

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 536.46:534.29

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-674-684>

Поступило в редакцию 27.08.2018

Received 27.08.2018

**Академик В. В. Клубович<sup>1</sup>, М. М. Кулак<sup>2</sup>, Б. Б. Хина<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь*<sup>3</sup>*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ВЛИЯНИЕ МОЩНОГО УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ**

**Аннотация.** На разработанной экспериментальной установке исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) на условия теплообмена между образцом и окружающей средой. Определено влияние амплитуды УЗК на скорость и температуру горения, фазовый состав и параметры кристаллических решеток синтезированных соединений при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) в системах Ti–C(Si,B). Выполнена оценка коэффициента теплообмена на поверхности образца при его колебаниях с ультразвуковой частотой. Рассмотрены возможные механизмы влияния УЗК на СВС-процесс. Показано, что уменьшение температуры СВС обусловлено охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа, а изменение фазового состава синтезируемого материала и кристаллографических параметров фаз связано с изменением условий высокотемпературного гетерогенного взаимодействия в волне СВС.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ультразвуковые колебания, скорость и максимальная температура горения, карбид (силицид, борид) титана, фазовый состав

**Для цитирования.** Клубович, В. В. Влияние мощного ультразвука на процессы горения и фазовый состав тугоплавких соединений титана при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Б. Б. Хина // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 674–684. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-674-684>

**Academician Vladimir V. Klubovich<sup>1</sup>, Mikhail M. Kulak<sup>2</sup>, Boris B. Khina<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus*<sup>3</sup>*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***EFFECT OF POWERFUL ULTRASOUND ON THE COMBUSTION PROCESSES AND PHASE COMPOSITION OF REFRACTORY COMPOUNDS OF TITANIUM AT THE SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS**

**Abstract.** The effect of ultrasound oscillations (USO) on the heat transfer conditions between a specimen and environment is examined using a specially developed experimental facility. The influence of the USO amplitude on the combustion temperature and velocity as well as on the phase composition and crystal lattice parameters of the synthesized compounds is studied for the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in Ti–C(Si,B) systems. The heat transfer coefficient on the surface of a specimen during its oscillations with an ultrasound frequency is assessed. Possible mechanisms of the effect of USO on the SHS process are considered. It is demonstrated that a decrease in the SHS temperature is connected with cooling the specimen due to forced convection of a surrounding gas, while a change in a phase composition of the synthesized material and the crystallographic parameters of the phases occurs due to changes in the conditions of high-temperature heterogeneous interactions in the SHS wave.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, ultrasound oscillations, velocity and maximal temperature of combustion, titanium carbide (silicide, boride), phase composition

**For citation:** Klubovich V. V., Kulak M. M., Khina B. B. Effect of powerful ultrasound on the combustion processes and phase composition of refractory compounds of titanium at the self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 6, pp. 674–684 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-674-684>

**Введение.** Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в основе которого лежит использование энергии экзотермического взаимодействия веществ с образованием твердофазных конечных продуктов, был открыт в 1967 г. А. Г. Мержановым с соавт.<sup>1</sup>. Синтез протекает в виде горения гетерогенной системы, а сам процесс распространения волны синтеза носит сложный характер ввиду многостадийности превращения исходных компонентов в конечные продукты, связанной с изменением агрегатного состояния веществ в волне горения, торможением химических реакций образующимися продуктами синтеза, процессами дореагирования и структурообразования конечных продуктов. Отличительной чертой процесса СВС является то, что синтез конечных продуктов происходит по необычным (с точки зрения физического материаловедения), неравновесным механизмам [1]. Этот факт выделяет процесс СВС в ряд перспективных технологий получения материалов в неравновесных условиях. Такие технологии открывают широкие возможности для создания различных материалов с заданной структурой и физико-механическими свойствами.

Несмотря на кажущуюся простоту, получить принципиальный результат, т. е. синтезировать с помощью СВС новый продукт, изготовить материал с заданными составом и свойствами – не просто. Общих представлений о процессе оказывается недостаточно, требуется глубокое понимание закономерностей горения.

Создание научных принципов управления процессами СВС и свойствами продуктов синтеза является важной задачей, стоящей перед любой новой проблемой и новым явлением. Макрокинетические характеристики процессов СВС, структура и свойства продуктов синтеза определяются множеством физических, технологических и химических свойств порошков исходных реагентов и их экзотермических смесей. Однако использование традиционных методик, предусматривающих регулирование процессов СВС путем изменения внешнего давления, начальной температуры, параметров смеси, нередко бывает ограничено. Согласно положениям синергетики [2], для неравновесной системы даже слабое воздействие может существенно изменить состояние такой системы. Поэтому для регулирования процессов горения и структурообразования конечных продуктов (даже *in situ*) необходимо использовать внешние физические воздействия. Одним из методов внешнего воздействия на процесс СВС является мощный ультразвук. Вследствие нелинейных эффектов, возникающих в веществах под воздействием ультразвуковых колебаний (УЗК), изменяются их физико-механические свойства. В литературе имеется ряд работ по влиянию УЗК на процесс СВС [3–5], но в них исследовано в основном изменение характеристик горения и его концентрационных пределов. В этих работах отсутствуют данные о влиянии ультразвука на параметры кристаллических решеток синтезированных фаз и изменение фазового состава конечного продукта в гетерогенных системах с различным количеством фаз на равновесной диаграмме состояния.

В данной работе приведены полученные авторами данные о влиянии УЗК на СВС в классических СВС-системах Ti–C, Ti–C–Ni–Mo, Ti–Si и Ti–B. Выбор исследуемых систем мотивирован тем, что конечные продукты синтеза имеют различное количество равновесных соединений согласно диаграммам состояния. В системе Ti–C имеется только одно соединение – карбид титана [6], тогда как системы Ti–Si и Ti–B многофазные, основные фазы в них  $Ti_3Si$ ,  $Ti_3Si_3$ ,  $Ti_3Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$  [7] и  $TiB$ ,  $Ti_3B_4$ ,  $TiB_2$  [8] соответственно. Поэтому представляет научный и практический интерес выяснить, как воздействие ультразвука на процесс СВС, приводящее к изменениям тепловой структуры волны горения, скажется на процессах структурообразования продуктов синтеза.

