

На правах рукописи

Павлова
ПАВЛОВСКАЯ Марина Сергеевна

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ

Fe – Li – O и Fe – Na – O

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 1998

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор химических наук,
профессор ЛЫКАСОВ А.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор БУХТОЯРОВ О.И.;

кандидат химических наук,
доцент РЫСС Г.М.

Ведущее предприятие – Институт металлургии
Уральского отделения РАН.

Защита состоится 20 января 1999 г., в 14.00,

на заседании специализированного совета Д 053. 13. 03
при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76, ЮУрГУ,
ученый совет университета, тел. 39-91-23, факс 39-97-44

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан 14 декабря 1998 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
докт. физ.-мат. наук



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Диаграммы состояния состав – температура – свойство являются подробной характеристикой условий существования веществ. Они позволяют определить, каким образом можно синтезировать вещества заданного состава, судить о том, какие превращения возможны в системе в тех или иных условиях, каков состав продуктов на каждом этапе превращения и какими свойствами эти продукты обладают.

В практике широко используются вещества на основе железа. Они играют определяющую роль в металлургических технологиях, обладают рядом уникальных свойств, поэтому исследование термодинамических свойств веществ многокомпонентных систем на основе железа и, в частности, веществ трехкомпонентных систем Fe – Me – O – актуальная задача практики.

Большинство веществ систем Fe – Me – O являются соединениями переменного состава (СПС). Свойства их зависят от состава и строения. Прогнозирование этих свойств – сложная задача. Теория СПС до сих пор не создана. И одной из причин является недостаток информации о влиянии строения и состава на свойства СПС. Таким образом, исследование термодинамических свойств веществ систем Fe – Me – O имеет важное значение для развития представлений о соединениях переменного состава.

Актуальной остается задача совершенствования и развития формальных и статистических термодинамических моделей СПС, позволяющих описать термодинамические свойства по результатам частных исследований, а также, в известной мере, прогнозировать эти свойства.

Вещества систем Fe – Na (Li) – O, являющиеся объектом изучения в настоящей работе, исследованы недостаточно, главным образом, из-за их высокой активности. Исследование свойств этих веществ требует усовершенствования известных и разработки новых экспериментальных методик, что представляет самостоятельный интерес для теории и практики физико-химического анализа.

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы – исследование диаграмм состояния состав – температура – p_{O_2} систем Fe – Me – O (Me = Na, Li) в области существования воститных и шпинельных растворов в температурном интервале 850 – 1050 °C.

Для достижения этой цели было необходимо:

- разработать методики исследования термодинамических свойств веществ, содержащих легколетучие компоненты;
- синтезировать вещества, принадлежащие данным системам, и исследовать условия их существования;
- используя методы непосредственной обработки данных и термодинамические модели соединений переменного состава, рассчитать термодинамические свойства исследуемых веществ.

Научная новизна работы. Впервые экспериментально определены зависимости равновесного давления кислорода от температуры в широком интервале составов систем Fe – Na – O и Fe – Li – O и построены изотермические сечения диаграмм состояния этих систем при 800, 900 и 1000 °С. Предложена термодинамическая модель твердых растворов лития и натрия в вюстите, что позволило установить зависимость, связывающую равновесное давление кислорода, состав вюститного раствора и температуру. Рассчитаны термодинамические характеристики литий- и натрийзамещенного вюстита, а также шпинельного твердого раствора $Fe_3O_4 - MeFe_2O_8$ (Me = Na, Li).

Практическая ценность работы. Получены справочные данные по термодинамическим свойствам веществ систем Fe – Na – O и Fe – Li – O. Разработанные методики синтеза и исследования легколетучих веществ могут найти применение в научно-исследовательских лабораториях НИИ и предприятий.

Работа выполнена по госбюджетной тематике научного направления ЧГТУ (ЮУрГУ) 1988, 1993, 1995, 1997 гг. и в рамках грантов 1995 и 1997 гг. «Фундаментальные проблемы в области металлургии (Урал)» (конкурсный центр УГТУ–УПИ, г. Екатеринбург).

Публикации и апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 6 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: VII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу», Фрунзе, 1988 г., Всесоюзная научно-техническая конференция «Физико-химия процессов восстановления металлов», Днепропетровск, 1988 г., Четвертая и Пятая международные конференции «Термодинамика и материаловедение полупроводников», Москва, 1989 и 1996 гг., Всероссийская научно-практическая конференция «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии», Екатеринбург, 1995 г., IX Всероссийская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 1998 г., XI конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 1998 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 60 наименований и приложения. Работа содержит 118 страниц, в том числе 107 страниц основного текста, 57 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования фазовых диаграмм систем Fe – Na – O и Fe – Li – O и термодинамических свойств твердых растворов Li и Na в вюстите.

Проведенный в *первой главе* литературный анализ показал ограниченность сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений в системах Fe – Na – O и Fe – Li – O. Границы областей существ-

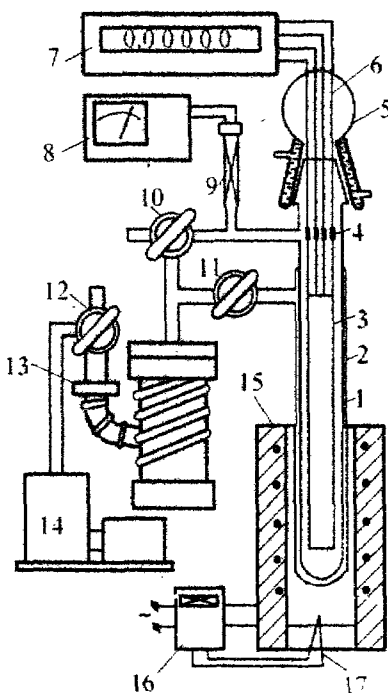
воваия твердых растворов на основе монооксида железа в данных системах определены приблизительно.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методик проведения эксперимента, приготовления исследуемых образцов и их аттестации.

