

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

В работе проиллюстрирована возможность применения разработанной математической модели для расчета энтальпии образования кристаллических бинарных соединений произвольного состава на примере силицидов d-элементов IV периода.

С начала прошлого века предпринимались многочисленные попытки связать те или иные свойства веществ с зарядами ядер атомов. Были получены эмпирические уравнения для решения различных частных задач. Обычно в уравнение вводится «эффективный» заряд ядра - порядковый номер элемента с переменной, как правило, не обоснованной, произвольной поправкой. При этом не учитываются взаимодействия частиц.

В работах [1, 2] предложена модель расчета стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (кДж-моль<sup>-1</sup>) в зависимости от суммарного заряда ядра. Однако и в этой модели не учитываются взаимодействия между частицами и используются подгоночные коэффициенты, как при любом компьютерном моделировании. Из этой модели в качестве функции взята «удельная энтальпия»  $h$  - отношение энтальпии образования к общему заряду ядер.

$$h = \frac{-\Delta_f H_{298}^\circ}{\Sigma z}, \quad (1)$$

где  $\Sigma z$  - сумма зарядов ядер с учетом состава соединения.

По определению  $h$  - эффективная величина, так как принимается, что на каждый ядерный заряд приходится одинаковая доля энтальпии. Однако принято, что ядра пространственно разделены.

В основе разработанной математической модели расчета стандартной энтальпии образования лежат оправдавшие себя расчеты молярной теплоемкости  $C_p^\circ$  [3, 4] и стандартной энтропии  $S_{298}^\circ$  [5] бинарных кристаллических соединений. Разработанные математические модели расчета теплоемкости, энтропии адекватно описывают имеющиеся экспериментальные данные, приведенные в справочной литературе.

Это дало возможность использовать аналогичный прием разделения диаграммы «свойство-состав» на области твердых растворов (ОТР) и выделения в них кристаллообразующего (КО) и для рассмотрения зависимости стандартной энтальпии образования сложных веществ от состава.

Все поле «свойство-состав» разбивается на  $n$  областей квазиравновесных твердых растворов, в каждой из которых выделяются центральные кристаллообразующие компоненты. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является металл. В других ОТР в качестве КО может быть принят любое устойчивое соединение, для которого известны структура, состав, энтальпия образования, т.е.  $h$ . Однако решающая роль принадлежит начальной и конечной кристаллическим структурам (в пределах ОТР).

Зависимость  $h$  от состава в пределах  $n$ -ой области можно отобразить линейным уравнением:

$$h_n = a_n + K_n x, \quad (2)$$

где  $K_n$  - структурный коэффициент, определяемый комбинацией линейных структурных характеристик расположения частиц  $\kappa$  и координационного числа ( $\kappa_{kv}$ ). Свободный член  $a_n$ , определяется для каждой ОТР экстраполяцией зависимости  $h - x$  на  $x = 0$ , либо аналитически.

Для любой системы зависимость  $h - x$  начинается с нуля (первая ОТР), так как  $\Delta_f H_{Me,x,298}^\circ = 0$  - по определению. Так как для каждой ОТР  $K_n$  имеет свое численное значение, определяемое сочетанием линейных характеристик  $\kappa$  для веществ на границах ОТР [6], то коор-

динаты самих границ аналитически определяются совместным решением уравнений (2) для сопряженных областей.

В качестве объектов рассмотрения выбраны важные с теоретической и практической сторон силициды 3d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

### Система Ti-Si

Из данных табл. 1 следует, что в системе титан - кремний можно выделить три области твердых растворов в соответствии с изменениями кристаллических структур: Ti – Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> – TiSi и TiSi – TiSi<sub>2</sub>.