С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии ультразвуковых колебаний была создана лабораторная установка<sup>2</sup>. На ней можно изучать влияние УЗК на параметры волны горения: скорость, максимальную темпе-

<sup>1</sup> Явление волновой локализации авто-тормозящихся твердофазных реакций: диплом СССР на открытие № 287 / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро // Бюл. изобретений. – 1984. – № 32. – С. 3.

<sup>2</sup> Установка для синтеза тугоплавких соединений: пат. 4319 У Респ. Беларусь, МПК (2006) В 22F 3/00 / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Л. Л. Платонов; заяв. ИТА НАН Беларуси, г. Витебск – u20070417, заявл. 06.08.2007, опубл. 30.04.2008 // Официальный бюллетень. – 2008. – № 2(61). – С. 139.

ратуру горения при изменении интенсивности подводимых УЗ-колебаний и варьировании соотношения компонентов в исходной смеси.

Методика подготовки и синтеза исследуемых образцов описана в [9]. В данной части работы решали следующие задачи:

1. Исследовать влияние УЗК на условия теплообмена между образцом и окружающей средой.
2. Экспериментально исследовать изменения скорости и максимальной температуры горения при синтезе соединений титана методом СВС при наложении УЗК.
3. Изучить влияние УЗК на кристаллическую структуру синтезированных фаз, фазовый состав и теплоемкость продуктов синтеза.

**Материалы и методы исследования.** Для приготовления исходной шихты использовали порошки, характеристики которых приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Характеристики исходных порошков

Table 1. Characteristics of original powders

Исходный компонент Original component	Марка Mark	Размер частиц порошка, мкм Size of powder particles, $\mu\text{m}$
Титан	ПТМ	<100
Титан	ПТОМ	<50
Ламповая сажа	ПМ-16Э	0,1
Бор аморфный		удельная поверхность 16,5 м <sup>2</sup> /г
Кремний полупроводниковый	КПС-3	<63
Никель	ПНК-2	<10
Молибден	МПЧ	<10

Экспериментальное исследование взаимодействия УЗК с негорящими исходными образцами исследуемых систем проводили методом термографического анализа [10] исходных смесей при варьировании соотношения компонентов, амплитуды УЗК и степени теплоизоляции образцов от окружающей газовой среды (аргона) при рабочем давлении 10 атм. Температуру разогрева образцов определяли медь-константановой термопарой диаметром 50 мкм, которую вводили внутрь образца. В ряде экспериментов боковую поверхность теплоизолировали от окружающей среды асбестовой рубашкой для создания условий, приближенных к адиабатическим.

Состав синтезированных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием медного  $K_{\alpha}$  излучения. Массовое содержание фаз оценивали путем сравнения интенсивности их основных характеристических линий с эталоном.

**Результаты и их обсуждение.** *Тепловое влияние ультразвука на исходную шихту и СВС-процесс.* Такие характеристики волны СВС, как скорость и температура горения зависят от начальной температуры шихты и условий теплообмена с окружающей средой. Поэтому тепловое влияние УЗК на СВС-процесс проявляется двояко: разогрев шихты из-за поглощения энергии колебаний в порошковой среде, т. е. повышение начальной температуры  $T_0$  до поджига, и более интенсивное охлаждение во время горения из-за вынужденной конвекции газовой среды вокруг осциллирующего образца.

Разогрев шихты в зависимости от амплитуды УЗК изучали на модельной бинарной системе Ti– $\beta$ C с различным мольным соотношением компонентов (параметр  $\beta$ ). Влияние УЗК на температуру образцов  $T_0$  показано на рис. 1, а для  $\beta = 0,6$  и 1,0 при амплитуде колебаний  $\xi = 3$  и 21 мкм. После ультразвукового воздействия в течение 5 мин различие в  $T_0$  для термически изолированных и неизолированных образцов не превышает 40 °С, и максимальное повышение температуры при  $\xi = 21$  мкм составляет 210 °С. Средняя скорость разогрева составляет 50 К/мин, что мало по сравнению с условиями нагрева в волне СВС. Эти параметры зависят от состава образца, который определяет его теплоемкость и механические свойства, т. е. условия диссипации энергии колебаний, и от амплитуды УЗК. Для сильно экзотермической системы Ti–C, которая во всей области исходных составов демонстрирует стационарный режим горения с высокой температурой (более 2000 °С), влияние предварительного разогрева образца на характеристики горения

