

Государственный комитет СССР по народному образованию
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ЛЫКАСОВ Александр Александрович

ТЕРМОДИНАМИКА ВЮСТИЧНЫХ РАСТВОРОВ

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск – 1991

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
ПОНОМАРЕНКО А.Г.
доктор химических наук
ВОРОБЬЕВ Ю.П.
доктор химических наук, профессор
ШЕЛЕТКИН А.А.

Ведущая организация - Московский институт стали и сплавов
(кафедра теории металлургических процессов),
г.Москва.

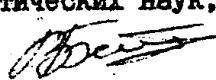
Защита диссертации состоится 19 июня 1991 г. в 14 часов на заседании специализированного совета Д 053.13.03 в Челябинском государственном техническом университете.

Адрес университета: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "16" июня 1991 г.

Ученый секретарь специализированного совета Д 053.13.03
кандидат физико-математических наук, доцент


(Бескачко В.П.)

Актуальность работы. Вистит является уникальным представителем соединений переменного состава: он обладает широкой областью гомогенности и такими свойствами, которые доступны для экспериментального исследования разнообразными физическими и физико-химическими методами. Именно это предопределило, главным образом, тот большой и неослабевающий интерес, который проявляют к нему в течение последних десятилетий ученые разных стран, пытаясь выяснить причины такой формы организации веществ.

Общая теория соединений переменного состава СПС не создана. Имеются только попытки описать с единой позиции свойства веществ определенного класса. Например, в объяснении термодинамических свойств оксидов определенные успехи достигнуты при использовании теории В.Шоттки и К.Вагнера, развитой в трудах Ю.Д.Третьякова, термодинамических моделей СПС С.М.Ария, В.А.Кожеурова, Ж.С.Андерсена, Г.Г.Либовича, А.Н.Меня, А.Г.Пономаренко и других ученых.

Трудности в создании теории СПС обусловлены, главным образом, недостаточностью информации о свойствах, структуре и составе СПС и связях между ними. Даже чистый вистит в этом отношении не является исключением, а термодинамические свойства растворов на его основе вообще практически не исследованы.

Настоятельная необходимость детального исследования свойств СПС, в частности виститных растворов, диктуется следующим обстоятельством.

Свойства СПС чувствительны к его составу. Часто ничтожные колебания состава в пределах области гомогенности СПС значительно изменяют не только структурночувствительные (электрические, магнитные и прочие), но и термодинамические свойства СПС. Несмотря на это многие исследователи и большинство практиков химиков и металлургов при анализе процессов с участием СПС принимают их состав постоянным, отвечающим закону кратных отношений, т.е. пренебрегают возможностью изменения состава этих соединений. Это отражается даже в современной справочной литературе. Не контролируя какому по составу соединению отвечает изученное свойство, приписывают его тому веществу, состав которого соответствует закону кратных отношений.

Не учитывая зависимость свойства от состава, невозможно получить достоверную информацию о процессах с участием СПС, невозмож-

но синтезировать многие практические важные вещества с заданными свойствами.

С виститом и его растворами химики и металлурги часто встречаются в своей практической деятельности. С участием этих веществ протекают процессы черной металлургии и многие процессы производства цветных металлов, особенно при переработке высокожелезистого сырья. Они являются продуктами коррозии сплавов на основе железа; промежуточными продуктами производства ферритов и других материалов.

Вистит и его растворы обладают уникальными свойствами, некоторые из которых уже используются в технике. Специально обработанные виститовые покрытия защищают стали от коррозии, а виститовые покрытия на кремнии — хорошая защита кремния от фотокоррозии. Вистит используется при изготовлении композитов для экранирования от электромагнитных волн, в носителях для электрографических проявителей, как один из важных элементов устройств для электрохимического анализа оксидных материалов. Это определяет практическую целесообразность изучения свойств веществ этого класса.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических свойств вистита и трехкомпонентных растворов на его основе и описание их термодинамических свойств с позиций современных представлений статистической термодинамики.

Цель и задачи работы. В работе была поставлена следующая основная цель — изучить термодинамические свойства трехкомпонентных твердых растворов на основе вистита.

Для достижения этой цели, с учетом анализа состояния проблемы, ставились следующие задачи:

- провести систематические исследования термодинамических свойств вистита и доказать применимость к виститу теории ионных растворов Кожеврова;
- разработать методику исследования растворов на основе вистита с использованием гальванических ячеек с твердым электролитом;
- провести систематические исследования условий существования трехкомпонентных твердых растворов MgO , CaO и оксидов переходных элементов IV периода Периодической таблицы Д.И.Менделеева в вистите;
- на основе теории Кожеврова разработать термодинамическую модель

трехкомпонентных растворов виститного типа и, используя ее, описать термодинамические свойства исследованных растворов.

Научная новизна работы. Впервые проведены систематические исследования термодинамических свойств трехкомпонентных растворов на основе вистита. Получены новые данные об условиях существования растворов ряда оксидов в вистите. Впервые построены диаграммы состояния трехкомпонентных систем Fe-Me-O (Me = Mg, Ca, Ti, V, Cr, Co, Cu и Zn) в области существования виститного раствора при температурах 1070-1370 К, разработана и обоснована термодинамическая модель трехкомпонентного раствора виститного типа, сформулированы основные закономерности образования виститных растворов и описаны их термодинамические свойства.

Конкретно научная новизна работы определяется следующими новыми положениями, которые выносятся на защиту:

- результаты систематического исследования термодинамических свойств вистита методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым электролитом, результаты исследования вистита и его растворов методом Мессбауэра, микроскопического и рентгеноструктурного анализа фазовых превращений при распаде вистита;
- обоснование термодинамической модели вистита, предложенной Кохеуровым, и вывод о том, что эта модель наиболее адекватна экспериментально наблюдаемым термодинамическим свойствам вистита;
- результаты расчета диаграммы состояния вистита и термодинамических функций образования вистита и жидкого раствора оксидов железа;
- разработанные методики экспериментального исследования термодинамических свойств вистита и его растворов и метод построения диаграмм состояния оксидных систем с использованием концентрационных по кислороду гальванических ячеек с твердым электролитом;
- результаты экспериментального исследования растворимости оксидов Mg, Ca и переходных металлов IV периода в вистите, данные об областях гомогенности виститных растворов, термодинамические условия существования гомогенных виститных растворов и условие равновесия их с сопряженными фазами;
- вывод о том, что термодинамические свойства трехкомпонентных

виститных растворов могут быть описаны с позиций теории ионных регулярных растворов Кожеврова, и разработанная на этой основе термодинамическая модель трехкомпонентных растворов виститного типа;

- результаты расчета термодинамических свойств виститных растворов $Fe_{1-x}Me_xO_y$ ($Me = Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn$);
- результаты систематического исследования диаграмм состояния систем $Fe-Me-O$ ($Me = Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn$) в области существования виститных растворов и описание изотермических сечений этих диаграмм;
- результаты расчета диаграмм H_2O -состав-температура исследованных систем и анализ фазовых превращений при восстановлении магнетита и сложных оксидов железа; выводы о целесообразности использования газовых смесей H_2-H_2O для получения легированного железного порошка;
- результаты расчета термодинамических свойств веществ, находящихся в равновесии с исследованными виститными растворами; новые данные об активностях компонентов шпинельных растворов $Fe_{3-z}Me_zO_4$ ($Me = Mg, Ti, V, Cr, Co, Zn$) и выводы о характере отклонения свойств этих растворов от идеальных.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на I, II Всесоюзных конференциях: "Термодинамика оксидных и сульфидных растворов" (Свердловск, 1969, 1970); 3-5 Всесоюзных конференциях "Термодинамика и технология ферритов" (Астрахань, 1974; Ивано-Франковск, 1977, 1981); 1-4 Всесоюзных конференциях по химии твердого тела (Свердловск-Первоуральск, 1975, Свердловск, 1978, 1981, 1985); 6,9 Всесоюзных конференциях по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов (Киев, 1976; Свердловск, 1987); 3,5,6 Всесоюзных конференциях по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1977, 1984, 1987); Всесоюзной конференции по диффузии, сорбции и фазовым превращениям в процессе восстановления металлов (Москва, 1978); 3,6,7 Всесоюзных конференциях по металлическим и шлаковым расплавам (Свердловск, 1978, 1986; Челябинск, 1990); 3 и 4 Всесоюзных конференциях "Термодинамика и материаловедение полупроводников" (Москва, 1986, 1989); Всесоюзном совещании "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (Ленинград, 1982), Симпозиуме по ки-

нетике, термодинамике и механизму процессов восстановления (Москва, 1986); Всесоюзной конференции "Физико-химия процессов восстановления металлов" (Днепропетровск, 1988); Всесоюзном симпозиуме "Твердые электролиты и их аналитическое применение" (Ангарск, 1981).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 91 работа. Основные результаты диссертации опубликованы в монографии и работах, список которых приведен ниже.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 5 глав, в двух из которых излагаются приложения основных результатов к решению некоторых физико-химических задач. Работа изложена на 309 стр., содержит 159 рис. и 29 табл.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность исследования воститых растворов и излагается цель исследования.

В первой главе приводятся результаты исследования и анализа термодинамических свойств востита. Преследовалась цель: выбрать термодинамическую модель востита, наиболее адекватно отражающую экспериментально наблюдаемые свойства востита во всей области его существования.

Для оценки применимости термодинамических моделей СПС к воститу FeO_y использована зависимость равновесного давления кислорода от степени окисленности востита (нестехиометрии по кислороду $y=1+x$). Проанализирована имеющаяся в литературе информация по этому вопросу и выделен массив $\lg P_{\text{O}_2} - y - T$ наиболее достоверных экспериментальных данных. В этот массив вошли и результаты настоящего исследования, выполненного методом ЭДС, которые подробно обсуждаются в нашей работе [1].

