

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СВС В СИСТЕМЕ ТИТАН – БОР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CALPHAD-ПОДХОДА

<sup>1</sup>Б.Б. Хина, <sup>2</sup>М.М. Кулак

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси,  
г. Витебск, Республика Беларусь

*Разработан метод термодинамического расчета адиабатической температуры СВС с использованием CALPHAD-подхода на примере классической СВС-системы титан – бор. Учитывается избыточная энтальпия смешения в бинарном расплаве по модели регулярного раствора и в фазах  $TiB_2$  и  $TiB$  по модели Хиллерта-Стаффансона. Метод основан на одновременном расчете фрагмента равновесной диаграммы состояния  $Ti-B$  из условия равенства химических потенциалов компонентов и адиабатической температуры СВС из условия баланса энтальпии. Термодинамическим расчетом доказано, что для протекания СВС в шихте, состоящей из элементарных порошков, необходимо, чтобы конечное состояние системы при адиабатической температуре пришло в двухфазную область «расплав – тугоплавкое соединение» на диаграмме состояния.*

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, СВС, диаграмма фазового равновесия, адиабатическая температура горения, CALPHAD-подход, модель регулярного раствора, модель Хиллерта-Стаффансона

## THERMODYNAMIC CALCULATION OF ADIABATIC TEMPERATURE OF SHS IN THE TITANIUM – BORON SYSTEM USING CALPHAD APPROACH

<sup>1</sup>B.B. Khina, <sup>2</sup>M.M. Kulak

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

<sup>2</sup>Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus,  
Vitebsk, Republic of Belarus

*A method for thermodynamic calculation of the adiabatic temperature of SHS is developed using the CALPHAD approach on the example of the classical titanium–carbon system. The excess enthalpy of mixing is taken into account according to the regular*

solution model for a binary melt and the Hillert-Staffanson model for phases  $TiB_2$  and  $TiB$ . The method is based on simultaneous calculation of a fragment of the equilibrium phase diagram  $Ti-B$  using the equality condition for chemical potentials of the components and the adiabatic temperature of SHS using the enthalpy balance equation. From the thermodynamic conditions it is proved that for the occurrence of SHS in a charge composed of elementary powders it is necessary that the final state of the system at the adiabatic temperature should come to the two-phase domain "melt-refractory compound" on the phase diagram.

**Keywords:** thermodynamic modeling, SHS, equilibrium phase diagram, adiabatic combustion temperature, CALPHAD approach, regular solution model, Hillert-Staffanson model

**E-mail:** khina@tut.by

## 1. Введение

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 [1]. 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  $\sim 1$  с, и относительно быстрое охлаждение в зоне догорания  $\sim 10$ – $100$  К/с), их весьма трудно изучать *in situ*. Поэтому основоположник СВС и структурной макрокинетики академик РАН А.Г. Мержанов уделял большое внимание развитию теоретических исследований и, в частности, термодинамическим расчетам процессов СВС [2].

С другой стороны, термодинамическое моделирование (ТМ), одним из направлений которого является расчет характеристик СВС-процессов, широко применяется в современной металлургии и материаловедении для прогнозирования равновесного состава многокомпонентных химически реагирующих систем при получении новых материалов [3, 4] и расчета равновесных диаграмм состояния [5].

Для СВС-процессов важной характеристикой является адиабатическая температура горения  $T_{ad}$ . Экспериментально известно [1], что взаимодействие твердых реагентов в режиме СВС возможно, когда величина  $T_{ad}$  превышает температуру плавления наиболее легкоплавкого реагента (обычно металлического) или температуру эвтектики соответствующей системы, поскольку для быстрого реагирования в волне горения необходимо наличие расплава. Знание этой величины необходимо также для проектирования СВС-реакторов. Величину  $T_{ad}$  можно рассчитать из условия баланса энтальпии системы. Для простейшего случая, когда при СВС протекает только одна реакция с большой по абсолютной величине отрицательной энергией Гиббса, обычно принимают, что имеет место полное превращение реагентов в продукты (по формуле химической реакции). В такой ситуации с учетом возможности плавления некоторых продуктов уравнение баланса энтальпии системы имеет вид

$$\begin{aligned}
 -\Delta H_{298}^0(react) &= \sum_{pr_s} \int_{298}^{T_{ad}} c_p(pr_s) dT + \\
 &+ \sum_{pr_i} I [T_{ad} - T_m(pr_i)] \left[ \int_{298}^{T_m(pr_i)} c_p(pr_i) dT + \Delta H_m(pr_i) + \int_{T_m(pr_i)}^{T_{ad}} c_p(pr_i) dT \right], \\
 \Delta H_{298}^0(react) &= \sum_{pr} \Delta H_{298}^0(pr) - \sum_r \Delta H_{298}^0(r).
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $\Delta H_{298}^0(react)$  – стандартная энтальпия реакции при  $T = 298$  К,  $\Delta H_{298}^0(r)$  и  $\Delta H_{298}^0(pr)$  – стандартные энтальпии реагентов ( $r$ ) и продуктов ( $pr$ ) при  $298$  К (для чистых элемен-

тов  $\Delta H_{298}^0 = 0$ ),  $c_p = c_p(T)$  – теплоемкость, нижние индексы *s* (solid) и *l* (liquid) относятся соответственно к продуктам, которые являются твердыми и жидкими при  $T_{ad}$ ,  $\Delta H_m(p_r)$  и  $T_m(p_r)$  – энтальпия и температура плавления продукта  $p_r$ ,  $I$  – функция Хэвисайда (единичная ступенчатая функция).

