

Министерство образования Российской Федерации  
Владимирский государственный университет

И.А. ХРИСТОФОРОВА, Э.П. СЫСОЕВ, В.Г. САВЕЛЬЕВ

## **ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

Практикум

*Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 250800 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»*

Владимир 2002

УДК 541.1  
Х93

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой общей технологии силикатов  
Российского химико-технологического университета  
*Л.М. Сулименко*

Доктор технических наук, профессор,  
главный специалист научно-исследовательского института стекла  
ОАО “Стеклохолдинг”  
*Ю.А. Гуляев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Христофорова И.А., Сысоев Э.П., Савельев В.Г.**

Х93 Диаграммы состояния гетерогенных систем: Практикум / Владим. гос.  
ун-т. Владимир, 2002. 68 с.  
ISBN 5-89368-297-1

Практикум является составной частью лабораторных занятий по дисциплине “Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов”. Подготовлен с целью углубления знаний студентов по диаграммам состояния различных силикатных систем, широко применяемых в стекольном производстве. Предложены многовариантные задания по решению задач на двухфазные и трехфазные диаграммы состояния силикатных систем.

Предназначен для студентов всех форм обучения специальности 250800 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

К практикуму изданы приложения, которые содержат рисунки основных диаграмм фазового состояния двух- и трехкомпонентных силикатных систем, а также диаграмм состояния некоторых конкретных гетерогенных систем, имеющих наиболее важное значение в технологии силикатных материалов и изделий.

Ил. 19. Табл. 22. Библиогр.: 6 назв.

УДК 541.1

ISBN 5-89368-297-1

© Владимирский государственный  
университет, 2002

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	6
1. Общие сведения о строении диаграмм состояния двухкомпонентных систем. . . . .	7
1.1. Элементы строения диаграмм состояния однокомпонентных систем. . . . .	7
1.2. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем. . . . .	9
1.3. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем и правила работы с ними. . . . .	13
1.3.1. Правило определения содержания компонентов в исходном составе и конечных фаз кристаллизации. . . . .	13
1.3.2. Правила определения характера поведения химического соединения при нагревании. . . . .	14
1.3.3. Правила определения путей кристаллизации и путей плавления в двухкомпонентной системе с эвтектикой. . . . .	14
1.3.4. Задачи для самостоятельного решения по диаграмме состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой. . . . .	16
1.3.5. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно. . . . .	16
1.3.6. Задачи для самостоятельного решения по диаграммам состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложением и без разложения. . . . .	18
1.3.7. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с ликвацией, полиморфными превращениями и соединением, разлагающимся или образующимся при изменении температуры в твердом состоянии. . . . .	19

1.3.8. Задачи для самостоятельного решения по диаграммам состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями и химическими соединениями, разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии. . . . .	21
2. Диаграммы состояния конкретных двухкомпонентных систем. . . . .	22
2.1. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . . . . .	22
2.1.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . . . . .	22
2.1.2. Многовариантные задачи по диаграмме $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . . . . .	23
2.2. Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	27
2.2.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	27
2.2.2. Многовариантные задачи по диаграмме $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	28
2.3. Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	31
2.3.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	31
2.3.2. Многовариантные задачи по диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	32
3. Трехкомпонентные системы. . . . .	35
3.1. Строение диаграмм состояния трехкомпонентных систем и правила работы с ними. . . . .	35
3.1.1. Трехкомпонентная диаграмма состояния с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов. . . . .	35
3.1.2. Многовариантные задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов. . . . .	36
3.1.3. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, плавящимся без разложения. . . . .	38
3.1.4. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, плавящимся без разложения. . . . .	39
3.1.5. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, плавящимся с разложением. . . . .	41
3.1.6. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, плавящимся с разложением. . . . .	43
3.1.7. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии. . . . .	44
3.1.8. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии. . . . .	46

3.1.9. Трехкомпонентная система с тройным химическим соединением, плавящимся без разложения, и полиморфными превращениями компонентов. . . . .	47
3.1.10. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся без разложения, и полиморфными превращениями компонентов. . . . .	48
3.1.11. Трехкомпонентная система с тройным химическим соединением, плавящимся с разложением. . . . .	50
3.1.12. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся с разложением. . . . .	51
3.2 Принципы теоретического расчета диаграмм состояния. . . . .	52
4. Диаграммы состояния конкретных трехкомпонентных систем. . . . .	53
4.1. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	53
4.1.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	53
4.1.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	55
4.2. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	57
4.2.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	57
4.2.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	58
4.3. Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	60
4.3.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	60
4.3.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	61
Заключение. . . . .	63
Библиографический список. . . . .	64

## ВВЕДЕНИЕ

Практикум является составной частью лабораторных занятий по дисциплине “Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов”. Он подготовлен с целью углубления знаний студентов по диаграммам состояния различных силикатных систем, широко применяемым в стекольном производстве, и имеет практическую значимость.

Силикаты и другие тугоплавкие соединения составляют основу многих технически важных продуктов и изделий. Эти соединения присутствуют в них в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состояниях, часто имеют высокую степень дисперсности. При получении многих силикатных материалов большое влияние на процессы синтеза и свойства конечного продукта оказывает образующаяся при высоких температурах жидкая фаза (расплав).

Состав, структура и свойства отдельных соединений и фаз, в виде которых силикаты и другие тугоплавкие соединения участвуют в процессах синтеза и присутствуют в готовых технических продуктах, оказывают большое влияние на свойства этих продуктов. Для многих силикатов характерен полиморфизм, оказывающий нередко большое влияние как на процесс синтеза, так и на конечные свойства технических продуктов.

Поэтому знание особенностей строения и свойств силикатных и других тугоплавких соединений в кристаллическом, жидком, стеклообразном и коллоидном состояниях дает возможность целенаправленно воздействовать на процесс их синтеза и получать материалы с заранее заданными характеристиками.

# 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

## 1.1. Элементы строения диаграмм состояния однокомпонентных систем

Для понимания строения диаграмм фазового состояния двухкомпонентных (бинарных) систем необходимо знать элементы строения диаграмм однокомпонентных систем. Ниже рассмотрены общая диаграмма состояния однокомпонентной системы (рис. 1.1) и диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2$  (рис. 1.2).

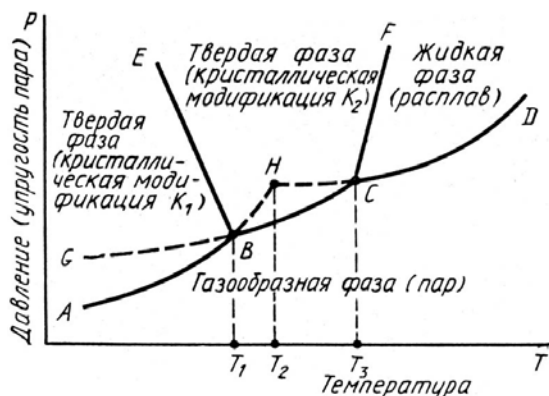


Рис. 1.1. Общая диаграмма состояния однокомпонентной системы

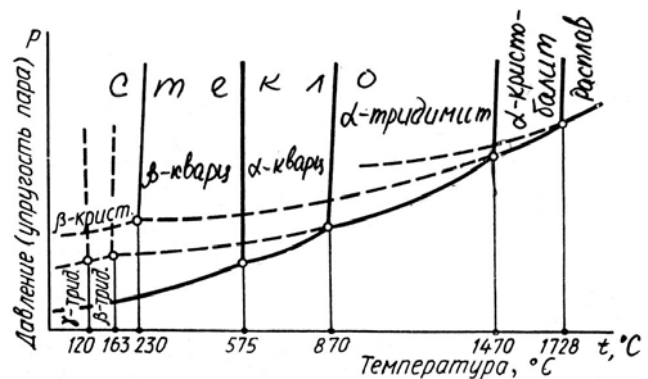


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2$

К элементам строения диаграмм состояния однокомпонентных систем относятся: координатные оси, линии упругости пара (пограничные линии), области стабильного существования отдельных фаз и тройные точки.

На рис. 1.1 приведена общая диаграмма состояния однокомпонентной системы, состоящей из компонента  $K$ , существующего в двух полиморфных модификациях – низкотемпературной  $K_1$  и высокотемпературной  $K_2$ .

Однокомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура – давление газообразной фазы или упругость паров над кристаллической или жидкой фазой.

Основным элементом строения однокомпонентных диаграмм состояния являются линии упругости пара (линии  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $BE$ ,  $CF$  на рис. 1.1), которые разделяют все поле диаграммы на области стабильного существования отдельных фаз. Ниже кривой  $ABCD$  находится область газообразной фазы (пара), область  $ABE$  является областью равновесного существования модификации  $K_1$ , область  $EBCF$  – модификации  $K_2$  и область  $FCD$  – жидкой фазы (расплава). Все эти области являются однофазными.

Вдоль линий упругости пара  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $BE$ ,  $CF$ , разделяющих области существования отдельных фаз, в равновесии находятся по две фазы: твердая фаза  $K_1$ -пар ( $AB$ ), твердая фаза  $K_2$ -пар ( $BC$ ), жидкость-пар ( $CD$ ), твердая фаза  $K_1$ -твердая фаза  $K_2$  ( $BE$ ) и твердая фаза  $K_2$ -жидкость ( $CF$ ).

Как видно из диаграммы, представленной на рис. 1.1, каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, в которой она существует в стабильном (равновесном) состоянии, и никакая модификация этого же вещества в той же области стабильной быть не может.

Тройные точки  $B$  и  $C$  на однокомпонентных диаграммах состояния образованы тремя сходящимися линиями упругости пара. В этих точках в равновесии находятся три фазы ( $K_1$ ,  $K_2$  и газообразная фаза в точке  $B$ ;  $K_2$ , жидкая и газообразная фазы в точке  $C$ ), поэтому в соответствии с правилом фаз при параметрах, соответствующих этим точкам, система инвариантна, т. е. для сохранения равновесия все параметры системы должны быть фиксированы.

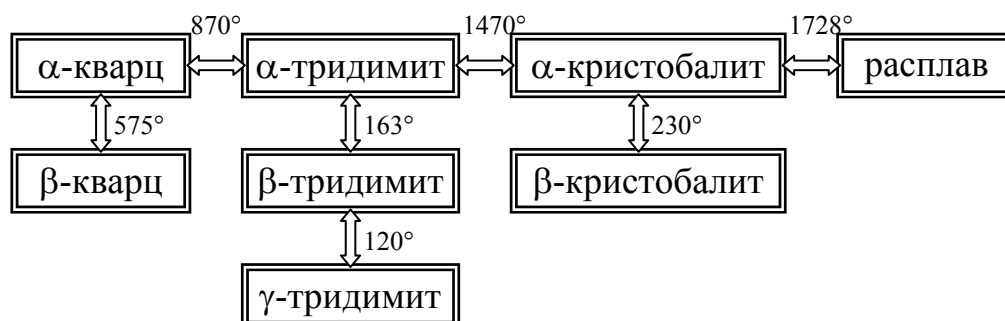
Тройная точка  $C$  характеризует температуру  $T_3$  плавления в трехфазной системе (твердая, жидкая и газообразная фазы) кристаллической модификации  $K_2$ . Температура плавления  $T_2$  низкотемпературной модификации  $K_1$  будет определяться точкой  $H$  пересечения продолжения линии  $AB$  упругости пара этой модификации с линией  $CD$  упругости пара жидкости. Однако это будет температура метастабильного плавления, так как в равновесных условиях, как это видно из диаграммы (рис. 1.1), модификация  $K_1$  при повышении температуры непосредственно не плавится, а переходит в модификацию  $K_2$ .

Единственно устойчивым оксидом кремния является кремнезем  $\text{SiO}_2$ . Однокомпонентная диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2$ , построенная К.Феннером, приведена на рис. 1.2. Эта диаграмма имеет существенное значение для технологии производства диоксидных огнеупоров, изделий тонкой керамики (фарфор, фаянс), кварцевого стекла и др., в которых  $\text{SiO}_2$  – основа или весьма важная составная часть.

Кремнезем имеет много полиморфных модификаций, из которых на диаграмме Феннера представлены только основные формы  $\text{SiO}_2$ , встречающиеся в обычных условиях в природных и технических продуктах. Как видно из диаграммы,  $\text{SiO}_2$  образует три главные модификации: кварц, тридимит и кристобалит, каждая из которых, в свою очередь, имеет несколько разновидностей – модификаций второго порядка;  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -тридимит,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристобалит.



Все кристаллические формы  $\text{SiO}_2$ , представленные на диаграмме (см. рис. 1.2), могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся формы, имеющие при нормальном давлении (при котором и была построена диаграмма Феннера) температурные области стабильного существования (на диаграмме они отмечены сплошными линиями). К ним относятся  $\beta$ -кварц (устойчив до  $575^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -кварц ( $575 - 870^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -тридимит ( $870 - 1470^\circ\text{C}$ ) и  $\alpha$ -кристобалит ( $1470 - 1728^\circ\text{C}$ ). Ко второй группе относятся формы, которые при нормальном давлении существуют только в метастабильном состоянии (пунктирные линии на диаграмме):  $\gamma$ -тридимит (ниже  $120^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -тридимит ( $120 - 163^\circ\text{C}$ ) и  $\beta$ -кристобалит (ниже  $230^\circ\text{C}$ ). Последовательность фазовых переходов в системе  $\text{SiO}_2$  схематично можно представить следующим образом:



Кроме указанных на диаграмме Феннера (см. рис. 1.2), в настоящее время известно еще несколько метастабильных при обычных давлении и температуре форм кремнезема, к которым принадлежат полученные при высоких давлениях китит, коэсит и стишовит, а также волокнистый кремнезем [1].

## 1.2. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем

К основным элементам строения двухкомпонентных (бинарных) диаграмм состояния относятся: координатные оси, вертикали составов, изотермы, точки составов химических соединений, кривые ликвидуса и солидуса, точки эвтектики и перитектики, эвтектоидные точки, изотермы полиморфных превращений, бинодальные кривые.

На рис. 1.3 изображена общая диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой показаны практически все основные элементы строения двухкомпонентных диаграмм.

*Координатные оси.* Двухкомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах “температура (ось ординат) – концентрация компонентов

(ось абсцисс)”. Цифры по оси абсцисс (см. рис. 1.3) указывают содержание какого-либо одного компонента в процентах. Точки  $A$  и  $B$  в начале и конце оси абсцисс соответствуют 100 %-ному содержанию компонента, обозначение которого стоит в этой точке.

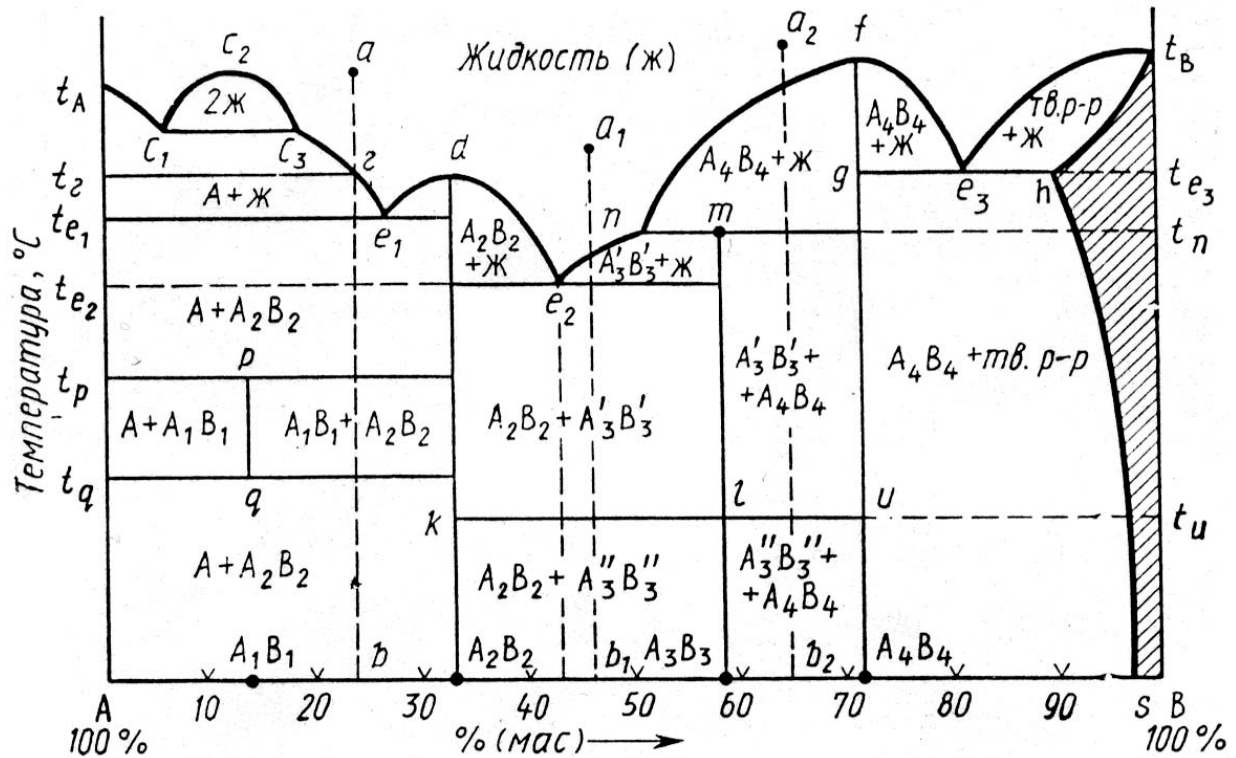


Рис. 1.3. Основные элементы строения диаграммы состояния двухкомпонентной системы

*Вертикали составов. Изотермы.* Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой-либо точки этой оси (например, вертикали  $ab$ ,  $d-A_2B_2$ ,  $a_1b_1$ ,  $m-A_3B_3$ ). Всем точкам этого перпендикуляра соответствует один и тот же состав с одинаковым содержанием компонентов.

Изотермами на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно оси концентраций (например прямые, соответствующие точкам  $t_{e_1}$ ,  $t_{e_2}$ ,  $t_p$ ,  $t_q$  на оси температур).

*Точки составов химических соединений.* Составы бинарных химических соединений обозначаются точками на оси концентраций (например точки  $A_1B_1$ ,  $A_2B_2$  и т.д. на рис. 1.3), соответствующими содержанию компонентов в этих соединениях. Каждому химическому соединению соответствует своя вертикаль состава (например вертикали  $A_2B_2-d$ ,  $A_3B_3-m$ ).

