

ISSN 1561-8358 (Print)  
ISSN 2524-244X (Online)

## **МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ**

### **MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY**

УДК 536.46:534.29  
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-7-16>

Поступила в редакцию 20.02.2020  
Received 20.02.2020

**Б. Б. Хина<sup>1,2</sup>, В. В. Клубович<sup>1,3</sup>, М. М. Кулак<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусская государственная академия авиации, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь

### **МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА**

**Аннотация.** На разработанной экспериментальной установке исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) на температуру и скорость горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) в системах Ti–C, Ti–C–Ni–Mo, Ti–B. На основании анализа существующих литературных данных и собственных измерений разработано теоретическое объяснение полученных результатов. Установлено влияние интенсивности ультразвуковых колебаний на состав и структуру конечных продуктов синтеза. Получено, что наряду с изменением параметров волны горения увеличивается полнота взаимодействия и происходит изменение микроstructures и фазового состава продуктов реакции. Предложена концепция разделения влияния УЗК на СВС на тепловое (макроскопическое), связанное с вынужденной конвекцией газа вокруг осциллирующего образца, которая приводит к снижению температуры и скорости горения, и микроскопическое (нетепловое) воздействие, связанное с изменением условий растекания расплава, протекания гетерогенных реакций и массопереноса в жидкой фазе в высокотемпературной зоне волны СВС, что приводит к изменению фазового состава и структуры конечного продукта.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), ультразвуковые колебания (УЗК), зоны волны горения карбиды, бориды титана, фазовый состав

**Для цитирования:** Хина, Б. Б. Механизм влияния ультразвука на процессы горения и структурообразования при СВС в системах на основе титана / Б. Б. Хина, В. В. Клубович, М. М. Кулак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 7–16. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-7-16>

**Boris B. Khina<sup>1,2</sup>, Vladimir V. Klubovich<sup>1,3</sup>, Michail M. Kulak<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Academy of Aviation, Minsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>4</sup>Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus

### **MECHANISM OF THE ULTRASOUND INFLUENCE ON COMBUSTION AND STRUCTURE FORMATION AT SHS IN TITANIUM-BASE SYSTEMS**

**Abstract.** Using the developed experimental setup, the effect of ultrasonic oscillations (USO) on the temperature and combustion velocity during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the Ti–C, Ti–C–Ni–Mo and Ti–B systems is studied. Basing on the analysis of data known in literature and our own measurements, theoretical explanation to the observed results is proposed. The effect of the intensity of ultrasonic oscillations on the composition and structure of the final synthesis products is established. It was found that along with changes in the parameters of the combustion wave, the completeness of the interaction increases, and changes in the microstructure and phase composition of the reaction products occur. The concept of separation of the effect of USO on SHS into thermal, or macroscopic, and non-thermal, or microscopic

is proposed. The former is associated with forced convection of gas around an oscillating specimen and leads to a decrease in temperature and combustion velocity. The latter is connected with a change in the melt spreading conditions, the progress of heterogeneous reactions and mass transfer in the liquid phase in the high-temperature zone of the SHS wave, which lead to a change in the phase composition and structure of the final product.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ultrasonic oscillations (USO), combustion wave zones, titanium carbides, borides, phase composition

**For citation:** Khina B. B., Klubovich V. V., Kulak M. M. Mechanism of the ultrasound influence on combustion and structure formation at SHS in titanium-base systems. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 7–16 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-7-16>

**Введение.** Научно-технический прогресс требует создания не только новых материалов с широким комплексом разнообразных свойств, но и высокоэффективных технологий их производства. Одним из перспективных способов получения таких материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обладает целым рядом преимуществ. СВС не только выдвинул технологические задачи, например использование процессов безгазового горения для получения материалов и соединений, но и стимулировал интенсивное развитие работ по теоретическому и экспериментальному исследованию механизма горения гетерогенных конденсированных систем.

Важнейшим направлением развития СВС является поиск эффективных путей управления процессом с целью получения материалов и изделий с заданными структурой, фазовым составом и свойствами. Согласно положениям синергетики, для системы, находящейся в неравновесном состоянии, даже слабое воздействие может существенно изменить ее состояние. Эффективным способом воздействия является использование физических полей, например, мощных ультразвуковых колебаний (УЗК) и центробежных сил. Задача расшифровки механизма горения и понимания процесса формирования конечных целевых продуктов в волне горения гетерогенных систем с наложением интенсивных ультразвуковых колебаний представляет большой научный и практический интерес. Результаты этих исследований являются основой для успешного регулирования процессов создания материалов с заданными свойствами методом СВС в УЗ-поле.

Для изменения температуры горения  $T_f$  и условий гетерогенного взаимодействия в волне СВС обычно меняют химический состав исходной шихты или проводят ее дополнительную обработку, например: а) разбавление инертным веществом для снижения  $T_f$ ; б) введение реагентов, обеспечивающих дополнительные экзотермические реакции (повышение  $T_f$ ); в) добавление небольших количеств летучих добавок-активаторов, которые инициируют газотранспортные процессы в волне горения; г) подогрев шихты, то есть внесение дополнительной энтальпии в зону реакции; д) механоактивация порошковой смеси в высокоэнергонагруженной шаровой мельнице, что уменьшает характерный размер реагентов, повышает площадь контакта и создает большое количество дефектов в их кристаллической структуре; е) наложение УЗК.

