

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

СИСТЕМА $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 X 1949)

Сведения о сульфидно-силикатных системах очень отрывочны и в большинстве случаев недостаточно надежны. До настоящего времени не исследовано ни одной тройной сульфидно-силикатной системы, хотя такие системы представляют большой интерес как с общетеоретической точки зрения, так и в приложении к металлургии и геологии.

Отсутствие достоверных данных по этим системам объясняется серьезными затруднениями, возникающими при экспериментировании с расплавленными сульфидно-силикатными смесями, которые отличаются большой химической активностью и энергично реагируют со всеми известными нам тиглями. В связи с этим применение обычных приемов исследования стачивается крайне затруднительным и ненадежным, чем и объясняется противоречивость результатов многих авторов. Разработанные в последнее время методы исследования равновесий между твердыми фазами и агрессивными расплавами^(1,2) позволили выяснить основные черты одной из наиболее важных сульфидно-силикатных систем $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$.

Система $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, или, правильнее, пирротин — вюстит — SiO_2 , строго говоря, не является тройной. Как вюстит, так и пирротин являются фазами переменного состава и могут содержать различное количество Fe, обычно меньшее, чем соответствует формуле. Поэтому полное описание системы возможно при построении части четверной диаграммы $\text{S} - \text{O} - \text{Fe} - \text{SiO}_2$. Однако подобно тому как важные особенности части тройной системы $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ могут быть переданы в псевдодвойной системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, так и псевдотройная система $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ может описать многие важные особенности четверной системы. На рис. 1 представлена диаграмма состояния этой системы, построенная на основании следующих данных.

1. Диаграмма плавокостей пограничной системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ изучена Н. Боуэном⁽³⁾ с достаточными для наших целей подробностями. Некоторые точки этой диаграммы были проверены нами методом капиллярного отделения жидкой фазы (эвтектика $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$) и фильтрованием (точки ликвидуса SiO_2 и FeO). Результаты хорошо совпали с данными Боуэна.

2. Взаимоотношения FeS с SiO_2 при высоких температурах специально не изучались. Можно с большой вероятностью предполагать, что эти вещества вплоть до температуры плавления кристобалита не обладают значительной взаимной растворимостью. Действительно, изучение шлифов FeS , нагревавшегося в течение 3 час. в кварцевом тигле при 1400° в атмосфере азота, показало отсутствие SiO_2 в сульфиде, что подтвердилось также химическими анализами. Проверить взаимную растворимость FeS и SiO_2 при более высоких температурах

очень трудно, так как, во избежание испарения S из сульфида, плавки пришлось бы вести при больших давлениях паров серы (при 1600—1700° давление серы над FeS достигает, вероятно, нескольких атмосфер).

3. Псевдодвойная система пирротин (FeS) — вюстит (FeO) больше всех других рассмотренных здесь систем отклоняется от истинно двойной. Основные черты ее поэтому могут быть поняты только при рассмотрении тройной системы Fe — FeS — FeO. Достоверных сведений об этой системе в литературе не было, и нам пришлось определить для нее некоторые данные, на основании которых построена схематическая диаграмма плавокостей.

