

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ «МЕТАЛЛ – КИСЛОРОД»

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, А.Н. Дильдин

На примере ряда систем «металл – кислород» (Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O) подробно описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлический твёрдый и жидкий раствор, соединения с отклонениями от стехиометрии). Методика опирается на использование подрешёточной модели и полиномиальной модели Редлиха – Кистера. Продемонстрированы подходы к термодинамическому описанию жидких и твердых растворов кислорода в металле, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Опираясь на описанные методики, построены фазовые диаграммы четырёх систем, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученных систем. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем, включая системы, имеющие значение для металлургии.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование, системы «металл–кислород», железо, хром, марганец, никель.

Введение

Сплавы и стали специального назначения, как правило, имеют довольно сложный состав. К числу их постоянных компонентов относятся хром, марганец, железо, никель и др. Взаимодействие этих элементов с растворенным кислородом приводит к образованию оксидных фаз. При производстве ферросплавов, лигатур, низколегированных сталей практическое значение имеют уже трехкомпонентные системы «основа – легирующий компонент – кислород». Расчет и анализ таких систем возможен, если известны термодинамические свойства основополагающих бинарных систем «металл – кислород».

Методика исследования

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в металлических сплавах, содержащих кислород, используется формализм и математический аппарат подрешеточной модели, в которой конфигурация раствора определяется совокупностью двух или более подрешеток [1–5].

Системы «металл – кислород» характеризуются образованием жидких и твердых растворов, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). На рис. 1–4 представлены диаграммы фазового равновесия и температурные зависимости кислородного потенциала систем Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O. При расчете областей устойчивости различных фаз были использованы термохимические параметры, приведенные в работах [6–13]. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений проведено с использованием данных, представленных в работах [14–25].

Обсуждение результатов

Особенности моделирования фаз различных типов заслуживают обстоятельного обсуждения.

Жидкие расплавы. Жидкая фаза в оксидных системах характеризуется интервалом несмешиваемости между металлическим и оксидным сплавами. Применительно к ионным расплавам состав жидкости, содержащей катионы металла и анионы кислорода, может быть определен следующим образом: $(Me_i^{+v_i})_p(O^{-2}, Va^{-q})_q$, где $Me_i^{+v_i}$ означает совокупность катионов с зарядом $+v_i$, Va – гипотетическую вакансию с индуцированным зарядом $-q$. Подстрочные индексы p и q определяют электронейтральность и зависят от состава расплава следующим образом:

$$q = \sum_i v_i y_{Me_i^{+v_i}} \quad (1)$$

$$p=2y_{O^{-2}} + q \cdot y_{Va^{-q}} \quad (2)$$

В этих формулах y_i обозначает концентрацию компонента расплава в пределах своей подрешетки. Следующее уравнение показывает связь $y_{O^{-2}}$ с молярной долей кислорода

