

На правах рукописи

Кимяшов Александр Анатольевич

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Fe – Al – O и Fe – Si – O
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1100 – 1300 К

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Челябинск, 2010

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая химия» ГОУ ВПО
«Южно-Уральский государственный университет»

Научный руководитель – профессор, доктор химических наук
Лыкасов Александр Александрович.

Официальные оппоненты: – профессор, доктор химических наук
Тюрин Александр Георгиевич,
доцент, кандидат физ.-мат. наук
Окишев Константин Юрьевич.

Ведущая организация - Научно-исследовательский институт
металлургии (НИИМ), г. Челябинск

Защита состоится 16 января 2011 г., в 14⁰⁰, на заседании диссертационно-
го совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете
в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Ваш отзыв в 1 экз., заверенный печатью, просим направлять по адресу:

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет.

e-mail: kimyashov@mail.ru

тел., факс: (351) 265-62-05

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «14» января 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

А.В. Роцин

Общая характеристика работы и ее актуальность

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.

Соединения, содержащие кремний и алюминий, широко распространены в природе. Они составляют основу разных минералов и образуются в различных технологических процессах. Условия образования многих из этих веществ в природных и технологических процессах до сих пор недостаточно изучены. Например, даже в системе Fe – Al – O условия фазовых равновесий с участием железо-алюминиевой шпинели в интервале температур 1100 – 1300 К практически не исследованы, а сведения о диаграмме состояния системы Fe – Si – O при температурах существования твердых фаз крайне противоречивы.

Вещества систем Fe – Al – O и Fe – Si – O представляют определенный интерес для различных отраслей производства. Железо-алюминиевая шпинель относится к классу материалов, которые используются в электротехнике благодаря сочетанию электропроводности магнетита и огнеупорности герцинита. Изучение системы Fe – Si – O является важным для понимания свойств горных пород. Вещества этих систем являются компонентами металлургических шлаков и неметаллических включений сталей. Они используются как адсорбенты, катализаторы, при производстве специальных материалов. В металлургии цветных металлов соединения этих систем составляют основу промышленных отходов, и знание свойств этих веществ необходимо для разработки способов их утилизации.

Цель работы состоит в исследовании условий фазовых превращений в системах Fe – Al – O и Fe – Si – O в интервале температур 1100 – 1300 К и построении изотермических сечений диаграмм состояния систем Fe – Al – O и Fe – Si – O.

Научная новизна. Впервые исследованы условия равновесия магнетито-герцинитного раствора с вюститом, магнетито-фаялитного раствора с вюститом и с кремнеземом, а также кремнеземо-гематитного раствора с магнетитом в интервале температур 1100 – 1300 К. Определены зависимости равновесного давления кислорода от температуры и состава исследованных систем. Впервые установлено, что магнетит ограниченно растворяется в фаялите, а кремнезем в гематите. Рассчитаны активности компонентов твердых растворов магнетита и герцинита, а также магнетита в фаялите. Экстраполяцией свойств шпинельного раствора $Fe_3O_4 - FeAl_2O_4$ показано, что этот раствор в условиях равновесия с вюститом при температурах ниже 1084 К распадается на две фазы: раствор на основе магнетита и раствор на основе герцинита. Определены составы сопряженных фаз и равновесное им давление кислорода. Впервые получены термодинамические данные для равновесия магнетит – раствор кремнезема в гематите – кремнезем, уточнены данные для равновесий: железо – фаялит – кремнезем; магнетит – раствор магнетита в фаялите – кремнезем.

Впервые построены изотермические сечения диаграмм состояния системы Fe – Al – O при температурах 1273 и 973 К и системы Fe – Si – O при 1073, 1173 и 1273 К.

Практическое значение. Полученные результаты носят фундаментальный характер и могут быть использованы в качестве справочного материала при анализе процессов с участием исследованных веществ.

На защиту выносятся следующие положения:

результаты исследований условий фазовых равновесий в системах Fe – Al – O и Fe – Si – O;

изотермические сечения диаграмм $\lg P_{O_2}$ – состав – температура систем Fe – Al – O при 1273 и 973 К и Fe – Si – O при 1273, 1173 и 1073 К;

термодинамические характеристики компонентов твердых растворов изученных систем.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях, из них 3 – в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях.

1. Пятая научно-практическая конференция «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование», Санкт-Петербург, 2008.

2. Двенадцатая Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2008.

3. Семнадцатая международная конференция по термодинамике, Казань, 2009.

4. Девятый Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2008.

5. Четырнадцатая международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2010.

6. Десятый Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2010.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 48 наименований и приложения. Работа содержит 139 страниц, в том числе 85 рисунков и 4 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследования фазовых равновесий в системах Fe – Al – O и Fe – Si – O.

В первой главе приведен литературный обзор по системам Fe – Al – O и Fe – Si – O, показавший ограниченность и неполноту сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений этих систем. В основном исследованы равновесия магнетита с герцинитом и корундом при температурах выше 1553 К. Термодинамические свойства шпинельных растворов при температурах 1073 – 1373 К не исследованы. В системе Fe – Si – O в основном изучались трехфазные равновесия. Не обнаружено данных о растворимости

магнетита в фаялите и кремнезема в гематите. Сведения о структуре фазовой диаграммы системы Fe – Si – O противоречивы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методик эксперимента, синтеза образцов и их анализа.

Для исследования фазовых равновесий в системах Fe – Al – O и Fe – Si – O использовали метод измерения ЭДС концентрационного по кислороду гальванического элемента с твердым кислородопроводящим электролитом. Измерения проводили в вакууме при температурах 1100 – 1300 К.

Для исследования образцов, составы которых отвечают низкокислородным областям фазовых диаграмм, использовалась гальваническая ячейка с неразделенным газовым пространством над электродами, а высококислородным – с разделенным газовым пространством. Ячейка с разделенным пространством имеет герметизированное пространство для исследуемого вещества, что исключает изменение его состава во время опыта.

Гальваническая ячейка схематично изображена на рис. 1. На дно кварцевой пробирки 5 на керамическую подложку 11 помещали платиновую пластину с токоотводом 13, который подводился к пластине через отверстие в дне пробирки. На платиновой пластине размещали электрод сравнения 12 в виде таблетки и полуэлемент 10. Верхнюю платиновую пластину с токоотводом 9, укрепленную на подвижной кварцевой трубке 4, плотно прижимали к токоотводу полуэлемента с помощью пружины 3. Это обеспечивало одновременно надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Гальваническую ячейку помещали в реакционный сосуд из кварца 7 с верхним водоохлаждаемым шлифом 2, в который впаяны токоотводы 1. Температуру в реакторе измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне исследуемого образца.

Конструкция полуэлемента с исследуемым образцом показана на рис. 2. Полуэлемент представляет собой тигель из твердого электролита 2. Тигель наполовину заполняли порошком исследуемого образца 5, в который погружали до дна тигля платиновый токоотвод 1. Над исследуемым образцом помещали таблетку из твердого электролита 4 (для исключения взаимодействия цемента с исследуемым веществом), а остальную часть тигля герметизировали несколькими слоями огнеупорного цемента 3, перегибая платиновый токоотвод между слоями цемента. После нанесения каждого слоя изделие просушивали сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до ~600 К. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка диоксида циркония (ZrO_2) и жидкого стекла.