В зависимости от характера процесса, происходящего при нагревании соединений и возникающих при этом в фазах, различают три типа химиче-

ских соединений: плавящиеся без разложения (конгруэнтно), плавящиеся с разложением (инконгруэнтно) и разлагающиеся (или образующиеся) при изменении температуры в твердом состоянии. Плавление без разложения означает, что при плавлении кристаллического соединения определенного состава образуется только расплав того же состава; при плавлении с разложением образуется жидкость и выделяются кристаллы другого соединения, при этом, естественно, составы как расплава, так и образующегося соединения отличаются от состава исходного плавящегося соединения; к третьему типу соединений относятся соединения, которые еще до образования жидкой фазы разлагаются (или образуются) при изменении температуры в твердом состоянии.

*Кривые ликвидуса и солидуса.* Важнейшим элементом строения двухкомпонентных диаграмм состояния являются кривые ликвидуса (например кривые  $t_{Ac_1}$ ,  $c_3e_1$ ,  $e_1d$ ,  $de_2$ ,  $e_2n$  и др. на рис. 1.3). Точки кривых ликвидуса показывают состав расплава, насыщены при соответствующей температуре (температуре ликвидуса) по отношению к одной твердой кристаллической фазе, т.е. существующей с ней в равновесии (например по кривой  $c_3e_1$  в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы соединения  $A$ ). Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании.

Кривая солидуса – кривая, точки которой показывают состав твердой фазы или насыщенного твердого раствора (например кривая  $ht_B$  на рис. 1.3), находящейся в равновесии с жидкой фазой. Точки также показывают температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава.

*Точки эвтектики и перитектики. Эвтектоидные точки.* Ветви кривых ликвидуса пересекаются в точках, называемых точками эвтектики (например точки  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_3$  и т.д. на рис. 1.3), а составы, соответствующие этим точкам, называются эвтектическими. Эвтектический состав строго постоянен для каждой данной частной двухкомпонентной системы (на рис. 1.3 частными по отношению ко всей системе  $A-B$  являются системы  $A-A_2B_2$ ,  $A_2B_2-A_4B_4$ ,  $A_4B_4-B$ ) и расположен между точками составов соединений, образующих эту частную систему. Плавление или кристаллизация любого состава таких систем происходит при одной и той же строго постоянной наинизшей температуре, называемой эвтектической температурой (например температуры  $t_{e_1}$ ,  $t_{e_2}$  на рис. 1.3).

В точках эвтектики происходит только физический процесс кристаллизации или плавления и кристаллизация в этой точке всегда заканчивается.

Точка ( $n$  на рис. 1.3) пересечения кривой ликвидуса ( $nf$ ) с изотермой ( $t_n$ ) инконгруэнтного плавления химического соединения ( $A_3B_3$ ), плавящегося с разложением, называется точкой перитектики, а соответствующая ей температура – перитектической температурой. В отличие от эвтектической точка перитектики является точкой химической реакции и в зависимости от исходного состава кристаллизация в этой точке перитектики может закончиться или продолжиться дальше до точки эвтектики. Различие между точками эвтектики и перитектики заключается также в том, что первые всегда лежат ниже температур кристаллизации чистых компонентов, а вторые между указанными температурами.

Аналогичная точке эвтектики инвариантная точка ( $e_3$  на рис. 1.3) в системах с ограниченным рядом твердых растворов называется эвтектоидной точкой, а соответствующая ей температура – эвтектоидной температурой ( $t_{e3}$ ).

*Изотермы полиморфных превращений.* При наличии в двухкомпонентных системах соединений, существующих в нескольких полиморфных модификациях (например, соединение  $A_3B_3$  на рис. 1.3 существует в виде полиморфных форм  $A_3^I B_3^I$  и  $A_3^{II} B_3^{II}$ ), на диаграмме состояния появляется изотерма ( $klu$ ), разделяющая температурные области стабильного существования этих форм (выше температуры  $t_u$  соединение  $A_3 B_3$  существует в виде  $A_3^I B_3^I$ , а ниже – в виде  $A_3^{II} B_3^{II}$ ).

*Бинодальные кривые.* Если в двухкомпонентной системе имеет место явление ликвации (фазового разделения однородной жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости), то на кривой ликвидуса появляется характерная горбообразная кривая (например  $c_1c_2c_3$  на рис. 1.3), называемая бинодальной кривой, ограничивающая область ликвации. Точки левой и правой ветвей этой кривой характеризуют составы двух жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии.

*Конноды.* Коннодами на диаграммах состояния называются отрезки прямых, соединяющие своими концами точки составов фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. На диаграмме двухкомпонентных систем коннодами являются отрезки прямых, параллельных оси концентрации, т.е. конноды совпадают с изотермами (например коннода  $kl$ , ле-

жащая своими концами на вертикалях состава соединения  $A_2B_2$  и  $A_3B_3$ , показывает, что в равновесии находятся фазы, состав которых выражается точками  $k$  и  $l$ , а именно, соединения  $A_2B_2$  и  $A_3B_3$ ) [1].

### **1.3. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем и правила работы с ними**

Диаграммы состояния прежде всего позволяют определить для любого состава в данной системе путь кристаллизации и плавления. Под термином “путь кристаллизации” понимается описываемая на диаграмме последовательность фазовых изменений составов жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава данного состава; под “путем плавления” – та же последовательность, но для твердой смеси, подвергающейся нагреванию вплоть до ее полного расплавления.

Определение последовательности фазовых изменений на диаграммах состояния основывается на правилах работы с ними. Эти правила удобно рассматривать на отдельных типах двухкомпонентных диаграмм состояния. При графическом построении путей кристаллизации или плавления следует учесть, что при пересечении любого элемента строения на диаграмме происходят определенные фазовые превращения [1].

#### *1.3.1. Правило определения содержания компонентов в исходном составе и конечных фаз кристаллизации*

Для определения концентрации компонентов в жидкой фазе или их содержания в твердом веществе данного состава в двухкомпонентных диаграммах состояния необходимо из фигуративной точки, выражающей этот состав, опустить на ось концентраций вертикаль состава и определить по этой оси содержание компонентов.

Например, содержание компонентов в жидкой фазе точки  $a$  (см. рис. 1.3) определится точкой  $b$  на оси концентраций (вертикаль состава  $ab$ ), т.е.  $A$  будет примерно 76 %, а  $B$  – 24 %.

Диаграмма состояния дает возможность даже без построения пути кристаллизации сразу же определить конечные для данного состава фазы кристаллизации. Для определения конечных фаз кристаллизации необходимо из точки состава исходного расплава опустить вертикаль состава на ось концентраций.

Конечными фазами кристаллизации являются те кристаллические фазы (соединения), между точками составов которых (на оси концентраций) попадает указанная вертикаль состава.

Например (см. рис. 1.3), конечными фазами кристаллизации  $a_1$  будут соединения  $A_2B_2$  и  $A_3B_3$ , так как вертикаль состава  $a_1b_1$  попадает на оси концентраций между точками ( $A_2B_2$  и  $A_3B_3$ ) составов этих соединений; конечными фазами кристаллизации  $a_2$  будут соединения  $A_3B_3$  и  $A_4B_4$  [1].

### *1.3.2. Правила определения характера поведения химического соединения при нагревании*

Положение на диаграмме состояния вертикалей составов индивидуальных химических соединений по отношению к кривым ликвидуса и изотермам определяет характер поведения этих соединений при нагревании или при изменении температуры.

Если вертикаль состава (например  $A_2B_2-d$  на рис. 1.3) соединения ( $A_2B_2$ ) доходит до кривой ликвидуса, которая в точке их пересечения имеет максимум (точка  $d$ ), то это соединение плавится без разложения (конгруэнтно).

Точка  $d$  температурного максимума на кривой ликвидуса называется *дистектикой*.

Если вертикаль состава (например  $A_3B_3-m$ ) соединения  $A_3B_3$  не доходит до кривой ликвидуса, а ограничена изотермой  $t_n$ , пересекающей кривую ликвидуса, которая имеет в точке пересечения  $n$  перегиб, то это соединение плавится с разложением (инконгруэнтно).

Если вертикаль состава (например  $pq$  на рис. 1.3) соединения ( $A_1B_1$ ) ограничена изотермами  $t_p$  и  $t_q$ , лежащими ниже изотермы эвтектической температуры, то это соединение устойчиво только в интервале температур, соответствующих этим изотермам, т.е. при изменении температуры вне этого интервала оно разлагается в твердом состоянии.

### *1.3.3. Правила определения путей кристаллизации и путей плавления в двухкомпонентной системе с эвтектикой*

На рис. 1.4 представлен тип диаграммы состояния двухкомпонентной системы  $A-B$  с эвтектикой. Рассмотрим путь кристаллизации расплава состава  $a$ . Конечными фазами кристаллизации любого бинарного состава в этой системе будут компоненты  $A$  и  $B$ , а кристаллизация будет заканчиваться при эвтектической температуре  $t_e$  в точке эвтектики. При пониже-

нии температуры от точки  $a$  до  $b$  будет происходить только охлаждение расплава. При достижении температуры ликвидуса  $t_b$  расплав состава  $b$  окажется насыщенным по отношению к компоненту  $A$  (в области  $t_A t_e E$  в равновесии с жидкостью находятся кристаллы  $A$ , что указывается на диаграмме соответствующим обозначением:  $A+ж$ ) и последний при дальнейшем охлаждении будет кристаллизоваться из расплава.

Состав жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса от точки  $b$  к точке  $E$ . При достижении эвтектической температуры  $t_e$  жидкость, отвечающая эвтектическому составу  $E$ , кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов  $A$  и  $B$ . Кристаллизация закончится в точке эвтектики  $E$ .

Теперь рассмотрим путь изменения состава твердой фазы при кристаллизации того же расплава. Первые кристаллы компонента  $A$  начинают выпадать при температуре  $t_b$ . От этой температуры и до температуры  $t_e$  твердая фаза будет состоять только из кристаллов  $A$ . При кристаллизации эвтектической жидкости состав твердой фазы

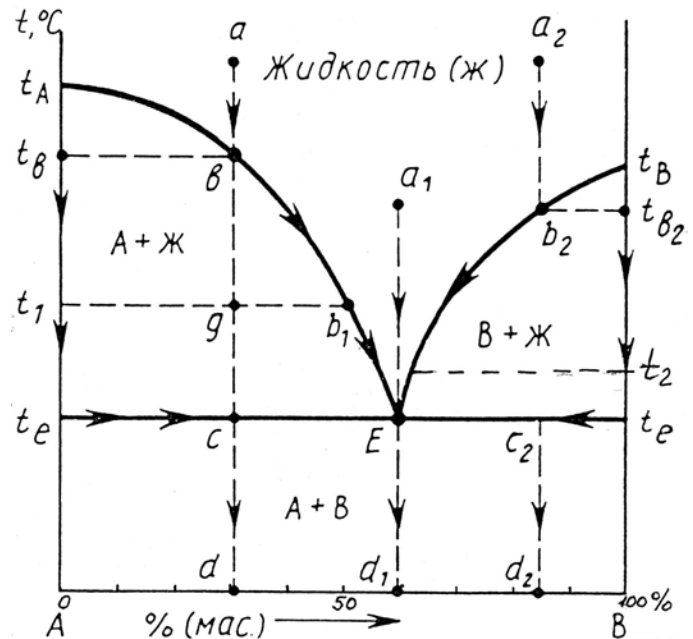


Рис. 1.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой

начинает обогащаться компонентом  $B$ . Жидкость исчезнет в тот момент, когда соотношение кристаллов  $A$  и  $B$  в твердой фазе станет равным их соотношению в исходном расплаве, т.е. когда указанная фигуративная точка достигнет точки  $c$ , лежащей на вертикали  $ad$  состава исходного расплава  $a$ . При дальнейшем понижении температуры будет происходить только охлаждение твердой смеси кристаллов  $A$  и  $B$  по линии  $cd$ .

Если взять другой состав расплава, например  $a_2$ , то путь кристаллизации определяется аналогично уже рассмотренному, только в качестве первоначальной твердой фазы будет кристаллизоваться компонент  $B$ .

Если исходный расплав точно отвечает эвтектическому (например расплав состава  $a_1$ ), то при достижении эвтектической температуры он будет сразу весь кристаллизоваться, выделяя эвтектическую смесь кристаллов  $A$  и  $B$ . Все это будет происходить при постоянной температуре [1].

1.3.4. Задачи для самостоятельного решения по диаграмме состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (рис. 1.4)

**Задача 1.** Для расплавов, соответствующих точкам  $a$  и  $a_2$ , определить:

- 1) их концентрации;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество жидкой и твердой фаз при охлаждении расплавов до температуры  $t_1$ .

**Задача 2.** Для составов, соответствующих точкам  $d$  и  $d_2$ , определить:

- 1) их содержание;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество жидкой и твердой фаз при нагреве составов до температуры  $t_2$ .

1.3.5. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно

На рис. 1.5 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с индивидуальным химическим соединением  $AB$ , плавящимся без разложения. Эту диаграмму можно рассматривать как совокупность двух простейших диаграмм состояния с эвтектиками: одну – диаграмму системы  $A-AB$ , в которой компонентами являются соединения  $A$  и  $AB$ , и вторую – систему  $AB-B$  с компонентами  $AB$  и  $B$ . В соответствии с правилом определения конечных фаз кристаллизации

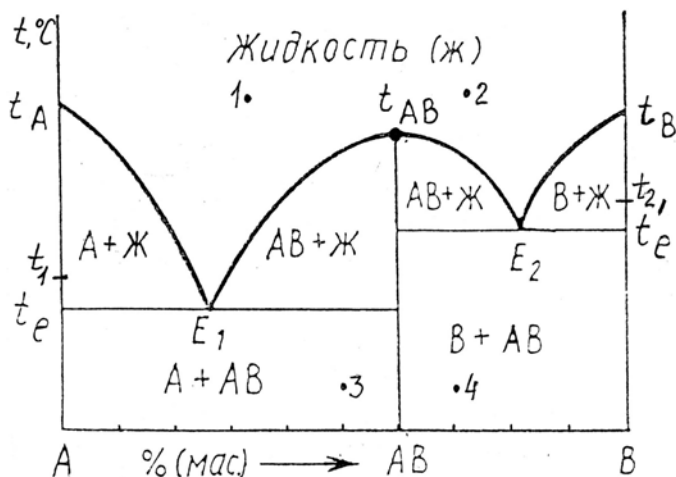


Рис. 1.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся без разложения

все составы, лежащие влево от вертикали состава  $t_{AB} - AB$ , заканчивают кристаллизоваться в эвтектике  $E_1$ , а лежащие вправо – в эвтектике  $E_2$ .

Пути кристаллизации аналогичны разобранным для двухкомпонентной диаграммы состояния с эвтектикой. Поскольку соединение  $AB$  является индивидуальным химическим соединением, состав, точно отвечающий



этому соединению, полностью закристаллизуется при постоянной температуре  $t_{AB}$ .

На рис. 1.6 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением  $AB$ , плавящимся с разложением. Характерной точкой этой диаграммы является точка  $n$  перитектики.

При соответствующем этой точке составе жидкости в перитектической температуре  $t_n$  при охлаждении или нагревании системы при постоянной температуре  $t_n$  происходит химическая реакция, схему которой можно изобразить следующим образом:



т.е. при охлаждении расплава последний реагирует с ранее выпавшими кристаллами  $B$  с образованием соединения  $AB$  (реакция идет слева направо), а при нагревании твердого вещества соединение  $AB$  разлагается на жидкость состава  $n$  и кристаллы  $B$  (реакция идет справа налево).

В результате первой реакции кристаллы  $B$  полностью или частично исчезают.

Рассмотрим пути кристаллизации некоторых составов в этой системе (см. рис. 1.6).

*Состав  $a$ .* Все составы, лежащие левее точки  $n$ , в том числе и состав, выражаемый точкой  $a$ , кристаллизуются аналогично составам в бинарной системе с эвтектикой.

*Состав  $a_1$ .* При охлаждении расплава состава  $a_1$  на участке  $a_1b_1$  происходит понижение его температуры. При температуре, соответствующей точке  $b_1$  на кривой ликвидуса, начнется кристаллизация компонента  $B$ , а состав жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса (участок  $b_1n$ ) при одновременной кристаллизации  $B$ . В точке перитектики  $n$  при постоянной температуре  $t_n$  происходит перитектическая реакция  $B + \text{жидкость} \rightarrow AB$ , в результате которой выделяется  $AB$ . Для данного исходного состава расплава кристаллизация в точке перитектики закончиться не может, так как

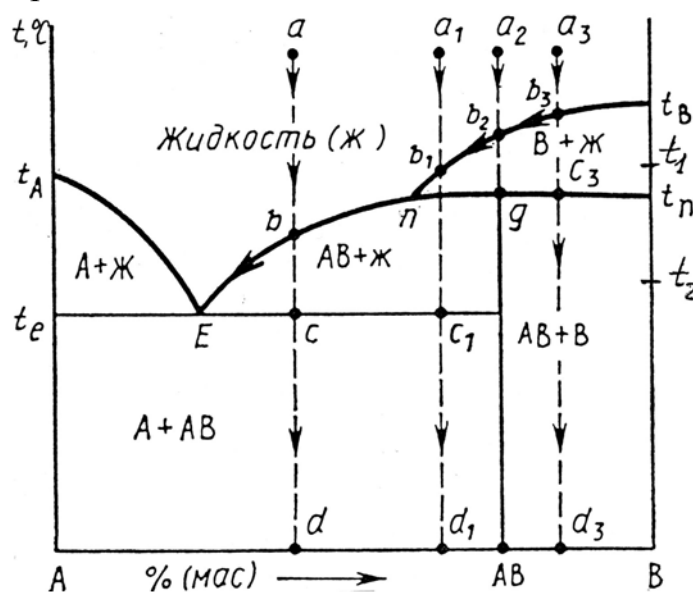


Рис. 1.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложением

конечными фазами кристаллизации состава  $a_1$  являются соединения  $A$  и  $AB$  (вертикаль состава  $a_1d_1$  попадает между точками состава соединений  $A$  и  $AB$ ), а компонент  $A$  в продуктах кристаллизации при перитектической температуре отсутствует. Поэтому в результате перитектической реакции полностью исчезнет компонент  $B$ , а жидкость останется. В дальнейшем состав жидкой фазы изменяется по кривой ликвидуса  $nE$  с выделением кристаллов  $AB$  и, наконец, в точке эвтектики  $E$  кристаллизация заканчивается с одновременным выделением конечных фаз кристаллизации – кристаллов  $A$  и  $AB$ . Ниже эвтектической температуры будет происходить при понижении температуры только охлаждение смеси кристаллов.

