

02.00.04
Г 607

Документ
закончен

На правах рукописи

А. Голлай

Голлай Александр Владимирович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Fe-Ti-O

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2006

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая химия» ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

Научный руководитель – профессор, доктор химических наук
Лыкасов Александр Александрович.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Викторов Валерий Викторович,
доцент, кандидат технических наук
Тюрин Александр Георгиевич.

Ведущая организация – ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии».

Защита состоится 17 мая 2006 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «___» апреля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Б.Р. Гельчинский

Общая характеристика работы и ее актуальность. В качестве сырья в современной металлургии титана используются ископаемый минерал рутил, обогащенный шлак с высоким содержанием диоксида титана и синтетический рутил, полученный из содержащих диоксид титана полезных ископаемых типа ильменита. На производство пигментного TiO_2 используется около 90% титановых минералов. Так как доступные ресурсы естественного высококачественного рутила уменьшаются, большое значение для производства рутила приобретают широко распространенные титаномагнетиты.

На Урале разведаны крупные залежи титаномагнетитовых руд, которые почти не используются. По этой причине изучение системы Fe–Ti–O имеет большое практическое значение. Знание диаграммы состояния системы Fe–Ti–O позволит более полно понимать и анализировать процессы, протекающие при восстановлении оксидов данной системы. Добиться высокой эффективности переработки можно только при выборе оптимальных технологических параметров, определенных на основе результатов физико-химических исследований.

Кроме того, изучение системы Fe–Ti–O имеет фундаментальное значение. Знание термодинамических функций соединений, входящих в эту систему, параметров твердых растворов позволяет использовать их при моделировании многокомпонентных систем. В связи с увеличением мощности вычислительных систем решение этой задачи в последнее время становится реальным, что позволяет проводить моделирование высокотемпературных процессов, не прибегая к лабораторным и промышленным экспериментам, которые сложны по техническому исполнению и имеют высокую себестоимость.

Цель работы состоит в исследовании фазовых равновесий в системе Fe–Ti–O с участием шпинельных растворов и построении изотермических сечений диаграммы состояния системы Fe–Ti–O в широком интервале температур.

Научная новизна. Определены активности компонентов шпинельного раствора. Предложена модель для описания термодинамических свойств раствора. С использованием предложенной модели показано, что при температурах ниже 957 К раствор становится нестабильным и расслаивается.

Методом ЭДС исследованы условия равновесия шпинельного и ильменитового растворов, а также шпинельного раствора с железом. Построены границы областей гомогенности шпинельного и ильменитового растворов на диаграмме « p_{O_2} – состав» в интервале температур 1050–1300 К.

Построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O в интервале температур 1150–1600 К.

Практическая значимость работы. Получены справочные данные по термодинамическим свойствам веществ системы Fe–Ti–O. Результаты исследования могут найти применение в научно-исследовательских лабораториях НИИ и на предприятиях.

Публикации и апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в 10 статьях. Материалы диссертации до-

ложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах:

1. XVII Международная конференция молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии», Москва, 2003 г.;
2. XI Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004 г.;
3. VII Российской семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 г.;
4. Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004 г.;
5. XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005 г.;
6. II Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006 г.

Работа была отмечена дипломами:

1. Международного Менделеевского конкурса научных исследований молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, № 00018–03, 5 декабря 2003 г.),
2. Открытого конкурса на лучшую работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в высших учебных заведениях РФ (Москва, № АДКК-03-024, 29 декабря 2003 г.),
3. Конкурса научных проектов аспирантов 2004 г., проведенного Министерством образования РФ и Правительством Челябинской области,
4. Конкурса научных проектов аспирантов 2005 г., проведенного Правительством Челябинской области.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 86 наименований и приложения. Работа содержит 140 страниц, в том числе 70 рисунков и 20 таблиц.

Основное содержание работы. Во *введении* обосновывается актуальность исследования фазовых равновесий в системе Fe–Ti–O.

В *первой главе* приведен литературный обзор.

В системе Fe–Ti–O кроме двойных соединений систем Fe–O, Ti–O и Fe–Ti существуют следующие тройные соединения: Fe_2TiO_4 (ульвошинель), FeTiO_3 (ильменит) и Fe_2TiO_5 (ферропсевдобрюkit). При температуре 1387 ± 35 K образуется вещество состава FeTi_2O_5 . Но является ли оно химическим соединением или раствором Ti_2O_5 в ферропсевдобрюkitе до сих пор не установлено.

Химические соединения этой системы образуют ряд твердых растворов. При повышенных температурах неограниченно растворяются друг в друге Fe_3O_4 (магнетит) и ульвошинель, а также Fe_2O_3 (гематит) и ильменит. Раствор Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 имеет структуру шпинели (шпинельный раствор, S), а раствор Fe_2O_3 и FeTiO_3 – структуру типа корунда (корундовая фаза, I). Ограниченные растворы

образуются на основе вюстита FeO_3 (вюститная фаза, W) и ферропсевдобрукита (псевдобрукитная фаза, P), рутила TiO_{2-x} (R), фаз типа Магнели системы Ti-O и оксидов титана от Ti_3O_5 до TiO . Растворимость оксидов железа в оксидах титана невелика. Особенностью данной системы является то, что все перечисленные оксидные фазы в определенных условиях могут находиться в равновесии с практически чистым железом.

Литературный анализ показал ограниченность и неполноту сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений системы Fe-Ti-O. В основном изучены трехфазные равновесия, характеризующиеся постоянством парциального давления кислорода при заданной температуре. Сведения по двухфазным равновесиям и границам областей гомогенности твердых растворов системы Fe-Ti-O носят ограниченный характер и получены в основном экстраполяцией.

Вторая глава посвящена расчету активностей компонентов шпинельного раствора, находящегося в равновесии с сопряженными фазами.

Активность определяли методом непосредственной обработки данных с использованием уравнений Гиббса – Дюгема. В качестве компонентов вюститной фазы выбраны Fe, Ti, O, а шпинельного раствора – Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 .