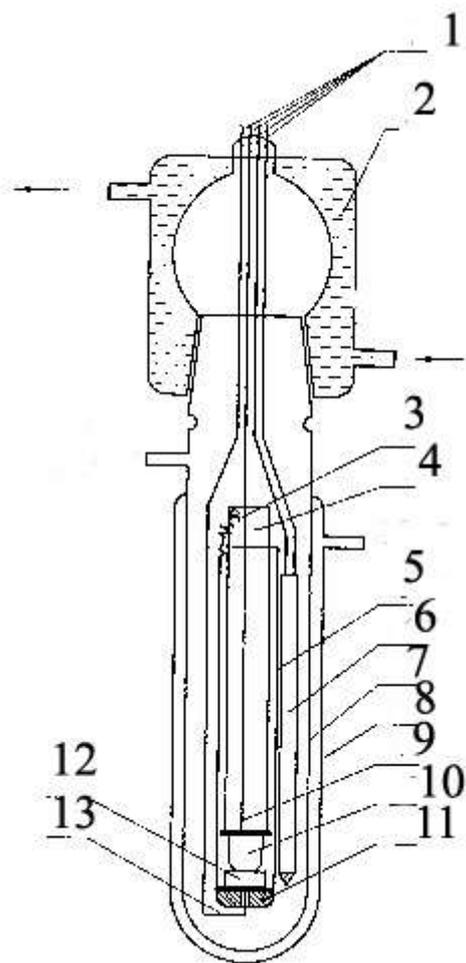


Рис. 1. Схема гальванической ячейки

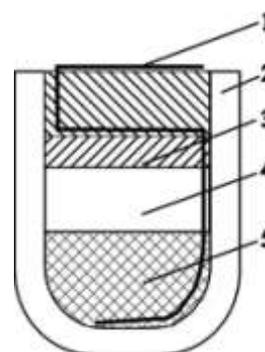


Рис. 2. Схема полуэлемента

Образцы для исследования были синтезированы методом твердофазной реакции. Химическая формула, описывающая валовый состав любой композиции, – $Fe_{1-c}Э_cO_y$ ($Э = Al$ или Si), где c – отношение числа молей элемента к общему числу молей элемента и железа, y – степень окисленности – отношение числа молей кислорода к общему числу молей элемента и железа.

Образцы синтезировали из смеси порошков карбонильного железа марки «Ос.ч.», оксида железа Fe_2O_3 марки «Ос.ч.», оксида алюминия Al_2O_3 «Ос.ч.» или диоксида кремния SiO_2 «Ос.ч.». Компоненты шихты взвешивали в рассчитанных количествах и тщательно перемешивали для получения однородной смеси. Из полученной смеси прессовали таблетки диаметром 6 мм и толщиной 3 – 4 мм под давлением 0,4 ГПа.

Таблетки загружали в трубку из стабилизированного диоксида циркония и прогревали в вакууме при температуре ~ 700 К для удаления влаги. Контейнер с образцами запаивали в ампулу из кварца и выдерживали в течение 45 часов при температуре 1323 К в вакууме.

Для определения фазового состава использовали рентгенографический и микрорентгеноспектральный (электронно-зондовый) методы анализа.

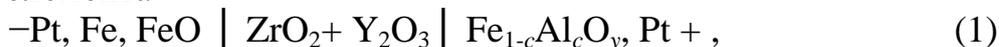
В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системах $Fe - Al - O$ и $Fe - Si - O$.

Система Fe – Al – O

Равновесие магнетито-герцинитного раствора с вюститом

В работе исследованы образцы $\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_c\text{O}_y$ с содержанием алюминия $c=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,56; 0,6$ и степенью окисленности $y=1,33$ и $1,3$. Состав образцов со степенью окисленности $y=1,33$ отвечает квазибинарному сечению $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$.

Измеряли ЭДС элемента



где Fe, FeO – равновесная смесь железа и вюстита (электрод сравнения); $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ – твердый электролит; $\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_c\text{O}_y$ – исследуемое вещество.

Изотермические зависимости ЭДС элемента (1) от состава системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ при температурах 1123, 1173, 1223, 1273 К представлены на рис. 3. Здесь же сплошными линиями построены зависимости, рассчитанные по уравнению (8).

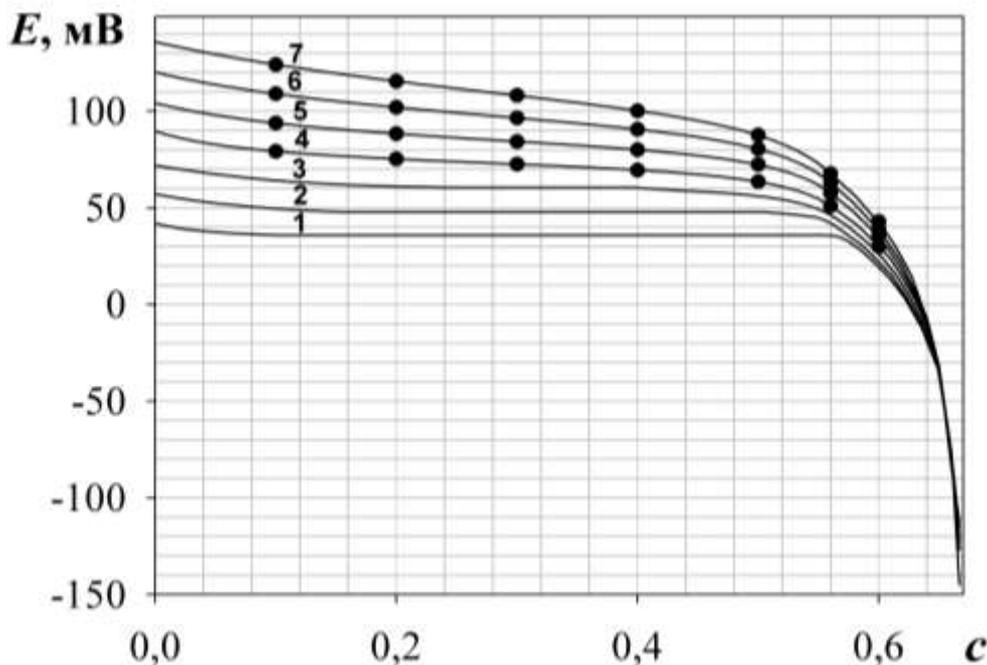


Рис. 3. Зависимость ЭДС элемента (1) от состава при $y=1,33$:
1 – 973; 2 – 1023; 3 – 1073; 4 – 1123; 5 – 1173; 6 – 1223; 7 – 1273 К

Как видно из рис. 3, функция $E=f(c)$ имеет сложный характер. При всех температурах выше 1123 К ЭДС элемента (1) монотонно изменяется с составом образцов. Согласно правилу фаз Гиббса система в этих условиях имеет степень свободы, и представляет собой неограниченный твердый раствор магнетита и герцинита.

