

02.00.04

ЭЛ

Ш914

Контрольный
На правах рукописи

Штин Светлана Валентиновна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
СИСТЕМЫ Fe – Ge – O В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1100 – 1300 К**

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
Викторов Валерий Викторович,
доцент, кандидат химических наук
Качурина Ольга Ивановна.

Ведущая организация – ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет».

Защита состоится 20 июня 2007 г., в 16⁰⁰ 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: swet@fizchim.susu.ac.ru
тел., факс: (351) 265-62-05

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ЮУрГУ.
Автореферат разослан «___» мая 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Б.Р. Гельчинский

Общая характеристика работы и ее актуальность. Германий является рассеянным элементом. Минералы, в которых германия больше 1% – аргиродит, германит, ультрабазит, плюмбогерманит и другие – большая редкость, они не в состоянии покрыть мировую потребность в этом элементе. Основная масса германия рассеяна в минералах других элементов, в углях, природных водах, в почве. Поэтому способы концентрирования германия очень сложны и разнообразны. Они зависят от вида сырья и содержания в нем этого элемента.

Германий является сопутствующим элементом в рудах ряда цветных и черных металлов, которые могут быть использованы для производства германия. Разработка технологии производства германия из этих руд требует информации о соединениях германия или иных форм существования его в рудах, свойствах этих веществ, особенно тех, которые непосредственно определяют технологию.

При использовании руд черных металлов в качестве сырья для производства германия и его соединений необходимо учитывать, что это рассеянный элемент, и поэтому важно знать его растворимость в оксидах железа.

Цель работы состоит в исследовании фазовых равновесий в системе Fe–Ge–O с участием вюститного, шпинельных и металлических растворов и построении диаграммы состояния системы в температурном интервале 1100 – 1300 К.

Научная новизна.

Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия в областях существования шпинельных, металлических и вюститного растворов в системе Fe – Ge – O.

Разработана методика химического анализа на германий в присутствии железа.

Определены зависимости равновесного давления кислорода от температуры и состава исследуемой системы.

Установлено, что магнетит и германат железа ограничено растворяются друг в друге. Рассчитаны активности компонентов шпинельных растворов.

Определены условия сосуществования различных фаз и построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Ge – O при температурах 1173 и 1273 К.

Практическая значимость работы. Получены данные по термодинамическим свойствам веществ системы Fe – Ge – O, которые могут быть использованы при разработке технологии производства германия из железных руд, а также при создании новых германийсодержащих материалов. Предложенная методика химического анализа на германий может найти применение в научно-исследовательской работе.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 статьях, из них 3 – в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях:

1. Всероссийская научно-практическая конференция «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии», Екатеринбург, 1995;
2. IV учебно-методическая конференция стран содружества, Москва, 1997 г.;
3. XI конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 1998 г.;
4. I Международная конференция «Металлургия и образование», Екатеринбург, 2000 г.;
5. Второй семинар СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», Екатеринбург, 2002 г.;
6. «Химия твердого тела и функциональные материалы – Всероссийская конференция IV семинар СО РАН – УрО РАН», Екатеринбург, 2004 г.;
7. XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005 г.;
8. II Международная конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006 г.;
9. III Международная конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2007 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 42 наименований и приложения. Работа содержит 145 страниц, в том числе 96 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обосновывается актуальность исследования фазовой диаграммы системы Fe – Ge – O и термодинамических свойств веществ этой системы.

В *первой главе* приведен литературный обзор.

В системе Fe – Ge – O известны и изучены двойные соединения систем Fe – O, Ge – O и Fe – Ge, а также тройное соединение Fe₂GeO₄. Согласно литературным данным Fe₃O₄ и Fe₂GeO₄ неограниченно растворяются друг в друге, образуя раствор со структурой шпинели. Растворимость германия в монооксиде железа не исследована. Нет сведений об условиях равновесия различных фаз в трехкомпонентной системе Fe – Ge – O.

Анализ литературных данных показал ограниченность сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений системы Fe – Ge – O.

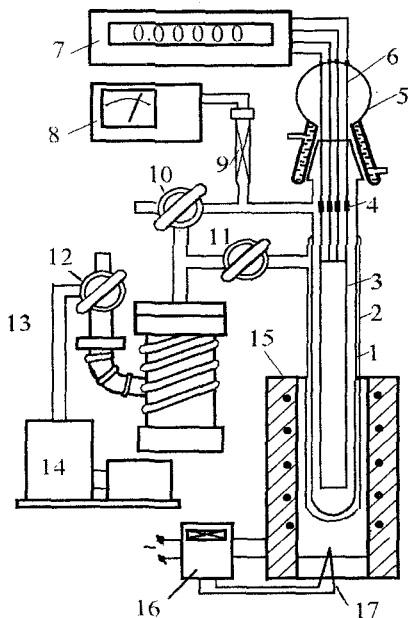
Во *второй главе* описаны методики эксперимента, синтеза исследуемых образцов и их анализа.

Для исследования фазовых равновесий в системе Fe – Ge – O использовали метод измерения ЭДС концентрационного по кислороду гальванического элемента с твердым кислородпроводящим электролитом. Измерения проводили в атмосфере гелия при температурах 1100 – 1300 К на установке, схема которой показана на рис. 1.

В работе была использована ячейка с разделенным газовым пространством, разработанная на кафедре «Физическая химия» ЮУрГУ с участием автора этой работы. Схема гальванической ячейки приведена на рис.2.