*Состав  $a_2$ .* Единственной конечной фазой кристаллизации этого состава является соединение  $AB$ . Это вытекает из того, что состав исходного расплава точно отвечает составу соединения  $AB$  (вертикаль состава расплава  $a_2$  точно попадает в точку  $AB$ ). При охлаждении расплава  $a_2$  начальный путь кристаллизации (до точки  $n$ ) не отличается от такового для состава  $a_1$ . При перитектической температуре после достижения жидкой фазой состава  $n$  происходит перитектическая реакция  $B + \text{жидкость} \rightarrow AB$ , в результате которой одновременно исчезают кристаллы  $B$  и жидкость, т.е. кристаллизация заканчивается. В качестве конечной фазы остаются только образующиеся в результате реакции кристаллы  $AB$ .

*Состав  $a_3$ .* Конечными фазами кристаллизации расплава состава  $a_3$  являются соединения  $AB$  и  $B$ . До точки перитектики начальный путь кристаллизации этого состава не отличается от разобранный для составов  $a_1$  и  $a_2$ . При перитектической температуре происходит также реакция  $B + \text{жидкость} \rightarrow AB$ , в результате которой полностью исчезает жидкость, т.е. кристаллизация в точке перитектики  $n$  заканчивается, а не растворившиеся в жидкости кристаллы  $B$  и  $AB$ , образующиеся в результате реакции, остаются в качестве конечных фаз кристаллизации (в данном случае кристаллизация не может продолжаться до точки эвтектики  $E$ , так как в ней обязательно должны появиться кристаллы  $A$ , а они не входят в состав конечных фаз кристаллизации) [1].

### *1.3.6. Задачи для самостоятельного решения по диаграммам состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложением и без разложения (см. рис. 1.5, 1.6)*

**Задача 1.** Для расплавов (см. рис. 1.5), соответствующих точкам 1 и 2, определить:

- 1) их концентрацию;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) что образуется и в каком количестве при охлаждении расплавов до температур  $t_1$  и  $t_2$ .

**Задача 2.** Для составов (см. рис. 1.5), соответствующих точкам 3 и 4, определить:

- 1) их содержание;
- 2) что образуется и в каком количестве при нагревании составов до температур  $t_1$  и  $t_2$ .
- 3) температуры начала и окончания плавления.

**Задача 3.** Для расплавов (см. рис. 1.6), соответствующих точкам  $a$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ , определить:

- 1) их концентрацию;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) что образуется и в каком количестве при охлаждении расплавов до температур  $t_1$  и  $t_2$ .

**Задача 4.** Для составов, соответствующих точкам  $d$ ,  $d_1$  и  $d_2$ , определить:

- 1) их содержание;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) что образуется и в каком количестве при нагревании расплавов до температур  $t_1$  и  $t_2$ .

*1.3.7. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с ликвацией, полиморфными превращениями и соединением, разлагающимся или образующимся при изменении температуры в твердом состоянии*

На рис. 1.7 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы в ликвацией (область  $b_1b_3b_5$ ), полиморфными превращениями (соединение  $AB$  существует в трех полиморфных формах  $AB$ ,  $A'B'$ ,  $A''B''$ ) и соединениями ( $A_1B_1$  и  $A_2B_2$ ), разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии.

Рассмотрим пути кристаллизации некоторых составов в этой системе.

*Состав  $a_1$ .* При охлаждении расплава состава  $a_1$  до температуры  $t_b$ , когда фигуративная точка  $b_2$  достигнет бинодальной кривой  $b_1b_3b_5$ , исходная однородная жидкость разлагается на две жидкости, составы которых

определяются концами конноды  $b_2b_4$ , лежащими на ветвях этой кривой (точки  $b_2$  и  $b_4$ ). На кривой  $b_1b_3b_5$  (кроме точек  $b_1$  и  $b_5$ ) в равновесии находятся две жидкие фазы. При дальнейшем охлаждении системы составы этих двух жидкостей изменяются по соответствующим ветвям бинодальной кривой ( $b_2 \rightarrow b_1, b_4 \rightarrow b_5$ ). При достижении температуры  $t_1$ , соответствующей основанию  $b_1b_5$  бинодальной кривой, начинается кристаллизация компонента  $A$ . Температура в дальнейшем не будет понижаться до тех пор, пока не исчезнет одна из фаз, в данном случае исчезает жидкая фаза состава  $b_1$ , более богатая компонентом  $A$ , выделяя кристаллы этого компонента, в результате чего остаются жидкая фаза состава  $b_5$  и кристаллы  $A$ . При дальнейшем понижении температуры состав жидкости изменяется по кривой ликвидуса  $b_2E$  и кристаллизация проходит обычно, как в двухкомпонентной системе с эвтектикой.

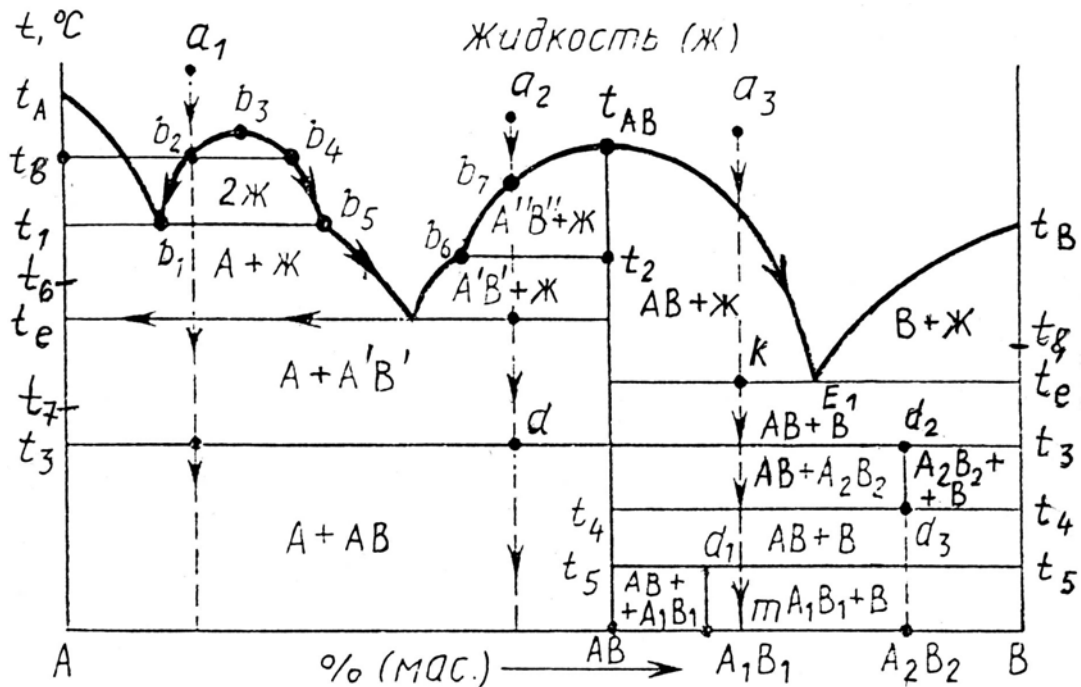


Рис. 1.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями и химическими соединениями, разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии

*Состав  $a_2$ .* Путь кристаллизации расплава состава  $a_2$  графически ничем не отличается от путей кристаллизации составов в системе с эвтектикой. Однако соединение  $AB$  имеет три полиморфные формы: низкотемпературную  $AB$ , стабильную до температуры  $t_3$ , форму  $A'B'$  с областью стабильного существования от температуры  $t_3$  до  $t_2$  и высокотемпературную форму  $A''B''$ , существующую выше температуры  $t_2$ , поэтому при указанных температурах одна полиморфная форма переходит в другую.

При охлаждении состава  $a_2$  после достижения кривой ликвидуса (точка  $b_7$ ) начинают выпадать кристаллы полиморфной модификации  $A''B''$ , затем при температуре  $t_2$  она переходит в модификацию  $A'B'$  (на кривой ликвидуса при этой температуре имеется перегиб – точка  $b_6$ ). При эвтектической температуре  $t_e$  жидкость полностью закристаллизуется, выделяя кристаллы  $A$  и  $A'B'$ , при дальнейшем охлаждении смеси этих кристаллов при температуре  $t_3$  (точка  $d$ ) модификация  $A'B'$  переходит в  $AB$  и в конечном итоге образуется смесь кристаллов  $A$  и  $AB$ .

*Состав  $a_3$ .* На составе  $a_3$  иллюстрируется последовательность фазовых изменений при наличии в системе химического соединения, образующегося или разлагающегося при изменении температуры в твердом состоянии, т.е. ниже эвтектической температуры.

Этот случай представлен в правой части диаграммы (см. рис. 1.7) на частной системе  $AB-B$ . Химическое соединение  $A_1B_1$ , образующееся в этой системе между соединениями  $AB$  и  $B$ , устойчиво ниже температуры  $t_5$ , выше которой при нагревании оно разлагается на  $AB$  и  $B$ . Наоборот, при охлаждении при этой же температуре  $t_5$  это соединение образуется из компонентов  $AB$  и  $B$ . Точно так же другое соединение  $A_2B_2$  устойчиво только в температурном интервале  $t_3 - t_4$ .

При охлаждении жидкости состава  $a_3$  на кривой ликвидуса выделяются кристаллы  $AB$ , состав окончательно затвердеет при эвтектической температуре  $t_e'$ , образуя смесь кристаллов  $A+B$ , ниже эвтектической температуры будет происходить охлаждение смеси кристаллов  $AB$  и  $B$ . При температуре  $t_3$  за счет взаимодействия этих соединений образуется соединение  $A_2B_2$  и остается избыток кристаллов  $AB$ , при температуре  $t_4$  соединение  $A_2B_2$  разложится на  $A$  и  $AB$  и смесь вновь будет состоять только из кристаллов этих соединений, при температуре  $t_5$  за счет взаимодействия между  $AB$  и  $B$  образуется соединение  $A_1B_1$  и в избытке кристаллы  $B$  [1].

*1.3.8. Задачи для самостоятельного решения по диаграммам состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями и химическими соединениями, разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии (см. рис. 1.7)*

**Задача 1.** Для расплавов, соответствующих точкам  $a_1$ ,  $a_2$ , и  $a_3$ , определить:

- 1) их концентрации;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава  $a_1$  до тем-

- пературы  $t_6$ ; определить при  $t_6$  состав твердой фазы и концентрацию образующейся жидкой фазы;
- 4) количество жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава  $a_2$  до температуры  $t_7$ ; определить при  $t_7$  состав твердой фазы и концентрацию образующейся жидкой фазы;
  - 5) количество жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава  $a_3$  до температуры  $t_8$ ; определить при  $t_8$  состав твердой фазы и концентрацию образующейся жидкой фазы.

**Задача 2.** Для составов, соответствующих точкам  $d$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  и  $d_3$ , определить:

- 1) их содержание;
- 2) описать, что происходит с составами при их нагреве вплоть до плавления;
- 3) что произойдет с составом  $d$  при его нагреве до  $t_6$ ;
- 4) что произойдет с составами  $d_1$  и  $d_2$  при их нагреве до  $t_8$ ;

## **2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КОНКРЕТНЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

### **2.1. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$**

#### *2.1.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$*

На рис. 2.1 изображена наиболее полно изученная часть диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  по Ф.Крачеку, начиная с составов, содержащих менее 70 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . В этой части системы существуют следующие двойные соединения: ортосиликат натрия  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  и дисиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Ортосиликат натрия плавится инконгруэнтно при 1118 °С, разлагаясь на жидкость состава 59,3 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 40,7%  $\text{SiO}_2$  и кристаллы  $\text{Na}_2\text{O}$ ; мета- и дисиликаты натрия плавятся конгруэнтно: первый при 1089 °С и второй при 874 °С.

Дисиликат натрия имеет несколько полиморфных разновидностей: на диаграмме состояния они обозначены I, II, III с температурами полиморфных превращений 707 °С (I  $\leftrightarrow$  II) и 678 °С (II  $\leftrightarrow$  III). Кроме этих полиморфных превращений, Ф.Крачеком были обнаружены также полиморфные переходы дисиликата натрия при температурах 593, 573 и 549 °С. Таким образом, дисиликат натрия имеет шесть полиморфных разновидностей.

Соединения системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  являются весьма легкоплавкими. Диаграмма  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  – пример того, насколько сильно может снижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик. Например, тем-

пература ликвидуса снижается от 1728 °С для чистого SiO<sub>2</sub> до 790 °С для эвтектики между SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, содержащей 73,9 % SiO<sub>2</sub> и 26,1 % Na<sub>2</sub>O, т.е. почти на 1000 °С. Этим объясняется характерный для этой диаграммы резкий подъем кривой ликвидуса от эвтектики между SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> к температуре плавления кристобалита. Это позволяет получать в этой области легкоплавкие стекла.

Система Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> имеет специальное значение для технологии изготовления натриевых растворимых (жидких) стекол, представляющих собой стеклообразные силикаты натрия переменного состава [1].

### 2.1.2. Многовариантные задачи по диаграмме Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

**Задача 1.** Определить температуру начала и окончания кристаллизации расплава, содержащего  $x$  % Na<sub>2</sub>O (см. табл. 2.1 с вариантами), указать процентное содержание фаз, образующихся в начале и конце кристаллизации.

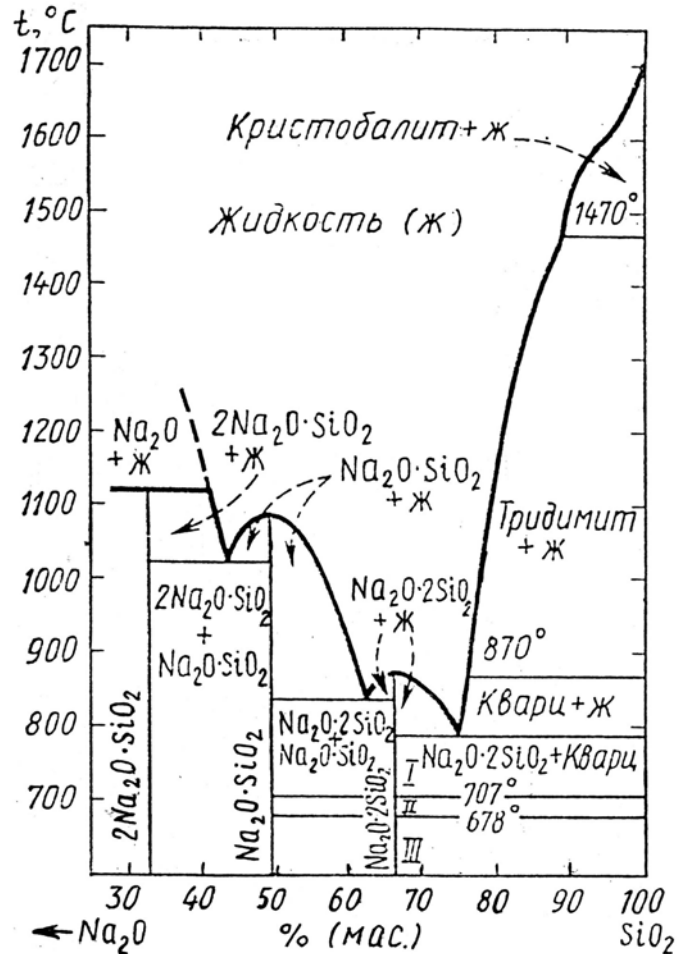


Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Таблица 2.1

Содержание Na<sub>2</sub>O по вариантам

Вариант	$x$ , %	Вариант	$x$ , %
1	5	8	40
2	10	9	45
3	15	10	50
4	20	11	55
5	25	12	60
6	30	13	65
7	35	14	70

**Задача 2.** Определить составы исходных смесей, дающих при их нагреве до  $x$  °С  $y$  % твердой фазы (варианты см. в табл. 2.2). Указать состав образующейся твердой фазы.

**Таблица 2.2**

Варианты условия задачи 2

Вариант	$x$ , °С	$y$ , %	Вариант	$x$ , °С	$y$ , %
1	900	25	8	1000	50
2	900	50	9	1000	75
3	900	75	10	1050	25
4	950	25	11	1050	50
5	950	50	12	1050	75
6	950	75	13	1100	25
7	1000	25	14	1100	50

**Задача 3.** Для исходной смеси, содержащей  $x$  %  $\text{Na}_2\text{O}$ , определить:

- 1) температуры начала и полного плавления смеси; что при этих температурах образуется;
- 2) температуру, при которой образуется  $y$  % расплава и указать концентрацию образующегося расплава. Варианты представлены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3**

Варианты условия

Вариант	$x$ , %	$y$ , %	Вариант	$x$ , %	$y$ , %
1	5	30	8	15	50
2	5	50	9	15	70
3	5	70	10	45	30
4	10	30	11	45	50
5	10	50	12	45	70
6	10	70	13	30	30
7	15	30	14	30	50

**Задача 4.** Описать ход кристаллизации расплава, содержащего  $x$  %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Что образуется и в каких количествах при охлаждении указанных расплавов до  $y$  °С. Варианты условия смотри в табл. 2.4.



**Таблица 2.4**

## Варианты для решения задачи 4

Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$	Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$
1	10	1100	8	65	1100
2	10	1000	9	65	1000
3	10	900	10	65	950
4	20	1100	11	65	900
5	20	1050	12	50	900
6	20	1000	13	55	800
7	30	800	14	60	850

**Задача 5.** Определить составы исходных смесей, дающих при их нагреве до  $x$  °С  $y$  % расплава. Указать концентрацию образующегося расплава. Варианты условия представлены в табл. 2.5.

**Таблица 2.5**

## Варианты для задачи 5

Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$	Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$
1	1050	80	8	950	60
2	1050	50	9	950	50
3	1050	30	10	950	30
4	1000	80	11	900	80
5	1000	50	12	900	60
6	1000	30	13	900	50
7	950	80	14	900	30

**Задача 6.** Определить температуру начала и окончания плавления растворимого стекла с модулем, равным  $x$ . Варианты условия представлены в табл. 2.6.

**Таблица 2.6**

## Варианты условия для задачи 6

Вариант	$x$	Вариант	$x$
1	1,0	8	2,0
2	1,5	9	2,5
3	2,0	10	3,0
4	2,5	11	1,0
5	3,0	12	1,5
6	4,0	13	2,0
7	1,5	14	2,5

**Задача 7.** Какие исходные составы при нагревании могут иметь равновесную температуру?

**Задача 8.** Для исходной смеси массой 200 г. и состава, содержащего  $x$  %  $\text{Na}_2\text{O}$ , определить количество образующихся фаз, состав твердой фазы и концентрацию расплава при его нагреве до  $y$  °С. Варианты условия представлены в табл. 2.7.

