Князева А.Г., Анисимова М.А., Коростелева Е.Н. Особенности диффузионно-контролируемых процессов управляемого объемного синтеза из порошковых смесей Ti–Al–Fe–Fe2O3 // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. − 2022. - № 3. - С. 125–134. DOI: 10.15593/perm.mech/2022.3.13

Knyazeva A.G., Anisimova M.A., Korosteleva E.N. Features of diffusion-controlled processes of regulated volumetric synthesis from powder mixtures Ti–Al–Fe–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2022, no. 3, pp. 125-134. DOI: 10.15593/perm.mech/2022.3.13



### ВЕСТНИК ПНИПУ. MEXAHИKA № 3, 2022 PNRPU MECHANICS BULLETIN

https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2022.3.13

УДК 51.7+66.08+53.06

# ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЯЕМОГО ОБЪЕМНОГО СИНТЕЗА ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Ti-Al-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### А.Г. Князева, М.А. Анисимова, Е.Н. Коростелева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

#### О СТАТЬЕ

Получена: 20 сентября 2022 г. Одобрена: 10 октября 2022 г. Принята к публикации: 01 ноября 2022 г.

Ключевые слова:

спекание, диффузия, фазообразование, сопряженные задачи, локальные напряжения.

#### **РИЗИВНИЕ**

Экспериментально и теоретически проанализированы процессы, протекающие в смесях порошков Ti-Al-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при реакционном спекании (спекании порошков из химически взаимодействующих компонентов) в условиях регулируемого нагрева. В качестве одного из компонентов использованы отходы металлообработки стальных заготовок, что обусловливает актуальность исследования. Скорость нагрева варьировалась. Проанализированы возможные физико-химические стадии, их последовательность и предполагаемый фазовый состав продуктов синтеза. Несмотря на то что реакционное спекание представляет значительный интерес для получения композитных материалов, закономерности, установленные для бинарных систем, не удается в чистом виде перенести на спекание порошков более чем двух видов. Показано, что в результате многостадийного процесса формируются наборы неравновесных фаз переменного состава на основе твердого раствора α-титана. Установлено, что структуры, полученные из порошковых составов «Ti+Al+Fe» и «Ti+Al+металлическая стружка», мало чем отличаются друг от друга, несмотря на присутствие в последнем заметной доли оксидов. Представлены примеры решения частных задач, которые соответствуют возможным вариантам диффузионного взаимодействия в гетерогенной системе. Аналитические решения получены в квазистационарном приближении. Диффузионный характер изменения положения границ раздела фаз одинаков для постоянного и переменного коэффициента диффузии. Форма частицы тугоплавкого реагента слабо сказывается на динамике процесса. Дан пример расчета напряжений и деформаций в условной реакционной ячейке, когда фазы разделены подвижными границами. В квазистатическом приближении время для механической части задачи является параметром. Показано, что движущие силы диффузионного переноса могут быть связаны с локальными напряжениями, которые, в свою очередь, могут быть связаны с изменением состава.

© ПНИПУ

© Князева Анна Георгиевна –д.ф.-м.н., проф., г.н.с., e-mail: anna-knyazeva@mail.ru Анисимова Мария Александровна – к.ф.-м.н., м.н.с., e-mail: anisimova\_mawa@mail.ru Коростелева Елена Николаевна – к.т.н., с.н.с.

**Anna G. Knyazeva** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru **Mariia A. Anisimova** – CSc in Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher, e-mail: anisimova\_mawa@mail.ru

Elena N. Korosteleva – CSc in Technical Sciences, Senior Researcher.





## FEATURES OF DIFFUSION-CONTROLLED PROCESSES OF REGULATED VOLUMETRIC SYNTHESIS FROM POWDER MIXTURES Ti-AI-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### A.G. Knyazeva, M.A. Anisimova, E.N. Korosteleva

Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, Russian Federation

#### ARTICLE INFO

Received: 20 September 2022 Approved: 10 October 2022 Accepted for publication: 01 November 2022

#### Keywords:

sintering, diffusion, phase formation, coupled problems, local stresses.

#### ABSTRACT

Experimentally and theoretically analyzed processes occurring in mixtures of powders Ti-Al-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during reactive sintering (sintering from chemically interacting components) under controlled heating. As one of the components wastes of steel billets were used. This makes the study relevant. The heating rate was varied. Possible physical and chemical stages, their sequence and the assumed phase composition of the synthesis products were analyzed. Although reactive sintering has attracted considerable interest for the production of composite materials, the regularities established for binary systems cannot be purely transferred to sintering powders of more than two kinds. It is shown that the multistage process results in the formation of sets of nonequilibrium phases of variable composition based on α-titanium solid solution. The structures obtained from powder compositions «Ti+Al+Fe» and «Ti+Al+metal chips» do not differ much from each other, despite the presence of an appreciable share of oxides in the latter. The examples of particular problem solutions which correspond to the possible variants of diffusion interaction in a heterogeneous system are presented. Analytical solutions are obtained in the quasi-stationary approximation. The diffusive nature of changes in the position of interfaces is the same for constant and variable diffusion coefficients. The shape of the refractory reagent particle has little effect on the dynamics of the process. An example of calculating the stresses and strains in a conditional reaction cell when the phases are separated by moving boundaries is given. In the quasi-static approximation, the time for the mechanical part of the problem is a parameter. It is shown that the driving forces of diffusion transfer may be related to local stresses, which, in turn, may be related to changes in composition.

© PNRPU

#### Введение

В современном производственном процессе помимо проблем, связанных с материальными ресурсами, их физико-механическими и химическими свойствами, остро стоит вопрос утилизации отходов переработки этих материальных ресурсов. Наиболее актуальна задача использования востребованных отходов металлообработки в качестве сырья для получения новых материалов, в частности металломатричных композитов. Как известно, наибольшую долю отходов обрабатывающей промышленности составляют отходы металлообработки стальных заготовок. Традиционно металлическую стружку предпочитали утилизировать через переплавку, добавляя ее в стандартное литье [1-3]. С другой стороны, можно рассмотреть металлическую стружку как вариант прекурсора для использования в качестве одного из компонентов порошкового материала.

Одними из наиболее привлекательных порошковых композиций, где можно использовать измельченную металлическую стружку, являются системы на основе титана с добавлением алюминия [4–6]. Они достаточно широко исследуются на протяжении последних нескольких десятилетий, но специфика реакционной активности титана такова, что до сих пор остается за рамками изучения целый ряд вопросов, связанных с характером его взаимодействия с третьими компонентами, которые, в свою очередь, также являются реакционно-

активными по отношению как к самому титану, так и к алюминию. Таким образом, спекание компактированной порошковой смеси из данных компонентов будет проходить в условиях многостадийных процессов с диффузионным переносом и диффузионно контролируемыми реакциями.

