

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 4 I 1949)

В настоящее время применяются два основных метода определения условий равновесия между жидкими и твердыми фазами при высоких температурах: общеизвестный метод термического анализа, разработанный и широко используемый школой Курнакова, и статический метод закалки, применяемый главным образом при изучении силикатных систем.

Эти два метода в известной мере дополняют друг друга. Метод Курнакова дает прекрасные результаты при изучении систем, в которых жидкие фазы кристаллизуются без большого переохлаждения. Небольшая вязкость расплава, хорошая теплопроводность и большие теплоты фазовых превращений способствуют успешному применению термического анализа. Статический метод закалки, основанный на фиксации путем быстрого охлаждения жидкого состояния в виде стекла, успешно применяется для веществ с малой кристаллизационной способностью. В ряде случаев, однако, ни тот ни другой метод не приводит к успешному определению равновесия фаз. Это относится к системам, компоненты которых настолько агрессивны при высоких температурах, что экспериментатор не может воспользоваться тиглем и термопарой, не вызывая существенного загрязнения системы вследствие растворения стенок тигля или защитной оболочки термопары. По той же причине не может быть применен и закалочный метод, использование которого затрудняется, кроме того, большой кристаллизационной способностью агрессивных расплавов, не образующих обычно стекла даже при самом быстром охлаждении.

При изучении сульфидно-силикатных систем (<sup>1</sup>) нами был применен метод капиллярного отделения жидкой фазы, позволяющий работать с самыми агрессивными расплавами. В настоящем сообщении приводятся результаты проверки этого метода на примерах некоторых равновесий в системах, весьма агрессивных при высоких температурах. Предлагаемый метод может быть применен в тех случаях, когда жидкость, находящаяся в равновесии с твердыми фазами, смачивает их поверхности и обладает большой текучестью.

Для определения равновесия между несколькими твердыми фазами и жидкостью формуется таблетка из тонко истертой, тщательно перемешанной смеси твердых фаз. Эта таблетка ставится на пористую пластинку, приготовленную из какой-либо твердой фазы, участвующей в равновесии. При нагревании таблетки жидкость, образующаяся в результате взаимодействия твердых фаз, пропитывает пористую пластинку.

Температуру начала образования жидкой фазы можно определить путем длительного выдерживания таблетки на пористой пластинке при

разных температурах. Температура, при которой на пористой подставке впервые появляется пятно от пропитывающей жидкости, и будет отвечать началу образования жидкой фазы. Точность определения этой точки может быть увеличена за счет удлинения времени нагревания с тем, чтобы при самом незначительном превышении температуры успела образоваться жидкая фаза.

Определение состава равновесной жидкости может быть сделано в тех случаях, когда в равновесии участвует не менее трех компонентов. Допустим, что необходимо определить состав жидкости, находящейся в равновесии с твердыми фазами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ . Таблетка из смеси  $A + B + C + D$  нагревается при температуре, немного превышающей

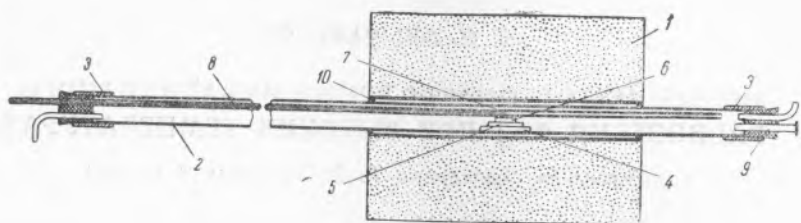


Рис. 1

равновесную, на пластинке, приготовленной, например, из  $A$ . Тогда химический анализ пористой пластинки, пропитанной жидкостью, даст отношение  $B : C : D$  в жидкости. Повторяя опыт с пластинкой из другой фазы, например  $B$ , получим отношение  $A : C : D$  в той же жидкости. Эти два отношения дают полный состав равновесной жидкости  $A : B : C : D$ .

