

1. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Металлургия, 1982.—376 с.
2. Строение расплавленных солей /Под ред. Е. А. Укше.— М.: Мир, 1966.—431 с.
3. Присяжный В. Д., Мирный В. Н., Мирная Т. А. Температурный интервал мезофазы в системах, содержащих бутираты, нитраты и ацетаты лития и калия.— Журн. неорганич. химии, 1983, 28, № 1, с. 253—255.
4. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids.— Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1971, vol. 322, p. 281—299.
5. Lohar J. M., Shan D. S. Studies in mixed mesomorphism: determination of latent transition temperatures by extrapolation.— Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1974, 28, N 3, p. 293—309.
6. Humphries R., Luckhurst G. A statistical theory of liquid crystalline mixtures.— Chem. Phys. Lett., 1973, 23, N 4, p. 567—570.
7. Iida Y. Thermal stability enhancement of liquid-crystal phase by charge-transfer interaction in binary mixtures.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, 55, N 1, p. 313—314.
8. Braunstein J. Statistical thermodynamics of molten salts and concentrated aqueous electrolytes.— In: Ionic interactions /Ed. by S. Petrucci.— New York; London: Academic Press, 1971, vol. 1, p. 179—260.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 18.03.83

УДК 669.713.7

ПРИРОДА ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИЙ АЛЮМИНИЙ — КРИОЛИТКРЕМНЕЗЕМНЫЙ РАСПЛАВ

Д. В. Прутков, В. П. Пирожкова, А. П. Хвалин, Р. В. Чернов, Ю. К. Делимарский

В работах [1, 2] установлено, что скорость алюмотермического восстановления кремнезема, растворенного в криолитглиноземном расплаве, ограничивается наличием на поверхности раздела металл — электролит твердого пассивирующего слоя, состоящего из труднорастворимых промежуточных продуктов взаимодействия, которые образуются в результате стадийного протекания процесса восстановления. Изложенные представления позволили объяснить все основные кинетические особенности взаимодействия кремнеземсодержащего расплава с жидким алюминием, однако вопрос о химической природе соединений, входящих в состав пассивирующего слоя, оставался невыясненным. Поэтому необходимо было получить более детальные сведения о составе реакционно-го слоя, образующегося на границе раздела фаз данной системы.

Методика и аппаратное оформление эксперимента описаны в работе [2]. Объектом исследования служили образцы плавок с концентрацией SiO_2 3 и 10 мас. % при выдержке 0,5 и 1 ч и температуре 900° (криолитовое отношение 1,7). Содержание Al_2O_3 в расплаве было постоянным (2,5—3,0 мас. %). Полученные образцы разрезали вдоль тигля на шлифовально-разрезном станке «Minoscar-2» и готовили шлифы по существующим методикам [3]. Для исследования образовавшихся фаз использовали петрографический и микрорентгеноспектральный методы анализа.

Петрографическое исследование проводили в отраженном и проходящем свете на микроскопах МБИ-6, МБС-2 и МИН-8 при увеличениях от 100 до 1000. В отраженном свете (на шлифах) определяли наличие неметаллических и металлических фаз и их микроструктуру. В проходящем свете уточняли форму, размеры, окраску и измеряли оптические константы выделенных из шлифа фаз для их идентификации. Поэлементный состав фаз устанавливали рентгеноспектральным анализом на микрозонде MS-46. При изучении химического состава фаз на шлифе с целью стабилизации электронного пучка зонда образцы напыляли пленкой меди толщиной $\sim 30 \text{ \AA}$. Напылению подвергали также и эталоны чистых веществ. Кроме того, проводили рентгеноспект-

ральное изучение отдельных фаз. Для этого выделенные из образца фазы (и уже изученные петрографическими методами) переносили на медные подложки и «крепили» дистиллированной водой. В обоих случаях измерения проводили по точкам, направляя зонд на изучаемую фазу.

Результаты исследований показали, что при взаимодействии жидкого алюминия и кремнезема, растворенного в криолите, на границе раздела металл — расплав образуется реакционная зона, состоящая из малорастворимых в расплаве веществ. Общая ширина зоны с увеличе-

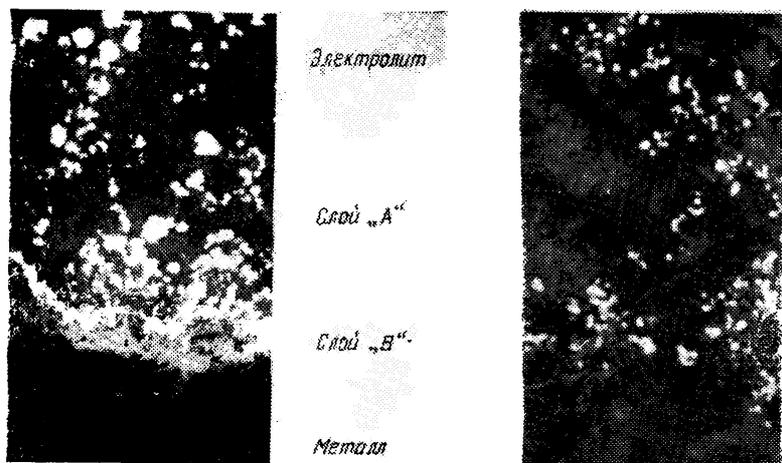


Рис. 1. Микроструктура реакционной зоны ($\times 210$).