Реакционное спекание (спекание порошков из химически взаимодействующих компонентов) привлекает значительный интерес для получения композитных материалов. Однако закономерности, установленные для бинарных систем [7-10], не удается в чистом виде перенести на спекание порошков более чем двух видов. Так, в смесях  $Ti + Al + Fe_2O_3$ , Ti + Al + Fe и Ti + Al + Fe+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от процентного содержания компонентов, однородности перемешивания и характера нагрева можно выделить различные варианты мезообъемов, в которых последовательность реакций и сопутствующие явления могут привести к различному фазовому составу. В результате состав всего композита может быть очень неоднородным. В зависимости от температурного интервала и структуры выделенного мезообъема могут реализоваться условия для парного взаимодействия в твердой и жидкой фазах между разными металлами; разные варианты взаимодействия металлов с оксидной частицей; условия для конкурирующего взаимодействия. При использовании в качестве одного из компонентов порошковой смеси (Fe) отходов металлообработки появляются примеси неметаллических компонентов, которые могут приводить к изменению характера взаимодействия. В связи с этим представляют интерес частные диффузионно-кинетические задачи, позволяющие выявить особенности формирования композитов, и их корреляция с экспериментальными результатами, которые демонстрируют реальное структурно-фазовое состояние спеченного композита на основе порошковой системы Ti–Al–Fe–O.

#### 1. Эксперимент

#### 1.1. Материал и методика эксперимента

В качестве объекта исследования рассмотрена система Ti-Al-Fe-O, сочетание элементов в которой может быть обеспечено за счет смешивания нескольких наборов компонентов (порошков): a) Ti + Al + Fe; б)  $T_i + A_1 + F_{e_2}O_3$ ; в)  $T_i + A_1 + F_{e_3} + F_{e_2}O_3$ . В первом варианте кислород может присутствовать как адсорбированный на поверхностях частиц наряду с другими элементами (например, С и N). Последний вариант можно рассматривать как идентичный смеси с использованием порошка стальной стружки после металлообработки. Для эксперимента были приготовлены порошковые смеси с использованием как промышленных порошков титана (ТПП-8 с дисперсностью < 125-160 мкм), алюминия (ПА-4, < 100 мкм), железа (ПЖ-4, < 120 мкм), оксида железа (ЧДА, < 120 мкм), так и с использованием порошка измельченной до 300 мкм и доокисленной стружки стали 45. При выборе соотношений компонентов придерживались расчета, согласно которому количество взаимодействующих компонентов должно быть достаточным для инициирования реакций восстановления железа из оксида и / или синтеза интерметаллидов. Использованные в экспериментах варианты порошковых смесей, представлены в табл. 1.

Таблица 1/Table 1

Состав порошковых композиций для реакционного спекания

$\sim$	• , •	C	1		• , •	C	. •		•
('am	nosition	Ot 1	nowder	com	positions	tor	reactive	cint	erina
COIII	position	OI I	DOW GCI	COIII	positions	101	1 Cacti v C	SIIIL	CITIE

	Компонент						
Состав	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Порошок стружки из ст.45	Al	Ti		
Ti + Al + Fe	23			8	69		
$Ti +Al + Fe_2O_3$		23		8	69		
Ti +Al + стружка (ст45) / (Fe+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			23	8	69		

Смешивание порошков осуществляли в аксиальном смесителе в течение 4 ч. Полученные смеси прессовали с использованием цилиндрической пресс-формы с плавающим пуансоном высотой 10–15 мм и диаметром 10 мм. Исследуемые образцы с начальной пористостью 25–30 % спекали в вакуумной печи с выдержкой 60 мин при температуре 1000 °С при скорости нагрева в диапа-

зоне 5–10 °/мин. Структурные исследования были проведены с использованием оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (оптический микроскоп AXIOVERT-200MAT, рентгеновский дифрактометр XRD-6000, СиК $\alpha$ -излучение). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

#### 1.2. Результат эксперимента

Рентгеноструктурные исследования стальной стружки ст.45 после станочной операции фрезерования показали практически отсутствие в заметном объеме оксидных фаз, поэтому стружку дополнительно окисляли в воде, а затем измельчали в вибросмесителе с использованием стальных шаров, что также должно было способствовать доокислению и генерированию дополнительной высокодефектной структуры стружки. В результате проведенной обработки содержания оксидной фазы  $Fe_2O_3$  в стальной стружке достигло около 30 об. % (рис. 1).

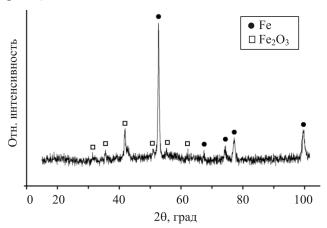


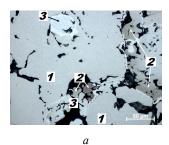
Рис. 1. Рентгенограмма порошка из стружки стали 45 после окисления и измельчения

Fig.1. Powder X-Ray of 45 Steel Chips After Oxidation and Grinding

Таким образом, обработанную стружку можно рассматривать как композицию ( $Fe+Fe_2O_3$ ). В дальнейшем к этому порошку были добавлены титан и алюминий. На рис. 2 для сравнения показана структура спеченных образцов составов (Ti+Al+Fe) и (Ti+Al+ стружка ст.45).

Структуры этих порошковых составов практически мало чем отличаются друг от друга, несмотря на присутствие в последнем заметной доли оксидов  $Fe_2O_3$ . Как в первом, так и во втором случае наблюдается диффузионная прослойка между взаимодействующими частицами-компонентами. Из-за небольшого количества сформировавшегося на поверхности стружки оксида железа  $Fe_2O_3$ , его вклад в общий процесс диффузионного взаимодействия основных компонентов (Ti, Al и Fe) не носит радикального характера. Как в первом (рис. 2, a), так и во втором случае (рис. 2, b) основу спеченного

материала составляет твердый раствор на основе титана, куда преимущественно смог продиффундировать алюминий. Кроме того, алюминий активно взаимодействует с железом, с которым имеет широкую область растворимости и набор интерметаллидов [5]. Общий вид зеренной структуры показывает, что существенную роль в протекании диффузионно-реакционных процессов играет состояние межчастичного контакта на уровне мезообъемов, где формируется конкретная конфигурация реагентов-диффузантов. От этого зависит, в каком преимущественно направлении будет проходить диффузия, насколько в полном объеме реализуется реакция между взаимодействующими компонентами.