Изотермы при температурах 973 – 1073 К получены экстраполяцией опытных данных. Изломы на этих изотермах обусловлены фазовыми превращениями в системе. При этих температурах ЭДС элемента (1) остается постоянной в широком интервале содержания алюминия в системе. Это свидетельствует о том, что в этих условиях магнетит и герцинит ограничено растворяются друг в дру-

ге. Используя зависимость ЭДС элемента (1) от состава шпинельной фазы (рис. 4), рассчитали активности магнетита в шпинельном растворе по формуле:

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{2F}{2,303 \cdot 10^3 \cdot RT} \int_{E^0}^E (4 - 3y) dE. \quad (2)$$

Здесь E^0 – равновесное значение ЭДС элемента (1) для смеси вюстита и магнетита, мВ. Активность герцинита определяли по следующей формуле:

$$\lg a_{\text{FeAl}_2\text{O}_4} = \frac{F}{2,303 \cdot 10^3 RT} \int_{E^0}^E \frac{(3c - 2)(4 - 3y)}{3c} dE, \quad (3)$$

где E^0 – равновесное значение ЭДС элемента (1) для смеси герцинита, корунда и железа, мВ.

При выводе формул (2) и (3) допускали, что шпинельный раствор находится в равновесии с чистым вюститом (FeO_y). Зависимость степени окисленности вюстита (y) от температуры и ЭДС выражается формулой:

$$y = 1,049 + (2,10 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-5} - (1,12 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-8}) \cdot T) \cdot E. \quad (4)$$

Зависимости активностей компонентов, рассчитанных по формулам (2) и (3), от состава раствора для различных температур приведены на рис. 4 точками.

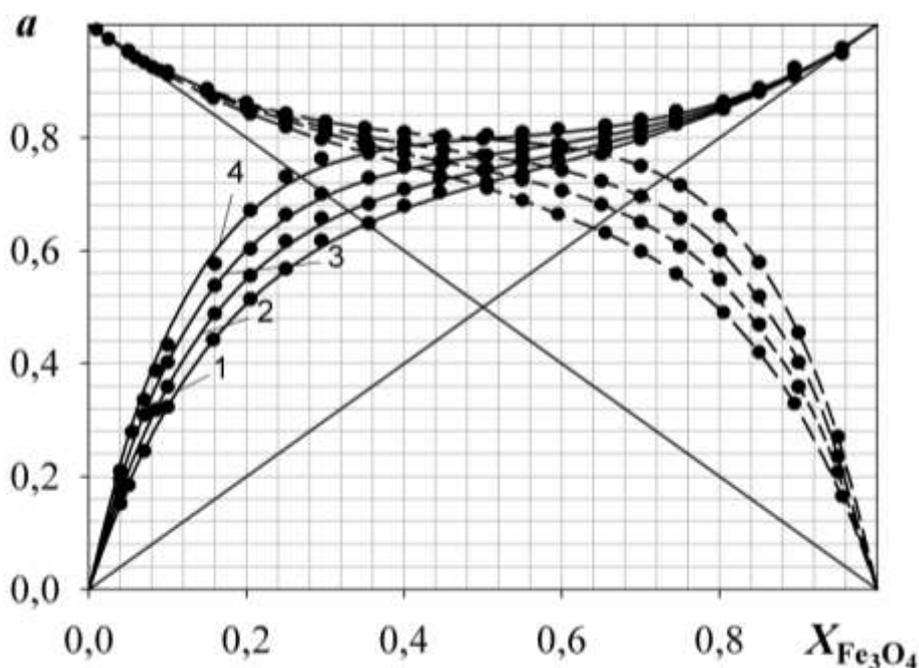


Рис. 4. Зависимости активностей магнетита и герцинита от мольной доли магнетита в шпинельном растворе:
1 – 1273, 2 – 1223, 3 – 1173, 4 – 1123 К

Зависимость $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = f(X_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$ была описана с позиции теории регулярных растворов:

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \exp \left(\frac{X_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}^2 \cdot Q}{RT} \right), \quad (5)$$

где

$$\frac{Q}{RT} = -1,704 + \frac{4014}{T}. \quad (6)$$

Активности магнетита, рассчитанные по формуле (5), приведены на рис. 4 и 5 сплошными линиями.

Активности герцинита были рассчитаны по формуле, аналогичной уравнению (5)

$$a_{\text{FeAl}_2\text{O}_4} = X_{\text{FeAl}_2\text{O}_4} \cdot \exp\left\{\frac{X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \cdot Q}{RT}\right\}. \quad (7)$$

Результаты расчета по этой формуле приведены на рис. 4 и 5 пунктирными линиями.

Как видно, модель регулярных растворов хорошо описывает экспериментальные данные и может быть использована для описания термодинамических характеристик шпинельного раствора системы Fe – Al – O.

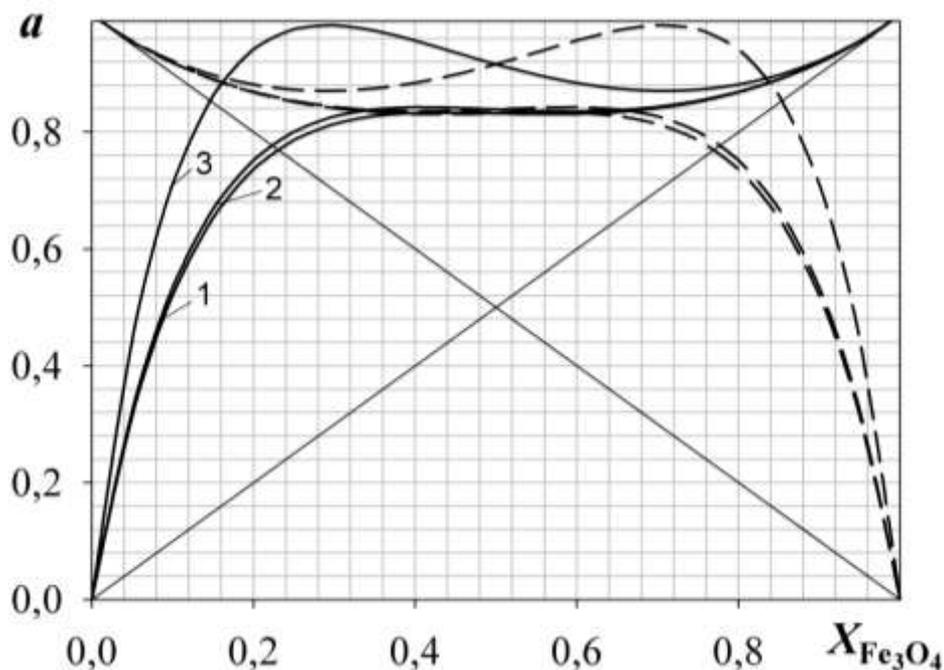


Рис. 5. Зависимость активностей магнетита и герцинита от мольной доли магнетита в шпинельном растворе:
1 – 1073, 2 – 1023, 3 – 973 К

Из приведенных концентрационных зависимостей активностей компонентов шпинельного раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ следует, что свойства компонентов раствора существенно отличаются от идеальных. В системе наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Рауля, что свидетельствует о тенденции раствора к распаду. Из характера зависимостей $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = f(X_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$ при температурах ниже 1073 К следует, что в этих условиях магнетит и герцинит ограниченно растворяются друг в друге.