Для шпинельной фазы, состав которой определяем формулой $\text{Fe}_{3-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$, уравнение Гиббса – Дюгема имеет вид:

$$(1-z) \cdot d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + z \cdot d \lg a_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = 0, \quad (1)$$

а для равновесного ей вюститного раствора, $\text{Fe}_{1-c_w}\text{Ti}_{c_w}\text{O}_y$:

$$(1 - c_w) \cdot d \lg a_{\text{Fe}} + c_w \cdot d \lg a_{\text{Ti}} + y \cdot d \lg a_{\text{O}} = 0. \quad (2)$$

Здесь z – мольная доля ульвошпинели в шпинельном растворе ($z = 3c_S$), $(1 - c_w)$ – катионная доля железа; c_w – катионная доля титана; y – степень окисленности вюститного раствора. Записав уравнения внутреннего равновесия:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 4\text{O}, \quad d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3d \lg a_{\text{Fe}} + 4d \lg a_{\text{O}}, \quad (3)$$

$$\text{Fe}_2\text{TiO}_4 = 2\text{Fe} + \text{Ti} + 4\text{O}, \quad d \lg a_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = 2d \lg a_{\text{Fe}} + d \lg a_{\text{Ti}} + 4d \lg a_{\text{O}} \quad (4)$$

и выразив $d \lg a_{\text{Fe}}$ и $d \lg a_{\text{Ti}}$ из выражений (3) и (4), получим следующую систему уравнений*:

$$\begin{cases} (1 - 3c_w) d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 3c_w d \lg a_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = \frac{1}{2}(4 - 3y) d \lg p_{\text{O}_2}, \\ (1 - z) \cdot d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + z \cdot d \lg a_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

* Активность кислорода $\lg a_{\text{O}} = \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2}$

Решая систему уравнений (5), определили активность Fe_3O_4 :

$$\int_{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}^{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{1}{2} \frac{(4-3y)c_s}{c_s - c_w} d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Если стандартное состояние – чистый Fe_3O_4 ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$ при $c_s = 0$), то формула (6) принимает вид

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{1}{2} \frac{(4-3y)c_s}{c_s - c_w} d \lg p_{\text{O}_2}, \quad (7)$$

где $\lg p_{\text{O}_2}^0$ – давление кислорода в условиях равновесия Fe_3O_4 – FeO_y ,

$$\lg [p_{\text{O}_2}^0, \text{атм}] = -\frac{31557}{T} + 11,274 + 4,718 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Для расчета активности Fe_3O_4 необходимо знать вид подынтегральной функции $\frac{1}{2} \frac{(4-3y)c_s}{c_s - c_w} = f(\lg p_{\text{O}_2})$, а, следовательно, значения c_s , c_w и y при заданном давлении. Для этого экспериментальные данные выражали в виде зависимостей $c_s = f(\lg p_{\text{O}_2})$, $c_w = f(\lg p_{\text{O}_2})$, $y = f(\lg p_{\text{O}_2})$ и определяли значение c_s , c_w , y для давлений кислорода, равновесного с виоститной фазой данного состава. При определении величины подынтегральной функции при $c_s = 0$ и $c_w = 0$ неопределенность $\left[\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} \right]$ раскрывается при помощи правила Лопитала:

$$\lim_{c_s \rightarrow 0} \frac{1}{2} \frac{(4-3y)c_s}{c_s - c_w} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{4-3 \left(y + c_s \frac{dy}{dc_s} \right)}{1 - \frac{dc_w}{dc_s}} \right]_{c_s=0} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4-3y}{1 - \frac{dc_w}{dc_s}}. \quad (8)$$

Шпинельный раствор с высокой концентрацией титана, находится в равновесии с практически чистым железом, поэтому для реакции

$$3[\text{Fe}] + 2\text{O}_2 = (\text{Fe}_3\text{O}_4)_s$$

константа равновесия

$$k = \frac{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})_{\text{Fe}}}{\left(p_{\text{O}_2}^2 \right)_{\text{Fe}}} \quad (9)$$

и

$$d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2 d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (10)$$

Интегрируя уравнение (10), получаем:

$$\lg(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})_{\text{Fe}} = \frac{1}{2} \left(\lg(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})_{\text{S}, \text{Fe}} - \lg k \right) + 2 \int_{(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{S}, \text{Fe}}}^{\lg p_{\text{O}_2}} d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (11)$$

Здесь $(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})_{\text{Fe}}$ – активность Fe_3O_4 в шпинельной фазе, находящейся в равновесии с железом; $(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})_{\text{S}, \text{Fe}}$ – активность Fe_3O_4 в шпинельной фазе, равновесной с вьюститной и металлической фазой; $(\lg p_{\text{O}_2})_{\text{S}, \text{Fe}}$ – равновесное давление кислорода для моновариантного равновесия $\text{S} + \text{W} + \text{Fe}$.

Активность Fe_2TiO_4 находили из соотношения $a_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = \gamma_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} \cdot z$, рассчитав коэффициент активности ульвошпинели по формуле:

$$\lg \gamma_{\text{Fe}_2\text{TiO}_4} = - \int_{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\infty}}^{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{1-z}{z} d \lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \quad (12)$$

где $\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\infty}$ – коэффициент активности Fe_3O_4 в бесконечно разбавленном растворе этого оксида в Fe_2TiO_4 , который определяли экстраполяцией зависимости $\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ от z до $z = 1$.

Для иллюстрации рассчитанные активности Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 при температурах 1173 К и 1473 К приведены на рис. 1. Как видно, при температурах выше 1073 К наблюдаются отрицательные отклонения свойств указанных компонентов от их поведения в совершенном растворе. При температурах ниже 1073 К прослеживается тенденция к положительным отклонениям от закона Рауля.

Активность компонентов шпинельного раствора можно рассчитать и по экспериментальным данным о равновесии шпинельного раствора с твердым раствором $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по формуле:

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{c_S}{4(c_I - c_S)} d \lg p_{\text{O}_2}, \quad (13)$$

где c_S, c_I – катионные доли титана в шпинельном и сосуществующим с ним ильменитовом растворе, соответственно.

