

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к проведению практических занятий по дисциплине  
«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов»**

Донецк  
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
к проведению практических занятий по дисциплине  
«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов»**

для обучающихся по направлению подготовки  
18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов»

**РАССМОТРЕНО**  
на заседании кафедры  
прикладной экологии и охраны  
окружающей среды  
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

**УТВЕРЖДЕНО**  
на заседании учебно-издательского  
совета ДОННТУ  
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк  
2021

УДК 666.1:666.651.2(076)

М54

**Составители:**

Прилипко Юлий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**М54 Методические рекомендации проведению практических занятий по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»:** для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения/ ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды; сост.: Ю.С. Прилипко, Н.И. Беломеря. – Донецк : ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. – Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации для проведения практических занятий студентов разработаны с целью оказания помощи обучающимся в получении практических навыков по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Содержит задания для проведения практических занятий и решения практических задач по курсу.

УДК 666.1:666.651.2(076)

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения.....	5
1.1 Роль практических занятий в освоении дисциплины.....	5
1.2 Задачи, решаемые на практических занятиях.....	5
2. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем.....	5
2.1 Рассмотрение фазовых превращений при охлаждении.....	5
3. Фазовые превращения в трехкомпонентных диаграммах состояния..	12
3.1 Основные типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем...	12
3.2 Примеры решения задач.....	12
3.3 Определение количественного соотношения фаз в трехкомпонентных системах.....	20
3.4 Примеры решения задач.....	21
4. Контрольные вопросы.....	25
5. Рекомендуемая литература.....	26

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### 1.1 Роль практических занятий в освоении дисциплины

Теория и практика синтеза и применение материалов на основе силикатов и тугоплавких неметаллических соединений базируются на тщательном качественном и количественном анализе фазовых превращений в системах при различных температурах, определении вероятности и предпочтительности протекания тех или иных реакций, теоретическом расчете свойств материалов по заданному составу и т.д. Практические занятия предоставляют возможность развития навыков практического приложения знаний.

### 1.2 Задачи, решаемые на практических занятиях

Цель практических занятий заключается в систематизации, углублении, закреплении теоретических знаний по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также в выработке навыков пользования диаграммами состояния или диаграммами плавкости систем и теоретического определения последовательности фазовых превращений в системах при охлаждении и нагревании, развития умений проектировать фазовый состав синтезируемых материалов, рассчитывать химический состав исходных смесей, обеспечивающих реализацию необходимых свойств, и анализировать поведение материалов в различных температурных условиях. Без владения такими навыками невозможен направленный синтез новых материалов и их научно обоснованное применение на практике.

## 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В двухкомпонентных системах кроме эвтектики возможны образование химических соединений, плавящихся без разложения, с разложением и разлагающиеся в твердом виде, полиморфные превращения компонентов и соединений, явления ликвации стабильного и метастабильного характера, а также образование твердых растворов неограниченной и ограниченной смешиваемости (см. конспект лекций по дисциплине). Ниже приведены примеры решения задач по указанным диаграммам, имеющих промышленное значение.

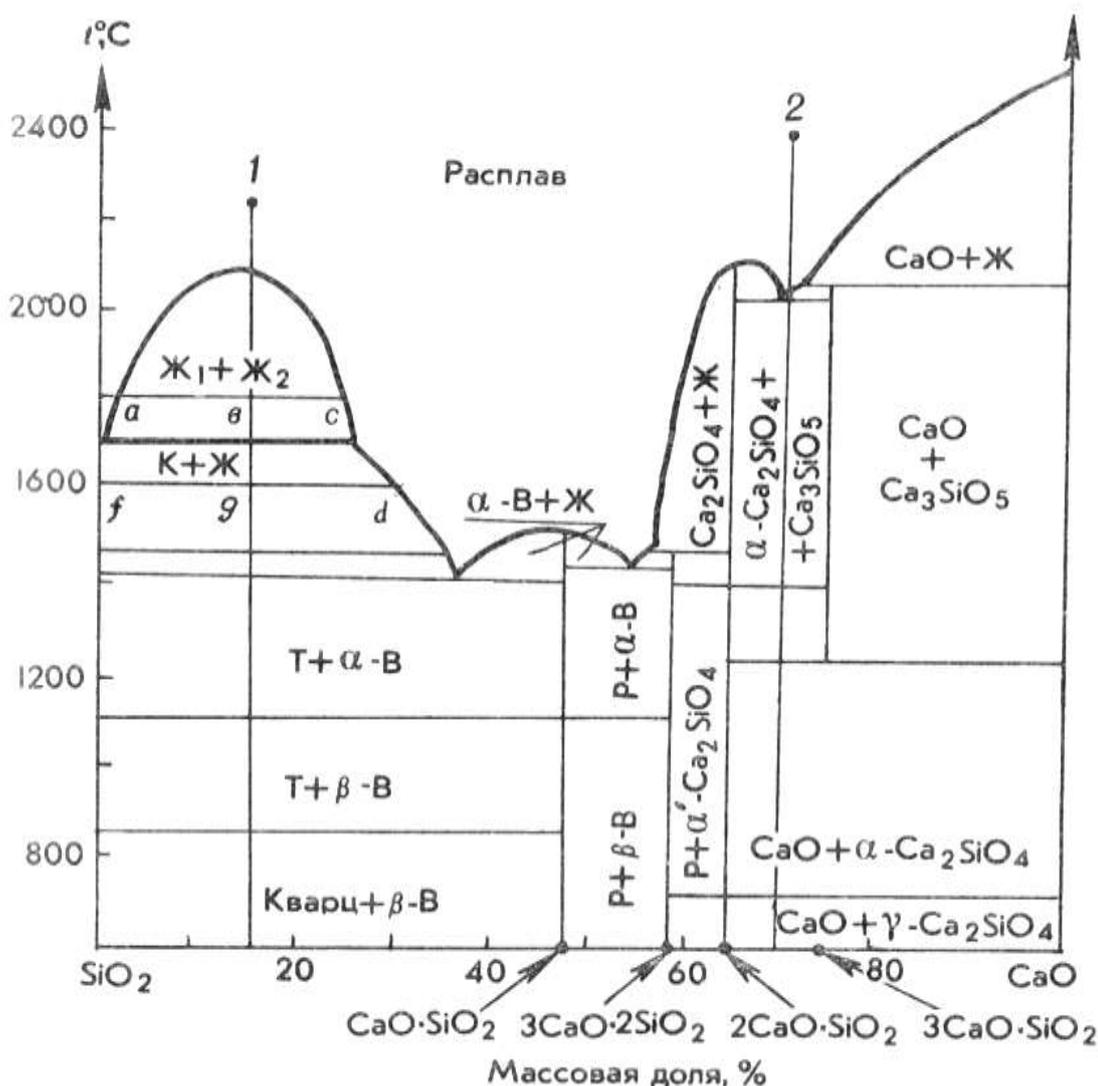
### 2.1 Рассмотрение фазовых превращений при охлаждении

Задача 2.1. Дать схему фазовых превращений при охлаждении для расплава в системе  $\text{CaO-SiO}_2$ , точка состава которого расположена между соединениями  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (рис. 2.1).

*Решение.* Возьмем точку, соответствующую составу 70%  $\text{CaO}$  и 30%

SiO<sub>2</sub>, расположенную в указанной области (точка 2). На кривой ликвидуса при охлаждении такого расплава начнут выделяться кристаллы соединения 3CaO · SiO<sub>2</sub> (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) в присутствии остаточной жидкой фазы (между точками эвтектики и перитектики). По достижении линии солидуса жидкая фаза исчезнет и в равновесии будут находиться две твердые фазы: 2CaO · SiO<sub>2</sub> в виде α- формы и 3CaO · SiO<sub>2</sub>.

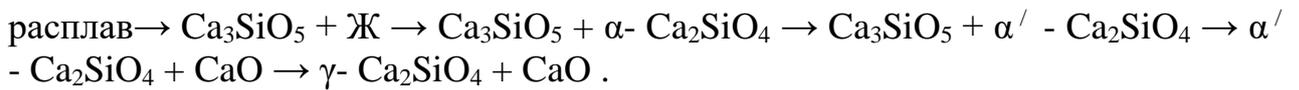
При температуре выше 1400 °С имеется линия полиморфного



К – кристобалит; Т – тридимит; Р – ранкинит; В – волластонит

Рисунок 2.1. – Диаграмма состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub>

превращения соединения Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> из α- в α'- форму. При 1250 °С соединение Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> разлагается с образованием Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и CaO, поэтому ниже 1250 °С в равновесии будут фазы α' - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и CaO . В процессе дальнейшего охлаждения при ~ 650 °С α' - 2CaO · SiO<sub>2</sub> переходят в γ- форму. Следовательно, общая схема фазовых превращений будет иметь вид:



Задача 2.2. Показать последовательность фазовых превращений при охлаждении смеси 15% CaO и 85% SiO<sub>2</sub>.