Любая термодинамическая модель востита предполагает, что востит имеет ионное строение и структуру типа NaCl . Нестехиометрия востита обусловлена наличием дефектов в его катионной подрешетке. Наиболее вероятно существование катионных октаэдрических вакансий, образование которых сопровождается повышением валентного состояния железа. Современными средствами структурного анализа фиксируется также образование в закаленных образцах востита сверх-

структуры, предположительно состоящей из комплексов, объединяющих октаэдрические ваканции и ионы Fe^{+3} , внедренные в тетраэдрические позиции кислородной решетки. Ряд исследователей считают, что эти комплексы являются элементами структуры стабильной фазы. По нашему мнению, тетрапоры являются позициями метастабильного равновесия, т.е. ионы Fe^{+3} в тетраузлах являются "зародышами" магнетита, который начинает образовываться в результате распада вистита.

Многообразие гипотез о строении вистита привело к созданию различных термодинамических моделей этой фазы. Проанализировав применимость их для описания зависимости равновесного давления кислорода от состава вистита, мы пришли к следующим выводам.

Вистит не является совершенным ионным раствором; к нему не применимы модели регулярных растворов железа и кислорода или вакансий в гипотетическом FeO ; не состоятельны модели, рассматривавшие вистит как раствор незаимодействующих точечных дефектов (вакансий и дырок в FeO). Пока не удалось создать приемлемую термодинамическую модель, основанную на гипотезе о микродоменной структуре вистита. Определение типа и состава ассоциатов (микродоменных областей) в вистите остается нерешенной задачей доменной теории. Не исключено, что строение ассоциатов зависит от состава вистита, и тогда трудно предсказать, где кончается один и начинается другой комплекс. Предполагается, что основным элементом таких ассоциатов являются комплексы из 4-х октаэдрических вакансий и одного тетраиона Fe^{+3} , но способы организации их в комплексы пока не известны.

С нашей точки зрения, лучше всего термодинамические свойства вистита описываются с позиций представлений, развитых Кожеворовым [1]. Согласно модели Кожеворова вистит представляет собой ионный раствор оксидов железа со структурой NaCl и дефектной катионной подрешеткой, в котором ионы железа находятся в состоянии виртуального электронного обмена, имеют усредненный заряд и, таким образом, неразличимы. Конфигурационная энергия раствора определяется энергией электронного обмена и энергией взаимодействия вакансий, а конфигурационная энтропия – распределением вакансий и ионов железа в катионной подрешетке.

Нами показано, что хорошее согласие с опытом наблюдается и в

том случае, если ограничиться приближением регулярных ионных растворов. В этом случае зависимость равновесного давления кислорода от состава вистита FeO_{1+x} и температуры имеет вид

$$\lg P_{\text{O}_2} = 7,096 - \frac{24800}{T} + \left(\frac{170350}{T} - 68,89 \right) x + (60,594 - \frac{119430}{T}) \frac{x(2+x)}{(1+x)^2} + 2 \lg \frac{x}{1+x}. \quad (1)$$

Проверка по опытным данным, рис.1, показала, что требуемая уравнением (1) линейная зависимость в координатах $Y = \lg P_{\text{O}_2} + 2 \lg \frac{1+x}{x} - (170350/T - 68,89)x$; $X = \frac{x(2+x)}{(1+x)^2}$ выполняется, а, следовательно, уравнение (1) правильно передает характер зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от состава вистита.

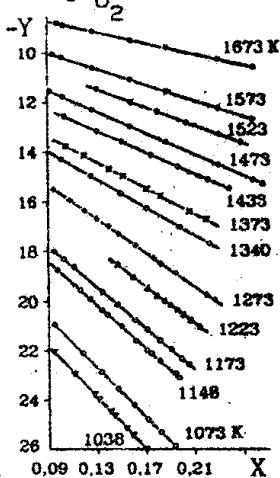


Рис.1 Проверка уравнения (1)

Одно из основных допущений в модели вистита, предложенной Кожеуровым, — термодинамическая неразличимость разновалентных ионов железа в вистите. Возможность такого обмена не противоречит данным по электропроводности вистита и его растворов [1], однако требует обоснования. С этой целью вистит и виститные растворы были исследованы методом Мессбауэра.

ЯГР-спектр закаленных образцов чистого или легированного вистита представляет собой слегка асимметричный дублет, центр тяжести которого расположен между изомерными сдвигами ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} в ионных кристаллах. По-нашему мнению, это свидетельствует о том, что большинство атомов железа в вистите и в его растворах

имеют усредненный заряд. Асимметрия дублета объясняется тем, что небольшая часть ионов железа в закаленных образцах вистита имеет заряд +3. Мы полагаем, что причиной этого является распад вистита, начавшийся при охлаждении его ниже температуры эвтектоидного превращения. В результате часть ионов Fe^{+3} переходит в структуры предраспада, например, в кластеры, объединяющие дефекты, занимают неэквивалентные по сравнению с другими ионами железа позиции и не участвуют с ними в электронном обмене.

В работе установлена зависимость параметра мессбауэровского спектра вистита от его состава, на основании которой оценены изомерные сдвиги ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} в оксидах железа с кубической гранецентрированной решеткой. ЯГР-спектры легированного вистита подобны спектрам чистого вистита, что свидетельствует об идентичности свойств вистита и твердых растворов на его основе.

Рентгеновскими и микроскопическими исследованиями закаленного вистита проверена возможность стабилизации его реальной структуры путем закалки. Согласно полученным данным структуру стабильного вистита любого состава сохранить закалкой невозможно. Подтверждена гипотеза Бенара и его сотрудников о предраспаде вистита, что, по-видимому, является следствием разложения вистита по спинодальному механизму. С этим согласуется полученное нами уравнение для свободной энергии Гиббса вистита, на основании которого рассчитаны границы области расслоения вистита и координаты химической спинодали. Критическая точка расслоения вистита (Fe_0) имеет координаты $T = 703$ К, $y = 1,04$. Область спинодального распада вистита соответствует области предраспада вистита. Исследованиями эволюции распада вистита установлено, что при $T < 700$ К состав матрицы вистита при распаде не изменяется. Предложен механизм распада вистита, который включает следующие основные стадии : 1 - расслоение вистита на обогащенную и обедненную кислородом монооксидные фазы; 2 - разложение фазы, богатой кислородом, на FeO и Fe_3O_4 ; 3 - диспропорционирование FeO на Fe и Fe_3O_4 .

Таким образом, образование ассоциатов в закаленном вистите (метастабильном вистите) является следствием его распада и наблюдаемые структуры закаленного вистита не отражают реальную структуру стабильной фазы.

Используемая термодинамическая модель вистита объясняет опытную зависимость парциальной молярной теплоты растворения кислорода в вистите и теплоты образования вистита от его состава, позволяет в пределах погрешности эксперимента воспроизвести диаграмму состояния вистита, рис.2. На основании этой модели рассчитаны термодинамические функции вистита, а также расплава оксидов железа, линии ликвидуса и солидуса вистита, границы области гомогенности расплава оксидов железа; установлены зависимости равновесного давления кислорода от состава расплава, находящегося в равновесии с железом; рассчитаны "теплота плавления" вистита и термодинамические свойства гипотетического стехиометрического FeO .

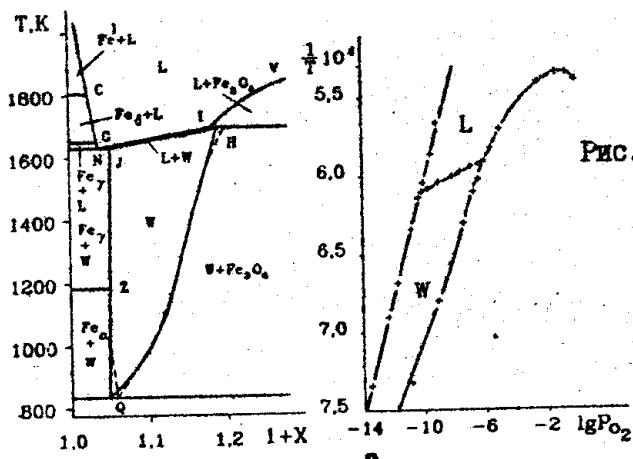


Рис.2 Диаграмма состояния вистита
 W- вистит; L- жидкий оксид железа.
 — - расчет;
 - - - данные Дарке-
 на и Гарри [1]

Во второй главе изложены результаты экспериментального исследования термодинамических свойств твердых растворов MgO , CaO и оксидов переходных металлов четвертого периода системы Д.И.Менделеева в вистите; описана термодинамическая модель виститных растворов и ее применение для оценки их термодинамических свойств.

Опытным путем установлена зависимость равновесного давления кислорода от состава виститного раствора и температуры в интервале 1070-1400 К. Образцы растворов синтезировали методом твердофазной реакции между Fe , Fe_2O_3 и $\text{Me}_{m,n}\text{O}$. Аттестацию образцов проводили после закалки с 1273 К до комнатной температуры методами рентгеновского, химического и мессбаузеровского анализов. Равновесное давление кислорода определяли по данным измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислородпроводящим электролитом.

Использовали разные варианты метода ЭДС. Низкие значения P_{O_2} и небольшие величины упругостей паров элементов позволяли применять ячейки с неразделенным газовым пространством. Когда раствор содержал легколетучие элементы, использовали ячейки, которые позволяли локализовать образец в изотермической зоне реактора. Абсолютная ошибка в $\lg P_{O_2}$ не превышала 0,05, а в оценке параметров ξ и b , характеризующих состав образцов FeO_x в Me_mO_n , составляла соответственно 0,001 и 0,003.

На основании зависимости ЭДС гальванического элемента от состава образцов и температуры и результатов рентгеновского анализа образцов установлены области гомогенности исследованных виститовых растворов на диаграммах состояния систем $Fe-Me-O$, изотермические сечения которых при 1273 К приведены на рис.3-9. Состав образцов выражен формулой $Fe_{1-x}Me_xO_y$.

