

11. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Захаров Р.Г., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1970. — Т. 6. — № 8. — С. 1470–1474.
12. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971. — Т. 7. — № 2. — С. 275–279.
13. Щепеткин А.А., Двинин В.П., Чуфаров Г.И. // Кристаллография, 1971. — Т. 16. — Вып.3. — С. 527–530.
14. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. — М.: Мир, 1976. — 650 с.
15. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. — М.: Metallurgy, 1970. — 400 с.
16. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферромагнетиках. — К.: Наукова думка, 1985. — 280 с.
17. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. — М.: Metallurgy, 1968. — 210 с.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1963 (Т. 1); 1966 (Т. 2). — 760 с.
19. Горбанов Р.Ф., Орлов Г.Н., Захаров Р.Г. и др. // Докл. АН СССР. Сер. Химия, 1978. — Вып.242. — № 6. — С. 1347–1350.
20. Baltzer P.K., White I.G. // I. Appl. Phys., 1958. — V. 29. — P. 445–448.
21. Wickham D.G., Grodt W.I. // Phys. Chem. Solids., 1958. — V.7. — P. 351–354.
22. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 200 с.
23. Зиновик М.А. // Журн. неорган. химии, 1991. — Т. 36. — № 12. — С. 3005–3014.
24. Барон Н.М., Пономарёва А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 230 с.

Ó Зиновик Е.В., Приседский В.В., Зиновик М. А., 2006

УДК 541.11+546.46+546.72

Зиновик Е.В. (Кировоградский НТУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ)

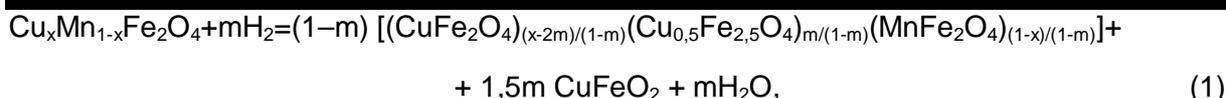
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CuFe_2O_4 - MnFe_2O_4 - Fe_3O_4

Определены зависимости равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при диссоциации твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,5; 0,8$). Методом непосредственной обработки эксперимента проведён термодинамический анализ реакций диссоциации. Вычислены термодинамические активности, парциальные и интегральные энергии смешения компонентов в квазибинарных твёрдых растворах со структурой шпинели при 1270 К.

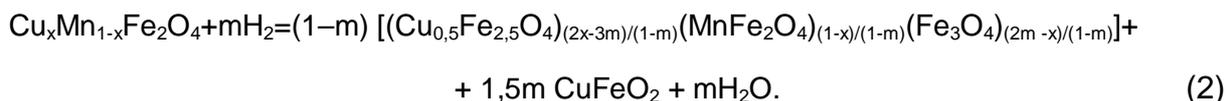
Медномарганцевые оксиды со структурой шпинели применяются при синтезе материалов для радиоэлектронной техники и в металлургии [1,2]. Их исследованию посвящен ряд работ [3,4]. Однако изучены они недостаточно, в частности, относительно термодинамических свойств. Поэтому в работе [5] нами исследованы фазовые равновесия при восстановлении твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а настоящая работа посвящена термодинамическому анализу реакций их диссоциации при 1270 К.

Использовали метод непосредственной обработки эксперимента с применением уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулиса и закона действующих масс [6]. Твёрдые растворы представлялись в виде квазибинарных [7–9].

Кристаллохимические превращения на первом этапе ($0 < m \leq 0,5x$) восстановления твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) описываются уравнением [5]:



а на втором ($0,5x < m \leq 0,61x$) — уравнением:



Здесь m — количество молей кислорода, отнятого при восстановлении растворов.

На рис. 1 показано изменение состава шпинельной фазы при восстановлении растворов с $x=1$ [10]; 0,8; 0,5; 0,2 на этих этапах. Из (1), (2) и рис. 1 видно, что если принять за компоненты простые шпинельные оксиды, то растворы будут трёхкомпонентными.

На первом этапе такими компонентами являются: CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, а на втором — $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 .

