

ОПЫТ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ ФТОРИДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Кригман Л.Д., Дорфман А.М.*, Сенин В.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

*IMPG LMU, Muenchen

krigman@geokhi.ru

Тел.: (095) 939-70-54

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 00-05-65423)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#magm-8

Ликвация во фторидно-алюмосиликатных расплавах сопровождается разделением расплава на алюмосиликатную и фторидную составляющие. Учитывая высокую кристаллизационную способность фторидной фазы, диагностика ликвации в таких системах методом закалки, который обычно используют в таких случаях, весьма затруднена. Действительно, для исследователя закаленные препараты 2 и 3 (рис.1) в случае, когда не происходит разделения на два слоя, имеют капельно-эмульсионный вид, выглядят одинаково.

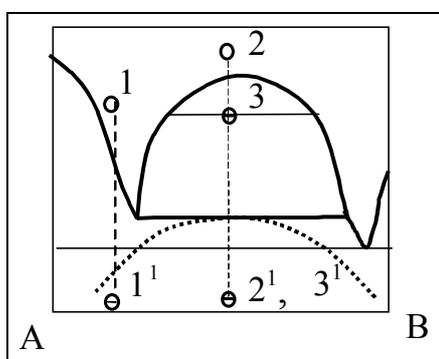


Рис. 1. Схема ликвации: 1, 2 - вне поля ликвации; 3- ликвация; 1¹, 2¹, 3¹ - продукты закалки.

Вблизи границ бинальной кривой ликвирующие системы, как правило, представлены тонкой эмульсией одного расплава в другом. В этом случае ликвация также не отличается от обычной кристаллизации фторидов из гомогенных расплавов. Аналогичная ситуация имеет место при метастабильной ликвации (точка 1, рис.1). Поэтому точное установление границ ликвации часто носит спекулятивный характер. Определение точного химического состава ликвирующих фаз также затруднено из-за вторичного распада в процессе закалки и малого размера образующихся фаз.

Центрифугирование расплавов при высоких температурах позволяет избежать эти трудности, поскольку принцип метода состоит в разделении различных по плотности фаз, каковыми в данном случае являются фторидный и алюмосиликатный расплавы. Впервые высокотемпературное центрифугирование фторидно – алюмосиликатных расплавов было использовано для выявления областей так называемой «микроликвации» в системе нефелин – фторид натрия (рис.2). Отсутствие разделения расплава было интерпретировано как доказательство однофазного строения области «микроликвации».

Мы попытались использовать центрифугу для области стабильной ликвации выше упомянутой диаграммы с целью выявления полноты разделения слоев для последующего химического анализа. Эксперименты проводились на высокотемпературной центрифуге в Мюнхенском университете, в Институте минералогии, петрологии и геохимии. Основу прибора составляет стандартная лабораторная центрифуга большого объема (Cryofuge 8500i) с максимальной скоростью вращения 4000 об/мин. Точность измерения скорости – 10 об/мин. При радиусе вращения образца 260 мм достигается ускорение 2600 g. Центрифуга оснащена вращающейся контактной системой из 12 скользящих электрических пар (кольцо-щетка) фирмы RIE-TECH для передачи напряжения с термопар на терморегуляторы и подачи электрического тока на нагреватели печи. Обычно при работе центрифуги из-за трения вращающихся деталей о воздух и из-за нагрева печи внутренний объем центрифуги может прогреваться выше 100°C. Достоинством этой центрифуги является наличие мощного

холодильника, который позволяет поддерживать стабильную температуру внутри герметически замкнутого внутреннего объема в диапазоне $+40 - -20^{\circ}\text{C}$. Это дает возможность держать контактную систему при 0°C и, таким образом, избежать искажений сигнала термопары при длительном вращении. Центрифуга оснащена высоко температурной электропечью (до 1300°C) и может создавать ускорение силы тяжести до 2600 g при нормальном давлении. Также может использоваться автоклав с внутренним нагревом до 1200°C , при давлении до 1000 бар и ускорении силы тяжести до 1000 g .

