

3. Takao K., Munakata R., Tadano K. Recent advances in natural product synthesis by using intramolecular Diels-Alder reactions // Chemical Reviews. – 2005. - №105. - 4779-4807. <https://doi.org/10.1021/cr040632u>
4. Luo C.C., Zhang Y.H., Zeng X.W., Zeng Y.W., Wang Y.G. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles // J. Colloid Interf Sci. – 2005. - №288. - 444-448. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.005>
5. Bahavarnia F., Hasanzadeh M., Bahavarnia P., Shadjou N. Advancements in application of chitosan and cyclodextrins in biomedicine and pharmaceuticals: reserpt progress and future trends. // RVS Adv. - 2024. - №14. - 13384. <https://doi.org/10.1039/D4RA01370K>
6. Shameli K., Ahmad M.B., Zargar M., Yunus W.M., Ibrahim N.A., Shabanzadeh P., Moghaddam M.G. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity // Int. J. Nanomedicine. - 2011. - №6. – 271-284. <https://doi.org/10.2147/IJN.S16043>
7. Jaremko Mariusz. Cyclodextrins: Structural, Chemical, and Physical Properties, and Applications // Polysaccharides. -2022. -3(1). –1-31. <https://doi.org/10.103390/polyccharides3010001>
8. Šesták J., Kratochvíl J. Rational approach to thermodynamic processes and constitutive equations in isothermal and non-isothermal kinetics // J. Therm. Anal.- 1973. - №5. - 193. <https://doi.org/10.1007/BF01950368>
9. Mironov A.N. Guidelines for Conducting Preclinical Studies of Drugs. – Moscow: GRIF-K, 2012. - 206.
10. Meyer B.N., Ferrigni N.R., Putnam J.E., Jacobsen L.B., Nichols D.E., McLaughlin J.L. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents // Planta Medica. - 1982. - №45. - 31.

УДК 536.421:669.018:541.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ-ДИАГРАММНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Cr-Fe-Al-Si ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ 1723К

Хисматулин Д.О., АРУ имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан
Шабанов Е.Ж., АРУ имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан

Аннотация

В статье приведены результаты расчета термодинамических параметров соединений, образующихся между компонентами системы при температуре плавления 1723К. На основе расчетов проведен полный термодинамически-диаграммный анализ системы Cr-Fe-Al-Si с учетом конгруэнтных и инконгруэнтных соединений. В результате, которого установлено, что данная система состоит из 24 элементарных тетраэдров. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров практически равна единице (0,9978), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации.

В данной работе рассматривается возможность построения диаграммы фазового строения для системы Cr-Fe-Al-Si, моделирующей составы сплавов на основе хрома и термодинамически-диаграммного анализа.

Для расчета температуры плавления комплексного сплава, содержащего Al-15%, Si-40%, Cr-25%, Fe-20%, можно воспользоваться эмпирическими методами или моделями, такими, как правило смеси или CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), если детальная информация о фазовых взаимодействиях доступна. Тем не менее, для сложных систем с более чем тремя компонентами прогнозирование температуры плавления становится крайне сложным без экспериментальных данных.

Температура плавления сплава (T_m) может быть приближенно рассчитана как взвешенное среднее температур плавления его компонентов с учетом их молярных долей. Такой метод называется правило смеси [1]. Однако этот метод не учитывает эвтектические реакции и другие взаимодействия между компонентами, которые могут значительно снижать температуру плавления.

Температуры плавления компонентов:

- Al: 660.3 °C
- Si: 1414 °C
- Cr: 1907 °C
- Fe: 1538 °C

Для расчета молярных долей компонентов:

1. Найдем молярные массы каждого элемента:

- Al: 26.98 г/моль
- Si: 28.09 г/моль
- Cr: 52.00 г/моль
- Fe: 55.85 г/моль

2. Рассчитаем молярные доли компонентов:

- Молярная доля Al: 1526.98
- Молярная доля Si: 4028.09
- Молярная доля Cr: 2552.00
- Молярная доля Fe: 2055.85

3. Найдем суммарную молярную долю:

