

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ВЮСТИТНОГО И ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Fe – Ge – O

С.В. Штин, А.А. Лыкасов

В работе методом измерения ЭДС гальванического элемента с твердым электролитом исследованы условия равновесия вюститного и шпинельных растворов в системе Fe – Ge – O в интервале температур 1100–1300 К. Установлено, что магнетит и германат железа ограничено растворяются друг в друге. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы Fe – Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄ при температуре 1273 К.

Ключевые слова: железо, германий, кислород, вюстит, шпинель.

Введение

К числу перспективных источников сырья для производства германия относятся месторождения железных руд, запасы германия в которых могут обеспечить потребности промышленности на многие годы. Разработка технологии производства германия из этих руд требует информации о соединениях германия или иных форм существования его в рудах, свойствах этих веществ, особенно тех, которые непосредственно определяют технологию.

Цель настоящей работы – исследовать условия образования веществ системы Fe – Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄ при температурах 1100–1300 К и построить фазовую диаграмму исследуемой системы.

Теоретический анализ

Имеющиеся сведения о тройных соединениях в системе Fe – Ge – O подробно обсуждаются в работах [1 – 2]. Отмечается, что стабильным соединением является лишь Fe₂GeO₄. Германат двухвалентного железа Fe₂GeO₄ имеет структуру типа шпинели с параметром ячейки 8,411 Å. При спекании германата железа с различными количествами Fe₃O₄ при температурах выше 1170 К в работе [2] были получены вещества со структурой шпинели. Параметр элементарной ячейки этих веществ непрерывно изменяется от значения 0,8395 нм для Fe₃O₄ до значения 0,8411 нм для ор-

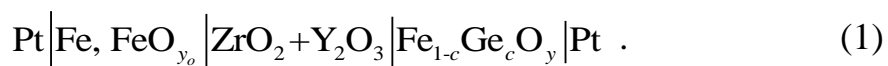
тогерманата железа. На этом основании сделано заключение о том, что при температурах выше 1170 К германат железа образует с магнетитом непрерывный ряд твердых растворов. По мнению авторов работы [1], дефектная шпинель при синтезе ее из Fe, Fe₂O₃ и GeO₂ образуется вследствие улетучивания монооксида германия. Образование вакансий приводит к появлению ионов Fe³⁺ и уменьшению параметра кристаллической решетки шпинели. Химический состав шпинели определяется не столько температурой, сколько парциальным давлением кислорода в системе (p_{O_2}). Влияние p_{O_2} на химический и фазовый состав веществ системы Fe – Ge – O не изучено.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования готовили методом твердофазной реакции [3]. Их валовый состав характеризовали отношением числа молей германия к общему числу молей германия и железа (c), и отношением числа молей кислорода к общему числу молей германия и железа (степень окисленности y). Таким образом, химическая формула, описывающая состав любой композиции, – Fe_{1-c}Ge_cO_y.

Валовый состав образцов уточняли химическим анализом. Для определения фазового состава применяли рентгенографический и микрорентгеноспектральный (электронно-зондовый) методы анализа.

Для исследования фазовых равновесий в системе Fe – Ge – O использовали метод ЭДС, основанный на измерении ЭДС концентрационного по кислороду гальванического элемента с твердым кислородпроводящим электролитом:



Здесь Fe, FeO_{y₀} – равновесная смесь вюститита и железа, электрод сравнения, ZrO₂+Y₂O₃ – твердый электролит с кислородной проводимостью, Fe_{1-c}Ge_cO_y – исследуемое вещество.

По величине ЭДС элемента (1) можно рассчитать давление кислорода, равновесное исследуемым веществам, по известному уравнению Нернста.

В работе использована ячейка с разделенным газовым пространством [3, 4]. Она имела герметизированное пространство для исследуемого вещества, что исключало изменение его состава во время опыта из-за высокой упругости пара монооксида германия. Измерения проводили в атмосфере гелия при температурах 1100–1300 К как при повышении, так и при понижении температуры.

Результаты и их обсуждение

Для исследования фазовых равновесий в области существования шпинельного и вюститного растворов были синтезированы образцы. Образцы

готовили сериями с постоянным значением y или c . Химическим анализом установлено, что отличия в содержании железа и германия в образцах по сравнению с заданными составами составляло не более 3 %.

Результаты измерения ЭДС элемента (1) в зависимости от температуры для образцов серии $\langle c = 0,15 \rangle$ приведены на рис. 1.

