



15,3... 20,6 и 9,46... 11,59 ГПа для карбида и силицидной матрицы соответственно. Данное сочетание компонентов структуры — твердые карбидные включения в более мягкой и пластичной силицидной матрице — является наиболее оптимальным для газотермических покрытий с высокой стойкостью к износу и коррозии.

1. *Взаимодействие* в композиционных порошках Ti-SiC и свойства напыленных покрытий // А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Б. А. Полянин и др. // Порошковая металлургия. — 1985. — № 10. — С. 92–96.
2. *Борисова А. Л., Шведова Л. К., Марченко И. С.* Межфазное взаимодействие в композиционных порошках металл-неметаллическое тугоплавкое соединение // Адгезия расплавов и пайка металлов. — 1985. — Вып. 15. — С. 59–64.
3. *Композиционные плазменные покрытия системы Ti-Si-C* // Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. И. Адеева и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1995. — № 3. — С. 62–71.
4. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. — М.: Металлургиздат, 1961. — 280 с.

5. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии / Пер. с англ. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. — 421 с.
6. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник* / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
7. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенов / Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1965. — 236 с.
8. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1971. — 235 с.
9. *Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник* / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др. — М.: Атомиздат, 1965. — 457 с.
10. *Nickl J., Schweitzer K., Luxenberg P.* Gasphasenabscheidung in system Ti-Si-C // J. Less Common Metals. — 1972. — 26, N 3. — P. 335–353.
11. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. В 2 т. — М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. — С. 757–772.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 16.07.2002

УДК 669.187.2.001.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ ФЕРРОСИЛИЦИИ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. М. Гасик, В. Л. Зубов, М. И. Гасик

Изложены результаты экспериментального исследования фазовых превращений в ферросилиции марок ФС45, ФС65 и ФС70 методом синхронного термического анализа — дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии. Количественно оценены возникающие при нагреве и охлаждении термические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, определены изменение массы образцов в процессе нагрева и охлаждения, а также теплоемкость ферросилиция в температурном интервале 20... 1350 °С. Проведен сравнительный анализ температур превращений в ферросилиции различных марок по положению пиков кривых ДСК.

Results of experimental study of phase transformations in ferrosilicium of FS45, FS65 and FS70 grades by a synchronous thermal analysis using a differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry are described. Thermal effects occurring in heating and cooling as a result of phase transformations are estimated quantitatively. The change in mass of samples in the process of heating and cooling, and also the heat capacity of ferrosilicium within the temperature 20... 1350 °C interval are determined. Comparative analysis of temperature transformations by position of peaks at the DSC lines for ferrosilicium of different grades was made.

Ключевые слова: высококремнистый ферросилиций; диаграмма состояния кремний—железо; фазовые превращения; синхронный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия); термические эффекты превращений.

Электротермический ферросилиций по своему химическому составу охватывает широкую концентрационную область диаграммы состояния системы Fe-Si — от 19 до ≥ 92 % Si (ГОСТ 1415-93) [1, 2]. В связи с этим выбор состава ферросилиция, технологии разлива, равно как и использование его в сталеплавильном производстве при раскислении

и легировании сталей и сплавов различного функционального назначения, во многом определяются уровнем знаний и наличием надежных термодинамических данных о свойствах ферросилиция каждой марки.

Анализ литературных данных свидетельствует, что диаграмма равновесного состояния системы Fe-Si благодаря фундаментальным исследованиям, выполненным в последние десятилетия конца прошлого века, достаточно полно изучена, хотя ряд вопросов, как-то: составы и типы кристаллических структур соединений, температуры фазовых прев-



Таблица 1. Химический состав образцов коммерческого ферросилиция (ГОСТ 1415–93)

Марка ферросилиция	Содержание, % мас							
	Si	Al	Mn	Cr	Ti	Cu	P	S
ФС45	45,5	0,4	0,3	0,4	0,1	0,09	0,03	0,01
ФС65	64,0	0,6	0,2	0,2	0,2	0,09	0,03	0,01
ФС70	72,2	2,3	0,2	0,2	0,2	0,05	0,02	0,01

ращений (прежде всего лебоита) продолжают оставаться дискуссионными [3, 4].

Электротермический ферросилиций промышленной выплавки содержит ряд примесных элементов, среди которых регламентируемыми ГОСТ 1415–93 являются алюминий, кальций, марганец, хром, титан, фосфор, сера и углерод. Наличие этих элементов оказывает определенное влияние на фазовые превращения в ферросилициях в ходе формирования структуры, развитие ликвационных явлений, выделение избыточных фаз в слитках, а также усиление склонности их к явлению саморассыпания во влажной атмосфере с образованием ядовитых газов фосфина и арсина [5, 6].