О распаде раствора также свидетельствуют зависимости ЭДС элемента (1) от состава системы для температур 1073, 1023, 973 К, рис. 3. Они были рассчитаны по формуле:

$$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot \exp\left(\frac{X_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}^2 \cdot Q}{RT}\right) = 10^{\frac{2F}{2,303 \cdot 10^3 \cdot RT} \int_{E^0}^E (4-3y)dE} \quad (8)$$

Используя параметры теории регулярных растворов, рассчитали условия распада шпинельного раствора. Координаты купола распада шпинельного раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ приведены на рис. 6. Они хорошо согласуются с данными работы Турнока, полученными непосредственными измерениями составов шпинельных фаз в условиях равновесия их с корундом. Цифрами на рис. 6 указаны значения логарифма давления кислорода (атм) в гетерогенной системе. Критическая температура распада шпинельного раствора по данным настоящего исследования равна 1084 К, а по данным Турнока – 1143 К.

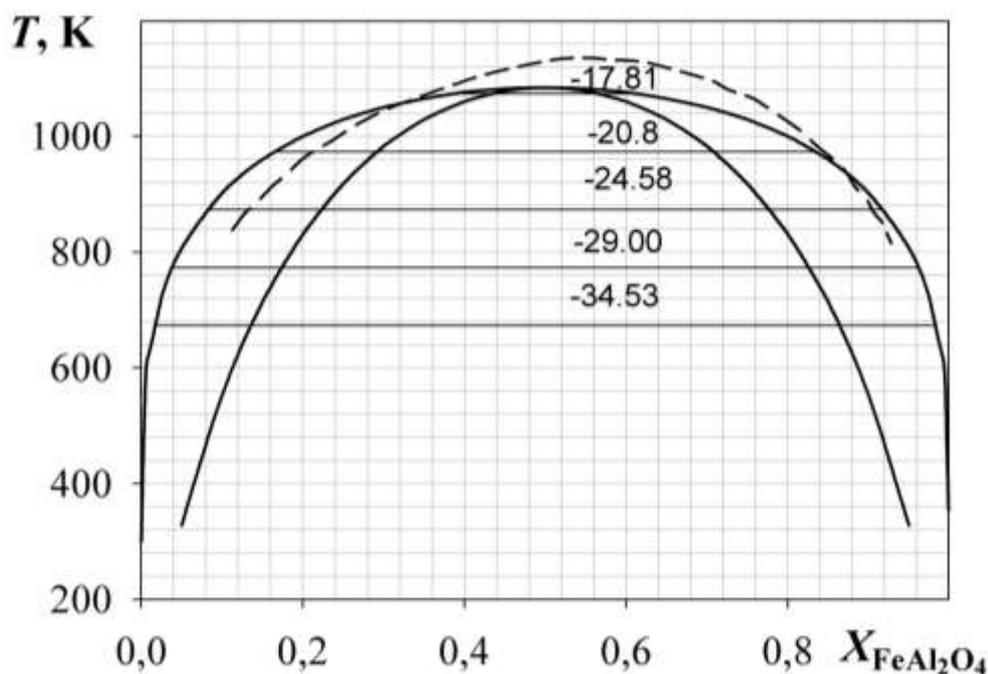


Рис. 6. Купол расслоения шпинельного раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ --- — данные Турнока (Journal of Petrology, 1962. — V.3. — P.533–65)

На основании результатов настоящей работы и литературных данных об условиях равновесия железа, герцинита и корунда были построены изотермические сечения диаграммы системы Fe – Al – O в исследуемом интервале температур и составов.

На рис. 7 изображено сечение при температуре 1273 К. Структура диаграммы сохраняется при любой другой температуре.

Экстраполяция результатов экспериментальных исследований позволяет прогнозировать сечения диаграммы при более низких температурах. Для примера на рис. 8 приведено изотермическое сечение при температуре 973 К, ниже температуры распада шпинельного раствора.

На диаграммах символом W обозначен вюстит, S – непрерывный раствор магнетита и герцинита, S₁ – раствор на основе магнетита, S₂ – раствор на основе герцинита.

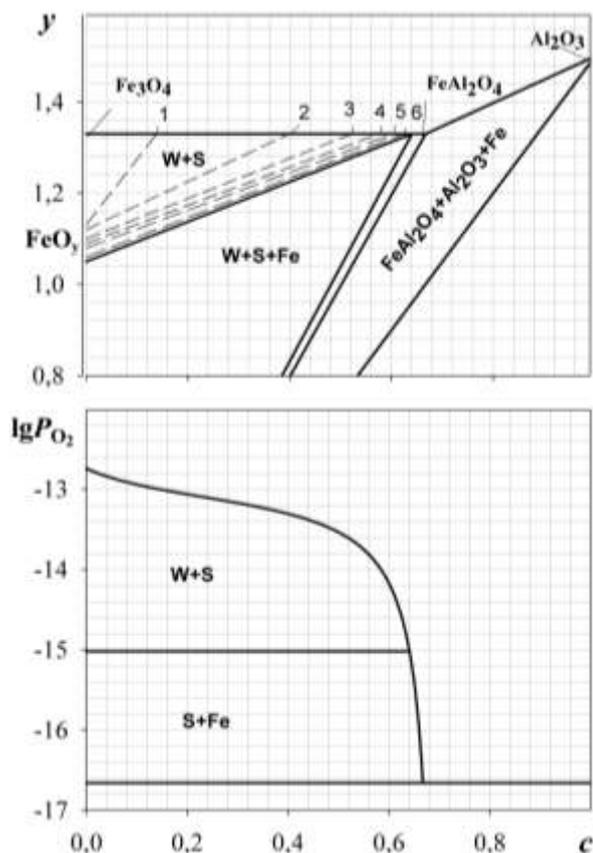


Рис. 7. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Al – O при температуре 1273 К:
 – $\lg[P_{O_2}, \text{атм}] = 1 - 13,00; 2 - 13,31;$
 $3 - 13,63; 4 - 13,95; 5 - 14,26;$
 $6 - 14,58$

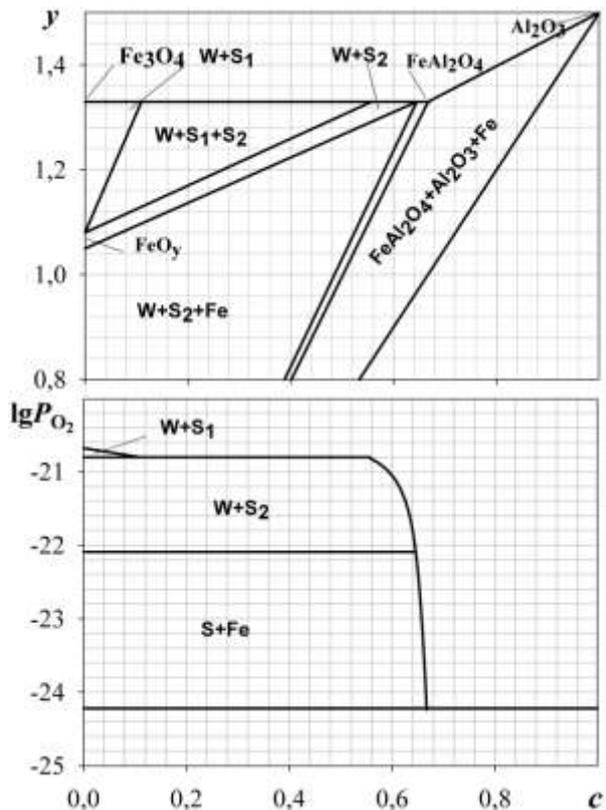


Рис. 8. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Al – O при температуре 973 К

Система Fe – Si – O

Для исследования системы Fe – Si – O было синтезировано пять серий образцов состава $Fe_{1-c}Si_cO_y$ с постоянной степенью окисленности $y = 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,45$. Содержание кремния варьировали от $c=0,02$ до $c=0,5$.