Рис. 2. Типичная структура распада низшего оксифторида кремния, растворенного в криолите ($\times 800$).

нием концентрации кремнезема и времени выдержки увеличивается, достигая 1,0—1,5 мм для застывшего расплава. Строение и фазовый состав зоны при этом не изменяются. На границе с металлом зона имеет ровные, а иногда извилистые, кружевообразные контуры и состоит из двух расположенных друг над другом слоев (рис. 1). Верхний слой А, находящийся в реакционной зоне со стороны криолитного расплава, представляет собой смесь металлической и окисно-солевой фаз. Металлическая фаза в этой области представлена глобулевыми и скелетно-дендритными образованиями. Внизу слоя А расположено плотное скопление металлических частиц с размерами 0,01—0,05 мм. По мере удаления от нижнего слоя В вглубь А одновременно с увеличением размера частиц металла до 0,05—0,1 мм (что свидетельствует об отсутствии затруднений в коагуляции частиц) наблюдается уменьшение их объемного содержания. По данным рентгеноспектрального анализа, металлические частицы слоя А представляют собой чистый кремний. В неметаллической составляющей слоя А обнаружены кремнефторид натрия с оптическими константами $N_q=1,31$ и $N_p=1,30$ и диоксид кремния, который присутствует в виде тонких аморфных прожилок с $N=1,458$, ориентированных вдоль кристаллографических направлений вмещающих минералов криолита. Слой А газонасыщен, о чем свидетельствует большое количество крупных пор. В нем кроме описанных выше фаз обнаружены AlF_3 с характерным для него $N_q=1,375$ и $N_p=1,367$, изотропные зерна Na_3AlF_6 с $N=1,338$ и другие компоненты исходного электролита. С приближением к наружной границе слоя А объемная доля компонентов электролита возрастает. Четкой границы между слоем А и электролитом не наблюдается.

В результате петрографического изучения криолита (криолитовое отношение 1,7), переплавленного при 900° и выдержанного в течение 1 ч с 5 % SiO_2 в отсутствие металлического алюминия, не было обна-

ружено в образце ни кремнефторида натрия, ни диоксида кремния. Химическое определение кремнефторида в указанном образце, проведенное по методике [4], также дало отрицательный результат.

Происхождение найденных в слое *A* включений элементарного кремния нельзя объяснить простым «запутыванием» металлических частиц, образовавшихся по реакции алюмотермического восстановления, так как в этом случае в их составе должен обязательно присутствовать алюминий. Обнаруженные корольки чистого кремния и одновременное присутствие соединений Na_2SiF_6 и SiO_2 позволяют заключить, что они образовались в процессе охлаждения реакционной смеси по реакции диспропорционирования низших соединений кремния. Этот вывод подтверждается также отсутствием Na_2SiF_6 и SiO_2 в переплавленном с диоксидом кремния криолите. Значительную газонасыщенность слоя *A* можно объяснить термической диссоциацией кремнефторида с образованием летучего SiF_4 . Однако разложение Na_2SiF_6 из-за быстрого охлаждения смеси не происходит до конца.

Значительное содержание продуктов распада (Si , Na_2SiF_6 , SiO_2) в слое *A*, по сравнению с объемом электролита, а также отсутствие морфологических признаков совместного роста металлических включений с вмещающими минералами, что является характерным для распада низших соединений, находящихся в жидкой фазе [5—8], свидетельствует об обособлении низшего оксифторида кремния из криолитного расплава и локализации его на границе раздела жидкий алюминий — электролит. В то же время в глубине электролита найден дисперсный металлический кремний, равномерно распределенный по объему образца, что можно рассматривать как характерную структуру распада низшего оксифторида кремния, растворенного в жидком расплаве (рис. 2). Образование твердого осадка низшего оксифторида кремния (слой *A*) можно объяснить превышением растворимости этой фазы в криолите, которая согласно [2] составляет $\sim 0,6$ мас. % в пересчете на SiO_2 .

В соответствии с рассмотренным ранее механизмом химического взаимодействия компонентов этой смеси [1, 2] образующийся осадок низшего оксифторида кремния медленно восстанавливается алюминием. Этот процесс приводит к образованию твердого переходного слоя *B* между слоем *A* и жидким алюминием. Толщина его непостоянна, но в отличие от общих размеров реакционной зоны практически не зависит от концентрации SiO_2 в электролите, а определяется лишь временем выдержки смеси: для 0,5 ч составляет 0,01—0,015 мм, для 1 ч 0,02—0,025 мм. При этом скорость перехода кремния в сплав с увеличением времени реакции уменьшается [2].