Рис.1. Схема установки:

- 1 – кварцевый реактор, 2 – кварцевая рубашка, 3 – гальваническая ячейка, 4 – разъемы, 5 – водоохлаждаемый шлиф, 6 – молибденовая проволока, 7 – высокоомный вольтметр, 8 – вакуумметр, 9 – термопарная лампа, 10, 11, 12 – краны, 13 – диффузионный насос, 14 – форвакуумный насос, 15 – печь, 16 – терморегулятор, 17 – термopара



Ячейка имеет герметизированное пространство для исследуемого вещества, что исключает изменение его состава во время опыта из-за высокой упругости пара монооксида германия. На дно кварцевой пробирки 5 на керамическую подложку 11 помещается платиновая пластина с токоотводом 13, который подводится к пластине через отверстие в дне пробирки. На платиновую пластину помещали электрод сравнения (равновесная смесь Fe, FeO_x) в виде таблетки диаметром 6 мм и высотой 1,5–2 мм и полуэлемент 10. Верхнюю платиновую пластину с токоотводом 9, укрепленную на подвижной кварцевой трубке 4, плотно прижимали к токоотводу полуэлемента с помощью пружины 3. Это обеспечивало одновременно надежный контакт между электродом сравнения и полуэлементом. Платиновая термопара 6 соединена с неподвижной кварцевой

ной кварцевой трубкой. При этом ее горячий спай находится на уровне исследуемого образца. Гальваническую ячейку помещали в реакционный сосуд из кварца 7 с верхним водоохлаждаемым шлифом 2, в который впаяны молибденовые токоотводы 1.

Конструкция полуэлемента с исследуемым образцом приведена на рис.3. Полуэлемент представляет собой тигель из твёрдого электролита 2. Тигель наполовину заполнен порошком исследуемого образца 5, в который погружали до дна тигля платиновый токоотвод 1. Свободное пространство над исследуемым образцом

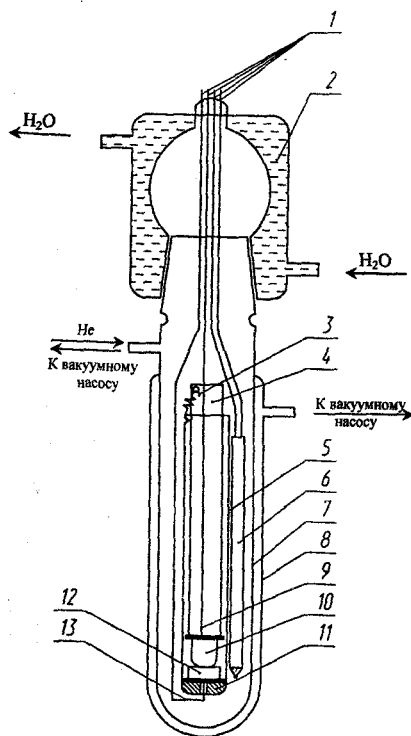


Рис. 2. Схема гальванической ячейки

заполняли сначала таблеткой из твердого электролита 4 (для исключения взаимодействия цемента с исследуемым веществом), а затем несколькими слоями огнеупорного цемента 3, перегибая платиновый токоотвод между слоями цемента. После нанесения каждого слоя изделие просушивали сначала на воздухе в течение суток, а затем в вакууме при постепенном нагревании до ~600 К. Цемент готовили из тонкодисперсного порошка диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированного 10 мол.% Y_2O_3 и жидкого стекла плотностью $\rho = 1,36 \text{ г/см}^3$.

Образцы для исследования были синтезированы методом твердофазной реакции. Химическая формула, описывающая валовый состав любой композиции, $- Fe_{1-c}Ge_cO_y$, где c – отношение числа молей германия к общему числу молей германия и железа, y – степень окисленности – отношение числа молей кислорода к общему числу молей германия и железа. Образцы синтезировали двумя способами. Первым способом получали образцы с постоянной степенью окисленности y и различным содержанием германия (c). Исходными компонентами в этом случае были порошки карбонильного железа класса «ос.ч.», оксида железа Fe_2O_3 марки «ч.д.а.», предварительно прокаленного при 1000 К, и диоксида германия марки «ч.д.а.».

Другой способ приготовления состоял из двух стадий. На первой стадии синтезировали вюстит заданной степени окисленности y_0 из порошков карбонильного железа и оксида железа Fe_2O_3 . На второй стадии готовили исследуемые образцы из вюстита и оксида германия. Их степень окисленности определяется уравнением $y = y_0 + (2 - y) \cdot c$. Эта прямая на фазовой диаграмме системы Fe – Ge – O соединяет чистый вюстит и оксид германия GeO_2 .

Компоненты шихты взвешивали в рассчитанных количествах и тщательно перемешивали для получения однородной смеси. Из полученной смеси пресовали таблетки диаметром 6 мм и толщиной 3 – 4 мм под давлением 0,4 ГПа. Таблетки загружали в трубки из стабилизированного диоксида циркония, предварительно прокаленные, и прогревали в вакууме при температуре ~700 К для удаления влаги. Затем трубки герметизировали с помощью огнеупорного цемента. Контейнер с образцами запаивали в ампулы из кварца и выдерживали в течении 25 часов при температуре 1200 К в вакууме. Для сохранения фазового состава образцов их подвергали закалке от 1200 К в воду.

Закаленные образцы аттестовывали с целью определения фазового и уточнения химического состава.

Для определения фазового состава использовали рентгенографический и микро-рентгеноспектральный (электронно-зондовый) методы анализа.

