

УДК 666.782:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИСТЫЙ СПЛАВ–ШЛАК–ГАЗ

Якушевич Н.Ф., д.т.н., профессор кафедры цветных металлов и химической технологии

Полях О.А., к.т.н., доцент кафедры цветных металлов и химической технологии (kafcmet@sibsiu.ru)

Галевский Г.В., д.т.н., профессор, директор Института металлургии и материаловедения

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

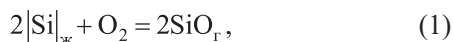
Аннотация. Проанализировано состояние исходных термодинамических данных базовых химических реакций взаимодействия кремния с кислородом, протекающих с образованием монооксида и диоксида кремния. В качестве базового параметра для оценки фазово-химических равновесий в системах, содержащих кислород, принимается парциальное давление кислорода в газовой фазе. Для кремнистых сплавов со значениями $X_{\text{Si}} = 0,1 - 1,0$ в диапазоне температур 1700 – 2300 К рассчитаны равновесные значения P_{SiO} и P_{O_2} в газовой фазе, состоящей из кислорода и монооксида кремния. Для систем сплав–шлак–углерод–газ определено влияние активности оксида кремния в шлаковом расплаве на равновесный состав газовой фазы. Показано, что в высококремнистых сплавах ($a_{\text{Si}} > 0,2$) наибольшее влияние на состав газовой фазы оказывает температура. На диаграмме фазово-химических равновесий системы Si–O–C показано, что границы моновариантных равновесий $\text{SiO}_2\text{–C–газ}$, $\text{SiO}_2\text{–SiC–газ}$ и $\text{SiO}_2\text{–Si–газ}$ при уменьшении активности SiO_2 в шлаковом расплаве смещаются в сторону высоких температур и при заданной температуре концентрации монооксида кремния и кислорода понижаются.

Ключевые слова: кремнистый сплав, шлаковый расплав, активности, термодинамические равновесия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-12-884-890

Расплавы с высоким содержанием кремния взаимодействуют с кислородом с образованием газообразного монооксида кремния (SiO) и твердого или жидкого диоксида (SiO_2). Пренебрегая испарением компонентов металлического расплава и возможным испарением оксидов шлакового расплава (при температурах менее 2000 К упругость пара $P_{\text{Si}}^{\circ} < 2$ Па и $P_{\text{SiO}_2}^{\circ} < 0,07$ Па [1]), равновесный состав газа, состоящего в основном из SiO и O_2 , можно оценить из констант равновесия приведенных ниже реакций (1) – (4) (стехиометрические коэффициенты реагентов приведены к 1 моль O_2):

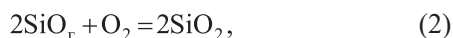
- для двухфазного (бивариантного) равновесия (металлический расплав – газ)



$$K_1 = P_{\text{SiO}_{\text{г}}}^2 a_{[\text{Si}]}^{-2} P_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (1.1)$$

$$\ln K_1 = -2\Delta G_{\text{SiO}}^{\circ} (RT)^{-1}; \quad (1.2)$$

- при сверхравновесных концентрациях кислорода в газовой фазе может протекать доокисление монооксида кремния до SiO_2 (или, наоборот, диссоциация SiO_2) по реакции



$$K_2 = a_{\text{SiO}_2}^2 P_{\text{SiO}_{\text{г}}}^{-2} P_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (2.1)$$

$$\ln K_2 = -2(\Delta G_{\text{SiO}_2}^{\circ} - \Delta G_{\text{SiO}}^{\circ})(RT)^{-1}. \quad (2.2)$$

Одновременное протекание реакций (1) и (2) характеризуется параметрами трехфазного моновариантного равновесия (металлический расплав–шлак–газ), определяемых из констант равновесия реакции



$$K_3 = a_{\text{SiO}_2} a_{[\text{Si}]}^{-1} P_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (3.1)$$

$$\ln K_3 = -\Delta G_{\text{SiO}_2}^{\circ} (RT)^{-1} \quad (3.2)$$

и реакции



$$K_4 = P_{\text{SiO}}^2 a_{[\text{Si}]}^{-1} a_{\text{SiO}_2}^{-1}, \quad (4.1)$$

$$\ln K_4 = -(2\Delta G_{\text{SiO}}^{\circ} - \Delta G_{\text{SiO}_2}^{\circ})(RT)^{-1}. \quad (4.2)$$

Из констант равновесия реакций (1), (2) определяются

$$P_{\text{O}_2} = K_1^{-1} a_{\text{Si}}^{-2} P_{\text{SiO}}^2 = K_2^{-1} a_{\text{SiO}_2}^2 P_{\text{SiO}}^{-2}; \quad (1.3)$$

$$P_{\text{SiO}} = K_1^{1/4} K_2^{-1/4} a_{\text{SiO}_2}^{1/2} a_{\text{Si}}^{-1/2}. \quad (2.3)$$

