

02.00.04
К295

На правах рукописи

Катков Александр Эдуардович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
ЖЕЛЕЗО – МЕДЬ – КИСЛОРОД

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Челябинск
1999

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

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор БЕРЕЗИН В.М.,
кандидат химических наук
НЕВЬЯНЦЕВ И.С.

Ведущее предприятие – Институт металлургии
Уральского отделения РАН.

Защита состоится 19 мая 1999 г., в 14.00, на заседании специализированного совета Д 053. 13. 03 при Южно-Уральском государственном университете.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан _____ апреля 1999 г.

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



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Медьсодержащие соединения, включая оксиды, представляют исключительный интерес для практики. По этой причине диаграмма состояния системы Fe – Cu – O давно привлекает разных специалистов. Она дает информацию об условиях существования медьсодержащих минералообразующих веществ и искусственных соединений с разнообразными физическими и физико-химическими свойствами.

Оксидные соединения системы Fe – Cu – O образуются в процессе пирометаллургического производства цветных металлов из высокожелезистого сырья. В ряде случаев они осложняют технологию процесса, являются причиной химических потерь извлекаемого металла. Нежелательно, например, образование феррита меди и его растворов, поэтому для металлургии цветных металлов особо интересны исследования условий образования растворов Fe_3O_4 – $CuFe_2O_4$.

В настоящее время накоплено большое количество техногенного сырья с высоким содержанием железа. Использование его для производства стали сдерживается, в основном, наличием в нем меди. Медь в стали обычно вредная примесь. Она ограниченно растворяется в стали и ухудшает ее прочностные свойства при высокотемпературной обработке. Удаление меди в процессе выплавки стали задача сложная и до конца нерешенная. Поэтому для переработки техногенного сырья, а также для включения в передел железных концентратов с высоким содержанием меди необходима предварительная очистка сырья от меди. Использование для этих целей пирометаллургических методов требует детального исследования фазовых соотношений и равновесий, прежде всего, в системе Fe – Cu – O.

Медь используется и как легирующая добавка к стали. Например, она способствует прокаливаемости и упрочнению при старении конструкционных, литых и коррозионностойких сталей. Расширение сортамента таких сплавов связано с более детальным исследованием свойств веществ системы Fe – Cu, включая термодинамические свойства, особенно при температурах горячей обработки сплавов.

Это далеко не полный перечень проблем, свидетельствующий об актуальности исследования диаграммы "состав – температура – давление кислорода" системы Fe – Cu – O в широком интервале температур. В настоящее время даже фазовая диаграмма системы Fe – Cu – O, приводимая в литературе, скорее качественно отражает отдельные равновесия в системе. Равновесия с участием вьюститных растворов до сих пор не исследованы, данные о растворимости меди в вьюстите отсутствуют. Недостаточно исследована взаимная растворимость меди и железа и термодинамические свойства этих растворов. Не выяснены до конца условия равновесия оксидов системы Fe – Cu – O, фазовые превращения в системе при изменениях температуры и содержания кислорода.

Цель и задачи работы – исследование веществ системы Fe – Cu – O для построения диаграммы "состав – температура – P_{O_2} ", характеризующей условия существования металлических, виоститных и шпинельных растворов системы Fe – Cu – O в температурном интервале 1050 – 1300 К.

Для решения этой задачи было необходимо:

- разработать методики исследования термодинамических свойств веществ системы Fe – Cu – O;
- синтезировать вещества, принадлежащие данной системе, и исследовать условия их существования;
- используя методы непосредственной обработки данных и термодинамическую модель соединений переменного состава, рассчитать термодинамические свойства исследуемых веществ.

Научная новизна работы. Экспериментально определены зависимости равновесного давления кислорода от температуры в широком интервале составов системы Fe – Cu – O. Построены изотермические сечения диаграммы состояния этой системы при 1173 и 1273 К. Предложена термодинамическая модель твердых растворов меди в виостите, что позволило установить зависимость, связывающую равновесное давление кислорода, состав виоститного раствора и температуру. Рассчитаны термодинамические характеристики медъзамещенного виостита, а также твердого раствора Fe_3O_4 – $CuFe_2O_4$. Установлена взаимная растворимость железа и меди, определены активности компонентов медно-железного сплава.

Практическая ценность работы. Получены справочные данные по термодинамическим свойствам системы Fe – Cu – O. Разработаны методики синтеза и исследования веществ системы Fe – Cu – O. Разработаны методики исследования веществ системы Fe – Cu с использованием гальванических ячеек с твердым катионпроводящим электролитом.

Работа выполнена по госбюджетной тематике научного направления ЧГТУ 1995–1996 гг. « Термодинамические свойства металлургических систем » и в рамках грантов 1996 и 1997 гг. « Фундаментальные проблемы в области металлургии (Урал) » (конкурсный центр УГТУ–УПИ, г. Екатеринбург).

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 9 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: 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 «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 1998 г., X Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 1998 г., 4-й Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 1998 г.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования диаграммы состояния системы Fe – Cu – O.

Литературный анализ, проведенный в *первой главе*, показал ограниченность и противоречивость сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений системы Fe – Cu – O. Гомогенные твердые растворы на основе монооксида железа не исследованы. Взаимная растворимость железа и меди при построении фазовой диаграммы Fe – Cu – O не учитывается. В этой же главе приводится описание и анализ метода ЭДС.

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

Образцы веществ системы Fe – Cu – O готовили методом твердофазной химической реакции. Валовый состав образцов выражали формулой $Fe_{1-c}Cu_cO_y$, где c – отношение числа молей меди к общему числу молей металла, а y – степень окисленности образца: отношение чисел молей кислорода и металла. Исходными компонентами являлись порошки карбонильного железа (ос. ч.), оксида железа Fe_2O_3 (ч. д. а.), предварительно прокаленного при 973 К, и оксида меди CuO (ос. ч.). Рассчитанные количества исходных веществ смешивали перетиранием в агатовой ступке. Смесь спрессовывали в таблетки, которые замораживали огнеупорным цементом в пробирки из ZrO_2 . Пробирки с таблетками просушивали на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при нагреве до 673 К и спекали в запаянных вакуумированных ампулах из кварца при температуре 1273 К в течение 30 часов. После спекания проводили закалку образцов для сохранения высокотемпературного фазового состава. Для этого ампулы с образцами выдерживали 1 час в атмосфере инертного газа при температуре 1273 К и сбрасывали в воду. Состав образцов контролировали методами химического, рентгеновского анализов и микрорентгеноспектральным анализом на анализаторе РЭМ-100У. Были приготовлены образцы с разным содержанием меди, объединенные в серии с постоянной степенью окисленности $y = 0,05; 0,50; 1,00; 1,03 - 1,14; 1,28; 1,30; 1,31; 1,35; 1,375$.