Слой *B* по внешнему виду отличается от криолита более высокой отражательной способностью (светло-серой окраской), игольчатой, пластинчатой, а также неправильной формой кристаллов, преобладающих в нем. Оптические константы слоя меняются в широких пределах: в одном случае $N_d = 1,990 \div 2,100$, приближаясь к 2,190, что соответствует Al_2O ; в другом $N_d = 1,737 \div 1,754$, приближаясь к 1,760, что соответствует Al_2O_3 . Такое непостоянство оптических констант свидетельствует о переменном химическом составе фазы, а значительное понижение величины константы по отношению к индивидуальным фазам Al_2O и Al_2O_3 вызвано присутствием в их составе такого низкопреломляющего элемента, как фтор. Зоны слоя, богатые на $\text{Al}_2\text{O}(\text{F})$, локализованы вблизи жидкого алюминия. Рентгеноспектральное изучение данной фазы показало, что она представлена в основном соединениями алюминия, близкими по интенсивности излучения к Al_2O и Al_2O_3 . Зафиксировано присутствие небольшого количества кремния и натрия. Таким образом, слой *B* является продуктом взаимодействия твердого осадка кремниевых соединений с жидким алюминием и представляет собой твердую фазу (раствор) $\text{Al}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3$ переменного состава с частично замещенными ионами кислорода на фтор, содержащую также соединения кремния и натрия.

Полученные экспериментальные данные позволяют конкретизировать установленные ранее [1, 2] общие положения о закономерностях процессов в данной системе. При взаимодействии жидкого алюминия и расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ происходят следующие физико-химические превращения: в начальный период времени идет быстрое взаимодействие Si(IV) с жидким алюминием и накоплением в электролите труднорастворимого соединения $\text{Si(IV-}n\text{)}$ (где $n = 1$ или 2), которое в дальнейшем довосстанавливается до металла и образует алюмокремниевый сплав. С превышением растворимости $\text{Si(IV-}n\text{)}$ образуется осадок $[\text{Si(IV-}n\text{)}]_s$ на поверхности жидкого алюминия, который представляет собой сложный оксифторид, распадающийся при охлаждении на элементарный кремний, аморфный диоксид кремния и кремнефторид натрия. Дальнейшее взаимодействие между $[\text{Si(IV-}n\text{)}]_s$ и алюминием приводит к образованию твердого промежуточного слоя B . Скорость взаимодействия в этом случае определяется внутренней диффузией реагентов через покрывающий слой, она ниже, чем у других стадий процесса взаимодействия [2], протекающих по внешнедиффузионному механизму.

Поэтому при разработке промышленного способа получения сплавов Al—Si необходимо выбирать такие условия, чтобы исключить образование описанного выше пассивирующего слоя на поверхности жидкого алюминиевого катода, который может быть причиной технологических нарушений процесса.

1. *Механизм взаимодействия жидкого алюминия с расплавом $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$* / Ю. К. Делимарский, Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 734—736.
2. *Кинетика образования алюмокремниевое сплава в системе жидкий алюминий — криолитглиноземкремнеземный расплав* / Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов и др. — Там же, № 8, с. 845—849.
3. *Карякин Л. И.* Петрография огнеупоров. — Харьков: Металлургия, 1962.—314 с.
4. *Борковский А. А., Порфирьев Н. А.* Определение Na_2SiF_6 в криолите. — Журн. прикл. химии, 1934, 7, № 4, с. 623—627.
5. *Русаков Л. Н., Дубровин А. С.* О структурных признаках распада низших окислов в шлаках. — Докл. АН СССР, 1963, 149, № 1, с. 107—110.
6. *Русаков Л. Н., Дубровин А. С., Лякишев Н. П.* О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония. — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 31—36.
7. *Литвинова Т. И., Пирожкова В. П., Петров А. К.* Петрография неметаллических включений. — М.: Металлургия, 1972.—184 с.
8. *Гельд П. В., Есин О. А.* Процессы высокотемпературного восстановления. — Свердловск: Металлургиздат, 1957.—646 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 11.01.83

УДК 542.936

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

И. М. Пиевский, М. А. Хозяинов, Р. А. Чернышева

Понимание термодинамических основ процесса дегидратации двухводного гипса осложняется характером кривой равновесия диссоциации при температурах, превышающих критическую. Поскольку мы считаем удаление воды в виде жидкости при автоклавной обработке двугидрата сульфата кальция твердо установленным фактом, то остается предположить, что кривая равновесия отражает термодинамическое давление, при котором наступает равновесие двугидрата, полугидрата и водного раствора сульфата кальция. Этой кривой оперируют для коли-