

Таблица 4

## Термодинамические свойства сплава Cr–Si при 2173 К

$X_{Si}$	$a_{Cr}$	$a_{Si}$	$Q$ , кДж/моль
0,1	0,866	0,00050	113
0,2	0,657	0,00435	104
0,3	0,439	0,0176	101
0,4	0,266	0,0454	102
0,5	0,132	0,105	105
0,6	0,0435	0,256	105
0,7	0,0115	0,492	105
0,8	0,0030	0,713	105
0,9	0,00067	0,821	104
Среднее			105

–105 кДж/моль. В работе [6] на основании данных по шести экспериментальным точкам сплав также был идентифицирован как регулярный с энергией смешения ( $-88 \pm 26$ ) кДж/моль при температуре 1873 К, что соответствует средней величине –102 кДж/моль при температуре 2173 К.

УДК 669.168

**Т.Б. Тойманкулов<sup>1</sup>, А.А. Акбердин<sup>2</sup>, А.К. Торговец<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет»

<sup>2</sup> Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Fe–Mn–B

**Аннотация.** В работе с использованием принципов минимизации свободной энергии Гиббса построена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B и дано ее математическое описание. Приведены примеры использования модели для оценки вида и количества примесей в металлургическом марганце, железе и чистом боре.

**Ключевые слова:** диаграмма, балансовый метод расчета, фазовый состав.

## THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PHASE DIAGRAM IS CONSTRUCTED OF Fe–Mn–B

**Abstract.** In this paper, using the principles of minimization of the Gibbs free energy of the phase diagram is constructed of Fe–Mn–B, and given its mathematical description. Examples of using the model to assess the type and amount of impurities in manganese alloys, metallic manganese, iron and pure boron.

**Keywords:** chart, balance calculation method, the phase composition.

В последние годы проявлен значительный интерес к такому легирующему элементу как бор, позволяющему при низких концентрациях (0,001 – 0,003) заметно улучшать эксплуатационные характеристики сталей. Вводят его в металл обычно в виде ферробора, получаемого дорогим алюминиотермическим методом. Раз-

**Выводы.** Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов бинарной металлической системы A–B, содержащей интерметаллидные химические соединения типа  $A_mB_l$  или  $AB_l$ , где  $m, l = 1, 2, 3$ , можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Tera 2.9 – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 3 – 6.
4. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 3 – 6.
6. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. [http://steelcast.ru/interaction\\_coefficients\\_calculation\\_02](http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02), 2011.

© 2013 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим  
Поступила 11 февраля 2013 г.

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Фаза	$\Delta_f H^0_{298,15}$ , Дж/моль	$\Delta S^0_{298,15}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0_{298,15}$ , Дж/моль
Fe (тв.)	0	0	0
Mn (тв.)	0	0	0
B (тв.)	0	0	0
FeB	-72 500	-2,101	-71 874
Fe <sub>2</sub> B	-102 510	-8,82	-99 878
Mn <sub>2</sub> B	-91 630	-3,898	-90 467
MnB	-75 312	-5,694	-73 614
MnB <sub>2</sub>	-94 140	-9,5	-91 307

Таблица 2

Значения изменения энергии Гиббса и логарифм констант равновесия реакций в системе Fe–Mn–B

Уравнение реакции	$\Delta G^0_{298,15}$ , Дж/моль	$\ln K_p$
FeB + 2Mn = Fe + Mn <sub>2</sub> B	-18 593	7,504
Fe + MnB = Mn <sub>2</sub> B + FeB	-15 113	6,099
Fe + MnB <sub>2</sub> = FeB + MnB	-54 181	21,868

В плане подготовки к организации производства ферромарганца с бором авторами выполнен ряд работ теоретического и практического плана. В настоящей работе предложена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B и ее математическая модель, позволяющая оценить вид и количество образующихся в ней вторичных фаз. Последнее необходимо для подбора условий эффективного использования легирующего элемента в сталеварении.