Для трехфазного равновесия (металл – шлак – газ) получаем

$$P_{O_2} = K_3^{-1} a_{Si}^{-1} a_{SiO_2}, \quad (3.3)$$

$$P_{SiO} = K_4^{1/2} a_{Si}^{1/2} a_{SiO_2}^{1/2}. \quad (4.3)$$

В сочетании с константами равновесия реакций (1) и (2) определяются численные значения констант

$$K_4 = K_1 K_3^{-1}; \quad (4.4)$$

$$K_2 = K_3^2 K_1^{-1}. \quad (2.4)$$

Подставив выражение (2.4) в уравнения (1.3) и (2.3), можно записать для двухфазного состояния

$$P_{O_2} = K_3^{-1} a_{Si} a_{SiO_2}; \quad (3.4)$$

$$P_{SiO} = K_1^{-3/4} K_3^2 a_{Si}^{1/2} a_{SiO_2}^{1/4}. \quad (3.5)$$

Таким образом, состав газовой фазы над кремнистыми сплавами при заданных температуре и давлении может быть однозначно определен при известных значениях a_{Si} и a_{SiO_2} и констант равновесия базовых реакций K_1 и K_3 , найденных из корректных зависимостей $\Delta G_1^\circ = f(T)$ и $\Delta G_3^\circ = f(T)$.

Точность термодинамических оценок зависит от точности принимаемых исходных термодинамических

параметров: $a_{[Si]} = f(x_i, T)$, $a_{(SiO_2)} = f(x_{(SiO_2)}, x_{(Me_xO)}, T)$, $\Delta G_T^\circ(1) = f(T)$, $\Delta G_T^\circ(3) = f(T)$.

Для реакции (3) значения $\Delta G_T^\circ(3) = f(T)$ определялись и уточнялись многократно. На рис. 1, а приведены значения $\Delta G_T^\circ = f(T)$ для реакций (1) и (2) по разным литературным источникам [1 – 13]. Ранее часто использовались [2, 3] данные Ричардсона [4], в настоящее время наиболее часто используются справочники [1, 5 – 8]. Сведения, приведенные справочнике [1], а также аналогичных зарубежных изданий, часто используются в базах данных различных программ («Астра», «Плазма», «Терра» и др.), реализуемых в компьютерных расчетах, однако некоторые авторы [11] отдают предпочтение данным, приведенным в работе [9]. В настоящем исследовании для анализа физико-химических процессов, протекающих в интервале температур 1690 – 1996 К, использовались уравнения, рекомендованные в работе [10], полученные с использованием данных справочника [1]:

– трехчленное

$$\Delta G_{1690-1996}^\circ = -981\,862 - 44,877T \lg T + 363,8T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } O_2}, \quad (1.5)$$