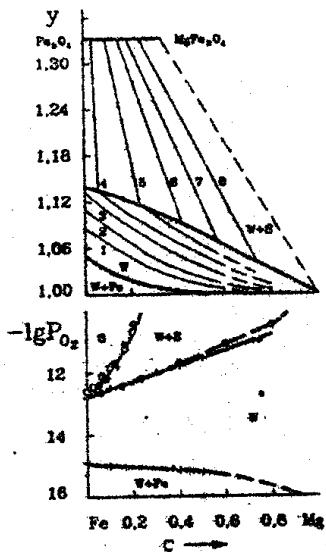


Рис.3. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Fe-Mg-O$ при 1273 К.

$-\lg P_{O_2}$, атм: 1- 14,0; 2- 13,5;
3- 13,0; 4- 12,6; 5- 12,2;
6- 11,8; 7- 11,4; 8- 11,0;
W - магнезиовитит;
S - магнезиоферрит

Как видно из рис.3-9, растворимость оксидов Me_mO_n в вистите зависит от нестехиометрии вистита, но степень окисленности виститового раствора превышает степень окисленности механических смесей FeO_y и Me_mO_n , и с этих позиций виститовые растворы следует рассматривать как фазы одностороннего состава.

Растворимость оксида Me_mO_n в вистите зависит от природы оксида. Наиболее протяженные области гомогенности имеют растворы,

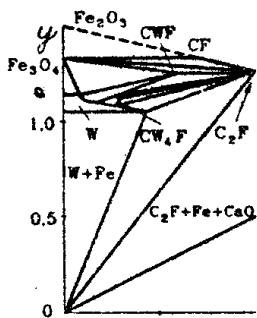


Рис.4 Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Ca-O при 1273 К
C- CaO; W- FeO; F- Fe_2O_3

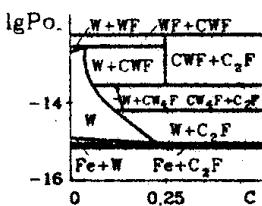


Рис.5. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Cr-O при 1273 К.

W - хромзамещенный вистит; S - твердый раствор Fe_3O_4 и $FeCr_2O_4$; R - твердый раствор Fe_2O_3 и Cr_2O_3 ; Me - феррохром

- a) 2 - 1173 К, 3 - 1273 К, 4 - 1373 К,
5 - 1473 К
б) T = 1273 К, $-lg P_{O_2}$, атм: 1 - 14,75;
2 - 14,25; 3 - 13,75; 4 - 13,25.

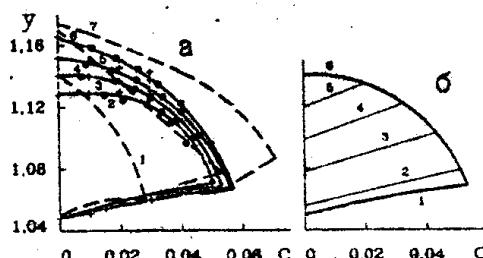
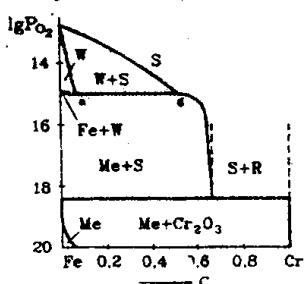
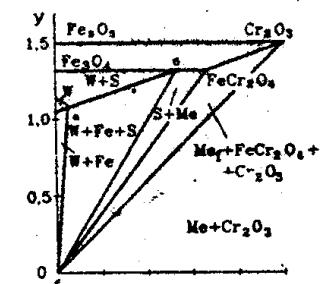


Рис.6. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe- Fe_3O_4 - V_2O_3 при 1273 К. и область гомогенности ванадийзамещенного виостита

W - ванадийзамещенный виостит; S - твердый раствор магнетита и ванадита железа.
 T, K: а - 1073; б - 1173; в - 1273.
 $-\lg P_{\text{O}_2}$, атм: 1 - 14,58; 2 - 14,26; 3 - 13,94; 4 - 13,63; 5 - 13,31; 6 - 12,99

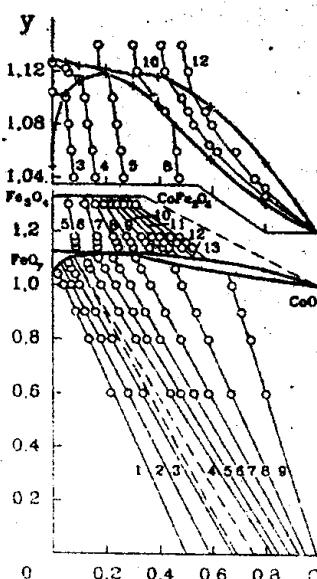
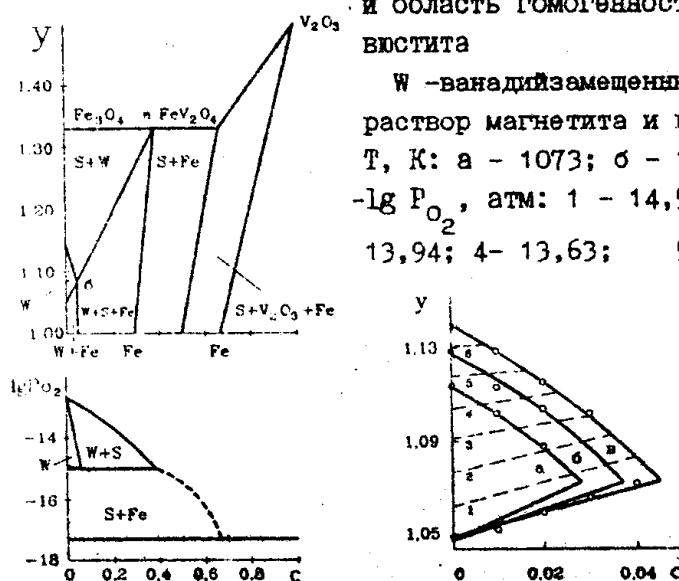


Рис.7. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Co-O при 1173 К.

$-\lg P_{\text{O}_2}$, атм: 1 - 16,00; 2 - 15,75;
 3 - 15,50; 4 - 15,0; 5 - 14,75;
 6 - 14,50; 7 - 14,25; 8 - 14,0;
 9 - 13,75; 10 - 13,50; 11 - 13,25;
 12 - 13,0; 13 - 12,75

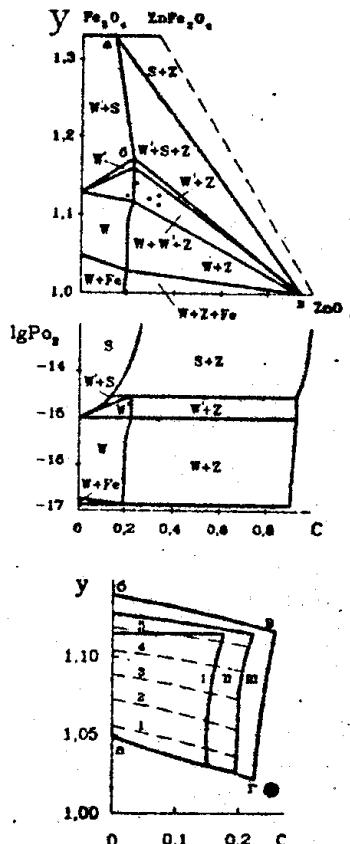


Рис.8. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Zn-O при 1173 К. и область гомогенности цинкзамещенного вистита при 1073 (I), 1173 (II) и 1273 К (III).

$-\lg P_{O_2}$, атм: 1 - 16,58; 2 - 16,24;

3 - 15,89; 4 - 15,55; 5 - 15,20

W - цинкзамещенный вистит; W' - твердый раствор вистита и $ZnFe_{5/7}O_4$; S - раствор Fe_3O_4 и $ZnFe_2O_4$; Z - монооксидный раствор на основе ZnO

содержащие термодинамически более прочные, чем вистит, оксиды двухвалентных металлов (Mg, Ca, Mn, Zn). Растворимость менее прочных оксидов $Me_{m,n}O$, а также оксидов $Me_{m,n}O$, валентность металла в которых больше двух, невелика. Например, при 1273 К максимальная растворимость TiO_2 в вистите равна 7,6, V_2O_3 - 2,3, Cr_2O_3 - 2,7, NiO - 2, а $Cu_2O < 0,5$ моль%.

С увеличением температуры растворимость оксидов $Me_{m,n}O$ в вистите повышается и порой существенно. Например, если при 1123 К предельная растворимость CaO в вистите равна 9,5 моль%, то при 1323 К она достигает 29 моль%. В системе Fe-Co-O при $T < 1173$ К образуются два монооксидных раствора: очень ограниченный виститовый раствор и раствор на основе CoO . При повышении температуры выше 1173 К области гомогенности этих растворов настолько расширяются, что раствор становится непрерывным от FeO_y до CoO (рис.7).

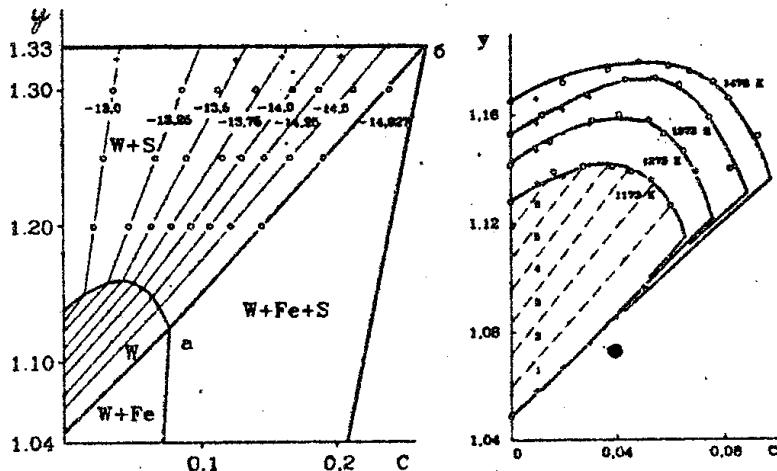


Рис.9. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ при 1273 К и область гомогенности титанзамещенного вистита

W – титанзамещенный вистит; S – ульвошинель

Пунктирные линии – изобары кислорода при 1173 К.

