

02.00.04

К891

Контрольный
экземпляр

На правах рукописи



Кузнецова Олеся Викторовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ Fe – Cr – O**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2007

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
Клещев Дмитрий Георгиевич,
доцент, кандидат технических наук
Рощин Антон Васильевич.

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

Защита состоится 20 июня 2007 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.

e-mail: olesya@fizchim.susu.ac.ru

факс: (351) 265-62-05

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «___» мая 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Б.Р. Гельчинский

Общая характеристика работы и ее актуальность. Изучение системы Fe – Cr – O имеет большое практическое значение. Хром является одним из важнейших легирующих элементов металлургии. На выплавке его сплавов занята треть электропечей, используемых в ферросплавной промышленности. Присадка хрома повышает прочностные характеристики стали. Соединения хрома широко используют для производства красителей, дубильных солей, катализаторов, низкоомных сопротивлений. Однако основным потребителем хрома является черная металлургия (60% получаемого хрома).

Знание диаграммы состояния системы Fe – Cr – O позволит более полно понимать и анализировать высокотемпературные процессы, протекающие с участием хромсодержащих оксидов, а также сформулировать научно обоснованные рекомендации для совершенствования технологий переработки хромитов и хромсодержащего сырья.

Исследование системы Fe – Cr – O имеет научное значение. Знание термодинамических функций соединений, входящих в эту систему, параметров твердых растворов позволит использовать их при термодинамическом моделировании многокомпонентных систем. Поэтому сами термодинамические функции являются самостоятельным справочным материалом.

Цель работы заключается в исследовании фазовых равновесий в системе Fe – Cr – O с участием твердых растворов $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$ со структурой шпинели и построении изотермических сечений диаграммы состояния системы Fe – Cr – O в интервале температур 1200 – 1600 К.

Научная новизна:

- методом ЭДС впервые экспериментально исследованы условия равновесия шпинельного ($Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$) и корундового ($Fe_2O_3 - Cr_2O_3$) растворов, а также шпинельного раствора с железом в интервале температур 1100 – 1300 К;
- установлены зависимости $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельного и корундового растворов;
- рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора;
- построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Cr – O в интервале температур 1200 – 1600 К;
- доказана применимость модели субрегулярных растворов и метода полного термодинамического моделирования в приближении ассоциированных растворов для описания термодинамических свойств шпинельного раствора хромита железа и магнетита.

Практическая значимость работы. Полученные в работе сведения о термодинамических свойствах веществ системы Fe – Cr – O и фазовых равновесиях могут быть использованы для анализа физико-химических процессов и разработки рекомендаций по созданию новых и модернизации существующих технологий с использованием хромсодержащих материалов в металлургии,

материаловедении. Термодинамические свойства веществ, полученные в настоящей работе, могут быть использованы в качестве справочного материала.

Апробация работы. По результатам работы опубликовано 15 научных работ, из них 9 в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах:

1. XI Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004 г.;

2. VII Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 г.;

3. Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004 г.;

4. XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005 г.;

5. II Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006 г.

Работа была отмечена дипломами:

1. Открытого конкурса на лучшую работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в высших учебных заведениях РФ (Москва, 2001 г.);

2. Конкурса научных проектов аспирантов 2004 г., проведенного Министерством образования РФ и Правительством Челябинской области;

3. Конкурса научных проектов аспирантов 2005 г., проведенного Правительством Челябинской области.

Работа выполнена при поддержке грантов:

1. Конкурс 2003 года на соискание грантов для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобразования России (№ А03–3.17–103);

2. Конкурса научных проектов аспирантов 2004 г., проведенного Министерством образования РФ и Правительством Челябинской области;

3. Конкурса научных проектов аспирантов 2005 г., проведенного Правительством Челябинской области.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 78 наименований и приложения. Работа содержит 150 страниц, в том числе 75 рисунков и 8 таблиц.

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

В *первой главе* приведен литературный обзор. В системе Fe – Cr – O имеется только одно тройное соединение – хромит железа $FeCr_2O_4$, который образует с Fe_3O_4 непрерывный ряд твердых растворов. Также неограниченно растворяются друг в друге оксиды Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , образуя фазу со структурой корунда. Небольшие области фазового пространства диаграммы занимают гомогенные рас-

творы оксида хрома в вюстите (вюститная фаза) и кислорода в металлическом сплаве Fe – Cr (металлическая фаза). Анализ литературных данных показал неполноту сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений системы Fe – Cr – O в интервале температур 1100 – 1300 К.

Во *второй главе* изложены результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий шпинельного раствора с железом, а также шпинельного раствора с твердым раствором гематита и оксида хрома (корундовой фазой) в интервале температур 1100 – 1300 К. Исследования выполнены методом измерения ЭДС гальванической ячейки с твердым кислородпроводящим электролитом.

Исследования зависимости равновесного давления кислорода от состава образцов и температуры методом ЭДС проводили с использованием гальванической ячейки, схема которой приведена на рис. 1. 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 термopара 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.

В экспериментах использовали полуэлемент оригинальной конструкции, рис. 2. 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 проводили 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 служило связкой. Наличие слоя дисперсной платины облегчает доставку электронов к поверхности твердого электролита, что позволяет проводить эксперименты с веществами, имеющими высокое омическое сопротивление.