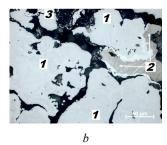


Рис. 2. Микроструктура спеченных образцов из порошковых смесей Ti+Al+Fe (a) и Ti+Al+стружка ст.45 (b): I — области твердого раствор на основе титана переменного состава; 2 — области с высоким содержанием железа; 3 — остатки от алюминиевых частиц

Fig. 2. Microstructure of sintered specimens from powder mixtures of Ti+Al+Fe (a) and Ti+Al+chips of steel 45 (b): 1 – areas of solid solution based on titanium of variable composition; 2 – areas with high iron content; 3 – residues from aluminum particles

Стоит отметить, что рассмотренные выше варианты порошковых смесей хорошо прессовались и сохранили форму образцов после спекания, чего нельзя сказать о другом варианте с использованием чистого оксида железа  ${\rm Fe_2O_3}$ . В этом случае из-за высокой экзотермичности реакции восстановления при взаимодействии компонентов образцы теряли свою форму и целостность объема, поэтому металлографическое изображение было сложно получить (рис. 3).

Для понимания роли оксида  $Fe_2O_3$  в структурообразовании при спекании порошковых материалов системы Ti–Al–Fe–O был проведен сравнительный анализ фазового состава спеченного порошкового продукта из смеси (Ti+Al+ $Fe_2O_3$ ) и (Ti+Al+стружка ст.45), который показан в табл. 2.

Результаты РСА показывают, что для спеченной композиции (Ti+Al+стружка ст.45) характерно присутствие до 30 об. % неравновесных алюминидов железа, которые можно идентифицировать как  $Fe_2Al$  (картотека ASTM\_227), наряду с более свободным железом (до 11 об. %). Основу составляет твердый раствор  $\alpha$ -титана с достаточно большим объемом мигрировавшего в него кислорода, так что можно его идентифицировать как

Ti<sub>2</sub>O<sub>0.59</sub>. Присутствие кислорода подтверждается и анализом содержания примесных газов: содержание кислорода в них до 2 %. Набор фаз в спеченном порошковом материале (Ti+Al+стружка ст.45) показал, что, с одной стороны, оксидной составляющей в порошке измельченной стальной стружки было недостаточно для инициирования реакций восстановления при контакте с алюминиевыми частицами. С другой стороны, титановые частицы смогли аккумулировать присутствующий кислород, блокировав образование других оксидов. Не исключено, что и часть алюминия и железа также вошли в твердый раствор на основе титана. Всё это в итоге отразилось на характере протекания диффузионных процессов и, как следствие, привело к наблюдаемой концентрационной неоднородности от центра к периферии зерен в спеченных частицах. Если использовать не переработанную стальную стружку, а простой оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то в отсутствие свободного железа алюминий сможет не только обеспечить инициирование реакции восстановления, но и успеет провзаимодействовать с восстановившимся железом. При этом, как видно из анализа структурно-фазового состояния, реакция восстановления также была не завершена в полном объеме, поскольку были зафиксированы остатки оксидов FeO. Практически кислород присутствовал в большинстве зафиксированных фаз, что также подтверждается анализом газовых примесей в спеченном материале (Ti+Al+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), где содержание кислорода достигало 6,8 %.

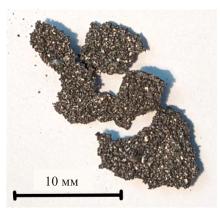


Рис. 3. Фото порошковой прессовки ( $Ti + Al + Fe_2O_3$ ) после спекания

Fig.3. Photo of powder pressing (Ti+Al + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) after sintering

Таблица 2/Table 2

Фазовый состав спеченных образцов из порошковых смесей системы Ti–Al–Fe–O

Phase composition of sintered specimens from powder mixtures for the Ti–Al–Fe–O system

	Фазы, об. %							
Состав	Ti_194 / Ti <sub>2</sub> O <sub>0.59</sub>	Fe	Fe <sub>2</sub> Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> Al	FeO		
$Ti + Al + Fe_2O_3$	34			31	24	11		
Ti + Al + стружка ст.45	57	11	32					

### 2. Моделирование диффузионно-кинетических процессов

#### 2.1. Рост фаз

Для анализа диффузионно-кинетических явлений в системе порошков Ti-Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от процентного содержания порошков, однородности перемешивания и характера нагрева можно выделить различные варианты локальных объемов (рис. 4), в которых последовательность реакций и сопутствующих явлений может приводить к различному фазовому составу. В результате состав всего композита будет очень неоднородным [11]. В зависимости от встречи частиц друг с другом и динамики изменения температуры можно выделить разные ситуации: Ti+Al (реакции протекают в расплаве); Ti+Al (взаимодействие происходит в твердой фазе в диффузионной паре при постоянной температуре); три варианта межфазного взаимодействия в более сложных системах: Ті (расплав) +Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (твердое тело); Al (расплав) +Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (твердое тело); (Ti+Al) (расплав) +Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (твердое тело). Поскольку и титан, и алюминий могут содержать неметаллические примеси на поверхностях частиц, их наличие будет оказывать влияние на диффузионно-контролируемые процессы, замедляя или ускоряя фазообразование. Следствием диффузионного взаимодействия и образования фаз могут быть и механические напряжения, которые, в свою очередь, влияют на физико-химические закономерности по разным каналам.

