

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ИОННЫХ РАСТВОРОВ КОЖЕУРОВА К ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМ РАСТВОРАМ НА ОСНОВЕ ВЮСТИТА

А.А. Лыкасов

Предложен субрегулярный вариант теории ионных растворов Кожеурова, который позволяет описать термодинамические свойства твердых растворов на основе нестехиометрического монооксида железа (вюститных растворов).

Для определения концентрационной зависимости свободной энергии вюститного раствора используется квазихимическое приближение теории ионных регулярных растворов, предложенной В.А. Кожеуровым [1]. Принимается, что основной причиной отклонения свойств реальных растворов от законов совершенных растворов является неаддитивность энергии. Она обусловлена, главным образом, различием в характере связи разных катионов с анионом кислорода и учитывается влиянием состава катионного окружения на энергию связи выбранного катиона с анионом кислорода. В отличие от работ Кожеурова учитывается дефектность раствора и используется другой вид концентрационной зависимости энергии смешения вюstitа с растворимым в нем оксидом.

Структурными единицами раствора считаются простейшие ионы. Анионы кислорода образуют бездефектную решетку гранцентрированного куба, в октаэдрических позициях которого располагаются катионы. Часть октаэдрических мест вакантна. Вакансии влияют на состав катионного слоя и, таким образом, на энергию катион-анион-катионных связей, а также изменяют число катион-катионных связей в растворе и их энергию взаимодействия.

Состав любой достаточно малой области раствора считается равным составу раствора в целом, т.е. конфигурационная энтропия раствора определяется числом способов, которыми могут быть размещены катионы среди анионов кислорода. При этом полагается, что ионы железа в растворе неразличимы [2]. Таким образом, в явном виде ближний порядок в расположении катионов игнорируется, однако опосредствованно он учитывается подбором таких значений энергетических параметров, которые обеспечивают адекватность теории и опыта.

Неразличимость ионов железа в растворе является следствием виртуального электронного обмена между разновалентными ионами железа. По механизму, предложенному Михайловым и Кожеуровым [3], электронный обмен возможен через 2p-зону кислорода и, таким образом, в нем участвуют не только ближайшие атомы железа. В этом случае энергия обмена должна быть пропорциональна числам атомов Fe^{+2} и Fe^{+3} , т.е. произведению ионных долей Fe^{+2} и Fe^{+3} в смеси атомов железа.

Возможность электронного обмена между разновалентными ионами железа в многокомпонентных растворах, содержащих вюстит, подтверждается исследованиями электрических свойств твердых растворов на основе вюstitа [3]. Электронный обмен между разновалентными ионами одного и того же элемента в нестехиометрических соединениях является одним из основных факторов, стабилизирующих дефектную структуру таких соединений.

С позиций изложенных представлений энергия раствора, образованного из вюstitа и оксида Me_mO_n , складывается из энергии взаимодействия катионов с анионами (E_a) и энергии взаимодействия катионов (E_k). Будем считать, что система состоит из ионов железа со средним зарядом z , катионов Me^{+2n} и анионов кислорода. Вюстит получен из n_1 молей FeO и n_2 молей Fe_2O_3 , так что средний заряд ионов железа

$$z = 2 + x'_2, \quad (1)$$

где $x'_2 = \frac{2n_2}{n_1 + 2n_2}$ – ионная доля трехвалентного железа в бинарной системе FeO–Fe₂O₃. Оксид

Me_mO_n в системе содержится в количестве n_3 молей.

Энергия E_a зависит от взаимного влияния ионов железа и ионов Me на энергию их связи с анионами кислорода и в расчете на 1 моль катионов

$$E_e = (x_1 + x_2)E_1^z + x_3E_3^z + (x_1 + x_2)x_3Q_{13}^z. \quad (2)$$

Здесь E_1^z – молярная энергия связи ионов железа с кислородом в чистом вюстите; E_3' – молярная энергия связи ионов Me^+ и кислорода в чистом оксиде Me_mO_n ; Q_{13}^z – энергия смешения Me_mO_n со смесью оксидов железа данного состава в расчете на 1 моль; x_i – катионная доля i -го катиона в растворе (индекс "1" относится к Fe^{+2} , "2" – к Fe^{+3} , "3" – к $Me^{+2n/m}$).

