

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 536.46:534.29

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-143-156>

Поступила в редакцию 10.12.2018

Received 10.12.2018

В. В. Клубович^{1,3}, М. М. Кулак², Б. Б. Хина³¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*²*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Беларусь*³*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ БОРИДОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ**

Аннотация. На разработанной экспериментальной установке исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) на температуру и скорость горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) в системе Ti–B и структурно-фазовые состояния полученных боридов. Влияние УЗК на СВС разделено на тепловое и физическое (нетепловое). Тепловое воздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а физическое – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС, такие как растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе. Наложение УЗК на СВС-процесс приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Для шихты состава Ti–1,0B содержание орторомбической модификации фазы TiB увеличивается от 78,2 % без УЗК до 82,9 % при амплитуде УЗК $\xi = 10$ мкм, а содержание кубической модификации этой фазы уменьшается с 9,2 % при $\xi = 0$ до 6,8 % при $\xi = 10$ мкм. Для всех исследованных составов количество остаточного титана и фазы Ti₃B₄ уменьшается, а содержание фазы TiB₂ увеличивается. Установлено, что проведение СВС в поле УЗК приводит к изменению удельной теплоемкости конечных продуктов синтеза: при увеличении амплитуды УЗК она возрастает на 4–5 %. Таким образом, показано, что наложение УЗК на СВС является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования структурно-фазовых состояний и, следовательно, свойств продуктов синтеза и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), ультразвуковые колебания (УЗК), температура и скорость горения, бориды титана, фазовый состав

Для цитирования: Клубович, В. В. Структурно-фазовые состояния боридов титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в поле ультразвуковых колебаний / В. В. Клубович, М. М. Кулак, Б. Б. Хина // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, №2. – С. 143–156. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-143-156>

V. V. Klubovich^{1,3}, M. M. Kulak², B. B. Khina³¹*Belorussian National Technical University, Minsk, Belarus*²*Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus*³*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***STRUCTURAL AND PHASE STATES OF TITANIUM BORIDES PRODUCED BY THE SELF- PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD IN THE FIELD OF ULTRASOUND OSCILLATIONS**

Abstract. The effect of ultrasound oscillations (USO) on the velocity and temperature of combustion during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the Ti-B system and structural and phase states of the produced titanium borides is studied using the earlier developed experimental setup. The effect of USO on SHS is subdivided into thermal and physical (non-thermal). The thermal influence is connected with cooling of the specimen surface because of the occurrence of forced convection of the ambient gas, and the physical effect is due to the action of USO on complex interaction processes in the SHS wave such as melt spreading, heterogeneous reactions and mass transfer in the liquid phase. Imposition of USO on the SHS process brings about changes in the phase composition of the synthesis products. For charge composition Ti–1.0B the content of orthorhombic modification of phase TiB increases from 78.2 % without USO to 82.9 % at the USO amplitude $\xi = 10$ mm, while the content of the cubic modification of this phase decreases from 9.2 % at $\xi = 0$ to 6.8 % at $\xi = 10$ mm. For all the examined compositions, the amount of residual titanium and Ti₃B₄ decreases and the content of TiB₂ increases. It is determined that carrying out SHS in the field of USO results in a change of the specific heat capacity of the target synthesis products: with raising the USO amplitude it increases by 4–5 %. Thereby it is shown that imposition of USO on SHS is an efficient physical method for purposeful regulation of structural and phase states and therefore properties of the synthesis products and can be used as a means for controlling the synthesis process.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ultrasound oscillations (USO), velocity and temperature of combustion, titanium borides, phase composition

For citation: Klubovich V. V., Kulak M. M., Khina B. B. Structural and phase states of titanium borides produced by the self-propagating high-temperature synthesis method in the field of ultrasound oscillations. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 2, pp. 143–156 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-2-143-156>

Введение. Изучение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытого в 1967 г. А. Г. Мержановым с соавторами¹, ведется на стыке химической физики, физики твердого тела и материаловедения. Исследование теории процессов СВС осуществляется на базе науки о горении, а изучение продуктов СВС – с помощью методов и представлений, развитых в физике твердого тела и материаловедении тугоплавких соединений. К достоинствам метода СВС относятся: высокие температуры (до 4000 К), благодаря которым происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные; большие скорости нагрева, отсутствие внешних энергетических затрат для проведения процесса и простота его аппаратного оформления; малые времена синтеза, что объясняется высокой скоростью распространения волны горения (0,1–15 см/с). Совмещая метод СВС с дополнительными источниками тепла, удается получить практически любое тугоплавкое соединение [1, 2].

В связи с высокой температурой горения и быстротой завершения гетерогенных реакций управлять СВС-процессами (то есть волной горения) после их инициирования весьма трудно. Имеются многочисленные данные о том, что внешнее физическое воздействие, в частности электромагнитное поле, приложенное во время синтеза, изменяет кинетику горения, структуру и свойства продукта [3–5], при этом наблюдаемые эффекты невозможно свести только к тепловому влиянию (например, выделение джоулевой теплоты при пропускании электрического тока через образец, анализ которого проведен, например, в работах [6, 7]).

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 методов, предусматривающих регулирование процессов СВС путем изменения внешнего давления, начальной температуры шихты, состава и пористости смеси и размера частиц, не всегда приводит к желаемым результатам. Отличительной чертой процесса СВС является то, что синтез конечных продуктов происходит по необычным (с точки зрения физического материаловедения), неравновесным механизмам [8, 9]. Согласно положениям синергетики [10], для неравновесной системы даже слабое воздействие может существенно изменить ее состояние. Поэтому для регулирования процессов горения и структурообразования конечных продуктов (даже *in situ*) необходимо использовать внешние физические воздействия.

Одним из способов внешнего воздействия на процесс СВС являются мощные ультразвуковые колебания (УЗК) [11, 12]. Из [13–15] следует, что в реальной среде при прохождении по ней УЗ-волны происходит поглощение ультразвуковой энергии, приводящее к нагреву образца. Установлено, что скорость нагрева шихты за счет диссипации энергии УЗК мала по сравнению со скоростью нагрева в волне СВС, то есть роль изменения начальной температуры незначительна. На основе результатов измерений рассчитывали коэффициент теплоотдачи с поверхности осциллирующего образца. Показано, что наложение УЗК приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи, что, вероятно, связано с ростом интенсивности конвективных потоков под действием УЗК вблизи поверхности образца, то есть изменением условий теплообмена, которое оказывает влияние на образование конечного продукта в волне СВС. Следовательно, при наложении УЗК на СВС изменится соотношение фаз в продукте синтеза из-за физического воздействия мощного ультразвука на конкурирующие процессы зародышеобразования и роста различных твердых фаз из высокотемпературного расплава на основе титана.

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния УЗК на структурно-фазовые состояния получаемого продукта синтеза СВС-системы титан–бор (Ti–B). Следует

¹ Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: диплом СССР на открытие № 287. Оpubл. в: Бюллетень изобретений. – 1984. – № 32. – С. 3.

отметить, что в известных работах по изучению воздействия УЗК на СВС-процесс в системах Ti–B и Ti–B–Fe [16, 17] основное внимание было уделено изменению характеристик горения (скорости и температуры), а влияние УЗК на фазовый состав СВС-продуктов не изучалось.

Материалы и методика эксперимента. Исследовали составы Ti + β B, где $\beta = 0,75, 1,0, 1,5, 2,0$ и $2,25$ – мольное соотношение компонентов. Для приготовления исходной шихты использовали порошки титана с размером частиц до 50 мкм и бор аморфный с удельной поверхностью $16,5 \text{ м}^2/\text{г}$. После сушки в вакуумном шкафу (до 10 ч при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) порошки перемешивали в смесителе типа «пьяная бочка» производства «Вибротехник» (Россия) в течение 4 ч. Затем в смесь порошков для увеличения механической прочности вводили связку на основе клея 88 Н. Ее содержание не превышало 2 % от веса образца. Экспериментально установлено, что такое количество связки не приводит к изменению скорости и температуры горения. Далее из полученных смесей методом глухого прессования изготавливали образцы диаметром 20 мм. Образцы имели высоту 20–25 мм, выбор высоты образцов определялся требованиями обеспечения постоянства интенсивности УЗК по высоте образца. После прессования образцы помещали в вакуумный термостат и не менее 10 ч выдерживали при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ для обеспечения полимеризации связки. Величину относительной плотности спрессованных образцов выбирали на основании литературных данных, основным критерием при выборе был максимум скорости горения для конкретной системы. Относительная плотность образцов составляла $0,55\text{--}0,6$.

