

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ
РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ ФИЛЬТРОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 X 1949)

Как уже отмечалось раньше ⁽¹⁾, методы, используемые в настоящее время для изучения равновесия твердых и жидких фаз при высоких температурах, не могут быть применены ко многим веществам, отличающимся большой химической активностью. Для изучения невариантных равновесий между жидкой и несколькими твердыми фазами был разработан метод капиллярного отделения жидкой фазы ⁽²⁾, применимый для самых агрессивных веществ. Использование этого метода ограничено, однако, невариантными равновесиями.

При изучении системы $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, для экспериментирования с которой не удалось подобрать инертный тигель, был разработан метод фильтрования при высоких температурах, позволивший определять моно- и дивариантное равновесие в тех случаях, когда жидкая фаза обладает большой текучестью.

Метод заключается в том, что расплав заставляют фильтроваться через одну твердую фазу или через смесь нескольких твердых фаз, равновесие с которыми необходимо определить. Химический анализ фильтрата, полученного при соблюдении условий, обсуждаемых ниже, дает состав равновесной жидкости.

Приводим описание аппаратуры, позволяющей производить фильтрование агрессивных расплавов при высоких температурах.

В тигель 1 набивается фильтрующий слой, состоящий из тонко измельченной смеси твердых фаз, участвующих в равновесии. Сам тигель также готовится из какой-либо твердой фазы, участвующей в равновесии, и имеет в дне небольшое (1—2 мм) отверстие. Тигель подвешивается в печи, допускающей работу в заданной атмосфере и снабженной для этого газонепроницаемой трубкой 2, холодные концы которой достаточно длинны для того, чтобы их можно было закрыть резиновыми муфтами и пробками.

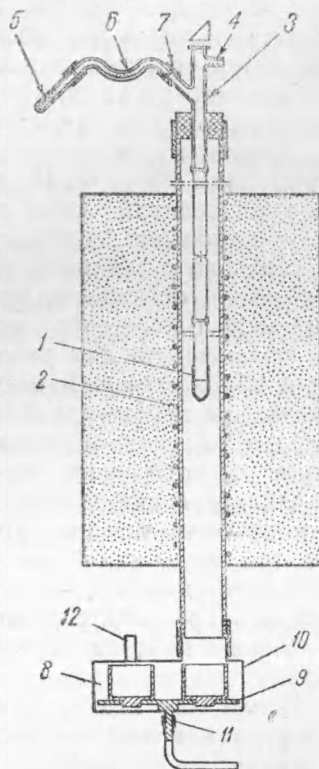


Рис. 1. Установка для фильтрования при высоких температурах

Подвешивание тигля к стеклянной трубке 3 производится с помощью нескольких железных или фарфоровых трубок, соединенных между собой шарнирно (обычно с помощью проволочных колец, пропущенных через отверстие в стенках трубок) с тем, чтобы вся подвешенная система легко принимала вертикальное положение. К верхней части стеклянной трубки 3 присоединена пробирка 5, в которую помещаются крупинки вещества (диаметр 0,3—1,5 мм), отвечающие по составу предполагаемой равновесной жидкости. Эти крупинки могут вбрасываться в тигель небольшими порциями без нарушения герметичности установки, для чего служит изогнутая стеклянная трубка 6, присоединенная к наклонному отростку 7 трубки 3. При вбрасывании небольшая порция крупинок переводится из пробирки в изогнутую трубку 6, а из последней уже пересыпается в наклонный отросток 7 и падает в тигель 1. Жидкость, образующаяся в тигле, стекает через нижнее отверстие и падает в приемник. Последний состоит из цилиндрического барабана 8, который через широкий патрубок с помощью резиновой муфты присоединяется к газонепроницаемой трубке печи. Внутри приемника на поворотном круге 9 устанавливаются четыре металлических сосуда 10, в которые и попадают капли профильтрованной жидкости. С помощью рукоятки, проходящей наружу через резиновое уплотнение 11, поворотный круг может быть установлен так, чтобы фильтрат собирался в любом из четырех сосудов. Газ в трубку подается в отросток 4 трубки 3 и выводится через патрубок приемника 12. Измерение температуры производится оптическим пирометром (обычно с помощью призмы полного внутреннего отражения) через трубку 3, верхний обрез которой заклеен плоско-параллельным стеклом.

Крупинки, вбрасываемые в фильтрующий тигель, изготавливаются следующим образом. Из тонко истертой, тщательно перемешанной смеси твердых веществ, после смачивания их водой или спиртом, отпрессовываются таблетки, которые затем обжигаются до возможно более прочного спекания в заданной атмосфере. Далее таблетки измельчаются и отсеиваются, отбирается фракция 0,3—1,5 мм. Состав крупинок должен возможно ближе соответствовать составу равновесной жидкости. Попытки использовать для работы порошкообразную смесь веществ не привели к положительным результатам, потому что в этом случае часть вещества, не долетев до фильтрующего тигля, образует на стенках трубок твердые настывы, закрывающие просвет и затрудняющие измерение температуры оптическим пирометром.

Фильтрующий тигель должен быть достаточно длинным (по форме это скорее не тигель, а пробирка) для того, чтобы верхний край его находился в холодной части печи. В противном случае подвеска тигля очень затрудняется, так как расплав, образующийся из крупинок, может разъезть проволоку, с помощью которой подвешивается фильтр.

Определение на описанной выше установке ведется следующим образом.

