменяются, что приводит к сложной структуре волны горения.

Система $Zr-Al$ характеризуется фазами постоянного состава и значительно различающимися температурами плавления компонентов. В связи с этим в [52, 53] образование конечного продукта в процессе кристаллизации из пересыщенного раствора принимается как наиболее вероятный путь. В стационарной волне горения могут реализоваться разные условия фазового равновесия, которым соответствуют разные варианты граничных условий. Фактически им отвечают четыре варианта реакционных ячеек, соответствующих смеси, рассчитанной на получение фазы $ZrAl_3$. Постулируется, что последовательность превращения полностью определяется диаграммой состояния. Функция тепловыделения в (10) включает в себя слагаемые, связанные с процессом растворения циркония в алюминии и с процессом выделения ожидаемой фазы в процессе кристаллизации при изменении температуры в волне горения и состава раствора в ячейке. В результате удастся выделить режим горения, скорость которого лимитируется стадией кристаллизации (если растворение происходит быстро), и режим горения, скорость которого определяется скоростью растворения.

Вариант обобщения модели фазообразования в волне горения для многокомпонентных составов предложен в [54]. Анализируется задача для трехкомпонентной системы, которой соответствуют как однофазные, так и двухфазные области, расположенные последовательно: δ_0 ; $\alpha + \delta$; α ; $\alpha + \beta$; β_0 . Состав фаз δ_0 и δ (β_0 и β) в общем случае различается вследствие диффузионного переноса. Для области фазы α записываются уравнения диффузии с перекрестными диффузионными потоками, а для двухфазных областей — уравнения, полученные на их основе осреднением [55, 56]. Замыкание задачи осуществляется с использованием уравнения коноды (линии или изотермы, проведенной внутри двухфазной области диаграммы состояния

до пересечения с границами этой области) и линий растворимости (характеризующих изменение растворимости компонентов с изменением температуры) из диаграммы состояния модельного трехкомпонентного состава. Функция тепловыделения в (10) состоит из нескольких слагаемых, учитывающих изменение состава в разных областях, размеры которых изменяются. Дальнейшее развитие подхода для многофазных сплавов ограничено отсутствием необходимых экспериментальных данных.

Подобные модели с выделением условных реакционных ячеек были предложены в разное время и для объемного синтеза композитов [57–66]. Баланс тепла в подобных работах, как правило, рассматривается в нульмерном приближении. Уравнение баланса тепла несложно получить, интегрируя по объему трехмерное уравнение теплопроводности и учитывая при этом условия теплообмена изучаемого объекта с окружающей средой. В результате получим

$$c\rho V \frac{dT}{dt} = N\Phi V - S \left[\alpha_{eff}(T - T_e) + \varepsilon_0 \sigma (T^4 - T_w^4) \right], \quad (15)$$

где V и S — объем и площадь поверхности объекта, α_{eff} — эффективный коэффициент ньютоновского теплообмена, ε_0 — эффективная степень черноты, σ — постоянная Стефана — Больцмана, T_e — температура окружающей среды, T_w — температура стенок вакуумной камеры. В большинстве моделей $T_w = T_e = T_0$, где T_0 — начальная температура. Вид функции Φ , как и в моделях горения, находится из решения соответствующих диффузионных задач, в которых учитывается изменение функции тепловыделения при переходе через особые точки диаграмм состояния. В качестве таковых в [57] принимают температуры плавления эвтектик, исходных веществ и продуктов реакции. Продуктами реакции в системе Hf—В считаются эвтектика (имеющая минимальную температуру плавления) и HfB_2 , поэтому в суммарном тепловыделении Φ слагаемое с теплотой растворения бора в эвтектике появляется после перехода через T_{eu} . Для системы Ta—С температура плавления низшей эвтектики находится выше адиабатической температуры горения, поэтому в ней функция тепловыделения остается неизменной в течение времени разогрева. Здесь учитываются два продукта TaC и

Ta_2C , как и в модели горения [37]. И в том, и в другом случае диффузионная задача включает в себя уравнения диффузии в двух фазах и условия на трех подвижных границах раздела. Диффузионная задача решается в квазистационарном приближении, для применения которого авторы получают условие, следующее из соотношения характерных времен установления равновесного распределения концентраций и изменения размеров областей, занятых фазами. В работе [58] формулируется задача о тепловом воспламенении бинарной системы A—В с несколькими промежуточными фазами вида A_xB_y , каждая со своими областями гомогенности. Учитывается как диффузионный, так и конвективный перенос, однако уравнения движения в работе не представлены. Проанализированы критические условия срыва теплового равновесия для случая образования одного продукта реакции. Диффузионная задача, как и в [57], решается в квазистационарном приближении.

