УДК 669.046:536.4

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИЛИЦИДОВ

***В.И. Бердников*[1]**, *к.т.н., научный сотрудник*
***Ю.А. Гудим*[2]**, *д.т.н., профессор*

[1] ООО ПК «Технология металлов» (Челябинск, Россия)
[2] Южно-Уральский государственный университет (Челябинск, Россия)

Аннотация. Получено приближенное обобщенное уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов с учетом числа атомов, содержащихся в силицидах, и расчетных температур их кипения. Для 16-ти рассмотренных силицидных соединений отклонение максимальной расчетной величины от средней не превышало 10 %, что дало основание использовать полученную методику для проверки аналогичных данных из других источников информации и для приближенного прогнозирования термодинамических свойств ранее неисследованных силицидных соединений.

Ключевые слова: изменение энергии Гиббса, силицидные соединения, термодинамические свойства.

E-MAIL: berdnikov-chel@mail.ru

Выплавка ферросплавов силикотермическим методом сопровождается образованием в металлической ванне определенного количества конденсированных интерметаллидных силицидных химических соединений типа Me_kSi_l, где k, l – индексы элементов. При исследовании таких процессов методом многокомпонентного термодинамического анализа [1] учет химического равновесия между металлической и газовой фазами производится в соответствие с реакциями парообразования или же более известными как реакциями атомизации [2] типа

$$Me_kSi_l(к) = kMe(г) + lSi(г), \quad (1)$$

где символы «к» и «г» обозначают конденсированное и газообразное состояния компонента.

Для оценки термодинамических свойств уравнения (1) использовали следующую приведенную характеристику [3]:

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{k+l} = \frac{\Delta G}{n}, \quad (2)$$

т.е. величину изменения энергии Гиббса ΔG, отнесенную к числу атомов n, содержащихся в силицидном соединении.

Расчетные значения Δg определяли для 16 силицидных соединений, исходная информация о которых содержится в базе данных [4]. Расчеты проводили с использованием метода приведенных термодинамических потенциалов [2 – 4] по методике, изложенной в работе [3]. Значения Δg для пяти фиксированных температур T, располагающихся в основном диапазоне температур металлургических процессов, приведены в табл. 1, графики расчетных кривых $\Delta g = f(T)$ – на рис. 1. Очевидно, что температурные зависимости для всех силицидов имеют однотипный вид, поэтому такие зависимости можно так же, как в работе [3], отобразить интерполяционными уравнениями

$$\Delta g = \Delta g^0_{298,15} + a_1 t + a_2 t, \quad (3)$$

где $t = 10^{-3}(T - 298{,}15)$; $\Delta g^0_{298,15}$ – величина изменения приведенной энергии Гиббса в стандартном состоянии при температуре 298,15 К.

В уравнении (3) в качестве узловых точек приняты температуры 298,15, 1000 и 2000 К. В этом случае коэффициент a_i для каждого силицида рассчитывается по формулам [3]:

$$a_1 = -2{,}0124\Delta g^0_{298,15} + 2{,}4248\Delta g_{1000} - 0{,}4124\Delta g_{2000}; \quad (4)$$

$$a_2 = 0{,}8372\Delta g^0_{298,15} - 1{,}4248\Delta g_{1000} + 0{,}5876\Delta g_{2000}. \quad (5)$$

Таким образом, расчетные значения величин Δg при температурах 298,15, 1000 и 2000 К будут иметь точные значения, а в промежуточных контрольных точках, соответствующих температурам 500 и 1500 К, возникает, так называемая, интерполяционная погрешность, величина которой, согласно табл. 1, не превышает 1,7 %.

Близкие по величине значения коэффициента a_1 свидетельствуют о том, что можно получить еще более компактное множество значений Δg для всех силицидов если принять к рассмотрению следующее расчетное уравнение:

$$\Delta g = b_1 \Delta t + b_2 \Delta t^2, \quad (6)$$

Таблица 1

Расчетные значения изменения приведенной энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов при температурах процесса *T*

