

На правах рукописи

Кузнецова Олеся Викторовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В СИСТЕМЕ Fe – Cr – O**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск  
2007

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  
Клещев Дмитрий Георгиевич,  
доцент, кандидат технических наук  
Рошин Антон Васильевич.

Ведущая организация – ОАО «Научно-исследовательский институт металлургии».

Защита состоится 27 июня 2007 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Адрес:  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

e-mail: [olesya@fizchim.susu.ac.ru](mailto:olesya@fizchim.susu.ac.ru)

факс: (351) 265-62-05

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Б.Р. Гельчинский

**Общая характеристика работы и ее актуальность.** Изучение системы Fe – Cr – O имеет большое практическое значение. Хром является одним из важнейших легирующих элементов металлургии. На выплавке его сплавов занята треть электропечей, используемых в ферросплавной промышленности. Присадка хрома повышает прочностные характеристики стали. Соединения хрома широко используют для производства красителей, дубильных солей, катализаторов, низкоомных сопротивлений. Однако основным потребителем хрома является черная металлургия (60% получаемого хрома).

Знание диаграммы состояния системы Fe – Cr – O позволит более полно понимать и анализировать высокотемпературные процессы, протекающие с участием хромсодержащих оксидов, а также сформулировать научно обоснованные рекомендации для совершенствования технологий переработки хромитов и хромсодержащего сырья.

Исследование системы Fe – Cr – O имеет научное значение. Знание термодинамических функций соединений, входящих в эту систему, параметров твердых растворов позволит использовать их при термодинамическом моделировании многокомпонентных систем. Поэтому сами термодинамические функции являются самостоятельным справочным материалом.

**Цель работы** заключается в исследовании фазовых равновесий в системе Fe – Cr – O с участием твердых растворов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели и построении изотермических сечений диаграммы состояния системы Fe – Cr – O в интервале температур 1200 – 1600 К.

**Научная новизна:**

- методом ЭДС впервые экспериментально исследованы условия равновесия шпинельного ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) и корундового ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) растворов, а также шпинельного раствора с железом в интервале температур 1100 – 1300 К;
- установлены зависимости  $\lg p_{\text{O}_2}$  от состава шпинельного и корундового растворов;
- рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора;
- построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Cr – O в интервале температур 1200 – 1600 К;
- доказана применимость модели субрегулярных растворов и метода полного термодинамического моделирования в приближении ассоциированных растворов для описания термодинамических свойств шпинельного раствора хромита железа и магнетита.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе сведения о термодинамических свойствах веществ системы Fe – Cr – O и фазовых равновесиях могут быть использованы для анализа физико-химических процессов и разработки рекомендаций по созданию новых и модернизации существующих технологий с использованием хромсодержащих материалов в металлургии,

материаловедении. Термодинамические свойства веществ, полученные в настоящей работе, могут быть использованы в качестве справочного материала.

**Апробация работы.** По результатам работы опубликовано 15 научных работ, из них 9 в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах:

1. XI Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004 г.;
2. VII Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 г.;
3. Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004 г.;
4. XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005 г.;
5. II Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006 г.

Работа была отмечена дипломами:

1. Открытого конкурса на лучшую работу по естественным, техническим и гуманитарным наукам в высших учебных заведениях РФ (Москва, 2001 г.);
2. Конкурса научных проектов аспирантов 2004 г., проведенного Министерством образования РФ и Правительством Челябинской области;
3. Конкурса научных проектов аспирантов 2005 г., проведенного Правительством Челябинской области.

Работа выполнена при поддержке грантов:

1. Конкурс 2003 года на соискание грантов для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобробразования России (№ А03–3.17–103);
2. Конкурса научных проектов аспирантов 2004 г., проведенного Министерством образования РФ и Правительством Челябинской области;
3. Конкурса научных проектов аспирантов 2005 г., проведенного Правительством Челябинской области.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 78 наименований и приложения. Работа содержит 150 страниц, в том числе 75 рисунков и 8 таблиц.

**Основное содержание работы.** Во *введении* обосновывается актуальность исследования фазовых равновесий в системе Fe – Cr – O.

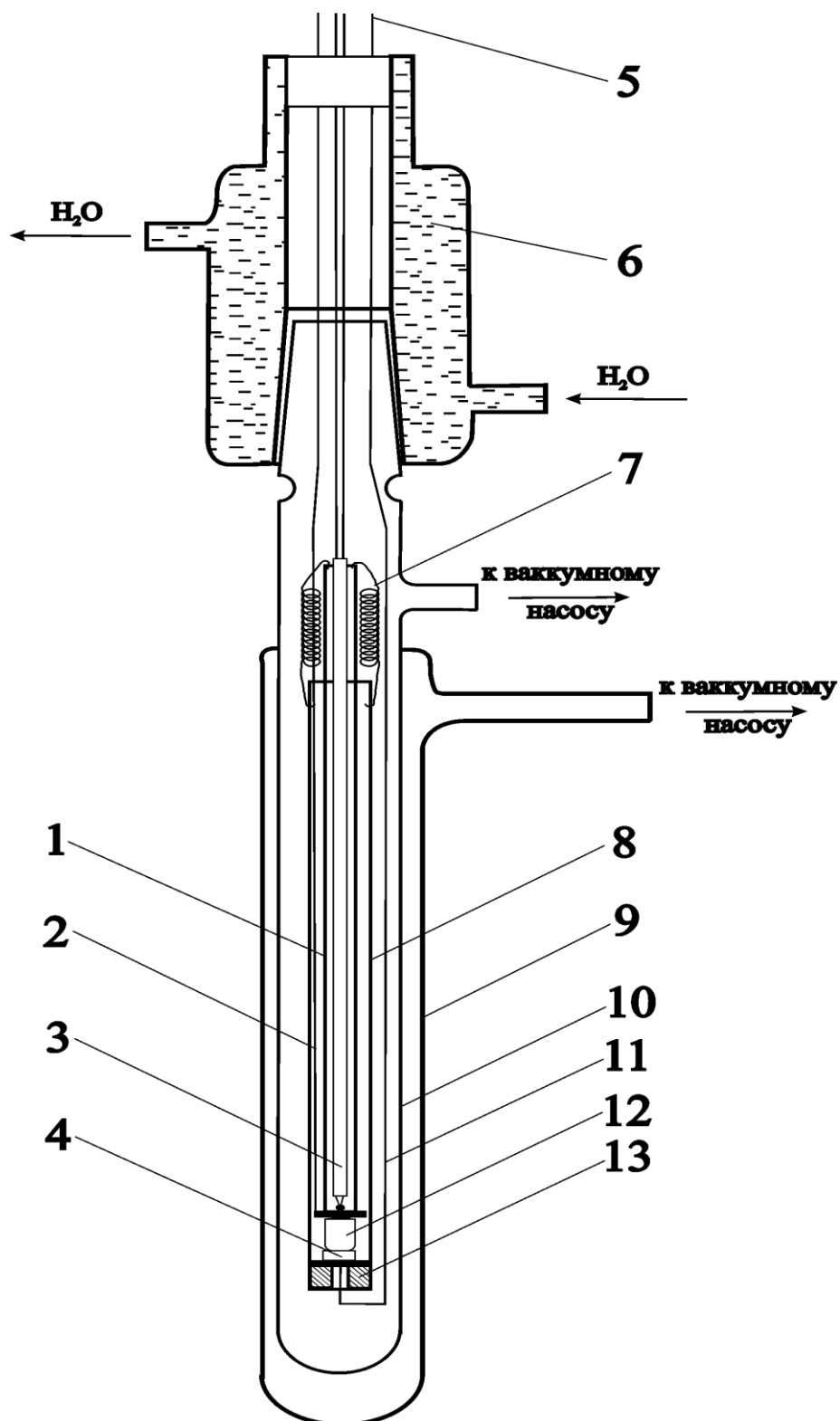
В *первой главе* приведен литературный обзор. В системе Fe – Cr – O имеется только одно тройное соединение – хромит железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , который образует с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  непрерывный ряд твердых растворов. Также неограниченно растворяются друг в друге оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , образуя фазу со структурой корунда. Небольшие области фазового пространства диаграммы занимают гомогенные рас-

творы оксида хрома в вюстите (вюститная фаза) и кислорода в металлическом сплаве Fe – Cr (металлическая фаза). Анализ литературных данных показал неполноту сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений системы Fe – Cr – O в интервале температур 1100 – 1300 К.

