

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Fe – Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄ – Ge*

С.В. Штин, А.А. Лыкасов

Описаны условия равновесия твердого раствора германия в вюстите с металлическими фазами системы Fe–Ge и шпинельными растворами. Построена фазовая диаграмма системы Fe–Ge–O при температуре 1273 К.

Сведения о фазовой диаграмме системы Fe–Ge–O ограничены. Бинарные системы Fe–Ge, Fe–O и Ge–O подробно описаны в работах [1–3]. В работе [4] изучена растворимость диоксида германия в вюстите, определена зависимость равновесного давления кислорода от состава германийзамещенного вюстита, построены изобары в вюститной области. Работа [5] посвящена исследованию фазовых равновесий в системе Fe–Ge–O в малоизученных областях равновесия твердых растворов германия в железе (α , ε и β) с вюститным раствором. В этой работе с помощью рентгеноспектрального микроанализа доказано существование твердых растворов и определены границы фазовых областей на диаграмме состояния системы Fe–Ge–O в исследуемой области. Установлено, что на фазовой диаграмме в исследуемом интервале составов существует три трехфазные и три двухфазные области с участием металлических фаз.

Исследования равновесий в системе Fe–Ge–O в настоящей работе выполнены методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородпроводящим электролитом при 1100–1300 К с использованием методов химического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального методов анализа. Сущность метода ЭДС, схема гальванической ячейки и конструкция полуэлемента подробно описаны в работе [6].

Анализ данных по растворимости диоксида германия в вюстите [4] и результатов исследований условий равновесия вюститного раствора с сопряженными ему металлическими фазами [5] позволили определить растворимость германия в вюстите различной степени окисленности. По

пересечению изобар кислорода вюститной области с соответствующими им конодами областей равновесия вюститной и металлических фаз определены координаты низкокислородной границы вюститной области. Граница при температуре 1273 К показана на рис. 1.

При исследовании фазовых равновесий в области существования шпинельного и вюститного растворов были построены зависимости ЭДС гальванического элемента от состава образцов. Из характера полученных зависимостей установлено, что в этой системе имеют место трехфазные равновесия с участием вюститной и шпинельной фаз. Для образцов, которые по результатам электрохимических исследований являются трехфазными, проведен электронно-зондовый микроанализ и

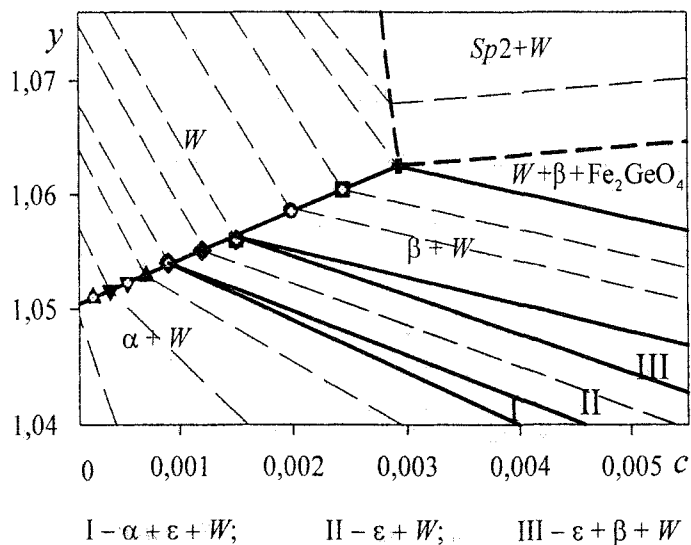


Рис. 1. Низкокислородная граница вюститной области при температуре 1273 К

обнаружено, что в этих образцах на их поверхности имеются три фазы. По соотношению компонентов в этих фазах были рассчитаны приблизительные значения их составов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Урал и губернатора Челябинской области, грант Г 2007 365