Номер	Компонент	Значение Δg, кДж/моль, при T, К					Коэффициенты уравнения (3)		Погрешность интерполяции, кДж/моль, при T, К	
		298,15	500	1000	1500	2000	$-a_1$	a_2	500	1500
1	ZrSi	551,6	520,6	444,6	369,7	295,5	153,8	1,970	–0,03	0,14
2	$MoSi_2$	517,6	487,2	412,8	339,8	267,9	151,1	2,596	0	0,10
3	$ZrSi_2$	505,4	475,1	400,3	326,7	254,8	151,5	2,495	0,18	–0,23
4	Vi_5Si_3	505,4	474,7	399,5	325,7	253,0	152,7	2,577	0,02	0,09
5	Ti_5Si_3	491,9	461,1	386,1	314,1	244,7	154,6	5,490	0,18	0,07
6	TiSi	482,3	452,0	378,2	306,4	239,4	152,2	5,595	0,20	–1,00
7	V_3Si	481,8	451,5	377,5	305,0	233,9	150,7	2,942	–0,01	0,03
8	VSi_2	477,0	446,1	369,7	294,1	221,0	154,6	2,457	0,21	–0,64
9	$TiSi_2$	457,1	426,0	349,7	275,3	205,9	156,8	5,419	0,33	–1,15
10	$CrSi_2$	420,6	390,0	315,6	243,2	180,2	155,5	8,346	0,44	–2,62
11	CrSi	414,8	385,0	313,0	243,3	181,1	150,5	7,724	0,26	–1,82
12	Cr_5Si_3	413,0	383,1	310,7	240,8	174,6	149,7	5,674	0,09	–0,43
13	Cr_3Si	399,9	369,5	296,0	224,7	155,4	151,1	4,370	–0,08	0,09
14	$CaSi_2$	369,9	343,1	277,4	215,0	156,7	136,4	6,519	0,46	–0,42
15	CaSi	350,5	324,0	258,0	192,5	132,7	134,5	3,816	0,49	–1,90
16	Mg_2Si	235,9	210,3	148,4	90,5	40,2	131,5	9,678	0,54	–1,38
							Среднее			
							149,2	4,854	0,21	–0,69
							Стандартное отклонение			
							7,8	2,400	0,20	0,86

где $\Delta t = 10^{-3}\Delta T = 10^{-3}(T_{кип} - T)$; $T_{кип}$ – температура кипения силицида, определяемая для момента, когда величина Δg принимает нулевое значение.

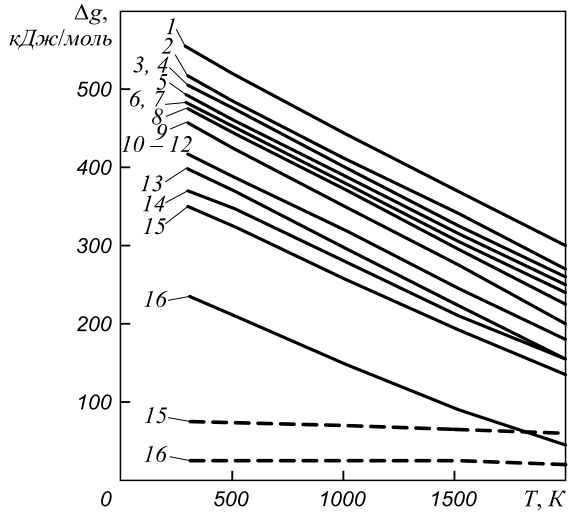

Рис. 1. Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ для реакций атомизации (——) и фрагментации (– – –) конденсированных силицидов: *1 – 16* – номера компонентов в табл. 1

Термодинамическая информация в базе данных [4] определена вплоть до температуры 6000 К, поэтому использование в расчетах величины температуры кипения не будет носить формального характера.

В табл. 2 приведены расчетные значения величины Δg, соответствующие области рабочих температур 298,15 – 2000 К для каждого компонента, а также вычисленные методом наименьших квадратов значения коэффициентов уравнения (6). Стандартные отклонения коэффициента b_i оказались несколько выше, чем коэффициента a_i, поскольку точность определения температуры кипения силицида недостаточно высока. Область возможных расчетных значений величины Δg по этому варианту обработки значительно меньше (рис. 2). На этом графике сплошной линией указана последовательность средних значений Δg для всех силицидов, а штриховыми линиями – последовательности максимальных и минимальных значений этой величины. Очевидно, что средние значения Δg соответствуют расчетному уравнению

$$\Delta g = 110{,}8\Delta t + 6{,}176\Delta t^2. \qquad (7)$$

Таблица 2

Расчетные значения изменения приведенной энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов при температурах процесса Δ*T*