или дающее практически одинаковые результаты двухчленное

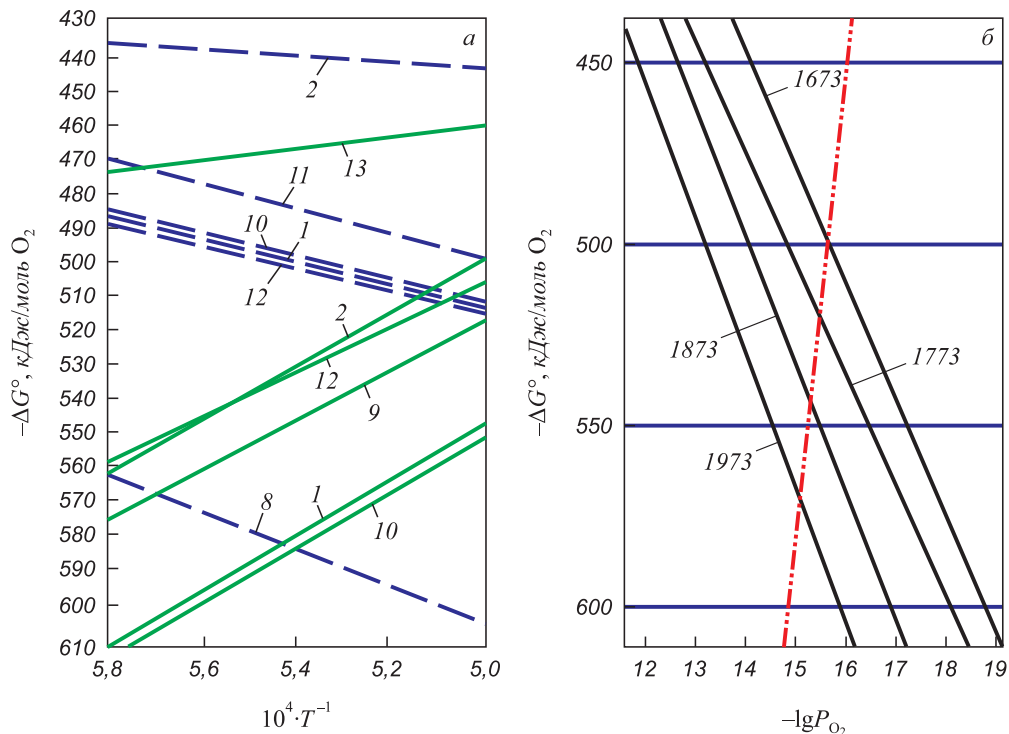


Рис. 1. Зависимости $\Delta G^\circ = f(T)$ (а) для реакций (3) —, (1) — — —; (6) — · — · —, а также изотермы зависимости $-\lg P_{O_2} = -\Delta G^\circ / (RT)$ (б): $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакции (3) (—); (6) — · — · —. Цифры у линий — номера источников по библиографическому списку

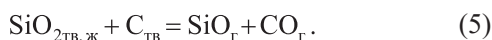
Fig. 1. Dependences $\Delta G^\circ = f(T)$ (a) for reactions (3) —, (1) — — —; (6) — · — · —, as well as dependence isotherms $-\lg P_{O_2} = -\Delta G^\circ / (RT)$ (b): $\Delta G^\circ = f(T)$ for reaction (3) (—); (6) — · — · —. The numbers by the line — source numbers according to the references

$$\Delta G_{1690-1996}^{\circ} = -946\,250 + 197,88T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{O}_2}, \quad (1.6)$$

которое с точностью 0,2 % соответствует данным справочника [5].

Рассчитанные по этим уравнениям значения $\lg P_{\text{O}_2} = f(\Delta G_3^{\circ})$ для температур 1673, 1773, 1873 и 1973 К представлены на рис. 1, б, а влияние параметров a_{Si} и a_{SiO_2} на изменение величины P_{O_2} показано на рис. 2, из которого видно, что для шлаков, насыщенных кремнеземом ($a_{\text{SiO}_2} = 1$), равновесные значения $\lg P_{\text{O}_2}$ снижаются с $-14,7$ при 1973 К до $-16,05$ при 1873 К и до $-17,56$ при 1773 К, и эта тенденция сохраняется при снижении параметра a_{SiO_2} . Снижение a_{SiO_2} с 1,00 до 0,05 практически равнозначно снижению температуры на 100 К. Для окисления сплавов с низким содержанием кремния ($a_{\text{Si}} < 0,2$) необходимо повышение концентрации кислорода в газовой фазе на 2–3 порядка как для кислых шлаков ($a_{\text{SiO}_2} > 0,5$), так и для основных ($a_{\text{SiO}_2} < 0,5$).

Значения константы равновесия реакции (1) определялись различными методами как экспериментальными (масспектроскопия и др.) [14, 15, 19], так и расчетными, в том числе с использованием уравнения



Используя достаточно надежные значения $\Delta G_{\text{CO}}^{\circ}$ [5] для реакции

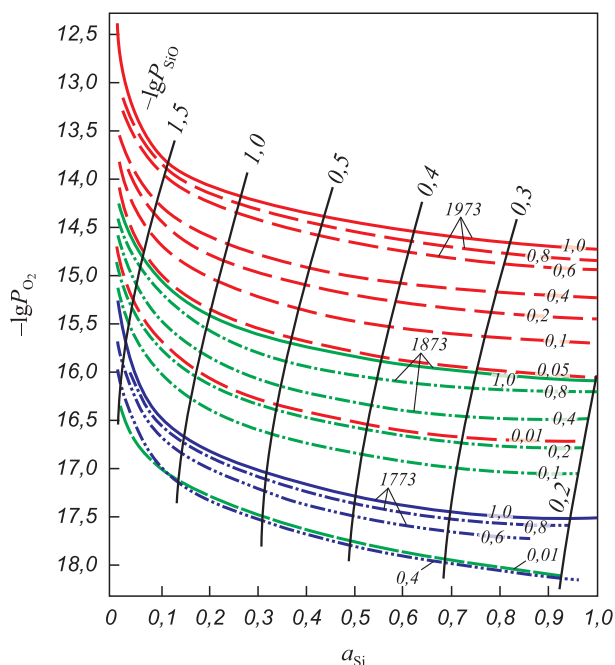


Рис. 2. Зависимость для реакции $-\lg P_{\text{O}_2} = f(a_{\text{Si}}, a_{\text{SiO}_2}, T)$ (3).

Цифры у кривых – значения a_{SiO_2} ;

— — зависимость $-\lg P_{\text{SiO}} = f(a_{\text{Si}}, -\lg P_{\text{O}_2})$

Fig. 2. Dependence for reaction $-\lg P_{\text{O}_2} = f(a_{\text{Si}}, a_{\text{SiO}_2}, T)$ (3).

