

# РАВНОВЕСИЕ ТВЕРДОГО ШПИНЕЛЬНОГО РАСТВОРА $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$ С ДЕЛАФОССИТОМ И ГЕМАТИТОМ

А.Э. Катков, А.А. Лыкасов

Детально исследованы условия равновесия шпинельного раствора с сопряженными фазами в интервале температур 1073–323 К. Исследование выполнено методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислород-проводящим электролитом.

Фазовые равновесия в системе Fe–Cu–O наиболее подробно исследованы при температуре 1273 К [1–8]. В работе [2] информация по термодинамическим свойствам веществ системы Fe–Cu–O, накопленная к тому времени, была обобщена в виде диаграммы  $\lg p_{\text{O}_2}$  – состав. Впоследствии отдельные равновесия были исследованы более детально, и диаграмма приняла вид, изображенный на рис. 1. Очевидно, что в системе Fe–Cu–O кроме двойных соединений систем Fe–O и Cu–O образуются два тройных соединения:  $\text{CuFeO}_2$  (делафоссит) и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Феррит меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре 1273 К неограниченно растворяются друг в друге. Этот раствор с одной стороны сопряжен с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а с другой, при более низких парциальных давлениях кислорода, – с медью, делафосситом или  $\text{CuO}$ . С оксидом  $\text{CuO}$  в равновесии находится раствор, близкий по составу к  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , а с металлической медью – раствор на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Растворимость меди в вюстите не учитывается. Согласно нашим исследованиям [9] растворимость меди в вюститe при 1273 К достигает 0,77 ат.% и это оказывает влияние на структуру диаграммы в области устойчивости вюститной фазы.

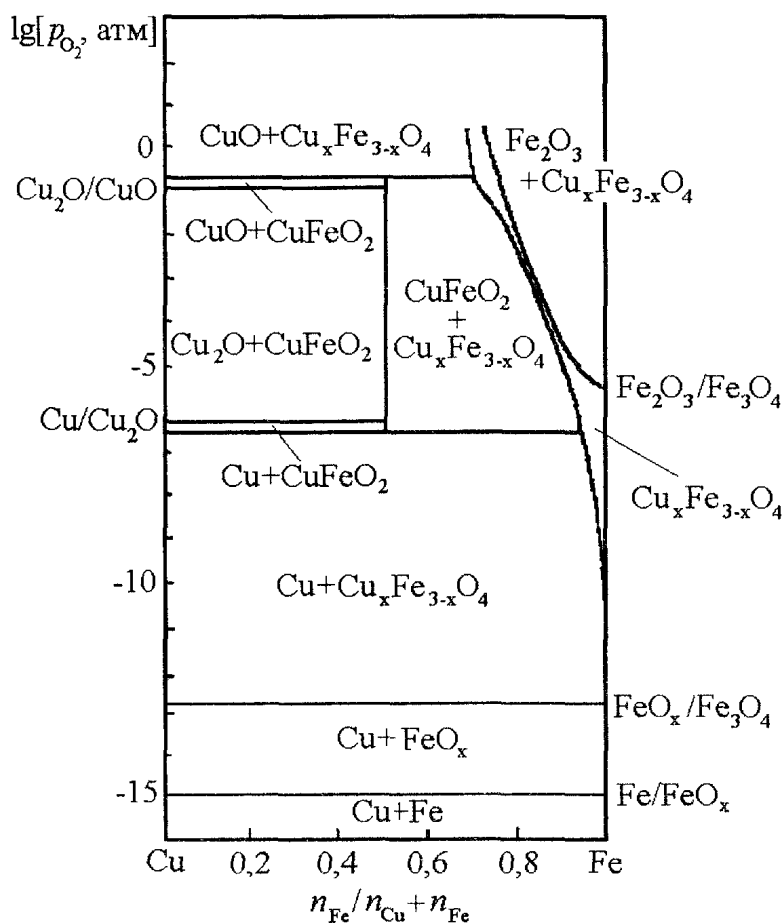


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–Cu–O при 1273 К

Фазовые равновесия в системе Fe–Cu–O при температурах ниже 1273 К исследовались в работах [4–8]. Полученные данные разноречивы. По данным работы [5] неограниченная растворимость  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сохраняется даже при 900 К, а согласно исследованию [7] уже при 1240 К реализуется равновесие делафоссита с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то есть при этой температуре  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ограниченно растворяется в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Fe–Cu–O при 1240 К, построенное авторами работы [7], приведено на рис. 2.