Стандартная энтальпия образования силицидов титана TiSi<sub>x</sub>

Таблица 1

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , [9–11]	z(TiSi <sub>x</sub> )	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (3–5)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , ур. (1)
1	Ti <sub>6</sub> Si TiSi <sub>0,167</sub>	тетр. (куб.)		24,33333		1,12500	164,250 27,375
2	Ti <sub>3</sub> Si TiSi <sub>0,333</sub>			26,66667		2,25000	180,000 60,000
3	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> TiSi <sub>0,6</sub>	ГПУ-2 (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	616 123,2	30,4	4,05263	4,05000	615,600 123,120
4	Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> TiSi <sub>0,8</sub>			33,2		4,30313	714,320 142,864
5	TiSi	ромб.-4 (MnP)	164	36	4,55556	4,55625	164,025
6	Ti <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> TiSi <sub>1,5</sub>			43		4,08484	351,296 175,648
7	TiSi <sub>2</sub>	ГПУ-3 (CrSi <sub>2</sub> )	180	50	3,60000	3,62426	181,213

ОТР-1: Ti – Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (x = 0÷0,6). Кристаллообразующим компонентом в этой области является титан (ОЦК-2, α-Fe). Переходу к Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (ГПУ-2, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) соответствует структурный коэффициент  $K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2} \cdot 6 = 6,750$ . Расчетное уравнение (2) окончательно приобретает следующий вид:

$$h_1(\text{TiSi}_x) = 6,75x. \quad (3)$$

ОТР-2: Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> – TiSi (x = 0,6÷1,0). За кристаллообразующее соединение выбран силицид Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, для которого по уравнению (3) получаем значение  $h = 4,050$ . Переходу от Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (ГПУ) к TiSi (ромб.) отвечает коэффициент  $K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{8}\right)^2 \cdot 6 = 1,265625$ . Свободный член определяется как

$$a_2 = h(\text{Ti}_5\text{Si}_3) - K_2x(\text{Ti}_5\text{Si}_3) = 4,05 - 1,265625 \cdot 0,6 = 4,05 - 0,759375 = 3,290625.$$

Уравнение (2) для второй области в итоге принимает вид:

$$h_2(\text{TiSi}_x) = 3,290625 + 1,265625x. \quad (4)$$

ОТР-3: TiSi – TiSi<sub>2</sub> (x = 0,1÷2,0). В качестве КО соединения для третьей области выбран силицид TiSi ( $h = 4,55625$ ). При переходе от TiSi (ромб.) к TiSi<sub>2</sub> (ГПУ-3) структурный коэффициент определяется следующим образом  $K_3 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{кч}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{3(\sqrt{2}-1)}{2} \cdot 4 = 0,9320$ . Численное значение свободного члена определяется аналитически  $a_3 = h(\text{TiSi}) - K_3x(\text{TiSi}) = 4,55625 - 10,932 \cdot 1 = 5,48825$ .

Уравнение (2) можно для ОТР-3 представить таким образом:

$$h_3(\text{TiSi}_x) = 5,48825 - 0,932x. \quad (5)$$

Результаты расчетов по уравнениям (3)–(5) приведены в табл. 1 и на рис. 1. Зависимость  $h(\text{TiSi}_x) - x$  аналогична по форме («журавлик») взаимосвязи  $h(\text{CrO}_x) - x$  [7].

Рассмотрение последующих систем приводится конспективно (по типу системы Ti – Si).

**Система V–Si**

ОТР-1: V – V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (x = 0÷0,6).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = 1 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 6 = 4,242264.$$

$$h_1(\text{VSi}_x) = 4,24264 x. \tag{6}$$

ОТР-2: V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> – VSi (x = 0,6÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{Куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{6}}{6} \cdot 4 = 1,15470.$$

$$h_2(\text{VSi}_x) = 1,85276 - 1,1547 x. \tag{7}$$

ОТР-3: VSi – VSi<sub>2</sub> (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{Куб.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{3} - 1) \cdot 4 = 1,46410.$$

$$h_3(\text{VSi}_x) = 4,47156 - 1,4641 x. \tag{8}$$

Результаты расчетов по уравнениям (6)–(8) приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Стандартная энтальпия образования силицидов ванадия VSi<sub>x</sub>