Во *второй главе* изложены результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий шпинельного раствора с железом, а также шпинельного раствора с твердым раствором гематита и оксида хрома (корундовой фазой) в интервале температур 1100 – 1300 К. Исследования выполнены методом измерения ЭДС гальванической ячейки с твердым кислородпроводящим электролитом.

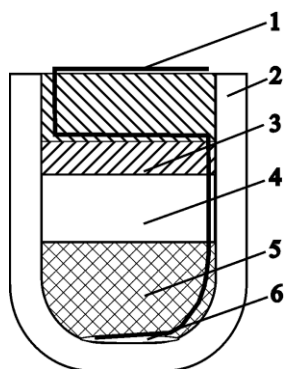
Исследования зависимости равновесного давления кислорода от состава образцов и температуры методом ЭДС проводили с использованием гальванической ячейки, схема которой приведена на рис. 1. На дно кварцевой пробирки 8 на керамическую подложку 13 помещалась платиновая пластина с токоотводом 11, который подводился к пластине через отверстие в дне пробирки. На платиновую пластину помещали последовательно электрод сравнения 4 (смесь Fe, FeO<sub>y</sub>) в форме таблетки диаметром 6 мм и высотой 1,5 – 2 мм и полуэлемент 12. Верхнюю платиновую пластину с токоотводом 2, укрепленную на подвижной кварцевой трубке 1, плотно прижимали к токоотводу полуэлемента с помощью пружин 7. Это обеспечивало надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Платина-платинородиевая термопара 3 касалась верхнего платинового контакта. Гальваническую ячейку помещали в реакционный сосуд из кварца 10 с верхним водоохлаждаемым шлифом 6, в который впаяны молибденовые токоотводы 5. Для удобства выполнения эксперимента токоотводы сделаны разъёмными.

В экспериментах использовали полуэлемент оригинальной конструкции, рис. 2. Основа полуэлемента – тигель 2 из диоксида циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тигель 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 проводили сушку сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до 673 К. Платиновый токоотвод перегибали между слоями цемента. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка (размер частиц 2 – 3 мкм) смеси диоксида циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 10 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и жидкого стекла плотностью 1,36 г/см<sup>3</sup>, которое служило связкой. Наличие слоя дисперсной платины облегчает доставку электронов к поверхности твердого электролита, что позволяет проводить эксперименты с веществами, имеющими высокое омическое сопротивление.



**Рис. 2.** Схема гальванической ячейки

- 1 – кварцевая трубка; 2 – верхний платиновый токоотвод; 3 – термопара;  
 4 – электрод сравнения; 5 – молибденовый токоотвод; 6 – водоохлаждаемый  
 шлиф; 7 – пружины; 8 – кварцевая пробирка; 9 – защитная рубашка; 10 – реактор;  
 11 – нижний платиновый токоотвод; 12 – полуэлемент;  
 13 – керамическая подложка



**Рис. 2.** Конструкция полуэлемента:  
 1 – платиновый токоотвод;  
 2 – твердый электролит;  
 3 – огнеупорный цемент;  
 4 – таблетка электролита;  
 5 – порошкообразный образец;  
 6 – слой дисперсной платины

Исследуемые образцы готовили методом твердофазной химической реакции. Спекание проводили в течение 40 часов при температуре 1273 К. Фазовый состав закаленных образцов определяли рентгеноструктурным анализом. Валовой состав образцов выражали формулой  $\text{Fe}_{(1-c)}\text{Cr}_c\text{O}_y$ , где  $(1 - c)$  – «катионная» доля железа;  $c$  – «катионная» доля хрома;  $y$  – степень окисленности (отношение чисел молей кислорода к числу молей металлов).

Для проведения исследований условий равновесия шпинельного раствора с чистым железом были исследованы образцы следующих составов:  $y = 1,30$ ,  $c = 0,54$ ;  $0,56$ ;  $0,58$ ;  $0,60$ ;  $0,62$ . В области равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой –  $y = 1,40$ ,  $c = 0,15$ ;  $0,20$ ;  $0,25$ ;  $0,30$ ;  $0,35$ ;  $0,40$ ;  $0,50$ ;  $0,55$ ;  $0,60$ ;  $0,65$ ;  $0,70$ . Измерения проводили в интервале температур 1150–1300 К как при повышении, так и при понижении температуры. Значения ЭДС воспроизводились с точностью  $\pm 5$  мВ.

По результатам эксперимента по уравнению Нернста рассчитали равновесные парциальные давления кислорода над исследуемыми образцами. Установленные зависимости  $\lg p_{\text{O}_2}$  от содержания хрома в шпинели (для равновесия шпинельного раствора с железом) и от состава образцов (для равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой) приведены на рис. 3, 4. Для построения графиков дополнительно использовали данные по давлению кислорода для моновариантных равновесий: шпинельный раствор + вюститная фаза + Fe,  $\text{Fe} + \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Используя литературные и опытные данные настоящей работы, определили зависимости  $p_{\text{O}_2}$  от состава шпинельного раствора и температуры в области равновесия шпинельного раствора с металлом.

Лучше всего характер зависимости передается рациональной функцией

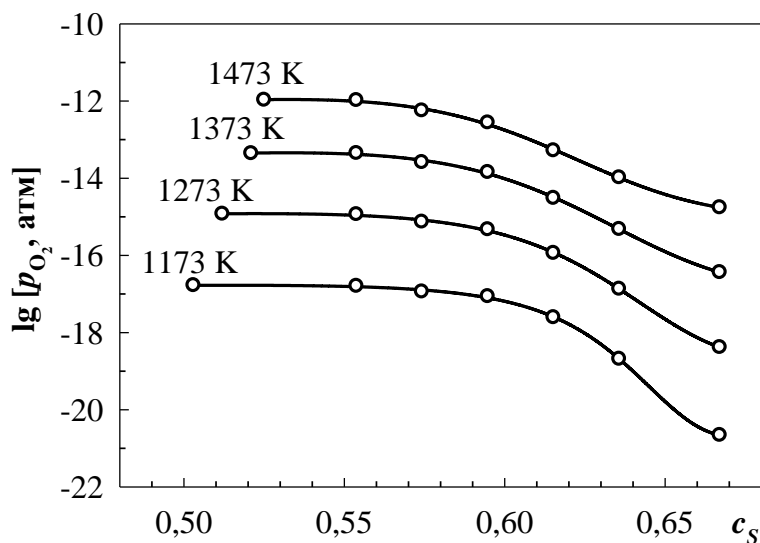
$$\lg p_{\text{O}_2} = \frac{A + Bc}{1 + Dc} \quad (1)$$

при следующих значениях параметров (рис. 5):

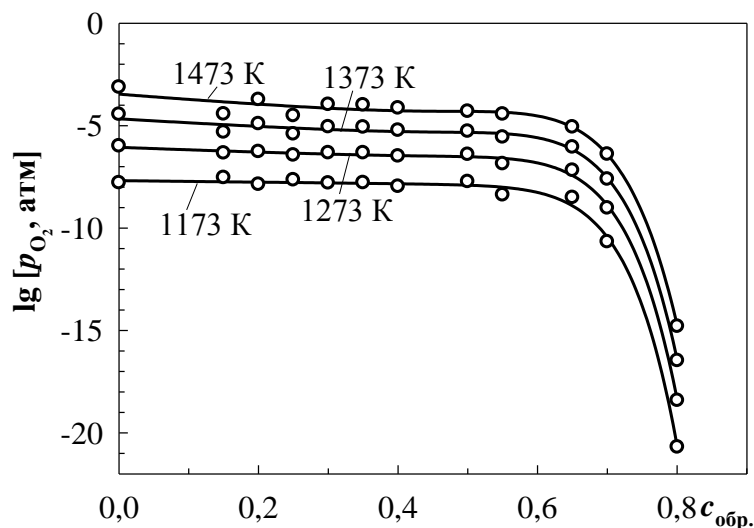
$$A = 7,033 - \frac{27145}{T}, \quad B = -9,849 + \frac{37858}{T}, \quad D = -1,416 + \frac{0,025}{T}. \quad (2)$$

Функция (1) с численными значениями параметров (2) описывает зависимость  $\lg p_{\text{O}_2}$  от состава шпинельной фазы (рис. 5) во всей области сосущество-

воваания ее с железом. Зависимости  $\lg p_{O_2}$  от состава шпинельного раствора во всем концентрационном интервале приведены на рис. 6.



