

Министерство общего и профессионального образования РФ
Братский индустриальный институт

Фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных силикатных системах

*Методические указания для самостоятельной работы
студентов специальности 29.06
«Производство строительных изделий и конструкций»*

Братск 1999

Фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных силикатных системах: Методические указания для самостоятельной работы / И.А. Макарова. - Братск: БрИИ, 1999.- 31 с.

В методических указаниях представлен материал по фазовым равновесиям в одно- и двухкомпонентных системах, имеющих важное значение для технологии производства силикатных материалов. Рассмотрены методы построения силикатных систем и превращения в них, протекающие при изменении температуры, компонентного соотношения и, в некоторых случаях, давления. Наибольшее внимание уделяется исследованию действия высоких температур на состояние смесей.

Методические указания предназначены для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Химия силикатов».

Библиогр. 5 назв. Ил.11.

Рецензент **Т.Н. Радина**, доцент кафедры «Производство строительных изделий и конструкций»

Печатается по решению издательско-библиотечного совета

665709, г. Братск, ул. Макаренко, 40
Братский индустриальный институт
Тираж 200 экз. Заказ

Содержание

Введение.....	4
1. Правило фаз и общие понятия о диаграммах состояния	4
2. Методы построения диаграмм состояния силикатных систем.....	6
2.1. Статический метод отжига и закалки	7
2.2. Динамический метод термического анализа.....	8
2.3. Метод деформации конусов	10
3. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	11
4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	14
4.1. Диаграммы состояния системы с одной эвтектикой.....	14
4.2. Принцип непрерывности и соответствия	18
4.3. Правило рычага. Определение количественного соотношения фаз в системе	20
4.4. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно).....	21
4.5. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся с разложением (инконгруэнтно)	22
4.6. Диаграмма состояния системы с расслоением жидкой фазы (ликвацией)	25
4.7. Диаграмма состояния системы с полиморфными превращениями кристаллической фазы.....	27
4.8. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, образующимся или разлагающимся в твердом состоянии.....	28
4.9. Диаграмма состояния системы с непрерывным рядом твёрдых растворов.....	28
Вопросы для самоподготовки	30
Заключение.....	31
Список рекомендуемой литературы	31

Введение

Совершенствование технологии силикатных строительных материалов и создание новых материалов с заданными свойствами требует знаний основ физико-химических процессов при их получении.

Освоение методов анализа различных силикатных систем позволяет ориентироваться в сложных взаимодействиях компонентов силикатных материалов.

Знание основ фазового равновесия позволяет выявить сущность физико-химических процессов, протекающих при повышенных температурах, установить причины, обуславливающие изменения реакционной способности веществ в зависимости от их состава и внешних условий.

В методических указаниях рассмотрены фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных системах. Метод графического изображения различных состояний в системах основан на правиле фаз, которое позволяет исследовать, классифицировать все случаи равновесия, объяснить признаки подобия в поведении, казалось бы, совершенно разнохарактерных систем и, наоборот, различия систем, внешне весьма сходных.

1. ПРАВИЛО ФАЗ И ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ

При производстве или эксплуатации силикатных материалов имеют место химические и физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных многокомпонентных системах в твердом или жидком состоянии при высоких температурах. Это плавление и кристаллизация, реакции в твердом и жидком состояниях, полиморфные превращения и т.д.

Правило фаз Гиббса является основным законом, регулирующим равновесие в гетерогенных системах. Оно устанавливает математическую зависимость между числом степеней свободы C , числом фаз Φ , числом компонентов K системы, находящейся в равновесии:

$$C + \Phi = K + 2.$$

Фаза - однородная часть системы с одинаковыми физическими, химическими и термодинамическими свойствами. Она отделе-

на от других фаз поверхностью раздела, и ее можно выделить из системы механическим путем. Существуют чистые или простые фазы - соединения определенного состава, а также смешанные фазы - твердые растворы, смеси жидкостей.

Компоненты системы - наименьшее число индивидуальных химических соединений, которые выражают составы любой фазы системы.

Параметры системы - величины, определяющие состояние системы. К параметрам системы относятся температура, концентрация, давление и другие. Параметры системы могут быть зависимыми и независимыми. Независимые параметры определяют состояние системы, а также величины зависимых параметров. Независимые параметры системы, находящейся в равновесии, которые можно изменять в определенном интервале, не нарушая равновесия, т.е. не изменяя число и природу фаз, называются **степенями свободы**.