Для бинарной системы $FeO-Fe_2O_3$

$$E_1^z = x_1'E_1' + x_2'E_2' + x_1'x_2'Q_{12}, \quad (3)$$

где E_1' – энергия связи железа и кислорода в FeO ; E_2' – энергия связи железа и кислорода в гипотетическом (со структурой $NaCl$) Fe_2O_3 в расчете на 1 моль катионов; Q_{12} – энергия смешения этих оксидов.

Подставляя значение E из формулы (3) в уравнение (2), получаем

$$E = xE_1' + xE_2' + xE_3' + (x+x)Q + \frac{xx}{x+x}Q. \quad (4)$$

Энергия смешения Q_{13}^z зависит от среднего заряда ионов железа z , т.е. от соотношения ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} в растворе. В работах Кожеурова при описании свойств расплавов, содержащих оксиды железа, было принято, что Q_{13}^z является аддитивной функцией энергий смешения оксидов FeO и Me_mO_n (Q_{13}) и Fe_2O_3 и Me_mO_n (Q_{23}). Использование этого приближения для твердых растворов оказалось неудовлетворительным, и мы учли отклонение от аддитивности в форме следующего уравнения:

$$Q_{13}^z = b_0 + b_2(x_2')^2 = b_0 + b_2\left(\frac{x_2}{x_1+x_2}\right)^2. \quad (5)$$

Энергия катион-катионного взаимодействия E_k определяется числом пар ближайших катионных соседей и может быть выражена формулой

$$E_k = \frac{(x_1+x_2)^2}{x_1 + \frac{3}{2}x_2 + \frac{n}{m}x_3} E_{11} + \frac{x_3^2}{x_1 + \frac{3}{2}x_2 + \frac{n}{m}x_3} E_{22} + \frac{x_3(x_1+x_2)}{x_1 + \frac{3}{2}x_2 + \frac{n}{m}x_3} E_{12}, \quad (6)$$

где E_{11} – энергия взаимодействия атомов железа; E_{22} – энергия взаимодействия атомов Me ; E_{12} – энергия взаимодействия атомов железа и Me .

Объединяя соотношения (4) и (6), получаем уравнение для энергии раствора, образованного из вюстита и Me_mO_n и содержащего 1 моль катионов, которое, если состав раствора выразить формулой $Fe_{1-c}Me_cO_{1+x}$, где

$$x_1 = 1 - 2x + 2\frac{c}{m}(2n - 3m); x_2 = 2\left(x - \frac{n-m}{m}c\right); x_3 = c, \quad (7)$$

принимает вид

$$E = \left[(1-2x) + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] E_1 + 2\left(x - \frac{n-m}{m}c \right) E_2 + \frac{c}{m} E_3 + \\ + \frac{2}{1-c} \left[(1-2x) + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] \left(x - \frac{n-m}{m}c \right) Q_{12} + c(1-c)b_0 + \frac{4c}{1-c} \left(x - \frac{n-m}{m}c \right)^2 b_2 + \\ + \left[\frac{(1-c)^2}{1+x} - (1-c) \right] E_{11} + \left[\frac{c^2}{1+x} - \frac{m}{n}c \right] E_{22} + \frac{2c(1-c)}{1+x} E_{12}. \quad (8)$$

Здесь E_1 , E_2 и E_3 – энергии 1 моля чистых FeO , Fe_2O_3 и Me_mO_n .

Конфигурационная энтропия такого раствора равна числу способов размещения катионов железа и $Me^{2n/m}$ в $(1+x)$ октаэдрических позициях подрешетки кислорода, среди которых "x" мест остаются вакантными:

$$\Delta S = R[(1+x)\ln(1+x) - c\ln c - (1-c)\ln(1-c) - x\ln x]. \quad (9)$$

Свободная энергия раствора $Fe_{1-c}Me_cO_{1+x}$

$$G \cong F = E - TS = E - T \left\{ \left[1 - 2x + \frac{c}{m}(2n-3m) \right] S_1 + \left(x - \frac{n-m}{m}c \right) S_2 + \frac{c}{m} S_3 \right\} - T\Delta S. \quad (10)$$

Зная свободную энергию и ее производные $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_x$, нетрудно рассчитать активности FeO , Fe_2O_3 и Me_mO_n в вюститном растворе, используя следующие соотношения:

$$G = \left[1 - 2x + \frac{c}{m}(2n - 3m)\right] \mu_{\text{FeO}} + 2 \left(x - \frac{n-m}{m}c\right) \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{c}{m} \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c = -2\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3};$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_x = \frac{2n-3m}{m} \mu_{\text{FeO}} - \frac{n-m}{m} \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \frac{1}{m} \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}; \quad a_i = \exp(\mu_i - \mu_i^{cm})/RT,$$
(11)

где μ – химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии.