Была изготовлена установка², позволяющая изучать влияние УЗК на параметры волны СВС: скорость, температуру горения и ее распределение по волне горения при изменении интенсивности подводимых УЗК. Синтез исследуемого образца проводили в среде аргона при давлении 1 МПа.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных систем осуществлялся на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы BRUKER (Германия) в CuK_α -излучении. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 50 кВт, сила тока – 40 мА. Интервал сканирования 2θ при съемке равнялся $10\text{--}110^\circ$ с шагом $0,05^\circ$, выдержка на точке сканирования – 5 с, скорость вращения образца – 15 мин^{-1} . В качестве монохроматора излучения использовали пиролитический графит. Фазовый и полуколичественный анализ дифрактограмм выполняли по программе EVA в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data), а параметры кристаллических решеток и размер кристаллитов определяли с помощью программы TOPAS (разработки фирмы BRUKER). Из полученных данных рассчитывали объем элементарной ячейки (ОЭЯ). Так как кристаллические решетки фаз Ti и TiB_2 имеют гексагональную сингонию, фаза TiB имеет орторомбическую и кубическую сингонию, а фаза Ti_3B_4 – орторомбическую, то объем элементарных ячеек для этих фаз рассчитывали по формулам [18]:

$$\begin{aligned} \text{для фаз Ti и TiB}_2: & \quad V = a^2 \times c \times \sin 120^\circ, \\ \text{для фаз TiB и Ti}_3\text{B}_4: & \quad V = a \times b \times c, \\ \text{для фазы TiB (куб.)} & \quad V = a^3, \end{aligned}$$

где a, b, c – параметры кристаллической решетки.

Калориметрический анализ продуктов синтеза проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^o фирмы Mettler Toledo (Швейцария).

Термодинамическое моделирование. Для сравнения экспериментальных данных с теоретическими оценками проведено термодинамическое моделирование взаимодействия в системе Ti–B в адиабатическом режиме с использованием компьютерной программы Terra (разработка Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, Россия) [19, 20] с базой термодинамических данных (БТД), основанной на справочной литературе [21–24].

Термодинамическое моделирование (ТМ) применяется в теории и практике СВС для расчета адиабатической температуры горения T_{ad} [25] и равновесного состава продуктов при ней [26]. Сравнение результатов ТМ с экспериментальными данными может дать информацию о возможном механизме взаимодействия в волне СВС.

² Установка для синтеза тугоплавких соединений: полезная модель 4319 Республика Беларусь : МПК (2006) В 22F 3/00 / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Л.Л. Платонов ; дата публ.: 30.04.2008.

На равновесной диаграмме состояния Ti–B [27] (рис. 1) присутствуют следующие фазы: титан ($T_m = 1941$ К), бор ($T_m = 2365$ К), TiB ($T_m = 2453$ К), Ti_3B_4 ($T_m = 2473$ К) и TiB_2 ($T_m = 3498$ К), где T_m – температура плавления. В соответствии с правилом рычага равновесный фазовый состав системы (в мол.%) при температурах ниже 1540 °С (температура эвтектики Ti– Ti_3B_4) определяется прямыми линиями, показанными на рис. 1; там же отмечен интервал исследованных составов. Равновесные доли продуктов для рассматриваемых составов приведены в табл. 1.

Поскольку в БТД программы Тегга отсутствует фаза Ti_3B_4 , ее термодинамические характеристики, а также данные для фаз TiB и TiB_2 были введены в БТД на основе работы [28], в которой рассчитывалась равновесная диаграмма Ti–B по методу CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), применяемому для описания термодинамических функций конденсированных веществ и расчета равновесных диаграмм состояния [29, 30]. Эти данные выбраны потому, что они

Т а б л и ц а 1. Равновесное содержание фаз в продуктах синтеза для составов Ti + β B
 T a b l e 1. Equilibrium content of phases in the synthesis products for compositions Ti + β B

β	B, ат.%	Доли фаз, мас.%
0,75	42,86	88,1 % TiB + 11,9 % Ti
1,0	50,0	100 % TiB
1,5	60,0	86,2 % Ti_3B_4 + 13,8 % TiB_2
2,0	66,67	100 % TiB_2
2,25	69,23	98,7 % TiB_2 + 1,3 % B

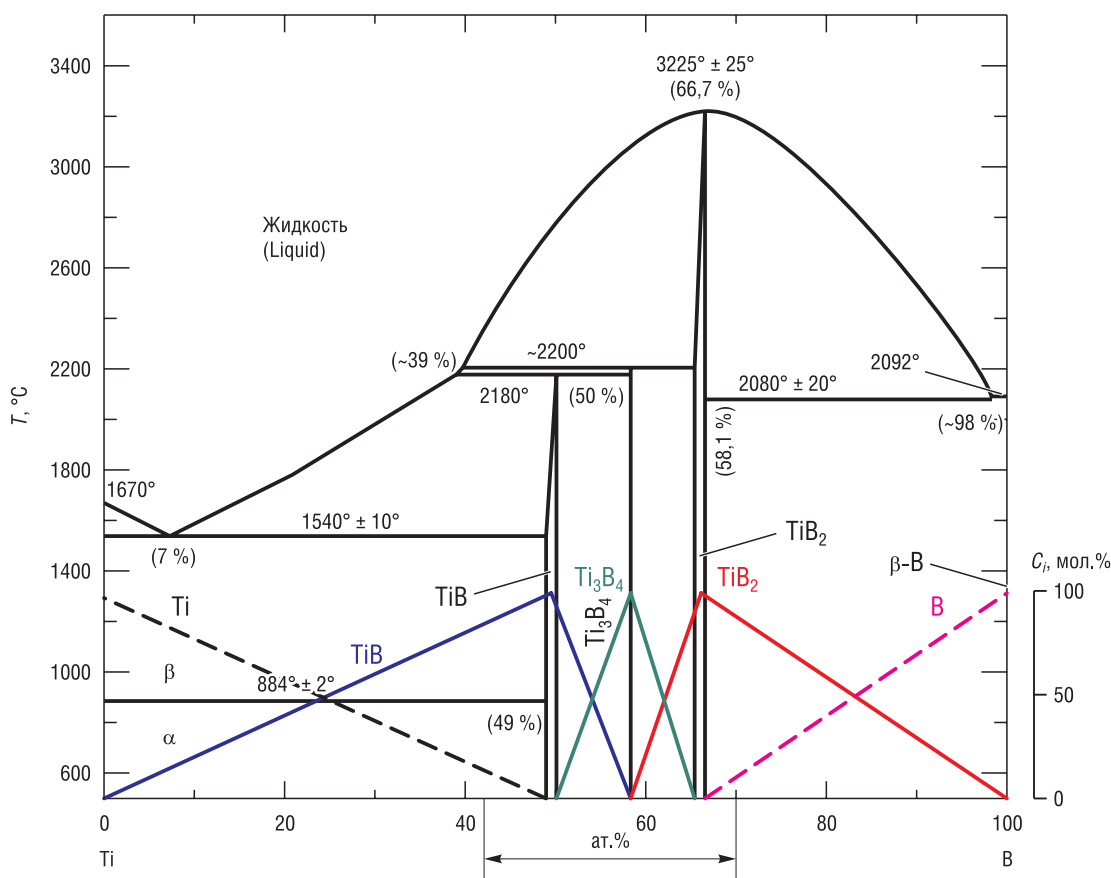


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния Ti–B [25] и равновесное содержание (C_i) фаз Ti, TiB, Ti_3B_4 , TiB_2 и B при температурах ниже 1540 °С (мол.%)

Fig. 1. Equilibrium phase diagram Ti–B [25] and equilibrium content (C_i) of phases Ti, TiB, Ti_3B_4 , TiB_2 and B at temperatures below 1540 °С (mol.%)

являются согласованными применительно к диаграмме состояния (в отличие от справочников [21–24], где параметры были получены в разное время и различными методами).