В настоящей работе более детально исследованы условия равновесия шпинельного раствора с сопряженными фазами в интервале температур 1073–1323 К. Исследование выполнено методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым кислород-проводящим электролитом. Конструкции ячеек и процедура эксперимента подробно описаны в работах [10–11].

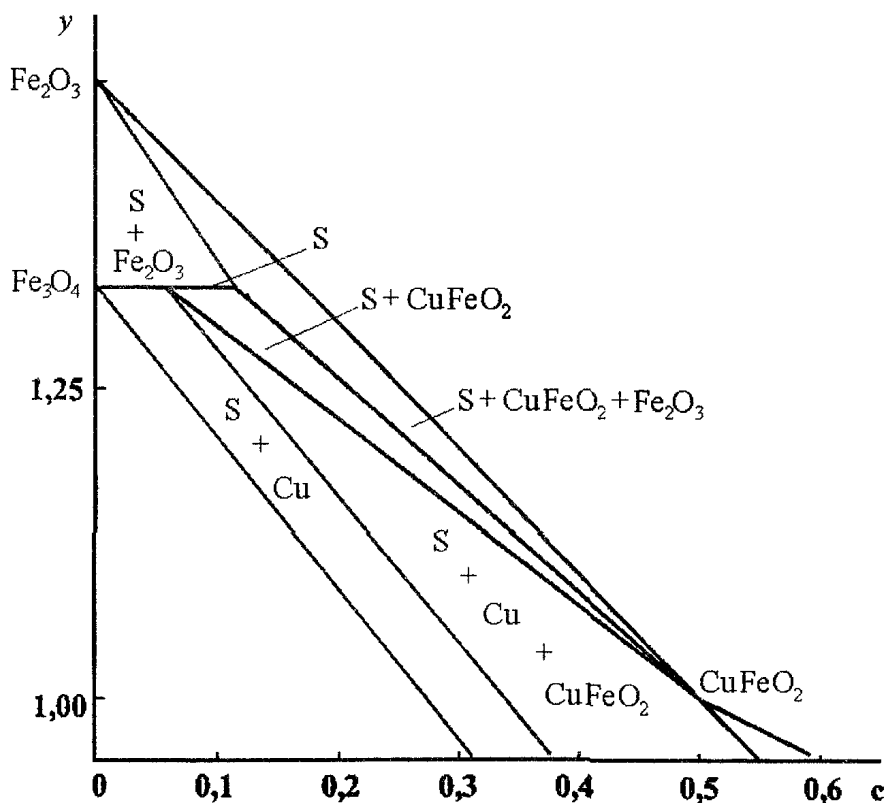


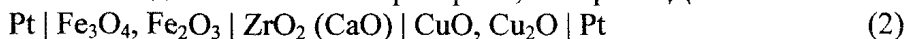
Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe-Cu-O при 1200 К: S - шпинельный раствор

Для определения условий двухфазных равновесий твердого шпинельного раствора  $Fe_3O_4 - CuFe_2O_4$  с дельтафосситом и гематитом были измерены ЭДС гальванических элементов



в интервале температур 1090...1280 К. Здесь CuO, Cu<sub>2</sub>O – эталонное вещество, Cu<sub>c</sub>Fe<sub>1-c</sub>O<sub>y</sub> – исследуемый образец. Величина c изменялась от 0,09 до 0,275 при y = 1,30 и от 0 до 0,125 при y = 1,35...1,4.

С целью предотвращения изменения состава электродов во время опытов равновесную смесь CuO, Cu<sub>2</sub>O и исследуемый электрод Cu<sub>c</sub>Fe<sub>1-c</sub>O<sub>y</sub> замуровывали в тигли из электролита. Рабочие поверхности тиглей шлифовали друг к другу. Возможность использования смеси CuO, Cu<sub>2</sub>O в качестве электрода сравнения в подобных ячейках проверяли, измерив ЭДС элемента



в интервале температур 1123...1323 К. Результаты представлены на рис. 3. Рассчитанные по ним значения  $\lg(P_{O_2}, \text{атм})$  описываются уравнением

$$\lg P_{O_2} = +9,1 - 13\,000/T \quad (3)$$

и хорошо согласуются с литературными данными, рис. 4.