Таблица 2

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , [9–11]	$z(\text{VSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (6–8)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	V <sub>3</sub> Si VSi <sub>0,333</sub>	куб.-2 (CrSi <sub>3</sub> )	117,152 39,051	27,66667	1,40964	1,41423	117,381 39,127
2	V <sub>2</sub> Si VSi <sub>0,5</sub>	ромб. (ГПУ)	128,449 64,225	30	2,14082	2,12132	127,279 63,640
3	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> VSi <sub>0,6</sub>	ГПУ-2 (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	401,664 80,333	31,4	2,55838	2,54558	399,657 79,931
4	VSi	куб.-4 (FeSi)	110,876	37	2,99665	3,00746	111,276
5	V <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> VSi <sub>1,5</sub>		200,832 100,416	44	2,28218	2,27641	200,324 100,162
6	VSi <sub>2</sub>	ГПУ (тетр.) (MnSi <sub>2</sub> )	78,450	51	1,53824	1,54336	78,711

**Система Cr–Si**

ОТР-1: Cr – Cr<sub>3</sub>Si (x = 0÷0,333).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{Куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot 6 = 4,77297.$$

$$h_1(\text{CrSi}_x) = 4,77297 x. \tag{9}$$

ОТР-2: Cr<sub>3</sub>Si – Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (x = 0,333÷0,6).

$$K_2 = k_{\text{Куб.}} \cdot k_{\text{тетр.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,59099.$$

$$h_2(\text{CrSi}_x) = 1,06066 + 1,59099 x. \tag{10}$$

ОТР-3: Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> – CrSi<sub>2</sub> (x = 0,6÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{тетр.}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 4 = 0,61237.$$

$$h_3(\text{CrSi}_x) = 2,38267 - 0,61237x. \quad (\text{II})$$

Результаты расчетов по уравнениям (9)–(11) приведены в табл. 3 и на рис. 3.

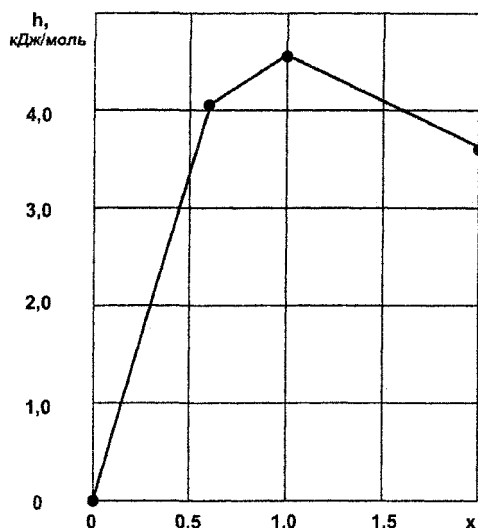


Рис. 1. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов титана  
● – эксперимент; — – расчет

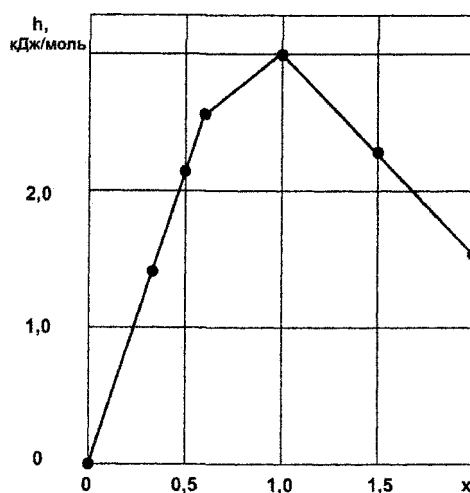


Рис. 2. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов ванадия  
● – эксперимент; — – расчет

