

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Fe–Ti–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1223, 1473 и 1573 К

А.А. Лыкасов, А.В. Голлай, В.М. Лопатко, М.В. Судариков

На основании имеющихся в литературе данных построены и описаны изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температурах 1223, 1473 и 1573 К.

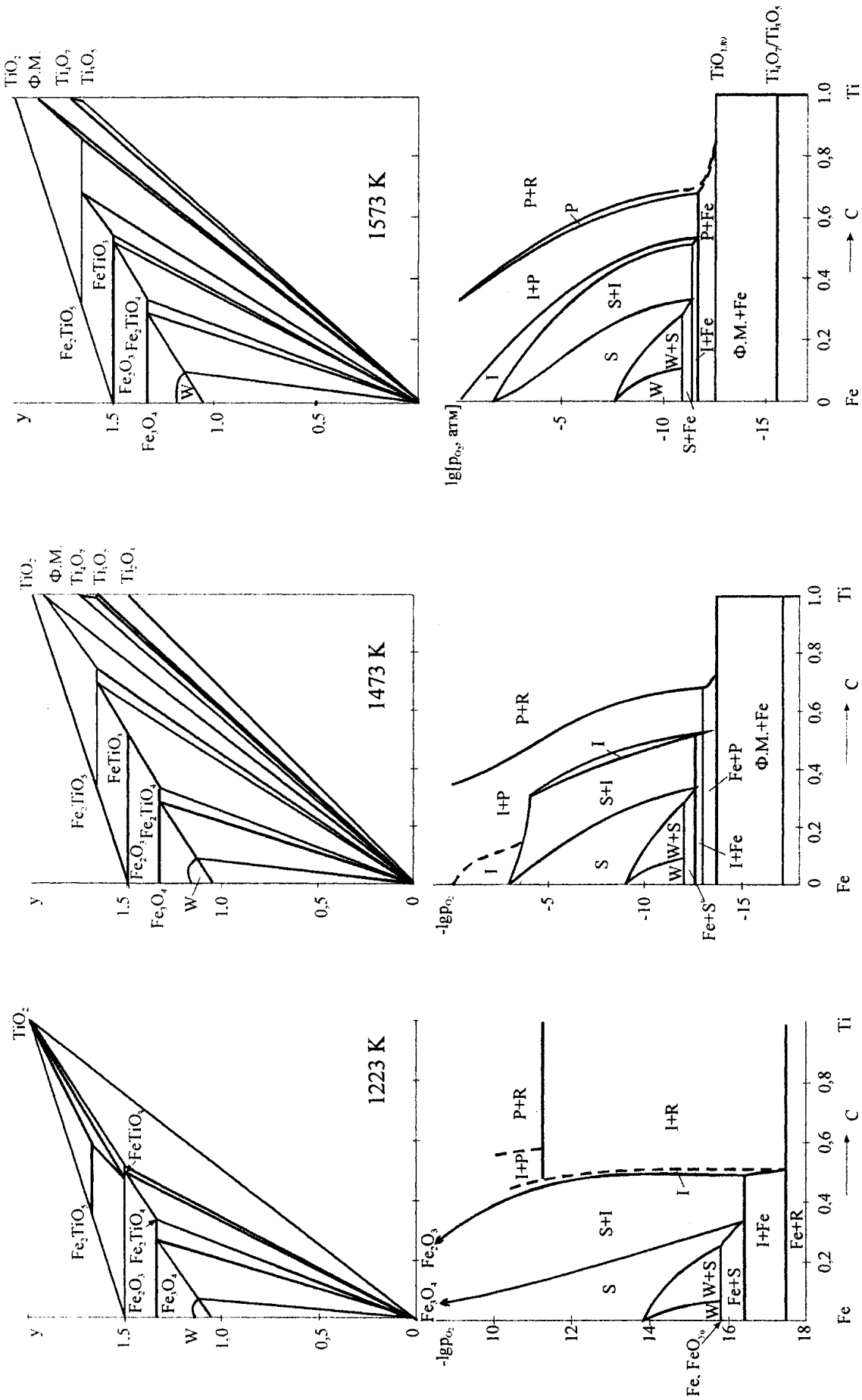
Вещества системы Fe–Ti–O представляют исключительный интерес для производства металлического титана и его соединений. Диаграмма состояния этой системы до сих пор не построена из-за недостатка информации по фазовым равновесиям, особенно для областей с высоким содержанием кислорода, а также в условиях существования металла с высоким содержанием титана. Наиболее подробно исследованы моновариантные равновесия с участием железа. Эти данные обобщены нами в работе [1]. В работах [2, 3] приведена подробная информация о термодинамических свойствах твердого раствора титана в вюстите и условиях равновесия вюститного раствора с сопряженными фазами. Обстоятельные исследования равновесий с участием шпинельного раствора, ильменита, орторомбической фазы, рутила выполнены в работах [4–11].