Результаты расчета по формуле (13) представлены на рис. 1 пунктирной линией. Они согласуются с данными для низкокислородной границы области гомогенности шпинельной фазы. Различия объясняются либо наличием протяженной по содержанию кислорода области гомогенности шпинельного раствора, либо экспериментальными погрешностями в оценке условий существования шпинельного раствора и равновесных с ним фаз.

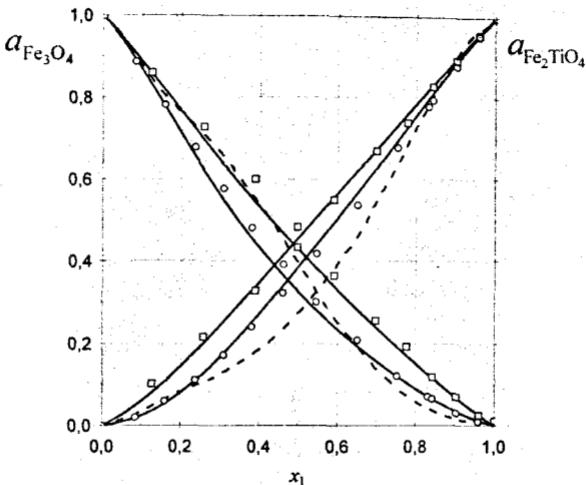


Рис. 1. Зависимость активности компонентов шпинельного раствора от его состава при 1173 и 1473 К
 1173, 1473 К

Для описания зависимости активностей компонентов от состава шпинельного раствора использовалась модель субрегулярного ионного раствора, принимая следующую концентрационную зависимость для энергии смешения:

$$Q_{12} = x_2 B_1 + x_1^2 B_2, \quad (14)$$

где x_1, x_2 – мольные доли ульвошинели и магнетита в шпинельном растворе, соответственно.

Активность Fe_3O_4 рассчитывали по формуле

$$a_2 = x_2 \exp \left\{ \frac{x_1^2 [2x_2 B_1 + (x_1^2 - 2x_1 x_2) B_2]}{RT} \right\}, \quad (15)$$

а активность Fe_2TiO_4 – из соотношения $a_1 = \gamma_1 \cdot x_1$ с использованием уравнения (12).

Численные значения параметров B_1 и B_2 , получены методом нелинейного оценивания, приведены в таблице.

Зависимость параметров уравнения (15) от температуры

$T, \text{К}$	1573	1473	1373	1273	1173	1073
$B_1, \text{кДж}$	-45,74	-25,39	-15,36	-10,91	-7,29	0,25
$B_2, \text{кДж}$	-23,98	-16,6	-11,57	-7,87	-4,52	-0,52

Полученные таким расчетом активности сопоставлены с вычисленными по экспериментальным данным на рис. 1. Удовлетворительное согласие позволяет прогнозировать свойства раствора при более низких температурах. Из рис. 2 вид-

но, что при температурах ниже 957 К происходит расслоение шпинельного раствора с образованием растворов на основе Fe_3O_4 и на основе Fe_2TiO_4 , что подтверждается литературными данными.

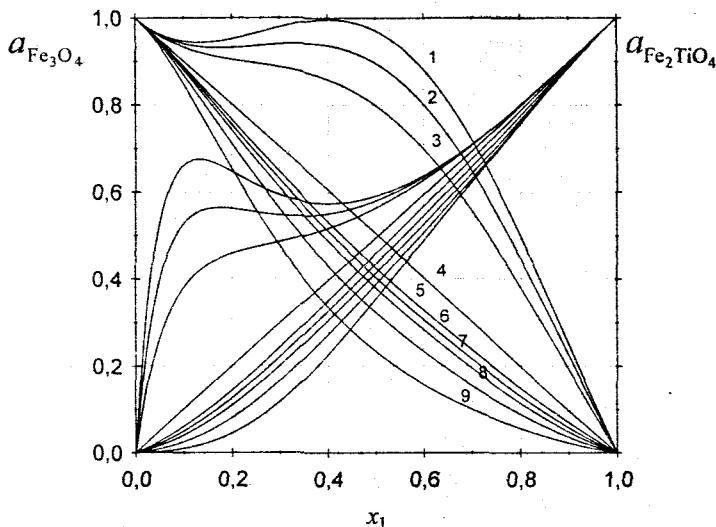


Рис. 2. Зависимости активности компонентов шпинельного раствора от его состава при температурах:
1 – 947, 2 – 957, 3 – 973, 4 – 1073, 5 – 1173,
6 – 1273, 7 – 1373, 8 – 1473, 9 – 1573 К

С использованием коэффициентов активности Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 , рассчитана его молярная энергия образования из этих компонентов. Зависимость энергии образования от состава раствора приведена на рис. 3.

В связи с тем, что литературные данные по равновесиям шпинельного раствора с сосуществующими фазами ограничены и частично противоречат друг другу, нами проведены экспериментальные исследования условий равновесия шпинельного раствора с ильменитовым раствором, а также с железом.

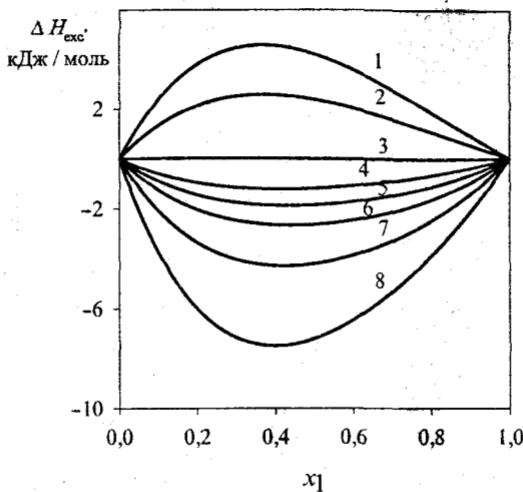


Рис. 3. Зависимость энергии образования шпинельного раствора от его состава

T, K: 1 – 923; 2 – 973; 3 – 1073; 4 – 1173;
5 – 1273; 6 – 1373; 7 – 1473; 8 – 1573

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий шпинельного и ильменитового растворов, а также шпинельного раствора с железом в интервале температур 1100–1300 К. Исследования выполнялись методом ЭДС с твердым электролитом. В экспериментах использовался полуэлемент оригинальной конструкции.