После того как крупинки (возможно ближе соответствующие по составу равновесной жидкости) помещены в пробирку 5, а тигель с фильтрующим слоем подвешен, начинается продувка всей установки газом с одновременным легким (100—150°) прогревом печи для удаления паров воды или спирта из фильтрующего слоя. Когда вытеснение воздуха из установки закончится, печь нагревается до температуры опыта, которая затем держится возможно более постоянной. Через каждые 3—10 мин. в тигель бросается несколько крупинок вещества. При этом каждая новая порция крупинок вбрасывается в печь после того, как температура поверхности фильтрующего слоя в тигле, охлажденная падающими в нее крупинками, примет вновь свое постоянное значение. Чем меньше порции одновременно вбрасываемого вещества, тем незначительнее

колебания температуры фильтра. Крупинки, попадающие в тигель, плавятся, а жидкость, просачиваясь через фильтрующий слой, приходит к равновесию с присутствующими в нем твердыми фазами и, накопившись в достаточном количестве, капает в приемный сосуд. Сравнительно большие капли жидкости не успевают затвердеть во время полета и разбиваются при ударе о дно приемного сосуда, образуя твердые пленки *.

Если состав крупинок значительно отличается от равновесной жидкости, то опыт может не удалиться. Так, при крупинках, содержащих большой избыток какого-либо компонента, может остаться после нагревания много избыточной твердой фазы, которая, накапливаясь, постепенно увеличивает толщину фильтрующего слоя. В результате может случиться, что поверхность фильтрующего слоя, температура которого измеряется оптическим пирометром, настолько отойдет от температурного центра печи, что она (температура поверхности) уже не будет отвечать температуре опыта. Кроме того, при таком зарастании тигля избыточной твердой фазой протекание расплава и отделение его в виде капель часто совсем не наступает, так как весь расплав остается в порах увеличивающегося фильтрующего слоя.

Если, наоборот, жидкость, образующаяся при расплавлении крупинок, далека от насыщения и способна растворять большие количества какой-либо из твердых фаз, то условия равновесия могут оказаться не выдержанными, так как одна из твердых фаз в фильтрующем слое может быстро исчерпаться вследствие растворения в первых каплях расплава и дальнейшие порции жидкости уже не будут равновесными.

При очень большом различии в составе крупинок и равновесной жидкости может произойти и полное вымывание всего фильтрующего слоя, тогда состав «фильтрата» даже приближенно не будет соответствовать равновесной жидкости.

Поэтому удачно проведенный опыт требует обычно проведения многих предварительных экспериментов, в особенности при изучении равновесия с двумя твердыми фазами, когда нужно быть уверенным в сохранении их в фильтрующем слое. Экспериментально для этого имеются следующие возможности.

Путем подбора состава крупинок (для первого опыта обычно есть какие-либо соображения) добиваются нормального протекания фильтрования, после которого фильтрующий слой, сохранившись в тигле не увеличивается чрезмерно. Микроскопическое изучение фильтрующего слоя после опыта должно подтвердить присутствие в нем заданных фаз. При этом фильтрат может быть собран в несколько приемных сосудов с тем, чтобы убедиться в достаточно хорошем совпадении состава последовательных порций фильтрата.

В достижении действительного равновесия можно убедиться путем повторного фильтрования, для чего твердые пленки фильтрата измельчаются, рассеиваются и полученные крупинки используются для повторения опыта при той же температуре.

При изучении равновесия с одной твердой фазой задача значительно облегчается и иногда становится возможным за один опыт провести фильтрование при трех температурах, при этом четвертый приемный сосуд служит для сбора капель расплава, падающих при изменении температуры; в него же собираются первые капли расплава после достижения температуры опыта (промывка фильтра).

Для проверки метода было измерено равновесие для следующих двух случаев, достаточно хорошо изученных другими методами.

* При этом происходит очень резкая закалка жидкости, вероятно, даже более резкая, чем при обычном бросании разогретой пробы в ртуть.

1. Эвтектика Fe — FeS — FeO, координаты которой ранее найдены нами методом капиллярного отделения жидкой фазы: $T = 920^\circ$, Fe 5%, FeS 65%, FeO 30%. Фильтрование велось при $T = 930^\circ$ в железном тигле, фильтрующий слой — порошок железа. Состав фильтрата: Fe 6%, FeS 64,4%, FeO 29,6%, достаточно близко соответствует эвтектике.

2. Равновесие в системе Fe — FeS. Определено равновесие металлического железа с расплавом при 1140° — 28,7% S и при 1290° — 22,4% S. Соответствующие данные, согласно диаграмме М. Хансена (3), составленной на основании сводки последних работ по этой системе: 28,2 и 22,5% S. Совпадение результатов следует считать хорошим. В обоих случаях фильтрование велось в азоте, очищением от следов кислорода промыванием смесью K + Na при 170° .

Описанным методом, кроме того, изучено равновесие в ряде точек систем FeS — FeO — SiO₂ (тигель — фильтр из кварцевого стекла) и Fe — FeS — FeO, о чем будет сообщено в специальных статьях.

Предлагаемый метод очень трудоемок, требует для каждого определения проведения многих довольно сложных экспериментов, но для таких агрессивных расплавов, как сульфидно-окисные смеси, он, насколько нам известно, является пока единственным.

Выражаю благодарность лаборанту В. К. Шлепову, принимавшему деятельное участие в работе.

Поступило
22 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, 513 (1948). ² Я. И. Ольшанский, ДАН, 65, 167 (1949). ³ М. Хансен, Структура бинарных сплавов, М., 1941, стр. 692.