Рассчитанная адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} и равновесный состав при ней приведены на рис. 2.

Во всем интервале составов шихты рассчитанные значения T_{ad} (рис. 2, *a*) превышают температуры плавления фаз, которые существуют при этих температурах на диаграмме состояния Ti–B (см. рис. 1), кроме TiB₂. Рассчитанные составы СВС-продуктов при T_{ad} , приведенные на рис. 2, *b*, являются неточными, поскольку программа Terra экстраполирует термодинамические параметры фазы TiB, которая при 2180 °С разлагается по перитектической реакции (см. рис. 1) на более высокие температуры. Ступенька на линии $T_{ad}(\beta)$ в интервале $\beta = 1,0–1,5$ (рис. 2, *a*) является артефактом – она связана с уменьшением доли «перегретой» фазы TiB и возрастанием доли твердого соединения TiB₂ (рис. 2, *b*).

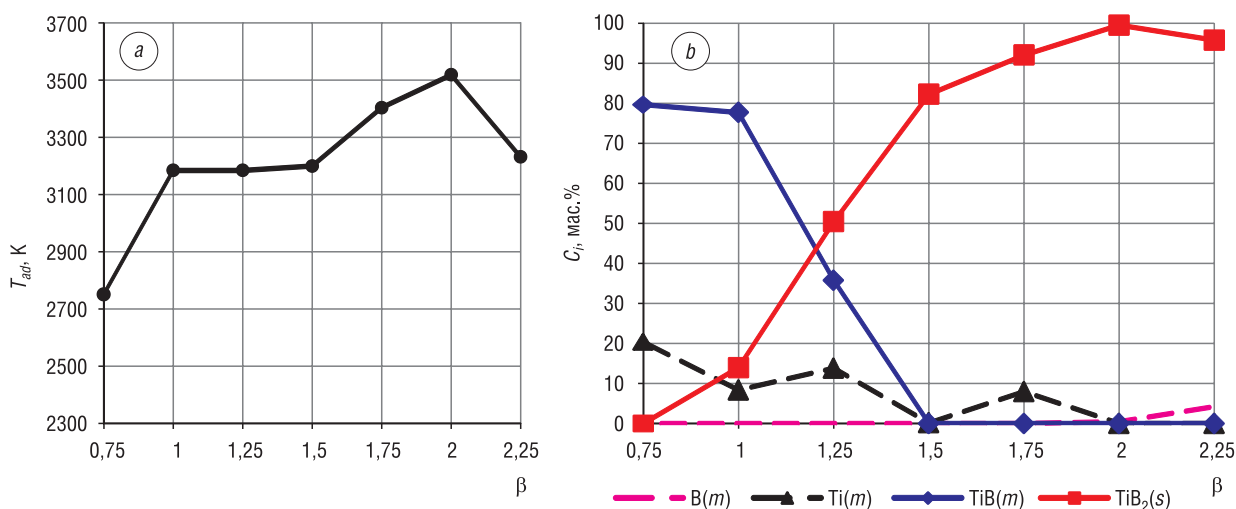


Рис. 2. Термодинамическое моделирование взаимодействия в шихте состава Ti + β B в адиабатическом режиме: *a* – адиабатическая температура СВС, *b* – равновесный состав при T_{ad} ; буквенное обозначение *m* относится к жидкому (molten) состоянию вещества, *s* – к твердому (solid)

Fig. 2. Thermodynamic modeling of interaction in charge with composition Ti + β B in the adiabatic regime: *a* – adiabatic SHS temperature, *b* – equilibrium composition at T_{ad} ; the letter *m* refers to the molten state of matter, *s* – to solid

В связи с этим выполнен расчет по программе Terra в адиабатическом режиме с использованием метода идеального раствора продуктов взаимодействия [31, 32], результаты которого показаны на рис. 3. В этом случае результаты расчета состава при T_{ad} (рис. 3, *b*) можно рассматривать как наличие в расплаве на основе титана группировок атомов (кластеров), состав которых соответствует фазам TiB и Ti₃B₄, и при этом имеется твердая фаза TiB₂.

Величина T_{ad} (см. рис. 3, *a*) для всех составов расположена между линиями ликвидуса и солидуса диаграммы Ti–B (см. рис. 1) (ближе к ликвидусу) и при $\beta = 2$, когда единственным продуктом является TiB₂, почти совпадает с точкой плавления фазы TiB₂. Доля расплава x_m при этом определяется из условия баланса энтальпии при $T_{ad} = T_m(\text{TiB}_2)$

$$H_{298}^0(\text{TiB}_2) + \int_{298}^{T_m(\text{TiB}_2)} C_p(\text{TiB}_2)dT + x_m \Delta H_m(\text{TiB}_2) = 0,$$

где C_p – теплоемкость, $H_{298}^0(\text{TiB}_2)$ – стандартная энтальпия образования фазы TiB₂, $\Delta H_m(\text{TiB}_2)$ – ее энтальпия плавления.

Расчет показал, что $x_m = 0,106 = 10,6$ мол.%, то есть энтальпии экзотермической реакции образования TiB₂ при $\beta = 2$ недостаточно для полного расплавления продукта.

Из результатов ТМ (при всех указанных недостатках этого метода) следует, что фазы TiB и Ti₃B₄ в продуктах СВС могут образоваться при более низких температурах, то есть после прохождения волны СВС, в результате перитектической кристаллизации (см. диаграмму Ti–B на

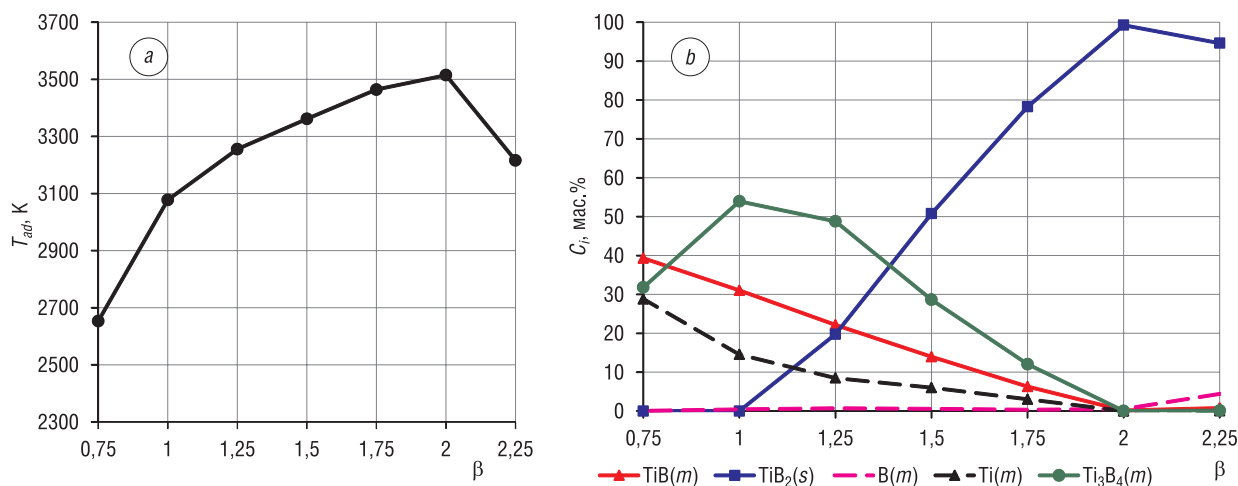


Рис. 3. Термодинамическое моделирование взаимодействия в шихте состава $Ti + \beta B$ в адиабатическом режиме при использовании модели идеального раствора продуктов взаимодействия: *a* – адиабатическая температура СВС, *b* – равновесный состав при T_{ad} ; буквенное обозначение *m* относится к жидкому (molten) состоянию вещества, *s* – к твердому (solid)

