



DOI: 10.18721/JEST.230412

УДК 669.2

А.И. Демидов, И.А. Маркелов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО — КИСЛОРОД И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ

На примере системы «железо — кислород» показана целесообразность записи формул соединений на один моль атомов. Это позволило составить уравнения материального баланса для реакций фазовых превращений, используя правило отрезков, сравнить термодинамические характеристики соединений между собой и провести термодинамический расчёт реакций распада вюститита и образования гематита окислением магнетита кислородом. В интервале 1000–1800 К магнетит $\text{Fe}_{0,429}\text{O}_{0,571}$ характеризуется более отрицательными значениями энергии Гиббса образования по сравнению с гематитом $\text{Fe}_{0,400}\text{O}_{0,600}$.

ЖЕЛЕЗО; КИСЛОРОД; СОЕДИНЕНИЯ; ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ; ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

Ссылка при цитировании:

А.И. Демидов, И.А. Маркелов. О фазовых превращениях в системе железо — кислород и их термодинамических характеристиках // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 4. С. 127–131. DOI: 10.18721/JEST.230412.

A.I. Demidov, I.A. Markelov

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. St. Petersburg, Russia

PHASE TRANSITIONS IN THE IRON-OXYGEN SYSTEM AND THEIR THERMODYNAMIC PROPERTIES

Using the example of the Fe-O system, the expediency of writing chemical formulas per mole of atoms of the compound is shown. This approach allowed us to balance phase transition reactions, using the level rule, to compare the thermodynamic properties of compounds and to conduct thermodynamic calculations of the reactions of wüstite decomposition and the formation of hematite by oxidizing magnetite with oxygen. Magnetite $\text{Fe}_{0,429}\text{O}_{0,571}$ is characterized by more negative values of Gibbs free energy of formation in comparison with hematite $\text{Fe}_{0,400}\text{O}_{0,600}$ in the temperature range of 1000–1800 K.

IRON; OXYGEN; IRON OXIDES; PHASE TRANSITIONS; THERMODYNAMIC PROPERTIES.

Citation:

A.I. Demidov, I.A. Markelov, Phase transitions and their thermodynamic properties in the iron-oxygen system, *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology*, 23(04)(2017) 127–131, DOI: 10.18721/JEST.230412.

Фазовая диаграмма системы «железо — кислород» была объектом многочисленных исследований [1–3]. В системе Fe — O образуются три соединения: оксид железа (III) Fe_2O_3 — гематит, оксид железа (II, III) Fe_3O_4 — магнетит (т. пл. 1870 К [1]), оксид железа(II) FeO — вюстит. Вю-

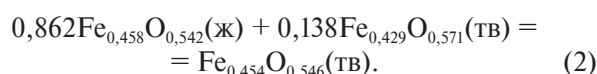
стит, соединение переменного состава, образуется по перитектической реакции [3]



Записанная таким образом реакция (1) носит формальный характер и не отражает материальный баланс участников реакции.

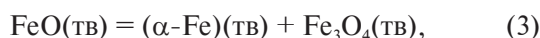
По нашему мнению, составы соединений на диаграммах состояния следует записывать на моль атомов [4], т.е. Fe_2O_3 — $\text{Fe}_{0,400}\text{O}_{0,600}$, Fe_3O_4 — $\text{Fe}_{0,429}\text{O}_{0,571}$, FeO при температуре перитектического превращения 1697 К [1] — $\text{Fe}_{0,454}\text{O}_{0,546}$ (вюстит, обогащенный кислородом). Жидкость, взаимодействующая с магнетитом при температуре перитектического превращения, имеет состав $\text{Fe}_{0,458}\text{O}_{0,542}$. Рассчитаем изменение концентрации кислорода на отрезке от магнетита до жидкости ($\Delta x_1 = 0,571 - 0,542 = 0,029$) и изменение концентрации кислорода — от вюстита до жидкости ($\Delta x_2 = 0,546 - 0,542 = 0,004$). Имеет место отношение $\frac{\Delta x_2}{\Delta x_1} = 0,138$.

Согласно правилу отрезков уравнение перитектической реакции следует записать так:



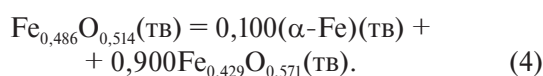
При этом выполняются условия материального баланса реагирующих веществ и продукта реакции.

