

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ С С С Р

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

МАКСУТОВ ИЛЫГИС АБДРАХМАНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ ВОСТИТНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ

$Fe-Co-O$

Специальность 05.16.02-

"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
1974

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

Научные руководители: доц., канд. техн. наук Г.Г. Михайлов; доц., канд. техн. наук А.А. Лыкасов.

Официальные оппоненты: проф., докт. техн. наук Г.А. Топоричев; доц., канд. техн. наук С.Ю. Гуревич.

Ведущее предприятие - Челябинский научно-исследовательский институт металлургии.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1974 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1974 г., в _____ часов, в аудитории _____ на заседании Совета по присуждению ученых степеней металлургического факультета Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

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

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв (отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения).

Ученый секретарь Совета
доцент, канд. техн. наук

В.Н. Гончар

(В.Н. Гончар)

В настоящее время особую важность приобретают исследования систем, образуемых окислами элементов переменной валентности. Многие из этих окислов имеют широкую область гомогенности. Незначительное изменение их состава может привести к существенному изменению физико-химических свойств, и поэтому игнорирование нестехиометрии может значительно исказить результаты термодинамических расчетов и тем самым снизить ценность полученных данных.

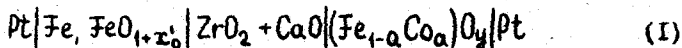
В литературе имеются достаточно надежные данные по термодинамическим свойствам большинства стехиометрических окислов. Однако информация о термодинамических свойствах окислов переменного состава ограничена.

Исследование термодинамических свойств соединений переменного состава, помимо чисто научной значимости, представляет несомненный интерес в различных отраслях прикладной химии и в первую очередь в металлургии. Успешное проведение многих металлургических процессов, например восстановление металлов из сложных окислов или раскисление сложнoleгированных сталей, требует знания термодинамических свойств оксидных растворов, принимающих участие в этих процессах. С этой точки зрения наиболее интересными объектами исследования являются окислы железа, в частности его нестехиометрическая закись - вюстит, и растворы на их основе.

В настоящей работе изложены результаты исследования термодинамических свойств закисных твердых растворов в системе Fe-Co-O.

методика эксперимента

Для исследования термодинамических свойств кобальтзамещенного вюстита был использован метод измерения Э.д.с. гальванических ячеек



с твердым электролитом, обладающим анионно-кислородной проводимостью. Э.д.с. такой ячейки определяется уравнением

$$E = \frac{2,3RT}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \quad (2)$$

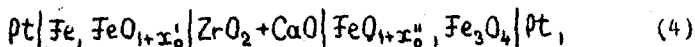
Здесь R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - число Фарадея; $P_{O_2}^{\text{II}}$ и $P_{O_2}^{\text{I}}$ - равновесные давления кислорода над исследуемым электродом и электродом сравнения соответственно.

Таким образом, из экспериментальных значений э.д.с. могут быть определены равновесные давления кислорода над одним электродом ($P_{O_2}^{\text{II}}$), если они известны над другим ($P_{O_2}^{\text{I}}$).

В качестве электрода сравнения была использована смесь металлического железа и его закиси, состав которой отвечает низкокислородной границе воститной области (Fe, FeO_{1+x}). Равновесные давления кислорода над этой смесью рассчитывались по уравнению

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

Электролит представлял собой твердый раствор окиси кальция в двуокиси циркония, содержащий 15 мольных процентов CaO . Электролит приготавливался в форме таблеток, спрессованных из смеси порошков ZrO_2 и CaO , спеканием в вакуумной электрической печи ТВВ-4 при температуре $1800^\circ C$ в течение 3+4 часов. Спеченные таким образом таблетки подвергались окончательному обжигу на воздухе при $1200^\circ C$ в течение 18+20 часов. Отсутствие электронной проводимости определялось путем измерения э.д.с. гальванического элемента



где FeO_{1+x}, Fe_3O_4 - механическая смесь магнетита и равновесного с ним востита.

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

В качестве исходных веществ для приготовления гетерогенных электродов Fe, FeO_{1+x}

и FeO_{1+x}, Fe_3O_4 и исследуемых твердых воститных растворов $(Fe_{1-a}Co_a)O_4$ были использованы карбонильное железо,

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

прокаленная окись железа, закись кобальта и металлический кобальт. Закись кобальта была получена разложением закиси-окиси кобальта в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температуре 1050°C . Металлический кобальт был получен восстановлением Co_3O_4 водородом при 500°C . Гетерогенные электроды и исследуемые вкститные растворы были приготовлены в виде таблеток, которые подвергались спеканию в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при температуре 1050°C . Продолжительность спекания составляла 60 часов.