Химический анализ на содержание железа проводили стандартным методом бихроматометрического титрования, а содержание германия в образцах в данной работе определяли фотометрическим методом, который основан на измерении оптической плотности окрашенного коллоидного раствора фенилфлуороната германия, образующегося при взаимодействии в кислой среде двуокиси германия с фенилфлуороном.

При использовании стандартной методики анализа на германий было установлено, что железо мешает точному определению содержания германия, так как в присутствии железа коэффициент пропускания резко увеличивается. Рекомендуемая в этом случае методика экстракции германия так же приводит к большим погрешностям в определении низких содержаний германия. Для повышения точности анализа необходимо было определить условия, при которой ионы железа не оказывают влияния на результаты колориметрического анализа германия. Для исследования зависимости степени пропускания от содержания железа были приготовлены растворы с одинаковым содержанием германия и разным содержанием железа и опре-

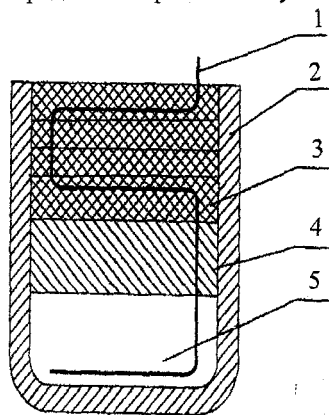


Рис. 3. Схема полужелеза

делена степень пропускания при различных значениях длины волны. Для этой цели был использован прибор «Spekol-221» – однолучевой фотометр переменного света с цифровым вычислительным блоком. Установлено, что в интервале длин волн $\lambda = 520 - 535$ нм влияние железа незначительно. Исследував зависимость коэффициента пропускания от длины волны при различных содержаниях германия в растворе, определили оптимальное значение $\lambda = 535$ нм.

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе Fe – Ge – O.

Исследование области гомогенности вюститного раствора

Для исследования области гомогенности германийзамещенного вюстита было приготовлено три серии образцов с постоянной степенью окисленности $\langle y = 1,06 \rangle$, $\langle y = 1,08 \rangle$, $\langle y = 1,10 \rangle$ и две серии из вюстита заданной степени окисленности $\langle y_0 = 1,07 \rangle$, $\langle y_0 = 1,09 \rangle$. Измеряли ЭДС гальванического элемента (1)



в интервале температур 1050 – 1300 К.

Зависимости ЭДС элемента (1) от содержания германия в образцах имеют сложный характер. На рис. 4 приведена зависимость ЭДС от c для образцов серий $\langle y = 1,06 \rangle$ и $\langle y = 1,10 \rangle$. При добавлении германия к вюститу значение ЭДС для всех образцов сначала монотонно увеличивается до определенного значения, затем характер зависимости меняется: в одних случаях ЭДС становится постоянной, в других – резко увеличивается или уменьшается. Изменения в характере зависимости, по-видимому, указывают на то, что с увеличением содержания германия происходит изменение фазового состава образцов. Вполне возможно, что каждый изгиб на зависимостях ЭДС = $f(c)$ соответствует переходу из одной области фазового равновесия в другую, то есть положение изгибов определяет координаты границ, разделяющих соответствующие области на фазовой диаграмме исследуемой системы.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с небольшим содержанием германия являются гомогенным германийзамещенным вюститом, а остальные содержат равновесные с ним фазы. Из изменений характера зависимостей ЭДС = $f(c)$ следует, что растворимость германия в вюстите не превышает 0,4 мол.% и зависит от содержания кислорода в вюстите.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов подтвердил образование растворов германия в вюстите. Зависимость интенсивности характеристического излучения германия от содержания германия в образцах также позволи-

ла оценить растворимость германия в вюстите. Она оказалась не более 0,4 мол.%. По данным ЭДС были рассчитаны давления кислорода, равновесные исследованным веществам.

По данным ЭДС были рассчитаны давления кислорода, равновесные исследованным веществам.

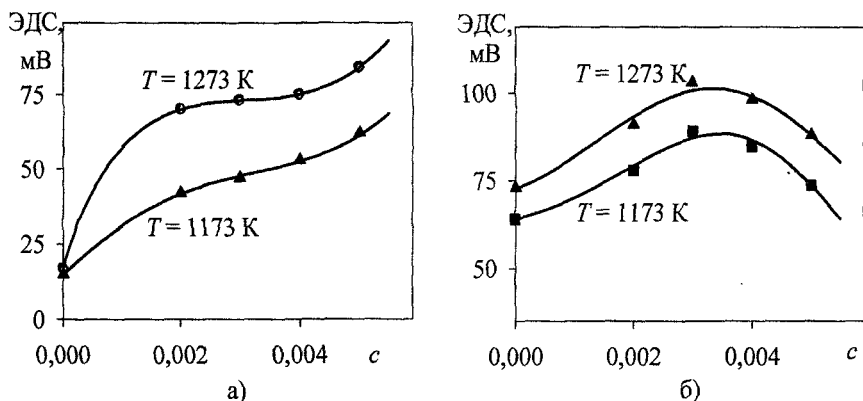


Рис. 4. Зависимость ЭДС элемента (1) от содержания германия для образцов серии $\langle y = 1,06 \rangle$ (а) и $\langle y = 1,10 \rangle$ (б)

В результате обработки массива экспериментальных данных с использованием модели ионного субрегулярного раствора были построены изобары кислорода в области гомогенности германийзамещенного вюстита на изотермических сечениях фазовой диаграммы системы Fe – Ge – O.