**Таблица 2.7**

Варианты для задачи 8

Вариант	$x$ , %	$y$ , °С	Вариант	$x$ , %	$y$ , °С
1	50	900	8	20	950
2	50	950	9	20	1000
3	50	1000	10	45	900
4	40	850	11	45	950
5	40	800	12	45	1000
6	40	750	13	5	900
7	20	900	14	5	1000

**Задача 9.** Для смеси, содержащей  $x$  %  $\text{Na}_2\text{O}$ , возможно ли определить температуру:

- 1) когда соотношение количества жидкой фазы к количеству твердой фазы будет составлять  $3/2$ ;
- 2) при которой содержание жидкой фазы будет составлять 50 %. Варианты условия представлены в табл. 2.8.

**Таблица 2.8**

Варианты условия для задачи 9

Вариант	$x$ , %	Вариант	$x$ , %
1	5	8	47
2	10	9	43
3	15	10	23
4	20	11	17
5	45	12	13
6	55	13	7
7	60	14	3

## 2.2. Система CaO-SiO<sub>2</sub>

### 2.2.1. Описание диаграммы состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub>

Диаграмма состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub> (рис. 2.2) построена в основном по данным Г.Ранкина и Ф. Райта.

В системе CaO-SiO<sub>2</sub> существуют следующие бинарные соединения: однокальциевый силикат (метасиликат кальция) CaO·SiO<sub>2</sub>; трехкальциевый дисиликат 3CaO·2SiO<sub>2</sub>; двухкальциевый силикат (ортосиликат кальция) 2CaO·SiO<sub>2</sub> и трехкальциевый силикат 3CaO·SiO<sub>2</sub>.

Метасиликат кальция CaO·SiO<sub>2</sub> имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную форму β-CaO·SiO<sub>2</sub> (волластонит), устойчивую до температуры 1125 °С, выше которой она переходит в высокотемпературную форму α-CaO·SiO<sub>2</sub> (псевдоволластонит), плавящуюся конгруэнтно при 1544 °С.

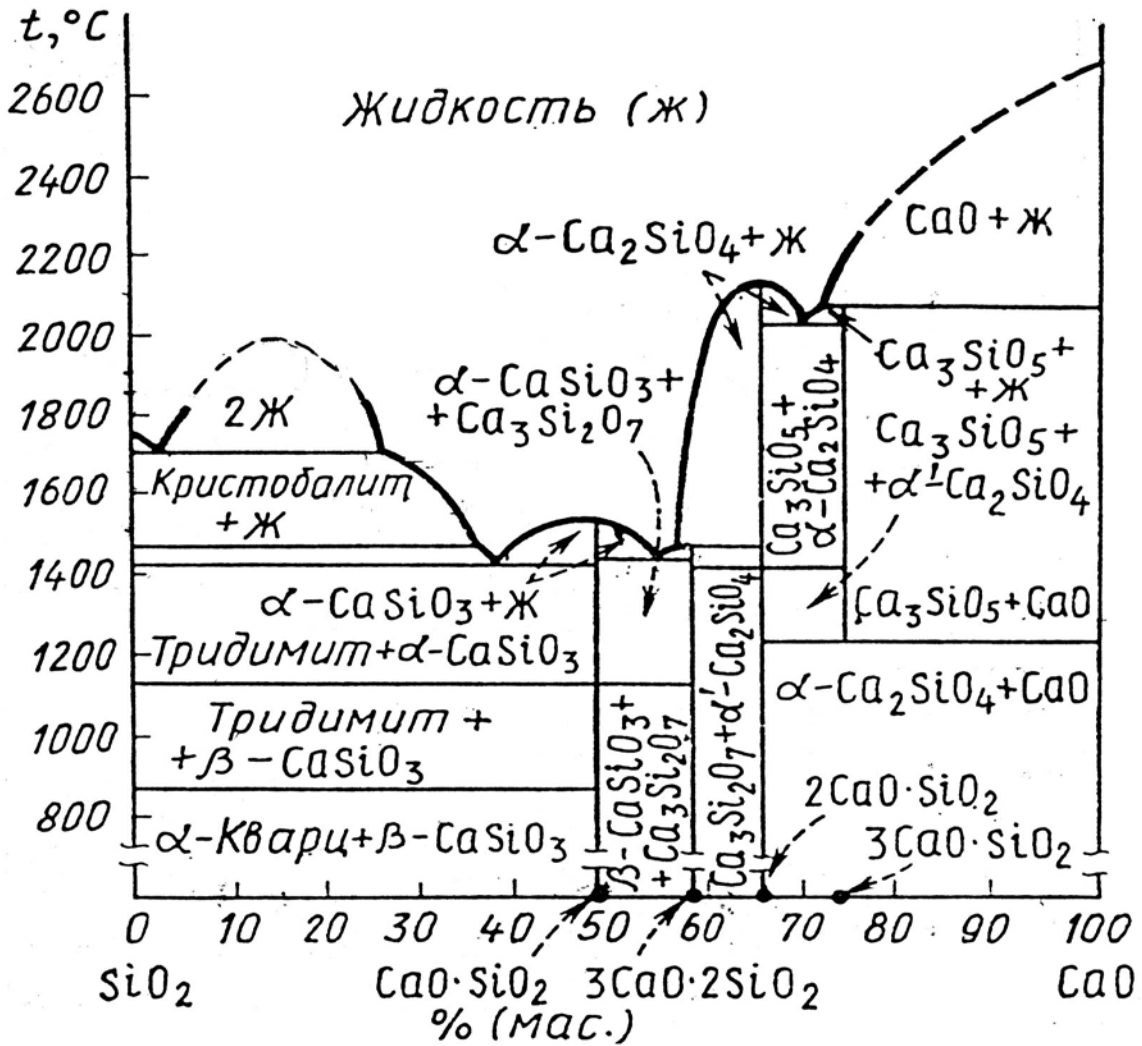


Рис. 2.2. Диаграмма состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub>

Трехкальциевый дисиликат  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  плавится инконгруэнтно при  $1464\text{ }^\circ\text{C}$ , разлагаясь на жидкость состава  $58,2\%$   $\text{CaO}$  и  $41,8\%$   $\text{SiO}_2$  и кристаллы  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Имеются данные о существовании двух полиморфных модификаций  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  – ранкинита и низкотемпературной разновидности – килхоанита (на диаграмме рис. 2.2 не указаны).

Двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  – конгруэнтно плавящееся при  $2130\text{ }^\circ\text{C}$  соединение, обладающее сложным и до конца не изученным полиморфизмом.

Трехкальциевый силикат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  имеет область стабильного существования от  $1250$  до  $2070\text{ }^\circ\text{C}$ . Ниже температуры  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  оно не стабильно и разлагается в твердом состоянии на  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , а при  $2070\text{ }^\circ\text{C}$  плавится инконгруэнтно на жидкость состава:  $73,6\%$   $\text{CaO}$  и  $26,4\%$   $\text{SiO}_2$  и кристаллы  $\text{CaO}$ . Трехкальциевый силикат имеет шесть мало отличающихся друг от друга полиморфных разновидностей.

Значение системы  $\text{CaO-SiO}_2$  определяется тем, что существующие в ней соединения являются важной составной частью многих технических продуктов – цементов, доломитовых и других огнеупоров, некоторых видов керамики, шлаков черной металлургии и др [1].

### 2.2.2. Многовариантные задачи по диаграмме $\text{CaO-SiO}_2$

**Задача 1.** Охарактеризовать ход кристаллизации расплавов, содержащих  $x\%$   $\text{CaO}$ . Варианты условия представлены в табл. 2.9.

**Т а б л и ц а 2.9**

Варианты условия для задачи 1

Вариант	$x, \%$	Вариант	$x, \%$
1	5	8	60
2	10	9	65
3	20	10	70
4	30	11	80
5	40	12	85
6	45	13	90
7	50	14	15

**Задача 2.** Для расплавов, содержащих  $x\%$   $\text{CaO}$ , определить продукты кристаллизации, их количества в процентах при охлаждении до температуры  $y\text{ }^\circ\text{C}$ . Варианты задачи представлены в табл. 2.10.

**Таблица 2.10**

## Варианты условия для задачи 2

Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$	Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$
1	10	1600	8	40	1200
2	10	1400	9	40	900
3	10	1000	10	55	1300
4	20	1600	11	55	1050
5	20	1200	12	55	800
6	20	800	13	70	1300
7	40	1400	14	80	1800

**Задача 3.** Исходный расплав содержит  $x \%$  CaO. Что необходимо сделать, чтобы указанный расплав начал кристаллизоваться при температуре  $y$ . Варианты условия задачи приведены в табл. 2.11.

**Таблица 2.11**

## Варианты условия для задачи 3

Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$	Вариант	$x, \%$	$y, ^\circ\text{C}$
1	30	1500	8	63	1550
2	30	1450	9	63	1500
3	30	1600	10	80	2100
4	45	1420	11	85	2300
5	45	1450	12	85	2200
6	60	1650	13	90	2300
7	60	1600	14	90	2200

**Задача 4.** Указать составы, которые при их нагреве до  $x ^\circ\text{C}$  могут дать  $y \%$  расплава. Варианты для решения задачи указаны в табл. 2.12.

**Таблица 2.12**

## Варианты условия для задачи 4

Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$	Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$
1	1650	20	8	2100	20
2	1650	30	9	2100	30
3	1650	40	10	2100	40
4	1650	50	11	2100	50
5	1650	60	12	2100	60
6	1650	70	13	2100	70
7	1650	80	14	2100	80

**Задача 5.** Определить температуры начала и окончания кристаллизации расплава, содержащего  $x$  % CaO. Варианты указаны в табл. 2.13.

**Таблица 2.13**

Варианты условия для задачи 5

Вариант	$x$ , %	Вариант	$x$ , %
1	83	8	45
2	90	9	40
3	85	10	35
4	80	11	30
5	70	12	95
6	65	13	87
7	53	14	82

**Задача 6.** Определить состав исходной смеси, дающей при  $x$  °С две несмешивающиеся жидкости, находящиеся в соотношении  $y$ . Варианты условия задачи представлены в табл. 2.14.

**Таблица 2.14**

Варианты условия для задачи 6

Вариант	$x$ , °С	$y$	Вариант	$x$ , °С	$y$
1	1750	1:3	8	1850	1:3
2	1750	1:1	9	1850	1:1
3	1750	1:2	10	1850	1:2
4	1750	1:4	11	1850	1:4
5	1750	1:5	12	1850	1:5
6	1750	2:3	13	1850	2:3
7	1750	3:2	14	1850	3:2

**Задача 7.** Исходный расплав содержит: а) 25 % CaO; б) 60 % CaO. Что требуется предпринять, чтобы кристаллизация расплава происходила при 1500 °С?

**Задача 8.** При производстве диносовых огнеупоров, для ускорения полиморфного превращения кварца применяют известь в качестве минерализатора. Какое содержание (в %) жидкой фазы образуется при ее добавлении к SiO<sub>2</sub> в количестве: а) 2 %; б) 1 % .

**Задача 9.** Расплав в количестве  $x$  г содержит  $y$  % CaO. Определить количество твердой фазы (в процентах и граммах), выделившейся при охлаждении расплава до эвтектической температуры. Варианты условия задачи представлены в табл. 2.15.

## Варианты условия для задачи 9

Вариант	x, г	y, %	Вариант	x, г	y, %
1	100	40	8	300	45
2	100	45	9	300	50
3	100	50	10	400	40
4	200	40	11	400	45
5	200	45	12	400	50
6	200	50	13	500	40
7	300	40	14	500	50

**2.3. Система  $Al_2O_3-SiO_2$** *2.3.1. Описание диаграммы состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$* 

Диаграмма состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$  по Н.А.Торопову и Ф.Я. Галахову представлена на рис. 2.3. Согласно этой диаграмме химическое соединение муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  плавится конгруэнтно при  $1910^\circ C$  и образует две эвтектики: одну с  $SiO_2$  при  $1585^\circ C$  и вторую в виде твердого раствора с  $Al_2O_3$  при  $1850^\circ C$ , соответствующую содержанию  $79\%$   $Al_2O_3$  и  $21\%$   $SiO_2$ .

На диаграмме состояния этой системы (рис. 2.3) отсутствует какой-либо максимум на кривой ликвидуса, который бы соответствовал соединению  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $62,9\%$   $Al_2O_3$  и  $37,1\%$   $SiO_2$ ), распространенному в природе в виде минералов группы силлиманита. Это объясняется тем, что при обычном давлении, при котором построена приведенная диаграмма, соединение  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  не имеет области устойчивого равновесного состояния. Но при высоких давлениях такие области на диаграмме появляются.

Другая особенность диаграммы состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$  состоит в весьма пологом характере кривой ликвидуса в области кристаллизации муллита, что оказывает большое влияние на применение некоторых технических продуктов. Пологий ход кривой ликвидуса обуславливает очень быстрое нарастание содержания жидкой фазы при нагревании смесей, содержащих от  $5,5\%$  до  $\approx 72\%$   $Al_2O_3$ .

Система  $Al_2O_3-SiO_2$  имеет особенно большое значение для технологии производства различных алюмосиликатных огнеупоров и изделий тонкой керамики [1].

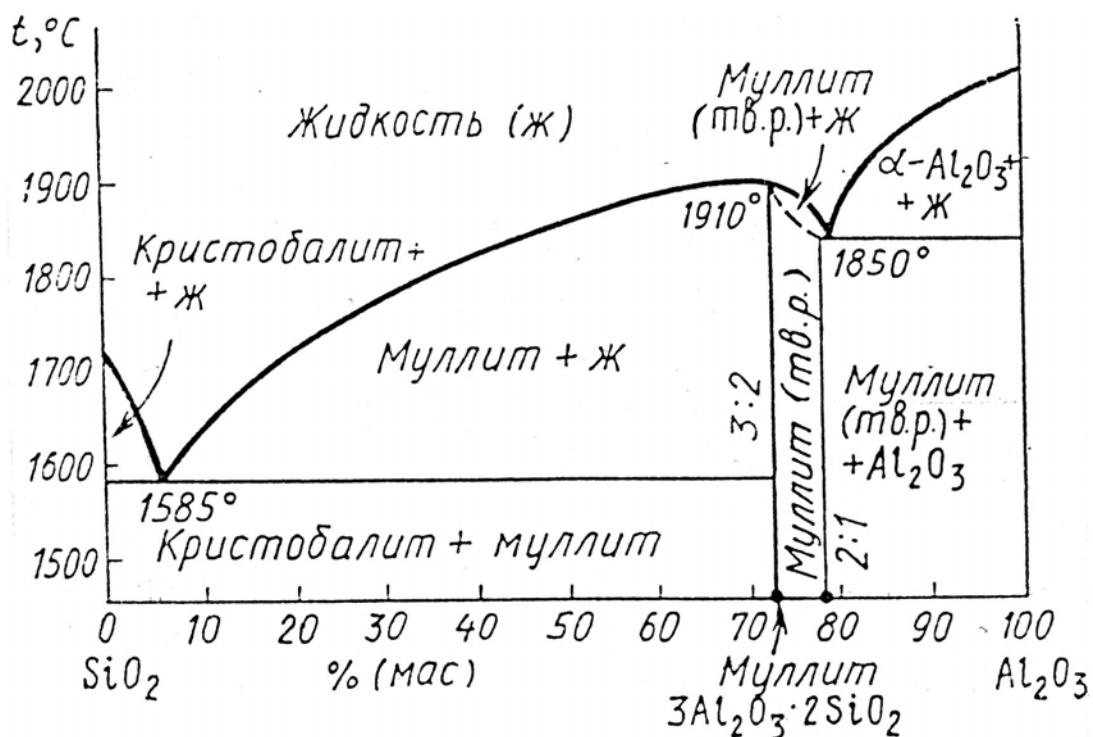


Рис. 2.3. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

### 2.3.2. Многовариантные задачи по диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

**Задача 1.** Описать ход кристаллизации расплава, содержащего  $x$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Варианты условия задачи представлены в табл. 2.16.

**Задача 2.** Что образуется и в каких количествах (в %) при охлаждении до температуры  $x$  расплава, содержащего  $y$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Варианты задачи представлены в табл. 2.17.

**Задача 3.** Определить концентрации исходных компонентов расплавов, из которых при 1870 °С будет выпадать первичной фазой муллит.

Т а б л и ц а 2.16

Варианты условия для задачи 1

Вариант	$x, \%$	Вариант	$x, \%$
1	10	8	74
2	20	9	77
3	30	10	80
4	40	11	85
5	50	12	90
6	60	13	15
7	70	14	25



Таблица 2.17

## Варианты условия для задачи 2

Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$	Вариант	$x, ^\circ\text{C}$	$y, \%$
1	1700	50	8	1650	60
2	1700	30	9	1650	70
3	1700	40	10	1600	30
4	1700	60	11	1600	50
5	1700	90	12	1600	70
6	1650	30	13	1900	85
7	1650	50	14	1900	90

**Задача 4.** Какое количество (в %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  надо добавить к  $\text{SiO}_2$ , чтобы температура плавления последнего понизилась на: а)  $50 ^\circ\text{C}$ ; б)  $100 ^\circ\text{C}$ ?

**Задача 5.** Какое количество (в %) образуется жидкой фазы при добавлении к  $\text{SiO}_2$ : а) 1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б) 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; в) 3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; г) 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при эвтектической температуре между  $\text{SiO}_2$  и муллитом?

**Задача 6.** Какое количество (в %) необходимо добавить  $\text{SiO}_2$  к чистому муллиту, чтобы смесь полностью расплавилась при  $1650 ^\circ\text{C}$ ?

**Задача 7.** Расплав содержит  $x$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . До какой температуры необходимо охладить расплав, чтобы образовалось  $y$  % твердой фазы, и какой концентрации будет соответствовать расплав при этой температуре? Варианты условия задачи представлены в табл. 2.18.

Таблица 2.18

## Варианты условия для задачи 7

Вариант	$x, \%$	$y, \%$	Вариант	$x, \%$	$y, \%$
1	30	60	8	30	40
2	35	60	9	35	40
3	40	60	10	40	40
4	45	60	11	45	40
5	50	60	12	50	40
6	55	60	13	55	40
7	60	60	14	60	40

**Задача 8.** Определить температуры начала и окончания плавления состава, содержащего  $x$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Варианты задачи представлены в табл. 2.19.

Таблица 2.19

## Варианты условия для задачи 8

Вариант	x, %	Вариант	x, %
1	95	8	60
2	90	9	55
3	85	10	50
4	80	11	45
5	75	12	40
6	70	13	35
7	65	14	30

**Задача 9.** Какое количество  $\text{SiO}_2$  необходимо добавить к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чтобы полученная смесь полностью расплавлялась при  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ?