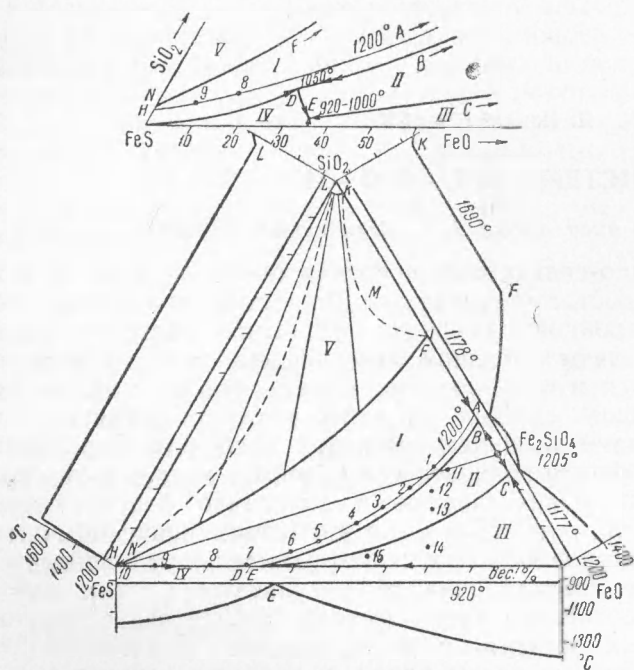


Рис. 1. Система FeS — FeO — SiO₂

частного случая, когда взяты вюстит и пирротин, содержащие максимально возможное количество железа (т. е. для вюstitа и пирротина, находящихся в равновесии с твердым железом). Если в равновесии участвует вюстит с большим содержанием кислорода, а пирротин с большим содержанием S, то температура равновесия пирротин — вюстит — расплав поднимается, достигая 1000°.

Сечение тройной диаграммы, проходящее через точки вюстит — пирротин, нигде не пересекает области гетерогенного равновесия двух жидких фаз. Поэтому, изображая систему FeS — FeO как двойную, получим диаграмму плавокостей, использованную на рис. 1.

4. Определение точки двойного подъема D и тройной эвтектики E методом капиллярного отделения жидкости было уже описано (4). Содержание SiO₂ в жидкости точки двойного подъема, кроме того, уточнено методом фильтрования (2). Координаты этой точки 1050°, 70% FeS, 30% FeO, SiO₂ < 1%. Температура тройной эвтектики дается на диаграмме от 920 до 1000° потому, что координаты этой точки изменяются в зависимости от состава вюstitа, участвующего в равновесии. Нижняя температура соответствует равновесию с вюститом, насыщенным железом (23,2% O), верхняя — с вюститом, содержащим наибольшее (24,6%) количество кислорода при этих температурах. Состав эвтектической жидкости при 920° — 65% FeS, 35% FeO, SiO₂ < 1%. Точка двойного подъема и тройной эвтектики показана на отдельном чертеже в верхней части рис. 1, где изображена часть диаграммы с увеличенным масштабом для SiO₂.

5. Пограничная линия полей SiO_2 (I) и Fe_2SiO_4 (II) нанесена на основании определения равновесия методом фильтрования между жидкостями, содержащими различное количество FeS и FeO , и твердыми SiO_2 и Fe_2SiO_4 . Фильтрование велось на установке, описанной раньше⁽²⁾, в атмосфере чистого азота. Фильтром служила кварцевая пробирка, фильтрующий слой — смесь SiO_2 и Fe_2SiO_4 . Таблетки для изготовления крупинок прессовались из смеси FeS , Fe_2SiO_4 и FeO и обжигались при 1050° в азоте. Пограничная линия EC поля вюститита (III) и фаялита (II) нанесена только по точкам E и C .

6. Границы области гетерогенного равновесия двух жидкостей экспериментально определены не были. Существование такой области не вызывает сомнений, так как пограничная система $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, а также $\text{FeS} - \text{SiO}_2$ имеют большой разрыв смесимости в жидком состоянии. Образование двух жидких фаз при 1200° в поле равновесий твердого SiO_2 не происходит, что было доказано серией плавов смесей различного состава в кварцевых тиглях. Микроскопическое изучение сплавов, полученных таким образом, ни разу не обнаружило следов гетерогенного равновесия двух жидкостей.

Плавки велись в газонепроницаемых фарфоровых трубках в атмосфере азота, с выдержкой при температуре 1200° в течение 1—2 час. Каждой плавке обычно предшествовало несколько предварительных опытов, имевших целью правильный подбор шихты, который был особенно необходим для смесей, содержащих большое количество FeO . Шихта подбиралась так, чтобы содержание SiO_2 в ней было немногим меньше равновесного. Только при этом условии удавалось избегать вытекания жидкости из тиглей, стенки которых во всех случаях кристаллизовались и на всю толщину пропитывались расплавом. Более надежно, конечно, было бы вести плавки шихты, содержащей избыток SiO_2 , но это было нежелательно потому, что оставший плав после опыта подвергался химическому анализу, а избыток SiO_2 увеличивал опасность сохранения в жидкости SiO_2 избыточной против равновесного в виде взвеси. На основании анализов этих плавов построена изотерма 1200° . Ниже этой изотермы образование двух жидких фаз невозможно потому, что растворимость FeS в железистых силикатных расплавах резко возрастает с уменьшением содержания SiO_2 , а пограничные системы в этой части диаграммы также не имеют разрыва смесимости в жидком состоянии. Кроме того, существование истинных растворов, содержащих большие количества FeS в расплавленных силикатах, было доказано нами раньше с помощью явления поверхностного течения жидкого FeS ⁽⁵⁾.