Зависимости ЭДС элемента (1) от температуры представлены на рис. 5–7. Они хорошо воспроизводились при нагревании и охлаждении элемента, а также при повторном проведении опыта. Ошибка в определении величины ЭДС составляла ±3 мВ. Из рис. 5–7 видно, что зависимости ЭДС от температуры имеют излом. При температурах ниже температуры излома ЭДС элемента (1) не зависит от валового

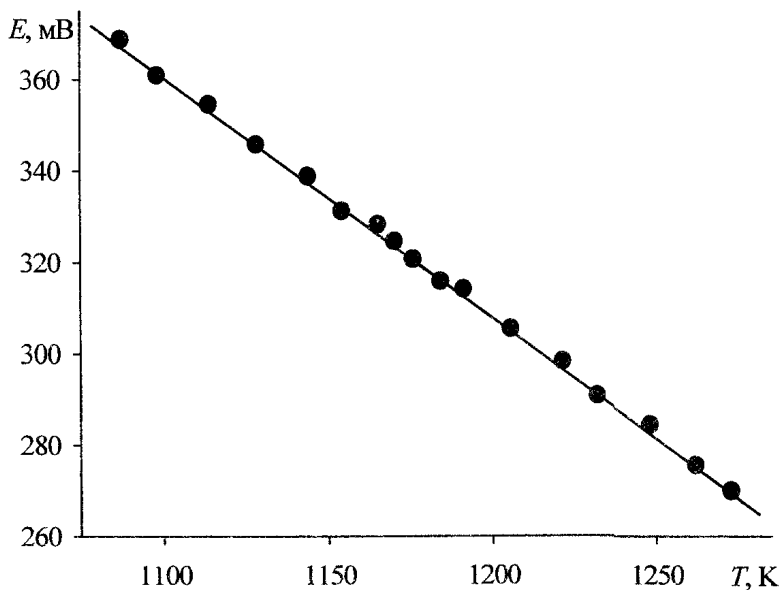


Рис. 3. Зависимость ЭДС элемента (2) от температуры

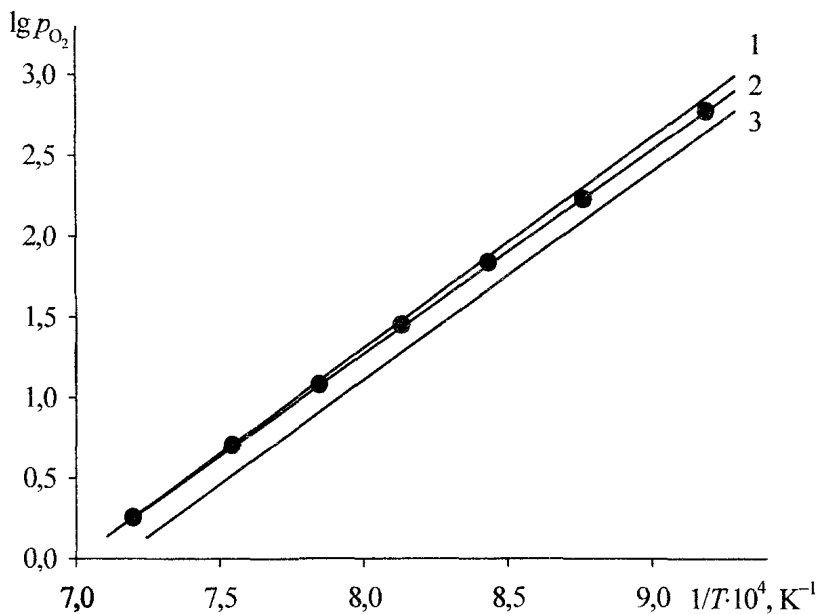


Рис. 4. Температурная зависимость  $\lg P_{O_2}$  для равновесной смеси  $CuO-Cu_2O$ : 1 – [12]; 2 – наши данные; 3 – [13]