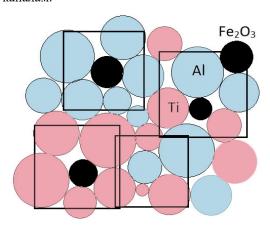


Рис. 4. Возможные варианты расположения частиц в смеси порошков трех видов

Fig. 4. Possible options for the location of particles in a powders mixture of three types

Поскольку частицы оксида и частицы железа, полученные из отходов, могут иметь самые причудливые формы, задачи могут быть сформулированы для объектов разной геометрии и разного состава. Например, предположим, что алюминий, имеющий самую низкую из элементов смеси температуру плавления, окружает твердую частицу титана. Тогда следствием диффузионного взаимодействия будут тугоплавкие интерметал-

лидные фазы. Формирование фаз в задачах реакционной диффузии описывают на основе задач с подвижными границами, в том числе в условиях, близких к тепловому взрыву [12; 13]. Полагая в простейшем приближении, что при взаимодействии титана и алюминия образуется только одна фаза, придем к следующей задаче для сферической частицы

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right),\tag{1}$$

$$r = 0 : \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 ; (2)$$

$$r = x_{I}(t)$$
:  $C_{p} = I$ ,  $C_{ph} = C_{I}$ ;  $(I - C_{I})\frac{dx_{I}}{dt} = D_{ph}\frac{\partial C_{ph}}{\partial r}$ ; (3)

$$r = x_2(t)$$
:  $C_{ph} = C_2$ ,  $C_m = 0$ ;

$$C_2 \frac{dx_2}{dt} = D_m \frac{\partial C_m}{\partial r} - D_{ph} \frac{\partial C_{ph}}{\partial r}; \qquad (4)$$

$$r = R_m : \frac{\partial C_m}{\partial r} = 0 ; (5)$$

где  $C_k$  — концентрация материала частицы в разных областях; индекс p относится к области частицы, m — к области матрицы, ph — к области образовавшейся фазы;  $D_k$  — коэффициент диффузии алюминия в разных фазах; t — время, r — радиальная координата. Если полагаем, что концентрации в области материала частицы и материала матрицы постоянны и равны, соответственно  $C_p = 1$ ,  $C_m = 0$ , то нам требуется всего один коэффициент диффузии, в общем случае зависящий от концентрации.

Начальные условия имеют следующий вид:

$$t = 0$$
:  $C_p = I$ ,  $C_m = 0$ ,  $C_{ph} = 0$ ;  
 $x_1 = x_{10} = R_0 - \Delta$ ;  $x_{20} = R_0 + \Delta$  (6)

Здесь  $x_i$  — положения подвижных границ, которые отделяют новую фазу от исходных и являются функциями времени. Условие (2) — есть условие симметрии; (3) и (4) учитывают наличие пределов растворимости и разрыв в диффузионных потоках, связанные с движением межфазных границ. Условие (5) — есть условие непроницаемости внешней границы выделенного локального объема радиуса  $R_m$ , размер которой определяется количеством матрицы, приходящимся на одну частицу с начальным радиусом  $R_0$ . Начальные значения положений границ раздела близки к  $R_0$ .

Ограничившись квазистационарным приближением, получим приближенное аналитическое решение. Для коэффициента диффузии, не зависящего от концентрации в области, ограниченной подвижными границами, имеем:

$$C_{ph}(r) = -\frac{A}{r} + B , \qquad (7)$$

где

$$A = \frac{x_1 x_2}{x_2 - x_1} \left( C_2 - C_1 \right); \ B = \frac{1}{x_2 - x_1} \left( C_2 x_2 - C_1 x_1 \right),$$

а положения границ следуют из уравнений

$$(1-C_1)\frac{dx_1}{dt} = D_{ph} \frac{A}{x_1^2} = \frac{x_2}{x_1} \frac{D_{ph}}{x_2 - x_1} (C_2 - C_1),$$

$$C_2 \frac{dx_2}{dt} = -D_{ph} \frac{A}{x_2^2} = -\frac{x_1}{x_2} \frac{D_{ph}}{x_2 - x_1} (C_2 - C_1).$$

В случае единственной растущей фазы последние два уравнения решаются точно и дают классическую динамику изменения размеров фазы для диффузионно контролируемого процесса — положение границ изменяется как  $\sqrt{t}$  .

Если имеется линейная зависимость коэффициента диффузии от концентраций,

$$D_{ph} = D_0 + \beta C_{ph} ,$$

вместо (7), найдем

$$D_0 C_{ph} + \frac{\beta}{2} C_{ph}^{2} = -\frac{A}{r} + B, \qquad (8)$$

где

$$A = \frac{x_1 x_2}{x_2 - x_1} \left[ D_0 \left( C_2 - C_1 \right) + \frac{\beta}{2} \left( C_2^2 - C_1^2 \right) \right];$$

$$B = \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ D_0 \left( C_2 x_2 - C_1 x_1 \right) + \frac{\beta}{2} \left( C_2^2 x_2 - C_1^2 x_1 \right) \right].$$

Очевидно, из двух решений (8) выбираем положительное решение. В этом случае

$$\frac{\partial C_{ph}}{\partial r} = \frac{A}{r^2} \frac{1}{D_0 + \beta C_{ph}(r)}$$

И

$$(1-C_1)\frac{dx_1}{dt} = \frac{x_2}{x_1}\frac{1}{x_2-x_1}\left[D_0(C_2-C_1) + \frac{\beta}{2}(C_2^2-C_1^2)\right],$$

$$C_2 \frac{dx_2}{dt} = -\frac{x_1}{x_2} \frac{1}{x_2 - x_1} \left[ D_0 \left( C_2 - C_1 \right) + \frac{\beta}{2} \left( C_2^2 - C_1^2 \right) \right].$$

Полученные уравнения отличаются от предыдущих только постоянными коэффициентами, что говорит о неизменности качественного поведения границ раздела при учете зависимости коэффициента диффузии от концентраций, хотя распределение концентрации в растущей фазе и численные значения скоростей роста фаз будут отличаться от предыдущего. В любом случае рост фазы имеет место до тех пор, пока не исчерпается один из компонентов.

Пусть теперь частица, окруженная расплавом, имеет форму цилиндра.

Тогда постановка диффузионной задачи о росте новой фазы будет включать уравнение вида

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right). \tag{9}$$

Граничные условия при этом не изменятся.

В этом случае в квазистационарном приближении имеем

$$C_{ph}(r) = A \ln r + B, \tag{10}$$

где

$$A = \frac{C_1 - C_2}{\ln x_1 - \ln x_2}, \quad B = \frac{C_2 \ln x_1 - C_1 \ln x_2}{\ln x_1 - \ln x_2}.$$

Следовательно,

$$(1-C_1)\frac{dx_1}{dt} = D_{ph} \frac{A}{x_1} = \frac{D_{ph}}{x_1} \frac{C_1 - C_2}{\ln x_1 - \ln x_2},$$

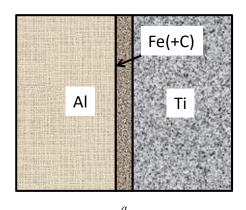
$$C_2 \frac{dx_2}{dt} = -D_{ph} \frac{A}{x_2} = -\frac{D_{ph}}{x_2} \frac{C_1 - C_2}{\ln x_1 - \ln x_2}.$$

В результате динамика изменения положения границ оказывается иной, чем в случае сферической частицы, однако близкой к ней.

