

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В СВС: РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-B НА ОСНОВЕ CALPHAD-ПОДХОДА**

д-р физ.-мат. наук., доц. Б.Б. ХИНА
(Физико-технический институт НАН Беларуси)
канд. техн. наук. М.М. КУЛАК
(Институт технической акустики НАН Беларуси)

В последние 20 лет активно развивается междисциплинарная научная область – математическое моделирование в материаловедении, целью которого является теоретическое исследование физико-химических превращений при получении и обработке материалов, установление связи состава и структуры материала с его свойствами. Работы в этой области публикуются во многих журналах по физике, химии и материаловедению; также существуют специализированные журналы: "Computational Materials Science" (издательство Elsevier) и "Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering" (издательство IOPscience). О значимости этой области свидетельствует тот факт, что в 2011 г. правительством США принята инициативная программа "Геном материалов" (Materials Genome Initiative) [1], названная по аналогии с программой "Геном человека" (Human Genome).

Одним из направлений в данной области является термодинамическое моделирование (ТМ), которое широко применяется в металлургии и материаловедении для расчета равновесного состояния многокомпонентных многофазных химически реагирующих систем [2, 3]. При этом используются базы термодинамических данных (БТД) по большому числу неорганических веществ, которые основаны на популярных справочниках [4, 5].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтез в режиме горения, является эффективным методом получения большого количества соединений, включая тугоплавкие карбиды, бориды, нитриды, интерметаллиды и др., а также композиционных материалов на их основе [6]. В связи с тем, что превращения в волне СВС протекают в экстремальных условиях (резкий градиент температуры – до 10^5 К/см, высокая температура горения – до 3500 °С, высокая скорость нагрева – 10^4 – 10^5 К/с, быстрое завершение взаимодействия ~ 1 с, и относительно быстрое охлаждение в зоне догорания ~ 10 – 100 К/с), их весьма трудно изучать *in situ*. Поэтому основоположник СВС академик РАН А.Г. Мержанов уделял большое внимание развитию теоретических исследований и, в частности, ТМ процессов СВС [7].

Для простейшего случая, когда в системе протекает лишь одна экзотермическая реакция с большой по модулю отрицательной энергией Гиббса (т.е. состав продуктов известен), адиабатическую температуру СВС T_{ad} можно найти из условия баланса энтальпии. Для многокомпонентной многофазной системы, в которой одновременно может протекать большое количество конкурирующих реакций, величину T_{ad} и равновесный состав продуктов при T_{ad} можно найти из условия минимума энергии Гиббса всей системы. На этом принципе основаны программы АСТРА-4 [2], ее Windows-версия Terra [3] и специализированная программа ИСМАН-ТЕРМО для СВС-процессов [8], которые соединены с БТД. Однако недостатком такого подхода является то, что во всех справочниках, на которых основаны БТД, содержатся характеристики только стехио-

метрических соединений, в то время как многие из них имеют область гомогенности (т.е. являются твердыми растворами), и в пределах этой области энтальпия при той же температуре изменяется на 20-40% из-за наличия избыточной энтальпии смешения H_{ex} . При ТМ по вышеупомянутым программам учесть H_{ex} для твердых фаз и многокомпонентных расплавов, которые существуют в волне СВС при T_{ad} , весьма затруднительно или невозможно.

В данной работе выполнено ТМ СВС-процесса в классической системе Ti–B с целью расчета величины T_{ad} с учетом избыточной энтальпии смешения как в бинарном расплаве, так и фазах TiB и TiB₂. При этом для расчета термодинамических характеристик нестехиометрических фаз использован CALPHAD-подход (CALculation of PHase Diagrams – расчет равновесных диаграмм состояния) [9].

Равновесие расплава / системы Ti–B и фазы TiB₂ определяется условием равенства химических потенциалов μ бора и титана в этих фазах

$$\begin{aligned} \mu_B^l(x_B^{(0)l}, T) &= \mu_B^{TiB_2}(x_B^{(0)TiB_2}, T) \\ \mu_{Ti}^l(x_B^{(0)l}, T) &= \mu_{Ti}^{TiB_2}(x_B^{(0)TiB_2}, T) \end{aligned} \quad (1)$$

где $x_B^{(0)l}$ и $x_B^{(0)TiB_2}$ – равновесные концентрации бора в фазах / и TiB₂ при данной температуре T .