Fig. 3. Thermodynamic modeling of interaction in charge with composition $Ti + \beta B$ in the adiabatic regime using the model of the ideal solution of interaction products: *a* – adiabatic SHS temperature, *b* – equilibrium composition at T_{ad} ; the letter *m* refers to the molten state of matter, *s* – to solid

рис. 1) либо при твердофазном превращении, но тогда их формирование будет контролироваться диффузией. Поэтому должно иметь место сильное влияние УЗК на фазовый состав продукта, поскольку, как показано нами ранее [14, 15], колебания образца могут привести к снижению температуры горения из-за развития вынужденной конвекции окружающего газа.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. На рис. 4 приведены экспериментально полученные зависимости относительного изменения температуры (*a*) и скорости горения (*b*) смеси титан-бор с различным соотношением компонентов от амплитуды подводимых УЗК. Здесь значение температуры (скорости) в отсутствие УЗК обозначено как $T(U)_0$, а $T(U)$ ξ – значение температуры (скорости) при наложении колебаний. Из указанных данных следует, что воздействие УЗК приводит к существенному изменению уровней скоростей горения независимо от соотношения компонентов в исходной смеси.

Наблюдаемое уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс в данной системе согласуется с положениями классической теории горения [33]. Это связано, вероятнее всего, с тепловым фактором – охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего инертного газа (аргона) в результате колебаний образца.

Однако может также иметь место физическое, то есть нетепловое влияние ультразвука, которое должно проявляться в изменении структурно-фазового состояния продукта взаимодействия в волне СВС и его микроструктуры. Содержание фаз в зависимости от состава шихты (параметр β) в отсутствие УЗК показано на рис. 5. Видно, что при $\beta = 0.75$ содержание фазы TiB на $\approx 8\%$ ниже, а непрореагировавшего титана – выше равновесных значений (см. рис. 5 и табл. 1). Кроме того, в равновесном состоянии фаза TiB_2 должна отсутствовать (см. табл. 1), а по данным рентгенофазового анализа (РФА) она имеется в малом количестве (около 3%). Следовательно, процесс фазообразования без УЗК в этом составе близок к равновесному, но небольшое количество самой тугоплавкой фазы TiB_2 выделяется из расплава на основе титана при растворении в нем твердого бора в зоне реакции волны СВС. При этом фаза TiB ($T_m(TiB) > T_{CVC} \approx 2300$ K, см. рис. 4, *a*) также выделяется в зоне реакции по мере растворения бора в жидком титане.

При $\beta = 1.0$ (50 ат.% В), что соответствует 100% TiB в продукте синтеза, без УЗК отклонение результатов РФА от равновесного состава (см. табл. 1) несколько возрастает. Однако это отличие находится в пределах ошибки эксперимента: содержание TiB ниже теоретического на $\approx 10\%$, имеется менее 1% непрореагировавшего титана и 6,3% Ti_3B_4 (рис. 5).

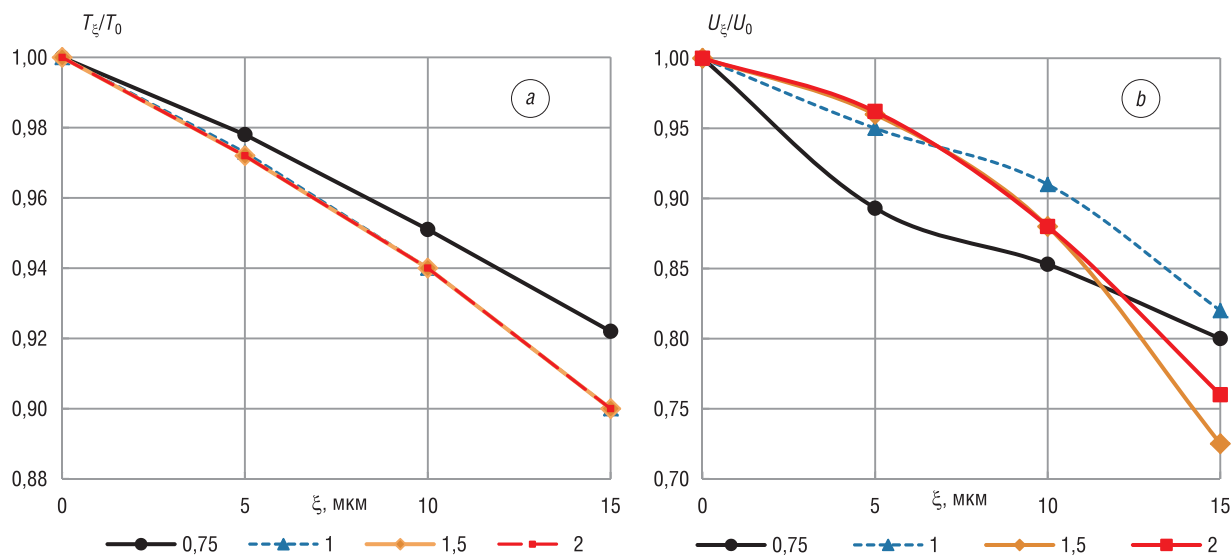


Рис. 4. Зависимости относительного изменения температуры (а) и скорости горения (b) составов системы Ti–B с различным мольным соотношением компонентов от амплитуды УЗК: ● – $\beta = 0,75$, ▲ – $\beta = 1,0$, ◆ – $\beta = 1,5$, ■ – $\beta = 2,0$
 Fig. 4. Relative changes of the combustion temperature (a) and velocity (b) in the Ti–B compositions with different molar ratio of components vs. the USO amplitude: ● – $\beta = 0,75$, ▲ – $\beta = 1,0$, ◆ – $\beta = 1,5$, ■ – $\beta = 2,0$

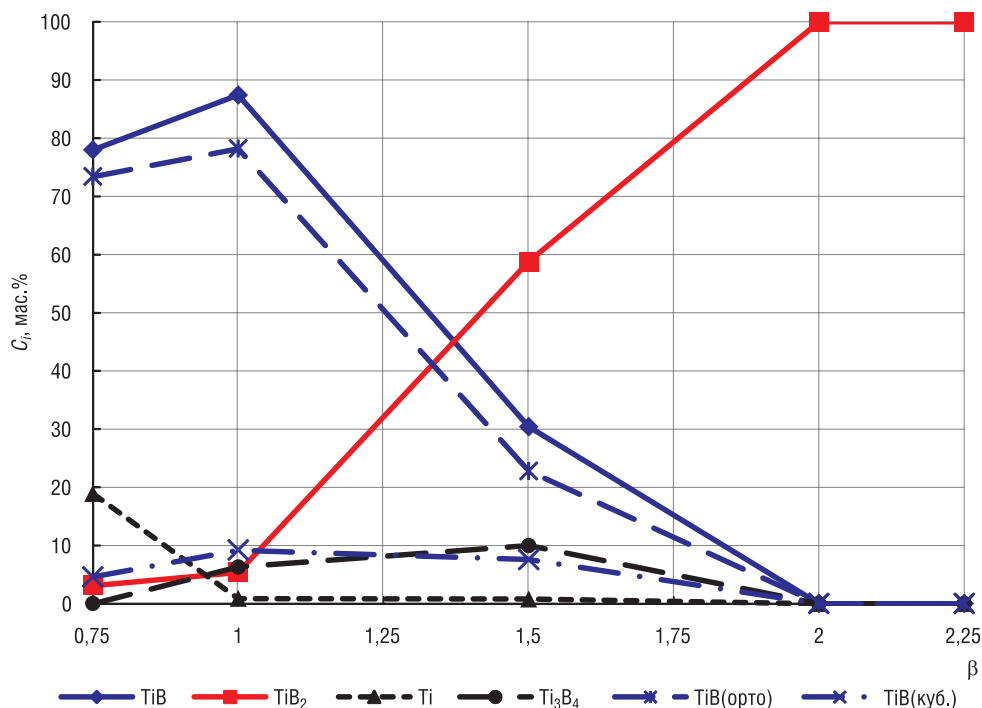


Рис. 5. Экспериментально определенный фазовый состав продукта при СВС без ультразвука в зависимости состава исходной шихты Ti + βВ
 Fig. 5. Experimentally determined phase composition of the SHS product without ultrasound vs. the composition of initial charge Ti + βВ