Расчет сводится к определению величины  $T_{ad}$  из нелинейного уравнения (1). Такой подход годится только для малого числа реагентов и возможных реакций, и не подходит для многокомпонентных гетерогенных систем, в которых возможно одновременное протекание нескольких конкурирующих реакций с образованием различных продуктов. Кроме того, в формуле (1) не учитывается возможность неполного превращения: как известно, ни одна реакция не протекает полностью – всегда устанавливается равновесие между продуктами и реагентами при некоторой концентрации и тех и других.

В общем случае для расчета  $T_{ad}$  и равновесного состава многокомпонентной многофазной СВС-системы при этой температуре применяют программы, которые выполняют поиск минимума энергии Гиббса при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (применительно к СВС – адиабатический). К таким программам относятся АСТРА-4 [3] и ее Windows-версия *Terra* [4], а также специализированная программа ИСМАН-ТЕРМО для СВС-процессов [6]. Они включают в себя базы термодинамических данных (БТД) по большому числу неорганических веществ, которые основаны на классических справочниках, например [7, 8].

Недостатком такого подхода является то, что во всех справочниках и, соответственно, БТД, содержатся термодинамические параметры только стехиометрических соединений. Однако многие из твердых фаз, получаемых методом СВС, такие как NiAl, TiC и др., 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 упомянутым выше программам учесть  $H_{ex}$  для твердых фаз и многокомпонентных расплавов, которые существуют в волне СВС при  $T_{ad}$ , весьма затруднительно или невозможно.

В связи с вышеизложенным целью данного исследования является разработка метода расчета адиабатической температуры СВС с учетом избыточной энтальпии смешения в твердых продуктах и высокотемпературном расплаве. Для этого выбрана классическая бинарная СВС-система Ti–B и использован CALPHAD-подход (CALculation of PHase Diagrams), который применяется для описания термодинамических функций конденсированных веществ и расчета равновесных диаграмм состояния [5, 9].

## 2. Термодинамические функции фаз

### 2.1. Расплав

В CALPHAD-подходе все фазы, даже «линейные» соединения, которые на диаграмме состояния не имеют видимой области гомогенности, рассматриваются как растворы, и их термодинамические параметры (энергия Гиббса  $G$ , энтальпия  $H$  и энтропия  $S$ ) определяются не на формульную единицу (например,  $TiB_2$ ), а на 1 моль раствора ( $Ti_{1/3}B_{2/3}$ ).

Для бинарного расплава / термодинамические функции на 1 моль записываются как

$$G_i = x_B G_B^i + x_{Ti} G_{Ti}^i + H_{ex}^i + RT(x_B \ln x_B + x_{Ti} \ln x_{Ti}), \quad (2)$$

$$H_i = x_B H_B^i + x_{Ti} H_{Ti}^i + H_{ex}^i, \quad (3)$$

где  $G_i^i$  и  $H_i^i$  – энергия Гиббса и энтальпия чистого компонента  $i$ ,  $i \in Ti, B$ , в жидком состоянии,  $H_{ex}^i$  – избыточная энтальпия смешения в расплаве, связанная с химическим

взаимодействием атомов,  $x_i$  – атомная доля  $i$ -го компонента,  $x_{Ti} + x_B = 1$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура (здесь и ниже использованы обозначения, принятые в CALPHAD-подходе [5, 9]).

Параметр  $H'_{ex}$  для бинарного расплава  $B-Ti$  описывается моделью регулярно-го раствора с использованием полинома Редлиха-Кистера-Муггиану (Redlich-Kister-Muggianu) [5, 9]

$$H'_{ex} = x_B x_{Ti} L'_{BTi}, \quad L'_{BTi} = \sum_n {}^n L'_{BTi} (x_B - x_{Ti})^n = \sum_n {}^n L'_{BTi} (2x_B - 1)^n, \quad n \geq 0. \quad (4)$$

По данным работы [10], где выполнен расчет равновесной диаграммы состояния  $Ti-B$ , параметры  ${}^n L'_{BTi}$ ,  $n = 0-3$ , имеют следующие значения

$$\begin{aligned} {}^0 L'_{BTi} &= -240892 + 13.51T, & {}^1 L'_{BTi} &= -33241 - 21.867T, \\ {}^2 L'_{BTi} &= 42976 + 3.875T, & {}^3 L'_{BTi} &= 38759. \end{aligned} \quad (5)$$

Энергия Гиббса и энтальпия  $i$ -го элемента в любом фазовом состоянии  $\varphi$  ( $G_i^\varphi$  и  $H_i^\varphi$ ), входящие в формулы (2) и (3) (в них  $\varphi = l, i = B, Ti$ ), определяются в виде полиномов

$$G_i^\varphi = a_i + b_i T + c_i T \ln T + \sum_n d_{i,n} T^n + H_i^{SER} + G_{i,pres}^\varphi + G_{i,mag}^\varphi, \quad (6)$$

$$H_i^\varphi = a_i - c_i T - \sum_n (n-1) d_{i,n} T^n + H_i^{SER} + H_{i,pres}^\varphi + H_{i,mag}^\varphi, \quad (7)$$

где  $G_{i,pres}^\varphi$ ,  $H_{i,pres}^\varphi$  и  $G_{i,mag}^\varphi$ ,  $H_{i,mag}^\varphi$  – величины, описывающие вклады давления и магнитного упорядочения в энергию Гиббса и энтальпию  $i$ -го элемента в фазовом состоянии  $\varphi$ ,  $H_i^{SER}$  – стандартное значение (Standard Element Reference),  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  и  $d_{i,n}$  – численные параметры для  $i$ -го элемента,  $n$  – целое число. Величина  $H_i^{SER} = H_i(T = 298) - H_i(T = 0)$  невелика и имеет смысл поправки при переходе от  $T = 298$  К к  $T = 0$  К как к стандартной температуре отсчета для термодинамических величин  $G$  и  $H$ .