Сплав меди и железа (Cu – Fe) готовили плавлением смеси медного порошка марки "ос. ч" и железного порошка марки "ч. д. а" при температуре 1873 К в атмосфере аргона. Были приготовлены сплавы с содержанием 0,005; 0,01; 0,02; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 и 0,9 мольных долей меди.

Исследование зависимости между составом образцов, равновесным им давлением кислорода и температурой проводилось методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислородпроводящим электролитом на установке, схема которой представлена на рис. 1. Основная часть установки – квар-

цевый реактор 2 с защитной "рубашкой", которая соединяется с вакуумной системой краном 6. Ячейка размещалась в реакторе с помощью разъемов, укрепленных на молибденовых вводах водоохлаждаемого шлифа 1. Предварительное разрежение создавалось пластинчато-роторным насосом 8 марки ЗНВР - 1д, который соединен с системой краном 9. Высокое разрежение ($\sim 10^4$ мм.рт.ст.) создавалось диффузионным паромасляным насосом 7 марки УВА - 100. Насос соединен с реактором стеклянным трубопроводом с краном 10. Вакуум в системе измеряли с помощью ионизационно-термопарного вакуумметра 12 марки ВИТ - 2, датчиком служила термопарная лампа 11. Для нагрева реактора использовалась трубчатая печь 3. Температуру в печи поддерживали постоянной или изменяли в заданных пределах с помощью блока автоматического регулирования 5. Для точного контроля температуры в ячейке использовались платина-платинородиевая термопара и потенциометр постоянного тока ПП - 63 15. Термостат 14 обеспечивал постоянную температуру холодных концов термопары (323 К). Электродвигущую силу гальванической ячейки измеряли милливольтметром "ACIDIMETR 333" 13.

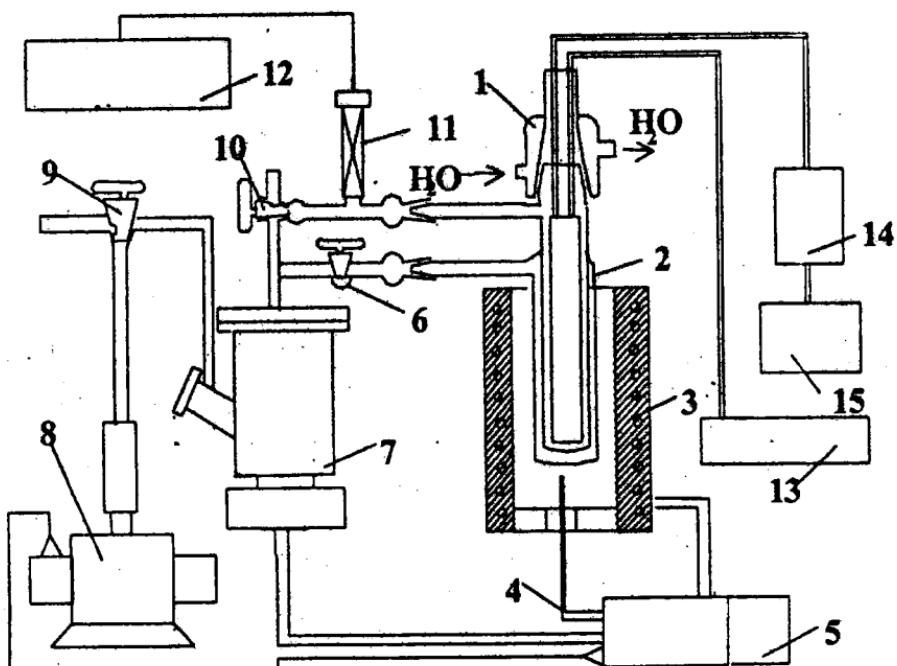


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В опытах использовались гальванические ячейки двух типов. К первому относились ячейки, в которых газовое пространство над электродами было общим, ко второму – ячейки с разделенным газовым пространством (рис. 2). Принципиальная схема ячейки с общим газовым пространством представлена на рис. 2а. Электрод сравнения 1 отделен от исследуемого образца 3 таблеткой из твердого электролита 2. Схемы ячеек с разделенным газовым пространством показаны на рис. 2б и в. В ячейке (б) один из полузлементов представлял собой тигель 1 из твердого электролита, на дно которого помещался порошкообразный образец 4 с введенным в него платиновым токоотводом 5. Свободное пространство над исследуемым образцом заполнялось сначала таблеткой твердого электролита 3, а затем несколькими слоями огнеупорной замазки 2. Электрод сравнения 6 пришлифовывали ко дну тигля. В ячейке типа "в" и образец, и эталонное вещество герметизировали в тиглях из твердого электролита, которые притирались, а затем плотно прижимались друг к другу. Тигли из электролита были изготовлены на Харьковском заводе огнеупорных изделий.

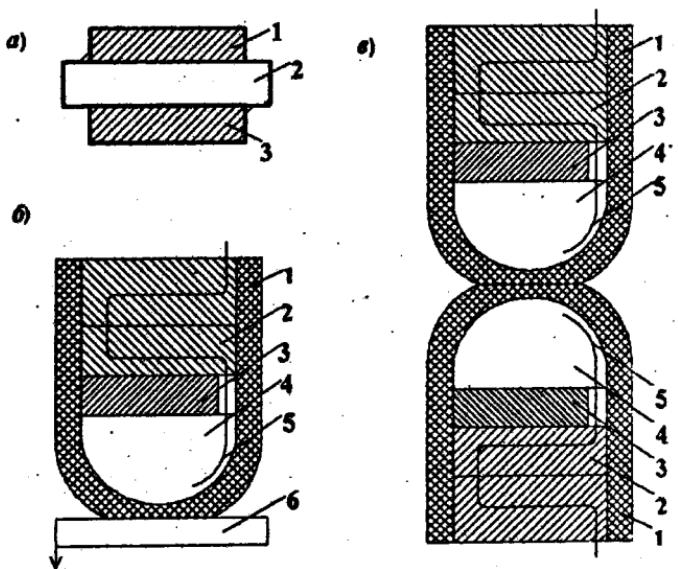


Рис. 2. Схемы элементов с общим (а) и разделенным (б, в) газовым пространством

Конструкция гальванической ячейки для исследования веществ системы Fe – Cu – O схематично показана на рис. 3а. На дне кварцевой пробирки 1 на керамической подложке 2 укреплялась платиновая пластинка с токоотводом 3, который подводился к пластинке через отверстие в дне пробирки. На пла-

стинку последовательно помещались электрод сравнения 4 и полуэлемент 5. Вторая платиновая пластина с токоотводом 6, укрепленная на кварцевой трубке 7, плотно прижималась к токовыводу полуэлемента пружиной 8. Это обеспечивало надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Платина-платинородиевая термопара 9 укреплялась на кварцевой пробирке таким образом, что ее горячий спай находился в месте контакта полуэлемента и электрода сравнения.

