

Түйіндеме

298,15 – 673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) қос хромиттерінің жылу сыйымдықтарының температураға тәуелділігі зерттелді. Тәжірибе барысында қосылыстардың меншікті және мольдік жылу сыйымдылықтары өлшеніп, нәтижелері бойынша жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділік қисықтары салынды. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II – текті фазалық ауысуға жататын λ – сияқты шыңдар байқалды. Тәжірибелік нәтижелер негізінде хромиттер жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулері қорытылды. Иондық инкременттер әдісі бойынша зерттеліп отырған хромиттердің стандарттық энтропиялары есептелінді. $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ және $\Phi^{\text{xx}}(T)$ термодинамикалық функцияларының мәндері анықталынды.

Түйін сөздер: жылу сыйымдылық, қос хромит, келтірілген термодинамикалық потенциал

Summary

Temperature dependences of heat capacity of double chromite $\text{YbM}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) were investigated by method of dynamic calorimetry in the range 298.15– 673 K. Synthesis of double chromites was carried out according to ceramic technology from oxides of ytterbium (III) and chromium (III) with using carbonate of alkaline earth metals at temperatures from 800 up to 1200°C in «SNOL» furnace during 20 hours. On the chromites dependences $C_p \sim f(T)$ curves λ -shaped peaks related to phase transitions of II – type were found, this is possibly associated with presence of transition metals ions. Equations of temperature dependences for the chromites' heat capacity were derived on the basis of experimental data. Values of thermodynamic functions $C^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{\text{xx}}(T)$ were calculated.

Keywords: heat capacity, double chromite, thermodynamic functions, enthalpy, entropy

Поступила 22. 02. 2013.

УДК 669.168

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2013.**

*Т.Б. ТОЙМАНКУЛОВ, А.А. АКБЕРДИН**

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда
*akberdin.38@mail.ru

ДИАГРАММА ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Fe - Si - B В АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЯХ

Рассмотрены результаты расчётно-оценочных исследований по построению и анализу диаграммы фазового состава тройной системы Fe-Si-B. В тройной системе вторичными фазами являются силициды (FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_3 , Fe_2Si , Fe_3Si), бориды железа (Fe_2B , FeB) и силициды бора (SiB_4 , SiB_6). С использованием метода минимизации энергии Гиббса найдены сосуществующие в системе фазы. Триангуляция выявила в ней 8 элементарных треугольников сосуществующих фаз. При учете только стабильных (конгруэнтно плавящихся) фаз таких треугольников оказывается пять. Дано графическое изображение полученной диаграммы фазового состава системы Fe-Si-B в виде элементарных треугольников сосуществующих фаз. Для удобства численных расчетов образующихся вторичных фаз дано математическое описа -

ние каждого элементарного треугольника. Для этого использован ранее разработанный авторами балансовый метод. Он связывает вид и количество образующихся фаз с исходным химическим составом металла в виде математического уравнения. По полученным алгоритмам (математическим уравнениям) создана компьютерная программа. Она при задании химического состава находит элементарный треугольник, где находится металл, и выдает на монитор или печать его фазовый состав в массовых процентах. Приведены примеры использования программы. Для стандартного ферросилиция марки ФС75 с примесями бора обнаружено наличие вторичных фаз FeSi_2 , SiB_4 и Si . Аналогичные расчеты проведены для кристаллического кремния, к чистоте которого предъявляются жесткие требования. Знание фазового состава ферросплавов позволяет подобрать условия их эффективного использования в сталеварении или разработать методы очистки их от примесных элементов с максимальным сохранением основы сплава.

Ключевые слова: энергия Гиббса, тройная система, диаграмма фазового состава, математическая модель, рафинирование кремния, бор, железо.

Введение. В последние годы ведутся интенсивные исследования по использованию бора для производства высококачественных сталей. Продиктовано это в основном потребностями нефтегазового сектора в высокопрочных сталях для магистральных трубопроводов. Отмечают, что обращение к бору продиктовано исчерпанием возможностей традиционных способов достижения поставленных целей [1,2].

Обычной является практика ввода бора в металл в виде ферробора или порошковой проволокой с таким же наполнителем. Однако более эффективно вводить бор в виде комплексного сплава [3], состав которого определяется маркой выплавляемой стали. К таковым можно отнести ферросиликобор (FeSiB), основу которого составляет выплавляемый традиционным способом ферросилиций. Бор в него может быть введен загрузкой борсодержащих природных материалов в рудно-термическую печь или в ковш под выпуск. Комплексный сплав может быть также синтезирован из составляющих его чистых компонентов сплавлением или спеканием.