Выполнена триангуляция изучаемой системы. В соответствии с общепринятыми процедурами, вначале на треугольник составов (см. рисунок) нанесли имеющиеся в этой системе соединения. Таковыми в бинарной системе Fe–B являются: Fe<sub>2</sub>B, FeB; в системе Mn–B: Mn<sub>4</sub>B, Mn<sub>2</sub>B, MnB, Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, MnB<sub>2</sub>. В системе Fe–Mn соединений не имеется, так как между железом и марганцем образуется бесконечный ряд твердых растворов. По имеющимся литературным данным тройных соединений в этой системе не обнаружено.

Триангуляция разбивает систему Fe–Mn–B на элементарные треугольники сосуществующих фаз и сводится к оценке возможности протекания реакции взаимодействия между ближайшими соединениями по принципу минимизации энергии Гиббса [2]. Расчеты провели с использованием программного комплекса Оутокумпу. При отсутствии в базе данных требуемых термодинамических величин, они были рассчитаны по предлагаемым в работах [3, 4] моделям. Используемые исходные данные приведены в табл. 1. По результатам расчетов (табл. 2) продукты каждой реакции соединили прямой линией как сосуществующие, что и является предметом триангуляции.

Полученная таким образом диаграмма системы Fe–Mn–B в элементарных треугольниках сосуществующих фаз показана на рисунке. В ней восемь следующих эле-

ментарных систем: Fe – Mn<sub>4</sub>B – Mn, Fe – Mn<sub>4</sub>B – Mn<sub>2</sub>B, Fe – Fe<sub>2</sub>B – Mn<sub>2</sub>B, Mn<sub>2</sub>B – FeB – Fe<sub>2</sub>B, FeB – MnB – Mn<sub>2</sub>B, FeB – Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> – MnB, FeB – Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> – MnB<sub>2</sub>, FeB – MnB<sub>2</sub> – Mn.

Триангуляции выявила в системе Fe–Mn–B пять термодинамически устойчивых областей: Fe – Mn – Mn<sub>2</sub>B, Fe – Mn<sub>2</sub>B – FeB, Mn<sub>2</sub>B – FeB – MnB, FeB – MnB – MnB<sub>2</sub>, FeB – MnB<sub>2</sub> – B.

При учете инконгруэнтно плавящихся соединений (Mn<sub>4</sub>B, Fe<sub>2</sub>B и Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub>) система разбивается на восемь элементарных треугольников сосуществующих фаз.

Математическая модель полученной диаграммы создана на основе использовав балансового метода [5], суть которого сводится к написанию баланса распределения исходных компонентов сплава (Fe, Mn и B) между образующимися фазами. Полученные для восьми треугольников уравнения следующие:

1. Fe = Fe, Mn<sub>4</sub>B = 21,008B, Mn = Mn – 20,008B;
2. Fe = Fe, Mn<sub>4</sub>B = 2,100Mn – 21,200B, Mn<sub>2</sub>B = 22,200B – 1,100Mn;
3. Fe = Fe – 10,186B + 1,020Mn, Fe<sub>2</sub>B = 11,186B – 1,120Mn, Mn<sub>2</sub>B = 1,100Mn;
4. Mn<sub>2</sub>B = 1,1Mn, FeB = 12,200B – 1,200Fe – 1,220Mn, Fe<sub>2</sub>B = 1,100Mn + 2,200Fe – 11,100B;
5. FeB = 1,200Fe, MnB = 12,000B – 1,200Mn – 2,350Fe, Mn<sub>2</sub>B = 2,150Fe + 2,200Mn – 11,000B;
6. FeB = 1,200Fe, Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> = 19,000B – 3,700Fe – 3,800Mn, MnB = 3,600Fe + 4,900Mn – 18,000B;