$-\lg P_{\text{O}_2}$, атм: 1 – 16,5; 2 – 16,25; 3 – 16,0;

4 – 15,75; 5 – 15,5; 6 – 15,25.

Зависимость равновесного давления кислорода от состава виститного раствора показана в виде изobar кислорода на рис.3-9. Из положения изobar следует, что в условиях, когда $P_{\text{O}_2} = \text{const}$, при растворении в вистите оксидов двухвалентных металлов, кроме NiO, ионы Me^{+2} замещают как ионы железа, так и катионные вакансии, причем для Co^{+2} , Mn^{+2} и Zn^{+2} характер замещения близок к статистическому, для остальных ионов более высокой является вероятность замещения ионов железа и она тем выше, чем меньше дефектность вистита.

При растворении в вистите NiO и оксидов, у которых валентность металла выше +2, наиболее вероятно замещение ионами Me^{+3} катионов железа. Это приводит к образованию катионных вакансий и повышению дефектности раствора. Например, при образовании ванадийзамещенного вистита, по-видимому, два иона V^{+3} замещают три катиона железа, что сопровождается образованием одной катионной

вакансии. Естественно, при описании свойств виститных растворов мы исходили из предположения, что они являются растворами замещения со структурой типа NaCl . С этим предположением согласуются данные рентгенографических исследований виститных растворов, обобщенные в работе [1].

Характер зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от степени окисленности виститного раствора $\text{Fe}_{1-\alpha} \text{Me}_\alpha \text{O}_y$ не зависит от природы легирующего элемента и сохраняется таким же, как и для чистого вистита.

Для описания термодинамических свойств виститных растворов использовали регулярное приближение теории ионных растворов В.А. Кожеурова. Принимается, что основной причиной отклонения свойств растворов от законов совершенных растворов является неаддитивность энергии. Предполагается, что она обусловлена, главным образом, различием в характере связи разных катионов с анионами кислорода, которое может быть учтено влиянием на энергию связи катиона с анионом ближайшего катионного окружения. В отличие от работ В.А. Кожеурова, посвященных многокомпонентным твердым растворам [1], учитывается дефектность раствора и используется другой вид зависимости энергии смешения вистита с растворяющим в нем оксидом.

Структурными единицами раствора считаются простейшие ионы. Анионы кислорода образуют бездефектную решетку гранецентрированного куба, в октаэдрических позициях которого располагаются катионы. Часть октаэдрических мест вакантна. Вакансы влияют на состав катионного слоя и, таким образом, на энергию катион-анион-катионных связей, а также изменяют энергию катион-катионного взаимодействия, меняя число катион-катионных связей в растворе. Состав любой достаточно малой области раствора считается равным составу раствора в целом, т.е. конфигурационная энтропия раствора определяется числом способов, которыми могут быть размещены катионы среди анионов кислорода. При этом полагается, что ионы железа в растворе, как и в чистом вистите, неразличимы. Таким образом, в явном виде ближний порядок в расположении катионов игнорируется, однако опосредованно он учитывается подбором таких значений энергетических параметров, которые обеспечивают адекватность теории и опыта.

С позиций указанных представлений энергия раствора, образованного из вистита и оксида $\text{Me}_{m,n} \text{O}_n$, складывается из энергии взаимо-

действия катионов с анионами (E_a) и энергии взаимодействия катионов (E_k). Будем считать, что раствор состоит из ионов железа со средним зарядом 2, катионов $Me^{+2n/m}$ и анионов кислорода. Бистит получен из n_1 молей FeO и n_2 молей Fe_2O_3 , так что средний заряд ионов железа равен

$$z = 2 + x'_2, \quad (2)$$

где $x'_2 = \frac{2n_2}{n_1 + 2n_2}$ — ионная доля Fe^{+3} в бинарной системе $FeO-Fe_2O_3$.

Оксид $Me_{m/n}O_n$ в системе содержится в количестве n_3 молей.

Энергия E_a зависит от взаимного влияния ионов железа и ионов Me на энергию их связи с анионами кислорода и в расчете на 1 моль катионов

$$E_a = (x_1 + x_2)E_1^Z + x_3(x_1 + x_2)Q_{13}^Z + x_3E_3'. \quad (3)$$

Здесь E_1^Z — молярная энергия связей ионов железа с кислородом в чистом бистите, E_3' — молярная энергия связей ионов Me и кислорода в чистом оксиде $Me_{m/n}O_n$, Q_{13}^Z — в расчете на 1 моль энергия смешения $Me_{m/n}O_n$ со смесью оксидов железа данного состава, а x_1 — катионная доля 1-го катиона в растворе (индексом "1" обозначен ион Fe^{+2} , "2" — Fe^{+3} , "3" — $Me^{+2n/m}$). Приближение, что Q_{13}^Z является аддитивной функцией энергий смешения оксидов FeO и $Me_{m/n}O_n$ (Q_{13}) и Fe_2O_3 и $Me_{m/n}O_n$ (Q_{23}), оказалось неудовлетворительным и отклонение от аддитивности было учтено в форме следующего уравнения:

$$Q_{13}^Z = b_0 + b_2 \left(\frac{x_2}{x_1 + x_2} \right)^2.$$

Принимая, что энергия катион-катионного взаимодействия (E_k) определяется числом пар ближайших катионных соседей и выражая состав раствора формулой $Fe_{1-x}Me_{m/n}O_{1+x}$, получили для энергии раствора следующее выражение:

$$\begin{aligned} E = & [(1-2x) + \frac{c}{m}(2n-3m)]E_1 + (x - \frac{n-m}{m}c)E_2 + \frac{c}{m}E_3 + \frac{2}{1-c}[(1-2x) + \\ & + \frac{c}{m}(2n-3m)](x - \frac{n-m}{m}c)Q_{12} + c(1-c)b_0 + \frac{4c}{1-c}(x - \frac{n-m}{m}c)^2b_2 + \\ & + [\frac{(1-c)^2}{1+x} - (1-c)]E_{11} + [\frac{c^2}{1+x} - \frac{m}{n}c]E_{22} + \frac{2c(1-c)}{1+x}E_{12}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь E_1 , E_2 и E_3 — энергии 1 моля чистых FeO , Fe_2O_3 и $Me_{m/n}O_n$.

Конфигурационная энтропия такого раствора, в выбранной модели определяется числом способов размещения катионов железа и $Me^{+2n/m}$ в $(1+x)$ октаэдрических позициях подрешетки кислорода, среди кото-

рх "x" мест остаются вакантными:

$$\Delta S = R[(1+x)\ln(1+x) - c \ln c - (1-c)\ln(1-c) - x \ln x]. \quad (5)$$

Свободная энергия раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{1+x}$

$$G \approx F = E - TS = E - T[(1 - 2x + \frac{c}{m}(2n - 3m))S_1 + (x - \frac{n-m}{m}c)S_2 + \frac{c}{m}S_3] - TAS. \quad (6)$$

Зная свободную энергию и ее производные $(\frac{\partial G}{\partial x})_c$ и $(\frac{\partial G}{\partial c})_x$, нетрудно рассчитать активности FeO , Fe_2O_3 и Me_mO_n в виститном растворе, используя следующие соотношения:

$$G = [1 - 2x + \frac{c}{m}(2n - 3m)]\mu_{\text{FeO}} + (x - \frac{n-m}{m}c)\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{c}{m}\mu_{\text{Me}_m\text{O}_n},$$

$$(\frac{\partial G}{\partial x})_c = -2\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3},$$

$$(\frac{\partial G}{\partial c})_x = \frac{2n-3m}{m}\mu_{\text{FeO}} - \frac{n-m}{m}\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{1}{m}\mu_{\text{Me}_m\text{O}_n},$$

$$a_1 = \exp[(\mu_1 - \mu_1^{\text{ст}})/RT], \quad (7)$$

где $\mu_1^{\text{ст}}$ - химический потенциал 1-го компонента в стандартном состоянии.

Если взаимодействие раствора с газом выразить реакцией

$$2[\text{O}]_{\text{p-p}} = \text{O}_2, \quad (8)$$

то из условия равновесия следует:

$$\ln P_{\text{O}_2} = (2\mu_0 - \mu_{\text{O}_2}^{\circ})/RT. \quad (9)$$

Здесь μ_0 - химический потенциал кислорода в растворе. Его можно определить из соотношения

$$\mu_0 = (\frac{\partial G}{\partial x})_c, \quad (10)$$

выражая состав раствора формулой $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{1+x}$. Дифференцируя уравнение (6) по x и подставляя значение производной $(\frac{\partial G}{\partial x})_c$ в условие (9), получаем

$$\begin{aligned} \lg P_{\text{O}_2} &= \frac{2\mu_0^{\text{ст}} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ}}{2,3RT} + 2\lg \frac{x}{1+x} + \frac{2(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \frac{E_{11}}{2,3RT} - \frac{2c^2}{(1+x)^2} \frac{E_{22}}{2,3RT} - \\ &- \frac{4c(1-c)}{(1+x)^2} \frac{E_{12}}{2,3RT} - \frac{16(x - \frac{n-m}{m}c)}{1-c} \frac{Q_{12}}{2,3RT} + \frac{16c(x - \frac{n-m}{m}c)}{1-c} \frac{b_2}{2,3RT}. \end{aligned} \quad (11)$$

За стандартное состояние выбран бесконечно разбавленный раствор кислорода в FeO .