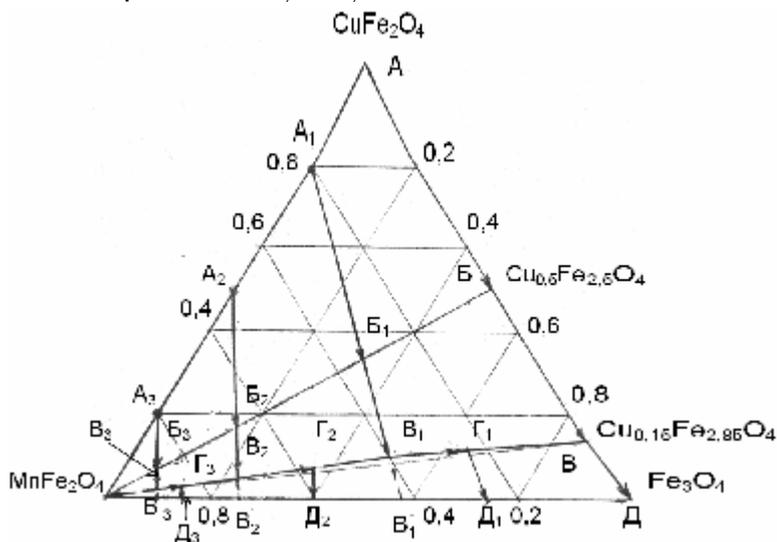
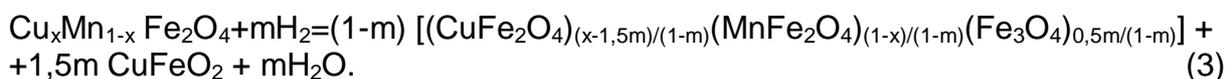


Рис. 1. Изменение состава шпинельной фазы при восстановлении твёрдых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$: А-Д ($x=1$) [10]; А₁-Д₁ ($x=0,8$); А₂-Д₂ ($x=0,5$); А₃-Д₃ ($x=0,2$).

Исключение составляет раствор с $x=1$, при восстановлении которого шпинельная фаза остаётся двухкомпонентной [10].

Поскольку на обоих этапах восстановления сосуществуют одинаковые фазы, а валовый состав шпинельной фазы не изменяется от замены в ней $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ на эквивалентный по составу твёрдый раствор $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0,5}$, изменение её на этих этапах, в отличие от [5], можно выразить через одни и те же компоненты и одним общим уравнением.



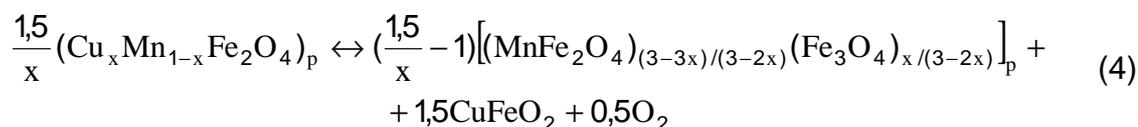
Уравнение (3) не учитывает переход $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ и появление в растворе $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, что не отражается на правильности расчётных данных. Характер же полученных зависимостей интерпретирован с учётом влияния $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$.

Такой подход позволяет существенно упростить расчёты термодинамических характеристик и получить их в более широком концентрационном интервале твёрдых растворов.

Учитывая то обстоятельство, что изменение состава шпинельной фазы согласно уравнениям (1)–(3) происходит по одним и тем же прямым линиям A_i – B_i (рис.1), любая точка которых представляет собой квазибинарный раствор компонентов A_i , B_i , можно трёхкомпонентные растворы свести к двухкомпонентным и рассчитать для них термодинамические функции [6–9].

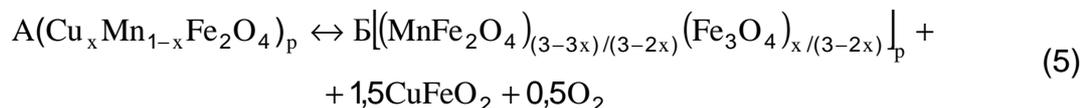
Расширение предела действия уравнения (3) до $m=2x/3$ или экстраполяция прямых A_i – B_i до пересечения с линией $MnFe_2O_4$ – Fe_3O_4 приводят к составам в точках B_i° (рис. 1). В этом случае исходными компонентами являются твёрдые растворы $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, а конечными — $(MnFe_2O_4)_x(Fe_3O_4)_{1-y}$. В результате удаётся получить термодинамические данные по всей ширине области твёрдых растворов.