**Рис. 3.** Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинели  $Fe_{(1-c)}Cr_cO_y$ , находящейся в равновесии с чистым железом

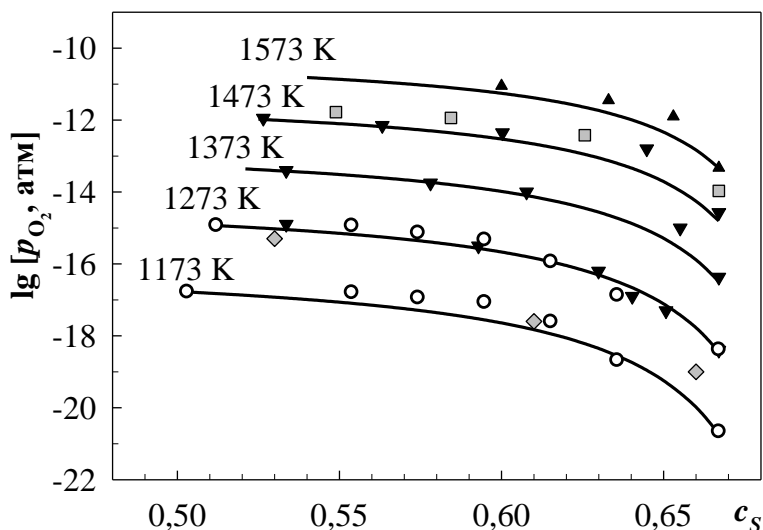


**Рис. 4.** Зависимость равновесного давления кислорода от состава исследованных образцов (в области равновесия шпинельного и корундового растворов)

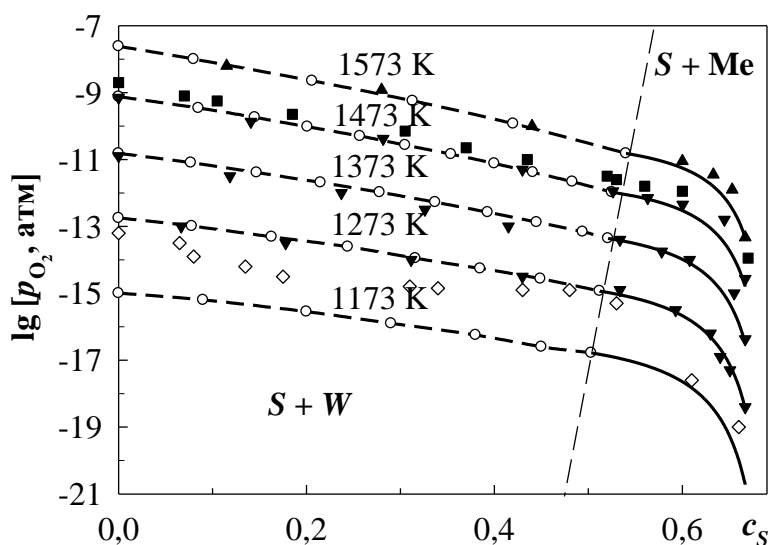
Как следует из рис. 6, при переходе от равновесия шпинельного раствора с вюститной фазой к равновесию с металлом характер зависимости  $\lg p_{O_2}$  от состава шпинельной фазы изменяется. В начале темп понижения  $\lg p_{O_2}$  существенно замедляется, а затем быстро увеличивается. При «катионной» доле хрома в шпинельной фазе ( $c_s$ ), близкой к доле хрома в хромите железа,  $p_{O_2}$  резко снижается на несколько порядков. Например, при температуре 1273 К при повышении доли хрома в шпинели с  $c_s = 0,62$  до  $c_s = 0,667$  давление кислорода над равновесной смесью шпинельной и металлической фаз понижается на 3 порядка,  $\lg p_{O_2}$  изменяется от  $-15,5$  до  $-18,5$ .

Таким образом, в настоящей работе получены данные, которые дополняют результаты предыдущих исследований равновесия шпинельного раствора с сопряженными фазами в системе Fe – Cr – O.





**Рис. 5.** Зависимость равновесного давления кислорода от состава твердого раствора на основе хромита железа, находящегося в равновесии с железом:  
 ○ – настоящая работа;  
 точки – литературные данные;  
 линии – расчет по (1)



**Рис. 6.** Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинели  $\text{Fe}_{1-c_s}\text{Cr}_{c_s}\text{O}_y$ , находящейся в равновесии с вюститной ( $S + W$ ) и металлической ( $S + \text{Me}$ ) фазами:  
 точки и пунктирная линия – литературные данные;  
 сплошные линии – расчет по (1)

В третьей главе проведен расчет активностей компонентов шпинельного раствора, находящегося в равновесии с сопряженными фазами.

Активность определяли методом непосредственной обработки данных с использованием уравнений Гиббса – Дюгема. В качестве компонентов вюститной фазы выбраны Fe, Cr, O, а шпинельного раствора –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Для шпинельной фазы, состав которой определяем формулой  $\text{Fe}_{3-z}\text{Cr}_z\text{O}_4$ , уравнение Гиббса – Дюгема имеет вид:

$$x \cdot d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + (1-x) \cdot d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0, \quad (3)$$

а для равновесного ей вюститного и металлического растворов:

$$(1-c_w) \cdot d \lg a_{\text{Fe}} + c_w \cdot d \lg a_{\text{Cr}} + y \cdot d \lg a_{\text{O}} = 0, \quad (4)$$

$$d \lg a_{\text{Fe}} = 0. \quad (5)$$

Здесь  $x$  – мольная доля магнетита,  $(1-x)$  – мольная доля хромита,  $(1-c_w)$  – «катионная» доля железа;  $c_w$  – «катионная» доля хрома;  $y$  – степень окисленности раствора. Записав уравнения внутреннего равновесия:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 4\text{O} \quad d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3d \lg a_{\text{Fe}} + 4d \lg a_{\text{O}}, \quad (6)$$

$$\text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{O} \quad d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = d \lg a_{\text{Fe}} + 2d \lg a_{\text{Cr}} + 4d \lg a_{\text{O}}, \quad (7)$$

и выразив  $d \lg a_{\text{Fe}}$  и  $d \lg a_{\text{Cr}}$  из выражений (3) и (4), получим следующую систему уравнений\*:

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{3}{2}c_w\right) d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{3}{2}c_w d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = (4 - 3y) d \lg p_{\text{O}_2} \\ \left(1 - \frac{z}{2}\right) \cdot d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{z}{2} \cdot d \lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Решая систему уравнений (8), определили активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^{\circ}}^{\lg p_{\text{O}_2}} \frac{1}{2} \frac{(4 - 3y)c_s}{(c_s - c_w)} d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (9)$$

Здесь  $p_{\text{O}_2}^{\circ}$  – давление кислорода над вюститом, находящимся в равновесии с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (стандартное состояние  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в этих условиях принимается равной единице ( $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} = 1$  при  $c_s = 0$ ;  $\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} = 0$ ).

