

30
На правах рукописи

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола

ШАХИН Евгений Леонидович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ВИСИТА В СИСТЕМАХ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-
-КИСЛОРОД И ЖЕЛЕЗО-ТИТАН-КИСЛОРОД

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск, 1975

Работа выполнена на кафедре физико-химических исследований металлургических процессов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители:

доцент, кандидат технических наук Г. Г. Михайлов,
доцент, кандидат технических наук А. А. Лыкасов.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук Г. А. Топоричев,
доцент, кандидат физико-математических наук Д. А. Мирзаев.

Ведущее предприятие - институт металлургии УНЦ АН СССР.

Автореферат разослан "___" _____ 1975 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1975 г.,
в _____ часов, в аудитории _____ на заседании Совета по
присуждению ученых степеней металлургического факультета
Челябинского политехнического института им. Ленинского
комсомола.

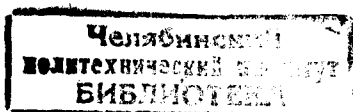
Адрес института: 454044, г. Челябинск, проспект им.
В. И. Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересу-
ющихся темой диссертации, принять участие в заседании
Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экзем-
плярах, заверенных печатью Вашего учреждения).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В. Гончар

(В. Н. Гончар)



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работ. Проблемы комплексного использования многокомпонентных руд, получения полупроводниковых материалов, изучение взаимодействия кислорода с компонентами сложного легированных сплавов выявили необходимость всесторонних и систематических исследований физико-химических свойств оксидных систем на основе окислов железа. При этом особый для металлургии интерес представляет изучение термодинамических и физических свойств твердых растворов окислов на основе монооксида железа (вустита) как систем, находящихся в равновесии с металлической фазой на последних стадиях восстановления. Однако, твердые растворы на основе вустита и фазовые равновесия с их участием даже в таких практически важных системах, как $Fe-Cr-O$, $Fe-Ti-O$, $Fe-Mn-O$, $Fe-Ca-O$, $Fe-V-O$ изучены недостаточно.

Цель работ. Исследовать фазовые равновесия в системах $Fe-Cr-O$ и $Fe-Ti-O$ в области существования закисных растворов на основе вустита при температурах 800–1200°C. Установить границы областей гомогенности твердых растворов и составы сосуществующих фаз. Определить предельную растворимость хрома и титана в вустите и равновесные давления кислорода над исследуемыми растворами. Проверить применимость теории ионных регулярных растворов для описания термодинамических свойств закисных растворов титана и хрома в вустите.

Научная новизна. Установлена ограниченная растворимость хрома и титана в вуститной фазе и определены границы области гомогенности твердых растворов. Найдены составы равновесных хромо- и титановуститу фаз. Рассчитаны равновесные давления кислорода над твердыми растворами. Показана применимость теории регулярных ионных растворов для описания термодинамических свойств исследованных закисных фаз.

Апробация работ. Материалы диссертации доложены на Вневедной сессии Научного совета по неорганической химии

АН СССР (г.Свердловск, 1974 г., январь), III Всесоюзной научно-технической конференции "Термодинамика и технология ферритов" (г. Астрахань, 1974 г., сентябрь), Всесоюзном совещании по химии твердого тела (гг.Свердловск-Первоуральск, 1975 г., июнь), XXV-XXVIII научно-технических конференциях ЧПИ (1972-75 гг.).

Публикации. Результаты выполненных исследований опубликованы в 6 статьях.

Объем диссертации. Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав с 8 таблицами и 75 рисунками, списка литературы из 162 наименований и приложения из 3 таблиц.

Методика эксперимента и результаты исследования

Для экспериментального исследования термодинамических свойств твердых растворов хрома и титана в вюстите был использован метод измерения электродвижущих сил гальванических ячеек



с твердым электролитом, обладающим чисто анионной (кислородной) проводимостью. Э.д.с. такой ячейки

$$E = \frac{2,303RT}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^I}, \quad (2)$$

где p_{O_2} и $p_{\text{O}_2}^I$ - равновесные парциальные давления кислорода над исследуемым электродом и электродом сравнения соответственно.

Таким образом, зная равновесное давление кислорода над электродом сравнения, по данным э.д.с. элемента (1) можно рассчитать равновесные давления кислорода над исследуемыми образцами.

В качестве электрода сравнения использовали смесь металлического железа и равновесного ему вюстита. Равно-

весные давления кислорода над этой смесью рассчитывали по уравнению:

$$\lg p_{O_2}^i = -\frac{27590}{T} + 6,778. \quad *) \quad (3)$$

Электролитом служил твердый раствор окиси кальция и двуокиси циркония с молярным отношением 0,15:0,85. Электролит был приготовлен из порошков CaO марки "ч.д.а." и ZrO₂ марки "ос.ч." керамическим методом. Прокаленные порошки тщательно перетирали и прессовали в таблетки под давлением 3-4 т/см². Таблетки предварительно прокаливали на воздухе при температуре 1200-1300°C в течение 8 часов, а затем спекали в печи ТВВ-4 в вакууме (10⁻⁴ мм рт.ст.) при температуре 1800°C в течение 3-4 часов. После спекания электролит подвергали окислительному обжигу в атмосфере воздуха при 1200-1300°C в течение 12 часов. Малая скорость нагрева и охлаждения печи при спекании и обжиге таблеток позволила получить достаточно плотный электролит, индифферентный по отношению к электродам. Отсутствие электронной проводимости определяли путем измерения э.д.с. ячейки



где FeO_{1+x''₀}, Fe₃O₄ - гетерогенная смесь магнетита и равновесного с ним востита.