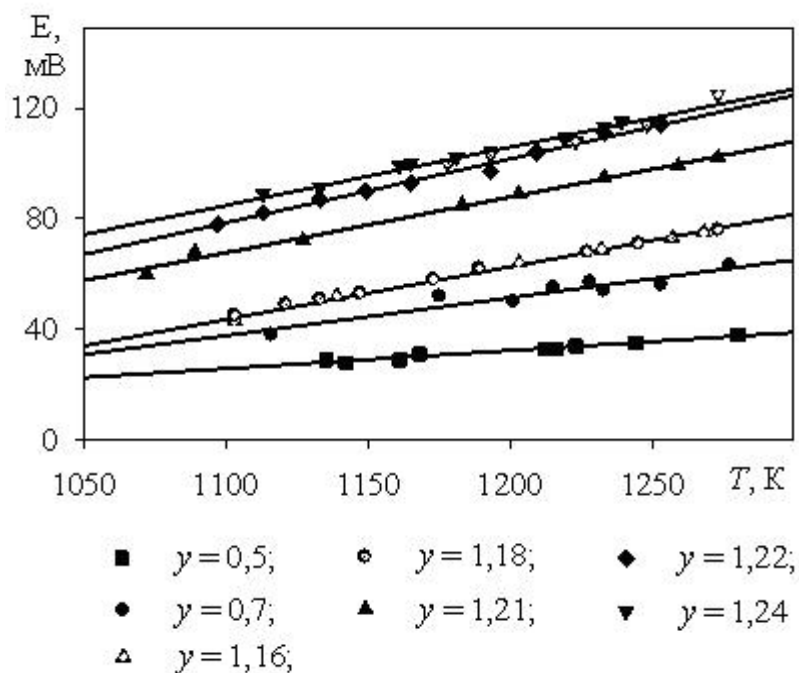


Рис. 1. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры для образцов серии $\langle c = 0,15 \rangle$

Как видно из рисунков, ЭДС линейно зависит от температуры и повышается с ее ростом. После анализа всего массива данных установлено, что в широкой области составов образцов ЭДС элемента (1) является функцией только температуры, рис. 2. Согласно правилу фаз Гиббса, эти образцы должны быть трехфазными. Таким образом, в исследованной фазовой области диаграммы системы Fe – Ge – O реализуется равновесие вюститной фазы с двумя фазами, то есть согласно нашим исследованиям, в условиях равновесия шпинельного и вюститного растворов [4], германат железа и магнетит ограничено растворяются друг в друге. На дифрактограммах всех образцов обнаружены рефлексы, соответствующие вюститной и шпинельной фазам. Рентгенофазовый анализ образцов не позволяет однозначно идентифицировать наличие двух шпинельных фаз из-за близости параметров их рентгеновского спектра. В этом, по нашему мнению, причина ошибки в оценке взаимной растворимости Fe_3O_4 и Fe_2GeO_4 , приведенной в работах [1, 2].

Для образцов, которые по результатам электрохимических исследований являются трехфазными, проведен электронно-зондовый микроанализ.

В этих образцах на их поверхности обнаружены три фазы: шпинельная фаза с меньшим содержанием германия ($Sp1$) – это раствор Fe_2GeO_4 в Fe_3O_4 , фаза с большим содержанием германия ($Sp2$) раствор Fe_3O_4 в Fe_2GeO_4 и вюститный раствор.

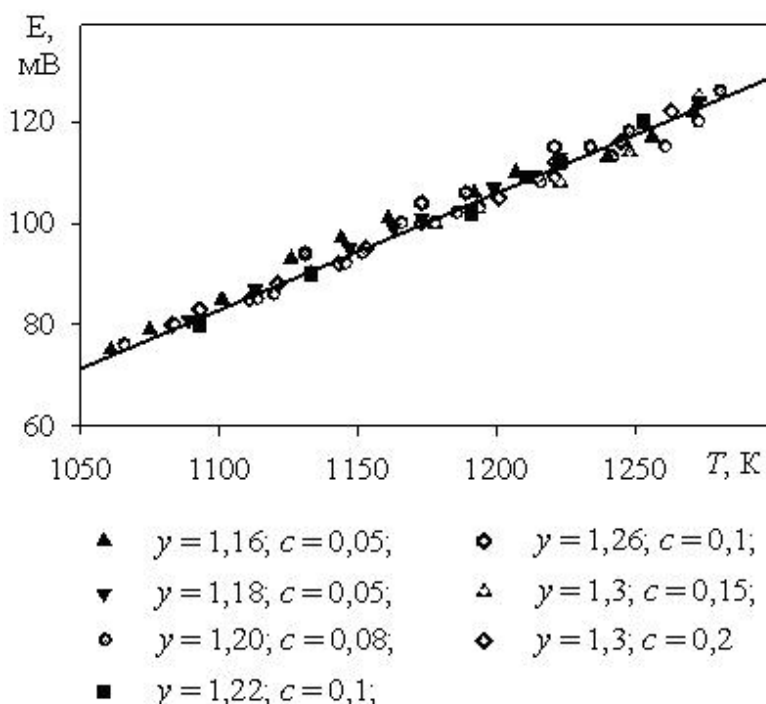


Рис. 2. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры в области трехфазного равновесия

По результатам измерения ЭДС элемента (1) с использованием результатов рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы $Fe - Fe_3O_4 - Fe_2GeO_4$. На рис. 3 приведено сечение фазовой диаграммы в области равновесия вюститной и шпинельных фаз при температуре 1273 К. Пунктирными линиями в двухфазных областях проведены коноды. Соответствующие им давления кислорода даны в подписях к рисункам.