Более сложным вариантом будет диффузионнокинетическая задача при условии, что на поверхности частицы титана имеется тонкий слой оксида титана. В этом случае алюминий сначала вступает в реакцию с оксидом с образованием более тугоплавкого оксида алюминия. И если температура недостаточна для расплавления титана и оксидов, далее процесс тормозится вследствие замедления диффузии.

В случае тонких плоских частиц железа с малым содержанием углерода (рис. 5, а) при не очень высоких температурах диффузионное взаимодействие металлов будет осложнено наличием перекрестных диффузионных потоков. При повышении температуры возможно образование интерметаллидных фаз, причем динамика процесса не будет соответствовать равновесным диаграммам состояния по этой же причине. В первом случае для описания диффузионного взаимодействия придем к сопряженным задачам диффузии (с границами раздела), учитывающим различие подвижностей диффузантов в фазах. Эти задачи подобны сопряженным задачам теплопроводности [14], однако наличие перекрёстных диффузионных потоков и разрывы концентраций на границах раздела вносят особенности в процесс решения. Зачастую довести аналитические решения до конца не удается.

В качестве примера приведем решение диффузионной задачи без учета перекрестных диффузионных потоков, но с учетом различия подвижностей диффузанта в фазах [15]



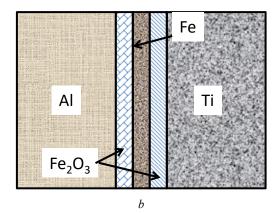


Рис. 5. Иллюстрация к формулировкам диффузионно-кинетических задач

Fig. 5. Illustration for the diffusion-kinetic problems formulation

$$\begin{split} C_1 &= C_0 \frac{\gamma_1}{1+K_1\gamma_1} \sum_{n=0}^\infty \left( \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right)^n \left\{ erfc \left[ \frac{\left(2n+|\xi|/K_1\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] - \right. \\ &\left. - \frac{2K_2\gamma_2}{1+K_2\gamma_2} erfc \left[ \frac{\left((2n+1)+|\xi|/K_1\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] - \right. \\ &\left. - \varepsilon_2 erfc \left[ \frac{\left(2(n+1)+|\xi|/K_1\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] \right\}; \\ C &= C_0 - C_0 \sum_{n=0}^\infty \left( \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right)^n \left\{ \frac{K_2\gamma_2}{1+K_2\gamma_2} erfc \left[ \frac{\left((2n+1)-\xi\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] + \right. \\ &\left. + \varepsilon_2 \frac{K_1\gamma_1}{1+K_1\gamma_1} erfc \left[ \frac{\left(2(n+1)-\xi\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] + \frac{K_1\gamma_1}{1+K_1\gamma_1} erfc \left[ \frac{\left(2n+\xi\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] + \right. \\ &\left. + \varepsilon_1 \frac{K_2\gamma_2}{1+K_2\gamma_2} erfc \left[ \frac{\left((2n+1)+\xi\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] \right\}; \\ C_2 &= C_0 \frac{\gamma_2}{1+K_2\gamma_2} \sum_{n=0}^\infty \left( \varepsilon_1 \varepsilon_2 \right)^n \left\{ erfc \left[ \frac{\left(2n+(\xi-1)/K_2\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] - \right. \\ &\left. - \frac{2K_1\gamma_1}{1+K_1\gamma_1} erfc \left[ \frac{\left((2n+1)+(\xi-1)/K_2\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] - \right. \\ &\left. - \varepsilon_1 erfc \left[ \frac{\left(2(n+1)+(\xi-1)/K_2\right)}{2\sqrt{Fo}} \right] \right\}, \end{split}$$

где  $\xi = \frac{z}{h}$  — относительная координата,  $Fo = \frac{t}{\left(h^2/D\right)}$  —

диффузионное число Фурье;

$$\varepsilon_1 = \frac{1 - K_1 \gamma_1}{1 + K_1 \gamma_1} \; , \; \varepsilon_2 = \frac{1 - K_2 \gamma_2}{1 + K_2 \gamma_2} \; , \; K_1 = \sqrt{\frac{D_1}{D}} \; , \; K_2 = \sqrt{\frac{D_2}{D}} \; .$$

Так как ширина диффузионной зоны всегда много меньше размеров «частиц», задача решена для областей слева и справа бесконечных размеров и заданной конечной ширины области, занятой «частицей». Индекс

«1» относится к области слева на рис. 5, a, индекс «2» — к области справа. Величины без индекса соответствуют центральной области.

Во втором случае приходим к задаче реакционной диффузии (задаче с подвижными границами).

В случае частично окисленных частиц железа (рис. 5, b) на границах алюминия и титана с оксидом в условиях спекания стартуют реакции восстановления

$$2A1+Fe_2O_3 = A1_2O_3+2Fe;$$
  
 $3Ti+2Fe_2O_3 = 3TiO_2+4Fe.$ 

#### 2.2. Напряжения в диффузионной зоне

И диффузия, и процессы фазообразования сопровождаются появлением напряжений и деформаций [16], величины которых максимальны в окрестности границ раздела фаз и зависят как от распределения концентраций диффузантов, так и от различия свойств исходных и новых фаз. Для их оценки в первом приближении «подходят» методы теории термоупругости [17; 18], которые при некоторых предположениях позволяют свести задачи о равновесии к системам линейных уравнений для нахождения постоянных интегрирования даже в случае нелинейных диффузионных законов.

Обобщенные соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций и концентрацией имеют вид:

$$\sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \left[ \lambda \varepsilon_{kk} - K \omega \right], \tag{11}$$

где

$$\mu = \frac{E}{2(1+v)}, \ \lambda = \frac{Ev}{(1+v)(1-2v)}$$

коэффициенты Ламе, E — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,

$$K = \frac{E}{3(1-2v)} -$$

изотермический объемный модуль,

$$\omega = 3\sum_{k=1}^{n} \alpha_{k} \left( C_{k} - C_{k0} \right) - \tag{12}$$

объемное изменение состава вследствие изменения концентраций;

$$\alpha_k = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial C_k} \right) -$$

коэффициент концентрационного расширения,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ij} = 1$ , если i = j;  $\delta_{ij} = 0$ , если  $i \neq j$ ).