Исследование равновесия вюститного раствора с металлическими фазами

Из анализа литературных данных известно, что германий хорошо растворим в железе и образует с ним растворы и химические соединения: интерметаллид Fe_3Ge (ϵ -фаза), интерметаллид переменного состава (β -фаза). Растворы германия в железе обозначаются как α - и γ -фазы. Мы предположили наличие на фазовой диаграмме областей, в которых реализуются равновесия металлических фаз с вюститным раствором (W). Для исследования этих равновесий были приготовлены следующие серии образцов: $\langle y = 0,5 \rangle$, $\langle y = 0,6 \rangle$, $\langle y = 0,7 \rangle$, $\langle y = 0,9 \rangle$, $\langle y = 1,0 \rangle$, $\langle y = 1,1 \rangle$, $\langle c = 0,05 \rangle$, $\langle c = 0,12 \rangle$. Образцы аттестовали электронно-зондовым микроанализом и рентгенографическим анализом. Было установлено, что они представляли собой гетерогенные смеси вю-

титного раствора и металлических фаз. При высоких содержаниях германия в образцах обнаружена еще и шпинельная фаза.

По результатам измерения ЭДС гальванического элемента (1) построены зависимости ЭДС от состава образцов («катионной» доли германия c или степени окисленности y). Для примера на рис. 5 приведены зависимости ЭДС элемента (1) от c для двух серий образцов.

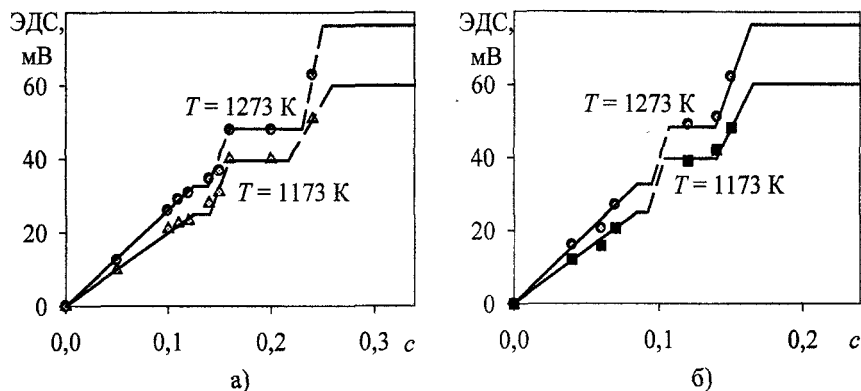


Рис. 5. Зависимость ЭДС элемента (1) от содержания германия для образцов серий $\langle y = 0,5 \rangle$ (а) и $\langle y = 0,7 \rangle$ (б)

Как видно, эти зависимости представляют собой пересекающиеся наклонные и горизонтальные линии. При их построении использовались результаты электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа. Если образцы содержат три фазы, то ЭДС элемента (1) не зависит от их состава и на графике $\text{ЭДС} = f(c)$ имеем горизонтальную линию. Для двухфазных систем ЭДС элемента (1) является функцией их состава. На фазовой диаграмме в исследуемом интервале составов существует три трехфазные и три двухфазные области с участием металлических фаз.

По изменению в характере зависимостей $\text{ЭДС} = f(c)$ или $\text{ЭДС} = f(y)$ были определены границы двухфазных и трехфазных областей равновесия вюститного раствора и металлических фаз на фазовой диаграмме системы Fe – Ge – O (рис. 6, рис. 14).

Эти данные и результаты исследований условий равновесия вюститного раствора с сопряженными фазами позволили определить растворимость германия в вюстите различной степени окисленности. Полученная информация обсуждается в следующих разделах работы.

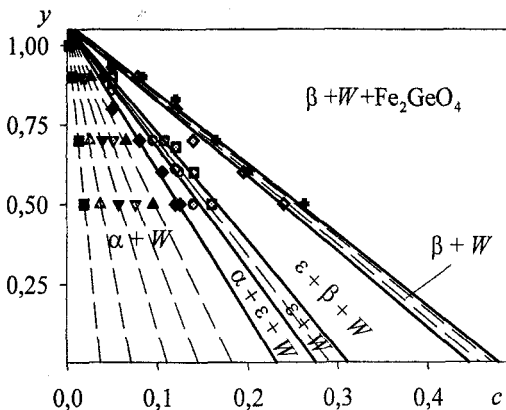


Рис. 6. Границы и коноды в областях равновесия вюститной и металлических фаз при $T = 1273 \text{ K}$

Условия равновесия германийзамещенного вюстита с металлическими фазами

Состав вюститной фазы, находящейся в равновесии с металлическими фазами, был определен по пересечению изобар кислорода вюститной области с соответствующими им конодами областей равновесия вюститной и металлических фаз. Координаты этой границы при 1273 K показаны на рис. 7.

На рис. 8 в линейно-логарифмических координатах приведены зависимости давления кислорода от состава вюстита, находящегося в равновесии с металлическими фазами. С увеличением содержания германия в системе давление кислорода возрастает. Его предельное значение отвечает моновариантному равновесию вюститного раствора с β -фазой и германатом железа.