После подстановки в уравнение (3) значения $m=2x/3$ и нормирования (3) на 0,5 моля кислорода получаем балансовое уравнение равновесия при восстановлении растворов $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) в общем виде:



Индексом «р» обозначены компоненты, образующие твёрдый раствор.

Для простоты в (4) произведём замены: $1,5/x=A$, $(1,5/x)-1=B$. Тогда уравнение (4) примет вид:



Так как $CuFeO_2$ является фазой постоянного состава, константа равновесия реакции (5) равна:

$$K_p = \frac{a_2^B}{a_1^A} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (6)$$

Здесь P_{O_2} — равновесное давление кислорода над твёрдым раствором, Па; a_1 — термодинамическая активность в нём компонента $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$; a_2 — активность компонента $(MnFe_2O_4)_{(3-3x)/(3-2x)}(Fe_3O_4)_{x/(3-2x)}$.

Несмотря на то, что на участках $B_1 - B_1^\circ$, $B_2 - B_2^\circ$, $B_3 - B_3^\circ$ (рис.1) в равновесии со шпинельной фазой находится фаза Cu, а не $CuFeO_2$ [5], указанная экстраполяция обоснована тем, что обе фазы постоянного состава и в уравнение (6) не входят. Значения же P_{O_2} соответствуют фактическому равновесию на этих участках.

На рис.2 представлены концентрационные зависимости равновесного давления кислорода в сечениях $A_1 - B_1^\circ$, $A_2 - B_2^\circ$, $A_3 - B_3^\circ$ (рис.1). Небольшие изменения хода этих зависимостей в точках B_1 , B_2 , B_3 (рис.2) и объясняются сменой указанных фазовых равновесий, вызвавших некоторое изменение при этом кислородной нестехиометрии шпинельной фазы, как фазы переменного состава [11].

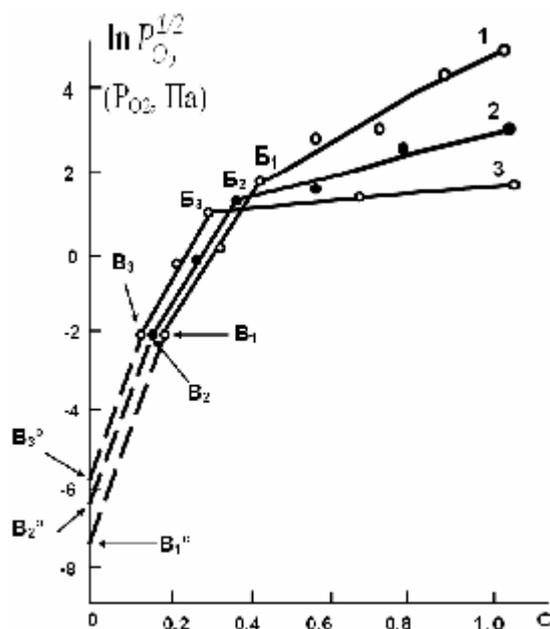


Рис. 2. Зависимость $\ln P_{O_2}^{1/2}$ от состава твёрдых растворов:

- 1 — $(Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_2O_4)_c[(MnFe_2O_4)_{0,43}(Fe_3O_4)_{0,57}]_{1-c}$;
- 2 — $(Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4)_c[(MnFe_2O_4)_{0,75}(Fe_3O_4)_{0,25}]_{1-c}$;
- 3 — $(Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4)_c[(MnFe_2O_4)_{0,92}(Fe_3O_4)_{0,08}]_{1-c}$.

Логарифмируя выражение (6), а, затем, дифференцируя результат при постоянной температуре и присоединяя уравнение Гиббса-Дюгема-Маргулиса, получаем систему:

$$\begin{aligned} A d \ln a_1 - B d \ln a_2 &= d \ln P_{O_2}^{1/2} \\ c d \ln a_1 + (1 - c) d \ln a_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

где c — мольная доля компонента $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$.