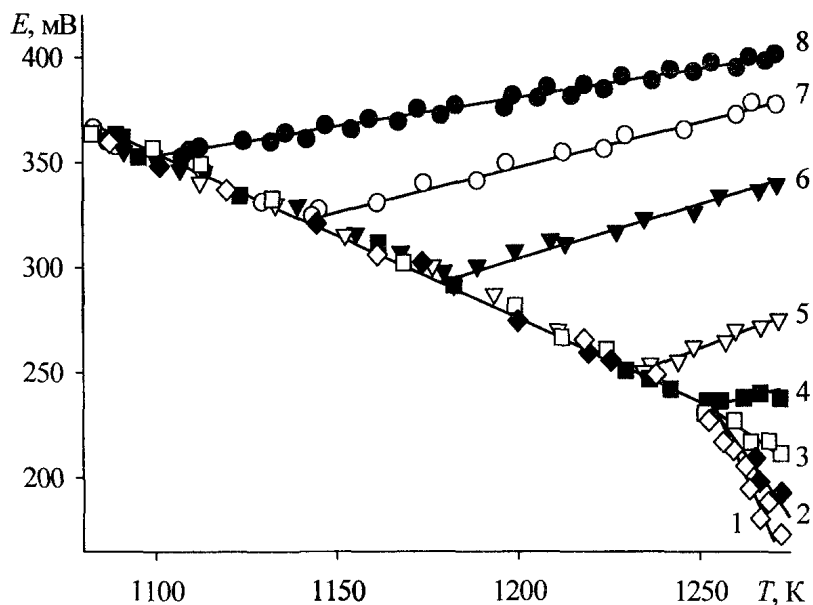


Рис. 5. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры:  $y = 1,30$ ;  $c$ : 1 – 0,198; 2 – 0,191; 3 – 0,185; 4 – 0,178; 5 – 0,15; 6 – 0,12; 7 – 0,1; 8 – 0,09

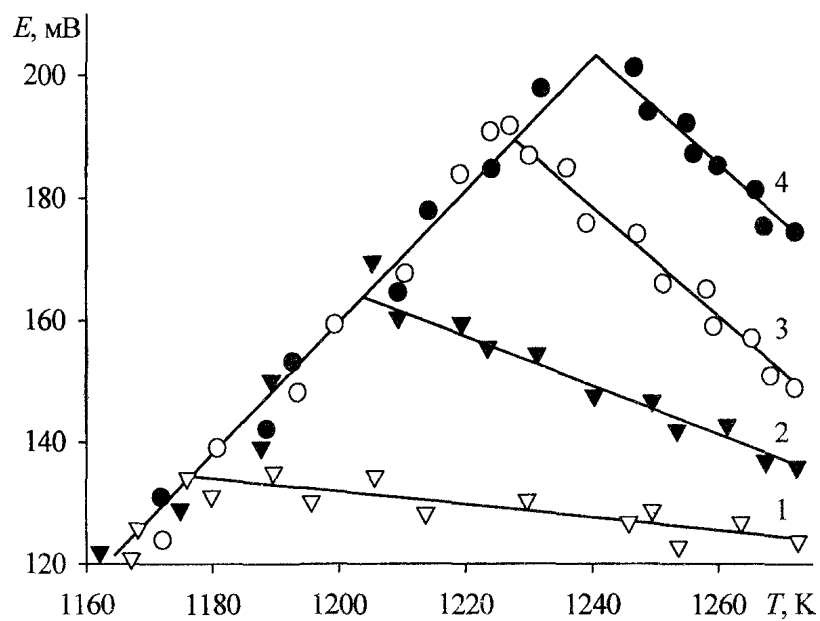


Рис. 6. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры:  $y = 1,30$ ;  $c$ : 1 – 0,275; 2 – 0,26; 3 – 0,25; 4 – 0,225

