

УДК 536.722:669.168

САЛНКА В.А.
БАЙСАНОВ С.О.
БАЙСАНОВ А.С.
ШАБАНОВ Е.Ж.

Расчёт термодинамических данных соединений BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉, Fe₂Si в системе Ba-Si-Mn-Fe для прогнозирования процесса получения силикомарганца, легированного барием

Модифицирование стали является эффективным средством повышения качества металлоизделий и экономии металла. В основном для этих целей используют комплексные сплавы, содержащие щелочно-земельные металлы, которые равномерно распределяют неметаллические включения, способствуя упрочнению чугуна и увеличению ковкости стали, например, силикобарий, силикокальций, ферроалюмосиликокальций с барием и др. Одним из таких комплексных сплавов является силикомарганец, легированный барием, имеющий в своём составе и раскислитель, и модификатор.

Производство и применение таких сплавов представляет сложную научно-техническую проблему. Одним из основных аспектов является задача разработки эффективных технологических процессов их производства, обеспечивающих высокое сквозное извлечение активных элементов из сырья. Не менее сложной является разработка рациональных составов сплавов, обеспечивающих простоту, безопасность и экономичность модифицирования [1].

Всё это невозможно без проведения глубоких теоретических исследований в области металлургической термодинамики с построением диаграммы фазовых равновесий системы Ba-Si-Mn-Fe, имеющей в своём составе соединения BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉, Fe₂Si, энтальпия образования которых неизвестна.

Поэтому целью исследований являются определение термодинамической константы этих соединений, фазовых равновесий в системе Ba-Si-Mn-Fe и определение области рационального состава силикомарганца, легированного барием.

Ниже приведены наиболее достоверные полуэмпирические методы расчёта энтальпии образования неорганических соединений BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉ и Fe₂Si с использованием термодинамических данных однотипных соединений. В данном случае для соединения BaSi₂ однотипными веществами являются CaSi₂ и SrSi₂, для Mn₁₁Si₁₉ (соединение MnSi_{1,727} [2]) – CrSi₂ и FeSi₂, для Fe₂Si – Co₂Si и Ni₂Si.

Метод В.А. Киреева [3] основан на зависимости $\Delta H_{f, 298,15}^0$ образования однотипных соединений от их молекулярной массы:

$$\Delta H_{f, 298,15}^0 = a + b \cdot M, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса однотипных соединений, г/моль;

a и b – постоянные для однотипных соединений (определены методом наименьших квадратов).

По формуле (1) получены следующие уравнения линейной регрессии:

для соединения BaSi₂ $y = -74385,27 - 792,09 \cdot x$,
 для соединения Mn₁₁Si₁₉ $y = -782370,88 + 6304,45 \cdot x$,
 для соединения Fe₂Si $y = -8165922,50 + 55159,84 \cdot x$,

где x – молекулярная масса соединения, (г/моль);
 y – стандартная энтальпия образования соединения, Дж/моль.

А.Ф. Капустинский [4] предложил правило термодинамической логарифмики, согласно которому теплоты образования соединений данного элемента с разными элементами данной подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева (ПС) или данного ряда её при отнесении к одному грамм-эквиваленту можно рассматривать как линейную функцию логарифма порядкового номера этих элементов и выразить следующей зависимостью:

$$\frac{\Delta H_{f, 298,15}^0}{W} = a \cdot \lg Z + b, \quad (2)$$

где W – валентность элемента в соединении;

Z – порядковый номер элемента в ПС элементов (Z_{Ca}=20, Z_{Sr}=38, Z_{Ba}=56, Z_{Cr}=24, Z_{Mn}=25, Z_{Fe}=26, Z_{Co}=27, Z_{Ni}=28).

На основе вычислений по формуле (2) получены следующие уравнения линейной регрессии:

для соединения BaSi₂ $y = -67243,20 \cdot x + 12104,22$,
 для соединения Mn₁₁Si₁₉ $y = 808864,19 \cdot x - 1216647,88$,
 для соединения Fe₂Si $y = -628866,13 \cdot x + 841552,06$,
 где x – значение десятичного логарифма порядкового номера элемента;

y – стандартная энтальпия образования соединения, делённая на валентность элемента в соединении, Дж/моль.