При температуре 833 К происходит распад вюстита по эвтектоидной реакции [3]

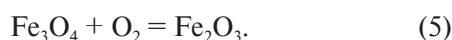


которая не отражает материальный баланс участников реакции. Состав вюстита при температуре эвтектоидного превращения — $\text{Fe}_{0,486}\text{O}_{0,514}$. Изменение концентрации кислорода на отрезке от магнетита до железа — $\Delta x_3 = 0,571$, изменение концентрации кислорода от вюстита до железа — $\Delta x_4 = 0,514$. Отсюда отношение $\frac{\Delta x_4}{\Delta x_3} = 0,900$.

Согласно правилу отрезков уравнение эвтектоидной реакции следует записать так:



Гематит Fe_2O_3 образуется при температуре 1730 К [3] по реакции

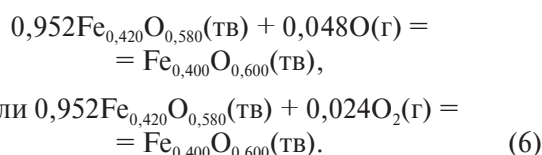


Реакция (5), как и реакции (1), (3), не отражает материальный баланс участников реакции. Используя вышеописанный подход, рассчитаем изменение концентрации кислорода на отрезке от кислорода до магнетита:

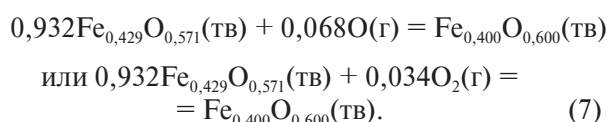
$\Delta x_5 = 1,000 - 0,580 = 0,420$ (магнетит, взаимодействующий с кислородом, имеет состав $\text{Fe}_{0,420}\text{O}_{0,580}$) и изменение концентрации кислорода от гематита до магнетита — $\Delta x_6 = 0,600 - 0,580 = 0,020$.

Получается отношение $\frac{\Delta x_6}{\Delta x_5} = 0,048$. Поэтому

реакцию образования гематита при окислении магнетита можно записать так:



Если не учитывать область гомогенности магнетита при высоких температурах, то реакцию образования гематита можно записать так:



Таким образом, запись составов соединений в системе на один моль исходных веществ позволяет составить уравнения материального баланса для реакций фазовых превращений, используя правило отрезков.

Согласно Кубашевскому и Эвансу [5], существует определённая зависимость между энтальпиями образования двух элементов, если эти элементы образуют несколько соединений. Если температуры плавления соединений в системе известны, то можно ожидать, что соединение, имеющее более высокую температуру плавления, будет иметь и более высокую энтальпию образования на один грамм-атом или на моль атомов. Аналогичная зависимость характерна и для энергии Гиббса образования соединений [6, 7].

Рассмотрим, как выполняются эти закономерности применительно к системе «железо — кислород». Известно, что в системе Fe — O при температурах ниже 833 К в твёрдом состоянии существуют два соединения — гематит и магнетит; в интервале температур $833 \leq T \leq 1644$ К — три: гематит, магнетит и вюстит; в интервале $1703 < T \leq 1730$ К — два: гематит и магнетит; при температурах $1730 < T \leq 1873$ К — одно: магнетит.

В справочной литературе [8–10] приводятся сведения о термодинамических характеристиках соединений железа с кислородом

Таблица 1

Термодинамические характеристики соединений в системе Fe – O при температуре 298,15 К по данным [8–10]

Table 1

Thermodynamic properties of compounds in the Fe-O system at 298,15 K [8–10]

По данным справочной литературы			Пересчитанные данные			
Соединение	Термодинамические характеристики, кДж·(моль соединения) ⁻¹		Источник данных	Соединение	Термодинамические характеристики, кДж·моль ⁻¹	
	$\Delta H_{298,15}^{\circ}$	$\Delta G_{298,15}^{\circ}$			ΔH	ΔG
FeO	-264,8	-244,3	[8]	Fe _{0,500} O _{0,500}	-132,4	-122,1
FeO	-272,0	-251,4	[9]	Fe _{0,500} O _{0,500}	-136,0	-129,2
FeO _{1,05}	-278,6	—	[8]	Fe _{0,488} O _{0,512}	-135,9	—
Fe _{0,947} O	-265,7	-243,3	[7]	Fe _{0,486} O _{0,514}	-136,5	-125,0
Fe _{0,947} O	-265,3	-244,2	[8]	Fe _{0,486} O _{0,514}	-136,2	-125,4
Fe _{0,947} O	-266,6	-244,9	[9]	Fe _{0,486} O _{0,514}	-136,7	-125,8
FeO _{1,056}	-280,1	—	[8]	Fe _{0,486} O _{0,514}	-136,2	—
FeO _{1,10}	-292,5	—	[8]	Fe _{0,476} O _{0,524}	-139,3	—
FeO _{1,15}	-305,8	—	[8]	Fe _{0,465} O _{0,535}	-142,3	—
FeO _{1,20}	-319,7	—	[8]	Fe _{0,455} O _{0,545}	-143,3	—
Fe ₃ O ₄	-1116,3	-1013,4	[7]	Fe _{0,429} O _{0,571}	-159,5	-144,8
Fe ₃ O ₄	-1117,1	-1014,2	[8]	Fe _{0,429} O _{0,571}	-159,6	-144,9
Fe ₃ O ₄	-1115,7	-1012,7	[9]	Fe _{0,429} O _{0,571}	-159,4	-144,7
Fe ₂ O ₃	-820,9	-739,7	[7]	Fe _{0,400} O _{0,600}	-164,2	-147,9
Fe ₂ O ₃	-822,2	-740,3	[8]	Fe _{0,400} O _{0,600}	-164,4	-148,1
Fe ₂ O ₃	-826,2	-744,4	[9]	Fe _{0,400} O _{0,600}	-165,2	-148,9