Исследование равновесия шпинельного и вюститного растворов

Для исследования фазовых равновесий в области существования шпинельного и вюститного растворов были приготовлены образцы серий $\langle y = 1,1 \rangle$, $\langle y = 1,2 \rangle$, $\langle y = 1,3 \rangle$, $\langle c = 0,05 \rangle$, $\langle c = 0,10 \rangle$, $\langle c = 0,15 \rangle$, $\langle c = 0,20 \rangle$, $\langle c = 0,225 \rangle$, $\langle c = 0,25 \rangle$. Результаты измерения ЭДС элемента (1) в зависимости от состава

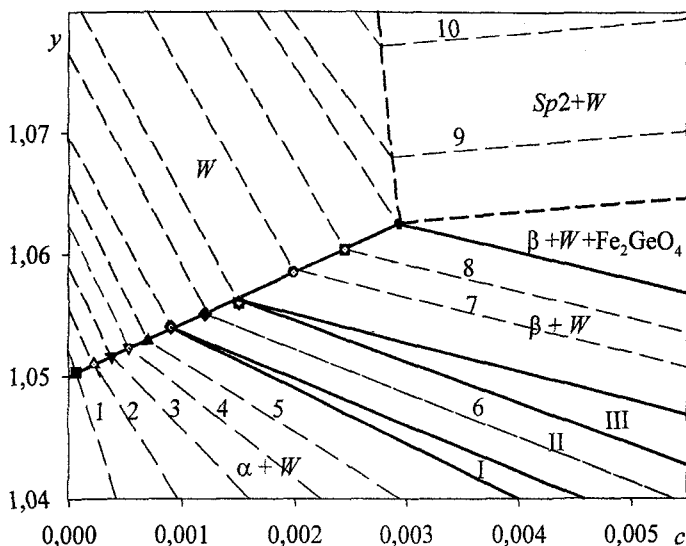


Рис. 7. Низкокислородная граница вюститной области при температуре 1273 К

$\lg[P_{O_2}, \text{атм}]$:

-14,815 (1); -14,657 (3); -14,499 (5); -13,945 (6); -13,945 (9);
 -14,736 (2); -14,578 (4); -14,261 (6); -13,786 (8); -13,469 (10)

I - $\alpha + \varepsilon + W$; II - $\varepsilon + W$; III - $\varepsilon + \beta + W$

образцов серии приведены на рис. 9. Из характера приведенной зависимости следует, что в этой системе имеют место трехфазные равновесия с участием вюститной и шпинельной фаз. По всей вероятности Fe_3O_4 и Fe_2GeO_4 ограничено растворяются друг в друге, образуя две шпинельные фазы: одна на основе Fe_3O_4 , другая - на основе Fe_2GeO_4 . Это не согласуется с литературными сведениями о неограниченной растворимости указанных соединений. Для определения фазового состава образцов был проведен рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах всех образцов, включая те из них, которые по термодинамическим данным оказались трехфазными, имеются рефлексы только двух типов, соответствующие вюститной и шпинельной фазам. Для образцов, которые по результатам электрохимических исследований являются трехфазными, был проведен электронно-зондовый микроанализ. В этих образцах на их поверхности обнаружены три фазы. По соотношению компонентов в этих фа-

зах были рассчитаны приблизительные значения их составов. Одна из фаз оказалась, как и предполагалось, вюститной фазой. Вторая фаза имела состав, близкий к составу шпинели Fe_2GeO_4 , третья фаза имела степень окисленности, как у шпинели Fe_2GeO_4 , но содержала гораздо меньшее количество германия (~ в 10 раз).

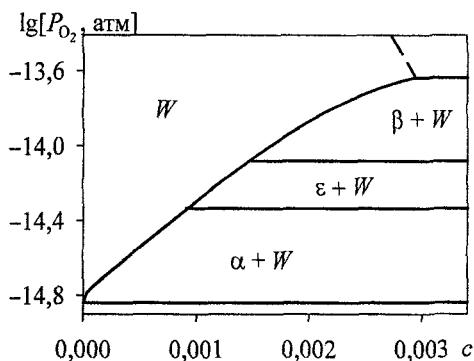
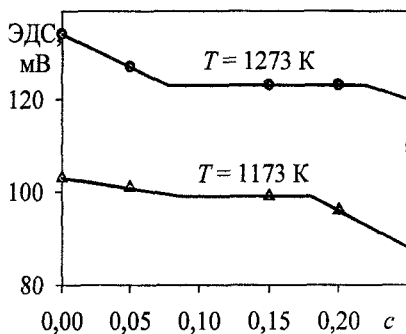
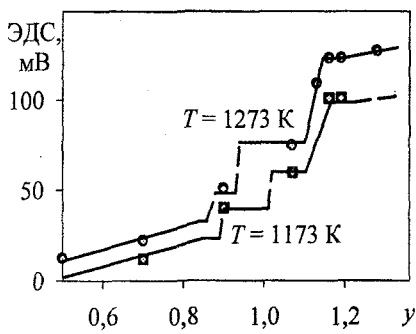


Рис. 8. Изменение давления кислорода вдоль границы вюститной и металлических фаз при температуре 1273 К



а)



б)

Рис. 9. Зависимость ЭДС элемента (1) от содержания германия и кислорода для образцов серий $\langle y = 1,3 \rangle$ (а) и $\langle c = 0,05 \rangle$ (б)

По-видимому, это вторая шпинельная фаза. Таким образом, данные микроанализа подтверждают предположение о том, что шпинельный раствор $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{GeO}_4$ в определенном интервале составов распадается на два раствора. Тот факт, что рентгенофазовым анализом обнаружить распад раствора не удастся, свидетельствует, по-видимому, о том, что кристаллографические параметры равновесных шпинельных фаз близки друг к другу.

