

МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОНГРУЭНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ БЬЕРРУМА-ГУТГЕНГЕЙМА НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ

Толоконникова В.В.* , Байсанов С.О.* , Нарикбаева Г.И.* , Корсукова И.Я.* ,
Ерекеева Г.С.**

* - Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда

** - Карагандинский индустриальный университет, г.Темиртау

Наиболее перспективным направлением в развитии термодинамических расчетов степени диссоциации соединений является равновесный метод расчета параметров диссоциации соединения на основе анализа линии моновариантного равновесия [1-3]. В данной работе предложен новый метод количественной оценки степени диссоциации соединения от кривизны кривой линии ликвидус. Суть данного метода заключается в установлении на основе общепринятых термодинамических соотношений конкретных выражений для параметров диссоциации в соответствии с математической моделью кристаллизации соединения [4,5]. При этом мерой отклонения системы от идеальности служит осмотический коэффициент Бьеррума-Гутгенгейма (Φ_i) [6], значения которого легко можно представить в аналитической форме в зависимости от температуры и состава фаз. Полученная корреляционная зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гутгенгейма от отношения активности жидкой и твердой фаз позволила разработать математический аппарат для аналитического описания линий и поверхностей кристаллизации фаз на единой аналитической основе в виде универсальной зависимости модифицированного уравнения Шредера-Ле-Шателье [7, 8].

На примере системы железо-кремний показано, что если в расплаве присутствует явление диссоциации конгруэнтно плавящегося соединения, то полученные новые данные для осмотического коэффициента Бьеррума-Гутгенгейма с учетом степени диссоциации или ассоциации этого соединения в расплаве приобретает прямолинейный характер зависимости. Характерной особенностью линии кристаллизации соединения FeSi является наличие образования ассоциатов (первоначальные графики Φ_i имели вогнутый характер изменения, рисунок 1 а).

В области кристаллизации FeSi термодинамическая устойчивость или прочность кластеров $[\text{Fe}_x\text{Si}_y]$ различна. Наиболее прочными являются кластеры, образующиеся при плавлении конгруэнтно плавящегося соединения FeSi. Построены графические зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гутгенгейма от активности для квазибинарной системы Fe-FeSi и FeSi-Si. Из рисунка 1, а видно, что для данной области кристаллизации характерно наличие образования ассоциатов FeSi (график зависимости $\Phi_{\text{Fe}}^{\text{II}}$ от a_{Fe}^{L} имеет вогнутый тип). По разработанной методике получены численные результаты

степени диссоциации конгруэнтного соединения FeSi с помощью энергии Гиббса реакции диссоциации константы реакции.

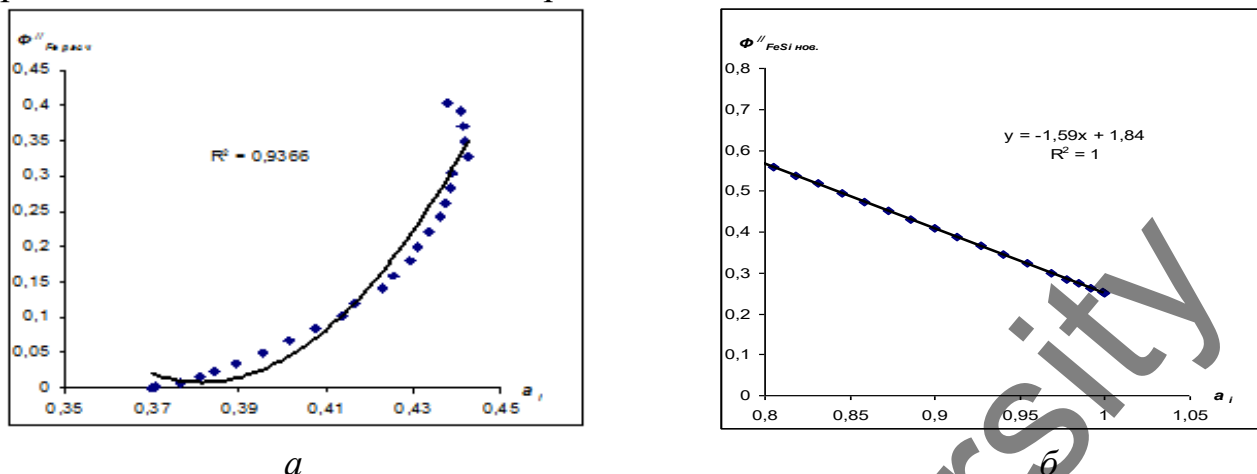


Рисунок 1 – Зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуттенгейма Φ''_{FeSi} от активности a_{FeSi}^L .