Для сферической частицы условия симметрии позволяют считать, что

$$\sigma_{\theta r} = \sigma_{\theta \phi} = \sigma_{\phi r} = 0 ,$$

$$\varepsilon_{\theta r} = \varepsilon_{\theta \phi} = \varepsilon_{\phi r} = 0$$

а остальные компоненты тензоров напряжений и деформаций являются функциями только радиальной координаты и времени как параметра.

В этих условиях

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du}{dr}, \ \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = \frac{u}{r}.$$
(13)

Следовательно, уравнения, связывающие ненулевые напряжения и перемещения, примут вид:

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1+v} \frac{du}{dr} + \frac{vE}{(1+v)(1-2v)} \left(\frac{du}{dr} + 2\frac{u}{r}\right) - \frac{E}{3(1-2v)}\omega, (14)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = \frac{E}{1+v} \frac{u}{r} + \frac{vE}{(1+v)(1-2v)} \left(\frac{du}{dr} + 2\frac{u}{r}\right) - \frac{E}{3(1-2v)} \omega.$$
 (15)

В сферической системе координат уравнение равновесия имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi}}{r} = 0.$$
 (16)

Подставляем (10) и (11) в уравнение равновесия (16). Полагая, что свойства в пределах фаз не зависят от координаты, придем к уравнению равновесия в перемещениях в сферической системе координат

$$\frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u)}{dr} \right] = \frac{1}{3} \frac{1 + v}{1 - v} \frac{d\omega}{dr}, \tag{17}$$

справедливому для каждой фазы. Решение этого уравнения имеет вид

$$u_{k} = \frac{1}{3} \frac{1 + v_{k}}{1 - v_{k}} \frac{1}{r^{2}} \int_{1}^{r} \omega_{k}(r) r^{2} dr + \frac{A_{k}}{3} r + \frac{B_{k}}{r^{2}}, \quad (18)$$

где  $A_k$  и  $B_k$  — константы интегрирования, k=p (частица); ph (растущая фаза); m (окружающая частицу матрица или раствор).

На границах раздела фаз ставим условия непрерывности радиальных напряжений (19) и перемещений (18). Для числа фаз N, приходим к системе 2N+2 уравнений для нахождения постоянных интегрирования.

В частном случае одной растущей в двух направлениях фазы имеем:

$$\omega_{ph} = 3(\alpha_m - \alpha_{ph})(C_{ph} - C_{ph0}); \ \omega_p = 0, \ \omega_m = 0.$$

Из (14) и (18) находим:

$$u_{p} = \frac{A_{p}}{3}r + \frac{B_{p}}{r^{2}};$$

$$\sigma_{rr,p} = \frac{1}{3}\frac{E_{p}}{1 - 2v_{p}}A_{p} - 2\frac{B_{p}}{r^{3}}\frac{E_{p}}{1 + v_{p}};$$

$$u_{ph} = \frac{1}{3}\frac{1 + v_{ph}}{1 - v_{ph}}\frac{1}{r^{2}}\int_{x_{1}}^{r}\omega_{ph}(r)r^{2}dr + \frac{A_{ph}}{3}r + \frac{B_{ph}}{r^{2}};$$

$$\sigma_{rr,ph} = -\frac{2}{3}\frac{E_{ph}}{1 - v_{ph}}\frac{1}{r^{3}}\int_{x_{1}}^{r}\omega_{ph}(r)r^{2}dr + \frac{1}{3}\frac{E_{ph}}{1 - 2v_{ph}}A_{ph} - 2\frac{B_{phi}}{r^{3}}\frac{E_{ph}}{1 + v_{ph}};$$

$$u_{m} = \frac{A_{m}}{3}r + \frac{B_{m}}{r^{2}};$$

$$\sigma_{rr,m} = \frac{1}{3}\frac{E_{m}}{1 - 2v_{m}}A_{m} - 2\frac{B_{m}}{r^{3}}\frac{E_{m}}{1 + v_{m}}.$$

Тогда система уравнений для нахождения постоянных интегрирования с учетом условия симметрии примет вид

$$\begin{split} B_{p} &= 0\;; \\ \frac{A_{p}}{3}\,x_{1} &= \frac{A_{ph}}{3}\,x_{1} + \frac{B_{ph}}{x_{1}^{2}}\;; \\ \frac{1}{3}\,\frac{E_{p}}{1-2\nu_{p}}\,A_{p} &= \frac{1}{3}\,\frac{E_{ph}}{1-2\nu_{ph}}\,A_{ph} - 2\,\frac{B_{ph}}{x_{1}^{3}}\,\frac{E_{ph}}{1+\nu_{ph}}\;; \\ \frac{1}{3}\,\frac{1+\nu_{ph}}{1-\nu_{ph}}\,\frac{1}{x_{2}^{2}}\,\int\limits_{x_{1}}^{x_{2}}\omega_{ph}\,(r)\,r^{2}dr + \\ &+ \frac{A_{ph}}{3}\,x_{2} + \frac{B_{ph}}{x_{2}^{2}} = \frac{A_{m}}{3}\,x_{2} + \frac{B_{m}}{x_{2}^{2}}\;; \\ -\frac{2}{3}\,\frac{E_{ph}}{1-\nu_{phi}}\,\frac{1}{x_{2}^{3}}\,\int\limits_{x_{1}}^{x_{2}}\omega_{ph}\,(r)\,r^{2}dr + \frac{1}{3}\,\frac{E_{ph}}{1-2\nu_{ph}}\,A_{ph} - \\ -2\,\frac{B_{ph}}{r^{3}}\,\frac{E_{ph}}{1+\nu_{ph}} &= \frac{1}{3}\,\frac{E_{m}}{1-2\nu_{m}}\,A_{m} - 2\,\frac{B_{m}}{x_{2}^{3}}\,\frac{E_{m}}{1+\nu_{m}}\;; \\ \frac{1}{3}\,\frac{E_{m}}{1-2\nu_{\nu}}\,A_{m} - 2\,\frac{B_{m}}{R}\,\frac{E_{m}}{3}\,\frac{E_{m}}{1+\nu_{m}} &= 0\;. \end{split}$$

Вводим обозначения

$$\Phi_{1} = \left[ \frac{E_{p}}{1 - 2\nu_{p}} + \frac{2E_{ph}}{1 + \nu_{ph}} \right] \left( \frac{E_{p}}{1 - 2\nu_{p}} - \frac{E_{ph}}{1 - 2\nu_{ph}} \right)^{-1},$$

$$I = \frac{1}{x_{2}^{3}} \int_{x_{1}}^{x_{2}} \omega_{ph} (r) r^{2} dr.$$

С учетом полученного решения для концентраций найдем:

$$I = \frac{\left(B - C_{ph0}\right)}{3} \left[x_2^3 - x_1^3\right] + \frac{A}{3} \left[x_2^3 \left(\ln x_2 - 1\right) - \frac{x_1^3}{3} \left(\ln x_1 - 1\right)\right].$$