В имеющихся работах по исследованию влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения гетерогенных систем нет модели, которая объясняет изменение температуры и скорости горения при СВС с ультразвуком.

Поэтому целью данной работы является разработка модели, объясняющей полученные результаты.

**Теоретическое обоснование.** При малых числах Рейнольдса коэффициент теплообмена  $\alpha$  пропорционален скорости обтекания газом конденсированной фазы. Можно записать, что

$$\alpha \sim v, \quad (1)$$

где  $v$  – скорость относительного движения фаз (конденсированной и газообразной), м/с. Чем больше скорость  $v$ , тем больше коэффициент теплообмена.

В задачах акустики максимальная скорость относительного движения конденсированной фазы  $v$  может быть записана в следующем виде:

$$v = 2\pi fA, \quad (2)$$

где  $f$  – частота, Гц;  $A$  – амплитуда смещения, мкм. В частности, для  $f = 18$  кГц,  $A = 10$  мкм имеем, что  $v = 1,13$  м/с. Для исследуемых нами систем и таких скоростей  $v$  число Рейнольдса  $Re \sim 1000$ .

Комбинируя выражения (1) и (2), получаем, что коэффициент теплообмена зависит от произведения

$$\alpha \sim \nu A. \quad (3)$$

Таким образом, выражение (3) хорошо коррелирует с экспериментальными данными: при увеличении амплитуды колебаний линейно падает температура.

Рассмотрим характерное время  $\tau$  для охлаждения объекта диаметром  $d$ :

$$\tau = \frac{d^2}{4\mu_0^2 a}. \quad (4)$$

Здесь  $a$  – коэффициент температуропроводности смеси реагирующих порошков;  $\mu_0 = 2,4048$  – первый корень функции Бесселя нулевого порядка [1];  $a = \lambda/(\rho c_p)$ , где  $\lambda$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность,  $c_p$  – теплоемкость. Для титана  $\lambda = 23,5$  Вт/(м·К) при 1135 К [2],  $\rho = 4,35 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> ( $\alpha$ -Ti) при 1143 К [2],  $c_p = 0,617$  кДж/(кг·К) при 1023 К [3]. Тогда  $a \approx 8,8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с.

Из выражения (4) для титана с  $d = 20$  мм имеем  $\tau = 2$  с. Эта величина представляет собой характерное время выравнивания температуры по радиусу цилиндрического образца, то есть может рассматриваться как верхняя оценка влияния «теплового» фактора.

Характерным временем  $t_x$  для процессов горения является время прохождения волной горения зоны прогрева (зоны Михельсона). Ширина зоны Михельсона  $L \sim a/U$ , где  $U$  – скорость горения,  $a$  – коэффициент температуропроводности; для спрессованного СВС-образца  $a \sim 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Тогда  $t_x = L/U$ , или  $t_x \sim a/U^2$ . По экспериментальным данным для системы Ti–В при мольном соотношении Ti : В = 1 : 0,75 и амплитуде УЗК  $\xi = 15$  мкм скорость горения составляла  $U = 2$  см/с. Тогда  $L = 500$  мкм и  $t_x = 0,025$  с, что в 8 раз меньше, чем  $\tau$ . При размере частиц Ti 50 мкм [4] в зону прогрева помещается ~10 частиц. Обычно ширина зоны быстрой реакции в волне СВС – всего несколько частиц [5].

Для СВС-процессов такая оценка величины  $t_x$  является заниженной, поскольку не учитывает наличие типичной для СВС широкой зоны догорания. В последней протекают постпроцессы с малым тепловыделением, которые определяют структуру продукта синтеза: а) коалесценция твердых частиц продукта, образовавшихся в зоне быстрой реакции за счет диффузии атомов через прослойки жидкой фазы между частицами; б) кристаллизация оставшегося расплава; в) твердофазное спекание зерен, которое обычно протекает не полностью.

При прохождении ультразвуковой волны по образцу происходит поглощение УЗ-энергии, что приводит к нагреву, однако скорость этого нагрева незначительна. При наложении УЗК коэффициент теплоотдачи с поверхности колеблющегося образца увеличивается, что обуславливает снижение скорости и температуры горения.

Отсюда следует вывод, что наибольшее влияние на температуру образца УЗК оказывают на стадии охлаждения, когда идет кристаллизация, формирование зерен и т. п. Это говорит о том, что роль теплового фактора существенна в основном в зоне догорания. Понижение температуры из-за вынужденной конвекции, вызванной осцилляциями образца, приводит к существенному снижению коэффициента диффузии, что замедляет коалесценцию (растворение мелких частиц и рост более крупных), что в обычных условиях обуславливает уменьшение общего числа частиц и увеличение их размера. В результате «выживает» существенно (на порядки) большее количество мелких зерен и не успевают вырасти более крупные [6]. Из закона сохранения массы следует, что в этом случае средний размер зерен продукта будет меньше, что и наблюдается экспериментально в данной работе. При этом чем выше скорость охлаждения расплава, тем сильнее должны проявляться эти кинетические эффекты: чем больше амплитуда колебаний и, соответственно, скорость охлаждения, тем меньше средний размер зерен и тем больше их кристаллическая структура может отличаться от равновесной [7–10]. В этом заключается один из аспектов влияния УЗК на структуру СВС-продукта.