Электролит считали пригодным, если измеренные значения э.д.с. совпадали с данными других авторов.

Исследуемые твердые растворы хрома и титана в востите, а также стандартные электроды Fe, FeO_{1+x'_0} и FeO_{1+x''_0}, Fe₃O₄ были синтезированы методом твердофазной химической реакции. Исходными реактивами служили карбонильное железо марки "ос.ч.", окись железа марки "ч.д.а.", окись хрома марки "ч.д.а.", металлический хром (спектральный эталон 742а), двуокись титана марки "специальная" (TiO₂ не менее 99,5-99,7%, ТУ МХП 1420-52) и металлический титан

*) Blumenthal R.M., Whitmore D.H. J. Amer. Ceram. Soc., 44, 508, 1961.

(йодидный). Окислы железа, хрома и титана предварительно прокаливали на воздухе при температуре 900°C . Смеси порошков исходных веществ прессовали в таблетки, которые спекали в вакууме (10^{-5} мм рт.ст.) при температуре 1050°C в течение 60-80 часов.

Образцы готовили сериями, характеризующимися либо постоянной степенью окисленности и равным содержанием хрома (титана), либо постоянным отношением железа к хрому (титану), но равной степенью окисленности. Состав исследуемых образцов задавался в соответствии с формулой $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Me}_{\alpha}\text{O}_{1+x}$ ($\text{Me} = \text{Cr, Ti}$) и варьировался в широких пределах ($\alpha = 0,007 + 0,54$; $1+x = 1,02 + 1,30$ для хрома и $\alpha = 0,008 + 0,32$; $1+x = 0,6 + 1,30$ для титана).

Области существования виститных растворов на диаграммах состояний Fe-Cr-O и Fe-Ti-O незначительны. Поэтому при приготовлении, как правило, было предусмотрено дублирование составов с целью уменьшения возможных ошибок в составе образцов. Кроме того, некоторые образцы одного и того же состава готовили из разных исходных веществ: железа, окиси железа и окиси хрома; железа, хрома и окиси железа; железа, окиси железа и двуокиси титана, а также железа, титана и окиси железа. Как показали опытные данные, значения ϵ .д.с. ячейки с образцами, приготовленными разными способами, полностью совпадают. Поэтому можно считать, что выбранная методика и принятые меры предосторожности позволили достаточно четко фиксировать состав оксидной фазы. Фазовый состав проверялся рентгенографически на установке УРС-50мм при комнатной температуре на закаленных образцах. Образцы предварительно подвергали длительной выдержке при температуре 1200°C в атмосфере тщательно очищенного аргона.

Опыт проводили в ячейке с неразделенным газовым пространством над электродами. Для предотвращения окисления исследуемых образцов при высоких температурах через кварцевые стенки реактора использовали внутренний нагрев в вакууме (остаточное давление не выше 10^{-4} мм рт.ст.) для температур от 800 до 1250°C .

Результаты исследования приведены на рис. 1 и 2 в виде зависимости равновесного давления кислорода над образцами от их состава. Наблюдающиеся изломы на изотермах связаны с разными типами фазовых равновесий на отдельных участках. Как показал рентгенографический анализ, средний участок изотерм соответствует гомогенной закисной фазе на основе востита. При составах, отвечающих излому в высококислородной области, в образцах наряду с воститной фазой появляется равновесная ей шпинель, а в низкокислородной области излом обусловлен появлением в образцах металлической фазы. На рис. 1 и 2 видно, что при фиксированном парциальном давлении кислорода над твердыми растворами хромо- и титановостита степень их окисленности с увеличением содержания легирующего компонента увеличивается, т.е. добавки хрома и титана существенно уменьшают упругость диссоциации воститных растворов.

По координатам изломов на изотермах определены границы гомогенных твердых растворов и положение линий, разделяющих области гетерогенных равновесий с участием закисных фаз. На рис. 2 видно, что по изломам на приведенных изотермах достаточно точно можно определить лишь положение нижней границы области гомогенности титановостита. Координаты высококислородной границы были установлены с использованием расчетной зависимости равновесного давления кислорода над титановоститом от состава. Для этого изобары кислорода, определенные по уравнению (15), экстраполировали до пересечения с коннодами двухфазной области воститный раствор+шпинель.

Положение границ областей воститных растворов показано на рис. 3 и 4. На рисунках видно, что с увеличением температуры наблюдается расширение области хромовостита и титановостита, причем высококислородная граница смещается в большей степени, чем низкокислородная. Хром и титан ограниченно растворяются в востите. Их предельные растворимости при температуре 900°C соответствуют значениям $\alpha = 0,064$ для хрома и 0,066 для титана, а при 1200°C - 0,067 и 0,096.