Как и в случае $\beta = 0,75$, фаза TiB_2 должна отсутствовать, но по результатам РФА она имеется в количестве $\approx 5\%$. При этом температура СВС выше точки плавления бора (см. рис. 4, а). Следовательно, фазообразование без УЗК протекает в условиях, близких к равновесным, но небольшое количество тугоплавкой фазы TiB_2 ($T_m(TiB_2) > T_{СВС} \approx 2420\text{ К}$) кристаллизуется из бинарного расплава Ti–B в зоне реакции волны СВС. Основной продукт (фаза TiB), у которого также $T_m > T_{СВС}$, формируется из расплава в зоне реакции.

При $\beta = 1,5$ температура СВС (≈ 2520 К) также выше $T_m(\text{В})$ и превышает точки плавления фаз TiB и Ti_3B_4 , но ниже, чем $T_m(\text{TiB}_2)$. При этом фазовый состав СВС-продукта (рис. 6) существенно отличается от равновесного (см. табл. 1): количество фазы Ti_3B_4 в 8,6 раза ниже (10 % по данным РФА вместо 86 %), содержание TiB_2 в 2 раза превышает равновесное (60 % по данным РФА вместо 13,8 % в табл. 1), и имеется 30 % фазы TiB , которая должна отсутствовать. Следовательно, фазообразование в волне СВС в данном случае протекает в существенно неравновесных условиях, при этом важную роль играют кинетика кристаллизации расплава $\text{Ti}-\text{В}$ при его остывании в зоне догорания волны СВС, а также особенности строения бинарной диаграммы $\text{Ti}-\text{В}$ (см. рис. 1). Вероятно, при быстром остывании расплава не успевает пройти перитектическая реакция образования фазы Ti_3B_4 , а при более низких температурах она не может образоваться из-за медленной диффузии в твердых фазах.

При $\beta = 2$ продукт состоит только из TiB_2 (см. рис. 5), что отвечает исходному составу шихты; это соединение может образоваться путем кристаллизации бинарного расплава $\text{Ti} + \text{В}$, температура которого выше, чем $T_m(\text{В})$.

Также на рис. 5 видно, что при СВС без УЗК соотношение количества двух кристаллографических модификаций фазы TiB (орторомбической O и кубической C) сильно изменяется с изменением исходного состава: так, при $\beta = 0,75$ отношение $\text{O}/\text{C} \approx 15,6$, а при $\beta = 1,5 - \text{O}/\text{C} = 3$.

Наложение УЗК на СВС-процесс системы $\text{Ti}-\text{В}$ при одном и том же соотношении компонентов β приводит к изменению соотношения фаз в продукте синтеза. Это наглядно представлено на рис. 6.

Видно, что для $\beta = 0,75$ и $1,0$ (рис. 6, *a* и *b*) влияние УЗК на СВС менее выражено, чем для состава с $\beta = 1,5$ (рис. 6, *c*), что, вероятно, связано с относительно невысокой температурой СВС при наложении УЗК – она становится ниже $T_m(\text{В})$ (см. рис. 4).

В составе с $\beta = 0,75$ (рис. 6, *a*) 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_2 .

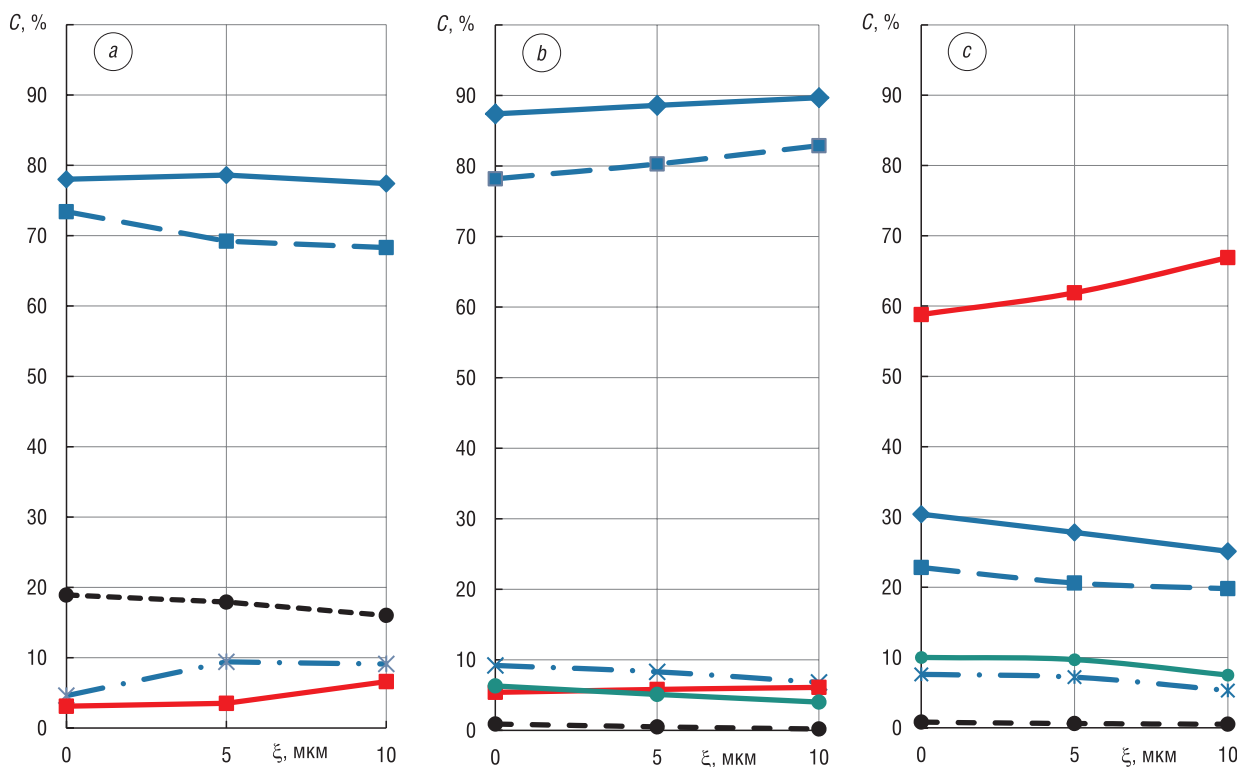


Рис. 6. Изменение содержания фаз при СВС в составах $\text{Ti} + \beta\text{В}$ от амплитуды УЗК: *a* – $\beta = 0,75$, *b* – $\beta = 1,0$, *c* – $\beta = 1,5$; ● – Ti ; ● – Ti_3B_4 ; ◆ – TiB ; ■ – $\text{TiB}(\text{ortho})$; × – $\text{TiB}(\text{cubic})$; ■ – TiB_2

Fig. 6. Changes in the content of phases at SHS in compositions $\text{Ti} + \beta\text{В}$ vs. the USO amplitude: *a* – $\beta = 0,75$, *b* – $\beta = 1,0$, *c* – $\beta = 1,5$; ● – Ti ; ● – Ti_3B_4 ; ◆ – TiB ; ■ – $\text{TiB}(\text{ortho})$; × – $\text{TiB}(\text{cubic})$; ■ – TiB_2

В шихте состава $\beta = 1,0$ (рис. 6, *b*) зависимость несколько иная: количество TiV изменяется мало. Имеет место обратное (по сравнению со случаем $\beta = 0,75$) соотношение орторомбической и кубической модификаций фазы TiV: доля первой увеличивается, а второй уменьшается (почти в 1,3 раза). Также возрастает доля TiV_2 и снижается содержание фазы Ti_3V_4 . В этом составе при амплитуде УЗК $\xi = 5$ и 10 мкм температура СВС становится ниже точки плавления бора.