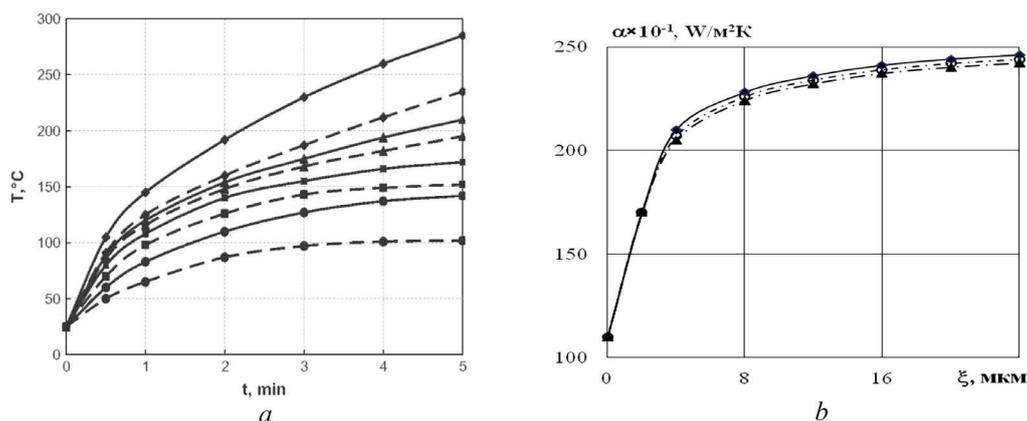


Рис. 1. Смесь Ti-βC: *a* – температура разогрева образцов с различным соотношением компонентов  $\beta$  при разных амплитудах УЗК  $\xi$ :  $\blacklozenge, \blacktriangle$  –  $\beta = 1,0, \xi = 21$  мкм;  $\blacksquare, \bullet$  –  $\beta = 0,6, \xi = 3$  мкм; пунктирная линия – без теплоизоляции, сплошная линия – с теплоизоляцией; *b* – зависимость коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  от амплитуды УЗК  $\xi$ :  $\blacktriangle$  –  $\beta = 0,6$ ;  $\circ$  –  $\beta = 1,0$ ;  $\blacksquare$  –  $\beta = 1,2$

Fig. 1. Ti-βC mixtures: *a* – temperature of self-heating of specimens with different component ratios  $\beta$  for different USO amplitudes  $\xi$ :  $\blacklozenge, \blacktriangle$  –  $\beta = 1,0, \xi = 21 \mu\text{m}$ ;  $\blacksquare, \bullet$  –  $\beta = 0,6, \xi = 3 \mu\text{m}$ ; dashed line – without thermal insulation, solid line – with thermal insulation; *b* – heat transfer coefficient  $\alpha$  vs. the USO amplitude  $\xi$ :  $\blacktriangle$  –  $\beta = 0,6$ ;  $\circ$  –  $\beta = 1,0$ ;  $\blacksquare$  –  $\beta = 1,2$

незначительно. Поскольку при проведении СВС время горения образца значительно меньше длительности модельных экспериментов по определению  $T_0$  (5 мин), можно считать, что СВС при наличии УЗК протекает при постоянной начальной температуре, и ее влияние на процесс горения мало.

Из сравнения времени разогрева со временем протекания синтеза можно сделать вывод, что при проведении синтеза с наложением УЗК СВС-процесс происходит при постоянной начальной температуре. Зависимость температуры разогрева образцов исследуемых смесей от амплитуды УЗК (рис. 1, *a*) указывает на то, что при воздействии УЗ-колебаний меняются условия теплообмена между боковой поверхностью образца и окружающей газовой средой, т. е. изменяется величина коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ .

Коэффициент теплообмена  $\alpha$  на боковой поверхности цилиндрического образца можно оценить, сравнивая скорость разогрева исходного образца,  $\partial T_0 / \partial t$ , под воздействием УЗК в условиях свободной конвекции (без теплоизоляции) и в квазиadiaбатических условиях (когда образец теплоизолирован от окружающей среды). Условие баланса теплоты для теплоизолированного образца имеет вид

$$\rho V c_p \frac{\partial T_0^{(i)}}{\partial t} = q,$$

а для неизолированного

$$\rho V c_p \frac{\partial T_0^{(ni)}}{\partial t} = q - \alpha A (T_0^{(ni)} - T^0),$$

где  $q$  – мощность тепловыделения из-за диссипации энергии УЗК;  $A$  – площадь боковой поверхности;  $V$  – объем;  $c_p$  – теплоемкость;  $T^0$  – температура окружающей среды;  $\rho$  – плотность.

Тогда  $\alpha$  определится из соотношения

$$\rho V c_p \left( \frac{\partial T_0^{(i)}}{\partial t} - \frac{\partial T_0^{(ni)}}{\partial t} \right) = \alpha A (T_0^{(i)} - T^0).$$

На основании экспериментальных данных, известных геометрических размеров и теплофизических характеристик образцов были рассчитаны коэффициенты теплоотдачи для исследуемых систем. Результаты приведены на рис. 1, *b*. Видно, что наложение УЗК приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ . При этом его величина слабо зависит от состава исходной

шихты. Это связано, по-видимому, с ростом интенсивности конвективных потоков под действием УЗК вблизи поверхности горящего образца. Кроме того, изменение условий теплообмена из-за воздействия УЗК может привести к изменению условий образования конечного продукта в волне СВС.

Согласно классической тепловой теории горения [11], теплоперенос для одномерного случая описывается в виде

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q\varphi(T, \eta) - \alpha(T - T^0),$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $Q = -\Delta H_{pr}$  – тепловыделение экзотермической реакции;  $\varphi(T, \eta)$  – функция, описывающая кинетику взаимодействия;  $\eta$  – степень химического превращения ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) и  $T^0$  – температура окружающей среды.

Следовательно, влияние более интенсивного теплообмена на поверхности из-за осцилляции образца будет более выражено при высоких температурах, что неизбежно приведет к уменьшению температуры горения и обеспечит изменение скорости волны СВС, а также, возможно, фазового состава и структуры продукта.

Аналогичные эксперименты были проведены и для систем Ti–Si и Ti–B. Из полученных данных следует, что в исследованных системах Ti +  $\beta$ C(Si, B) температура нагрева и скорость ее нарастания существенно зависят как от амплитуды подводимых колебаний, так и от состава исходной смеси. А поскольку при проведении СВС время горения образца значительно меньше длительности описанных выше экспериментов по определению  $T_0$  (5 мин), можно считать, что СВС при наличии УЗК протекает при постоянной начальной температуре, и ее влияние на процесс горения мало.

*Характеристики процесса горения.* Изучение влияния УЗК на скорость и максимальную температуру горения проводили для смесей Ti +  $\beta$ C(Si, B) при варьировании исходного состава шихты (параметр  $\beta$ ) и амплитуды УЗК.