*Решение.* Химический состав смеси относится к области составов, проявляющих стабильную ликвацию, т. е. расслоение в жидкой фазе. Расположим фигуративную точку заданной смеси в области однофазного состояния расплава – точка 1 (см рис. 2.1). При охлаждении до линии купола ликвации начнется распад однофазного расплава на две несмешивающиеся жидкости. На линии ликвидуса появятся кристаллы  $\alpha$ - кристобалита в равновесии с жидкостью. При 1470 °С произойдет полиморфное превращение кристобалита в тридимит. При температуре ~ 1420 °С жидкая фаза полностью исчезнет с образованием кристаллов  $\alpha$ - тридимита и псевдоволластонита  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>. При 1125 °С произойдет переход  $\alpha$ - CaSiO<sub>3</sub> в  $\beta$  – форму, а при 870 °С -  $\alpha$ - тридимита в  $\alpha$ - кварц. Фазовые превращения закончатся при температуре 573 °С переходом  $\alpha$ -кварца в  $\beta$  – кварц.

Полная схема фазовых превращений следующая:  
 расплав  $\rightarrow$  две несмешивающиеся жидкости  $\rightarrow$   $\alpha$ - кристобалит + Ж  $\rightarrow$   $\alpha$ - тридимит + Ж  $\rightarrow$   $\alpha$ - тридимит +  $\alpha$ - CaSiO<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ - тридимит +  $\beta$  – CaSiO<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ - кварц +  $\beta$  – CaSiO<sub>3</sub>.

## 2.2.Определение соотношений фаз при охлаждении

Задача 2.3 Найти соотношение между фазами (в %), образовавшимися при охлаждении расплава, содержащего 15% CaO и 85% SiO<sub>2</sub>, до температур 1800 и 1600 °С и при полной кристаллизации.

*Решение.* По схеме фазовых превращений при 1800 °С в системе образуются две несмешивающиеся жидкости. Их составы при охлаждении скользят вдоль правой и левой границ купола ликвации, поэтому при 1800 °С составы выделившихся соответствуют точкам пересечения конноды 1800 °С со сторонами купола ликвации. Опустив перпендикуляры от точек пересечения на линию концентраций, можно определить химический состав образовавшихся жидких фаз. Их количество рассчитывается по правилу рычага. Для этого линейкой измеряются отрезки от точки заданного состава до точек полученных фаз, т. е. отрезки  $ab$  и  $bc$ .

Запишем соотношение по правилу рычага:

$$\frac{\text{жидкость}_a}{\text{жидкость}_b} = \frac{l_{d-c}}{l_{a-b}} = \frac{8}{12}$$

$$\text{Количество} \cdot \text{жидкости} \cdot a = \frac{8}{(8+12)} \cdot 100 = 40, a \cdot \text{жидкости} \cdot b = \frac{12}{(8+12)} \cdot 100 = 60.$$

При температуре 1600 °С в равновесии находятся кристобалит и остаточная жидкая фаза, состав которой определяется точкой пересечения конноды 1600 °С и линии ликвидуса, т. е. точкой  $d$ . Таким образом, по правилу рычага соотношение:

$$\frac{\text{кристобалит}}{Ж} = \frac{l_{g-d}}{l_{g-f}} = \frac{15}{14}, \text{ отсюда количество кристобалита } \frac{15}{(15+14)} \cdot 100 = 51,7, \text{ а}$$

количество жидкой фазы будет равно 48,3%.

При полной кристаллизации исходного расплава после завершения всех фазовых превращений образуются две твердые фазы:  $\beta$  – кварц  $\text{SiO}_2$  и волластонит  $\beta$  –  $\text{CaSiO}_3$ . На линии концентраций возьмем отрезки от заданного состава до составов полученных фаз, т.е.  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaSiO}_3$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaSiO}_3} = \frac{\text{отрезок} \cdot \text{до} \cdot \text{CaSiO}_3}{\text{отрезок} \cdot \text{до} \cdot \text{SiO}_2} = \frac{33,2}{15},$$

отсюда количество кристаллов кварца в конечной смеси составит,  $\frac{33,2}{(15+33,2)} \cdot 100 = 57$ , а кристаллов  $\text{CaSiO}_3$  – 43%.

Задача 2.4 Определить температуру, при которой в смеси, содержащей 10%  $\text{CaO}$  и 90%  $\text{SiO}_2$ , образуется 33,3% жидкой фазы.

*Решение.* Найдем точку исходного состава на линии концентраций и составим уравнение, согласно которому при искомой температуре отношение должно быть  $\frac{Ж}{Тв} = \frac{33,3}{66,6}, \text{ т.е. } \cdot \frac{1}{2}$ . Следовательно, отрезок от точки заданного состава до полученной твердой фазы должен составлять одну часть, а до состава жидкой фазы – две (обратная пропорциональность согласно правилу рычага). В высококремнеземистой части системы в равновесии с жидкой фазой находится кристобалит, т.е.  $\text{SiO}_2$ . Отрезок от точки заданного состава до  $\text{SiO}_2$  по градуировке на линии концентраций составляет 10%, т.е. одну часть. Следовательно, в другую сторону от точки заданного состава мы должны отложить две части, или 20%. Получим искомую точку состава жидкой фазы (30%). Восстановим от нее перпендикуляр до пересечения с линией ликвидуса. Коннода, проведенная через эту точку, и даст температуру, при которой в системе будет 33,3% жидкой фазы.

Задача 2.5 Определить количественный фазовый состав (в %) продуктов полной кристаллизации смеси, содержащей 40%  $\text{V}_2\text{O}_3$  и 60%  $\text{ZnO}$  (рис. 2.2).

*Решение.* На диаграмме состояния системы  $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_3$  (рис. 2.2) найдем точку заданного состава (точка  $a$ ). Определим конечные продукты кристаллизации для этого состава – соединения  $5\text{ZnO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ . Для расчета

измерим длину отрезков от точки заданного состава до точек соединений  $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Составим соотношение по правилу рычага:

$$\frac{\text{кристаллы} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}{\text{кристаллы} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3} = \frac{6}{13}$$

Количество кристаллов соединения  $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  будет составлять,  $\frac{6}{(13+6)} \cdot 100 = 31,6$ , а  $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  – 68,4%