The numbers by the curves – value a_{SiO_2} ;

— — dependence $-\lg P_{\text{SiO}} = f(a_{\text{Si}}, -\lg P_{\text{O}_2})$



$$G_{1500-2000}^{\circ}(6) = -118\,000 - 84,35T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{CO}}, \quad (6.1)$$

получено

$$\Delta G^{\circ}(5) = \Delta G_{\text{SiO}}^{\circ} + \Delta G_{\text{CO}}^{\circ} - \Delta G_{\text{SiO}_2}^{\circ}, \quad (5.1)$$

$$G_{1500-2000}^{\circ}(5) = 676\,626 + 385,97T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{CO}}. \quad (5.2)$$

Разброс значений ΔG° для реакции образования монооксида кремния по реакции (1) по данным разных авторов [1, 2, 8, 10–12] весьма значительный (рис. 1, а), что связано с трудностями достижения равновесных состояний системы, высокой летучестью монооксида кремния, конденсации его из газовой фазы при понижении температуры, образования жидких растворов с диоксидом кремния [19, 20].

Для реакций (1) и (4), протекающих с образованием монооксида кремния, часто принимаются следующие зависимости $\Delta G^{\circ} = f(T)$ [1, 10, 12]:

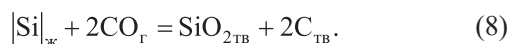
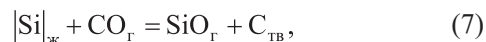
$$G^{\circ}(1) = -290\,720 + 41,18T \lg T - 245,52T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{O}_2}, \quad (1.4)$$

$$G^{\circ}(1) = -330\,600 - 89,04T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{O}_2}, \quad (1.5)$$

$$G^{\circ}(4) = 741\,142 + 86,05T \lg T - 609,32T \frac{\text{Дж}}{\text{моль } \text{O}_2}. \quad (4.5)$$

На рис. 3 представлены зависимости концентраций монооксида кремния от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, полученные с использованием уравнений (3.5), (1.3), (2.3). Рассчитанные по уравнениям (3.4) и (3.5) значения $P_{\text{SiO}} = f(a_{\text{Si}}, P_{\text{O}_2}, T)$ представлены также на рис. 2 в виде линий постоянных значений $-\lg P_{\text{SiO}}$ в диапазоне $(-0,2) - (-7,5)$.

В присутствии в газовой фазе монооксида углерода кремний металлического расплава может взаимодействовать с ним по реакциям



Образовавшийся в качестве продукта реакций (7), (8) углерод растворяется в металлическом расплаве вплоть до его насыщения, а при охлаждении выделяется из расплава в виде сажистого углерода или в виде карбида кремния (SiC), образующегося в высококремнистых сплавах по реакции



В газовой фазе могут протекать также реакции взаимодействия монооксидов кремния и углерода с образо-

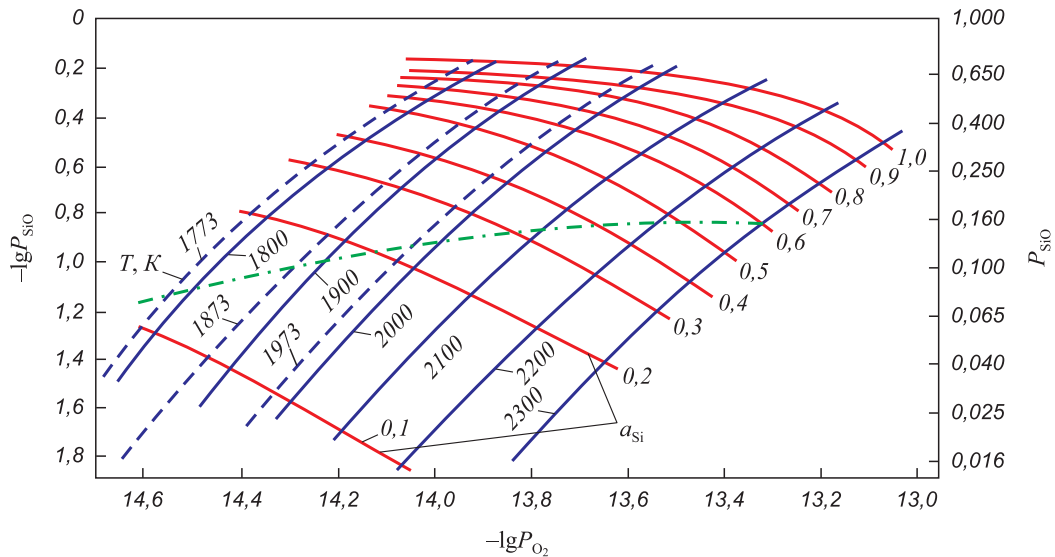
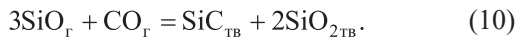