Однако поскольку, как уже отмечено, значение  $\tau$  является верхней оценкой, а  $t_x$  – нижней, то влияние теплового фактора может распространяться на все зоны волны СВС.

Как показано путем термодинамического (ТД) расчета на примере системы Ti–В [11], тепловыделение, необходимое для поддержания волны горения, происходит за счет образования

тугоплавких частиц  $TiB_2$  и расплава  $Ti-B$ , обладающего отрицательной избыточной энтальпией смешения в узкой зоне высокотемпературной реакции. Причем зерна продукта кристаллизуются из расплава, что подтверждается ТД-расчетом – состав системы при адиабатической температуре  $T_{ad}$  находится между линиями ликвидус и солидус. Как известно из теории кристаллизации, в однокомпонентной системе переохладение расплава  $\Delta T$  существенно изменяет условия образования твердой фазы: с увеличением  $\Delta T$  скорость нуклеации возрастает, а скорость диффузионно-контролируемого роста зародышей уменьшается. В условиях СВС, когда зародыши твердого продукта образуются за счет химического взаимодействия в высокотемпературном расплаве, даже небольшое переохладение может оказывать сильное влияние на кинетику фазообразования. Поэтому тепловой фактор (макроуровень) может действовать и в зоне реакции, влияя на основное тепловыделение в волне СВС и тем самым на скорость горения.

**Результаты и их обсуждение.** Было исследовано влияние УЗК на распределение температуры по волне горения при СВС в четверной системе  $Ti-C-Ni-Mo$ . Для приготовления исходной шихты использовали порошки титана марки ПТМ с размером частиц до 100 мкм, никеля марки ПНК-2 дисперсностью 10 мкм и молибдена марки МПЧ (дисперсность 10 мкм), а также ламповую сажу ПМ-16Э с размером частиц менее 1 мкм. Цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20–25 мм изготавливали методом глухого прессования. Степень прессования образцов подбирали таким образом, чтобы их относительная плотность обеспечивала максимальную скорость горения для изучаемых систем: 55–60 % от теоретической плотности. Для четверной системы  $Ti-C-Ni-Mo$  использовали состав 85 % (80 %  $Ti$  + 20 %  $C$ ) + 15 % (50 %  $Ni$  + 50 %  $Mo$ ).

Синтез проводили на разработанной установке (полезная модель 4319 Респ. Беларусь: МПК (2006) В22F 3/00 «Установка для синтеза тугоплавких соединений», авторы – В.В. Клубович, М.М. Кулак, Л.Л. Платонов) при различной амплитуде УЗК ( $\xi$ ). На рис. 1 приведены полученные результаты по изменению распределения температуры по волне горения для системы  $Ti-C-Ni-Mo$  без ультразвука и при воздействии УЗК.