Давление кислорода в условиях равновесия  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}_y$  рассчитывали по уравнению:

$$\lg [p_{\text{O}_2}^{\circ}, \text{атм}] = -\frac{31557}{T} + 11,274 + 4,718 \cdot 10^{-7} T^{-2}. \quad (10)$$

Зависимость подинтегральной функции от величины  $\lg p_{\text{O}_2}$  в уравнении (9) описывается полиномом

$$\frac{1}{2} \frac{c_s(4 - 3y)}{(c_s - c_w)} = a + b \cdot \lg p_{\text{O}_2} + c \cdot (\lg p_{\text{O}_2})^2 + d \cdot (\lg p_{\text{O}_2})^3. \quad (11)$$

Коэффициенты полинома (11) вычислены методом наименьших квадратов.

Совместное решение уравнений (3), (5), (6) позволяет получить формулу для расчета активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в условиях равновесия шпинельного раствора с чистым железом ( $S + \text{Fe}$ ):

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \lg a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \int_{\lg p_{\text{O}_2}^{\circ}}^{\lg p_{\text{O}_2}} 2d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (12)$$

Здесь  $p_{\text{O}_2}'$  – равновесное давление кислорода для моновариантного равновесия шпинельного раствора с вюститной и металлическими фазами ( $W + S + \text{Me}$ );  $a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  – активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в этой системе.

Общее уравнение для активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет вид:

$$\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \int_{\lg p_{\text{O}_2}^{\circ}}^{\lg p_{\text{O}_2}'} \frac{c_s \cdot (4 - 3y)}{2(c_s - c_w)} d \lg p_{\text{O}_2} + \int_{\lg p_{\text{O}_2}^{\circ}}^{\lg p_{\text{O}_2}} 2d \lg p_{\text{O}_2}. \quad (13)$$

Активность хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , согласно уравнению (3), может быть вычислена по формуле

\* Активность кислорода  $d \lg a_{\text{O}} = \frac{1}{2} d \lg p_{\text{O}_2}$

$$\lg a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = - \int_{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*}^{\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{2-z}{z} d \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}. \quad (14)$$

Однако при расчете удобнее оперировать коэффициентами активности ( $\gamma_i = \frac{a_i}{x}$ ), поскольку за стандартные состояния выбраны состояния чистых веществ, и в двух крайних случаях активности магнетита и хромита железа равны нулю (при  $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0, a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0$ ;  $x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0, a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 0$ ):

$$\lg \gamma_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = - \int_{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*}^{\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{2-z}{z} d \lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}. \quad (15)$$

Здесь  $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^* = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}$  – предельное значение коэффициента активности  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

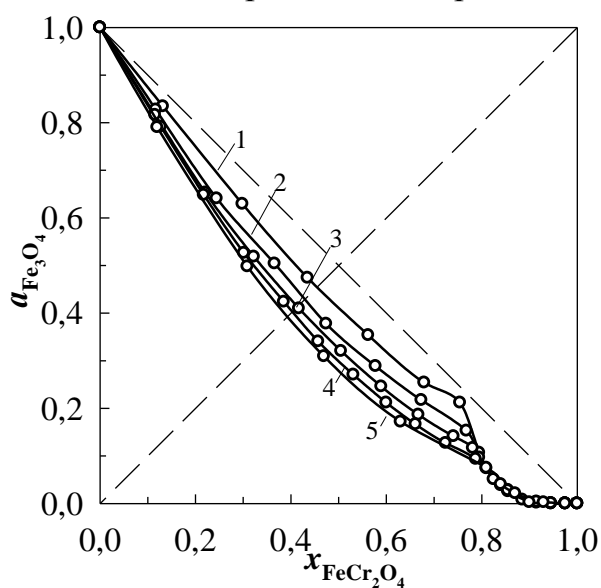
при  $c_S \rightarrow 0$  ( $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1 - \frac{3}{2}c_S$ ).

Определив из соотношения (15) коэффициент активности  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , можно рассчитать активность хромита железа по формуле:

$$a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = \gamma_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \cdot \left( \frac{3}{2}c_S \right). \quad (16)$$

В настоящей работе попытка определить активность хромита железа методом непосредственной обработки данных потерпела неудачу. Предельное значение коэффициента активности  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  стремится к нулю. Поэтому невозможно определить с достаточной достоверностью зависимость коэффициента активности хромита железа от состава шпинельного раствора.

Для иллюстрации рассчитанные активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температурах 1173 К – 1473 К приведены на рис. 7.



**Рис. 7.** Зависимость активности магнетита в шпинельном растворе от состава раствора:  
1 – 1173 К, 2 – 1273 К, 3 – 1373 К, 4 – 1473 К, 5 – 1573 К

Наблюдаются отрицательные отклонения активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от закона Рауля. Вид зависимостей  $a_i = f x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  изменяется при переходе от равновесия шпинельной фазы с вюститным раствором ( $x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} < 0,8$ ) к равновесию ее с металлом ( $x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} > 0,8$ ). Отрицательные отклонения от закона Рауля увеличиваются с повышением температуры до 1473 К, а при более высоких температурах величина отклонения не меняется.

Для описания зависимости активностей компонентов от состава шпинельного раствора применили модель субрегулярного раствора, принимая следующую концентрационную зависимость для энергии смешения:

– при равновесии с вюститом

$$Q_{(S+W)} = Ax_1 + Bx_2 + Cx_1x_2, \quad (17)$$

– при равновесии с железом

$$Q_{(S+Me)} = Ax_1^3 + Bx_2^3 + Cx_1^2x_2 + Dx_1x_2^2. \quad (18)$$

Таким образом, активность  $i$ -го компонента исследуемого шпинельного раствора определяется уравнениями

$$a_i = x_i \cdot \exp \left\{ \frac{1 - x_i^2 \cdot Q_{(S+W)}}{RT} \right\}, \quad (19)$$

$$a_i = x_i \cdot \exp \left\{ \frac{1 - x_i^2 \cdot Q_{(S+Me)}}{RT} \right\}. \quad (20)$$

Числовые значения параметров для величины энергии смешения  $Q$ , в Дж/моль, получены методом нелинейного оценивания, таблица 1. Активности магнетита и хромита железа, вычисленные в приближении модели субрегулярных растворов представлены на рис. 8.

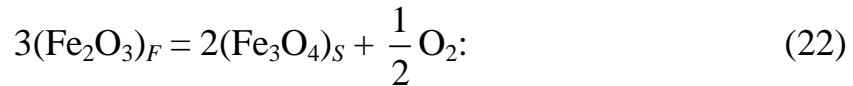
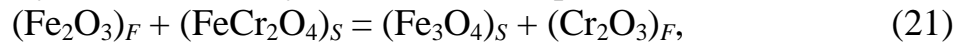
Таблица 1.

Значения параметров энергии смешения при различных температурах

Область фазового равновесия	$T$ , К	$A$	$B$	$C$	$D$
$S + W$	1173	-5 740	2 183	-7 183	—
	1273	-2 568	-18 390	16 730	—
	1373	-4 417	-23 230	20 050	—
	1473	-6 146	-26 690	20 680	—
	1573	-2 611	-43 130	3 6550	—
$S + \text{Fe}$	1173	-57 890	3 732 300	16 423 000	-13 541 000
	1273	-55 640	3 966 800	17 149 000	-14 268 000
	1373	-53 110	4 143 550	17 657 000	-14 799 000
	1473	-51 100	4 063 100	17 205 000	-14 469 000
	1573	-50 430	3 525 700	15 047 000	-12 614 000

Чтобы рассчитать условия равновесия шпинели и корундовой фазы по данным проведенных электрохимических исследований образцов этой системы, было сделано предположение, что раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  является ионным совершенным.