Число степеней свободы - наименьшее число независимых параметров, достаточных для определения состояния системы. Система, не имеющая степеней свободы, называется **нонвариантной** или **инвариантной**; имеющая одну степень свободы - **моновариантной**; две - **дивариантной** и т.д. В нонвариантном состоянии в системе не может изменяться ни один из ее параметров без нарушения равновесия в системе. При этом изменение любого параметра неизбежно повлечет изменение числа или природы фаз и переход системы в новое равновесное состояние. В моновариантном состоянии один из параметров системы может в некотором интервале изменяться без нарушения равновесия в системе, т.е. число и природа фаз не изменятся.

Для тугоплавких силикатных систем, в которых давление газовой фазы (упругость паров) над твердыми фазами можно рассматривать как постоянную величину, количество параметров сокращается на единицу и правило фаз выражается уравнением

$$C + \Phi = K + 1.$$

Правило фаз является основным законом, описывающим равновесные состояния в сложных системах. Формой графического выражения равновесных состояний в гетерогенных системах является диаграмма состояния (диаграмма плавкости). Диаграмма состояния - графическое изображение в краткой, централизованной

форме возможных равновесных состояний в данной системе при различных условиях. Каждая точка диаграммы выражает в соответствии с правилом фаз такое состояние системы, при котором равновесие уже полностью достигнуто. Диаграммы состояния позволяют определить:

- температуру начала и конца процесса плавления и кристаллизации при любом соотношении компонентов в смеси;
- из какого количества и каких по составу фаз будут состоять системы в зависимости от температуры;
- каким будет количественное соотношение фаз при любой температуре и составе смеси;
- какие изменения в составах и соотношениях фаз произойдут при изменении температуры;
- достигнуто ли данным продуктом состояние равновесия, какая степень отклонения имеет место и почему и т.д.

2. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Диаграмма состояния силикатных систем является результатом экспериментальных исследований фаз при изменении температуры, компонентного соотношения оксидов и, в ряде случаев, давления. При этом для изучения фазового состава применяют физико-химические методы исследования: рентгенофазовые, микроскопические и химические.

При изучении силикатных систем основным является вопрос о влиянии высоких температур на состояние смеси из различных оксидов.

Наибольшее значение имеют методы, которые позволяют установить различные превращения, протекающие при термической обработке исследуемых составов.

Основными методами построения диаграмм состояния являются:

1. Статический метод отжига и закалки.
2. Динамический метод термического анализа.
3. Метод деформации конусов.

Ниже изложены особенности применения данных методов.

2.1. Статический метод отжига и закалики

Этот метод имеет важное значение при изучении высокотемпературных превращений именно в силикатах, так как позволяет избежать влияния переохлаждения. Если при охлаждении металлических расплавов кристаллизация протекает быстро, то в силикатах, особенно с повышением содержания кремнезёма, часто наблюдается застывание расплавов в аморфном или стекловидном состоянии. В ряде случаев кристаллизация всё же проходит, но при температурах, лежащих значительно ниже истинной температуры кристаллизации силикатного расплава. Применение метода отжига и закалки позволяет избежать влияния переохлаждения. Для определения истинных температур исследуемый препарат в виде кристаллов или стекла выдерживается в печи до тех пор, пока не придёт в равновесное состояние. Этот процесс называется "отжигом". Мгновенным охлаждением ("закалкой") образца в ртутной, масляной или водяной бане фиксируют высокотемпературное состояние. Для того чтобы убедиться в достижении полного равновесия, отжиг при одной и той же температуре проводят до тех пор, пока увеличение продолжительности выдерживания экспозиций (препаратов постоянного оксидного состава) не будет вызывать изменения в образце.

Если при некоторой температуре T_1 отжигаемое стекло не обнаружит признаков кристаллизации, несмотря на продолжительность выдерживания, а при более низкой температуре T_2 образуются кристаллы, то истинная температура плавления T_3 находится между ними.

Схема диаграммы состояния, построенной на основании результатов отжига или закалки, представлена на рис. 2.1.

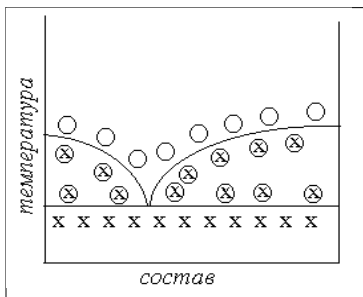


Рис 2.1. Схема диаграммы состояния двухкомпонентной системы на основе данных отжига и закалки: O – стекло; X – кристаллы; X – стекло+кристаллы

Вследствие необходимости проведения большой серии опытов по отжигу и закалке для одного и того же состава данный метод является трудоемким, однако наиболее точным из всех применяемых для силикатных систем. Точность метода определяется двумя факторами: возможностью поддерживать температуру в обжиговой печи и точностью отсчетов по приборам.