Измеряли ЭДС цепи



в которой $\text{Fe}_{1-c}\text{Si}_c\text{O}_y$ – исследуемый образец. По результатам измерения ЭДС элемента (9) построили изотермические зависимости ЭДС от состава образцов. Для иллюстрации на рис. 9 и 10 приведены зависимости для 1073 К.

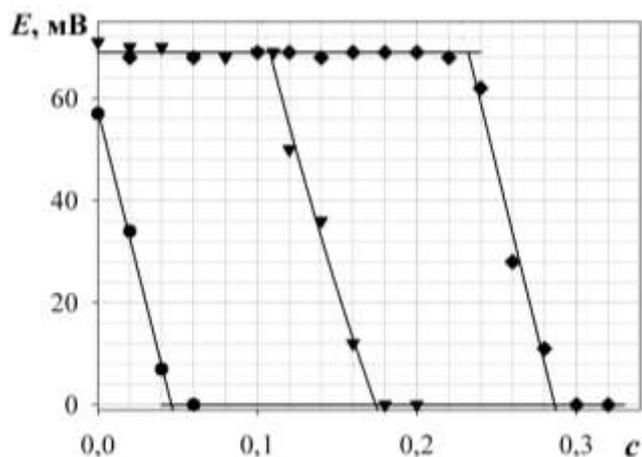


Рис. 9. Зависимость ЭДС элемента (9) от состава образцов при $T = 1073$ К:
 ● – $y=1,1$; ▼ – $y=1,2$;
 ◆ – $y=1,3$

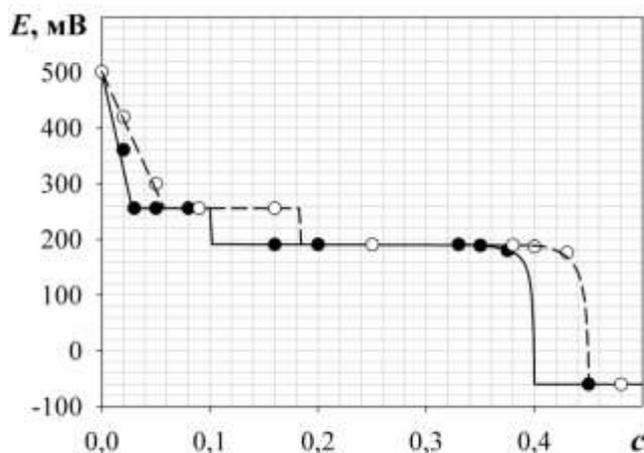


Рис. 10. Зависимость ЭДС элемента (9) от состава образцов: $T=1073$ К: — – $y=1,4$,
 ---- – $y=1,45$

Для образцов со степенями окисленности от 1,1 до 1,3 при постоянном значении y зависимость E от c (рис. 9) представляет собой две горизонтальные прямые, соединенные наклонной линией с большим угловым коэффициентом. Согласно данным рентгенофазового анализа верхняя горизонтальная линия отвечает равновесию магнетит – вюстит – раствор магнетита в фаялите (S), а нижняя – равновесию железо – вюстит – фаялит. Резкое уменьшение ЭДС элемента (9) с увеличением содержания кремния в образцах наблюдается в том случае, когда они содержат две фазы – вюстит и раствор магнетита в фаялите (S).

Зависимости, приведенные на рис. 10, имеют более сложный характер. При небольших содержаниях кремния в образцах ($0 \leq c \leq 0,03$, $y=1,4$; $0 \leq c \leq 0,06$, $y=1,45$) ЭДС элемента (9) является функцией состава образцов. Это возможно в том случае, когда образцы либо гомогенны, либо содержат две конденсированные фазы. Микрорентгеноспектральным анализом в образце состава $y=1,4$ $c=0,02$ обнаружены две фазы: светло-серая – оксид железа и темно-серая – соединение кремния, железа и кислорода. Согласно данным рентгенофазового анализа оксид железа – магнетит, а вещество, содержащее Fe, Si, O, – раствор кремнезема в гематите. В спектре РФА не обнаружены линии характерные для чистых гематита, кремнезема и фаялита. Таким образом, в указанной области состава образцы содержат две фазы – магнетит и раствор кремнезема в гематите (H).

Изломы на зависимостях, рис.10, связаны с изменением фазового состава образцов. Первый излом на зависимостях $E=E(c)$ ($c=0,04$, $y=1,4$; $c=0,062$, $y=1,45$) обусловлен появлением в образцах еще одной фазы – кремнезема. Для образцов, состоящих из трех фаз, ЭДС элемента (9) не зависит от состава образцов и зави-

симось $E=E(c)$ представляет горизонтальную линию. Следующий излом при $c \sim 0,1$, и $c \sim 0,18$ объясняется переходом к трехфазному равновесию магнетита, магнетито-фаялитного раствора и кремнезема. На завершающей стадии приведенной зависимости ($c=0,4, y=1,4$; $c=0,4, y=1,45$) ее характер обусловлен переходом от равновесного состояния магнетито-фаялитного раствора с кремнеземом и магнетитом к состоянию равновесия железа, фаялита и кремнезема. Этот переход осуществляется через двухфазную область равновесия магнетито-фаялитного раствора с кремнеземом.

Условия моновариантных равновесий в системе Fe – Si – O

По данным рентгеновского анализа в исследованной части диаграммы Fe – Si – O реализуются следующие равновесия трех конденсированных фаз: магнетит – раствор кремнезема в гематите (Н) – кремнезем; магнетит – раствор магнетита в фаялите (S) – кремнезем; магнетит – вюстит – S; железо – вюстит – фаялит; железо – фаялит – кремнезем. На рис. 11 – 15 приведены экспериментальные данные по давлению кислорода над трехфазными образцами. Здесь же они сравниваются с литературными данными. Термодинамические данные для равновесия магнетит – Н – кремнезем впервые получены в настоящем исследовании. Уточнены данные для равновесий: железо – фаялит – кремнезем (рис. 12); магнетит – S – кремнезем (рис. 13). Данные настоящей работы для равновесия железо – фаялит – кремнезем совпадают со значениями, полученными Роби, Муаном, Шенком, Даркеным и Тюриным, а также подтверждают расчет Селби. Данные этих авторов мы считаем более надежными. Для равновесия магнетит – S – кремнезем данные настоящей работы воспроизводят значения давления кислорода, полученные Шенком, Чирилли и Муаном. Подтверждены литературные данные по системам: железо – вюстит – фаялит; вюстит – магнетит – S.