Для исследований веществ системы Fe – Cu использовали гальваническую ячейку, конструкция которой приведена на рис. 3б. Исследуемое вещество 9 в виде таблетки размещалось на никромовом токоподводе 10, закрепленном на корундовой подложке 11. На исследуемое вещество помещались таблетки твердого электролита 8 и электрода сравнения 7. К электроду сравнения кварцевой трубкой 5, пружиной 2 и пробкой 1 поджимался второй никромовый токоподвод 6. Ячейка находилась в кварцевом реакторе 4, в котором через патрубки и запорную склянку 3 создавалась инертная атмосфера. Для нагрева ячейки служила печь сопротивления 13. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой 12, горячий спай которой был расположен у электролита. В качестве твердого электролита использовали $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Его готовили методом твердофазной реакции из CuO (ч. д. а.), ZrO_2 (ч. д. а.) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч. д. а.).

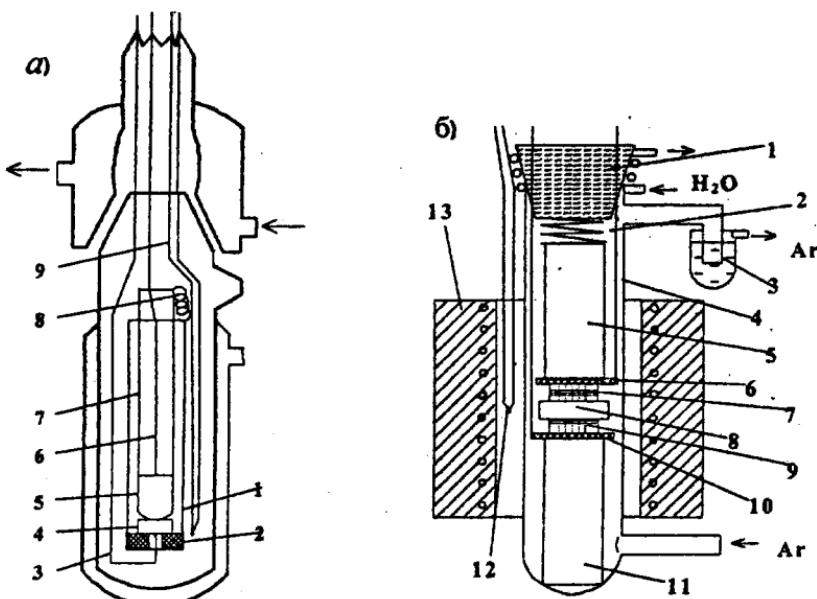


Рис. 3. Схемы гальванических ячеек

В третьей главе изложены результаты проведенных исследований термодинамических свойств веществ системы Fe – Cu – O при температурах 1050 – 1300 К.

Условия существования вюститных растворов. Для определения условий существования растворов на основе вюстита были приготовлены и исследованы образцы следующих составов: $y = 0,05; 0,5; 1,03 - 1,14$ (с шагом 0,01); 1,28; 1,30; 1,31 и $c = 0 - 0,1$. Измеряли ЭДС гальванического элемента с общим газовым пространством



Для иллюстрации на рис. 4 приведены зависимости ЭДС этого элемента от температуры для образцов с $c=0,005$. Они типичны для образцов всех серий с постоянным значением c . С ростом температуры ЭДС элемента (1) увеличивается для всех образцов независимо от их фазового состава. По величине ЭДС из формулы Нернста были рассчитаны равновесные давления кислорода (p_{O_2}):

$$\lg p_{\text{O}_2} = \lg p_{\text{O}_2}^0 + \frac{4FE}{2,303RT}. \quad (2)$$

В этом уравнении $p_{\text{O}_2}^0$ – равновесное давление кислорода над электродом сравнения, в качестве которого использовали равновесную смесь вюстита и железа.

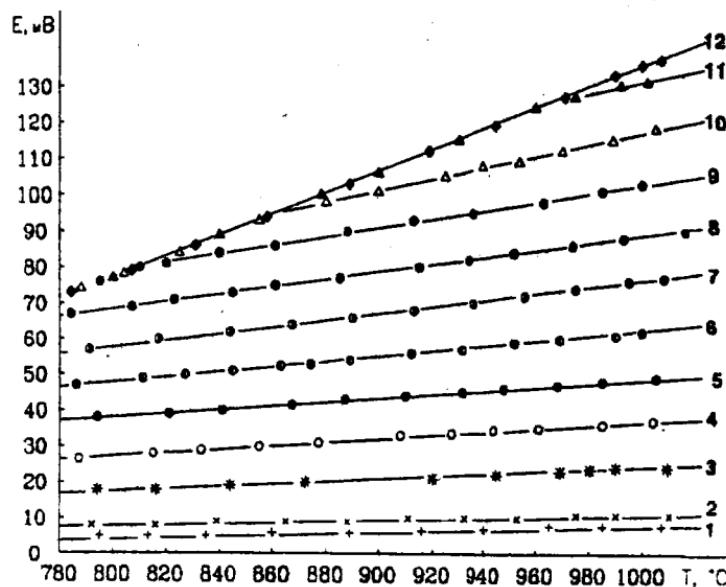


Рис. 4. Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента (1) для образцов с содержанием меди $c=0,005$ и степенью окисленности y : 1–1,04; 2–1,05; 3–1,06; 4–1,07; 5–1,08; 6–1,09; 7–1,10; 8–1,11; 9–1,12; 10–1,13; 11–1,14; 12–1,15

По опытным данным были построены графики зависимостей ЭДС от содержания меди в образцах, что позволило определить границы области гомогенности вюститной фазы. На рис.5а представлены зависимости $E=E(c)$ для образцов с постоянным значением y от 1,05 до 1,13 с шагом 0,02. Зависимости имеют излом (пунктирная линия). Причина излома – появление в образцах второй фазы. При содержаниях меди, меньших значений c , отвечающих точкам излома, образцы серий $y=1,05 - 1,13$ гомогенные. Рентгеновским и микрорентгеноспектральным анализами образцов такого состава, закаленных с 1273 К в воду, была обнаружена только одна фаза. Она имела решетку типа NaCl, которая по своим параметрам соответствовала вюститу (W). При больших содержаниях меди (после появления изломов на зависимостях $E=E(c)$, рис.5а) система становится двухфазной. В образцах кроме W обнаруживается фаза на основе металлической меди "Cu". Появление меди четко фиксируется микрорентгеноспектральным анализом.