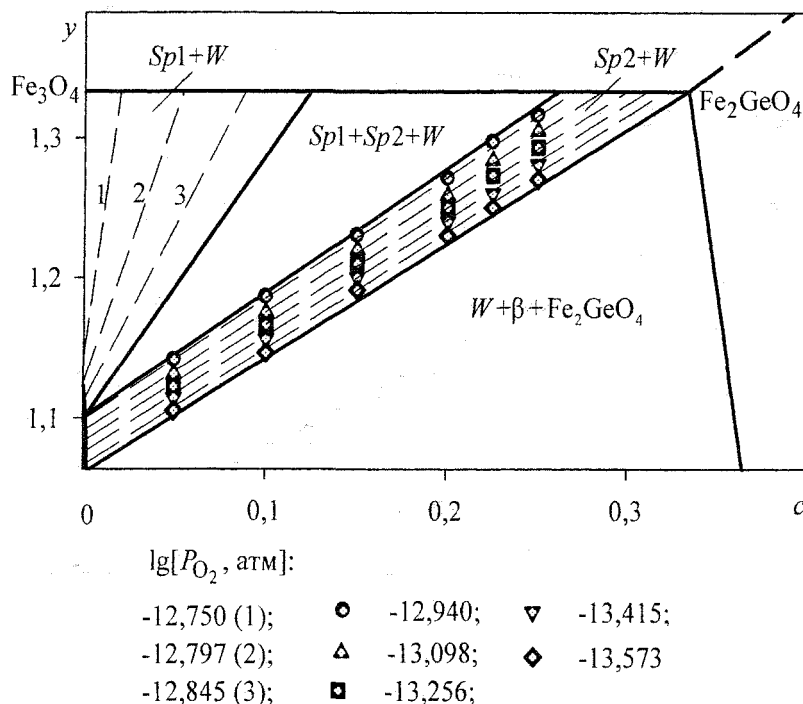


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы в области равновесия шпинельных растворов при температуре 1273 К

Одна из фаз оказалась вюститной фазой (*W*). Вторая фаза имеет состав, близкий к составу шпинели Fe₂GeO₄, а третья фаза имеет степень окисленности, как у шпинели Fe₂GeO₄, но содержит гораздо меньшее количество германия (~ в 10 раз). Очевидно, это вторая шпинельная фаза. Таким образом установлено, что Fe₃O₄ и Fe₂GeO₄ ограниченно растворяются друг в друге, образуя две шпинельные фазы: одна на основе Fe₃O₄ (*Sp1*), другая – на основе Fe₂GeO₄ (*Sp2*).

По результатам исследования шпинельных растворов определены границы фазовых областей двух- и трехфазных равновесий и построен фрагмент фазовой диаграммы в этих областях (рис. 2). Пунктирными линиями в двухфазных областях проведены коноды. Соответствующие им давления кислорода даны в подписях к рисункам.

На фазовой диаграмме системы Fe–Ge–O вюститная область с высококислородной стороны граничит с областями двухфазного равновесия *Sp1+W* и *Sp2+W*. Если изобары кислорода вюститной области провести до пересечения с конодами указанных двухфазных областей, можно определить координаты высококислородной границы

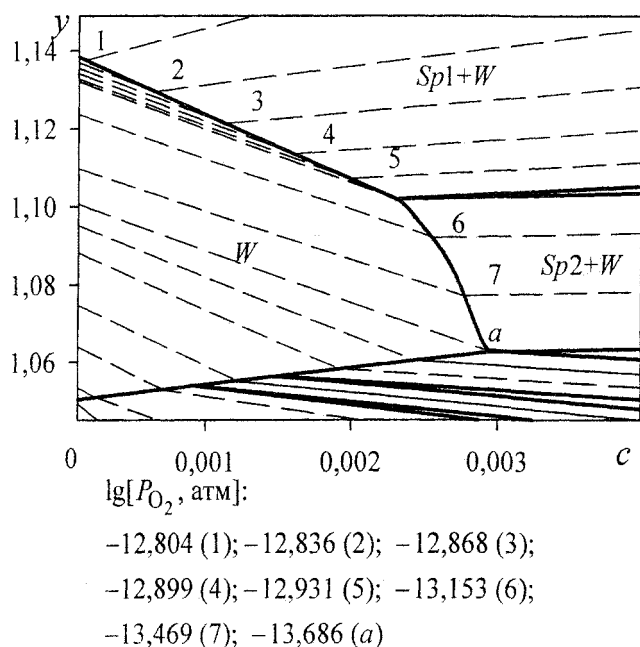


Рис. 3. Область гомогенности германийзамещенного вюстита при температуре 1273 К

указанных двухфазных областей, можно определить координаты высококислородной границы

области гомогенности германийзамещенного вюститита. На рис. 3 приведен фрагмент фазовой диаграммы в области существования вюститного раствора при температурах 1273 К.

