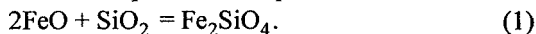


УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЯЛИТА С ЖЕЛЕЗОМ

А.А. Кимяшов, С.В. Штин, А.А. Лыкасов

Данные по равновесиям Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ (I) и Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) ограничены и имеют противоречивый характер. Равновесие (I) изучалось несколькими исследователями. Опытные данные разных авторов приведены в работе [1] и сравниваются по величине энергии Гиббса реакции



Результаты сравнения представлены на рис. 1.

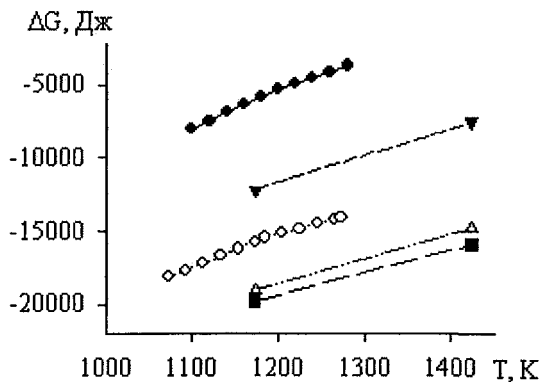
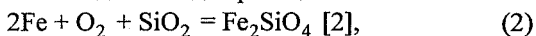


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса реакции (1) от температуры: ● – расчет по данным настоящего исследования; ▼ – данные Келли; ○ – расчет по справочным данным; Δ – данные Тейлора; ■ – данные Муана

Данные Муана и Тейлора согласуются между собой, но существенно отличаются от оценки этой величины, выполненной Келли. В настоящей работе энергия Гиббса реакции (1) рассчитана по справочным данным для реакций



Как видно из рис. 1, результаты расчета не воспроизводят имеющиеся в литературе данные. В связи с этим были предприняты экспериментальные исследования условий равновесий (I) и (II).

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



где Fe, FeO – равновесная смесь железа и вюстита, ZrO₂ + Y₂O₃ – кислородпроводящий твердый электролит, исследуемый образец – равновесная смесь Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ или Fe–FeO–Fe₂SiO₄. Образцы для исследований получали твердофазным синтезом из Fe, Fe₂O₃ и SiO₂. Порошок SiO₂ получали, измельчая монокристалл кварца. Смесь железа, гематита и кварца перетирали в агатовой ступке, спрессовывали в таблетки и спекали в вакууме. Продолжительность синтеза образца заданного химического и

фазового состава существенно зависит от дисперсности порошка кристаллического кварца. Крупные кристаллы SiO₂ медленно реагируют с оксидами железа и даже после 80-часовой выдержки при температуре 1273 К по данным микрорентгеноспектрального анализа в смеси Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) наблюдались включения кварца. При использовании порошка кварца размером менее 80 мкм, после спекания в течение 45 часов, получили образцы соответствующие фазовым областям Fe–Fe₂SiO₄–SiO₂ (I) и Fe–FeO–Fe₂SiO₄ (II) диаграммы состояния систем Fe–Si–O. На рис. 2 изображен результат электронно-зондового микроанализа на спектрометре JEOL JSM – 6460LV (микрорентгеноспектральный анализ) образца фазового состава (II), а на рис. 3 – фазового состава (I).

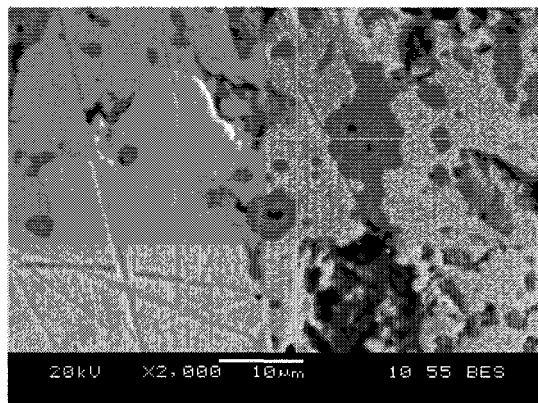


Рис. 2. Результат микрорентгеноспектрального анализа образца фазового состава (II)

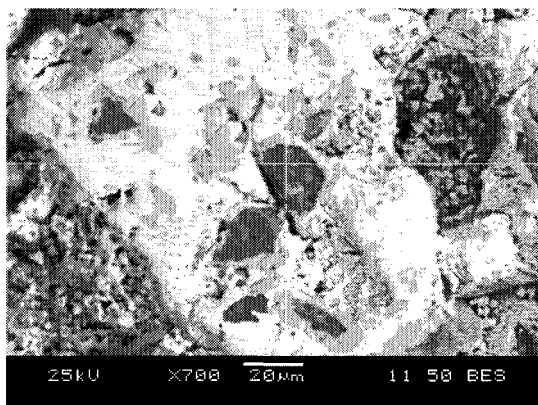


Рис. 3. Результат микрорентгеноспектрального анализа образца фазового состава (I)

На рис. 2 область, окрашенная в белый цвет, соответствует железу, светло-серая – вюститу, а темно-серая – фаялиту. На рис. 3 белая область соответствует железу, серая – фаялиту, а черная – кварцу.

ЭДС элемента (4) измеряли в ячейке с неразделенным газовым пространством. Подробно конструкция ячейки описана в работе [3]. Температурные зависимости ЭДС областей (I) и (II) представлены на рис. 4.