Номер	Компонент	$T_{кип}$, К	Значения Δ*g*, кДж/моль, при Δ*T*, К								Коэффициенты уравнения (6)		Средняя погрешность аппроксимации, кДж/моль
			500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	b_1	b_2	
1	$MoSi_2$	4377	–	–	–	–	285,5	357,6	431,0	505,7	95,08	7,905	1,32
2	TiSi	4056	–	–	–	232,5	298,2	369,8	443,3	–	101,90	7,090	0,41
3	ZrSi	4029	–	–	–	291,3	365,4	440,2	516,1	–	143,10	1,232	0,14
4	Ti_5Si_3	3996	–	–	178,4	245,2	314,7	386,7	461,7	–	109,90	6,319	0,35
5	VSi_2	3880	–	–	175,3	237,5	312,2	388,0	464,5	–	103,20	8,511	1,61
6	$ZrSi_2$	3849	–	–	205,5	276,3	348,8	422,8	497,8	–	132,90	2,674	0,11
7	V_5Si_3	3791	–	–	211,1	283,3	356,4	430,7	506,5	–	137,60	2,027	0,17
8	V_3Si	3695	–	–	206,5	277,1	349,0	422,4	–	–	134,30	2,151	0,16
9	CrSi	3676	–	–	161,4	219,2	288,2	359,4	–	–	92,94	8,909	1,21
10	$CrSi_2$	3628	–	–	165,6	225,0	296,9	370,8	–	–	94,48	9,662	1,37
11	$TiSi_2$	3626	–	–	189,6	256,9	330,8	406,6	–	–	116,10	6,461	0,60
12	Cr_5Si_3	3586	–	–	154,8	229,0	298,6	370,4	–	–	96,54	9,023	0,44
13	$CaSi_2$	3386	–	112,5	170,0	226,1	292,2	358,2	–	–	106,10	4,332	1,53
14	Cr_3Si	3338	–	114,7	177,7	247,6	319,6	393,9	–	–	106,80	8,252	0,84
15	CaSi	3115	–	116,7	176,2	240,2	306,2	–	–	–	111,40	4,388	0,53
16	Mg_2Si	2409	49,2	99,8	159,5	221,8	–	–	–	–	91,17	9,877	0,74
Среднее													
				110,9	180,1	247,3	317,5	391,3	474,4		110,8	6,176	0,72
Стандартное отклонение													
											17,2	2,960	0,53

Отмеченные закономерности можно использовать для прогнозирования или проверки термодинамических свойств «новых» компонентов. В случае получения достоверных сведений новые расчетные точки должны также попадать в указанную область графика на рис. 2. Но препятствием к реализации этого метода является отсутствие справочных данных по величине температуры кипения новых компонентов. Однако такие величины хорошо изучены для простых элементов, образующих силициды, и опубликованы в многочисленных справочниках (для рассмотренных здесь силицидов значения величины $T_{кип}$ соответствующих элементов приведены в работе [3]). Поэтому можно воспользоваться установленной для рассматриваемого случая статистической зависимостью

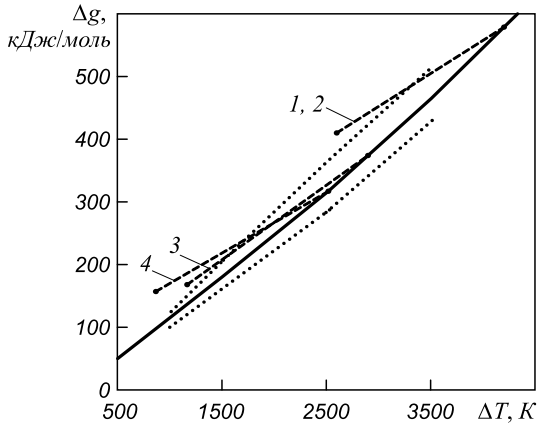

Рис. 2. Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ для реакций атомизации конденсированных силицидов

$$T_{кип}(Me_k\mathrm{Si}_l) \approx 1{,}08\,\frac{kT_{кип}(Me) + lT_{кип}(\mathrm{Si})}{m}, \qquad (8)$$

где m = 1,00 – 1,15 – поправочный коэффициент.