$$x_{O^{-2}} = \frac{q \cdot y_{O^{-2}}}{p + q(1 - y_{Va^{-q}})} \quad (3)$$

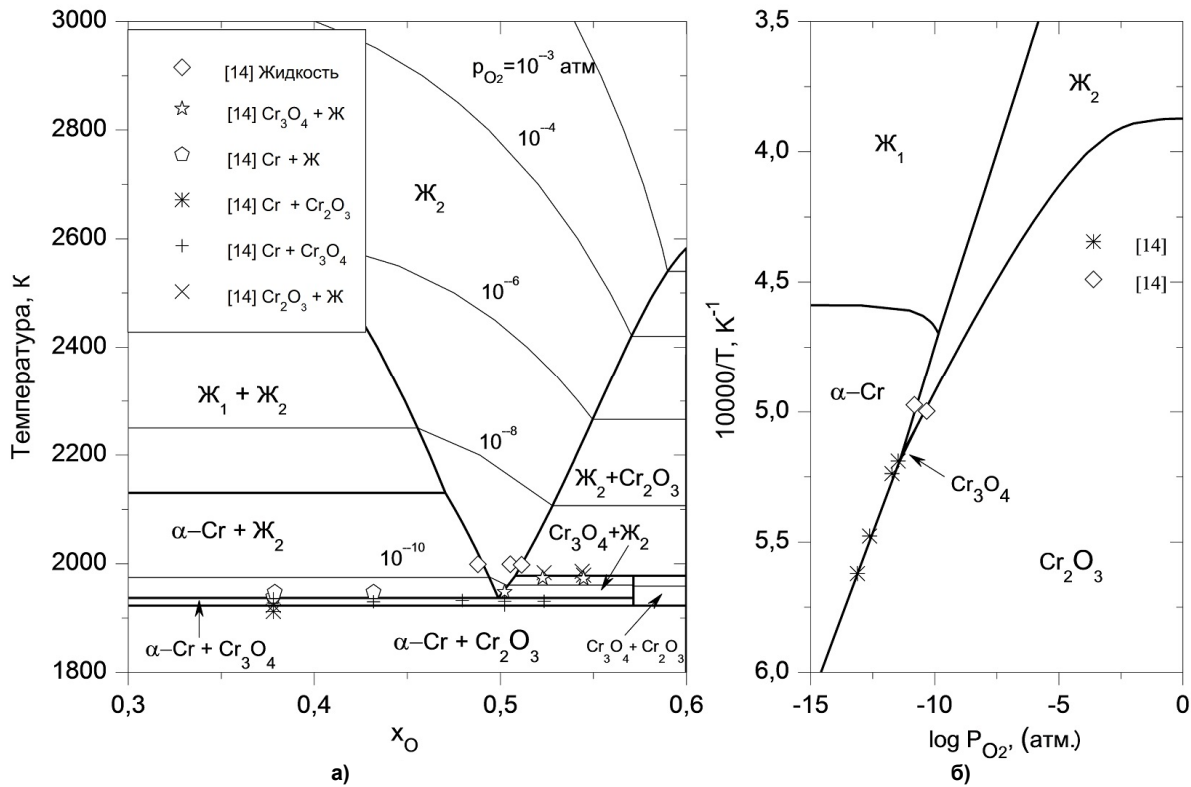


Рис. 1. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «хром–кислород»

Молярная энергия Гиббса бинарной системы «металл – кислород» задается уравнением

$$G_m = \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} G_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}}^0 + pRT \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} \ln(y_{Me_i^{+v_i}}) + qRT [y_{O^{-2}} \ln(y_{O^{-2}}) + y_{Va^{-q}} \ln(y_{Va^{-q}})] + \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} y_{Va^{-q}} L_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}, Va^{-q}} \quad (4)$$

где $G_{Me_i^{+v_i} \cdot O^{-2}}^0$ – энергия Гиббса образования $(2 + v_i)$ молей жидкого сплава; $G_{Me_i^{+v_i}}^0$ – энергия Гиббса образования v_i моль жидкого металла; $L_{i,j}$ – температурно-зависимые коэффициенты, значения которых выражаются полиномами Редлиха – Кистера:

$$L_{i,j} = L_{i,j}^0 + L_{i,j}^1 (y_i - y_j) + L_{i,j}^2 (y_i - y_j)^2 + \dots = \sum_n L_{i,j}^n (y_i - y_j)^n \quad (5)$$

В приведенных уравнениях и далее в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различные подрешетки.

