

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИЦИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

Наряду с алюмотермическим способом производства металлического хрома в настоящее время широко используется метод силикотермии, что позволяет в ряде случаев получить металл необходимого качества, но с меньшими затратами на производство, главным образом благодаря снижению стоимости восстановителя. В ходе процесса восстановления оксида хрома свободным кремнием при высокой температуре в качестве промежуточных продуктов образуется смесь силицидов хрома различного состава.

Диаграмма состояния системы хром-кремний [1] носит весьма условный характер. Найдено, что основное количество силицидов образуется при температурах выше 873 К [2]. В системе обнаружены следующие кристаллические силициды хрома: Cr₃Si (15,9 % (мас.) Si), CrSi (64,93 % (мас.) Si) и CrSi₂ (48,07 % (мас.) Si). По данным [1, 3, 4] возможно существование Cr₂Si и Cr₅Si₃. Большинство соединений принято считать фазами переменного состава с широкими областями гомогенности. Выбор рациональных условий проведения процесса силикотермического восстановления затруднен отсутствием достоверной информации о термодинамических параметрах силицидов хрома и их температурных зависимостях.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ

Поле диаграммы «свойство - состав» разбивается на области твердых растворов (ОТР), включающие в себя соединения одинакового (или близкого) типа кристаллической структуры.

В каждой области выделяется кристаллообразующий (КО) компонент. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является сам металл. В последующих областях твердых растворов (ОТР-2, ОТР-3 и т.д.) за КО принимается устойчивое стехиометрическое соединение с известной структурой и свойствами.

Постепенное изменение состава внутри каждой ОТР приводит к преобразованию пространственного расположения частиц. Количественно этот переход от одной кристаллической формации к другой отражается объемной структурной постоянной K_n , являющейся характерной величиной для каждой конкретной области. Для определения K_n используются структурные константы κ [5] кристаллических решеток граничных соединений.

В модели расчета молярной энтропии принимается, что абсолютная энтропия сложного вещества определяется суммой двух величин: ΔS_m (от *mass*), связанной с массой и ΔS_{in} (от *interaction*), определяемой межчастичным взаимодействием:

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in}. \quad (1)$$

Здесь массовая составляющая $\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M$, где R - универсальная газовая постоянная; M - относительная атомная (молекулярная) масса, отнесенная к одному молю металла. ΔS_{in} рассчитывается как разность известных величин S и ΔS_m .

В пределах одной ОТР зависимости обратной теплоемкости и обратной энтропии взаимодействия являются линейными функциями состава x . Расчеты молярных теплоемкости и энтропии взаимодействия для соединения любого состава (если компонент А при стандартных условиях — кристаллическое вещество) проводится по уравнениям вида:

$$C_p^{-1}(\text{MeA}_x) = C_p^{-1}(\text{КО}) \pm \frac{x - x_{\text{КО}}}{K_n [x_n C_p(\text{А}) + C_p(\text{КО})]}, \quad (2)$$

$$\Delta S_{in}^{-1}(\text{MeA}_x) = \Delta S_{in}^{-1}(\text{КО}) \pm \frac{x - x_{\text{КО}}}{K_n [x_n \Delta S_{in}(\text{А}) + \Delta S_{in}(\text{КО})]}, \quad (3)$$

где $x_{\text{КО}}$ и x - мольная доля компонента А в КО и в рассматриваемом соединении соответственно; x_n - координата внешней границы рассматриваемой ОТР.

Расчеты молярных теплоемкости и энтропии силицидов хрома произвольного состава проведены для стандартных условий [6, 7]. Однако несомненный практический интерес представляет определение термодинамических характеристик для температур, отличных от 298 К.

При определении температурных зависимостей теплоемкостей и энтропии бинарных соединений произвольного состава принято, что в области устойчивости кристаллообразующего компонента (отсутствие в данном температурном интервале полиморфизма) структурная постоянная K_n не зависит от температуры.

