

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАВЛЕНИЯ-ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Анотація. Викладено результати термокінетичного аналізу плавлення-затверднення зразків ферросиліцію різних марок ФС45, ФС65, ФС70 промислового виробництва методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметрії. Було кількісно оцінено виникаючі під час нагрівання та охолодження термічні ефекти, зумовлені фазовими трансформаціями. Було визначено теплоємність ферросиліцію в температурному інтервалі 20-1350 °С, було проведено порівняльний аналіз температур перетворення у ферросиліції різних марок. Експериментальні криві ДСК було оброблено методом нелінійної регресії з аналізом можливих типів перетворень. Було отримано найбільшу кореляцію експериментальних даних із рівнянням Аврамі-Єрофєєва. Результати проведених досліджень мають важливе значення при виборі температурних параметрів машинної розливки ферросиліцію, а також для теплофізичних розрахунків пічних та позапічних процесів розкислення та легування сталі ферросиліцієм.

Ключові слова: ферросиліцій, термокінетичний аналіз, диференційна скануюча калориметрія, термографія, фазові перетворення, термічні ефекти, теплоємність, лебоїд, евтектична реакція.

Электротермический ферросилиций по своему химическому составу охватывает широкую концентрационную область диаграммы состояния системы Fe-Si – от 19 до $\geq 92\%$ Si (ДСТУ 4127-2002) [1]. В связи с этим выбор состава ферросилиция, технологии разливки, 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 превращений (прежде всего лебоита) продолжают оставаться дискуссионными [2].

Электротермический ферросилиций промышленной выплавки содержит ряд примесных элементов, среди которых регламентируемыми ДСТУ 4127-2002 являются алюминий, кальций, марганец, хром, титан, фосфор, сера и углерод. Наличие этих элементов оказывает определенное влияние на фазовые превращения в ферросилиции в ходе формирования структуры, развитие ликвационных явлений, выделение избыточных фаз в слитках, а также усиление склонности их к явлению самораспыпания во влажной атмосфере с образованием ядовитых газов фосфина и арсина [3].

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

Таблица 1

Химический состав образцов промышленного ферросилиция

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

Фазовые превращения при нагреве (охлаждении) образцов ферросилиция исследовали методом синхронного термического анализа, представляющего собой сочетание методов гравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Принцип ДСК заключается в динамическом изменении теплового потока, направленного на исследуемый образец ферросилиция, необходимого для ком-

пенсации разницы температур между образцом и эталоном (сапфиром). В сравнении с аппаратурным оформлением традиционно применяемого дифференциального термического анализа (ДТА) аппаратура 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, относящемуся к концентрационной области FeSi-Si диаграммы состояния системы Fe-Si (рис.1).