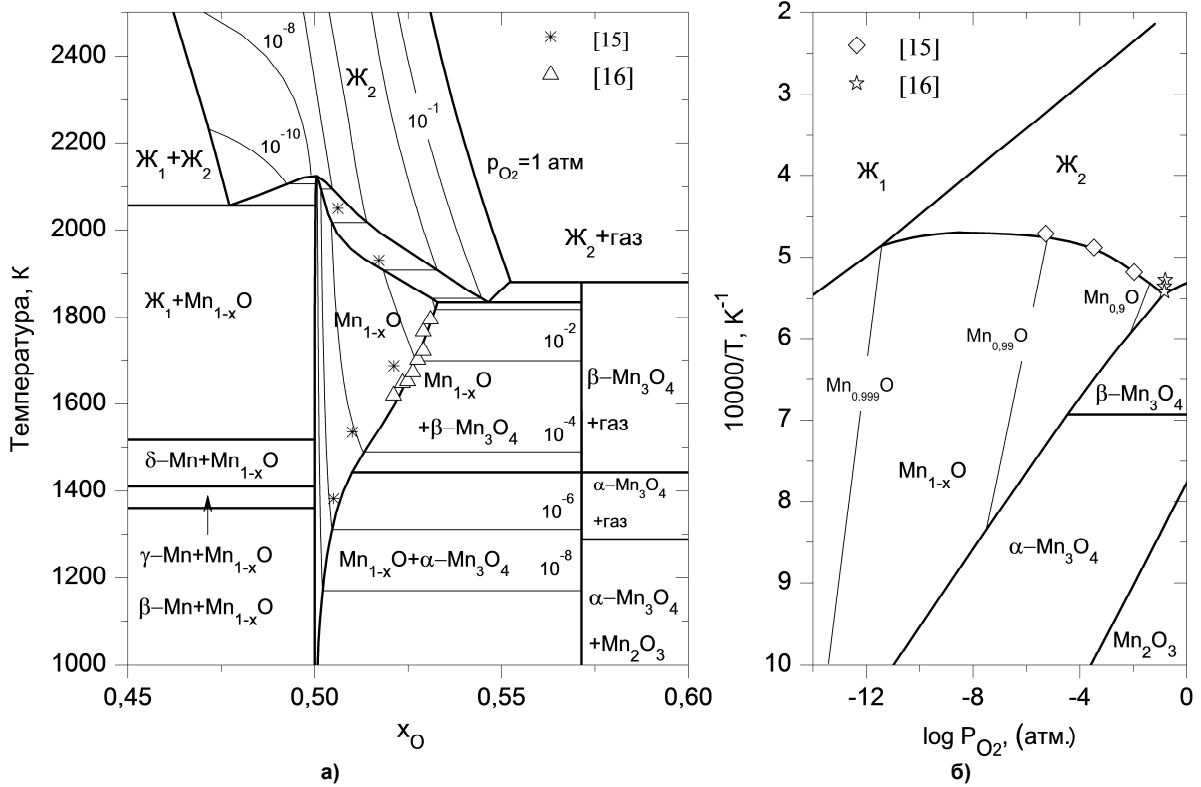


Рис. 2. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «марганец–кислород»