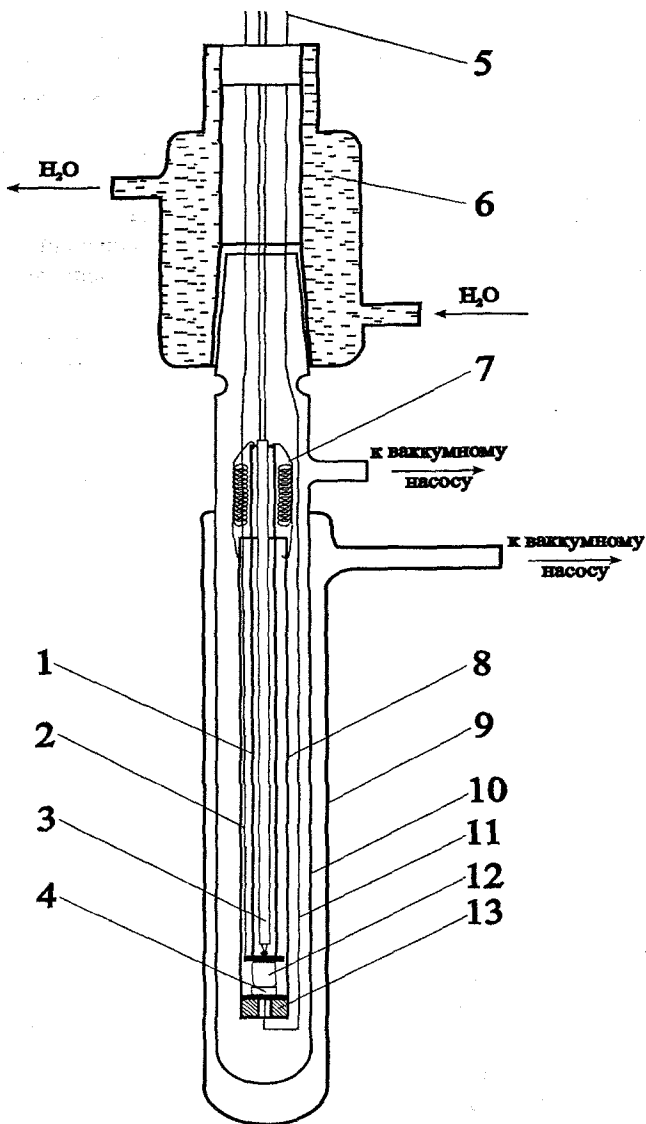


Рис. 2. Схема гальванической ячейки

- 1 – кварцевая трубка; 2 – верхний платиновый токоотвод; 3 – термопара;
 4 – электрод сравнения; 5 – молибденовый токоотвод; 6 – водоохлаждаемый шлиф; 7 – пружины; 8 – кварцевая пробирка; 9 – защитная рубашка; 10 – реактор;
 11 – нижний платиновый токоотвод; 12 – полуэлемент;
 13 – керамическая подложка

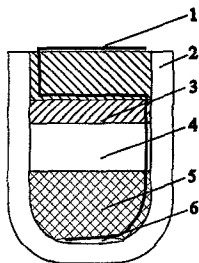


Рис. 2. Конструкция полуэлемента:

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

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

Для проведения исследований условий равновесия шпинельного раствора с чистым железом были исследованы образцы следующих составов: $y = 1,30$, $c = 0,54; 0,56; 0,58; 0,60; 0,62$. В области равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой – $y = 1,40$, $c = 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70$. Измерения проводили в интервале температур 1150–1300 К как при повышении, так и при понижении температуры. Значения ЭДС воспроизводились с точностью ± 5 мВ.

По результатам эксперимента по уравнению Нернста рассчитали равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Установленные зависимости $\lg p_{O_2}$ от содержания хрома в шпинели (для равновесия шпинельного раствора с железом) и от состава образцов (для равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой) приведены на рис. 3, 4. Для построения графиков дополнительно использовали данные по давлению кислорода для моновариантных равновесий: шпинельный раствор + вюститная фаза + Fe, Fe + $FeCr_2O_4 + Cr_2O_3$, FeO + Fe_3O_4 и $Fe_3O_4 + Fe_2O_3$.

Используя литературные и опытные данные настоящей работы, определили зависимости p_{O_2} от состава шпинельного раствора и температуры в области равновесия шпинельного раствора с металлом.

Лучше всего характер зависимости передается рациональной функцией

$$\lg p_{O_2} = \frac{A + Bc}{1 + Dc} \quad (1)$$

при следующих значениях параметров (рис. 5):

$$A = 7,033 - \frac{27145}{T}, \quad B = -9,849 + \frac{37858}{T}, \quad D = -1,416 + \frac{0,025}{T} \quad (2)$$

Функция (1) с численными значениями параметров (2) описывает зависимость $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельной фазы (рис. 5) во всей области сосущество-

вования ее с железом. Зависимости $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельного раствора во всем концентрационном интервале приведены на рис. 6.

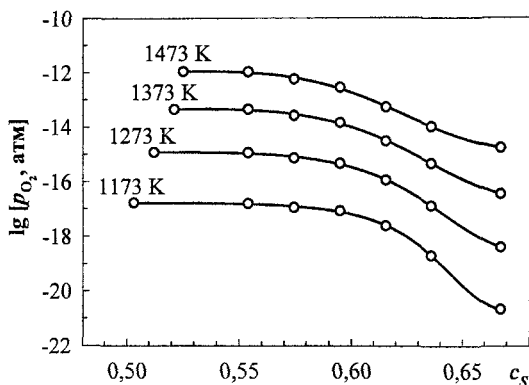


Рис. 3. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинели $Fe_{(1-c)}Cr_cO_y$, находящейся в равновесии с чистым железом

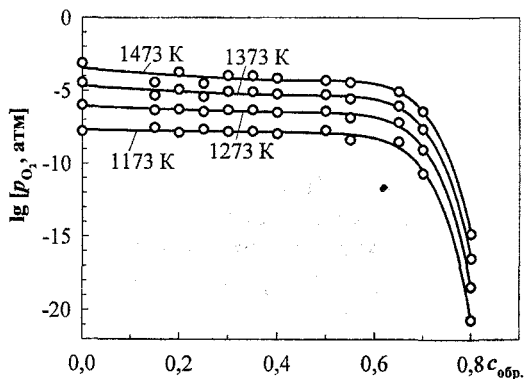


Рис. 4. Зависимость равновесного давления кислорода от состава исследованных образцов (в области равновесия шпинельного и корундового растворов)