Метод Е.А. Букетова и В.П. Малышева [5] (уточнение правила термодинамической логарифмики) представляет зависимость $\Delta H_{f, 298,15}^0$ от десятичного логарифма эквивалентного потенциала:

$$\frac{\Delta H_{f, 298,15}^0}{W} = a \cdot \lg I_{\text{экр}} + b, \quad (3)$$

где I_{экр} – эквивалентный потенциал (частное от деления группового потенциала на номер группы), э.в.

По формуле (3) определены следующие уравнения линейной регрессии:

для соединения BaSi₂ $y = 627528,44 \cdot x - 671465,06$,
 для соединения Fe₂Si $y = -1256070,88 \cdot x + 1323943,13$,
 где x – значение десятичного логарифма эквивалентного потенциала, э.в.;

y – стандартная энтальпия образования соединения, делённая на валентность элемента в соединении, Дж/моль.

Метод Л.А. Резницкого [6] представляет зависимость $\Delta H_{f, 298,15}^0$ от нормального электродного потенциала катиона:

$$-\Delta H_{f, 298,15}^0 = a - b \cdot E^0, \quad (4)$$

где E⁰ – электродный потенциал катиона, В.

На основе вычислений по формуле (4) получены следующие уравнения линейной регрессии:

для соединения $BaSi_2$ $y = -4709898,50 + 1695985,63 \cdot x$,

для соединения Fe_2Si $y = 373033,69 - 929803,69 \cdot x$,

где x – электродный потенциал катиона, В.;

y – стандартная энтальпия образования соединения, Дж/моль.

В.П. Шишокин [7] разработал метод расчёта $\Delta H_{f,298,15}^0$ на основании эквивалентного ионизационного потенциала, вычисляемого по формуле:

$$I_{\text{экив}} = \frac{I_{\text{к}} + I_{\text{а}}}{N}, \quad (5)$$

где $I_{\text{к}}$ и $I_{\text{а}}$ – первые ионизационные потенциалы катиона и аниона соответственно;

N – номер группы ПС элементов, к которой принадлежит металл.

Аналитическое выражение по методу В.П. Шишокина имеет вид:

$$\Delta H_{f,298,15}^0 = a \cdot \sqrt{I_{\text{экив}}} + b. \quad (6)$$

На основе зависимостей (5) и (6) получены следующие уравнения линейной регрессии:

для соединения $BaSi_2$ $y = 941236,75 \cdot x - 2663729,50$,

для соединения $Mn_{11}Si_{19}$ $y = -151666,75 \cdot x + 139217,72$,

для соединения Fe_2Si $y = 2509937,50 \cdot x - 3654492,50$,

где x – полученное значение эквивалентного ионизационного потенциала, э.в.;

y – стандартная энтальпия образования соединения, Дж/моль.

Расчитанные значения $\Delta H_{f,298,15}^0$ всеми методами и усреднённое значение этих величин приведены в таблице 1.

Для определения области прогнозируемого состава сплава необходимо построить диаграмму фазового состава системы Ba-Si-Mn-Fe, позволяющую проследить последовательность фазовых превращений и прогнозировать конечное состояние отдельно взятой системы. В научной литературе не предпринято попыток представить в целом диаграмму фазового строения этой системы. В связи с этим в настоящей статье применили простой метод – термодинамически-диаграммный анализ (ТДА), который базируется на изучении фазовых закономерностей сложных систем с учётом особенностей диаграмм состояния системы. Данные ТДА являются политермическими: справедливы во всём интервале отрицательных значений изобарно-изотермического потенциала взаимодействий, приводящих к установленным парам сосуществующих веществ.

Необходимо отметить, что эти данные хоть и являются предварительными, но дают возможность целенаправленно исследовать диаграммы состояния конкретной системы и свойства её расплавов.