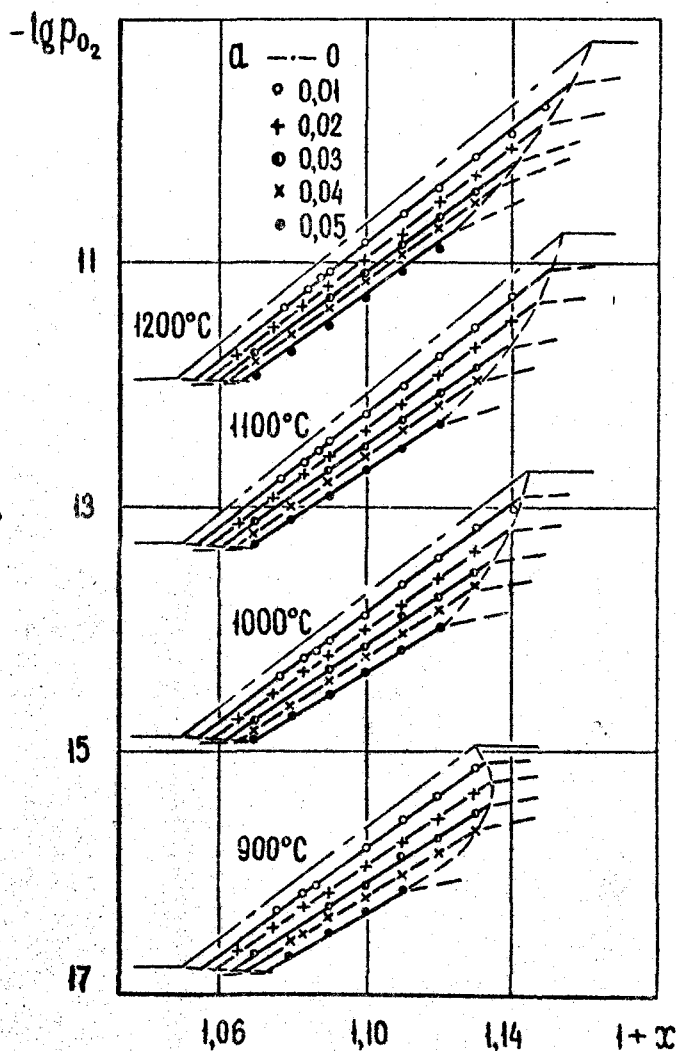


Рис.1. Зависимость равновесного давления кислорода от состава хромовзамененного гематита. Сплошная линия - расчет по уравнению (15)

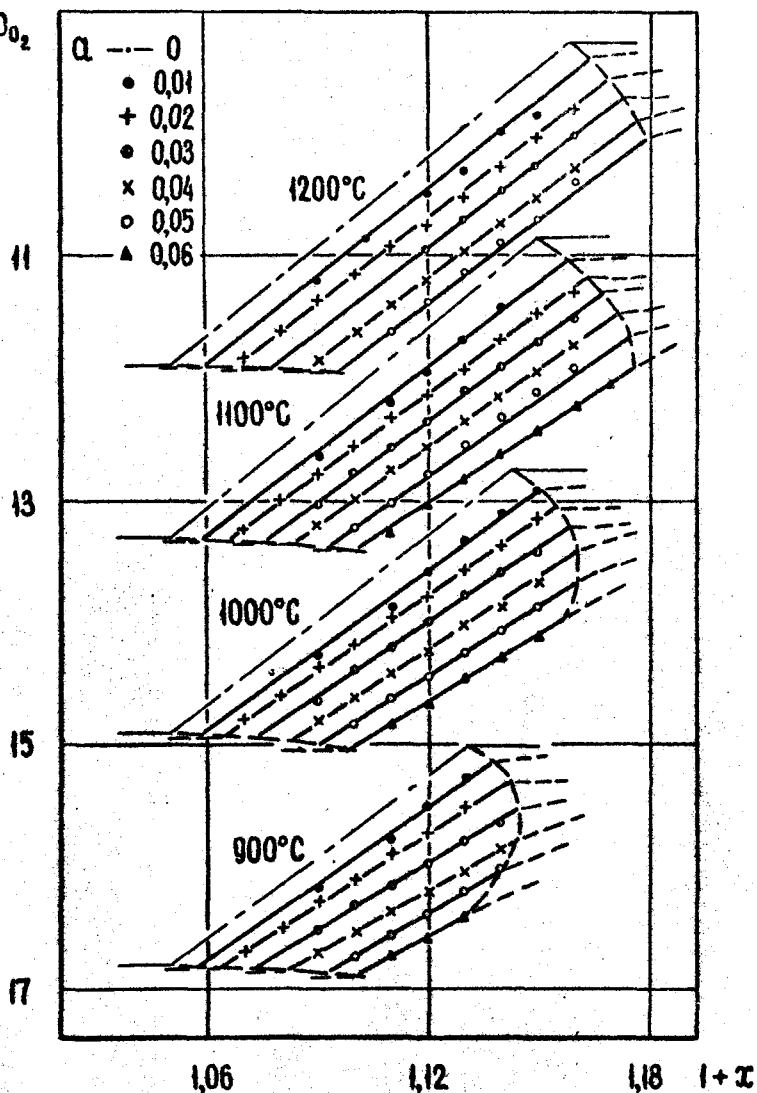
$-\lg p_{O_2}$ 

Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от состава титановамещенного везитита.