Как следует из рис. 6, при переходе от равновесия шпинельного раствора с вюститной фазой к равновесию с металлом характер зависимости $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельной фазы изменяется. В начале темп понижения $\lg p_{O_2}$ существенно замедляется, а затем быстро увеличивается. При «катионной» доле хрома в шпинельной фазе (c_s), близкой к доле хрома в хромите железа, p_{O_2} резко снижается на несколько порядков. Например, при температуре 1273 К при повышении доли хрома в шпинели с $c_s = 0,62$ до $c_s = 0,667$ давление кислорода над равновесной смесью шпинельной и металлической фаз понижается на 3 порядка, $\lg p_{O_2}$ изменяется от $-15,5$ до $-18,5$.

Таким образом, в настоящей работе получены данные, которые дополняют результаты предыдущих исследований равновесия шпинельного раствора с сопряженными фазами в системе Fe – Cr – O.

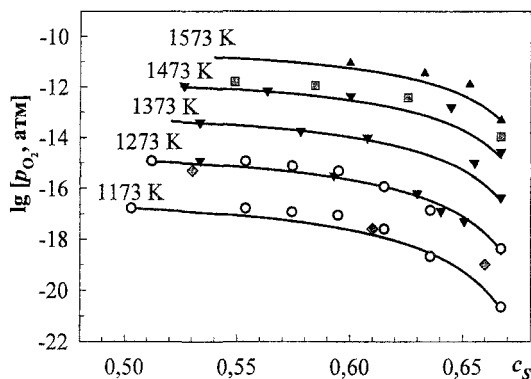


Рис. 5. Зависимость равновесного давления кислорода от состава твердого раствора на основе хромита железа, находящегося в равновесии с железом:

○ – настоящая работа;
 точки – литературные данные;
 линии – расчет по (1)

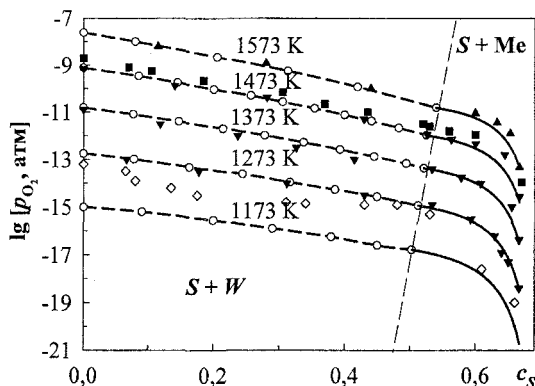


Рис. 6. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинели $Fe_{1-c_s}Cr_{c_s}O_y$, находящейся в равновесии с вюститной ($S+W$) и металлической ($S+Me$) фазами:

точки и пунктирная линия – литературные данные;
 сплошные линии – расчет по (1)

В третьей главе проведен расчет 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, Cr, O, а шпинельного раствора – Fe_3O_4 и $FeCr_2O_4$.

Для шпинельной фазы, состав которой определяем формулой $Fe_{3-2x}Cr_xO_4$, уравнение Гиббса – Дюгема имеет вид:

$$x \cdot d \lg a_{Fe_3O_4} + (1-x) \cdot d \lg a_{FeCr_2O_4} = 0, \quad (3)$$

а для равновесного ей вюститного и металлического растворов:

$$(1-c_w) \cdot d \lg a_{Fe} + c_w \cdot d \lg a_{Cr} + y \cdot d \lg a_O = 0, \quad (4)$$

$$d \lg a_{Fe} = 0. \quad (5)$$

Здесь x – мольная доля магнетита, $(1-x)$ – мольная доля хромита, $(1-c_w)$ – «катионная» доля железа; c_w – «катионная» доля хрома; y – степень окисленности раствора. Записав уравнения внутреннего равновесия:

$$Fe_3O_4 = 3Fe + 4O \quad d \lg a_{Fe_3O_4} = 3d \lg a_{Fe} + 4d \lg a_O, \quad (6)$$

$$FeCr_2O_4 = Fe + 2Cr + 4O \quad d \lg a_{FeCr_2O_4} = d \lg a_{Fe} + 2d \lg a_{Cr} + 4d \lg a_O, \quad (7)$$

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

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{3}{2}c_w\right) d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{3}{2}c_w d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = (4-3y) d \lg p_{\text{O}_2} \\ \left(1 - \frac{z}{2}\right) \cdot d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{z}{2} \cdot d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Решая систему уравнений (8), определили активность Fe_3O_4 :

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{1}{2} \frac{(4-3y)c_s}{(c_s - c_w)} d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (9)$$

Здесь $p_{\text{O}_2}^0$ – давление кислорода над вюститом, находящимся в равновесии с Fe_3O_4 (стандартное состояние Fe_3O_4). Активность Fe_3O_4 в этих условиях принимается равной единице ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = 1$ при $c_s = 0$; $\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = 0$).

Давление кислорода в условиях равновесия $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, рассчитывали по уравнению:

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

Зависимость подинтегральной функции от величины $\lg p_{\text{O}_2}$ в уравнении (9) описывается полиномом

$$\frac{1}{2} \frac{c_s(4-3y)}{(c_s - c_w)} = a + b \cdot \lg p_{\text{O}_2} + c \cdot (\lg p_{\text{O}_2})^2 + d \cdot (\lg p_{\text{O}_2})^3. \quad (11)$$

Коэффициенты полинома (11) вычислены методом наименьших квадратов.