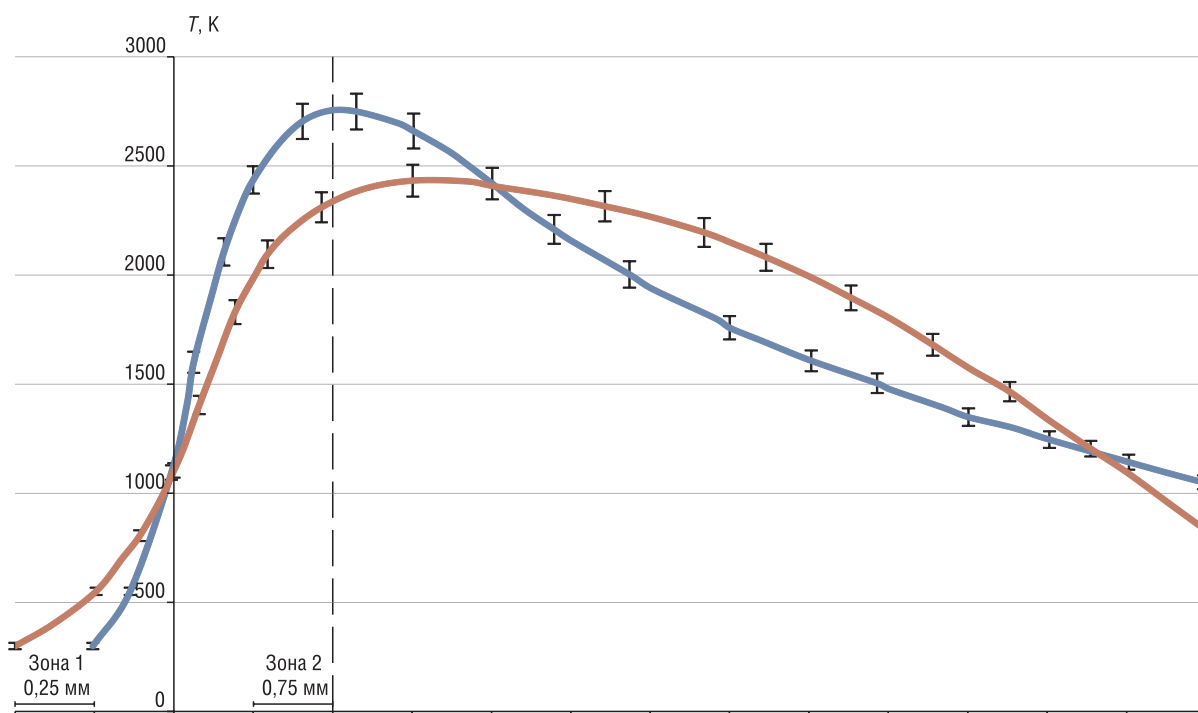


Рис. 1. Распределение температуры по волне горения для системы  $Ti-C-Ni-Mo$  без ультразвукового воздействия (синий цвет) и при воздействии ультразвуковых колебаний  $\xi = 3,5$  мкм (коричневый цвет)

Fig. 1. Temperature distribution over the combustion wave for the  $Ti-C-Ni-Mo$  system without ultrasonic action (blue color) and with ultrasonic oscillations  $\xi = 3.5$   $\mu m$  (brown color)

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от величины воздействия происходит изменение распределения температуры по волне горения. При этом наблюдается расширение зоны прогрева примерно в 2–2,5 раза, зоны химического реагирования и высокотемпературной части зоны догорания, что указывает на существенное влияние ультразвуковых колебаний на перераспределение тепла в волне горения исследуемых систем, а тем самым на процесс протекания синтеза под действием ультразвуковых колебаний. Это может быть связано с нетепловым фактором – непосредственным воздействием УЗК на физико-химическое взаимодействие в волне СВС («микроуровень»). Макровоздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а микровоздействие – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе).

Был исследован фазовый состав продуктов синтеза. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы BRUKER в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Точность определения параметров кристаллических решеток составляет три знака после запятой (четвертый знак не является точным). Такая относительно невысокая точность связана с невозможностью использования линий под большими углами  $2\Theta$  и, как правило, асимметричным искажением профиля дифракционной линии. Результаты фазового анализа продуктов синтеза в системах  $\text{Ti-xC}$ ,  $\text{Ti-C-Ni-Mo}$ ,  $\text{Ti-xB}$  ( $x$  – стехиометрический коэффициент) приведены на рис. 2–4.

Установлено существование взаимосвязи интенсивности ультразвуковых колебаний с составом и структурой конечных продуктов синтеза. Получено, что, несмотря на изменение параметров волны горения, полнота реакции увеличивается и происходит изменение микроструктуры и фазового состава продуктов реакции.

Ультразвук существенно ускоряет массоперенос компонентов в расплаве, интенсифицирует растекание инертного компонента по поверхности частиц карбида титана для системы  $\text{Ti-C-Ni-Mo}$ , что обеспечивает более равномерное распределение связки между зёрнами и повышает структурную однородность продуктов.

Видно, что наложение УЗК на СВС-процесс системы  $\text{Ti-B}$  при одном и том же соотношении компонентов  $x$  приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза.

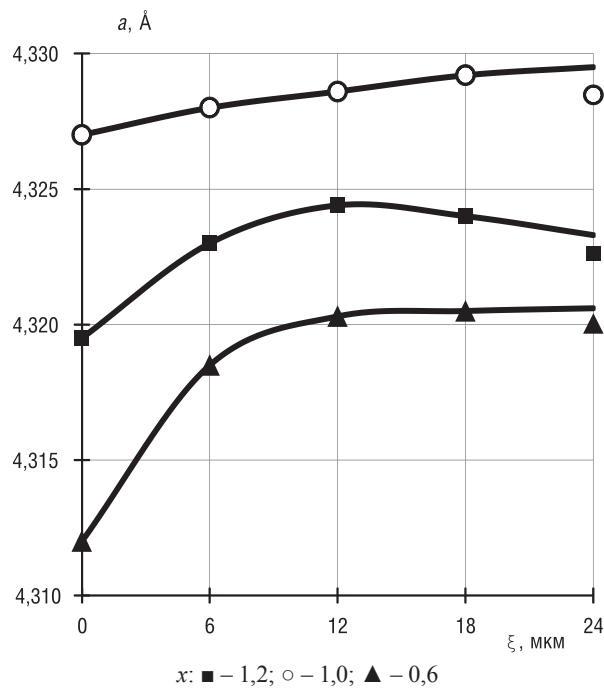


Рис. 2. Зависимость периода решетки карбида титана в системе  $\text{Ti+xC}$  от амплитуды ультразвуковых колебаний  $\xi$

Fig. 2. Dependence of the lattice period of titanium carbide in the system  $\text{Ti+xC}$  on the amplitude of ultrasonic oscillations  $\xi$