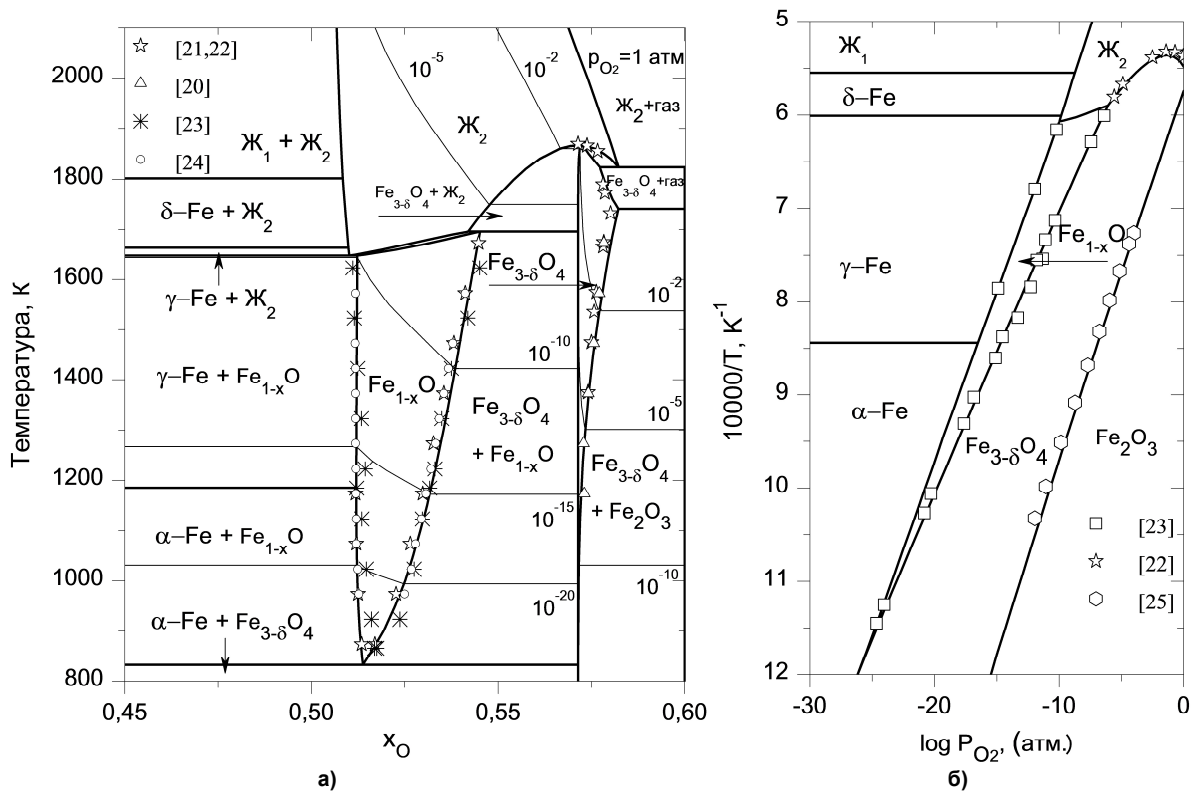


Рис. 3. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «железо–кислород»

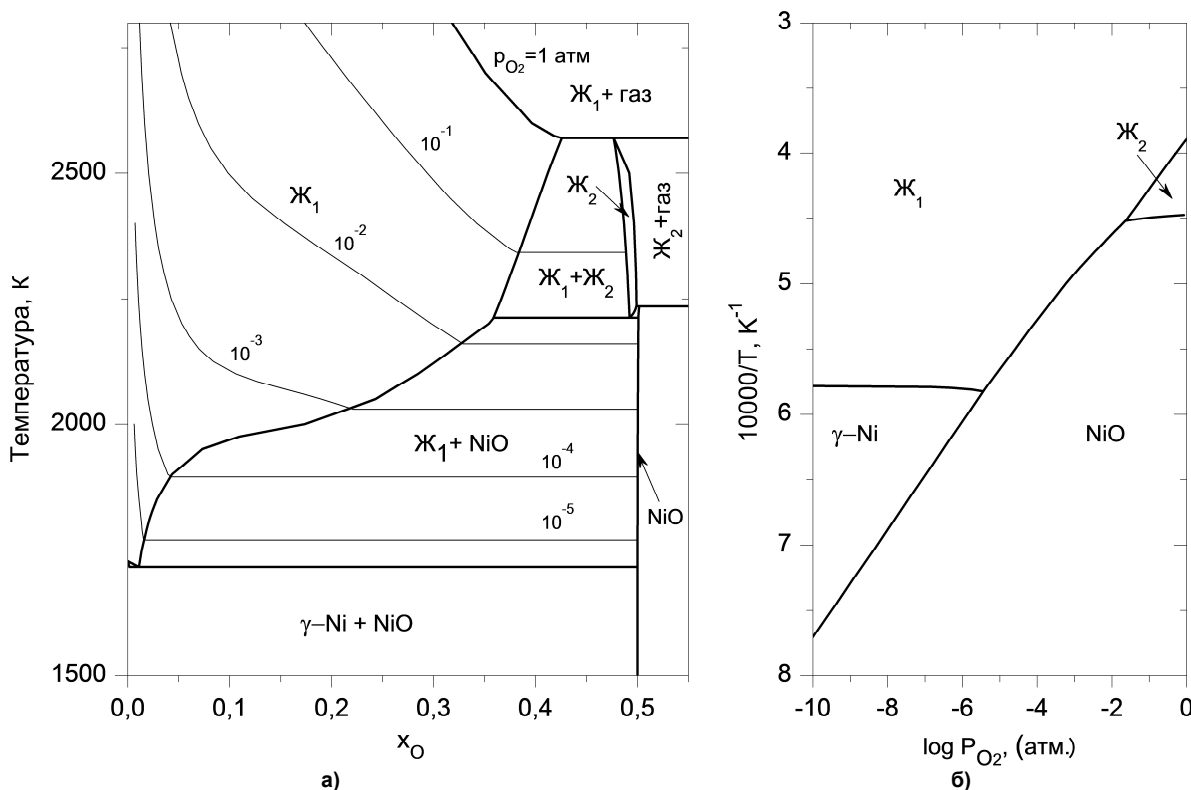


Рис. 4. Фазовая диаграмма (а) и температурная зависимость кислородного потенциала (б) системы «никель–кислород»