Исследования зависимости равновесного давления кислорода от состава образцов и температуры методом ЭДС проводились на установке, схема которой представлена на рис. 4. Основная часть установки – реактор 11 с защитной рубашкой 12, выполненные из кварцевого стекла. Пространство между реактором и наружной кварцевой трубкой вакуумировалось. Этим предотвращалось натекание кислорода воздуха в реакционное пространство через нагретое кварцевое стекло. Ячейка 14 подшивалась в реакторе с помощью разъемов 7, укрепленных на молибденовых вводах 8 водоохлаждаемого шлифа 6. Шлиф 6 съемный, что обеспечивало удобную загрузку и выгрузку ячейки из реактора.

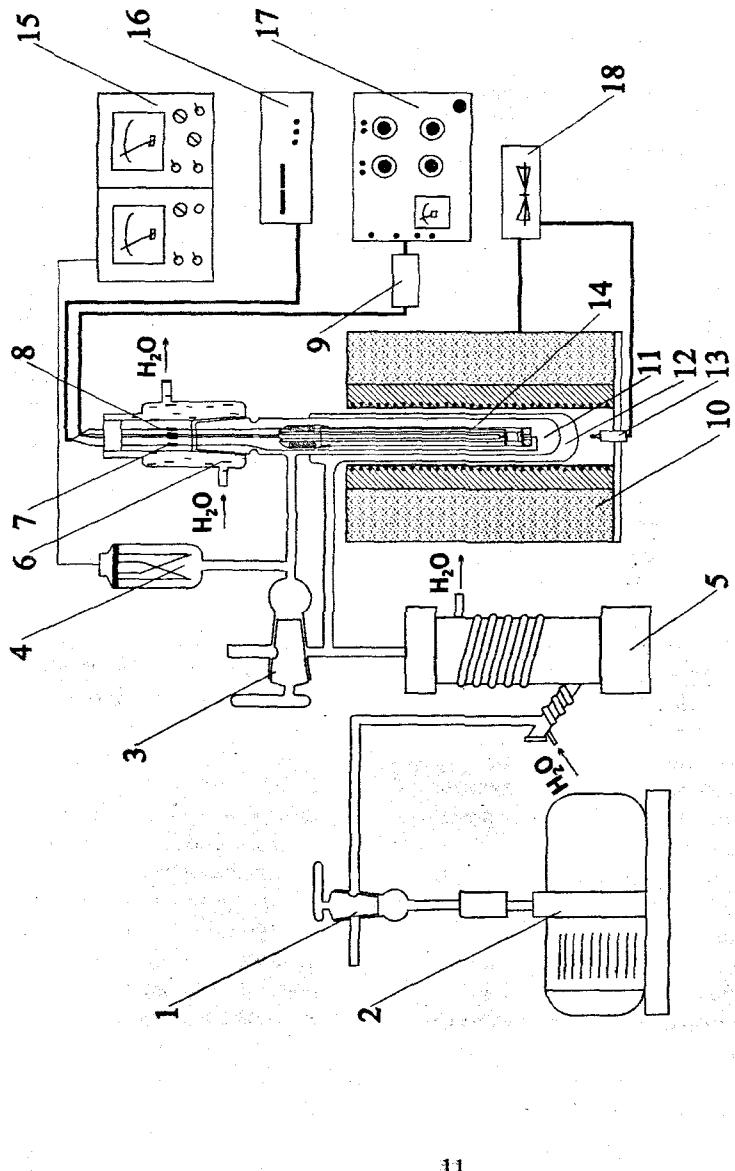


Рис. 4. Схема экспериментальной установки:

- 1, 3 — кран;
- 2 — форвакуумный насос;
- 4 — термопарная лампа;
- 5 — диффузионный паромасляный насос;
- 6 — водоохлаждаемый шлиф;
- 7 — разъемы;
- 8 — молибденовые вводы;
- 9 — термостат;
- 10 — трубчатая печь;
- 11 — кварцевый реактор;
- 12 — защитная рубашка;
- 13 — термопары;
- 14 — ячейка;
- 15 — вакуумметр;
- 16 — высокочувствительный потенциометр,
- 17 — потенциометр;
- 18 — терморегулятор

Вакуум в реакторе создавался насосом предварительного разрежения 2 (ЭНВР-1Д) и высоковакуумным насосом 5 (ЦВЛ-100), подсоединенными к реактору стеклянными трубками через краны 1 и 3. Напуск воздуха в механический насос после его остановки осуществлялся через трехходовой кран 1. Воздух в реактор запускался через кран 3. Вакуум в системе измерялся вакуумметром 15, датчиком которому служила термопарная лампа 4. Для нагрева реактора использовалась трубчатая печь 10 с проволочным нагревателем. Печь съемная, что позволяет, во-первых, проводить предварительный разогрев её до нужной температуры и, во-вторых, быстро охлаждать реактор по завершении опыта. Постоянная температура печи поддерживалась терморегулятором 18. Датчиком температуры являлась хромель-алюмелевая термопара 13. Для контроля температуры в ячейке использовалась платино-платинородиевая термопара ПП-1 и потенциометр постоянного тока 17 ПП-63. Термостат 9 обеспечивал постоянство температуры холодных концов термопары. ЭДС электрохимической ячейки измерялась высокомным потенциометром 16 марки ACIDIMETR 333.