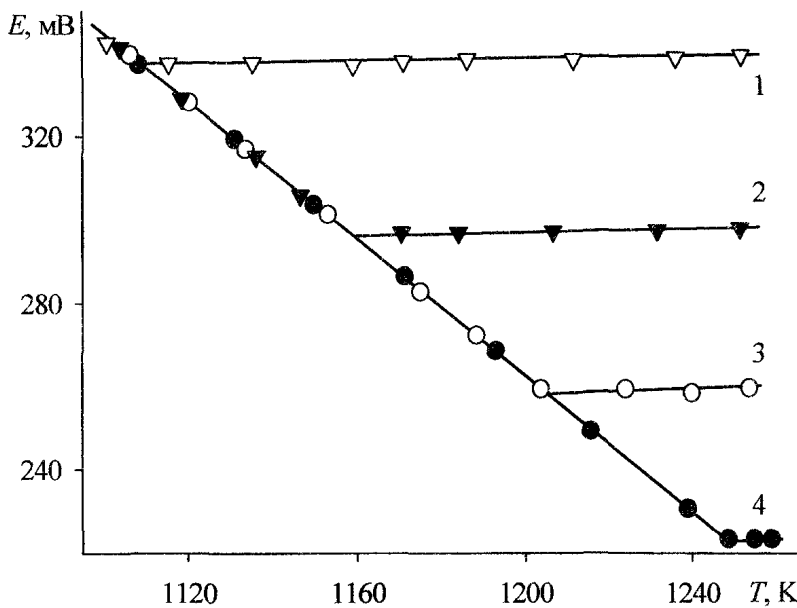


Рис. 7. Зависимость ЭДС элемента (1) от температуры:  $y = 1,375$ ;  $c$ : 1 – 0,025; 2 – 0,050; 3 – 0,075; 4 – 0,10

состава образца, то есть в этих условиях образцы должны быть трехфазными. Это было подтверждено рентгенофазовым анализом образцов, закаленных с 1173 К. Образцы состояли из смеси шпинельной фазы, делафоссита и  $Fe_2O_3$ . Для трехфазных образцов, фигуративные точки которых лежат левее линии соединяющей на фазовой диаграмме системы Fe–Cu–O делафоссит и  $Fe_2O_3$  (см. рис. 2), ЭДС элемента (1) отличается от ЭДС этого элемента с образцами, фигуративные точки которых правее этой линии. Из этого следует, что на фазовой диаграмме системы Fe–Cu–O при температурах ниже ~1250 К по разные стороны указанной линии имеются две разные трехфазные области. Они возникают в результате диспропорционирования шпинельного

раствора с образованием  $Fe_3O_4$  и делафоссита  $CuFeO_2$ . В результате в системе Fe–Cu–O появляются два раствора шпинельного типа: один раствор на основе  $Fe_2O_3$ , другой – на основе  $CuFeO_2$ . Давления кислорода в системе, при которых реализуются эти трехфазные равновесия, описываются уравнениями:

$$S_1 + F + D: \lg(P_{O_2}, \text{атм}) = (-29\,068/T + 18,46) \pm 0,04; \quad (4)$$

$$S_1 + F + D: \lg(P_{O_2}, \text{атм}) = (18\,060/T - 19,22) \pm 0,04, \quad (5)$$

Согласно уравнениям (4) и (5) температура начала распада шпинельного раствора  $T_{кр} = 1251$  К. При этой температуре система моновариантна. Ее фазовая область на диаграмме состояния системы вырождена в линию, соединяющую шпинель и продукты «распада». По координатам изломов на зависимостях ЭДС от температуры (рис. 5–7) была построена кривая диспропорционирования твердого шпинельного раствора. Она приведена на рис. 8.