Рис. 3. Зависимость P_{SiO} , $\lg P_{\text{SiO}}$ равновесной концентрации монооксида кремния от парциального давления кислорода в газовой фазе, температуры и активности кремния в металлическом расплаве; --- условия равновесия реакции $\text{SiO}_r + 1/2 \text{O}_2 = \text{SiO}_2 (a_{\text{SiO}_2} = 1)$

Fig. 3. Dependence P_{SiO} , $\lg P_{\text{SiO}}$ of equilibrium density of silicon monoxide on partial oxygen pressure in a gas phase, temperature and silicon activity in metal melt; --- conditions of the reaction equilibrium $\text{SiO}_r + 1/2 \text{O}_2 = \text{SiO}_2 (a_{\text{SiO}_2} = 1)$

ванием твердых продуктов (C, SiO_2 , SiC) по реакциям (5), (10) [20, 21]:



Так как в высоккремнистых сплавах растворимость углерода мала, расплав (по крайней мере, его поверхностный слой) быстро насыщается углеродом, что в дальнейшем приводит к образованию плотных оксикарбидных пленок (SiO_xC_y), и делает невозможным проплавление сплава без интенсивного перемешивания.

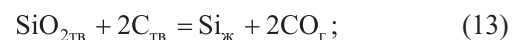
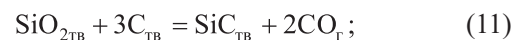
Равновесные значения $P_{\text{CO}} = f(T)$ для кремнистых сплавов можно определить по равновесным значениям $P_{\text{O}_2} = f(T, x_{\text{Si}})$ для сплавов заданного состава из константы равновесия реакции (6) (рис. 1). Очевидно, что при значениях P_{CO} больших, чем равновесные для расплавов с заданными параметрами, монооксид углерода будет являться окислителем для кремния, что необходимо также учитывать при реализации процессов, протекающих в вакууме или в атмосфере нейтральных газов.

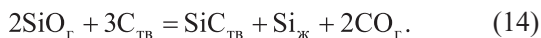
Области термодинамически стабильного существования твердофазных продуктов в зависимости от температуры, концентрации монооксида кремния в газовой фазе (P_{SiO}), состоящей из монооксидов кремния и углерода ($\text{Si} + \text{CO}$), активности кремния в металлическом расплаве и активности кремнезема (a_{SiO_2}) в шлаковом расплаве при общем давлении газовой фазы $P_{\text{общ}} = P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} = 1$ атм представлены на рис. 3.

По аналогии с публиковавшимися ранее такого рода диаграммами состояния системы Si–O–C [16–18, 10] здесь представлены: область термодинамически ста-

бильного сосуществования оксидной фазы с газовой фазой, содержащей монооксид кремния (бивариантное равновесие), ограниченная справа линиями ($G_1 - G_1''$)–($G_1 - G_2$)–($G_2 - G_2''$), представляющих, соответственно, трехфазные (моновариантные) равновесия ($\text{SiO}_2 - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$), ($\text{SiO}_2 - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$), ($\text{SiO}_2 - \text{Si}_{\text{Ж}} - \text{газ}$) для условий $a_{\text{SiO}_2} = 1$, $a_{\text{C}} = 1$, $a_{\text{Si}} = 1$; область жидкого кремния, ограниченная линиями моновариантных равновесий $G_2 - G_2''$ ($a_{\text{SiO}_2} = 1$, $a_{\text{Si}} = 1$) и $G_2 - G_2'$ ($a_{\text{Si}} = 1$); область твердого углерода (графита), ограниченная линиями $G_1 - G_1''$ и $G_1 - G_1'$; область карбида кремния $G_1 - G_2 - G_2' - G_1'$, ограниченная линиями трехфазных моновариантных равновесий $\text{SiO}_2 - \text{SiC} - \text{газ}$ ($G_1 - G_2$), $\text{Si}_{\text{Ж}} - \text{SiC} - \text{газ}$ ($G_2 - G_2'$), $\text{SiC} - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$ ($G_1 - G_1'$). Область карбида кремния распространяется далее в сторону высоких температур вплоть до виртуальной инвариантной точки G_4 ($\text{Si} - \text{SiC} - \text{C} - \text{газ}$, $T = 3193$ K), которая, как показано в работе [8], фактически не существует вследствие резкого увеличения при температурах выше 2500 K концентрации в газовой фазе паров Si, Si_2 , Si_3 , SiC, SiC_2 , Si_2C и др., в связи с чем область существования карбида кремния ограничена на диаграмме изотермой 2300 K ($G_2' - G_1'$).

