УДК 669.052

ТЕРМОПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА

Шевко В.М., Сержанов Г.М., Бадикова А.Д., Утеева Р.А.

РГП на ПХВ «Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова», Шымкент, e-mail:sunstroke_91@mail.ru

В статье приведены результаты исследований термодинамического моделирования влияния температуры в области 1000–1900ºС и давлении 0,1 МПа на поведение силицидов Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$ и $FeSi_{2,33}$, полученные при помощи программного комплекса HSC-5.1. Найдено, что степень относительной термостойкости силицидов железа ($\gamma_{отс}$), определяющая степенью неразложившегося силицида, при 1700ºС максимальна у FeSi (80%) и минимальна у $FeSi_2$ и $FeSi_{2,33}$ (4%). Зависимость $\gamma_{отс}$ от атомной доли Si в силицидов (β) носит экстремальный характер (с максимумом при β = 0,5) и описывается уравнением: $\gamma_{отс} = 2406-23258\cdot\beta+79728\cdot\beta^2-11404\cdot\beta^3+58009\cdot\beta^4$. Абсолютная термоустойчивость силицидов железа -α_{Si}, определяемая по степени выделения элементного кремния, изменяется от температуры и атомной доли Si в силициде – (γ):по уравнению: $\alpha_{Si}=89,78-0,152\cdot T-74,82\cdot\gamma+5,21\cdot T^2\cdot 10^3+199,59\cdot\gamma^2+2,29\cdot T\cdot\gamma\cdot 10^{-3}$; высокой абсолютной термоустойчивостью обладают силициды (и их смеси) с γ=0,5-0,52 при 1140–1580ºС.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, температура, давление

THERMAL BEHAVIOUR OF IRON SILICIDES

Shevko V.M, Serzhanov G.M, Badikova A.D., Uteyeva R.A.

South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail:sunstroke_91@mail.ru

The given article contains the research results of the thermodynamic modelling of temperature influence in a temperature interval of 1000–1900ºС and pressure 0,1 MPa on the behaviour of silicides Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$ and $FeSi_{2,33}$ using the program HSC-5.1. It was found, that the degree of iron silicides' relative thermal stability (γ_{rts}) calculated according to the amount of non-decomposed silicide at 1700ºС is maximum for FeSi (80%) and is minimum for $FeSi_2$ and $FeSi_{2,33}$ (4%). Dependence of γ_{rts} on silicon atomic fraction in the silicides (β) has the extremal character (maximum at β = 0,5), and it is described by the equation: $\gamma_{rts} = 2406 – 23258\beta + 79728\beta^{2-} 11404\beta^3 + 58009\beta^4$. Absolute thermal stability of the iron silicides -α_{Si} determined on the basis of elementary silicon release degree changes depending on temperature and a silicon atomic fraction in the silicides -(γ) according to the equation: $\alpha_{Si} = 89,78 – 0,152*T – 74,82*\gamma + 5,21*T^2*10^{-3} + 199,59*\gamma^2 + 2,29T*\gamma*10^{-3}$. High absolute thermal stability is a characteristic feature of the silicides with γ = 0,5-0,52 and their mixtures at 1140–1580ºС.

Keywords: thermodynamic modeling, temperature, pressure

В системе Fe-Si существует ряд силицидов: Fe_3Si, Fe_2Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$ [1]. Несмотря на достаточное количество работ [1,2], посвященных условиям формирования в системе Fe-Si силицидов железа, в литературе отсутствует информация о количественном равновесном термоповедении силицидов. В статье приводятся результаты исследований по компьютерному моделированию влияния температуры на поведение силицидов железа – Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi, $FeSi_2$ и $FeSi_{2,33}$.