Схема гальванической ячейки показана на рис 5. На дно кварцевой пробирки 8 на керамическую подложку 13 помещалась платиновая пластина с токоотводом 11, который подводился к пластине через отверстие в дне пробирки. На платиновую пластину помещали последовательно электрод сравнения 4 (смесь Fe, FeO_y) в форме таблетки диаметром 6 мм и высотой 1,5–2 мм и полуэлемент 12. Верхнюю платиновую пластину с токоотводом 2, укрепленную на подвижной кварцевой трубке 1, плотно прижимали к токоотводу полуэлемента с помощью пружин 7. Это обеспечивало надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Платина-платинородиевая термопара 3 касалась верхнего платинового контакта. Гальваническую ячейку помещали в реакционный сосуд из кварца 10 с верхним водоохлаждаемым шлифом 6, в который впаяны молибденовые токоотводы 5. Для удобства выполнения эксперимента токоотводы сделаны разъемными.

Конструкция полуэлемента с исследуемым образцом приведена на рис. 6. Основа полуэлемента – тигель 2 из диоксида циркония ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. Тигель наполовину заполняли порошком исследуемого образца 5, в который погружали платиновый токоотвод 1, касающийся слоя дисперсной платины 6, нанесенной на дно тигля. Свободное пространство над исследуемым образцом заполняли сначала таблеткой из твердого электролита 4 (для исключения взаимодействия цемента с исследуемым веществом), а затем несколькими слоями огнеупорного цемента 3. После нанесения каждого слоя производили сушку сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до 673 К. Платиновый токоотвод перегибали между слоями цемента. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка (размер частиц 2–3 мкм) смеси диоксида циркония ZrO₂, стабилизированного 10 мас.% Y₂O₃, и жидкого стекла плотностью 1,36 г/см³, которое являлось связкой.

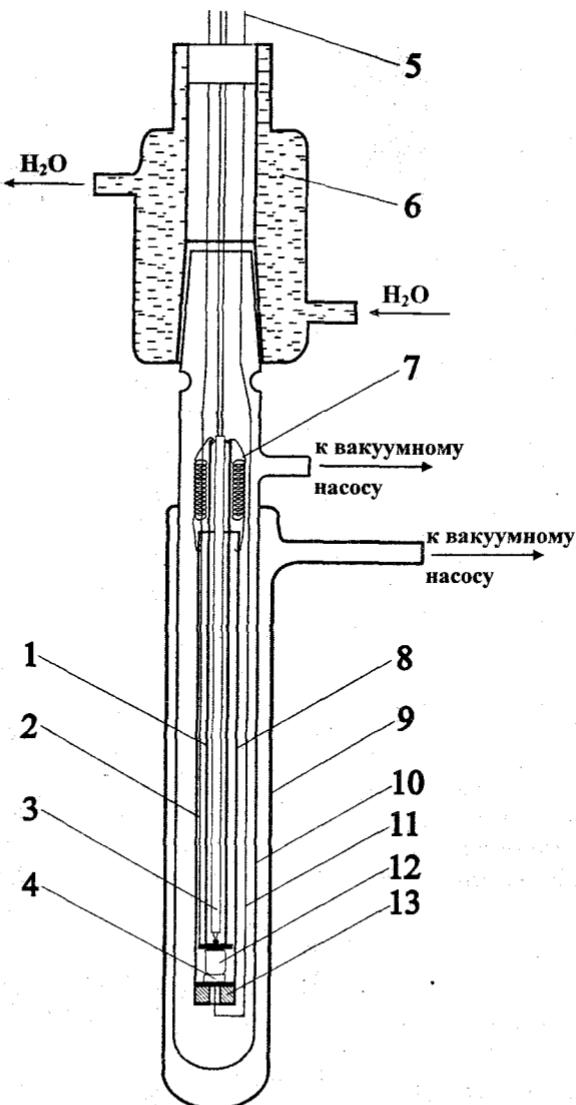


Рис. 5. Схема гальванической ячейки:

- 1 – кварцевая трубка; 3 – термопара; 2, 5, 11 – токоотвод; 4 – электрод сравнения; 5 – диффузионный паромасляный насос; 6 – водоохлаждаемый шлиф; 7 – пружины; 8 – кварцевая пробирка; 9 – защитная рубашка; 10 – реактор; 12 – полузлемент; 13 – керамическая подложка

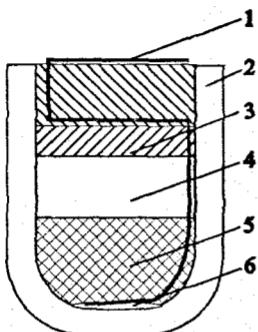


Рис. 6. Конструкция полузлемента:

- 1 – платиновый токоотвод;
- 2 – циркониевый тигель;
- 3 – огнеупорный цемент;
- 4 – таблетка электролита;
- 5 – порошкообразный образец;
- 6 – слой дисперсной платины

Наличие слоя дисперсной платины облегчает доставку электронов к поверхности твердого электролита, что позволяет проводить эксперименты с веществами, имеющими высокое омическое сопротивление.

Исследуемые образцы готовили методом твердофазной химической реакции. Спекание проводили в течение 40 часов при температуре 1273 К. Фазовый состав закаленных образцов определялся рентгенофазовым анализом. Валовой состав образцов выражали формулой $Fe_{(1-c)}Ti_yO_y$, где $(1-c)$ – катионная доля железа; c – катионная доля титана; y – степень окисленности, отношение чисел молей кислорода к числу молей металлов.

Для проведения исследования равновесия шпинельного раствора с ильменитовой фазой были приготовлены три серии образцов с постоянной степенью окисленности $y=1,35; 1,40; 1,45$ и разной катионной долей титана. Измерения проводились в интервале температур 1050–1300 К как при повышении, так и при понижении температуры. Значения ЭДС воспроизводились с точностью ± 5 мВ.

На основании полученных экспериментальных данных по уравнению Нернста рассчитали равновесное парциальное давление кислорода над исследуемыми образцами и построили график зависимости равновесного парциального давления кислорода от содержания титана в исследуемом интервале температур. Для построения графика дополнительно использовали данные по давлению кислорода для моновариантных равновесий $S+I+Fe$ и $Fe_3O_4+Fe_2O_3$. Из зависимости $lg p_{O_2}$ – состав определены положения конод в области существования шпинельной и корундовой фаз, по которым проведены линии, ограничивающие области гомогенности этих фаз на диаграмме $lg p_{O_2}$ – состав системы $Fe-Ti-O$, показанные на рис. 7.