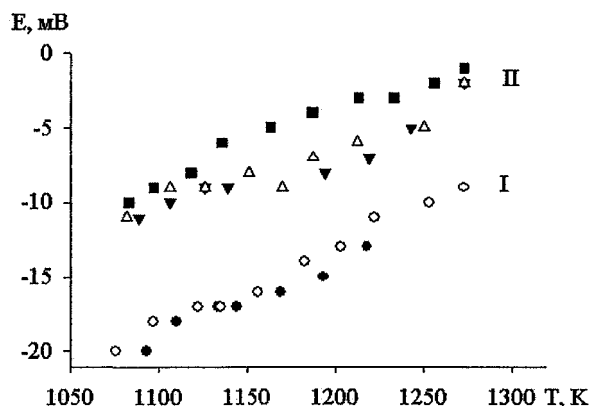


Рис. 4. Температурные зависимости ЭДС элемента (4) с образцами фазового состава (I) или (II)

Данные зависимости обработали методом наименьших квадратов. Для образцов состава Fe-FeO-Fe₂SiO₄ (II) температурная зависимость ЭДС имеет вид:

$$E = -56,29 + 4,232 \cdot 10^{-2} T, \quad (5)$$

а для области Fe-Fe₂SiO₄-SiO₂ (I):

$$E = -80,76 + 5,624 \cdot 10^{-2} T. \quad (6)$$

Используя данные ЭДС, рассчитали давление кислорода равновесное исследованным образцам:

$$\lg P_{O_2} = \lg P_{O_2}^0 + \frac{4FE}{2,303 \cdot RT}, \quad (7)$$

$$\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}] = -\frac{27770}{T} + 6,920, \quad (911-1644 \text{ K}). \quad (8)$$

Здесь $\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}]$ – данные для равновесной смеси железа и вюститита.

Зависимость $\lg [P_{O_2}^0, \text{атм}]$ от температуры для равновесия (I) приведена на рис. 5.

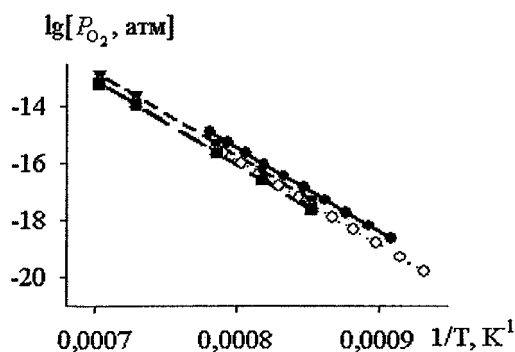


Рис. 5. Зависимость давления кислорода от температуры над равновесной смесью Fe, SiO₂, Fe₂SiO₄: ● – данные настоящего исследования; ○ – расчет по данным энергии Гиббса реакции (2); ▼ – по данным Келли; ▲ – по данным Тейлора; ■ – по данным Муана

На рис. 5 полученные в настоящей работе давления кислорода сопоставлены с литературными данными. Как видно из рисунка, давление кислорода для равновесия (I) выше данных других исследователей.

По полученным данным была рассчитана Энергия Гиббса реакции (1). Она оказалась существенно менее отрицательной, чем по данным других исследователей (см. рис. 1).

Условия равновесия Fe-FeO-Fe₂SiO₄ (II) с газовой смесью CO-CO₂ исследованы в работе [1]. При 1273 К отношение P_{CO}/P_{CO_2} в равновесной газовой смеси равно 2,51, а при 1423 К – 3,00. Используя данные для реакции



$$\lg k = \frac{29543}{T} - 9,141, \quad (700-1200 \text{ K}) [4], \quad (10)$$

$$\lg k = \frac{29293}{T} - 8,936, \quad (1200-1700 \text{ K}) [4], \quad (11)$$

нами были рассчитаны давления кислорода отвечающие этим соотношениям P_{CO}/P_{CO_2} . При $T = 1273 \text{ K}$ давление кислорода соответствует величине $\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -14,874$, а для 1423 К – $-12,604$. По результатам настоящих исследований, рис. 4 и уравнение (7), при 1273 К

$$\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -14,927,$$

а при 1423 К (результат экстраполяции)

$$\lg [P_{O_2}, \text{атм}] = -12,538.$$

Результаты исследований в совокупности со справочными данными по ΔG^0 для реакций (3) и Si + O₂ = SiO₂,

$$\Delta G^0 = -871527 + 181,17 T, \quad \text{кДж/моль}, [5] \quad (13)$$

позволяют рассчитать активность кремния в железе, находящегося в равновесии с фаялитом. Для равновесия (II) активность кремния в железе при 1273 К равна $3,6 \cdot 10^{-12}$, а для равновесия (I) при той же температуре – $7,1 \cdot 10^{-12}$.

Литература

1. Muan, A. /A. Muan, K. Schwedtfeger// Trans. Met. Soc. of AIME. - 1966. - V. 236. -P. 201-211.
2. Journal of The National Chemical Laboratory for Industry. -1988. - V. 83.-P. 59-60.
3. Физико-химические свойства вюститита и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, и др. - Свердловск: УНЦАН СССР, 1987. -230 с.
4. Лыкасов, А.А. Термодинамика вюститных растворов: дис. ... д-ра хим. наук/А.А. Лыкасов. — Челябинск: ЧГТУ, 1991. - 309 с.
5. Кубашевский, О. Термохимия в металлургии / О. Кубашевский, Э. Эванс. - М.: Иностранная литература, 1954. - 421 с.