Исследование зависимости между составом образцов, равновесным давлением кислорода и температурой проводилось методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислородопроводящим электролитом на установке, схема которой представлена на рис. 1. Основная часть установки – защищенный кварцевой рубашкой (2) кварцевый реактор (1) с размещенной в нем гальванической ячейкой (3). Гальваническая ячейка подвешивается в реакторе с помощью разъемов (4), укрепленных на молибденовых вводах (6) водоохлаждаемого шлифа (5). Для создания высоких температур использовали трубчатую печь сопротивления с нихромовым нагревателем (15), заданная температура в которой поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$ и измерялась платина – платинородиевой термопарой. Разрежение 10^{-4} мм рт. ст. в реакторе создавалось системой вакуумных насосов: предварительного разрежения 3 НВР – 1Д (14) и высоковакуумным паромасляным (13). Датчиком служила термопарная лампа ПМТ-2 (9).

Рис. 1. Схема установки для измерения ЭДС:

1 – кварцевый реактор, 2 – вакуумированная кварцевая рубашка, 3 – гальваническая ячейка, 4 – разъемы, 5 – водоохлаждаемый шлиф, 6 – молибденовая проволока, 7 – высокоомный вольтметр, 8 – вакуумметр, 9 – датчик для измерения вакуума, 10, 11, 12 – краны, 13 – диффузионный насос, 14 – форвакуумный насос, 15 – печь, 16 – терморегулятор, 17 – термопара



В настоящей работе была использована разработанная нами конструкция ячейки с разделенным газовым пространством, позволяющая изолировать образец в изотермической зоне реактора. Основной элемент ячейки – полуэлемент, показанный на рис. 2. Он представляет собой небольшой (высотой 10 мм и диаметром 6 мм) тигель (1) из твердого электролита (стабилизированного иттрием или кальцием диоксида циркония), в который помещалось исследуемое вещество (4) и платиновая проволочка (5) в качестве токосъемника. Нами использовались пробирки из стабилизированного ZrO_2 , изготовленные на Харьковском заводе огнеупорных изделий. Пространство над образцом послойно заполнялось огнеупорным цементом (2) на основе стабилизированного тонкодисперсного ZrO_2 . Связующим веществом в цементе являлось жидкое стекло плотностью $1,36 \text{ г/см}^3$. Каждый слой обезживался сначала на воздухе при комнатной температуре в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагреве до 700 К. Для исключения взаимодействия цемента с образцом между ними размещалась таблетка из ZrO_2 (3). Эталонное вещество (○) готовилось в виде таблетки диаметром 6 мм и высотой ~2 мм, которая пришлифовывалась ко дну тигля из электролита. В качестве эталонного вещества использовали равновесную смесь вюстит и железа валового состава $FeO_{0,9}$.

Рис. 2. Схема полуэлемента

Конструкция гальванической ячейки схематично показана на рис. 3. На дне кварцевой пробирки (1) на керамической подложке (2) укреплена платиновая пластинка с токоотводом (3), который подводится к пластинке через отверстие в дне пробирки. На пластинку последовательно помещаются электрод сравнения (4) и приоткрытый полуэлемент (5). Вторая платиновая пластинка с токоотводом (6), укрепленная на подвижной кварцевой трубке (7), плотно прижимается к токовыводу полуэлемента с помощью пружины (8). Это обеспечивает надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Платина-платинородиевая термопара (9) укреплена на кварцевой пробирке таким образом, что ее горячий спай находится в месте контакта полуэлемента и электрода сравнения.

Исследуемые образцы готовились методом твердофазной химической реакции. Валовый состав образцов выражали формулой $Fe_{1-c}Me_cO_y$ ($Me = Li, Na$), где c - отношение числа молей легирующего компонента к общему числу молей металла, а y - степень окисленности образца: отношение чисел молей кислорода и металла.

Мы использовали два способа приготовления образцов. Первым способом готовили образцы с постоянной степенью окисленности y и разным содержанием щелочного металла (различным значением c). В этом случае ис-

ходными компонентами являлись порошки карбонильного железа (ос.ч.), предварительно прокаленного при 950 К оксида железа Fe_2O_3 (ч.д.а.) и ортоферрита лития $LiFeO_2$ или ортоферрита натрия $NaFeO_2$ соответственно.

Другой способ приготовления образцов состоял из двух стадий: первая – приготовление образцов вюстита заданных степеней окисленности y_0 из порошков карбонильного железа и оксида железа; вторая – приготовление образцов исследуемых веществ из вюстита и соответствующего ортоферрита. Степень окисленности образцов, синтезированных таким образом, определяется из уравнения: $y = y_0 + 2(1 - y_0)c$. В соответствии с этим уравнением фигуративные точки синтезированных веществ на фазовой диаграмме исследуемой системы, выраженной в координатах $y - c$, лежат на прямой линии, соединяющей чистый вюстит заданной степени окисленности y_0 (при $c = 0$) и ортоферрит ($c = 0,5; y = 1$).

Ортоферриты лития и натрия предварительно получали спеканием на воздухе при 1073 К в течение 10 часов смеси порошков карбонатов лития Li_2CO_3 (ч.д.а.) или натрия Na_2CO_3 (ч.д.а.) и Fe_2O_3 (ч.д.а.), взятых в молярном отношении 1:1. Кинетика синтеза ортоферрита исследовалась на дериватографе Q-1500D. Образовавшийся продукт по данным рентгенофазового анализа был гомогенным ортоферритом.

Рассчитанные количества исходных веществ смешивали перетиранием в агатовой ступке, смесь спрессовывали в таблетки, которые замуровывали огнеупорным цементом в пробирки из стабилизированной ZrO_2 . Таблетки просушивали на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при нагревании до 700 К, и спекали в запаянных вакуумированных ампулах из кварца при температуре 1173 К в течение 30 часов. Ампулы нагревали в вакууме, чтобы исключить натекание в них кислорода воздуха. По окончании спекания проводили закалку образцов для сохранения высокотемпературного фазового состава. Для этого ампулы с образцами выдерживали 1 час в атмосфере инертного газа при температуре 1173 К и сбрасывали в воду. Состав образцов контролировали методами химического и рентгеновского анализов.

В системе $Fe - Li - O$ были приготовлены две серии образцов с постоянной степенью окисленности $y = 1,17$ и 1,25 и четыре серии – из вюстита заданной степени окисленности $y_0 = 1,089; 1,075; 1,05; 1,03$.