Все параметры, входящие в формулы (6) и (7), приведены в базе термодинамических данных SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [11] для всех металлических и неметаллических элементов в различных фазовых состояниях – как в жидком, так и в твердом с различными кристаллическими решетками.

Фазы  $TiB_2$  и  $TiB$ , которые имеют некоторую область гомогенности, описываются моделью Хиллберта-Стэффансона как состоящие из двух вложенных друг в друга подрешеток [12].

## 2.2. Соединение $TiB_2$

Структурная модель фазы  $TiB_2$  имеет вид  $(Ti_{y'_{Ti}} B_{y'_B})_1 (B_{y''_{Ti}} Ti_{y''_B})_2$ , т.е. атомы В и Ti могут располагаться как в первой, так и второй подрешетке, где  $y'_i$  и  $y''_i$ ,  $i = B, Ti$ , означают доли атомов сорта  $i$  в первой (') и второй (") подрешетках,  $y'_B + y'_{Ti} = 1$ ,  $y''_B + y''_{Ti} = 1$ . Энергия Гиббса на 1 моль данной формульной единицы записывается как [10]

$$\begin{aligned} G_{TiB_2} &= G_{ref} + H_{ex} + RT \left[ (y'_{Ti} \ln y'_{Ti} + y'_B \ln y'_B) + 2(y''_{Ti} \ln y''_{Ti} + y''_B \ln y''_B) \right], \\ H_{TiB_2} &= H_{ref} + H_{ex}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$G_{ref} = y'_{Ti} y''_B G_{Ti:B} + y'_B y''_{Ti} G_{B:Ti} + y'_{Ti} y'_{Ti} G_{Ti:Ti} + y'_B y'_B G_{B:B}, \quad (9)$$

$$H_{ref} = y'_{Ti} y''_B H_{Ti:B} + y'_B y''_{Ti} H_{B:Ti} + y'_{Ti} y'_{Ti} H_{Ti:Ti} + y'_B y'_B H_{B:B}. \quad (10)$$

Здесь величины  $G_{ref}$  и  $H_{ref}$  описывают свободную энергию и энтальпию смеси подрешеток для случая, когда каждая из них заполнена только атомами одного сорта, и имеют смысл «стандартного состояния» по отношению к ситуации, когда фаза является строго стехиометрической и избыточная энтальпия смешения отсутствует ( $H_{ex} = 0$ ). При этом  $G_{Ti:B} \equiv G_{TiB_2}$  и  $H_{Ti:B} \equiv H_{TiB_2}$  (энергия Гиббса и энтальпия стехиометрической фазы  $TiB_2$  на формульную единицу). Параметры  $G_{ij}$  и  $H_{ij}$ , входящие в формулы (9) и (10), имеют смысл энергии Гиббса и энтальпии «парного» взаимодействия между 1-й подрешеткой, заполненной только атомами  $i$  ( $i \equiv Ti, B$ ), со второй подрешеткой, заполненной только атомами  $j$  ( $j \equiv B, Ti$ ).

Избыточная энтальпия смешения  $H_{ex}$  связана с взаимодействием атомов, относящихся к разным подрешеткам, и для фазы  $TiB_2$  имеет следующий вид (на формульную единицу)

$$H_{ex} = y'_Ti y'_B y''_B L_{Ti,B:B} + y'_Ti y'_B y''_Ti L_{Ti,B:Ti} + y'_Ti y'_B y''_Ti L_{Ti,B:Ti} + y'_B y'_B y''_Ti L_{B:B,Ti}. \quad (11)$$

Здесь использованы традиционные обозначения: запятая разделяет атомы разного сорта, находящиеся в одной подрешетке, а двоеточие разделяет подрешетки. Величина  $L_{Ti,B:B}$  означает энергию (фактически энтальпию) взаимодействия атомов  $B$ , находящихся во 2-й подрешетке, с первой подрешеткой, содержащей атомы  $Ti$  и  $B$ ;  $L_{Ti,B:Ti}$  – энергия взаимодействия атомов  $Ti$ , находящихся во 2-й подрешетке, с первой подрешеткой, которая содержит атомы  $Ti$  и  $B$ ; параметр  $L_{Ti,B:Ti}$  аналогичен  $L_{Ti,B:Ti}$ , а  $L_{B:B,Ti}$  аналогичен  $L_{Ti,B:B}$ .