Наблюдаемое уменьшение этих параметров с увеличением амплитуды УЗК может быть объяснено тепловым эффектом УЗК, т. е. охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа (аргона).

На рис. 2 приведены полученные зависимости скоростей (*a*) и максимальных температур горения (*b*) систем Ti–Si (зеленые) и Ti–B (красные).

Из кривых изменения скорости и температуры горения для исследуемых систем следует, что независимо от соотношения компонентов в исходной смеси, воздействие ультразвука приводит к изменению как скорости, так и максимальной температуры горения. При этом характер изме-

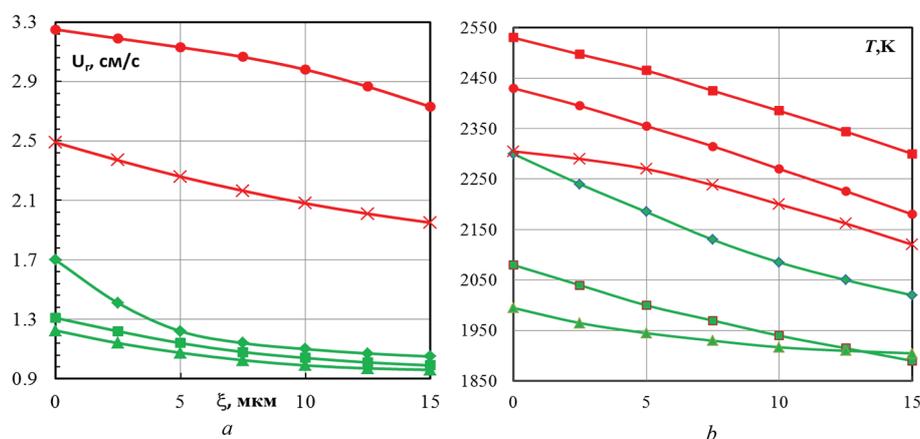


Рис. 2. Зависимости скорости горения (*a*) и максимальной температуры горения (*b*) смесей Ti– $\beta$ Si(B) от амплитуды УЗК. Ti–Si: ■ – 0,5; ◆ – 0,6; ▲ – 0,8; Ti–B: × – 0,75; ● – 1,0; ■ – 1,5

Fig. 2. Combustion velocity (*a*) and maximal combustion temperature (*b*) of the Ti– $\beta$ Si mixtures vs. the USO amplitude. Ti–Si: ■ – 0.5; ◆ – 0.6; ▲ – 0.8; Ti–B: × – 0.75; ● – 1.0; ■ – 1.5

нения скорости и максимальной температуры горения одинаков: при снижении скорости горения одновременно снижается максимальная температура горения.

С целью выявления зоны, в которой ультразвук оказывает наибольшее влияние на формирование продукта на составе  $Ti + 0,6Si$ , выполнен эксперимент по наложению УЗК на различные зоны волны СВС (рис. 3).

УЗК подвели к образцам на разных стадиях процесса синтеза: только во время прохождения фронта горения по образцу, т. е. УЗК воздействуют на зоны прогрева и быстрого тепловыделения; после прохождения волны синтеза, т. е. УЗК влияют только на зону дореагирования; в течение всего процесса, включая остывание, т. е. ультразвук, влияет на все зоны волны горения. Для СВС-продукта по данным РФА рассчитывали объем элементарной ячейки (ОЭЯ) фазы-продукта  $Ti_5Si_3$ . В случае 1 (подвод УЗК во время прохождения волны СВС) наблюдали уменьшение скорости и температуры горения (рис. 2) и снижение относительной величины ОЭЯ  $V_x / V_0$ , где  $V_x$  – ОЭЯ при наложении УЗК, а  $V_0$  – в отсутствии УЗК (рис. 3).

В первой ситуации наблюдаемые эффекты могут быть связаны с ускоренной диффузией в местах контакта частиц  $Ti/Si$  под действием УЗК и формированием промежуточных фаз в зоне прогрева, что приводит к снижению тепловыделения в зоне реакции. Кроме того, при наложении УЗК увеличивается теплоотдача с поверхности образца и интенсифицируется выделение адсорбированных и растворенных в исходном титане газов, что приводит к уменьшению плотности образцов и ухудшению контакта реагентов. В результате происходит уменьшение ОЭЯ фазы  $Ti_5Si_3$ . Во втором случае (воздействие УЗК только на зону догорания) наблюдается увеличение ОЭЯ фазы  $Ti_5Si_3$ , что может быть связано с ускорением массопереноса в расплаве  $Ti-Si$ , присутствующем в зоне догорания, и воздействием УЗК на окончательное структурообразование продукта (коалесценция зерен и завершение кристаллизации). В третьем случае (воздействие УЗК на все зоны волны СВС) эффекты, имеющие место в 1-м и 2-м случаях, суммируются, и ОЭЯ увеличивается в меньшей степени, чем в случае 2; при этом доминирует влияние УЗК на процессы в зоне догорания (рис. 3). Наибольшее влияние на ОЭЯ фазы  $Ti_5Si_3$  ультразвук оказывает при его наложении на зону догорания волны СВС.

Как отмечено выше, уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс связано с тепловым фактором – вынужденной конвекцией окружающего инертного газа в результате колебаний образца. Однако может также иметь место физическое, т. е. нетепловое влияние ультразвука на механизм гетерогенного взаимодействия, которое должно проявляться в изменении состава продукта взаимодействия в волне СВС и за счет этого опосредованно влиять на скорость и температуру горения. Поэтому следует ожидать существенного влияния наложения ультразвуковых колебаний при проведении синтеза на фазовый состав и параметры тонкой структуры кристаллических решеток синтезированных фаз. Для этого были рассчитаны параметры кристаллических решеток синтезированных фаз на основе данных РФА.