Совместное решение уравнений (3), (5), (6) позволяет получить формулу для расчета активности Fe_3O_4 в условиях равновесия шпинельного раствора с чистым железом ($S + \text{Fe}$):

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \lg a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} 2 d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (12)$$

Здесь $p_{\text{O}_2}^0$ – равновесное давление кислорода для моновариантного равновесия шпинельного раствора с вюститной и металлическими фазами ($W + S + \text{Me}$); $a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – активность Fe_3O_4 в этой системе.

Общее уравнение для активности Fe_3O_4 имеет вид:

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{c_s \cdot (4-3y)}{2(c_s - c_w)} d \lg p_{\text{O}_2} + \int_{\lg p_{\text{O}_2}^0}^{\lg p_{\text{O}_2}} 2 d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (13)$$

Активность хромита железа FeCr_2O_4 , согласно уравнению (3), может быть вычислена по формуле

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

$$\lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = - \int_{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}^{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*} \frac{2-z}{z} d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}. \quad (14)$$

Однако при расчете удобнее оперировать коэффициентами активности ($\gamma_i = \frac{a_i}{x}$), поскольку за стандартные состояния выбраны состояния чистых веществ, и в двух крайних случаях активности магнетита и хромита железа равны нулю (при $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0$, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0$; $x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0$, $a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0$):

$$\lg \gamma_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = - \int_{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}^{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*} \frac{2-z}{z} d \lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}. \quad (15)$$

Здесь $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^* = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$ – предельное значение коэффициента активности FeCr_2O_4

при $c_S \rightarrow 0$ ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1 - \frac{3}{2}c_S$).

Определив из соотношения (15) коэффициент активности FeCr_2O_4 , можно рассчитать активность хромита железа по формуле:

$$a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = \gamma_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \cdot \left(\frac{3}{2}c_S \right). \quad (16)$$

В настоящей работе попытка определить активность хромита железа методом непосредственной обработки данных потерпела неудачу. Предельное значение коэффициента активности FeCr_2O_4 стремится к нулю. Поэтому невозможно определить с достаточной достоверностью зависимость коэффициента активности хромита железа от состава шпинельного раствора.

Для иллюстрации рассчитанные активности Fe_3O_4 при температурах 1173 К – 1473 К приведены на рис. 7.

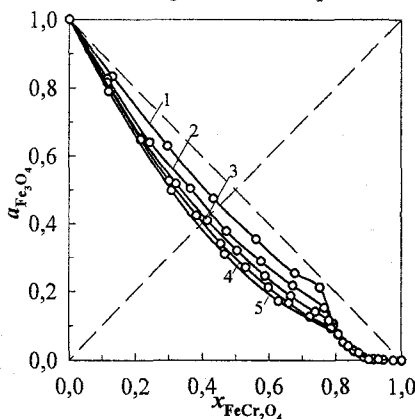


Рис. 7. Зависимость активности магнетита в шпинельном растворе от состава раствора:
1 – 1173 К, 2 – 1273 К, 3 – 1373 К, 4 – 1473 К, 5 – 1573 К

Наблюдаются отрицательные отклонения активности Fe_3O_4 от закона Рауля. Вид зависимостей $a_i = f(x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$ изменяется при переходе от равновесия шпинельной фазы с вюститным раствором ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < 0,8$) к равновесию ее с металлом ($x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} > 0,8$). Отрицательные отклонения от закона Рауля увеличиваются с повышением температуры до 1473 К, а при более высоких температурах величина отклонения не меняется.

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

– при равновесии с вюститом

$$Q_{(S+W)} = Ax_1 + Bx_2 + Cx_1x_2, \quad (17)$$

– при равновесии с железом

$$Q_{(S+Me)} = Ax_1^3 + Bx_2^3 + Cx_1^2x_2 + Dx_1x_2^2. \quad (18)$$

Таким образом, активность i -го компонента исследуемого шпинельного раствора определяется уравнениями

$$a_i = x_i \cdot \exp \left\{ \frac{(1-x_i)^2 \cdot Q_{(S+W)}}{RT} \right\}, \quad (19)$$

$$a_i = x_i \cdot \exp \left\{ \frac{(1-x_i)^2 \cdot Q_{(S+Me)}}{RT} \right\}. \quad (20)$$

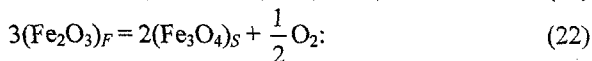
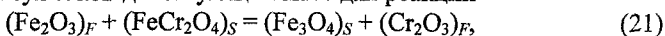
Числовые значения параметров для величины энергии смешения Q , в Дж/моль, получены методом нелинейного оценивания (см. таблицу). Активности магнетита и хромита железа, вычисленные в приближении модели субрегулярных растворов представлены на рис. 8.

Значения параметров энергии смешения при различных температурах

Область фазового равновесия	T, K	A	B	C	D
$S + W$	1173	-5 740	2 183	-7 183	—
	1273	-2 568	-18 390	16 730	—
	1373	-4 417	-23 230	20 050	—
	1473	-6 146	-26 690	20 680	—
	1573	-2 611	-43 130	3 6550	—
$S + \text{Fe}$	1173	-57 890	3 732 300	16 423 000	-13 541 000
	1273	-55 640	3 966 800	17 149 000	-14 268 000
	1373	-53 110	4 143 550	17 657 000	-14 799 000
	1473	-51 100	4 063 100	17 205 000	-14 469 000
	1573	-50 430	3 525 700	15 047 000	-12 614 000

Чтобы рассчитать условия равновесия шпинели и корундовой фазы по данным проведенных электрохимических исследований образцов этой системы, было сделано предположение, что раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ является ионным совершенным.

Составы сопряженных фаз и равновесные им давления кислорода определили, используя закон действующих масс для реакций



$$K_{21} = \frac{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_S} \cdot c_F^2}{a_{(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_S} \cdot (1 - c_F)^2}, \quad (23);$$

$$K_{22} = \frac{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_S}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 - c_F)^6}, \quad (24)$$

так как в совершенном ионном растворе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = c_F^2$, а $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (1 - c_F)^2$.