При работе с веществами, окисляющимися при нагревании на воздухе, в обжиговой печи создают атмосферу, исключаящую влияние кислорода. В частности, при изучении силикатов закиси железа применяют азот, предварительно очищенный пропусканием через аммиачный раствор закиси меди и над накаливаемыми медными стружками.

При проведении исследований навеска образца, подвергающаяся отжигу и закалке, помещается в пакет из платиновой фольги и подвешивается в печь при помощи тонкой платиновой нити на специальных платиновых крючках. После окончания эксперимента через крючки пропускают ток и нить, поддерживающая пакет, пережигается, а навеска падает в охлаждающую ванну под отверстием обжиговой печи.

После закалки образец извлекается из ванны и подвергается тщательному микроскопическому и рентгенофазовому исследованию для установления фазового состояния и природы фаз.

Следует отметить, что в ряде случаев большая скорость кристаллизации (например у ортосиликатов) полностью исключает возможность установления переохлаждения и фиксации высокотемпературного состояния системы. В этом случае применяют другие методы, чаще всего динамический метод термического анализа (получение кривых нагревания и охлаждения) [2].

2.2. Динамический метод термического анализа

Метод термического анализа исключает влияние переохлаждения в силикатных системах и обеспечивает более достоверные результаты, чем метод кривых охлаждения.

При равномерном нагревании вещества, не происходят процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Кривая, выражающая зависимость между температурой и временем нагревания вещества, имеет плавный непрерывный характер.

Если в нагреваемом веществе происходит экзотермическое превращение, сопровождающееся выделением тепла, на кривой нагревания образуется перегиб, отвечающий ускорению подъёма температуры. Если же процесс имеет эндотермический характер, сопровождающийся поглощением тепла, на кривой нагревания наблюдается перегиб противоположного направления вследствие замедления подъёма температуры (рис. 2.2, а).

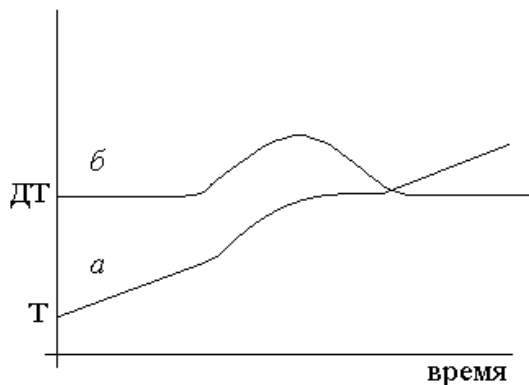


Рис. 2.2. Простая (а) и дифференциальная (б) кривые нагревания

Указанным способом определяют температуры полиморфных превращений некоторых силикатов, диссоциации карбонатов, дегидратации гидратных соединений и др. Для записи кривых нагревания можно использовать пирометр Курнакова. Однако чувствительность термоэлектрической системы оказывается недостаточной, чтобы вызвать перегиб на кривых нагревания. Поэтому применяют дифференциальную термопару, регистрирующую разность температур между испытываемым и инертным веществами. В этом случае тигель делится перегородкой пополам: в одну половину помещают испытуемое, в другую — инертное вещество, не претерпевающие никаких превращений при нагревании в заданном интервале температур. Дифференциальный анализ позволяет фиксировать наиболее чётко термические эффекты, в отличие от исследований выполненных на пирометре Курнакова (рис. 2.2, б).

Схема диаграммы состояния, построенная по кривым нагревания, приведена на рис. 2.3.

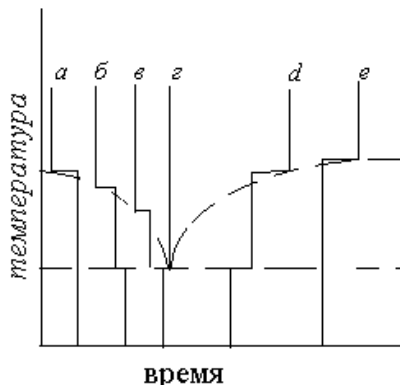


Рис 2.3. Схема диаграммы состояния двухкомпонентной системы, построенной по кривым нагрева

Представленную серию кривых можно разделить на три группы:

- 1) для чистых компонентов с одним термическим эффектом (а, в);
- 2) для промежуточных компонентов с двумя термическими эффектами (б, в, д);
- 3) для эвтектического состава с одним только нижним термическим эффектом (г).

Кривые охлаждения получают аналогично кривым нагревания, однако применение их ограничено вследствие явления переохлаждения [2].

2.3. Метод деформации конусов

Этот метод применяется исключительно только для высокоплавких систем, для которых описанные выше более точные методы оказываются неприемлемыми. Он основан на определении температуры деформации конуса, изготовленного из испытуемого вещества.