Производство ферросилиция имеет экспортно-ориентированный характер, что определяет его марочный состав — преимущественно ФС45, ФС65 и ФС70 (реже ФС75). В этой связи в настоящей работе исследовали фазовые превращения в ферросилициях «элитных» марок, конкурентоспособных на внутреннем и международных рынках ферросплавной продукции. Использовали образцы коммерческого ферросилиция трех марок текущего производства (табл. 1).

Фазовые превращения при нагреве (охлаждении) образцов ферросилиция исследовали методом синхронного термического анализа, представляющего собой сочетание методов гравиметрии и

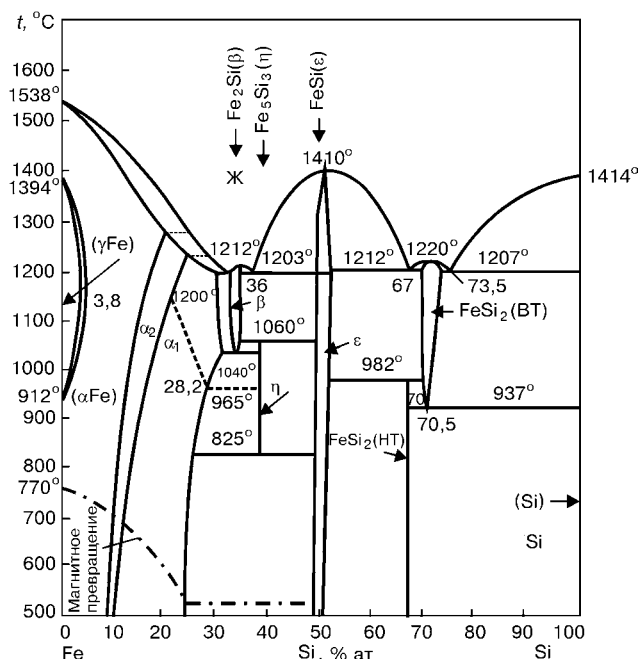


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы железо-кремний.

Таблица 2. Теоретические значения удельной теплоемкости (Дж/(г·К)) кремния и силицидных фаз в частной системе FeSi–Si

Фаза	$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-9} T^2$				
	A	B	C	D	T, К
Si	0,81264	0,13736	-12600	-	298... 1685
FeSi _{2,43}	0,60689	-	-	-	298... 398
FeSi _{2,33}	0,58282	0,2783	-6799,63	-	298... 900
β-FeSi ₂	0,4946	0,2606	44,635	-	298... 900
FeSi	0,4553	0,26714	319,3	-2,44	298... 1683

Примечание. База данных HSC 4.01, Outokumpu Research, Finland, TAPP 3.0, ESM Inc., USA.

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Принцип ДСК заключается в динамическом изменении теплового потока, направленного на исследуемый образец ферросилиция, необходимого для компенсации разницы температур между образцом и эталоном (сапфиром). В сравнении с аппаратурным оформлением традиционно применяемого дифференциального термического анализа (ДТА) аппарата для измерения температуры при ДСК имеет специальную конструкцию измерительной части и отличается повышенной чувствительностью.

Цель данной работы — установление температур и энтальпий фазовых превращений (реакций) при нагревании (охлаждении) образцов ферросилиция, по химическому составу относящегося к концентрационной области FeSi–Si диаграммы состояния системы Fe–Si (рис. 1).

Исследования выполняли на установке STA 449C «Jupiter» (Netzsch Geratedau GmbH, Германия), позволяющей производить синхронный термический анализ с чувствительностью по массе до 0,1 мкг и по энтальпии до 2 %. Образцы массой 0,3... 0,4 г нагревали в атмосфере чистого аргона в алундовых калиброванных тиглях со скоростью 20 град/мин до температуры 1350 °С, выдерживали 30 мин и охлаждали со скоростью 5 град/мин, регистрируя изменение массы и температуры. В качестве эталона использовали сапфирный диск с известной теплоемкостью. Экспериментальные данные и корреляционная кривая удельной теплоемкости сапфира в зависимости от температуры, полученные при калибровке прибора, приведены на рис. 2. Теоретические значения теплоемкости фаз частной системы FeSi–Si представлены в табл. 2.