Было приготовлено и исследовано семь серий образцов с постоянным значением величины $\alpha = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8$, степень окисленности которых изменялась от 1,01 до 1,20, и пять серий с постоянной степенью окисленности ($\gamma = 0,6; 0,8; 0,9; 1,0; 1,3$) и различным содержанием кобальта.

После спекания образцы подвергались химическому (с целью уточнения валового состава - величин α и γ) и высокотемпературному рентгенографическому фазовому анализам.

Измерение э.д.с. элементов (I) проводилось в гальванических ячейках с неразделенным газовым пространством, по конструкции принципиально не отличающихся от описанных в литературе. Все опыты проводились в вакууме (остаточное давление порядка 10^{-5} мм рт.ст.) и в интервале температур $800-1200^{\circ}\text{C}$.

Результаты исследования для температуры 1200°C представлены на рис.1 в виде зависимости упругости диссоциации кобальтзамещенного вкстита от его состава. Из рисунка видно, что изотермы претерпевают два излома. Согласно высокотемпературному рентгенографическому анализу, средняя часть изотерм соответствует гомогенным образцам вкститного типа. В точке, отвечающей излому в высококислородной области, появляется наряду с вкститной фазой равновесная ей шпинель, а в низкокислородной области излом обусловлен появлением в образцах металлической фазы (феррокобальтовый сплав). По координатам изломов определены границы области гомогенности кобальтзамещенного вкстита (рис.2^а).

Из рисунка видно, что с уменьшением температуры область гомогенности заметно сужается, и при температурах ниже 900°C она распадается на две области, одна из которых соответствует гомогенному раствору, обогащенному закисью железа, а другая - закисью

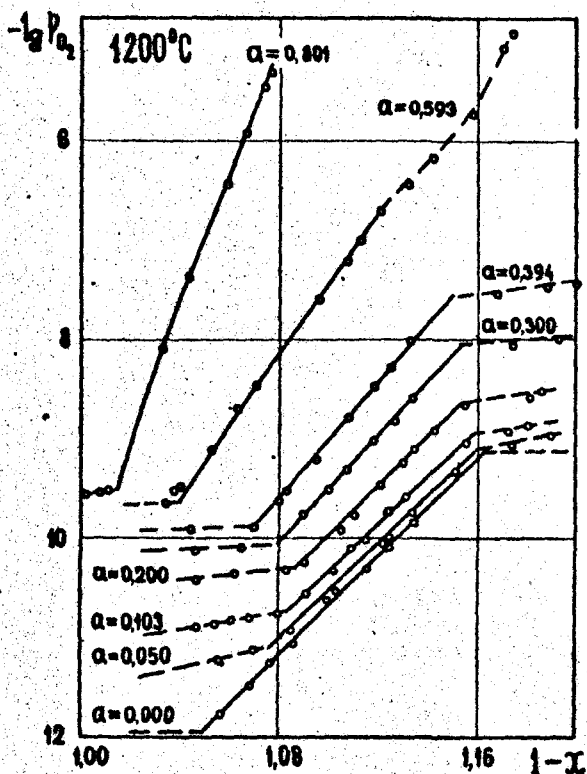


Рис. I. Зависимость равновесного давления кислорода от состава кобальтзамещенного вистита.
Сплошная линия - расчет по уравнению (25)