При разработке высокотемпературных химико-технологических и металлургических процессов интерес представляют вероятности протекания тех или иных отдельных реакций, а также величина, характеризующая соотношение продуктов реакций и исходных веществ в момент равновесия, – константа равновесия. Программный комплекс «Gibbs», разработанный

учёными ХМИ им. Ж. Абишева, позволяет определить изменение энтальпии, энтропии, теплоёмкости и в конечном итоге значение энергии Гиббса реакции в гомогенно-жидкофазном состоянии при различных температурах с учётом всех фазовых переходов (аллотропическое превращение, плавление и т.д.) для всех компонентов систем и вычислить константу равновесия реакции. Математическое выражение для определения значения ΔG_T^0 реакции, согласно ПК «Gibbs», можно представить следующей зависимостью:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^{T_{\text{пр(пл)}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{пр(пл)}}^0 - T \times \left(\Delta S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^{T_{\text{пр(пл)}}} \Delta C_p \frac{dT}{T} + \Delta S_{\text{пр(пл)}}^0 \right), \quad (7)$$

где $\Delta H_{f,298,15}^0$ – стандартное значение энтальпии реакции, Дж/моль;

$\Delta S_{298,15}^0$ – стандартное значение энтропии реакции, Дж/(моль·К);

ΔC_p – значение теплоёмкости реакции, Дж/(моль·К);

$T_{\text{пр(пл)}}$ – текущая температура или температура фазового превращения (плавления, испарения и т.д.) компонента соответственно, К;

T – температура, при которой система находится в гомогенно-жидкофазном состоянии, К;

$\Delta H_{\text{пр(пл)}}^0$ – энтальпия фазового превращения или плавления компонента соответственно, Дж/моль;

$\Delta S_{\text{пр(пл)}}^0$ – энтропия фазового превращения или плавления компонента соответственно, Дж/(моль·К).

Если требуется вычислить ΔG_T^0 данного вещества, имеющего целый ряд фазовых переходов, в жидком состоянии, расчёт производится последовательно.

Сначала до первого фазового перехода, после этого учитывается энтальпия и энтропия первого фазового перехода ($T_{1\text{фп}}$), далее от $T_{1\text{фп}}$ до $T_{2\text{фп}}$ и т.д. В завершение интегрирование осуществляется от температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) до новой нужной температуры (T).

При таком подходе можно вести строго термодинамический расчёт термодинамических величин (ΔG_T^0 , ΔH_T^0 и ΔS_T^0) любой реакции в любых состояниях: твёрдофазном, гетерогенном (твёрдое-газ, твёрдое-жидкость) и гомогенном (жидкофазном). Именно такой подход будет более правильным, когда требуется определить (рассчитать) степень диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения в момент плавления или при определённом перегреве от $T_{\text{пл}}$ ($A_{\text{жидк.}} = A_{\text{жидк.}} + B_{\text{жидк.}}$).

По вышеизложенной методике вычислили термодинамические константы (энергия Гиббса, константа равновесия) отдельно рассматриваемых квазисистем Ba-Si-Mn, Ba-Fe-Si, Si-Fe-Mn в расплавленном состоянии, полученные значения которых приведены в таблице 2. Система Ba-Fe-Mn представляет собой твёрдый раствор.

Таблица 1 – Оценочные значения энтальпии образования соединений BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉, Fe₂Si

Соединение	$\Delta H_{f, 298,15}^0$ (Дж/моль)					
	$\Delta H = f(Mr)$	$\Delta H = f(lg Z)$	$\Delta H = f(I_{эвк})$	$\Delta H = f(E^0)$	$\Delta H = f(\sqrt{I_{эвк}})$	$\Delta H_{f, 298,15}^0$ сред
BaSi ₂	-227654,7*	-211142,8*	-238480,0*	-216939,8*	-235338,7*	-225911,2
Mn ₁₁ Si ₁₉	-1432624,6	-926618,0*	-	-	-954422,7*	-940520,4
Fe ₂ Si	-455680,1	-90298,4*	-65226,8*	36079,9	-90381,3*	-81968,8