Таким образом, область гетерогенного равновесия двух жидкостей должна находиться выше экспериментально определенной изотермы 1200° .

В системах, подобных разбираемой, когда две пограничные системы имеют разрывы смесимости в жидком состоянии, возможно существование одной или двух областей гетерогенного равновесия двух жидкостей. Есть основания предполагать, что в системе $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ имеется одна такая область, простирающаяся от расслоения в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ до расслоения в системе $\text{FeS} - \text{SiO}_2$. Действительно, жидкость K в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ содержит только 3% FeO , жидкость L содержит, вероятно, еще меньше FeS (в противном случае разрыв смесимости в системе $\text{FeS} - \text{SiO}_2$ был бы меньше, чем в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$). Мало вероятно, чтобы линия KL , расположенная весьма близко к вершине SiO_2 диаграммы, разделялась на две ветви, как это было бы необходимо для образования двух областей гетерогенного равновесия (помечены на диаграмме пунктирными линиями). Кроме того, образование двух областей гетерогенного равновесия означало бы, что прибавление FeS к двум несмешивающимся жидко-

стям в системе $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ уменьшает разрыв смесимости в последней (согласно пунктирной линии KMF).

Все это делает наиболее вероятной принятую на рис. 1 конфигурацию области гетерогенного равновесия двух жидких фаз. Такая область должна лежать при температурах около 1700° , так как изотерма $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ лежит при 1690° , а соответственная изотерма NL в системе $\text{FeS}-\text{SiO}_2$ лежит, вероятно, еще ближе к температуре плавления кристобалита (1713°).

Таким образом, следует считать, что одна из несмешивающихся жидкостей может непрерывно изменять состав вдоль линии NF (т.е. от чисто сульфидной до силикатной), а другая представляет собой почти чистое SiO_2^* .

7. Предложенная диаграмма подтверждается микроскопическим изучением аншлифов сплавов, положения которых помечены на рис. 1 цифрами. В шлифе сплава 1 видны розетки тридимита. Это единственный из изучавшихся сплавов, в котором не весь первично выделившийся SiO_2 был превращен в Fe_2SiO_4 в точке двойного подъема. Положение точки I , лежащей выше соединительной линии $\text{FeS}-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$, хорошо согласуется с этим. В шлифе сплава 2 тридимит уже не наблюдается. В нем видны большие кристаллы Fe_2SiO_4 , FeS (начавший кристаллизоваться в точке D) и эвтектика. В сплавах от 2 до 6 количество фаялита в шлифах уменьшается, а количество пирротина и эвтектики постепенно увеличивается. В сплавах 8 и 9 фаялита уже не видно, первым кристаллизуется FeS , затем эвтектика. В сплавах 11 и 12 первым кристаллизовался Fe_2SiO_4 , затем, в точке D , FeS и далее эвтектика в E . Кристаллизация сплава 13 в полном соответствии с диаграммой отличается тем, что после Fe_2SiO_4 кристаллизовался вюстит (большие округлые кристаллы) и затвердевание закончилось эвтектикой. В сплавах 14 и 15 вюстит кристаллизовался, повидимому, раньше фаялита. В сплаве 15 отчетливо видны хорошо образованные кристаллы металлического железа, что соответствует четверному характеру системы, особенно сильно проявляющемуся вблизи стороны треугольника $\text{FeS}-\text{FeO}$.

Поступило
22 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Ольшанский, ДАН, 65, 167 (1949). ² Я. И. Ольшанский, ДАН, 70, № 1 (1950). ³ Н. Л. Боуэн, Классические работы по физико-химии силикатов, Л., 1937, стр. 8. ⁴ Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, 513 (1948). ⁵ Я. И. Ольшанский, ДАН, 58, 2005 (1947).

* Следует отметить, однако, что добавление небольших ($1-3\%$) количеств Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 может уже при 1200° вызвать расслаивание на сульфидную и силикатную жидкости.