

СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТРОПИИ КАБИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

Введение

Теплоемкость и энтропия веществ и их изменение в тепловых процессах являются важнейшими термическими характеристиками. Зависимости энтальпии и энергии Гиббса от температуры определяются температурными зависимостями теплоемкости и энтропии.

Несостоятельность прямой аддитивности или их инкрементов при расчете теплоемкости или энтропии сложных веществ количественно показана в [1,2].

Для бинарных систем AB_x , в которых компонент B при стандартных условиях является газом, разработаны корректные модели расчета C_p^0 и S^0 в зависимости от состава [1,3-5].

Несомненный интерес и актуальность представляет создание моделей расчетов теплоемкости и энтропии бинарных кристаллических соединений Me_xA_z (MeA_z , или MeA_x), в которых A является твердым веществом при стандартных условиях (C, Si, P, В и т.п.).

Теоретическое и практическое значение в первую очередь имеет создание такой модели для веществ, содержащих углерод, в частности, карбидов. В качестве объектов изучения взяты карбиды хрома.

Соединения CrC_x имеют большое практическое значение для производства металлического хрома, в металлургии хромистых сталей и ферросплавов с хромом. В справочной литературе приводятся данные для пяти кристаллических карбидов хрома: Cr_4C , $Cr_{23}C_6$, Cr_5C_2 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 . Кроме того, имеются неподтвержденные сведения о существовании Cr_6C и Cr_3C .

Карбиды хрома благодаря ряду ценных свойств, а именно: высокая твердость при комнатных и высоких температурах, высокое сопротивление окислению, стойкость против абразивного износа и коррозии, нашли весьма широкое применение при производстве металлокерамических сплавов и для других целей. Промышленное производство карбидов хрома (в виде порошков) осуществляется путем карбонизации смеси оксида хрома Cr_2O_3 с углеродом при высоких температурах в атмосфере водорода [6].

Среди разнообразных направлений использования хрома наибольший удельный вес занимает производство ферросплавов. Сортамент феррохрома очень разнообразен. Существует 17 марок феррохрома и 5 марок металлического хрома. Сплавы отличаются в основном по содержанию углерода, которое изменяется от 0,01 до 8,0 %

(масс). Высокоуглеродистый феррохром имеет в своем составе углерод в основном виде $(Cr, Fe)_7C_3$, а рафинированный содержит углерод в виде $(Cr, Fe)_{23}C_6$ [7]. Изучение термодинамических условий восстановления Cr_2O_3 углеродом осложняется отсутствием термических характеристик для карбидов хрома произвольного состава.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Математическая модель

Математическая модель расчета теплоемкости кристаллических соединений обоснована и подтверждена многочисленными справочными данными на примерах оксидов s -, p - и d -элементов произвольного состава, а также на трехкомпонентных оксидных ферри- и хромшпинелях, ильменитах [1, 3, 8]. Эта модель успешно использована при расчетах теплоемкости кристаллических нитридов марганца произвольного состава [5].

Кислород и азот при стандартных условиях представляют собой газы и, следовательно, не могут быть кристаллообразующими. Иначе обстоит дело, когда в соединении MeA_x при стандартных условиях A находится в кристаллическом состоянии, то есть может само выступать в роли КО наряду с металлом или в противовес ему.

Основные положения математической модели для расчета теплоемкости бинарных оксидов и нитридов металлов, изложенные в [1, 3, 8] применимы и для карбидов.

1. Поле диаграммы «свойство-состав» делится на области твердых растворов (ОТР), в каждой из которых выделяется центральное кристаллообразующее (КО) вещество. Как правило, в роли КО выступает устойчивое соединение с известной структурой и термическими характеристиками. В первой ОТР (ОТР-1) в качестве кристаллообразующего выступает сам металл.

2. Аддитивностью обладают величины обратных теплоемкостей. Величина обратной теплоемкости твердого раствора имеет размерность моль \cdot К \cdot Дж $^{-1}$. Она складывается из обратной величины теплоемкости кристаллообразующего компонента и обратной величины суммы теплоемкостей составляющих элементов с учетом объемной структурной постоянной K , включающей линейные структурные константы компонентов k . Физический смысл этой величины - изменение температуры моля вещества при сообщении ему одного джоуля энергии. Все расчеты проводятся на 1 моль металла, то есть для соединений состава MeA_x .