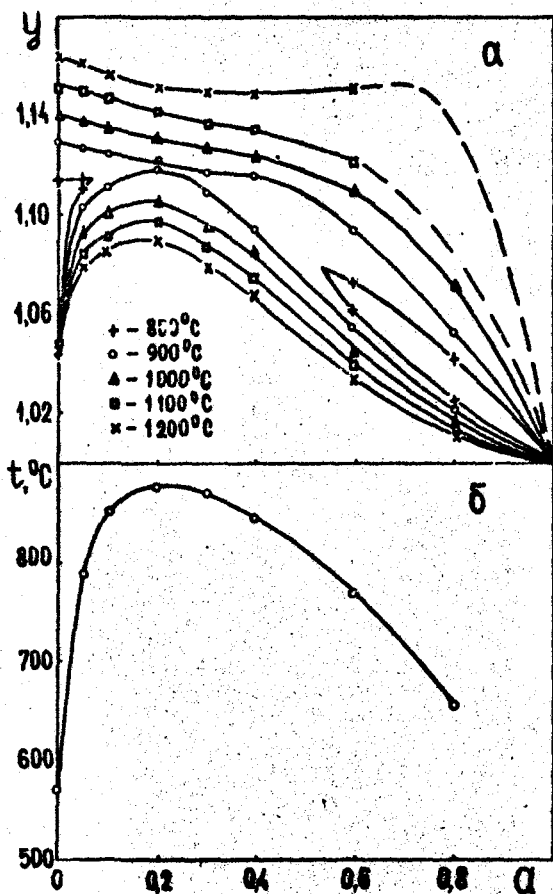


Рис.2. Границы области гомогенности твердых растворов $(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)\text{O}_y$ на диаграмме $\text{Fe}-\text{Co}-\text{O}$ (а) и политерма начала эвтектического распада твердого воститного раствора (б).

кобальта. Линия начала эвтектидного распада виститного раствора приведена на рис.2^б.

На рис.3 для температуры 1200^оС приведены изобары кислорода в гомогенной и гетерогенных областях. Изобары кислорода были определены с использованием зависимостей равновесного давления кислорода над исследуемыми образцами от величины α при заданном значении γ . Из положения изобар следует, что при неизменном парциальном давлении кислорода над твердым раствором $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ степень его окисленности значительно уменьшается с увеличением добавок кобальта, т.е. добавки кобальта существенно повышают упругость диссоциации виститных растворов.

Положение изобар кислорода в гетерогенных областях свидетельствует о том, что богатые кислородом виститные растворы равновесны шпинельной фазе переменного состава $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, а виститные растворы с минимальным предельным содержанием кислорода находятся в равновесии с феррокобальтовым сплавом, состоящим преимущественно из металлического кобальта.

Расчет активностей

По экспериментальным данным были определены активности закиси кобальта и железа в виститных растворах, находящихся в равновесии с металлической фазой или со шпинелью.

Активность закиси кобальта в растворах, равновесных металлическому сплаву, определяется по формуле:

$$a_{\text{CoO}} = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{Co}}, \quad (5)$$

где a_{CoO} - активность закиси кобальта в виститных растворах, равновесных металлической фазе; p_{O_2} и $p_{\text{O}_2}^0$ - упругости диссоциации виститного раствора, находящегося в равновесии с металлической фазой, и чистой CoO соответственно; a_{Co} - активность кобальта в феррокобальтовом сплаве.

Так как при содержании закиси кобальта в растворе более 20 мол.% равновесная металлическая фаза состоит практически из чистого кобальта, то не будет большой ошибки, если при расчете a_{CoO} в таких растворах активность кобальта в уравнении (5) заменить его мольной долей.

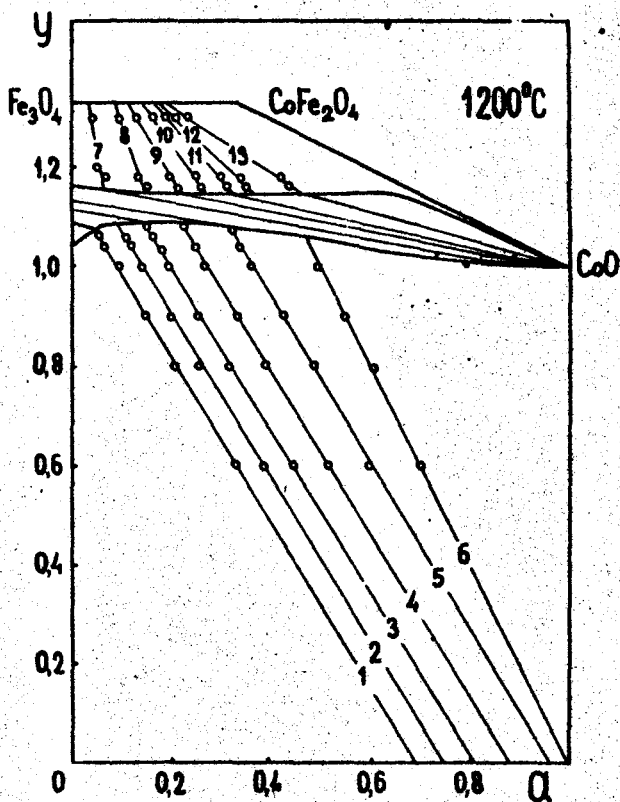


Рис.3. Изобары кислорода, атм :

