

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 (¹⁻⁶). С целью выяснения факторов, определяющих растворимость хлоридов щелочных металлов в силикатных расплавах, было проведено изучение надликивидусной области в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$. Изучение системы проводилось по методике, описанной в работе (⁷). Шихта готовилась из высущенных реактивов Na_2CO_3 , SiO_2 (безводная) и 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 существования двух несмешивающихся жидкостей. Наиболее подробно изучена изотермическая плоскость 1400° С. Площадь, занимаемая двумя жидкими фазами, составляет ~60% от всей площади диаграммы, 30% площади приходится на область гомогенного состояния расплава.

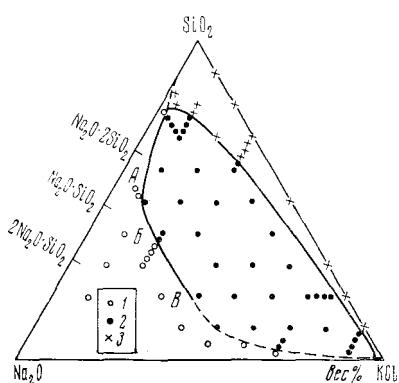


Рис. 1. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{KCl}$. Изотермическая плоскость 1400° С. 1 — гомогенный расплав; 2 — две жидкости; 3 — нет полного плавления

(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% $\text{Na}_2\text{O} + 50\%$ $\text{SiO}_2 + 10\%$ KCl и до состава 40% $\text{Na}_2\text{O} + 30\%$ $\text{SiO}_2 + 30\%$ KCl под микроскопом при больших увеличениях (1500×) было установлено присутствие в силикатной матрице множества мелких шариков хлоридной фазы (диаметр $\leqslant 0,00n$ мм) с четкой границей фазового раздела, что позволяет нам отнести эти стекла к области двухфазного состояния расплава.

В области также двухфазного состояния с содержанием KCl от 2 до 10% и 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 0,00n мм. Силикатный слой представлен чистым

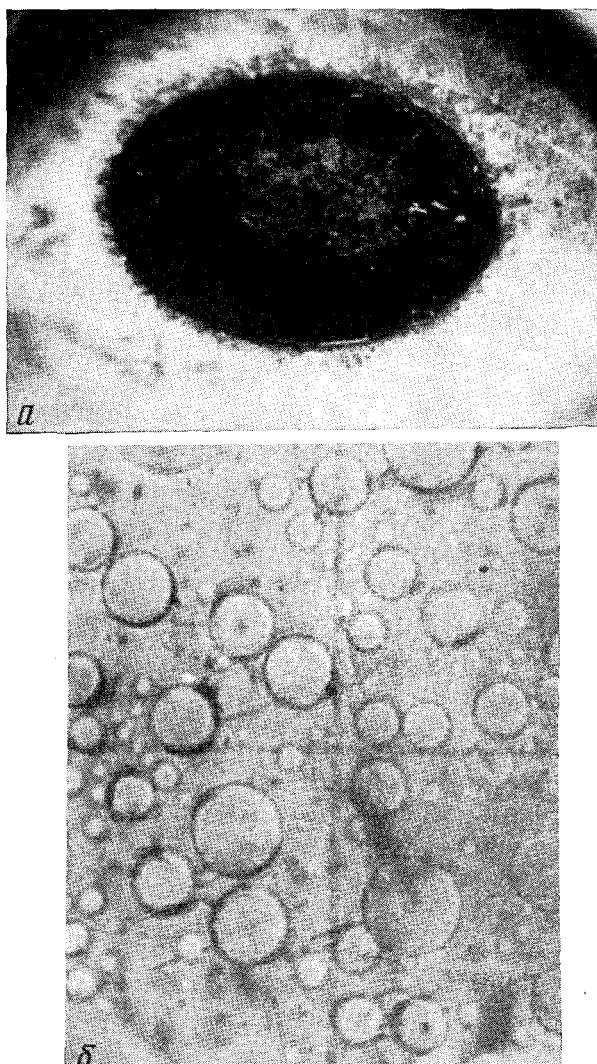


Рис. 2. Двухфазное состояние расплава при 1400°. а — состав 10% $\text{Na}_2\text{O} + 30\%$ $\text{SiO}_2 + 60\%$ KCl (тёмная капля — силикатная фаза, белая — хлоридная), 15×; б — состав 10% $\text{Na}_2\text{O} + 20\%$ $\text{SiO}_2 + 70\%$ KCl (силикатные шарики в хлоридной матрице), 350×

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

В области кристаллизации, примыкающей к стороне $\text{SiO}_2 - \text{KCl}$ и кремнеземистому углу 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° плавление кремнезема не установлено, и следовательно до 1400° SiO_2 не реагирует с 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 колебается 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 $n\text{NaCl} \cdot m\text{KCl}$ ⁽⁸⁾. 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 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ^{(9), (10)} 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 KCl в расплаве 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 $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$, соразмерных с группировкой $[\text{Cl}_k]^{z-}$, в расплавах, богатых Na_2O .

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

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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