Стандартная энтальпия образования силицидов хрома  $\text{CrSi}_x$

Таблица 3

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , [9–11]	$z(\text{CrSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (9–11)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , ур. (1)
	1						
1	$\text{Cr}_3\text{Si}$ $\text{CrSi}_{0,333}$	куб.-2 ( $\text{CrSi}_3$ )	$138,072 \pm 6,276$ 46,024				136,824 45,608
2	$\text{Cr}_2\text{Si}$ $\text{CrSi}_{0,5}$	куб.-4 ( $\text{CaF}_2$ )		31		1,85616	115,082 57,541
3	$\text{Cr}_5\text{Si}_3$ $\text{CrSi}_{0,6}$	тетр.(ГПУ-4) ( $\text{W}_5\text{Si}_3$ )	$326,352 \pm 6,092$ 65,270	32,4	2,01451	2,01525	326,470 65,294
4	$\text{Cr}_4\text{Si}_3$ $\text{CrSi}_{0,75}$	куб.-4 ( $\text{Th}_3\text{P}_4$ )		34,5		1,92339	265,428 66,357
5	$\text{CrSi}$	куб.-4 ( $\text{FeSi}$ )	$71,128 \pm 6,276$	38	1,87179	1,77030	67,271
6	$\text{Cr}_3\text{Si}_4$ $\text{CrSi}_{1,333}$	куб.-8 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )		42,66667		1,56618	200,472 66,824
7	$\text{Cr}_2\text{Si}_3$ $\text{CrSi}_{1,5}$	ГПУ-2 ( $\text{NiAs}$ )		45		1,46412	131,770 65,885
8	$\text{CrSi}_2$	ГПУ-3 ( $\text{CrSi}_2$ )	$59,831 \pm 4,184$	52	1,15060	1,15793	60,212

### Система Mn–Si

ОТР-1:  $\text{Mn} - \text{Mn}_3\text{Si} (\text{Mn}_5\text{Si}_2) \quad x = 0 \div 0,333 (0,4).$

$$K_1 = k_{\text{куб}1} \cdot k_{\text{куб}2} \cdot k_{\text{куб}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot \frac{3}{2} \cdot 6 = 3,72792.$$

$$h_1(\text{MnSi}_x) = 3,72792x. \quad (\text{12})$$

ОТР-2:  $\text{Mn}_3\text{Si} - \text{MnSi} \quad x = 0,333(0,4) \div 1,0.$

$$K_2 = k_{куб2} \cdot k_{куб} \cdot k_{кч} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{4}{9}\right) \cdot 4 = 0,88889.$$

$$h_2(\text{MnSi}_x) = 1,10269 + 0,88889x. \quad (13)$$

ОТР-3:  $\text{MnSi} - \text{MnSi}_2 \quad x = 1,0 \div 2,0.$

$$K_3 = k_{куб} \cdot k_{тетр} \cdot k_{кч} = 2(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot 4 = 0,39848.$$

$$h_3(\text{MnSi}_x) = 2,39006 - 0,39848x. \quad (14)$$

Результаты расчетов по уравнениям (12)–(14) приведены в табл. 4 и на рис. 4.

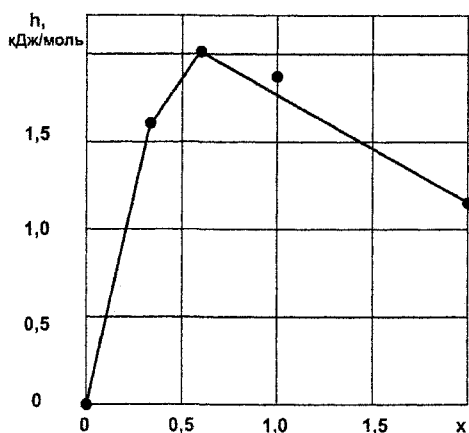


Рис. 3. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов хрома  
● – эксперимент; — – расчет

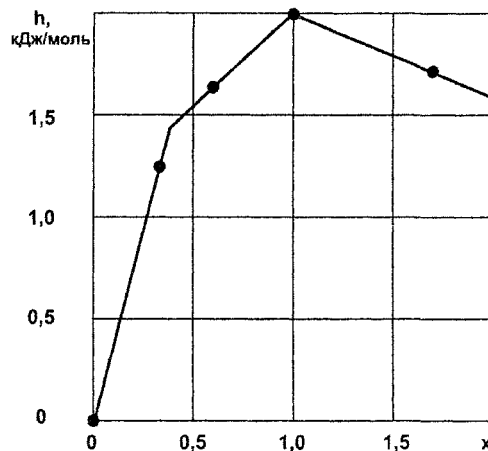


Рис. 4. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов марганца  
● – эксперимент; — – расчет