Применимость формулы (10) для описания термодинамических свойств трехкомпонентных вюститных растворов проверяли по опытной зависимости равновесного давления кислорода P_{O_2} от состава раствора.

Если взаимодействие раствора с газом выразить реакцией



то из условия равновесия следует

$$\ln p_{\text{O}_2} = (2\mu_{\text{O}} - \mu_{\text{O}_2}^0)/RT. \quad (13)$$

Здесь μ_{O} – химический потенциал кислорода в растворе. Его можно определить из соотношения

$$\mu_{\text{O}} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c, \quad (14)$$

выражая состав раствора формулой $\text{Fe}_{1-c}\text{Me}_c\text{O}_{1+x}$.

Дифференцируя уравнение (10) по x и подставляя значение производной $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)$ в условие (13), получаем

$$\lg p_{\text{O}_2} = \left[7,096 - \frac{24800}{T}\right] + 2 \lg \frac{x}{1+x} + \frac{(c+x)(2-c+x)}{(1+x)^2} \left[60,594 - \frac{119430}{T}\right] -$$

$$\frac{2c^2}{(1+x)^2} \frac{E_{22}}{2,3RT} - \frac{4c(1-c)}{(1+x)^2} \frac{E_{12}}{2,3RT} - \frac{(2x+c)}{2(1-c)} \left[68,89 - \frac{170350}{T}\right] + \frac{8c(2x+c)}{1-c} \frac{b_2}{2,3RT}.$$
(15)

За стандартное состояние выбран бесконечно разбавленный раствор кислорода в FeO .

Значение параметров теории для исследованных нами растворов приведены в таблице.

Параметры $Q_{ij} = -A/T + B$, Дж/моль уравнения

Таблица

Me_mO_n	$2E_{22}/2,3RT$		$4E_{12}/2,3RT$		$16b_2/2,3RT$		$b_0/2,3RT$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
MgO	109940	48,21	252320	127,59	194780	96,35	-11280	-8,915
CaO^*	191510	123,36	220500	107,68	-31060	-59,475	$54,539 - 80680/T +$ $+ 2,028 \cdot 10^7/T^2$	
TiO_2	367020	139,715	482890	262,866	611220	392,6	-60915	-62,342
Cr_2O_3	576860	326,823	317530	158,313	319980	149,04	145578	88,374
V_2O_3	119430	60,594	255986	122,472	-476794	-269,578	-107373	-83,184
MnO	128290	62,346	238890	118,354	181720	84,907	4167	2,059
CoO	119345	56,039	238335	118,575	165677	75,935	703,187	-0,494
NiO для 1273К	-33,091		-66,437		-64,752			
ZnO	117470	53,979	227428	109,356	191230	80,220	3410	2,465
Na_2O	61234	-27,592	142800	62,864	437098	246,0	-45481	7,596
Li_2O	202214	143,56	110200	35,624	306768	198,736	107378	88,239
Cu_2O	249340	108,36	7770760	8788,0	1456192	1702,08	12	0,01

* - $(2\mu_{\text{O}}^{cm} - \mu_{\text{O}_2}^0)/2,3RT = 7,257 - 24990/T$.

На рис. 1–8 иллюстрируется применимость этой модели для описания зависимости равновесного давления кислорода от состава вюститного раствора [3, 4]. Результаты расчета по формуле (15) представлены сплошными линиями. Опытные данные получены в лабораториях кафедры физической химии ЮУрГУ, и автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры, принимавшим участие в этой работе.

