

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

А.А. Кимяшов, М.В. Евтушенко, С.В. Штин, А.А. Лыкасов

## PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

A.A. Kimyashov, M.V. Evtushenko, S.V. Shtin, A.A. Lykasov

Определены условия моновариантных равновесий в системе железо - магнетит - фаялит при температурах 1100-1300 К.

*Ключевые слова:* фаялит, фазовые равновесия.

Conditions of monovariant equilibria were defined in the system iron - magnetite - fayalite at 1100-1300 K.

*Keywords:* fayalite, phase equilibria.

Согласно литературным данным в системе Fe-Si-O между оксидами железа и кремнезёмом образуется только одно тройное химическое соединение - фаялит, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [1]. С участием фаялита известны следующие равновесия: FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Fe-FeO-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Fe-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. В работе Шенка [2] есть информация о растворимости магнетита в фаялите при 1173 К, но нет её количественной оценки. В других работах принимается, что магнетит не растворяется в фаялите.

Равновесие вюстит - магнетит - фаялит изучалось в работах [2-5]. По данным [5] кремнезём практически не растворяется в магнетите, а соотношение CO/CO<sub>2</sub> в газе, равновесном этой трехфазной смеси, приблизительно такое же, как для равновесия FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Данные этих исследований

приведены на рис. 1. Они хорошо согласуются друг с другом. Как видно, более подробно условия этого равновесия исследованы при температурах выше 1273 К.

Равновесие железо - вюстит - фаялит исследовалось Шенком [2], Муаном [5] и Маерсом [4]. Муан установил, что кремнезём практически не растворяется в вюстите, а соотношение CO/CO<sub>2</sub> над смесью Fe-FeO-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> почти такое же, как над смесью Fe-FeO. Данные для этой системы сравниваются на рис. 1. Очевидно, что результаты исследования [4] существенно отличаются от данных более ранних исследований [2, 5].

Равновесие железо - фаялит - кварц исследовали Шенк [2], Муан [5], Маерс [4], Якоб [6]. Данные приведены на рис. 2. Они существенно различаются

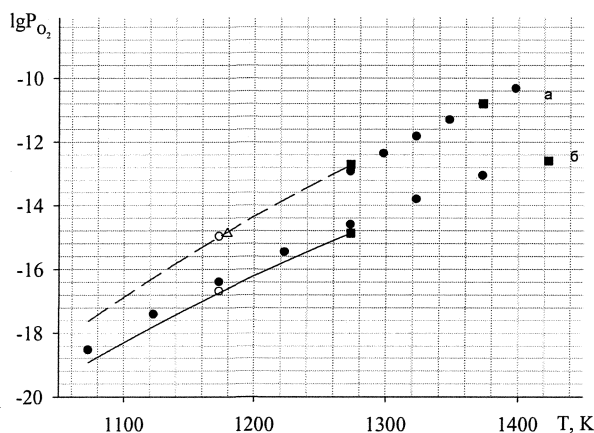


Рис. 1. Зависимость  $\lg [P_{O_2}, \text{атм}]$  от  $T$  при равновесии:

а) вюстит – магнетит – фаялит: — — — — настоящее исследование;

б) железо – вюстит – фаялит: — — — — настоящее исследование;

△ – Чирилли (1946), ○ – Шенк (1932), ● – Маерс (1983), ■ – Муан (1966)

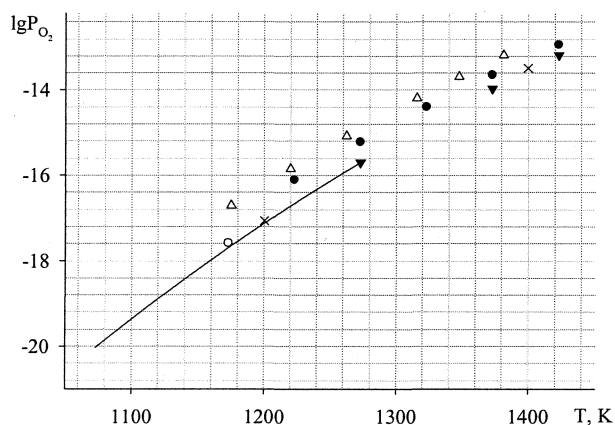


Рис. 2. Зависимость  $\lg [P_{O_2}, \text{атм}]$  от  $T$  при равновесии

железо – фаялит – кремнезём:

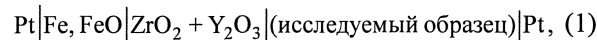
— — — — настоящее исследование,

○ – Шенк (1932), △ – Якоб, ● – Маерс (1983), ▼ – Муан (1966), × – Даркин (1948)

чаются между собой: например, различие в величине  $P_{O_2}$  по данным [5] и [6] достигает порядка.

