

УДК 621.01

Ю.Г. Гуревич, В.Е. Овсянников, В.А. Фролов

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

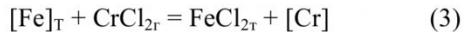
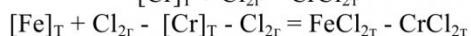
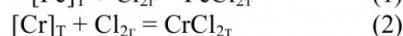
В ходе исследований процесса получения легированных порошков диффузионными методами, проведенного в работе [4] были выявлены некоторые стороны процесса, которые весьма затруднительно объяснить с точки зрения общепринятой методологии термодинамических расчетов [4].

В частности, при изучении процесса диффузионного насыщения стального порошка хромом, посредством нагрева в контакте с Cr_2O_3 в среде хлористого аммония, наблюдался двусторонний перенос в системе Fe- Cr_2O_3 . Это означает, что реакция самопроизвольно протекала в двух направлениях, причем, если провести расчет, используя общепринятые в практике общепринятые в практике методики термодинамического анализа (основанные на определении термохимической составляющей энергии Гиббса), то данную особенность процесса объяснить нельзя, т.к. энергия Гиббса обратной реакции будет положительной, а отсюда следует что реакция идти не может, что будет показано ниже.

Кроме того, в источнике [4] при исследовании процесса насыщения стального порошка алюминием, было установлено, что константы равновесия имеют большие отрицательные значения (энергия Гиббса существенно больше нуля), однако процесс аллитирования при этом протекает достаточно интенсивно. Авторами приводится объяснение данного факта тем, что энергия активации диффузии алюминия достаточно низкая и происходит быстрое удаление его из зоны реакции. Но здесь следует напомнить, что речь идет о взаимодействии стального порошка с оксидами металлов, поэтому для того, чтобы процесс шел, необходима диссоциация молекулы оксида, что при положительной энергии Гиббса невозможно.

Таким образом, возникает насущная необходимость в уточнении методологического подхода к термодинамическому анализу твердофазных систем. Для этого рассмотрим более подробно взаимодействие в системе Fe- Cr_2O_3 .

Определим термохимическую составляющую энергии Гиббса для реакции взаимодействия оксида хрома с железом в среде хлоридов. Уравнения реакций, протекающих в системе, выглядят следующим образом:



Выражения для определения констант равновесия реакций 1-3 имеют вид [3]:

$$\lg K_1 = 7805,5T^{-1} + 0,201 \cdot \lg T - 0,361 \cdot 10^{-3}T + 0,066 \cdot 10^5 T^{-2} + 1,989$$

$$\lg K_2 = 10017T^{-1} + 4,98 \cdot \lg T - 0,284 \cdot 10^{-3}T + 0,12 \cdot 10^5 T^{-2} - 21,027$$

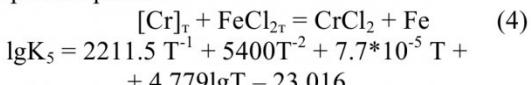
$$\lg K_3 = 23,016 - 4,779 \lg T - 2211,5T^{-1} - 5400T^{-2} - 7,7 \cdot 10^{-5} T$$

Значения констант равновесия и энергий Гиббса реакции (3) при температурах 1273 и 1373К приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты расчетов констант равновесия и энергий Гиббса

Температура, К	1273	1373
$\lg K_3$	6,339	6,302
$\Delta G_3, \text{Дж}$	$-1.54 \cdot 10^5$	$-1.65 \cdot 10^5$

Результаты расчетов показывают что реакция (3) может протекать самопроизвольно. Определим константу равновесия и энергию Гиббса для реакции восстановления хлорида железа атомарным хромом:



Температура 1273К:

$$\lg K_5 = -6,339$$

$$\Delta G_5 = 1.54 \cdot 10^5 \text{ Дж}$$

Температура 1373К:

$$\lg K_5 = -6,302$$

$$\Delta G_5 = 1.65 \cdot 10^5 \text{ Дж}$$

Таким образом, проведенные расчеты подтвердили, что использование традиционных методов термодинамического анализа не может объяснить протекание реакций (3 и 4) в двух направлениях. Дело в том, что в приведенной выше методике расчета учитывается только величина термохимической составляющей энергии Гиббса ΔG_T , однако т.к. мы имеем дело с твердофазной системой, необходимо принимать в расчет и поверхностную энергию Гиббса ΔG_S . С учетом вышесказанного выражение полного изменения энергии Гиббса с учетом обеих сторон процесса имеет следующий вид [1,2,5]:

$$\Delta G_{T,S} = \Delta G_{S,r} + \Delta G_T,$$

где $\Delta G_{S,r}$ – изменение поверхностной энергии в межфазном слое

На сегодняшний день существует несколько методик определения значений поверхностной энергии [5]. Наиболее перспективным является применение данных, основанных на расчетах по

