

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

К ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ „СИСТЕМЫ FeS—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>“

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 21 XI 1947)

Важная как для петрографии, так и для металлургии система FeS—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> до настоящего времени остается неизученной. Попытки дать диаграмму плавкости этой системы привели к противоречивым результатам.

По Эндрю и Медокс (1), система FeS—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> характеризуется наличием простой эвтектики. По данным В. П. Селиванова, А. С. Гинзберга и С. Н. Никольского (2), в этой системе, кроме эвтектики, имеет место также разрыв смесимости в жидком состоянии, располагающийся в интервале 46—56% FeS. Данные этих исследователей не свободны от существенных методических недостатков (3) и не могут, по нашему мнению, служить экспериментальным основанием для построения диаграммы состояния системы. Экспериментальные затруднения при изучении системы FeS—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> связаны прежде всего с большой агрессивностью этих веществ. Это приводит к практической невозможности подбора инертного тигля и обуславливает, с другой стороны, необходимость применения защитных трубок для термопары, которые в свою очередь быстро разъедаются расплавом. В связи с этим использование термографических данных становится весьма рискованным.

Сомнение в правильности данных упомянутых выше авторов подтвердилось при попытке расплавить смесь FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, лежащую близко по составу к предложенной ими эвтектической точке. Плавление велось в тигле из очень чистого динаса в атмосфере азота. Несмотря на то, что температура поднималась до 1300°С, смесь полностью расплавить не удалось (температура эвтектики по Эндрю 1000°С, по Селиванову 940°С). В тигле оставался спек, а образующаяся при плавлении жидкость впитывалась стенками тигля. Контрольные плавки чистых FeS и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в тех же условиях дали обычные для этих веществ температуры плавления: FeS — 1170°С, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 1200°С.

Микроскопическое изучение спека иммерсионным методом и в шлифе показало, что в нем присутствует кристаллическое вещество с низким светопреломлением (1,473), которое было идентифицировано как тридимит. Тридимит легко выделяется из спека и в чистом виде путем обработки последнего HCl (для удаления FeS и разрушения Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) и 10% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (очистка от аморфного SiO<sub>2</sub>).

Описанное явление объясняется следующим образом.

При нагревании смеси FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, начиная с некоторой температуры, происходит распад Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с образованием жидкости и кристаллизацией SiO<sub>2</sub>:



Жидкость, состоящая главным образом из  $\text{FeO}$  и  $\text{FeS}$ , очень жидкая, хорошо смачивает стенки пористого тигля и благодаря этому частично удаляется; происходит, таким образом, фракционированное плавление. Кристаллизующийся при этом  $\text{SiO}_2$  образует своего рода губку, пропитанную жидкостью. При охлаждении, даже медленном, оставшейся в этой губке жидкости уже недостаточно для обратного превращения всего  $\text{SiO}_2$  в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Поэтому при микроскопическом изучении спека, оставшегося в тигле, кроме  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и непрозрачного сульфида, обнаруживается также и  $\text{SiO}_2$ . Чем выше температура и длительнее нагревание, тем крупнее кристаллы  $\text{SiO}_2$ ; чем быстрее охлаждение, тем меньше разрушаются эти кристаллы с обратным образованием  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Некоторое разрушение кристаллов  $\text{SiO}_2$  с образованием на поверхности их  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  наблюдалось, однако, всегда. Последнее обстоятельство затрудняет наблюдение  $\text{SiO}_2$ , в особенности в тех случаях, когда температура не поднималась достаточно высоко и образовывались только мелкие кристаллы  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, „система  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ “ должна изучаться по крайней мере как тройная система  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

Описанное выше образование кристаллического  $\text{SiO}_2$  начинается (при нагревании) в точке инвариантного равновесия между четырьмя фазами (расплав,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) в конденсированной тройной системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . Или, другими словами, фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , имеющий конгруэнтную точку плавления в двойной системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ , в присутствии  $\text{FeS}$  плавится инконгруэнтно; инконгруэнтное плавление начинается в инвариантной точке двойного подъема.

Инконгруэнтное плавление фаялита в присутствии  $\text{FeS}$  становится вполне естественным, если принять во внимание небольшой и пологий максимум, отвечающий  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  (4).

Кроме точки двойного подъема, в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  следовало ожидать также и наличия тройной эвтектики между фазами  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

Вследствие большой агрессивности изучаемых веществ определение координат этих инвариантных точек не могло быть сделано обычными приемами термического анализа.

Это удалось сделать, применив способ капиллярного отделения жидкости от твердых фаз. Способ капиллярного отделения может быть применен в тех случаях, когда находящаяся в равновесии с твердыми фазами жидкость хорошо смачивает их поверхности и обладает большой текучестью. Этот способ может оказаться полезным, когда большая реакционная способность изучаемых веществ делает невозможным работу в тигле вследствие опасности существенного загрязнения системы посторонними веществами (из материала тигля).

Способ заключается в следующем.

Пусть необходимо определить температуру инвариантного равновесия между твердыми фазами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , ...,  $K$  и жидкостью, а также состав последней. Для этого из тонкой смеси  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , ...,  $K$ , взятых в произвольных количествах, формируется таблетка и ставится на пористую пластинку, сделанную из какой-либо фазы, например  $A$ . Таблетка вместе с пористой подставкой длительное время выдерживается при некоторой постоянной температуре  $T$ . Если  $T$  ниже, чем температура равновесия, то на подставке никаких следов проникновения жидкости не обнаруживается; если  $T$  выше температуры равновесия, то на подставке появляется пятно, возникающее благодаря впитыванию жидкости, образующейся при взаимодействии твердых фаз. Это пятно может быть замечено по разнице в окраске или с помощью других приемов, например путем качественной пробы на присутствие  $B$  или  $C$  в пористой подставке. Проведя несколько таких

экспериментов при разных температурах, можно с желаемой точностью определить температуру равновесия.