Зависимость $lg p_{O_2}$ от состава шпинельной фазы имеет сложный характер. До содержания титана в шпинели, соответствующего $c \approx 0,45$, положение правой границы изменяется в пределах двух порядков p_{O_2} , а в дальнейшем резко уменьшается до значений p_{O_2} , соответствующих равновесию железо – шпинель – ильменит. Левая граница $lg p_{O_2}$ – c носит более монотонный характер.

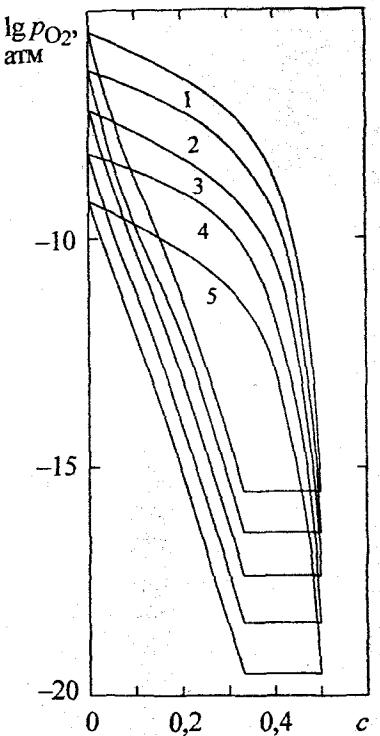


Рис. 7. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельного и ильменитового растворов при температурах:
1 – 1273; 2 – 1223; 3 – 1173;
4 – 1123; 5 – 1073 К

Согласно имеющимся литературным данным при высоком содержании титана шпинельный раствор сосуществует с металлическим железом. Причем растворимость титана в железе при исследуемых температурах ничтожна мала. Коноды в двухфазной области равновесия шпинельного раствора с железом исходят из точки с координатами ($y=0$, $c=0$). Поэтому целесообразно равновесие в этой области исследовать на образцах, состав которых близок к составу шпинельного раствора. Это позволяет минимизировать погрешность, возникающую при экстраполяции конод до границы области гомогенности. Для исследования выбраны образцы со степенью окисленности $y=1,30$. В результате определены условия равновесия шпинельного раствора с железом в интервале температур 1050–1300 К. Данные приведены в виде зависимостей $\lg p_{O_2} – c$ на рис. 8–10.

В четвертой главе представлены и обсуждаются изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O построенные на основании результатов проведенных исследований и литературных данных в интервале температур 1150–1600 К. Сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O приведены на рис. 8–10.

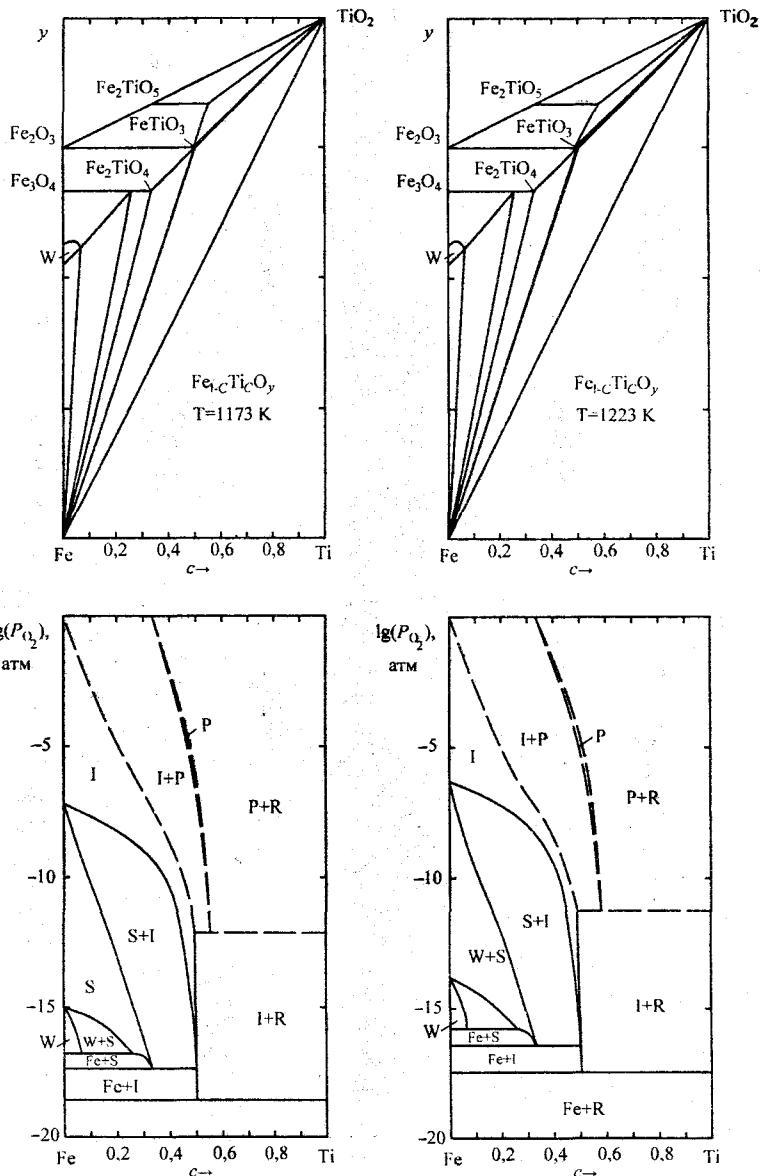


Рис. 8. Изотермические сечения диаграммы состояния системы $Fe-Ti-O$ при температурах 1173 и 1223 К