Серия работ [61–64] посвящена анализу условий воспламенения в системе Ti—Al . Если в [61] исследуется тепловое воспламенение почти в классической постановке, хотя и с параболическим законом взаимодействия, то в [62] учитывается образование трех фаз Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 . В модели учитывался лишь конвективный теплообмен. Функция Φ в (15) включала в себя тепловыделение от фазообразования и растворения, так что

$$\Phi = \rho_{\text{Al}} \sum_i Q_i \frac{dJ_i}{dt} + \Phi_D,$$

где

$$J_i = 4\pi \int_{r_{i+1}}^{r_i} C_{\text{Al}}(r) r^2 dr$$

— количество алюминия в фазах,

$$\Phi_D = -4\pi r_1^2 \rho_{\text{Al}} Q_L \left[C_L \frac{\partial r_1}{\partial t} - D_L \frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial r} \Big|_{r_1+0} \right],$$

r_1 — текущий радиус частицы титана, C_L — концентрация алюминия на линии ликвидуса, D_L — коэффициент диффузии в жидкой фазе.

В диффузионной задаче присутствовали четыре подвижные границы. Теплота реакций и диффузионные параметры задавались произвольным образом, по крайней мере, ссылки

на источники данных отсутствуют. И экспериментальные, и расчетные данные демонстрируют наличие нескольких фаз.

В [63] анализируется тепловой взрыв в модельной системе в предположении формирования единственной промежуточной фазы. Учитывается конечная скорость реакции на границах раздела. Как и в работах других авторов, выделяются кинетический, диффузионный и промежуточный режимы синтеза. Работа [64] фактически повторяет [62] с более детальным описанием результатов. Авторы представили диаграммы распределения фаз в реакционной ячейке в зависимости от параметра $\alpha = \alpha_{eff} S/V$, характеризующего теплообмен, и пришли к выводу, что, варьируя параметр теплообмена и геометрию реактора, можно получить как чистый моноалюминид титана, так и многофазный продукт. Однако имеется множество факторов (таких, как пористость, теплообмен излучением, конечная теплопроводность, скорость и способ нагрева и др.), которые в подобных моделях во внимание не принимаются.

Пожалуй, наибольшее количество работ, в которых учитывались бы одновременно процессы на макро- (в образце в целом) и мезо- (в пределах некоторой условной реакционной ячейки или их набора) уровнях, связано с системой Ni—Al [59, 60, 65–70]. Так, в [59] для этой системы предлагается реакционная ячейка с расположенной в центре тугоплавкой частицей никеля, вводится температура зародышеобразования и предполагается, что на границах раздела реагентов при достижении этой температуры образуется твердофазный продукт Ni_2Al_3 . Далее при достижении температуры T_{eu} этот продукт растворяется в жидкой фазе, что приводит к повышению температуры и расплавлению алюминия. Не формулируя задачу, авторы [59] сразу записывают уравнения движения для границ раздела фаз. Функция суммарного тепловыделения зависит от интервала температур. Отдельно выделяется теплота образования зародыша, который явно не связан с образованием промежуточной фазы. Уравнение баланса тепла включает в себя внешний источник неясной природы. В статье [60] авторы описывают последовательность превращений в системе Ni—Al с использованием восьми условных реакционных ячеек, которые сменяют друг друга в разных температурных интервалах. Дополнительно в статье записываются уравнения кинетики плавления

каждой из фаз. Параметры заданы практически произвольно. Однако на термограммах, полученных при численном решении, стадии фазообразования и плавления не отражены.

Последовательность превращений в этой системе и ей подобных при изотермических условиях аккуратно расписана в [65]. Отдельно представлена динамика накопления фаз в бинарной системе с образованием одного и двух слоев продукта реакции в ячейке. Постановка задач, так же как и в названных выше работах, привязана к диаграмме состояния. При описании превращения в системе Ni—Al авторы предполагали описать динамику роста слоев разных интерметаллидных фаз и предсказать конечную многослойную структуру типичной частицы в волне горения. При этом, в отличие от [47, 50, 52] и др., изменение температуры в некоторой точке при прохождении волны горения просто задавалось уравнением

$$T(t) = T_0 + \frac{C \exp(ct)}{D + \exp(dt)},$$

содержащим четыре произвольных параметра.

К системе Ni—Al обращались и авторы работ [66, 67]. В первой из них авторы, констатируя сложность и неоднозначность процессов взаимодействия в порошковых средах, предлагают модель взаимодействия в реакционной ячейке с последовательным образованием четырех фаз между частицей никеля и расплавом алюминия. Фактически учитывается схема взаимодействия с восьмью реакциями, включающими в себя стадии образования и распада интерметаллидных фаз. В начальный момент времени между частицей и расплавом сразу существует тонкий диффузионный слой из прослоек всех фаз. Двухфазные области между фазами не рассматриваются. Математическая постановка задачи подобна другим задачам теории реакционной диффузии. Скорость образования фаз считается пропорциональной изменению во времени ее массы, что в рамках модели реакционной ячейки можно рассчитать явно. Задача для мезоячейки решается в квазистатическом приближении, что, вообще говоря, не приводит к большим ошибкам в силу самой условности ячейки. Далее авторы сравнивают динамику границ при постоянной температуре и при температуре, изменяющейся по линейному закону. В [67] предложена нестационарная двухуровневая модель CBC в системе Ni—Al, в

которой учитываются последовательность фазообразования в ячейках и связанное с этим выделение и поглощение тепла. Для обоснования модели использованы представления механики гетерогенных сред. Законы сохранения массы на макроуровне включают в себя скорости образования и разложения фаз, которые рассчитываются на основе решения задачи для мезоячейки. В результате авторы получают распределение объемных концентраций интерметаллических фаз в волне горения и конечном продукте синтеза, что, вообще говоря, и является целью двухуровневой модели.