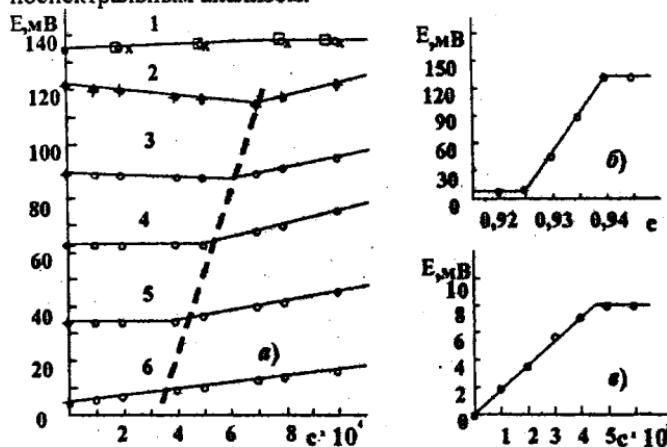


Рис. 5. Зависимости ЭДС элемента (1) при $T = 1273$ К

от содержания меди в образцах:

- а) $y=1 - 1,31$ (\times), $1,30$ (\square), $1,28$ (\bullet); $2 - 1,13$; $3 - 1,11$; $4 - 1,09$; $5 - 1,07$; $6 - 1,05$;
б и в) $y=0,05$

Таким образом, координаты изломов на зависимостях ЭДС элемента (1) от состава образцов определяют границы областей на изотермических сечениях фазовой диаграммы системы Fe – Cu – O, рис. 12. Как видно из рис. 5 и рис. 12, вюстит растворяет небольшое количество меди, причем ее растворимость зависит от степени окисленности вюстита. При температуре 1273 К максимальная растворимость меди соответствует величине $c=0,0077$ при $y=1,14$ (точка а рис.12); а минимальная растворимость при $c=0,002$ и $y=1,047$ (точка б рис.12). С понижением температуры растворимость меди в вюстите уменьшается. При температуре 1173 К точки а и б имеют следующие координаты: $c=0,0056$, $y=1,131$; $c=0,0015$, $y=1,048$ соответственно, а при 1073 К: $c=0,0034$, $y=1,116$ и

$c=0,0005$, $y=1,049$. В юститный раствор состава, соответствующего точке b , находится в равновесии с раствором железа в меди (точка g рис.12) и шпинелью (точка c рис.12), а раствор состава, определяемого точкой a , – в равновесии с металлическим раствором на основе меди (точка f рис.12) и раствором на основе железа (точка d рис.12)

Опытные данные для гомогенных растворов оксида меди в юстите обрабатывали с привлечением модели ионного субрегулярного раствора. Структурными единицами раствора считали простейшие ионы. Полагали, что анионы кислорода образуют бездефектную решетку гранецентрированного куба, в октаэдрических позициях которого располагаются катионы. Катионная подрешетка дефектна (имеет вакансии и электронные дефекты). При расчете конфигурационной энтропии раствора принимали распределение ионов металла и вакансий в катионной подрешетке статистическим. Ионы железа в растворе считали неразличимыми.

Согласно такой модели энергия Гиббса раствора, образованного из FeO , Fe_2O_3 и Cu_2O ,

$$G = (1 - 2x - 2c)G_1 + (2x + c)G_2 + cG_3 + \frac{(1 - 2x - 2c)(2x + c)}{1 - c}Q_{12} + \\ + c(1 - c)b_0 + \frac{c(2x + c)^2}{1 - c}b_2 - \frac{(1 - c)(c + x)}{1 + x}E_{11} + \left(\frac{c^2}{1 + x} - 2c\right)E_{22} + \\ + \frac{2c(1 - c)}{1 + x}E_{12} + RT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c) + x \ln x - (1 + x) \ln(1 + x)]. \quad (3)$$

Здесь G_1 , G_2 и G_3 – энергии чистых 1 моля FeO , 1/2 моля Fe_2O_3 и 1/2 моля Cu_2O ; Q_{12} – энергия смешения оксидов железа, E_{ij} – энергия взаимодействия катионов (индекс "1" относится к катионам железа, индекс "2" – к катиону меди), b_0 и b_2 – параметры, характеризирующие зависимость энергии смешения FeO_y и Cu_2O от заряда ионов железа в растворе, а $x=y=1$.

Применимость формулы (3) для описания термодинамических свойств медьзамещенного юститного раствора была проверена по опытной зависимости равновесного давления кислорода (p_{O_2}) от состава раствора:

$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{2\mu_{\text{O}}^{\text{ct}} - \mu_{\text{O}_2}^0}{2,303RT} + 2 \lg \frac{x}{1 + x} + \frac{2(c + x)(2 - c + x)}{(1 + x)^2} \frac{E_{11}}{2,303RT} - \\ - \frac{2c^2}{(1 + x)^2} \frac{E_{22}}{2,303RT} - \frac{4c(1 - c)}{(1 + x)^2} \frac{E_{12}}{2,303RT} - \frac{8(2x + c)}{1 - c} \frac{Q_{12}}{2,303RT} + \\ + \frac{8c(2x + c)}{1 - c} \frac{b_2}{2,303RT}. \quad (4)$$

За стандартное состояние выбран бесконечно разбавленный раствор кислорода в FeO .

Численные значения энергетических параметров для чистого юстита заимствованы из литературы:

$$\frac{2\mu_O^{\text{ct}} - \mu_{O_2}^0}{2,303RT} = 7,096 - \frac{24800}{T}; \quad \frac{2E_{11}}{2,303RT} = 60,594 - \frac{119430}{T},$$

$$\frac{8Q_{12}}{2,303RT} = 34,445 - \frac{85175}{T}. \quad (5)$$

Остальные энергетические параметры уравнения (4) были определены по нашим экспериментальным данным:

$$\frac{b_2}{2,303RT} = -91012/T - 103,38; \quad \frac{E_{22}}{2,303RT} = -125670/T - 54,18;$$

$$\frac{E_{12}}{2,303RT} = -1942692/T + 219,52 \quad (6)$$

Установлено, что уравнение (4) описывает опытные данные для всех составов вюстита, легированного медью. Это уравнение было использовано при анализе всех фазовых равновесий с участием вюститного раствора.