Как видно из рис. 3, значительную часть фазового пространства диаграммы занимает область равновесия трех фаз – шпинельного раствора на основе Fe_3O_4 ($Sp1$), шпинельного раствора на основе Fe_2GeO_4 ($Sp2$) и практически чистого вюстита (содержание GeO_2 в вюстите не превышает 0,29 моль%).

Растворимость Fe_2GeO_4 в магнетите при температуре 1273 К равна 37,2 моль%. Равновесное этой фазе давление кислорода слабо меняется с увеличением содержания Fe_2GeO_4 : при 1273 К от $p_{O_2} = 16,87 \cdot 10^{-14}$ атм для чистого Fe_3O_4 , равновесного вюститу, до $p_{O_2} = 11,17 \cdot 10^{-14}$ атм для трехфазного равновесия $Sp1+Sp2+W$.

Растворимость Fe_3O_4 в германате железа при 1273 К равна 21,4 моль%. С уменьшением содержания Fe_3O_4 в растворе p_{O_2} существенно понижается от значений для трехфазного равновесия $\text{Sp1}+\text{Sp2}+\text{W}$, равного $p_{\text{O}_2} = 11,17 \cdot 10^{-14}$ атм, до парциального давления над равновесной смесью $\text{W} + \beta + \text{Sp2}$, равного $2,06 \cdot 10^{-14}$ атм при 1273 К.

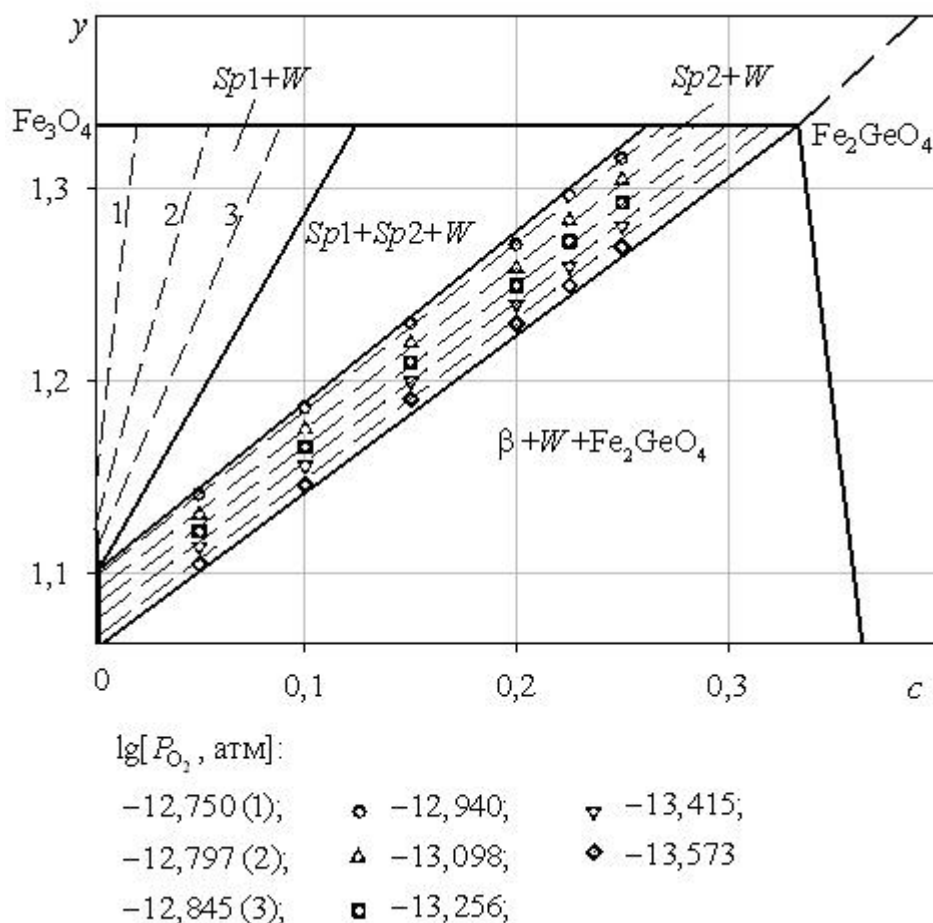


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы в области равновесия шпинельных растворов при температуре 1273 К

Заключение

В работе методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородпроводящим электролитом в температурном интервале 1100–1300 К определены условия существования вюститного и шпинельных растворов. Методом ЭДС и микрорентгеноспектральным анализом установлено, что магнетит и германат железа ограниченно растворяются друг в друге. Построены изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{GeO}_4$ при температуре 1273 К.

Библиографический список

1. Бич, Г.В. Особенности магнитных, электрических, кристаллографических свойств оксидов железа, замещенных оксидами германия / Г.В. Бич, А.Н. Мень, Ю.А. Петров // Физика твердого тела. – 1988. – Т. 30, № 10. – С. 2924–2928.
2. Бич, Г.В. Влияние германия на структуру и свойства шпинелей в системе Fe – Ge – O: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г.В. Бич. – Свердловск, 1988 – 14 с.
3. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
4. Штин, С.В. Фазовые равновесия в системе Fe - Fe₃O₄ - Fe₂GeO₄ – Ge / С.В. Штин, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 9. – № 19(91). – С. 118–121.