Таблица 4

Стандартная энтальпия образования силицидов марганца  $\text{MnSi}_x$

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , [9–11]	$z(\text{MnSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (12–14)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , ур. (1)
1	$\text{Mn}_6\text{Si}$ $\text{MnSi}_{0,167}$			27,33333		0,61232	101,896 16,983
2	$\text{Mn}_3\text{Si}$ $\text{MnSi}_{0,333}$	куб.-2 ( $\text{CrSi}_3$ )	$110,876 \pm 6,276$ $36,959$	29,66667	1,24580	1,24264	110,595 36,865
3	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$ $\text{MnSi}_{0,6}$	ГПУ-2 ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ )	$273,215 \pm 8,368$ $54,643$	33,4	1,63602	1,63602	273,215 53,643
4	$\text{MnSi}$	куб.-4 ( $\text{FeSi}$ )	$77,822 \pm 8,368$	39	1,99544	1,99158	77,672
5	$\text{MnSi}_{1,7}$	тетр.-16 ( $\text{MnSi}_2$ )	$83,680 \pm 8,368$	48,8	1,71475	1,71265	83,577
6	$\text{MnSi}_2$	тетр.-16 ( $\text{MnSi}_2$ )		53		1,59310	84,434
7	$\text{Mn}_2\text{Si}_3$ $\text{MnSi}_{1,5}$			46		1,79234	164,896 82,448
8	$\text{Mn}_3\text{Si}_2$ $\text{MnSi}_{0,667}$			34		1,69528	172,920 57,640
9	$\text{Mn}_2\text{Si}$ $\text{MnSi}_{0,5}$			32		1,54713	99,016 49,508

## Система Fe–Si

ОТР-1: Fe – Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (x = 0÷0,6).

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 4 = 3,07920.$$

$$h_1(\text{FeSi}_x) = 3,0792x. \quad (15)$$

ОТР-2: Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> – FeSi (x = 0,6÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot 4 = 1,333333.$$

$$h_2(\text{FeSi}_x) = 0,58196 + 1,333333x. \quad (16)$$

ОТР-3: FeSi – FeSi<sub>2,5</sub> (x = 1,0÷2,5).

$$K_3 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{тетр.}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{6} \cdot 4 = 0,54433.$$

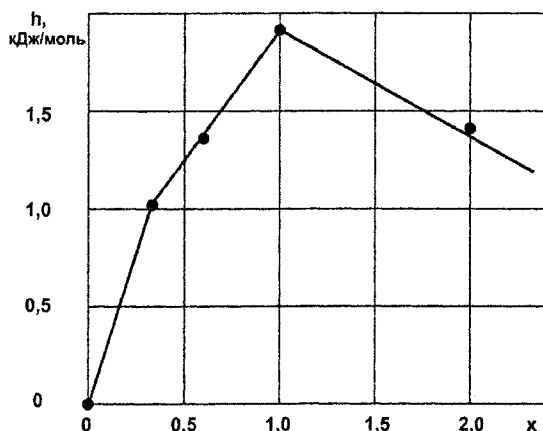
$$h_3(\text{FeSi}_x) = 2,45962 - 0,54433x. \quad (17)$$

Результаты расчетов по уравнениям (15)–(17) приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Стандартная энтальпия образования силицидов железа FeSi<sub>x</sub>

Таблица 5

№	Вещество	Структура	–Δ <sub>f</sub> H, [9–11]	z(FeSi <sub>x</sub> )	h <sub>1,2,3</sub>	h <sub>1,2,3</sub> , уп. (15–17)	–Δ <sub>f</sub> H,
							уп. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Fe <sub>3</sub> Si FeSi <sub>0,333</sub>		93,8±6,276 31,267	30,667	1,01958	1,02640	94,429 31,476
2	Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> FeSi <sub>0,6</sub>	ГПУ-2 (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	234,304±6,276 46,861	34,4	1,36223	1,38896	237,697 47,539
3	FeSi	куб.-4 (FeSi)	76,576±4,184	40	1,91418	1,91529	76,612
4	Fe <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> FeSi <sub>1,333</sub>			44,667		1,73385	232,335 77,445
5	Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> FeSi <sub>1,5</sub>			47		1,64313	154,454 77,227
6	FeSi <sub>2</sub>	тетр. (MnSi <sub>2</sub> )	76,149±6,276	54	1,41017	1,37096	74,032
7	Fe <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> FeSi <sub>2,333</sub>		208,362±6,276 69,454	58,667	1,18388	1,18952	209,355 69,785