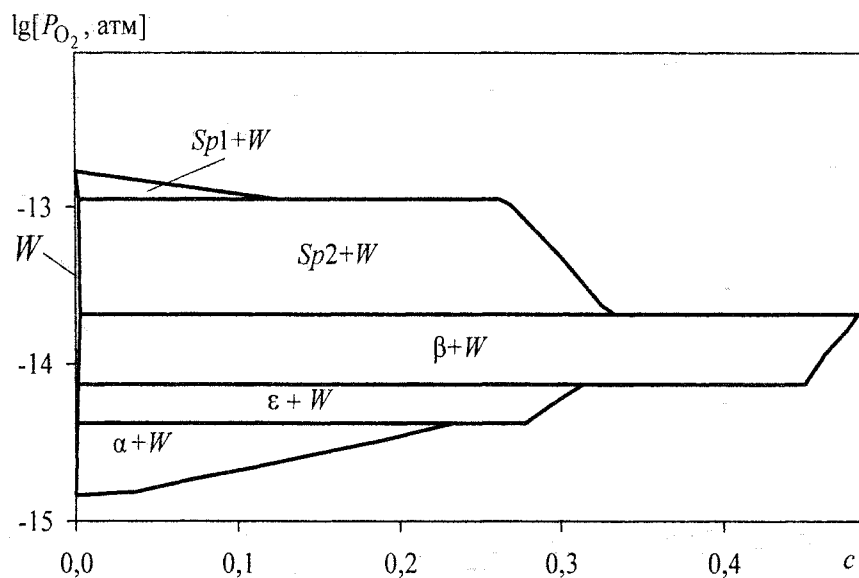
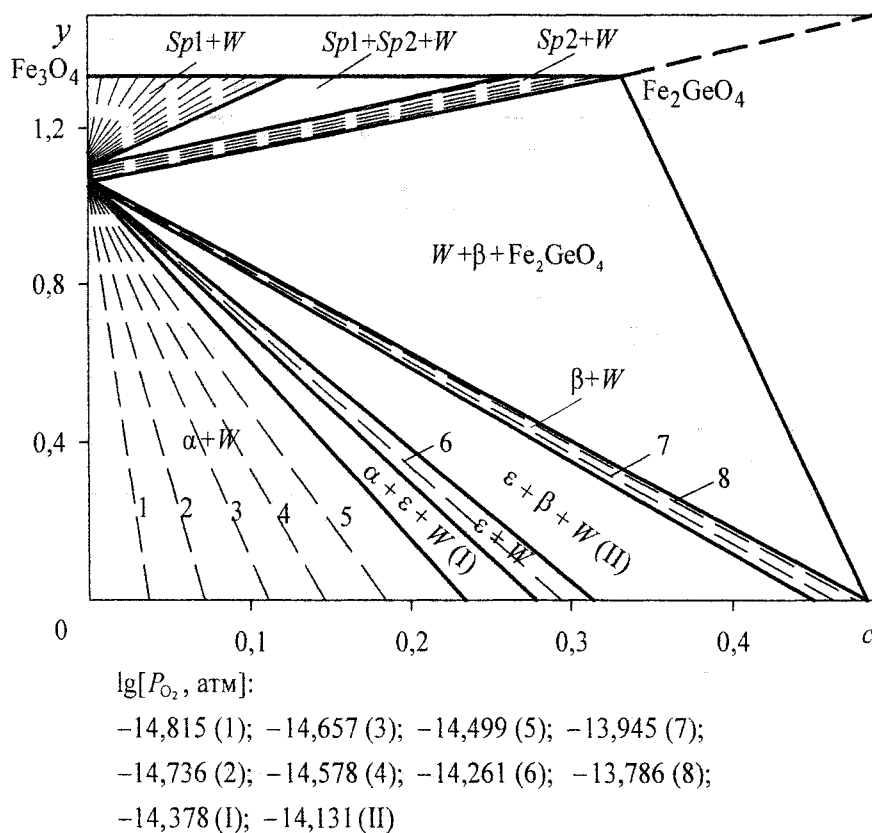


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Ge-O при температуре 1273 К

Пересечение высоко- и низкоокислородной границ вюститной области дает значение предельной растворимости германия в вюстите (точка *a* на диаграмме). При температуре 1273 К предельная растворимость германия отвечает катионной доле германия в вюститном растворе $c = 0,0029$, степень окисленности такого раствора $y = 1,064$. Таким образом, при повышении степени окисленности вюstitа до $y = 1,064$ растворимость в нем германия увеличивается, а затем уменьшается. С уменьшением температуры растворимость германия в вюстите понижается - при

1173 К с - 0,0024, причем степень окисленности такого раствора становится более высокой ($y = 1,068$).

Диаграмма состояния Fe-Ge-O при 1273 К, построенная по литературным данным [1-3] и по результатам наших исследований, изображена на рис. 4.

Литература

1. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / О. Кубашевски, под ред. Л.А. Петровой. - М.: Металлургия. - 1985. - 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. - М.: Металлургия. - 1986. - 440 с.
3. Тананаев, И.В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. - М.: Химия. - 1967. - 451 с.
4. Лыкасов, А.А. Твердый раствор GeO_2 в вюститите / А.А. Лыкасов, С.В. Штин // Известия Челябинского научного центра. - 2004. - Вып. 2(23). - С. 88-90.
5. Штин, С.В. Равновесие вюститного и металлических растворов в системе Fe-Ge-O / С.В. Штин, Е.А. Пилипенко, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2005. - Вып. 5. - №3(43). - С. 51-54.
6. Физико-химические свойства вюstitа и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. - Свердловск: УНЦ АН СССР. - 1987. - 230 с.

Поступила в редакцию 17 сентября 2007 г.