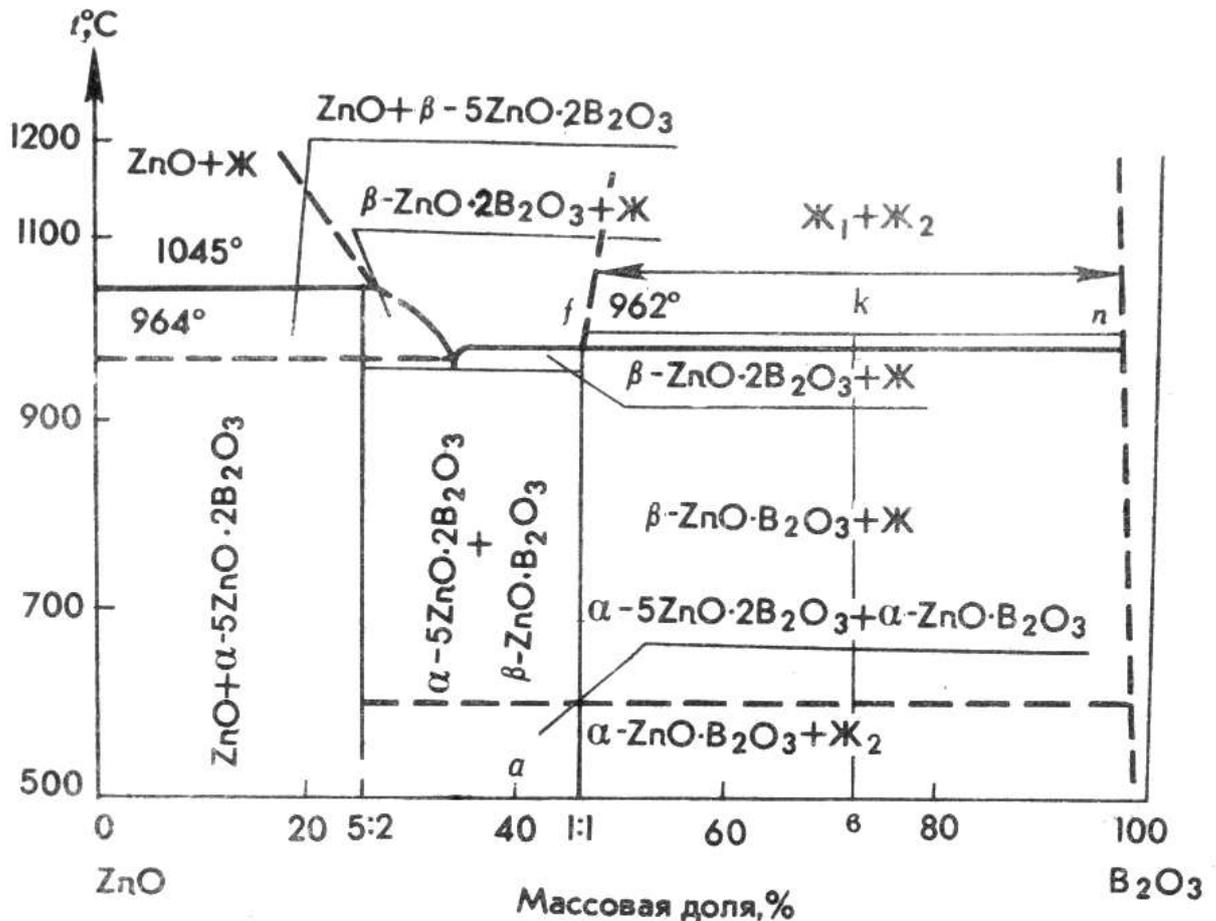


Рисунок 2.2 – Диаграмма состояния системы ZnO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3 Определение составов и количеств несмешивающихся жидкостей

Задача 2.6 Определить составы и количество несмешивающихся жидких фаз (в %), образующихся при плавлении смеси, состоящей из 30% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 70% ZnO при 1000 °C.

Решение. На диаграмме системы (рис. 2.2) найдем точку состава исходной смеси (точка b) и от нее восстановим перпендикуляр до конноды

1000 °С (точка k). Точка пересечения конноды с кривой купола ликвации отвечают составам выделившихся жидких фаз. Соотношение между образовавшимися фазами:  $J_1 : J_2 = I_{k-n} : I_{k-f} = 26 : 21$ . Следовательно,

$$J_1 = \frac{26}{(26+21)} \cdot 100 = 55,3\%, \quad \text{а } J_2 = 44,7\%$$

От точек пересечения опустим перпендикуляры на линию концентраций и установим составы сосуществующих фаз ( $J_2$  : 97%  $B_2O_3$  и 3%  $ZnO$ ;  $J_1$  : 48%  $B_2O_3$  и 52%  $ZnO$ ).

#### 2.4. Расчет составов смесей при различных температурах

Задача 2.7 Определить аналитически состав исходной смеси в системе  $CaO - SiO_2$ , если известно, что при 1500 °С она образует 40% жидкой фазы состава 33%  $CaO$  и 67%  $SiO_2$  (рис. 2.2).

*Решение.* Согласно диаграмме состояния жидкая фаза, имеющая состав 33%  $CaO$  и 67%  $SiO_2$ , может находиться в равновесии только с кристаллами кристобалита  $SiO_2$ . Следовательно, при кристаллизации исходной смеси в состав первичной кристаллической фазы входит только один компонент -  $SiO_2$ . Для решения используем формулу, в которую подставим числовые значения:

$$X_{CaO} = \frac{33 \cdot 40}{100} = 13,2,$$

значит, состав исходной смеси будет соответствовать 13,2%  $CaO$  и 86,8%  $SiO_2$ .

Задача 2.8 Рассчитать аналитически состав жидкой фазы (в %), выделившейся в количестве 12% при нагреве огнеупора, содержащего 65%  $Al_2O_3$  и 35%  $SiO_2$  (рис. 2.3).

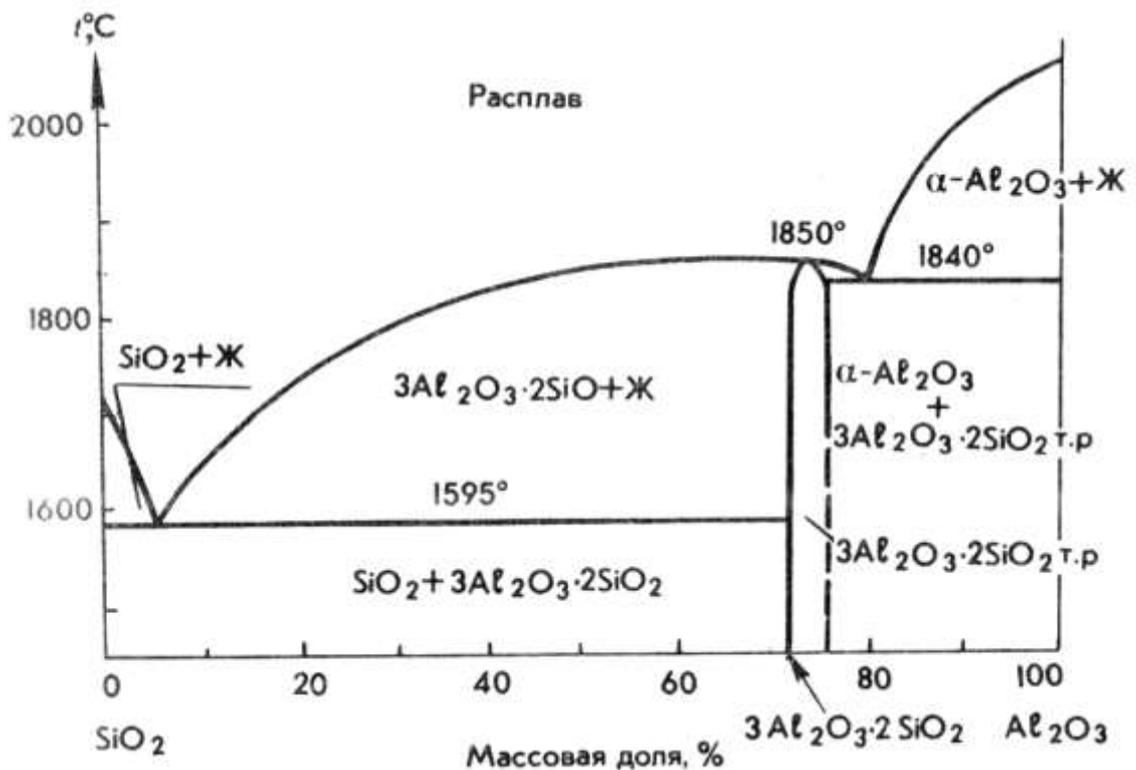


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

*Решение.* По диаграмме состояния определим состав кристаллической фазы, находящейся в равновесии с остаточной жидкой фазой в заданном огнеупоре. Это муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Значит, оба компонента входят в состав первичной кристаллической фазы. Состав муллита: 71,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 28,2%  $\text{SiO}_2$ .

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в жидкой фазе составит:

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{(65 - 71,8) \cdot 100 + 12 \cdot 71,8}{12} = 15,3.$$

Таким образом, образовавшаяся жидкая фаза содержит 15,13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 84,87%  $\text{SiO}_2$ .