Сплошная линия - расчет по уравнению (26)

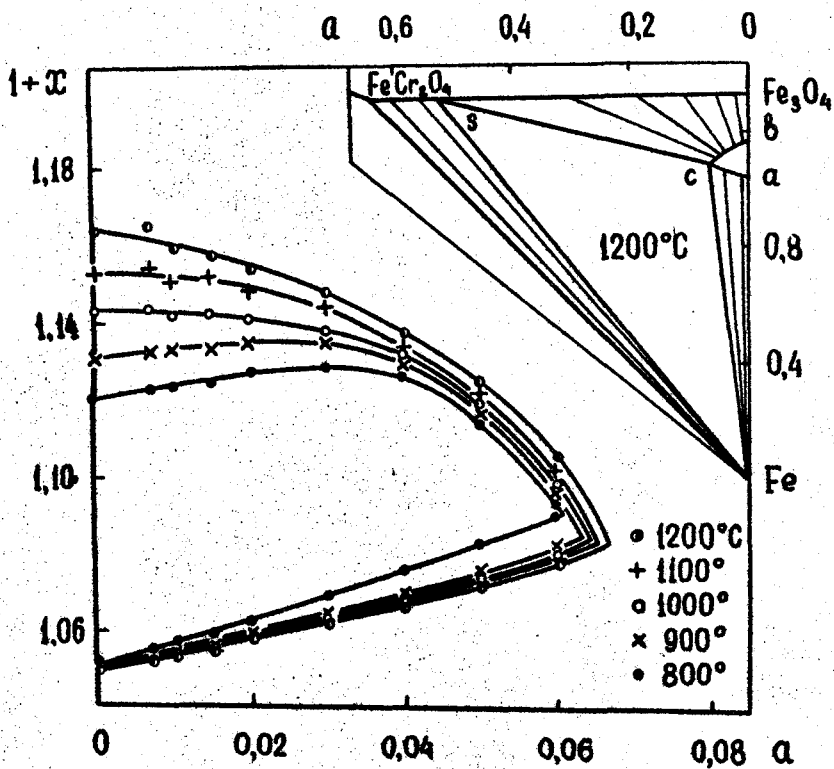


Рис. 3. Границы области гомогенности хромовещенного вюстита на диаграмме состояний железо-хром-кислород.

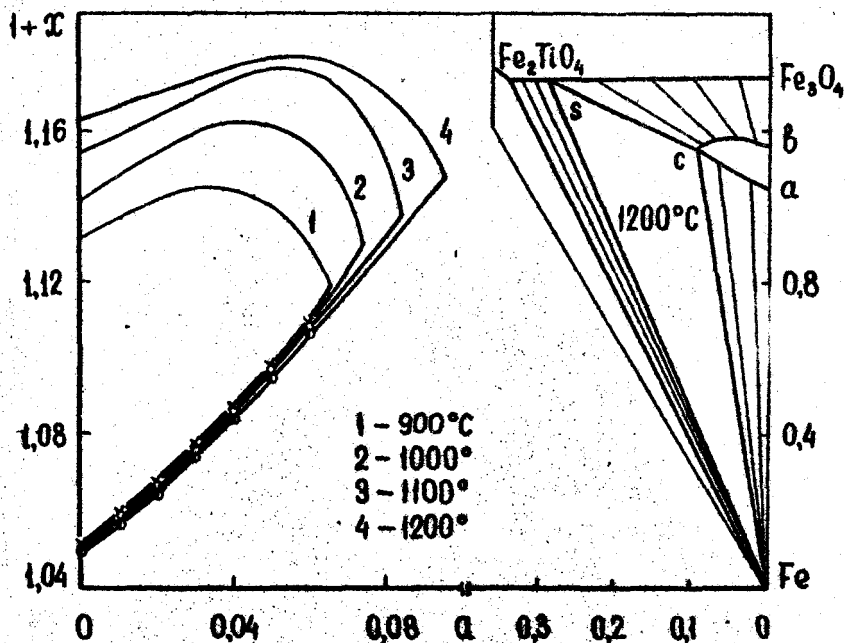


Рис. 4. Границы области гомогенности титанозамещенного вюстита на диаграмме состояний железо-титан-кислород.

Врститная фаза, состав которой отвечает верхней границе области гомогенности (линия bc), находится в равновесии со шпинельным твердым раствором переменного состава $Fe_{3-2x}Me_xO_4$. При низких концентрациях кислорода (линия ac) равновесной фазой является практически чистое железо. Точка S на диаграммах состояний отвечает составу шпинельной фазы, равновесной монооксидному раствору и металлу. Ее положение незначительно меняется с температурой: для хрома от значения $\alpha = 0,50$ при $900^\circ C$ до $\alpha = 0,54$ при $1200^\circ C$; для титана от значения $\alpha = 0,80$ при $900^\circ C$ до $\alpha = 0,87$ при $1200^\circ C$.