при температуре 298,15 К на моль соединения (табл. 1). Мы пересчитали эти данные на один грамм-атом или на моль атомов исходных веществ.

Как видно из табл. 1, энтальпии и энергии Гиббса образования соединений железа с кислородом, приводимые в различных справочниках [6–9], хорошо согласуются друг с другом. Поскольку при температуре 298,15 К в системе Fe – O существуют только два соединения (магнетит и гематит), то концентрационные зависимости от молярной доли кислорода энтальпии и энергии Гиббса образования соединений железа с кислородом характеризуются прямыми с изломами на составе соединений (рис. 1). Максимальные значения — при составе соединения Fe_{0,400}O_{0,600}.

Зависимость $\Delta H = f(x_o)$, кДж·моль⁻¹ в интервале составов $0 \leq x_o \leq 0,571$ при температуре 298,15 К по данным [10] описывается уравнением

$$\Delta H = -279,16x_o. \quad (8)$$

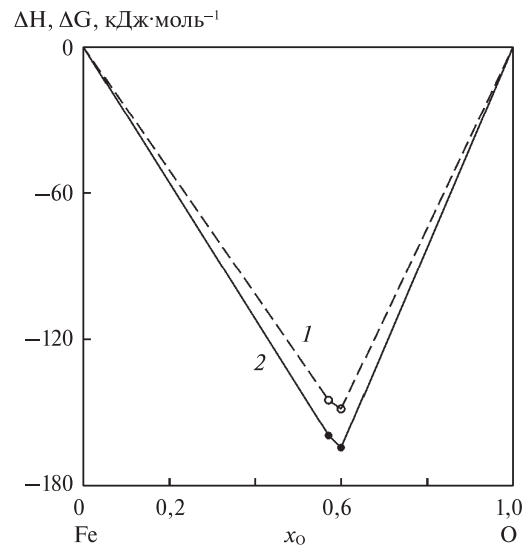


Рис. 1. Зависимости изменения энтальпии (1) и энергии Гиббса (2) образования соединений железа с кислородом от молярной доли кислорода (x_o) при температуре 298,15 К

Fig. 1. Variations of the enthalpy (1) and Gibbs energy change (2) of Fe-O system vs. composition x_o at 298,15 K

Значения энтальпии образования соединений железа с кислородом различного состава, рассчитанные по уравнению (8), приведены ниже:

x_O	ΔH
0,500	-139,6
0,512	-142,9
0,514	-143,5
0,524	-146,3
0,545	-152,1
0,571	-159,4

Расхождения между расчётными значениями и данными табл. 1 не превышает 6 %.

На основании данных [10] были рассчитаны зависимости от температуры энергии Гиббса образования соединений железа с кислородом (табл. 2).

Расчёты показывают, что изменение энергии Гиббса реакции образования гематита ($Fe_{0,400}O_{0,600}$) при окислении магнетита ($Fe_{0,429}O_{0,571}$) кислородом (реакция (7)) при температуре 1730 К составляет -0,4 кДж.

В интервале 1000–1800 К магнетит $Fe_{0,429}O_{0,571}$ характеризуется более отрицательными значениями энергии Гиббса образования ($\Delta G_{1000} = -113,1$ кДж·моль⁻¹) по сравнению с гематитом $Fe_{0,400}O_{0,600}$ ($\Delta G_{1000} = -112,9$ кДж·моль⁻¹), т.е. выполняется корреляция, на которую указывали Кубашевский и Эванс [5].