Расчет можно выполнить и относительно  $\text{SiO}_2$ :

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{(35 - 28,2) \cdot 100 + 12 \cdot 28,2}{12} = 84,87.$$

### 3. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ДИАГРАММАХ

## СОСТОЯНИЯ

### 3.1 Основные типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем

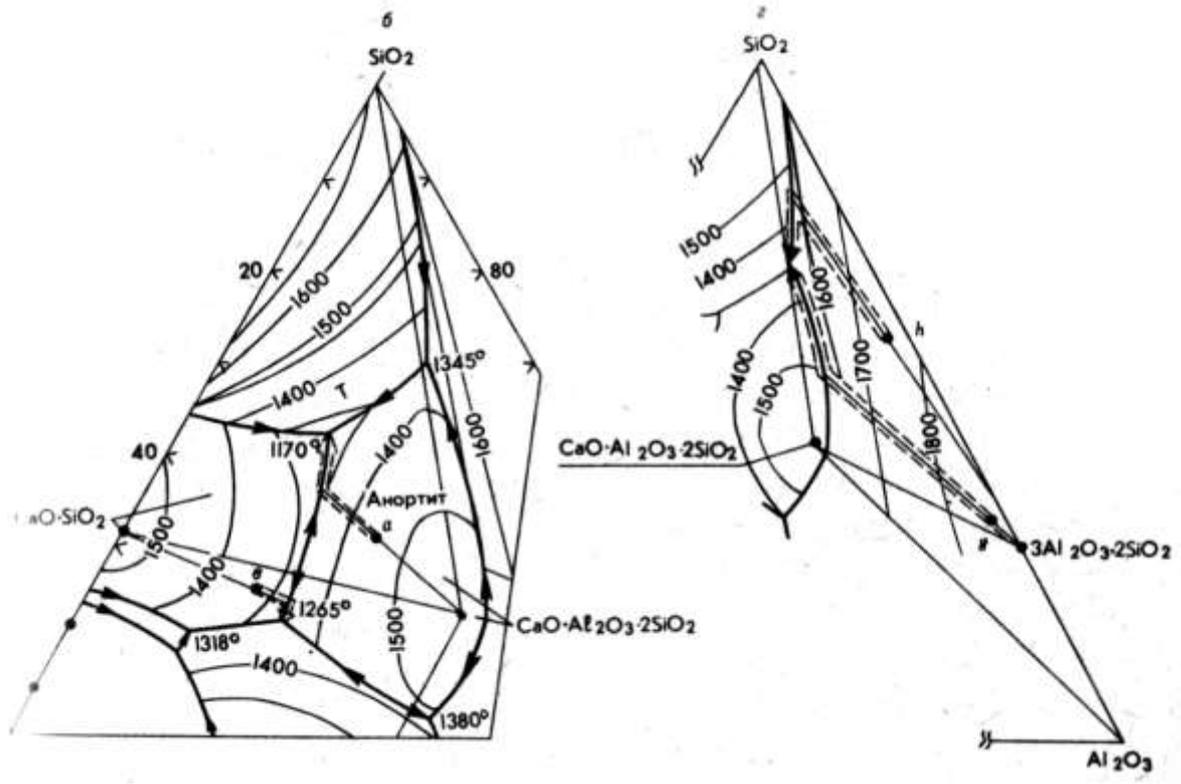
Различают трехкомпонентные системы с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов; двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно, инконгруэнтно и разлагающимся в твердом виде; тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно и инконгруэнтно; твердыми растворами в одной из двойных систем; ликвацией и с полиморфными превращениями (см конспект лекций).

При ликвации в трехкомпонентной системе на диаграмме появляется область ликвации, примыкающая к одной или двум сторонам треугольника, если ликвация наблюдается в частных двойных системах, или расположенная внутри диаграммы, если она возникает только в присутствии трех компонентов. Расплавы, составы которых проектируются на область ликвации, вначале при охлаждении будут распадаться на две жидкие фазы (возможны и случаи трехфазной ликвации), а затем ниже ликвидуса будет происходить кристаллизация. Конноды, нанесенные на область ликвации, показывают составы сосуществующих жидких фаз при температуре ликвидуса. Ликвировать при охлаждении будут также составы, пути, кристаллизации которых пересекают область ликвации.

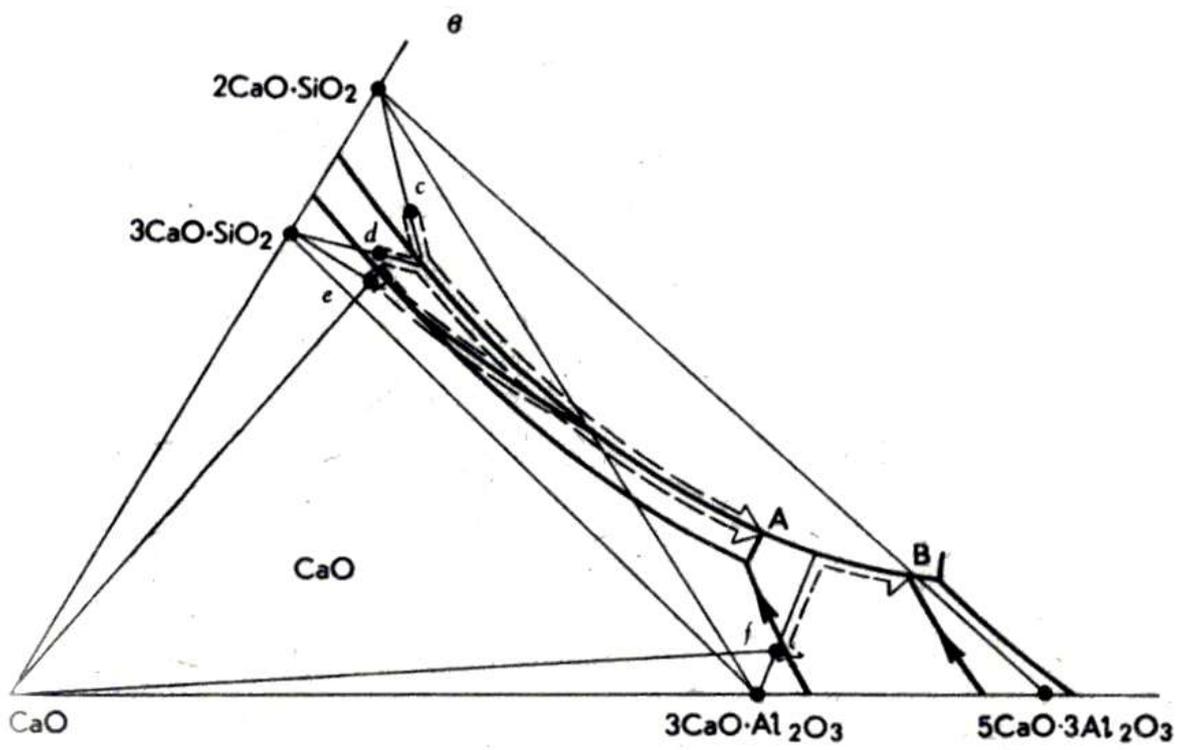
Варианты анализа фазовых превращений при охлаждении расплавов в трехкомпонентных системах рассмотрим на примерах построения путей кристаллизации в двух системах:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 3.1) и  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 3.2).

### 3.2 Примеры решения задач

Задача 3.1 Построить путь кристаллизации составов  $a$  и  $b$  (рис. 3.1,б), проектирующихся на поля кристаллизации анортита и волластонита (область кислых шлаков и шлакоситаллов).



CaO



К – кристобалит; Т - тридимит

Рисунок 3.1 – Фрагменты диаграммы состояния системы CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

*Решение.* Точка *a* лежит между изотермами 1400 и 1500 °С, следовательно, кристаллизация расплава при охлаждении начнется при

температуре  $\sim 1450$  °С с выделением анортита в качестве первичной кристаллической фазы.

Для построения пути кристаллизации соединим точку  $a$  с точкой состава анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и полученную линию продолжим в направлении анортит – точка  $a$  до пересечения с пограничной кривой между анортитом и волластонитом  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , т.е. вторичной кристаллической фазой будет волластонит. Далее следует определить направление пути кристаллизации вдоль пограничной кривой между анортитом и волластонитом (вверх или вниз). На ней имеется температурный максимум. Найдем его как точку пересечения соединительной прямой анортит – волластонит и пограничной кривой. В нашем случае путь кристаллизации вышел на пограничную кривую правее (или выше) температурного максимума. Следовательно, далее путь кристаллизации продолжается вдоль пограничной кривой в сторону тройной эвтектики между соединениями  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и тридимитом  $\text{SiO}_2$ . В этой эвтектике путь кристаллизации закончится при температуре  $1165$  °С. Таким образом, температурный интервал кристаллизации расплава  $a$   $1450$ - $1165$  °С, а конечные кристаллические фазы – анортит, волластонит и тридимит. Последовательность фазовых превращений состава  $a$  будет следующий:

расплав  $\rightarrow$  анортит + остаточная жидкая фаза  $\rightarrow$  анортит + волластонит + жидкая фаза  $\rightarrow$  анортит + волластонит + тридимит.

