УДК 541.123.3: 546.72`821-31

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe–Ti–O В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1173–1573 K

А.В. Голлай, А.А. Лыкасов

В работе методом ЭДС были изучены фазовые равновесия с участием шпинельного раствора и корундовой фазы в интервале температур 800÷1000 °С. Рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Определены границы области сосуществования шпинельного и ильменитового растворов на диаграмме состояния $\lg p_{O_2}$ – состав–температура системы Fe–Ti–O в интервале температур 1073–1273 К. Построены изокислородные сечения диаграммы состояния в интервале температур 1173–1573 К.

В системе Fe–Ti–O в интервале температур 1100–1600 К кроме двойных соединений систем Fe–O, Ti–O и Fe–Ti существуют следующие тройные соединения: Fe_2TiO_4 (ульвошпинель), $FeTiO_3$ (ильменит) и Fe_2TiO_5 (ферропсевдобрукит), представляющие исключительный интерес для производства титана, ферротитана и пигментов. Химические соединения этой системы образуют ряд твердых растворов. В интервале температур 1100–1600 К магнетит и ульвошпинель, гематит и ильменит неограниченно растворяются друг в друге. Раствор Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 имеет структуру шпинели (шпинельный раствор, S), а раствор Fe_2O_3 – $FeTiO_3$-структуру типа корунда (корундовая фаза, I). Ограниченные растворы образуются на основе вюстита (FeO_y) (вюститная фаза, W) и ферропсевдобрукита (псевдобрукитная фаза, P). Термодинамические свойства этих веществ изучены недостаточно. Анализ литературных данных показал, что наиболее подробная информация о диаграмме состояния системы получена для температур 1223, 1473 и 1573 К. Построенные нами при этих температурах изотермические сечения диаграммы представлены в работе [1].

В настоящем исследовании методом ЭДС изучены фазовые равновесия с участием шпинельного раствора и ильменитовой фазы. Образцы для исследования готовили методом твердофазной реакции из порошков карбонильного железа, оксида железа Fe_2O_3 классификации «о.с.ч.» и оксида титана TiO_2 классификации «о.с.ч.». Спекание проводили при температуре 1000 °С в течении 40 часов в вакууме. Состав образцов уточнялся химическим и рентгенофазовым анализами.

Измерялась ЭДС элемента:

$$Pt|\ Fe, FeO\ |\ ZrO_2{+}Y_2O_3\ |\ Fe_{1-c}Ti_cO_y|\ Pt,$$

где Fe, FeO – электрод сравнения (равновесная смесь железа и вюстита, ее термодинамические свойства заимствованы из работы [2]), $ZrO_2{+}Y_2O_3$ – твердый электролит, $Fe_{1-c}Ti_cO_y$ – исследованный образец, (1–*c*) – катионная доля железа; *c* – катионная доля титана; *y* – степень окисленности.

Использовалась гальваническая ячейка с разделённым газовым пространствам. Конструкция полуэлемента с исследуемым образцом приведена на рис. 1. Основа полуэлемента – тигель 2 из диоксида циркония ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3. Его наполовину заполняли порошком исследуемого образца 5, в который погружали платиновый токоотвод 1, касающийся слоя дисперсной платины 6, нанесенной на дно тигля. Свободное пространство над исследуемым образцом заполняли сначала таблеткой из твердого электролита 4 (для исключения взаимодействия цемента с исследуемым веществом), а затем несколькими слоями огнеупорного цемента 3. После нанесения каждого слоя производили сушку сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до 400 °С. Платиновый токоотвод перегибали между слоями цемента. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка (размер частицы 2–3 мкм) смеси диоксида циркония ZrO_2, стабилизированного 10 мас.% Y_2O_3, и жидкого стекла плотностью $\rho = 1{,}36$ г/см^3.

Измерения ЭДС проводились в интервале 800÷1000 °С как при повышении, так и при понижении температуры. Значение воспроизводилось с точностью ±5 мВ.