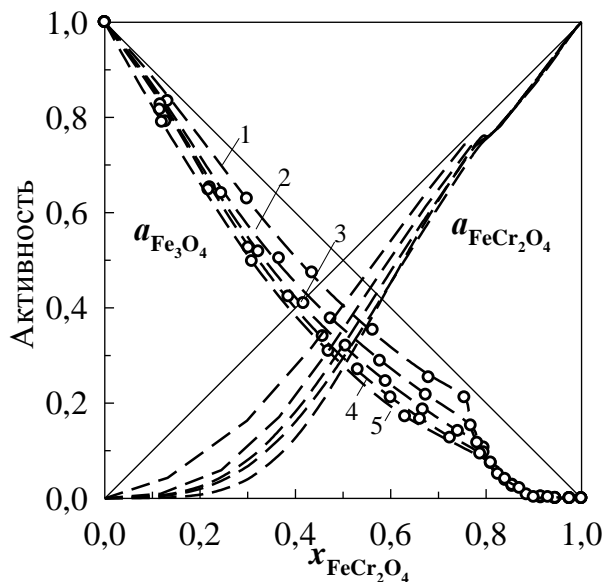
Составы сопряженных фаз и равновесные им давления кислорода определили, используя закон действующих масс для реакций



$$K_{21} = \frac{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_S} \cdot c_F^2}{a_{(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_S} \cdot (1 - c_F)^2}, \quad (23);$$

$$K_{22} = \frac{a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_S}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 - c_F)^6}, \quad (24)$$

так как в совершенном ионном растворе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$   $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = c_F^2$ , а  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (1 - c_F)^2$ .



**Рис. 8.** Зависимость активности компонентов шпинельного раствора от его состава в приближении модели субрегулярных растворов: 1 – 1173 К, 2 – 1273 К, 3 – 1373 К, 4 – 1473 К, 5 – 1573 К;

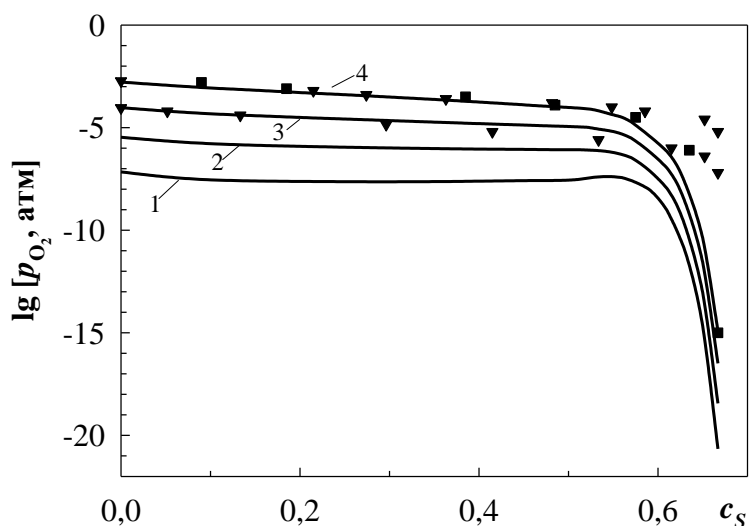
○ – эксперимент, настоящая работа;  
пунктирные линии – расчет по (19), (20)

$$K_{21} = \exp\left(2,719 - \frac{4768}{T}\right), \quad (25); \quad K_{22} = \exp\left(16,504 - \frac{29023}{T}\right). \quad (26)$$

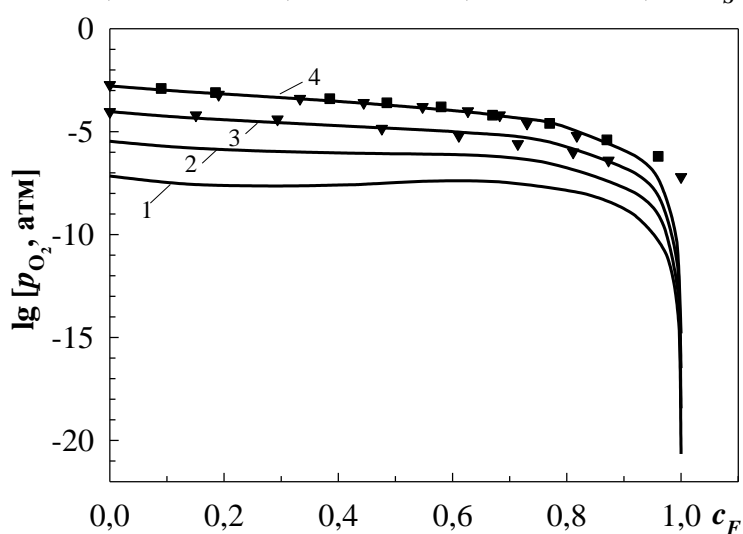
Результаты расчетов представлены на рис. 9 – 11. Они хорошо согласуются с литературными (рис. 9, 10) и опытными (рис. 11) данными настоящей работы. Это доказывает, что выбранная модель твердого раствора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  позволяет описать его термодинамические свойства.

В уравнениях (21) – (24) индексом  $F$  обозначены компоненты корундовой фазы, а индексом  $S$  – шпинельной фазы, а  $c_F$  – катионная доля хрома в корундовой фазе  $\text{Fe}_{1-c_F}\text{Cr}_{c_F}\text{O}_{1,5}$ .

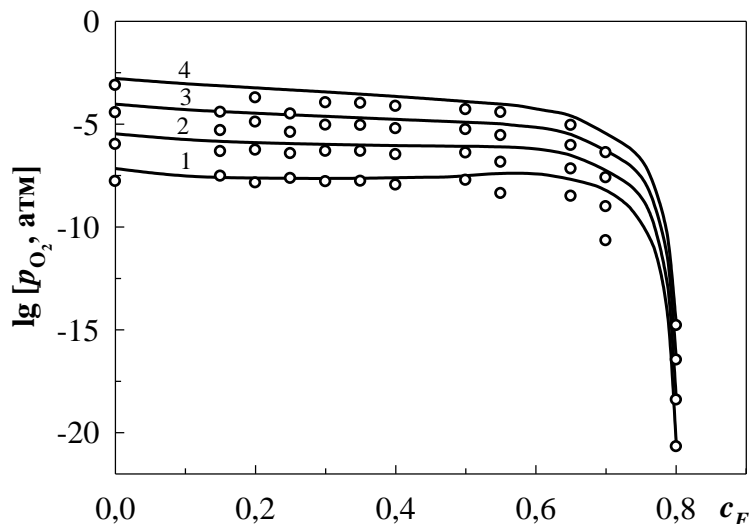
Задав состав шпинельного раствора и определив соответствующие ему активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , по формуле (23), находили мольную долю хрома в корундовой фазе, а далее по уравнению (24) рассчитывали давление кислорода. Значения  $K_{21}$  и  $K_{22}$  вычислены по данным об энергиях Гиббса реакций образования участников реакций (25) и (26):



**Рис. 9.** Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с корундовой фазой: 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К; линии – расчет по (24); точки – литературные данные



**Рис. 10.** Зависимость давления кислорода от состава корундовой фазы, находящейся в равновесии со шпинельной фазой: 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К; линии – расчет по (24); точки – литературные данные



**Рис. 11.** Сопоставление экспериментальных данных с расчетом,  $y = 1,40$ : точки – эксперимент, настоящая работа; линия – расчет по уравнению (24) 1 – 1173 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К

Приведенная методика анализа термодинамических свойств системы позволила рассчитать зависимости  $p_{O_2}$  от составов сопряженных шпинельной и корундовой фаз. Они приведены на рис. 10, 11.

В четвертой главе\* изучены возможности применения одного из методов полного термодинамического моделирования (ПТМ) для описания термодинамических свойств системы Fe – Cr – O. В качестве инструмента термодинамического моделирования использован программный комплекс «АСТРА-4». Для учета взаимодействия компонентов расплава применено приближение теории ассоциированных растворов.

Программный комплекс «АСТРА-4» разработан в МГТУ им. Баумана и адаптирован для расчета равновесий в многокомпонентных металлургических системах Институтом металлургии УрО РАН.