В настоящей работе на основании имеющейся информации построены изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe–Ti–O при температурах 1223, 1473 и 1573 К. Состав системы выражен формулой $Fe_{1-c}Ti_cO_y$. Изотермические сечения диаграммы содержат сведения о фазовом составе системы (верхняя часть диаграммы в координатах $y-c$) и условиях стабильности веществ и равновесий в кислородсодержащей газовой среде (нижняя часть диаграммы в координатах $\lg p_{O_2} - c$). Давление кислорода выражено в атмосферах.

В системе Fe–Ti–O в интервале температур 1100–1600 К кроме двойных соединений систем Fe–O, Ti–O и Fe–Ti существуют следующие тройные соединения: Fe_2TiO_4 (ульвошпинель), $FeTiO_3$ (ильменит) и Fe_2TiO_5 (ферропсевдобрукит). При температуре 1387 ± 35 К образуется вещество состава $FeTi_2O_5$. Но является ли оно химическим соединением или раствором Ti_3O_5 в ферропсевдобруките до сих пор не установлено.

Химические соединения этой системы при температурах 1000–1600 К образуют ряд твердых растворов. Неограниченно растворяются друг в друге Fe_3O_4 (магнетит) и ульвошпинель, а также Fe_2O_3 (гематит) и ильменит. Раствор Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 имеет структуру шпинели (шпинельный раствор, S), а раствор Fe_2O_3 и $FeTiO_3$ – структуру типа корунда (корундовая фаза, I). Ограниченные растворы образуются на основе вюстита (FeO_y) (вюститная фаза, W) и ферропсевдобрукита (псевдобрукитная фаза, P). Растворимость оксидов железа в оксидах титана невелика. Особенностью данной системы является то, что все перечисленные оксидные фазы в определенных условиях могут находиться в равновесии с практически чистым железом.

Вюститная фаза имеет переменный состав по кислороду. Причем, чем выше содержание титана, тем больше отклонения состава раствора от стехиометрического ($FeTiO$), т.е. титан стабилизирует вюститный раствор с высокой степенью окисленности. В присутствии титана отклонения от стехиометрии выше, чем у чистого вюстита. Насыщенная кислородом вюститная фаза находится в равновесии со шпинельным раствором. В условиях трехфазного равновесия вюститная фаза имеет максимальное содержание титана. Оно достаточно велико: при температуре 1073 К в вюстите растворяется до 5,5 мол.% Ti, а при 1573 К – 10,6 мол.% Ti. Шпинельная фаза, как и вюститная, имеет переменный состав по кислороду, но величина ее области гомогенности до сих пор точно не установлена. При низких содержаниях кислорода, в условиях равновесия с вюститной или металлической фазами, ее состав может быть выражен формулой $Fe_{3-z}Ti_zO_4$. С высококислородной стороны ее состав точно не установлен: по одним данным с увеличением концентрации титана в растворе область гомогенности шпинельной фазы существенно увеличивается по сравнению с областью гомогенности магнетита, по другим – не превышает области гомогенности магнетита при любых содержаниях титана. С вюститной фазой шпинельный раствор сопряжен до



Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O при температурах 1223, 1473 и 1573 К
 W – твердый раствор титана в вюстите; S – шпинельный раствор; I – твердый раствор FeTiO₃ и Fe₂O₃;
 P – орторомбическая фаза; R – рутил

состава $\text{Fe}_{2,256}\text{Ti}_{0,744}\text{O}_4$ при 1073 К или $\text{Fe}_{2,152}\text{Ti}_{0,848}\text{O}_4$ при 1573 К, который отличается от состава ульвошпинели Fe_2TiO_4 .