Эту формулу можно привести к виду, удобному для проверки,

если подставить в нее значения параметров для чистого вюстита. Объединив слагаемые, не содержащие неизвестные величины с $\lg P_{O_2}$, получаем функцию, которая при заданной катионной доле $Mg^{+2n/m}$ ($c = \text{const}$) является уравнением прямой линии. Например, для раствора CaO в вюстите будем иметь следующее соотношение:

$$\frac{\alpha(1-c)}{cx} = \frac{16b_2}{2,3RT} + \beta \frac{1-c}{c} \frac{1}{x(1+x)^2}, \quad (12)$$

где

$$\beta = -[c^2 \frac{2E_{22}}{2,3RT} + c(1-c) \frac{4E_{12}}{2,3RT}], \quad (13)$$

$$\alpha = \lg P_{O_2} - \frac{2\mu_{O_2}^{\text{ст}} - \mu_{O_2}^0}{2,3RT} + 2 \lg \frac{1+x}{x} + \frac{16x}{1-c} \frac{Q_{12}}{2,3RT} - \frac{2(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \frac{E_{11}}{2,3RT}. \quad (14)$$

Проверка формулы (12) приведена на рис.10. Опытные данные подтверждают характер этой зависимости во всей области кальциовюстита.

Функция (12) хорошо передает характер зависимости $\lg P_{O_2}$ от состава вюститного раствора и температуры для всех исследованных растворов, так что предложенная термодинамическая модель вюститных растворов позволяет описать их термодинамические свойства.

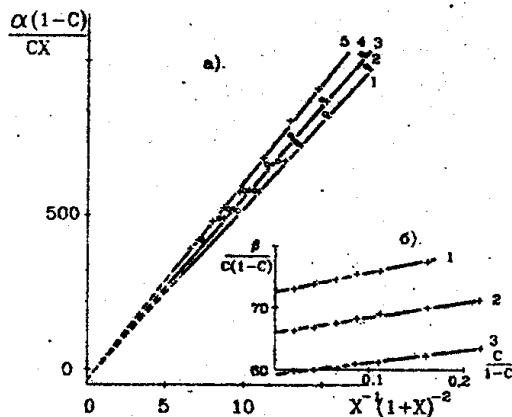


Рис.10. Проверка уравнения (12) по опытным данным для кальциовюстита.

$T = 1273 \text{ K}$

Таблица 1

Параметры $Q_{1,j} = -A/T + B$, Дж/моль уравнения (11)

$M_{m,n}$	$2E_{22}/2,3RT$		$4E_{12}/2,3RT$		$16b_2/2,3RT$		$b_0/2,3RT$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
MgO	109940 ± 4100	48,21 $\pm 3,1$	252320 ± 4200	127,59 $\pm 3,2$	194780 ± 36900	96,35 $\pm 27,9$	-11280 ± 550	-8,915 $\pm 0,45$
CaO*	191510 6,8%	123,36	220500 1,7%	107,68	-31060 7,1%	-59,475	54,539-80680/T+ $+2,028 \cdot 10^7 / T^2$	
TiO ₂	367020 ± 13880	139,715 $\pm 10,6$	482890 ± 64350	262,866 $\pm 49,2$	611220 ± 6300	392,6 $\pm 4,8$	-60915 ± 2880	-62,342 $\pm 2,2$
Cr ₂ O ₃	576860 ± 142800	326,823 $\pm 106,1$	317530 ± 9400	158,313 $\pm 7,05$	319480 ± 60200	149,04 $\pm 45,0$	145578 ± 2800	88,374 $\pm 2,2$
V ₂ O ₃	119430 Позволяет воспроизвести опытные данные с точностью 3 мВ	60,594	255986	122,472	-476794	-269,578	-107373	-83,184
MnO	128290 ± 8340	62,346 $\pm 6,91$	238890 ± 4830	118,354 $\pm 3,98$	181720 ± 19750	84,907 $\pm 15,93$	4167	2,059
CoO	119345 3%	56,039	238335 5%	118,575	165677 20%	75,935	703,187	-0,494
NiO	-33,091		-66,437		-64,752			
для 1273К								
ZnO	117470 ± 4840	53,979 $\pm 3,93$	227428 ± 16490	109,356 $\pm 13,62$	191230 ± 29010	80,220 $\pm 24,12$	3410 ± 89	2,465 $\pm 0,08$

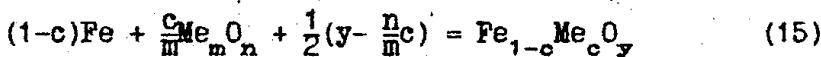
$$(2\mu_o^{CT} - \mu_{O_2}^o)/2,3RT = 7,096 - 24800/T; \quad 16b_{12}/2,3RT = 68,89 - 170350/T;$$

$$2E_{11}/2,3RT = 60,594 - 119430/T;$$

$$*) \quad (2\mu_o^{CT} - \mu_{O_2}^o)/2,3RT = 7,257 - 24990/T.$$

Значения параметров уравнения (11) приведены в табл.1.

Используя термодинамическую модель виститных растворов, рассчитаны активности компонентов растворов и энергия Гиббса образования раствора по реакции



За стандартное состояние FeO выбран гипотетический стехиометрический монооксид железа FeO , а $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ – чистый реальный оксид $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$.

Для иллюстрации на рис.11 приведены концентрационные зависимости активности $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ при 1273 К. Очевидно, что исследо-

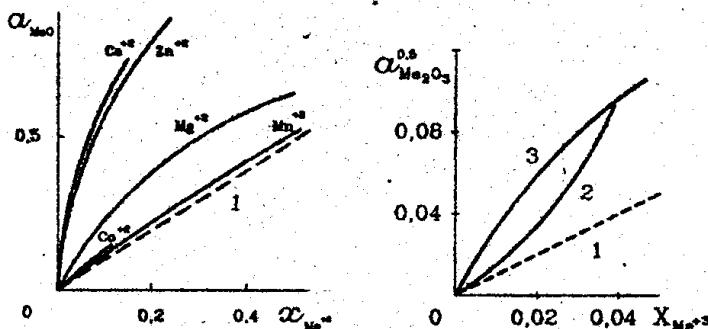


Рис.11. Зависимости активности оксидов двухвалентных и трехвалентных металлов в виститном растворе $\text{FeO}_{1,07}-\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ при 1273 К

1 – совершенный ионный раствор; 2 – раствор V_2O_3 в $\text{FeO}_{1,07}$;
3 – раствор Cr_2O_3 в $\text{FeO}_{1,07}$

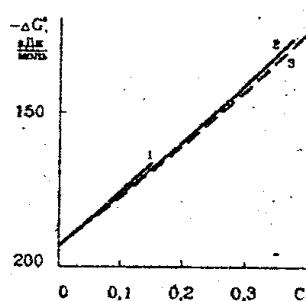


Рис.12. Изменение энергии Гиббса при образовании раствора MeO в $\text{FeO}_{1,07}$ по реакции (15) при 1273 К.

MeO : 1 – CaO ; 2 – MgO ; 3 – MnO

ванные растворы не являются совершенными ионными растворами. Ближе всего по свойствам к такому раствору мангановистит. В растворах с ограниченной растворимостью $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$, как и следовало ожидать, наблюдается значительные положительные отклонения от идеальности.

Активность $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ определяется, главным образом, концентрацией $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ в растворе. Содержание кислорода в растворе оказывает существенное влияние на активность FeO , причем уменьшение концентрации кислорода в растворе (снижение его окисленности) понижает a_{FeO} . В растворах, содержащих MgO , MnO или CoO , с увеличением концентрации MeO влияние кислорода на a_{FeO} увеличивается.

Влияние на активности компонентов окисленности раствора и содержания в нем $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ отражается на зависимости энергии Гиббса образования раствора по реакции (15). С увеличением концентрации $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n \Delta G_{15}^{\circ}$ значительно возрастает, а с ростом степени окисленности уменьшается, но в меньшей степени, поэтому при растворении $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ в вистите $\text{FeO}_y \Delta G_{15}^{\circ}$ повышается, рис.12. Отметим, что выше активность $\text{Me}_{m,n}\text{O}_n$ в виститном растворе, тем больше величина ΔG_{15}° . Зависимость ΔG_{15}° от состава имеет пологий вид, что характерно для соединений переменного состава.

Глава 3 посвящена описанию тех областей диаграмм состояния систем Fe-Me-O в которых реализуются равновесия с участием виститных растворов. Для построения диаграмм состояния оксидных систем разработана методика, основанная на использовании концентрационного по кислороду гальванического элемента с твердым электролитом. Суть методики в следующем.

На исследуемой диаграмме определяются направления вариации состава системы и приготовляются образцы, изменяя их состав с определенным шагом вдоль выбранных направлений. С этими образцами определяется ЭДС гальванического элемента относительно одного и того же электрода сравнения. По опытным данным строятся изотермы зависимости ЭДС от валового состава системы вдоль заданных направлений и из них определяются координаты границ фазовых областей.

Для иллюстрации метода на рис.13 приведены графики зависимости ЭДС от валового состава системы Fe-Ca-O при температуре 1173 К. Каждая кривая характеризует образцы, имеющие постоянную степень окисленности u и разное содержание CaO (с). Изменения характера зависимости $E = f(c)$ в точках б, в, г и д объясняются из-

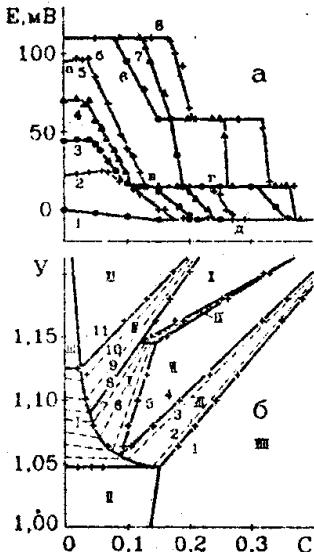


Рис.13. Фазовые равновесия в системе

$\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CaO}$ при 1173 К.