Обсуждение результатов

Система железо-хром-кислород

Полученные экспериментальные данные по равновесному давлению кислорода над твердыми растворами окиси хрома в врстите могут быть описаны с позиций теории ионных регулярных растворов ^{*)}.

При выводе выражения для свободной энергии раствора исходили из следующих допущений:

- 1) раствор имеет решетку типа $NaCl$;
- 2) анионная подрешетка заполнена целиком, а катионная - дефектна (имеет вакансии и электронные дефекты);
- 3) катионы железа имеют средний заряд, зависящий от состава раствора и обусловленный электронным обменом между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} ;
- 4) ионы хрома в присутствии двухвалентного железа в растворе имеют валентность, равную трем.

С учетом указанных допущений энергия трехкомпонентного раствора в расчете на 1 моль катионов может быть описана уравнением:

$$E = x_1 E_1 + x_2 E_2 + x_3 E_3 + \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} Q_{12} + (x_1 + x_2) x_3 Q_{13} + \Delta E. \quad (5)$$

^{*)} В. И. Шшков и др. "Вопросы производства и обработки стали". Сб. №147, Челябинск, ЧПИ, 1974, с.3-8.

Здесь $x_1 = 1 - 2x$, $x_2 = 2x - a$, $x_3 = a$ - ионные доли катионов двух- и трехвалентного железа и хрома; E_1 , E_2 , E_3 - энергии чистых 1 моля FeO , $1/2$ моля Fe_2O_3 и $1/2$ моля Cr_2O_3 соответственно; Q_{12} - энергия смешения FeO и Fe_2O_3 ; Q_{13}^z - энергия смешения окиси хрома со смесью окислов железа, z - средний заряд ионов железа в смеси.

Энергия смешения Q_{13}^z зависит от соотношения чисел ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе, т.е. от доли Fe^{3+} в смеси ионов железа, $x_2' = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$. Эта зависимость может быть представлена рядом:

$$Q_{13}^z = b_0 + b_1(x_2')^2. \quad (6)$$

Дополнительная энергия, обусловленная вакансиями в катионной подрешетке раствора, может быть учтена путем введения энергии "металл-металл" взаимодействия. Принимая, во внимание, что $1+x$ есть общее число мест в катионной подрешетке в расчете на 1 моль катионов, в приближении регулярных растворов получим:

$$\Delta E = \left[\frac{(1-a)^2}{1+x} - (1-a) \right] \Delta E_{11} + \left[\frac{a^2}{1+x} - a \right] \Delta E_{22} + \frac{2a(1-a)}{1+x} \Delta E_{12}, \quad (7)$$

где ΔE_{ij} - средняя энергия взаимодействия "металл-металл" в расчете на 1 г-ат металла. Индекс "1" относится к железу, а "2" - к хрому.

Энтропия системы в расчете на 1 моль катионов определялась по формуле:

$$S = (1-2x)S_1 + (2x-a)S_2 + aS_3 + k \ln \frac{[(1+x)N_0]!}{[(1-a)N_0]![aN_0]![xN_0]!}, \quad (8)$$

где $(1+x)N_0$ - общее число мест катионной подрешетки, xN_0 - число вакансий, $(1-a)N_0$ и aN_0 - число мест, занятых ионами железа и хрома; S_1 , S_2 и S_3 - энтропии чистых 1 моля FeO , $1/2$ моля Fe_2O_3 и $1/2$ моля Cr_2O_3 ; N_0 - число Авогадро.

Свободная энергия раствора

$$F = E - TS = (1-a-2x)F_1 + 2xF_2 + aF_3 + \frac{(1-2x)(2x-a)}{1-a} Q_{12} + a(1-a) \left[b_0 + \frac{2x-a}{1-a} b_1 \right] - \frac{(1-a)(x+a)}{1+x} \Delta E_{11} - \frac{1-a+x}{1+x} \Delta E_{22} + \frac{2a(1-a)}{1+x} \Delta E_{12} - RT \left[(1+x) \ln(1+x) - (1-a) \ln(1-a) - a \ln a - x \ln x \right]. \quad (9)$$

С другой стороны,

$$F \cong G = (1-a)\mu_{Fe} + a\mu_{Cr} + (1+x)\mu_o. \quad (10)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\mu_o = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_a. \quad (11)$$

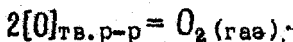
$$\mu_{Fe} = F - a \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_x - (1+x)\mu_o. \quad (12)$$

Дифференцируя выражение (9) по x при заданном значении величины a , получим формулу для расчета химического потенциала кислорода в твердом растворе

$$\begin{aligned} \mu_o = \mu_o^{cm} + \frac{4(a-2x)}{1-a} Q_{12} + \frac{8a(2x-a)}{1-a} b_1 + \frac{(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} \Delta E_{11} - \\ - \frac{a^2}{(1+x)^2} \Delta E_{22} - \frac{2a(1-a)}{(1+x)^2} \Delta E_{12} - RT \ln \frac{1+x}{x}. \end{aligned} \quad (13)$$

За стандартное состояние выбрано состояние бесконечно разбавленного раствора кислорода в стехиометрической закиси железа.