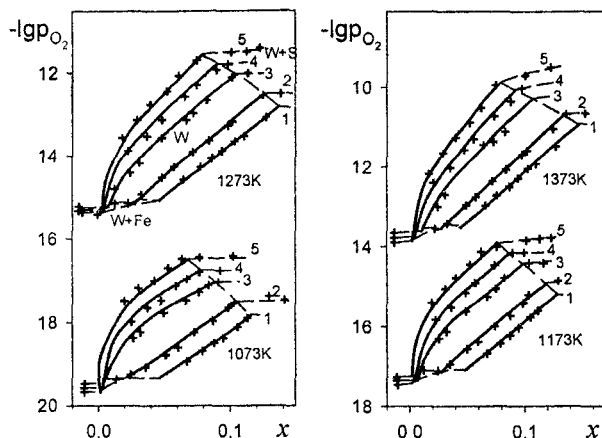


Рис. 1. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава магнезиовюстита $Fe_{1-x}Mg_xO_{1-x}$ с: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,496; W – магнезиовюстит; S – магнезиоферрит

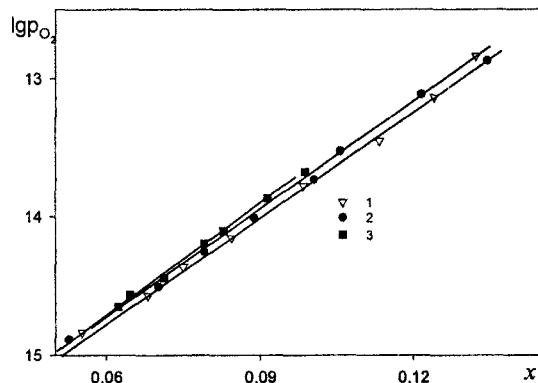


Рис. 2. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава кальциовюстита с: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,05

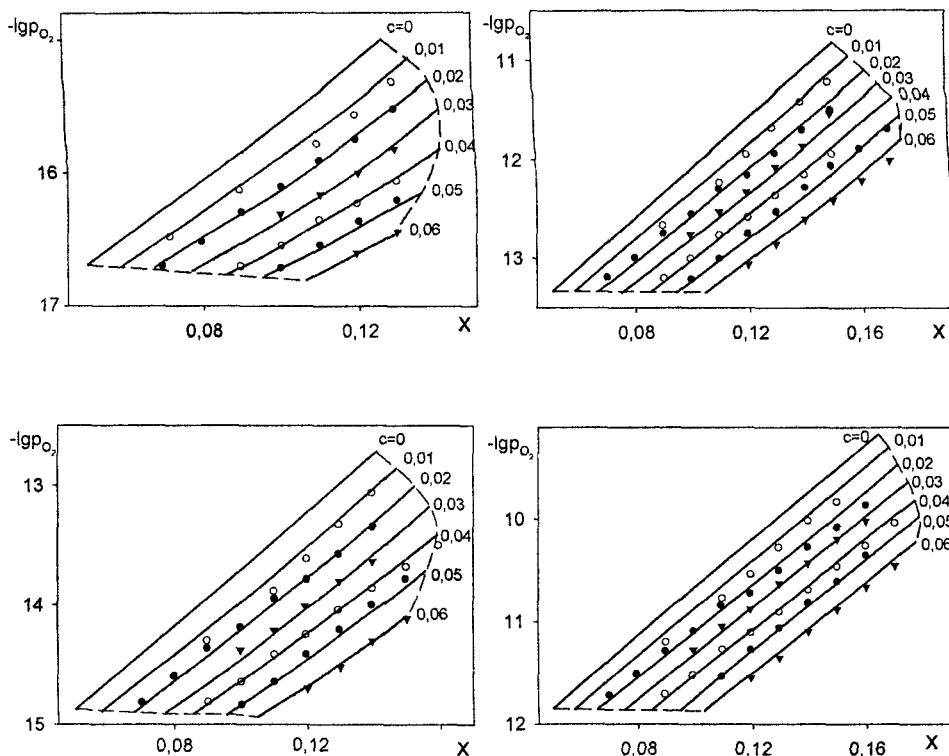


Рис. 3. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава титанзамещенного вюстита

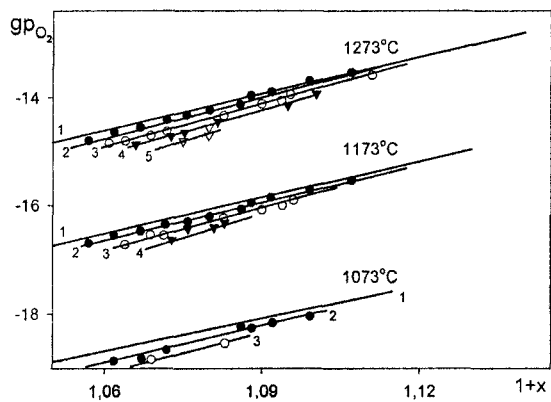


Рис. 4. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава ванадийзамещенного вюстита