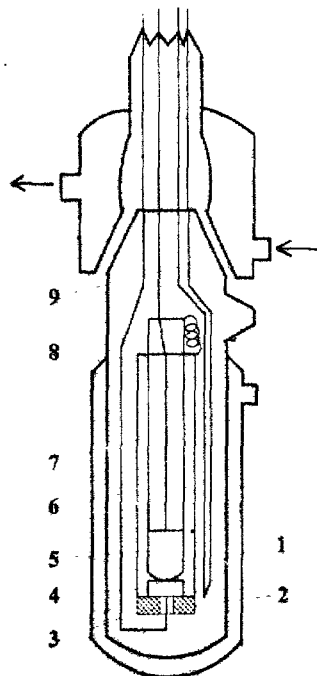


Рис. 3. Схема гальванической ячейки

В системе Fe - Na - O были приготовлены три серии образцов с постоянной степенью окисленности $y = 1,01; 1,17; 1,25$ и шесть серий - из вюстита заданной степени окисленности $y_0 = 1,02; 1,03; 1,06; 1,064; 1,118; 1,287$.

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования фазовых и химических равновесий в системах Fe - Na - O и Fe - Li - O при температурах 850 - 1050 °C. Для описания термодинамических свойств литий (натрий)-замещенного вюстита предложена модель субрегулярного ионного раствора. Методом непосредственной обработки данных рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора.

Система Fe - Na - O.

Экспериментально определенные зависимости ЭДС гальванического элемента



от температуры усредняли по методу наименьших квадратов, используя соотношение $E = AT + B$. Характер температурных зависимостей ЭДС в системе Fe - Na - O определяется фазовым составом образцов. Для гомогенных образцов зависимости $E = E(T)$ имеют небольшой температурный коэффициент, гораздо меньший, чем у аналогичных зависимостей для смесей натрийзамещенного вюстита и шпинели. С ростом температуры ЭДС элемента увеличивается для всех образцов независимо от их фазового состава. А так как равновесное парциальное давление кислорода над электродом сравнения с повышением температуры растет, то и для исследуемых образцов характерна та же зависимость p_{O_2} от T . С увеличением содержания натрия в вюститном растворе ЭДС элемента (1) повышается. Следовательно, давление кислорода, равновесного вюститному раствору,

$$\lg p_{\text{O}_2} = \lg p_{\text{O}_2}^{\circ} + \frac{4FE}{2,303RT}, \quad (2)$$

тем выше, чем больше в растворе натрия. В уравнении (2) E - измеренные значения ЭДС гальванического элемента (1), а $p_{\text{O}_2}^{\circ}$ - равновесное парциальное давление кислорода над равновесной смесью железа и вюстита (электродом сравнения Fe, FeO).

Для образцов, содержащих три фазы, были получены следующие температурные зависимости ЭДС (мВ):

для трехфазного равновесия $S + W + \text{NaFe}_2\text{O}_3$

$$E = (0,324T - 250,044) \pm 5 \text{ мВ}, \quad (3)$$

для равновесия $S + \text{NaFeO}_2 + \text{NaFe}_2\text{O}_3$

$$E = (0,325T - 220,327) \pm 5 \text{ мВ}. \quad (4)$$

На основании опытных данных построены изотермы зависимости ЭДС гальванического элемента (1) от состава, рис. 4.

Первые изломы кривых 3, 4, 5 и изломы линий 1 и 2 на зависимостях $E = E(y)$ рис. 4 соответствуют переходу из области гомогенности натрийзамещенного вюстита в область равновесия вюститного раствора и шпинели переменного

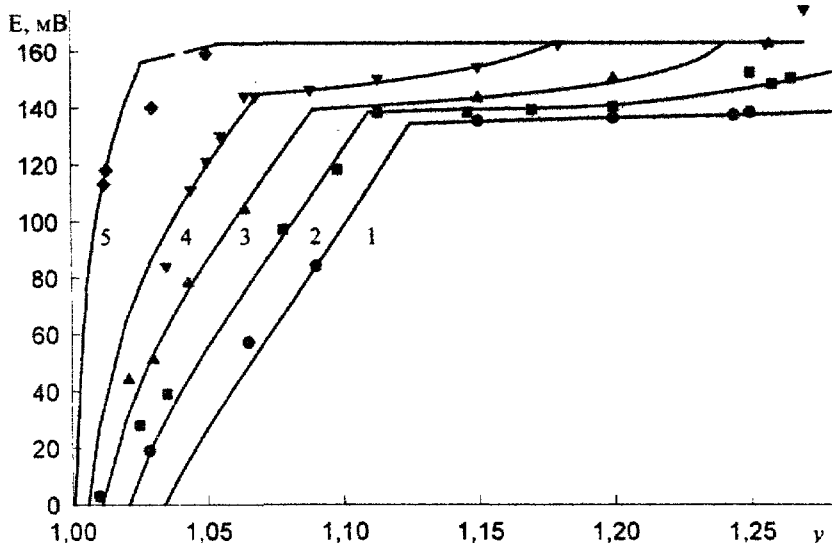


Рис. 4. Зависимость ЭДС гальванического элемента (1) от состава образцов системы Fe - Na - O при 1273 К
 1 - $c = 0,025$; 2 - $c = 0,05$; 3 - $c = 0,075$; 4 - $c = 0,1$; 5 - $c = 0,15$.

состава, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа закаленных образцов. Следующий излом линий 3, 4, 5 рис. 4 объясняется переходом в область трехфазного равновесия вюститного раствора, шпинели и феррита NaFe_2O_3 . Для образцов такого фазового состава при постоянной температуре равновесное давление кислорода и, следовательно, ЭДС элемента (1) не зависят от валового состава системы и зависимость $E = E(y)$ представляет горизонтальную линию.

Используя полученные результаты, была построена диаграмма состояния системы $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaFe}_2\text{O}_3$, изотермическое сечение которой при температуре 1000 °С представлено на рис. 5. Высококислородная граница области гомогенности натрийзамещенного вюstitа проведена с использованием координат первых изломов на кривых 1 - 5, а по координатам следующих изломов кривых 3 - 5 построена граница, разделяющая двухфазную область равновесия вюstitный раствор - шпинель и трехфазную, отвечающую равновесию вюstitного раствора со шпинелью и ферритом натрия NaFe_2O_3 . Окончательно координаты высококислородной границы области существования вюstitных растворов устанавливались по пересечению изобар кислорода, проведенных в области гомогенности натрийзамещенного вюstitа, с конодами области двухфазного равновесия вюstitного и шпинельного растворов. Координаты низкокислородной границы вюstitной области определялись из условия равновесия вюstitного раствора с железом. Зависимость состав - температура - p_{O_2} для натрийзамещенного (а также и для литийзамещенного) вюstitа была получена

с использованием термодинамической модели вюститного раствора, основные положения которой приведены ниже.