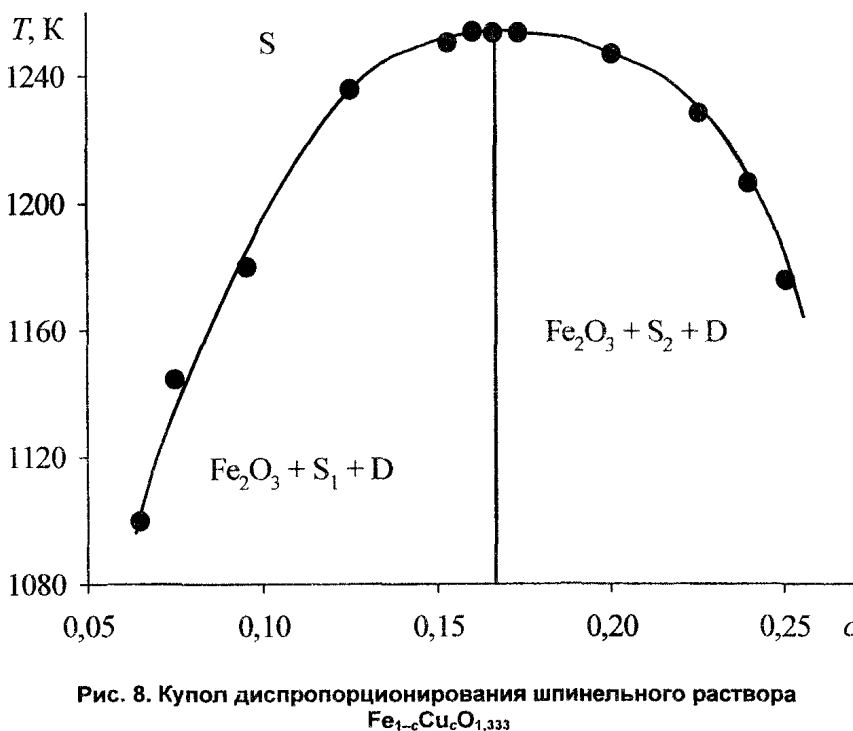


Рис. 8. Купол диспропорционирования шпинельного раствора  $Fe_{1-c}Cu_cO_{1,333}$

Выше критической температуры 1251 К образуется непрерывный ряд твердых растворов от  $Fe_3O_4$ , до  $CuFe_2O_4$ . При более низких температурах в результате диспропорционирования шпинели с образованием  $Fe_2O_3$  и делафоссита на диаграмме зависимости  $T$  от  $c$  появляются две области. В каждой из областей линия купола отвечает составу шпинели, находящейся в равновесии одновременно с  $Fe_2O_3$  и делафосситом. При температурах выше температуры излома на зависимостях ЭДС элемента (1) от температуры (рис. 5, 6) образцы содержат две фазы; в этих условиях в равновесии

находится делафоссит (D) и шпинельный раствор (S). Состав шпинельного раствора может быть установлен по положению конод в двухфазной области S + D фазовой диаграммы системы. Так как делафоссит является соединением практически постоянного состава  $\text{CuFeO}_2$ , коноды в области равновесия твердый шпинельный раствор – делафоссит представляют собой прямые, соединяющие фигуративную точку делафоссита и фигуративные точки исследуемых образцов. Экстраполяция этих прямых до нижней границы области гомогенности шпинельного раствора ( $y = 1,333$ ) дает составы шпинели, находящейся в равновесии с делафосситом.

По данным ЭДС были рассчитаны значения равновесного давления кислорода над шпинелью, находящейся в равновесии с делафосситом при температуре 1273К, рис. 9 (область III). Шпинельный раствор, состав которого соответствует области I рис. 9, находится в равновесии с вюститной фазой, а области II – в равновесии с практически чистой медью. Условия равновесия шпинельного раствора с вюститом и медью обсуждаются в работе [9]. Как видно из рис. 9, равновесное давление кислорода существенно увеличивается с повышением содержания меди в твердом шпинельном растворе.

Условия равновесия шпинельного раствора с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были определены по данным измерения ЭДС элемента (1), приведенным на рис. 7. При этом исходили из предположения, что шпинельный