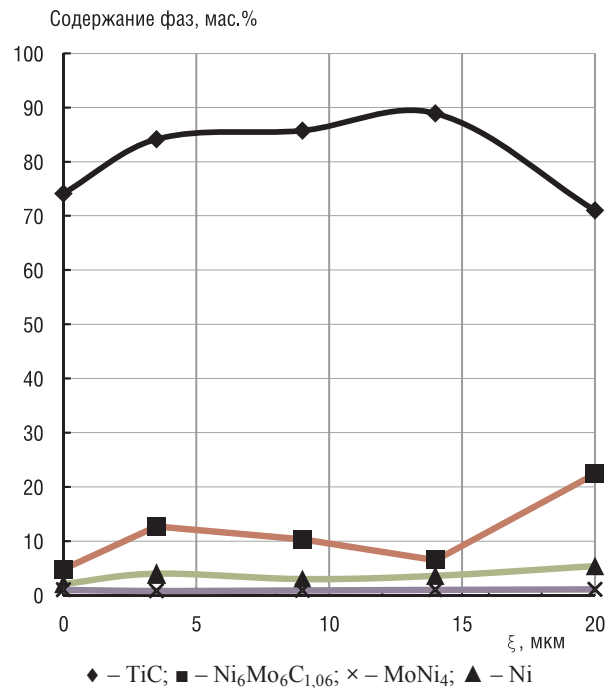


Рис. 3. Содержание синтезированных фаз в системе  $\text{Ti-C-Ni-Mo}$  в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний  $\xi$

Fig. 3. Content of synthesized phases in the system  $\text{Ti-C-Ni-Mo}$  vs. the amplitude of ultrasonic oscillations  $\xi$

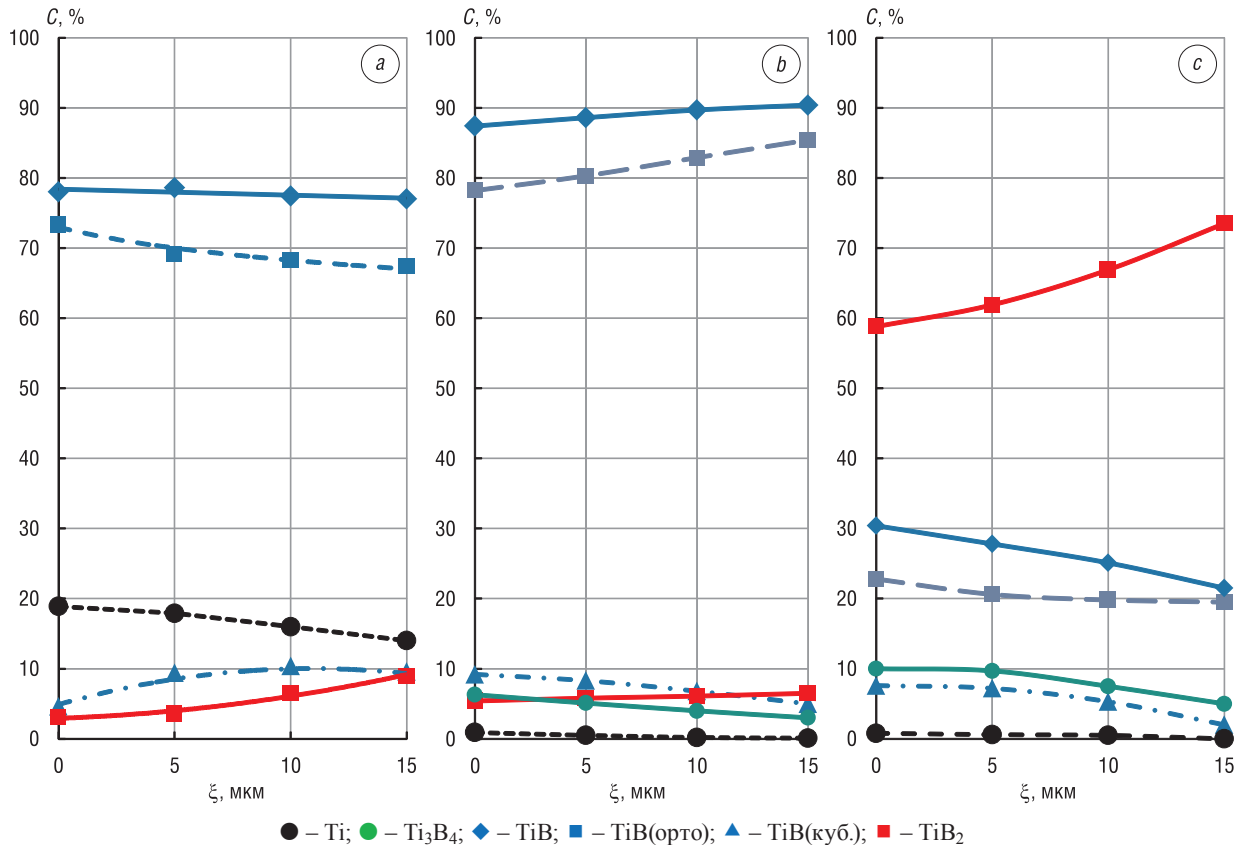


Рис. 4. Фазовый состав продуктов СВС в системе  $\text{Ti} + x\text{B}$  при наложении ультразвука в зависимости от амплитуды колебаний:  $a - x = 0,75$ ;  $b - x = 1,0$ ;  $c - x = 1,5$