Найденные границы области гомогенности натрийзамещенного вюстита при 800, 900 и 1000 °С показаны на рис. 5 и приведены в табл. 1. Как видно, предельная растворимость натрия в исследованном интервале температур практически не зависит от температуры и изменяется от $c = 0,162$ при 800 °С до $c = 0,164$ при 1000 °С.

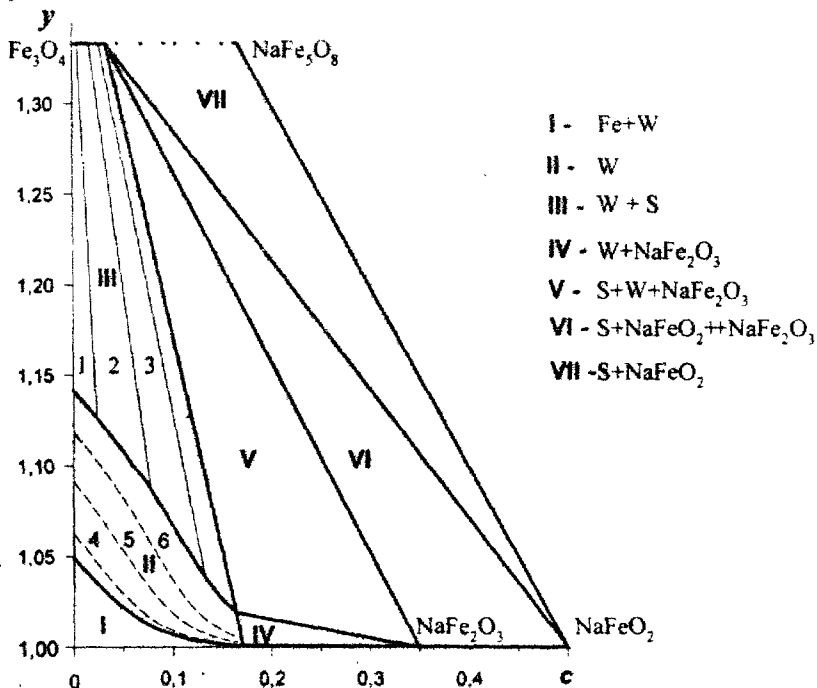


Рис. 5. Исследуемая часть диаграммы состояния системы Fe - Na - O при 1273 К

W - вюститный раствор, S - шпинельный раствор.

Тонкие сплошные линии - коноды в области двухфазного равновесия.

Штриховые линии - изобары в области гомогенности натрийзамещенного вюстита

$-\lg p_{O_2}$, атм: 1 - 12,757; 2 - 12,651; 3 - 12,493; 4 - 14,55; 5 - 13,945; 6 - 13,311.

Можно видеть, что во всей области существования натрийзамещенный вюстит остается односторонней фазой переменного состава. С увеличением содержания натрия в вюститном растворе его степень окисленности уменьшается, приближаясь к единице. Вюстит с максимальным содержанием кислорода

находится в равновесии со шпинельной фазой $Fe_{1-z}Na_zO_4$. Ее состав определили с помощью конод, проведенных в двухфазной области S + W.

С низкокислородной стороны натрийзамещенный вюстит находится в равновесии с металлической фазой, состоящей практически из чистого железа.

На изотермических сечениях диаграммы в области гомогенности натрийзамещенного вюстита проведены изобары кислорода, рассчитанные по уравнению (21). Ход изобар повторяет ход высококислородной границы области гомогенности.

Таблица 1

Высококислородная (y') и низкокислородная (y'') границы области гомогенности натрийзамещенного вюстита

c	T = 800 °C		T = 900 °C		T = 1000 °C	
	y	y''	y	y''	y	y''
0	1,113	1,048	1,128	1,048	1,141	1,049
0,05	1,086	1,020	1,099	1,0206	1,108	1,0216
0,1	1,046	1,0064	1,057	1,0064	1,067	1,0066
0,15	1,0175	1,0019	1,021	1,0017	1,026	1,0016

Вид построенной нами диаграммы состояния системы Fe - Na - O заметно отличается от описанной в литературе. По нашим данным, на диаграмме имеется достаточно обширная область двухфазного равновесия вюститного раствора с ферритом $NaFe_2O_3$. Границы этой области практически постоянны в исследуемом температурном интервале. Предельная растворимость натрия в вюстите, определенная в настоящей работе ($c = 0,164$ при $1000^\circ C$), несколько ниже, чем приведенная в литературе ($c = 0,19$ при $1000^\circ C$).

Активности компонентов шпинельного раствора определяли методом непосредственной обработки данных с использованием уравнений Гиббса-Дюгема. Компонентами закисной фазы считали Fe, Na и O, а шпинельного раствора - Fe_3O_4 и $Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Для шпинельной фазы справедливо уравнение

$$(1-2z)d\ln a_{Fe_3O_4} + 2zd\ln a_{Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4} = 0, \quad (5)$$

а для равновесной ей закисной фазы

$$(1-c)d\ln a_{Fe} + cd\ln a_{Na} + yd\ln a_O = 0. \quad (6)$$

Если учесть, что

$$d\ln a_{Fe_3O_4} = 3d\ln a_{Fe} + 4d\ln a_O, \quad (7)$$

$$2d\ln a_{Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4} = 5d\ln a_{Fe} + d\ln a_{Na} + 8d\ln a_O, \quad (8)$$

$$d\ln a_O = \frac{1}{2}d\ln p_{O_2}, \quad (9)$$

уравнение (6) можно записать следующим образом:

$$\frac{z-3c}{3z}d\ln a_{Fe_3O_4} + \frac{3y-4}{6}d\ln p_{O_2} = 0. \quad (10)$$

Выражая равновесное давление кислорода через значения ЭДС гальванического элемента (1), получаем уравнение для расчета активности Fe_3O_4 :

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{2F}{2,303RT} \int_{E^*}^E \frac{z(4-3y)}{z-3c} dE, \quad (11)$$

где E - значение ЭДС элемента (1) с равновесной смесью вюститного $\text{Fe}_{1-c}\text{Na}_c\text{O}_4$ и шпинельного $\text{Fe}_{3-2c}\text{Na}_{2c}\text{O}_4$ растворов; E^* - значение ЭДС элемента (1), в котором исследуемым веществом является равновесная смесь вюstitа и магнетита.