Аналитическое выражение модели для любой ОТР имеет вид:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = C_p^{-1}(KO) \pm \frac{x - x(KO)}{K[x_n C_p(A) + C_p(KO)]}, \quad (1)$$

где x_n - координата границы рассматриваемой ОТР.

Уравнение (1) можно привести к более удобному линейному виду:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = a \pm bx.$$

В табл. 1 (колонка 3) приведены имеющиеся справочные данные [9-12] для карбидов, расположенных в порядке увеличения содержания углерода в расчете на 1 моль металла.

Из анализа этих данных (колонки 1 и 2) следует, что в системе Cr-C должны существовать две области твердых растворов.

ОТР-1: Cr(ОЦК-2) - Cr₄C(ГЦК-4, ОЦК-1) - Cr₂₃C₄(ГЦК-4) - Cr₅C₂(ГПУ-1);

ОТР-2: Cr₅C₂(ГПУ-1) - Cr₇C₃(ГПУ-8) - Cr₃C₂(ромб.-4).

Цифрами отмечены числа формульных единиц (координационные числа) структур.

В ОТР-1 объединяются карбиды с кубической структурой, в ОТР-2 - с более сложными структурами (ГПУ и ромбической). На границе областей расположен карбид Cr₅C₂ (ГПУ-1).

По мере увеличения содержания углерода изменяется характер атомно-молекулярного взаимодействия, что приводит к преобразованию пространственного расположения частиц, то есть к

постепенному переходу от одной кристаллической формации к другой с изменением линейных структурных констант k_n . Поэтому в каждой ОТР объемные структурные постоянные K_n имеют свои численные значения.

ОТР-1 ($x = 0 \div 0,4$). КО - Cr

Переходу от Cr (ОЦК-2), $k_{ОЦК} = (\sqrt{3} - 1)$ к

Cr₅C₂ (ГПУ-1), $k_{ГПУ-1} = \frac{\sqrt{6}}{4}$ (координационное

число $\kappa_{КЧ} = 4$) соответствует объемная структурная постоянная $K_1 = k_{ОЦК} \cdot k_{ГПУ-1} \cdot \kappa_{КЧ} =$

$$= (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot 4 = 1,79315.$$

Ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(CrC_x) = C_p^{-1}(Cr) - \frac{x - 0}{K_1[x_1 C_p(C) + C_p(Cr)]} =$$

$$= 0,04246 - \frac{x}{1,79315(0,4 \cdot 8,554 + 23,550)};$$

$$C_p^{-1}(CrC_x) = 0,04246 - 0,02163x. \quad (2)$$

Результаты расчетов по уравнению (2) даны в табл. 1 и на рис. 1.

ОТР-2 ($x = 0,4 \div 0,66667$). КО - Cr₇C₃

В качестве кристаллообразующего выбран хорошо изученный карбид Cr₇C₃. переходу от

структуры Cr₇C₃(ГПУ-8) $k_{ГПУ-8} = \frac{\sqrt{6}}{4}$ к ромби-

Таблица 1

Стандартная теплоемкость карбидов хрома

	Вещество	Структура	C_p^0 , [9-12]	C_p^{-1}	C_p^{-1} , ур. (2, 3)	C_p^0 , расч.
	1	2	3	4	5	6
1	C	ГПУ-4	8,554±0,167			
2	Cr	ОЦК-2 (α-Fe)	23,550±0,126	0,04246±0,00022	0,04246 (2)	23,552
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}	ОЦК-1 ГЦК-4	107,816±0,418 26,954±0,105	0,03710±0,00014	0,03705 (2)	107,955 26,989
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	ГЦК-4	624,253±2,929 27,141±0,128	0,03684±0,00018	0,03682 (2)	624,660 27,159
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}	ГПУ-2	147,695±1,255 29,539±0,251	0,03385±0,00028	0,03381 (2) 0,03386 (3)	147,885 29,577 147,665 29,533
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	ГПУ-8	208,865±0,837 29,838±0,119	0,03351±0,00013	0,03351 (3)	208,901 29,843
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	ромб.-4	98,150±0,209 32,817±0,069	0,03047±0,00006	0,03053 (3)	98,264 32,755
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}				0,03886 (2)	154,398 25,733
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}				0,03525 (2)	85,107 28,369

ческой Cr_3C_2 с $k_{ромб.} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$ (координационное число $k_{КЧ} = 6$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_2 = k_{ГПУ} \cdot k_{ромб.} \cdot k_{КЧ} = \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6 = 2,38649.$$