а) зависимость ЭДС элемента от состава образцов системы $\text{Fe}-\text{CaO}$
 $y: 1 - 1,0; 2 - 1,065; 3 - 1,08;$
 $4 - 1,10; 5 - 1,12; 6 - 1,16;$
 $7 - 1,18; 8 - 1,20.$

б) диаграмма состояния системы $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CaO}$ при 1173 К.
 $-\lg P_{\text{O}_2}$, атм: 1 - 16,85, 2 - 16,8;
 3 - 16,6; 4 - 16,49; 5 - 16,4;
 6 - 16,2; 7 - 16,0; 8 - 15,75;
 9 - 15,6; 10 - 15,2; 11 - 14,86.

I - кальциовистит (W); II - $\text{Fe} + \text{W}$; III - $\text{W} + \text{Fe}_3\text{O}_4$;
 IV - $\text{W} + \text{CaFe}_3\text{O}_5$ (CWF); V - $\text{W} + \text{CaFe}_6\text{O}_8$ (CW₄F);
 VI - $\text{W} + \text{CW}_4\text{F} + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (C₂F); VII - $\text{W} + \text{C}_2\text{F}$;
 VIII - $\text{Fe} + \text{W} + \text{C}_2\text{F}$; IX - $\text{CW}_4\text{F} + \text{C}_2\text{F}$; X - $\text{CW}_4\text{F} + \text{C}_2\text{F} + \text{CWF}$;
 XI - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{W} + \text{CWF}$

менениями фазового состава системы при увеличении содержания CaO , что очевидно из диаграммы, приведенной на этом же рисунке.

На участке ab стабилен гомогенный раствор оксида кальция в вистите. При содержаниях CaO , отвечающих точке б, в системе появляется еще одна конденсированная фаза CaFe_3O_5 , в результате чего понижается вариантность системы и резко изменяются ее свойства. Последующий излом в точке в отвечает переходу системы к нонвариантному равновесию кальциовистит + $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ + CaFe_6O_8 . До тех пор, пока система безвариантна, ЭДС элемента не изменяется. При достижении состава точки г в системе исчезает соединение CaFe_6O_8 и она получает степень свободы - ЭДС элемента вновь зависит от содержания CaO в образцах. При составах за точкой д стабильным является трехфазное равновесие $\text{Fe} + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{кальциовистит}$, табл.2.

Состав ферритов, с которыми находится в равновесии кальциовистит, зависит от состава кальциовистита и температуры.

Таблица 2

Условия моновариантных равновесий в системе

$$\text{Fe-Ca-O: } \lg P_{O_2} \text{, атм} = A/T + B$$

Равновесие	-A	B	$\delta \lg P_{O_2}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{W} + \text{CaFe}_3\text{O}_5$	33410	13,62	0,01
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaFe}_6\text{O}_8 + \text{CaFe}_3\text{O}_5$	32700	12,13	0,04
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{W} + \text{CaFe}_6\text{O}_8$	34730	13,14	0,04
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{W}$	26700	5,92	0,01
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{CaO}$	29810	8,29	0,01

Например, виститный раствор, имеющий наивысшую степень окисленности, сопряжен с магнетитом и CaFe_3O_5 , а с минимальным содержанием кислорода и максимальной концентрацией CaO — с $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. В работе определены свободные энергии образования ферритов CaFe_3O_5 и CaFe_6O_8 . Наше данные согласуются с литературными сведениями о составе большинства фаз, находящихся в равновесии с кальциевиститом. Наиболее существенные расхождения в оценке состава фазы CaFe_6O_8 . По нашим данным — это фаза переменного состава на основе соединения CaFe_6O_8 , а не соединение постоянного состава CaFe_5O_7 , как это обычно принимают при анализе фазовых равновесий в этой системе.

Диаграммы состояния других исследованных систем приведены на рис.3-9. В системе Fe-Mg-O, при $T > 1173$ К и в системе Fe-Co-O вистит и MgO образуют непрерывные твердые растворы и все пространство диаграммы от металла до шпинели разбивается на три области: область гомогенности виститного раствора, область равновесия его со шпинелью и область, в которой существуют виститный раствор и металл. Магнезиовистит находится в равновесии с практически чистым железом, так как упругость диссоциации MgO много меньше, чем у FeO_y . Твердый раствор $\text{FeO}-\text{CoO}$, содержащий менее прочный, чем FeO_y , оксид CoO , сопряжен с феррокобальтовым сплавом, концентрация кобальта в котором существенна даже при небольших содержаниях

СоO в равновесном кобальтовистите. Ферриты магния и кобальта менее прочные соединения, чем магнетит, и по мере обогащения шпинели магнием или кобальтом равновесное давление кислорода в системе повышается.

Диаграммы состояния систем Fe-Me-O (Me = Cr, V, Ti) в интервале температур 1173-1473 К однотипны. В области существования виститных растворов реализуются следующие равновесия: виститный раствор (W) + шпинельный раствор (S), W+ металл (Me); W+S+Me. В условиях моновариантного равновесия шпинель отличается по составу от стехиометрических FeMe_2O_4 (Me = V, Cr) или TiFe_2O_4 . Она обогащена Fe_3O_4 , концентрация которого повышается с уменьшением температуры. Виститный раствор в этих условиях имеет максимальную концентрацию растворенного оксида $\text{Me}_{m,n}\text{O}$, превышение которой приводит к его диспропорционированию на шпинель и металл. Образовавшаяся шпинель более прочное соединение, чем вистит, поэтому металл, находящийся в равновесии с виститным раствором, содержит практически чистое железо.

В системе Fe-Zn-O в области $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{ZnO}$ при 1073-1273 К существуют следующие вещества: твердый раствор Fe_3O_4 и ZnFe_2O_4 (S), цинкзамещенный вистит (W), монооксидный раствор на основе ZnO (Z), твердый раствор ZnFe_5O_7 и FeO (W') и металлический сплав на основе железа. При всех температурах изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Zn-O имеет вид, показанный на рис.8. Как видно, цинкзамещенный вистит сопряжен с растворами W' , Z и металлическим сплавом и не может находиться в равновесии со шпинелью. Давление кислорода, при котором реализуются моновариантные равновесия, равны

$$\text{S}+\text{W}'+\text{Z}: \lg P_{\text{O}_2}, \text{ atm} = 15,281 - 34908/T, \pm 0,043;$$

$$\text{W}+\text{Z}+\text{Fe}: \lg P_{\text{O}_2}, \text{ atm} = 6,182 - 27098/T, \pm 0,027;$$

$$\text{W}'+\text{W}+\text{Z}: \lg P_{\text{O}_2}, \text{ atm} = 12,364 - 32084/T, \pm 0,032.$$

При температурах 1073-1273 К железо-цинковые оксиды имеют высокую упругость пара цинка. Она тем больше, чем выше температура и ниже давление кислорода в системе. При 1173 К в условиях равновесия $\text{W}+\text{Z}+\text{Fe}$ $P_{\text{Zn}} = 11,9$, а $\text{W}'+\text{S}+\text{Z} = 0,67$ мм рт.ст.; при 1273 К эти величины соответственно равны 56,8 и 1,98 мм рт.ст.

В работе была предпринята попытка определить растворимость меди в вистите. Оказалось, что в вистите, насыщенном кислородом, медь практически не растворяется, а в менее дефектном вистите ее растворимость не превышает 0,5 мас.%. Предельная растворимость наблюдается в вистите с минимальным отклонением от стехиометрии. Виститный раствор, насыщенный медью, находится в равновесии с чистой медью.

В приложении (главы 4 и 5) рассматриваются некоторые применения результатов исследования для анализа процессов восстановления сложных оксидов железа пароводородной смесью и расчета термодинамических свойств шпинельных растворов.

В главе 4 рассмотрены равновесные фазовые превращения при восстановлении оксидов систем Fe-Me-O водородом. В большинстве случаев впервые учитывается образование в этом процессе твердых растворов на основе вистита. Анализ равновесных условий процесса восстановления проведен на основании диаграмм H_2O -состав системы Fe-Me-O – температура, построенных по данным настоящей работы. Примеры таких диаграмм и изотерм восстановления приведены на рис. 14-15.

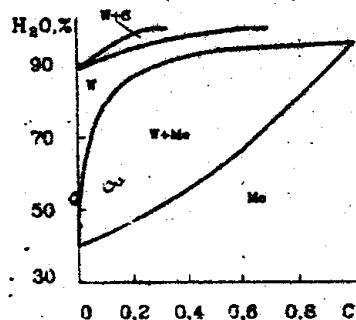


Рис. 14. Диаграмма H_2O -состав системы Fe-Co-O при 1273 К

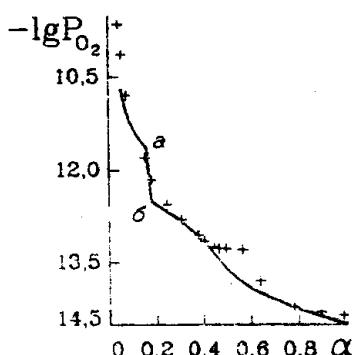


Рис. 15. Изотерма восстановления CoFe_2O_4 при 1273 К
α – степень восстановления

Как видно из рис.15, значительное изменение равновесного состава газа наблюдается при восстановлении виститных растворов (участок *ab* изотермы). Вид приведенных изотерм восстановления согласуется с известными опытными данными по восстановлению ферритов. Однако наша интерпретация отдельных этапов этих зависимостей принципиально отличается от их описания авторами этих экспериментальных исследований. По нашим данным (сплошная линия) вначале восстанавливается феррит кобальта, пока не достигаются условия, соответствующие точке *a* на изотерме. Изломы на изотерме в точках *a* и *b* отвечают началу и концу восстановления гомогенного кобальтовистита. В дальнейшем кобальтовистит восстанавливается до металла, причем железо восстанавливается в сплав, где его активность ниже, чем в системе Fe-FeO, и поэтому восстановление протекает при более низких концентрациях восстановителя, чем при восстановлении железа из чистого вистита.