Теплоемкость образцов ферросилиция определяется по формуле

$$C_p = \frac{dH}{dT} / m (T(\tau)) ,$$

где dH — изменение энтальпии; T — температура; m — масса образца, которая может зависеть от времени τ и температуры. Поэтому в соответствии с методом ДСК удельную теплоемкость можно представить выражением

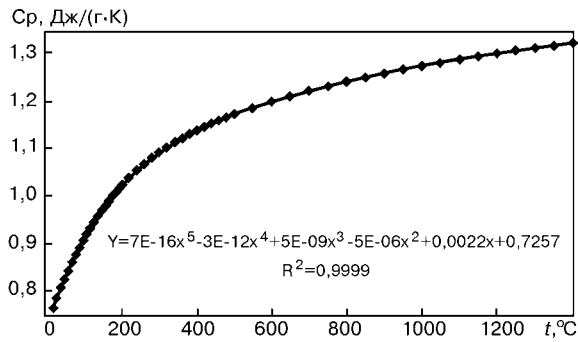


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) от температуры (значки на корреляционной кривой — экспериментальные данные)

$$C_p = \frac{m_{std} DСК_s - DСК_{dase}}{m_s DСК_{std} - DСК_{dase}} C_{p_{std}}$$

где индексы «s», «std», «dase» — соответственно образец, стандарт и базовая линия; *DСК* — сигнал.

Ниже представлены результаты проведенных нами экспериментов и их анализ. Типичные кривые ДСК и термогравиметрии термического анализа ферросилиция марки ФС45 показаны на рис. 3. Штриховая линия характеризует подъем температуры образца сплава в алундовом тигле во времени с заданной постоянной скоростью (20 град/мин), изотермическую выдержку в течение 30 мин и охлаждение образца с тиглем со скоростью 5 град/мин. Масса образца ферросилиция увеличивается только на участке нагрева и выдержки, вероятно, за счет окисления сплава, а при охлаждении остается практически постоянной во всем интервале температур от 1200 °С и ниже, о чем свидетельствует горизонтальный участок на кривой *m*.

На рис. 4, а, б представлены сравнительные кривые ДСК всех сплавов при нагревании и охлаждении соответственно. Изменение массы образцов ферросилиция в опытах было незначительным — до 0,5 %. Сравнивая наиболее четкие пики на кривых ДСК (рис. 4, а) термического анализа ферросилиция трех марок с диаграммой равновесного состояния системы Fe–Si, следует отметить, что положение этих пиков, несмотря на большую скорость нагревания образцов (20 град/мин), хорошо согласуется с температурами фазовых превращений в частной системе FeSi–Si.

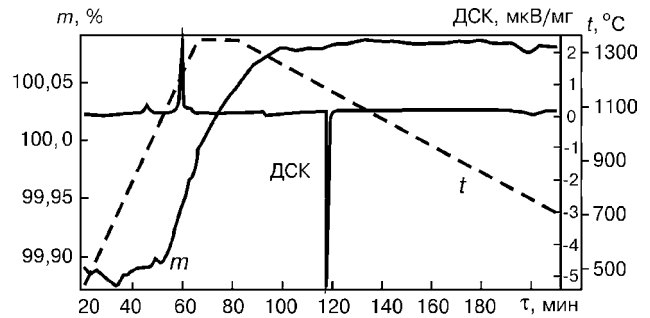


Рис. 3. Типичные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии

Вместе с тем, при охлаждении образцов сплавов с меньшей скоростью (5 град/мин) по сравнению с нагревом проявляется эффект переохлаждения (на 10... 40 град.), что может быть обусловлено влиянием примесных элементов в ферросилиции на температуры эвтектик, так как температура ликвидуса практически совпадает с соответствующими температурами плавления сплавов по данным равновесной диаграммы состояния системы Fe–Si (рис. 4, б).

Идентификация пиков на кривой ДСК ферросилиция марки ФС45 позволяет заключить, что сплав претерпевает эвтектическое превращение при нагревании до 1223 °С (охлаждении 1166 °С) и ликвидусное превращение при 1289... 1304 °С (охлаждении 1288 °С). Ферросилиций ФС65 испытывает эвтектическое превращение при нагревании до 1213 °С (охлаждении 1176 °С). При дальнейшем повышении температуры этот сплав испытывает ликвидусное превращение при 1283 °С (охлаждении 1284 °С). Практически полное совпадение ликвидуса при нагревании и охлаждении образцов ферросилиция марок ФС45 и ФС65 обусловлено очень малым температурным интервалом превращения солидус-ликвидус, хотя ликвидус промышленного ферросилиция марки ФС65 примерно на 50 град. выше температуры плавления силицида FeSi_{2,3}. Температуры фазовых превращений по данным идентифицированных пиков ДСК для ферросилиция марок ФС45, ФС65 и ФС70 приведены в табл. 3.