Рис. 5. Зависимость удельной энтальпии *h* от состава *x* силицидов железа  
● – эксперимент; — – расчет

## Система Co–Si

ОТР-1: Co – Co<sub>2</sub>Si (x = 0÷0,5).

$$K_1 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6 = 3,57973.$$

$$h_1(\text{CoSi}_x) = 3,57973x. \quad (18)$$

ОТР-2: Co<sub>2</sub>Si – CoSi (x = 0,5÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4 = 1,29904.$$

$$h_2(\text{CoSi}_x) = 1,14035 + 1,29904x. \quad (19)$$

ОТР-3: CoSi – CoSi<sub>2</sub> (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot \kappa_{\text{кч}} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\sqrt{3}-1}{2} \right) \cdot 4 = 0,73205.$$

$$h_3(\text{CoSi}_x) = 3,17144 - 0,73205x. \quad (20)$$

Результаты расчетов по уравнениям (18-20) приведены в табл. 6 и на рис. 6.

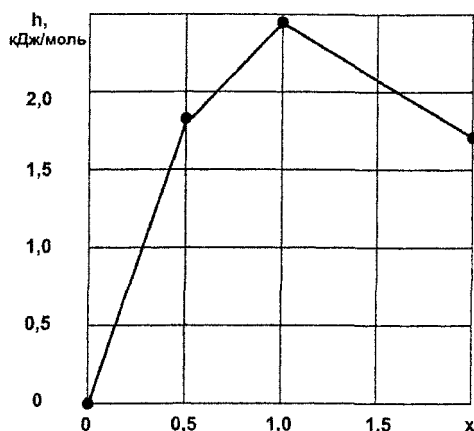


Рис. 6. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов кобальта  
● - эксперимент; — - расчет

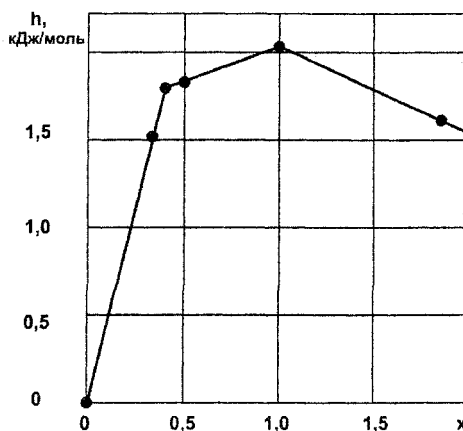


Рис. 7. Зависимость удельной энтальпии  $h$  от состава  $x$  силицидов никеля  
● - эксперимент; — - расчет

Таблица 6

Стандартная энтальпия образования силицидов кобальта  $\text{CoSi}_x$

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , [9-11]	$z(\text{CoSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (18-20)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , ур. (1)
1	$\text{Co}_3\text{Si}$ $\text{CoSi}_{0,333}$						113,358 37,786
2	$\text{Co}_2\text{Si}$ $\text{CoSi}_{0,5}$	ромб.	$124,265 \pm 66276$ $62,132$	34	1,82742	1,78987	121,711 60,855
3	$\text{CoSi}$	куб.	$100,416 \pm 6,276$	41	2,44917	2,43939	100,015
4	$\text{CoSi}_2$	куб.	$93,973 \pm 4,184$	55	1,70860	1,70734	93,904
5	$\text{Co}_2\text{Si}_3$ $\text{CoSi}_{1,5}$			48		2,07337	199,043 99,522

**Система Ni-Si**

ОТР-1: Ni - Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0÷0,4).

$$K_1 = k_{\text{ГЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \sqrt{2} \cdot 6 = 4,5.$$

$$h_1(\text{NiSi}_x) = 4,5x. \tag{21}$$

ОТР-2: Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> - NiSi (x = 0,4÷1,0).