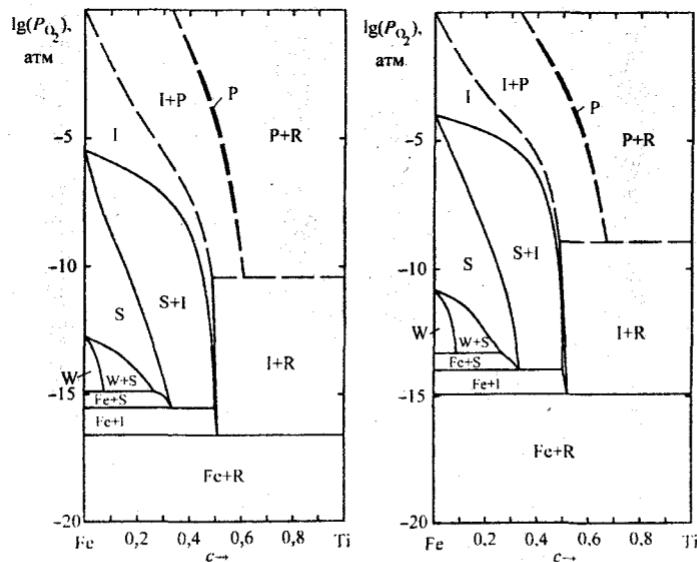
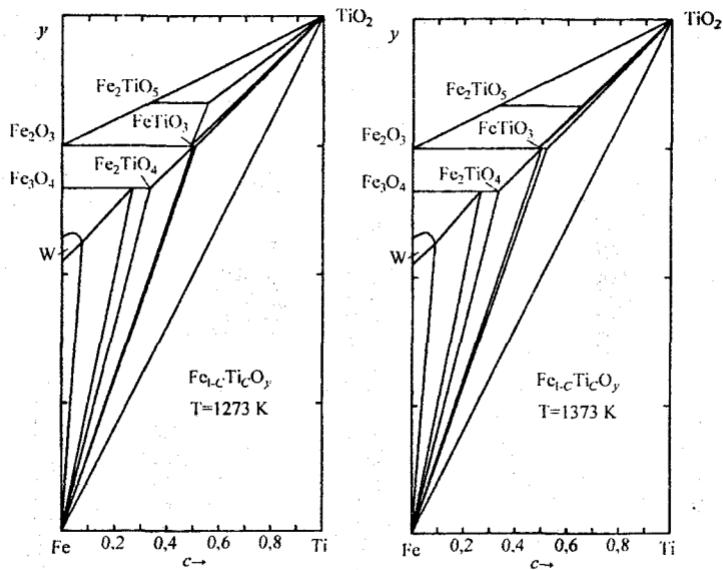


Рис. 9. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температурах 1273 и 1373 К

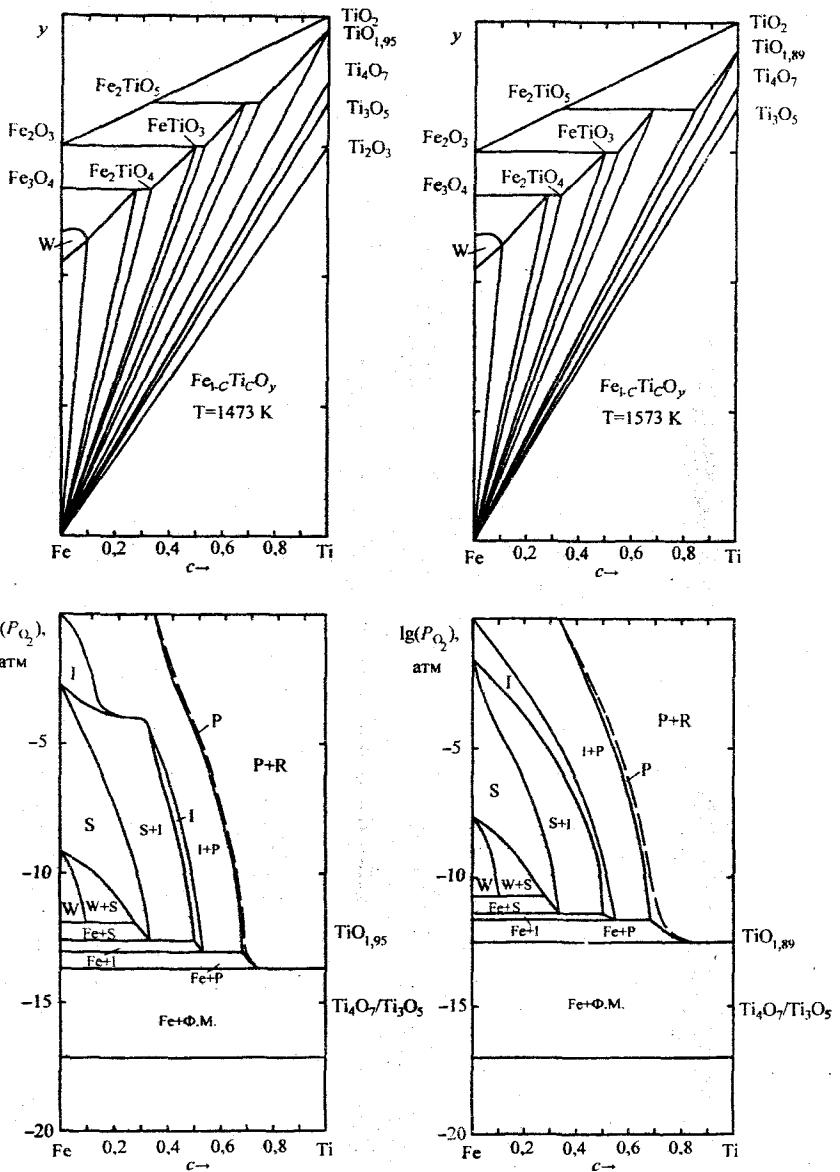


Рис. 10. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температурах 1473 и 1573 К

Изотермические сечения диаграммы содержат сведения о фазовом составе системы (диаграмма в координатах $y - c$) и условиях стабильности веществ в кислородсодержащей газовой среде (диаграмма в координатах $\lg p_{O_2} - c$).

На основании диаграммы состояния системы Fe-Ti-O можно проводить термодинамический анализ процессов восстановления титаномагнетитов.