Термодинамическое моделирование проводилось с использованием программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компанией Outokumpy [3] и основанного на идеологии консорциума SGTE (Scientife Group Thermodata Europa), который занимается созданием, поддержкой и распространением высококачественных баз данных, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем. В состав SGTE входят специализированные научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США [4]. В настоящей работе использовалась подпрограмма Equilibrium Compositions комплекса HSC-5.1 предназначенная для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса на основе выражения:

$$G(x)=\sum_{a=1}^{f}*\sum_{j=1}^{ia}Xj\left(Cj+\ln\left(\frac{Xj}{Xa}\right)+ln\gamma j\right)\rightarrow G(x)min$$

с учетом ограничений в виде системы линейных уравнений баланса массы веществ

$$\sum_{j=1}^{m}aijXj=bi;$$

$$\sum_{j=1}^{La}Xj=Xa;$$

где f – общее число фаз системы; B_i – общее число независимого компонента i в системе;

j_a – масса чисел, показывающих число -тых независимых компонентов в фазе а системы; n – число независимых компонентов системы; C_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы а в системе; $\frac{X_j}{X_a}$ -мольная доля зависимого j компонента в фазе a; γj – коэффициент активности j компонента. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лангранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

При работе с комплексом HSC-5.1 первоначальная информация представлялась в виде количественного (в кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем определялась равновесная степень элемента (α, %) по продуктам взаимодействия. Для этого расчеты проводили по формуле :

$$\alpha_{эл} = \left[G_{эл(прод)} / G_{эл(исх)} \right] \cdot 100, \quad (3)$$

где $G_{эл(исх)}$ – масса элемента в исходной системе, кг; Gэл(прод) – масса элемента в образующемся продукте, кг.

Исследования проводились в температурном интервале 500–1800 ºС (с шагом 100 градусов) и давлении 0,1 МПа.

На рис. 1 приведена графическая информация о влиянии температуры на термоповедение силицидов железа. Из представленного материала следует, что Fe_3Si при 1000 ºС частично разлагается на FeSi и Fe_5Si_3 и Fe по уравнению

$$Fe_3Si = 0{,}65\ Fe_3Si + 0{,}23\ FeSi + 0{,}04\ Fe_5Si_3 + 0{,}62\ Fe. \quad (4)$$

Более полно Fe_3Si разлагается при T > 1400 ºС. При 1700 ºС ряд уменьшения степени распределения кремния имеет вид: FeSi, Fe_5Si_3, Fe_3Si (20 %). Si При 1700 ºС взаимодействие с учетом уравнения (4) описывается выражением:

$$0{,}65Fe_3Si + 0{,}23FeSi + 0{,}04Fe_5Si_3 + 0{,}62Fe = 0{,}13Fe_3Si + 0{,}6FeSi + 0{,}05Fe_5Si_3 + 0{,}02Si + 1{,}76Fe. \quad (5)$$

Полностью Fe_3Si разлагается на FeSi, Fe_5Si_3, Si и Fe при 1900 ºС.

Разложение Fe_5Si_3 при низких температурах (например 1000 ºС) сопровождается образованием FeSi, Fe_3Si и Fe:

$$Fe_5Si_3 = 1{,}35\ FeSi + 0{,}4Fe_5Si_3 + 0{,}45\ Fe_3Si + 0{,}2Fe. \quad (6)$$

Затем, при увеличении температуры более 1400 ºС, происходит увеличение степени перехода кремния в FeSi, уменьшение в Fe_5Si_3 с одновременным увеличением образования элементных Fe и Si. При 1700 ºС ряд уменьшения степени распределения кремния имеет вид: FeSi, Fe_5Si_3 (30 %), FeSi, Si. При 1700 ºС взаимодействие описывается уравнением:

$$1{,}35FeSi + 0{,}4Fe_5Si3 + 0{,}45Fe_3Si + 0{,}2Fe = 1{,}958FeSi + 0{,}27Fe_5Si3 + 0{,}15Fe_3Si + 1{,}25Fe + 0{,}0072Si. \quad (7)$$

FeSi в сравнении с Fe_3Si и Fe_5Si_3 при 1000 ºС является более прочным соединением. Так, при 1000 ºС степень разложения FeSi составляет только 12 %. Максимум разложения FeSi (31 %) приходится на 1400 ºС. Затем начинается возрастание степени перехода Si во вторичный FeSi (за счет уменьшения степени перехода Si в Fe_5Si_3, $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$). При 1700 ºС ряд уменьшения степени распределения Si имеет вид: FeSi (80 %), Si, Fe_5Si_3, $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$. Разложение FeSi при 1700 ºС описывает уравнение:

$$FeSi = 0{,}8\ FeSi + 0{,}015Fe_5Si_3 + 0{,}01FeSi_{2,33} + 0{,}1317Si + 0{,}1017Fe. \quad (8)$$