В соответствии с методикой расчетов в качестве равновесного признается состав, отвечающий условию максимума энтропии изолированной системы. Равновесное состояние описывается: составом системы (в молях, кг, мас.%, парциальных давлениях); термодинамическими параметрами (общим давлением  $P$ , атм; температурой  $T$ , К; объемом  $V$ , м<sup>3</sup>; энтропией  $S$ , Дж/К), а также полной внутренней энергией  $U$ , Дж; полной энтальпией  $I$ , Дж.

Все остальные термодинамические характеристики рассчитываются по известным соотношениям. Исходными данными для расчета являются:

- исходный состав системы;
- два из перечисленных выше параметров моделируемого состояния, например, давление  $P$  и температура  $T$ ;
- температурные зависимости полной энтальпии  $I$  и энтропии  $S$  индивидуальных веществ (эти сведения введены в базу термодинамических данных комплекса «АСТРА-4»).

Методика расчетов равновесных состояний состоит в следующем. После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров, соответствующих равновесному состоянию, программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, для которых есть термодинамические характеристики в базе данных. Далее методом итерационных расчетов определяются те вещества и их количества, сумма энтропий которых обеспечивает максимальное значение энтропии преобразованной изолированной системы при заданных термодинамических условиях. Вычисленный подобным образом состав системы считается равновесным.

В настоящей работе с использованием методологии полного термодинамического моделирования (ПТМ), программного комплекса «АСТРА-4» определены равновесные парциальные давления кислорода в системе Fe – Cr – O в областях сосуществования:

- шпинельный раствор + вюстит;
- шпинельный раствор + металлический раствор+вюстит;
- шпинельный раствор + металлический раствор;

---

\* Научным консультантом этой части работы является доцент кафедры «Физическая химия» ЮУрГУ, к.х.н. Сенин А.В.

– твердый раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  +шпинельный раствор.

Составляющими растворов считали атомы металлов Fe и Cr, а также группировки (кластеры), состав которых тождественен реально существующим соединениям  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Термодинамические свойства кластеров описывали свойствами соответствующих соединений при температуре раствора.

Моделирование выполнено для системы Fe – Cr – O – Ar. В качестве исходных параметров для ПТМ задавали брутто-состав системы (сумма молей атомов железа и хрома равна трем; кислорода – от 4 до 4,5, в зависимости от рассматриваемой области равновесия; аргона – 1 моль), общее давление 0,1 МПа (1 атм) и температуру 1173 – 1473 К. Первичная информация ПТМ использовалась для определения равновесного парциального давления кислорода и расчета активностей магнетита и хромита железа.

Равновесные парциальные давления кислорода в исследованных системах, полученные методом полного термодинамического моделирования, представлены на рис. 12 – 14.

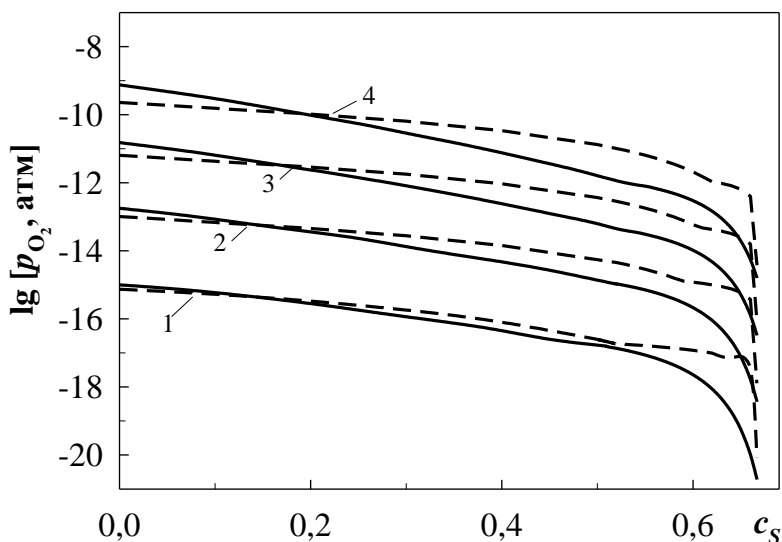
Как следует из рисунков, рассчитанные зависимости достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, особенно в области равновесия шпинельного раствора с корундовой фазой, где корундовый раствор близок по свойствам к ионному совершенному раствору.

Активности магнетита и хромита железа рассчитывали по отношению к состоянию «чистый компонент» (по Раулю). В этом случае активность ассоциата как компонента раствора определяется мольной долей этого компонента в растворе

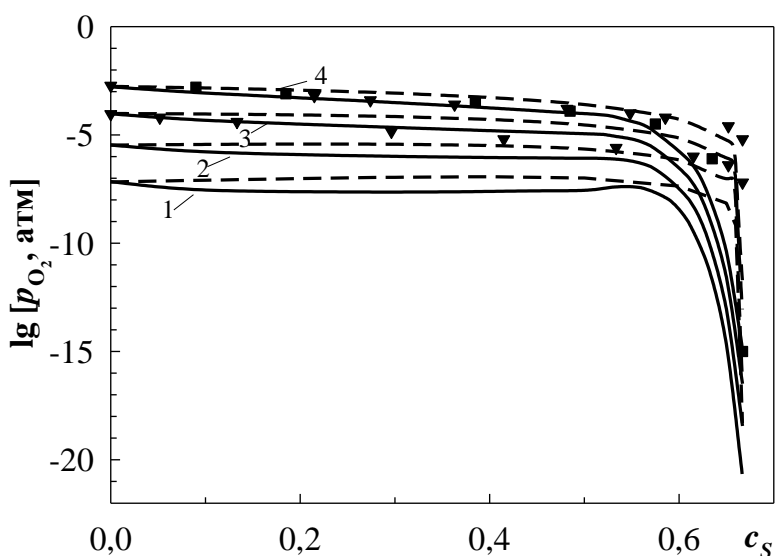
$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \quad a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = x_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}. \quad (27)$$

Результаты расчета активностей  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  для температуры  $T = 1173$  К представлены на рис. 15. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными, теорией субрегулярных растворов и методом ПТМ. Однако методом ПТМ не удалось учесть изменение зависимостей активности со сменой области фазового равновесия, что объясняется трудностью подбора кластеров (ассоциатов), учитывающих взаимное влияние компонентов в каждой области. Но для большинства систем, подобное изменение свойств системы не характерно. Поэтому метод ПТМ может достаточно достоверно прогнозировать термодинамические характеристики соответствующих систем.