Молярная доля Al=1526.98≈0.555

Молярная доля Si=4028.09≈1.424

Молярная доля Cr=2552.00≈0.481
 Молярная доля Fe=2055.85≈0.358
 Сумма молярных долей=0.555+1.424+0.481+0.358≈2.818

4. Найдем весовые доли:

$$w_{Al}=0.5552.818\approx 0.197$$

$$w_{Si}=1.4242.818\approx 0.505$$

$$w_{Cr}=0.4812.818\approx 0.171$$

$$w_{Fe}=0.3582.818\approx 0.127$$

5. Рассчитаем среднюю температуру плавления:

$$T_m\approx 0.197\times 660.3+0.505\times 1414+0.171\times 1907+0.127\times 1538$$

$$T_m\approx 130.12+714.07+326.10+195.43$$

$$T_m\approx 1450^{\circ}\text{C}\approx 1723\text{K}$$

Для проведения тетраэдрации этой металлической системы в стандартных условиях возникает необходимость в определении значений энергии Гиббса (ΔG_{1723}) всех соединений, образующихся между ее исходными компонентами. Справочные данные о ΔG_{1723} для всех соединений системы взяты из комплексных программ FactSage и HSC Chemistry.

Значение стандартной энергии Гиббса любого соединения при любой температуре можно определить, используя известное уравнение Гиббса-Гельмгольца при известном ΔH_T^0 и ΔS_T^0 (индекс T указывает на температурную зависимость) [2]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

Поскольку для многих соединений системы не имеются не только значения ΔS^0 , но и сведения об их теплоемкости как в твердом, так и в жидком состояниях, в работе поставлена задача построения диаграммы фазового строения системы Cr-Fe-Al-Si при температуре 1723 Кельвина.

Для определения значений ΔG_{1723}^0 соединений, для которых в справочниках отсутствуют данные, применили данные из программных комплексов FactSage и HSC Chemistry.

Таблица 1 – Результаты расчета термодинамических параметров

Соединения	ΔG_{1723}	ΔS_{1723}	ΔH_{1723}
	кДж/моль	Дж/моль	
Fe ₂ Al ₅	-873,031	854,115	17592,8
FeSi	-241,351	147,338	9829,3
Fe ₂ Si	-366,749	256,892	75875,4
Cr ₂ Al	-325,954	247,791	100989,2
Cr ₃ Si	-408,875	289,541	57670,0
Cr ₅ Si ₃	-987,297	568,380	8337,5
CrSi ₂	-317,873	199,948	40519,5
FeAl	-247,943	180,743	11476,5
FeAl ₃	-495,364	289,076	103285,9
Fe ₅ Si ₃	-974,618	648,269	145547,8
FeSi ₂	-295,234	208,425	42838,9
CrAl ₇	-836,066	642,015	270125,5
Cr ₂ Al ₁₁	-1383,410	1041,632	411322,0
CrAl ₄	-540,820	396,410	142192,8
Cr ₄ Al ₉	-1414,874	1079,437	444994,9
Cr ₅ Al ₈	-1404,241	1078,748	435428,6
CrSi	-216,225	136,446	19346,1
Al	-102,677	90,900	53906,1
Si	-71,902	92,133	87229,2
Cr	-84,819	76,617	47155,6
Fe	-100,192	90,106	55051,3

Далее основываясь на этих и справочных данных о ΔG_{1723}^0 соединений в системе Cr-Fe-Al-Si, первоначально производили триангуляция всех ее четырех боковых тройных подсистем: Cr-Fe-Al, Cr-Fe-Si, Cr-Al-Si и Fe-Al-Si. Методика триангуляции достаточно полно описана в работе [4].

