

ХИМИЯ

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ, А. И. ЦВЕТКОВ и В. К. ШЛЕПОВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 10 III 1954)

Изучение систем, содержащих окись хрома, представляет как теоретический, так и большой практический интерес. Ниже приводятся результаты исследования одной из важных хромсодержащих систем $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.

Так как в одной из пограничных систем системы $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ имеется двойное соединение $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, плавящееся без разложения, то в тройной системе можно предположить существование двух точек безвариантного равновесия*.

Температура одной из этих точек — равновесие Cr , CaO , $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, жидкость (точка 1 на рис. 1) — была найдена методом капиллярного отделения жидкой фазы (2). Она оказалась равной 1750° .

Вторая координата этой точки — состав равновесной жидкости — была найдена следующим образом. Между таблеткой, спрессованной из смеси $\text{Cr} + \text{CaO} + \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, и подставкой из CaO помещались три маленькие крупинки из CaO так, что таблетка и подставка непосредственно не соприкасались. Образующаяся при нагревании жидкость в таблетке тем не менее пропитывала подставку, протекая через крупинки. Последующим взвешиванием подставки определялся вес впитавшейся в нее жидкости, а затем определялось общее содержание хрома и отдельно металлического хрома. По этим данным состав равновесной жидкости в точке 1 оказался следующим: Cr 13%, Cr_2O_3 57%, CaO 30% (отклонения от истинных величин могут достигать 3—4%).

Определение координат второго безвариантного равновесия Cr , Cr_2O_3 , $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, жидкость (точка 2 на рис. 1) методом капиллярного отделения жидкой фазы показало, что температура и состав равновесной жидкости в этой точке очень близки к таковым двойной эвтектики в пограничной системе $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $T = 1660^\circ$, $\text{Cr} \sim 20\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 80\%$ (3).

Учитывая, однако, ненадежность для данного случая метода капиллярного отделения жидкой фазы (участвующий в равновесии расплав недостаточно хорошо смачивает твердые фазы, вследствие чего образование пятна на подставке не вполне отчетливо), полученные данные были проверены путем сравнения температур видимого плавления смесей, отвечающих эвтектике $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и этой же эвтектике с небольшими добавками к ней $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Одновременным нагреванием на пластинке из металлического хрома нескольких таких смесей в виде таблеток, при использовании для определения температур оптического пирометра с относительной точностью измерений $\pm 10^\circ$, не удалось отметить разницы в температурах плавления взятых составов. Естественно заключить, что

* Двойная пограничная система $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ дается по Вартенбергу и др. (4) с нашими дополнениями, относящимися к α - β -превращению $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

стей в тройной системе. В точке пересечения в равновесие вступает четвертая фаза — расплавленный металлический хром (с небольшим содержанием окислов), и равновесие становится безвариантным. Координаты его определены не были. Можно лишь указать, что температура этого равновесия лежит между 1810° (равновесие двух жидкостей в системе $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) и 1900° (температура плавления металлического хрома). На диаграмме этому равновесию соответствует прямая линия, концы которой дают составы двух жидкостей.

Аналогичные попытки экспериментального определения точек на пограничной кривой между $\text{Cr} - \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ были предприняты и со стороны тройной эвтектики 1. Оказалось, что жидкости вблизи этой эвтектики столь подвижны, что происходит довольно интенсивное поверхностное вытекание расплава, вполне сходное с описанным ранее одним из нас ⁽¹⁾. Это затруднение удалось преодолеть, подвесивая хромовый тигель на вольфрамовой проволоке (поверхностное вытекание расплава прекращалось), однако определить состав жидкости, насыщенной Cr и $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, не удалось, так как даже при небольшом перегреве по сравнению с температурой эвтектики (1750°) наступало плавление тигля. Таким образом, идя вдоль рассматриваемой пограничной кривой от точки 1, мы также наблюдаем пересечение ее с границей области двух жидкостей в тройной системе. В соответствии с этим на диаграмме (рис. 1) нанесено второе безвариантное равновесие Cr , $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, две жидкости. Этому равновесию соответствует вторая прямая линия в области расслоения тройной системы. Координаты этого равновесия также не были определены.

Таким образом, согласно нашим наблюдениям, область несмешивающихся жидкостей на диаграмме тройной системы включает в себя: два поля равновесия Cr — две жидкости и поле $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — две жидкости.

Кроме того, нами предположено еще существование поля равновесия CaO — две жидкости. Экспериментальное наблюдение этого поля оказалось, однако, недоступным, так как, помимо затруднений, связанных с дальнейшим подъемом температуры, большое значение здесь приобретает взаимодействие между окисью кальция и металлическим хромом. Система ведет себя как взаимная, и явления в ней уже не могут быть описаны диаграммой, составленной только компонентами Cr , CaO и Cr_2O_3 . Если принять существование поля равновесия CaO — две жидкости, то должно также существовать безвариантное равновесие $\text{Cr} - \text{CaO} -$ две жидкости, изображенное на диаграмме прямой линией.

Из приведенной на рис. 1 диаграммы видно, что нам удалось выяснить лишь самые общие ее черты. Многочисленные попытки более подробного исследования системы не дали результатов из-за экспериментальных затруднений, связанных с высокими температурами и большой химической активностью хрома. Большим препятствием для экспериментирования является также летучесть хрома (повидимому, в виде окисных соединений). В частности, неудачными оказались все наши попытки провести плавки в тиглях из окиси хрома и однокальциевого хромита.

Все эксперименты проведены были в электропечи с молибденовым нагревателем в атмосфере очищенного аргона.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Ольшанский, ДАН, 63, № 2, 187 (1948). ² Я. И. Ольшанский, ДАН, 65, № 2, 167 (1949). ³ Я. И. Ольшанский, В. К. Шлепов, ДАН, 91, № 3, 561 (1953). ⁴ H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, Zs. anorg. allgem. Chem., 230, H. 3, 257 (1937).