

ИЗУЧЕНИЕ РАЗРЕЗА $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Fe-Ni-S (НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МИКРОСКОПИЯ, РФА)

Косяков В.И., Сиякова Е.Ф.*, Ненашев Б.Г.*

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

kosyakov@che.nsk.su

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

efsin@uiggm.nsc.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-05-64706)

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

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

Термический анализ (ПТА) позволяет определять координаты точек на поверхности ликвидуса, направленная кристаллизация в квазиравновесных условиях – положение коннод, а также координаты точек на линиях моновариантных равновесий. Микроскопия, РФА и ПТА позволяют идентифицировать реакции кристаллизации и субсолидусных твердофазных превращений. Сочетание этих методов представляется эффективным для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

Существует две версии образования пентландита $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})_{9+\delta}\text{S}_8$ (pn) в системе Fe-Ni-S . По первой версии он образуется в результате твердофазных реакций [1], по второй кристаллизуется из расплава по перитектической реакции [2]. Для дискриминации этих версий изучен разрез $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$

В настоящей работе приведены результаты исследования разреза $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$ сочетанием вышеупомянутых методов. С этой целью нами, во-первых, проведена направленная кристаллизация расплава пентландитового состава $\text{Fe}_{0.2665}\text{Ni}_{0.2665}\text{S}_{0.467}$ со скоростью 0.2 см/сутки. Во-вторых, полученный слиток был разрезан 10 сечениями, перпендикулярными продольной оси. Для исследований сечений были использованы методы микроскопического изучения и РФА. Химический состав фаз был определен микрорентгеноспектральным анализом. Из уравнения материального баланса i -го компонента в процессе консервативной направленной кристаллизации был рассчитан состав расплава по результатам измерения состава твердого слитка в произвольный момент процесса. В-третьих, температура ликвидуса вдоль пути кристаллизации была измерена методом ПТА для специально синтезированных образцов.

В работе [3] мы показали, что при направленной кристаллизации расплава состава $\text{Fe}_{0.2665}\text{Ni}_{0.2665}\text{S}_{0.467}$ образуется слиток, состоящий из двух однофазных частей: моносльфидного твердого раствора $(\text{Fe}_z\text{Ni}_{1-z})\text{S}_{1+\delta}$ (mss) вначале слитка и хизлевудитового твердого раствора $(\text{Ni}_z\text{Fe}_{1-z})_{3\pm\delta}\text{S}_2$ (hzss) в его конце. Наблюдаемый порядок образования фаз согласуется со схемой поверхности ликвидуса [4]. Интересно, что состав mss являлся постоянным вдоль длины слитка. Это возможно, когда траектория изменения состава расплава на концентрационном треугольнике представляет собой прямую линию. Она соответствует квазибинарному разрезу $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$ системы Fe-Ni-S .

Полученные данные позволили построить политермический разрез $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$ в области кристаллизации моносльфидного твердого раствора [5]. При охлаждении этих образцов ниже температуры солидуса в матрице mss выделяются ламели пентландита. Для интерпретации данных необходимо построить полный разрез фазовой диаграммы вдоль траектории изменения состава расплава при направленной кристаллизации нашего образца в интервале температур 400 - 1120°C. Для его построения мы провели термографическое исследование образцов, вырезанных из двух частей слитка, а также синтезировали шесть образцов промежуточного состава. Интерпретация эффектов проведена на основе результатов топологического анализа фазовой диаграммы Fe-FeS-NiS-Ni [6-8]. Для количественного описания разреза привлечены данные по изотермическим сечениям фазовой диаграммы Fe-Ni-S при 1100°C [9], 900°C [6, 10], 820°C [6], 725°C [11], 600°C [12].