Взаимодействие исследуемого твердого раствора с газовой фазой, содержащей кислород, можно выразить реакцией



Условием равновесия этой реакции является равенство

$$2\mu_o = \mu_{O_2}. \quad (14)$$

Принимая, как обычно, $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln p_{O_2}$ и подставляя в формулу (14) значение μ_o из выражения (13), получим

$$\begin{aligned} \lg p_{O_2} = \frac{2\mu_o^{cm} - \mu_{O_2}^o}{2,303RT} + \frac{8(a-2x)}{1-a} \cdot \frac{Q_{12}}{2,303RT} + \frac{2(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} \cdot \frac{\Delta E_{11}}{2,303RT} + \\ + \frac{8a(2x-a)}{1-a} \cdot \frac{b_1}{2,303RT} - 2 \lg \frac{1+x}{x} - \frac{1}{(1+x)^2} \left[\frac{2a^2 \Delta E_{22}}{2,303RT} + \frac{4a(1-a)}{2,303RT} \Delta E_{12} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

Численные значения энергетических параметров первых трех слагаемых в этом уравнении были определены из результатов исследования термодинамических свойств чистого востита.

При постоянном значении a , уравнение (15) может быть преобразовано к виду

$$\frac{Z}{2x-a} \cdot \frac{1-a}{a} = \frac{8b_1}{2,303RT} - \frac{1-a}{(2x-a)(1+x)^2} \beta, \quad (16)$$

где

$$Z = \lg p_{O_2} + 2 \lg \frac{1+x}{x} - \frac{2\mu_o^m - \mu_o^o}{2,303RT} - \frac{2\Delta E_{11}}{2,303RT} - \frac{8(a-2x)}{1-a} \cdot \frac{Q_{12}}{2,303RT}, \quad (17)$$

$$\beta = \frac{2}{2,303RT} \left[a(\Delta E_{22} - \Delta E_{11}) + 2(1-a)(\Delta E_{12} - \Delta E_{11}) \right] + \frac{1}{a} \cdot \frac{2\Delta E_{11}}{2,303RT}. \quad (18)$$

Из уравнения (16) следует, что величина $\frac{Z}{2x-a} \cdot \frac{1-a}{a}$ должна быть линейной функцией $\frac{1-a}{(2x-a)(1+x)^2}$. Кроме того, для данной температуры все прямые в указанных координатах должны пересекаться в одной точке при значении $\frac{1-a}{(2x-a)(1+x)^2} = 0$.

Результаты проверки (рис. 5) показали, что требуемые условия выполняются достаточно хорошо. Из графиков были вычислены значения величин β и $\frac{b_1}{2,303RT}$, и далее по уравнению (18) значения ΔE_{12} и ΔE_{22} . На основании такой обработки экспериментальных данных были установлены температурные зависимости параметров теории:

$$b_1 = 2,303R (11,940T - 24920), \quad (19)$$

$$\Delta E_{22} = 2\Delta E_{12} = 2,303R (91,287T - 175620). \quad (20)$$

Рассчитанные по уравнению (15) зависимости равновесного давления кислорода над хромозамещенным виститом от состава сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 1. Видно, что опытные данные хорошо согласуются с теоретическими зависимостями.

Значение параметра b_0 определено по опытным данным о равновесии виститного раствора с металлом:

$$b_0 = 2,303R (0,379T - 2485). \quad (21)$$

По экспериментальным данным рассчитаны активности магнетита в шпинельном растворе $Fe_{3-2}Cr_2O_4$, находящемся в равновесии с хромозамещенным виститом,

$$\lg a_{Fe_3O_4} = \int_{\lg p_{O_2}^*}^{\lg p_{O_2}} \frac{z(1-3x)}{2(z-3a)} d \lg p_{O_2}, \quad (22)$$