При учёте степени образования ассоциатов FeSi (таблица 1) получены новые графические зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуттенгейма с коэффициентом корреляции $R=0,987$ (рисунок 1, б).

Рассчитав степень ассоциации соединения FeSi (таблица 1) можно рассчитать истинные значения состава для областей кристаллизации, т.е. решить уже обратную задачу. Рисунок 1 б показывает строго корреляционную зависимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуттенгейма Φ''_{FeSi} от активности a_{FeSi}^L , а это значит, что в расплаве присутствуют кроме атомов Fe и Si молекулы FeSi.

Таблица 1 – Область кристаллизации FeSi для частной системы FeSi– Si

T	G ₀	K _p	α	X _{(нов.)FeSi^(L)}	Φ'' _{FeSi нов.}
1683	18401	0,26846	0,46005	0,369816864	0
1677	18878	0,2582	0,44216	0,376407083	0,008557
1672	19275	0,24992	0,39764	0,380899974	0,01592818
1650	21002	0,21633	0,29132	0,395322923	0,05036082
1620	23327	0,17694	0,21969	0,413588482	0,10293362
1610	24096	0,16528	0,1965	0,416556303	0,12099299
1600	24861	0,15429	0,18293	0,423159489	0,14095868
1590	25623	0,14395	0,16448	0,425315036	0,15987959
1570	27138	0,12505	0,13635	0,430917154	0,19979509
1560	27891	0,11644	0,12486	0,433873345	0,2206622
1540	29359	0,10096	0,10419	0,437520312	0,26250543
1530	30129	0,09362	0,09465	0,438631177	0,28356804
1520	30868	0,08693	0,08595	0,438836524	0,30426221
1500	32337	0,0748	0,07211	0,441635956	0,3488429
1480	33793	0,06416	0,0596	0,44084998	0,39134414
1473	34516	0,0597	0,05387	0,437701936	0,40323446

Причем образование кластеров от температуры эвтектики до температуры плавления увеличивается до 46%. Практически прямолинейный характер изменения Φ_{FeSi} с температурой говорит о наличии в расплаве в основном ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между частицами и о постоянстве степени ассоциации ферросилиция при изменении состава расплава вдоль ликвидус и солидус.

Получены численные результаты степени диссоциации конгруэнтного соединения FeSi с помощью энергии Гиббса реакции диссоциации константы равновесия реакции. При этом установлено, что степень ассоциации соединения FeSi с ростом температуры увеличивается и при температуре плавления составляет 46% [9].

Литература

- 1 Patrick Fleming // Pressure Dependence of K_p - Le Châtelier's Principle, Apr 13, 2022.
- 2 E.T.Denisov, O.M.Sarkisov, G.I.Likhtenshtein // Reactions of ions and radical ions, Chemical Kinetics, Fundamentals and New Developments 2003, Pages 250-304.
- 3 Ruslan P.Ozerov, Anatoli A.Vorobyev // Molecular Physics, Physics for Chemists 2007, Pages 169-250.
- 4 Baisanov, S., Tolokonnikova, V., Narikbayeva, G., Korsukova, I., Mukhambetgaliyev, Y. Mathematical method of phase equilibrium of binary system Cr-Si based on Bjerrum-Guggenheim concept Metalurgija, 2020, 59(1), pp. 97-100
- 5 Tolokonnikova, V.V., Baisanov, S.O., Narikbayeva, G.I., Yerekeyeva, G.S. Regularities of phase equilibria based on the Bjerrum-Guggenheim concept for the Fe-Al binary system CIS Iron and Steel Review, 2022, 24, pp. 79-83
- 6 Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. - 559 с.
- 7 Tolokonnikova, S. Baisanov, G.Narikbayeva, I.Korsukova Assessment of dissociation rate of $FeCr_2O_4$ using the Bjerrum-Guggenheim coefficient // Metalurgija.-2021. – Vol. 60, No 3-4.– P. 303-305.
- 8 Байсанов С.О., Толоконникова В.В. Развитие фундаментальных основ теории жидкого состояния для бинарных систем с позиции термодинамики гетерогенных фазовых равновесий. – Караганда: «Глассир», 2017. - 129с.
- 9 V.V. Tolokonnikova, S.Baisanov, G.S.Yerekeyeva, G.I. Narikbayeva, I.Ya.Korsukova Evaluation of the Degree of Dissociation of a Congruent Compound Fe_2Ti across the Bjerrum-Guggenheim Coefficient Metals 2022.- Vol.12, No 12, P.2132.

Работа выполнена по проекту КН МОН РК 2021-2023г.г., AP09259157/ГФ.