В соответствии с частной диаграммой состояния системы FeSi–Si эвтектика-1 представляет собой FeSi_{2,3} (лебоит) + FeSi, эвтектика-2 — Si + FeSi_{2,3}, а ликвидусы 1 и 2 — температуры перехода из двухфазных областей (твердая–жидкая) в жидкое состояние.

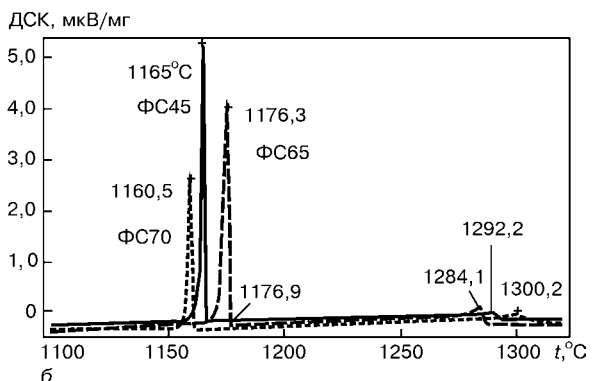
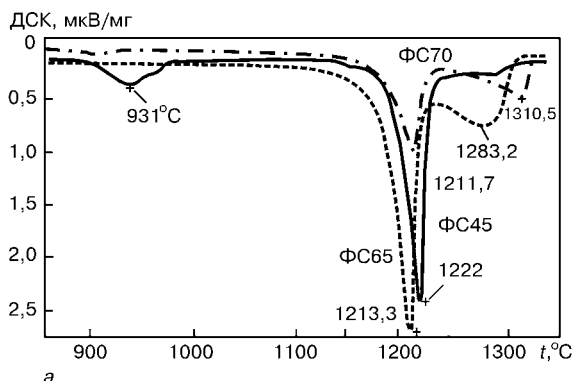


Рис. 4. Сравнительные кривые ДСК сплавов ФС45, ФС65, ФС70 при нагревании (а) и охлаждении (б)



Таблица 3. Сравнение температур пиков ДСК различных сплавов при нагревании (над чертой) и охлаждении (под чертой)

Возможное превращение	Температура фазового превращения, °С			
	ФС45	ФС65	ФС70	По диаграмме состояния (рис. 1)
Эвтектическое-1	1223	—	—	1212
	1166			
Эвтектическое-2	—	1213	1212	1207
		1176	1160	
Ликвидусное-1	1289... 1304	—	—	1300
	1288			
Ликвидусное-2	—	1283	1310	1285 (65 %), 1310 (70 %)
		1284	1300	

На кривых ДСК сплавов ФС45 и ФС70 выявлен ряд пиков, которые не удалось идентифицировать, несмотря на их повторяемость при последующих нагревах (охлаждениях) образцов. Эти пики связаны с превращениями в сплавах в твердом состоянии, хотя один пик 1255 °С обнаруживается при нагревании образца сплава ФС45 в двухфазной температурной области.

Предположительные реакции для интерпретации неидентифицированных пиков на кривых ДСК для сплавов ФС45 и ФС70 приведены в табл. 4.

Термокинетический анализ плавления (затвердевания) ферросилиция

Термокинетический анализ плавления ферросилиция имеет важное теоретическое и практическое значение и, прежде всего, как отмечалось выше, при раскислении и легировании стали. В литературе не удалось обнаружить результатов подобного термического анализа эвтектических реакций, имеющих место при плавлении (затвердевании) ферросилиция марок ФС45, ФС65 и ФС70. Для восполнения этих данных в настоящей работе экспериментальные кривые ДСК после необходимой коррекции (нулевой линии прибора и термического сопротивления образца сплава) обработаны методом нелинейной регрессии с анализом возможных типов реакций (первого, второго и высших порядков, про-