Равновесие вюститного раствора со шпинелью. Во всех образцах серий $y=1,28; 1,30; 1,31$ (рис.5а) кроме вюститной фазы присутствует шпинель (S), по параметрам кристаллической ячейки близкая к оксиду Fe_3O_4 , находящемуся в равновесии с вюститом. Зависимости $E=E(c)$ для этих серий имеют излом при $c \approx 0,0072+0,0074$, что объясняется изменением фазового состава образцов. При концентрации меди меньше величины, отвечающей точке излома, образцы содержали вюститный раствор и шпинель, а при более высоких значениях c — кроме этих фаз еще и металлическую медь, то есть становились трехфазными. Исследованиями образцов трехфазной системы медь — вюстит — твердый шпинельный раствор установлено, что равновесное давление кислорода в этой системе близко к значениям давления кислорода для магнетита, находящегося в равновесии с вюститом:

$$\lg p_{O_2} \text{ (атм)} = (12,58 - 32000/T) \pm 0,04.$$

Шпинель в этих условиях (точка c на рис. 12) содержит небольшое количество меди. По нашим данным при температуре 1273 К шпинель имеет состав $\text{Fe}_{0,993} \text{Cu}_{0,007} \text{O}_{1,333}$, при 1173К — $\text{Fe}_{0,994} \text{Cu}_{0,006} \text{O}_{1,333}$; при 1073К — $\text{Fe}_{0,995} \text{Cu}_{0,005} \text{O}_{1,333}$.

Условия равновесия вюститного раствора с металлическими фазами определяли по зависимостям $E=E(c)$ для образцов серий с постоянным значением $y = 0,05; 0,5; 1,0; 1,03; 1,05$. Наиболее характерные зависимости $E=E(c)$ представлены на рис.5б и рис.5в для серии $y=0,05$. Они имеют сложный характер, связанный с изменениями фазового состава образцов. Для образцов с высоким содержанием железа (рис.5б) наблюдается переход от состояния двухфазного равновесия вюстита с металлическим раствором на основе железа ("Fe") к трехфазному равновесию $W + "Fe" + "Cu"$. В системах с высокой концентрацией меди (рис.5в) наблюдаются два перехода: от трехфазного равновесия $W + "Fe" + "Cu"$ к двухфазному равновесию $W + "Cu"$ и из области $W +$

"Cu" в область трехфазного равновесия W + "Cu" + S. По нашим данным растворимость меди в железе составляет 4,8 мол. % при 1273 К, 3 мол. % при 1173 К и 1,2 мол. % при 1073 К. Предельное содержание железа в медном сплаве равно 2,5 мол. % при 1273 К. Содержание железа в меди, находящейся в равновесии с вюститным раствором и шпинелью, несколько ниже: 1,9 мол. % при 1273 К; 1,5 мол. % при 1173 К; 0,8 мол. % при 1073 К

Условия существования шпинельных растворов $Fe_3O_4-CuFe_2O_4$. Согласно литературным данным и результатам наших исследований Fe_3O_4 и $CuFe_2O_4$ взаимно растворяются друг в друге. Нами подтверждены литературные сведения о неограниченной растворимости Fe_3O_4 и $CuFe_2O_4$ при температурах выше 1250 К. По нашим данным критическая температура равна 1256 К. При более низких температурах шпинель диспропорционирует с образованием Fe_2O_3 и delaфоссита $FeCuO_2$. В результате образуются два шпинельных раствора: один раствор на основе Fe_3O_4 , другой – на основе $CuFe_2O_4$. Образовавшиеся при "распаде" растворы не находятся в равновесии друг с другом. Равновесными им фазами являются продукты "распада" – Fe_2O_3 и $CuFeO_2$. Составы шпинелей, находящихся в равновесии с Fe_2O_3 и delaфосситом, приведены на диаграмме рис. 6. Согласно диаграмме, при критической температуре 1256 К образуется шпинель, близкая по составу к $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, которую некоторые авторы считают тройным соединением $CuO-FeO-2Fe_2O_3$. Шпинельный раствор на основе Fe_3O_4 сопряжен с вюститным раствором, металлом, delaфосситом и Fe_2O_3 , а растворы на основе $CuFe_2O_4$ – с Fe_2O_3 , delaфосситом и CuO (рис. 12).

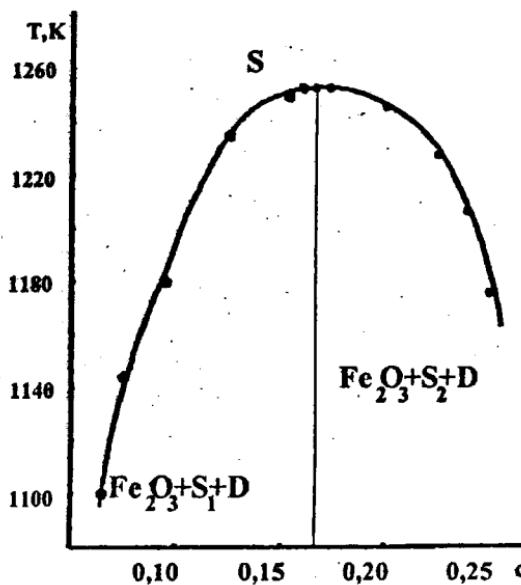
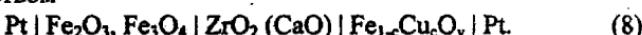


Рис. 6. Кривая "распада" твердого шпинельного раствора

Двухфазное равновесие твердый шпинельный раствор – медь изучалось на основании измерений ЭДС гальванического элемента с разделенным газовым пространством

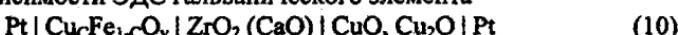


Исследованы образцы следующих составов: $y=1,30, c=0,09 - 0,275$; $y=1,35, 1,4, c=0 - 0,125$. По опытным данным определено положение конод в двухфазной области твердый шпинельный раствор – медь на фазовой диаграмме Fe – Cu – O и установлена зависимость равновесного давления кислорода от состава твердого шпинельного раствора (рис.12 и 13).

Для исследования равновесия твердого шпинельного раствора с медью и delaфосситом измерили ЭДС гальванического элемента (8) с образцами, содержащими указанные фазы. Установлено, что такое равновесие реализуется при давлениях кислорода, определяемых уравнением

$$\lg P_{\text{O}_2} (\text{атм}) = \left(11,03 - \frac{22547}{T} \right) \pm 0,04. \quad (9)$$

С целью изучения равновесия твердого шпинельного раствора с delaфосситом измерены зависимости ЭДС гальванического элемента