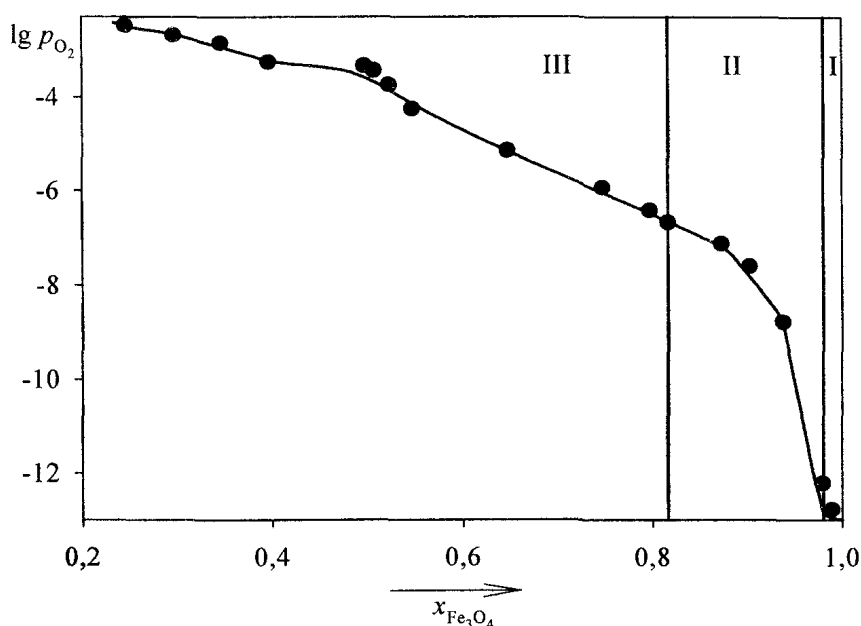


Рис. 9. Зависимость  $\lg(P_{\text{O}_2}, \text{атм})$  от состава шпинельного раствора при температуре 1273 К

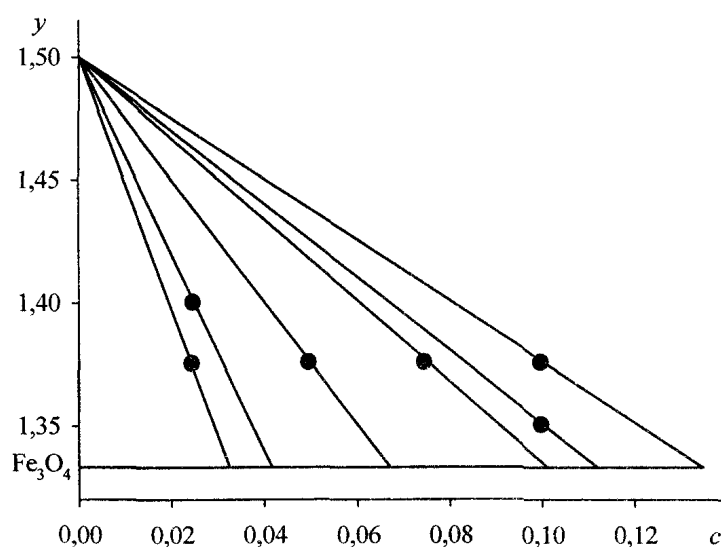


Рис. 10. Составы шпинельного раствора, находящиеся в равновесии с гематитом при 1273 К

раствор находится в равновесии с чистым  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, для того, чтобы установить состав шпинели в двухфазной области, содержащей шпинельный раствор и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , достаточно определить положение фигуративной точки образца на фазовой диаграмме системы Fe–Cu–O. Соединив эту точку с фигуративной точкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $c = 0, y = 1,5$ ), получим коноду, пересечение которой с границей шпинельного раствора определит его состав. Результаты таких оценок состава шпинельного раствора в исследуемых образцах при температуре 1273 К приведены на рис. 10.

Используя графики зависимости  $E = E(T)$  для образцов, содержащих шпинельный раствор и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , рис. 7, и уравнение Нернста, были рассчитаны давления кислорода, равновесные этим образцам. Это позволило установить зависимость  $P_{\text{O}_2}$  от состава шпинельного раствора, находящегося в равновесии с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Она приведена на рис. 11. Как и для шпинельного раствора, сопряженного с низкокислородными фазами, при равновесии с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  давление кислорода существенно повышается с увеличением содержания меди в растворе.

