

Л. М. ДЕЛИЦЫН, Б. Н. МЕЛЕНТЬЕВ

# СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ЖИДКИХ ФАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 V 1971)

Количество работ, освещающих взаимоотношения хлоридов щелочных металлов с силикатами в расплавленном состоянии, весьма ограничено<sup>(1-6)</sup>. С целью выяснения факторов, определяющих растворимость хлоридов щелочных металлов в силикатных расплавах, было проведено изучение надликвидусной области в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$ . Изучение системы проводилось по методике, описанной в работе<sup>(7)</sup>. Шихта готовилась из высушенных реактивов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (безводная) и  $\text{KCl}$  марки ч.д.а. Результаты исследования приведены на рис. 1.

В системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  установлена большая область сосуществования двух несмешивающихся жидкостей. Наиболее подробно изучена изотермическая плоскость  $1400^\circ\text{C}$ . Площадь, занимаемая двумя жидкими фазами, составляет  $\sim 60\%$  от всей площади диаграммы,  $30\%$  площади приходится на область гомогенного состояния расплава.

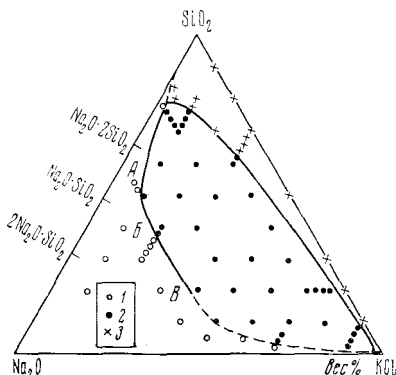


Рис. 1. Система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$ . Изотермическая плоскость  $1400^\circ$ . 1 — гомогенный расплав; 2 — две жидкости; 3 — нет полного плавления

Ликвация в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  проявляется очень четко. Несмешивающиеся жидкости в области от 70 до  $30\%$   $\text{SiO}_2$  и от 5 до  $20\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  обычно образуют два слоя: силикатный, окрашенный за счет окислов железа, и хлоридный — белый (рис. 2а). Силикатное стекло в этой области чистое прозрачное и почти не содержит в себе шариков хлоридной фазы. В области двухфазного состояния с содержанием от 30 до  $2\%$   $\text{SiO}_2$  и от 2 до  $40\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  шарики силикатного стекла довольно равномерно распределяются в хлоридной матрице

(рис. 2б), причем крупные шарики силикатного стекла (диаметр  $0,1 - 0,2$  мм), в свою очередь, насыщены шариками хлоридной фазы. Вблизи границы от области несмесимости к однофазному состоянию расплава от состава  $40\% \text{Na}_2\text{O} + 50\% \text{SiO}_2 + 10\% \text{KCl}$  и до состава  $40\% \text{Na}_2\text{O} + 30\% \text{SiO}_2 + 30\% \text{KCl}$  под микроскопом при больших увеличениях ( $1500\times$ ) было установлено присутствие в силикатной матрице множества мелких шариков хлоридной фазы (диаметр  $\leq 0,001$  мм) с четкой границей фазового раздела, что позволяет нам отнести эти стекла к области двухфазного состояния расплава.

В области также двухфазного состояния с содержанием  $\text{KCl}$  от 2 до  $10\%$  и  $\text{SiO}_2$  от 80 до  $50\%$  хлоридная жидкость образует тоненькую каемку вокруг слоя силикатного стекла и отжимается к стенкам тигля. Внутри слоя хлоридной фазы всегда имеются мелкие шарики силикатного стекла диаметром до  $0,001$  мм. Силикатный слой представлен чистым

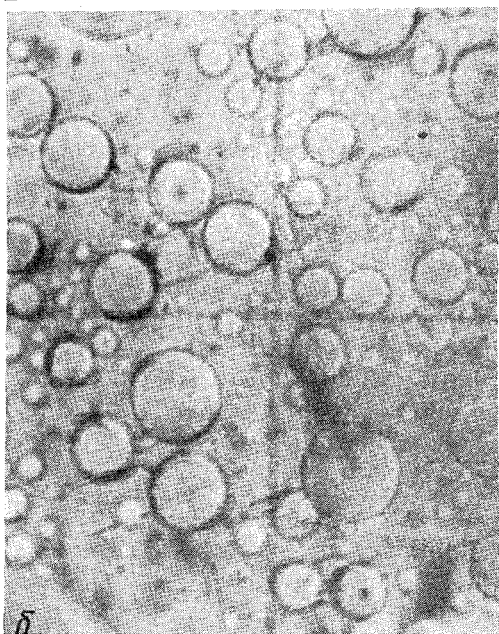
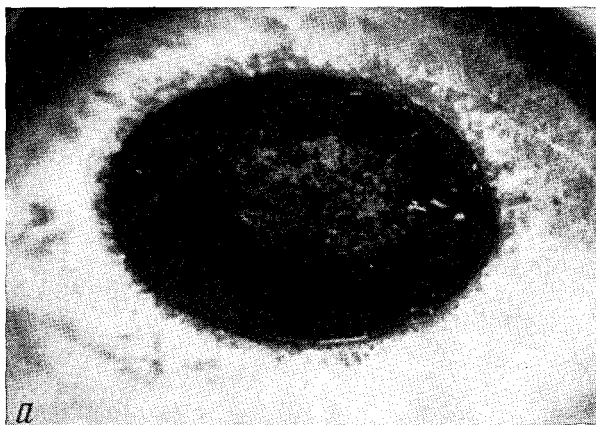