Таким образом, теплоемкость соединения MeA_x определяется температурными зависимостями теплоемкостей металла, кристаллообразующего вещества и компонента А. Расчеты проводятся с использованием базовых ур. (2) и (3) с использованием приведенных в литературе зависимостей [8,9]:

$$C_p(\text{Cr}) = 25,357 + 9,881 \cdot 10^{-3} T - 3,684 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4)$$

$$C_p(\text{Si}) = 23,90 + 4,26 \cdot 10^{-3} T - 4,44 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

$$C_p(\text{CrSi}) = 48,506 + 17,151 \cdot 10^{-3} T - 7,581 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (6)$$

$$C_p(\text{Cr}_3\text{Si}) = 96,737 + 36,693 \cdot 10^{-3} T - 16,873 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (7)$$

$$C_p(\text{Cr}_3\text{Si}_3) = 201,090 + 78,446 \cdot 10^{-3}T - 35,471 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (8)$$

$$C_p(\text{CrSi}_2) = 67,020 + 26,362 \cdot 10^{-3}T - 9,896 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (9)$$

Анализ кристаллических структур силицидов хрома при температуре 298 К показывает, что диаграмма $C_p^{-1} - x$ должна состоять из двух ОТП.

ОТП-1: Cr-Cr₄Si₃ (x = 0÷0,75). KO-Cr

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x}{K_1 [0,6 \cdot C_p(\text{Si}) + C_p(\text{Cr})]},$$

$$(K_1 = 1,09808 [7]). \quad (10)$$

В пределах первой области твердых растворов структурная постоянная K_1 остается неизменной и теплоемкость MeSi_x определяется температурными зависимостями теплоемкостей металла и второго компонента - кремния.

ОТП-2: Cr₄Si₃-CrSi₂ (x = 0,75÷2,0). KO-CrSi

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{CrSi}) - \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_2 [2,0 \cdot C_p(\text{Si}) + C_p(\text{CrSi})]},$$

$$(K_2 = 1,81066 [7]). \quad (11)$$

Во второй области твердых растворов $C_p(\text{MeSi}_x)$ определяется температурной зависимостью кремния и кристаллообразующего соединения - силицида CrSi

Молярная теплоемкость C_p силицидов хрома при различных температурах

Таблица 1

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cr	23,550±0,126	27,007	30,262	32,686	34,870	36,958
2	Si	20,042±0,042	22,829	25,223	26,614	27,716	28,704
3	Cr ₃ Si	87,446±1,464	100,869	114,066	123,455	131,743	139,597
	CrSi _{0,33333}	88,426	101,442	113,837	123,203	131,656	139,816
4	Cr ₂ Si						
	CrSi _{0,5}	67,431	77,384	86,919	94,206	100,806	107,210
5	Cr ₅ Si ₃	184,389±0,920	210,209	238,215	258,214	275,899	292,672
	CrSi _{0,6}	184,502	211,793	238,050	258,291	276,671	294,568
6	Cr ₄ Si ₃						
	CrSi _{0,75}	168,138	188,813	211,333	227,434	241,582	255,021
7	CrSi	45,104±0,837	50,628	56,691	61,042	64,899	68,561
		45,106	50,633	56,689	61,050	64,893	68,540
8	Cr ₃ Si ₄						
	CrSi _{1,33333}	149,925	168,193	188,403	203,114	216,138	228,484
9	Cr ₂ Si ₃						
	CrSi _{1,5}	105,652	118,483	132,758	143,215	152,497	161,290
10	CrSi ₂	63,597±0,335	71,380	80,088	86,563	92,392	97,967
		63,735	71,378	80,064	86,580	92,421	97,943