Разложение $FeSi_2$ сопровождается образованием Si, FeSi, $FeSi_{2,33}$, $FeSi_{2,43}$ и Fe. Так при 1000 ºС разложение происходит по схеме:

$$FeSi_2 = 0{,}12\ FeSi_2 + 0{,}8\ FeSi + 0{,}055\ FeSi_{2,33} + 0{,}025\ FeSi_{2,43} + 0{,}671Si\ . \quad (9)$$

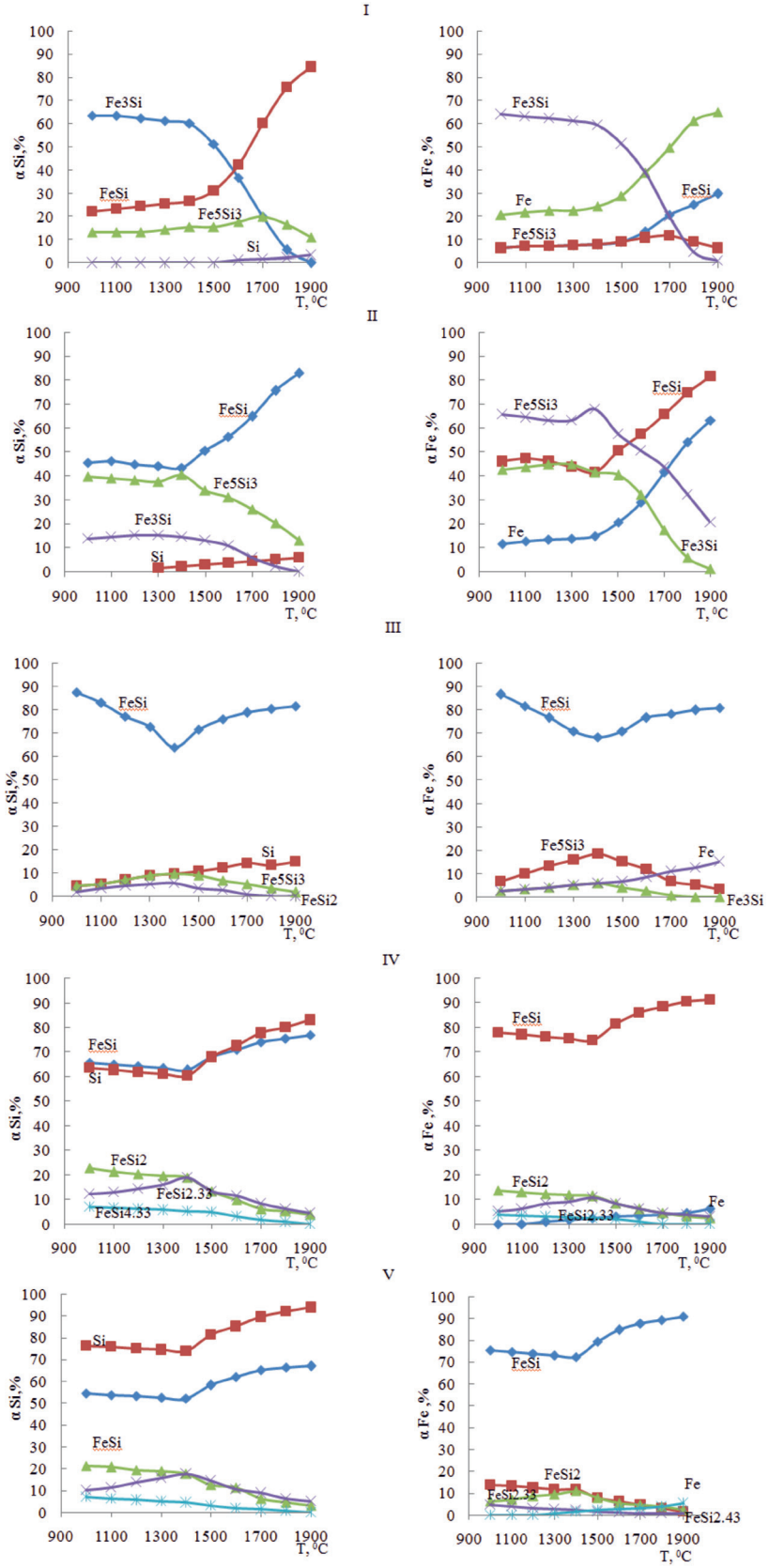
При 1400 ºС наблюдается значительное уменьшение степени перехода кремния в $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$, $FeSi_{2,43}$ и увеличение в FeSi и Si, а железа в элементное состояние. При 1700 ºС ряд уменьшения степени распределения Si имеет вид: Si, FeSi, $FeSi_{2,33}$, $FeSi_2$ (41 %), $FeSi_{2,43}$.