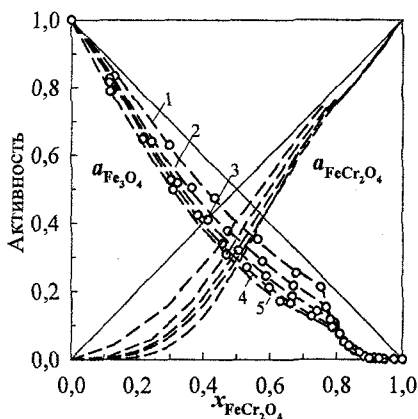


Рис. 8. Зависимость активности компонентов шпинельного раствора от его состава в приближении модели субрегулярных растворов: 1 – 1173 К, 2 – 1273 К, 3 – 1373 К, 4 – 1473 К, 5 – 1573 К;

○ – эксперимент, настоящая работа;
пунктирные линии – расчет по (19), (20)

$$K_{21} = \exp\left(2,719 - \frac{4768}{T}\right), \quad (25); \quad K_{22} = \exp\left(16,504 - \frac{29023}{T}\right). \quad (26)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 9 – 11. Они хорошо согласуются с литературными (рис. 9, 10) и опытными (рис. 11) данными настоящей работы. Это доказывает, что выбранная модель твердого раствора Fe_2O_3 и Cr_2O_3 позволяет описать его термодинамические свойства.

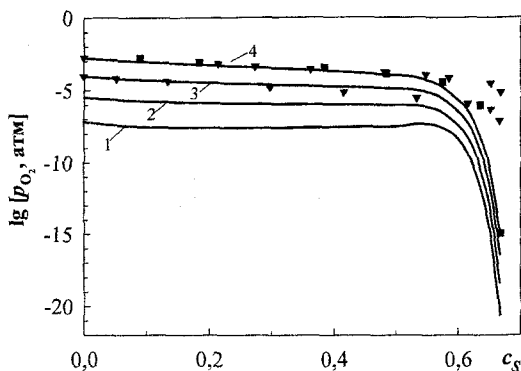


Рис. 9. Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с корундовой фазой: 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К; линии – расчет по (24); точки – литературные данные

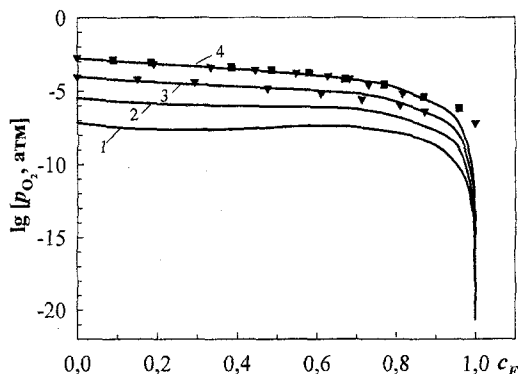


Рис. 10. Зависимость давления кислорода от состава корундовой фазы, находящейся в равновесии со шпинельной фазой: 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К; линии – расчет по (24); точки – литературные данные

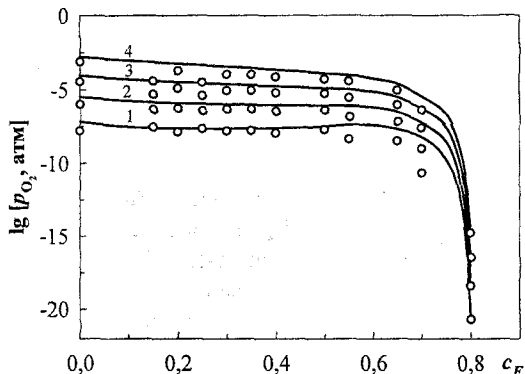


Рис. 11. Сопоставление экспериментальных данных с расчетом, $y = 1,40$: точки – эксперимент, настоящая работа; линия – расчет по уравнению (24) 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К

Приведенная методика анализа термодинамических свойств системы позволила рассчитать зависимости p_{O_2} от составов сопряженных шпинельной и корундовой фаз. Они приведены на рис. 10, 11.

В четвертой главе* изучены возможности применения одного из методов полного термодинамического моделирования (ПТМ) для описания термодинамических свойств системы Fe – Cr – O. В качестве инструмента термодинамического моделирования использован программный комплекс «АСТРА-4». Для учета взаимодействия компонентов расплава применено приближение теории ассоциированных растворов.

Программный комплекс «АСТРА-4» разработан в МГТУ им. Баумана и адаптирован для расчета равновесий в многокомпонентных металлургических системах Институтом металлургии УрО РАН.

В соответствии с методикой расчетов в качестве равновесного признается состав, отвечающий условию максимума энтропии изолированной системы. Равновесное состояние описывается: составом системы (в молях, кг, мас.%, парциальных давлениях); термодинамическими параметрами (общим давлением P , атм; температурой T , К; объемом V , м³; энтропией S , Дж/К), а также полной внутренней энергией U , Дж; полной энтальпией I , Дж.

Все остальные термодинамические характеристики рассчитываются по известным соотношениям. Исходными данными для расчета являются:

- исходный состав системы;
- два из перечисленных выше параметров моделируемого состояния, например, давление P и температура T ;
- температурные зависимости полной энтальпии I и энтропии S индивидуальных веществ (эти сведения введены в базу термодинамических данных комплекса «АСТРА-4»).

Методика расчетов равновесных состояний состоит в следующем. После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров, соответствующих равновесному состоянию, программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, для которых есть термодинамические характеристики в базе данных. Далее методом итерационных расчетов определяются те вещества и их количества, сумма энтропий которых обеспечивает максимальное значение энтропии преобразованной изолированной системы при заданных термодинамических условиях. Вычисленный подобным образом состав системы считается равновесным.