Расчитанные значения активности Fe_3O_4 и составы сосуществующих фаз при 1273 К приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы сосуществующих шпинельной (S) и вюститной (W) фаз, равновесные им давления кислорода и активности Fe_3O_4 в шпинельном растворе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

c	x	z	E , мВ	$-\lg p_{\text{O}_2}$	$x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0	0,141	0	134	12,751	1	1
0,024	0,126	0,015	135	12,757	0,970	0,999
0,078	0,087	0,051	140	12,678	0,898	0,983
0,110	0,058	0,069	145	12,599	0,862	0,964
0,133	0,038	0,081	150	12,519	0,838	0,944
0,148	0,027	0,090	155	12,440	0,820	0,924
0,160	0,021	0,099	160	12,361	0,802	0,904
0,164	0,019	0,102	162,5	12,322	0,796	0,894

Как видно из табл. (2), для Fe_3O_4 характерны значительные положительные отклонения от идеальности. Характер и величина отклонений от идеальности практически одинаковы во всем исследуемом интервале температур.

Система Fe - Li - O.

Данные измерений ЭДС усредняли методом наименьших квадратов, используя соотношение

$$E = AT + B. \quad (12)$$

ЭДС элемента (1) и равновесное парциальное давление кислорода, как и в системе железо - натрий - кислород, увеличивается с ростом температуры для всех образцов независимо от их фазового состава. Равновесное парциальное давление кислорода заметно повышается и с увеличением содержания лития в образцах.

Зависимости ЭДС от состава образцов, рис. 6, имеют резкие изломы, связанные с изменениями фазовых равновесий в системе, что подтверждается данными рентгенофазового анализа закаленных образцов. Изломы на зависи-

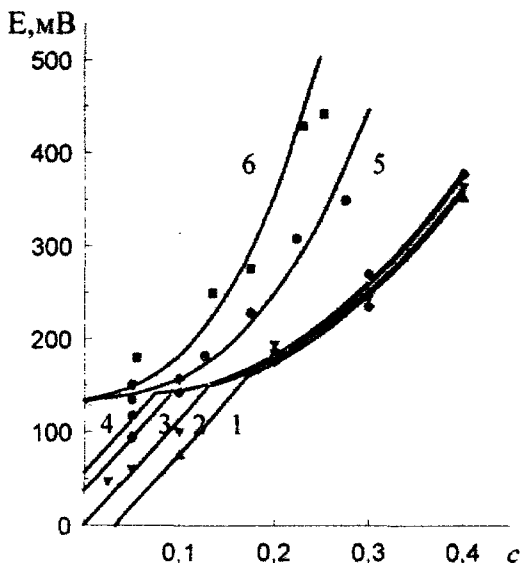


Рис. 6. Зависимость ЭДС гальванического элемента (1) от состава образцов системы Fe - Li - O при 1273 К

- - $y=1,225$; ● - $y=1,155$; ● - $y=1,089$ (4)
- ◆ - $y_0=1,075$ (3); ▼ - $y_0=1,05$ (2); ▲ - $y_0=1,03$ (1)

мостях $E = E(c)$ для составов 1 - 4 рис. 6 соответствуют переходу системы из области гомогенности литийзамещенного вюстита в область равновесия вюститного раствора и шпинели переменного состава. Таким образом, координаты изломов на кривых 1 - 4 определяют положение высококислородной границы области гомогенности литийзамещенного вюстита. В области гомогенности литийзамещенного вюстита приведенная зависимость $E = E(c)$ соответствует уравнению (21). Зависимости 5 и 6 получены для гетерогенных образцов, содержащих литийзамещенный вюстит и равновесную ему шпинель. Степень окисленности таких образцов выше, чем окисленность чистого вюстита, находящегося в равновесии с магнетитом, т.е. кривые 5 и 6 начинаются в точке, координаты которой соответствуют результатам измерения ЭДС ячейки с образцом, состоящим из равновесной смеси вюстита и магнетита ($c = 0$).

Положение границ вюститной области на фазовой диаграмме состояния системы Fe - Li - O показано на рис. 7 и приведено в табл. 3. Следует отметить, что координаты высококислородной границы области гомогенности литийзамещенного вюстита практически не изменяются с температурой.

На рис. 7 представлено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Li-O при 1273 К. В температурном интервале 1000-1300 К феррит лития LiFeO_2

неограниченно растворяется в вюстите, существенно повышая его упругость диссоциации.

Таблица 3

Высококислородная (y') и низкокислородная (y'') границы области гомогенности литийзамещенного вюстита

c	T = 800 °C		T = 900 °C		T = 1000 °C	
	y'	y''	y'	y''	y'	y''
0	1,1113	1,048	1,128	1,048	1,141	1,049
0,05	1,082	1,0115	1,094	1,012	1,103	1,012
0,1	1,050	1,000	1,053	1,000	1,057	1,000
0,15	1,025		1,027		1,027	
0,20	1,011		1,012		1,012	
0,25	1,005		1,005		1,005	
0,30	1,002		1,002		1,002	
0,35	1,001		1,001		1,001	

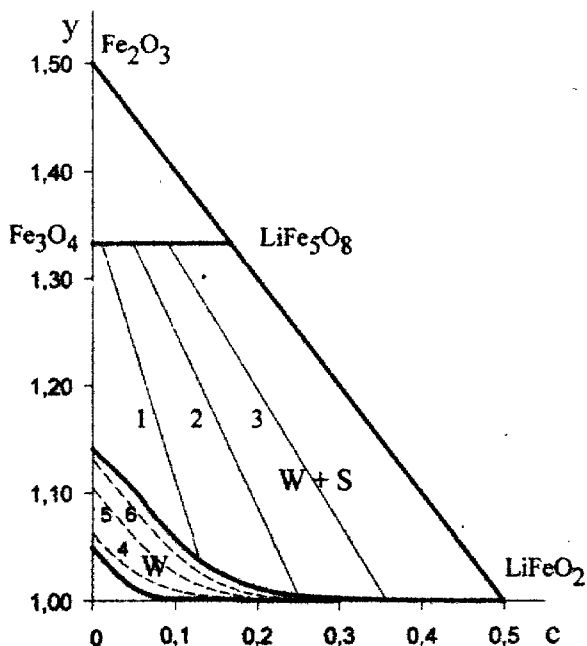


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Fe - Li - O при 1273 К

S - шпинельный раствор, W - вюститный раствор

Тонкие сплошные линии - коноды в области двухфазного равновесия.