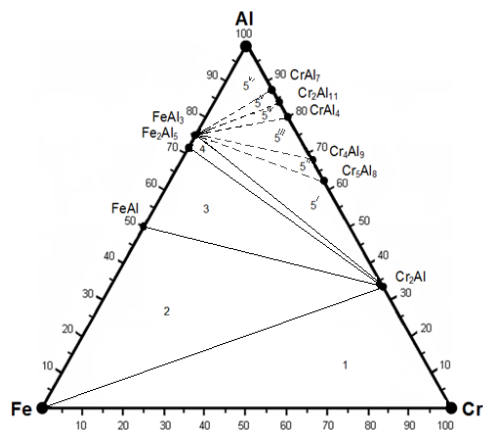


Рисунок 1 – Система Cr-Fe-Al

При проведении триангуляции (с учетом конгруэнтных и инконгруэнтных соединений) тройной системы Fe - Al - Cr (рис. 1) образовались пять областей. В областях Fe - Cr- Cr₂Al (1), Fe - Cr₂Al - FeAl (2), FeAl - Cr₂Al - Fe₂Al₅ (3) и Fe₂Al₅ - FeAl₃ - Cr₂Al (4) инконгруэнтные соединения не имеются. При этом область FeAl₃ - Al - Cr₂Al имеет одно инконгруэнтное соединение – FeAl₃, соответственно данное инконгруэнтное соединение делит данную область на шесть подобластей: FeAl₃ - Cr₂Al- Cr₅Al₈ (5^I), FeAl₃ - Cr₅Al₈ - Cr₄Al₉ (5^{II}), FeAl₃ - Cr₄Al₉ - CrAl₄ (5^{III}), FeAl₃ - CrAl₄ - Cr₂Al₁₁ (5^{IV}), FeAl₃ - Cr₂Al₁₁ - CrAl₇ (5^V) и FeAl₃ - Al - CrAl₇ (5^{VI}).

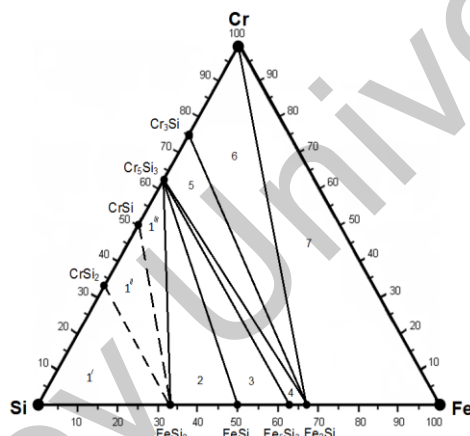


Рисунок 2 – Система Cr-Fe-Si

При проведении триангуляции тройной системы Si-Cr-Fe (рис. 2) образовались семь областей. При этом область Si - Cr₅Si₃ - FeSi₂ имеет одно конгруэнтное соединение – CrSi₂, в результате которого образовались три подобласти: Si-CrSi₂-FeSi₂ (1^I), CrSi-FeSi₂-CrSi₂ (1^{II}) и CrSi-FeSi₂-Cr₅Si₃ (1^{III}). В областях FeSi - Cr₅Si₃ - FeSi₂ (2), Cr₅Si₃ - Fe₅Si₃ - FeSi (3), Fe₂Si - Cr₅Si₃ - Fe₅Si₃ (4), Fe₂Si - Cr₅Si₃ - Cr₃Si (5), Cr - Cr₃Si - Fe₂Si (6) и Fe₂Si - Cr - Fe (7) не имеются инконгруэнтные соединения.

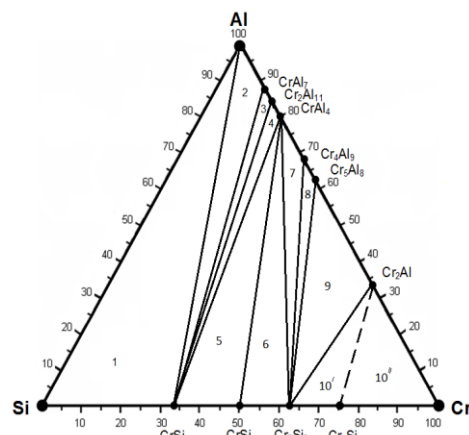


Рисунок 3 – Система Cr-Al-Si

При проведении триангуляции тройной системы Si - Al - Cr (рисунок 3) образовалось десять областей. В областях: Si - Al - CrSi₂ (1), CrSi₂ - Al - CrAl₇ (2), CrSi₂ - CrAl₇ - Cr₂Al₁₁ (3), CrSi₂ - Cr₂Al₁₁ - CrAl₄ (4), CrSi₂ - CrAl₄ - CrSi (5), CrSi - CrAl₄ - Cr₅Si₃ (6), Cr₅Si₃ - CrAl₄ - Cr₄Al₉ (7), Cr₅Si₃ - Cr₅Al₈ - Cr₄Al₉ (8), Cr₅Si₃ - Cr₅Al₈ - Cr₂Al (9)