По данным [10], параметры, входящие в выражение (9), имеют следующие значения

$$\begin{aligned} G_{B:B} &= 3G_B^\beta + 89628, & G_{B:Ti} &= G_B^\beta + 2G_{Ti}^{hcp}, & G_{Ti:Ti} &= 3G_{Ti}^{hcp} + 1.8 \cdot 10^4, \\ G_{Ti:B} &= 2G_B^\beta + G_{Ti}^{hcp} - 329000 + 1.8657T + 1.2547 \ln T + 3.131 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.105 \cdot 10^{-7} T^3, \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $G_B^\beta$  и  $G_{Ti}^{hcp}$  – соответственно энергия Гиббса чистых элементов:  $\beta$ -бора с орторомбической решеткой и титана с ГПУ ( $hcp$ ) решеткой. Второе слагаемое в выражениях для энергии Гиббса  $G_{B:B}$ ,  $G_{B:Ti}$ ,  $G_{Ti:Ti}$  имеет смысл параметра стабильности решетки, т.е. это энтальпийный член. Поскольку, как отмечено выше,  $G_{Ti:B} \equiv G_{TiB_2}$ , то соответствующую энтальпию  $H_{Ti:B} \equiv H_{TiB_2}$  можно определить из  $G_{Ti:B}$  по фундаментальному соотношению

$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i}, \quad (13)$$

где  $N_i$  – число молей  $i$ -го компонента,  $p$  – давление.

Тогда на основе (12) и (13) получим выражения для энтальпийных параметров, входящих в выражение (10)

$$\begin{aligned} H_{B:B} &= 3H_B^\beta + 89628, & H_{B:Ti} &= H_B^\beta + 2H_{Ti}^{hcp}, & H_{Ti:Ti} &= 3H_{Ti}^{hcp} + 1.8 \cdot 10^4, \\ H_{Ti:B} &\equiv H_{Ti,B_2} = H_{Ti}^{hcp} + 2H_B^\beta - 329000 - 1.2547T - 3.131 \cdot 10^{-3} T^2 - 8.21 \cdot 10^{-7} T^3. \end{aligned} \quad (14)$$

Параметры, входящие в выражение (11) для  $H_{ex}$ , имеют следующие значения [10]

$$L_{B:B,Ti} = L_{Ti,B:Ti} = -18500 + 53.211T, \quad L_{B:Ti,B} = L_{B:Ti:Ti} = -91514 + 46.777T. \quad (15)$$

Для расчетов необходимо установить связь между мольными долями компонентов  $x_i$  и параметрами  $y'_i$  и  $y''_i$ ,  $i \equiv B, Ti$ . Стехиометрии  $TiB_2$  соответствует  $x_B^s = 0.667$ . При  $x_B > x_B^s$  атомы  $B$  замещают атомы  $Ti$  в I-й подрешетке, а во II-й подрешетке имеются только атомы  $B$ . При  $x_B < x_B^s$  атомы  $Ti$  замещают атомы бора во II-й подрешетке, а в I-й подрешетке находятся только атомы  $Ti$ . Тогда искомые связи имеют вид

$$\begin{aligned} \text{при } x_B \leq 0.667: & \quad y'_B = 0, \quad y'_{Ti} = 1, \quad y''_{Ti} = 1 - \frac{3}{2}x_B, \quad y'_B = 1 - y''_{Ti}, \\ \text{при } x_B > 0.667: & \quad y''_B = 1, \quad y''_{Ti} = 0, \quad y'_B = 3x_B - 2, \quad y'_{Ti} = 1 - y'_B. \end{aligned} \quad (16)$$

Из (8) видно, что в расчете на 1 моль раствора энергия Гиббса  $G_{TiB_2,m}$  и энтальпия  $H_{TiB_2,m}$  определяются как

$$G_{TiB_2,m} = G_{TiB_2} / 3, \quad H_{TiB_2,m} = H_{TiB_2} / 3. \quad (17)$$

### 2.3. Соединение TiB

Для фазы TiB используется структурная модель  $(Ti)_1(B_{y_B}Ti_{y_{Ti}})_1$ , и согласно [10] на формульную единицу энергия Гиббса и энтальпия записываются как

$$\begin{aligned} G_{TiB} &= G_{ref} + H_{ex} + RT(y_B \ln y_B + y_{Ti} \ln y_{Ti}), \quad G_{ref} = y_B G_{Ti:B} + y_{Ti} G_{Ti:Ti}, \\ H_{TiB} &= H_{ref} + H_{ex}, \quad H_{ex} = y_B y_{Ti} {}^0L_{Ti:B,Ti}, \quad {}^0L_{Ti:B,Ti} = -35924.76 + 24T, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} G_{Ti:B} &\equiv G_{TiB_1} = G_{Ti}^{hcp} + G_B^\beta - 165000 - 67.317T + 9.5T \ln T - 5 \cdot 10^{-4} T^2, \\ G_{Ti:Ti} &= 2G_{Ti}^{hcp} + 40000. \end{aligned} \quad (19)$$

В (19) второе слагаемое в выражении для  $G_{Ti:Ti}$  – это энтальпийный член, а параметр  $G_{Ti:B}$  имеет смысл энергии Гиббса стехиометрического соединения  $Ti_1B_1$ . Тогда, используя выражение (13) для определения  $H_{Ti:B}$ , запишем энтальпийные параметры для этой фазы

$$H_{Ti:B} = H_{Ti}^{hcp} + H_B^\beta - 165000 - 9.5T + 5 \cdot 10^{-4} T^2, \quad H_{Ti:Ti} = 2H_{Ti}^{hcp} + 40000. \quad (20)$$