Путь кристаллизации состава  $b$  пройдет из точки состава волластонита (первичная кристаллическая фаза) через точку  $b$  в сторону пограничной кривой между  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и соединением  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . На пограничной кривой начнет выделяться вторая кристаллическая фаза – анортит. Далее путь кристаллизации проследует вниз по пограничной кривой (температурный максимум лежит выше) к эвтектике между соединениями  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Задача 3.2 Построить пути кристаллизации расплава  $c$ ,  $d$ ,  $e$ , соответствующих составам портландцементных клинкеров, и расплава  $f$ , близкого к составам глиноземистых цемента (3.1,в).

*Решение.* Точки  $c$ ,  $d$ ,  $e$  лежат в одном элементарном фазовом треугольнике  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Значит, все три состава при полной кристаллизации выделяют только эти фазы и закончат кристаллизацию в точке двойного подъема, где они находятся в равновесии, т.е. в точке  $A$ .

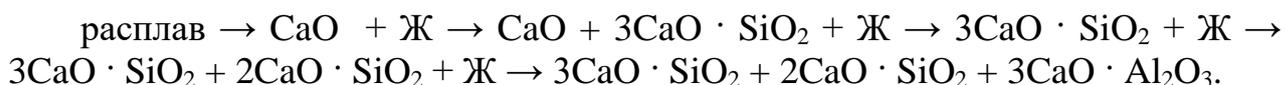
Состав  $c$  лежит в поле  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , Соединим точки состава  $c$  и соединения  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  прямой и продолжим эту прямую до пересечения с пограничной кривой между  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Далее путь кристаллизации проследует по этой пограничной кривой и закончится в точке  $A$ . Схема фазовых превращений состава  $c$ :



Состав  $d$  находится в поле инконгруэнтно плавящегося соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , точка состава которого расположена в поле кристаллизации  $\text{CaO}$ . Соединим точку  $d$  с точкой соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и продолжим полученную линию до пограничной кривой между полями кристаллизации  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Первичная кристаллическая фаза -  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , вторичная -  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Затем путь кристаллизации продолжается по указанной пограничной линии и заканчивается в точке двойного подъема  $A$  с выделением  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Для проверки конечной точки пути кристаллизации построим элементарный фазовый треугольник. Для этого соединим точки составов фаз, находящихся в равновесии в точке  $A$ . Заданная точка  $d$  будет лежать в данном фазовом треугольнике.

Состав  $e$  находится в поле кристаллизации  $\text{CaO}$ , но расположен между инконгруэнтным участком кривой с фазами  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  и точкой состава инконгруэнтно плавящегося соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Для таких составов на пограничной кривой необходимо определять точку исчезновения первичной фазы. Соединим точку  $e$  с составом первичной фазы  $\text{CaO}$  прямой и продолжим ее до пересечения с пограничной кривой. Здесь появится вторая кристаллическая фаза  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  за счет растворения  $\text{CaO}$ . По пограничной кривой следуем до точки исчезновения кристаллов  $\text{CaO}$ , которую найдем, соединив точку  $e$  с составом вновь образующейся фазы  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Далее путь кристаллизации пойдет по продолжению этой прямой через поле кристаллизации  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . На пограничной кривой между полями  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  появится следующая кристаллическая фаза  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Закончится кристаллизация в тройной точке  $A$ . Таким образом, последовательность фазовых превращений для состава  $e$  имеет вид:



Для точки  $f$  путь кристаллизации будет усложненным, так как она, как и точка  $e$ , лежит между инконгруэнтной кривой с фазами  $\text{CaO}$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и инконгруэнтно плавящимся соединением  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Путь кристаллизации идет по линии  $\text{CaO}$  – точка  $f$ , далее – по пограничной кривой с выделением  $\text{CaO}$  (растворяется) и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (образуется), затем через поле кристаллизации  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  по линии, соединяющей точку состава соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и заданную точку  $f$ , по пограничной кривой с выделением  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и закончится в точке двойного подъема  $B$  с выделением  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . Чтобы проверить, закончится ли кристаллизация в данной точке двойного подъема, для нее следует построить элементарный фазовый треугольник. Соединим точки составов  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , находящихся в равновесии в точке двойного подъема  $B$ . Заданная точка  $f$  находится внутри

этого фазового треугольника, следовательно, кристаллизация закончится в точке *B*.

Задача 3.3 Определить конечные кристаллические фазы, образующиеся при охлаждении расплавов *g* (муллитовый огнеупор) и *h* (шамотный огнеупор) (рис. 3.1,г).

*Решение.* Оба состава лежат в поле кристаллизации муллита, следовательно, первичной кристаллической фазой будет муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Соединим заданные точки с составом муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и полученные линии продолжим до пограничных кривых. Для состава *g* второй кристаллической фазой является анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Путь кристаллизации проследует по пограничной кривой между анортитом и муллитом вверх к точке эвтектики *C*, так как температурный максимум на пограничной кривой муллит – анортит лежит ниже точки пересечения с ней пути кристаллизации (для нахождения  $t_{\max}$  проведем соединительную прямую муллит – анортит до пересечения с пограничной кривой). Кристаллизация состава *g* закончится в точке *C* с выделением муллита, анортита и тридимита  $\text{SiO}_2$ .

Для состава *h* вторичной кристаллической фазой будут кристаллы  $\text{SiO}_2$ , а путь кристаллизации также закончится в точке эвтектики *C*.

Хотя конечные кристаллические фазы обоих составов одинаковы, однако соотношение между ними существенно различаются, поэтому и свойства огнеупоров также различны.

Задача 3.4 Определить и описать путь кристаллизации расплава, имеющего состав 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 56%  $\text{SiO}_2$  и 39%  $\text{MgO}$  (рис 3.2,б).

*Решение.* Найдем по содержанию компонентов положение точки состава на диаграмме. Она соответствует точке *m*.

Поскольку на диаграмме состояния системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  нанесены фазовые треугольники, можно определить, в каком элементарном фазовом треугольнике находится точка состава исходной смеси. Точка *m* попадает в элементарный фазовый треугольник: энстатит  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  – кордиерит  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  – форстерит  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Эти соединения выступают в роли конечных продуктов кристаллизации, а тройная точка *K*, где сходятся поля кристаллизации фаз  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , будет конечной точкой пути кристаллизации рассматриваемого состава.