Цель настоящей работы - исследование равновесий в системе Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> при температурах ниже 1300 К.

Экспериментальные данные получены методом ЭДС в виде температурной зависимости ЭДС гальванического элемента



где Fe, FeO - равновесная смесь железа и вюстит, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - кислородпроводящий твердый электролит, исследуемый образец - равновесные смеси Fe-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe-FeO-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> или FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Образцы готовили из порошков карбонильного железа, гематита и кремнезёма. Смесь порошков перетирала в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. Синтез проводили в вакууме при температуре 1300 К в течение 45 часов. Полноту реакции определяли методом микрорентгеноспектрального анализа.

Для исследования были приготовлены три серии образцов состава Fe<sub>1-c</sub>Si<sub>c</sub>O<sub>y</sub> с постоянной степенью окисленности  $y = 1,1; 1,2; 1,3$ . Серия  $y = 1,1$  включала образцы с содержанием кремния  $c=0,02; 0,04; 0,06$ ; серия  $y = 1,2$  -  $c = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20$ , в серии  $y = 1,3$  -  $c = 0,02; 0,06; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,22; 0,24; 0,26; 0,28; 0,30; 0,32$ .

ЭДС элемента (1) измеряли в ячейке с неразделенным газовым пространством в интервале температур 1100-1300 К. Конструкция ячейки подробно описана в работе [8].

Для определения среднего значения  $\lg P_{O_2} >$  соответствующего трехфазным равновесиям, весь массив данных для данного равновесия обрабатывали методом наименьших квадратов. Получены следующие уравнения зависимости ЭДС от температуры:

равновесие вюстит-магнетит-раствор на основе фаялита:

$$E_I = -297 + 3,406 \cdot 10^{-1} \cdot T, \text{ мВ}; \quad (2)$$

равновесие железо - вюстит - фаялит:

$$E_{II} = -11,17 + 9,964 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ мВ}; \quad (3)$$

равновесие железо - фаялит - кремнезем:

$$E_{III} = 1071 + 4,435 \cdot 10^{-2} \cdot T, \text{ мВ}. \quad (4)$$

Зависимости  $\lg P_{O_2}$  от температуры рассчитывали по уравнению Нернста

$$\lg P_{O_2} = \lg P_{O_2}^0 + \frac{4FE}{2,303RT}. \quad (5)$$

Данные для равновесной смеси железа и вюстита

$$\lg[P_{O_2}^0, \text{ атм}] = -\frac{27770}{T} + 6,920 \quad (911-1644 \text{ К})$$

заимствованы из работы [8]. Зависимости  $E=E(T)$  приведены на рис. 1 и 2 сплошными линиями.

Из рис. 1 видно, что данные настоящего исследования для системы FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> сов-

падают с литературными. Для равновесия железо - вюстит - фаялит (см. рис. 1) наши данные согласуются с данными Шенка и Муана и более отрицательны чем данные Маерса. Данные для равновесия Fe-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> совпадают с данными Шенка, Муана и Даркина, но существенно отличаются от значений  $\lg P_{O_2}$ , полученных Якобом и Маерсом.

Для определения границ, разделяющих трехфазные и двухфазные области на фазовой диаграмме системы Fe-Si-O, были построены зависимости ЭДС от валового состава образцов. На рис. 3 приведена зависимость для температуры 1273 К. Для 1073 и 1173 К зависимости имеют аналогичный характер.

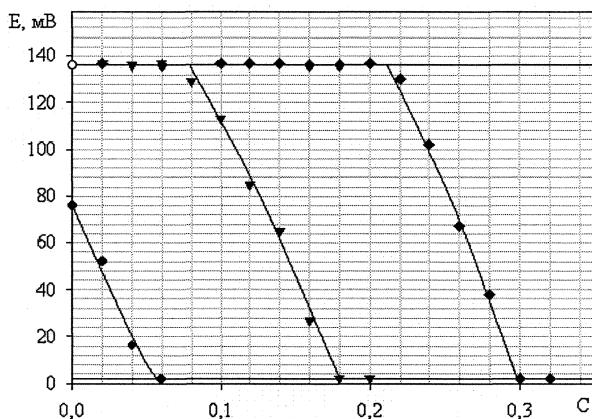


Рис. 3. Зависимость ЭДС элемента от состава образцов при  $T = 1273 \text{ К}$ :  
● -  $y = 1,1$ ; ▼ -  $y = 1,2$ ; ◆ -  $y = 1,3$

Как видно, на приведенных графиках имеются две горизонтальные и три наклонные линии. Верхняя горизонтальная линия соответствует равновесию FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-S (раствор магнетита в фаялите), нижняя горизонтальная линия отвечает равновесию Fe-FeO-FeSiO<sub>4</sub>, а наклонные линии - двухфазным областям. Пересечение линий определяет положение границ, разделяющих двухфазные и трехфазные области.