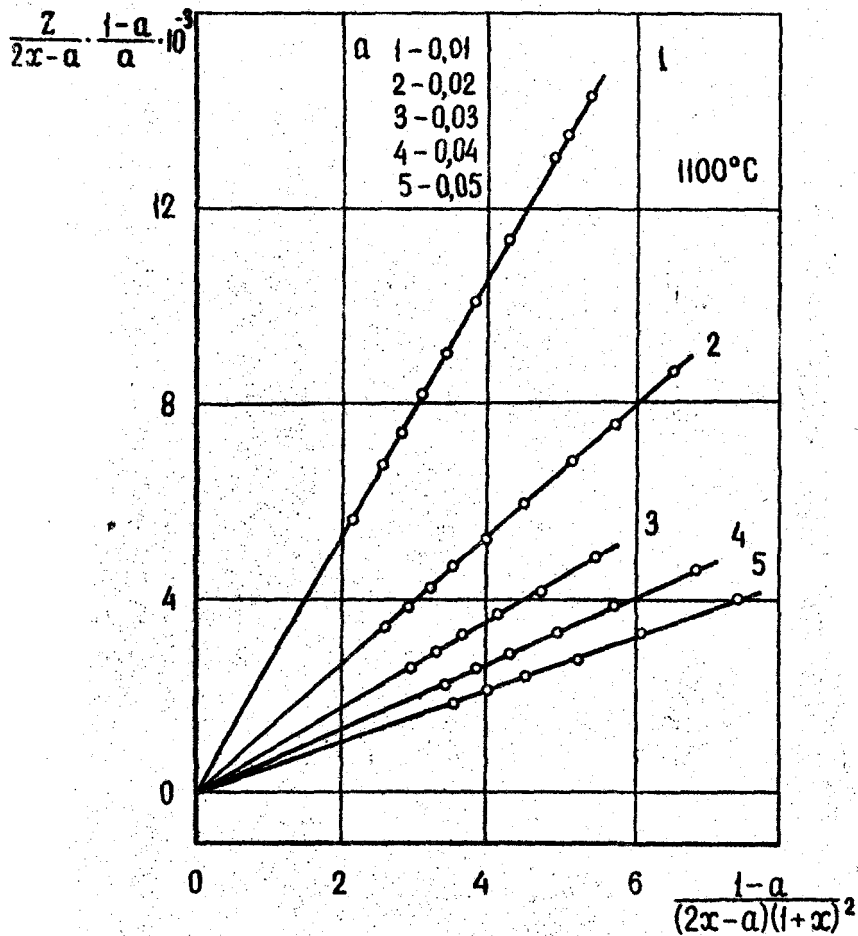


Рис. 5. Проверка применимости уравнения (16).

где $P_{O_2}^*$ - равновесное давление кислорода над смесью магнетита и вустита, при этом $a_{Fe_3O_4} = 1$.
Уравнение (22) получено совместным решением уравнений Гиббса-Дюгема для шпинельной

$$\left(1 - \frac{x}{2}\right) d \ln a_{Fe_3O_4} + \frac{x}{2} d \ln a_{FeCr_2O_4} = 0 \quad (23)$$

и равновесной вакуисной фаз

$$a d \ln a_{Cr} + (1-a) d \ln a_{Fe} + (1+x) d \ln a_O = 0. \quad (24)$$

Активность феррохромита рассчитывали по формуле:

$$a_{FeCr_2O_4} = \frac{x}{2} \int_{FeCr_2O_4} f_{FeCr_2O_4}; \quad \lg f_{FeCr_2O_4} = \int_{f_{Fe_3O_4}^*}^{f_{Fe_3O_4}} \frac{2-x}{x} d \lg f_{Fe_3O_4}, \quad (25)$$

где $f_{Fe_3O_4}^*$ - предельное значение коэффициента активности магнетита при $x \rightarrow 2$, при этом $f_{FeCr_2O_4} = 1$.

Используя найденные активности магнетита и феррохромита (рис.6), рассчитали стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции образования 1 моля шпинельного раствора из элементов и средние в исследованном интервале температур изменения энтропии и энтальпии для данной реакции.

Система железо-титан-кислород

При описании термодинамических свойств титановустита использовалась модель, описанная выше. Принималось, что в присутствии двухвалентного железа титан имеет валентность, равную четырем.

Упругость диссоциации титановустита определяется

выражением:

$$\lg P_{O_2} = \frac{2\mu_{O_2}^{sm} - \mu_{O_2}^0}{2,303RT} + \frac{4(3a-4x)}{1-a} \cdot \frac{Q_{12}}{2,303RT} + \frac{16a(x-a)}{1-a} \cdot \frac{b_1}{2,303RT} - 2 \lg \frac{1+x}{x} + \frac{2(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} \cdot \frac{\Delta E_{II}}{2,303RT} - \frac{1}{(1+x)^2} \left[\frac{2a^2 \Delta E_{12}}{2,303RT} + \frac{4a(1-a) \Delta E_{12}}{2,303RT} \right]. \quad (26)$$

В качестве стандартного выбрано состояние бесконечно разбавленного раствора кислорода в стехиометрической вакуисе железа.