В настоящей работе с использованием методологии полного термодинамического моделирования (ПТМ), программного комплекса «АСТРА-4» определены равновесные парциальные давления кислорода в системе Fe – Cr – O в областях сосуществования:

- шпинельный раствор + вюстит;
- шпинельный раствор + металлический раствор+вюстит;
- шпинельный раствор + металлический раствор;

* Научным консультантом этой части работы является доцент кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ, к.х.н. Сенин А.В.

– твердый раствор Fe_2O_3 и Cr_2O_3 + шпинельный раствор.

Составляющими растворов считали атомы металлов Fe и Cr, а также группировки (кластеры), состав которых тождественен реально существующим соединениям FeO , Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Термодинамические свойства кластеров описывали свойствами соответствующих соединений при температуре раствора.

Моделирование выполнено для системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O} - \text{Ar}$. В качестве исходных параметров для ПТМ задавали брутто-состав системы (сумма молей атомов железа и хрома равна трем; кислорода – от 4 до 4,5, в зависимости от рассматриваемой области равновесия; аргона – 1 моль), общее давление 0,1 МПа (1 атм) и температуру 1173 – 1473 К. Первичная информация ПТМ использовалась для определения равновесного парциального давления кислорода и расчета активностей магнетита и хромита железа.

Равновесные парциальные давления кислорода в исследованных системах, полученные методом полного термодинамического моделирования, представлены на рис. 12 – 14.

Как следует из рисунков, рассчитанные зависимости достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, особенно в области равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой, где корундовый раствор близок по свойствам к ионному совершенному раствору.

Активности магнетита и хромита железа рассчитывали по отношению к состоянию «чистый компонент» (по Раулю). В этом случае активность ассоциата как компонента раствора определяется мольной долей этого компонента в растворе

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \quad a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}. \quad (27)$$

Результаты расчета активностей Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 для температуры $T = 1173$ К представлены на рис. 15. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными, теорией субрегулярных растворов и методом ПТМ. Однако методом ПТМ не удалось учесть изменение зависимостей активности со сменой области фазового равновесия, что объясняется трудностью подбора кластеров (ассоциатов), учитывающих взаимно влияние компонентов в каждой области. Но для большинства систем, подобное изменение свойств системы не характерно. Поэтому метод ПТМ может достаточно достоверно прогнозировать термодинамические характеристики соответствующих систем.

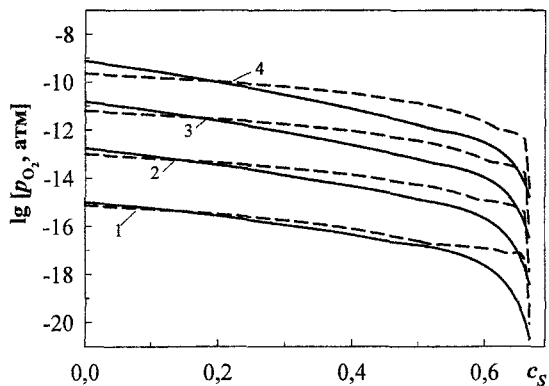


Рис. 12. Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с вюститом и железом:

сплошная линия – эксперимент,
пунктирная – расчет методом ПТМ

1 – 1173 К; 2 – 1273 К;
3 – 1373 К; 4 – 1473 К

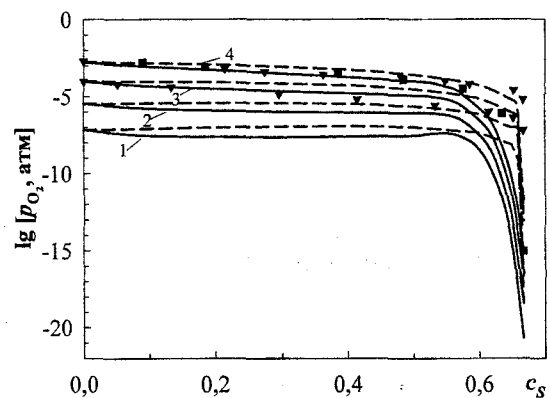


Рис. 13. Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с корундовой фазой:

сплошной линией и символами обозначены экспериментальные данные,
пунктирной – расчет методом ПТМ

1 – 1173 К; 2 – 1273 К;
3 – 1373 К; 4 – 1473 К

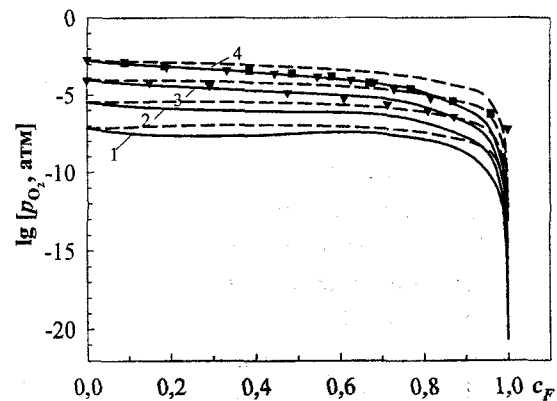


Рис. 14. Зависимость давления кислорода от состава корундовой фазы, находящейся в равновесии с шпинельной фазой:

сплошной линией и символами обозначены экспериментальные данные,
пунктирной – расчет методом ПТМ

1 – 1173 К; 2 – 1273 К;
3 – 1373 К; 4 – 1473 К

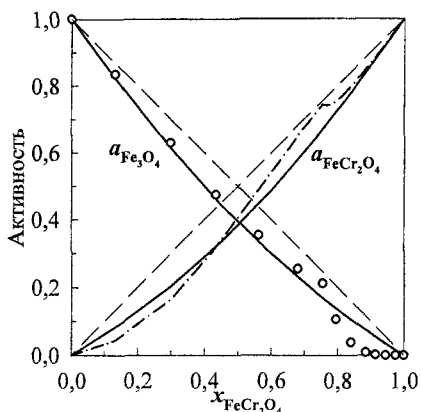


Рис. 15. Активности Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 при $T = 1173 \text{ K}$:

пунктирная линия – теория субрегулярных растворов; сплошная линия – метод ПТМ; точками обозначены экспериментальные данные, настоящая работа

можно проводить термодинамический анализ фазовых превращений хромсодержащих оксидов.