Для уточнения границы фазовых областей были построены коноды на фазовой диаграмме системы Fe-Si-O. Для этого из графика (см. рис. 3) определяли валовые составы двухфазной смеси, соответствующие заданным постоянным значениям ЭДС, а следовательно, постоянным значениям  $P_{O_2}$ , и наносили их на фазовую диаграмму. Так как кремнезем практически не растворяется в вюстите, коноды проводили с учетом координат чистого вюстита.

Часть фазовой диаграммы системы Fe-Si-O в области Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при температуре 1273 К, построенная по результатам настоящего исследования, приведена на рис. 4. Как видно из рис. 4, фаялит не растворяется в магнетите. Растворимость Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при температуре 1273 К равна 24 мол. %. Шпинельный раствор вплоть до состава Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> находится в равновесии с вюститом. В равновесии с железом находится стехиометрический Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, так

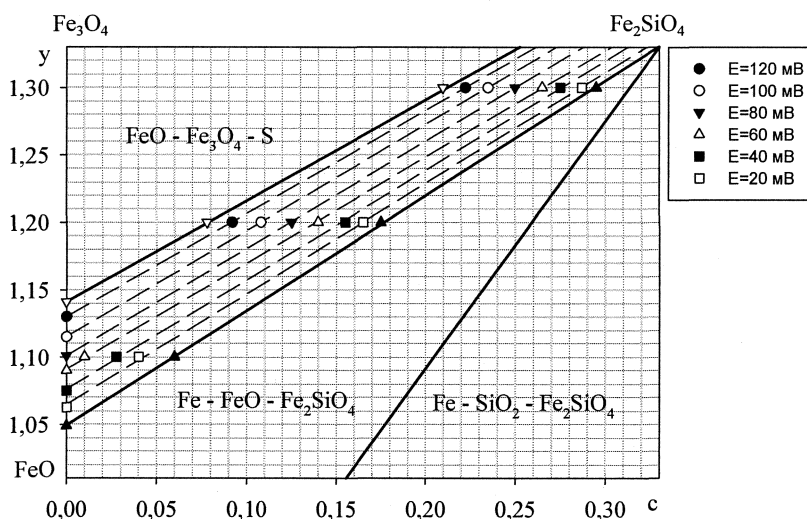


Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при T = 1273 К

что двухфазная область равновесия шпинели с железом вырождается в линию, соединяющую составы Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Fe.

#### Заключение

1. На основании экспериментальных данных определены условия моновариантных равновесий в системе Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при температурах 1100-1300 К.

2. Установлено, что магнетит образует с фаялитом ограниченные растворы на основе фаялита. Определена растворимость магнетита в этом растворе.

#### Литература

1. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник: в 4 вып. Вып. 3: Тройные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. -Л.: Наука. Ленингр. отд., 1972. - 448 с.

2. Schenck, R. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI / R. Schenck, H. Franz, A. Laymann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - Juni 1932. - Bd. 206, H. 2.

3. Chirilli//Gazz. Chim. Ital - 1946. - Vol. 76. - P. 331-338.

4. Myers, J. The system Fe-Si-O: Oxygen buffer calibration to 1500 K // Contributions to Mineralogy and Petrology / J. Myers, HP. Eugster. - 1983- Vol82, Nl.-P. 75-90.

5. Muan, A. Activities in olinine and Pyroxenoid solid solutions of the system Fe-Mn-Si-O at 1150 °C / A. Muan, K. Schwedtfeger // Trans. Met. Soc. Of AIME.-1966. - Vol. 236. -P. 201-211.

6. Jacob, K.T. Chemical Potentials of Oxygen for Fayalite-Quartz-Iron and Fayalite-Quartz-Magnetite Equilibria/K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar// Metall. Trans. B. - October 1989. - Vol. 20B. - P. 679-685.

7. Darken, L.S. Melting Points of Iron Oxides on Silica; Phase Equilibria in the System Fe-Si-O // J. Am.Chem. Soc. - 1948. - Vol. 70. - P. 2043 - 2053.

8. Физико-химические свойства вюститита и его растворов: моногр. /А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. - Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. - 230 с.

Поступила в редакцию 5 февраля 2010 г.