Наиболее сильно влияние УЗК на СВС проявляется в составе с $\beta = 1,5$ (рис. 6, *c*), где в исследованном интервале $\xi = 0-10$ мкм температура горения выше $T_m(V)$. Видно, что наложение УЗК на СВС ($\xi = 10$ мкм) приводит к увеличению содержания фазы TiV_2 в 1,14 раза, снижению доли фазы TiV на 20 % и уменьшению количества фазы Ti_3V_4 на 25 %. При этом отношение доли орторомбической модификации фазы TiV к кубической изменяется от 3 в отсутствии УЗК до 3,7 при $\xi = 10$ мкм.

Это свидетельствует о физическом (нетепловом) влиянии УЗК на СВС – изменении условий перемешивания расплава и кристаллизации зерен продукта. Можно утверждать, 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.

Для подтверждения результатов рентгеновских исследований фазового состава требовалась проверка с помощью метода, использующего другой физический принцип измерения. В качестве такого метода был выбран метод дифференциальной сканирующей калориметрии для определения удельной теплоемкости конечных продуктов синтеза.

На рис. 7 представлены графики зависимости удельной теплоемкости синтезированных фаз от амплитуды УЗК.

При росте амплитуды УЗК удельная теплоемкость продуктов синтеза повышается, что подтверждает увеличение содержания фазы TiV_2 во всех синтезированных образцах, так как теплоемкость фазы TiV_2 имеет наибольшее значение [34].

Поскольку, как уже отмечено, имеется физическое (нетепловое) влияние УЗК на СВС в данной системе, изменение условий кристаллизации продукта в волне СВС может сопровождаться изменением не только соотношения фаз, но и их кристаллографических параметров – периодов и объема элементарной ячейки. Это проявляется в искажении профилей дифракционных спектров и смещении центров тяжести характеристических пиков. В связи с этим по данным РФА выполнены расчеты параметров a, b, c кристаллических решеток (ПКР) фаз и объемы элементарных ячеек (ОЭЯ) V в продукте СВС. Полученные значения ПКР и ОЭЯ для всех фаз, имеющих в СВС-продуктах для составов $Ti + \beta V$, где $\beta = 0,75, 1,0$ и $1,5$, приведены в табл. 2–5. Точность определения ПКР составляет три знака после запятой (четвертый знак не является точным). Такая относительно невысокая точность связана с невозможностью использования линий под большими углами 2θ и, как правило, асимметричным искажением профиля дифракционной линии, что делало процедуру определения ПКР весьма чувствительной к удалению фона.

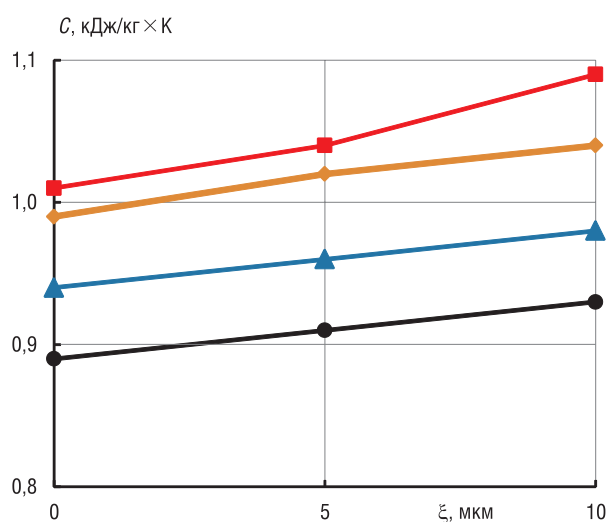


Рис. 7. Зависимость удельной теплоемкости синтезированного продукта с различным соотношением компонентов от амплитуды УЗК: ● – $\beta = 0,75$; ▲ – $\beta = 1,0$; ◆ – $\beta = 1,5$; ■ – $\beta = 2,0$

Fig. 7. Specific heat capacity of the synthesized product with different component ratio vs. the USO amplitude: ● – $\beta = 0,75$; ▲ – $\beta = 1,0$; ◆ – $\beta = 1,5$; ■ – $\beta = 2,0$

Т а б л и ц а 2. Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti, TiB и TiB₂ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti +0,75 ВT a b l e 2. Dependence of the lattice parameters and unit cell volume of phases Ti, TiB and TiB₂ in the SHS product on the USO amplitude for composition Ti +0.75 В

Ti				TiB				TiB ₂		
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,941 ₈	4,661 ₀	34,931 ₉	6,116 ₀	3,051 ₈	4,557 ₀	85,055 ₅	3,020 ₂	3,239 ₈	25,592 ₁
5	2,942 ₂	4,666 ₃	34,981 ₂	6,117 ₄	3,055 ₃	4,558 ₄	85,198 ₇	3,021 ₀	3,240 ₅	25,611 ₂
10	2,942 ₀	4,673 ₀	35,169 ₆	6,117 ₉	3,055 ₉	4,559 ₅	85,243 ₀	3,021 ₃	3,241 ₁	25,621 ₁
Эталон: a ₃ = 2,950 ₅ Å, c ₃ = 4,682 ₆ Å, V ₃ = 35,30 Å ³				Эталон: a ₃ = 6,12 Å, b ₃ = 3,06 Å, c ₃ = 4,56 Å, V ₃ = 85,40 Å ³				Эталон: a ₃ = 3,028 ₀ Å, c ₃ = 3,228 ₀ Å, V ₃ = 25,63 Å ³		

Т а б л и ц а 3. Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti и TiB в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,0 В

T a b l e 3. Dependence of the lattice parameters and unit cell volume of phases Ti and TiB in the SHS product on the USO amplitude for composition Ti +1.0 В

Ti				TiB			
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,948 ₄	4,681 ₈	35,245 ₄	6,117 ₇	3,054 ₂	4,559 ₀	85,183 ₄
5	2,948 ₅	4,681 ₉	35,248 ₆	6,118 ₀	3,054 ₅	4,559 ₃	85,202 ₉
10	2,948 ₇	4,682 ₁	35,254 ₉	6,118 ₁	3,054 ₈	4,559 ₅	85,215 ₁
Эталон: a ₃ = 2,950 ₅ Å, c ₃ = 4,682 ₆ Å, V ₃ = 35,30 Å ³				Эталон: a ₃ = 6,12 Å, b ₃ = 3,06 Å, c ₃ = 4,56 Å, V ₃ = 85,40 Å ³			

Т а б л и ц а 4. Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз TiB₂ и Ti₃B₄ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,0 ВT a b l e 4. Dependence of the lattice parameters and unit cell volume of phases TiB₂ and Ti₃B₄ in the SHS product on the USO amplitude for composition Ti +1.0 В

TiB ₂				Ti ₃ B ₄			
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0	3,027 ₄	3,227 ₁	25,613 ₅	3,254 ₂	13,739 ₉	3,040 ₄	135,943 ₅
5	3,027 ₅	3,227 ₃	25,616 ₈	3,254 ₃	13,740 ₀	3,040 ₅	135,953 ₁
10	3,027 ₇	3,227 ₃	25,620 ₂	3,254 ₅	13,740 ₃	3,040 ₅	135,964 ₄
Эталон: a ₃ = 3,028 ₀ Å, c ₃ = 3,228 ₀ Å, V ₃ = 25,63 Å ³				Эталон: a ₃ = 3,259 ₀ Å, b ₃ = 13,730 ₀ Å, c ₃ = 3,042 ₀ Å, V ₃ = 136,120 ₀ Å ³			