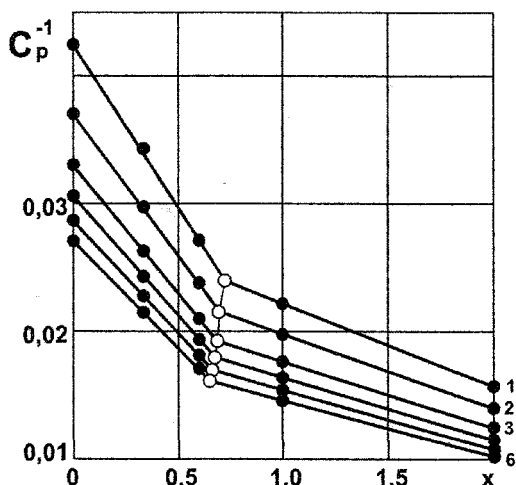


Рис. 1. Изотермы зависимости обратной теплоемкости силицидов хрома (CrSi_x) от состава (• - эксперимент, — - расчет): 1 - 298 К, 2 - 400 К, 3 - 600 К, 4 - 800 К, 5 - 1000 К, 6 - 1200 К

Результаты расчета теплоемкости C_p компонентов и силицидов хрома при различных температурах по ур. (10) и (11) с учетом ур. (6)-(9) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

В верхних строках табл. 1 приведены значения, рассчитанные по аналитическим зависимостям $C_p = f(T)$, приведенных в справочной литературе; в нижних - рассчитанные по изложенной методике. Результаты расчета молярных теплоемкостей малоизученных силицидов хрома при различных температурах могут быть представлены в форме традиционных полиномов:

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}) = 73,320 + 28,831 \cdot 10^{-3}T - 12,690 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (12)$$

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}_3) = 112,596 + 41,594 \cdot 10^{-3}T - 17,181 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (13)$$

Совместное решение уравнений модели для сопряженных областей позволяет аналитически определить координату границы (состав) между областями твердых растворов (табл. 2).

Таблица 2
Теплоемкости силицидов хрома, отвечающих границам раздела ОТП,
при различных температурах

Величина	Т, К					
	298	400	600	800	1000	1200
x_{1-2}	0,72228	0,69393	0,68746	0,67531	0,66310	0,65084
$C_p(\text{CrSi}_{x-2})$	41,719	46,497	51,949	55,716	58,975	62,037

При повышении температуры граница раздела областей смещается к соединениям с меньшим содержанием кремния. Температурная зависимость молярной теплоемкости силицидов хрома, составы которых отвечают границе раздела первой и второй областей твердых растворов имеет вид:

$$C_p(\text{CrSi}_{x-2}) = 45,093 + 14,555 \cdot 10^{-3} T - 6,889 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (14)$$

При расчете стандартной энтропии силицидов хрома на диаграмме S_m^{-1} - x выделено три области твердых растворов [7].

ОТП-1: Cr - Cr₃Si (x = 0÷0,33333). KO - Cr

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x}{K_1 [0,33333 \cdot \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{Cr})]}, \quad (K_1 = 0,52269 [7]). \quad (15)$$

ОТП-2: Cr₃Si - CrSi (x = 0,33333÷1,0). KO - Cr₃Si

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_{0,33333}) - \frac{x - 0,33333}{K_2 [1,0 \cdot \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{CrSi}_{0,33333})]}, \quad (K_2 = 1,12500 [7]). \quad (16)$$

ОТП-3: CrSi - CrSi₂ (x = 1,0÷2,0). KO - CrSi

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}) - \frac{x - 1,0}{K_3 [2,0 \cdot \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{CrSi})]},$$

$$(K_3 = 2,76074 [7]). \quad (17)$$

В пределах первой области твердых растворов $S_m(\text{CrSi}_x)$ определяется температурными зависимостями S_m основного компонента - хрома и кремния. Расчеты проводятся с использованием уравнения (15). В последующих областях $S_m(\text{CrSi}_x)$ также будет определяться температурной зависимостью S_m кремния и силицида, выбранного в качестве кристаллообразующего. Во второй ОТП для расчета используется ур. (16), в третьей - ур. (17).

В табл. 3 и на рис. 2 приведены результаты расчета энтропии S силицидов хрома при различных температурах по ур. (15)-(17) с учетом ур. (4)-(9). В верхних строках таблицы приведены значения, рассчитанные по литературным аналитическим зависимостям $C_p = f(T)$, в нижних - рассчитанные по излагаемой методике. Для малоизученных карбидов хрома воспользуемся полученными ранее полиномами температурной зависимости молярной теплоемкости (ур. (12)-(13)) и уравнением Кирхгоффа. Результаты расчетов также приведены в верхних строках табл. 3 в круглых скобках.