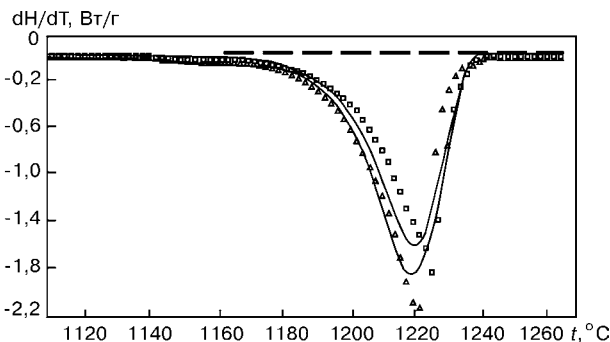


Рис. 5. Кинетические кривые плавления двух образцов ферросилиция ФС45: значки — экспериментальные данные, линии — данные оптимизированной модели по уравнению Авраами–Ерофеева

Таблица 4. Неидентифицированные пики ДСК различных сплавов при нагревании (над чертой) и охлаждении (под чертой)

Возможное превращение	Температура фазового превращения, °С	
	ФС45	ФС70
Перитектоидное лебоит+FeSi → β-FeSi ₂	—	—
	753	
Перитектоидное β-FeSi ₂ → лебоит+Si	—	909
		—
Перитектоидное β-FeSi ₂ → лебоит+FeSi	938	—
	—	
Обусловлено примесными фазами	1151	—
	—	
То же	1255	—
	—	

цессов, контролируемых диффузией и т. д.) (рис. 5). Наибольшая корреляция получена двумя уравнениями Авраами–Ерофеева [7], отражающими в формальной теории химической кинетики процессы объемной нуклеации:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = F e^{-E/RT} n [A] \{ -\ln [A] \frac{n-1}{n} \},$$

где [A] = A/A₀ — относительная концентрация исходной фазы; n — порядок реакции; F — предэкспоненциальный фактор; E — кажущаяся энергия активации эвтектической реакции. Для данных рис. 5 приведенное выше выражение можно записать в виде

$$\frac{d[A]}{d\tau} = 355 e^{-13830} [A] \{ -\ln A \}$$

с кажущейся энергией активации процесса плавления 115 кДж/моль.

По приведенной методике рассчитана удельная теплоемкость сплава ФС70 (рис. 6). Знание теплоемкости как функции температуры позволяет вычислить энтальпию сплава интегрированием (рис. 7). При анализе определено изменение энтальпии сплава ФС70 для частных реакций «ликвидусная-2», «эвтектическая-2» и «перитектоидная β-FeSi₂ → лебоит+Si». Для этого пики кривой теп-

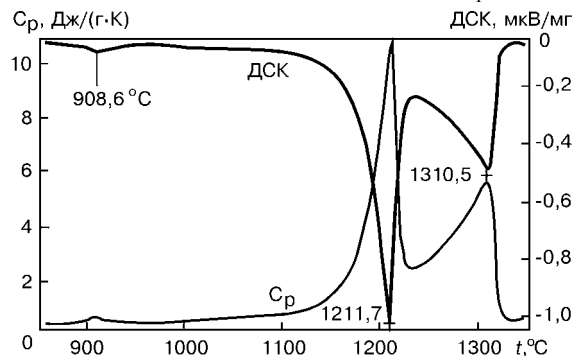


Рис. 6. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и удельной теплоемкости при нагреве ферросилиция марки ФС70

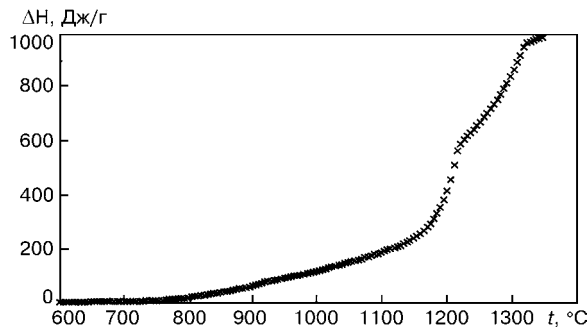


Рис. 7. Изменение энтальпии ферросилиция марки FC70 в зависимости от температуры

лоемкости были разделены по методу Фразера–Сузуки [8] с помощью процедуры нелинейной регрессии. В этом методе сигнал аппроксимируется асимметричным пиком по уравнениям:

$$y = A \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\ln \left\{ 1 + 2a \left(x - x_{\text{реакт}} \right) / W \right\}}{a} \right)^2 \right];$$

$$S = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\ln 2}} A \cdot W \exp \left[\frac{a^2}{4 \ln 2} \right],$$