**Задача 10.** Определить составы исходных смесей, которые при нагреве до  $x\text{ }^\circ\text{C}$  могут дать  $y\%$  расплава. Найти концентрации исходных компонентов полученных расплавов. Варианты условия задачи представлены в табл. 2.20.

Таблица 2.20

## Варианты условия для задачи 10

Вариант	x, $^\circ\text{C}$	y, %	Вариант	x, $^\circ\text{C}$	y, %
1	1650	30	8	1700	40
2	1650	40	9	1750	30
3	1650	50	10	1750	40
4	1650	60	11	1750	60
5	1700	70	12	1750	80
6	1700	80	13	1850	50
7	1700	50	14	1850	70

**Задача 11.** Кварциты для производства динаса по техническим условиям должны содержать не более  $1,5\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Объяснить с точки зрения фазового состава, почему установлено такое ограничение по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в динасовом сырье?

**Задача 12.** Изменится ли фазовый состав огнеупоров при  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , если количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в них будет варьироваться от  $30$  до  $70\%$ ?

### 3. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

#### 3.1. Структура диаграмм состояния трехкомпонентных систем и правила работы с ними

Элементы строения диаграмм состояния трехкомпонентных систем включают в себя: треугольник концентраций, изотермы, точки составов химических соединений, пограничные кривые, поля первичной кристаллизации, тройные точки, соединительные прямые, элементарные треугольники, бинадальные кривые, кривые полиморфных превращений. Данные элементы строения диаграмм будут рассмотрены далее на примерах диаграмм состояния трехкомпонентных систем [1].

##### 3.1.1. Трехкомпонентная диаграмма состояния с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов

На рис. 3.1. представлена трехкомпонентная диаграмма состояния с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов.

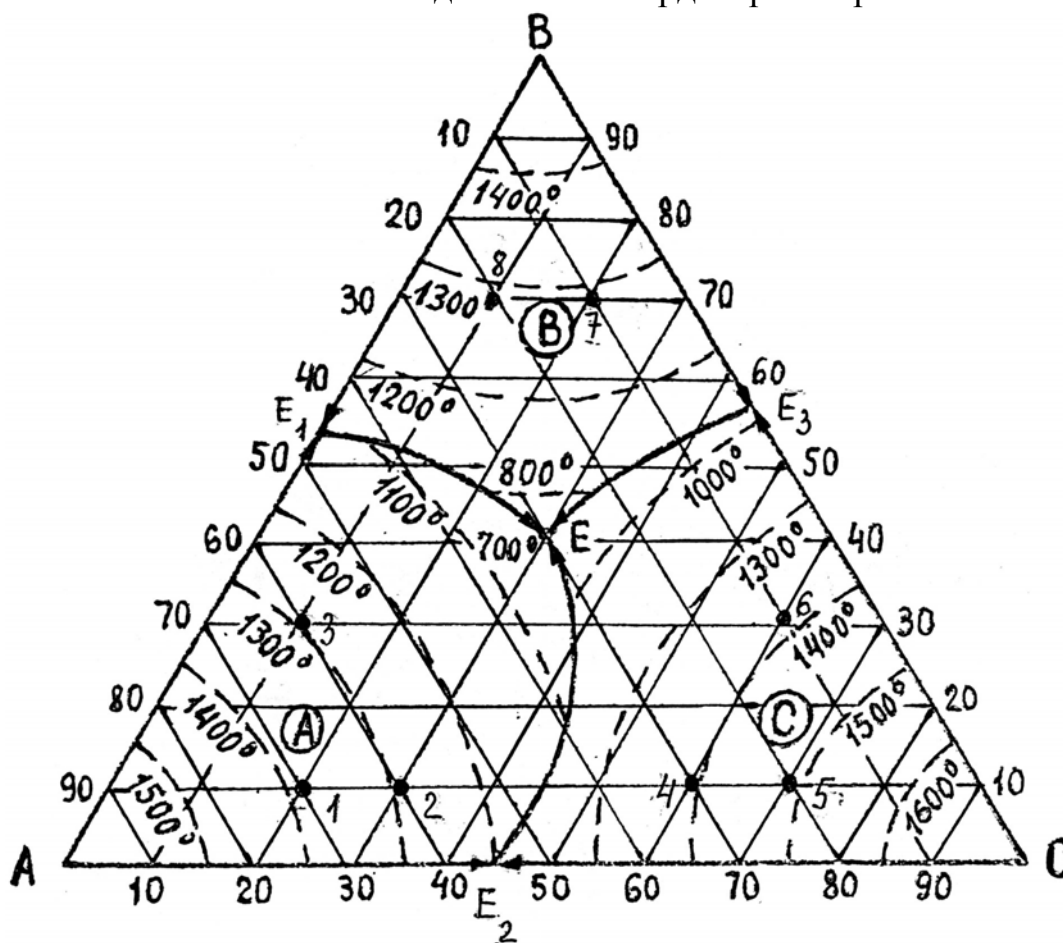


Рис. 3.1. Трехкомпонентная диаграмма состояния A-B-C с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов

Диаграмма имеет три поля кристаллизации (поверхности ликвидуса). В поле  $AE_1EE_2A$  первичной фазой, выделяющейся при кристаллизации расплава и находящейся с ним в равновесии, является компонент  $A$ ; в поле  $BE_3EE_1B$  – компонент  $B$  и в поле  $CE_2EE_3C$  – компонент  $C$ . На всех диаграммах указывается, какому соединению принадлежит данное поле кристаллизации, в данном случае –  $A$ ,  $B$  и  $C$  (обведенные в кружок). В полях кристаллизации в равновесии находятся две фазы – жидкая и твердая, поэтому согласно правилу фаз система в этих областях при наличии трех компонентов и постоянном давлении является дивариантной. На пограничных линиях в равновесии с жидкостью находятся уже две твердые фазы (например на линии  $E_1E$  компоненты  $A$  и  $B$ , на линии  $E_3E$  – компоненты  $B$  и  $C$  и на линии  $E_2E$  – компоненты  $A$  и  $C$ ). Следовательно, все точки пограничных линий выражают моновариантное состояние системы. В эвтектической точке  $E$ , где сходятся пограничные линии, система инвариантна, поскольку здесь в равновесии с жидкостью находятся три твердые фазы – компоненты  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Поскольку в трехкомпонентных системах существуют несколько типов тройных точек, следует указать, что эвтектической точкой будет являться точка, в которой сходятся три пограничные кривые, причем на всех этих кривых температуры падают в направлении к этой точке (в данном случае точке  $E$ ).

Также как в двухкомпонентных системах, в эвтектической точке  $E$  рассматриваемой трехкомпонентной системы оканчивают кристаллизоваться или начинают плавиться любые составы, содержащие все три компонента. Те же составы, которые содержат только два компонента, т.е. составы, принадлежащие к частным двойным системам, точки которых лежат на сторонах треугольника, оканчивают кристаллизоваться или начинают плавиться в точках  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , являющихся в данном случае эвтектическими точками соответствующих двойных систем  $A$ - $B$ ,  $A$ - $C$  и  $B$ - $C$ .

### *3.1.2. Многовариантные задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов*

**Задача 1.** Для расплавов, изображенных на рис. 3.1, соответственно точкам 1 – 8, определить:

- 1) концентрацию расплавов;
- 2) количество жидкой и твердой фаз при кристаллизации выше указанных расплавов до температуры  $x$  °С. Варианты представлены в табл. 3.1;
- 3) концентрации жидких фаз, полученных при указанных в п.2 температурах.

**Задача 2.** Для смесей, соответствующих точкам 1 – 8, изображенных на рис. 3.1, определить:

1) какие фазы и в каком количественном соотношении будут находиться в равновесии при нагревании смесей до температуры  $x$  °С. Варианты условия представлены в табл. 3.2;

2) при какой температуре начнется и закончится плавление смесей, указанных в п.1.

**Таблица 3.1**

Варианты условия для задачи 1

Вариант	Номер точки	$x$ , °С	Вариант	Номер точки	$x$ , °С
1	1	1350	9	5	1300
2	1	1200	10	5	1450
3	2	1250	11	6	1300
4	2	1200	12	6	1200
5	3	1200	13	7	1300
6	3	1150	14	7	1250
7	4	1350	15	8	1200
8	4	1300	16	8	1250

**Таблица 3.2**

Варианты условия для задачи 2

Вариант	Номер точки	$x$ , °С	Вариант	Номер Точки	$x$ , °С
1	1	1300	9	5	1350
2	1	1200	10	5	1400
3	2	1150	11	6	1100
4	2	1200	12	6	1200
5	3	1100	13	7	1200
6	3	1200	14	7	1250
7	4	1300	15	8	1200
8	4	1350	16	8	1250

**Задача 3.** Определить, при какой температуре в исходной смеси твердых компонентов, содержащей 10 %  $A$ , 10 %  $B$  и 80 %  $C$ , при нагревании образуется 50 % жидкой фазы и каков при этом будет состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью?

**Задача 4.** Дана твердая смесь, содержащая 20 % *A*, 70 % *B* и 10 % *C*. Какие фазы и в каких количественных соотношениях будут находиться в равновесии при нагреве смеси до температуры 1100 °С? При какой температуре начнется и закончится плавление этой смеси?

**Задача 5.** Дан состав исходного расплава: 25 % *A*, 60 % *B* и 15 % *C*. Определить температуру и концентрацию жидкой фазы, равновесной с кристаллами компонента *B* в тот момент, когда отношение количеств твердой фазы и жидкой будет равна 1:7.

**Задача 6.** Какой исходный состав смеси твердых компонентов надо взять и до какой температуры ее нагреть, чтобы получить систему, состоящую из кристаллов компонента *C* и жидкой фазы, содержащей 20 % *A*, 30 % *B* и 50 % *C*, при их соотношении, равном 1:4?

### *3.1.3. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, плавящимся без разложения*

Общий вид диаграммы представлен на рис. 3.2. В системе *A-B-C* между компонентами *A* и *C* образуется двойное соединение *AB*, плавящееся без разложения (конгруэнтно). Признаком соединения (как двойного, так и тройного), плавящегося в трехкомпонентной системе конгруэнтно, является то, что точка его состава лежит в поле первичной кристаллизации этого же соединения (в противном случае соединение плавится с разложением – инконгруэнтно).

При конгруэнтном плавлении образуется жидкая фаза той же концентрации, что и состав данного соединения. При инконгруэнтном плавлении соединение разлагается на жидкость и твердую фазу, составы которых отличны от состава исходного соединения. В рассматриваемой диаграмме точка состава химического соединения (точка *AC*) лежит в поле его кристаллизации (поле  $E_4E_1E_2E_3E_4$ ), т.е. соединение *AC* плавится без разложения. Поскольку соединения *B* и *AC* имеют смежные поля кристаллизации (*B* и *AC* в кружках), точки их состава связываются соединительной линией *B-AC*. Эта линия разбивает треугольник *A-B-C* на два элементарных треугольника *A-B-AC* и *AC-C-B*, каждый из которых имеет свою тройную эвтектику (соответственно  $E_1$  и  $E_2$ ).

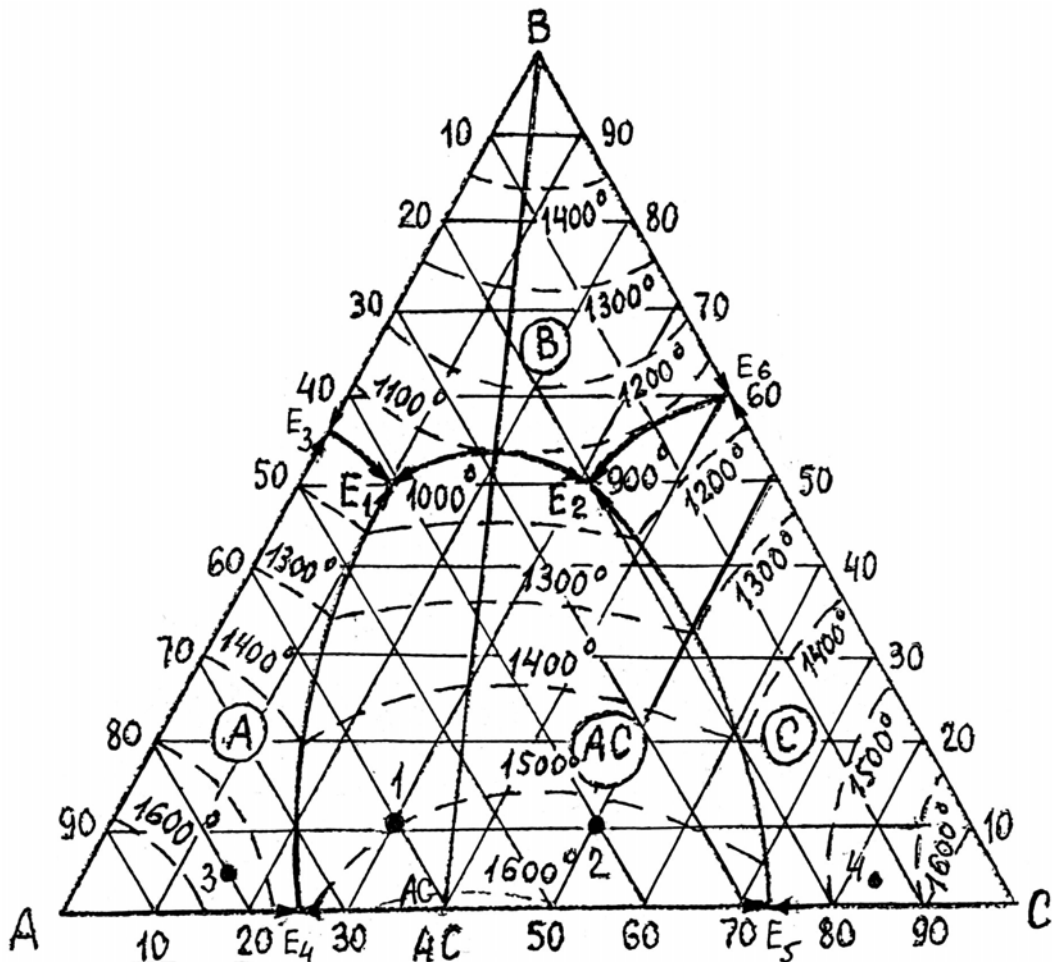


Рис. 3.2. Трехкомпонентная диаграмма состояния  $A-B-C$  с двойным химическим соединением  $AC$ , плавящимся без разложения

### 3.1.4. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, плавящимся без разложения

**Задача 1.** Исходный расплав содержит 7,5 %  $A$ , 80 %  $B$  и 12,5 %  $C$ . Определить:

- 1) какой компонент будет выпадать из расплава первым;
- 2) при какой температуре начнется и закончится кристаллизация расплава;
- 3) какое количество первоначально выделяющегося компонента выпадает до момента начала кристаллизации эвтектического состава;
- 4) из какого количества и каких по составу равновесных фаз будет состоять система после завершения кристаллизации?

**Задача 2.** Исходный расплав содержит 30 %  $A$ , 50 %  $B$  и 20 %  $C$ . Определить:

- 1) температуру начала и окончания кристаллизации;
- 2) количество жидкой фазы, оставшейся к моменту плавления в системе двух твердых фаз;

3) количество и соотношение фаз после окончательного затвердевания расплава.

**Задача 3.** Исходный расплав содержит 20 % *A*, 60 % *B* и 20 % *C*. Определить:

- 1) процентный состав твердой фазы, выделившейся до момента начала кристаллизации эвтектического состава;
- 2) количество жидкой фазы, оставшейся в системе к этому моменту.

**Задача 4.** Дан расплав, соответствующий точке 1 на рис. 3.2. Определить концентрацию исходного расплава и количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до: а) 1450 °С; б) 1400 °С; в) 1300 °С.

**Задача 5.** Дан состав, соответствующий точке 1 на рис. 3.2. Определить:

- 1) при какой температуре начнется и закончится плавление состава;
- 2) какое количество твердой и жидкой фазы образуется при нагреве состава до 1200 °С и 1400 °С.

**Задача 6.** Дан состав, соответствующий точке 2 на рис. 3.2. Определить:

- 1) при какой температуре начнется и закончится плавление состава;
- 2) какое количество твердой и жидкой фазы образуется при нагреве состава до 1300 °С и 1450 °С.

**Задача 7.** Дан состав, соответствующий точке 2 на рис. 3.2. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до: а) 1300 °С; б) 1450 °С; в) 1350 °С.

**Задача 8.** Дан расплав, соответствующий точке 3 на рис. 3.2. Определить:

- 1) концентрацию исходного расплава;
- 2) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до 1400 °С и 1200 °С.

**Задача 9.** Дан состав, соответствующий точке 3 на рис. 3.2. Определить:

- 1) при какой температуре начнется и закончится плавление состава;
- 2) какое количество твердой и жидкой фазы образуется при нагреве состава до 1100 °С и 1350 °С.



**Задача 10.** Дан расплав, соответствующий точке 4 на рис. 3.2. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) количество твердой и жидкой фазы, образующихся при кристаллизации расплава до 1500 °С и 1200 °С.

**Задача 11.** Дан состав, соответствующий точке 4 на рис.3.2. Определить:

- 1) при какой температуре начнется и закончится плавление состава;
- 2) какое количество твердой и жидкой фаз образуется при нагреве состава до 1250 °С и 1480 °С.

### 3.1.5. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

Общий вид диаграммы представлен на рис. 3.3. Компоненты *A* и *C* в рассматриваемой системе образуют двойное химическое соединение *AC*, плавящееся с разложением (инконгруэнтно), поскольку точка состава этого соединения *AC* лежит вне поля его кристаллизации (*AC* в кружке), а последнее примыкает к стороне треугольника, на которой лежит состав данного соединения.