При  $x_B = 0.5$  фаза TiB имеет состав  $Ti_1B_1$ , т.е.  $y_B = 1, y_{Ti} = 0$ . При  $x_B > 0.5$  во второй подрешетке присутствуют только атомы B, т.е.  $y_{Ti} = 0$ , а при  $x_B < 0.5$  в ней имеются атомы B и Ti. Тогда связи между мольной концентрацией бора  $x_B$  и величинами  $y_B, y_{Ti}$  определяются как

$$\begin{aligned} \text{при } x_B \leq 0.5: & \quad y_B = 2x_B, \quad y_{Ti} = 1 - y_B, \\ \text{при } x_B > 0.5: & \quad y_B = 2x_B, \quad y_{Ti} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

На 1 моль раствора для фазы TiB имеем

$$G_{TiB,m} = G_{TiB} / 2, \quad H_{TiB,m} = H_{TiB} / 2. \quad (22)$$

### 2.3. Соединение $Ti_3B_4$

Фаза  $Ti_3B_4$  описывается как строго стехиометрическая [10], и ее энергия Гиббса на формульную единицу составляет

$$G_{Ti_3B_4} = 3G_{Ti}^{hcp} + 4G_B^\beta - 660000 - 62.241T + 25T \ln T - 2 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (23)$$

Тогда, используя формулу (13), получим выражение для энтальпии этой фазы

$$H_{Ti_3B_4} = 3H_{Ti}^{hcp} + 4H_B^\beta - 660000 - 25T + 2 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (24)$$

На 1 моль раствора для этой фазы получим

$$G_{Ti_3B_4,m} = G_{Ti_3B_4} / 7, \quad H_{Ti_3B_4,m} = H_{Ti_3B_4} / 7. \quad (25)$$

## 3. Расчет адиабатической температуры СВС: модель, результаты и обсуждение

### 3.1. Предварительные расчеты

Вначале определим величину  $T_{od}$  для состава шихты, соответствующему стехиометрии  $TiB_2$ , т.е.  $x_B = 0,667$ . В данном случае может образоваться либо твердая фаза

TiB<sub>2</sub>, либо расплав того же состава, и условие баланса энтальпии (1) запишется как

$$\begin{aligned} x_B H_B^\beta(T_0) + (1-x_B) H_{Ti}^{hcp}(T_0) &= H_{TiB_2,m}(T_{ad}) \text{ при } T_{ad} < T_m(TiB_2), \\ x_B H_B^\beta(T_0) + (1-x_B) H_{Ti}^{hcp}(T_0) &= H_l(x_B, T_{ad}) \text{ при } T_{ad} \geq T_m(TiB_2), \end{aligned} \quad (26)$$

где  $T_0 = 298$  К, а температура плавления этой фазы  $T_m(TiB_2)$  определяется из условия  $G_{TiB_2} = G_l$ .

Решение уравнения (26) показало, что для этого состава  $T_{ad} = T_m(TiB_2) = 3476,4$  К, и продукт СВС должен быть частично расплавлен. Для определения количества расплава при  $T_{ad}$  условие баланса энтальпии при СВС запишем в следующем виде

$$x_B H_B^\beta(T_0) + (1-x_B) H_{Ti}^{hcp}(T_0) = X_l H_l(x_B, T_{ad}) + (1-X_l) H_{TiB_2,m}(T_{ad}), \quad (27)$$

где  $X_l$  – мольная доля расплава состава  $x_B = 0,667$  при  $T_{ad} = T_m(TiB_2)$ .

При решении уравнения (27) получено, что при  $T_{ad}$  имеется  $X_l = 10,6$  мол.% расплава, т.е. энтальпии реакции  $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$  оказывается недостаточно для расплавления твердой фазы. Поскольку реакция образования соединения  $TiB_2$  является наиболее экзотермичной в системе  $Ti-B$ , то для других составов шихты продукт СВС будет лишь частично расплавлен, т.е. при  $T_{ad}$  система должна находиться в двухфазной области между линиями ликвидус и солидус.

Для проверки этого положения выполним расчет величины  $T_{ad}$  для гипотетического случая, когда твердых фаз не образуется, а формируется только бинарный расплав (равновесный или переохлажденный) того же состава, т.е. источником теплоты является только избыточная энтальпия смешения в жидкой фазе. В такой ситуации условие баланса энтальпии для СВС примет вид

$$x_B H_B^\beta(T_0) + (1-x_B) H_{Ti}^{hcp}(T_0) = H_l(x_B, T_{ad}), \quad (27)$$

где  $T_0 = 298$  К.

Решение нелинейного уравнения (27) относительно величины  $T_{ad}$  показало (рис. 1), что максимальная адиабатическая температура в этой гипотетической ситуации невелика:  $\max(T_{ad}) = 1266,4$  К при  $x_B = 0,51$ , что ниже температуры наиболее легкоплавкой эвтектики системы  $Ti-B$  ( $\approx 1774$  К), т.е. такой расплав является переохлажденным. Следовательно, избыточная энтальпия смешения в расплаве системы  $Ti-B$  недостаточна для поддержания горения, и продукт взаимодействия при  $T_{ad}$  должен быть двухфазным (расплав + твердая фаза).