Штриховые линии - изобары кислорода в области гомогенности литийзамещенного вюстита.

-lg p_{O₂}, атм: 1 - 12,520; 2 - 11,728; 3 - 10,145; 4 - 14,578; 5 - 13,628; 6 - 12,995.

Из рис. 7 видно, что вюститные растворы занимают значительную часть фазового пространства диаграммы состояния системы Fe – Li – O. С увеличением содержания лития в вюститном растворе его степень окисленности резко уменьшается, приближаясь к единице. Однако во всей области существования вюститный раствор остается односторонней фазой переменного состава. Вюститный раствор с минимальным содержанием кислорода находится в равновесии с железом. Низкокислородная граница области гомогенности литийзамещенного вюстита рассчитана по данным о равновесии вюститного раствора с металлом. Изобары внутри области гомогенности повторяют ход высококислородной границы, рис. 7.

На диаграмме рис. 7 также показано положение конод в области двухфазного равновесия вюститного и шпинельного растворов. На основании этих данных были рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора. Расчет активностей компонентов шпинельного раствора проводили по методике, аналогичной приведенной выше. За компоненты закисной фазы выбраны Fe, Li и O, шпинельного раствора – Fe_3O_4 и $Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$.

Расчитанные значения активностей при 1273 К приведены в табл. 4 и на рис. 8. Как можно видеть из рисунка, поведение компонентов шпинельного раствора не подчиняется закону идеальных растворов. Твердые растворы Fe_3O_4 и $Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ характеризуются знакопеременными отклонениями от идеальности: положительными в растворах, богатых Fe_3O_4 , и отрицательными – при концентрациях, близких к чистому $Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$. Установлено также, что активности компонентов практически не зависят от температуры. Расчет активности магнетита из уравнения (28) – сплошная линия на рис. 8 – хорошо согласуется с экспериментом.

Таблица 4

Расчитанные значения активностей Fe_3O_4 и $Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$
в шпинельном растворе

c	x	z	E, мВ	$-lg p_{O_2}$	$x_{Fe_3O_4}$	$a_{Fe_3O_4}$	$a_{Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4}$
0	0,141	0	134	12,751	1	1	0
0,07	0,083	0,0075	140	12,678	0,985	0,998	0,056
0,13	0,037	0,0333	150	12,519	0,933	0,987	0,125
0,2	0,012	0,089	170	12,203	0,822	0,943	0,194
0,25	0,005	0,146	200	11,728	0,704	0,835	0,240
0,31	0,002	0,220	250	10,936	0,560	0,665	0,312
0,357	0,001	0,270	300	10,144	0,460	0,492	0,401
0,395	0,0007	0,3	350	9,353	0,400	0,367	0,456

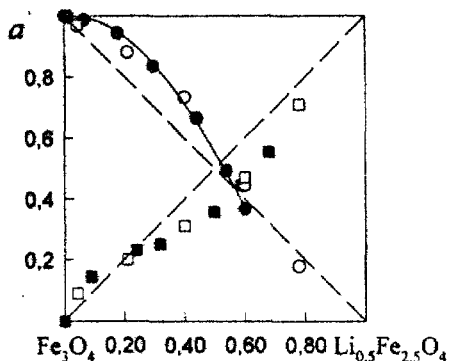


Рис. 8. Активности Fe_3O_4 и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в шпинельном растворе при 1273 К:

Сплошная линия - расчет по формуле (28),
 ●, ■ - результаты настоящей работы
 ○, □ - литературные данные

Опытные данные для гомогенных растворов оксидов лития и натрия в вюстите обрабатывали с привлечением модели ионного субрегулярного раствора. Структурными единицами раствора считали простейшие ионы. Полагали, что анионы кислорода образуют бездефектную решетку гранцентрированного куба, в октаэдрических позициях которого располагаются катионы. Катионная подрешетка дефектна (имеет вакансии и электронные дефекты). Состав любой достаточно малой области раствора принимали равным составу раствора в целом и конфигурационную энтропию раствора определяли по числу способов размещения катионов среди анионов. Ионы железа в растворе считали неразличимыми.

Согласно теории энергия Гиббса раствора, образованного из FeO , Fe_2O_3 и Me_2O ,

$$G = x_1 G_1 + x_2 G_2 + x_3 G_3 + \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} Q_{12} + x_3 (x_1 + x_2) Q_{13}^z + RT [x_3 \ln x_3 + (x_1 + x_2) \ln (x_1 + x_2)] + \Delta G. \quad (13)$$

Здесь G_1 , G_2 и G_3 - энергии чистых 1 моля FeO , 1/2 моля Fe_2O_3 и 1/2 моля Me_2O ; Q_{12} - энергия смешения оксидов железа, Q_{13}^z - энергия смешения Me_2O и вюстита со средним зарядом ионов железа z . В работе использована следующая зависимость Q_{13}^z от состава вюстита

$$Q_{13}^z = b_0 + b_2 \left(\frac{x_2}{x_1 + x_2} \right)^2. \quad (14)$$

В уравнениях (13) и (14) x_1, x_2, x_3 – катионные доли Fe^{+2}, Fe^{+3} и Me^+ соответственно.

Слагаемое ΔG уравнения (13) учитывает влияние структурных дефектов в катионной подрешетке раствора на его энергию:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S. \quad (15)$$

Здесь ΔE – изменение средней энергии металл – металл взаимодействия при образовании дефектного раствора; ΔS – вклад катионных вакансий в конфигурационную энтропию.