Fig. 4. The phase composition of SHS products in the  $\text{Ti} + x\text{B}$  system upon application of ultrasound depending on the oscillation amplitude:  $a - x = 0.75$ ;  $b - x = 1.0$ ;  $c - x = 1.5$

**Влияние ультразвука на кинетику взаимодействия в волне СВС.** Кроме уже рассмотренного в статье теплового воздействия УЗК на СВС-процесс возможно прямое, или физическое (микроскопическое), влияние ультразвука на кинетику превращений в высокотемпературной зоне волны горения. Прежде всего воздействие УЗК на жидкости приводит к ультразвуковому капиллярному эффекту (УКЭ) [12] – ускорению капиллярного растекания, вызванного кавитацией. Влияние капиллярного растекания на режимы и скорость волны СВС теоретически исследовано в [13] на примере системы  $\text{Ti}-\text{C}$ . Показано, что скорость стационарного горения зависит от отношения характерного времени реакции  $t_r$  и характерного времени растекания  $t_s$ :  $\varepsilon = t_r/t_s$ . Величина  $t_r$  обусловлена кинетикой диффузии в слое образовавшегося твердого продукта или в жидкой фазе:  $t_r = r_c^2 / D(T)$ , где  $r_c$  – радиус капилляра (в данном случае – половина расстояния между дисперсными частицами сажи, окружающими частицу титана при СВС в системе  $\text{Ti}-\text{C}$ ),  $r_c \sim 1$  мкм.

Величину  $t_s$  можно оценить следующим образом. Капиллярное давление  $p_c$  определяется как [14]

$$p_c = 2\sigma \cos\theta / r_c,$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;  $\theta$  – контактный угол смачивания. Для смачивания поверхности углерода жидким титаном  $\theta = 0$  [15], поскольку движущей силой смачивания является химическое сродство компонентов.

Расстояние  $l$ , проходимое жидкостью по капилляру, определяется из уравнения [14]

$$dl / dt = \frac{r_c^2 p_c}{8\mu l},$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с.

Тогда характерное время растекания составляет  $t_s = 2\mu l^2 / (r_c \sigma)$ . Рассматривая реакционную ячейку радиусом  $R_{cel}$ , которая состоит из частицы титана радиусом  $R_{Ti}$ , окруженной частицами сажи, получим характерное расстояние  $l = R_{cel} - R_{Ti}$ .

В случае, когда лимитирующей (наиболее медленной) стадией является растекание (так называемый капиллярный режим), то есть  $t_s$  велико ( $\varepsilon = t_r/t_s \ll 1$ ), для стационарного горения скорость  $U$  связана с величиной  $\varepsilon$  как [2]

$$U^2 \sim \varepsilon.$$

При наложении УЗК на волну СВЧ скорость растекания возрастает вследствие УКЭ, то есть характерное время  $t_s$  уменьшается, что должно привести к возрастанию скорости горения. Но тогда изменится соотношение характерных времен:  $\varepsilon = t_r/t_s \gg 1$ , и лимитирующей стадией станет кинетика взаимодействия, то есть процесс горения перейдет в кинетический режим.

Кинетика взаимодействия в волне СВЧ включает образование зародышей твердой фазы – продукта в расплаве (с энергией активации  $E_n$ ), и их последующий рост, лимитируемый диффузией в расплаве (с энергией активации  $E_d$ ). Оба указанных «элементарных» процесса являются термически активируемыми, поэтому их суммарное действие можно охарактеризовать одной эффективной энергией активации  $E$ , Дж/моль, которую при исследовании СВЧ-процессов определяют из экспериментальной зависимости скорости горения  $U$  от температуры  $T$ . Для кинетического режима скорость стационарного горения обычно оценивают по формуле Зельдовича – Франк-Каменецкого [16]:

$$U^2 = \frac{\lambda}{\rho} \frac{RT_{ad}^2}{QE} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right), \quad (5)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $k_0$  – кинетическая константа, с<sup>-1</sup>;  $Q$  – тепловыделение реакции, Дж/кг;  $T_{ad}$  – адиабатическая температура горения, К.

Подставляя в формулу (5) выражение для адиабатической температуры горения  $T_{ad} = T_0 + Q/c_p$ , где  $T_0 = 298$  К – начальная температура,  $c_p$  – теплоемкость, Дж/(моль·К), получим

$$U^2 = \frac{\lambda}{\rho} \frac{R(T_0 + Q/c_p)^2}{QE} k_0 \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 + Q/c_p)}\right]. \quad (6)$$

Поскольку для сильно экзотермических СВЧ-систем  $T_{ad} \gg T_0$ , то есть  $Q/c_p \gg T_0$ , то можно записать выражение (6) в приближенном виде

$$U^2 = \frac{\lambda}{\rho} \frac{RQ}{c_p^2 E} k_0 \exp\left[-\frac{E}{RQ/c_p}\right]. \quad (7)$$

На микроскопическом уровне УЗК могут влиять как на эффективную энергию активации  $E$  за счет перемешивания расплава, так и на тепловыделение  $Q$  за счет изменения условий зародышеобразования конкурирующих фаз в многофазной системе. Как видно из формулы (7), при определенном соотношении между изменением параметров  $E$  и  $Q$  это может обеспечить снижение скорости горения, которое наблюдалось авторами экспериментально в системах Ti–C–Ni–Mo [8] и Ti–B [4].