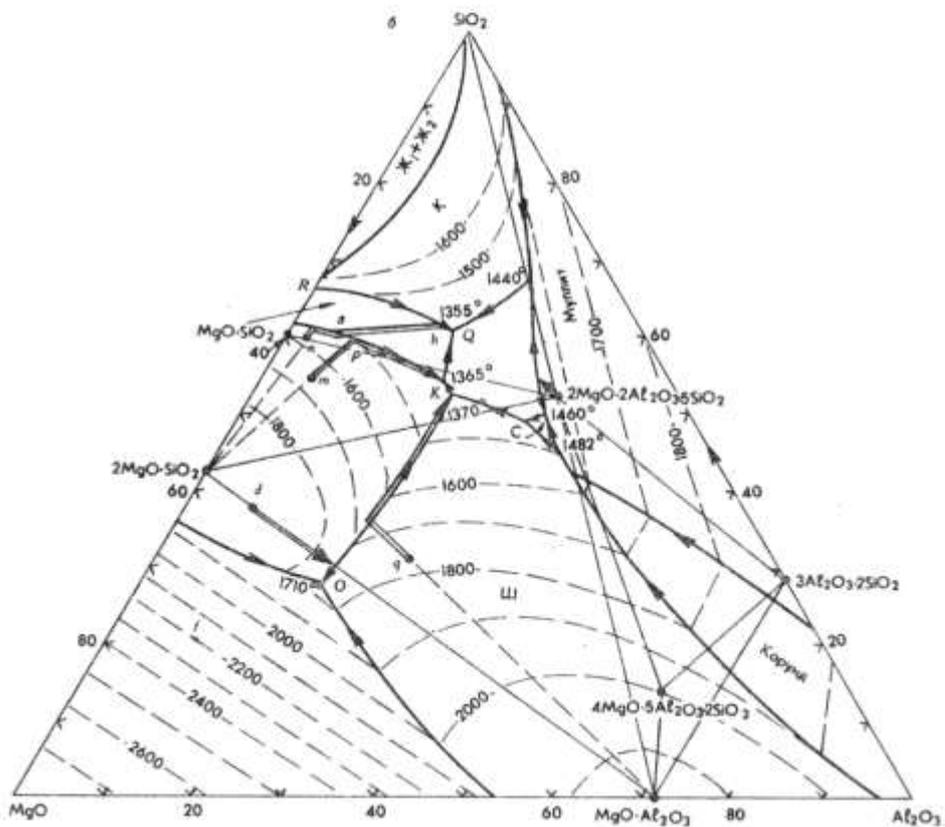
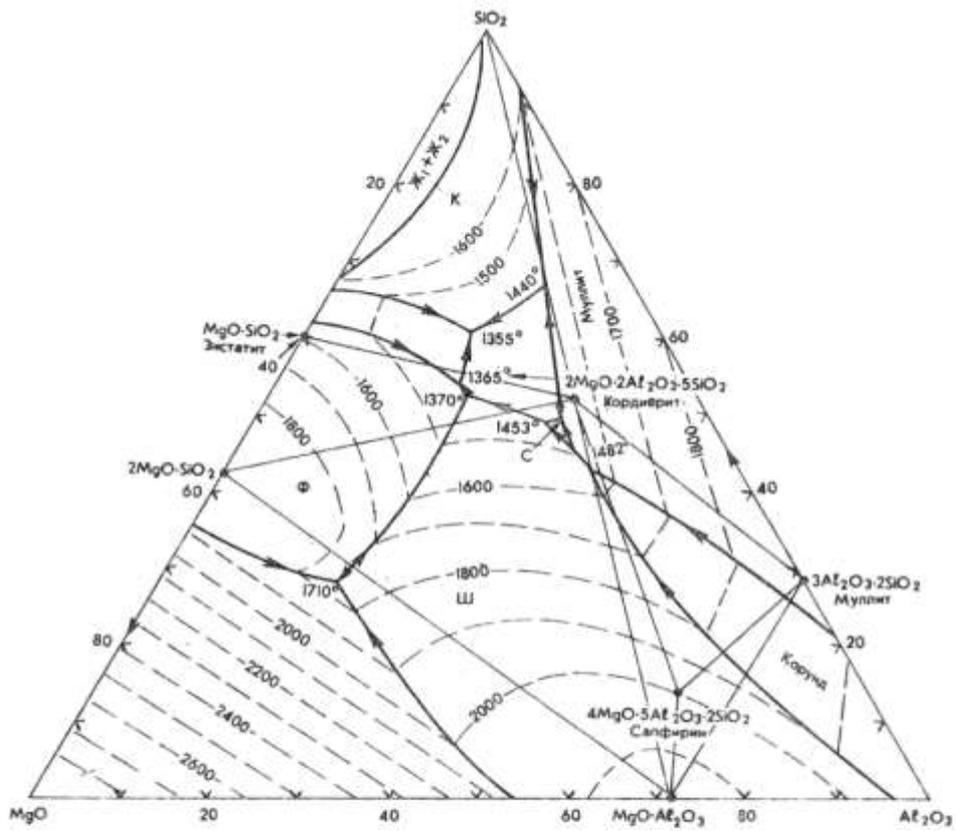
Установим температуру начала кристаллизации расплава *m*. Так как точка *m* лежит между изотермами 1600 и 1700 °С, то по ее положению определим, что температура начала кристаллизации составит около 1660°С.

В качестве первичной фазы при кристаллизации исходного расплава выделятся кристаллы форстерита  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , так как точка *m* лежит в поле кристаллизации этого соединения. Путь кристаллизации идет по продолжению прямой, соединяющей точку состава первичной фазы  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  с точкой *m*, в сторону понижения температуры до пересечения с пограничной кривой в точке *p*. При перемещении состава остаточного

расплава по прямой  $m-p$  твердую фазу образуют только кристаллы  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . При дальнейшем понижении температуры состав жидкой изменяется по пограничной кривой, перемещаясь к тройной точке  $K$  в направлении падения температуры. В равновесии с жидкой фазой будут находиться кристаллы  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Определим тип пограничной линии  $AK$ . Она разделяет поля первичной кристаллизации фаз  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Точка состава фазы  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  находится в поле кристаллизации форстерита, что свидетельствует об инконгруэнтном типе пограничной кривой  $AK$ . Так как кривая инконгруэнтна, то на ней протекает химическая реакция:  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Ж} \leftrightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Путь кристаллизации пойдет по пограничной кривой  $AK$  до тройной точки  $K$ . Это эвтектическая тройная точка, так как в ней сходятся три пограничные кривые с падающей к точке температурой. В ней расплав  $m$  затвердевает при температуре  $1365^\circ\text{C}$  с выделением кристаллов форстерита, протоэнстатита и кордиерита, поля, кристаллизации которых сходятся в точке  $K$ . На этом процесс кристаллизации завершается.



С – сапфирин; К – кристобалит; Ф – форстерит; Ш – шамот  
 Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  (а) и пути кристаллизации в ней (б)

Задача 3.5 Описать путь кристаллизации расплава, который содержит 39% MgO, 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 59% SiO<sub>2</sub>.

*Решение.* Найдем положение заданного состава на диаграмме. Оно соответствует фигуративной точке *n* (рис. 3.2, б). Точка *n* лежит в поле первичной кристаллизации соединения 2MgO · SiO<sub>2</sub>, но относится к другому элементарному фазовому треугольнику, вершины которого образуют точки соединений MgO · SiO<sub>2</sub>, кордиерита и кремнезема SiO<sub>2</sub>. Поэтому конечной точкой пути кристаллизации расплава *n* будет тройная точка *Q* (эвтектическая), а конечными фазами – протоэнстатит, тридимит SiO<sub>2</sub> и кордиерит.

В качестве первичной фазы выделяются кристаллы 2MgO · SiO<sub>2</sub>, поэтому путь кристаллизации пойдет по продолжению прямой, проведенной из точки состава форстерита через точку *n* до пересечения с инконгруэнтной пограничной кривой *AK*. В дальнейшем путь кристаллизации пойдет по пограничной кривой, при этом протекает химическая реакция: 2MgO · SiO<sub>2</sub> + Ж ↔ MgO · SiO<sub>2</sub>.

Количество выделившихся на первом этапе кристаллов 2MgO · SiO<sub>2</sub> невелико, и они полностью исчезнут в ходе реакции в тот момент, когда продолжение прямой, проведенной через точки составов образующейся в ходе реакции фазы MgO · SiO<sub>2</sub> и исходного расплава *n*, пересечет пограничную линию *AK* (точка *s*). Путь кристаллизации покидает пограничную линию и движется по продолжению прямой: точка состава MgO · SiO<sub>2</sub> – *n* в поле первичной кристаллизации проэнстатита до пересечения кривой *RQ*. Пограничная кривая *RQ* является конгруэнтной, и при движении по ней будет происходить совместная кристаллизация двух фаз: SiO<sub>2</sub> и MgO · SiO<sub>2</sub>. При достижении эвтектической точки *Q* оставшийся расплав полностью кристаллизуется с образованием трех фаз: SiO<sub>2</sub>, MgO · SiO<sub>2</sub> и 2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, последовательность фазовых превращений для точки *n* будет иметь вид:

расплав → форстерит + Ж → форстерит + энстатит + Ж → энстатит + Ж → энстатит + кремнезем + Ж → энстатит + кремнезем + кордиерит.

Задача 3.6 Определить конечную точку кристаллизации расплава, состав которого располагается на соединительной прямой шпинель – форстерит (например, точка *d*).

*Решение.* Фигуративная точка заданного состава *d* лежит в поле кристаллизации форстерита. Соединим точку состава форстерита с точкой *d* прямой и продолжим эту прямую до пересечения с пограничной кривой. Поскольку путь кристаллизации совпадает с соединительной прямой форстерит – шпинель, т.е. тех фаз, которые и находятся в равновесии на данной пограничной кривой, следовательно, путь кристаллизации приходит в

точку температурного максимума. В этом случае путь кристаллизации закончится в точке температурного максимума с окончательным выделением только двух фаз – форстерита и шпинели.

Задача 3.7 Построить путь кристаллизации расплава, состав которого отвечает точке  $g$  (рис. 3.3, б).