В шестой главе проведен термодинамический анализ процессов восстановления и окисления хромсодержащих оксидов системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$.

Методами диаграмм состояния и полного термодинамического анализа рассмотрены фазовые превращения шпинельного раствора, содержащего 90 мол. % FeCr_2O_4 и 10 мол. % Fe_3O_4 , при восстановлении и окислении при $T = 1373 \text{ K}$.

Показано, что при восстановлении шпинельного раствора заданного состава на первом этапе из шпинели выделяется железо, и она обогащается хромом, изменяя свой состав до хромита железа. Этот этап восстановления завершается образованием трехфазной смеси $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$ при $\lg p_{\text{O}_2} = -16,47$.

Дальнейшее превращение должно происходить при неизменном значении $\lg p_{\text{O}_2}$ и будет приводить к уменьшению количества FeCr_2O_4 . На третьем этапе из Cr_2O_3 восстанавливается хром, который растворяется в железе. Полное восстановление Cr_2O_3 достигается при $p_{\text{O}_2} = 10^{-18,8}$ атм. Эта величина много меньше, чем давление кислорода, которое может обеспечить углерод при карботермическом восстановлении. Таким образом, при температуре 1373 K Cr_2O_3 полностью не восстановится.

В пятой главе представлены и обсуждаются изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$, построенные на основании результатов проведенных исследований и литературных данных при температурах 1173, 1273, 1573 K. Сечения диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ приведены на рис. 16.

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 $\lg p_{\text{O}_2} - c$).

На основании диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$

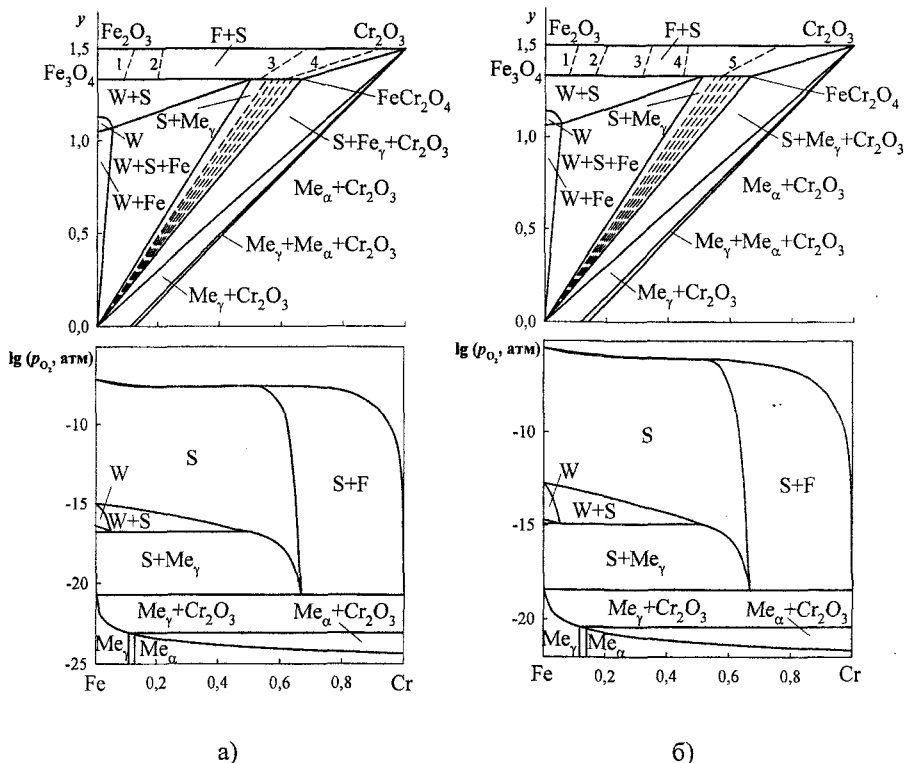


Рис. 16. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Cr – O:

W – вюститный раствор, S – шпинельный раствор,

F – твердый раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

а) $T = 1173 \text{ K}$, б) $T = 1273 \text{ K}$

При окислении шпинельного раствора заданного состава, в соответствии с диаграммой состояния Fe – Cr – O и результатами термодинамического анализа, первые же количества кислорода сверх стехиометрии соединения FeCr_2O_4 должны приводить к образованию новой фазы – твердого раствора оксидов Fe_2O_3 , Cr_2O_3 /т.р., точнее, практически чистого оксида хрома Cr_2O_3 . При дальнейшем окислении количество раствора Fe_2O_3 , Cr_2O_3 /т.р. должно увеличиваться, а сам раствор должен обогащаться оксидом железа Fe_2O_3 . Методом ДТА исследованы хромиты, выделенные химическим методом из руд Калкановского месторождения, при карботермическом восстановлении и нагреве в окислительных условиях. Установлено, что в природных хромитах двухвалентное железо окисляется до Fe_3O_4 , и несколько больше. Полного окисления железа до трехвалентного состояния (до Fe_2O_3) не происходит. Следовательно, процесс окисления природных хромитов протекает по схеме отличной от схемы окисления стехиометрического FeCr_2O_4 .