- 1 - $10^{-11,00}$; 2 - $10^{-10,75}$; 3 - $10^{-10,50}$;
 4 - $10^{-10,25}$; 5 - $10^{-10,00}$; 6 - $10^{-9,75}$;
 7 - $10^{-9,00}$; 8 - $10^{-8,75}$; 9 - $10^{-8,50}$;
 10 - $10^{-8,25}$; 11 - $10^{-8,00}$; 12 - $10^{-7,75}$;
 13 - $10^{-7,25}$

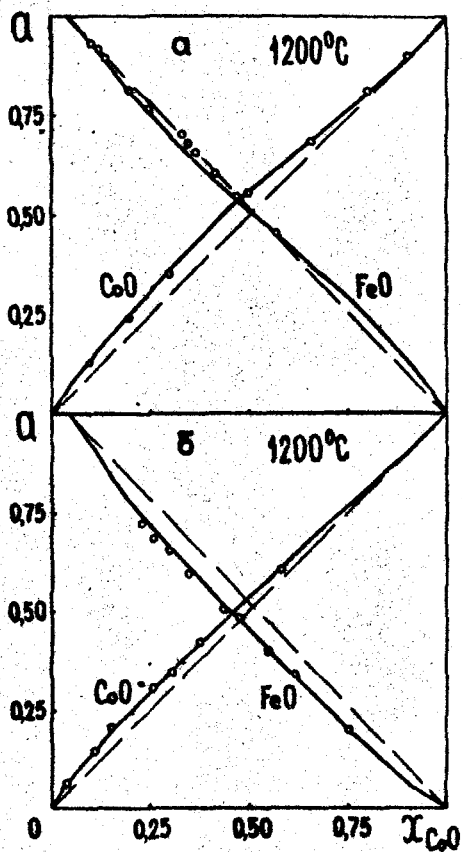


Рис. 4. Активности CoO и FeO в окислительных растворах, находящихся в равновесии с металлическим сплавом (а) или со шпинельной фазой (б)

Мольная доля кобальта в металлическом сплаве определяется по положению изобар кислорода в двухфазной области: кобальт-замещенный вустит + феррокобальтовый сплав (рис.3).

Значения активностей закиси кобальта в вуститных растворах, равновесных металлическому сплаву, при температуре 1200°C приведены на рис.4^a. Пунктирная линия на этом рисунке — значения активностей CoO в идеальном растворе закиси кобальта, закиси железа и окиси железа. Как видно, поведение закиси кобальта в указанных растворах характеризуется положительными отклонениями от закона Рауля.

Активности закиси железа в вуститных растворах, находящихся в равновесии с феррокобальтовым сплавом, рассчитаны путем графического интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема:

$$x_{\text{FeO}} \cdot d \lg a_{\text{FeO}} + x_{\text{O}} \cdot d \lg a_{\text{O}} + x_{\text{CoO}} \cdot d \lg a_{\text{CoO}} = 0, \quad (6)$$

где x_i — мольная доля i -го компонента.

Учитывая, что

$$d \lg a_{\text{O}} = \frac{1}{2} d \lg p_{\text{O}_2},$$

получим

$$\lg a_{\text{FeO}} = -\frac{1}{2} \int \frac{x_{\text{O}}}{x_{\text{FeO}}} \cdot d \lg p_{\text{O}_2} - \int_{x_{\text{CoO}}^* = 0}^{x_{\text{CoO}}} \frac{x_{\text{CoO}}}{x_{\text{FeO}}} \cdot d \lg a_{\text{CoO}}. \quad (7)$$

За стандартное было выбрано состояние вустита, состав которого отвечает низкокислородной границе вуститного поля.

Как показал расчет, поведение закиси железа в вуститных растворах, равновесных металлической фазе, характеризуется небольшими отрицательными отклонениями от идеального поведения в растворах FeO, CoO и O (коэффициент активности FeO увеличивается с ростом ее мольной доли) и почти идеальным поведением в растворах FeO, CoO и Fe₂O₃. Значения активностей FeO в растворах, состоящих из компонентов FeO, CoO и Fe₂O₃, для температуры 1200°C приведены на рис.4^a.

Активности закисей кобальта и железа в вуститных растворах, находящихся в равновесии со шпинелью, были рассчитаны по методу Шумана^{*}). И в этом случае поведение CoO и FeO не является

^{*}) Schuhman R., Acta Metallurg. Soc. AJME, 3, p. 219, 1955.