Парциальные молярные энергии Гиббса (химические потенциалы) могут быть вычислены по уравнению

$$\bar{G}_{A:B} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_A} + \frac{\partial G_m}{\partial y_B} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_i} \right). \quad (6)$$

Области жидких расплавов, представленные на рис. 1–4, рассчитаны исходя из предположения о наличии в системах с хромом и никелем одного сорта катионов – Cr^{+3} или Ni^{+2} соответственно. В жидких растворах Fe–O и Mn–O устойчивыми считались два вида катионов – Me^{+2} и Me^{+3} .

О.ц.к. и г.ц.к. – твердые растворы внедрения. Твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(Me)_a(O,Va)_c$. В случае г.ц.к.-фазы $a=c=1$, для о.ц.к.-фазы $a=1$ и $c=3$. Образование такого раствора можно также представить смешением гипотетических соединений Me_aO_c и Me_aVa_c . Молярная энергия Гиббса такого «трехкомпонентного» раствора (при $y_{Me}=1$) может быть задана уравнением

$$G_m = y_O G_{MeO}^0 + y_{Va} G_{MeVa}^0 + cRT(y_O \ln y_O + y_{Va} \ln y_{Va}) + y_O y_{Va} [L_{MeO,Va}^0 + (y_O - y_{Va}) L_{MeO,Va}^1 + (y_O - y_{Va})^2 L_{MeO,Va}^2] + G_m^{магн.}. \quad (7)$$

Магнитная составляющая энергии Гиббса задается формулой

$$G_m^{магн.} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad (8)$$

где $\tau = T/T_C$; T_C и β – значения температуры Кюри и магнетона Бора соответственно.

При $\tau < 1$:

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{494} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A. \quad (9)$$

При $\tau > 1$:

$$f(\tau) = -\left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}\right) / A, \quad (10)$$

где $A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1\right)$. Значение p определяется структурным типом раствора. Для о.ц.к. – растворов $p = 0,4$ и $p = 0,28$ для структуры г.ц.к.

Состав твердого раствора определяется мольными долями веществ в каждой подрешетке:

$$y_{\text{O}} = (a/c)x_{\text{O}}/(1 - x_{\text{O}}) \quad \text{и} \quad y_{\text{C}} + y_{\text{Va}} = 1. \quad (11)$$

Моноксиды (MeO). В структуре моноксидов переменного состава кислород образует г.ц.к.-решетку, а ионы металла занимают октаэдрические позиции. В общем случае состав фазы может быть описан формулой $(\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{-2})_1$. При описании нестехиометрического оксида железа (вюстита) была использована модель комбинирования энергий, предложенная Хиллертом [1, 5]:

$$G_m = y_{\text{Me}^{+2}} G_{\text{Me}^{+2}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + y_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + y_{\text{Va}} G_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + RT(y_{\text{Me}^{+2}} \ln y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}} \ln y_{\text{Me}^{+3}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + G_m^{\text{изб}}, \quad (12)$$

где переменные $y_{\text{Me}^{+2}}$ и $y_{\text{Me}^{+3}}$ – доля мест в металлической подрешетке, занятой двухвалентными и трехвалентными ионами. При этом $y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}} + y_{\text{Va}} = 1$.

Избыточная энергия Гиббса $G_m^{\text{изб}}$ может быть описана полиномом Редлиха – Кистера (5):

$$G_m^{\text{изб}} = y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}} [L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Me}^{+3}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}] + y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Va}} [L_{\text{Me}^{+2}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Va}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}] + y_{\text{Me}^{+3}} y_{\text{Va}} [L_{\text{Me}^{+3}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + (y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Va}}) L_{\text{Me}^{+3}, \text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}]. \quad (13)$$

Потенциал кислорода нестехиометрического монооксида рассчитывается как разница молярных энергий Me_2O_3 и MeO [12]:

$$G_{\text{O}_2} = 2G_{\text{Me}_2\text{O}_3} - 4G_{\text{MeO}} = 4\bar{G}_{\text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}} - 4\bar{G}_{\text{Me}^{+2}, \text{O}^{-2}} + 2\bar{G}_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}. \quad (14)$$