На разрезе присутствуют однофазные поля: L, mss, hzss и pn. Границы области существования расплава L получены как из термических данных, так и расчетом по модели поверхности ликвидуса [4]. Оба способа дают практически одинаковый результат. Границы области mss при температуре выше 870°C определены по данным направленной кристаллизации, а при $\leq 600^\circ\text{C}$ – по литературным данным и рентгенографическим

исследованиям образцов mss после направленной кристаллизации. Области существования hzss и пентландита также установлены по собственным и имеющимся в литературе результатам. Из рис.1. видно, что при 600°C пентландит устойчив в интервале составов от 0.64 Q до 0.75 Q (Q – мол. доля $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}$ в $\text{Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.5475}$). Данные о границах однофазных областей достаточны для интерпретации двухфазных равновесий.

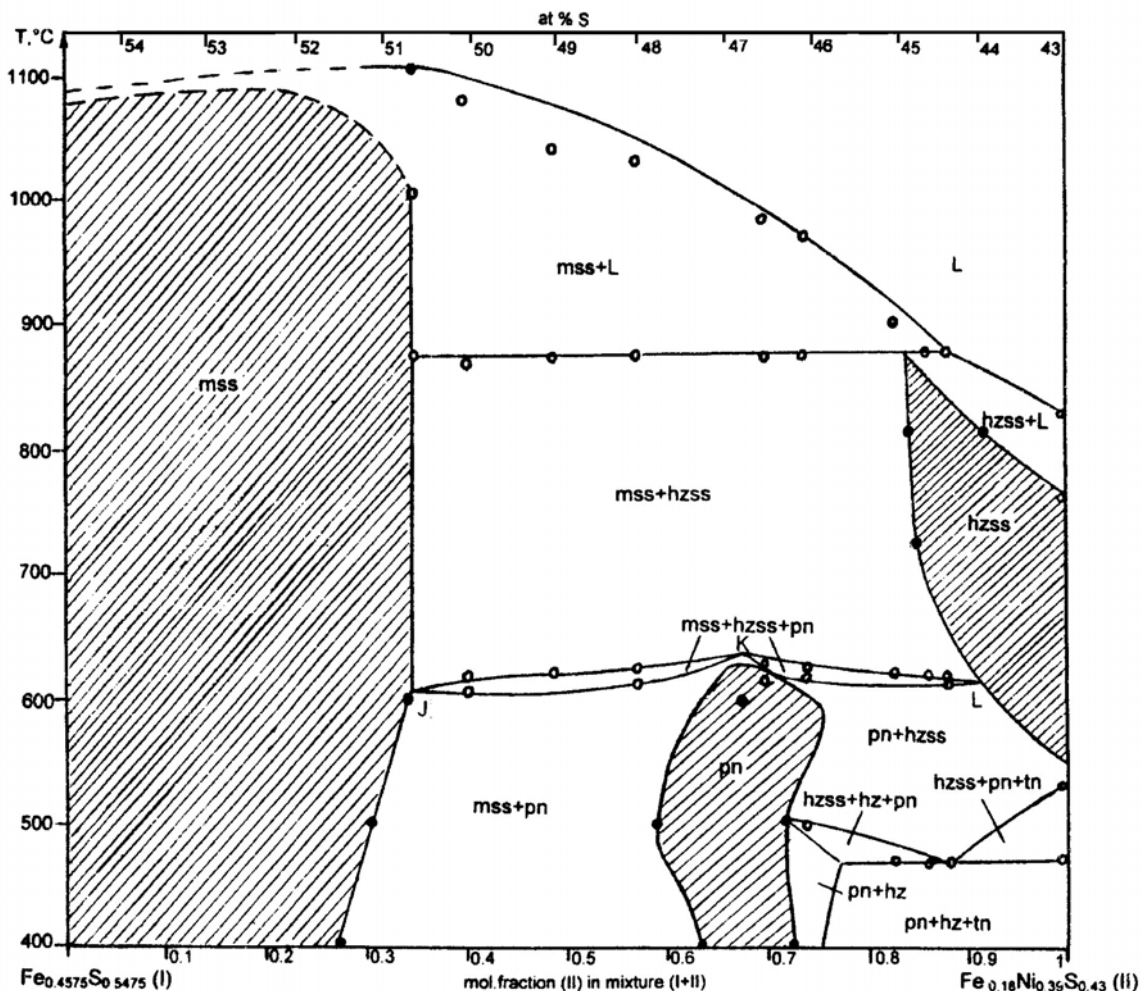


Рис. 1. Политермический разрез фазовой диаграммы Fe-Ni-S вдоль направления $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1.4314x}\text{S}_{0.3523+0.4314x}$. Светлые кружки соответствуют температурам термических эффектов образцов, затененные кружки – составам mss, hzss и pn по литературным и собственным экспериментальным данным. Заштрихованы однофазные области mss, hzss и pn.