### 3.2. Модель для определения адиабатической температуры СВС

В связи с вышеизложенным для определения величины  $T_{ad}$  в широкой об-

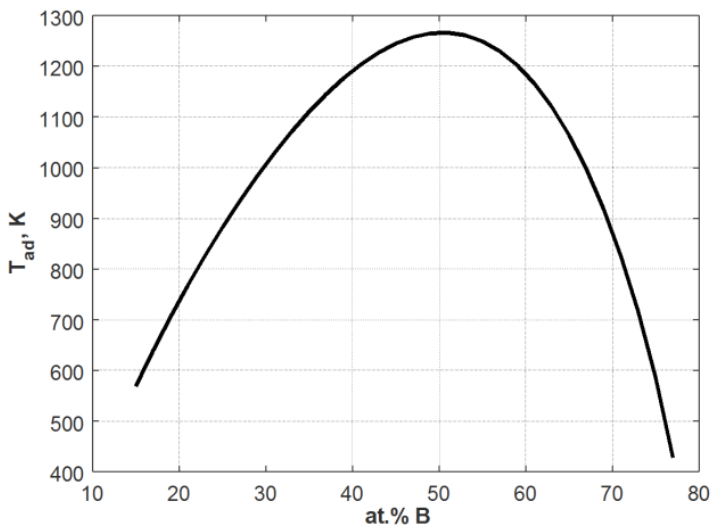


Рис. 1. Термодинамический расчет адиабатической температуры взаимодействия на основе CALPHAD-подхода в предположении, что образуется только расплав  $Ti-B$

ласти составов шихты необходимо выполнить термодинамический расчет фрагмента диаграммы состояния Ti–B (линий ликвидус и солидус).

Для области составов вокруг фазы TiB<sub>2</sub> равновесие жидкой и твердой фаз определяется условием равенства химических потенциалов  $\mu$  компонентов (Ti и B) в расплаве  $l$  и фазе TiB<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned}\mu_B^l(x_B^{(O)l}, T) &= \mu_B^{TiB_2}(x_B^{(O)TiB_2}, T) \\ \mu_{Ti}^l(x_B^{(O)l}, T) &= \mu_{Ti}^{TiB_2}(x_B^{(O)TiB_2}, T),\end{aligned}\quad (28)$$

где  $x_B^{(O)l}$  и  $x_B^{(O)TiB_2}$  – равновесные концентрации бора в жидкой фазе и в TiB<sub>2</sub> при данной температуре, которые лежат на линиях ликвидус и солидус, соответственно.

Для бинарной системы Ti–B химические потенциалы бора и титана в любой фазе определяются как

$$\mu_{Ti}^\phi = G_{\phi,m} - x_B \frac{dG_{\phi,m}}{dx_B}, \quad \mu_B^\phi = G_{\phi,m} + (1 - x_B) \frac{dG_{\phi,m}}{dx_B}, \quad (29)$$

где  $G_{\phi,m}$  – энергия Гиббса фазы  $\phi$  в расчете на 1 моль раствора.

Условие баланса энтальпии для расчета значений  $T_{ad}$  вокруг фазы TiB<sub>2</sub> запишется в виде

$$x_B^i H_B^\beta(T_0) + (1 - x_B^i) H_{Ti}^{hcp}(T_0) = X_l(T_{ad}) H_l(x_B^{(O)l}, T_{ad}) + X_{TiB_2}(T_{ad}) H_{TiB_2,m}(x_B^{(O)TiB_2}, T_{ad}), \quad (30)$$

где  $x_B^i$  – содержание бора в исходной шихте, а  $X_l$  и  $X_{TiB_2}$  – мольные доли жидкой фазы и TiB<sub>2</sub> при данной температуре, которые определяются по правилу рычага

$$X_l = (x_B^{(O)TiB_2} - x_B^i) / d, \quad X_{TiB_2} = (x_B^i - x_B^{(O)l}) / d, \quad d = x_B^{(O)TiB_2} - x_B^{(O)l}. \quad (31)$$

Для нахождения адиабатической температуры СВС необходимо решить совместно систему нелинейных уравнений (28), (30) с учетом выражения (31).

Условия равновесия фаз TiB – расплав  $l$  записываются аналогично (28), (30) и (31).

Для расчета построения линий солидус на диаграмме состояния Ti–B необходимо рассчитать температуры эвтектики TiB<sub>2</sub> –  $\beta$ -B и ОЦК (BCC)-Ti – TiB, а также температуры перитектического плавления фаз Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и TiB.

Для определения температуры эвтектики TiB<sub>2</sub> –  $\beta$ -B ( $T_{eu}^{TiB_2}$ ) запишем условия равновесия расплав  $l$  – TiB<sub>2</sub> –  $\beta$ -B, пренебрегая растворимостью титана в твердом боре

$$\mu_B^l(x_B^{(O)l}, T_{eu}) = \mu_B^{TiB_2}(x_B^{(O)TiB_2}, T_{eu}^{TiB_2}) = \mu_B^\beta(T_{eu}^{TiB_2}), \quad (32)$$

где  $\mu_B^\beta = G_B^\beta$ .

В результате решения уравнения (32) получено  $T_{eu}^{TiB_2} = 2334,4$  К.

Для расчета температуры эвтектики (BCC)-Ti (высокотемпературная модификация титана) – TiB (величина  $T_{eu}^{TiB}$ ) используем условие равновесия расплав  $l$  – TiB – BCC-Ti, пренебрегая растворимостью бора в ОЦК (BCC)-титане

$$\mu_{Ti}^l(x_B^{(O)l}, T_{eu}^{TiB}) = \mu_{Ti}^{TiB}(x_B^{(O)TiB}, T_{eu}^{TiB}) = \mu_{Ti}^{BCC}(T_{eu}^{TiB}), \quad (33)$$

где  $\mu_{Ti}^{BCC} = G_{Ti}^{BCC}$ .