Для ОТР-2 ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(CrC_x) = \frac{C_p^{-1}(CrC_{0,42857}) - \frac{x - 0,42857}{K_2 [x_2 C_p(C) + C_p(CrC_{0,42857})]};}{C_p^{-1}(CrC_x) = 0,03351 - \frac{x - 0,42857}{2,38649(0,66667 \cdot 8,554 + 24,838)};}$$

$$C_p^{-1}(CrC_x) = 0,03351 - 0,01251x. \quad (3)$$

Результаты расчетов по уравнению (3) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

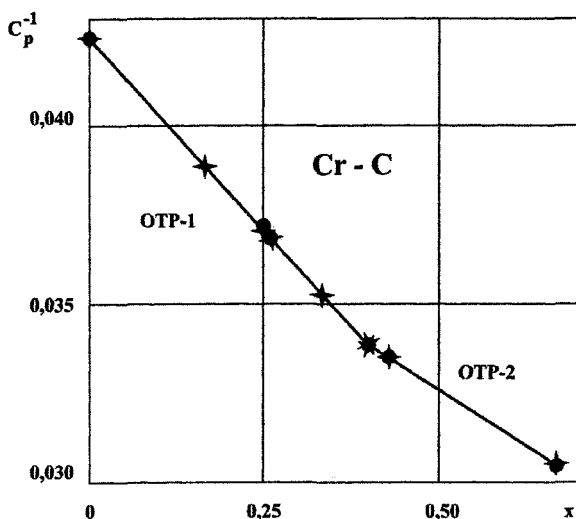


Рис. 1. Зависимость обратной теплоемкости от состава карбидов хрома (● — эксперимент, x — расчет)

Из сравнения расчетных (колонка 6) и справочных (колонка 3) величин C_p^0 карбидов хрома следует их хорошее согласие, не выходящее за пределы доверительных интервалов последних. Расчеты $C_p^0(Cr_3O_2)$ по уравнениям для ОТР-1 и ОТР-2 согласуются между собой $\overline{C_p^0(Cr_3O_2)} = 147,775 \pm 0,110$. Эта средняя расчетная величина больше справочной на 0,080. В табл. 1 (строки 8, 9) даны величины C_p^0 карбидов, о которых имеются упоминания в литературе, но отсутствуют величины теплоемкостей.

ЭНТРОПИЯ

Математическая модель

1. Энтропия вещества складывается из двух независимых величин: ΔS_m (от mass), связанной с массой и ΔS_{in} (от interaction), определяемой межчастичным взаимодействием.

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in}. \quad (4)$$

У частиц в кристаллическом веществе имеет только одна степень свободы поступательного движения (вдоль пути реакции), поэтому

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M, \quad (5)$$

где M — относительная атомная, молекулярная масса; R — универсальная газовая постоянная.

ΔS_{in} определяется из уравнения (4). В зависимости от условий она может иметь положительное или отрицательное значение, ΔS_m — только положительное.

2. Обратная величина ΔS_{in}^{-1} бинарного вещества (ΔS_{in}^{-1}) равна сумме обратных величин ΔS_{in}^{-1} компонентов с учетом состава и кристаллических структур. Бинарным является сложное вещество, если в нем можно выделить структурные составляющие. Все расчеты относятся к одному молю металла, то есть состав выражается как MeA_x , энтропия — в Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Физический смысл величины ΔS_{in}^{-1} — изменение температуры моля вещества при изменении энтропии взаимодействия на единицу [1].

3. В зависимости от кристаллических структур, определяемых составом и изменяющимся атомно-молекулярным взаимодействием, диаграмма ΔS_{in}^{-1} - x делится на области твердых растворов (ОТР). В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (КО) — устойчивое вещество с известной энтропией и структурой. В ОТР-1 кристаллообразующим компонентом всегда является металл.

4. В общем виде расчетное уравнение зависимости ΔS_{in}^{-1} от x выглядит так:

$$\Delta S_{in}^{-1}(MeA_x) = \Delta S_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x(KO)}{K [x_n \Delta S_{in}(A) + \Delta S_{in}(KO)]}, \quad (6)$$

где K — объемная структурная постоянная, количественно характеризующая пространственное расположение взаимодействующих частиц и структурных составляющих. Величина K в каждой ОТР определяется сочетанием структурных компонентов [1, x_n — координата границы рассматриваемой ОТР.

Уравнение (6) можно привести к удобному виду

$$\Delta S_{in}^{-1}(MeA_x) = a \pm bx. \quad (7)$$

Эта модель была проверена на простых и сложных оксидах [4, 13-15]. Результаты расчетов энтропии стехиометрических и нестехиометрических оксидов согласуются со справочными данными в пределах точности экспериментов.