от температуры для образцов со степенью окисленности $y=1,30$. Результаты представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7, зависимости ЭДС от температуры имеют излом. При температурах ниже температуры излома ЭДС элемента (10) не зависит от валового состава образца, то есть система имеет одну степень свободы. Согласно правилу фаз Гиббса в этих условиях образцы должны быть трехфазными. Из этого следует, что в системе Cu – Fe – O при $T < 1256\text{K}$ происходит “распад” твердого шпинельного раствора. В результате на фазовой диаграмме системы Fe – Cu – O появляются две трехфазных области: обедненная медь шпинель $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 0,5$) (S_1) + Fe_2O_3 (F) + delaфоссит (D) и обогащенная медь шпинель ($x > 0,5$) (S_2) + Fe_2O_3 (F) + delaфоссит (D). Фазовый состав подтверждается рентгенофазовым анализом. Трехфазные равновесия реализуются при следующих давлениях кислорода (атм):

$$S_1 + F + D: \lg p_{\text{O}_2} = (-29068/T + 18,46) \pm 0,04, \quad (11)$$

$$S_2 + F + D: \lg p_{\text{O}_2} = (18060/T - 19,22) \pm 0,04. \quad (12)$$

С целью изучения равновесия твердого шпинельного раствора с гематитом измерены зависимости ЭДС гальванического элемента (10) от температуры для образцов со степенью окисленности $y=1,35, 1,375$ и $c=0 - 0,125$. Результаты для образцов со степенью окисленности $y=1,35$ представлены на рис. 8. Как видно из рис. 8, зависимости ЭДС от температуры имеют излом. При температурах ниже температуры излома ЭДС элемента (10) не зависит от валового состава образца и совпадает со значениями ЭДС, которые получены при изучении равновесия твердого шпинельного раствора, Fe_2O_3 и delaфоссита. Результаты этих исследований подтвердили вывод о распаде шпинельного рас-

твора и позволили установить, что в равновесии со шпинелем находится Fe_2O_3 и CuFe_2O_4 .

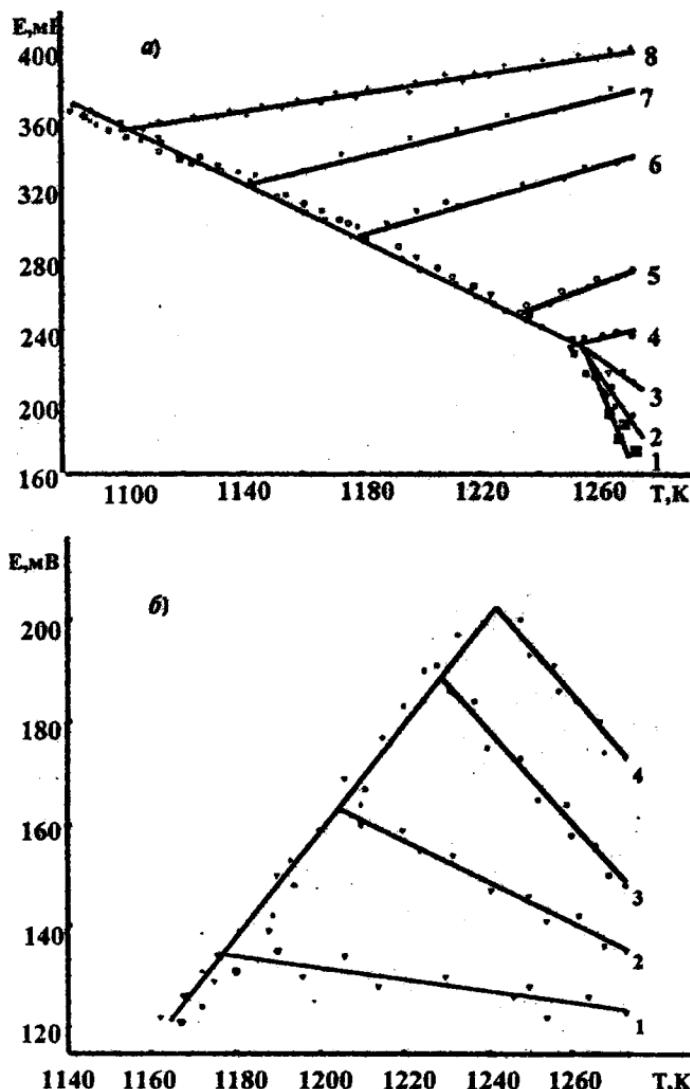


Рис. 7. Зависимости ЭДС от температуры для образцов со степенью окисленности $y=1,30$ и значениями c :

- а) 1 - 0,198; 2 - 0,191; 3 - 0,185; 4 - 0,178; 5 - 0,15; 6 - 0,12; 7 - 0,1; 8 - 0,09
 б) 1 - 0,225; 2 - 0,25; 3 - 0,26; 4 - 0,275

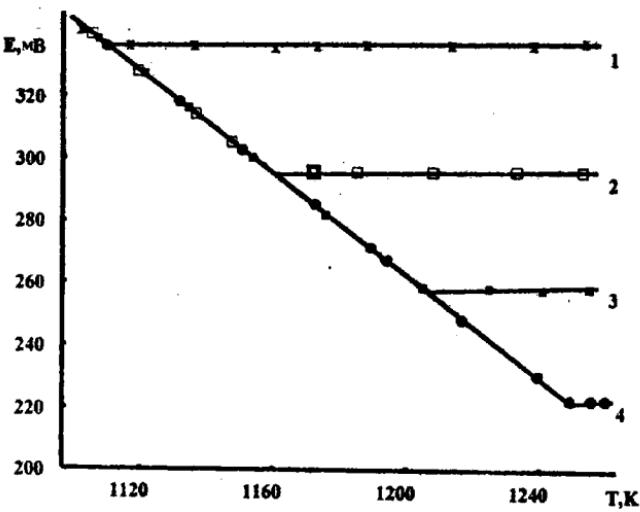


Рис. 8. Зависимость ЭДС от температуры для образцов со степенью окисленности $y=1.375$ и значениями c :
1 – 0,025; 2 – 0,050; 3 – 0,075; 4 – 0,10

Активности компонентов твердого шпинельного раствора $Fe_3O_4 - CuFe_2O_4$ при 1273 К. По полученным данным рассчитаны активности компонентов твердого шпинельного раствора $Fe_3O_4 - CuFe_2O_4$ при 1273 К Результаты представлены на рис.9. Как видно, при $T=1273\text{K}$ в твердом шпинельном растворе $Fe_3O_4 - CuFe_2O_4$, наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Система Fe – Cu. Если пренебречь растворимостью кислорода в растворах железа и меди, то найденные нами составы равновесных с виоститным раствором металлических фаз, приведенные выше, отвечают растворимостям железа в меди и меди в железе. Для уточнения значений растворимости меди в железе в интервале температур 1170 – 1270К были измерены ЭДС гальванической ячейки



с твердым электролитом, имеющим чисто катионную проводимостью (Cu^+). Этalonным веществом (Cu) служила металлическая медь классификации "ос. ч". Температурные зависимости ЭДС гальванического элемента (13) представлены на рис. 10.