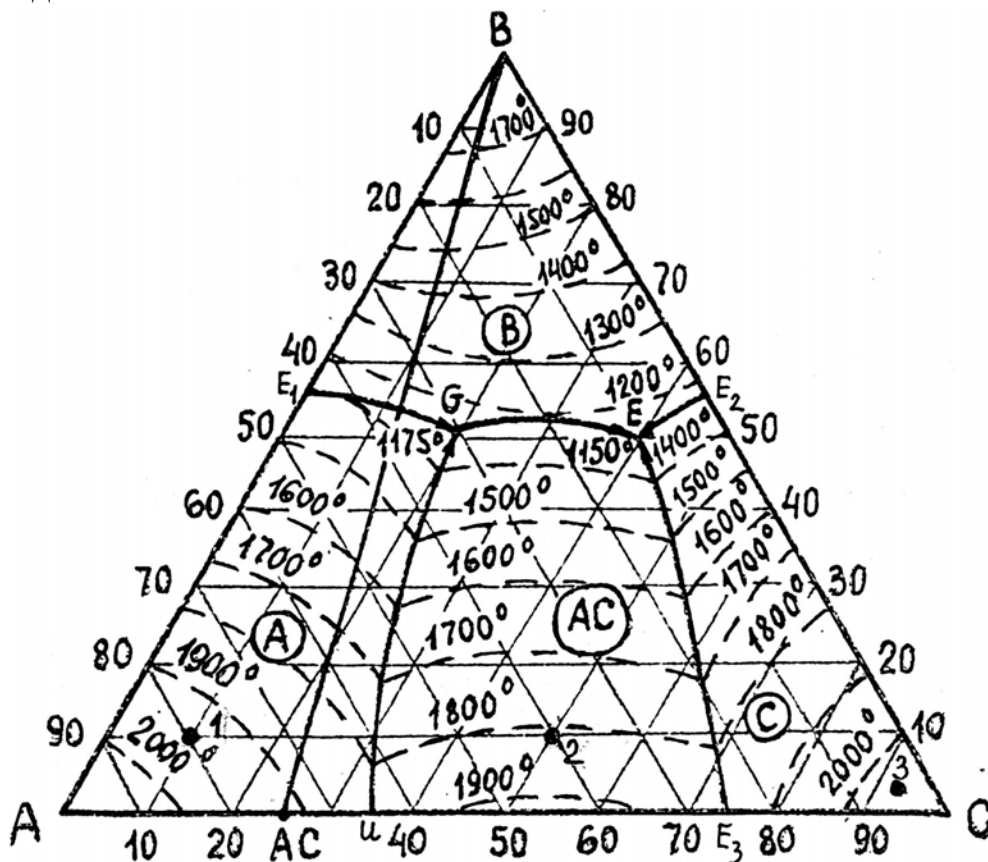


Рис. 3.3. Трехкомпонентная диаграмма состояния с двойным химическим соединением *AC*, плавящимся с разложением

Для определения состава фаз, на который при плавлении разлагается инконгруэнтно плавящееся соединение, рекомендуется найти конечную точку кристаллизации расплава, состав которого соответствует этому соединению. Инконгруэнтно плавящееся соединение будет при плавлении разлагаться на жидкость, по составу соответствующей этой конечной точке, и твердую фазу, находящуюся в этой точке в равновесии с жидкостью.

Изотерма, на которой лежит конечная точка кристаллизации, определит температуру плавления данного соединения.

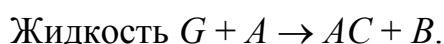
В данном случае (см. рис. 3.3) соединение  $AC$  при плавлении разлагается на кристаллы  $A$  и жидкость состава  $U$ , так как кристаллизация расплава состава  $AC$  заканчивается именно в точке  $U$ , где пересекается продолжение соединительной прямой  $A-AC$  с пограничной линией  $UG$ , разделяющей поля кристаллизации  $A$  и  $AC$ .

В рассматриваемой диаграмме состояния появляются некоторые новые по своему характеру элементы строения, отсутствующие на предыдущих диаграммах, а именно инконгруэнтная пограничная кривая и тройная точка двойного подъема.

В отличие от конгруэнтных пограничных кривых, вдоль которых при охлаждении расплава происходит совместная кристаллизация двух фаз, инконгруэнтные пограничные кривые являются кривыми химической реакции. Следует подчеркнуть, что одна и та же пограничная кривая может быть на одних участках конгруэнтной, а на других – инконгруэнтной.

При понижении температуры вдоль инконгруэнтных кривых происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы с одной из двух кристаллических фаз, поля кристаллизации которых разделяет эта кривая, а именно с ранее выпавшей кристаллической фазой, в результате чего образуется вторая кристаллическая фаза.

Тройная точка  $G$  на диаграмме (рис. 3.3) носит название точки двойного подъема. Это инвариантная точка, признаком которой является следующее: по двум кривым  $E_1G$  и  $UG$  температура падает к этой точке, а по одной  $GE$  – от точки  $E$  к точке  $G$  является точкой следующей химической реакции:



В отличие от эвтектической точки точка двойного подъема лежит вне элементарного треугольника фаз, поля кристаллизации которых сходятся в ней.

Все расплавы, составы которых лежат в элементарном треугольнике  $A-B-AC$ , закончат кристаллизоваться в точке двойного подъема  $G$ , при этом конечными фазами будут кристаллы  $A$ ,  $B$  и  $AC$ . Все расплавы, составы которых лежат в элементарном треугольнике  $AC-B-C$ , закончат кристаллизоваться в точке эвтектики  $E$  с выделением кристаллов  $B$ ,  $C$  и  $AC$ .

*3.1.6. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, плавящимся с разложением*

**Задача 1.** Исходный расплав содержит 50 %  $A$ , 30 %  $B$  и 20 %  $C$ . Определить:

- 1) температуры начала и конца кристаллизации;
- 2) фазовый состав и содержание каждой фазы при температуре 1400 °С;
- 3) концентрацию жидкой фазы при этой температуре.

**Задача 2.** Исходный расплав содержит 67 %  $AC$ , 30 %  $B$  и 3 %  $C$ . Определить:

- 1) при какой температуре начнется и закончится плавление этой смеси;
- 2) какое количество жидкой фазы образуется при температуре 1200 °С;

**Задача 3.** Какой расплав надо взять, чтобы при 1600 °С система содержала 40 % жидкой фазы и одинаковое количество кристаллов  $AC$  и  $C$ ? При какой температуре начнется и закончится кристаллизация этого расплава?

**Задача 4.** Дана твердая смесь, содержащая 20 %  $AC$ , 55 %  $B$  и 25 %  $A$ . Определить температуру начала плавления и количественный состав кристаллической фазы непосредственно перед окончательным плавлением смеси.

**Задача 5.** Дан расплав, соответствующий точке 1 на рис.3.3. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до 1850 °С и 1500 °С.

**Задача 6.** Дан состав, соответствующий точке 1 на рис. 3.3. Определить:

- 1) его содержание;
- 2) температуру начала и окончания плавления;

3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1550 °С и 1750 °С.

**Задача 7.** Дан расплав, соответствующий точке 2 на рис.3.3. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до 1750 °С и 1500 °С.

**Задача 8.** Дан состав, соответствующий точке 2 на рис. 3.3. Определить:

- 1) его содержание;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1550 °С и 1780 °С.

**Задача 9.** Дан расплав, соответствующий точке 3 на рис.3.3. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до 1850 °С и 1400 °С.

**Задача 10.** Дан состав, соответствующий точке 3 на рис.3.3. Определить:

- 1) его содержание;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1550 °С и 1900 °С.

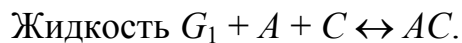
### *3.1.7. Трехкомпонентная система с двойным химическим соединением, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии*

Общий вид диаграммы представлен на рис. 3.4. Компоненты *A* и *C* образуют бинарное соединение *AC*, которое в двойной системе *A-C* при нагревании разлагается в твердом состоянии, но в тройной системе *A-B-C* имеет поле первичной кристаллизации ( $G_1GEG_1$ ) в связи с понижением температур ликвидуса в тройной системе по сравнению с двойной.

Двойное соединение трехкомпонентной системы разлагается при нагревании в твердом состоянии, если точка состава этого соединения лежит

вне поля его кристаллизации, а последнее расположено внутри треугольника концентраций, не примыкая к стороне треугольника, на которой лежит состав данного двойного соединения.

Для диаграммы, представленной на рис. 3.4, появляется еще одна характерная точка, а именно – инвариантная тройная точка  $G_1$ , называемая точкой двойного опускания. Характерным для этой точки является то обстоятельство, что по одной пограничной кривой ( $E_3G_1$ ) температура падает к точке  $G_1$ , а под двум другим ( $G_1G$  и  $G_1E$ ) – от точки  $G_1$ . Точка двойного опускания, как и точка двойного подъема, является точкой следующей химической реакции:



В этой точке при отнятии от системы тепла при постоянной температуре жидкость состава  $G_1$  взаимодействует с ранее выпавшими кристаллами  $A$  и  $C$  с образованием двойного соединения  $AC$ , то есть реакция идет слева направо; при нагревании, наоборот, соединение  $AC$  разлагается на жидкость  $G_1$  и твердые фазы  $A$  и  $C$ , то есть реакция идет справа налево.

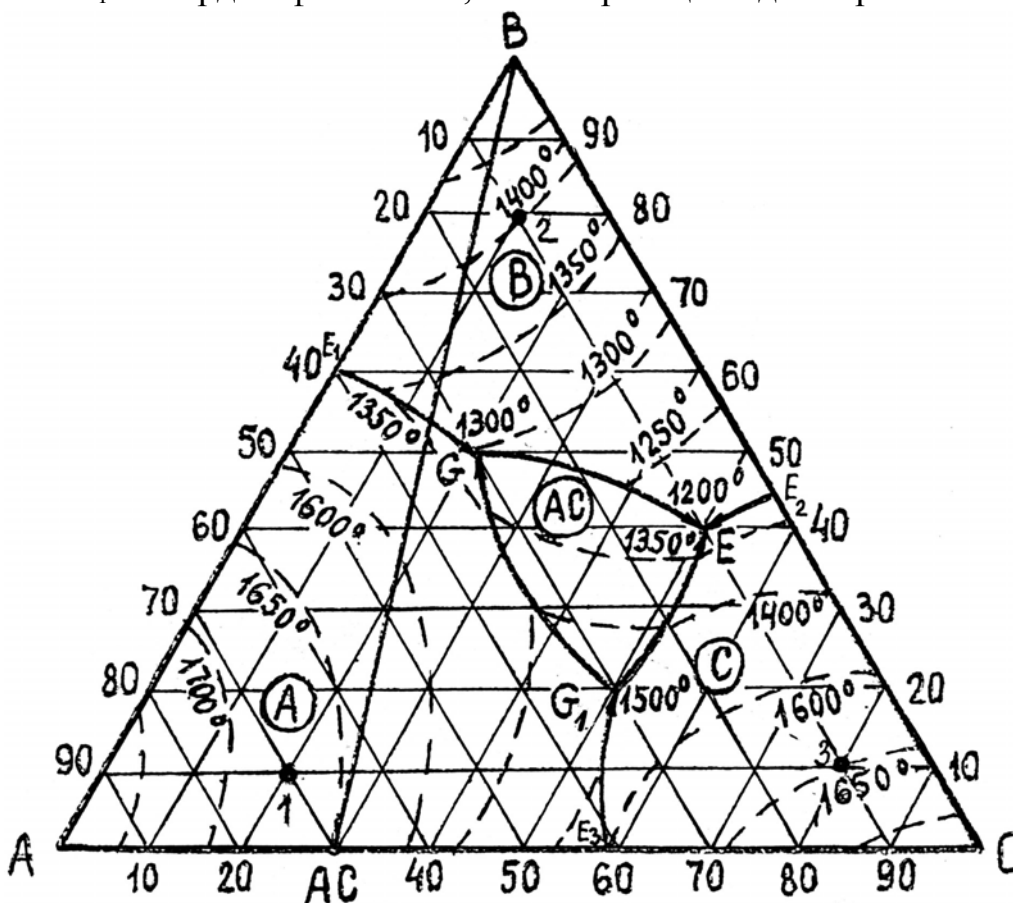


Рис. 3.4. Трехкомпонентная диаграмма состояния с двойным химическим соединением  $AC$ , разлагающимся при нагревании в твердом состоянии

Кристаллизация расплава закончится в точке двойного опускания  $G_1$ , если в ней сходятся поля кристаллизации тех соединений, которые являются конечными фазами кристаллизации. В противном случае кристаллизация продолжится дальше.

*3.1.8. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с двойным химическим соединением, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии*

**Задача 1.** Исходный расплав содержит 40 %  $A$ , 50 %  $B$  и 10 %  $C$ . Определить:

- 1) температуры начала и конца кристаллизации;
- 2) количество жидкой фазы в системе при 1325 °С;
- 3) состав и количественные соотношения твердых фаз, выпадающих из расплава при 1325 °С и выпавших до этой температуры с момента начала кристаллизации.

**Задача 2.** Дан расплав, содержащий 55 %  $A$ , 10 %  $B$  и 35 %  $C$ . Определить:

- 1) температуру начала и конца кристаллизации;
- 2) количество жидкой фазы в системе при 1350 °С;
- 3) количественное соотношение твердых фаз после окончательного затвердевания расплава.

**Задача 3.** Дан расплав, соответствующий точке 1 на рис.3.4. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1650 °С, 1600 °С и 1350 °С..

**Задача 4.** Дан состав, соответствующий точке 1 на рис. 3.4. Определить:

- 1) содержание состава;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1350 °С и 1600 °С.

**Задача 5.** Дан расплав, соответствующий точке 2 на рис.3.4. Определить:

- 1) концентрацию расплава;

- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1300 °С и 1250 °С.

**Задача 6.** Дан состав, соответствующий точке 2 на рис. 3.4. Определить:

- 1) содержание состава;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1300 °С и 1350 °С.

**Задача 7.** Дан расплав, соответствующий точке 3 на рис.3.4. Определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации расплава до 1600 °С и 1500 °С.

**Задача 8.** Дан состав, соответствующий точке 3 на рис.3.4. Определить:

- 1) содержание состава;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при нагреве состава до 1550 °С и 1620 °С.

*3.1.9. Трехкомпонентная система с тройным химическим соединением, плавящимся без разложения, и полиморфными превращениями компонентов*

Общий вид диаграммы представлен на рис. 3.5. В данной системе тройное химическое соединение  $ABC$  плавится без разложения, так как точка его состава лежит в поле первичной кристаллизации ( $E_1E_2E_3E_1$ ) этого же соединения  $ABC$  (обведено кружком). Соединительные линии на диаграмме разбивают треугольник концентраций на три элементарных треугольника  $A-B-ABC$  с эвтектикой  $E_1$ ,  $A-C-ABC$  с эвтектикой  $E_3$  и  $B-C-ABC$  с эвтектикой  $E_2$ . Все расплавы, лежащие в элементарном треугольнике  $A-B-ABC$  заканчивают кристаллизоваться в эвтектике  $E_1$  с выделением кристаллов  $A$ ,  $B$  и  $ABC$ ; составы, лежащие в треугольнике  $A-C-ABC$  – в эвтектике  $E_3$  с выделением  $A$ ,  $C$  и  $ABC$  и составы, лежащие в треугольнике  $B-C-ABC$  – в эвтектике  $E_2$  с выделением  $B$ ,  $C$  и  $ABC$ . Составы, лежащие на соединительных

линиях, заканчивают кристаллизоваться в точке ( $n_1$ ,  $n_2$  или  $n_3$ ) пересечения этой линии с пограничной кривой с выделением двух твердых фаз, точки составов которых соединяет эта линия.

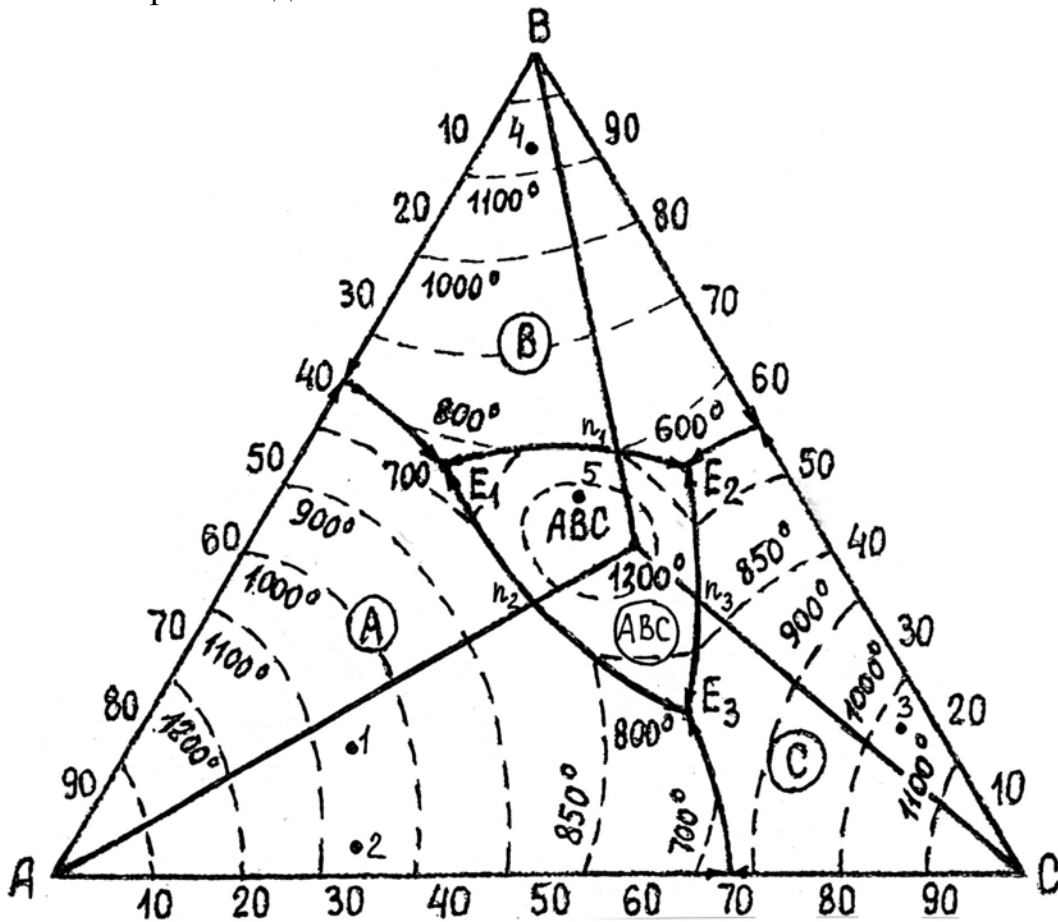


Рис. 3.5. Трехкомпонентная диаграмма состояния с тройным химическим соединением  $ABC$ , плавящимся без разложения

*3.1.10. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся без разложения, и полиморфными превращениями компонентов*

**Задача 1.** Дан исходный расплав, содержащий 80 %  $A$ , 10 %  $B$  и 10 %  $C$ . Определить:

- 1) температуры начала и конца кристаллизации этого расплава;
- 2) количество и состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой фазой при температуре 900 °C;
- 3) количественный фазовый состав системы после окончания кристаллизации.

**Задача 2.** Дан исходный расплав, содержащий 80 %  $A$ , 10 %  $B$  и 10 %  $C$ . Определить:



- 1) температуры начала и конца плавления;
- 2) количество жидкой и твердой фаз при нагревании состава до 900, 1000 и 1100 °С.