Методы исследования и обсуждение результатов. Эффект использования комплексного сплава для легирования стали зависит от форм нахождения в нем бора. По этой причине нами с использованием принципов минимизации свободной энергии Гиббса построена диаграммы фазового состава системы Fe-Si-B и дано её аналитическое описание, что даёт возможность вести численные расчеты фазового состава выбранного для использования ферросплава по известному химическому.

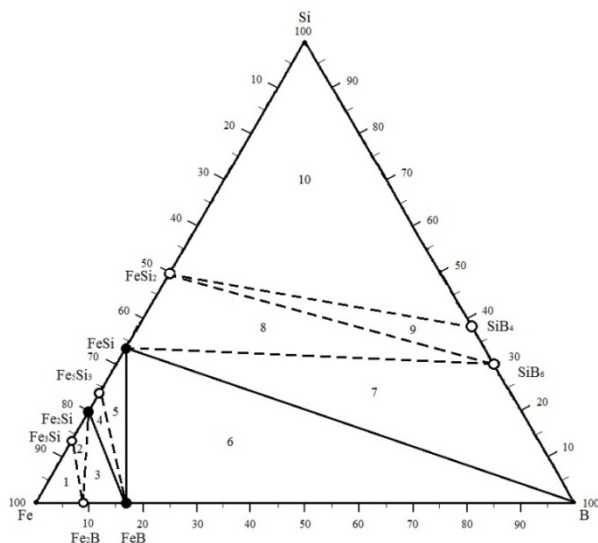
Первоначально на треугольник составов (рисунок) нанесли имеющиеся в этой системе соединения. Таковыми в бинарной системе Fe-B являются: Fe_2B , FeB ; в системе Si-B : SiB_4 , SiB_6 , а в системе Fe-Si : FeSi_2 , FeSi , Fe_5Si_3 , Fe_2Si , Fe_3Si . По имеющимся у нас литературным данным тройных соединений в этой системе не обнаружено.

Далее выполнили триангуляцию системы Fe-Si-B , т.е. разбили её на элементарные треугольники сосуществующих фаз. Принцип этот изложен в литературе и сводится к оценке возможности протекания реакции взаимодействия между ближайшими соединениями [4]. При отрицательном значении изменения энергии Гиббса считали возможным сосуществование продуктов реакции, и на диаг-

рамме соединяли их прямой линией (нодой). Энергию Гиббса рассчитывали по справочным значениям энтальпии и энтропии участников реакции. При их отсутствии они находились по предлагаемым в литературе моделям [5,6]:

Полученная таким образом диаграмма системы Fe-Si-B в элементарных треугольниках сосуществующих фаз показана на рисунке. В ней 10 следующих элементарных систем:

1. Fe - Fe₃Si - Fe₂B; 2. Fe₃Si - Fe₂B - Fe₂Si; 3. Fe₂Si - Fe₂B - FeB; 4. Fe₂Si - FeB - Fe₅Si₃;
5. Fe₅Si₃ - FeSi - FeB; 6. FeSi - FeB - B; 7. FeSi - B - SiB₆; 8. FeSi - SiB₆ - FeSi₂; 9. FeSi₂ - SiB₄ - SiB₆; 10. FeSi₂ - SiB₄ - Si.



○ - инкогруэнтное соединение, ● - конгруэнтное соединение

Рисунок - Диаграмма фазового состава системы Fe-Si-B

При учёте только конгруэнтных соединений (сплошные линии) система Fe-Si-B разбивается на 4 элементарных треугольника.

Далее создали математическую модель полученной диаграммы, используя для этого балансовый метод [7]. Суть его сводится к написанию баланса распределения исходных компонентов сплава (Fe, Si и B) между образующимися фазами. Покажем это на примере элементарного треугольника №1: Fe - Fe₃Si - Fe₂B. В нём бор имеется только в одной фазе (Fe₂B) в количестве 8, 94%. Балансовое уравнение по бору запишется так:

$B = 0,0894 \cdot Fe_2B$. Тогда борсодержащую фазу можно найти как $Fe_2B = (1/0,0894) B$ или $Fe_2B = 11,186 \cdot B$. Аналогичные расчёты для кремния:

$Si = 0,143 \cdot Fe_3Si$; $Fe_3Si = 6,993 \cdot Si$. Выполнив такую же процедуру для железа, можно получить $Fe = Fe + 0,857 \cdot Fe_3Si + 0,9106 \cdot Fe_2B$.

Окончательно для элементарного треугольника Fe - Fe₃Si - Fe₂B уравнения для расчета фазового состава запишутся так:

$Fe = Fe - 5,993 \cdot Si - 10,186 \cdot B$, $Fe_3Si = 6,993 \cdot Si$, $Fe_2B = 11,186 \cdot B$.