Уравнение Нернста для ЭДС элемента (13)

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{Cu}, \quad (14)$$

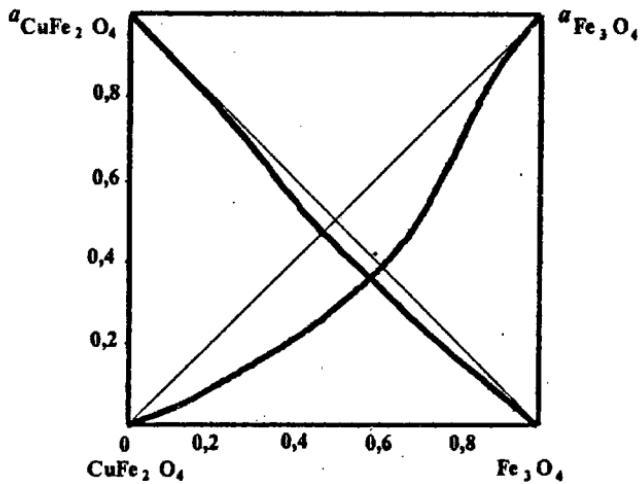


Рис.9 Активности компонентов твердого шпинельного раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$ при 1273 К

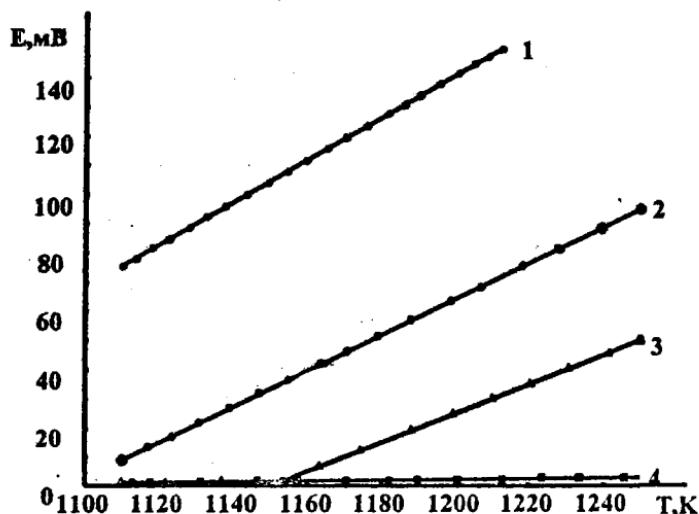


Рис.10. Зависимость ЭДС элемента (11) от температуры для образцов с мольной долей меди 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02;
4 – 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 и 0,9

позволяет определять по значениям ЭДС активность меди в сплаве. В этом уравнении F – число Фарадея, 96487Кл, R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К); T – температура, К; a_{Cu} – активность меди в медно-железном сплаве относительно чистой меди. Используя полученные данные, по уравнению (14) были рассчитаны значения активности меди в медно-железных сплавах при 1273 К. Активности железа определяли используя уравнение Гибса – Дюгема

$$\lg \gamma_{Fe} = - \int_{\lg \gamma_{Cu}}^{\lg \gamma_{Cu}} \frac{x_{Cu}}{x_{Fe}} d \lg \gamma_{Cu}, \quad (15)$$

где x_{Cu} и x_{Fe} – мольные доли меди и железа соответственно, $\gamma_{Fe} = \frac{a_{Fe}}{x_{Fe}}$ – коэффициент активности железа, $\gamma_{Cu} = \frac{a_{Cu}}{x_{Cu}}$ – коэффициент активности меди; γ_{Cu}^* – коэффициент активности меди при $x_{Cu}=0$. За стандартное состояние принято чистое железо: $a_{Fe}=1$, $\gamma_{Fe}=1$ при $x_{Fe}=1$.

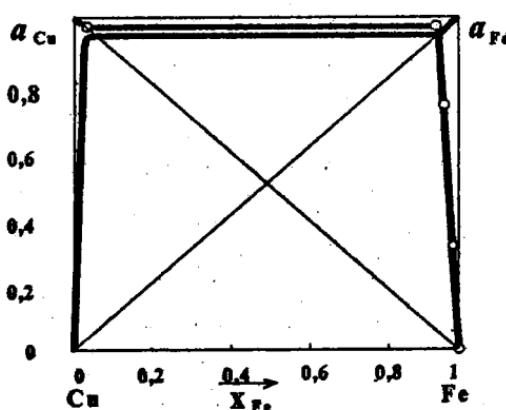


Рис.11. Активности меди (o) и железа при 1273 К

Результаты расчета зависимостей активностей компонентов металлического сплава Fe – Cu от его состава для температуры 1273 К приведены на рис.11. Из этих данных следует, что предельная растворимость железа в меди при 1273 К равна 2,8 мол. %, а меди в железе – 5 мол. %. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований условий равновесия виоститного раствора с металлическими фазами.

Диаграмма состояния системы $Fe - Cu - O$. Результаты исследований системы $Fe - Cu - O$ при температуре 1273 К представлены в виде фазовой диаграммы системы $Fe - Cu - O$ (рис. 12) и диаграммы «состав – давление ки-

слорода» (рис. 13). Пояснения к диаграммам даны в тексте реферата. Аналогичные диаграммы построены для температур 1173 и 1073 К.

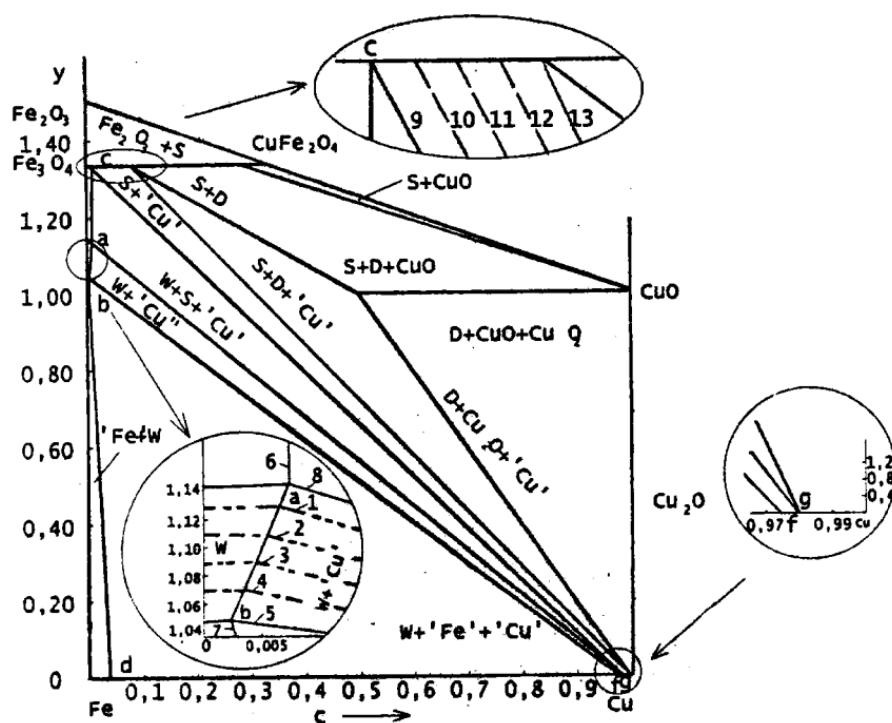


Рис.12. Фазовая диаграмма системы Fe – Cu – О при 1273 К

$$-\lg P_{\text{O}_2} : 1 - 13,03; 2 - 13,49; 3 - 13,95; 4 - 14,42; 5,7 - 14,88;$$