Совместное решение ур. (15) и (16), (16) и (17) позволяет определить границы между ОТП. В табл. 4 приведены координаты границ раздела областей твердых растворов при различных температурах и величина энтропии взаимодействия, отвечающая данному составу.

Таблица 3

Молярные энтропии силицидов хрома при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr	23,604±0,209	30,859	42,071	50,831	58,139	64,499
2	Si	18,859±0,034	26,219	36,685	44,386	50,559	55,761
3	Cr ₃ Si	95,814±1,464	123,806	167,439	201,582	230,032	254,750
	CrSi _{0,33333}	95,902±0,089	123,806	167,441	201,567	230,020	254,732
4	Cr ₂ Si		(89,526)	(122,818)	(148,905)	(170,676)	(189,616)
	CrSi _{0,5}	68,181	88,388	120,201	145,094	165,902	184,094
5	Cr ₅ Si ₃	177,402±3,138	235,712	326,778	398,163	457,726	509,537
	CrSi _{0,6}	178,056	231,190	315,341	381,565	438,883	485,106
6	CrSi	45,020±0,837	59,149	80,930	97,854	111,895	124,053
		44,932±0,085	59,154	80,917	97,839	111,854	124,041
7	Cr ₂ Si ₃		(132,603)	(183,593)	(223,260)	(256,220)	(284,805)
	CrSi _{1,5}	99,520	130,080	177,842	215,248	246,228	269,94
8	CrSi ₂	55,647±1,046	75,585	106,314	130,266	150,215	167,555
		55,870	72,353	98,773	119,671	136,980	148,006

Таблица 4

Энтропия взаимодействия и состав силицидов хрома, отвечающих границам раздела ОТР при различных температурах

Величина	Т, К					
	298	400	600	800	1000	1200
x_{1-2}	0,33176	0,25095	0,19345	0,16996	0,15625	0,14732
$S_m(\text{CrSi}_{x_{1-2}})$	14,808	23,036	35,893	45,924	54,266	61,513
x_{2-3}	1,00686	1,03930	1,02304	1,00829	0,99433	0,98445
$S_m(\text{CrSi}_{x_{2-3}})$	26,844	41,300	63,000	79,818	93,525	105,530

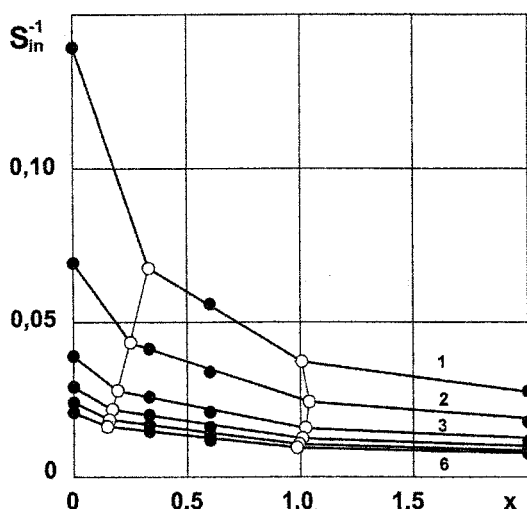


Рис. 2. Изотермы зависимостей обратной энтропии взаимодействия силицидов хрома от состава: 1 – 298, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800, 5 – 1000, 6 – 1200 К (• – эксперимент, – – расчет)

Как следует из данных табл. 4 и рис. 2 содержание кремния в соединениях, отвечающих границе между ОТР-1 и ОТР-2, при возрастании температуры до 1200 К уменьшается более чем в 2 раза. Граница между 2 и 3 ОТР до температуры приблизительно 400 К вначале незначительно обогащается кремнием (x_{2-3} меняется от 1,00686 до

1,03930), затем смещается к силицидам с меньшим содержанием растворенного компонента и при температуре 1200 К составляет 0,98445. Количество областей при повышении температуры не изменяется.