Корундовая фаза имеет состав, близкий к $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3$. Фаза, насыщенная кислородом, в интервале температур 1100–1387 К находится в равновесии с псевдобрукитной фазой (P) или рутилом, а при $T > 1387$ К – только с P-фазой. Предельное содержание титана в корундовой фазе при $T > 1250$ К несколько превышает его содержание в ильмените, т.е. на основе ильменита образуется раствор и с меньшей, и с большей концентрацией титана. Растворимость Ti_2O_3 в ферропсевдобруките зависит от температуры. При температуре 1073 К она составляет ~30 мол.%, а при 1387 К – 50 мол.%, т.е. при 1387 К образуется раствор состава FeTi_2O_5 . В интервале температур 1100–1387 К раствор предельного состава находится в равновесии с рутилом и корундовой фазой (I). При температуре 1187 К в равновесии находятся четыре фазы: I+P+R+Fe. При более высоких температурах оно заменяется равновесиями P+I+Fe и P+R+Fe.

Работа выполнена по гранту Минобразования РФ.

Литература

1. Лыкасов А.А., Судариков М.В., Лопатко В.М. Условия равновесия фаз системы Fe – Ti – O в интервале температуры 1100 – 1600 К // Вестник ЮУрГУ. Metallurgy. Вып. 2. – 2002. – № 2 (11). – С 20–21.
2. Лыкасов А.А. Система Fe – Ti – O. Твердый раствор TiO_2 в вюстите // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 2 (15). – С. 32–35.
3. Лыкасов А.А. Система Fe – Ti – O. Активности компонентов и свободная энергия образования твердого раствора TiO_2 в вюстите // Известия Челябинского научного центра. – 2002 г. – № 2 (15). – С. 36–39.
4. Webster A.H., Bright N.F.H. The system iron-titanium-oxygen at 1200 °C and oxygen partial pressures between 1 atm and $2 \cdot 10^{-14}$ atm // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – V. 44. – P. 110–116.
5. Taylor L.A., Williams R.J., McCallie R.H. Stability relations of ilmenite and ulvospinel in the Fe–Ti–O system and application of these data to lunar mineral assemblages // Earth and Planetary Science Letters. – 1972. – V.16. – P. 282–288.
6. Grey I.E., Reid A.F., Jones D.G. Reactions sequences in the reduction of ilmenite: 4–interpretation in terms of the Fe–Ti–O and Fe–Mn–Ti–O phase diagrams // Trans. Mining and Met. – 1974. – V. C83, – № 6. – P. 105–111.
7. Sticher I., Schmalzried H. Geometrische Darstellung thermodynamischer Zustandsgrößen in ternären System –Titan-Sauerstoff in Temperaturbereich zwischen 1300 and 1600 °C // Arch. Eisenhutbenw. – 1976. – V.47. – № 5. – P. 261–266.
8. Ender A., Hofmann R., Staper L., Dhupia G., Woermann E. Die Stabilität von Pseudobrookitmischkristallen // Fortschritte des Mineralogie. – 1980. – V.58. – №1. – P. 26–28.
9. Anovitz L.M., Treiman A.H., Essene E.J. u.a. The heat-capacity of ilmenite and phase equilibria on the system Fe–Ti–O. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1985. – V.49. – P. 2027–2040.
10. Eriksson G., Pelton A.D. Measurement and Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in the Fe–Ti–O System. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1996. – № 11. – P. 1839–1849.
11. Itoh Saboshi. Phase Equilibria in the Titanium-Iron-Oxygen System in the Temperature Range of 1173 to 1373 K. // ISTJ International. – 1999. – V.39. – №11. – P. 1107–1115.

Поступила в редакцию 25 апреля 2003 г.