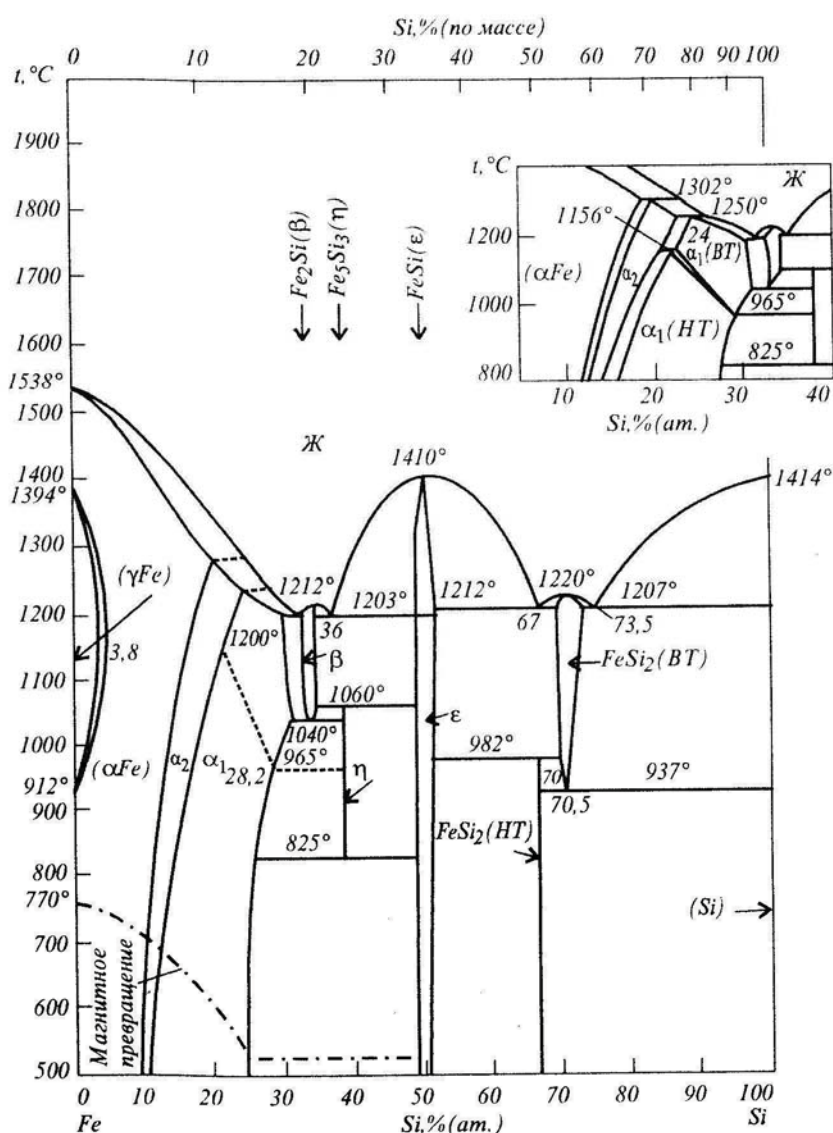


Рисунок 1 - Диаграмма состояния бинарной системы железо-кремний

Исследования выполняли на установке STA449C “Jupiter” (Netzsch Geratedau GmbH, Германия), позволяющей осуществлять 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 1350⁰С, выдерживали 30 мин и охлаждали со скоростью 5 град/мин, регистрируя изменение массы и температуры. В качестве эталона использовали сапфировый 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.

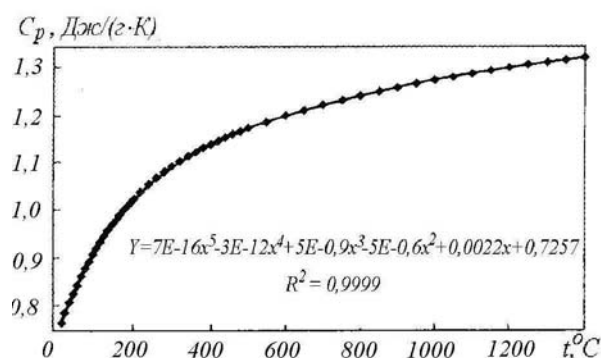


Рисунок 2 - Зависимость удельной теплоемкости сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) от температуры (значки на корреляционной кривой - экспериментальные данные)

Таблица 2

Теоретические значения удельной теплоемкости (Дж/(г·К)) кремния и силицидных фаз в частной системе FeS-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, K
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
$\beta\text{-FeSi}_2$	0,4946	0,2606	44,635	-	298...900
FeSi	0,4553	0,26714	319,3	-2,44	298...1683

Примечание. База данных HSX 4.04, Outokumpu Research, Finland, TAPP 3.0, ESM Inc., USA.

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:

$$c_p = \frac{m_{std} ДСК_s - ДСК_{base}}{m_s ДСК_{std} - ДСК_{base}} c_{pstd},$$

где индексы «s», «std», «base» - соответственно образец, стандарт и базовая линия; ДСК – сигнал.

Ниже представлены результаты проведенных нами экспериментов и их анализ. Типичные кривые ДСК и термогравиметрии термического анализа ферросилиция ФС45, показаны на рис.3.