Условие баланса энтальпии для интервала составов шихты, в котором возможно образование фазы TiB₂, записывается в виде

$$x_{Ti}^i H_{Ti}(T_0) + x_B^i H_B(T_0) = X_l(T_{ad}) H_l(T_{ad}) + X_{TiB_2}(T_{ad}) H_{TiB_2}(T_{ad}), \quad (2)$$

где H_k – энтальпия k -го чистого вещества или фазы, $k \equiv Ti, B, l, TiB_2$, T_0 – начальная температура шихты ($T_0 = 298$ К), x_{Ti}^i и x_B^i – содержание бора и титана в исходной шихте, X_l и X_{TiB_2} – мольная доля жидкой фазы и твердого соединения TiB₂ при T_{ad} . Последние определяются по правилу рычага

$$X_l = (x_B^{(0)TiB_2} - x_B^i) / d, \quad X_{TiB_2} = (x_B^i - x_B^{(0)l}) / d, \quad d = x_B^{(0)TiB_2} - x_B^{(0)l}. \quad (3)$$

Уравнения для области составов, где возможно образование фазы TiB, записываются аналогично (1)–(3).

Для определения T_{ad} выполняется численное решение системы нелинейных уравнений (1), т.е. рассчитываются линии ликвидус и солидус диаграммы состояния Ti–B, совместно с решением уравнением баланса энтальпии (2) с учетом условия (3).

Химические потенциалы бора и титана в фазе φ , $\varphi \equiv l, TiB, TiB_2$, определяются как

$$\mu_{Ti}^\varphi = G_\varphi - x_B \frac{dG_\varphi}{dx_B}, \quad \mu_B^\varphi = G_\varphi + (1 - x_B) \frac{dG_\varphi}{dx_B}, \quad (4)$$

где G_φ – энергия Гиббса фазы φ .

Для определения энергии Гиббса и энтальпии элементов В и Тi использована база данных SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [10]. Энергия Гиббса и энтальпия расплава описывается моделью регулярного раствора, в котором параметр парного взаимодействия атомов В и Тi, входящий в выражение для избыточной энтальпии смешения H_{ex} , определен в виде полинома Редлиха-Кистера-Муггиану [9]. Термодинамические характеристики (G и H) фаз внедрения TiB_2 и TiB , которые состоят из двух вложенных друг в друга подрешеток, по-разному заполненных атомами Тi и В, описываются моделью ХиллERTA-Стаффансона [11]. Фаза Ti_3B_4 рассматривается как "линейное", т.е. стехиометрическое соединение. Значения параметров моделей для всех бинарных фаз взяты из работы [12], в которой выполнен расчет диаграммы состояния Тi–В. Также выполнен расчет температур бинарных эвтектик Тi–TiB и TiB_2 –В и температур перитектического плавления фаз TiB и Ti_3B_4 , которые необходимы для определения границ двухфазных областей /+TiB, /+ Ti_3B_4 и /+ TiB_2 слева и справа от тугоплавкой фазы TiB_2 .

В результате расчетов построен фрагмент диаграммы фазового равновесия Тi–В (линии ликвидус и солидус) и зависимость адиабатической температуры СВС от состава шихты (рис. 1). Линии равновесия в твердом состоянии (Тi–TiB, TiB_2 – Ti_3B_4 и TiB_2 –В) не рассчитывали, поскольку они не представляют интереса с точки зрения СВС-процесса.