Решение (7) при условии, что активности чистых компонентов равны единице, даёт уравнения:

$$\ln a_1 = \int_1^c \frac{1-c}{A-c} d \ln P_{O_2}^{1/2}, \quad (8)$$

$$\ln a_2 = - \int_0^c \frac{c}{A-c} d \ln P_{O_2}^{1/2}. \quad (9)$$

Необходимые для вычисления активностей компонентов по уравнениям (8), (9) экспериментальные зависимости $\ln P_{O_2}^{1/2}(c)$ приведены на рис.2. Значения $\ln P_{O_2}^{1/2}$ для растворов в точках $B_1^\circ, B_2^\circ, B_3^\circ$ (рис.1, 2) получены из зависимости $\lg P_{O_2}(y)$ в системе $(MnFe_2O_4)_y(Fe_3O_4)_{1-y}$ (рис.2, [5]). Так как зависимость равновесного давления кислорода от состава на концентрационных участках Γ_1 - D_1 , Γ_2 - D_2 , Γ_3 - D_3 (рис.1) линейна

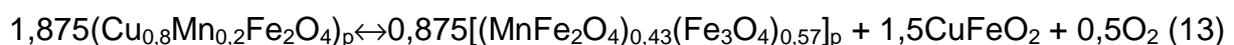
$\Gamma_1 - D_1, \Gamma_2 - D_2, \Gamma_3 - D_3$ (рис.2, [5]) можно утверждать, что она имеет линейный характер и на участках $B_1 - B_1^\circ, B_2 - B_2^\circ, B_3 - B_3^\circ$ (рис.1, 2). Тогда представленные на рис.2 зависимости удовлетворительно описываются с помощью трёх линейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \ln P_{O_2}^{1/2} &= 32,94 \cdot c - 7,6 \quad (c = 0 - 0,17) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 16,76 \cdot c - 4,85 \quad (c = 0,17 - 0,4) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 4,88 \cdot c - 0,1 \quad (c = 0,4 - 1) \end{aligned} \right\} \text{при } x=0,8 \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln P_{O_2}^{1/2} &= 33,9 \cdot c - 6,4 \quad (c = 0 - 0,13) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 16,15 \cdot c - 4,1 \quad (c = 0,13 - 0,34) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 2,7 \cdot c + 0,4 \quad (c = 0,34 - 1) \end{aligned} \right\} \text{при } x=0,5 \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln P_{O_2}^{1/2} &= 36,36 \cdot c - 5,8 \quad (c = 0 - 0,1) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 19,0 \cdot c - 4,1 \quad (c = 0,1 - 0,28) \\ \ln P_{O_2}^{1/2} &= 1,2 \cdot c + 0,8 \quad (c = 0,28 - 1) \end{aligned} \right\} \text{при } x=0,2 \quad (12)$$

В этом случае интегралы уравнений (8), (9) следует разбить на три. Так, при $x=0,8$ уравнение (4) примет вид:



Тогда с учётом (8)– (10):

$$\ln a_1 = \int_1^{0,4} \frac{1-c}{1,875-c} d(4,88c-0,1) + \int_{0,4}^{0,17} \frac{1-c}{1,875-c} d(16,76c-4,85) + \int_{0,17}^0 \frac{1-c}{1,875-c} d(32,94c-7,6) \quad (14)$$

$$\ln a_2 = - \int_0^{0,17} \frac{c}{1,875-c} d(32,94c-7,6) - \int_{0,17}^{0,4} \frac{c}{1,875-c} d(16,76c-4,85) - \int_{0,4}^1 \frac{c}{1,875-c} d(4,88c-0,1) \quad (5)$$

После интегрирования получаем выражения для $\ln a_i$: при $c=0,4-1$

$$\ln a_1 = 4,88 \left[(c-1) + 0,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,875-c}{0,875} \right], \quad (16)$$

$$\ln a_2 = \ln a_2(c=0,4) - 4,88 \left[(0,4 - c) + 1,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,475}{1,875 - c} \right] \quad (17)$$

при $c=0,17-0,4$

$$\ln a_1 = \ln a_1(c=0,4) + 16,76 \left[(c - 0,4) + 0,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,875 - c}{1,475} \right], \quad (18)$$

$$\ln a_2 = \ln a_2(c=0,17) - 16,76 \left[(0,17 - c) + 1,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,705}{1,875 - c} \right] \quad (19)$$

при $c=0-0,17$

$$\ln a_1 = \ln a_1(c=0,17) + 32,94 \left[(c - 0,17) + 0,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,875 - c}{1,705} \right], \quad (20)$$

$$\ln a_2 = -32,94 \left[-c + 1,875 \cdot 2,3 \lg \frac{1,875}{1,875 - c} \right] \quad (21)$$

Для твёрдых растворов с $x=0,5$ и $0,2$ активности вычислены аналогичным образом. Результаты представлены в таблице.