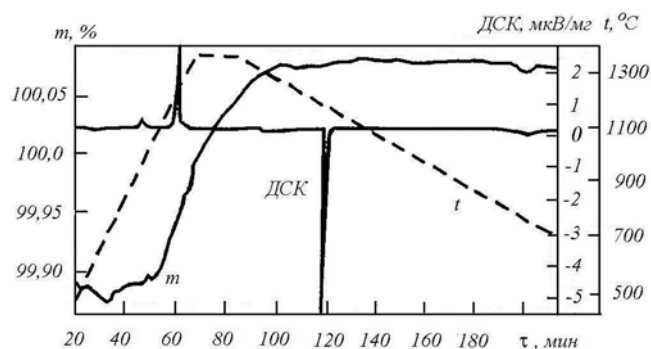


Рисунок 3 - Типичные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии – термогравиметрии

Штриховая линия характеризует подъем температуры образцов 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.

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 ликвидус практически совпадает с соответствующими температурами плавления сплавов по данной равновесной диаграмме состояния системы Fe-Si (рис.4, б).

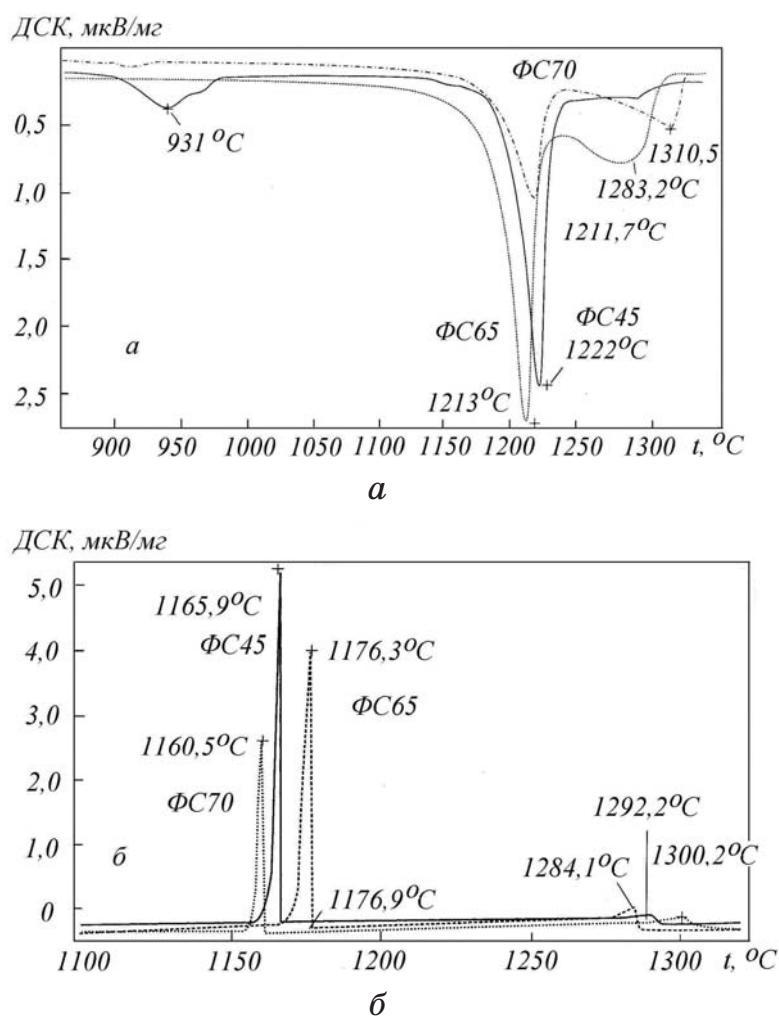


Рисунок 4 - Сравнительные кривые ДСК сплавов ФС45, ФС65, ФС70 при нагревании (а) и охлаждении (б)

Идентификация пиков на кривой ДСК ферросилиция марки ФС45 позволяет заключить, что сплав претерпевает эвтектическое превращение при нагревании до 1223⁰С (охлаждении 1166⁰С) и ликвидусное превращение при 1289...1304⁰С (охлаждении 1288⁰С). Ферросилиций ФС65 испытывает эвтектическое превращение при нагревании до 1213⁰С (охлаждении 1176⁰С). При дальнейшем повышении температуры этот сплав испытывает ликвидусное превращение при 1283⁰С (охлаждении 1284⁰С). 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.