В результате, например, для радиальных напряжений в растущей фазе находим:

$$\begin{split} \sigma_{rr,ph} &= -\frac{2}{3} \frac{E_{ph}}{1 - v_{ph}} \frac{1}{r^3} \int\limits_{x_1} \omega_{ph} (r) r^2 dr + \left[ \frac{\Phi_1}{x_1^3} \frac{E_{ph}}{1 - 2v_{ph}} + \frac{2}{r^3} \frac{E_{ph}}{1 + v_{ph}} \right] \times \\ &\times \frac{2}{3} \frac{E_{ph}}{1 - v_{ph}} \cdot \left[ \frac{2}{R_m^3} \frac{1 - 2v_m}{1 + v_m} + \frac{1}{x_2^3} \right] + \frac{1}{3} \frac{1 + v_{ph}}{1 - v_{ph}} \cdot \left[ \frac{1}{R_m^3} - \frac{1}{x_2^3} \right] \frac{2E_m}{1 + v_m} \times \\ &\times I \cdot \frac{\left( \frac{\Phi_1}{x_1^3} \frac{E_{ph}}{1 - 2v_{ph}} + \frac{2}{r^3} \frac{E_{ph}}{1 + v_{ph}} \right) \left[ \frac{2}{R_m^3} \frac{1 - 2v_m}{1 + v_m} + \frac{1}{x_2^3} \right] + \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{\Phi_1}{x_1^3} \right] \cdot \left[ \frac{1}{R_m^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] + \frac{1}{v_m} \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{\Phi_1}{x_1^3} \right] \cdot \left[ \frac{1}{R_m^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_2^3} \frac{2E_m}{1 + v_m} \right] \cdot \left[ \frac{1}{x_2^3} - \frac$$

Таким образом, термодинамическая сила X, которая может приводить к изменению скоростей диффузии и, следовательно, скоростей роста фаз, будет зависеть как от размеров выделенной области (условной ячейки или частицы), от динамики роста фаз, так и от соотношения механических свойств исходных и новых веществ [19]:

$$X \sim B\nabla \sigma_{ik}$$
.

В более сложной ситуации получить аналитическое решение до конца также возможно, но большее число уравнений приводит к высокой вероятности ошибок. Поэтому при образовании нескольких фаз удобнее использовать подходящий численный метод.

Аналогичным образом формулируем и решаем задачу об оценке напряжений для частицы цилиндрической формы. Подобным образом анализируют изменение напряжений в задаче реакционной диффузии при изменении расположения фаз авторы [20], которые получают весьма высокие значения максимальных напря-

#### Библиографический список

- 1. Дьяконов О.М. Получение металлургических брикетов на основе стружко-порошковых композиций горячим прессованием // Литье и металлургия. -2011. № 4 (63). С. 129—137.
- 2. Переработка стружки черных металлов / С.Л. Ровин, Л.Е. Ровин, Т.М. Заяц, О.М. Валицкая // Литье и металлургия. 2017. № 4 (89). С. 94—101.
- 3. Ровин С.Л., Калиниченко А.С., Ровин Л.Е. Возвращение дисперсных металлоотходов в производство // Литье и металлургия. -2019. -№ 1. C. 45–48.
- 4. Formation of phases in reactively sintered TiAl<sub>3</sub> alloy / A. Skolaková, P. Salvetr, J. Leitner, T. Lovasi, P. Novak // Molecules. 2020. Vol. 25. 1912. DOI: 10.3390/molecules25081912

жений, сравнимые с пределами прочности соединений, что может быть причиной новых механизмов фазообразования, поскольку от величин напряжений и соответствующих градиентов зависят не только скорости диффузионного переноса, но и кинетика реакций.

Заметим, что решений сопряженных задач диффузии, особенно аналитических, в литературе не так много. Решений связанных задач (учитывающих взаимодействие явлений разной физической природы) — еще меньше. Для построения аналитических решений в этом случае потребуются дополнительные предположения, допускающие линеаризацию связанных уравнений. Однако важность проблемы влияния локальных напряжений на диффузию и, следовательно, на фазообразование требует искать варианты формулировок и решения соответствующих задач.

#### Заключение

Проведенные исследования показали неоднозначный характер диффузионно-контролируемого процесса взаимодействия порошковых компонентов системы  $Ti-Al-Fe-Fe_2O_3$  в условиях реакционного спекания, который зависит от целого ряда факторов. Кроме качества и количества реагирующих компонентов, важную роль играет область их контактов и варианты сочетания реагентов. Здесь формируются основные диффузионные прослойки, возможно, с образованием промежуточных фаз, которые в дальнейшем могут предопределять образование конечных фаз при завершении процесса спекания.

Показано, что окисленная стальная стружка, содержащая оксид  $Fe_2O_3$  не более 30 об. %, взаимодействует в порошковой смеси с титаном и алюминием подобно свободному железу. Не исключены частичные реакции восстановления, но их продукты в столь незначительном количестве, что не позволяет их зафиксировать рентгенографическими методами.

Показано, что детальный анализ возможных физических ситуаций на уровне взаимодействующих частиц приводит к формулировкам диффузионно-кинетических задач, которые позволяют выявить механизмы фазообразования и формирования гетерогенной структуры в условиях реакционного спекания порошков более чем из двух компонентов.

- 5. Kostov A., Friedrich B., Živković D. Thermodynamic calculations in alloys Ti-Al, Ti-Fe, Al-Fe and Ti-Al-Fe // Journal of Mining and Metallurgy. 2008. Vol. 44 B P. 49–61.
- 6. Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti-Al system during reactive sintering / A. Skolakova, J. Leitner, P. Salvetr, P. Novak, D. Deduytsche, J. Kopecek, C. Detavernier, D. Vojtech // Materials Chemistry and Physics. 2019. Vol. 230. P. 122–130. DOI: org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.062
- 7. Jones W.D. Fundamental principles of powder metallurgy. London: E. Arnold LTD, 1960. 392 p.
- 8. German R.M. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing, Metal Powder Industries Federation, Princeton. NJ, USA, 2005. 629 p.