*Фазовый состав продукта СВС. Система титан–углерод–связка.* При проведении рентгенофазового анализа образцов  $Ti-C$  было установлено, что наложение УЗК на процесс синтеза приводит к изменению периода кристаллической решетки карбида титана. Наблюдается его увеличение, что указывает на возрастание степени насыщенности карбида углеродом, т. е. растет полнота реагирования титана с углеродом (рис. 4): доля связанного углерода в карбиде титана увеличилась до 19,28 мас. %, что близко к стехиометрии  $TiC_{1,0}$  [12].

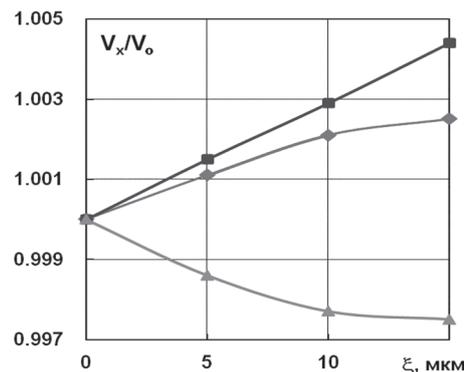


Рис. 3. Относительное изменение объема элементарной ячейки (ОЭЯ) фазы-продукта  $Ti_5Si_3$  при воздействии УЗК на разные зоны волны горения для состава  $Ti + 0,6Si$ :  
 ▲ – на волну горения (случай 1);  
 ■ – на зону догорания (случай 2);  
 ◆ – на весь процесс СВС (случай 3)

Fig. 3. Relative changes in the unit cell volume (UCV) of the product phase  $Ti_5Si_3$  when the USO is imposed on different zones of the SHS wave for charge composition  $Ti + 0.6Si$ :  
 ▲ – on the combustion wave (case 1);  
 ■ – on the after-burn zone (case 2);  
 ◆ – on the whole SHS process (case 3)

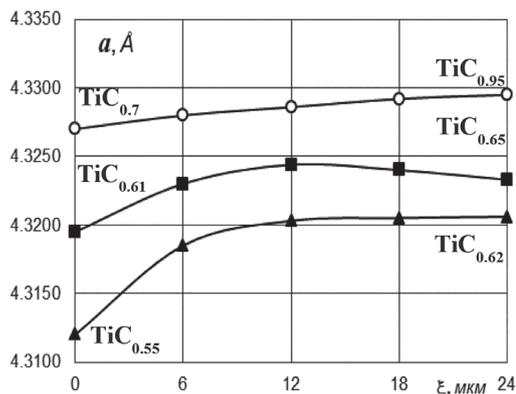


Рис. 4. Зависимость периода решетки карбида титана от амплитуды УЗК  $\xi$ : ■ –  $\beta = -1,2$ ; ○ –  $\beta = 1,0$ ; ▲ –  $\beta = 0,6$

Fig. 4. The lattice period of titanium carbide vs. the amplitude of ultrasound oscillations  $\xi$ : ■ –  $\beta = -1.2$ ; ○ –  $\beta = 1.0$ ; ▲ –  $\beta = 0.6$

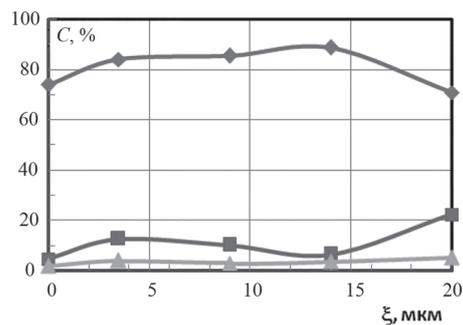


Рис. 5. Относительное содержание фаз C в СВС-продукте системы Ti–C–Ni–Mo в зависимости от амплитуды УЗК: ◆ – TiC, ■ –  $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}_{1,06}$ , ▲ – Ni

Fig. 5. Relative content of phases C in the SHS product in the Ti–C–Ni–Mo system vs. the USO amplitude: ◆ – TiC, ■ –  $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}_{1,06}$ , ▲ – Ni

Количественный РФА показал, что при СВС в системе Ti–C–металлическая связка (Ni + Mo) с увеличением амплитуды УЗК содержание карбидов TiC и  $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$  изменяется немонотонно, а количество никеля и интерметаллида  $\text{MoNi}_4$  почти не меняется (рис. 5) [13]. При этом наибольшие изменения наблюдаются при  $\xi > 14$  мкм: доля TiC снижается, а  $\text{Mo}_6\text{Ni}_6\text{C}$  – увеличивается. В этой области амплитуд УЗК температура горения практически не изменяется, т. е. изменение содержания фаз может быть связано с физическим влиянием УЗК на взаимодействие в волне СВС, а не с тепловым фактором.

*Система титан–кремний.* Результаты фазового анализа продуктов СВС в системе Ti +  $\beta\text{Si}$  для различных значений коэффициента  $\beta$  приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Качественный фазовый состав продуктов СВС в системе Ti +  $\beta\text{Si}$

Table 2. Qualitative phase composition of USO products in the Ti +  $\beta\text{Si}$  system

$\beta = 0,4$	$\beta = 0,6$	$\beta = 1,0$
$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \alpha\text{-Ti}$	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{следы TiSi}_2$	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiSi}_2 + \text{следы TiSi}$

В составе с  $\beta = 0,4$  (71,5 ат. % Ti), находящемся на равновесной диаграмме Ti–Si между фазами  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{Si}$ , в продуктах СВС отсутствует фаза  $\text{Ti}_3\text{Si}$ , которая должна была бы образоваться по перитектической реакции при 1170 °C. Состав с  $\beta = 0,6$  (62,5 ат. % Ti) соответствует стехиометрии конгруэнтно плавящейся фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Но в СВС-продуктах имеются следы  $\text{TiSi}_2$ , хотя на диаграмме Ti–Si между фазами  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TiSi}_2$  расположены фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  и  $\text{TiSi}$ , которые могут образоваться по перитектическим реакциям при 1920 и 1480 °C соответственно. Состав с  $\beta = 1,0$  (50 ат. % Ti) соответствует стехиометрии  $\text{TiSi}$ , но в СВС-продуктах имеются только конгруэнтно плавящиеся фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TiSi}_2$ . Следовательно, даже без внешнего воздействия СВС в системе Ti–Si протекает в неравновесных условиях: перитектические реакции, которые должны протекать в зоне догорания при остывании, подавлены.