идеальным ни в растворах FeO , CoO и O , ни в растворах FeO , CoO и Fe_2O_3 . Для температуры 1200°C активности CoO и FeO в закисных растворах FeO , CoO и Fe_2O_3 , равновесных с жидкой фазой, приведены на рис. 4^б.

Следует отметить, что температура практически не влияет на значения активностей закисей железа и кобальта в исследованных растворах.

Обсуждение результатов

При определении свободной энергии кобальтзамещенного вюстита будем исходить из следующих допущений:

- 1) ионы кислорода и ионы металла образуют решетку типа NaCl ;
- 2) ионы двух- и трехвалентного железа в кобальтзамещенном вюстите являются частицами неразличимыми;
- 3) кобальт в твердом закисном растворе присутствует только в двухвалентном состоянии;
- 4) кислородная подрешетка заполнена полностью, а катионная имеет вакансии.

Будем представлять твердый раствор кобальтзамещенного вюстита $(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)\text{O}_y$ состоящим из n_1 молей FeO , n_2 молей Fe_2O_3 и n_3 молей CoO . Вся система при этом будет состоять из катионов железа, катионов кобальта и анионов кислорода.

Ранее в работе Кожеурова^{*}) было получено выражение для энергии трехкомпонентного расплава, содержащего 1 моль катионов,

$$E' = x_1 E_1 + x_2 E_2 + x_3 E_3 + \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} Q_{12} + (x_1 + x_2) \cdot x_3 Q_{13}, \quad (8)$$

где x_1 , x_2 , x_3 - ионные доли двух- и трехвалентного железа и кобальта в расплаве; Q_{12} - энергия смешения FeO и Fe_2O_3 друг с другом.

Величина Q_{13} является функцией состава раствора и представляет собой энергию смешения закиси кобальта со смесью окислов железа данного состава со средним зарядом \bar{z} . Она зависит от соотношения числа ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе, т.е. от доли Fe^{3+}

^{*}) Кожеуров В.А., Труды У конференции по физико-химическим основам производства стали, АН СССР, 232, 1961.

в смеси ионов железа, $x_2' = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$. Эта зависимость может быть представлена рядом

$$Q_{12}^2 = b_0 + b_1(x_2')^2 \quad (9)$$

Удобнее выразить состав раствора величинами a и x в формуле $Fe_{1-a}Co_aO_{1+x}$. Так как решетка дефектна и на каждые два иона Fe^{3+} приходится одна вакансия, то $x_1 = 1-a-2x$; $x_2 = 2x$; $x_3 = a$. Тогда уравнение (8) переписывается следующим образом:

$$E' = (1-a-2x)E_1 + 2xE_2 + aE_3 + \frac{2x(1-a-2x)}{1-a} Q_{12} + a(1-a) \left[b_0 + \left(\frac{2x}{1-a} \right) b_1 \right] \quad (10)$$

Формула (10) получена без учета вакансий. Полное выражение

$E = E' + \Delta E$ получим, найдя дополнительное слагаемое ΔE , обусловленное изменением средней энергии металл-металл взаимодействия при образовании дефектного раствора. Принимая во внимание, что $1+x$ есть общее число мест в катионной подрешетке, получим в расчете на 1 моль катионов (приближение регулярных растворов):

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

Здесь ΔE_{ij} - средняя энергия металл-металл взаимодействия в расчете на 1 г-ат металла.

Энтропия в расчете на 1 моль катионов будет определяться уравнением

$$S = (1-a-2x)S_1 + 2xS_2 + aS_3 + k \ln W \quad (12)$$

где S_1 , S_2 и S_3 - энтропии чистых 1 моля FeO , $\frac{1}{2}$ моля Fe_2O_3 и 1 моля CoO ;

W - число способов, которыми могут быть размещены ионы железа и кобальта среди ионов кислорода,

$$W = \frac{[N_0(1+x)]!}{[N_0(1-a)]! [aN_0]! [xN_0]!} \quad (13)$$

Здесь N_0 - число Авогадро.