На рис. 1 приведена схема установки, в которой производилась работа по описанному выше методу. В расположенную горизонтально печь 1 помещается длинная газонепроницаемая фарфоровая трубка 2, холодные концы которой закрываются с помощью резиновых муфт 3 пробками. Через левую пробку проходит защитная трубка термопары 8, располагающаяся в верхней части трубки 2 так, чтобы под ней поместилась подставка 4 с пористой пластинкой 5 и таблеткой 6. Подставка 4 представляет собой огнеупорный цилиндр, срезанный плоскостью, параллельной оси. Такую подставку легко можно вдвинуть в печь и извлечь из нее с помощью крючка. Выбор материала для подставки не представляет затруднений, так как толщина пористой пластинки и размеры таблетки всегда могут быть подобраны так, чтобы жидкость, образующаяся при плавлении, не пропитывала пористую пластинку насквозь.

Обычно подставка 4 готовилась из шамота. Температура ( $Pt - Pt/Rh$ ) могла перемещаться вдоль защитной трубки, и горячий спай ее 7 помещался над таблеткой. Передвигая термопару, можно определить место максимальной температуры вдоль оси трубки 2, куда и помещалась таблетка. Через правую пробку проходит стеклянная трубка 9, заклеенная плоско-параллельным стеклом, через которое можно проверять правильность установки таблетки. Трубка 2 перед разогревом печи продувалась азотом, медленный ток которого (0,5 л/час) продолжался все время опыта. Азот после осушки и поглощения  $CO_2$  освобождался от примесей кислорода пропусканием через медь при  $450-500^\circ C$  и сплав калия с натрием при  $150-180^\circ$ . На выходе азот проходил через склянку Тищенко, наполненную  $H_2SO_4$ , что обеспечивало избыточное давление азота в приборе. Трубку 2 можно было выдвигать из печи (не прекращая тока азота) с тем, чтобы ускорить охлаждение таблетки.

Несмотря на тщательную очистку азота, полное устранение кислорода в приборе достигнуто не было: небольшие количества его диффундировали в прибор из-за неполной герметичности последнего. Действитель-

но, полированная железная пластинка, помещаемая для испытания в печь, не всегда оставалась блестящей, зачастую она покрывалась цветами побежалости вследствие окисления.

Показания термопары проверялись путем плавления  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в тех же условиях, в которых нагревалась таблетка.

Для проверки предлагаемого способа была определена эвтектика  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$ , равновесие в которой определено Боуэном <sup>(2)</sup> закалочным методом. Таблетка формировалась из химически чистого железного порошка, восстановленного водородом,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , синтезированного в железном тигле, и аморфного, прокаленного при  $1100^\circ$   $\text{SiO}_2$ , тщательно истертых и смешанных с небольшим количеством спирта. Для определения эвтектической температуры таблетка нагревалась на пластинке, приготовленной спеканием при  $1300^\circ$  того же  $\text{SiO}_2$ .

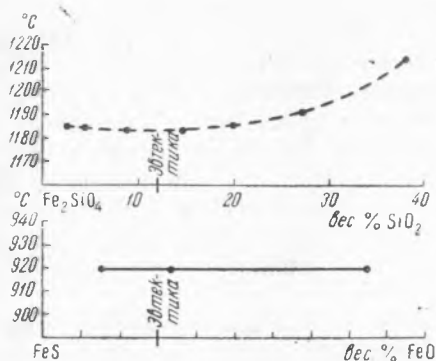


Рис. 2

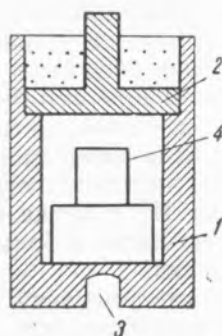


Рис. 3

Образование жидкости в таблетке ясно обнаруживается на пористой пластинке, на которой появляется зеленоватое пятно, расплывающееся во все стороны от места соприкосновения с таблеткой. Наименьшая температура, при которой впервые появляется пятно, зависит от количества твердых фаз, взятых для приготовления таблетки. На графике рис. 2 пунктирной кривой показано изменение температуры появления пятна в зависимости от состава таблетки (количество металлического железа во всех случаях оставалось постоянным, 19%).