РФА показал, что наложение УЗК на процесс синтеза силицидов титана во всей области составов приводит к изменению профилей дифракционных спектров и смещению центров тяжести пиков, причем этот эффект становится более выраженным с увеличением амплитуды ультразвуковых колебаний  $\xi$  и проявляется по-разному в шихте различного исходного состава. Также обнаружено существенное изменение интенсивности характеристических линий фаз  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TiSi}_2$ . Это свидетельствует об изменении соотношений указанных фаз в СВС-продукте, а также об искажении их кристаллических решеток. Для оценки относительного содержания фаз для составов Ti +  $\beta\text{Si}$  ( $\beta = 0,8$  и  $1,0$ ) при разных амплитудах УЗК использовано отношение интегральных

интенсивностей ( $I_\xi / I_0$ ) характеристических 100 %-ных линий фаз  $Ti_5Si_3$  (линия <211>) и  $TiSi_2$  (линия <311>), где  $I_0$  – интенсивность для СВС без ультразвука, т. е. при  $\xi = 0$  (табл. 3). Видно, что в образце состава  $Ti + 1,0Si$  увеличение амплитуды ультразвуковых колебаний, приложенных во время СВС-процесса, приводит к уменьшению количества фазы  $Ti_5Si_3$  по отношению к фазе  $TiSi_2$ . Наблюдаемые эффекты нельзя объяснить только изменением температуры горения.

Т а б л и ц а 3. Зависимости отношений интегральных интенсивностей  $I$  100 % линий <211> и <311> фаз  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$  соответственно и электросопротивления  $R$  от амплитуды УЗК для составов  $Ti + 0,8Si$  и  $Ti + 1,0Si$  до и после отжига

Table 3. Dependence of the integral intensity ratio  $I$  100 % of lines <211> and <311> of phases  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  respectively and electric resistance  $R$  on the USO amplitude on the compositions  $Ti + 0.8Si$  and  $Ti + 1.0Si$  before and after annealing

До отжига Before annealing					После отжига After annealing			
Ti + 0,8Si			Ti + 1,0Si		Ti + 0,8Si		Ti + 1,0Si	
$\xi$ , мкм	$I_\xi / I_0$	$R_\xi / R_0$	$I_\xi / I_0$	$R_\xi / R_0$	$I_\xi / I_0$	$R_\xi / R_0$	$I_\xi / I_0$	$R_\xi / R_0$
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,64	1,33	0,87	0,89	1,22	1,71	0,82	0,84
10	2,00	1,54	0,81	0,85	1,34	2,15	0,64	0,67
15	3,10	1,87	0,79	0,77	1,54	2,37	0,41	0,47
20	–	–	0,76	0,70	–	–	0,23	0,17

Для независимого анализа изменения соотношения фаз при СВС с наложением УЗК использован также другой физический принцип: измерение электросопротивления ( $R$ ) синтезированных образцов, так как электропроводности фаз  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$  различаются более чем в 5 раз [7] (табл. 3, до отжига). Как и для данных РФА, сопротивление при синтезе без УЗК принято за единицу. Как видно из табл. 3 (до отжига) характер изменения электросопротивления при наложении ультразвуковых колебаний на процесс СВС совпадает с характером изменения интегральных интенсивностей вышеуказанных рентгеновских линий. Это подтверждает обнаруженное изменение количественного фазового состава продуктов синтеза при СВС в ультразвуковом поле. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны только с физическим (нетепловым) влиянием УЗК на фазообразование в СВС-процессе.

Для проверки стабильности фазового состава, полученного после СВС с УЗК, был проведен низкотемпературный отжиг синтезированных образцов при 600, 700 и 1000 °С в течение 6 ч в среде аргона с последующим РФА и измерением электросопротивления. Установлено, что изменение фазового состава при синтезе с ультразвуком сохраняется и после отжига (табл. 3, после отжига). В табл. 3 (после отжига) также приведены результаты измерений электросопротивления образцов  $R_\xi / R_0$  состава  $Ti + 0,8Si$  и  $Ti + 1,0Si$  в зависимости от амплитуды УЗК. Как видно из анализа данных табл. 3, характер изменения электросопротивления при наложении ультразвуковых колебаний на процесс СВС совпадает с характером изменения интегральных интенсивностей, т. е. наложение ультразвуковых колебаний во время синтеза приводит к увеличению количества фазы  $Ti_5Si_3$  в образце состава  $Ti + 0,8Si$  по отношению к фазе  $TiSi_2$ . Для образцов исходного состава  $Ti + 1,0Si$  наложение ультразвуковых колебаний на процесс СВС приводит к увеличению количества фазы  $TiSi_2$  по отношению к фазе  $Ti_5Si_3$ .

Вышеизложенные результаты показывают, что наложение УЗК на процесс СВС изменяет протекание реакций образования конечного продукта. Температура горения образцов составляла 1900–2300 К, что выше точек плавления исходных компонентов. При этом продукт синтеза формируется в результате кристаллизации бинарного расплава. УЗК изменяют массоперенос в расплаве и условия зародышеобразования, что приводит к обнаруженному смещению соотношений фаз в продукте.