Точки G_1 , G_2 , G_3 , (G_4) характеризуют четырехфазные инвариантные равновесия, описываемые реакциями





Моновариантное равновесие вдоль кривой $G_3 - G_4$, описываемое реакцией



характеризуется как нестабильное, однако в реальных технологических процессах это взаимодействие имеет место, а в случаях, когда активность кремния в сплаве мала, реакция (15) имеет преимущественное развитие. Аналогично моновариантное равновесие вдоль кривой $G_1 - G'_1$ описывается реакцией



Снижение концентрации и, соответственно, активности кремния в металлическом расплаве приводит к

понижению равновесной концентрации монооксида кремния в газовой фазе по отношению как к реакции (13), так и к реакции (15).

Снижение активности кремнезема (a_{SiO_2}) в шлаковом расплаве приводит к смещению границы области существования оксидного расплава в сторону более высоких температур (рис. 4). При заданной температуре (например, 1900 К) при понижении активности кремнезема в шлаковом расплаве концентрация монооксида кремния в газовой фазе снижается на порядок (с 0,02 при $a_{\text{SiO}_2} = 1$ до 0,002 при $a_{\text{SiO}_2} = 0,1$).

На рис. 3 показаны также линии постоянных значений параметра $\lg P_{\text{O}_2} = f(T, x_{\text{SiO}})$, которые показывают, что при незначительном повышении концентрации кислорода в газовой фазе (например, с $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-14,6}$ до $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-14,4}$) равновесная концентрация при заданной температуре для монооксида кремния (x_{SiO}) увеличивается кратно (с 0,05 до 0,15 при 1800 К и с 0,02 до 0,06 при 1900 К), что может существенно повлиять на улет