$$6,8,9 - 12,56; 10 - 10,02; 11 - 7,35; 12 - 7,02; 13 - 6,68$$

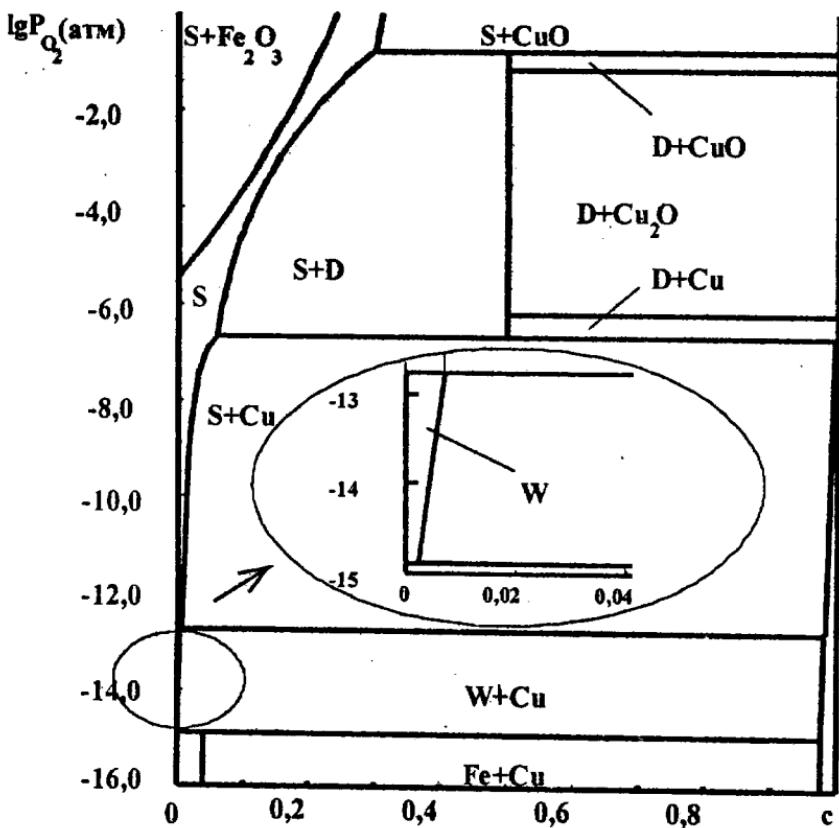


Рис. 13. Диаграмма «состав – давление кислорода» системы Fe – Cu – O при температуре 1273К

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики исследования веществ системы Fe – Cu – O с использованием гальванических ячеек с твердым электролитом.
2. Определены условия существования гомогенного раствора меди в вюстите при температурах 1050 – 1300 К.
3. На основании термодинамической модели медьзамещенного вюстита получена зависимость, связывающая давление кислорода, температуру и состав вюститного раствора.

4. Определена взаимная растворимость железа и меди в температурном интервале 1050 – 1300 К и рассчитаны активности компонентов железо-медных сплавов при 1273К.
5. Определены условия существования твердых шпинельных растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{1.33}$ и установлены составы сопряженных ему фаз при температурах 1050 –1300 К. Определена температура начала диспропорционирования твердого шпинельного раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{1.33}$.
6. Рассчитаны активности Fe_3O_4 и CuFe_2O_4 в твердом шпинельном растворе при 1273К.
7. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы Cu – Fe – O при 1073, 1173 и 1273К.
8. Построены изотермические диаграммы “давление кислорода – состав” системы Cu – Fe – O при температурах 1173 и 1273 К.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Термодинамические свойства оксидных систем Fe – Me – O (Me = Li, Na, Ge, Cu) при температурах 1000 – 1300 К / М.С.Павловская, С.В.Штин, А.Э.Катков, А.А.Лыкасов // Химия твердого тела и новые материалы. – Екатеринбург: Изд. Института химии твердого тела УрО РАН, 1996. – Том 2. – С. 84.
2. Лабораторная установка для измерения ЭДС гальванических элементов / В.В.Дьячук, А.Э.Катков, А.А.Лыкасов и др. // Современный физический практикум: Тезисы докл. IV учебно-методической конференции стран Содружества, г. Челябинск, 13-15 октября 1997 г. – М.: Изд. дом Московского физического общества, 1997. – С. 260.
3. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Активности компонентов медно-никелевых сплавов // Высокотемпературные расплавы. – Челябинск: Изд. ЧГТУ, 1997. – N1. – С. 70 – 72.
4. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Твердые шпинельные растворы Fe_3O_4 – CuFe_2O_4 . // Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тезисы докл. Всероссийской научно-практической конференции 27 – 31 января 1998г. – Екатеринбург: Изд. Уральского государственного экономического университета, 1998. – С.14.
5. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Определение активности меди в медносодержащих сплавах методом ЭДС // Тезисы докладов XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург: Изд. Института высокотемпературной химии. – 1998. – Том 2. – С. 181 – 182.
6. Устройство для исследования оксидов методом ЭДС с твердым электролитом / М.С. Павловская, С.В. Штин, А.Э. Катков, А.А. Лыкасов // Тезисы докладов XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург: Изд. Института высокотемпературной химии, 1998. – Том 2. – С. 183.

7. Батрак И.В., Катков А.Э., Лыкасов А.А. Фазовые равновесия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$ // Строение и свойства металлических и шлаковых систем: Тезисы докл. IX Всероссийской. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1998. – С. 109.
8. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Диаграмма состояния системы Cu – Fe – O // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тезисы докл. X Международной конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1998. – С. 10 – 11.
9. Катков А.Э., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Термодинамическая модель раствора меди в востите // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Тезисы докл. 4-го Российского семинара. – Курган: Изд. Курганского государственного университета, 1998. – С. 16.

Катков Александр Эдуардович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
ЖЕЛЕЗО – МЕДЬ – КИСЛОРОД

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного

Университета

ЛР №020364 от 10.04.97. Подписано в печать 05.04.99. Формат

60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л.1.

Тираж 80 экз. Заказ 87/ 142.

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