Несмотря на то, что данный двухуровневый подход показал свою применимость для моделирования процессов СВС [67–69], примеров его применения для других систем в литературе нет.

Авторы работы [70] считают, что все исследования СВС с учетом взаимодействия на уровне реакционной ячейки, включая исследования [37, 40, 44, 50], являются лишь качественными и слабо соответствуют реальным системам, предположение о присутствии в диффузионной зоне всех равновесных фаз [60, 66] является спорным, а концепция квазиравновесия на границах раздела фаз не всегда справедлива, особенно для короткого времени взаимодействия, характерного для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. По их мнению, вызывает сомнение и диффузионный характер превращений в волне горения. Цель работы [70] состояла в изучении образования NiAl в системе Ni–Al в сильно неизо термических условиях на основе традиционной диффузионной кинетики с использованием равновесной фазовой диаграммы и экспериментально измеренных коэффициентов диффузии в NiAl. Структура волны горения не анализировалась, неоднородный нагрев исключался из рассмотрения. Изучая кинетику роста никелида алюминия на основе модели реакционной диффузии для разных скоростей роста температуры, авторы приходят к выводу, что существуют критические скорости нагрева, соответствующие разным механизмам роста интерметаллидной прослойки — твердофазному диффузионно-контролируемому росту, перемещению тонкой пленки NiAl постоянной толщины между двумя родительскими фазами и полному растворению интерметаллидной прослойки с переходом к неравновесной кристаллизации.

ДИФфуЗИОННЫЕ ЯЧЕЙКИ И ДРУГИЕ МОДИФИКАЦИИ

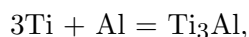
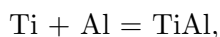
Параллельно с моделями, включающими в себя реакционные ячейки, в которых взаимодействие происходит по механизму реакционной диффузии, развивался, хотя и не так интенсивно, несколько иной подход. Так, в работе [38] фактически впервые предложена ячейка диффузионного типа. В соответствии с принятыми приближениями, гетерогенная смесь разбивается на совокупность ячеек, размер которых R_m определяется числом частиц тугоплавкого компонента в единице объема. В центре ячейки находится тугоплавкая частица радиуса R_0 . В ячейке одновременно протекают процессы диффузии и фазообразования. Тепловыделение в стационарной волне горения рассчитывается на основе задачи для мезоячейки (с одинаковой по объему температурой), в которую входят уравнения для реагентов вида

$$v_m \frac{\partial C_i}{\partial x} = D(T) \rho \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} - \nu_i \mu_i k(T) C_1^{n_1} C_2^{n_2},$$

где v_m — массовая скорость горения, ν_i и μ_i — стехиометрический коэффициент и молярная масса компонента, n_1 и n_2 — порядок суммарной реакции по веществам. Тепловыделение определяется суммой тепловыделения по всем ячейкам. Авторы [38] установили, что при больших значениях основного параметра модели Ω , равного отношению скорости химической реакции к скорости диффузии при температуре плавления, во фронте горения можно условно выделить три зоны. В первой имеют место прогрев и плавление смеси; вторая зона отвечает за основное тепловыделение и скорость горения; третья зона названа зоной догорания. В целом выделяют кинетический и диффузионный режимы горения.

В [71] предложена нестационарная модель с реакционными ячейками, на основе которой при увеличении энергии активации диффузии выявлен колебательный режим распространения фронта. В [72] описана модель процесса реакционного спекания, в которую включено уравнение баланса тепла, учитывающее внешний нагрев радиацией (по закону Стефана — Больцмана) и суммарное тепло от химических реакций, протекающих в каждой диффузионной реакционной ячейке. Уравнения кинетики

в диффузионной зоне соответствуют трем стадиям реакций в системе Ti—Al:



Выявлено, что в зависимости от условий нагрева и начального состава прессовки состав композита получается разным. Процесс характеризуется зависимостью температуры образца от времени, распределениями концентраций чистых элементов и новых фаз в реакционной ячейке. Средний (интегральный) состав, который определялся интегрированием по реакционным ячейкам, существенно зависит от размера частиц (т. е. от соотношения Al и Ti в исходной прессовке или размеров областей, приходящихся на Al и Ti в реакционной ячейке). Поскольку самой медленной стадией здесь является диффузия титана, то конечный состав композита не соответствует тому, который ожидается из чисто термодинамических соображений. На результат влияет и размер прессовки, который сказывается на динамике нагрева.