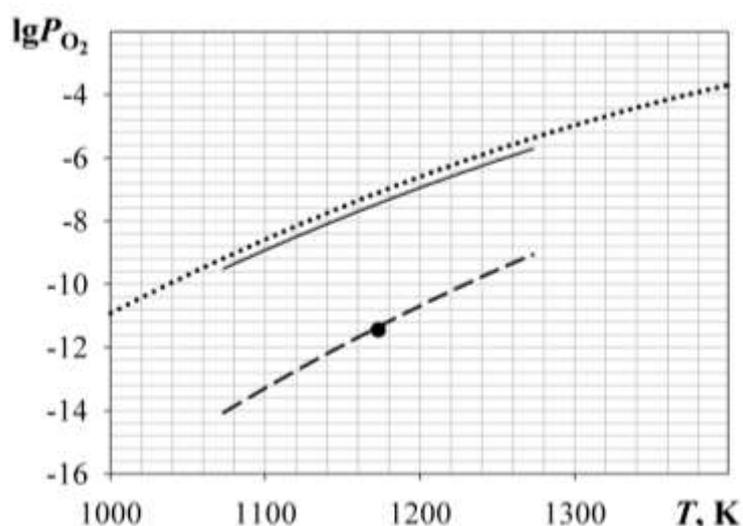


Рис. 11. Равновесие «магнетит – Н – кремнезем»: – Селби; • – Шенк; — — — равновесие магнетит – гематит (настоящее исследование); — — — настоящее исследование

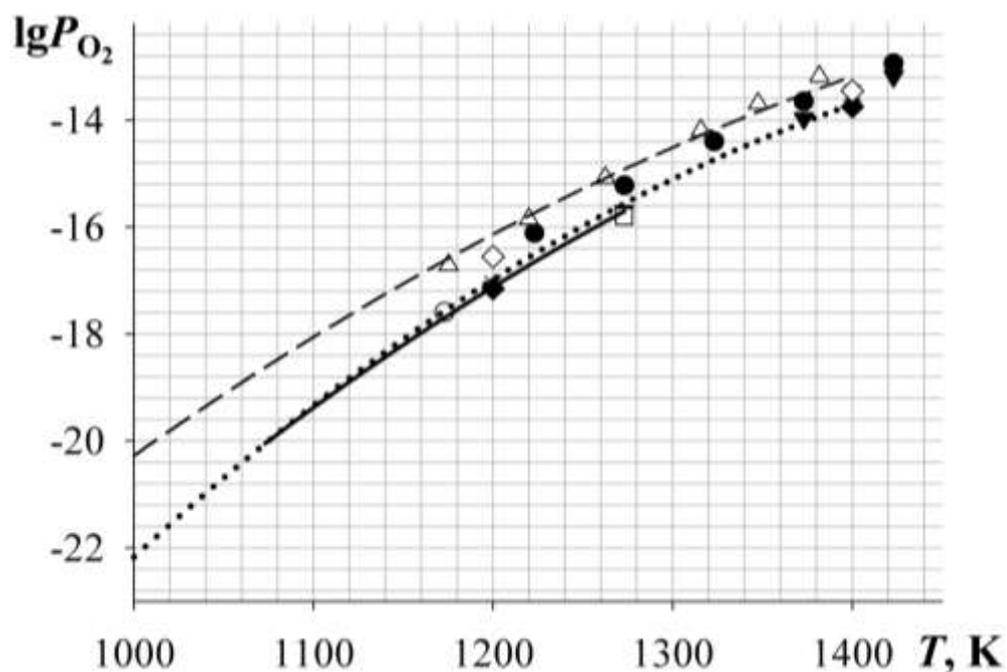


Рис. 12. Равновесие «железо – фаялит – кремнезем»:
 – Селби; • – Маерс; ○ – Шенк; × – Даркен; ◆ – Роби;
 ◇ – Вильямс; Δ – Якоб; ▼ – Муан; □ – Тюрин; — — — расчет по
 данным энергии Гиббса; — — — настоящее исследование

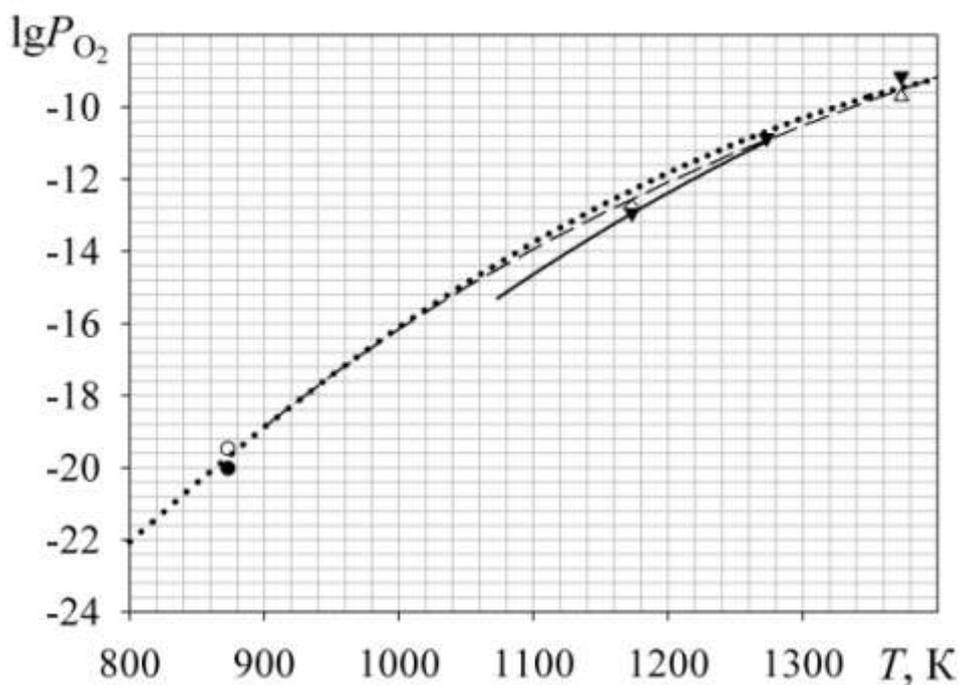


Рис. 13. Равновесие магнетит – S – кремнезем: – Селби;
 — — — Маерс; • – Хевит; ○ – Чоу; ▼ – Чирилли; Δ – Муан;
 ◇ – Шенк; — — — настоящее исследование

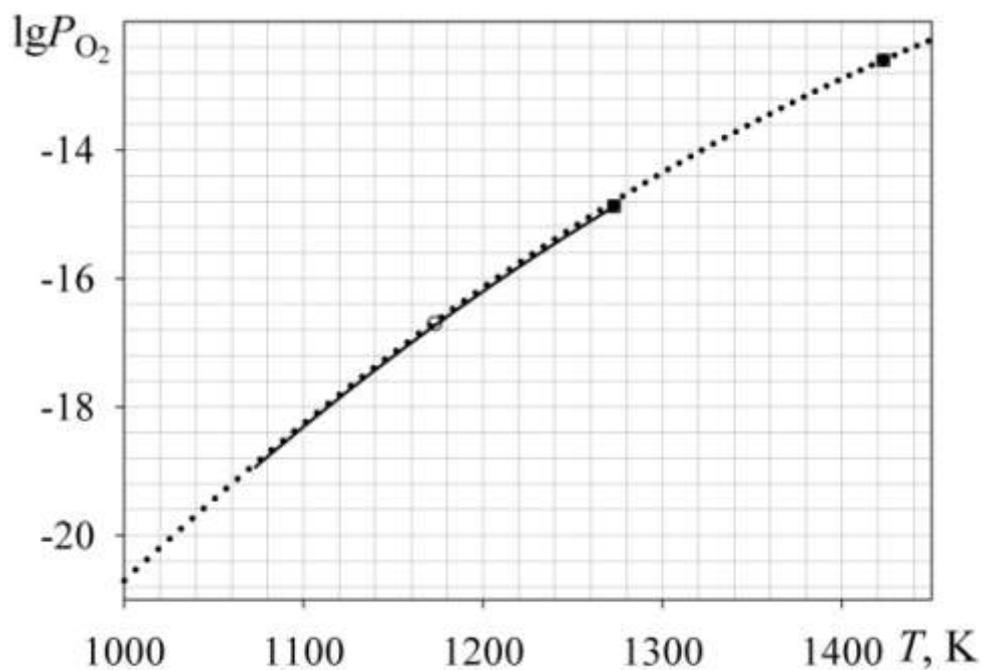


Рис. 14. Равновесие «железо – вюстит – фаялит»:
 – Селби; ● – Даркен; ○ – Шенк; □ – Муан;
 — — настоящее исследование