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпии образования силицидов хрома при различных температурах рассчитывались по ур. Кирхгоффа с использованием ур. (6)-(9), (12), (13). При расчетах были использованы величины $\Delta_f H_{298}^0$ [7]. Результаты расчетов $\Delta_f H_T^0$ приведены в табл. 5.

Расчет $\Delta_f G$ проводился по уравнению Гиббса:

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_T^0 - T \Delta_f S_T^0.$$

Для определения энтропии образования вещества использовали свойства Р-потенциала [10], что позволило согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ соединений:

$$P = \Delta_f S_T^0 - S_T^0,$$

$$P(\text{Me}_y \text{A}_z) = y P(\text{Me}) + z P(\text{A}) = \\ = -y S(\text{Me}) - z S(\text{A}).$$

Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Таблица 5

Энтальпии образования силицидов хрома произвольного состава при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr_3Si	-138,072±6,276 -136,824	-127,094	-105,484	-81,702	-56,172	-29,034
2	Cr_2Si	-115,082	-107,663	-91,173	-73,002	-53,465	-32,670
3	Cr_5Si_3	-326,352±6,092 -326,470	-306,202	-261,095	-211,372	-157,921	-101,036
4	CrSi	-71,128±6,27 -67,271	-62,362	-51,577	-39,791	-27,192	-13,844
5	Cr_2Si_3	-131,770	-120,275	-95,028	-67,401	-37,825	-6,441
6	CrSi_2	-59,831±4,184 -60,212	-53,284	-38,069	-21,386	-3,485	+15,554

Таблица 6

Энергии Гиббса образования силицидов хрома произвольного состава
при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr ₃ Si	-137,134 -138,707	-128,587	-106,838	-83,099	-57,675	-30,665
2	Cr ₂ Si	-115,712	-107,797	-90,986	-72,718	-53,186	-32,472
3	Cr ₅ Si ₃	-328,662 -327,500	-305,677	-259,584	-209,659	-156,881	-99,644
4	CrSi	-71,889 -67,981	-62,981	-52,221	-40,572	-28,132	-14,971
5	Cr ₂ Si ₃	-130,499	-117,207	-90,154	-61,569	-31,350	+1,409
6	CrSi ₂	-58,734 -58,587	-50,023	-33,102	-15,446	+3,154	+23,902

Выводы

1. Разработаны математические модели расчета температурной зависимости молярных теплоемкости и энтропии для бинарных соединений металлов. Корректность разработанных математических моделей расчета подтверждена согласием с имеющимися справочными данными по кристаллическим силицидам хрома.

2. Математической обработкой результатов расчетов теплоемкостей при различных температурах получены полином $C_p = f(T)$ для малоизученных силицидов хрома.

3. Опираясь на результаты расчетов S_T^0 , определенные ранее величины $\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_f G_{298}^0$, а также известные теоретические зависимости, рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса образования силицидов хрома для различных температур.

Литература

1. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1, 2 — 1188 с.

2. Кремний и его сплавы/ В.М. Денисов, С.А. Истомин, О.И. Подкопаев и др. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. ~467 с.

3. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1985. - 344 с.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 2./Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с.

5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. — М.: МИЛ, 1962. - Кн. 1, 2. - 1148 с.

6. Груба О.Н., Рябухин А.Г. Расчет стандартной теплоемкости нестехиометрических силицидов хрома// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара/ Под общей ред. Б.С. Воронцова. - Курган: Изд-во Курганского ун-та, 2006. -С. 72-74.

7. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Термические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2006-Вып. 7. -№ 10(65). - С. 19-26.

8. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо СИ. Металлургия хрома. — М.: Металлургия, 1965. - 183 с.

9. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ УД. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцов и др.; Под общ. ред. д.т.н. А.П. Зефирова. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.

10. Рябухин А.Г. Р-потенциал// Изв. ЧНЦУрО РАН. - 1999. -Вып. 3. - С. 23-25.