*Решение.* Точка заданного состава  $g$  лежит в поле кристаллизации шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Соединим точки состава первичной кристаллизационной фазы – шпинели с точкой  $g$  прямой и продолжим ее до пересечения с пограничной кривой. На пограничной кривой идет совместная кристаллизация шпинели и форстерита. Далее путь кристаллизации пройдет по пограничной кривой к точке двойного подъема с температурой  $1370^\circ C$ , где в равновесии находятся фазы – шпинель, форстерит и кордиерит. Проверим, закончится ли путь кристаллизации расплава в этой точке двойного подъема. Для этого соединим точки составов фаз, находящихся в ней в равновесии, и получим элементарный треугольник форстерит – шпинель – кордиерит. Точка заданного расплава попадает в данный фазовый треугольник, следовательно, путь кристаллизации расплава  $g$  заканчивается в точке двойного подъема при температуре  $1370^\circ C$  с выделением фаз – шпинели, форстерита и кордиерита. Температурный интервал кристаллизации расплава  $g$   $1850 - 1370^\circ C$ .

Задача 3.8 Определить путь кристаллизации расплава, соответствующего составу кордиерита  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ .

*Решение.* Исходный состав лежит в поле кристаллизации муллита, кристаллы которого и будут выделяться на первом этапе кристаллизации. При этом состав остаточной жидкой фазы изменяется по продолжению соединительной линии муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  – кордиерит  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  до пересечения с пограничной кривой между полями кристаллизации муллита и кордиерита в точке температурного максимума этой кривой, которая является инконгруэнтной. Вследствие этого в точке температурного максимума протекает химическая реакция  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Ж \leftrightarrow 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ . Реакция идет до полного исчезновения исходных реагентов, в результате чего остается одна твердая фаза – кордиерит, а путь кристаллизации завершается в точке температурного максимума на пограничной кривой.

### 3.3 Определение количественного соотношения фаз в трехкомпонентных системах

Количественный состав фаз в трехкомпонентной системе определяется так, как и в двухкомпонентной, с использованием правила рычага. При этом необходимо в любой момент кристаллизации уметь найти положение точек составов образующихся твердых и жидких фаз. Состав остаточной жидкой

фазы устанавливается как точка пересечения пути кристаллизации, построенного для заданного состава, и соответствующей изотермы, до которой охлаждается расплав. Составы расплавов в тройных точках определяются графически на диаграмме или по табличным данным.

Состав твердой фазы может слагаться из одной (в поле первичной кристаллизации), двух (на пограничной кривой) или трех (в тройных точках) кристаллических фаз. Во всех случаях по правилу рычага сначала определяется суммарное количество всей твердой фазы, а затем последнее расчленяется на составные части также по правилу рычага путем проведения соединительных прямых между образующимися фазами и нахождения на них положения точек суммарного состава твердой фазы. Можно использовать и аналитический способ расчета.

### 3.4 Примеры решения задач

**Задача 3.9** Найти соотношение между равновесными фазами при охлаждении исходного расплава (точка  $m$ , рис. 3.3) до температуры, определяемой изотермами  $t_2$ ,  $t_3$ , и к моменту прихода пути кристаллизации в точку эвтектики  $E$ .

*Решение.* Точка  $m$  находится в поле кристаллизации фазы  $A$ , кристаллы которой выделяются в качестве первичных при охлаждении расплава. Путь кристаллизации будет следовать по продолжению прямой, проходящей через точку составов фазы  $A$  и исходного расплава  $m$  до пересечения с пограничной кривой  $EE'$ . При этом изотерма  $t_2$  пересекается в точке  $p$ , соответствующей составу остаточной жидкой фазы при температуре  $t_2$ . Таким образом, из исходного расплава состава  $m$  при температуре  $t_2$  выделится две фазы: твердая  $A$  и жидкая состава  $p$ . Точка составов всех трех указанных фаз лежат на одной прямой  $Ap$ , а количественное соотношение между равновесными фазами согласно правилу рычага можно выразить соотношениями:

$$\frac{X_A}{X_{ж}} = \frac{mp}{mA}; \quad X_A = \frac{mp}{Ap} \cdot 100; \quad X_{ж} = \frac{mA}{Ap} \cdot 100,$$

где  $X_A$  и  $X_{ж}$  – содержание твердой фазы (кристаллов  $A$ ) и остаточного расплава состава  $p$ , образовавшихся при  $t_2$  из исходного расплава, соответственно, %.

При температуре  $t_3$  состав остаточной жидкой фазы соответствует точке пересечения пути кристаллизации с изотермой  $t_3$ . В равновесии с жидкой фазой в этот момент находятся кристаллы двух твердых фаз  $A$  и  $C$ . Суммарный состав

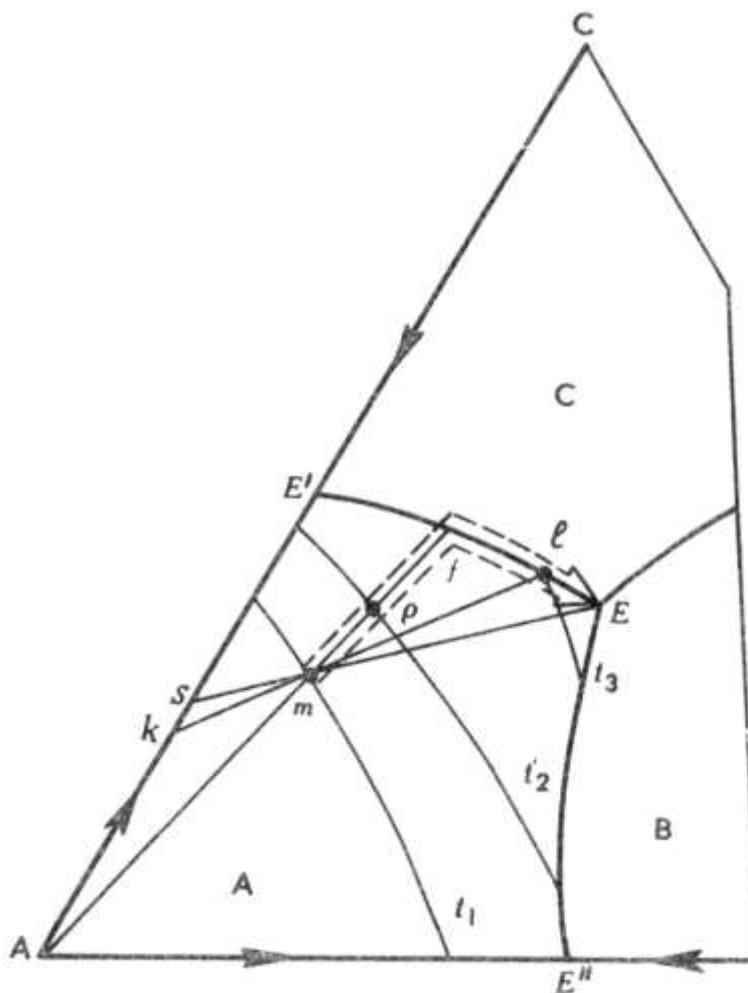


Рисунок 3.3 – Определение количественного содержания фаз в трехкомпонентной системе

твердой фазы, выделившейся к настоящему моменту, определяется точкой  $k$ , которая лежит на пересечении соединительной прямой  $AC$ , с продолжением прямой, соединяющей точки  $l$  и  $m$ . Содержание равновесных твердой и жидкой фаз (в %) можно рассчитать по правилу рычага следующими соотношениями:

$$\frac{X_{T_6}}{X_{Ж}} = \frac{ml}{mk}; \quad X_{T_6} = \frac{ml}{kl} \cdot 100; \quad X_{Ж} = \frac{mk}{kl} \cdot 100,$$

где  $X_{T_6}$  и  $X_{Ж}$  - количество равновесных твердой ( $A + C$ ) и жидкой (состав  $l$ ) фаз при температуре  $t_3$ , %.

В свою очередь твердая фаза состоит из кристаллических фаз  $A$  и  $C$ . Точка  $k$  делит линию  $AC$  на отрезки  $kA$  и  $kC$ , обратное соотношение между которыми пропорционально доле каждой из фаз:  $X_A / X_C = kC / kA$ . Следовательно,

$$X_A = \frac{kC}{AC} \cdot (100 - X_{Ж}); \quad X_C = \frac{kA}{AC} \cdot (100 - X_{Ж}).$$

Аналогично определяются количественные соотношения между равновесными фазами в момент прихода пути кристаллизации в тройную точку системы (рис. 3.3, точка  $E$ ) до начала кристаллизации эвтектики или появления третьей твердой фазы.