**Задача 3.** Для расплава, изображенного точкой 1 на рис.3.5, определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) начало кристаллизации и конечную температуру кристаллизации;
- 3) конечные продукты кристаллизации;
- 4) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1000 °С и 900 °С.

**Задача 4.** Для состава, изображенного точкой 1 на рис. 3.5, определить:

- 1) содержание состава;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) что образуется и в каком количестве при нагреве состава до 800 °С и 950 °С.

**Задача 5.** Для расплава, изображенного точкой 2 на рис.3.5, определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) конечные продукты кристаллизации;
- 4) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1000 °С и 850 °С.

**Задача 6.** Для состава, изображенного точкой 2 на рис. 3.5, определить:

- 1) содержание состава;
- 2) температуры начала и окончания плавления;
- 3) что образуется и в каком количестве при нагреве состава до 700 °С и 900 °С.

**Задача 7.** Для расплава, изображенного точкой 3 на рис.3.5, определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) конечные продукты кристаллизации;

4) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 900 °С и 850 °С.

**Задача 8.** Для состава, изображенного точкой 3 на рис.3.5, определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления;
- 2) что образуется и в каком количестве при нагреве состава до 870 °С и 950 °С.

**Задача 9.** Для расплава, изображенного точкой 4 на рис.3.5, определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) количество твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1000 °С и 900 °С.

**Задача 10.** Для состава, изображенного точкой 4 на рис. 3.5, определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления;
- 2) что образуется и в каком количестве при нагреве состава до 800 °С и 950 °С.

**Задача 11.** Для расплава, изображенного точкой 4 на рис. 3.5, определить:

- 1) концентрацию расплава;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;
- 3) конечные продукты кристаллизации;
- 4) содержание твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении расплава до 1200 °С и 800 °С.

### *3.1.11. Трехкомпонентная система с тройным химическим соединением, плавящимся с разложением*

Общий вид диаграммы представлен на рис. 3.6. Признаком тройного соединения, плавящегося с разложением (инконгруэнтно), является нахождение точки  $ABC$  состава этого соединения вне его поля ( $E_1E_2GE_1$ ) первичной кристаллизации. На этой диаграмме нет каких-либо новых элементов строения по сравнению с диаграммами, представленными на рис. 3.1 – 3.5. В этой системе имеются две эвтектические точки ( $E_1$  и  $E_2$ ) и точка двойного подъема  $G$ , пограничная линия  $EG$  является инконгруэнтной.

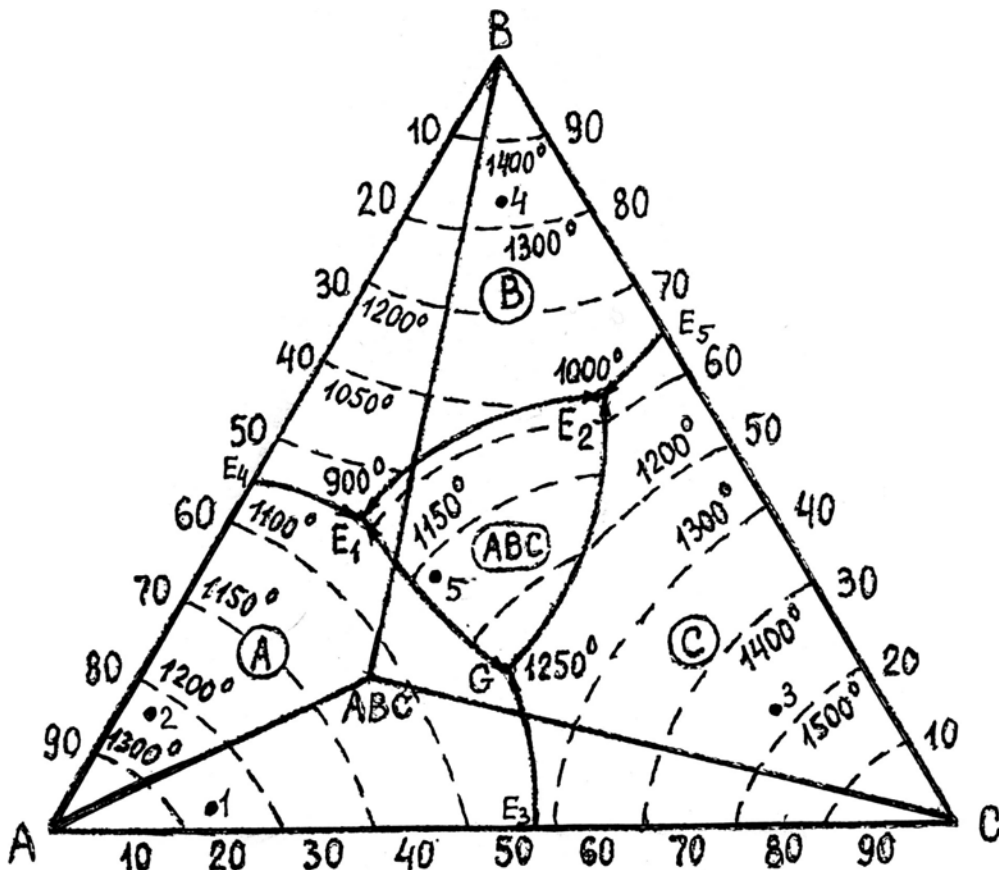


Рис. 3.6. Трехкомпонентная диаграмма состояния с тройным химическим соединением  $ABC$ , плавящимся с разложением

3.1.12. Задачи по трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся с разложением

**Задача 1.** Исходный расплав содержит 20 %  $A$ , 10 %  $B$  и 70 %  $C$ .

Определить:

- 1) процентное содержание и состав всех фаз, находящихся в равновесии в смеси данного состава при температуре 1250 °С и 1200 °С;
- 2) температуру окончательного затвердевания расплава.

**Задача 2.** Исходный расплав содержит 30 %  $A$ , 40 %  $B$  и 30 %  $C$ .

Определить:

- 1) процентное содержание фаз в системе при температуре 1100 °С;
- 2) температуры начала и конца кристаллизации расплава;
- 3) состав жидкой фазы в конечный момент кристаллизации.

**Задача 3.** Для расплавов, изображенных точками 1, 2, 3, 4, 5 на рис. 3.6, определить:

- 1) концентрацию расплавов;
- 2) температуры начала и окончания кристаллизации;

- 3) продукты окончания кристаллизации;
- 4) содержание твердой и жидкой фаз, образующихся при кристаллизации вышеперечисленных расплавов соответственно до температур:

расплав 1: 1200 °С и 1100 °С;

расплав 2: 1200 °С и 1150 °С;

расплав 3: 1400 °С и 1250 °С;

расплав 4: 1250 °С и 1150 °С;

расплав 5: 1150 °С и 1050 °С.

**Задача 4.** Для составов, изображенных точками 1, 2, 3, 4, 5 на рис. 3.6, определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления;
- 2) какие фазы и в каком количественном соотношении будут находиться в равновесии при нагревании указанных составов до температур:

состав 1: 1100 °С и 1200 °С;

состав 2: 1100 °С и 1150 °С;

состав 3: 1150 °С и 1250 °С;

состав 4: 1050 °С и 1200 °С;

состав 5: 1150 °С.

### **3.2. Принципы теоретического расчета диаграмм состояния**

Фазовые диаграммы состояний представляют собой графическое изображение всех возможных равновесных состояний в данной системе, соответствующих ее определенным параметрам. Так как условием равновесия является минимум энергии Гиббса, каждая точка на диаграмме соответствует той фазе или совокупности фаз, энергия Гиббса которых меньше, чем у других возможных фаз в системе.

Современный уровень знаний пока не позволяет, исходя из свойств реальных веществ, полностью предсказать характер взаимодействия компонентов и построить на основании этого диаграмму состояния. Сделать это теоретически в настоящее время можно только на основании определенных допущений, модельных направлений в жидких и твердых растворах, упорядоченных фазах и соединениях. Наиболее простой моделью для теоретического расчета фазовых равновесий является модель идеальных растворов.

Расчет диаграмм состояния заключается в предсказании типа диаграммы состояния на основе свойств чистых компонентов и в отыскании уравнений линий равновесия существующих фаз. Основой при этом явля-

ется знание температурной и концентрационной зависимости энергии Гиббса  $G$ , которая в приближении идеальных растворов для любой фазы двухкомпонентной системы, состоящей из компонентов  $i$  и  $j$ , определяется в общем случае выражением:

$$G = (1-x)G_i + xG_j + RTx \ln x + RT(1-x) \ln(1-x),$$

где  $G_i$ ,  $G_j$  – энергии Гиббса чистых компонентов  $i$  и  $j$ ;  $x$  – молярная доля компонента  $j$  в данной фазе.

Энергия Гиббса конкурирующих фаз определяется из выражения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  на основании известных значений энтальпий ( $\Delta H$ ) и энтропий ( $\Delta S$ ) фазовых превращений компонентов, на основании экспериментального изучения термодинамических свойств веществ. Решая для различных задаваемых температур системы уравнений указанного выше типа для жидких и твердых фаз, находят их равновесные составы, то есть геометрическое положение точек кривых ликвидуса и солидуса на диаграмме  $T$ - $x$ .

Для бинарных систем с эвтектикой, когда из расплава кристаллизуются только чистые компоненты, для расчета диаграммы состояния в приближении идеальных растворов можно использовать уравнения Шредера, описывающие кривые ликвидуса:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{Ann}}{R} \left( \frac{1}{T_{Ann}} - \frac{1}{T} \right),$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{Bnn}}{R} \left( \frac{1}{T_{Bnn}} - \frac{1}{T} \right).$$

Зная температуры  $\Delta T_{nl}$  и теплоты  $\Delta H_{nl}$  плавления компонентов, из этих уравнений для различных значений  $T$  можно найти состав жидкой фазы (концентрации компонентов  $x_A$  и  $x_B$ ), насыщенной по отношению к компонентам  $A$  и  $B$ , т.е. построить ветви кривых ликвидуса и получить диаграмму состояния системы  $A$ - $B$  [1].

## 4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ КОНКРЕТНЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

### 4.1. Система $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$

#### 4.1.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$

На рис. 4.1 представлена диаграмма состояния исследованной части трехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  по Г. Морею и Н. Боуэну, ко-

торая в высокощелочной области ограничена соединением  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , а в высокоизвестковой –  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

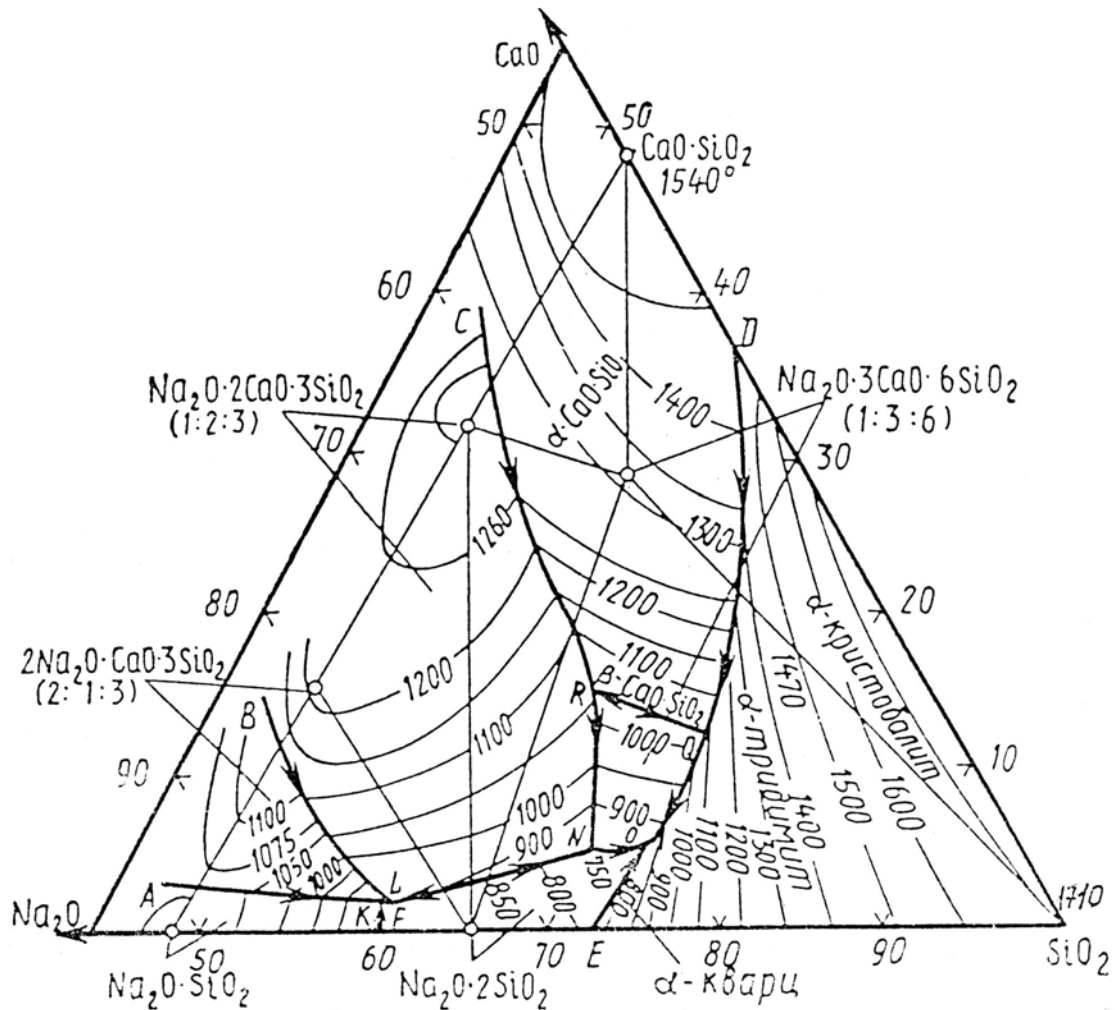


Рис. 4.1. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$

В этой части системы, кроме уже рассмотренных бинарных соединений в частных системах  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  и  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ , существуют три тройных соединения:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  (1:2:3),  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  (2:1:3) и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  (1:3:6) (в скобках указано сокращенное обозначение тройных соединений, принятое в этой системе, в котором на первом месте ставится количество молей щелочного, на втором – щелочно-земельного оксида и на третьем – кремнезема в данном соединении).

Богатое кремнеземом соединение девитрит  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  плавится инконгруэнтно при  $1047\text{ }^\circ\text{C}$ , разлагаясь на кристаллы  $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и расплав.

Соединение  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  также плавится инконгруэнтно, разлагаясь при  $1140\text{ }^\circ\text{C}$  на кристаллы  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  и жидкость. Соединение  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  плавится при  $1284\text{ }^\circ\text{C}$  без разложения.

Составы в рассматриваемой части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  характеризуются сравнительной легкоплавкостью. Так, например, составы, попадающие в элементарный треугольник  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  начинают плавиться при  $725^\circ\text{C}$  (эвтектика состава О на диаграмме состояния, рис. 4.1).

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  имеет важное значение для технологии производства известково-натриевых силикатных стекол. Она включает в себя составы некоторых промышленных стекол (оконного, посудного, бутылочного, тарного и др.), в которых  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  являются главными компонентами.

#### 4.1.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

**Задача 1.** Точки составов какой области диаграммы (рис. 4.1) имеют самую низкую температуру плавления и при каких температурах они будут иметь соотношение твердой фазы к жидкой как 1:4?

**Задача 2.** Определить температуры начала и окончания плавления смесей:

состав 1 –  $\text{Na}_2\text{O} = 10\%$ ,  $\text{CaO} = 30\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 60\%$ ;

состав 2 –  $\text{Na}_2\text{O} = 30\%$ ,  $\text{CaO} = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 60\%$ ;

состав 3 –  $\text{Na}_2\text{O} = 40\%$ ,  $\text{CaO} = 5\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 55\%$ .

**Задача 3.** Для смеси состава  $\text{Na}_2\text{O} = 10\%$ ,  $\text{CaO} = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 80\%$  определить количество расплава, образующегося при  $1150^\circ\text{C}$ , а также температуру полного плавления состава.

**Задача 4.** Исходная смесь состава  $\text{Na}_2\text{O} = 5\%$ ,  $\text{CaO} = 35\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 60\%$  нагрета до образования  $70\%$  расплава. Определить температуру нагрева и состав первичной твердой фазы. Описать путь нагрева состава.

**Задача 5.** Определить температуры начала и окончания плавления шихты состава  $\text{Na}_2\text{O} = 15\%$ ,  $\text{CaO} = 20\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 65\%$ .

**Задача 6.** При какой температуре начнут плавиться смеси, содержащие  $\text{CaO}$  до  $2\%$ ?

**Задача 7.** Определить количество и концентрацию жидкой фазы, образовавшейся при нагреве до  $1100^\circ\text{C}$  смеси состава  $\text{Na}_2\text{O} = 15\%$ ,  $\text{CaO} = 28\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 61\%$ .

**Задача 8.** При какой температуре нагрева состава  $\text{Na}_2\text{O} = 8\%$ ,  $\text{CaO} = 4\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 88\%$  образуется  $70\%$  расплава? Определить температуру полного плавления состава.

**Задача 9.** При какой температуре начнет и полностью расплавится шихта оконного стекла, если ее состав содержит  $\text{Na}_2\text{O} = 15,5 \%$ ,  $\text{CaO} = 8 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 76,5 \%$ ?

**Задача 10.** Расплав стекла имеет концентрацию  $\text{Na}_2\text{O} = 16 \%$ ,  $\text{CaO} = 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 74 \%$ . Определить, при какой температуре наступит полная кристаллизация состава?

**Задача 11.** В составе исходных стекол кремнезема содержится  $76 \%$ , а  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  находятся в переменных соотношениях. Какое надо взять соотношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$ , чтобы стекло полностью расплавилось бы при температурах  $1200$ ,  $1300$  и  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

**Задача 12.** Состав исходной смеси  $\text{Na}_2\text{O} = 17 \%$ ,  $\text{CaO} = 8 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 75 \%$ . Определить, при какой температуре полностью расплавится смесь.

**Задача 13.** Описать ход кристаллизации расплава, точки составов которых лежат:

- а) в поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  на изотерме  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- б) в поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  на изотерме  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- а) в поле кристаллизации  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  между изотермами  $1200$ - $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Задача 14.** Состав стекла  $\text{Na}_2\text{O} = 15 \%$ ,  $\text{CaO} = 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 75 \%$ . Что произойдет с температурой полного плавления шихты, если  $5\%$   $\text{CaO}$  заменить на  $5 \%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ?