При 1700 ºС разложение происходит по схеме:

$$FeSi_2 = 0{,}8\ FeSi + 0{,}055\ FeSi_{2,33} + 0{,}025\ FeSi_{2,43} + 0{,}671Si = 0{,}04\ FeSi_2 + 0{,}88\ FeSi + 0{,}043 + FeSi_{2,33} + 0{,}008\ FeSi_{2,43} + 1{,}08\ Si + 0{,}029\ Fe. \quad (10)$$

При 1000 ºС степень разложения $FeSi_{2,33}$ составляет 94,5 %. Основными продуктами разложения является FeSi, Si и $FeSi_2$. В небольшом количестве образуется $FeSi_{2,43}$. Разложение $FeSi_{2,33}$ при 1000 ºС происходит по схеме:

$$FeSi_{2,33} = 0{,}055\ FeSi_{2,33} + 0{,}035\ FeSi_{2,43} + 0{,}75\ FeSi + 0{,}16\ FeSi_2 + 1{,}0468\ Si. \quad (11)$$



I-Fe_3Si; II-Fe_5Si_3; III-FeSi IV-$FeSi_2$; V-$FeSi_{2,33}$

Рис. 1. Влияние температуры на степень распределения (α) железа и кремния при разложении силицидов

Из рисунка 1, что в температурном интервале 1000–1400°С происходит увеличение α_{Si} в $FeSi_{2,33}$ и уменьшение в Si, FeSi, $FeSi_2$ и $FeSi_{2,43}$, т.е. происходит образование вторичного $FeSi_{2,33}$. При T > 1400°С картина изменяется: αSi в FeSi, Fe увеличивается, а в $FeSi_{2,33}$ – уменьшается (при этом уменьшается и α Si в $FeSi_{2,43}$ и возрастает количество элементного железа). При 1700°С ряд уменьшения степени распределения Si имеет вид: Si, FeSi, $FeSi_{2,33}$ (4%), $FeSi_2$, $FeSi_2$, $FeSi_{2,43}$. При 1700°С взаимодействие в системе описывается уравнением:

$$0{,}055\ FeSi_{2,33} + 0{,}035\ FeSi_{2,43} + 0{,}75\ FeSi + 0{,}16\ FeSi_2 + 1{,}0468\ Si = 0{,}047\ FeSi_{2,33} + 1{,}223\ Si + 0{,}874\ FeSi + 0{,}043\ FeSi_2 + 0{,}015\ FeSi_{2,43}. \quad (12)$$

Если за степень относительной термостойкости принять степень неразложившегося силицида железа ($\gamma_{отс}$), тогда при технологической температуре 1700°С исходные силициды образуют ряд:

$$FeSi\ (\gamma_{отс} = 80\%) > Fe_5Si_3\ (\gamma_{отс} = 30\%) > Fe_3Si\ (\gamma_{отс} = 20\%) > FeSi_2\ и\ FeSi_{2,33}\ (\gamma_{отс} = 4\%).$$

Зависимость $\gamma_{отс}$ от атомной доли Si в силициде (β) имеет экстремальный характер (рис. 2) и описывается уравнением:

$$\gamma_{отс} = 2406\text{-}23258\beta + 79728\ \beta^2 - 11404\ \beta^3 + 58009\ \beta^4. \quad (13)$$

Из рисунка следует, что максимум $\gamma_{отс}$ наблюдается при $\beta_{отс} = 0{,}5$.