Примечание * – значения $\Delta H_{f, 298,15}^0$ используемые для усреднения

Таблица 2 – Термодинамика реакций в системе Ba-Si-Mn-Fe

№ п/п	Подсистема	Реакция	ΔG_T^0 при T=2500 К, Дж/моль	K_p
1	Ba-Si-Mn	3 Ba+2 Mn ₅ Si ₃ = 3 BaSi ₂ +10 Mn	-247192	14,58·10 ⁴
2	Ba-Fe-Si	Ba + 2 Fe ₂ Si = 4Fe + BaSi ₂	-99172	0,12·10 ³
3	Si-Mn-Fe	8FeSi ₂ +11 MnSi = 8 FeSi+Mn ₁₁ Si ₁₉	572262	1,11·10 ⁻¹²
		4 FeSi+Mn ₅ Si ₃ = 5 MnSi+2 Fe ₂ Si	28915	249,08·10 ⁻³
		6 FeSi+5 Mn = Mn ₅ Si ₃ +3 Fe ₂ Si	-92954	0,87·10 ²
		3 Fe ₂ Si+5 Mn = Mn ₅ Si ₃ +6 Fe	-25162	0,03·10 ²

На основе полученных результатов построена диаграмма фазового строения системы Ba-Si-Mn-Fe, изображённая на рисунке.

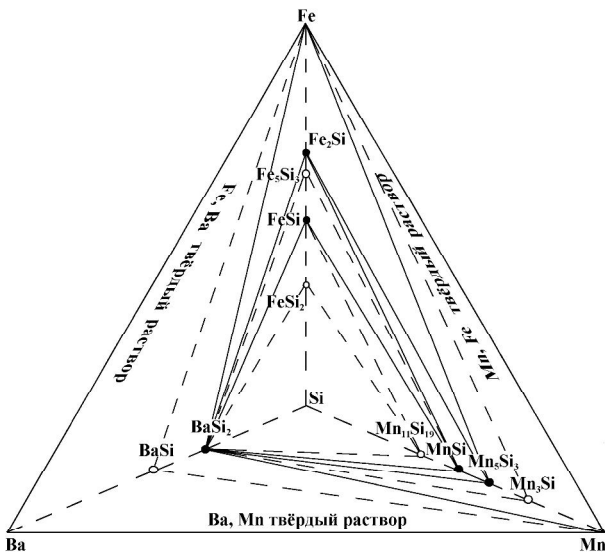


Диаграмма фазового состава системы Ba-Si-Mn-Fe при T=2500 К

Из рисунка видно, что приведённая диаграмма фазового строения системы Ba-Si-Mn-Fe состоит из 6 квазисистем: Ba-Fe-BaSi₂-Mn, Mn-Fe-Mn₅Si₃-BaSi₂, Fe-BaSi₂-Mn₅Si₃-Fe₂Si, Fe₂Si-Mn₅Si₃-MnSi-BaSi₂, Fe₂Si-BaSi₂-MnSi-FeSi, FeSi-BaSi₂-MnSi-Si. Состав прогнозируемого сплава находится за областью Fe-BaSi₂-Mn, а именно в подсистеме BaSi₂-Mn₁₁Si₁₉-Si-FeSi₂.

Таким образом, на основе полуэмпирических методов расчёта термодинамических характеристик веществ определена энтальпия образования неорганических соединений BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉, Fe₂Si: $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{BaSi}_2 = -225,9$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19} = -940,5$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298,15}^0 \text{Fe}_2\text{Si} = -82,0$ кДж/моль. С помощью ПК «Gibbs» на основе термодинамически-диаграммного анализа построена диаграмма фазового состава системы Ba-Si-Mn-Fe в расплавленном состоянии с применением рассчитанных значений энтальпии соединений BaSi₂, Mn₁₁Si₁₉ и Fe₂Si. Состав прогнозируемого сплава расположен в подсистеме BaSi₂-Mn₁₁Si₁₉-Si-FeSi₂. Система Ba-Si-Mn-Fe построена впервые и является важнейшей для металлургических процессов в области ферросплавного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. Модификаторы для обработки стали // Сб. докладов Литейного консилиума № 2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов». Челябинск: Челябинский дом, 2007. С. 84.
2. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвёртого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
3. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
4. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
5. Букетов Е.А., Малышев В.П. Термохимия и строение внешних электронных слоёв элементов // Журн. физ. химии. 1967. Т. XLI. № 5. С. 1057-1064.
6. Резницкий Л.А. Приближённый метод расчёта теплоты образования неорганических соединений // Журн. физ. химии. 1961. Т. XXXV. № 8. С. 1853-1859.
7. Шишопкин В.П. О соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д.И. Менделеева // Тр. Ленинградского политехнического ин-та. Л., 1955. № 180. С. 117-128.