С учетом (10), (11), (12) для свободной энергии раствора получим

$$F = E - TS = (1-a-2x)F_1 + 2xF_2 + aF_3 + \frac{2x(1-a-2x)}{1-a} Q_{12} +$$

$$+ a(1-a) \left[\beta_0 + \left(\frac{2x}{1-a} \right)^2 \beta_1 \right] + \frac{(a-1)(a+x)}{1+x} \Delta E_{11} + \frac{a(a-1-x)}{1+x} \Delta E_{22} +$$

$$+ 2 \frac{(1-a)a}{1+x} \Delta E_{12} - RT \left[(1+x) \ln(1+x) - (1-a) \ln(1-a) - a \ln a - x \ln x \right]. \quad (14)$$

Химические потенциалы кислорода, закисей железа и кобальта можно определить следующим образом. Так как для конденсированных систем изобарный потенциал $G \cong F$, то в общем виде свободную энергию такого раствора можно выразить уравнением

$$G \cong F = (1-a) \mu_{FeO} + a \mu_{CoO} + x \mu_O. \quad (15)$$

За независимые переменные выберем a и x . Тогда частные производные этой функции по a и x будут равны

$$\left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_x = \mu_O; \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_x = -\mu_{FeO} + \mu_{CoO}. \quad (17)$$

Решая совместно уравнения (15), (16) и (17), получим

$$\mu_{FeO} = F - a \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_x - x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_a; \quad (18)$$

$$\mu_{CoO} = F + (1-a) \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_x - x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_a. \quad (19)$$

Таким образом, для химических потенциалов кислорода и закисей железа и кобальта получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \mu_O = \mu_O^{cm} - \frac{8x}{1-a} Q_{12} + \frac{8a}{1-a} x \beta_1 + \frac{(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} \Delta E_{11} - \\ - \frac{a^2}{(1+x)^2} \Delta E_{22} - 2 \frac{a(1-a)}{(1+x)^2} \Delta E_{12} - RT \ln \frac{1+x}{x}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \mu_{CoO} = \mu_{CoO}^0 - \frac{(1-a)^2}{(1+x)^2} \Delta E_{11} - \frac{(1+x-a)^2}{(1+x)^2} \Delta E_{22} + \\ + \frac{2(1-a)(1+x-a)}{(1+x)^2} \Delta E_{12} + (1-a)^2 \beta_0 + 4x^2 \beta_1 + RT \ln \frac{a}{1+x}; \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \mu_{FeO} = \mu_{FeO}^0 - \frac{(a+x)^2}{(1+x)^2} \Delta E_{11} - \frac{a^2}{(1+x)^2} \Delta E_{22} + \frac{2a(a+x)}{(1+x)^2} \Delta E_{12} + \\ + RT \ln \frac{1-a}{1+x} + \frac{4x^2}{(1-a)^2} Q_{12} + a^2 \beta_0 - \frac{4x^2 a(2-a)}{(1-a)^2} \beta_1, \end{aligned} \quad (22)$$

где μ_O^{cm} - химический потенциал кислорода в бесконечно разбавленном растворе его в оксиде, равновесном металлическому железу;

μ_{CoO}° и μ_{FeO}° - химические потенциалы чистых стехиометрических CoO и FeO .

Справедливость полученных соотношений проверялась по опытным данным о равновесии кобальтзамещенного вюстита с газовой фазой, содержащей кислород,



Условие равновесия будет иметь вид

$$2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}. \quad (24)$$

Принимая, как обычно, $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln P_{\text{O}_2}$ и подставляя в формулу (24) значение μ_{O} из выражения (20), получим

$$\lg P_{\text{O}_2} = a_0 + \frac{x}{1-a} b - \frac{(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} c - \frac{a^2}{(1+x)^2} \frac{2\Delta E_{22}}{2,3RT} - \frac{a(1-a)}{(1+x)^2} \frac{4\Delta E_{12}}{2,3RT} + \frac{16a}{1-a} x \frac{b_1}{2,3RT} - 2 \lg \frac{1+x}{x}. \quad (25)$$

При постоянном значении величины a уравнение (25) легко преобразуется к виду

$$\frac{1-a}{a} \frac{y}{x} = \frac{16b_1}{2,3RT} + \beta \frac{1}{x(1+x)^2} \cdot \frac{(1-a)}{a}, \quad (26)$$

где $y = \lg P_{\text{O}_2} + 2 \lg \frac{1+x}{x} - a_0 - \frac{x}{1-a} b + \frac{(a+x)(2-a+x)}{(1+x)^2} c$; (27)

$$\beta = -a^2 \frac{2\Delta E_{22}}{2,3RT} - a(1-a) \frac{4\Delta E_{12}}{2,3RT}. \quad (28)$$