- 9. German R.M., Suri P., Park, S.J. Review: liquid phase sintering // J Mater Sci. 2009. Vol. 44. P. 1–39. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0
- 10. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review / A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh, Zh.S. Yermekov // Ceramics International. 2022. Vol. 4. P. 2988–2998.
- 11. Коростелева Е.Н., Князева А.Г., Николаев И.О. Особенности фазообразования в условиях реакционного спекания с восстановительной стадией // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25, № 5. С. 46-56. DOI: 10.55652/1683-805X 2022 25 5 46.
- 12. Филимонов В.Ю., Кошелев К.Б. Адиабатический тепловой взрыв в дисперсных конденсированных системах с ограниченной растворимостью реагентов в слое продукта //  $\Phi\Gamma$ B. -2013. -T.49, № 4. -C. 91–100.
- 13. Кошелев К.Б. Исследование процессов структурообразования и саморазогрева в бинарной порошковой смеси Ti-Al в режиме статического теплового взрыва на основе диаграммы состояния // Известия Томского политехнического университета. − 2008. − Т. 312, № 2. − С. 44–47.

#### References

- 1. Djakonov O.M. Production of metallurgical briquettes on the basis of chips-powder compositions by hot press molding. *Foundry production and metallurgy*, 2011, No 4 (63), p.129–137.
- 2. Rovin S.L., Rovin L.E., Zayac T.M., Valickaya O.M. Recycling of ferrous metal shavings. *Foundry production and metallurgy*, 2017, No 4 (89), p.94–101.
- 3. Rovin S.L., Kalinichenko A.S., Rovin L.E. The return of the dispersed metal waste into production. *Foundry production and metallurgy*, 2019, No 1, p.45–48.
- 4. Skolaková A., Salvetr P., Leitner J., Lovasi T., Novak P. Formation of phases in reactively sintered TiAl<sub>3</sub> alloy. *Molecules*, 2020, Vol. 25, 1912. doi: 10.3390/molecules25081912
- 5. Kostov A., Friedrich B., Živković D. Thermodynamic calculations in alloys Ti-Al, Ti-Fe, Al-Fe and Ti-Al-Fe. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2008, 44 B, p. 49–61.
- 6. Skolakova A., Leitner J., Salvetr P, Novak P., Deduytsche D., Kopecek J., Detavernier C., Vojtech D. Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti-Al system during reactive sintering. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, Vol. 230, p. 122–130. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.062
- 7. Jones W.D. Fundamental principles of powder metallurgy. London, E. Arnold LTD, 1960, 392 p.
- 8. German R.M. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing, Metal Powder Industries Federation, Princeton. NJ, USA, 2005, 629 p.
- 9. German R.M., Suri P., Park, S.J. Review: liquid phase sintering. *J Mater Sci*, 2009, Vol. 44, p. 1–39. https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0
- 10. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Yermekov Zh.S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review. *Ceramics International*, 2022, vol. 4, p. 2988–2998.
- 11. Korosteleva E.N, Knyazeva A.G., Nikolaev I.O. Features of phase formation under conditions of reaction sintering with a

- 14. Демидов В.Н, Князева А.Г. О выборе параметров источника для процессов закалки и поверхностной термической обработки // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. -2015. -T.3, № 2. -C. 17–31.
- 15. Князева А.Г., Поболь И.Л., Олешук И.Г. Перераспределение легирующих элементов между соединяемыми материалами в условиях изотермической пайки и сопутствующие механические напряжения // Известия вузов. Физика. -2013.-T. 56, № 7/2.-C. 14–24
- 16. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981. 296 с.
- 17. Боли Б., Уайнер Дж. Теория температурных напряжений. М.: YOYO Media, 2012. 512 с.
- 18. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругостию. М.: URSS, 2018. 656 с.
- 19. Князева А.Г. Диффузия и реология в локальноравновесной термодинамике / под ред. П.В. Трусова. Пермь: Перм.ГТУ, 2005. С.45–60.
- 20. Erde'lyi Z., Schmitz G. Reactive diffusion and stresses in spherical geometry // Acta Materialia 2012. Vol. 60. P. 1807–1817.
- reduction stage, *Physical Mesomechanics*, 25 (5), 2022, p. 46–56. DOI:10.55652/1683-805X 2022 25 5 46
- 12. Filimonov V.Yu., Koshelev K.B. Adiabatic thermal explosion in disperse condensed systems with limited solubility of the reactants in the product layer. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2013, Vol. 49, No 4, p. 463–471. doi: 10.1134/S0010508213040096
- 13. Koshelev K.B. Studying the process of structure formation and self-heating in binary powder mixture Ti-Al in the mode of static thermal explosion on the basis of state diagram. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, Vol. 312, No 2, p. 44–47.
- 14. Demidov V.N., Knyazeva A.G. Choice of source parameters for the processes of heat hardening and surface thermal treatment. *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2015, Vol. 3, No 2, p. 17–31.
- 15. Knyazeva A.G., Pobol I.L., Oleshchuk I.G. Pereraspredeleniye legochnykh elementov mezhdu soyedineniyami materialov v usloviyakh izotermicheskoy payki i soputstvuyushchikh mekhanicheskikh napryazheniy [Redistribution of alloying elements between materials to be joined under conditions of isothermal soldering and associated mechanical stresses]. *Izvestiya VUZov. Fizika. Russian Physics Journal*, 2013, Vol. 56, No 7/2, p. 14–24
- 16. Lyubov B.Ya. Diffuzionnyye protsessy v neodnorodnykh tverdykh sredakh [Diffusion processes in inhomogeneous solid media], Moscow, Nauka, 1981, 296 p.
- 17. Boley B.A., Weiner H.J. Theory of thermal stresses. New York; London: Wiley, 1960, 512 c.
- 18. Kartashov E.M., Kudinov V.A. Analytical theory of heat conduction and thermoelasticity (In Russian). Moscow, URSS, 2018, 656 p.
- 19. Knyazeva A.G. Diffuziya i reologiya v lokal'no-ravnovesnoy termodinamike [Diffusion and rheology in local equilibrium thermodynamics] ed. P.V. Trusov, Perm, Perm.GTU, 2005, p.45–60.
- 20. Erde'lyi Z., Schmitz G. Reactive diffusion and stresses in spherical geometry // Acta Materialia 2012. Vol. 60. P. 1807–1817.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Администрации Томской области, грант № 22-13-20031 (https://rscf.ru/project/22-13-20031).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Financing.** The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation and the Administration of the Tomsk Region, grant No. 22-13-20031 (https://rscf.ru/project/22-13-20031).

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.