Заметим, что подобный диффузионный подход оказался вполне успешным при моделировании модификации поверхности и синтеза композитов [73–75]. Модели транспорта реагентов в реакционной ячейке и структурообразования при СВС, описанные в [76, 77] для систем более чем с двумя компонентами, отражения в могоуровневых подходах пока не нашли.

Таким образом, все описанные выше модели можно отнести к двухуровневым моделям с разделением физических масштабов [20–22, 78]. Результат, полученный на одном из уровней, является либо входным параметром для соседнего уровня, либо начальным или граничным условием для него. Подход опирается на макро-модель и использует микро-модель для обеспечения недостающих данных. В целом модели разных масштабов могут быть совершенно разными по своей природе, и для их реализации могут использоваться разные методы. Подход с разделением физических масштабов имеет и термодинамическое обоснование [79]. Решение использовать многомасштабный подход подразумевает компромисс между увеличением предсказательной силы модели и дополнительной сложностью внутренних связей, а также между соответствующим снижением точности моделирования и увеличением неопределенности,

которую привносит многомасштабное моделирование [78]. Некоторые проблемы, возникающие при использовании двухуровневых подходов, описанные в [79], связаны как с отсутствием необходимых данных по кинетике реакций и диффузии в разных фазах, так и с практической невозможностью использовать полученные при моделировании данные о структуре волны горения и среднеинтегральном составе композитов для предсказания свойств (что является одной из самых важных задач моделирования) синтезируемых композитов без дополнительных предположений и упрощений, которые могут свести на нет попытку учета тонких процессов, определяющих фазообразование.

Какие из известных подходов корректно использовать при моделировании синтеза композитов в современных 3D-технологиях? Явления, наблюдаемые в этих технологиях, сложны и многообразны [15–17]. Лазерный или электронный луч движется вдоль обрабатываемой поверхности по заданной траектории; поверхность нагревается. Происходит плавление порошков одного или нескольких типов. Образуются ванна расплава и двухфазная зона (где присутствуют твердые частицы и расплав). Изменяется пористость. Неплавящиеся частицы могут распадаться, растворяться. Процессы нагрева и плавления сопровождаются диффузией и химическими реакциями. Диффузия может быть поверхностной, объемной, на границах зерен и фаз, в твердой и жидкой фазах. Химические реакции могут протекать как в объеме, так и на границах. В результате образуются новые фазы и соединения, что, помимо температуры, приводит к изменению свойств (как теплофизических, так и механических). За областью движущегося расплава происходят охлаждение, кристаллизация и формирование структуры, появляются дефекты, образуется вторичная пористость. Все это сопровождается возникновением напряжений и деформаций различной физической природы, которые, в свою очередь, прямо или косвенно влияют на структурные и химические изменения. Лестница масштабов может опускаться довольно глубоко [18, 22].

Одной из целей моделирования электронно-лучевой или лазерной модификации поверхностей является оценка эффективных свойств формируемых материалов и покрытий. В микро-механике [80] эта задача решается с использованием различных подходов. Но, как прави-

ло, предполагается, что структура композита, а также состав и свойства фаз известны заранее; оценка эффективных свойств осуществляется по данным о структуре и составе, полученным из эксперимента. Однако в процессе синтеза нового материала свойства непрерывно изменяются (в зависимости от температуры, состава и структуры, которая в произвольный момент времени неизвестна). Возникает вопрос, какой из известных методов оценки свойств правильнее использовать в данном случае. Например, в [74] при оценке механических напряжений в обработанном композите учитывалось изменение состава и свойств матрицы вблизи частиц. Однако влияние напряжений на диффузию не анализировалось; изменение механических свойств матрицы с появлением в ее составе легирующего элемента учитывалось по правилу смеси, что в общем случае не обосновано. По данным об изменении состава поверхностного слоя, полученным в модели электронно-лучевой наплавки покрытия, в [81] была оценена область изменения модуля упругости в зависимости от технологических параметров. Аналогичный подход к учету структуры композита при описании плавления использован в гораздо более поздней работе [82]. Та же проблема возникает при учете температурной зависимости свойств. Учет возможной зависимости свойств от температуры приводит к изменению результатов, однако для многих материалов такие зависимости также неизвестны.

Однако используя условность двухуровневого подхода, можно принять, что структура композита определяется расположением и свойствами слоев новых фаз и оставшихся реагентов и, возможно, характером границ между ними и наличием двухфазных зон в пределах мезоячейки. Это позволит оценить эффективные свойства в ячейке и, используя осреднение, получить свойства макрообразца в некоторой макроточке. Возможность подобной оценки эффективных свойств в динамике показана в [83, 84]. Однако при этом следует пренебречь некоторыми стадиями в диффузионных задачах, которые вносят в модели много проблем, связанных с неизвестными параметрами.