Для системы титан–кремний применение ультразвуковых колебаний в процессе СВС приводит к изменению соотношения фаз в продукте и к получению более гомогенной структуры: однородному распределению фазовых составляющих и пор по объему образца. Так, для состава

Ti–0,8Si увеличивается количество фазы  $Ti_3Si_3$  и уменьшается содержание фазы  $TiSi_2$ , а для состава Ti–1,0Si увеличивается количество фазы  $TiSi_2$  и уменьшается содержание фазы  $Ti_3Si_3$ .

*Система титан–бор.* Под влиянием ультразвуковых колебаний при СВС в системе титан–бор происходит снижение как температуры, так и скорости горения (рис. 2, а). Были проведены исследования фазового состава СВС-продуктов в системе Ti + βВ для различных значений коэффициента β и амплитуды УЗК ξ.

Результаты полуколичественного фазового анализа продуктов СВС в системе Ti + βВ приведены в табл. 4. Массовые доли фаз определяли пропорционально интенсивности их характеристических линий.

Таблица 4. Полуколичественный фазовый анализ продуктов горения в системе Ti + βВ  
Table 4. Semi-quantitative phase analysis of combustion products in the Ti + βВ system

β	ξ, мкм	TiB (орторомб.), %	TiB (куб.), %	TiB <sub>2</sub> , %	Ti, %	Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , %
0,75	0	73,4	4,6	3,1	18,9	0
	5	69,2	9,4	3,5	17,9	0
	10	68,3	9,1	6,6	16	0
1	0	78,2	9,2	5,4	0,9	6,3
	5	80,3	8,3	5,8	0,5	5,1
	10	82,9	6,8	6,1	0,2	4
1,5	0	22,8	7,6	58,8	0,8	10
	5	20,6	7,2	61,9	0,6	9,7
	10	19,8	5,3	66,9	0,5	7,5
2	0	–	–	100,0	–	–
	5	–	–	100,0	–	–
	10	–	–	100,0	–	–
2,25	0	–	–	100,0	–	–
	5	–	–	100,0	–	–
	10	–	–	100,0	–	–

Как видно из табл. 4, наложение УЗК на СВС-процесс в системе Ti–В при одном и том же соотношении компонентов β приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза, при этом также изменяются доли кубической и орторомбической модификаций фазы TiB. Для β = 0,75 и 1,0 влияние УЗК на СВС менее выражено, чем для состава с β = 1,5, что может быть связано с относительно невысокой температурой СВС при наложении УЗК. С увеличением амплитуды УЗК ξ его влияние усиливается.

В составе с β = 0,75 с увеличением амплитуды УЗК содержание TiB почти не меняется, изменяется соотношение между орторомбической и кубической модификациями этой фазы (доля последней увеличивается почти в 2 раза), несколько снижается количество остаточного титана при почти двукратном возрастании доли высокобористой фазы TiB<sub>2</sub>.

Для шихты состава β = 1,0 зависимость несколько иная: количество TiB изменяется мало. Имеет место обратное (по сравнению со случаем β = 0,75) соотношение орторомбической и кубической модификаций фазы TiB: доля первой увеличивается, а второй уменьшается (почти в 1,3 раза). Также возрастает доля TiB<sub>2</sub> и снижается содержание фазы Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. В этом составе при амплитуде УЗК ξ = 5 и 10 мкм температура СВС становится ниже точки плавления бора.

Наиболее сильно влияние УЗК на СВС проявляется в составе с β = 1,5, где в исследованном интервале ξ = 0–10 мкм температура горения выше точки плавления бора. Видно, что наложение УЗК на СВС (ξ = 10 мкм) приводит к увеличению содержания фазы TiB<sub>2</sub> в 1,14 раза, снижению доли фазы TiB на 20 % и уменьшению количества фазы Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> на 25 %. При этом отношение доли орторомбической модификации фазы TiB к кубической изменяется от 3 в отсутствии УЗК до 3,7 при ξ = 10 мкм. Для шихты состава β = 2,0 и 2,25 во всех случаях наблюдается только фаза TiB<sub>2</sub>.

Это свидетельствует о физическом (т. е. нетепловом) влиянии УЗК на СВС, т. е. происходит изменение условий перемешивания расплава и кристаллизации зерен продукта. Можно заключить, что такое влияние связано как с составом шихты, так и с температурой горения. При этом

имеет место положительная обратная связь: снижение температуры СВС из-за вынужденной конвекции окружающего газа вокруг осциллирующего образца сопровождается изменением фазового состава продукта из-за физического воздействия УЗК на гетерогенное взаимодействие и, как следствие, изменяется тепловыделение в волне СВС.

Следовательно, существуют условия СВС (состав шихты и температура горения), при которых влияние УЗК на фазообразование при гетерогенном горении будет наиболее эффективным.

Таким образом, на основании проведенных исследований влияния УЗК на фазовый состав СВС-продуктов следует, что наложение УЗК на СВС-процесс является физическим методом целенаправленного воздействия как на параметры волны горения (скорость и температуру), так и на состав и структуру конечных продуктов синтеза.

**Заключение.** Показано, что наложение УЗК на СВС-процесс позволяет *in situ* изменять фазовый состав и микроструктуру продукта, что открывает перспективу создания контролируемых СВС-технологий получения новых керметов и других материалов различного назначения.

Влияние мощного ультразвука на СВС во всех исследованных системах Ti–C(Si, V) связано, во-первых, с тепловым фактором – повышением интенсивности теплоотвода от поверхности горящего образца в окружающую среду из-за вынужденной конвекции; во-вторых, с физическим воздействием УЗК, которое, по-видимому, связано с изменением условий растекания расплава в высокотемпературной зоне волны СВС, изменением скорости диффузии и кристаллизации различных фаз в волне СВС.