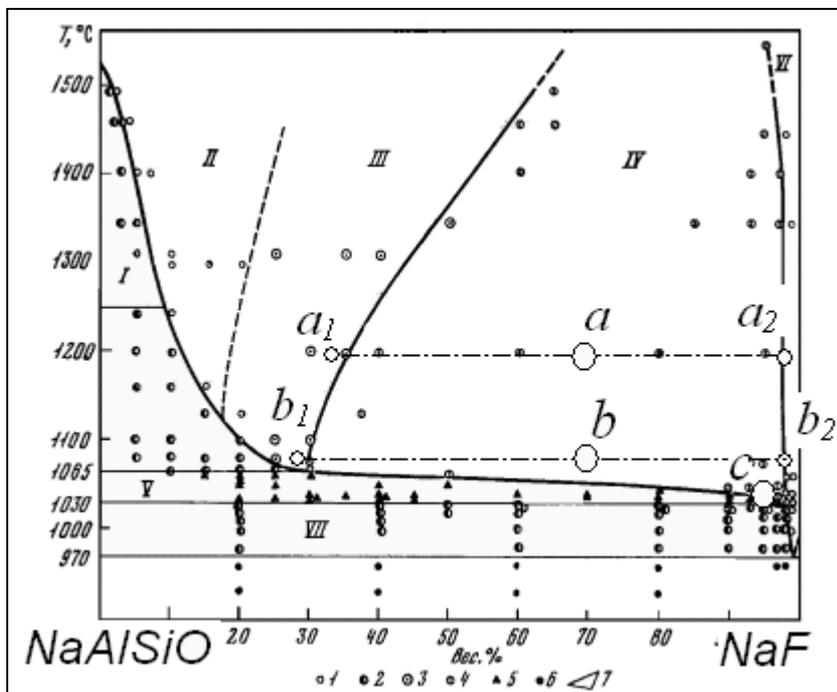


Рис. 2 Диаграмма состояния системы $\text{Ne} - \text{NaF}$. [1]. I – карнегиит (ниже 1248° -нефелин) + расплав; II – один расплав; III – “микроликвация”; IV – два расплава; V – нефелин + два расплава; VI - фторидный расплав; нефелин + фторидный расплав; a, b, c ,-опытные сотавы.

В данной работе использовали вращающуюся печь, при нормальном давлении. В ней использован 3-х секционный нагреватель с независимыми обмотками и 3 Pt-PtRh термопары, позволяющие поддерживать заданную температуру с точностью 1°C по всему образцу длиной 22 мм и диаметром 8 мм . (рис.3). Регулировка температуры осуществляли 3-мя терморегуляторами «Eurotherm 814».

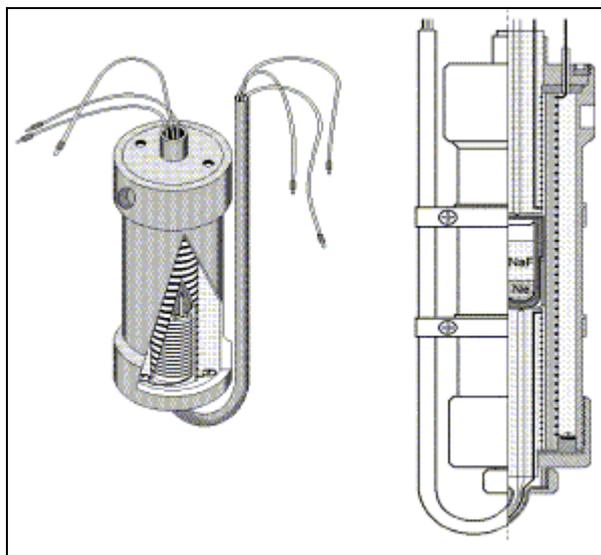


Рис. 3. Конструкция центрифужной печи с 3-х секционным нагревателем, $T=1300^{\circ}\text{C}$, $a=2600\text{ g}$.

В качестве стартовых материалов использовали смеси, приготовленные из синтетического нефелина и фторида натрия. Предварительно проплавленные в обычной электропечи в запаянных платиновых капсулах образцы помещали, не нарушая герметичность капсулы, в центрифугу, в которой их расплавляли и проводили разделение при заданной температуре в течении 60 минут с ускорением 1000 g.

Опыты в интервале составов 70-95 %мас. NaF (остальное – нефелин) показали, что происходит полное разделение расплавов на два слоя, (рис.4). Видимых следов взаимного проникновения жидких фаз размером более 0,001 мм. не обнаружено. Электронно-микроскопический анализ фаз показал, что составы слоев на границе раздела и на периферии идентичны. Растворимость алюмосиликатного компонента во фторидном расплаве составляет не более 1% мас. Напротив, растворимость фторида натрия в нефелиновом расплаве существенно выше и составляет 10-20% мас., что на много выше растворимости фторида натрия в силикатных стеклах аналогичного состава(1,5-3%). Положение коннод на фазовой диаграмме Ne-NaF, рассчитанное на основании полученных в опытах объемных соотношений и данных плотности фаз, показано на рис.2 (a_1 - a_2 , b_1 - b_2).



Рис. 4. Вид образца после центрифугирования

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность использования высокотемпературного центрифугирования для исследования процессов, связанных с ликвационным разделением расплавов.

Литература

1. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. (1970). Фазовые равновесия в системе нефелин – фторид натрия. Геохимия, №2. С.162.