Рис. 2. Двухфазное состояние расплава при  $1400^{\circ}$ . *а* — состав  $10\% \text{Na}_2\text{O} + 30\% \text{SiO}_2 + 60\% \text{KCl}$  (темная капля — силикатная фаза, белая — хлоридная),  $15\times$ ; *б* — состав  $10\% \text{Na}_2\text{O} + 20\% \text{SiO}_2 + 70\% \text{KCl}$  (силикатные шарики в хлоридной матрице),  $350\times$

прозрачным стеклом без шариков хлоридной фазы. Силикатная матрица в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$ , начиная с составов  $40\% \text{Na}_2\text{O} + 30\% \text{SiO}_2 + 30\% \text{KCl}$  и до  $8\% \text{Na}_2\text{O} + 2\% \text{SiO}_2 + 90\% \text{KCl}$ , вблизи бинодальной кривой становится очень гигроскопичной. В соответствии с этим граница области несмесимости в области гигроскопичных стекол до некоторой степени условна. Чтобы добиться большей точности в ее установлении, опыты многократно повторялись с одними и теми же составами при одних и тех же режимах плавок.

В области кристаллизации, примыкающей к стороне  $\text{SiO}_2 - \text{KCl}$  и кремнеземистому углю системы, в равновесии находятся кристобаллит и две жидкие фазы, одна из которых представлена силикатным стеклом, а вторая — хлоридной фазой.

В системе  $\text{SiO}_2 - \text{KCl}$  при  $1400^{\circ}$  плавление кремнезема не установлено, и следовательно до  $1400^{\circ}$   $\text{SiO}_2$  не реагирует с  $\text{KCl}$ . Показатели пре-

ломления полученных в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  закаленных фаз меняются в зависимости от изменения состава сосуществующих жидкостей. Показатель преломления хлоридной фазы колеблется от 1,490 до 1,523, а показатель преломления силикатного стекла — от 1,491 до 1,540. Изменение показателя преломления продуктов закалки хлоридной жидкости соответствует составу двойных солей типа  $n\text{NaCl} \cdot m\text{KCl}$  <sup>(8)</sup>. Аномально высокие показатели преломления силикатных стекол по сравнению с си-

Таблица 1

Система	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Ширина области расслоения, %	Логарифм ширины области расслоения
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{KCl}$	1/2	95	1,98
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{KCl}$	1	86	1,93
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{KCl}$	2	63	1,80

стемами  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  <sup>(9, 10)</sup> объясняются протеканием в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  химических реакций и растворимостью в силикатном расплаве хлоридной фазы переменного состава.

В соответствии с отмеченными явлениями в расплавах устанавливается равновесие  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  и систему  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  следует считать частным сечением более сложной взаимной системы вида  $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2 \parallel \text{NaCl}, \text{KCl}$ .

Ширина области расслоения по псевдобинарным сечениям  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{KCl}$ ,  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{KCl}$  уменьшается с увеличением отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (табл. 1). Зависимость логарифма ширины области расслоения от отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  показывает растворимость хлорида калия в силикатном расплаве и имеет линейный характер. Экстраполяция линии растворимости на ось ординат при отношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0$  свидетельствует об отсутствии растворимости  $\text{KCl}$  в расплаве  $\text{SiO}_2$ , так как в этом случае ширина области двух жидких фаз равна 100%.

Такая зависимость растворимости хлорида калия в «кислородном» расплаве, как нам представляется, может быть обусловлена образованием группировок  $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{2-}$ , соразмерных с группировкой  $[\text{Cl}_k]^{2-}$ , в расплавах, богатых  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Геологический институт  
Кольского филиала им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР  
Апатиты Мурманской обл.

Поступило  
16 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Sutton, A. Silverman, J. Am. Ceram. Soc., 7, 86 (1924). <sup>2</sup> Н. М. Bateson, W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol., 23, 265 (1939). <sup>3</sup> И. Д. Рябчиков, ДАН, 149, № 5, 1174 (1963). <sup>4</sup> А. П. Котлова, Я. И. Ольшанский, А. И. Цветков, Тр. инст. геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геохим., в. 42 (1960). <sup>5</sup> Л. М. Делицын, Б. Н. Мелентьев, ДАН, 180, № 6, 1460 (1968). <sup>6</sup> Л. М. Делицын, А. П. Денисов, VIII Всесоюз. совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тез. докл., Новосибирск, 1968. <sup>7</sup> Б. Н. Мелентьев, Л. М. Делицын, Г. Б. Мелентьев, ДАН, 175, № 1, 199 (1967). <sup>8</sup> А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967. <sup>9</sup> J. F. Schairer, N. L. Bowen, Am. J. Sci., 253, № 12, 681 (1955). <sup>10</sup> J. F. Schairer, N. L. Bowen, Am. J. Sci., 254, № 3, 129 (1956).