Для примера рассмотрим процесс восстановления при 1273 К шпинельного раствора, концентрационные границы которого при $y=1,333$ заключены между значениями c от 0,2660 до 0,333. Для количественной характеристики восстановления используем величину $\alpha = (y_n - y_k) / y_n \cdot 100\%$, в которой y_n и y_k – начальная и конечная степени окисленности системы, характеризующие общее содержание кислорода в исходной шпинели (y_n) и конденсированных продуктах восстановления (y_k) в расчете на 1 моль металла.

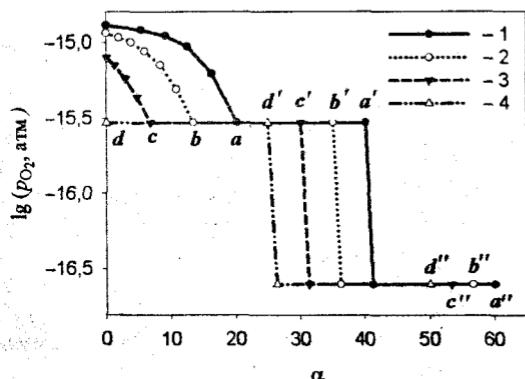


Рис. 11. Зависимость равновесного давления кислорода от степени восстановления шпинельного раствора $Fe_{1-c}Ti_cO_y$ при температуре 1273 К.
 c : 1 – 0,2660; 2 – 0,2884;
 3 – 0,3108; 4 – 0,3333

На рис. 11 приведены рассчитанные зависимости $\lg p_{O_2}$ от степени восстановления α шпинельных растворов разных концентраций при температуре 1273 К. Эти зависимости, в совокупности с диаграммой состояния в координатах $y - c$ (рис. 9), отражают все особенности превращений в процессе восстановления титаномагнетитов на основе ульвошинели до рутила.

На начальном этапе восстановления шпинельный раствор обедняется железом, а продуктом восстановления является практически чистое металлическое железо. Этот этап восстановления завершается образованием трехфазной смеси $Fe_2TiO_4 - FeTiO_3 - Fe$ при $\lg p_{O_2} = -15,23$ (верхняя горизонтальная линия на рис. 11). При этом степень восстановления шпинельного раствора разного исходного состава будет отличаться (точки a , b , c и d). Дальнейшее превращение должно происходить при неизменном значении $\lg p_{O_2}$ и будет приводить к уменьшению количества Fe_2TiO_4 , полное исчезновение которого произойдет при степенях вос-

становления, определяемых точками a' , b' , c' и d' . При достижении степени восстановления, определяемых точками a'' , b'' , c'' и d'' в восстанавливаемых композициях останется TiO_2 и Fe.

Выводы

1. Обобщены имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах веществ системы Fe–Ti–O, необходимые для построения диаграммы « $\lg p_{O_2}$ – состав – температура» этой системы.
2. На основании экспериментальных данных о равновесии шпинельных растворов с вюститными растворами, с железом и с ильменитовыми растворами рассчитаны активности компонентов шпинельных растворов.
3. Термодинамические свойства твердого раствора ульвошпинели и магнетита были описаны в рамках теории субрегулярных ионных растворов. Это позволило прогнозировать свойства раствора при температурах ниже 1050 К. В результате выявлена тенденция растворов к расслаиванию при понижении температуры в системе. Оценена температура начала расслоения, которая составила 957 ± 5 К.
4. Разработана и успешно применена методика исследования веществ системы Fe–Ti–O, обладающих высоким омическим сопротивлением. С использованием такой методики, определены концентрационные зависимости равновесного парциального давления кислорода над равновесной смесью шпинельного и ильменитового растворов, а также шпинельного раствора и железа в интервале температур 1050–1300 К.
5. Определены границы областей гомогенности шпинельных и ильменитовых растворов в интервале температур 1050–1300 К.
6. Построены изотермические сечения диаграммы « $\lg p_{O_2} – состав – температура$ » системы Fe–Ti–O в интервале температур 1150–1600 К.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих материалах.

1. Изотермические сечения диаграмм состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1223, 1473 и 1573 К / А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков // Вестник УГИ. Серия «Фундаментальные проблемы металлургии». – 2002. – № 3 (20). – С. 160–161.
2. Голлай А.В., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Система Fe–Ti–O. Термодинамические свойства шпинельных растворов // Известия Челяб. науч. центра. Серия «Физич. химия и технология неорганич. материалов». – 2003. – № 4 (21). – С. 53–59.
3. Лыкасов А.А., Голлай А.В., Павловская М.С. Термодинамические свойства твердых растворов ульвошпинели и магнетита // Успехи химии и химической технологии.– М.: РХТУ. – 2003. – Том XVII. – №20. – С. 120–125.
4. Диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1223, 1473 и 1573 К / А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3 – № 6 (22). – С. 141–143.
5. Голлай А.В., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та. – 2004. – С. 39–41.
6. Голлай А.В., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O // Химия твердого тела и функциональные материалы. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинара СО РАН УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург: УрО РАН. – 2004. – С. 82.
7. Система Fe–Ti–O. Условия равновесия шпинельного и ильменитового растворов/ А.В. Голлай, О.В. Самойлова, А.А. Лыкасов, М.С. Павловская // Известия Челяб. науч. центра. Серия «Физич. химия и технология неорганич. материалов». – 2005. – № 1 (27). – С. 24–27.
8. Голлай А.В., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Фазовые равновесия и термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O // Тезисы докладов XV международной конференции по химической термодинамике в России. – М.: МГУ. – 2005. – Том II. – С. 63.
9. Голлай А.В., Лыкасов А.А. Система Fe–Ti–O. Давление кислорода при равновесии шпинельного и ильменитового растворов в интервале температур 1073–273 К // Известия Челяб. науч. центра. Серия «Физич. химия и технология неорганич. материалов». – 2005. – № 4 (30). – С. 21–23.
- 10.Лыкасов А.А., Голлай А.В., Павловская М.С. Фазовые равновесия и термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O // ЖФХ. – 2006. – № 11. – (принята в печать).