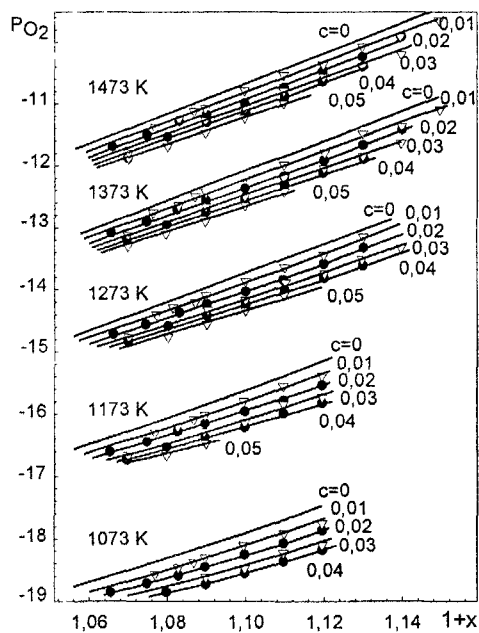


Рис. 5. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава хромзамещенного вюстита

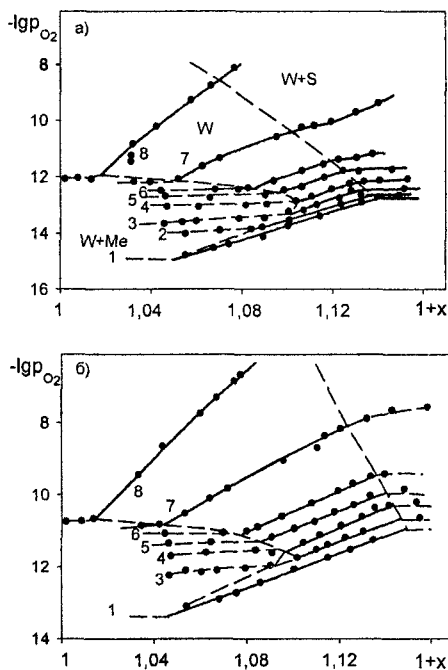


Рис. 6. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава кобальтовюстита при 1273K (а) и 1373K (б) с: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,103; 4 – 0,2; 5 – 0,3; 6 – 0,394; 7 – 0,593; 8 – 0,801; W – кобальтовюстит; S – кобальтоферрит; Me – феррокобальт

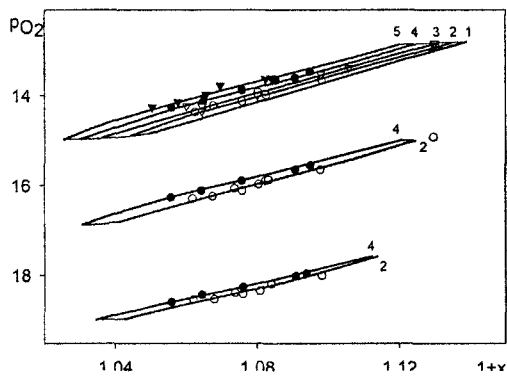


Рис. 7. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава цинкзамещенного вюстита с: 1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,15; 5 – 0,2

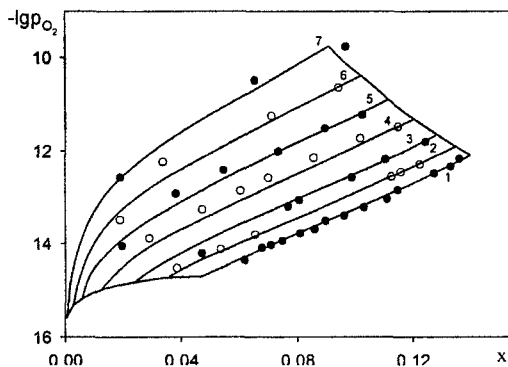


Рис. 8. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) от состава марганцовюстита с: 1 – 0; 2 – 0,092; 3 – 0,182; 4 – 0,287; 5 – 0,393; 6 – 0,497; 7 – 0,601

Литература

1. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Metallurgizdat, 1955. – 163 с.
2. Кожеуров В.А. О неразличимости ионов железа в трехкомпонентных расплавах // Физико-химические основы производства стали. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 232–237.
3. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
4. Лыкасов А.А. Термодинамика вюститных растворов: Дис. ... докт. хим. наук. – Челябинск: ЧГТУ, 1991.

Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.