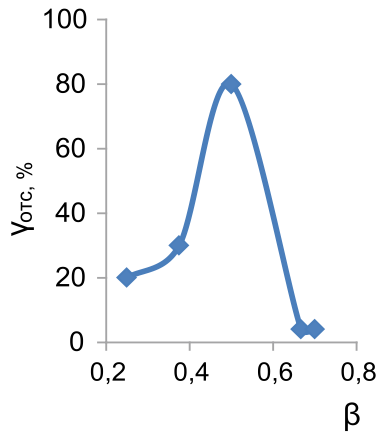


Рис. 2. Влияние атомной доли кремния в силициде железа (β) на степень относительной термостойкости силицида ($\gamma_{отс}$)

Абсолютную термоустойчивость силицидов железа можно оценить если в качестве критерия использовать степень выделения элементного Si (α_{Si}). Для определения влияния типа силицида железа и температуры на α_{Si} нами использовано рототабельное планирование исследований второго порядка [5]. В Качестве независимых переменных выбрали атомную долю кремния в силицидах железа, $FeSi_{2,33}$, $FeSi_2$ и FeSi-γ и температуру, °С. Исследования проводились без учета Fe_3Si и Fe_5Si_3, которые являются довольно стойкими соединениями, у которых α_{Si} очень низкая. (α_{Si} из Fe_3Si при 1700°С составляет 2,9%, а α_{Si} FeSi только 1,7%). Матрица и результаты исследований приведены в таблице.

Матрица и результаты исследования по выделению кремния из силицидов железа

№ п/п	Кодированные переменные		Натуральные переменные		α_{Si}, %
	X_1	X_2	T, °C	γ	
1	-1	-1	1187	0,44	5,4
2	+1	-1	1613	0,44	9,0
3	-1	+1	1187	0,66	36,3
4	+1	+1	1613	0,66	42,1
5	+1,41	0	1700	0,55	26,6
6	-1,41	0	1100	0,55	18,0
7	0	+1,41	1400	0,70	43,8
8	0	-1,41	1400	0,4	1,9
9	0	0	1400	0,55	20,1
10	0	0	1400	0,55	20,0
11	0	0	1400	0,55	19,4
12	0	0	1400	0,55	20,8
13	0	0	1400	0,55	19,9

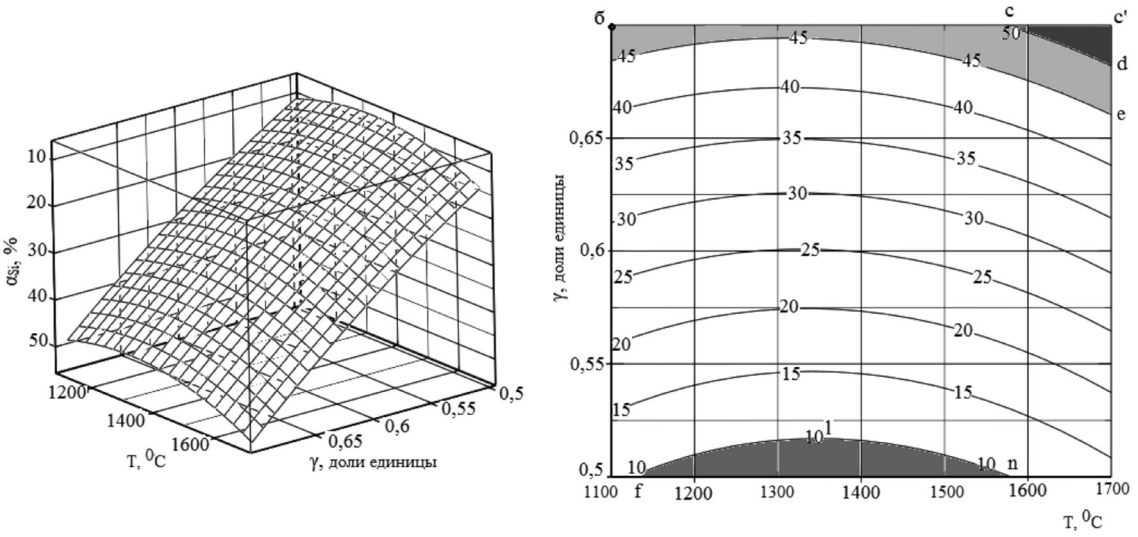
На основании данных таблицы получены следующее уравнение регрессии в натуральном виде $\alpha_{Si} = f(T,\gamma)$:

$$\alpha_{Si} = 89{,}78\text{-}0{,}152*T\text{-}74{,}82*\gamma + 5{,}21*10^{-5}T^2 + 199{,}59*\gamma^2 + 2{,}29*10^{-3}*T*\gamma. \quad (14)$$

Используя уравнение 14 по программе MathCAD [6] построены объемная картина $\alpha_{Si} = f(T, \gamma)$ и ее горизонтальные разрезы (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что зависимость α_{Si} от температуры носит экстремальный характер, а от γ -прямопропорциональный. α_{Si} от 45 до 53% наблюдается в области abcc'de (T = 1100-1700°С и γ = 0,66–0,7), а α_{Si} от 50 до 53% отмечается в узкой

области cc'd, т.е в температурной области 1580–1700°С и γ-0,68–0,7. Напротив высокой абсолютной термоустойчивостью обладают силициды (или их смеси) с γ = 0,5–0,52 при 1140–1580°С (область fln).



Цифры на линиях – α_{Si}, %

Рис. 3. Объемная картина влияния T и γ на α_{Si} (I) и ее горизонтальные сечения (II)

На основании проведенных исследований по моделированию термоповедения силицидов железа можно сделать следующие выводы:

– Fe_3Si заметно разлагается на FeSi, Fe_5Si_3, Si и Fe при T ≥ 1400°С; при 1700°С основным продуктом разложения является FeSi, Fe, Fe_5Si_3; полное разложение Fe_3Si наблюдается при T ≥ 1900°С;

– при 1400°С кремний Fe_5Si_3 на 42,1% переходит в FeSi на 12,2% в Fe_3Si и на 2,4% в Si; при 1700°С основная часть кремния Fe_5Si_3 (65%) переходит в FeSi;

– в температурном интервале 1000–2000°С разложение FeSi носит экстремальный характер (с минимумом в 68% при 1400°С); при T ≥ 1400°С продуктами разложения является Fe_5Si_3, Si, $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$ и Fe; при T > 1400 °С устойчивость FeSi повышается в следствии разложения $FeSi_2$, $FeSi_{2,33}$.

– степень относительной термостойкости силицидов железа, определяющая степенью неразложившегося силицида, ($\gamma_{отс}$) при 1700°С максимальна у FeSi (80%) и минимальна у $FeSi_2$ и $FeSi_{2,33}$ (4%). Зависимость $\gamma_{отс}$ от атомной доли Si в силицидов (β) носит экстремальный характер (с максимумом при β = 0,5) и описывается уравнением:

$$\gamma_{отс} = 2406-23258\beta +79728\beta^2 -11404\beta^3 + 58009\beta^4 .$$

– абсолютная термоустойчивость силицидов железа -α_{Si}, определяемая по степени выделения элементного кремния, изменяется от температуры и атомной доли Si в силициде – (γ): по уравнению:

$$\alpha_{Si} = 89,78-0,152*T-74,82*\gamma+5,21*T^2*10^{-3} + 199,59*\gamma^2 + 2,29T*\gamma*10^{-3};$$

неустойчивыми являются силициды (и их смеси), для которых γ изменяется от 0,68 до 0,7 (при 1580–1700°С); высокой абсолютной термоустойчивостью обладают силициды (и их смеси) с γ = 0,5–0,52 при 1140–1580°С.

Список литературы

1. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764с.

2. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.:Физ-мат, 1962. – Т. 2. – 982 с.

3. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Eguilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.

4. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. С-Пб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. – 187 с.

5. Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

6. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. С.-Пб.: БХВ-Петербург, 2007. – 368 с.