При использовании уравнения (6) и значения $G_{\text{Va}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} = 0$ формула преобразуется следующим образом:

$$G_{\text{O}_2} = 4(G_{\text{Me}^{+3}}^{\text{O}} - G_{\text{Me}^{+2}}^{\text{O}}) + RT \ln \left(\frac{y_{\text{Me}^{+3}}^4 y_{\text{Va}}^2}{y_{\text{Me}^{+2}}^4} \right) + 2(2y_{\text{Me}^{+2}} - 2y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}}) L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}} + 4[(y_{\text{Me}^{+2}} - y_{\text{Me}^{+3}})^2 + y_{\text{Me}^{+2}} y_{\text{Me}^{+3}} (y_{\text{Me}^{+3}} - y_{\text{Me}^{+2}} - 2)] L_{\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3}, \text{O}^{-2}}^{\text{O}}. \quad (15)$$

В приведенной модели мольные доли могут быть рассчитаны из долей мест y_i с использованием формул:

$$x_{\text{Me}} = \frac{y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}}{1 + y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}} \quad \text{и} \quad x_{\text{O}} = \frac{1}{1 + y_{\text{Me}^{+2}} + y_{\text{Me}^{+3}}}. \quad (16)$$

Максимальное значение $y_{\text{Me}^{+2}} = 2/3$, так что модель для фазы монооксида может таким образом описать диапазон составов для x_{O} от 0,5 до 0,6.

Шпинельные фазы (Me_3O_4). Структура шпинели имеет ионы кислорода в г.ц.к. подрешетке с двухвалентными и трехвалентными металлическими ионами в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Число мест в октаэдрической подрешетке равно числу мест кислорода, тогда как тетраэдрическая подрешетка имеет в два раза больше мест. В такой структуре шпинели могут быть заняты только половина октаэдрических мест и одна восьмая тетраэдрических мест. В нормальной шпинели трехвалентные ионы занимают октаэдрические позиции, а двухвалентные – тетраэдрические.

При термодинамическом моделировании свойств оксидов наиболее сложно описывается магнетит (Fe_3O_4). В работе [12] эта фаза описана как с избытком железа, так и с избытком кислорода. При низких температурах магнетит – обращенная шпинель с тетраэдрическими позициями, заполненными Fe^{+3} . При этом октаэдрические места заняты совместно ионами Fe^{+3} и Fe^{+2} . При повышении температуры магнетит трансформируется в нормальную шпинель и перед плавлением он почти неупорядочен. Таким образом, структура стехиометрического магнетита может быть представлена следующим образом: $(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_1 (\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_2 (\text{O}^{2-})_4$.

Молярная энергия Гиббса стехиометрической шпинели в зависимости от состава и температуры может быть описана уравнением

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+3}}^o G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + y_{\text{Fe}^{+3}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + y_{\text{Fe}^{+2}}^t y_{\text{Fe}^{+3}}^o G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + RT(y_{\text{Fe}^{+2}}^t \ln y_{\text{Fe}^{+2}}^t + y_{\text{Fe}^{+3}}^t \ln y_{\text{Fe}^{+3}}^t) + \\ & + 2RT(y_{\text{Fe}^{+2}}^o \ln y_{\text{Fe}^{+2}}^o + y_{\text{Fe}^{+3}}^o \ln y_{\text{Fe}^{+3}}^o), \end{aligned} \quad (17)$$

где надстрочные индексы t и o означают тетраэдрическую и октаэдрическую решетки соответственно.

Введем обозначения: $y_{\text{Fe}^{+3}}^t = x$, $y_{\text{Fe}^{+2}}^t = 1 - x$, $y_{\text{Fe}^{+3}}^o = 1 - 0,5x$, $y_{\text{Fe}^{+2}}^o = 0,5x$.