В приближении регулярных растворов

$$\Delta E = -\frac{(1-c)(c+x)}{1+x} E_{11} + \left(\frac{c^2}{1+x} - 2c\right) E_{22} + \frac{2c(1-c)}{1+x} E_{12}, \quad (16)$$

$$\Delta S = R\{(1+x)\ln(1+x) - x\ln x\}, \quad (17)$$

где E_y – энергия взаимодействия катионов (индекс "1" относится к катионам железа, индекс "2" – к катиону металла).

Окончательно

$$G = (1-2x-2c)G_1 + (2x+c)G_2 + cG_3 + \frac{(1-2x-2c)(2x+c)}{1-c} Q_{12} + \\ + c(1-c)b_0 + \frac{c(2x+c)^2}{1-c} b_2 - \frac{(1-c)(c+x)}{1+x} E_{11} + \left(\frac{c^2}{1+x} - 2c\right) E_{22} + \\ + \frac{2c(1-c)}{1+x} E_{12} + RT\{c\ln c + (1-c)\ln(1-c) + x\ln x - (1+x)\ln(1+x)\} \quad (18)$$

Применность формулы (18) для описания термодинамических свойств литий(натрий)-замещенного вюститного раствора можно оценить по опытной зависимости равновесного давления кислорода (p_{O_2}) от состава раствора.

Равновесие вюстита с газовой фазой можно выразить реакцией



Из условия равновесия этой реакции следует, что

$$\ln p_{O_2} = (2\mu_O - \mu_{O_2}^0) / RT, \quad (20)$$

где $\mu_O = (\partial G / \partial x)_c$ – химический потенциал кислорода в растворе, а $\mu_{O_2}^0$ – химический потенциал чистого газообразного кислорода.

После дифференцирования уравнения (18) по x и подстановки производной в условие равновесия (20), получаем:

$$\lg p_{O_2} = \frac{2\mu_O^0 - \mu_{O_2}^0}{2,303RT} + \frac{2(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \frac{E_{11}}{2,303RT} - \frac{8(2x+c)}{1-c} \frac{Q_{12}}{2,303RT} + \\ + 2 \lg \frac{x}{1+x} - \frac{2c^2}{(1+x)^2} \frac{E_{22}}{2,303RT} - \frac{4c(1-c)}{(1+x)^2} \frac{E_{12}}{2,303RT} + \\ + \frac{8c(2x+c)}{1-c} \frac{b_2}{2,303RT}. \quad (21)$$

За стандартное состояние выбран бесконечно разбавленный раствор кислорода в FeO.

Для проверки применимости формулы (21) к описанию опытных данных приведем ее к виду:

$$\alpha \frac{(1-c)}{c(2x+c)} = \frac{8b_2}{2,303RT} + \beta \frac{(1-c)}{c} \frac{1}{(1+x)^2(2x+c)} \quad (22)$$

Здесь
$$\beta = \left[-4c(1-c) \frac{E_{12}}{2,303RT} - 2c^2 \frac{E_{22}}{2,303RT} \right],$$

$$\alpha = \lg p_{O_2} - \frac{2\mu_{O_2}^{ct} - \mu_{O_2}^0}{2,303RT} + 2 \lg \frac{x}{1+x} + \frac{8(2x+c)}{1-c} \frac{Q_{12}}{2,303RT} - \frac{2(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \frac{E_{11}}{2,303RT} \quad (23)$$

Как видно, при постоянных температуре и катионной доле щелочного компонента c в растворе уравнение (22) является уравнением прямой в координатах $\alpha \frac{(1-c)}{c(2x+c)}$ и $\frac{1}{(1+x)^2(2x+c)}$. Прямые, соответствующие различным значениям c , должны пересекаться при $\frac{1}{(1+x)^2(2x+c)} = 0$ в точке с ординатой

$$\frac{8b_2}{2,303RT}$$

Результаты проверки для температуры 1000 °С представлены в виде графиков на рис. 9. Очевидно, что требования теории выполняются, то есть уравнение (18) пригодно для описания термодинамических свойств литий(натрий-) замещенного вюститита.

Численные значения первых трех энергетических параметров уравнения (21) определены по результатам исследования термодинамических свойств чистого вюститита и имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \frac{2\mu_{O_2}^{ct} - \mu_{O_2}^0}{2,303RT} &= 7,096 - \frac{24800}{T}, & \frac{2E_{11}}{2,303RT} &= 60,594 - \frac{119430}{T}, \\ \frac{8Q_{12}}{2,303RT} &= 34,445 - \frac{85175}{T}. \end{aligned} \quad (24)$$

Остальные энергетические параметры уравнения (21) были определены путем обработки экспериментальных данных:

Система	Fe - Na - O	Fe - Li - O
$E_{12}/2,303RT$	-35700/T+15,716	-27550/T+8,906
$E_{22}/2,303RT$	-30617/T-13,796	-101107/T+71,78
$8b_2/2,303RT$	-218549/T+123,0	-153384/T+99,368
$b_0/2,303RT$	-45481/T+7,596	-107378/T+88,239

Опытные зависимости $\lg p_{O_2} = f(c, x)$ сопоставлены с результатами расчета (сплошная линия) на рис. 4 и 6. Уравнение (21) описывает опытные данные во всем интервале составов вюстита, легированного литием или натрием.

Свободная энергия Гиббса вюститного раствора $Fe_{1-c}Me_cO_{1+x}$ через химические потенциалы компонентов раствора выражается следующим образом:

$$G = (1-c)\mu_{Fe} + c\mu_{Me} + (1+x)\mu_O. \quad (25)$$

Химический потенциал FeO определяется выражением

$$\mu_{FeO} = G - c \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right)_x - x \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_c, \quad (26)$$

а для химического потенциала Fe_3O_4 справедливо уравнение

$$\mu_{Fe_3O_4} = 3G - 3c \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right)_x + (1-3x) \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_c. \quad (27)$$

Активности FeO и Fe_3O_4 рассчитываются по формуле

$$a_i = \exp \left[(\mu_i - \mu_i^0) / RT \right]. \quad (28)$$

Рассчитанные линии изоактивности FeO в областях гомогенности натрий(литий)-замещенного вюстита приведены на рис. 10.