инконгруэнтные соединения не имеются. На участке диаграммы $\text{Cr}_5\text{Si}_3 - \text{Cr}_2\text{Al} - \text{Cr}$ имеется одно конгруэнтное соединение – Cr_2Al , в результате которого в ней образуется две подобласти: $\text{Cr}_5\text{Si}_3 - \text{Cr}_2\text{Al} - \text{Cr}_3\text{Si}$ (10^{I}) и $\text{Cr}_3\text{Si} - \text{Cr}_2\text{Al} - \text{Cr}$ (10^{II}).

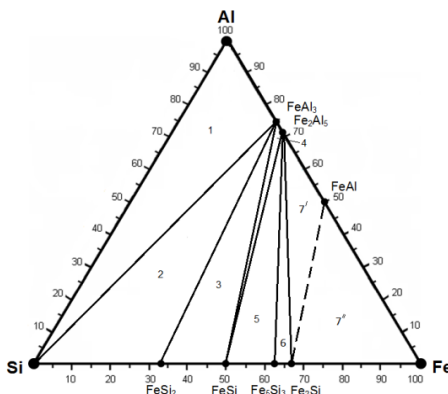


Рисунок 4 – Система Fe-Al-Si

При проведении триангуляции (с учетом конгруэнтных и инконгруэнтных соединений) тройной системы Si - Al - Fe (рис. 4) образовались семь областей. В областях Si - Al - FeAl_3 (1), Si - FeSi_2 - FeAl_3 (2), FeAl_3 - FeSi_2 - FeSi (3), FeAl_3 - FeSi - Fe_2Al_5 (4), FeSi - Fe_2Al_5 - Fe_5Si_3 (5) и Fe_2Al_5 - Fe_5Si_3 - Fe_2Si (6) инконгруэнтные соединения не имеются. При этом область Fe_2Al_5 - Fe_2Si - Fe имеет одно инконгруэнтное соединение – FeAl, соответственно данное инконгруэнтное соединение делит данную область на две подобласти: $\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeAl}$ (7^{I}) и $\text{FeAl} - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{Si}$ (7^{II}).

Таблица 3 – Конгруэнтные и инконгруэнтные металлические соединения в системе Cr-Fe-Al-Si и их координаты на четверном концентрационном симплексе

№ п.п.	Соединения	Координаты на основе массового состава			
		Cr	Fe	Al	Si
1	Cr	1000	0	0	0
2	Fe	0	1000	0	0
3	Al	0	0	1000	0
4	Si	0	0	0	1000
5	FeAl	0	675	325	0
6	Fe_2Al_5	0	453	547	0
7	FeAl_3	0	409	591	0
8	Fe_2Si	0	800	0	200
9	Fe_5Si_3	0	769	0	231
10	FeSi	0	667	0	333
11	FeSi_2	0	500	0	500
12	CrAl_7	216	0	784	0
13	$\text{Cr}_7\text{Al}_{11}$	259	0	741	0
14	CrAl_4	325	0	675	0
15	Cr_4Al_9	461	0	539	0
16	Cr_5Al_8	546	0	454	0
17	Cr_2Al	790	0	210	0
18	Cr_3Si	848	0	0	152
19	Cr_5Si_3	755	0	0	245
20	CrSi	650	0	0	350
21	CrSi_2	481	0	0	519

Принятые координаты (на основе массовой доли *1000) конгруэнтных соединений системы Cr-Fe-Al-Si, используемых в дальнейшем при изучении их полей кристаллизации, приведены в таблице 3. В системе образуются 24 простых и сложных соединений.

На рисунке 5 приведен общий вид анализируемой системы без учета метастабильных соединений.