Температура перитектического плавления фазы Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> ( $T_{per}^{Ti_3B_4}$ ) определится из условия равновесия расплава  $l$  с фазой Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>

$$x_B^{Ti_3B_4} [\mu_B^l(x_B^{(O)l}, T_{per}^{Ti_3B_4}) - \mu_{Ti}^l(x_B^{(O)l}, T_{per}^{Ti_3B_4})] = G_{Ti_3B_4,m}(T_{per}^{Ti_3B_4}) - \mu_{Ti}^l(x_B^{(O)l}, T_{per}^{Ti_3B_4}), \quad (34)$$

где  $x_B^{Ti_3B_4} = 4/7$  – атомная доля бора в стехиометрической фазе Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>.



Решение уравнения (34) дает  $T_{per}^{Ti_3B_4} = 2410,3$  К.

Условие равновесия для расчета температуры перитектического плавления фазы TiB ( $T_{per}^{TiB}$ ) записывается аналогично уравнению (34)

$$x_B^{Ti_3B_4} [\mu_B^I(x_B^{(0)I}, T_{per}^{TiB}) - \mu_{Ti}^I(x_B^{(0)I}, T_{per}^{TiB})] = G_{Ti_3B_4,m}(T_{per}^{TiB}) - \mu_{Ti}^I(x_B^{(0)I}, T_{per}^{TiB}), \quad (35)$$

откуда получим  $T_{per}^{TiB} = 2390,2$  К.

В результате расчетов построен фрагмент равновесной диаграммы Ti–B и определена адиабатическая температура СВС (рис. 2). Линии равновесия в твердом состоянии (Ti–TiB, TiB<sub>2</sub>–Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и TiB<sub>2</sub>–B) не рассчитывали, поскольку они не представляют интереса с точки зрения СВС-процесса в данной системе. Линии ликвидус и солидус совпадают (в пределах компьютерной ошибки округления) с расчетной диаграммой Ti–B, полученной в работе [10].

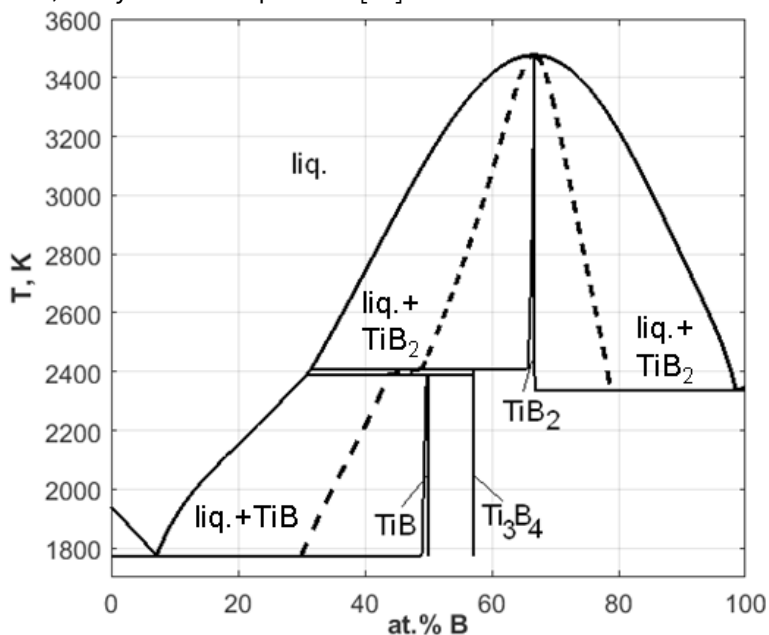


Рис. 2. Рассчитанный фрагмент диаграммы состояния Ti–B (линии ликвидус и солидус) и адиабатическая температура СВС  $T_{ad}$

-----  $T_{ad}$

————— линии ликвидус и солидус

Построенный фрагмент диаграммы Ti–B близок к экспериментальной [13] с той разницей, что линии ликвидус слева от фазы TiB<sub>2</sub> несколько смещены в стороны меньших концентраций бора – на 8 ат.% при температуре перитектической реакции  $L + TiB_2 \rightarrow Ti_3B_4$ . Это связано с тем, что экспериментальная диаграмма неточна: как отмечено в работе [10], данные из разных экспериментальных работ дают существенные расхождения в температуре плавления фаз и координатах точек перитектики. Так, для соединения TiB<sub>2</sub> температура плавления  $T_m$  лежит в интервале от 3153 до  $3498 \pm 25$  К, для фазы TiB температура перитектического плавления  $T_{per}^{TiB}$  составляет от 2293 до  $2473 \pm 25$  К, для фазы TiB  $T_{per}^{TiB}$  – от  $2174 \pm 50$  до 2393 К [10]. Обычно полагают, что при наличии неточной экспериментальной диаграммы состояния расчетная является более надежной, поскольку при ее построении методом CALPHAD исходные термодинамические параметры получают путем многофакторной оптимизации большого числа экспериментальных данных [9].