4. ВЫВОДЫ

1. Разработана и успешно применена методика исследования тройных систем Fe – Me – O, содержащих вещество с высокой упругостью пара.
2. Методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислородпроводящим электролитом в температурном интервале 1100...1300 К определены равновесные давления кислорода над твердым раствором $LiFeO_2$ в вюстите и натрийзамещенным вюститом. Показано, что добавки щелочного металла существенно повышают упругость диссоциации вюститных растворов.
3. Установлены границы областей гомогенности твердых растворов на основе вюстита в системах Fe – Li – O и Fe – Na – O при температурах 1073 – 1273 К. Определена предельная растворимость натрия и лития в монооксидном растворе.
4. Установлено, что богатые кислородом вюститные растворы находятся в равновесии со шпинельными твердыми растворами $Fe_{3-2z}Me_zO_4$. Вюститные растворы с минимальным содержанием кислорода равновесны металлической фазе, состоящей практически из чистого железа. По положению изобар в гетерогенных областях исследованных систем и данным рентгенофазового анализа определены составы равновесных фаз.
5. С позиций теории субрегулярных неонных растворов выведены уравнения для расчета термодинамических функций компонентов вюститных растворов в системах Fe – Li – O и Fe – Na – O. Определены основные параметры теории. Рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над вюститными растворами и активности компонентов раствора. Расчетные зависимости достаточно хорошо описывают полученные экспериментальные данные.
6. Построены изотермические сечения диаграмм состав – температура – p_{O_2} систем Fe – Na – O и Fe – Li – O при температурах 1073, 1173 и 1273 К.

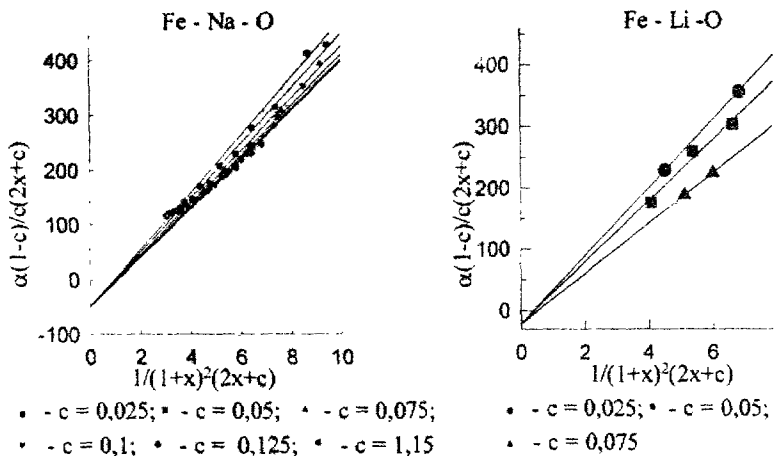


Рис. 9. Проверка уравнения (22) при 1273 К

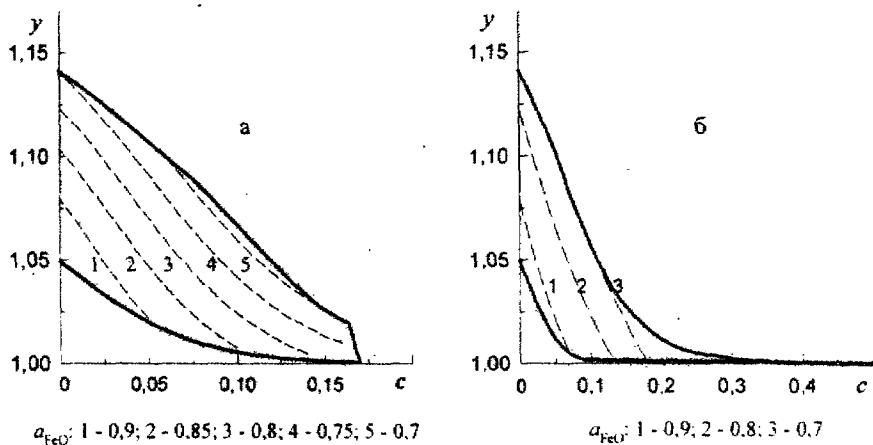


Рис. 10. Изоактивности FeO в области гомогенности натрийзамещенного (а) и литийзамещенного (б) вюстита при 1273 К

7. По экспериментальным данным определены активности компонентов Fe_3O_4 и $Me_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ шпинельных растворов $Fe_{3-2}Me_2O_4$. Показано, что эти растворы не являются идеальными. Температура в исследованном интервале практически не влияет на активности компонентов шпинельных растворов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Павловская М.С., Осоченко С.В., Лыкасов А.А. Фазовые равновесия в системах Fe – Na – O и Fe – Ge – O при температуре 1000 С // Оксиды. Физико–химические свойства и технология: Информац. сб. науч. тр. – Екатеринбург: УрО РАН, 1995. – С. 34 – 40.
2. Павловская М.С., Лыкасов А.А. Фазовые равновесия в системе Fe – Li – O // Физико–химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. науч. тр. – Челябинск: ЧГТУ, 1995. – С. 173 – 178.
3. Лыкасов А.А., Павловская М.С. Фазовая диаграмма системы Fe – Li – O // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 587 – 589.
4. Павловская М.С., Лыкасов А.А. Диаграммы состояния систем Fe – Li – O и Fe – Na – O при температурах 1000 – 1300 К // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции, Екатеринбург – Челябинск: ЮУрГУ. – 1998.–С. 109.
5. Павловская М.С., Лыкасов А.А. Активность Fe_3O_4 в шпинельных растворах $Fe_{3-2}Me_2O_4$ // Оксиды. Физико–химические свойства и технология. Тезисы докладов Всероссийской научно–практической конференции.–Екатеринбург: УрГЭУ, 1998 г.
6. А.А.Лыкасов, М.С.Павловская Условия существования твердых растворов лития и натрия в нестехиометрическом монооксиде железа // Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт–Петербург, 1998 г.

Лыкасов

ПАВЛОВСКАЯ Марина Сергеевна
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
Fe – Li – O и Fe – Na – O

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ЛР №020364 от 10.04.97. Подписано в печать 08.12.98. Формат
60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 337/471.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.