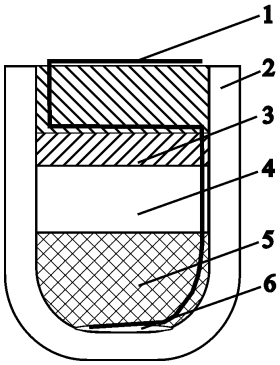


Рис. 1. Схема полуэлемента

На основании полученных экспериментальных данных по уравнению Нернста рассчитаны равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Экстраполяция этих зависимостей до значения давления кислорода, соответствующего условию трехфазного равновесия S+I+Fe [3], определяет положение конод в этой двухфазной области. Данные по равновесию $Fe_3O_4 + Fe_2O_3$ заимствованы из работы [4]. Зависимость $\lg p_{O_2}$ от состава раствора представлена на рис. 2.

Зависимость $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельной фазы имеет сложный характер, до содержания титана, соответствующего c~0,45 p_{O_2} изменяется в пределах двух порядков, а в дальнейшем резко уменьшается до значений p_{O_2}, соответствующего равновесию железо–шпинель–ильменит. $\lg p_{O_2}$ вдоль границы шпинельной фазы носит, более монотонный характер.

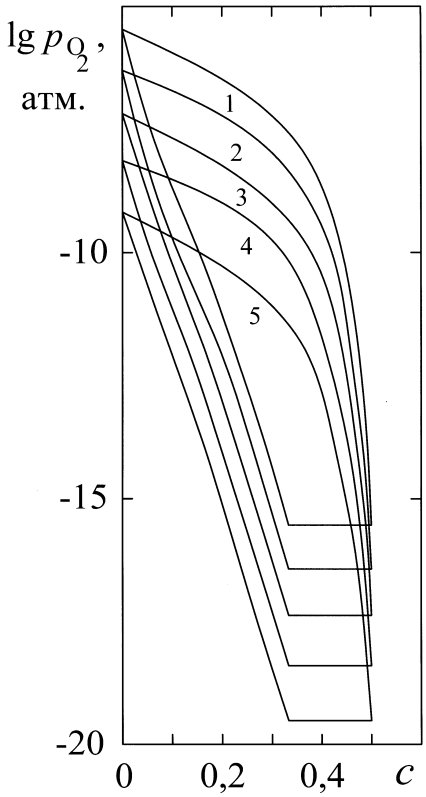


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельного и ильменитового растворов. 1 – 1273, 2 – 1223, 3 – 1173, 4 – 1123, 5 – 1073 К