Полученные нами данные позволяют решать и другие задачи, например, позволяют судить о возможности получения ферросплавов путем газотермического восстановления природнолегированных руд. На рис.16 приведены условия, образования феррохрома, содержащего 1-3 мас.% Cr. Как видно, для того, чтобы при 1273 К получить феррохром с 1 мас.% Cr, содержание H_2O в газе H_2-H_2O должно быть меньше 0,6%, а для сплава с 3 мас.% Cr необходим газ с концентрацией паров воды меньшей 0,3%. Таким образом, принципиально возможно получить феррохром путем восстановления природнолегированных руд газовыми смесями, содержащими водород и монооксид углерода, но степень использования восстановителей будет крайне низкой.

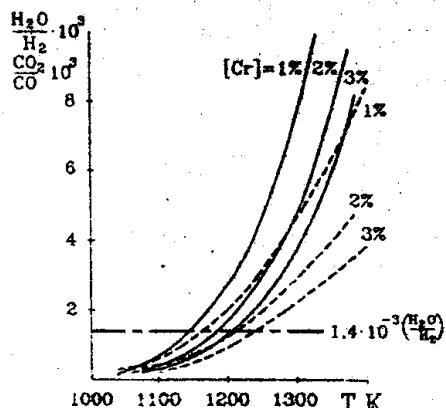


Рис.16. Условия образования

феррохрома

Сплошные линии - газовая смесь H_2-H_2O ;
пунктирные - $CO-CO_2$

В пятой главе по данным о равновесии вюрцитного и шпинельного растворов определены активности компонентов шпинельных растворов систем Fe-Me-O ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}$) и рассчитаны их термодинамические свойства. При этом использовали метод непосредственной обработки опытных данных с применением уравнения Гиббса-Дигема и графо-аналитический метод, по которому рассчитывали активности Fe_3O_4 и FeMe_2O_4 (или MeFe_2O_4) в вюрцитном растворе, равновесном шпинели, а затем на основании диаграммы состояния системы Fe-Me-O устанавливали концентрационную зависимость этих величин от состава шпинельного раствора. Результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются друг с другом. Это проиллюстрировано рис.17 на примере растворов магнетита и хромита железа.

Сопоставляя активности компонентов и их концентрации в шпинельном растворе, сделаны выводы об отклонениях свойств шпинельных растворов от идеальных ионных растворов со шпинельной структурой. Для хромзамещенного феррита в идеальном ионном растворе должна выполняться следующая зависимость $a_1 = x_1$, а в шпинельном, содержащем только двухвалентные катионы Me^{+2} — $a_1 = x_1$.

Из рис.17 видно, что для хромзамещенного феррита характерны положительные отклонения от свойств идеального ионного раствора. Значительные положительные отклонения от идеальности имеют растворы магнетита и феррита цинка, а раствор магнетита и ванадита железа и кобальтогеррит близки к идеальному.

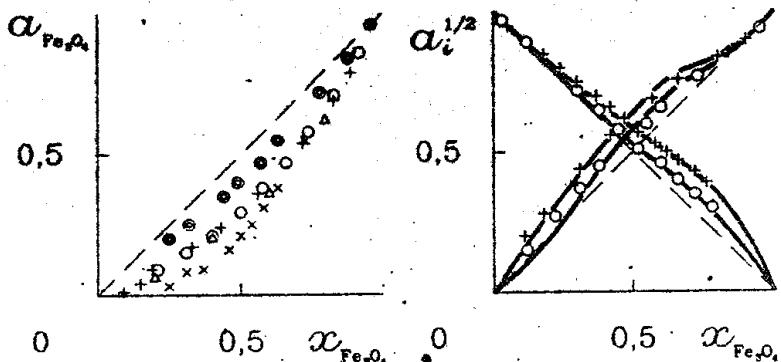


Рис.17. Активности компонентов твердого раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$
+ - 1273 К, о - 1173 К — метод непосредственной обработки
опытных данных; сплошные линии — графо-аналитический способ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены систематические исследования и анализ термодинамических свойств востита с целью выбора термодинамической модели воститных растворов.

Обобщены имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах и структуре востита. Выделен массив надежных термодинамических данных, в который входят результаты наших исследований термодинамических свойств востита.

Для выбора термодинамической модели востита использована экспериментальная зависимость равновесного давления кислорода от состава востита. Показано, что наилучшее описание зависимости P_{O_2} от температуры и состава востита в пределах всей его области гомогенности достигается с позиций теории ионных растворов В.А.Кожеврова

2. Согласно термодинамической модели, предложенной Кожевровым, востит является ионным раствором без перестановочной энтропии смешения ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} , что объясняется виртуальным электронным обменом между этими ионами. Гипотеза Кожеврова согласуется с данными по электропроводности востита, но требует дальнейшего обоснования. С этой целью проведены исследования валентного состояния ионов железа в востите методом γ -резонансной спектроскопии. Показано, что мессбауэровские спектры закаленного востита не противоречат гипотезе электронного обмена: преобладающее большинство ионов железа имеет усредненное валентное состояние, что возможно при наличии обменного взаимодействия между ними.

Согласно мессбауэровским спектрам небольшая часть ионов Fe^{+3} в закаленном востите не участвует в электронном обмене. Выдвинуто предположение, что это является результатом распада востита в процессе его закалки, в результате чего часть железа занимает неэквивалентные кристаллографические позиции в решетке востита и не участвует в электронном обмене. Такое объяснение подтверждается исследованием эффекта Мессбауэра твердого раствора MgO в востите, стабильного при комнатной температуре. В спектре магнезиовостита не обнаружены рефлексы ионов Fe^{+3} .

Методом Мессбауэра исследованы твердые растворы оксидов переходных металлов в востите. Установлено, что их мессбауэровские

спектры подобны спектру вистита, что свидетельствует о сохранении электронного обмена между ионами железа в виститных растворах.

3. С целью проверки гипотезы распада вистита при его закалке до комнатной температуры проведены исследования эволюции микроструктуры и рентгеновского спектра вистита в процессе изотермической выдержки закаленных образцов вистита при температурах 473 и 623К. Показано, что даже интенсивной закалкой невозможно предотвратить диспропорционирование вистита. Результаты исследования согласуются с возможностью распада вистита на начальном этапе по спинодальному механизму. Предложен механизм распада вистита при температуре ниже 700 К.

Термодинамическая модель вистита, предложенная Кожевовым, согласуется с представлением о преобразовании вистита при $T < 700$ К на две метастабильные монооксидные фазы. Используя зависимость свободной энергии образования вистита от его состава и температуры, рассчитаны границы области расслоения вистита и координаты химической спинодали.

4. Убедительным доказательством адекватности модели Кожевова реальным свойствам вистита является соответствие опытных данных результатам расчета по этой модели диаграммы состояния вистита и термодинамических функций его образования.

Впервые рассчитаны линии ликвидуса и солидуса вистита, термодинамические функции образования гипотетического монооксида железа FeO , зависимость давления кислорода от состава жидкого оксида железа, находящегося в равновесии с железом.

5. Экспериментально исследованы условия образования твердых растворов магнезии, известни и оксидов элементов IV периода системы Д.И.Менделеева в вистите при температурах 1070-1400 К. Получены следующие основные опытные данные:

5.1. Определена растворимость указанных оксидов в вистите. Показано, что MgO во всем интервале температур неограниченно растворяется в вистите. При $T > 1170$ К непрерывный ряд монооксидных растворов образуется в системе $\text{FeO}-\text{CoO}$. При более низких температурах растворимость CoO в вистите резко снижается: уже при 1170 К максимальная растворимость CoO в вистите равна всего 6 моль%. Такая низкая растворимость характерна и для других, менее прочных, чем вистит, оксидов (NiO , Cu_2O).

Оксиды элементов IV периода, кроме MnO, ограниченно растворяются в виостите. Растворимость оксидов TiO_2 , V_2O_3 и Cr_2O_3 невелика. Например, при 1273 К предельное содержание TiO_2 в виоститном растворе равно 7,6 моль%, V_2O_3 - 2,3 моль%, а Cr_2O_3 - 2,7 моль%. Оксиды CaO и ZnO образуют с виоститом протяженные растворы, их максимальная растворимость при 1273 К составляет соответственно 22,5 и 26 моль%.

Растворимость оксидов в виостите зависит от его нестехиометрии. Менее прочные, чем виостит, оксиды имеют растворимость тем выше, чем больше нестехиометрия виостита. Растворимость более прочных оксидов (CaO, TiO_2 , V_2O_3 , Cr_2O_3) уменьшается с увеличением дефектности виостита. Предельное содержание ZnO в виостите практически не зависит от его нестехиометрии.

Для оксидов переходных элементов, кроме CaO и MnO, наблюдается корреляция между растворимостью в виостите и размером катионов [1]. Растворимость оксида в виостите тем меньше, чем больше радиус катиона.

5.2. Установлены границы области гомогенности виоститных растворов и давления кислорода, при которых виоститный раствор находится в равновесии с сопряженными фазами. Показано, что твердые растворы на основе виостита являются фазами одностороннего состава, т.е. концентрация кислорода в растворе выше его содержания в смесях $FeO-Me_{m,n}O$.

При растворении более прочных, чем виостит, оксидов минимальное отклонение от стехиометрического состава $FeO-Me_{m,n}O$, как правило, уменьшается с увеличением их содержания в виоститном растворе. Предельная нестехиометрия раствора (максимальная степень окисленности) зависит от природы растворенного оксида, его концентрации и температуры.

5.3. Определена зависимость равновесного давления кислорода от состава виоститного раствора $Fe_{1-x}Me_xO_y$. Установлено, что характер зависимости P_{O_2} от степени окисленности у раствора такой же, как и для чистого виостита.

Добавление оксидов двухвалентных металлов при сохранении окисленности раствора повышает P_{O_2} , а замещение железа катионами более высокой валентности приводит к понижению равновесного дав-

лению кислорода.