где y — сигнал; A — амплитуда; W — полуширина пика; S — площадь пика; α — асимметрия пика; x — текущая координата; $x_{\text{реакт}}$ — положение пика. Из результатов разделения (рис. 8) следует, что пик ликвидуса должен простираться в область достаточно низких температур (менее 800 °С), что, по-видимому, требует дополнительного объяснения. В сплаве FC70 присутствует значительное количество (порядка 30 % при 1210 °С) первичного кремния, постоянное увеличение теплоемкости и уменьшение доли которого в широком интервале температур смещает базовую линию теплоемкости в сторону более высоких значений. Поэтому численные значения оценки энтальпии реакций относятся к 1 грамму сплава, а не к 1 моль:

Пик 1	Перитектоид $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \text{лебоит} + \text{Si}$	$\Delta H_1 = -30,6 \pm 13,5$ Дж/г
Пик-2	«Эвтектика-2»	$\Delta H_2 = -247,0 \pm 8,4$ Дж/г
Пик-3	«Ликвидус-2»	$\Delta H_3 = -504,5 \pm 19,1$ Дж/г

Приведенные значения изменения энтальпии являются оценочными, так как априори неизвестно количество первичного кремния и примесей, «инертных» по отношению к исследуемым реакциям. Вместе с тем, установлено, что «эвтектическое-2» и «ликвидусное-2» превращения сопровождаются существенно большими изменениями энтальпии, чем перитектоидное превращение лебоита. Трудности однозначного определения перитектоидного превращения связаны, по-видимому, как с малым тепловым эффектом этой реакции, так и с невысокой скоростью ее протекания. Косвенная оценка показывает, что, приняв изменение энтальпии при плав-

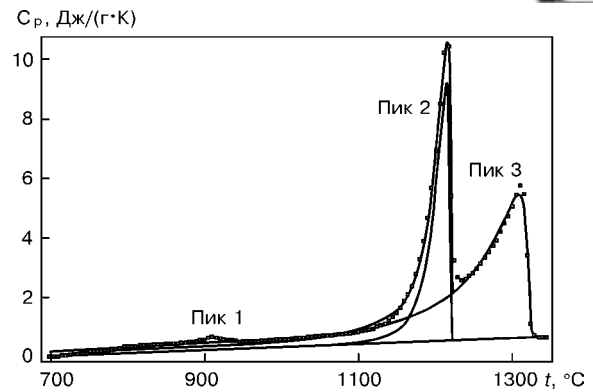


Рис. 8. Разделение и интегрирование пиков кривой удельной теплоемкости ферросилиция марки FC70

лении кремния 50206 Дж/моль и FeSi ~75540 Дж/моль, изменение энтальпии эвтектической реакции составит 44000...47000 Дж/моль. Если учитывать, что эвтектика «лебоит–кремний» расположена очень близко к фазовой области лебоита (рис. 1), то практически энтальпия плавления последнего в промышленном ферросилиции составит 41440...42560 Дж/моль.

Полученные в работе данные имеют важное значение для проектирования технологии разливки ферросилиция, обеспечивающей большой выход коммерческих классов крупности при фракционировании слитков дроблением и рассевом, а также для теплофизических расчетов процессов растворения ферросилиция различных марок при раскислении и легировании стали или модифицировании чугунов кремнием.

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. — 764 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
3. Magnusson Th., Sigfusson Th., Helgason O. Phase stability in silicon rich ferrosilicon // 8 th International Ferroalloys Congress Proceedings, June 7–10, 1998, Beijing, China. — China Science, Technology Press, 1998. — P. 110–115.
4. Sigfusson Th. Ferrosilicon researdi in Iceland // INFACON 7, Trondheim, Norway, June 1995. — FFF, Trondheim, Norway. — P. 453–462.
5. Зубов В. Л., Овчарук А. Н., Гасик М. И. Рентгеноспектральные исследования микроструктуры 45%-ного ферросилиция машинной разливки // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2000. — № 4. — С. 33–34.
6. Гасик М. И. Проблемы рассыпания высокопроцентного ферросилиция с образованием токсичных газов // Сталь. — 1996. — № 8. — С. 26–30.
7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
8. Селиванова Е. В., Стромберг А. Г., Романенко С. В. Моделирование несимметричных пиков в аналитической химии — каркасная модель несимметричного базового пика Коши–Фразера–Сузуки // Тр. 2-ой Всерос. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». — Томск: Изд-во ТГУ. — 2002. Т. 2. — С.160–168.

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск
Поступила 16.09.2002