Тот же подход можно использовать для оценки механических напряжений, сопутствующих фазообразованию и влияющих как на диффузию, так и на динамику накопления фаз. Так как теплофизические и диффузионно-химические процессы разделены по масшта-

бам, логично и расчет напряжений разделить по разным структурным уровням. Расчет напряжений второго рода при этом сводится к решению задачи механического равновесия в каждой ячейке, следствием чего будут компоненты тензоров напряжений и деформаций в сферической системе координат. Используя процедуру осреднения и переходя к системе координат макрозадачи, находим напряжения второго рода $\langle \sigma_{ij} \rangle^m$, которые суммируются с напряжениями первого рода σ_{ij}^M , найденными при решении задачи о механическом равновесии на макроуровне. Таким образом,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^M + \langle \sigma_{ij} \rangle^m.$$

В этом варианте может быть учтено и влияние напряжений на диффузию. Для сферической ячейки с одной и двумя промежуточными фазами примеры представлены в [85].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двухуровневые модели горения призваны обеспечить одновременный учет разномасштабных физико-химических процессов на макроуровне и на уровне отдельных частиц.

Среди двухуровневых моделей теории горения можно выделить те, в которых модельная среда состоит из набора сферических частиц, окруженных матрицей, и периодически расположенных тонких плоских слоев реагентов. Развитие моделей до сих пор шло по пути учета последовательности превращений с привязкой к равновесным диаграммам состояния. Однако чрезмерное увлечение деталями, хотя и полезно для выяснения физических закономерностей, не способно привести к моделям с прогностическими свойствами. Многочисленные условности и параметры, которые неизвестны, могут свести на нет все усилия по учету стадий фазообразования. Это особенно критично для неравновесных условий синтеза, типичных для современных технологий, ставящих под сомнение диффузионный механизм превращения и квазиравновесного приближения. Наиболее целесообразным предполагается другой путь, позволяющий принять во внимание иные, кроме диффузии, сопутствующие явления. Например, переход к двухуровневым моделям с редуцированными схемами реакций в силу условности понятия реакционной ячейки может быть дополнен расчетом сопутствующих напряжений второго рода, а также учетом

влияния напряжений на ход фазообразования. Полезными будут модификация и обоснование моделей средствами современной микромеханики. Тогда условная структура реакционных мезоэчеек позволит рассчитывать эффективные свойства синтезируемых материалов не только по экспериментальным данным о структуре материалов, но и на основе моделей синтеза композитов. Это поможет сделать двухуровневые модели синтеза композитов реально прогностическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // *Int. Mater. Rev.* — 2017. — V. 62, N 4. — P. 203–239. — DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
2. Видюк Т. М., Корчагин М. А., Дудина Д. В., Бохонов Б. Б. Получение керамических и композиционных материалов комбинацией методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового спекания (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 4. — С. 3–17. — DOI: 10.15372/FGV20210401. — EDN: YVXEGC.
3. Yang R., Zhao F., Wang L., Zhang Z., Zhang B. Fast fabrication of $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ composites using combustion synthesis and melt dilution // *Mater. Lett.* — 2021. — V. 298. — P. 130036. — DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130036.
4. Vorotilo S., Levashov E. A., Petrzhik M. I., Kovalev D. Yu. Combustion synthesis of $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ceramics with microgradient grain structure and improved mechanical properties // *Ceram. Int.* — 2019. — V. 45, N 2, pt A. — P. 1503–1512. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.020.
5. Curfs C., Cano I. G., Vaughan G. B. M., Turrillas X., Kvik A., Rodríguez M. A. TiC–NiAl composites obtained by SHS: a time-resolved XRD study // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2002. — V. 22, N 7. — P. 1039–1044. — DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00414-9.
6. Deng S., Jiang Y., Huang S., Shi X., Zhao J., Zheng X. Tuning the morphological, ignition and combustion properties of micron- Al/CuO thermites through different synthesis approaches // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 18, N 195. — P. 303–310. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.04.028.
7. Sheng L. Y., Yang F., Xi T. F., Guo J. T., Ye H. Q. Microstructure evolution and mechanical properties of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite during self-propagation high-temperature synthesis and hot extrusion // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2012. — V. 555. — P. 131–138. — DOI: 10.1016/j.msea.2012.06.042.
8. Xue J., Yu X. J., Yao M. X., Huang H. J. The solid-state combustion synthesis of in-situ hybrid $(\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ composites and evaluation of its mechanical properties // *J. Alloys Compd.* — 2023. — V. 934. — P. 167917. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167917.
9. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. — Киев: Наук. думка, 1990.
10. Shishkovsky I. V., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., Parkin I. P. Laser-induced combustion synthesis of 3D functional materials: computer-aided design // *J. Mater. Chem.* — 2004. — V. 14, N 23. — P. 3444–3448. — DOI: 10.1039/B406732K.
11. Shishkovsky I., Kakovkina N., Missemmer F. Direct metal deposition by laser in TiNi–Al system for graded structure fabrication // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* — 2016. — V. 140. — P. 012016. — DOI: 10.1088/1757-899X/140/1/012016.
12. Wang Y., Tan H., Feng Z., Zhang F., Shang W., Clare A. T., Lin X. Enhanced mechanical properties of in situ synthesized TiC/Ti composites by pulsed laser directed energy deposition // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2022. — V. 855. — P. 143935. — DOI: 10.1016/j.msea.2022.143935.
13. Xi L., Ding K., Zhang H., Gu D. In-situ synthesis of aluminum matrix nanocomposites by selective laser melting of carbon nanotubes modified Al–Mg–Sc–Zr alloys // *J. Alloys Compd.* — 2021. — V. 891. — P. 162047. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162047.
14. Zhang X., Li D., Zheng Y., et al. In-situ synthesis of Ti_5Si_3 -reinforced titanium matrix nanocomposite by selective laser melting: Quasi-continuous reinforcement network and enhanced mechanical performance // *J. Mater. Process. Technol.* — 2022. — V. 309. — P. 117752. — DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2022.117752.
15. Narasimharaju S. R., Zeng W., See T. L., et al. A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends // *J. Manuf. Process.* — 2022. — V. 75. — P. 375–414. — DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.12.033.
16. Kotadia H. R., Gibbons G., Das A., Howes P. D. A review of laser powder bed fusion additive manufacturing of aluminium alloys: Microstructure and properties // *Additive Manuf.* — 2021. — V. 46. — P. 102155. — DOI: 10.1016/j.addma.2021.102155.
17. Moeinfar K., Khodabakhshi F., Kashani-bozorg S. F., Mohammadi M., Gerlich A. P. A review on metallurgical aspects of laser additive manufacturing (LAM): Stainless steels, nickel superalloys, and titanium alloys // *J. Mater. Res. Technol.* — 2022. — V. 16. — P. 1029–1068. — DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.039.