В качестве примера приведем результаты подобного прогнозирования для четырех силицидов, отсутствующих в используемой базе данных [4] (табл. 3). Проверка результатов расчетов по уравнениям (7), (8) проводили по значениям базы данных [5], содержащей необходимую термодинамическую информацию по этим компонентам, но лишь для температур, не превышающих 2000 К. Погрешность прогнозирования величины Δ*g*

Таблица 3

Примеры приближенного прогнозирования термодинамических свойств конденсированных силицидов

Номер	Компонент	$T_{кип}$, К	$\Delta g_{298,15}$, кДж/моль	Δg_{2000}, кДж/моль
1	Zr_2Si	4598/–	590,6/585,9	329,6/407,0
2	Zr_5Si_3	4548/–	582,4/582,0	322,4/402,0
3	MnSi	3170/–	369,1/368,4	138,1/164,0
4	Mn_3Si	2858/–	324,1/320,9	99,6/153,5

Примечание. Числитель – расчет по уравнениям (7), (8); знаменатель – проверка по базе данных [5].

для температуры 298,15 К не превышала 1 %, а для температуры 2000 К составила недопустимо большую величину. На рис. 2 проверочная информация отображена штриховыми линиями (цифры у кривых соответствуют номерам в табл. 3). Очевидно, что по мере уменьшения величины $\Delta T = T_{кип} - T$, т.е. по мере роста значений T, данные из работы [5] все больше выходят из рассматриваемой области.

Расхождения результатов расчета вызваны различием систем представления информации в сравниваемых базах данных. Если для силицида $ZrSi_2$(к) в базе данных Terra исходная информация представлена семичленными полиномами последовательно в трех температурных диапазонах (298,15 – 1100, 1100 – 1750 и 1750 – 6000 К), то в базе данных HSC аналогичный силицид представлен двучленным полиномом в единственном диапазоне 298,15 – 2000 К. Естественно, что линейная экстраполяция на столь протяженном отрезке температур не может быть признана удовлетворительной.

Подобная методика обработки данных оказалась также эффективной при анализе термодинамических свойств карбидов и интерметаллидных соединений алюминия.

В металлургических процессах конденсированные силициды иногда распадаются с образованием конденсированных элементов по так называемым реакциям фрагментации:

$$Me_kSi_l(к) = kMe(к) + lSi(к). \quad (9)$$

Изменения энергии Гиббса в реакциях фрагментации силицидов укладывается в узкие (20 – 70 кДж/моль) пределы (рис. 1). При этом максимальные и минимальные значения получены соответственно для реакций с компонентами CaSi и Mg_2Si. Температурная зависимость $\Delta g = f(T)$ реакций фрагментации не носит определенного характера (что может свидетельствовать о недостаточной точности определения термодинамических характеристик), однако она имеет тенденцию к снижению при повышении температуры процесса.

Выводы. Получено приближенное обобщенное уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса в реакциях атомизации конденсированных силицидов с учетом числа атомов, содержащихся в силицидах, и расчетных температур их кипения. Для 16 рассмотренных силицидных соединений отклонение максимальной расчетной величины от средней не превышало 10 %, что дало основание использовать полученную методику для проверки аналогичных данных из других источников информации и для приближенного прогнозирования термодинамических свойств ранее неисследованных силицидных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. Т. 1. – М.: ВИНИТИ, 1972. – 266 с.
2. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1966. – 250 с.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 14 – 20.
4. Трусов Б.Г. База данных «Terra 2.9». – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006 (электронный ресурс).
5. База данных «HSCChemistry 5.1» / AnttiRoine – Pori (Finland): OutokumpuResearchOy, InformationService, 2002 (электронный ресурс).

© 2014 г. *В.И. Бердников, Ю.А. Гудим*
Поступила 28 февраля 2013 г.

ANALYSIS OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CONDENSED SILICIDE

V.I. Berdnikov*[1], *Cand. Eng., Research associate
Y.A. Gudim*[2], *Dr. Eng., Professor

[1] OOO «Tekhnologiya Metallov» (Chelyabinsk, Chelyabinsk Region, Russia)
[2] South Ural State University (Chelyabinsk, Chelyabinsk Region, Russia)

E-mail: berdnikov-chel@mail.ru

Abstract. An approximate generalized equation of temperature dependence of Gibbs energy change in atomization reactions of condensed silicides is obtained, subject to the number of atoms contained in silicides and design boiling temperatures. Deviation of maximum design value from average was not more than 10 % for 16 examined silicide compounds. This gives rise to use the obtained technique for: similar data checking from other information sources; for approximate prediction of thermodynamic properties of previously unsearched silicide compounds.

Keywords: Gibbs energy change, silicide compounds, thermodynamic properties.