Парциальные $\overline{\Delta G}_i$, интегральные ΔG_n энергии и энтальпии $\overline{\Delta H}_i$, ΔH_n смешения компонентов в растворах вычислены по следующим формулам [6]:

$$\overline{\Delta G}_i = RT \ln a_i, \quad (22)$$

$$\Delta G_n = c \overline{\Delta G}_1 + (1 - c) \overline{\Delta G}_2, \quad (23)$$

$$\overline{\Delta H}_i = RT \ln \gamma = RT \ln \frac{a_i}{c_i}, \quad (24)$$

$$\Delta H_n = c \overline{\Delta H}_1 + (1 - c) \overline{\Delta H}_2 \quad (25)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град; T — температура в К; g — коэффициент активности.

Расчёт ΔH проведён в приближении регулярных растворов.

Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 3.

Анализ данных рис.2, 3 и таблицы позволяет сделать следующие выводы по системе $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_c(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-c}$:

1. Зависимости активностей компонентов от состава растворов с $x=1$ и $0,8$ отклоняются от идеальных как в положительную, так и в отрицательную стороны, а растворов с $x=0,5$ и $0,2$ — только в положительную. С ростом концентрации меди в исходных составах ($x \rightarrow 1$) области с положительным отклонением закономерно уменьшаются, а с отрицательным — увеличиваются. Минимальная степень отклонения соответствует растворам с $x=0,8$ — $(\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4)_c[(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,43}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0,57}]_{1-c}$.

Таблица. Активности a_i , парциальные энергии $\overline{\Delta G}_i$ и энтальпии $\overline{\Delta H}_i$ смешения компонентов твёрдых растворов $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4)_c[(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{(3-3x)/(3-2x)}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{x/(3-2x)}]_{1-c}$ при 1270 К (кДж/моль).

№	C	X = 0,2						X = 0,5						X = 0,8					
		a_1	a_2	$-\overline{\Delta G}_1$	$-\overline{\Delta G}_2$	$\overline{\Delta H}_1$	$\overline{\Delta H}_2$	a_1	a_2	$-\overline{\Delta G}_1$	$-\overline{\Delta G}_2$	$\overline{\Delta H}_1$	$\overline{\Delta H}_2$	a_1	a_2	$-\overline{\Delta G}_1$	$-\overline{\Delta G}_2$	$\overline{\Delta H}_1$	$\overline{\Delta H}_2$
1	0,1	0,64	0,94	4,3	0,8	19,4	0,4	-	-	-	-	-	-	0,03	0,93	37,8	0,74	-12,7	0,3
2	0,13	-	-	-	-	-	-	0,31	0,94	12,5	0,7	9,2	0,8	-	-	-	-	-	-
3	0,17	0,77	0,88	2,7	1,3	15,9	0,6	-	-	-	-	-	-	0,09	0,77	25,6	2,9	-6,7	-0,7
4	0,28	0,94	0,85	0,5	1,7	12,8	1,8	0,61	0,78	5,2	2,6	8,2	0,8	0,23	0,59	15,4	5,5	-2,1	-2,1
5	0,34	-	-	-	-	-	-	0,78	0,70	2,5	3,8	8,8	0,7	0,33	0,49	11,8	7,6	-0,3	-3,7
6	0,4	0,96	0,84	0,3	1,8	9,2	3,6	0,81	0,68	2,1	4,0	7,5	1,3	0,50	0,39	7,4	9,7	2,3	-4,5
7	0,5	0,97	0,84	0,2	1,9	7,0	5,5	0,86	0,65	1,6	4,5	5,7	2,7	0,60	0,33	5,4	11,6	1,9	-4,4
8	0,6	0,98	0,83	0,2	1,9	5,2	7,7	0,90	0,61	1,1	5,2	4,3	4,4	0,71	0,27	3,7	13,8	1,8	-4,2
9	0,7	0,99	0,82	0,1	2,0	3,6	10,6	0,95	0,57	0,6	5,9	3,3	6,8	0,81	0,21	2,2	16,5	1,6	-3,8
10	0,8	0,99	0,81	0,03	2,2	2,3	14,8	0,96	0,52	0,3	6,9	1,9	10,0	0,90	0,15	1,1	19,9	1,3	-3,1
11	0,9	1,00	0,80	0,01	2,3	1,1	21,9	0,99	0,47	0,1	8,0	1,1	16,3	0,98	0,10	0,2	24,2	0,95	-1,2