18. Kovachki N., Liu B., Sun X., Zhou H., Bhattacharya K., Ortiz M., Stuart A. Multiscale modeling of materials: Computing, data science, uncertainty and goal-oriented optimization // *Mech. Mater.* — 2022. — V. 165. — 104156. — DOI: 10.1016/j.mechmat.2021.104156.
19. McDowell D. L. A perspective on trends in multiscale plasticity // *Int. J. Plast.* — 2010. — V. 26, N 9. — P. 1280–1309. — DOI: 10.1016/j.ijplas.2010.02.008.
20. Mishnaevsky L., Jr. Micromechanics of hierarchical materials: Modeling and perspectives // *Handbook of Mechanics of Materials* / C.-H. Hsueh et al. (Eds). — Singapore: Springer, 2018. — DOI: 10.1007/978-981-10-6855-3_78-1.
21. Horstemeyer M. F. Multiscale modeling: A Review // *Practical Aspects of Computational Chemistry* / J. Leszczynski, M. Shukla (Eds). — Dordrecht: Springer, 2009. — P. 87–135. — DOI: 10.1007/978-90-481-2687-3_4.
22. Lu G., Kaxiras E. An overview of multiscale simulations of materials // *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology* / M. Rieth, W. Schommers (Eds). — Cambridge, Massachusetts, USA: Am. Sci. Publ., 2005. — V. X, ch. 22. — P. 1–33. — DOI: 10.48550/arXiv.cond-mat/0401073.
23. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
24. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // *Докл. АН СССР*. — 1961. — Т. 141, № 1. — С. 151–153.
25. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. К теории теплового распространения фронта химической реакции // *Физика горения и взрыва*. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 36–46.
26. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. К теории теплового распространения волн многостадийных реакций, описываемых простыми брутто-схемами // *Физика горения и взрыва*. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 48–55.
27. Берман В. С., Рязанцев Ю. С. Асимптотический анализ стационарного распространения фронта двухстадийной последовательной экзотермической реакции в конденсированной среде // *ПМТФ*. — 1973. — № 1. — С. 75–87.
28. Вадченко С. Г., Мержанов А. Г. Гетерогенная модель распространения пламени // *Докл. АН*. — 1997. — Т. 352, № 4. — С. 487–489.
29. Филимонов И. А. Влияние передачи тепла излучением на распространение волны горения в модельной гетерогенной системе // *Физика горения и взрыва*. — 1998. — Т. 34, № 3. — С. 69–76.
30. Мержанов А. Г., Перегудов А. Н., Гонтковская В. Т. Гетерогенная модель твердопламенного горения: численный эксперимент // *Докл. АН*. — 1998. — Т. 360, № 2. — С. 217–219.
31. Прокофьев В. Г., Лапшин О. В., Смоляков В. К. Макрокинетика горения слоевых композиций с легкоплавким инертным слоем // *Вестн. Томск. гос. ун-та. Математика и механика*. — 2018. — № 52. — С. 102–113. — DOI: 10.17223/19988621/52/10.
32. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // *Докл. АН СССР*. — 1972. — Т. 204, № 5. — С. 1139–1142.
33. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // *Физика горения и взрыва*. — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 202–212.
34. Papenfuss C., Muschik W. Macroscopic internal variables and mesoscopic theory: A comparison considering liquid crystals // *Entropy*. — 2018. — V. 20, N 1. — 81. — DOI: 10.3390/e20010081.
35. Ván P. Weakly nonlocal irreversible thermodynamics // *Ann. Phys.* — 2003. — V. 515, N 3. — P. 146–173. — DOI: 10.1002/andp.20035150302.
36. Coleman B. D., Gurtin M. E. Thermodynamics with internal state variables // *J. Chem. Phys.* — 1967. — V. 47, N 2. — P. 597–613. — DOI: 10.1063/1.1711937.
37. Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты // *Горение и взрыв: 4-й Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву*. — М.: Наука, 1977. — С. 207–212.
38. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях // *Физика горения и взрыва*. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 326–335.
39. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. К вопросу о распространении фронта горения при реакционной диффузии в конденсированных смесях // *Теория и технология металлургических процессов*. — Новосибирск: Наука, 1974. — С. 11–22.
40. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Влияние неоднородности внутренней структуры среды на горение конденсированных смесей реагентов, взаимодействующих через слой продукта // *Физика горения и взрыва*. — 1976. — Т. 12, № 6. — С. 819–827.
41. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications / B. Anasori, Yu. Gogotsi (Eds). — Springer Cham, 2019. — DOI: 10.1007/978-3-030-19026-2.
42. Krinitcyn M. G., Korosteleva E. N., Knyazeva A. G., Sheremet E. S. Structural-phase composition of TiC/Ti composites and powders obtained by combustion of Ti–C green mixtures with a titanium excess // *High Temp. Mater.*