*Исследование расслоения шпинельного раствора
методом рентгенофазового анализа*

Мы попытались подтвердить расслоение шпинельного раствора рентгенофазовым методом анализа. С этой целью проанализированы несколько образцов, составы которых принадлежат областям равновесия шпинельных и вюститных растворов, а также образец шпинели Fe_3O_4 , находящийся в равновесии с чистым вюститом. Для этих образцов были сняты дифрактограммы в кобальтовом (Co) β -фильтрованном излучении со скоростью 1/16 град/мин. Дифрактограммы образцов состава $y = 1,14, c = 0,1$ и $y = 1,2, c = 0,08$ показаны на рис. 10.

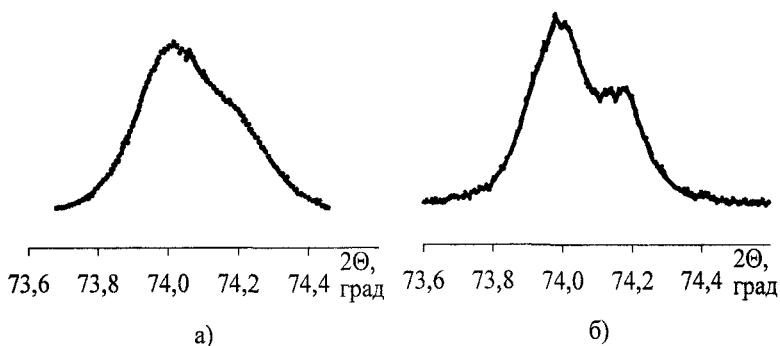


Рис. 10. Дифрактограмма закаленных образцов
состава $y = 1,14, c = 0,1$ (а) и $y = 1,2, c = 0,08$ (б)

Как видно из рисунков, характер дифрактограмм для представленных образцов различный. Первый из этих образцов, по нашим данным, содержит одну шпинельную фазу, второй образец – две шпинельные фазы. Наличие асимметрии для первого образца можно объяснить расщеплением пиков на α_1 - и α_2 -линии. Следовательно, для образца, содержащего две шпинельные фазы, дифрактограмма должна содержать четыре пика. После определения положе-

ния каждого максимума были рассчитаны параметры решетки шпинельных растворов. Результаты расчетов приведены на рис. 11. Как и следовало ожидать, различие в параметрах решетки шпинельных растворов $Sp1$ и $Sp2$, а, следовательно, и в положении максимумов на дифрактограмме очень мало. Это не позволяет методом рентгеноструктурного анализа точно определить взаимную растворимость Fe_3O_4 и Fe_2GeO_4 .

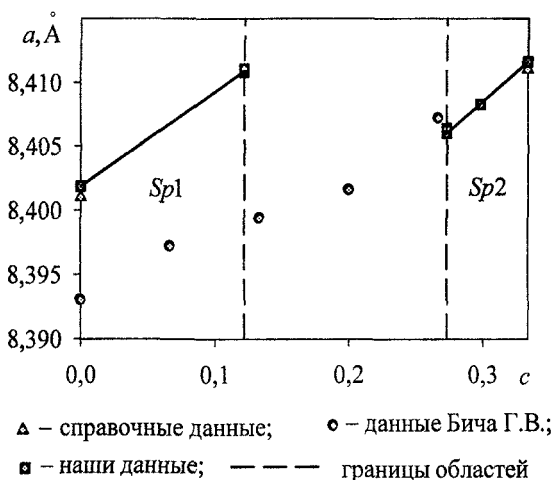
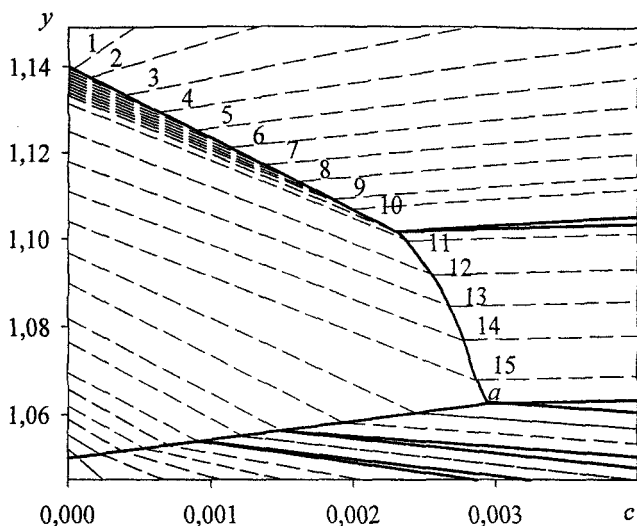


Рис. 11. Зависимость параметра решетки компонентов шпинельного раствора от его состава

Условия равновесия германийзамещенного вюститита со шпинельными растворами

На фазовой диаграмме системы $Fe - Ge - O$ вюститная область с высококислородной стороны граничит с областями двухфазного равновесия $Sp2+W$ и $Sp2+W$. Если изобары кислорода вюститной области провести до пересечения с конодами указанных двухфазных областей, можно определить координаты высококислородной границы области гомогенности германийзамещенного вюститита (рис.12). Пересечение высоко- и низкокислородной границы вюститной области дает значение предельной растворимости германия в вюститите (точка a на рис. 12). 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 вюститита до $y = 1,064$ растворимость в нем германия увеличивается, а затем уменьшается. С уменьшением температуры раствори-

мость германия в вюстите понижается: при 1173 К $c = 0,0024$. Причем степень окисленности такого раствора становится более высокой ($y = 1,068$).