Как видно на рис. 2, величины  $T_{ad}$  лежат в двухфазной области «расплав – твердая тугоплавкая фаза» между линиями ликвидус и солидус равновесной диаграммы Ti–B. Это связано с тем, что, как показано выше (раздел 3.1), избыточная энтальпия смешения в расплаве  $H_{ex}$  недостаточна для разогрева системы, и основная энтальпия,

необходимая для поддержания волны СВС, выделяется за счет образования твердых фаз  $TiB$  и  $TiB_2$  в соответствующих областях составов. Тем самым в данной работе на основании термодинамического расчета с использованием CALPHAD-подхода, который учитывает избыточную энтальпию образования нестехиометрических фаз, впервые строго доказано, что для протекания СВС в системе  $Ti - B$  необходимо, чтобы состав системы при  $T_{ад}$  находился в двухфазной области «расплав – тугоплавкое соединение».

#### 4. Заключение

В данной работе разработана термодинамическая модель для расчета адиабатической температуры СВС в бинарной системе  $Ti - B$  с использованием CALPHAD-подхода, в котором учитывается избыточная энтальпия образования нестехиометрических твердых фаз  $TiB$ ,  $TiB_2$  и расплава. Модель основана на совместном расчете фрагмента равновесной диаграммы состояния (линий ликвидус и солидус) по условию равенства химических потенциалов компонентов и адиабатической температуры взаимодействия из условия баланса энтальпии. В результате расчетов на примере классической системы  $Ti - B$  доказано, что СВС-процесс возможен в том и только в том случае, когда конечное состояние системы при  $T_{ад}$  приходит в двухфазную область «расплав – тугоплавкое соединение». Это положение согласуется с многочисленными экспериментальными [1] и теоретическими [14, 15] результатами по СВС в бинарных системах, однако в данной работе это впервые строго доказано термодинамическими расчетами.

Данный 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. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С.Мукасян. – М., Торус Пресс, 2007. – 336 с.
2. 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. Под. ред. А.Г.Мержанова. Черноголовка, ОИХФ, 1975, с. 174–188.
3. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М., Металлургия, 1994; 432 с.
4. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов Б.Г. Трусов. – М., МГТУ имени Н.Э.Баумана, 2013; 96 с.
5. Stolen S., Grande T., Allan N.L. Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. Chichester, UK, John Wiley & Sons, 2004; 398 p.
6. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. International Journal of SHS, 1995; V. 4, iss. 4, pp. 351–362.
7. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М., Металлургия, 1982; 392 с.
8. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd edition. New York, NY, VCH Publishers, Inc., 1995; 2003 p.
9. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, 2007; 313 p.
10. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Rex S., Velikanova T.Ya. 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. Journal of Alloys and Compounds, 2008;V. 448, pp. 185–194.
11. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. Calphad, 1991; V. 15, iss. 4, pp. 317–425.
12. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. Acta Chemica Scandinavica, 1970; V. 24, pp. 3618–3626.
13. Binary Alloy Phase Diagrams /Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. (editors). Metals Park, OH,

ASM, 1986; Vol. 1. 1100 p.

14. Khina, B.B. Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetic approach to modeling SHS / B.B. Khina, B. Formanek, I. Solpan. – Physica B: Condensed Matter, 2005; V. 355, pp. 14–31.

15. Khina, B.B. Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state: A diagram of phase formation mechanisms for the Ni–Al system/ B.B. Khina. – Journal of Applied Physics, 2007; V. 101, paper # 063 510 (11 pp.).

#### REFERENCES

1. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S. Tverdoplamennoe gorenie [Solid flame combustion]. Moscow, Torus Press, 2007; 336 p. (in Russian)

2. Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Termodinamicheskiy analiz reaktsiy samorasprostranyayushegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Thermodynamic analysis of reactions of self-propagating high-temperature synthesis] / Problemy goreniya v himicheskoy tehnologii i metallurgii [Combustion problems in chemical technology and metallurgy]. Ed. by. A.G.Merzhanov, Chernogolovka, OIHF, 1975, pp. 174–188. (in Russian)

3. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie metallurgicheskikh protsessov [Thermodynamic modeling of metallurgical processes]. Moscow, Metallurgiya, 1994; 432 p. (in Russian)

4. Belov G.V. Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie himicheskii reagiruyuschih sistem [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems]. Moscow, The N.E.Bauman Moscow State Technical University, 2013; 96 p. (in Russian)

5. Stolen S., Grande T., Allan N.L. Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects. Chichester, UK, John Wiley & Sons, 2004; 398 p.

6. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. International Journal of SHS, 1995; V. 4, iss. 4, pp. 351–362.

7. Kubaschewski O., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. Oxford, U.K., Pergamon Press, 1979; 392 p.

8. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd edition. New York, NY, VCH Publishers, Inc., 1995; 2003 p.

9. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, 2007; 313 p.

10. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Rex S., Velikanova T.Ya. 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. Journal of Alloys and Compounds, 2008; V. 448, pp. 185–194.

11. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. Calphad, 1991; V. 15, iss. 4, pp. 317–425.

12. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. Acta Chemica Scandinavica, 1970; V. 24, pp. 3618–3626.

13. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. (editors). Binary Alloy Phase Diagrams. Metals Park, OH, ASM, 1986; Vol. 1. 1100 p.

14. Khina B.B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetic approach to modeling SHS. Physica B: Condensed Matter, 2005; V. 355, pp. 14–31.

15. Khina B.B. Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state: A diagram of phase formation mechanisms for the Ni–Al system. Journal of Applied Physics, 2007; V. 101, paper # 063 510 (11 pp.).

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 23.05.18*