Такие расчеты выполнили для всех 10 элементарных треугольников. Полученные для них уравнения следующие:

1. $Fe = Fe - 5,993 \cdot Si - 10,186 \cdot B$, $Fe_3Si = 6,993 \cdot Si$, $Fe_2B = 11,186 \cdot B$;
2. $Fe_3Si = 3,500 \cdot Fe - 35,739 \cdot B - 14,000 \cdot Si$, $Fe_2B = 11,200 \cdot B$, $Fe_2Si = -2,500 \cdot Fe + 15,000 \cdot Si + 25,539 \cdot B$;
3. $Fe_2Si = 5 \cdot Si$, $Fe_2B = -8,800 \cdot Si + 2,195 \cdot Fe - 11,200 \cdot B$, $FeB = 4,800 \cdot Si - 1,195 \cdot Fe + 12,200 \cdot B$;
4. $Fe_2Si = -38,200 \cdot B - 25,000 \cdot Si + 7,500 \cdot Fe$, $FeB = 6,100 \cdot B$, $Fe_5Si_3 = 26,000 \cdot Si + 33,100 \cdot B - 6,500 \cdot Fe$;
5. $Fe_5Si_3 = 3,300 \cdot Fe - 6,500 \cdot Si - 16,600 \cdot B$, $FeSi = 7,500 \cdot Si - 2,300 \cdot Fe + 11,500 \cdot B$, $FeB = 6,100 \cdot B$;
6. $FeSi = 3 \cdot Si$, $FeB = -2,394 \cdot Si + 1,197 \cdot Fe$, $B = 0,394 \cdot Si - 0,197 \cdot Fe + B$;
7. $FeSi = 1,500 \cdot Fe$, $B = -2,357 \cdot Si + 1,178 \cdot Fe + B$, $SiB_6 = 3,357 \cdot Si - 1,678 \cdot Fe$;
8. $FeSi = 1,272 \cdot B + 3 \cdot Fe - 3 \cdot Si$, $SiB_6 = 1,424 \cdot B$, $FeSi_2 = 4 \cdot Si - 2 \cdot Fe - 1,696 \cdot B$;
9. $FeSi_2 = 2 \cdot Fe$, $SiB_4 = 7,700 \cdot Si - 7,700 \cdot Fe - 3,300 \cdot B$, $SiB_6 = 6,700 \cdot Fe + 4,300 \cdot B - 6,700 \cdot Si$;
10. $FeSi_2 = 2 \cdot Fe$, $SiB_4 = 1,636 \cdot B$, $Si = Si - Fe - 0,636 \cdot B$.

По полученным уравнениям (алгоритмам) создали компьютерную программу. Порядок расчета сводится к вводу с пульта химического состава ферросплава. Компьютер находит элементарный треугольник, в котором находится сплав, и автоматически выдаёт его фазовый состав в массовых процентах. Рассчитаем для примера фазовый состав сплава, содержащего 73,5% Si, 24,5% Fe и 2% B. Сплав находится в элементарном треугольнике №10: $FeSi_2$ - SiB_4 - Si и его фазовый состав будет следующим:

$$FeSi_2 = 2 \cdot Fe = 49,0\%, \quad SiB_4 = 1,636 \cdot B = 3,3\%, \\ Si = Si - 1 \cdot Fe - 0,636 \cdot B = 73,5 - 24,5 - 1,3 = 47,7\%.$$

Аналогично рассчитывались фазовые составы сплавов для ферросилиция с содержанием 1,3,4 и 5 %B. Фазовый и химический состав сплавов приведены в таблице.

Таблица - Химический и фазовый состав сплавов

№ п/п	Состав, %					
	Химический			Фазовый		
	Fe	Si	B	$FeSi_2$	SiB_4	Si
1	24,75	74,25	1	49,50	1,64	48,86
2	24,50	73,50	2	49,00	3,30	47,70
3	24,25	72,75	3	48,50	4,91	46,59
4	24,00	72,00	4	48,00	6,54	45,46
5	23,75	71,25	5	47,50	8,18	44,32
6	0,400	99,50	0,100	0,80	0,16	99,04
7	0,005	99,99	0,005	0,01	0,01	99,98
8	$2 \cdot 10^{-4}$	99,9997	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,636 \cdot 10^{-4}$	99,999437

Полученная диаграмма и компьютерная программа могут быть использованы не только для оценки фазового состава подобного рода ферросплавов, но и, например, кристаллического кремния.

Дело в том, что к чистоте кремния по примесным элементам предъявляются жесткие требования. В соответствии с областью применения нормативные документы ограничивают содержание сопутствующих элементов от десятых и до миллионных (иногда и ниже) долей процента. Это требует применения методов рафинирования кремния, количество которых к настоящему времени достигло несколько десятков. Их эффективность может быть значительно повышена при наличии сведений о формах присутствия примесей в конечном продукте. Ориентировочно они могут быть получены путем построения и анализа диаграмм фазового состава соответствующих систем.