При этом суммарный состав выделившихся кристаллов в ходе охлаждения расплава  $M$  будет определяться точкой  $s$ , а фазовые соотношения – системой уравнений:

$$\begin{aligned} X_{Ж} &= (mk / kE) 100\%, \\ X_A &= (sC / AC) (100 - X_{Ж}), \\ X_C &= ((sA / AC) (100 - X_{Ж}). \end{aligned}$$

Во всех примерах устанавливается общее суммарное содержание кристаллических фаз, выделившихся с начала кристаллизации до заданной температуры.

**Задача 3.10** Для исходного расплава состава 70%  $MgO$ , 10%  $Al_2O_3$  и 20%  $SiO_2$  определить содержание равновесных фаз при полной кристаллизации (точка  $f$  на рис.3.2, б).

*Решение.* Путь кристаллизации этого расплава закончится в эвтектической точке  $O$  с выделением фаз: периклаза  $MgO$ , форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$  и шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$ .

Для нахождения соотношения между этими фазами можно воспользоваться аналитическим методом. В продуктах кристаллизации данного расплава исходное количество  $Al_2O_3$  связано в шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Состав шпинели: 29%  $MgO$  и 71%  $Al_2O_3$  (можно определить по диаграмме на стороне  $MgO - Al_2O_3$ ). Количество образовавшейся шпинели найдем из соотношения

$$\begin{array}{r} 100 \text{ мас. долей шпинели} - 71 \text{ мас. доля } Al_2O_3 \\ x_1 \quad \quad \quad - 10 \text{ мас. долей } Al_2O_3 \end{array}$$

откуда  $x_1 = \frac{10 \cdot 100}{71} = 14,1$  масс. доли шпинели. Тогда в 14,1 мас. доли шпинели содержится  $14,1 - 10 = 4,1$  мас. доли  $MgO$ .

Исходное количество  $SiO_2$  переходит в форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$ , который имеет следующий состав: 56%  $MgO$  и 44%  $SiO_2$ . Найдем количество выделившегося форстерита из соотношения

$$\begin{array}{r} 100 \text{ мас. долей форстерита} - 44 \text{ мас. доли } SiO_2 \\ x_2 \quad \quad \quad - 20 \text{ мас. долей } SiO_2, \end{array}$$

откуда  $x_2 = \frac{20 \cdot 100}{44} = 45,4$  масс. доли. С форстеритом связано  $45,4 - 20 = 25,4$  мас. доли  $MgO$ . Следовательно, в виде периклаза выделилось  $MgO$ :  $70 - 4,1 -$

25,4 = 40,5 мас. доли.

Таким образом, при полной кристаллизации расплава заданного состава выделилось шпинели  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  14,1%, форстерита  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  45,4% и периклаза  $\text{MgO}$  40,5%.

Задача 3.11 Определить температуру появления жидкой фазы при нагревании твердой смеси, содержащей 20% кордиерита и 80% кристаллов тридимита.

*Решение.* Вначале графически определим точку состава исходного расплава, при кристаллизации которого выделится данная смесь кристаллов. Для этого соединим точки составов фаз  $\text{SiO}_2$  и кордиерита  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  и разделим эту соединительную прямую на отрезки, обратно пропорциональные содержанию этих фаз (см рис. 3.2). Полученная точка соответствует составу исходного расплава. Построим путь кристаллизации для расплава. Точка будет лежать в поле кристаллизации муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Соединим точку муллита с точкой смеси прямой и продолжим ее до пограничной кривой. Вторичной кристаллической фазой будет кордиерит. Путь кристаллизации закончится в точке двойного подъема, к которой примыкают поля кристаллизации тридимита, муллита и кордиерита, причем к моменту прихода в точку двойного подъема муллит практически полностью израсходуется на реакцию образования кордиерита. Температура этой точки двойного подъема 1440 °С и будет температурой начала плавления исходной смеси.

Задача 3.12 Определить температуру появления жидкой фазы при нагревании твердой смеси, содержащей 83,4%  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и 16,6 % кристаллов  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ .

*Решение.* Точка состава исходного расплава, образующего при затвердевании данную смесь кристаллических фаз, должна лежать на соединительной линии  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  и одновременно принадлежать двум фазовым треугольникам. Путь кристаллизации в этом случае закончится в точке температурного максимума на пограничной кривой, разделяющей поле кристаллизации энстатита  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и кордиерита  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . Но в связи с тем, что путь кристаллизации проходит частично по инконгруэнтной пограничной кривой АК (рис. 3.2, б), фазовые превращения при кристаллизации носит сложный характер.

Вначале графически определим точку состава исходного расплава, при кристаллизации которого выделится смесь заданных твердых фаз. С этой целью соединительную линию  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  разделим на два отрезка, величина которых обратно пропорциональна содержанию фаз (см рис. 3.2). Полученная точка *n* будет соответствовать составу исходного расплава. Построим путь кристаллизации для расплава. Точка состава

исходного расплава лежит в поле кристаллизации форстерита  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (первичная кристаллическая фаза). Соединим точку состава форстерита с точкой  $n$  прямой и продолжим ее до пограничной кривой. Вторичной кристаллической фазой будет протоэнстатит, а путь кристаллизации пойдет по пограничной кривой  $AK$  в сторону тройной эвтектической точки  $K$ . При этом кристаллы  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  образуются в ходе реакции  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Ж} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , поскольку пограничная кривая  $AK$  инконгруэнтна. Количество кристаллов первичной фазы в данном случае невелико, поэтому они полностью расходятся в ходе реакции. Это произойдет в точке пересечения пути кристаллизации с продолжением прямой, соединяющей точки расплавов вторичной фазы и исходного расплава. При дальнейшем охлаждении путь кристаллизации покидает кривую  $AK$ , перемещаясь по продолжению прямой в поле энстатита. Движение по этому участку сопровождается кристаллизацией из расплава протоэнстатита. При достижении точки, являющейся температурным максимумом пограничной кривой  $AK$ , идет процесс кристаллизации остаточного расплава с образованием твердых фаз  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . Эта точка и является конечной точкой пути кристаллизации.

#### 4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите химические формулы энстатита, кордиерита, форстерита, периклаза, шпинели, тридимита.
2. Укажите: сколько и каких химических соединений имеет диаграмма состояния.
3. Укажите характер плавления химических соединений, а также температуру плавления.
4. Укажите полиморфные превращения, и для каких соединений они имеют место. Приведите температуры полиморфных превращений.
5. Укажите области ликвации на диаграмме состояния. Какие температуры расслоения. Укажите состав шихты, где имеет место расслоение.
6. Конгруэнтные и инконгруэнтные кривые, методы их определения. Какие процессы происходят на конгруэнтных и инконгруэнтных кривых. Приведите примеры из своих диаграмм.
7. Что такое точки двойного подъема и опускания, эвтектические точки. Какие процессы происходят в них.
8. Дайте характеристику метода определения конечного пути кристаллизации. Приведите пример из своей диаграммы.
9. Укажите на диаграмме состояния точки перитектики и охарактеризуйте процессы, происходящие в них.
10. Опишите правило рычага в 2-х и 3-х компонентных системах. Приведите пример из своей диаграммы.

## 5. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуева, Н.П. Физическая химия силикатов: учебное пособие / Н.П. Бушуева, О.А. Панова. — Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2017. — 104 с. — ISBN 2227-8397. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/80451.html>
2. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Бобкова Н.М.. — Минск : Вышэйшая школа, 2007. — 301 с. — ISBN 978-985-06-1389-9. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/20160.html>
3. Лавров Б.А. Физическая химия расплавов : учебное пособие / Лавров Б.А., Удалов Ю.П.. — Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2017. — 176 с. — ISBN 978-5-903090-91-4. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/80080.html>
4. Семериков И.С. Физическая химия строительных материалов : учебное пособие / Семериков И.С., Герасимова Е.С.. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 204 с. — ISBN 978-5-7996-1453-9. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/68308.html>
5. Дерябин В.А. Физическая химия дисперсных систем : учебное пособие / Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П.. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 88 с. — ISBN 978-5-7996-1450-8. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66609.html>

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**  
**к проведению практических занятий по дисциплине**  
**«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных**  
**материалов»**

**Составители:**

Прилипко Юлий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**Ответственный за выпуск:**

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».