При образовании соединения AB_x из компонентов A и B , находящихся при стандартных условиях в кристаллическом состоянии, между ними возникает конкуренция за место кристаллообразующего компонента. Возможные варианты: A внедряется в B (например, уран в кристаллическую серу) или B в A (сера - в уран). По определению в ОТП-1 кристаллообразующим всегда является металл, поэтому в основном ур. (6) вклад в ΔS_m второго компонента учитывается его долей (x), приходящейся на 1 моль металла. В других ОТП учет аналогичен. В этом заключается принципиальное отличие от соединений типа AB_x , в которых компонент B при стандартных условиях находится в газообразном состоянии. Однако значительный интерес представляет выяснение пригодности модели для расчета энтропии веществ, в которых компонент A является при стандартных условиях кристаллическим, а не газовым. Это явилось одной из причин выбора в качестве объектов изучения карбидов хрома CrC_x .

В табл. 2 (колонки 1-3) приведены исходные справочные сведения о составе, структуре и энтропии карбидов. Все они являются бертоллидами. Из анализа данных колонки 2 следует, что в системе $Cr-C$ должно быть две ОТП: первая включает соединения с кубической структурой, вторая - с более сложной.

ОТП-1 ($x = 0-0,4$). КО - Cr

В этой ОТП по мере внедрения углерода происходит переход от структуры ОЦК (Cr) к структуре ГПУ (Cr_5C_2). Вероятно, это вещество находится на границе между Областиами твердых растворов. Для ОЦК структурная константа

$$k_{ОЦК} = \frac{1}{2}, \text{ для ГПУ } k_{ГПУ} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \text{ Объемная структурная постоянная ОТП-1:}$$

$$K_1 = k_{ОЦК} \cdot k_{ГПУ} \cdot \kappa_{КЧ} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 4 = 1,15470$$

(координационное число $\kappa_{КЧ} = 4$).

Ур. (6) принимает форму:

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = \Delta S_m^{-1}(Cr) - \frac{x-0}{K_1 [x_1 \Delta S_m(C) + \Delta S_m(Cr)]};$$

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = 0,13933 - \frac{x}{1,15470[-4,594 \cdot 0,4 + 7,177]} \quad (8)$$

Решая уравнение (7), например, относительно $\Delta S_m(CrC_{0,26087})$ получим $b = 0,14484$ и уравнение (8) примет вид:

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = 0,13933 - 0,14484x \quad (9)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Расчетные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Таблица 2

Энтропия карбидов хрома

	Вещество	Структура	S , [9, 10, 16]	ΔS_m , ур. (2)	ΔS_m , ур. (1)	ΔS_m^{-1}	ΔS_m^{-1} , ур. (6, 8)	S , расч.
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	C	ГПУ	5,740±0,126	10,334	-4,594			
2	Cr	ОЦК (α-Fe)	23,640±0,209	16,426	7,219	0,13853	0,13933	23,603
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}	ГЦК-4	105,855 26,464	16,659	9,795	0,10209	0,10312	105,426 26,356
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	ГЦК-4	610,027±2,924 26,523	16,669	9,854	0,10148	0,10167	609,891 26,517
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}	ГПУ-4	144,766±1,255 28,953	16,793	12,160	0,08224	0,08230	144,720 28,944
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	ГПУ-8	202,087±1,255 28,870	16,818	12,052	0,08248	0,08297	202,097 28,871
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	ромб.-4	84,935±0,412 28,3117	17,021	11,2907	0,08857	0,08854	84,945 28,315
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}			16,583			0,11519	151,585 25,264
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}			16,734			0,09105	83,151 27,717

ОТР-2 ($x = 0,4 \pm 0,66667$). КО – Cr₇C₃

В этой области переходу от структуры ГПУ

($k_{ГПУ} = \frac{1}{\sqrt{3}}$) к ромбической ($k_{ромб.} = \frac{\sqrt{6}}{2}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_2 = k_{ГПУ} \cdot k_{ромб.} \cdot k_{КЧ} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} \cdot 6 = 4,24264.$$

В качестве КО используем Cr₇C₃ как хорошо изученный. Ур. (6) примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) &= \Delta S_{in}^{-1}(CrC_{0,42857}) + \\ &+ \frac{x - 0,42857}{K_2 [x_2 \Delta S_{in}(C) + \Delta S_{in}(CrC_{0,42857})]}; \\ \Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) &= 0,08297 + \\ &+ \frac{x - 0,42857}{4,24264 [-4,594 \cdot 0,66667 + 7,177]}. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя данные по Cr₃C₂, получим $b = 0,02338$. Уравнение (10) преобразуется:

$$\Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) = 0,07295 - 0,02338x. \quad (11)$$

Вычисленные значения ΔS_{in}^{-1} и S помещены в табл. 2 и на рис. 2. Согласие расчетов и экспериментов хорошее.