Таблица 3

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

Возможное превращение	Температура фазового превращения, ⁰ С			
	ФС45	ФС65	ФС70	По диаграмме состояния (рис.1.1)
Эвтектическое-1	<u>1223</u> 1166	-	-	1212
Эвтектическое-2	-	<u>1213</u> 1176	<u>1212</u> 1160	1207
Ликвидусное-1	<u>1289...1304</u> 1288	-	-	1300
Ликвидусное-2	-	<u>1283</u> 1284	<u>1310</u> 1300	1285(65%) 1310(70%)

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.

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 превращением в сплавах в твердом состоянии, хотя один пик 1255°C обнаруживается при нагревании образца сплава ФС45 в двухфазной температурной области.

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

Термокинетический анализ плавления (затвердевания) ферросилиция. Термокинетический анализ плавления (затвердевания) ферросилиция имеет теоретические и практическое значение и, прежде всего, для выбора температурно-временных параметров разливки сплавов, а также раскисления и для легирования стали.

Таблица 4

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

Возможное превращение	Температура фазового превращения, $^{\circ}\text{C}$	
	ФС45	Ф70
Перитектоидное лебоит $\text{FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$	<u>-</u> 753	-
Перитектоидное $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \text{лебоит} + \text{Si}$	-	<u>909</u> -
Перитектоидное $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \text{лебоит} + \text{FeSi}$	<u>938</u> -	-
Обусловлено примесными фазами То же	<u>1151</u> -	-
	<u>1255</u> -	-
	-	-

В литературе не удалось обнаружить результатов подобного термического анализа эвтектических реакций, имеющих место при плавлении (затвердевании) ферросилиция ФС45, ФС65 и ФС70. Для пополнения 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, процессов, контролируемых диффузией и т.д.) (рис.5).

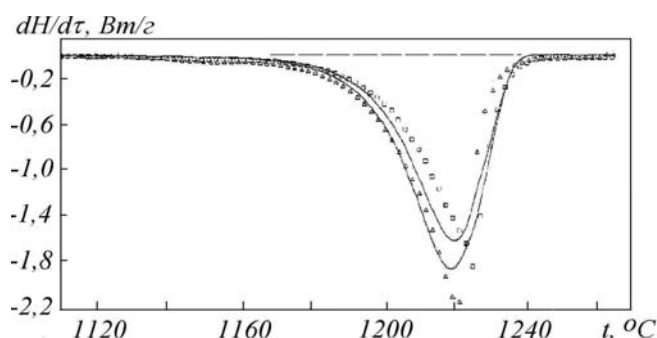


Рисунок 5 - Кинетические кривые плавления двух образцов ферросилиция ФС45: значки – экспериментальные данные; линии – данные оптимизированной модели по уравнению Аврами-Ерофеева

Наибольшая корреляция получена двумя уравнениями Аврами-Ерофеева, отражающими в формальной теории химической кинетики процессы объемной нуклеации:

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

где $[A] = A/A_0$ – 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:

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

с кажущейся энергией активации процесса плавления 115 кДж/моль.

По приведенной методике рассчитана удельная теплоемкость сплава ФС70 (рис.6).

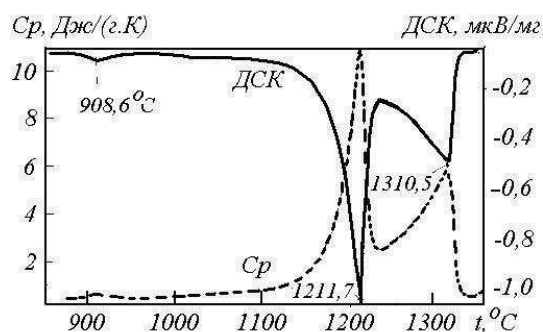


Рисунок 6 - Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и удельной теплоемкости при нагреве ферросилиция марки ФС70

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 $\beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \text{ле-боит} + \text{Si}$ ». Для этого пики кривой теплоемкости были разделены по методу Фразера-Сузуки [4] с помощью процедуры нелинейной регрессии. В этом методе сигнал аппроксимируется асимметричным пиком по уравнениям:

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

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

где y – сигнал; A – амплитуда; W – полуширина пика; S – площадь пика; a – асимметрия пика; x – текущая координата; $x_{\text{реакц}}$ – положение пика.