Показано, каким образом изменяется состав раствора с увеличением содержания $\text{Me}_{m,n}^0$ при заданном давлении кислорода в системе. Из характера изобар следует, что при легировании востита его высокая дефектность сохраняется. По нашему мнению, образование таких растворов возможно по механизму, который способствует повышению валентности железа и увеличению числа электронов, участвующих в обмене между атомами железа, что дает выигрыш в энергии системы.

6. Основываясь на идеях Кожурова, разработана термодинамическая модель растворов на основе востита, которая учитывает дефектность раствора и наличие электронного обмена между атомами железа.

Доказана адекватность теоретической и опытной зависимостей равновесного давления кислорода от состава воститного раствора. Теоретическая функция $P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}$ (состав раствора, T) передает характер опытной зависимости во всем интервале температур и составов раствора. По опытным данным определены энергетические параметры теории.

7. Рассчитаны активности компонентов исследованных воститных растворов и термодинамические функции их образования.

Активность $\text{Me}_{m,n}^0$ в воститном растворе определяется, главным образом, содержанием $\text{Me}_{m,n}^0$. На активность FeO влияют как концентрация легирующей добавки, так и степень окисленности раствора.

Твердые растворы $\text{Me}_{m,n}^0$ в востите не являются совершенными ионными растворами. Характер зависимости $a_{\text{Me}_{m,n}^0}$ от молярной доли $\text{Me}_{m,n}^0$ в растворе свидетельствует о положительных отклонениях свойств исследованных оксидов $\text{Me}_{m,n}^0$ в воститном растворе от поведения их в совершенном ионном растворе. Значительные положительные отклонения от идеальности для CaO , TiO_2 , V_2O_3 , Cr_2O_3 отражают небольшую растворимость этих оксидов в востите.

Энергия Гиббса возрастает при увеличении концентрации $\text{Me}_{m,n}^0$ и уменьшении окисленности раствора. Влияние окисленности меньше, поэтому при растворении $\text{Me}_{m,n}^0$ в востите ΔG° повышается. В работе приведены соотношения, которые позволяют рассчитать активности компонентов воститных растворов и свободные энергии их образования во всем исследованном интервале температур и составов.

8. Разработана методика построения диаграмм состояния оксидных

систем. Сконструированы гальванические ячейки, позволяющие исследовать оксиды, содержащие легколетучие элементы, при температурах до 1400 К, ячейки для исследования гетерогенных равновесий с участием жидкого металла, а также датчики определения активности кислорода в жидкой стали.

9. Изучены диаграммы состояния трехкомпонентных систем $\text{Fe}-\text{Me}-\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) в области существования восточных растворов в интервале температур 1100–1400 К. Построены изотермические сечения диаграмм температура–состав–равновесное давление кислорода.

10. Проанализированы фазовые равновесия при восстановлении водородом магнетита, ферритов кальция, твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Zn}$), а также растворов магнетита и хромита или ванадита железа. Установлена последовательность фазовых превращений при восстановлении ферритов и шпинельных растворов и определены условия реализации этих превращений. При анализе процессов восстановления ферритов кальция, твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zn}$) и $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeMe}_2\text{O}_4$ (Cr, V) впервые учитывается образование растворов на основе востита. Показано, что при описании процессов восстановления твердых растворов магнетита и ферритов Mn, Mg или Co следует учитывать нестехиометрию по кислороду образующиеся при восстановленииmonoоксидных растворов. Состав равновесного газа существенно изменяется по мере удаления кислорода из monoоксидного раствора.

Рассмотрена возможность получения феррохрома и феррованадия путем восстановления газом природнолегированных руд и продуктов их переработки. Показано, что можно получить феррохром восстановлением руд водородом, но степень использования водорода при этом будет крайне низкой. Получение железа, легированного ванадием, путем восстановления руд водородом требует низкой концентрации паров воды в газе и с практической точки зрения не эффективно.

11. Рассчитаны активности компонентов и термодинамические функции образования твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Co}, \text{Zn}$) и $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeMe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{V}$). Показано, что исследованные шпинельные растворы не являются идеальными.

12. Результаты настоящего исследования использованы для рекомендаций по совершенствованию процесса обжига цинковых и

медьно-цинковых концентратов в печах кипящего слоя и обоснования разрабатываемой на кафедре физхимии ЧГТУ совместно с Кировградским медеплавильным комбинатом безотходной технологии переработки высокожелезистого медно-цинкового сырья.

Разработанные экспериментальные и теоретические методы исследования оксидных систем внедрены в учебный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюстита и его растворов. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. - 230 с.
2. Лыкасов А.А. Упругость диссоциации вюстита // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1987. - №11. - С.10-12.
3. Лыкасов А.А., Дьячук В.В. Упругость диссоциации магнетита //Физико-химические основы металлургических процессов. /Труды ЧПИ. -Челябинск: ЧПИ, 1989. - С.59-64.
4. Лыкасов А.А., Кузнецов Ю.С., Пилько Е.И. и др. Термодинамика вюстита //Журн. физ.химии. -1969. -Т.43. -№ 12. -С.3124-3125.
5. Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Шишков В.И. Энергия Гиббса реакции образования вюстита //Известия вузов. Черная металлургия. -1982. - № 3. - С.6-9.
6. Бокштейн Б.С., Жуховицкий А.А., Кожеуров В.А., Лыкасов А.А., Никольский Г.С. Исследование вюстита методом Мессбауэра // ЖФХ. - 1972. - Т.46. - № 4. - С.878-880.
7. Астахов М.Б., Бокштейн Б.С., Дьячук В.В., Лыкасов А.А. Исследование вюститных растворов методом Мессбауэра // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1984. - № 3. - С.1-4.
8. Лыкасов А.А., Мирзаев Д.А., Дьячук В.В. и др. Фазовые превращения при распаде вюстита ниже 700 К // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1989. - Т.25. - № 5. - С.780-784.
9. Лыкасов А.А. Свободная энергия образования стехиометрического монооксида железа //Изв. вузов. Черная металлургия. - 1989. № 12. - С.3-6.
10. Лыкасов А.А., Кузнецов Ю.С., Пилько Е.М. К методике изучения термодинамических свойств нестехиометрических окислов //Вопросы производства и обработки стали / Труды ЧПИ № 53. - Челябинск: ЧПИ, 1969. - С.7-13.

11. Лыкасов А.А., Дьячук В.В., Сергеев Г.И. Растворы оксида цинка в вистите //Неорганические материалы. -1985. -Т.21.- № 4. - С.604-607.
12. А.с. № 754295 заявка 2589218/18-25 (ССР). Твердоэлектролитическая ячейка. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. - Опубл.в Б.И. - 1980. - № 29. - С.217.
13. Поволоцкий Д.Я., Забейворота Н.С., Золотаревский Б.М. и др. О применении окислов молибдена и хрома в качестве электродов сравнения в высокотемпературных активометрах // Изв. вузов. Черная металлургия.-1977.- № 12.- С.14-17; 1978.- № 4.- С.5-7.
14. Лыкасов А.А., Тарвид Л.С. Применение теории ионных регулярных растворов для описания термодинамических свойств магнезиовистита //Изв.вузов. Черная металлургия. - 1978ю -№ 10. -С.9-12.
15. Гуревич С.Ю., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Исследование границ виститной области в системе Fe-Mg-O // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1971. - № 8. - С.28-31.
16. Лыкасов А.А., Кожеуров В.А. Равновесные давления кислорода над магнезиовиститом //Изв.вузов. Черная металлургия.-1970.- № 9. - С.5-8.
17. Лыкасов А.А., Кожеурова Н.В. Твердые растворы окиси кальция в вистите //Изв. вузов. Черная металлургия.- 1980. - № 4. - С.10-13.
18. Лыкасов А.А., Кожеурова Н.В. Диаграмма состояния системы Fe- Fe_3O_4 -CaO // Неорганические материалы.- 1980.- Т.16.- № 6. С.1079-1082.
19. Шахин Е.Л., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Шишков В.И. Термодинамические свойства твердых растворов окиси хрома в вистите //Изв. вузов. Черная металлургия.- 1976.- № 10.- С.15-19.
20. Максутов И.А., Лыкасов А.А. Упругость диссоциации виститных растворов системы Fe-Co-O //Вопросы производства и обработки стали. /Труды ЧПИ № 133.- Челябинск: ЧПИ, 1974. - С.34-41.
21. Максутов И.А., Лыкасов А.А. Виститные растворы в системе Fe-Co-O // Изв. вузов. Черная металлургия.- 1974.- № 2.- С.18-20.
22. Лыкасов А.А., Максутов И.А., Шишков В.И. Термодинамика твердых растворов окиси кобальта и вистита //Изв.вузов. Черная металлургия. - 1974. - № 4. - С.13-16.

23. Лыкасов А.А., Павловская М.С. Термодинамические свойства мanganовистита // ЖХ. - 1988. - Т.62. - № 5. - С.1188-1193.
 24. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeV_2O_4 . //Неорганические материалы.- 1978. - Т.14. - № 2. - С.374-375.
 25. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeCr_2O_4 . //Неорганические материалы.- 1980. - Т.16. - № 1. - С.181-183.
 26. Шахин Е.Л., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Шишков В.И. Термодинамические свойства твердых растворов титана в вистите // ЖХ. - 1977. - Т.51. - № 10. - С.2519-2523.
 27. Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Исследование термодинамических свойств смеси Сг, Cr_2O_3 методом ЭДС при температурах 1000-1700°C //Вопросы производства и обработки стали /Труды ЧИИ № 177. - Челябинск: ЧИИ, 1976. - С.44-49.
 28. Лыкасов А.А., Дьячук В.В., Павловская М.С., Попова Т.В. Моновариантные равновесия в системе Fe-Zn-O //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991.
 29. Лыкасов А.А., Кожеворова Н.В., Сергеев Г.И. Термодинамический анализ фазовых превращений в системе $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5-\text{CaO}$. //Исследование процессов с участием оксидных и металлических расплавов. - М.: Металлургия, 1983.- № 148.- С.116-119.
- 15*