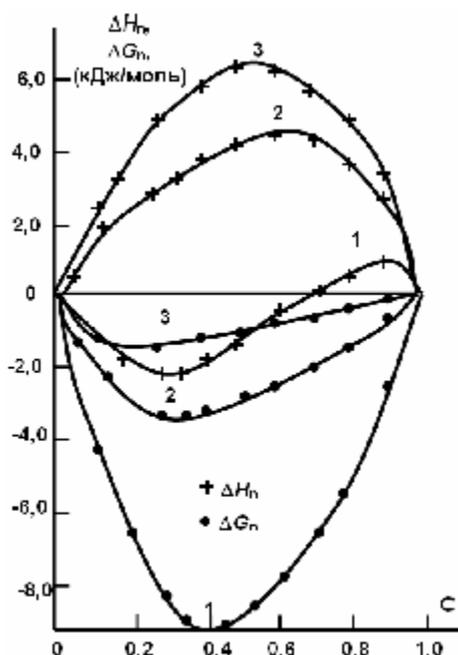


Рис. 3. Изменение интегральных энергии ΔG_n и энтальпии ΔH_n смешения компонентов от состава твёрдых растворов, указанных под рис. 2.

2. Для твёрдых растворов с отрицательным отклонением активностей от идеальности характерен экзотермический эффект смешения компонентов, а с положительным — эндотермический (рис.3). При этом по мере разбавления растворов шпинельным оксидом $MnFe_2O_4$ наблюдается устойчивая тенденция к увеличению интегральной энтальпии смешения компонентов.

3. Характерные изменения зависимостей равновесного давления кислорода (рис.2), активностей компонентов (таблица) и интегральной энергии смешения компонентов (рис.3) от состава вблизи растворов при $c=0,5$; 0,43; 0,33; 0,25 обусловлены сменой $CuFe_2O_4$ на Fe_3O_4 в точках Б, Б₁, Б₂, Б₃ (рис.1) вследствие образования в растворах $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ [5].

4. Увеличение в твёрдых растворах концентрации $MnFe_2O_4$ закономерно сопровождается уменьшением по

абсолютной величине $\overline{\Delta G_1}$, $\overline{\Delta G_2}$, ΔG_n (таблица, рис.3), так как при $x \rightarrow 0$ происходит сближение по составу компонентов твёрдых растворов в сечениях $A_i - B_i^\circ$ (рис.1) и энергия смешения компонентов стремится к нулю.

Литература

1. Зиновик М.А., Щепёткин А.А., Чуфаров Г.И. Ферритовый материал с прямоугольной петлёй гистерезиса. А.с. № 427401 СССР. М.Кл.Н01f1/10 // Библ.изобретений, 1974. — № 17.
2. Глов В.Г., Зиновик М.А. Ферритовый материал. А.с. № 1633465 СССР. М.Кл.Н01f1/10 // Библ.изобретений, 1991. — № 9.
3. Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР, 1969. — Т. 187. — № 6. — С. 1304–1307.
4. Зиновик М.А. // Журн. физ. химии, 1983. — Т. 57. — № 4. — С. 904–907.
5. Зиновик Е.В., Зиновик М.А. // Журн. неорганич. материалы, 2005. — Т. 41. — № 3. — С. 332–338.
6. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. — М.: Металлургия, 1970. — 400 с.
7. Щепеткин А.А., Антонов В.К., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1968. — Т. 4. — № 7. — С. 1156–1159.
8. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Журн. физ. химии, 1971. — Т. 45. — № 7. — С. 1642–1647.
9. Зиновик М.А., Курышева М.В. // Журн. физ. химии, 1984. — Т. 58. — № 11. — С. 2675–2678.
10. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1970. — № 5. — С. 22–25.
11. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. — Л.: Химия, 1968. — 304 с.

© Зиновик Е.В., Приседский В.В., 2006