Трехфазные моновариантные равновесия в рассматриваемом сечении были определены по термоаналитическим данным. В [6] показано, что hzss появляется при охлаждении внутри концентрационного треугольника. Данные настоящей работы позволяют утверждать, что hzss выделяется по моновариантной реакции $L + \text{mss} \rightarrow \text{hzss}$ при температуре $\sim 870^\circ\text{C}$. Термические эффекты между ~ 612 и $\sim 632^\circ\text{C}$ позволили определить положение двух трехфазных областей $\text{mss} + \text{hzss} + \text{pn}$. В [13, 6] установлено, что при этой температуре пентландит образуется по перитектоидной реакции $\text{mss} + \text{hzss} \rightarrow \text{pn}$. Границы трехфазных областей $\text{hzss} + \text{hz} + \text{pn}$, $\text{hzss} + \text{pn} + \text{tn}$, и $\text{pn} + \text{hz} + \text{tn}$ построены на основании схемы фазовых реакций, протекающих в богатой никелем части разреза, термических эффектов и микроструктуры образца хизлевудитового твердого раствора, взятого в конечной части слитка.

Результаты настоящей работы позволяют определить возможные механизмы образования минералов в системе Fe-Ni-S. Очевидно, что mss образуется при кристаллизации расплава. Пентландит в разрезе $\text{Fe}_{0.4525}\text{S}_{0.5475}\text{-Fe}_{0.18}\text{Ni}_{0.39}\text{S}_{0.43}$ может образовываться в результате

нескольких твердофазных реакций. При $0.28 < Q < 0.35$ пентландит образуется при распаде mss по реакции: $mss (Fe) = pn + mss (Ni)$ (1). При охлаждении образцов в области $0.35 < Q < 0.92$ пентландит выделяется из смеси $mss + hzss$ вдоль линии JKL по моновариантной реакции $mss + hzss \rightarrow pn$ (2). Из-за сложной формы области гомогенности пентландит может при понижении температуры распасться по реакции (1), текущей в обратном направлении, а также по реакциям $pn (Ni) \rightarrow pn (Fe) + hzss$ (3) и $pn (Ni) \rightarrow pn(Fe) + hz$ (4).

Литература

1. Kullerud G. // Yb. Carnegie Inst. Wash. 1962. № 61. P.144–150.
2. Misra K.C., Fleet M.E. // Econ. Geol. 1973. № 68. № 4. P.518–539.
3. Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Ненасhev Б.Г. // ДАН. 2001. Т.81. № 6. P.814- 817.
4. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Shestakov V.A. // Metall. and Materials Trans. 1999. B30. P.715-722.
5. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., Nenashev B.G. // Experiment in Geosciences. 2001 (in press).
6. Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. // Геология и геофизика. 1993. Т.34. № 2. С.84-92.
7. Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. // Геология и геофизика. 1996. Т.37. № 2-12. С.7–17.
8. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // Experiment in Geosciences, 2000 (in press).
9. Ebel D.S., Naldrett A.J. // Can. J. Earth Sci. 1997. V.34. P.352–365.
10. Karup-Moller S., Makovicky E. // Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh. 1998. № 8. P.373–384.
11. Karup-Moller S., Makovicky E. // Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh. 1995. V.1. P.1–10.
12. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. // Неорган. Материалы. 2001. V.37. № 11. P.1327-1335.
13. Kullerud G. // Canadian Mineralogist. 1963. № 7. P.353-366.