REFERENCES

1. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Tishin A.P., Hudjakov V.A. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produk-*

tov sgoraniya (Thermodynamic and transport properties of combustion). Vol. 1. Moscow: VINITI, 1972. 266 p.
2. Kulikov I.S. *Termicheskaya dissociaciya soedineniy* (Thermal dissociation of compounds). Moscow: Metallurgija, 1966. 250 p.
3. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya.* 2012. № 6. Pp. 14 – 20.
4. Trusov B.G. *Baza dannyh «Terra 2.9»* (Database «Terra 2.9»). Moscow: MGTU im. N.Je. Baumana, 2006 (jelektronnyj resurs).
5. *Baza dannyh «HSCChemistry 5.1»* (Database «HSCChemistry 5.1»). AnttiRoine – Pori (Finland): Outokum-puResearchOy, InformationService, 2002 (jelektronnyj resurs).

Received February 28, 2013

УДК 669.184.125.046.58.001.76

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ШЛАКОВОГО ГАРНИСАЖА НА ФУТЕРОВКУ КОНВЕРТЕРОВ*

Е.В. Протопопов*[1], *д.т.н., профессор
А.Г. Чернятевич*[2], *д.т.н., профессор
С.В. Фейлер*[1], *к.т.н., доцент
Е.Н. Сигарев*[2], *к.т.н., доцент

[1] Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)
[2] Днепродзержинский государственный технический университет (Днепродзержинск, Украина)

Аннотация. Представлены новые технологии и конструктивные решения фурменных устройств, обеспечивающих нанесение шлакового гарнисажа и торкрет-покрытий на футеровку конвертера.

Ключевые слова: конвертер, стойкость футеровки, раздувка шлака, шлаковый гарнисаж, гарнисажная фурма, факельное торкретирование, технология.

E-mail: feyler@rdtc.ru

Одним из важнейших путей повышения производительности, экономии и рационального использования материальных и энергетических ресурсов кислородно-конвертерных цехов является продление срока службы футеровки агрегатов.

В СССР основным методом повышения стойкости футеровки конвертеров являлся способ торкретирования высокотемпературным факелом, образующимся при сгорании в кислороде тонкомолотой углеродистой составляющей (25 – 30 % кокс, уголь, сланец) и подаче торкрет-массы на основе 70 – 75 % обожженных магнезита или доломита [1 – 4]. В процессе формирования факела частицы огнеупорного материала нагревались и при контакте с футеровкой спекались между собой с образованием прочного торкрет-покрытия.

Технология и оборудование факельного торкретирования футеровки конвертеров в горизонтальном и вертикальном положении, разработанные ДонНИИчерметом (г. Донецк, Украина) и Всесоюзным институтом огнеупоров (г. Санкт-Петербург, Россия) в содружестве с инженерно-техническими работниками металлургических предприятий, были внедрены практически во всех кислородно-конвертерных цехах СССР [1 – 4]. Было признано [2 – 5], что наиболее перспективным является способ факельного торкретирования механизированными и высокопроизводительными установками вертикального типа с применением недефицитных торкрет-масс на основе доломита и извести.

На смену технологии факельного торкретирования в 90-х гг. прошлого столетия пришел разработанный в США [6] новый ресурсосберегающий метод продления срока службы футеровки конвертеров, основанный на нанесении шлакового гарнисажа на поверхность футеровки способом раздувки конечного шлака, который предварительно модифицирован магнезиальными материалами, струями азота. Шлаковый гарнисаж предотвращает непосредственный контакт периклазоуглеродистого огнеупора с агрессивным окислительным шлаком, формирующимся в начальный период продувки. В ходе дальнейшей продувки агрессивное воздействие шлака на огнеупорную футеровку снижается в результате повышения основности и концентрации в нем оксида магния за счет растворения добавок шлакообразующих и магнезиальных материалов, а также нанесенного в предыдущей плавке гарнисажа.

На зарубежных металлургических предприятиях благодаря используемым приемам нанесения шлакового гарнисажа и торкретирования мест локального износа периклазоуглеродистой футеровки конвертера ее стойкость доведена до 10 – 23 тыс. плавок [7]. Таких результатов в зарубежной практике добились за счет комплексного подхода к решению проблемы, когда наряду с ошлакованием и локальным торкретированием

* Работа выполнена в СибГИУ по государственному заданию Минобрнауки России, проект 2556.