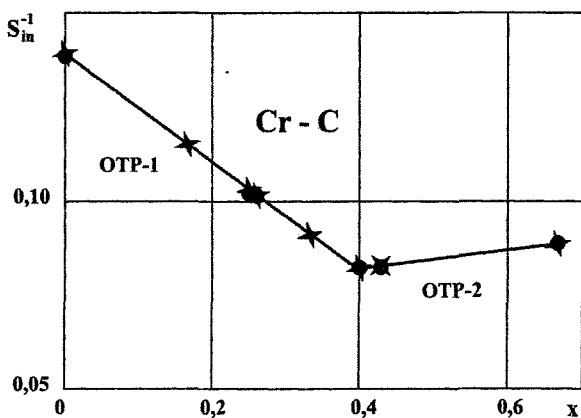


Рис. 2. Зависимость обратной энтропии взаимодействия карбидов хрома (CrC_x) от состава (• – эксперимент, x – расчет)

Совместное решение уравнений (9) и (11) дает $x = 0,395$, что практически совпадает с $x = 0,4$ (различие 1,25%). Этому соответствует $S(Cr_3C_2) = 144,810$, отличающееся от рассчитанного по ур. (11) на 0,090.

Полученные результаты подтверждают возможность использования разработанной модели для расчетов энтропии бинарных соединений, в частности, карбидов.

Выводы

1. Разработаны математические модели расчетов стандартной теплоемкости и энтропии бинарных кристаллических соединений металлов, содержащих компоненты, являющиеся кристаллическими в стандартных условиях.

2. Адекватность модели справочным данным подтверждена расчетами теплоемкости и энтропии карбидов хрома.

3. Математические уравнения модели позволяют рассчитать C_p^0 и S^0 карбидов хрома произвольного состава, что особенно важно для соединений с малым содержанием углерода.

4. Модель обладает предсказательностью.

5. Обоснована возможность использования модели для расчета C_p^0 и S^0 бинарных кристаллических соединений типа MeA_x , где A – B, Si, P, S, Ge, As, Sb, Bi, существующих при стандартных условиях в кристаллическом состоянии, что особенно важно для теории и практики легирования низкоуглеродистых сталей и сплавов.

Литература

1. Рябухин А.Г., Олейников М.А. Теплоемкость кристаллических оксидов. Монография. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.
2. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Сравнительный анализ приближенных методов расчета абсолютной энтропии на примере оксидов d-элементов IV периода // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 41-45.
3. Рябухин А.Г. Стандартные теплоемкости оксидов дальтонилов и бертоллидов s- и p-элементов // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 3(24). – С. 49-52.
4. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6(46). – С. 179-186.
5. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады марганца (Mn, Tc и Re) // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 2(23). – С. 75-78.
6. Григорьева В.В., Клименко В.Н. Свойства карбидов хрома и металлокерамических сплавов на их основе. Исследования жаропрочных сплавов. – Т. IV. – М: Изд. АН СССР, 1959. – С. 79-82.
7. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
8. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(11). – С. 38-42.
9. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. I Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ, 1967-1977.
10. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов,

карбидов и нитридов. / Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1965. - 240 с.

11. Матюшенко И.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. - М.: Металлургия, 1969. - 303 с.

12. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / Пер. с япон. - М.: Металлургия, 1969. - 190 с.

13. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30). - С. 36-40.

14. Рябухин А.Г. Расчет энтропии кристаллических оксидов титана // Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия» (в печати).

15. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия взаимо-

действия и магнитная восприимчивость катионов в соединениях типа MeO // Высокие технологии, фундаментальные исследования, образование. Т. 5: Сборник трудов Второй Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 7-9 февраля 2006 г. С.-Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко, В.Ф. Самохина. - СПб.: Изд-во Политехи, ун-та, 2006. - С. 285-287.

16. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. / Под ред. проф. К.В. Астахова. - М.: Изд-во иностр. лит., 1954. - 400 с.