Тогда уравнение для энергии Гиббса будет иметь вид:

$$\begin{aligned} G_m = & x(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + 0,5x^2 G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + (1 - x)(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + 0,5x(1 - 0,5x)G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] + \\ & + 2RT[(1 - 0,5x) \ln(1 - 0,5x) + 0,5x \ln 0,5x]. \end{aligned} \quad (18)$$

Между ионами различной валентности имеет место обменная реакция. При равновесии упорядочение описывается следующим уравнением [12]:

$$0,5(G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o + G_{\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + G_{\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}:\text{O}^{2-}}^o) = RT \ln \left(\frac{y_{\text{Fe}^{+3}}^t y_{\text{Fe}^{+2}}^o}{y_{\text{Fe}^{+2}}^t \cdot y_{\text{Fe}^{+3}}^o} \right). \quad (19)$$

В условиях повышенных температур и высоких значений потенциала кислорода для магнетита характерно отклонение от стехиометрии, что может быть учтено добавлением избытка Fe^{+3} в октаэдрические позиции соответствующего числа вакансий для поддержания электронейтральности. Измененная структура будет иметь вид $(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_1 (\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Va})_2 (\text{O}^{2-})_4$. Если обозначить концентрацию вакансий y_{Va} , такую структуру можно описать как $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, где $\delta = 2y_{\text{Va}}$. На рис. 3 расчет нестехиометрического магнетита проведен по уравнению, полученному обработкой экспериментальных данных [20]. Другие шпинельные структуры считались стехиометрическими.

Оксидные фазы (Me_2O_3). Общее название – корунд. Структура корунда моделируется тремя подрешетками $(\text{Me}^{+2}, \text{Me}^{+3})_2 (\text{Me}^{+3}, \text{Va})_1 (\text{O}^{2-})_3$. $G_{\text{Me}^{+3}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o$ определяет величину G^o чистого полурного оксида Me_2O_3 .

Обозначив концентрации компонентов y' первой подрешетки и y'' – второй, уравнение для энергии Гиббса гомогенной фазы будет иметь вид:

$$\begin{aligned} G_m = & y'_{\text{Me}^{+2}} y''_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+2}:\text{Me}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + y'_{\text{Me}^{+3}} y''_{\text{Me}^{+3}} G_{\text{Me}^{+3}:\text{Me}^{+3}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + y'_{\text{Me}^{+2}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Me}^{+2}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o + y'_{\text{Me}^{+3}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Me}^{+3}:\text{Va}:\text{O}^{2-}}^o + \\ & + 2RT(y'_{\text{Me}^{+2}} \ln y'_{\text{Me}^{+2}} + y'_{\text{Me}^{+3}} \ln y'_{\text{Me}^{+3}}) + RT(y''_{\text{Me}^{+3}} \ln y''_{\text{Me}^{+3}} + y''_{\text{Va}} \ln y''_{\text{Va}}). \end{aligned} \quad (20)$$

На рис. оксидные фазы Me_2O_3 рассчитаны без учета возможности отклонения от стехиометрии.

Закключение

На примере ряда систем Cr–O, Mn–O, Fe–O и Ni–O описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлический твёр-

дый и жидкий раствор, соединения с отклонениями от стехиометрии и др.). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Построены фазовые диаграммы, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученных систем. Результаты расчёта сопоставлены с литературными экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем, включая системы, имеющие значение для металлургии.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература/References