$\lg[P_{O_2}, \text{атм}]$:

-12,788 (1); -12,836 (4); -12,883 (7); -12,931 (10); -13,311 (13);
 -12,804 (2); -12,852 (5); -12,899 (8); -12,994 (11); -13,469 (14);
 -12,820 (3); -12,868 (6); -12,915 (9); -13,153 (12); -13,628 (15)

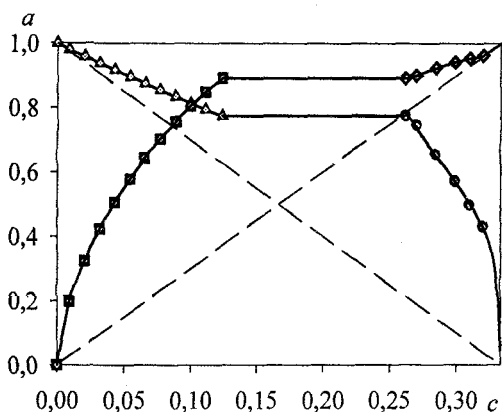
Рис. 12. Область гомогенности германийзамещенного вюстита при температуре 1273 К

Активности компонентов шпинельного раствора при температуре 1273 К

Данные по равновесию шпинельного и вюститного растворов позволяют рассчитать активности компонентов шпинельного раствора, используя уравнение Гиббса – Дюгема. Составы равновесных фаз – вюститного и одного из шпинельных растворов – были определены экстраполяцией конод до границ областей шпинельного и вюститного растворов.

Результаты расчета активностей компонентов шпинельных растворов, находящихся в равновесии с германийзамещенным вюститом при температуре 1273 К, приведены на рис. 13. Растворы $Fe_3O_4 - Fe_2GeO_4$ не являются идеаль-

ными. Для обоих растворов наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Рауля.



- △ активность Fe₃O₄ в растворе Sp1;
- активность Fe₃O₄ в растворе Sp2;
- активность Fe₂GeO₄ в растворе Sp1;
- ◇ активность Fe₂GeO₄ в растворе Sp2

Рис. 13. Зависимость активности компонентов шпинельных растворов от их состава при температуре 1273 К

Диаграмма состояния системы железо – германий – кислород

По результатам исследований были построены изотермические сечения диаграммы $\langle \lg P_{O_2} - \text{состав} - \text{температура} \rangle$ системы железо – германий – кислород при температурах 1173 К и 1273 К. На рис. 14, 15 они приведены в виде двух графиков: верхний – фазовая диаграмма в координатах $y - c$, нижний – зависимость $\lg P_{O_2}$ от содержания германия вдоль границы каждой фазы.

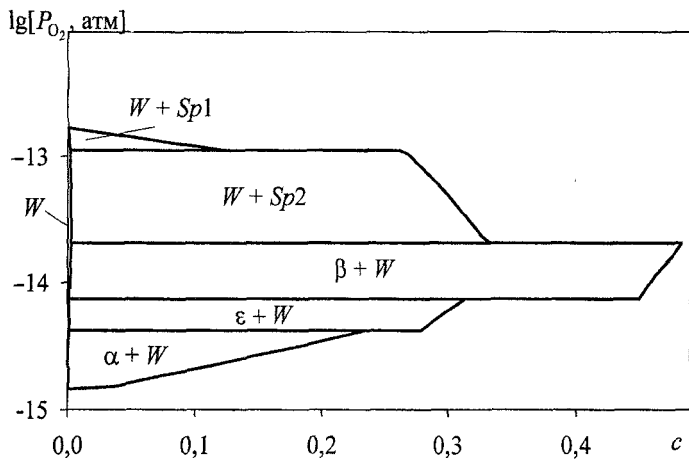
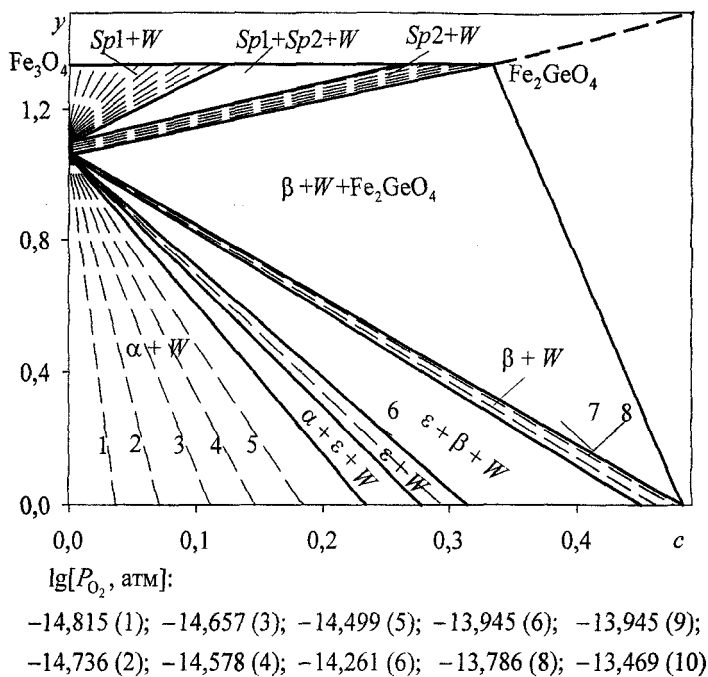


Рис. 14. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Ge – O при температуре 1273 К