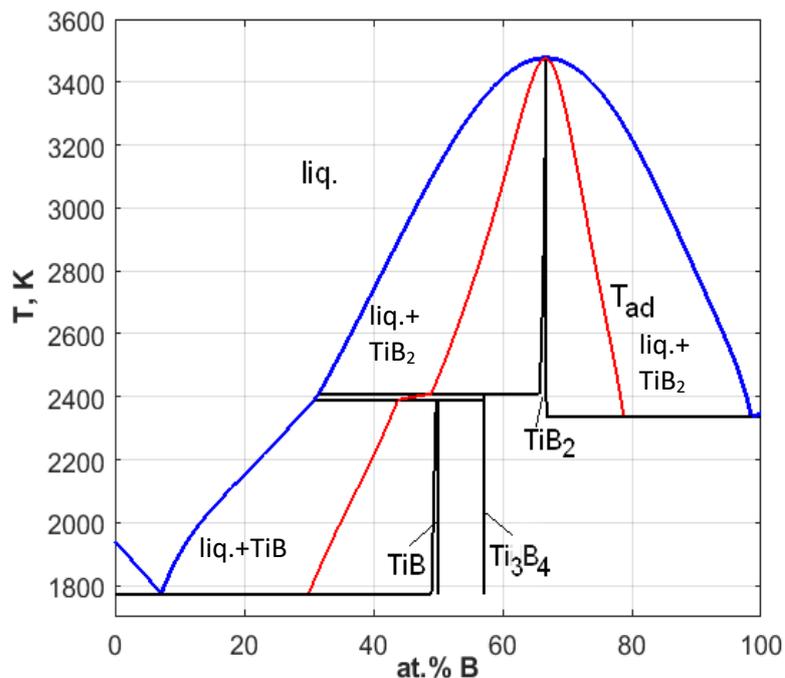


Рисунок 1. – Рассчитанный фрагмент диаграммы состояния Тi–В (линии ликвидус – синие, линии солидус – черные) и адиабатическая температура СВС T_{ad} (красные линии)

Для исходного состава, соответствующего стехиометрии TiB_2 ($x_B=0,667$), величина $T_{ad}=3476,4$ К совпадает с температурой конгруэнтного плавления этой фазы, и при этом доля расплава при T_{ad} составляет 11,6 мол.%, т.е. энтальпии экзотермической реакции $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ недостаточно для полного расплавления продукта.

В результате ТМ, выполненного на основе CALPHAD-подхода с учетом избыточной энтальпии образования расплава и твердых фаз TiB и TiB_2 (в пределах их областей

гомогенности) на примере классической СВС-системы Ti–B установлено, что СВС-процесс возможен лишь в том случае, когда конечное состояние при T_{ad} приходит в двухфазную область "расплав – тугоплавкое соединение". Это положение согласуется с многочисленными экспериментальными [6] и теоретическими результатами, однако в данной работе это впервые строго доказано термодинамическими расчетами.

Приведенный выше вывод относится к классическим СВС-системам, в которых синтез осуществляется из элементарных порошков, и не относится к системам термитного типа, поскольку в последних протекают сильно экзотермические окислительно-восстановительные реакции, например, $Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$, энтальпия которых достаточна для полного расплавления продуктов.

Литература

1. Materials genome initiative for global competitiveness [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mgi.gov>. – Дата доступа: 15.05.2018.
2. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 432 с.
3. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М. : МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
4. Kubaschewski, O. Metallurgical Thermochemistry / O. Kubaschewski, C.B. Alcock. – 5th ed. – Oxford, U.K. : Pergamon Press, 1979. – 392 p.
5. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin. – 3rd ed. – New York, NY : VCH Publishers, Inc., 1995. – 2003 p.
6. Мерджанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мерджанов, А.С. Мукасян. – М. : Торус Пресс, 2007. – 336 с.
7. Новиков, Н.П. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мерджанов. // Проблемы горения в химической технологии и металлургии / ОИХФ ; под. ред. А.Г. Мерджанова. – Черноголовка, 1975. – С. 174–188.
8. Shiryaev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach / A. Shiryaev // International Journal of SHS. – 1995. – Vol. 4, No. 4. – P. 351–362.
9. Lukas, H.L. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. – Cambridge, U.K. : Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
10. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – Vol. 15. – P. 317–425.
11. Hillert, M. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts / M. Hillert, L.-I. Staffansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – Vol. 24. – P. 3618–3626.
12. The Al-B-Nb-Ti system. I. Re-assessment of the constituent binary systems B-Nb and B-Ti on the basis of new experimental data / V. T. Witusiewicz [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 448. – P. 185–194.