Кривая температур имеет минимум при составе таблетки, отвечающем эвтектической жидкости. Минимальная температура на этой кривой отвечает эвтектической точке ( $1183^\circ$ ), что хорошо совпадает с данными Боуэна <sup>(2)</sup>, нашедшего закалочным методом  $1178^\circ$ . При нагревании таблеток, состав которых значительно отличается от эвтектического, образование пятна может, как это видно на графике, наблюдаться при температурах, значительно превышающих равновесные. Это объясняется тем, что в таких таблетках количество образующейся жидкости слишком мало для того, чтобы смочить подставку. Минимум на кривой, однако, достаточно пологий и при работе с таблеткой, отличающейся по составу от эвтектики на 10—15%, разница в температуре не превышает ошибок измерений.

Как уже отмечалось, несмотря на тщательную очистку азота, полное устранение кислорода в приборе достигнуто не было, небольшие количества его диффундировали в прибор вследствие неполной герметичности последнего. Поэтому опыты были повторены в железном тигле (рис. 3), исключавшем проникновение к таблетке 4 заметных количеств кислорода. Тигель 1 закрывался крышкой 2, поверх которой насыпались железные опилки, и помещался в установку, аналогичную прежней, но расположенную вертикально. Термопара в защитной трубке вводилась в

отверстие 3, просверленное в дне тигля. Нагревание велось в атмосфере азота. Внутренняя полость тигля всегда оставалась совершенно чистой, так как следы кислорода, находившегося в азоте, поглощались железными опилками.

Анализ подставки из  $\text{SiO}_2$  дал отношение  $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 50,0$  или  $\text{Fe} : \text{O} = 3,46$ . Для определения отношения  $\text{SiO}_2 : \text{O}$  (где  $\text{O}$  — кислород, связанный с железом) в жидкости таблетка из смеси, лежащей близко по составу к эвтектике, нагревалась на пористой железной пластинке, которая готовилась спеканием порошка железа в атмосфере водорода при  $900^\circ$ . Анализ дал отношение  $\text{SiO}_2 : \text{O} = 2,48$ . Таким образом, состав эвтектической жидкости  $\text{SiO}_2 : \text{Fe} : \text{O} = 2,48 : 3,46 : 1$ , что также хорошо совпадает с результатами Боуэна (соответственно,  $2,50 : 3,45 : 1$ ).

С точки зрения предлагаемого метода равновесие  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}$  — расплав не является вполне благоприятным, так как расплав, насыщенный  $\text{SiO}_2$ , обладает довольно большой вязкостью. Гораздо более благоприятно, например, равновесие  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{Fe}$  — расплав, изучавшийся в тех же условиях. Пористые пластинки готовились из  $\text{FeO}$  или  $\text{Fe}$ , но возможно было применять также пластинки из  $\text{SiO}_2$ , так как специальными опытами было выяснено, что присутствие последнего не вызывает заметного смещения равновесия. На графике рис. 2 сплошной кривой дана зависимость температуры, при которой начинает образовываться пятно, от состава таблетки (количество  $\text{Fe}$  в таблетках постоянно,  $21\%$ ). Из графика видно, что в этом случае температура начала образования пятна в большом интервале не зависит практически от состава таблетки.

При использовании предлагаемого метода для изучения равновесий можно рекомендовать следующий порядок работы. Вначале, пользуясь таблетками, составленными из равных количеств всех участвующих в равновесии твердых фаз, ориентировочно определить температуру и состав образующейся жидкости, а затем повторить определение с таблетками, состав которых лежит близко к равновесной жидкости. При определении эвтектики не следует, однако, брать таблетку, слишком близкую по составу к эвтектической жидкости, так как при нагревании такой таблетки будет происходить полное расплавление последней, что может вызвать впитывание пористой пластинкой жидкости, содержащей взвесь твердых фаз.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
6 XII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, 513 (1943). <sup>2</sup> Н. Л. Боуэн и Д. Ф. Шерер, Классические работы по физико-химии силикатов, Л., 1937, стр. 87.