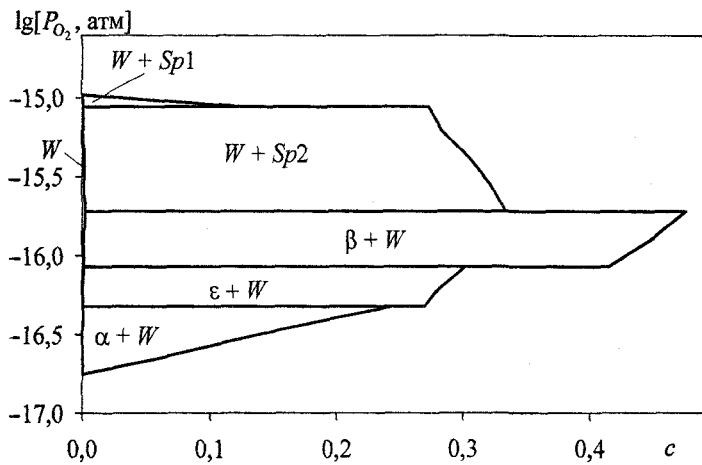
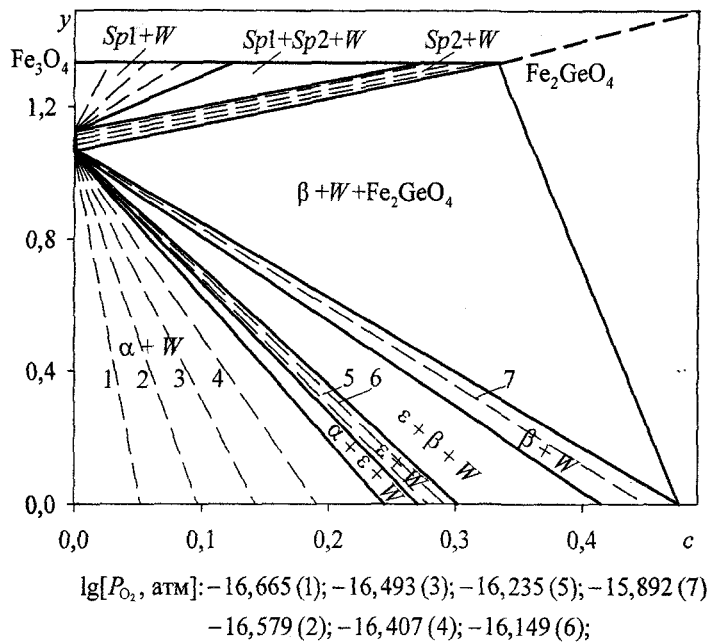


Рис. 15. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe – Ge – O при температуре 1173 К

Выводы

1. Методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым кислородопроводящим электролитом в температурном интервале 1100 – 1300 К определены равновесные давления кислорода над веществами системы Fe – Ge – O.

2. Предложена и применена методика химического анализа на содержание германия в присутствии железа.

3. Определены условия существования гомогенного германийзамещенного вюститита и исследованы фазовые равновесия вюститного раствора с сопряженными металлическими и оксидными фазами.

4. Установлено, что магнетит и германат железа ограниченно растворяются друг в друге. Определены условия существования этих растворов и рассчитаны активности их компонентов при 1273 К. Показано, что шпинельные растворы не являются идеальными.

5. Построены изотермические сечения диаграммы состояния железо – германий – кислород при температурах 1173 и 1273 К.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Павловская, М.С. Фазовые равновесия в системах Fe – Na – O и Fe – Ge – O при температуре 1000 °С / М.С. Павловская, С.В. Осоченко (Штин), А.А. Лыкасов // В кн.: Оксиды. Физико-химические свойства и технология. – Екатеринбург: УрО РАН. – 1995. – С. 34 – 40.

2. Штин, С.В. Фазовые равновесия в системе Fe – Ge – O / С.В. Штин, С.Г. Тетерина, А.А. Лыкасов // В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. Сб. научных трудов. – Челябинск: ЧГТУ. – 1995. – С. 149 – 155.

3. Термодинамические свойства оксидных систем Fe – Me – O (Me = Li, Na, Ge, Cu) при температурах 1000 – 1300 К / М.С. Павловская, С.В. Штин, А.Э. Катков, А.А. Лыкасов // В кн.: «Химия твердого тела и новые материалы. Том Ю». – Екатеринбург – 1996. – С.84.

4. Штин, С.В. Фазовые равновесия в системе Fe – Ge – O / С.В. Штин, А.А. Лыкасов // Второй семинар СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика». – Екатеринбург – 2002. – С. 134.

5. Штин, С.В. Фазовые равновесия в системе Fe – FeO – Ge при температурах 1100 – 1250 К / С.В. Штин, М.Е. Лапина, И.В. Козлова, А.А. Лыкасов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2001. – Вып. 1 – № 2(02). – С. 23 – 25.

6. Лыкасов, А.А. Твердый раствор GeO₂ в вюстите / А.А. Лыкасов, С.В. Штин // Известия Челяб. науч. центра. – 2004. – Вып. 2 (23). – С. 88 – 90.

7. 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.

8. Штин, С.В. Фазовые равновесия в системе железо – германий – кислород / С.В. Штин, А.А. Лыкасов // Сборник трудов II Международной конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та. – 2006. – С. 314.

Штин Светлана Валентиновна

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
СИСТЕМЫ Fe – Ge – O В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1100–1300 К

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

Подписано в печать 11.05.2007. Формат 60×84 1/16. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 130/35.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск,
пр. им. В.И. Ленина, 76.