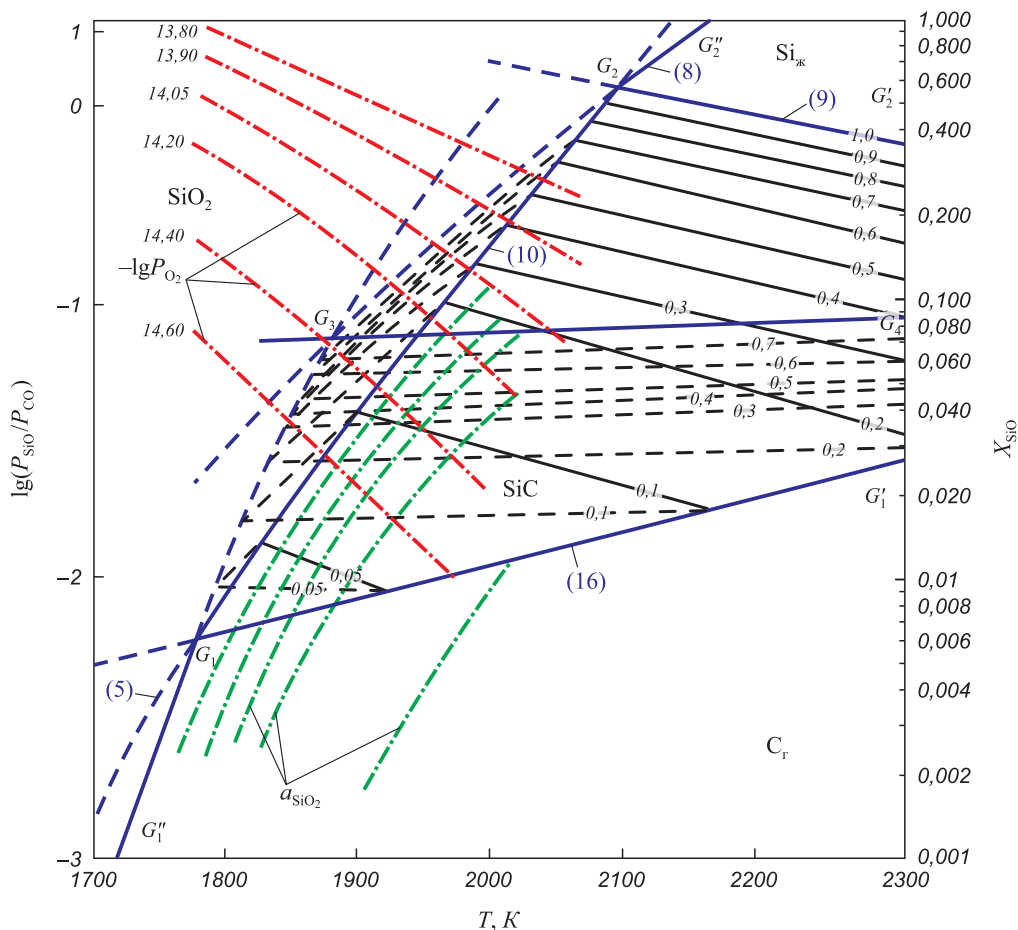


Рис. 4. Диаграмма фазово-химических равновесий системы $[\text{Si}]_{\text{MeX}_i} - (\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - (\text{SiO} + \text{CO})_{\text{газ}} - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}}$:
 — стабильные трехфазные равновесия (8) — $(\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{газ}(\text{SiO} + \text{CO})$; (9) — $[\text{Si}]_{\text{Ж}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$; (10) — $(\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$;
 (16) — $\text{C}_{\text{ТВ}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$; --- метастабильные трехфазные для реакций равновесия (5), (7), (10), (15);
 — и --- — то же при значениях $a_{\text{Si}} = 0,9 \div 0,05$; --- для реакции (10) при $a_{\text{SiO}_2} = 0,8 \div 0,1$; - - - - $-\lg P_{\text{O}_2} = f(x_{\text{SiO}}, T)$

Fig. 4. Diagram of phase-chemical equilibrium of the system of $[\text{Si}]_{\text{MeX}_i} - (\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - (\text{SiO} + \text{CO})_{\text{газ}} - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}}$:
 — stable three-phase equilibrium (8) — $(\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - \text{C}_{\text{ТВ}} - \text{газ}(\text{SiO} + \text{CO})$; (9) — $[\text{Si}]_{\text{Ж}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$; (10) — $(\text{SiO}_2)_{\text{шлак}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$;
 (16) — $\text{C}_{\text{ТВ}} - \text{SiC}_{\text{ТВ}} - \text{газ}$; --- metastable for three-phase equilibrium reactions (5), (7), (10), (15);
 — and --- — the same at the values of $a_{\text{Si}} = 0,9 \div 0,05$; --- for reaction (10) at $a_{\text{SiO}_2} = 0,8 \div 0,1$; - - - - $-\lg P_{\text{O}_2} = f(x_{\text{SiO}}, T)$

кремния в виде монооксида SiO_g , но обеспечивает возможность получения сплава с более высоким содержанием кремния (на 0,1 – 0,2 x_{Si}). Аналогичный эффект может быть достигнут при повышении температуры на 100 К (при $P_{\text{SiO}} = 0,1$ повышение температуры с 1900 до 2000 К приводит к снижению $\lg P_{\text{O}_2}$ с –14,4 до –14,2).

Выводы. Показано, что для описания фазово-химических равновесий в системе кремнистый сплав – шлак – газ достаточно иметь корректные термодинамические характеристики $\Delta G^\circ = f(T)$ четырех, а в присутствии углерода пяти реакций: $2[\text{Si}] + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_g$, $2\text{SiO}_g + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2$, $[\text{Si}] + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_2$, $[\text{Si}] + \text{SiO}_2 = 2\text{SiO}_g$, $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$. Рассчитаны и графически представлены зависимости равновесных значений $\lg P_{\text{O}_2} = f(x_{\text{Si}}, T, x_{\text{SiO}_2})$ для реакций $[\text{Si}] + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ и $2[\text{Si}] + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_g$. Установлено, что в присутствии углерода в системе $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ равновесная концентрация монооксида кремния в газовой фазе лимитируется комплексом взаимосвязанных факторов: температурой, концентрацией кремния в металлическом расплаве, окислительной способностью газовой фазы, активностью кремнезема (a_{SiO_2}) в оксидном расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 – 4 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979 – 1982. – 1620 с.
2. Елютин В.П. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1957. – 436 с.
3. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – Свердловск: Металлургиздат, 1957. – 645 с.
4. Richardson F.D., Joffers J.H.T. / Iron and steel Inst. 1948. 160. 4.3. P. 261 – 270.
5. Эллиот А.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавления процессов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
6. JANAF Thermochemical Tables. Sec. NBS USA, Washington, 1971. P. 1100.
7. JANAF Thermochemical Tables. Michigan, US. Department of Commerce / National Bureau of Standards / Institute for Applied Technology, 1965–1968, Juni 1971, Supplements 1974, 1975.
8. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
9. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
10. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.
11. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
12. Григорян В.А., Беляничков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы сталеплавления процессов. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.
13. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.
14. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахназов Е.Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 352 с.
15. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский Н.С. Расплавы ферросплавного производства. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
16. Kriwsky W.A., Schuman K. // Trans of metals. Soc. AJME. 1961. Vol. 221. P. 898–903.
17. Рябчиков И.В. Термодинамическое исследование системы $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ при высоких температурах // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 2. С. 14 – 18.
18. Müller M.B., Olsen S.E., Tuset I.K. Heat and Mass Transfer in the ferrosilicon process // Scandinavian of metallurgy. Scand. Journ. of Met. 1972. № 1. P. 145–155.
19. Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 1999. – 250 с.
20. Якушевич Н.Ф., Коврова О.А. Физико-химические взаимодействия в руднотермических печах при плавке кремния // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 8. С. 3 – 8.
21. Полях О.А., Галевский Г.В., Якушевич Н.Ф. Анализ физико-химических процессов образования и исследование свойств микрокремнезема // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2005. Вып. 15. С. 49–55.