- Processes: An Intern. Quart. High-Technol. Plasma Processes. — 2020. — V. 24, N 3. — P. 227–238. — DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2020036732.
43. **Anisimova M. A., Knyazeva A. G.** Stresses in the vicinity of the reaction cell during the synthesis of a composite of nonequilibrium composition // *Nanosci. Technol.: Int. J.* — 2020. — V. 11, N 1. — P. 37–54. — DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020032541.
44. **Алдушин А. П., Хайкин Б. И.** К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // *Физика горения и взрыва*. — 1974. — Т. 10, № 3. — С. 313–323.
45. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х., Штейнберг А. С.** Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // *Физика горения и взрыва*. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 26–32.
46. **Анциферов В. Н., Мазеин С. А.** Формирование структуры в порошковых системах при капиллярном растекании // *Инж.-физ. журн.* — 1996. — Т. 69, № 5. — С. 716–720.
47. **Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М.** Математическая модель горения системы титан — углерод // *Физика горения и взрыва*. — 1981. — Т. 17, № 5. — С. 39–46.
48. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** О влиянии граничной кинетики в процессах стационарного горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва*. — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 59–62.
49. **Некрасов Е. А.** К теории диффузионно-контролируемых процессов растворения твердых тел и роста слоя новой фазы в ограниченном объеме // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1980. — № 6. — С. 198–203.
50. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // *Физика горения и взрыва*. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 63–73.
51. **Некрасов Е. А., Смоляков В. К.** О зависимости скорости горения систем переходный металл — бор от соотношения компонентов // *Физика горения и взрыва*. — 1985. — Т. 21, № 1. — С. 105–107.
52. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет параметров волны горения в системе Zr—Al // *Физика горения и взрыва*. — 1981. — Т. 17, № 2. — С. 35–41.
53. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет параметров волны горения в безгазовых системах // *Докл. АН СССР*. — 1980. — Т. 255, № 3. — С. 656–659.
54. **Nekrasov E. A., Tkachenko V. N., Zakirov A. E.** Diffusive combustion of multi-component gasless systems forming multi-phase products // *Combust. Sci. Technol.* — 1993. — V. 91, N 4-6. — P. 207–223. — DOI: 10.1080/00102209308907645.
55. **Некрасов Е. А.** Кинетика диффузионного взаимодействия в неоднородной области многокомпонентных сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1990. — № 6. — С. 168–175.
56. **Некрасов Е. А.** Феноменологическое описание взаимной диффузии в неоднородной области многокомпонентных сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы*. — 1990. — № 3. — С. 198–205.
57. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет критических условий теплового взрыва систем гафний — бор и тантал — углерод // *Физика горения и взрыва*. — 1980. — Т. 16, № 3. — С. 113–120.
58. **Закиров А. Э., Некрасов Е. А.** О влиянии массовых потоков вещества на воспламенение конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции // *Физика горения и взрыва*. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 8–14.
59. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni₃Al на стадии воспламенения // *Физика горения и взрыва*. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 46–54. — EDN: MOUWGF.
60. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминид никеля Ni₃Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // *Физика горения и взрыва*. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 68–76. — EDN: MOWHUT.
61. **Филимонов В. Ю.** Особенности процессов структурообразования в бинарных системах, взаимодействующих по механизму реакционной диффузии // *Ползуновский вестн.* — 2005. — № 4-1. — С. 36–42. — EDN: QCVDCZ.
62. **Кошелев К. Б.** Исследование процессов структурообразования и саморазогрева в бинарной порошковой смеси Ti—Al в режиме статического теплового взрыва на основе диаграммы состояния // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. — 2008. — Т. 312, № 2. — С. 44–47. — EDN: JPIVON.
63. **Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б.** Адиабатический тепловой взрыв в дисперсных конденсированных системах с ограниченной растворимостью реагентов в слое продукта // *Физика горения и взрыва*. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 91–100. — EDN: QIXTLH.
64. **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. — EDN: OIHGOZ.
65. **Baras B., Kondepudi D.** A multilayer model for self-propagating high-temperature synthesis of intermetallic compounds // *J. Phys. Chem. B*. —