Выводы

На примере системы «железо — кислород» показана целесообразность записи составов соединений на один моль исходных

Таблица 2

Зависимости энергии Гиббса образования соединений железа с кислородом от температуры

Table 2

Gibbs free energy of formation vs. temperature equations of iron oxides

Соединение	$\Delta G = f(T)$, кДж·моль ⁻¹	Температурный интервал, К
$Fe_{0,486}O_{0,514}$	$\Delta G = 0,0334T - 135,51, R^2 = 1$	300–1600
$Fe_{0,429}O_{0,571}$	$\Delta G = 0,0434T - 156,62, R^2 = 0,9996$	300–1800
$Fe_{0,400}O_{0,600}$	$\Delta G = 0,0501T - 162,96, R^2 = 0,9998$	300–1800

Используя полученные зависимости $\Delta G = f(T)$, мы рассчитали изменение энергии Гиббса при распаде вюститита по реакции (4). Изменение энергии Гиббса образования вюститита ($Fe_{0,486}O_{0,514}$) при температуре 833 К составляет 107,7 кДж·моль⁻¹, магнетита ($Fe_{0,429}O_{0,571}$) -120,4 кДж·моль⁻¹, изменение энергии Гиббса реакции (4) - 0,7 кДж.

веществ. Это позволило составить уравнения материального баланса для реакций фазовых превращений в системе, сравнить термодинамические характеристики соединений между собой и провести термодинамический расчёт реакций распада вюститита и образования гематита окислением магнетита кислородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справочное издание / Пер. с англ. под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Банных О.А., Будберг Л.Б., Алисова С.П. [и др.]. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочное издание / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах: Т. 2. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
4. Демидов А.И., Маркелов И.А. Термодинамика взаимодействия углерода с кислородом // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 78, № 5. С. 721–724.
5. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии / Пер. с англ. под ред. А.Ф. Капустинского. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. 422 с.
6. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (С, Si, Ge, Sn, Pb) / Под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
7. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства



металлов / Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб., 2006. 363 с.

8. **Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.** Термохимия сталеплавильных процессов / Пер. с англ. под ред. Ю.Л. Плинера и Н.С. Смирнова. М.: Металлургия, 1969. 252 с.

9. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. Вып. 6, ч. 1. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. 369 с.

10. **Robie A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological survey bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДЕМИДОВ Александр Иванович — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

E-mail: demidov1902@gmail.com

МАРКЕЛОВ Илья Александрович — аспирант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

E-mail: markelovil@mail.ru

REFERENCES

[1] **Kubashevski O.** Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem na osnove zheleza: Sprav. izd. / Per. s angl. pod red. L.A. Petrovoy. M.: Metallurgiya, 1985. 184 s. (rus.)

[2] **Bannykh O.A., Budberg L.B., Alisova S.P. [i dr.].** Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza: Sprav. izd. / Pod red. O.A. Bannykh i M. Ye. Dritsa. M.: Metallurgiya, 1986. 440 s. (rus.)

[3] Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik. V 3 t.: T. 2. / Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. — M.: Mashinostroyeniye, 1997. 1024 s. (rus.)

[4] **Demidov A.I., Markelov I.A.** Termodinamika vzaimodeystviya ugleroda s kislorodom. *Zh. prikl. khimii*. 2003. T. 78, № 5. S. 721–724. (rus.)

[5] **Kubashevskiy O., Evans E.** Termokhimiya v metallurgii / Per. s angl. pod red. A.F. Kapustinskogo. M.: Izd-vo inostr. lit-ry, 1954. 422 s. (rus.)

[6] **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Termodinamika splavov litiya s elementami podgruppy ugleroda (S,

Si, Ge, Sn, Pb) / Pod red. A.A. Popovicha. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2016. 151 s. (rus.)

[7] **Kolbasnikov N.G., Kondratyev S. Yu.** Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov. Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskiiy un-t. SPb., 2006. 363 s. (rus.)

[8] **Elliot D.F., Gleyzer M., Ramakrishna V.** Termokhimiya staleplavilnykh protsessov / Per. s angl. pod red. Yu.L. Plinera i N.S. Smirnova. M.: Metallurgiya, 1969. 252 s. (rus.)

[9] Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. Вып. 6, ч.1. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. 369 с.

[10] **Robie A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 paskals) pressure and at higher temperatures. — U.S. Geological survey bul. 2131. United States government printing office. Washington, 1995. 461 p.

AUTHORS

DEMIDOV Aleksandr I. — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.

E-mail: demidov1902@gmail.com

MARKELOV Ilya A. — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.

E-mail: markelovil@mail.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 8 ноября 2017 г.