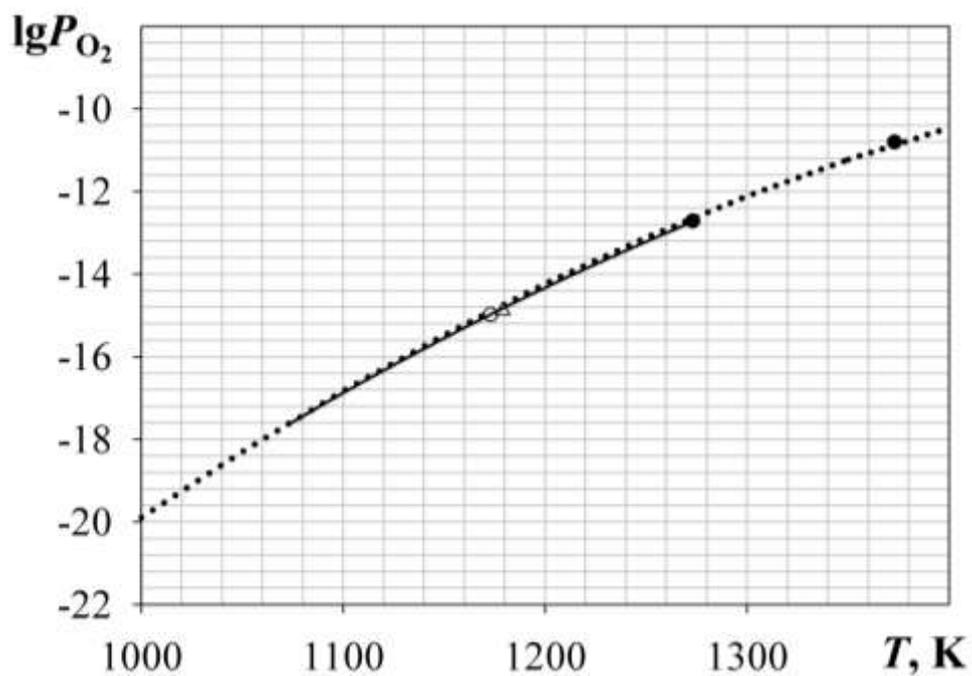


Рис. 15. Равновесие «вюстит – магнетит – S»:
 – Селби; △ – Чирилли; ● – Муан; ○ – Шенк;
 — — настоящее исследование

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Si – O

Условия существования исследованных веществ системы Fe – Si – O представлены графически на рис. 16 в виде изотермических сечений диаграммы состояния $\lg P_{O_2} - T - \text{состав}$ для температур 1073 и 1273 К. Изотермические сечения диаграммы содержат сведения о фазовом составе системы (верхняя часть диаграммы в координатах $y - c$) и условиях стабильности веществ и равновесий в кислородсодержащей газовой среде (нижняя часть диаграммы в координатах $\lg P_{O_2} - c$). Давление кислорода выражено в атмосферах. Символом S обозначен раствор магнетита в фаялите, а H – раствор кремнезема в гематите.

Вид фазовой диаграммы (верхняя часть рисунка в координатах $y - c$) качественно согласуется с приведенной в работе Муана для температуры 1373 К. В отличие от диаграммы Муана, на диаграмме, рис. 16, имеются области равновесия с участием твердых растворов магнетита в фаялите и кремнезема в гематите.

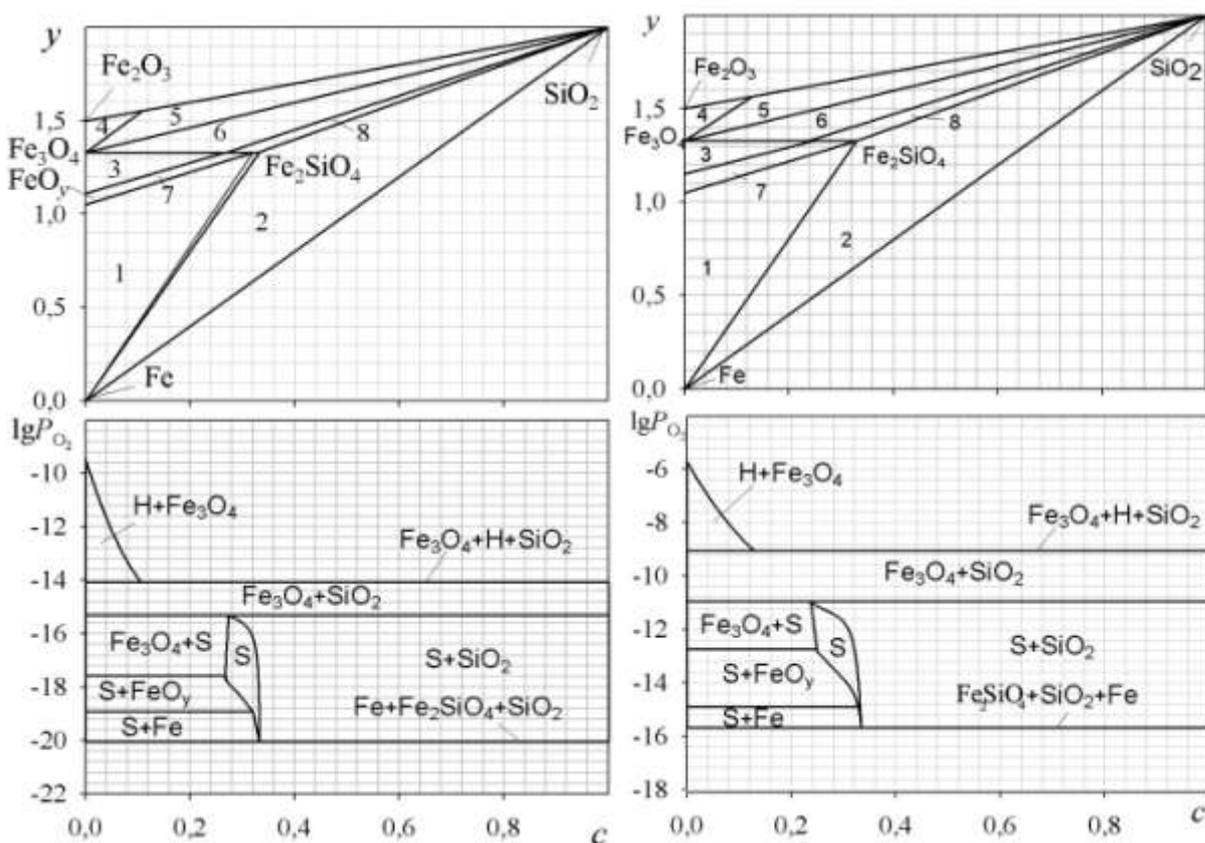


Рис. 16. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Si – O при 1073 К (слева) и 1273 К (справа)
 1 – Fe – FeO_y – S; 2 – Fe – Fe₂SiO₄ – SiO₂; 3 – FeO_y – Fe₃O₄ – Fe₂SiO₄;
 4 – Fe₃O₄ – H; 5 – Fe₃O₄ – H – SiO₂; 6 – Fe₃O₄ – S – SiO₂;
 7 – FeO_y – S; 8 – S – SiO₂