Коэффициенты a_0 , b и c в уравнении (27) были определены по опытным данным для чистого вюстита:

$$a_0 = \frac{2\mu_{\text{O}}^{\text{см}} - \mu_{\text{O}_2}}{2,3RT} = 6,987 - 2,499 \cdot 10^4 \frac{1}{T};$$

$$b = -\frac{16Q_{12}}{2,3RT} = -68,890 + 17,035 \cdot 10^4 \frac{1}{T};$$

$$c = -\frac{2\Delta E_{11}}{2,3RT} = -60,594 + 11,943 \cdot 10^4 \frac{1}{T}.$$

Из уравнения (26) следует, что величина $\frac{1-a}{a} \frac{y}{x}$ должна быть линейной функцией $\frac{1}{x(1+x)^2} \cdot \frac{1-a}{a}$. Кроме того, для данной температуры все прямые в указанных координатах должны пересекаться в одной точке при значении $\frac{1}{x(1+x)^2} \cdot \frac{1-a}{a} = 0$.

Результаты проверки показали (рис.5), что требуемые условия выполняются достаточно хорошо. Из графиков были вычислены

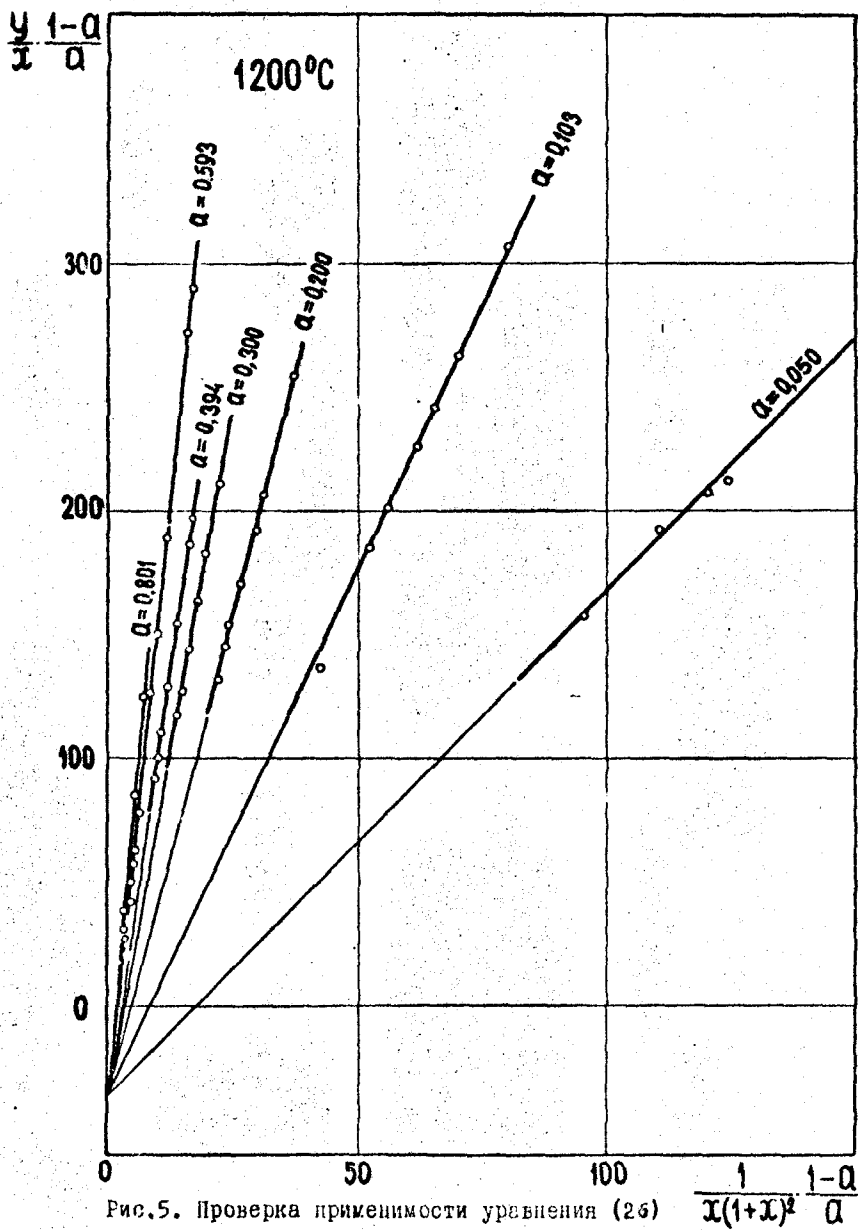


Рис. 5. Проверка применимости уравнения (26)

значения величин β и $\frac{166_i}{2,3RT}$, а далее по уравнению (28) значения $\frac{2\Delta E_{22}}{2,3RT}$ и $\frac{4\Delta E_{12}}{2,3RT}$.