2007. — V. 111, N 23. — P. 6457–6468. — DOI: 10.1021/jr066776p.
66. Ковалев О. Б., Неронов В. А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 52–60. — EDN: HRPDCZ.
67. Ковалев О. Б., Беляев В. В. Математическое моделирование металлохимических реакций в двухкомпонентной реагирующей дисперсной смеси // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 64–76. — EDN: RBUEVB.
68. Ковалев О. Б., Фомин В. М. Задача о распространении волны безгазового горения по смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 2. — С. 69–75.
69. Ковалев О. Б., Фомин В. М. К теории межфазного взаимодействия в смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 55–65.
70. Khina B. B., Formanek B. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni–Al system: A phase-formation-mechanism map // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2007. — V. 16, N 2. — P. 51–61. — DOI: 10.3103/S106138620702001X.
71. Шульц Д. С., Крайнов А. Ю. Математическое моделирование СВС процесса в гетерогенных реагирующих порошковых смесях // Компьют. исслед. и моделирование. — 2011. — Т. 3, № 2. — С. 147–153. — EDN: NXNMAD.
72. Крюкова О. Н., Князева А. Г., Чумаков Ю. А. Численное моделирование синтеза композитных материалов в конденсированной фазе с учетом разномасштабных процессов, протекающих совместно // IX Всерос. науч. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики»: сб. тр. — Томск: Томск. гос. ун-т, 2016. — С. 415–417.
73. Букрина Н. В., Князева А. Г., Овчаренко В. Е., Псахье С. Г. Численное исследование формирования переходной зоны между частицами и матрицей в процессе неравновесной электронно-лучевой модификации поверхности композиционного материала // Физ. мезомеханика. — 2005. — Т. 8, спец. вып. — С. 53–56.
74. Букрина Н. В., Князева А. Г. Об оценке механических напряжений в композиционном материале при обработке импульсным источником нагрева // Вестн. Перм. ГТУ. Мат. моделирование систем и процессов. — 2008. — № 16. — С. 17–27.
75. Anisimova M. A., Knyazeva A. G. Evaluation of the parameters of interface zone formation model // AIP Conf. Proc. — 2016. — V. 1783, N 1. — 020006. — DOI: 10.1063/1.4966299. — EDN: OJMNHT.
76. Рогачев А. С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 38–47. — EDN: OJMNHT.
77. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов. Введение в структурную макрокинетiku. — М.: Физматлит, 2012.
78. Fish J., Wagner G. J., Keten S. Mesoscopic and multiscale modelling in materials // Nat. Mater. — 2021. — V. 20, N 6. — P. 774–786. — DOI: 10.1038/s41563-020-00913-0.
79. Knyazeva A. G. A two-level approach to describing the process of composite synthesis // Rev. Adv. Mater. Technol. — 2022. — V. 4, N 3. — P. 7–16. — DOI: 10.17586/2687-0568-2022-4-3-7-16
80. Kachanov M., Sevostianov I. Micromechanics of Materials, with Applications. — Springer, 2018. — P. 1–712. — DOI: 10.1007/978-3-319-76204-3. — (Solid Mechanics and its Applications; V. 249).
81. Крюкова О. Н., Князева А. Г. Влияние динамики поступления частиц в расплав на фазовую структуру и свойства покрытия, формирующегося в процессе электронно-лучевой наплавки // Физ. мезомеханика. — 2004. — Т. 7, № S1-2. — С. 205–208. — EDN: ISCSJT.
82. Wang J., Yang M., Zhang Y. A multiscale nonequilibrium model for melting of metal powder bed subjected to constant heat flux // Int. J. Heat Mass Transfer. — 2015. — V. 80. — P. 309–318. — DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.037.
83. Anisimova M. A., Knyazeva A. G. Influence of the kinetics of transition zone formation between the particle and the matrix on effective properties of the composite // AIP Conf. Proc. — 2019. — V. 2167, N 1. — 020018. — DOI: 10.1063/1.5131885.
84. Anisimova M. A., Knyazeva A. G., Sevostianov I. B. Evolution of the effective elastic properties of metal matrix composites during the synthesis // Int. J. Eng. Sci. — 2020. — V. 153. — 103307. — DOI: 10.1016/j.ijengsci.2020.103307.
85. Князева А. Г., Анисимова М. А. Взаимовлияние диффузии и напряжений в переходной зоне между частицей и матрицей при синтезе композита // Хим. физика и мезоскопия. — 2022. — Т. 24, № 4. — С. 421–435. — DOI: 10.15350/17270529.2022.4.34. — EDN: URDZNV.

Поступила в редакцию 16.03.2023.
Принята к публикации 05.04.2023.