$$K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \sqrt{2} \cdot \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot 4 = 0,38490.$$

$$h_2(\text{NiSi}_x) = 1,64604 + 0,3849x. \tag{22}$$

ОТР-3: NiSi - NiSi<sub>2</sub> (x = 1,0÷2,0).

$$K_3 = k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} = \frac{1}{6\sqrt{6}} \cdot \sqrt{6}(\sqrt{3} - 1) \cdot 4 = 0,48804.$$

$$h_3(\text{NiSi}_x) = 2,51898 - 0,48804x. \tag{23}$$

Результаты расчетов по уравнениям (21)–(23) приведены в табл. 7 и на рис. 7.

Таблица 7

Стандартная энтальпия образования силицидов никеля NiSi<sub>x</sub>

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ ,	$z(\text{NiSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$ , ур. (21–23)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ ,
			[9–11]				ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Ni <sub>3</sub> Si NiSi <sub>0,333</sub>	куб.-1 (Cu <sub>3</sub> Au)	148,950±15,662 49,650	32,667	1,51990	1,5000	147,000 49,000
2	Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> NiSi <sub>0,4</sub>	ГПУ	301,666±2,992 60,333	33,60	1,79563	1,79904	302,370 60,474
3	Ni <sub>2</sub> Si NiSi <sub>0,5</sub>	ГПУ-2 (Ni <sub>2</sub> In)	128,080±12,552 64,040	35,0	1,82971	1,83849	128,694 64,347
4	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> NiSi <sub>0,667</sub>	ГПУ		37,333		1,90264	213,096 71,032
5	NiSi <sub>1,856</sub>	куб.-4 (CaF <sub>2</sub> )	87,027±8,368	53,984	1,61209	1,61318	87,086
6	NiSi	ромб.-4 (MnP)	85,354±8,368	42,0	2,03224	2,03044	85,299
7	NiSi <sub>2</sub>	куб.	86,7±2,492	56,0		1,54290	86,402
8	Ni <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> NiSi <sub>1,5</sub>			49,0		1,78620	175,048 87,524

#### Заключение

1. Результаты расчетов по разработанной модели не выходят за пределы доверительных интервалов экспериментальных данных и существенно их уточняют.

2. Модель обладает предсказательностью и позволяет рассчитывать энтальпии образования силицидов 3d-элементов произвольного состава.

3. Полученные данные могут использоваться как справочные, а так же в технических и физико-химических расчетах особенно в области малых содержаний кремния (стали и сплавы).

#### Литература

1. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. - М.: Металлургия, 1994. - 352 с.
2. Моисеев, Г.К. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл - бор / Г.К. Моисеев, А.Л. Ивановский // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 2005. - Вып. 3(29). - С. 5-9.
3. Рябухин, А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей  $C_p^\circ$  нестехиометрических соединений / А.Г. Рябухин // Известия ЧНЦ УрО РАН. - 2003. - Вып. 4(21). - С. 38-42.
4. Рябухин, А.Г. Расчет молярных теплоемкостей  $C^\circ$  нестехиометрических бинарных соединений (берголлидов) / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2003. - Вып. 4. - № 8(24). - С. 134-141.
5. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005. - Вып. 6. - № 6(46). - С. 179-186.
6. Рябухин, А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - 2005. - Вып. 4(30). - С. 31-35.
7. Рябухин, А.Г. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Изв. ЧНЦ УрО РАН. - Вып. 2(32). - 2006. - С. 29-32.
8. Рябухин, А.Г. Расчет стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2005 - Вып. 6. - № 10 (50) - С. 9-13.



9. Корнилов, И.И. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом / И.И. Корнилов, В.В. Глазова. - М.: Наука, 1967. - 255 с.

10. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем / под ред. Н.А. Торопова. - Л.: Наука, 1969. - 372 с.

11. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР. - ВИНТИ. - 1974. - Вып. VII (Т.2). - 343 с.

*Поступила в редакцию 18 марта 2007г.*