Рассмотрим это влияние несколько подробнее. При кристаллизации сплавов в ультразвуковом поле наблюдается изменение структуры слитка – в частности, существенное уменьшение размеров зерен как основы сплава, так и интерметаллических включений, что связано с изменением условий кристаллизации [17]. В отсутствие внешних полей энергия активации гомогенной кристаллизации, которая соответствует энергии Гиббса образования критического зародыша  $E_n \equiv \Delta G^*$ , имеет вид [18]

$$E_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (8)$$

где  $\Delta G_v$  – изменение энергии Гиббса при кристаллизации в расчете на единицу объема, Дж/м<sup>3</sup>.

В акустической волне имеется давление  $P_a$ , и при возникновении кавитации под действием УЗК, когда  $P_a$  превышает внутреннее давление в жидкости  $P_0$ , происходит снижение энергии активации зародышеобразования [19]:

$$E_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3[\Delta G_v + P_a - P_0]^2}. \quad (9)$$

Микроскопическое (физическое) воздействие УЗК на кристаллизующийся расплав в многофазной системе может привести к изменению фазового состава твердого продукта, что наблюдалось экспериментально [4]. Это связано с тем, что в жидких сплавах имеются кластеры – группы атомов с ближним порядком [20], которые являются предзародышами при гомогенной кристаллизации. Строение и состав кластеров зависит от температуры и состава сплава и может изменяться под действием внешних факторов [21]. Тогда изменение состава кластеров под влиянием УЗК в бинарном или многокомпонентном расплаве, кристаллизующемся в волне СВС, может изменить «конкуренцию» между образующимися зародышами разных фаз в неравновесных условиях, типичных для СВС-процессов, что неизбежно приведет к снижению тепловыделения брутто-реакции  $Q$  по сравнению со случаем отсутствия ультразвукового воздействия и, соответственно, к уменьшению температуры горения.

В связи с вышеизложенным, совместное действие таких физических факторов, как понижение эффективной энергии активации горения  $E$  из-за уменьшения  $E_n$  и снижение тепловыделения  $Q$  вследствие изменения кинетики зародышеобразования различных конкурирующих фаз, может привести к понижению скорости горения (см. формулу (6)).

**Заключение.** В данной работе предложена и обоснована концепция разделения влияния УЗК на СВС в бинарных и многокомпонентных системах на тепловое (макроскопическое), связанное с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа, и физическое (нетепловое, или микроскопическое), заключающееся в изменении условий неравновесной кристаллизации твердого продукта.

#### Список использованных источников

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
2. Свойства элементов: справочник / под ред. М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
3. Лариков, Л. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: справочник / Л. Н. Лариков, Ю. Ф. Юрченко. – Киев: Наук. думка, 1985. – 437 с.
4. Клубович, В. В. Особенности формирования объемных пористых систем при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Бориды / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Б. Б. Хина // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 14–24. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-14-24>
5. Mukasyan, A. S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures / A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – Vol. 34, № 3. – P. 377–416. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002>
6. Питаевский, Л. П. Физическая кинетика / Л. П. Питаевский, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1979. – 530 с.
7. Клубович, В. В. Структурообразование тугоплавких соединений титана, получаемых методом СВС при ультразвуковых воздействиях / В. В. Клубович, М. М. Кулак // Вестн. Фонда фундамент. исслед. – 2013. – № 3. – С. 80–100.
8. Khina, B. B. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC–metallic binder” / B. B. Khina, M. M. Kulak // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 578. – P. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.030>
9. Влияние ультразвуковых колебаний на процессы структурообразования продуктов в системе титан-бор, получаемых методом СВС / В. В. Клубович [и др.] // Перспективные материалы и технологии: в 2 т. / под ред. В. В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2015. – Т. 2. – С. 70–88.
10. Клубович, В. В. Ультразвуковой способ управления структурообразованием боридов титана в волне СВС / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Б. Б. Хина // Перспективные материалы и технологии: в 2 т. / под ред. В. В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – Т. 1. – С. 5–16.
11. Хина, Б. Б. Применение Calphad-подхода для термодинамического расчета адиабатической температуры СВС в системе титан-бор / Б. Б. Хина, М. М. Кулак, В. В. Клубович // Вестн. Фонда фундамент. исслед. – 2019. – № 2. – С. 150–162.
12. Прохоренко, П. П. Ультразвуковой капиллярный эффект / П. П. Прохоренко, Н. В. Дежкунов, Г. Е. Коновалов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 135 с.
13. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / Е. А. Некрасов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 26–32.



14. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.
15. Найдич, Ю. В. Взаимодействия металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко. – Киев: Наук. думка, 1967. – 87 с.
16. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
17. Eskin, G. I. Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts / G. I. Eskin. – London: CRC Press, 1998. – 352 p. <https://doi.org/10.1201/9781498701792>
18. Mullin, J. W. Crystallization / J. W. Mullin. – 4th ed. – Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2001. – 600 p.
19. Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation / C. Virone [et al.] // J. Crystal Growth. – 2006. – Vol. 294, iss. 1. – P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.025>
20. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
21. Boettinger, W. J. Solidification / W. J. Boettinger, D. K. Banerjee // Physical Metallurgy / eds.: D. E. Laughlin, K. Hono. – 5th ed. – Elsevier, 2014. – Vol. 1. – P. 639–850. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53770-6.00007-1>

## References

1. Frank-Kamenetskii D. A. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. New York, Plenum Press, 1969. 574 p.
2. Drits M. E. (ed.). *Elements Properties*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 672 p. (in Russian).
3. Larikov L. N., Yurchenko Yu. F. *Structure and Properties of Metals and Alloys*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985. 437 p. (in Russian).
4. Klubovich V. V., Kulak M. M., Khina B. B. Specific features of formation of bulk porous systems in the self-propagating high-temperature synthesis. Borides. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 14–24 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-14-24>
5. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, no. 3, pp. 377–416. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002>
6. Pitaevskii L. P., Lifshits E. M. *Physical Kinetics. Volume 10 of Course of Theoretical Physics*. Oxford [et. al.], Pergamon Press, 1981. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-07802-7>
7. Klubovich V. V., Kulak M. M. Structure formation of refractory titanium compounds obtained by the SHS method under ultrasonic influences. *Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovaniy = Bulletin of the Foundation for Fundamental Research*, 2013, no. 3, pp. 80–100 (in Russian).
8. Khina B. B., Kulak M. M. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC–metallic binder”. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.030>
9. Klubovich V. V., Kulak M. M., Platonov L. L., Khina B. B. The influence of ultrasonic vibrations on the processes of structure formation of products in the titanium-boron system obtained by SHS. Klubovich V. V. (ed.). *Perspektivnye materialy i tekhnologii. T. 2* [Promising Materials and Technologies. Vol. 2]. Vitebsk, Vitebsk State Technological University, 2015, pp. 70–88 (in Russian).
10. Klubovich V. V., Kulak M. M., Khina B. B. Ultrasonic method for controlling the structure formation of titanium borides in the SHS wave. Klubovich V. V. (ed.). *Perspektivnye materialy i tekhnologii. T. 1* [Promising Materials and Technologies. Vol. 1]. Vitebsk, Vitebsk State Technological University, 2017, pp. 5–16 (in Russian).
11. Khina B. B., Kulak M. M., Klubovich V. V. Application of the Calphad approach for thermodynamic calculation of the adiabatic temperature of SHS in a titanium-boron system. *Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovaniy = Bulletin of the Foundation for Fundamental Research*, 2019, no. 2, pp. 150–162 (in Russian).
12. Prokhorenko P. P., Dezhkunov N. V., Kononov G. E. *Ultrasonic Capillary Effect*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1981. 135 p. (in Russian).
13. Nekrasov E. A., Maksimov Yu. M., Ziatdinov M. X., Shteinberg A. S. Effect of capillary spreading on combustion-wave propagation in gas-free system. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1978, vol. 14, no. 5, pp. 575–581. <https://doi.org/10.1007/bf00789713>
14. Levich V. G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962. 700 p.
15. Naidich Yu. V., Kolesnichenko G. A. *Interactions of Metal Melts with the Surface of Diamond and Graphite*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1967. 87 p.
16. Zel'dovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M. *Mathematical Theory of Combustion and Explosion*. New York, Consultants Bureau, 1985. 597 p.
17. Eskin G. I. *Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts*. London, CRC Press, 1998. 352 p. <https://doi.org/10.1201/9781498701792>
18. Mullin J. W. *Crystallization*. 4<sup>th</sup> ed. Oxford, UK, Butterworth-Heinemann, 2001. 600 pp.
19. Virone C., Kramer H. J. M., Rosmalen van G. M., Stoop A. H., Bakker T. W. Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 294, iss. 1, pp. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.025>
20. Frenkel' Ya. I. *Kinetic Theory of Liquids*. New York, Dover, 1955. 500 p.
21. Boettinger W. J., Banerjee D. K. Solidification. Laughlin D. E., Hono K., eds. *Physical Metallurgy. Vol. 1*. 5<sup>th</sup> ed. Elsevier, 2014, pp. 639–850. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53770-6.00007-1>

### Информация об авторах

*Хина Борис Борисович* – доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, Минск, 220141, Республика Беларусь); профессор, Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, Минск, 220096, Республика Беларусь). E-mail: khina@tut.by

*Клубович Владимир Владимирович* – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией пластичности, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь); главный научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v\_klubovich@tut.by

*Кулак Михаил Михайлович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики металлов, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси (пр. Генерала Лядникова, 13, Витебск, 210009, Республика Беларусь). E-mail: mmk\_vit@tut.by

### Information about the authors

*Boris B. Khina* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Principal Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus); Professor, Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich Str., 220096, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khina@tut.by

*Vladimir V. Klubovich* – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory of Plasticity, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus); Principal Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_klubovich@tut.by

*Mikhail M. Kulak* – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Laboratory of Metal Physics, Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus (13, General Ludnikov Ave., 210009, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: mmk\_vit@tut.by