Таблица 2. Исходные данные по величине поверхностной энергии Гиббса $\Delta G_S^0(T=0)$ для грани (110) в ОЦК структуре железа и хрома [5], температура и теплота плавления

$Me (hkl)$	$\Delta G_S^0, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	T_m, K	$L_m, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$Fe (110)$	94360	1809	15200
$Cr (110)$	121380	2133	20900

Таблица 3. Поверхностная энергия железа и хрома

Температура, К	1273	1373
$\Delta G_{SFe}, \text{Дж}$	$8.3\cdot10^4$	$8.2\cdot10^4$
$\Delta G_{SCr}, \text{Дж}$	$1.1\cdot10^5$	$1.07\cdot10^5$

физическим моделям для низкоиндексных кристаллов при $T=0$ К. Выражение для температурной экстраполяции величин поверхностных энергий имеет вид [1,2,5]:

$$\Delta G_S = \Delta G_S^0(T=0) - L_m \frac{T}{T_m},$$

где $\Delta G_S^0(T=0)$ – поверхностная энергия при температуре 0 К;

L_m – теплота плавления, Дж·моль $^{-1}$;

T_m – температура плавления, К;

T – температура при которой протекает процесс, К.

Значения теплоты плавления, температуры плавления и поверхностной энергии Гиббса $\Delta G_S^0(T=0)$ для железа и хрома см. в табл. 2.

Поверхностная энергия железа и хрома при температурах 1273 и 1373 К приведена в табл. 3.

Выражение для определения интегральной составляющей поверхностной энергии Гиббса имеет вид:

$$\Delta G_S = X_{Fe} \cdot \Delta G_{SFe} + X_{Cr} \cdot \Delta G_{SCr} \quad (5)$$

Анализируя выражение (5) и результаты расчета поверхностной энергии (табл. 3), процесс двухстороннего переноса хрома и железа в системе Fe-Cr₂O₃ можно объяснить тем, что повышение концентрации хрома смещает равновесие влево и при достижении определенного значения компенсирует положительные значения термохимической составляющей (табл.1). Аналогичным образом объясняется и протекание процесса алитирования при положительных значениях термохимической составляющей энергии Гиббса.

Заключение: При рассмотрении процессов, протекающих в твердофазных системах, на термодинамическое равновесие существенное влияние оказывает поверхностная энергия Гиббса, поэтому данную составляющую необходимо учитывать при проведении термодинамического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А., Дуб А.В. Термодинамическая модель для расчета состава пассивных слоев и фладе - потенциала Fe-Cr / Ю.Я. Андреев, И.А. Сафонов, А.В. Дуб // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. №5. С.335-344.
2. Легирование железа через газовую хлоридную фазу / Ю.Г. Гуревич [и др.]. — Свердловск: УрО АН СССР, 1992. — 190 с.
3. Радомысельский И.Д. Получение легированных порошков диффузионным методом и их использование / И.Д. Радомысельский, С.Г. Напара-Волгина. – Киев: Наукова думка, 1988. – 136 с.
4. Смиллз К. Металлы. Справ. изд. перев. с англ. - М.: Металлургия. 1980.
5. Эллиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. - М: Металлургия. 1969. 252.

□ Авторы статьи:

Гуревич
Юрий Григорьевич,
докт. техн. наук, проф каф.
инновации и менеджмента качества
(Курганский государственный
университет), e mail: ygg@rambler.ru

Овсянников
Виктор Евгеньевич,
канд. техн. наук, старший препод.
каф. «Автомобили» (Курганский
государственный университет),
e mail: panz12@rambler.ru

Фролов
Виктор Александрович,
руководитель УВП
(Курганский государственный
университет),
e mail: panz12@rambler.ru