Для однофазной системы Ti–C под действием УЗК происходит повышение степени насыщенности карбида титана углеродом. Для многофазной системы титан–кремний применение ультразвуковых колебаний в процессе СВС приводит к изменению соотношения фаз в продукте. Так, для состава Ti–0,8Si увеличивается количество фазы  $Ti_5Si_3$  и уменьшается содержание фазы  $TiSi_2$ , а для состава Ti–1,0Si увеличивается количество фазы  $TiSi_2$  и уменьшается содержание фазы  $Ti_5Si_3$ .

Закономерности воздействия УЗК на неравновесное фазообразование при СВС в системе Ti–V следующие: для составов с  $\beta = 0,75$  и  $1,0$  ультразвук изменяет в основном соотношение орторомбической и кубической модификаций фазы TiV, а при  $\beta = 1,5$  – существенно увеличивает долю тугоплавкой фазы  $TiV_2$  и везде увеличивается содержание фазы  $TiV_2$ .

Установлено, что наложение ультразвуковых колебаний на СВС-процесс является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования состава и структуры конечных продуктов и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

### Список использованных источников

1. К вопросу о равновесности продуктов СВС / А. Г. Мержанов [и др.] // Докл. Акад. наук (России). – 2004. – Т. 394, № 4. – С. 498–502.
2. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин. – М., 1979. – 512 с.
3. Кирдяшкин, А. И. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем / А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 10–15.
4. Горение многокомпонентных систем в ультразвуковом поле / В. А. Андреев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 65–69.
5. Левашов, Е. А. Перспективы применения акустических полей в технологиях СВС / Е. А. Левашов, А. Г. Мержанов, Н. Н. Хавский // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 4. – С. 503–506.
6. Кипарисов, С. С. Карбид титана. Получение, свойства, применение / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. – М., 1987. – 213 с.
7. Самсонов, Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. – М., 1979. – 272 с.
8. Murray, J. L. The B–Ti (boron–titanium) system / J. L. Murray, P. K. Liao, K. E. Spear // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1986. – Vol. 7, N 6. – P. 550–555, 587–588. <https://doi.org/10.1007/bf02869864>
9. Клубович, В. В. Ультразвук в процессах СВС / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Б. Б. Хина. – Минск, 2006. – 279 с.
10. Кулемин, А. В. Исследование тепловых процессов в ультразвуковых волноводах, работающих при больших интенсивностях звука / А. В. Кулемин // Новые разработки в ультразвуковой технике. – Л., 1972. – С. 3–12.
11. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович [и др.]. – М., 1980. – 478 с.
12. Pierson, H. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides / H. Pierson. – Noyes Publ., 1996. – 340 p.
13. Khina, B. B. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC–metal binder” / B. B. Khina, M. M. Kulak // J. Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 578. – P. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.030>

## References

1. Merzhanov A. G., Kovalev D. Yu., Shkiro V. M., Ponomarev V. I. Equilibrium of products of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady Physical Chemistry*, 2004, vol. 394, no. 4–6, pp. 34–38. <https://doi.org/10.1023/b:dopc.0000017998.96972.70>
2. Nicolis G., Prigogine I. *Self-organization in nonequilibrium systems: From dissipative structures to order through fluctuations*. John Wiley & Sons, 1977. 491 p.
3. Kirdyashkin A. I., Maksimov Yu. M., Merzhanov A. G. Effects of capillary flow on combustion in a gas-free system. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1981, vol. 17, no. 6, pp. 591–595. <https://doi.org/10.1007/bf00784246>
4. Andreev V. A., Levashov E. A., Mal'tsev V. M., Khavskii N. N. Combustion of multicomponent systems in an ultrasonic field. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1987, vol. 23, no. 6, pp. 725–729. <https://doi.org/10.1007/bf00742528>
5. Levashov E. A., Merzhanov A. G., Khavskii N. N. Prospects for the use of acoustic fields in SHS technologies. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1993, vol. 65, no. 4, pp. 1036–1039. <https://doi.org/10.1007/bf00862784>
6. Kiparisov S. S., Levinskiy Yu. V., Petrov A. P. *Titanium carbide. Production, properties, applications*. Moscow, 1987. 213 p. (in Russian).
7. Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silicides*. Moscow, 1979. 272 p. (in Russian).
8. Murray J. L., Liao P. K., Spear K. E. The B–Ti (boron–titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, vol. 7, no. 6, pp. 550–555, 587–588. <https://doi.org/10.1007/bf02869864>
9. Klubovich V. V., Kulak M. M., Khina B. B. *Ultrasound in SHS processes*. Minsk, 2006. 279 p. (in Russian).
10. Kulemin A. V. Study of thermal processes in ultrasound waveguides working at high sound intensities. *Novie razrabotki v ul'trazvukovoi tehnikе [New developments in ultrasound engineering]*. Leningrad, 1972, pp. 3–12 (in Russian).
11. Zeldovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M. *The mathematical theory of combustion and explosions*. New York, NY, Consultants Bureau, 1985. 597 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2349-5>
12. Pierson H. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes Publ., 1996. 340 p.
13. Khina B. B., Kulak M. M. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC–metal binder”. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.030>

## Информация об авторах

Клубович Владимир Владимирович – академик, д-р техн. наук, профессор. Белорусский национальный технический университет (пр-т Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v\_klubovich@tut.by.

Кулак Михаил Михайлович – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт технической акустики НАН Беларуси (пр. генерала Людникова, 13, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: mmk\_vit@tut.by.

Хина Борис Борисович – д-р физ.-мат. наук, доцент, гл. науч. сотрудник. Физико-технический институт НАН Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khina@tut.by.

## Information about the authors

Klubovich Vladimir Vladimirovich – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_klubovich@tut.by.

Kulak Mikhail Mikhaylovich – Ph. D. (Engineering), Senior researcher. Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus (13, General Liudnikov Ave., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: mmk\_vit@tut.by.

Khina Boris Borisovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Associate professor, Chief researcher. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khina@tut.by.