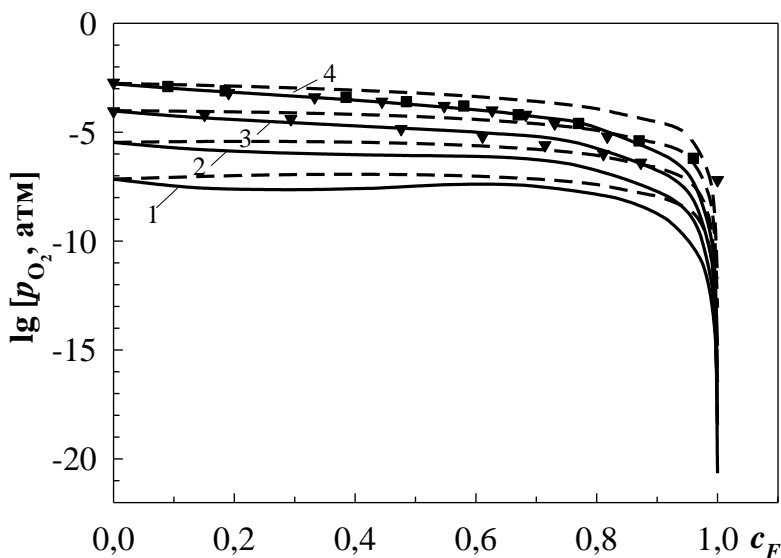




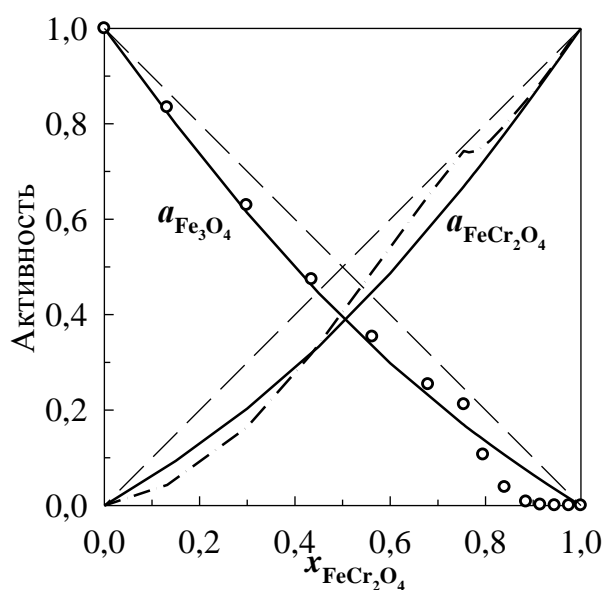
**Рис. 12.** Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с вюститом и железом:  
сплошная линия – эксперимент,  
пунктирная – расчет методом ПТМ  
1 – 1173 К; 2 – 1273 К;  
3 – 1373 К; 4 – 1473 К



**Рис. 13.** Зависимость давления кислорода от состава шпинельной фазы, находящейся в равновесии с корундовой фазой: сплошной линией и символами обозначены экспериментальные данные, пунктирной – расчет методом ПТМ  
1 – 1173 К; 2 – 1273 К;  
3 – 1373 К; 4 – 1473 К



**Рис. 14.** Зависимость давления кислорода от состава корундовой фазы, находящейся в равновесии с шпинельной фазой: сплошной линией и символами обозначены экспериментальные данные, пунктирной – расчет методом ПТМ  
1 – 1173 К; 2 – 1273 К;  
3 – 1373 К; 4 – 1473 К



**Рис. 15.** Активности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  при  $T = 1173 \text{ K}$ :

пунктирная линия – теория субрегулярных растворов; сплошная линия – метод ПТМ; точками обозначены экспериментальные данные, настоящая работа

можно проводить термодинамический анализ фазовых превращений хромсодержащих оксидов.

В *шестой главе* проведен термодинамический анализ процессов восстановления и окисления хромсодержащих оксидов системы  $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ .

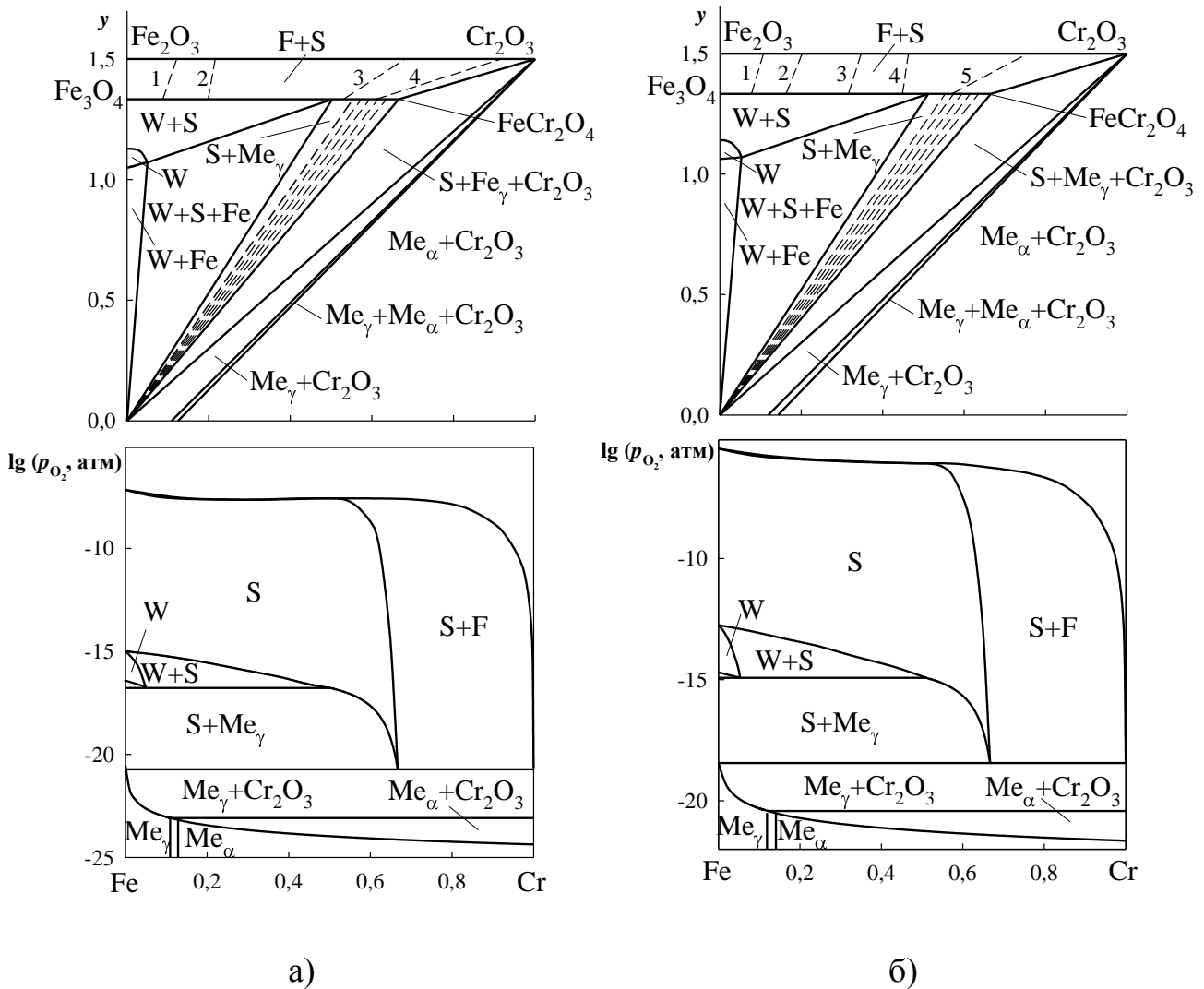
Методами диаграмм состояния и полного термодинамического анализа рассмотрены фазовые превращения шпинельного раствора, содержащего 90 мол.%  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и 10 мол.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , при восстановлении и окислении при  $T = 1373 \text{ K}$ .

Показано, что при восстановлении шпинельного раствора заданного состава на первом этапе из шпинели выделяется железо, и она обогащается хромом, изменяя свой состав до хромита железа. Этот этап восстановления завершается образованием трехфазной смеси  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$  при  $\lg p_{\text{O}_2} = -16,47$ . Дальнейшее превращение должно происходить при неизменном значении  $\lg p_{\text{O}_2}$  и будет приводить к уменьшению количества  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . На третьем этапе из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  восстанавливается хром, который растворяется в железе. Полное восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  достигается при  $p_{\text{O}_2} = 10^{-18,8}$  атм. Эта величина много меньше, чем давление кислорода, которое может обеспечить углерод при карботермическом восстановлении. Таким образом, при температуре  $1373 \text{ K}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  полностью не восстановится.

В *пятой главе* представлены и обсуждаются изотермические сечения диаграммы состояния системы  $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ , построенные на основании результатов проведенных исследований и литературных данных при температурах 1173, 1273, 1573 К. Сечения диаграммы состояния системы  $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$  приведены на рис. 16.