Химический анализ пористой подставки, пропитанной жидкостью, после выдерживания пробы при температуре, близкой к равновесной, дает отношение концентраций В:С:...:К в жидкости. Повторяя опыт с подставкой из другой фазы, например В, получим на основании химического анализа отношение концентраций А:С:...:К. Эти два отношения дают полный состав равновесной жидкости А:В:С:...:К.

Таким образом, определение равновесия производится так, что образующая жидкость не соприкасается с веществами, не участвующими в равновесии.

В нашем случае температура в точке двойного подъема определялась путем выдерживания при постоянной температуре таблетки,

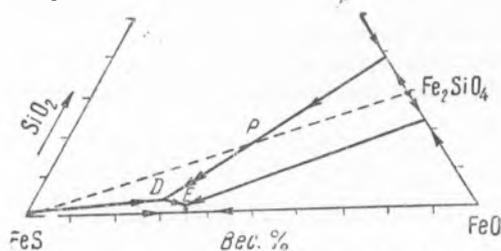


Рис. 1

приготовленной из смеси  $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (синтезированы из химически чистых реактивов, совместное истирание под спиртом), на подставке из чистого  $\text{SiO}_2$ . Последняя готовилась из химически чистого аморфного  $\text{SiO}_2$  спеканием при  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Нагревание велось в герметически закрытой фарфоровой трубке в азоте (очищался медью при  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ). Температура измерялась Pt—Pt/Rh термопарой, защищенной фарфоровым чехлом и помещенной в непосредственной близости к таблетке. При  $1050^\circ\text{C}$  и выше на белой подставке отчетливо видно было черное пятно, которое появлялось уже после 10-минутной выдержки; при  $1040^\circ\text{C}$  и ниже пятно не образовывалось после выдержки в течение 1—1,5 часа. В тех случаях, когда на подставке появлялось пятно, микроскопическое изучение таблетки после нагревания (иммерсия) обнаруживало вещество с низким светопреломлением ( $\text{SiO}_2$ ).

Температура точки двойного подъема определена в  $1045^\circ\text{C}$ .

Для определения полного состава жидкости таблетка нагревалась в течение 1 часа при  $1050^\circ\text{C}$  также на подставке из FeS (готовилась прессованием порошка, смоченного спиртом, с последующей сушкой и прокаливанием в азоте). Химический анализ подставки из  $\text{SiO}_2$  и FeS дал состав жидкости: FeS— $70\%$ , FeO— $30\%$ ,  $\text{SiO}_2$  не более  $3\%$ .

Для определения эвтектической точки применялись таблетки из смеси  $\text{FeS} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  на подставках из FeO, FeS или  $\text{SiO}_2$ . Температура эвтектики  $1000^\circ\text{C}$ , состав жидкости: FeS— $65\%$ , FeO— $35\%$ ,  $\text{SiO}_2$  не более  $3\%$ .

Приведенные выше данные определяют основные точки диаграммы плавкости системы FeS—FeO— $\text{SiO}_2$  (в части ее, прилегающей к стороне FeS—FeO), которая представлена на рис. 1 схематически, поскольку экспериментально не определенные пограничные линии полей даны в виде прямых линий. Точки двойного подъема D и тройной эвтектики E лежат, вероятно, еще ближе к стороне FeO—FeS. Экспериментально можно было установить только то, что содержание  $\text{SiO}_2$  не превышает  $3\%$ ; фактически оно, вероятно, еще меньше. Данные для системы FeO— $\text{SiO}_2$  приведены по Боуэну<sup>4</sup>.

В системе  $\text{FeS}-\text{SiO}_2$  принята эвтектика, практически совпадающая с точкой чистого  $\text{FeS}$ . Координаты точки  $P$ , ограничивающей участок пограничной кривой  $DP$  (кривая инконгруэнтного перехода), на котором происходит рекуррентия кристаллов  $\text{SiO}_2$ , не определены.

Следует отметить, что система  $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  только в упрощенном виде может быть представлена в виде тройной. Фактически это четверная система  $\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ . Это видно из того, что два компонента ( $\text{FeS}$  и  $\text{FeO}$ ) представляют собой типичные фазы переменного состава:  $\text{FeS}$ —пирротин, обычно с избытком  $\text{S}$ , и  $\text{FeO}$ —вюстит с избытком  $\text{O}$ . Используемая здесь система  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ , по Боуэну, также является упрощенным изображением части системы  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$  (изучена только в поле равновесия  $\text{Fe}$ ). Поэтому, строго говоря, точки, показанные на диаграмме, не лежат на одной плоскости, и координаты их несколько зависят от количества  $\text{Fe}$ , присутствовавшего в изучавшихся смесях,

Несмотря на это, приведенная диаграмма, как нам кажется, будет полезной для выяснения явлений в сульфидно-силикатных системах.

Поступило  
21 XI 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. H. Andrew and W. R. Maddocks, J. Iron and Steel Inst., **126**, 351 (1932). <sup>2</sup> Б. П. Селиванов, А. С. Гинзберг и С. И. Никольский, Сообщ. Ин-та металлов, № 3/4, 74 (1931). <sup>3</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, **58**, № 9 (1947). <sup>4</sup> Классические работы по физико-химии силикатов, статья Н. Л. Боуэн и Д. Ф. Шерер, 1937, стр. 87.