Т а б л и ц а 5. Зависимость параметров решетки и ОЭЯ фаз Ti, TiB и TiB₂ в СВС-продукте от амплитуды УЗК для состава Ti + 1,5 ВT a b l e 5. Dependence of the lattice parameters and unit cell volume of phases Ti, TiB and TiB₂ in the SHS product on the USO amplitude for composition Ti +1.5 В

Ti				TiB				TiB ₂		
ξ, мкм	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	2,942 ₄	4,673 ₂	35,037 ₇	6,116 ₈	3,057 ₁	4,559 ₂	85,255 ₅	3,027 ₁	3,216 ₇	25,525 ₉
5	2,942 ₆	4,673 ₃	35,043 ₂	6,116 ₉	3,057 ₁	4,559 ₃	85,258 ₇	3,027 ₁	3,216 ₈	25,526 ₇
10	2,942 ₇	4,673 ₃	35,045 ₆	6,116 ₉	3,057 ₂	4,559 ₃	85,261 ₅	3,027 ₃	3,216 ₈	25,530 ₁
Эталон: a ₃ = 2,950 ₅ Å, c ₃ = 4,682 ₆ Å, V ₃ = 35,30 Å ³				Эталон: a ₃ = 6,12 Å, b ₃ = 3,06 Å, c ₃ = 4,56 Å, V ₃ = 85,40 Å ³				Эталон: a ₃ = 3,028 Å, c ₃ = 3,228 Å, V ₃ = 25,63 Å ³		

Из табл. 2–5 следует, что без УЗК ОЭЯ всех фаз, полученных в результате СВС, отклоняется от эталонных значений в сторону уменьшения, их кристаллическая решетка сжата. При увеличении амплитуды УЗК эта величина несколько увеличивается, смещается в сторону эталонных значений. Так, для состава Ti + 0,75В отношение ОЭЯ для титана изменилось от 0,989₅ до 0,999₆; для TiВ от 0,995₉ до 0,998₂; для TiВ₂ от 0,998₅ до 0,999₇ при увеличении амплитуды УЗК до 10 мкм. Это свидетельствует в пользу физического воздействия УЗК на гетерогенное взаимодействие в волне СВС.

Из вышеизложенных результатов исследования 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 структурно-фазовые состояния конечных продуктов синтеза.

Заключение. Установлены закономерности влияния ультразвукового воздействия на СВС. Впервые разделено влияние УЗК на тепловое и физическое (нетепловое). Тепловое воздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а физическое – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе). Установлено, что для системы Ti–В, независимо от соотношения компонентов в исходной смеси, воздействие ультразвука приводит к уменьшению как скорости, так и максимальной температуры горения.

Показано, что наложение УЗК на СВС-процесс приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Наибольшее количество фазы TiВ содержится в образцах Ti–1,0В, содержание свободного титана снижается при увеличении β от 0,75 до 2,25, содержание фазы Ti₃V₄ достигает максимума для $\beta = 1,5$. Так, для состава Ti–0,75В наложение УЗК приводит к уменьшению содержания фазы TiВ(орто) с 73,4 % без УЗК до 68,3 % при $\xi = 10$ мкм, при этом снижается доля непрореагировавшего титана с 18,9 % до 16,0 % и увеличивается количество фаз TiВ(куб.) с 4,6 % до 9,1 %, а TiВ₂ – почти в 2 раза. Для состава Ti–1,0В содержание фазы TiВ(орто) возрастает с 78,2 % при $\xi = 0$ до 82,9 % при $\xi = 10$ мкм, а доля TiВ(куб.) снижается с 9,2 % (без УЗК) до 6,8 % при $\xi = 10$ мкм. Для всех исследованных составов количество титана и фазы Ti₃V₄ уменьшается, а содержание TiВ₂ увеличивается.

Установлено, что проведение СВС в поле УЗК приводит к изменению удельной теплоемкости конечных продуктов синтеза: при увеличении амплитуды УЗК от 0 до 10 мкм она возрастает на 4–9 %.

Таким образом, наложение УЗК на СВС является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования структурно-фазовых состояний и, следовательно, свойств продуктов синтеза и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

Список использованных источников

1. Рогачев, А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетическую / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – М.: Физматлит, 2012. – 400 с.
2. The solid flame phenomenon: A novel perspective / A. S. Mukasyan [et al.] // Adv. Eng. Mater. – 2018. – Vol. 20, №8. – 1701065 (9 p). <https://doi.org/10.1002/adem.201701065>
3. Морозов, Ю. Г. Нетепловое воздействие электрического поля на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Ю. Г. Морозов, М. В. Кузнецов, А. Г. Мержанов // Докл. Акад. наук. – 1997. – Т. 352, №6. – С. 771–773.
4. Morozov, Yu. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis / Yu. G. Morozov, M. V. Kuznetsov, A. G. Merzhanov // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 1997. – Vol. 6, №1. – P. 1–13.
5. Microstructural aspects of the self-propagating high temperature synthesis of hexagonal barium ferrites in an external magnetic field / L. Affleck [et al.] / J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10, iss. 8. – P. 1925–1932. <https://doi.org/10.1039/B002431G>
6. Feng, A. Effect of product conductivity on field-activated combustion synthesis / A. Feng, Z. A. Munir // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80, iss 5. – P. 1222–1230. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02968.x>
7. Mechanistic investigation of electric field-activated self-propagating reactions: experimental and modeling studies / R. Orrù [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 2001. – Vol. 56, №2. – P. 683–692. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(00\)00276-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(00)00276-1)
8. К вопросу о равновесности продуктов СВС / А. Г. Мержанов [и др.] // Докл. Акад. наук. – 2004. – Т. 394, №4. – С. 498–502.
9. Khina, B. V. Combustion Synthesis of Advanced Materials / B. V. Khina. – N. Y.: Nova Science Publ., 2010. – 110 p.
10. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – Ижевск: R&C Dynamics, 2001. – 160 с.
11. Мальцев, В. М. Особенности горения системы титан-углерод в ультразвуковом поле / В. М. Мальцев, В. А. Селезнев, С. В. Писковский // Хим. физика. – 1984. – Т. 3, №12. – С. 1750–1754.

12. Максимов, Ю. М. Влияние ультразвуковых колебаний на горение системы титан–бор / Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, А. И. Кирдяшкин // Проблемы технологического горения. – Черногоровка: Отд-ние Ин-та хим. физики АН СССР, 1981. – Т. 1: Кинетика, термодинамика, механизм и теория горения. – С. 53–55.
13. Влияние ультразвука на процесс горения / В. В. Клубович [и др.] // Докл. Акад. наук Беларуси. – 1992. – Т. 36, №9–10. – С. 799–801.
14. Khina, V. V. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC – metallic binder” / V. V. Khina, M. M. Kulak // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 578. – P. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.030>
15. Кулак, М. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–C–Ni–Mo при наложении мощного ультразвука / М. М. Кулак, Б. Б. Хина // Инж.-физ. журн. – 2014. – Т. 87, №2. – С. 325–335.
16. 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.
17. Влияние ультразвуковых колебаний на горение конденсированных систем с твердофазными продуктами реакции / Ю. М. Максимов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, №6. – С. 83–86.
18. Анищик, В. М. Структурный анализ: элементы теории, задачи, лабораторные работы / В. М. Анищик, Г. А. Гуманский. – Минск: Изд-во БГУ, 1979. – 136 с.
19. Трусов, Б. Г. Программная система Терра для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмо-химических системах / Б. Г. Трусов // Сб. тр. IV Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии, 13–18 мая 2005. – Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2005. – С. 2–11.
20. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: Моск. гос. техн. ун-т им. Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с.
21. Kubaschewski, O. Metallurgical Thermochemistry / O. Kubaschewski, C. B. Alcock. – 5th ed. – Oxford, U.K.: Pergamon Press, 1979. – 392 p.
22. Chase, M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables: in 2 vol. / M. W. Chase. – 4th ed. – N. Y.: Amer. Chem. Society and the Amer. Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998. – Vol. 1, 2. – 1961 p.
23. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin. – 3rd ed. – N. Y.: VCH Publ., 1995. – 2003 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
24. Barin, I. Thermochemical Properties of Inorganic Substances / I. Barin, O. Knacke. – Berlin: Springer, 1973. – 921 p.
25. Новиков, Н. П. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Проблемы горения в химической технологии и металлургии / Объедин. ин-т хим. физики; под ред. А. Г. Мержанова. – Черногоровка, 1975. – С. 174–188.
26. Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach / A. Shiryayev // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 1995. – Vol. 4, №4. – P. 351–362.
27. 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, №6. – P. 550–555. <https://doi.org/10.1007/BF02869864>
28. Thermodynamic assessment of the Ti–B system / Xiaoyan Ma [et al.] // *J. Alloys and Compd.* – 2004. – Vol. 370, №1–2. – P. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.017>
29. Stolen, S. Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects / S. Stolen, T. Grande, N. L. Allan. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2004. – 398 p. <https://doi.org/10.1002/0470092688>
30. Lukas, H. L. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. – Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 2007. – 313 p. doi.org/10.1017/cbo9780511804137
31. Определение равновесных характеристик расплавов Fe–Si с использованием модели идеального раствора продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования / Г. К. Моисеев [и др.] // Докл. Акад. наук. – 1994. – Т. 337, №6. – С. 775–778.
32. Турчанин, М. А. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал // Расплавы. – 2001. – №1. – С. 58–69.
33. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
34. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.