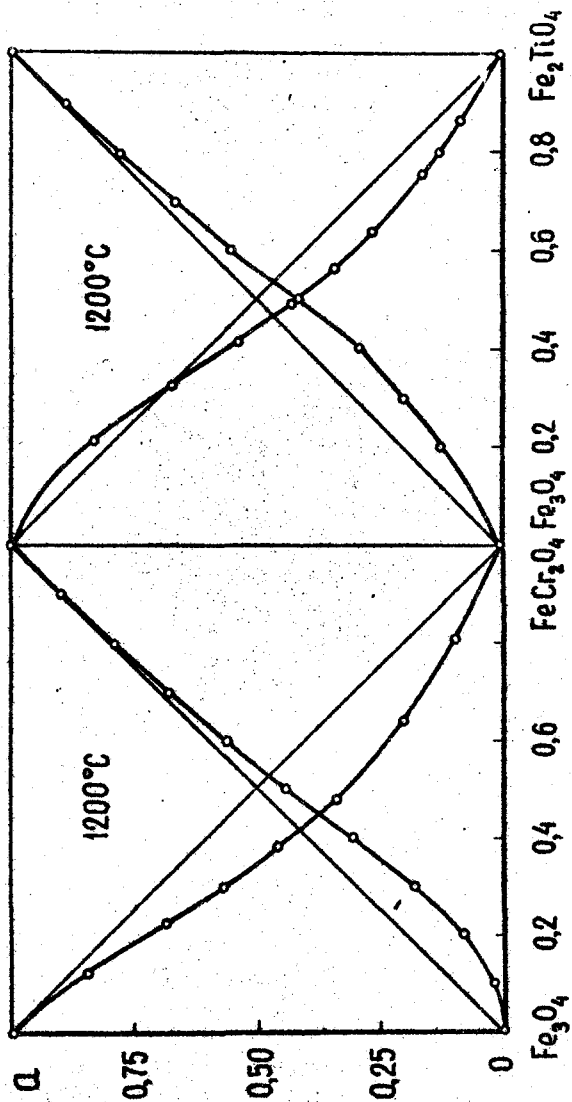


Рис. 6. Активности компонентов шпинельных твердых растворов

Проверка опытных данных, выполненная аналогично вышеописанной, показала, что требования теории выполняются хорошо. По опытным данным были рассчитаны параметры уравнения (26), температурные зависимости которых описываются уравнениями:

$$b_1 = 2,303 R (18,911 T - 34127), \quad (27)$$

$$\Delta E_{22} = 2 \Delta E_{12} = 2,303 R (118,400 T - 218754). \quad (28)$$

На рис. 2 расчетные зависимости упругости диссоциации твердых растворов титана в вестите от состава по уравнению (26) сравниваются с экспериментальными результатами. Как видно, согласие с опытом вполне удовлетворительное.

Опытные данные о составе веститной и шпинельной фаз, находящихся в равновесии при известном парциальном давлении кислорода, позволили рассчитать термодинамические функции твердых растворов магнетита Fe_3O_4 и ортотитаната железа Fe_2TiO_4 . Путем графического интегрирования уравнений Гиббса-Дюгема были рассчитаны активности Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 в шпинельном твердом растворе (рис. 6). Используя найденные значения активностей компонентов, определили стандартное изменение изобарного потенциала и средние в исследованном интервале температур изменения энтальпии и энтропии для реакции образования 1 моля шпинельного раствора из элементов.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения э.д.с. гальванических ячеек с твердым электролитом в интервале температур 800–1200°C определены равновесные давления кислорода над твердыми растворами хрома и титана в вестите. Показано, что добавки хрома и титана уменьшают упругость диссоциации веститных растворов.

2. Установлены границы области гомогенности твердых растворов на основе вестита в системах Fe-Cr-O и Fe-Ti-O при температурах 800–1200°C и определена предельная раст-

воримость хрома и титана в монооксидной фазе при этих температурах.

3. По положению изобар в гетерогенных областях исследуемых систем, а также на основании рентгенофазового анализа определены составы равновесных фаз и положение линий, разделяющих области гетерогенных равновесий. Установлено, что богатые кислородом виститные растворы находятся в равновесии со шпинельными твердыми растворами $Fe_{3-x}Me_xO_4$, а виститные растворы с предельным минимальным содержанием кислорода равновесны металлической фазе, состоящей практически из чистого железа.

4. Введены уравнения для расчета термодинамических функций компонентов виститных растворов и определены основные теоретические параметры. Рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над растворами. Показано, что расчетные зависимости достаточно хорошо описывают полученные экспериментальные данные.

5. По опытным данным рассчитаны активности компонентов шпинельных твердых растворов, находящихся в равновесии с монооксидными фазами, и термодинамические функции образования этих растворов из элементов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Е.Л. Шахин, Г.Г. Михайлов, А.А. Дыкасов. К термодинамике твердых растворов окислов хрома в вистите. - В сб. №147 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1974, с.24-29.
2. Е.Л. Шахин, Г.Г. Михайлов. Исследование фазовых равновесий в системе железо-титан-кислород. - В сб. №163 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1975, с.12-15.
3. Е.Л. Шахин, Г.Г. Михайлов, А.А. Дыкасов, В.И. Шишнов. Виститные растворы в системе железо-хром-кислород. - В сб. №163 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1975, с.21-31.

4. Е.Л.Шахин, Т.В.Лушникова, Г.Г.Михайлов. Исследование физических свойств твердых растворов окислов хрома в вюстите .- В сб.№133 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1974, с.23-29.
5. Г.Г.Михайлов, Т.В.Лушникова, Е.Л.Шахин. Расчет растворимости кислорода в железе, легированном титаном . В сб.№133 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1974, с.3-8.
6. Г.Г.Михайлов, Е.Л.Шахин, Т.В.Лушникова. К методике термодинамического анализа реакций раскисления жидкого железа хромом .- В сб.№133 "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, ЧПИ, 1974, с.17-22.

Шахин Евгений Леонидович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ВЮСТИТА В СИСТЕМАХ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-
КИСЛОРОД И ЖЕЛЕЗО-ТИТАН-КИСЛОРОД

Технический редактор А.В.Миних

ФБ 04336. Подписано к печати 20/X-75 г. Формат бумаги 60x90/16.
Объем I,25 п.л. Отпечатано на ротационной ЧПИ. Тираж 120 экз.
Заказ № 341/1361.