1. Hillert M., Staffanson L.J. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, no. 10, pp. 3618–3626.
2. Sundman B., Agren J. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981, vol. 42, pp. 297–301.
3. Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J. A. Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Metallurgical Transactions A*. 1985, vol. 16A, no. 2, pp. 261–266.
4. Sundman B. Modification of the Two-Sublattice Model for Liquids. *CALPHAD*. 1991, vol. 15, no. 2, pp. 109–119.
5. Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jansson B., Sundman B., Taylor J.R. The Compound Energy Model for Ionic Solutions with Applications to Solid Oxides. *J. Phase Equilibria*. 1992, vol. 13, no. 5, pp. 459–475.
6. Povoden E., Grundy A. N., Gauckler L. J. Thermodynamic Reassessment of the Cr–O System in the Framework of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Research. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2006, vol. 27, no. 4, pp. 353–362.
7. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Cr–Fe–O System. *Z. Metallkunde*. 1993, vol. 84, no. 5, pp. 335–345.
8. Kjellqvist L., Selleby M., Sundman B. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008, no. 32, pp. 577–592.
9. Wang M., Sundman B. Thermodynamic Assessment of the Mn–O System. *Metallurgical Transaction B*. 1992, vol. 23B, no. 12, pp. 821–831.
10. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O System. *J. Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 1, pp. 21–31.
11. Kjellqvist L., Selleby M. Thermodynamic Assessment of the Fe–Mn–O System. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2010, vol. 31, no. 2, pp. 113–134.
12. Sundman B. An Assessment of the Fe–O System. *J. Phase Equilibria*. 1991, vol. 12, no. 1, pp. 127–140.
13. Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Ni–O, Cr–O and Cr–Ni–O Systems Using the Ionic Liquid and Compound Energy Models. *Z. Metallkunde*. 1990, bd. 81, h. 5, s. 335–345.
14. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr–O System in the Temperature Range of 1500 °C to 1825 °C. *Metall. Trans. B*. 1991, 22(2), pp. 225–232.
15. Tromel G, Fix W., Koch K., Schaberg F. The Phase Diagram of the Manganese–Oxygen System. *Erzmetall*. 1976, 29, pp. 234–237 (in German).
16. Schmahl N.G., Hennings D.F.K. The Phase Diagram of the Mn₃O₄–MnO System and Its Pressures of Dissociation. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1969, 40, pp. 395–399 (in German).
17. Keller M., Dieckmann R. Defect Structure and Transport Properties of Manganese Oxides: (I) The Nonstoichiometry of Manganosite (Mn_{1–δ}O). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, pp. 883–93.
18. O'Neill H.S., Pownceby M.I. Thermodynamic Data From Redox Reactions at High Temperatures. II. The MnO–Mn₃O₄ Oxygen Buffer and Implications for the Thermodynamic Properties of MnO and Mn₂O₃. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1993, 114, pp. 315–20.
19. Wriedt H.A. The Fe–O (Iron–Oxygen) System. *J. Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 170–200.

20. Dieckmann R. Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV): Nonstoichiometry and Point Defect Structure of Magnetite ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1982, 86, pp. 112–118.
21. Darken L.S., Gurry R.W. The System iron–oxygen. 1. The wustite field and equilibria. *J. Amer. Soc.*, 1945, vol. 67, pp. 1398–1412.
22. Darken L.S., Gurry R.W. The System iron–oxygen. 2. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *J. Amer. Soc.*, 1946, vol. 68, pp. 798–816.
23. Vallet P., Raccach P. On the Studies of Thermodynamic Properties of Ferrous (in French). *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 1965, vol. 62, pp. 1–29.
24. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 230 с. [Lykasov A.A., Karel K., Men' A.N., Varshavskij M.T., Mikhajlov G.G. *Fiziko-himicheskie svoystva vjustita i ego rastvorov* (Physicochemical Properties of Wustite and its Solutions). Sverdlovsk: UNC AN SSSR, 1987. 230 p.]
25. G. G. Charette, S. N. Flengas Thermodynamic Properties of the Oxides of Fe, Ni, Pb, Cu, and Mn, by EMF Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, no. 8, pp. 796–804.

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Дильдин Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: andildin@mail.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2015, vol. 7, no. 1, pp. 30–37

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE METAL – OXYGEN SYSTEMS

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

A.N. Dil'din, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

The method of thermodynamic modeling of systems involving phases of variable composition (solid metal and liquid solution, compounds with deviations from stoichiometry) is described. This method is demonstrated on the example of the metal - oxygen systems (Cr–O, Mn–O, Fe–O and Ni–O). The technique relies on the use of the sublattice model and the polynomial Redlich-Kister model. The approaches for thermodynamic description of liquid and solid oxygen solutions in a metal, as well as oxides of different composition and structural type (MeO , Me_3O_4 and Me_2O_3) are demonstrated. Expressions for the Gibbs energies of phases are presented. The phase diagrams of four systems, based on the described techniques, have been created, as well as the temperature dependences of the oxygen potential for the studied systems. The results of calculations are compared to experimental data. The provided information can be used in order to analyze the more complex systems, including those important in industry.

Keywords: phase diagram, thermodynamic modeling, the metal-oxygen systems, iron, chromium, manganese, nickel.

Received 2 December 2014