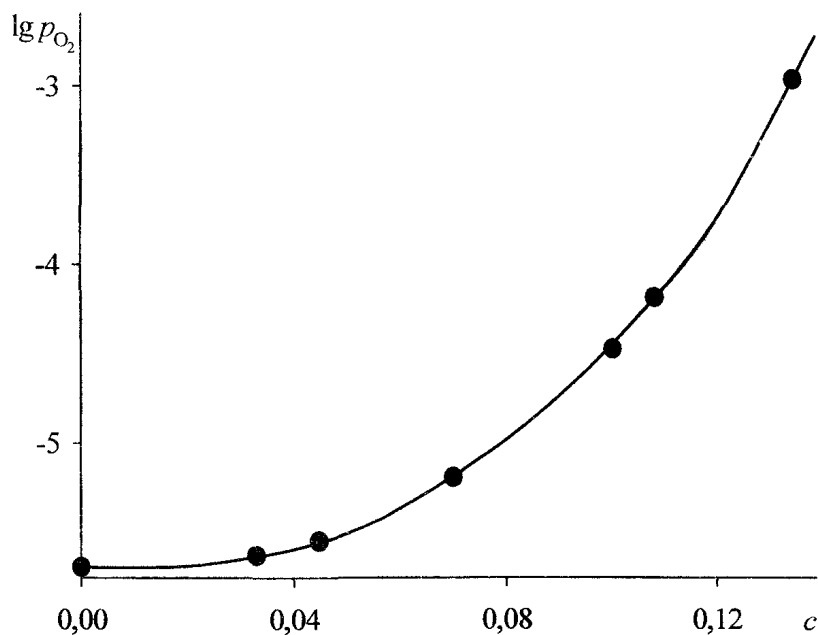


Рис. 11. Зависимость  $\lg(P_{O_2}, \text{атм})$  от состава шпинельного раствора, находящегося в равновесии с  $Fe_2O_3$  при температуре 1273К

### Выводы

Методом измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым электролитом исследованы условия равновесия шпинельного раствора системы Fe–Cu–O с делафосситом и гематитом. Показано, что  $Fe_3O_4$  и  $CuFe_2O_4$  неограниченно растворяются при температуре выше 1250 К. При более низких температурах раствор диспропорционирует с образованием делафоссита и  $Fe_2O_3$ . При этом образуются два раствора: один на основе  $Fe_3O_4$ , другой – на основе  $CuFe_2O_4$ . В интервале температур 1100–1250 К определены составы шпинельных фаз, находящихся в равновесии с делафосситом и  $Fe_2O_3$ .

Работа выполнена по гранту РФФИ.

### Литература

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. – Л.: Химия, 1967. – 304 с.
2. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. Диаграмма «давление кислорода – состав» в системе Cu–Fe–O при 1000 °C // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 6. – С. 1636–1637.
3. Jacob K.T., Fitzner K., Alcock C.B. Activities in the spinel Solid Solution. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Ternary Phases in the System Cu–Fe–O // Metal. Trans. – 1977. – V. 8B, № 3. – P. 451–460.
4. Schaefer S.C., Hundley G.L., Block F.E. and other. Phase Equilibria and X-Ray Diffraction Investigation of the System Cu–Fe–O // Metal. Trans. – 1970. – V. 1, № 9. – P. 2557–2561.
5. Katsutoshi O., Yoshihiro I., Ario Y. and other. The Equilibrium Phase Diagram of Cu–Fe–O System // J. Japan Inst. Metals. – 1972. – V. 36, № 7. – P. 701–704.
6. Paulsson H., Rosen E., Terman R. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. Potentiometric determination of the stability of  $CuFeO_2$  using a galvanic cell involving stabilized  $ZrO_2$  as solid electrolyte // Chem. Scr. – 1975. – V. 8, № 5. – P. 193–196.
7. Fredriksson M., Rosen E. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. On phase relations and equilibrium oxygen pressures in the system Cu– $CuFeO_2$ – $Fe_2O_3$ – $Fe_3O_4$  at temperatures 1100–1300 K // Chem. Scr. – 1976. – V. 9, № 3. – P. 118–121.
8. Eriksson G., Tegman R. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. Determination of the stability of  $CuFe_2O_4$  by emf measurements using stabilized  $ZrO_2$  as solid electrolyte // Chem. Scr. – 1976. – V. 10, № 4. – P. 164–167.
9. Катков А.Э., Лыкасов А.А. Вюститные твердые растворы в системе Cu–Fe–O // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 7. – С. 836–839.
10. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюстита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
11. Santander N.H., Kubashewski O. The thermodynamics of the copper-oxygen system // High temperatures-high pressures. – 1975. – V. 7. – P. 573–582.
12. Левинский Ю.В. P–T–x-диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Кн. 1. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с.