Расчет активностей компонентов магнетито-фаялитного раствора

Используя полученные данные по равновесию твердого раствора на основе фаялита с сопряженными фазами, методом непосредственной обработки данных рассчитали активность Fe_3O_4 (a_2) в растворе, находящемся в равновесии с SiO_2 :

$$\lg a_2 = \frac{4F}{2,303RT \cdot 10^3} \int_{E_0}^E \frac{c}{1-c} dE, \quad (10)$$

и активность магнетита в магнетито-фаялитном растворе, сопряженном с вюститом:

$$\lg a_2 = \frac{2F}{2,303 \cdot 10^3 RT} \int_{E'}^E (4 - 3y) dE. \quad (11)$$

Здесь E' – равновесное значение ЭДС элемента (9) для смеси вюstitа и магнетита, мВ, а E_0 – равновесное значение ЭДС элемента (9) для равновесия магнетит – S – кремнезем. Активность фаялита (a_1) в твердом растворе определяли из соотношения

$$a_1 = x_1 \cdot f_1,$$

а коэффициент активности фаялита в шпинельном растворе (f_1) – по формуле

$$\lg f_1 = - \int \frac{x_2}{x_1} d \lg f_2. \quad (12)$$

Для иллюстрации на рис. 17 приведены зависимости активности компонентов твердого раствора, сопряженного с кремнеземом, от содержания магнетита в растворе для температуры 1073 К.

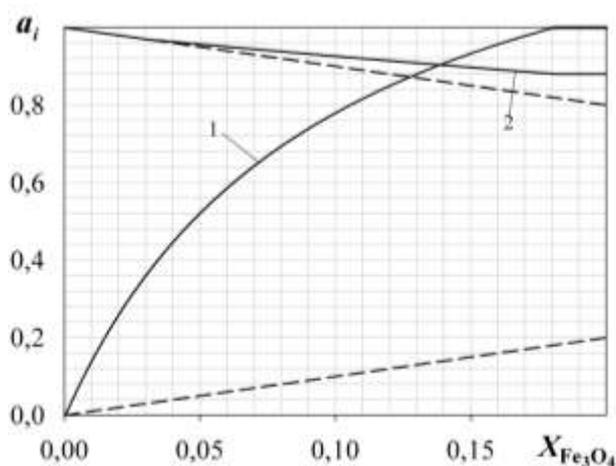


Рис. 17. Зависимость активности магнетита (1) и фаялита (2) от мольной доли магнетита в магнетито-фаялитном растворе, сопряженном с кремнеземом при $T=1073$ К

Из рис.17 видны значительные положительные отклонения свойств компонентов раствора от закона Рауля (пунктирная линия).

Выводы

1. Методом ЭДС исследованы условия фазовых равновесий в системе Fe – Fe_3O_4 – FeAl_2O_4 при температурах 1100 – 1300 К. Доказано, что в этом интервале температур магнетит и герцинит неограниченно растворяются друг в друге. Определены активности компонентов и рассчитаны термодинамические характеристики шпинельного раствора, находящегося в равновесии с вюститом.

2. Экстраполяцией свойств шпинельного раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ показано, что этот раствор в условиях равновесия с вюститом при температурах ниже 1084 К распадается на две фазы: раствор на основе магнетита и раствор на основе герцинита. Определены составы сопряженных фаз и равновесное им давление кислорода.

3. Построены изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{Fe} - \text{Al} - \text{O}$ при температурах 1273 и 973 К.

4. Методом ЭДС исследованы условия фазовых равновесий в системе $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурах 1100 – 1300 К. Впервые установлено образование в этой системе твердых растворов магнетита в фаялите и кремнезема в гематите. При температуре 1273 К растворимость магнетита в фаялите составляет 24,7 мол.%, а кремнезема в гематите – 24,6 мол.%.

5. Определены активности Fe_3O_4 и Fe_2SiO_4 в фаялитном растворе. Показано, что свойства компонентов раствора существенно отличаются от идеальных.

6. Экспериментальным исследованием условий равновесия трех конденсированных фаз в системе $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ впервые получены термодинамические данные для равновесия магнетит – раствор кремнезема в гематите – кремнезем, уточнены данные для равновесий: железо – фаялит – кремнезем; магнетит – раствор магнетита в фаялите – кремнезем, подтверждены литературные данные по системам: железо – вюстит – фаялит; вюстит – магнетит – раствор магнетита в фаялите.

7. Впервые построены изотермические сечения диаграммы $\lg P_{\text{O}_2} - \text{состав} - \text{температура}$ системы $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ при температурах 1073, 1173 и 1273 К.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Кимяшов, А.А. Условия равновесия фаялита с железом/ А.А. Кимяшов, С.В. Штин, А.А. Лыкасов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – № 24(124). – Вып. 11. – С. 3 – 4.

2. Фазовые равновесия в системе $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ / А.А. Кимяшов, М.В. Евтушенко, С.В. Штин, А.А. Лыкасов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – № 13(189). – Вып. 14. – С. 11 – 13.

3. Лыкасов, А.А. Условия фазовых равновесий в системе Fe-Si-O в интервале температур 1100 – 1300 К/ А.А. Лыкасов, А.А. Кимяшов// Бутлеровские сообщения. – 2010 – Т. 21. – № 7. – С. 42 – 49.

4. Кимяшов, А.А. Условия равновесия фаялита с кремнеземом и железом при 1150 – 1300 К/ А.А. Кимяшов, С.В. Штин, А.А. Лыкасов// Сборник трудов V Международной конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб.: Изд-во политехнического ун-та, 2008. – Т. 12. – С. 203 – 205.

5. Моновариантные равновесия в системах $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ и $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ / А.А. Кимяшов, А.А. Лыкасов, С.В. Штин, А.А. Козлова// Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. – Т. 3. – С. 196 – 197.

6. Активности компонентов шпинельных растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ при температуре 1273 К/ А.А. Лыкасов, А.А. Козлова, А.А. Кимяшов, М.С. Павловская// Труды IX Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 80 – 81.

7. Kimyashov, A.A. Exploration of the phase equilibriums of $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ at the temperature range 1100 – 1300 K/ А.А. Kimyashov, А.А. Lykasov, S.V. Shtin// Abstracts of the XVII International Conference on «Chemical Thermodynamics in Russia». – Kazan: Innovation Publishing House Butlerov Heritage Ltd, 2009. – P. 248.

8. Лыкасов, А.А. Термодинамические свойства шпинельных растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ при температурах ниже 1300 К/ А.А. Лыкасов, А.А. Кимяшов, М.С. Павловская// Труды X Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010. – С. 55 – 56.

9. Лыкасов, А.А. Фазовые равновесия в системе $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ при температурах ниже 1300 К/ А.А. Лыкасов, А.А. Кимяшов// Материалы XIV Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2010. – Ч. 1. – С. 106 – 108.