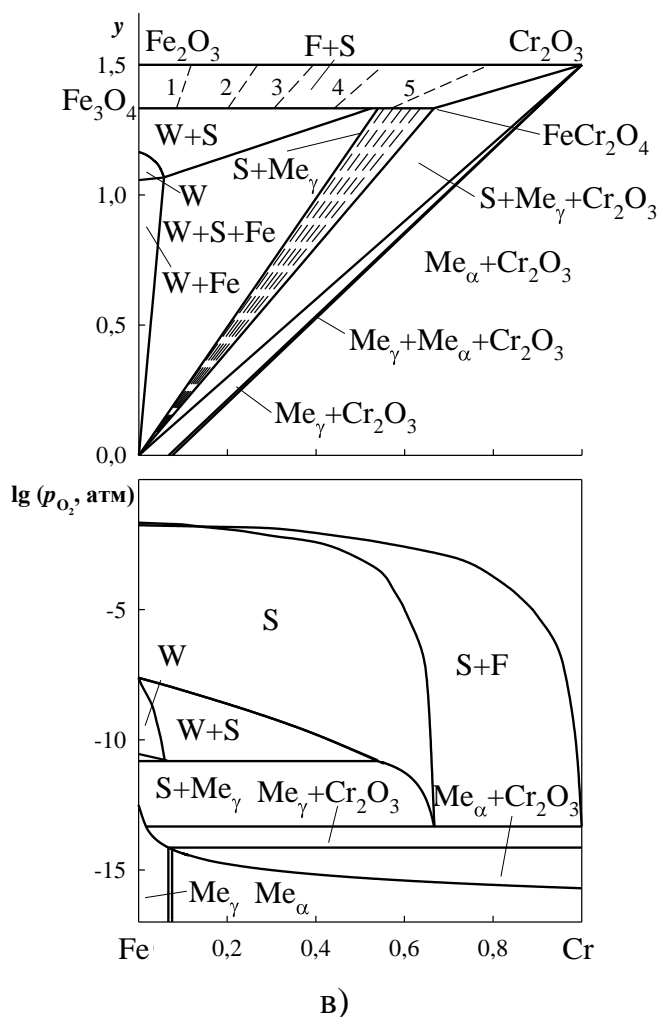
Изотермические сечения диаграммы содержат сведения о фазовом составе системы (диаграмма в координатах  $y - c$ ) и условиях стабильности веществ в кислородсодержащей газовой среде (диаграмма в координатах  $\lg p_{\text{O}_2} - c$ ).

На основании диаграммы состояния системы  $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$



**Рис. 16.** Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Cr – O:  
*W* – вюститный раствор, *S* – шпинельный раствор,  
*F* – твердый раствор Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 а) *T* = 1173 К, б) *T* = 1273 К

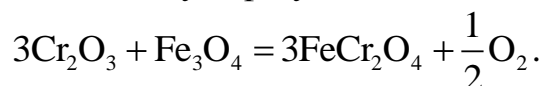
При окислении шпинельного раствора заданного состава, в соответствии с диаграммой состояния Fe – Cr – O и результатами термодинамического анализа, первые же количества кислорода сверх стехиометрии соединения FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> должны приводить к образованию новой фазы – твердого раствора оксидов /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/<sub>т.р.</sub>, точнее, практически чистого оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При дальнейшем окислении количество раствора /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/<sub>т.р.</sub> должно увеличиваться, а сам раствор должен обогащаться оксидом железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методом ДТА исследованы хромиты, выделенные химическим методом из руд Калкановского месторождения, при карботермическом восстановлении и нагреве в окислительных условиях. Установлено, что в природных хромитах двухвалентное железо окисляется до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и несколько больше. Полного окисления железа до трехвалентного состояния (до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не происходит. Следовательно, процесс окисления природных хромитов протекает по схеме отличной от схемы окисления стехиометрического FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Рис. 16.** Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Cr – O (окончание): в)  $T = 1573$  К

Для выяснения особенностей окисления природных хромитов выполнено термодинамическое моделирование. Природные хромиты, отличаются от чистого хромита железа наличием катионов  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$ . Установлено, что выделение  $Fe_2O_3$  из природного шпинельного раствора затруднено и образование твердого раствора  $/Fe_2O_3, Cr_2O_{3/т.р.}$  становится термодинамически менее возможным, чем при окислении чистого  $FeCr_2O_4$ .

С ростом температуры происходит уменьшение количества оксида хрома и магнетита, и увеличивается количество хромита железа. Количество  $MgAl_2O_4, MgCr_2O_4$  не изменяется. Очевидно, общая убыль массы раствора обусловлена химическим взаимодействием  $Fe_3O_4$  с компонентами шпинельного раствора и удалением атомов кислорода в газовую фазу:



## ВЫВОДЫ

1. Обобщены имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах веществ системы Fe–Cr–O, необходимые для построения ее диаграммы « $\lg p_{O_2}$  – состав – температура».

2. В интервале температур 1100–1300 К определены концентрационные зависимости равновесного парциального давления кислорода над равновесными смесями шпинельного и металлического растворов, и шпинельного раствора с твердым раствором гематита и оксида хрома методом электрохимического исследования веществ, обладающих высоким омическим сопротивлением.

3. Рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора на основании экспериментальных данных о равновесии шпинельного раствора с вюститным раствором и железом. Показано, что раствор не является идеальным. Причем, характер отрицательных отклонений от закона Рауля зависит от фазового состава системы.

4. Показано, что концентрационные зависимости активности компонентов твердого раствора хромита железа и магнетита могут быть описаны в приближении модели субрегулярных растворов.

5. Оценена вероятность использования термодинамической модели ассоциированных растворов и метода полного термодинамического моделирования (с использованием программного комплекса «АСТРА-4») для описания свойств исследуемой системы. Установлено, что эту модель можно успешно использовать при наличии в базе данных термодинамических свойств кластеров.

6. Построены изотермические сечения диаграммы системы Fe – Cr – O «lg  $p_{O_2}$  – состав – температура» в интервале температур 1150 – 1600 К, используя результаты исследований работы.

7. Проанализированы фазовые превращения при восстановлении и окислении хромсодержащих оксидов методами диаграмм состояния, термогравиметрическим и термодинамическим моделированием.

**Основное содержание диссертации опубликовано  
в следующих материалах:**

1. Исследование карботермического восстановления хромовых руд Калкановского месторождения / И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, Н.В. Глушкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2001. – Вып. 1. – № 2. – С. 17–22.

2. Термодинамический анализ карботермического восстановления хромита железа / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6 – С. 126–134.

3. Сенин, А.В. Термодинамические характеристики расплавов Cr–Si / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, И.Ю. Пашкеев // Расплавы. – 2004. – № 4. – С. 85–92.

4. Исследование восстановления хромита железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Сталь. – 2004. – № 11. – С. 41–45.

5. Изотермы восстановления твердых растворов магнетита в хромите железа / О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов, М.В. Судариков, А.В. Сенин // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Вып. 4. – С. 51–54.

6. Расчет активности компонентов оксидных расплавов в рамках модели идеального раствора продуктов взаимодействия / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2004. – Т. 3. – С. 123–126.

7. Расчет термодинамических характеристик жидких растворов Cr–Si / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2004. – Т. 2. – С. 166–170.

8. Применение метода полного термодинамического моделирования для расчета термодинамических характеристик оксидных расплавов / А.В. Сенин, А.А. Лыкасов, Г.Г. Михайлов, О.В. Кузнецова // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ. – 2004. – С. 37–38.

9. Пористость хромовых руд / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, И.Ю. Пашкеев, И.В. Совейко // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – С. 80–84.

10. Чернобровин, В.П. Термодинамические условия восстановления хрома при температурах 1173 – 1573 К / В.П. Чернобровин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8. – С. 34–36.

11. Исследование пористости хромовых руд / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, О.В. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 5 – № 3.. – С. 80–84.

12. Сенин, А.В. Расчет активностей компонентов системы  $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$  в приближении теории ассоциированных растворов / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6. – С. 187–190.

13. Применение теории ассоциированных растворов для моделирования термодинамических свойств металлических и оксидных расплавов / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Сборник трудов Второй Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологи в промышленности». – СПб. – 2006. – Т. 6. – С. 292.

14. Сенин, А.В. Расчет термодинамических характеристик оксидных расплавов методом полного термодинамического моделирования / А.В. Сенин, О.В. Кузнецова, А.А. Лыкасов // Журнал Физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 11. – С. 1992–1994.