Температурные зависимости параметров хорошо описываются следующими уравнениями:

$$\frac{166_i}{2,3RT} = 79,935 - \frac{165677}{T};$$

$$\frac{2\Delta E_{22}}{2,3RT} = 56,039 - \frac{119345}{T};$$

$$\frac{4\Delta E_{12}}{2,3RT} = 118,575 - \frac{238335}{T}.$$

Рассчитанные по уравнению (25) кривые зависимости равновесного давления кислорода над кобальтзамещенным вуститом от состава при температуре 1200°C приведены на рис. I. Как видно, опытные данные хорошо согласуются с теоретическими зависимостями.

Формулы (21) и (22) позволяют рассчитать активности закисей кобальта и железа в вуститных растворах, находящихся в равновесии с металлической фазой или со шпинелью:

$$\lg a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{2,3RT}, \quad (29)$$

где $i = \text{CoO}, \text{FeO}$.

Рассчитанные по уравнению (29) значения активностей компонентов в вуститных растворах при 1200°C приведены на рис. 4. На этом же рисунке нанесены опытные данные.

Численное значение величины b_0 определялось по опытным данным. Для температуры 1200°C $\frac{b_0}{2,3RT} = 1,012$.

Как видно из рисунка, поведение CoO в вуститных растворах характеризуется положительными отклонениями от идеального. Поведение FeO в вуститных растворах, находящихся в равновесии с металлической фазой, характеризуется знакопеременными отклонениями от закона Рауля и отрицательными отклонениями в растворах, равновесных шпинельной фазе. Следует отметить хорошее согласие опытных данных с теоретическими зависимостями.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения э.д.с. гальванических ячеек с твердым электролитом в интервале температур 800-1200°C определены равновесные давления кислорода над виститными растворами в системе $Fe-Co-O$. Показано, что добавки кобальта значительно повышают упругость диссоциации виститных растворов.

2. Установлены границы области гомогенности твердых растворов вистита и закиси кобальта при температурах 800-1200°C. Определены координаты линии начала эвтектидного распада кобальт-замещенного вистита. Показано, что закиси железа и кобальта неограниченно растворяются лишь при температурах выше 900°C.

3. По положению изобар кислорода в гетерогенных областях, а также на основании рентгенографического анализа определены составы равновесных фаз. Богатые кислородом виститные растворы находятся в равновесии со шпинельной фазой переменного состава

$Co_x Fe_{3-x} O_4$, а виститные растворы с предельным минимальным содержанием кислорода равновесны металлической фазе, состоящей преимущественно из кобальта.

4. По экспериментальным данным определены активности закиси кобальта и железа в виститных растворах. Показано, что эти растворы не являются идеальными. Температура в исследованном интервале практически не влияет на активности компонентов в виститных растворах.

5. Выведены уравнения для расчета термодинамических функций компонентов твердых растворов. На основании этих данных определены основные параметры теории. Рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над растворами и активности компонентов раствора. Расчетные зависимости достаточно хорошо описывают полученные экспериментальные данные.

Материалы диссертации были доложены на Выездной сессии Научного совета по неорганической химии АН СССР (г. Свердловск,

1974г., январь), XXV научно-технической конференции Челябинского политехнического института (1972г.), XXVI научно-технической конференции, посвященной 30-летию Челябинского политехнического института (1973г.) и опубликованы в статьях:

1. И.А.Максутов, Н.В.Кожеурова, А.А.Лыкасов. Исследование границ воститной области в системе $Fe-Co-O$. — В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 118, 1973 г., стр.39.

2. И.А.Максутов, А.А.Лыкасов. Угругость диссоциации воститных растворов в системе $Fe-Co-O$. — В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Труды Челябинского политехнического института, № 133, 1974 г., стр.34.

3. И.А.Максутов, А.А.Лыкасов. Воститные растворы в системе $Fe-Co-O$. — "Известия вузов. Черная металлургия", 1974 г., № 2.