Поступила 9 декабря 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 12, pp. 884–890.

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM OF SILICON ALLOY – SLAG – GAS

N.F. Yakushevich, Dr.Sci. (Eng.), Professor of Chair “Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”

O.A. Polyakh, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of Chair “Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”
(kafcmetsibsiu.ru)

G.V. Galevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”, Director of the Institute of Metallurgy and Materials

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. The condition of the original thermodynamic data of base chemical reactions between silicon and oxygen flowing to form carbon monoxide and silicon dioxide have been analyzed. As a base for the parameter estimation of phase and chemical equilibrium in

systems containing oxygen, the oxygen partial pressure was taken in the gas phase. The equilibrium value P_{SiO} and P_{O_2} was calculated for silicon alloys with values $X_{[\text{Si}]} = 0.1\text{--}1.0$ at temperature range 1700 – 2300 K in a gas phase consisting of oxygen and silicon monoxide. The effect of the silicon oxide activity in the slag melt on the equilibrium composition of the gas phase was determined for systems “alloy–slag–carbon–dioxide”. It has been shown that temperature has the greatest effect on the gas phase composition at high-silicon alloys ($a_{\text{Si}} > 0.2$). The diagram of phase and chemical equilibrium of $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ shows that the boundaries of the monovariant $\text{SiO}_2 - \text{C} - \text{gas}$, $\text{SiO}_2 - \text{SiC} - \text{gas}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Si} - \text{gas}$ with a decrease in activity SiO_2 in the melted slag are shifted toward higher temperatures and at a given temperature the concentration of silicon monoxide and oxygen are reduced.

Keywords: silicon alloys, molten slag, activity, thermodynamic equilibrium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-12-884-890

REFERENCES

1. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv*. T. 1–4 [Thermodynamic properties of individual substances, vols. 1–4]. Glushko V.P. ed. Moscow: Nauka, 1979–1982, 1620 p. (In Russ.).
2. Elyutin V.P. *Proizvodstvo ferrosplavov* [Ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1957, 436 p. (In Russ.).
3. Gel'd P.V., Esin O.A. *Protsessy vysokotemperaturnogo vosstanovleniya* [Processes of high-temperature reduction]. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1957, 645 p. (In Russ.).
4. Richardson F.D., Joffers J.H.T. *Iron and steel Inst.* 1948. 160. 4.3, pp. 261–270.
5. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison - Wesley Inc. 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
6. *JANAF Thermochemical Tables*. Sec. NBS USA, Washington, 1971. P. 1100.
7. *JANAF Thermochemical Tables*. Michigan, US. Departament of Commerce. National Berean of Standards. Institute for Applild Technology, 1965–1968, Juni 1971, Supplements 1974, 1975.
8. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov. Spravochnik* [Thermodynamics of oxides. Reference-book]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 344 p. (In Russ.).
9. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press. 1967. (Russ.ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 392 p.).
10. Tolstoguzov N.V. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya plavki kremnistykh i margantsevykh splavov* [Thermal basis and melting technologies of silicon and manganese alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 239 p. (In Russ.).
11. Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2002. 704 p. (In Russ.).
12. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy staleplavil'nykh protsessov* [Theoretical basics of steel-smelting processes]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 256 p. (In Russ.).
13. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physical and chemical properties of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 455 p. (In Russ.).
14. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhnazov E.Kh. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh shlakov* [Physical chemistry of metallurgical slags]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2008, 352 p. (In Russ.).
15. Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskii N.S. *Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva* [Melts of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 288 p. (In Russ.).
16. Kriwsky W.A., Schuman K. *Trans of metals. Soc. AJME*. 1961, vol. 221, pp. 898–903.
17. Ryabchikov I.V. Thermodynamic investigation of C – O – C system at high temperatures. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1966, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.)
18. Müller M.B., Olsen S.E., Tuset I.K. Heat and Mass Transfer in the ferrosilicon process. *Scand. Journ. of Met.* 1972, no. 1, pp. 145–155.
19. Yakushevich N.F., Galevskii G.V. *Vzaimodeistvie ugleroda s oksidami kal'tsiya, kremniya, alyuminiya* [Interaction of carbon with oxides of calcium, silicon, aluminum]. Novokuznetsk: SibGIU, 1999, 250 p. (In Russ.).
20. Yakushevich N.F., Kovrova O.A. Physical and chemical interactions in ore-thermal furnaces at silicon smelting. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 8, pp. 3–8. (In Russ.).
21. Polyakh O.A., Galevskii G.V., Yakushevich N.F. Analysis of physical and chemical processes of formation and researches of micro-silica properties. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi sektsii Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2005, vol. 15, pp. 49–55. (In Russ.).

Received December 9, 2014