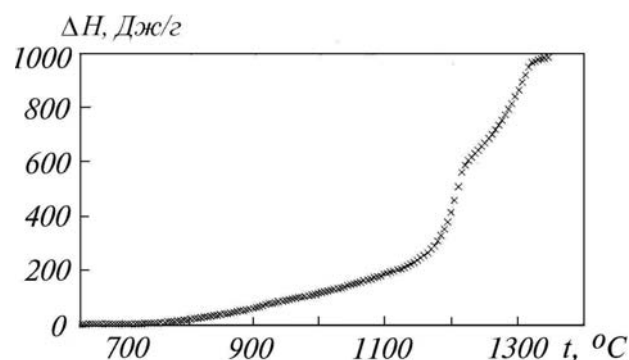


Рисунок 7 - Изменение энтальпии ферросилиция марки ФС70 в зависимости от температуры

Из результатов разделения (рис.8) следует, что пик ликвидуса (пик 3) должен простирается в область достаточно низких температур (менее 800°C).

В сплаве ФС70 присутствует значительное количество первичного кремния (порядка 30% при 1210°C). Уменьшение содержания его и постоянное увеличение теплоемкости в широком интервале температур смещает базовую линию теплоемкости в сторону более высоких значений.

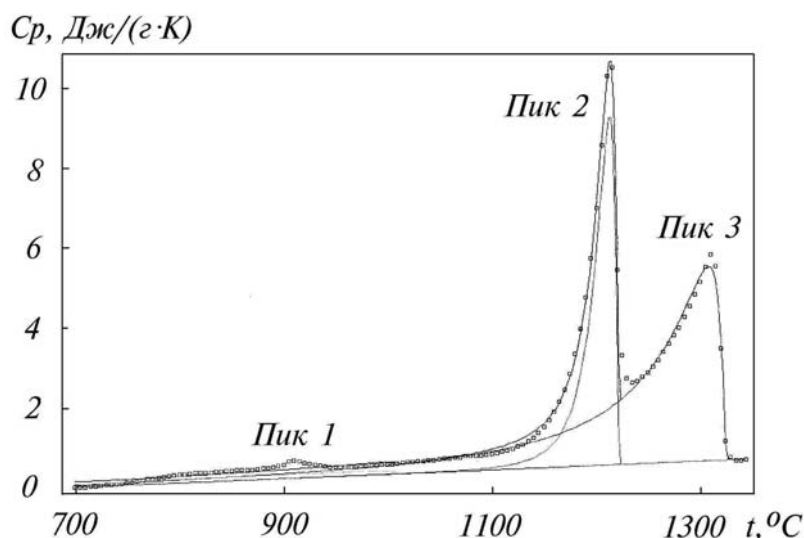


Рисунок 8 - Разделение и интегрирование пиков кривой удельной теплоемкости ферросилиция марки ФС70

Поэтому численные значения оценки энтальпии реакций относятся к 1 грамму сплава, а не к 1 молю:

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 реакции, так и с невысокой скоростью ее протекания. Косвенная оценка показывает, что, приняв изменение энтальпии при плавлении кремния 50206 Дж/моль и $\text{FeSi} \sim 75540$ 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.

Выводы. Результаты проведенных исследований имеют важное значение для проектирования технологии машинной разливки ферросилиция, выборе температурных параметров разливки, обеспечивающих больший выход коммерческих классов крупности при фракционировании слитков дробления и рассевом, а также для теплофизических расчетов печных и внепечных процессов раскисления и легирования стали ферросилицием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005 г. – 448 с.
2. Magnusson Th., Sigfusson Th, Helgason O. Phase Stability in Silicon Rich Ferrosilicium. 8th International Ferroalloys Congress Proceedings, June 7-10, Beijing, China //China Science, Technology Press, 1998, p.110-115.
3. Гасик М.И., Зубов В.Л. Энергодисперсионное рентгеноспектральное исследование фосфор – и мышьяк содержащих избыточных фаз выделения в микроструктуре слитков высокопроцентного ферросилиция // Проблемы специальной электротермии. – 2000. - №4. – С.51 – 63.
4. 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.научн. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТГУ. – 2002. – т. 2. – С.160-168.