**Задача 15.** Составить таблицу кристаллизации расплавов, точки которых находятся в треугольниках:

- а)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ;
- б)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .

**Задача 16.** Составить таблицу кристаллизации расплавов, точки которых находятся в поле:

- а) кристаллизации  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ;
- б) кристаллизации  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

**Задача 17.** Составить таблицу кристаллизации расплавов, точки которых лежат:

- а) в поле  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;
- б) в поле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  между изотермами  $900$  и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Задача 18.** Описать ход кристаллизации расплава  $\text{Na}_2\text{O} = 5 \%$ ,  $\text{CaO} = 30 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 65 \%$ . Определить температуру начала и окончания кристаллизации.



**Задача 19.** Описать ход кристаллизации расплава  $\text{Na}_2\text{O} = 5 \%$ ,  $\text{CaO} = 5 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 90$

## 4.2. Система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

### 4.2.1. Описание диаграммы состояния системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

На рис. 4.2 представлена диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  по Э. Осборну и М. Муану. В системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  существует много химических соединений, в том числе несколько бинарных и два тройных.

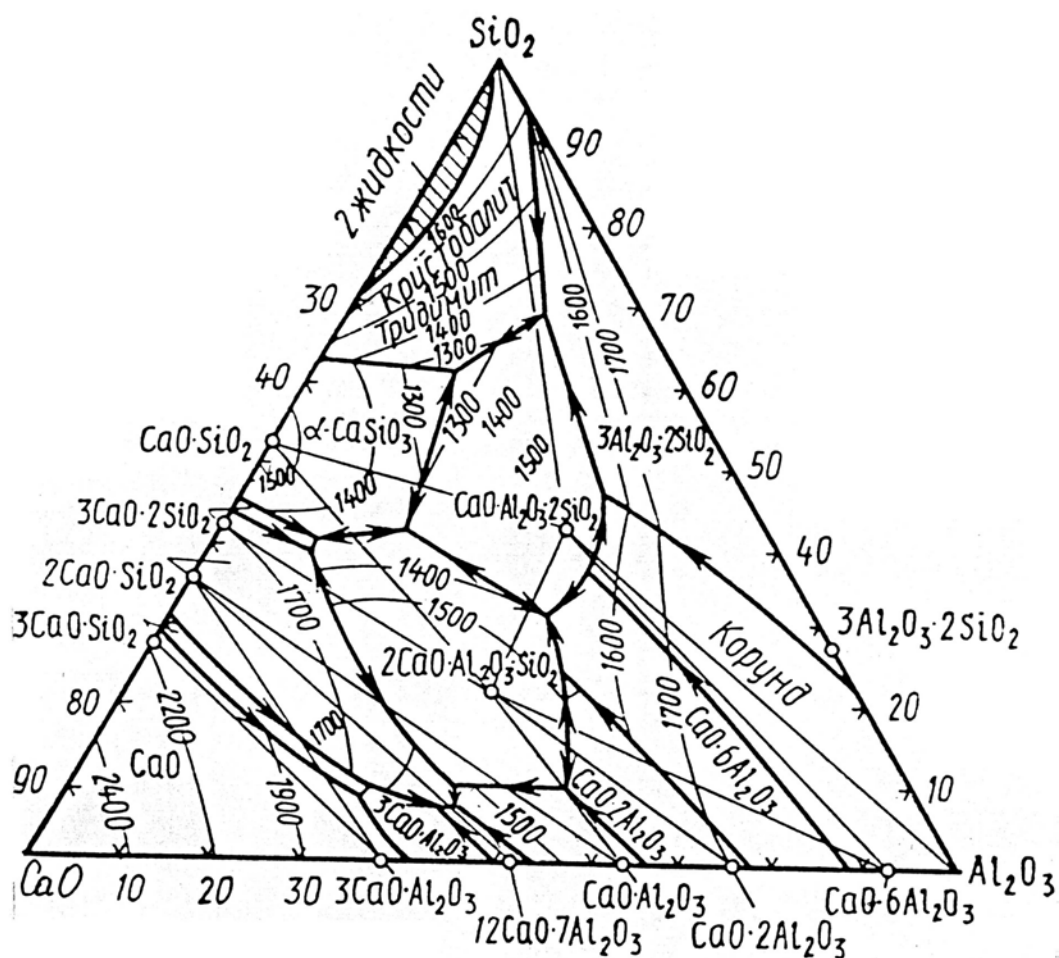


Рис. 4.2. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Бинарные представлены силикатами кальция –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , алюмосиликатом  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  и алюминатами кальция –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавится инконгруэнтно при  $1535^\circ\text{C}$ ),  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавится конгруэнтно при  $1455^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавится конгруэнтно при  $1600^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавится конгруэнтно при  $1730^\circ\text{C}$ , но существуют данные и об инконгруэнтном плавлении этого соединения при  $1765^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавится инконгруэнтно при  $1850^\circ\text{C}$ ).

Тройные соединения в этой системе представлены аноритом (известковым полевым шпатом)  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и геленитом  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Оба эти соединения плавятся без разложения: первое при  $1550^\circ\text{C}$  и второе при  $1590^\circ\text{C}$ .

Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  играет важную роль в технологии получения портландцемента, глиноземистого цемента, динасовых, шамотных и высокоглиноземистых огнеупоров, стекла, тонкой керамики, в изучении процессов образования и свойств кислых и основных доменных шлаков и пр.

#### 4.2.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

**Задача 1.** Описать ход кристаллизации расплава  $\text{CaO} = 10\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 80\%$ . Определить начало и окончание кристаллизации расплава. Определить концентрацию жидкой фазы в момент выпадения первых  $20\%$  кристаллов кремнезема.

**Задача 2.** Для расплава  $\text{CaO} = 35\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 55\%$  определить температуру, при которой выпадают  $50\%$  кристаллов. Определить состав кристаллов.

**Задача 3.** Найти состав исходной смеси, если при охлаждении расплава этого состава  $30\%$  жидкой фазы имеет состав  $\text{CaO} = 70\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 20\%$ , а твердая фаза состоит из  $\text{CaO}$ .

**Задача 4.** Определить температуру начала и окончания плавления смесей:

- а)  $\text{CaO} = 20\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 60\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 20\%$ ;
- б)  $\text{CaO} = 10\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 50\%$ ;
- в)  $\text{CaO} = 50\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 20\%$ ;
- г)  $\text{CaO} = 30\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 60\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 10\%$ ;
- д)  $\text{CaO} = 65\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 25\%$ ;
- е)  $\text{CaO} = 40\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 55\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 5\%$ ;

**Задача 5.** Для смеси  $\text{CaO} = 10\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 80\%$  определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления смеси;
- 2) температуру, при которой смесь будет иметь  $10\%$  расплава;
- 3) фазовый состав при  $1400^\circ\text{C}$ .

**Задача 6.** Для смеси состава  $\text{CaO} = 35\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 55\%$  определить:

- 1) фазовый состав при 1300 °С;
- 2) температуры начала и конца плавления смеси.

**Задача 7.** Для смеси состава  $\text{CaO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 50 \%$  определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления;
- 2) фазовый состав при 1360, 1550 и 1600 °С.

**Задача 8.** Для смеси состава  $\text{CaO} = 20 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 50 \%$  определить:

- 1) температуры начала и окончания плавления;
- 2) при какой температуре образуется 40 % расплава.

**Задача 9.** Масса имеет состав  $\text{CaO} = 20 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 75 \%$ . Определить:

- 1) температуры начала и полного плавления;
- 2) температуру, которая обеспечивает в черепке 20 % стеклофазы.

**Задача 10.** Определить температуры начала и окончания выпадения из расплава состава  $\text{CaO} = 75 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 10 \%$ . Описать кристаллизацию расплава.

**Задача 11.** Определить состав расплава и температуру его охлаждения, если жидкая фаза концентрации  $\text{CaO} = 70 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 10 \%$  и твердая фаза состава  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  находятся в соотношении 1:3.

**Задача 12.** При какой температуре стекловолотно начнет плавиться, если его состав  $\text{CaO} = 17 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 68 \%$ . Описать ход кристаллизации расплава.

**Задача 13.** При какой температуре в стеклотрубах, имеющих химический состав  $\text{CaO} = 13 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 71 \%$ , начнет появляться жидкая фаза. Найти температуру, при которой образуется 30 % расплава.

**Задача 14.** При какой температуре шлакоситаллы состава  $\text{CaO} = 22 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 70 \%$  начнут плавиться. Описать ход нагрева.

**Задача 15.** Состав расплава лежит в поле кристаллизации муллита на изотерме 1600 °С. Найти температуру, при которой закристаллизуется 30 % расплава. Какая при этом выделится фаза?

**Задача 16.** Определить:

- 1) температуру, при которой смесь состава  $\text{CaO} = 30 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 60 \%$  расплавится на 30 %;
- 2) температуры начала и окончания плавления смеси.

### 4.3. Система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

#### 4.3.1. Описание диаграммы состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Вид трехкомпонентной диаграммы состояния  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , предложенный Э. Осборном и А. Муаном, представлен на рис. 4.3.

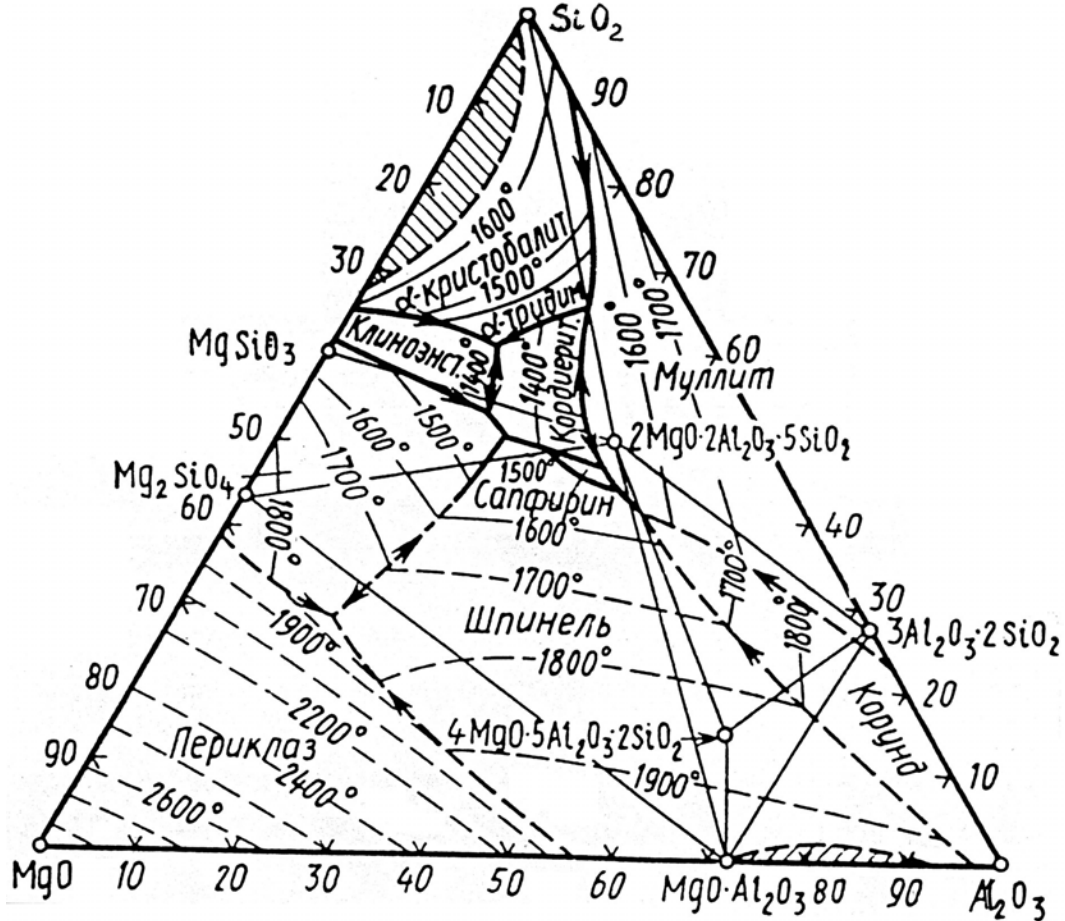


Рис. 4.3. Диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

В системе, кроме рассмотренных ранее бинарных соединений – силикатов магния ( $2MgO \cdot SiO_2$ ,  $MgO \cdot SiO_2$ ) и алюминия ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), существует еще одно бинарное соединение – магнезиальная, или благородная, шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ , имеющая большое значение в технологии керамики и огнеупоров. Шпинель плавится конгруэнтно при  $2135^\circ C$ .

Тройные соединения в этой системе представлены кордиеритом  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  и сапфирином  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Кордиерит плавится инконгруэнтно при  $1540^\circ C$ , разлагаясь на жидкость и кристаллы муллита. Кордиерит отличается сложным и до конца не изученным полиморфизмом, образуя несколько полиморфных фаз, называемых кордиеритоподобными фазами.

Сапфирин плавится инконгруэнтно при 1475 °С, разлагаясь на жидкость и шпинель.

Система  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  имеет значение для технологии получения различных огнеупоров (перклазовых, шпинелевых, корундовых, форстеритовых), специальных керамических изделий (кордиеритовых, стеатитовых), стеклокристаллических материалов.

#### 4.3.2. Задачи по диаграмме состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

**Задача 1.** Определить температуры начала и окончания кристаллизации расплава:

а)  $\text{MgO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 70 \%$ ;

б)  $\text{MgO} = 20 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 40\%$ . Описать ход кристаллизации.

**Задача 2.** Определить:

1) температуры начала и окончания плавления смесей:

а)  $\text{MgO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 10 \%$ ;

б)  $\text{MgO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 60 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 30 \%$ ;

в)  $\text{MgO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 50 \%$ ;

2) описать ход нагрева данных смесей.

**Задача 3.** Определить первичную твердую фазу при охлаждении расплава  $\text{MgO} = 40 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 45 \%$ . Найти точку эвтектики, ее температуру и описать путь кристаллизации.

**Задача 4.** Определить температуру плавления смесей, составы которых лежат в поле первичной кристаллизации муллита, но в треугольнике кремнезем - кордиерит - клиноэнстатит.

**Задача 5.** Определить исходный состав расплава, если при его охлаждении выпало 50 % кристаллов шпинели, а жидкая фаза содержит 40 %  $\text{SiO}_2$ . Описать ход кристаллизации.

**Задача 6.** Определить концентрацию и количество жидкой фазы, если состав исходной смеси  $\text{MgO} = 75 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 20 \%$ , а твердая фаза представлена  $\text{MgO}$  и  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  в соотношении 2:1.

**Задача 7.** Определить начало и окончание плавления кордиеритовых ситаллов состава  $\text{MgO} = 17 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 53 \%$ .

**Задача 8.** Описать путь кристаллизации расплавов, лежащих:

- 1) в поле кристаллизации муллита между изотермами 1600 и 1700 °С;
- 2) в поле кристаллизации кордиерита.

**Задача 9.** Смеси, состоящие из:

- а)  $\text{MgO} = 10 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 60 \%$ ;
- б)  $\text{MgO} = 40 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 50 \%$  нагреты до 1500 °С. Появится ли при этом жидкая фаза и если да, то в каком количестве и какой концентрации?

**Задача 10.** Определить температуру образования шпинели в смеси состава  $\text{MgO} = 40\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 30 \%$ . Сколько процентов шпинели образуется при 1600 °С?

**Задача 11.** Определить состав исходной смеси, если жидкая и твердая фаза находятся в соотношении 1:1. Состав жидкой фазы:  $\text{MgO} = 35 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 55 \%$ .

**Задача 12.** Для смеси состава  $\text{MgO} = 30 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 50 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 20 \%$  при 1450 °С определить состав твердой фазы и соотношение жидкой и твердой фаз.

**Задача 13.** Каков состав исходной смеси, если состав жидкой фазы  $\text{MgO} = 40 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 40 \%$ , а ее количество равно 30 %. Определить температуры начала и конца плавления смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учение о фазовых равновесиях – один из разделов клинической термодинамики, в котором изучаются условия равновесного существования веществ в различных агрегатных состояниях. Термодинамические данные о свойствах равновесных фаз могут быть представлены с помощью математических уравнений или таблиц, однако наиболее наглядным и общепринятым способом их описания считается графический способ с помощью диаграмм состояния, изложенных в данном пособии, которые используются для решения задач по гетерогенным системам.

Данные о термодинамических свойствах равновесных фаз и их геометрических интерпретаций в виде диаграмм состояния представляют собой научный фундамент, основываясь на котором можно осуществлять разработку технологий многих важных продуктов, и в частности силикатов. Эти данные позволяют установить теоретически достижимые оптимальные параметры технологических процессов, оценить их движущую силу, обуславливающую скорость протекания того или иного процесса, определить состав и, следовательно, ожидаемые свойства материалов, оценить оптимальность продуктов в различных условиях эксплуатации.

В практикуме приведены теория и большое количество примеров по решению задач в бинарных и тройных системах в общем виде, а также представлены многовариантные задачи по решению заданий конкретных силикатных систем.

В приложении к практикуму представлены диаграммы ранее рассмотренных гетерогенных систем, которые предназначены для индивидуального пользования студентами.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
2. Тихонов В.А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. – Львов: ЛГУ, 1965. 292 с.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Изд-во по строительству, 1966. 463 с.
4. Куколев Г.В., Пивень И.Я. Задачник по химии кремния и физической химии силикатов. – М.: Высш. шк., 1971. – 235 с.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. – М.; Л.: Наука, 1969. – 822 с.
6. Упражнения по физической химии силикатов: Метод. разработка для студентов специальности 0881 – технология стекла и ситаллов / Сост.: Т.Д.Трутнева, А.И.Харькова. Владимир, 1976. – 60 с.

Учебное издание

**Христофорова Ирина Александровна**  
**Сысоев Эдуард Павлович**  
**Савельев Владимир Григорьевич**

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

Практикум

Редактор А.П. Володина  
Компьютерная верстка К.Г. Федоров

ЛР № 020275. Подписано в печать 08.02.02.

Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 4,02. Тираж 100 экз.

Заказ

Владимирский государственный университет.

Подразделение оперативной полиграфии

Владимирского государственного университета.

Адрес университета и подразделения оперативной полиграфии:

600000, Владимир, ул. Горького, 87.

E-mail: rio-m2@vpti.vladimir.su



Владимирский государственный университет

И.А. ХРИСТОФОРОВА, Э.П. СЫСОЕВ, В.Г. САВЕЛЬЕВ

# **ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

Практикум

Владимир 2002