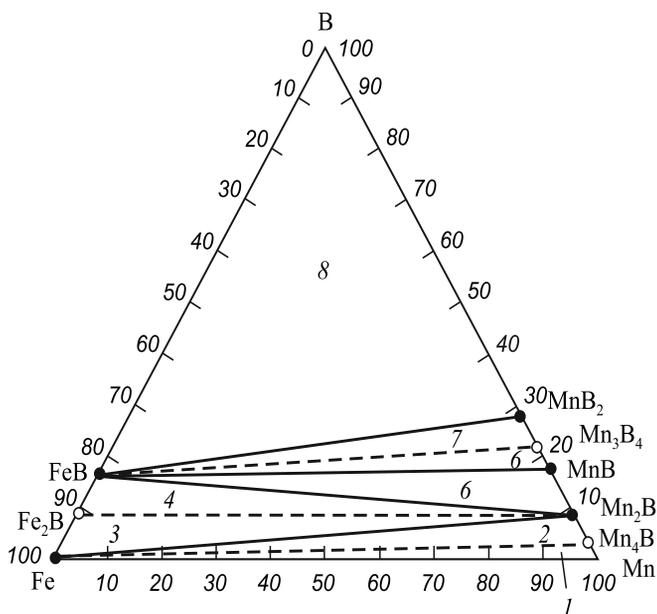


Диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B

## Химический и фазовый состав сплавов

Номер сплава	Состав, %					
	химический			фазовый		
	Fe	Mn	B	Fe	Fe <sub>2</sub> B	Mn <sub>2</sub> B
1	99,99995	1·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	99,99955276	4,3624·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>
2	3·10 <sup>-2</sup>	99,995	2·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	99,954984	4,2016·10 <sup>-2</sup>
3	0,5	0,2	99,3	0,597	0,2788	99,1242

7.  $\text{FeB} = 1,196\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}_3\text{B}_4 = 1,867\text{Fe} + 3,810\text{Mn} - 9,524\text{B}$ ,  $\text{MnB}_2 = 10,526\text{B} - 2,063\text{Fe} - 2,811\text{Mn}$ ;

8.  $\text{FeB} = 1,194\text{Fe}$ ,  $\text{MnB}_2 = 1,394\text{Mn}$ ,  $\text{B} = \text{B} - 0,194\text{Fe} - 0,394\text{Mn}$ .

По приведенным уравнениям создана компьютерная программа. Она позволяет по известному химическому составу сплава рассчитать фазовый. Примеры расчетов показаны в табл. 3. Сплав № 1 представляет собой металлическое железо, где в качестве примесей находятся марганец и бор. Расчет показывает, что основу сплава действительно составляет железо, а бор и марганец находятся в нем в виде боридов железа (Fe<sub>2</sub>B) и марганца (Mn<sub>2</sub>B). Аналогичным образом выполнен расчет фазового состава металлического марганца (№ 2) и чистого бора (№ 3). Знание форм присутствия примесей позволяет облегчить подбор способов очистки металла с сохранением его основы.

**Выводы.** Построена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B, дано ее математическое описание, создана компьютерная программа для численных расчетов. Она может быть использована для оценки фазового состава ферросплавов, чистоты марганца, железа и бора по примесным элементам. Приведены примеры

таких расчетов. Предварительная оценка фазового состава сплавов позволит подобрать эффективные способы их рафинирования от примесей и применения в сталеварении.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жучков В.И., Акбердин А.А., Леонтьев Л.И. и др. Производство и использование новых борсодержащих ферросплавов в черной металлургии: Тр. науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 198 – 201.
2. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. // Журнал прикладной химии. 1977. № 1. С. 169 – 171.
3. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии / Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин и др. – Караганда: Глассир, 2008. – 332 с.
4. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
5. Акбердин А.А. // Комплексное использование минерального сырья. 1995. № 3. С.92 – 93.

© 2013 г. Т.Б. Тойманкулов, А.А. Акбердин, А.К. Торговец  
Поступила 15 марта 2013 г.