References

1. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. *Combustion for Material Synthesis*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2015. 422 p.
2. Mukasyan A. S., Shuck C., Pauls J. M., Manukyan K. V., Moskovskikh D. O., Rogachev A. S. The solid flame phenomenon: A novel perspective. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 8, 1701065 (9 p.). <https://doi.org/10.1002/adem.201701065>
3. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Gerzhanov A. G. Non-thermal effect of the electric field on the process of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Academy of Sciences], 1997, vol. 352, no. 6, pp. 771–773 (in Russian).
4. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 1997, vol. 6, no. 1, pp. 1–13.
5. Affleck L., Aguas M. D., Parkin I. P., Pankhurst Q. A., Kuznetsov M. V. Microstructural aspects of the self-propagating high temperature synthesis of hexagonal barium ferrites in an external magnetic field. *Journal of the Materials Chemistry*, 2000, vol. 10, iss. 8, pp. 1925–1932. <https://doi.org/10.1039/B002431G>

6. Feng A., Munir Z. A. Effect of product conductivity on field-activated combustion synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, iss. 5, pp. 1222–1230. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02968.x>
7. Orrù R., Cincotti A., Cao G., Munir Z. A. Mechanistic investigation of electric field-activated self-propagating reactions: experimental and modeling studies. *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, no. 2, pp. 683–692. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(00\)00276-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(00)00276-1)
8. Merzhanov A. G., Kovalev D. Yu., Shkiro V. M., Ponomarev V. I. On the question of the equilibrium of SHS products. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Academy of Sciences], 2004, vol. 394, no. 4, pp. 498–502 (in Russian).
9. Khina B. B. *Combustion Synthesis of Advanced Materials*. New York, Nova Science Publ., 2010. 110 p.
10. Prigogine I. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Springfield, 1955. 147 p.
11. Mal'tsev V. M., Seleznev V. A., Piskovskiy S. V. Specific features of combustion of the titanium-carbon system in the ultrasound field. *Khimicheskaya fizika = Russian Journal of Physical Chemistry B*, 1984, vol. 3, no. 12, pp. 1750–1754 (in Russian).
12. Maksimov Yu. M., Merzhanov A. G., Kirdyashkin A. I. Effects of ultrasonic vibrations on the combustion of the titanium–boron system. *Problems of Technological Combustion. Vol. 1. Kinetics, thermodynamics, mechanism and theory of combustion*. Chernogolovka, Department of the Institute of Chemical Physics USSR Academy of Sciences, 1981, pp. 53–55 (in Russian).
13. Klubovich V. V., Kirillov S. A., Kotin I. M., Kulak M. M. Effect of ultrasound on the combustion process. *Doklady Akademii nauk Belarusi = Doklady of the Academy of Sciences of Belarus*, 1992, vol. 36, no. 9–10, pp. 799–801 (in Russian).
14. 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>
15. Kulak M. M., Khina B. B. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti–C–Ni–Mo system on application of powerful ultrasound. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2014, vol. 87, no. 2, pp. 333–343. <https://doi.org/10.1007/s10891-014-1017-1>
16. 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>
17. Maksimov Yu. M., Kirdyashkin A. I., Merzhanov A. G., Raskolenko L. G. Influence of ultrasonic vibrations on the combustion of condensed systems with solid-phase reaction products. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1984, vol. 20, no. 6, pp. 669–672. <https://doi.org/10.1007/BF00757316>
18. Anishchik V. M., Gumanskiy G. A. *Structural Analysis: Elements of Theory, Problems, Laboratory Works*. Minsk, Belarusian State University Publ., 1979. 136 p. (in Russian).
19. Trusov B. G. Terra software system for modeling phase and chemical equilibria in plasmochemical systems. *Sbornik trudov IV Mezhdunarodnogo simpoziuma po teoreticheskoi i prikladnoi plazmokhimii, 13–18 maya 2005* [Proceedings of the IV International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry, May 13–18, 2005]. Ivanovo, Ivanovo State University of Chemical Technology, 2005, pp. 2–11 (in Russian).
20. Belov G. V., Trusov B. G. *Thermodynamic Modeling of Chemically Reacting Systems*. Moscow, N. E. Bauman MSTU Publ., 2013. 96 p. (in Russian).
21. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. 5th edition. Oxford, U. K., Pergamon Press, 1979. 392 p.
22. Chase M. W. *NIST-JANAF Thermochemical tables*. 4th edition. New York, Amer. Chem. Society and the Amer. Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998. 2 volumes. 1961 p.
23. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3rd edition. New York, VCH Publ., 1995. 2003 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
24. Barin I., Knacke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Berlin, Springer-Verlag, 1973. 921 p.
25. Novikov N. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Thermodynamic analysis of reactions of self-propagating high-temperature synthesis. Merzhanov A. G. (ed.) *Problemy gorenija v khimicheskoi tekhnologii i metallurgii* [Problems of Combustion in Chemical Technology and Metallurgy]. Chernogolovka, 1975, pp. 174–188 (in Russian).
26. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 1995, vol. 4, no. 4, pp. 351–362.
27. 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. <https://doi.org/10.1007/BF02869864>
28. Xiaoyan Ma, Changrong Li, Zhenmin Du, Weijing Zhang. Thermodynamic assessment of the Ti–B system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 370, no. 1–2, pp. 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.017>
29. Stolen S., Grande T., Allan N. L. *Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects*. Chichester, John Wiley & Sons, 2004. 398 p. <https://doi.org/10.1002/0470092688>
30. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, Cambridge University Press, 2007. 313 p. doi.org/10.1017/cbo9780511804137
31. Moiseev G. K., Vatolin N. A., Il'inyh N. I., Zaytseva S. I. Determining equilibrium characteristics of Fe–Si melts using the model of ideal solution of interaction products by the thermodynamic modeling methods. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Academy of Sciences], 1994, vol. 337, no. 6, pp. 775–778 (in Russian).
32. Turchanin M. A., Belokonko I. V., Agraval P. G. On the use of the theory of ideal associated solution for describing the temperature and concentration dependence of thermodynamic properties of binary solutions. *Rasplavy = Melts*, 2001, no. 1, pp. 58–69 (in Russian).
33. Zeldovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M. *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*. New York, Consultants Bureau, 1985. 597 p.
34. Kosolapova T. Ya (ed.). *Properties, Production and Application of Refractory Compounds*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 928 p. (in Russian).

Информация об авторах

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. 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 Людникова, 13, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: mmk_vit@tut.by

Хина Борис Борисович – доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khina@tut.by

Information about the authors

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); Chief Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, 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., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: mmk_vit@tut.by

Boris B. Khina – D. Sc. (Physics and Mathematics), Assistant 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