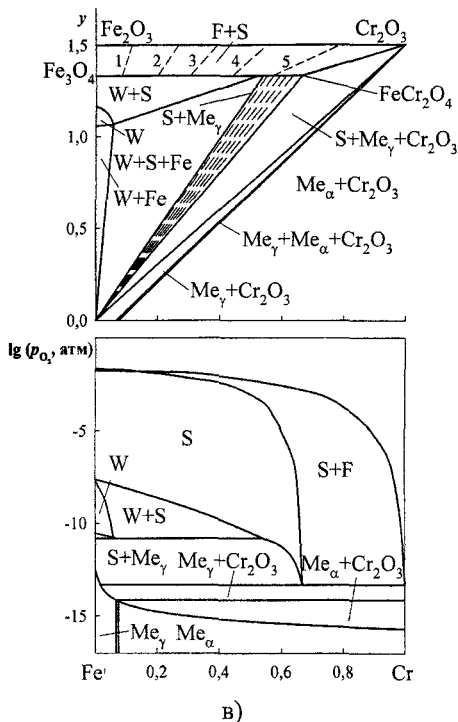
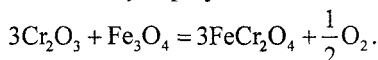


Рис. 16. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Cr – O (окончание): в) $T = 1573 \text{ K}$

Для выяснения особенностей окисления природных хромитов выполнено термодинамическое моделирование. Природные хромиты, отличаются от чистого хромита железа наличием катионов Mg^{2+} и Al^{3+} . Установлено, что выделение Fe_2O_3 из природного шпинельного раствора затруднено и образование твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{т.р.}$ становится термодинамически менее возможным, чем при окислении чистого FeCr_2O_4 .

С ростом температуры происходит уменьшение количества оксида хрома и магнетита, и увеличивается количество хромита железа. Количество $\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgCr}_2\text{O}_4$ не изменяется. Очевидно, общая убыль массы раствора обусловлена химическим взаимодействием Fe_3O_4 с компонентами шпинельного раствора и удалением атомов кислорода в газовую фазу:



ВЫВОДЫ

1. Обобщены имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах веществ системы Fe–Cr–O, необходимые для построения ее диаграммы « $\lg p_{\text{O}_2}$ – состав – температура».

2. В интервале температур 1100–1300 К определены концентрационные зависимости равновесного парциального давления кислорода над равновесными смесями шпинельного и металлического растворов, и шпинельного раствора с твердым раствором гематита и оксида хрома методом электрохимического исследования веществ, обладающих высоким омическим сопротивлением.

3. Рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора на основании экспериментальных данных о равновесии шпинельного раствора с шпинельным раствором и железом. Показано, что раствор не является идеальным. Причем, характер отрицательных отклонений от закона Рауля зависит от фазового состава системы.

4. Показано, что концентрационные зависимости активности компонентов твердого раствора хромита железа и магнетита могут быть описаны в приближении модели субрегулярных растворов.

5. Оценена вероятность использования термодинамической модели ассоциированных растворов и метода полного термодинамического моделирования (с использованием программного комплекса «АСТРА-4») для описания свойств исследуемой системы. Установлено, что эту модель можно успешно использовать при наличии в базе данных термодинамических свойств кластеров.

6. Построены изотермические сечения диаграммы системы Fe – Cr – O «lg p_{O_2} – состав – температура» в интервале температур 1150 – 1600 К, используя результаты исследований работы.

7. Проанализированы фазовые превращения при восстановлении и окислении хромосодержащих оксидов методами диаграмм состояния, термогравиметрическим и термодинамическим моделированием.

**Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих материалах:**

1. Исследование карботермического восстановления хромовых руд Калкановского месторождения / И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, Н.В. Глушкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2001. – Вып. 1. – № 2. – С. 17–22.

2. Термодинамический анализ карботермического восстановления хромита железа / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6 – С. 126–134.

3. Сенин, А.В. Термодинамические характеристики расплавов Cr–Si / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, И.Ю. Пашкеев // Расплавы. – 2004. – № 4. – С. 85–92.

4. Исследование восстановления хромита железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Сталь. – 2004. – № 11. – С. 41–45.

5. Изотермы восстановления твердых растворов магнетита в хромите железа / О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов, М.В. Судариков, А.В. Сенин // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Вып. 4. – С. 51–54.

6. Расчет активности компонентов оксидных расплавов в рамках модели идеального раствора продуктов взаимодействия / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2004. – Т. 3. – С. 123–126.

7. Расчет термодинамических характеристик жидких растворов Cr–Si / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2004. – Т. 2. – С. 166–170.

8. Применение метода полного термодинамического моделирования для расчета термодинамических характеристик оксидных расплавов / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, Г.Г. Михайлов, О.В. Кузнецова // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ. – 2004. – С. 37–38.

9. Пористость хромовых руд / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, И.Ю. Пашкеев, И.В. Совеико // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – С. 80–84.

10. Чернобровин, В.П. Термодинамические условия восстановления хромита при температурах 1173 – 1573 К / В.П. Чернобровин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8. – С. 34–36.

11. Исследование пористости хромовых руд / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 5 – № 3.. – С. 80–84.

12. Сенин, А.В. Расчет активностей компонентов системы $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ в приближении теории ассоциированных растворов / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6. – С. 187–190.

13. Применение теории ассоциированных растворов для моделирования термодинамических свойств металлических и оксидных расплавов / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Сборник трудов Второй Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологи в промышленности». – СПб. – 2006. – Т. 6. – С. 292.

14. Сенин, А.В. Расчет термодинамических характеристик оксидных расплавов методом полного термодинамического моделирования / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Журнал Физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 11. – С. 1992–1994.

Кузнецова Олеся Викторовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ Fe – Cr – O**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

Подписано в печать 11.05.2007. Формат 60×84 1/16. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 129/34.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск,
пр. им. В.И. Ленина, 76.