В настоящей работе это демонстрируется на примере использования построенной выше диаграммы фазового состава тройной системы Fe-Si-B, хотя применяемый метод не ограничивает вид и количество рассматриваемых в кристаллическом кремнии примесных элементов.

В таблице под номерами 6,7 и 8 показаны рассчитанные по излагаемой методике фазовые составы кристаллического кремния различной чистоты. При затруднениях с инструментальной оценкой фазового состава полученные данные могут быть ориентиром для выбора метода внепечного рафинирования. Он должен основываться на избирательной способности примесей давать летучие или иные соединения без ущерба для основы сплава. Предварительный термодинамический анализ может сузить круг экспериментальных исследований.

Выводы. Построена диаграмма фазового состава системы Fe-Si-B, дано её математическое описание, создана компьютерная программа для выполнения численных расчетов. Она может быть использована для оценки фазового состава ферросплавов, чистоты железа, кремния, бора по примесным элементам. Приведены примеры таких расчетов для ферросилиция с бором и кристаллического кремния. Предварительная оценка фазового состава сплавов позволит подобрать эффективные способы их рафинирования от примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю.Д., Эфрон Л.И. Стали для труб магистральных трубопроводов: состояние и тенденции развития // *Металлург.* 2006. - № 5. - С. 55 - 59.
2. Пател Д., Хулка К. Создание сталей для магистральных трубопроводов за последние десятилетия // *Прогрессивные толстолистовые стали для газонефтепроводных труб большого диаметра и металлоконструкций ответственного назначения* // *Азовсталь 2002: Сб. докл. Междунар. научно-техн. конф., М.: Metallurgizdat. 2004. – С. 34 - 41.*
3. Жучков В.И., Акбердин А.А., Ватолин Н.А., Леонтьев Л.И., Заякин О.В., Ким А.С., Конуров У.К. Применение борсодержащих материалов в металлургии// *Электрометаллургия.* - 2011.- № 3. С.25-29
4. Процюк А.П., Карапетянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // *Журнал прикладной химии.* - 1977. –№ 1. - С.169-171.

5. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С., Касенова Ш.Б., Балакаева Г.Т., Адекенов С.М.. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: Глассир, 2008. - 332 с.

6. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчёты в металлургии. Справ. Изд.–М.:Металлургия, 1985. - 136 с.

7. Акбердин А.А. Балансовый метод расчета равновесного фазового состава многокомпонентных систем //Комплексное использование минерального сырья. – 1995. - № 3. - С.92-93.

Түйіндеме

3 жүйелі Fe-Si-B фазалық құрам диаграммасын құру және талдау, есептеп-корытындылау зерттеулері жүргізілген, фазалық құрам диаграммасын құру бойынша мысал келтірілген, математикалық модельдеу көмегімен пайда болған фазалар санын есептейтін теңдеулер табылды. Құрастырылған диаграмма көмегімен феррокорытпалардың фазалық құрамына және кристалдық кремнийге сандық есептеулер жүргізуге болатыны анықталды.

Түйін сөздер: Гиббс энергиясы, бинарлы жүйе, фазалық құрам диаграммасы, математикалық қалып, кремнийді тазалау

Summary

Results of calculation-and-estimation researches on plotting and analysis of the diagram of phase composition of triplex system Fe-Si-B are discussed. Silicides (FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_3 , Fe_2Si , Fe_3Si) and iron borides (Fe_2B , FeB), and boron silicides (SiB_4 , SiB_6) are secondary phases in mentioned triplex system. Coexisting phases in this system are found using the method of Gibbs energy minimization. Triangulation revealed inside it eight elementary triangles of the coexisting phases. Such triangles are 5 at taking into account only stable (congruently melting) phases. Graphic presentation of the resulted phase diagram of the system Fe-Si-B in the form of simple triangles of coexisting phases is given. Mathematical description of each elementary triangle is presented to numerical calculation of the formed secondary phases by balance method previously developed by the authors. This method links the type and number of formed phases with the initial chemical composition of the metal in the form of a mathematical equation. According to the obtained algorithms (mathematical equations), a computer program was developed. At input of chemical composition this computer program finds elementary triangle with metal, and delivers on monitor or printer its phase composition in mass percent. Examples of the program use are presented. Presence of secondary phases as FeSi_2 , SiB_4 and Si is found in standard grade ferrosilicon FS75 with boron impurity. Similar calculations were made for crystalline silicon, which purity is very important. Information about phase composition of ferroalloys allows effective use they in steel production or develop methods for cleaning them from impurity elements with maximum preservation of matrix alloy.

Keywords: Gibbs energy, triplex system, phase composition diagram, mathematical model, silicon purification, boron, iron

Поступила 11. 02. 2013.