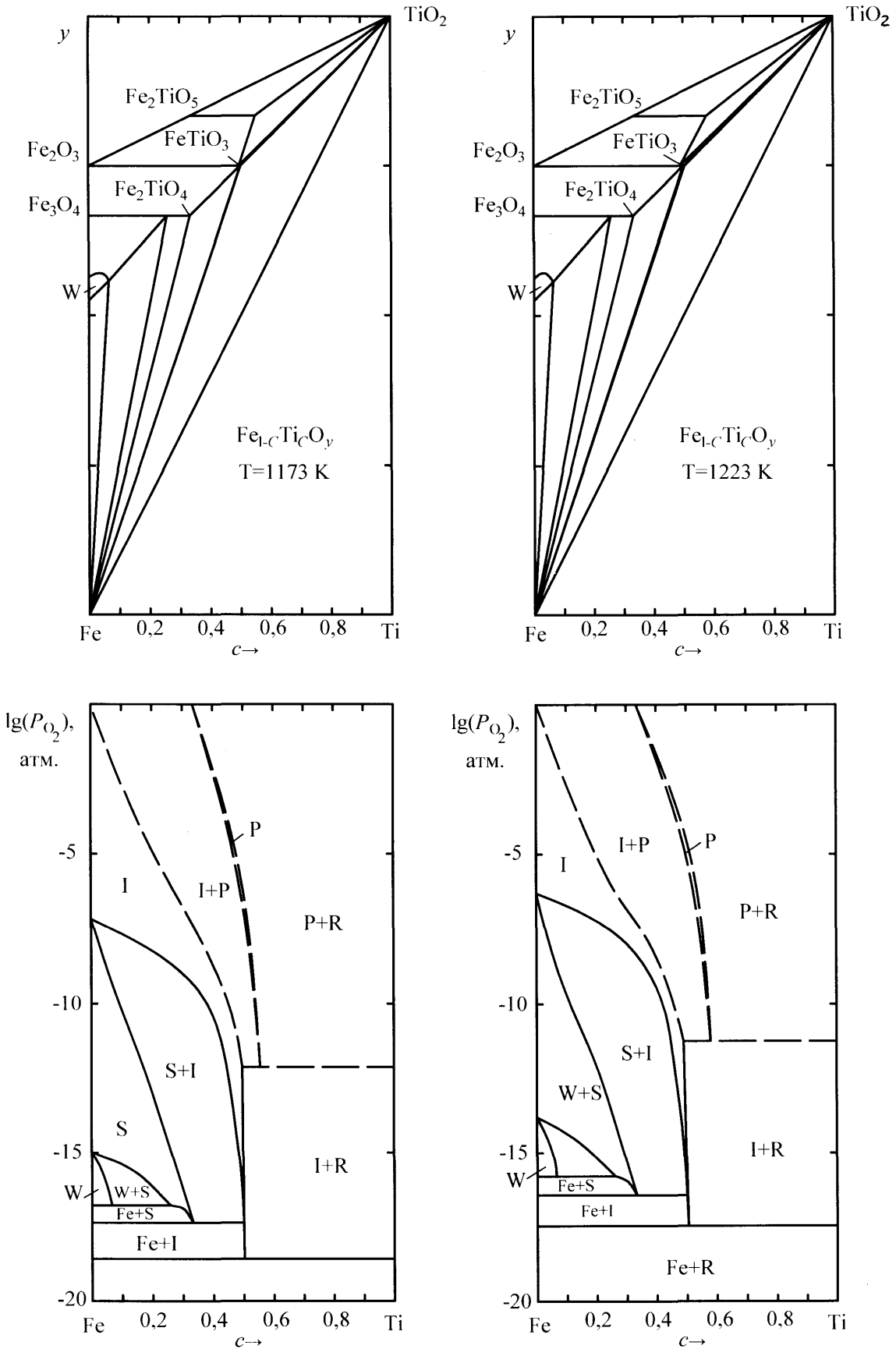


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1173 и 1223 K
W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил

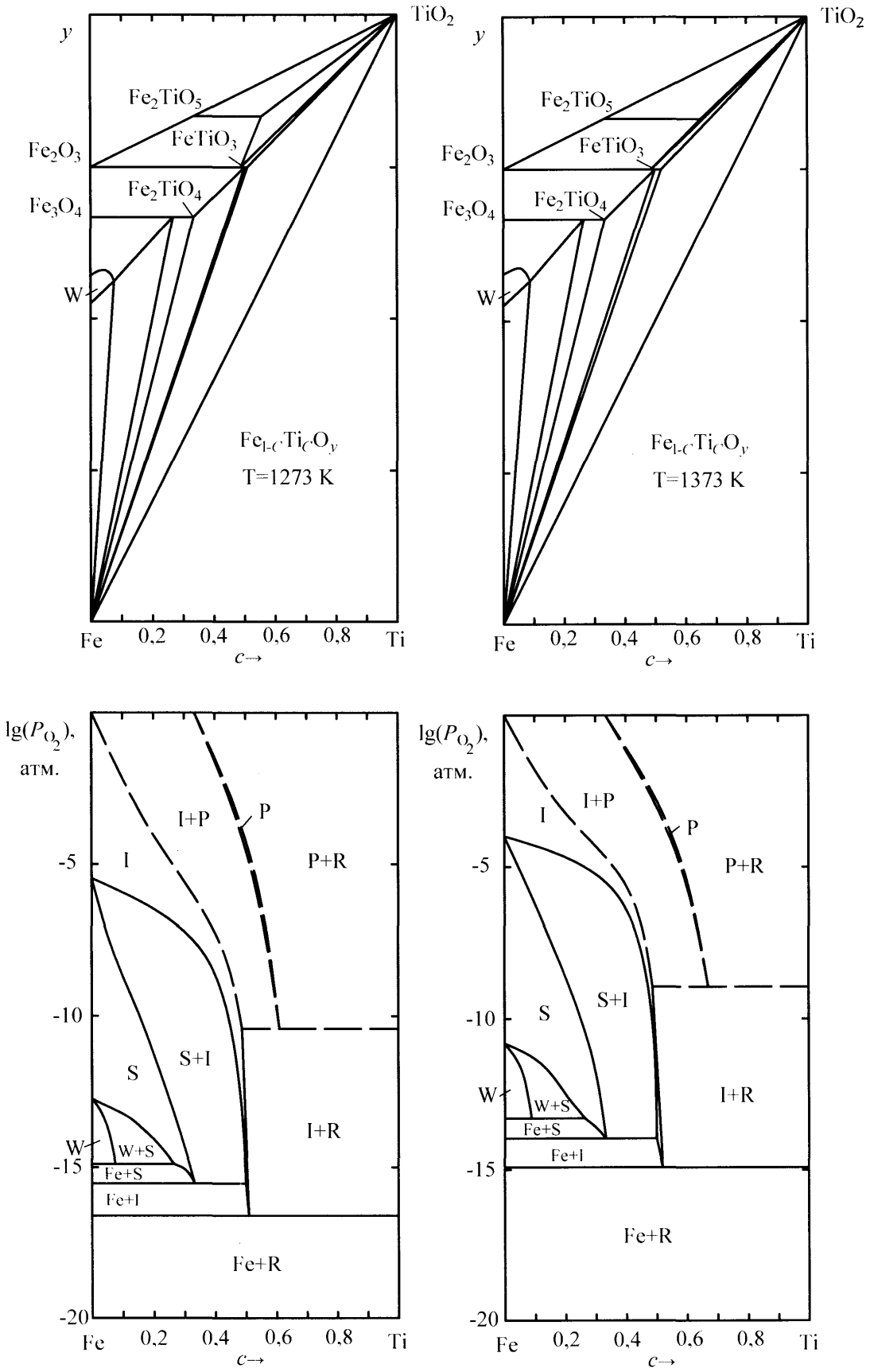


Рис. 4. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1273 и 1373 К
W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил

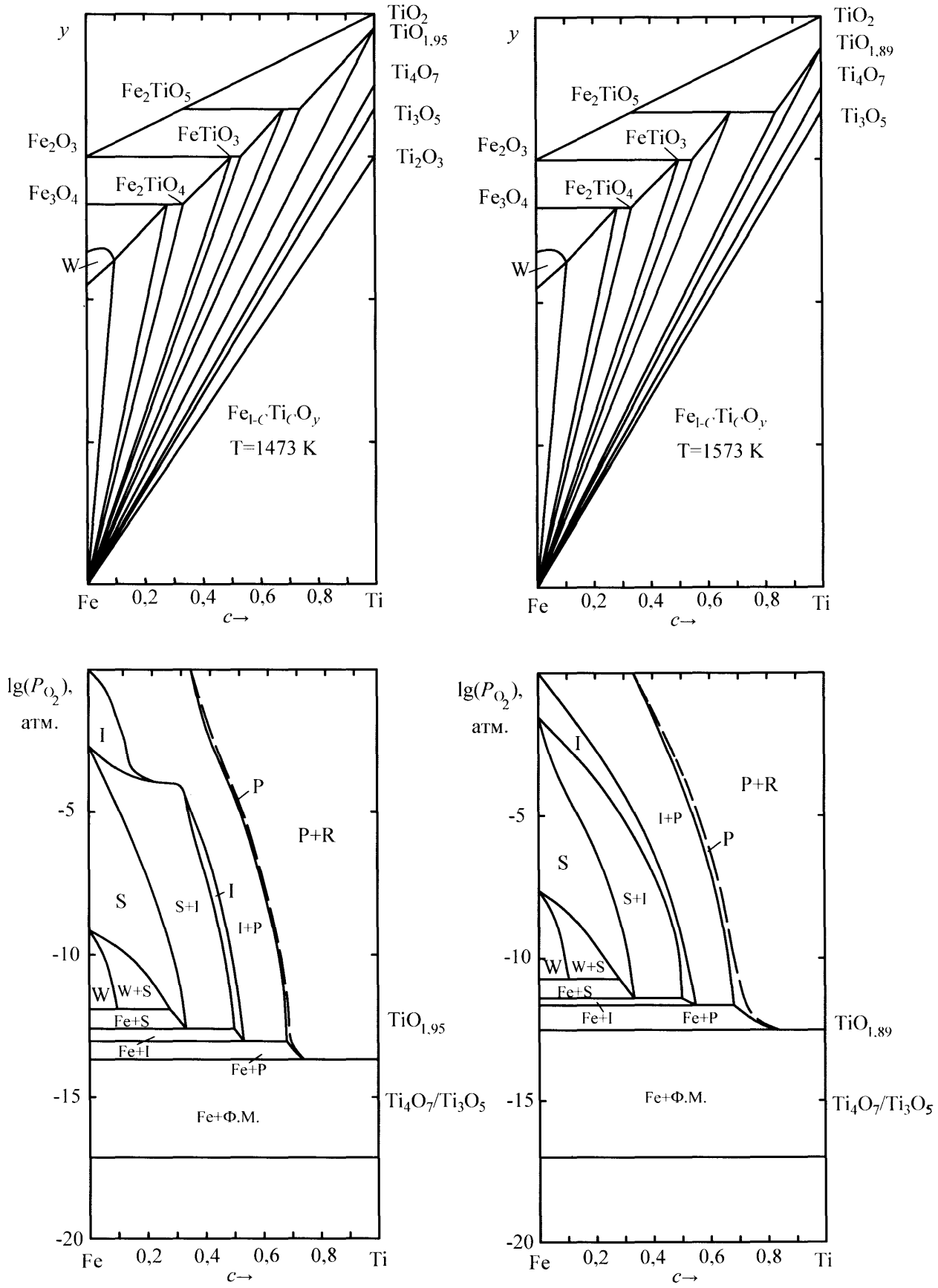


Рис. 5. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1473 и 1573 К
W – твердый раствор титана в вюстите, S – твердый раствор магнетита и ульвошпинели, I – твердый раствор гематита и ильменита, P – ферропсевдобрукит, R – рутил, Ф.М. – фазы Магнели

Используя полученные экспериментальные данные. Нами было уточнено, опубликованное в работе [1] изотермическое сечение диаграммы состояния системы при температурах 1223 К. А также дополнительно построены сечения при температурах 1173, 1273 и 1373 К. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O в интервале температур 1173 – 1573 К представлены на рис. 4 – 6.

Литература

1. Диаграмм состояния системы Fe–Ti–O при температуре 1223, 1473 и 1573 К/ А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6 (22). – С. 141–143.

2. Физико-химические свойства вюстита и его растворов/ А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.

3. Лыкасов А.А., Судариков М.В., Лопатко В.М. Условия равновесия фаз системы Fe – Ti – O в интервале температуры 1100…1600 К // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2002. – Вып. 2. – № 2(11). – С. 20–21.

4. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из Уральских руд/ В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 347 с.

Поступила в редакцию 25 октября 2005 г.