Существенно осложняет процесс эвтектический характер плавления системы. Если смесь содержит эвтектику с большим или меньшим избытком одного компонента, то конус станет размягчаться, как только начнётся плавление эвтектики.

Несмотря на большую неточность, условия плавкости в системах, образуемых высокоогнеупорными оксидами, в основном

изучаются этим методом. Полученные диаграммы следует считать именно диаграммами плавкости, а не диаграммами состояния системы [2].

3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Общий вид диаграммы состояния однокомпонентной системы представлен на рис. 3.1, а.

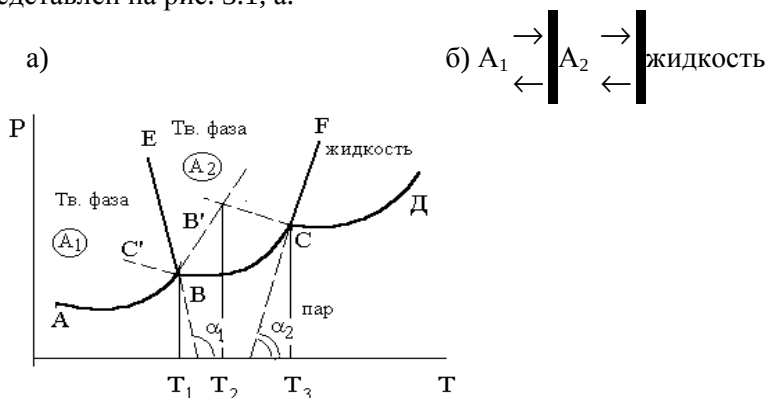


Рис. 3.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропным превращением (а) и схема энантиотропного процесса (б)

Единственный компонент системы А образует две модификации: низкотемпературную А₁ и высокотемпературную А₂. На диаграмме зафиксированы пограничные линии АВ, ВС, СД, ВЕ, СФ, которые разделяют области существования различных фаз. На данных линиях в равновесии находятся две какие-либо фазы системы. Ниже кривой АВСД находится область пара вещества, в области FCD - жидкость, в области EBCF - твердая кристаллическая фаза А₂ и в области ABE - модификация А₁.

Все области являются однофазными и по правилу фаз - дивариантными, т.е. в них можно произвольно менять два параметра Р и Т, не нарушая равновесия в системе. Вдоль пограничных кривых можно произвольно изменять только один параметр. При этом второй (зависимый) параметр в соответствии с изменением первого будет принимать строго определенное значение, а точка, выражающая состояние системы, будет перемещаться вдоль пограничной кривой. В тройных инвариантных точках В и С в равновесии суще-

ствуют уже три фазы, в частности в точке В - твердая фаза A_1 , твердая фаза A_2 и пар. В этих точках для сохранения равновесия все параметры системы должны быть строго зафиксированы. Любая точка пограничной кривой, а также точки В и С определяют параметры, при которых одна фаза превращается в другую. Например, точка В при данном Р определяет температуру T_1 перехода фазы A_1 в фазу A_2 . Температура плавления фазы A_1 определяется пересечением продолжения кривой упругости пара этой модификации АВ с продолжением кривой упругости пара жидкости СД. Точка их пересечения В' соответствует температуре метастабильного плавления T_2 , т.к. в равновесных условиях фаза A_1 непосредственно в жидкость не переходит, а переходит в фазу A_2 .

Фазовые переходы зависят не только от Т, но и от Р, поэтому пограничные кривые ВЕ и СФ имеют наклон к оси температур. Если угол наклона пограничной линии к положительному направлению оси температур тупой, (α_1), то это означает, что высокотемпературная форма A_2 имеет меньший абсолютный объем, т.е. большую плотность, чем низкотемпературная форма A_1 . В этом случае повышение давления снижает температуру перехода T_1 фазы A_1 в A_2 , т.е. при нагревании переход низкотемпературной, менее плотной модификации в высокотемпературную, более плотную облегчается. Такой случай имеет место в системе H_2O , в которой при переходе льда в воду объем уменьшается. Однако подобные явления встречаются редко, почти всегда пограничная линия имеет острый угол наклона (α_2), как линия СФ, т.е. высокотемпературная модификация (в данном случае расплав), имеет больший абсолютный объем и меньшую плотность. Все силикаты при плавлении увеличивают абсолютный объем, и обычно с повышением давления температура их плавления увеличивается.

Если вещество имеет несколько полиморфных модификаций, то каждая из них имеет свою область стабильного состояния. Никакая другая модификация в этой области не может быть стабильной. Однако в области, устойчивой для данной модификации, в неустойчивом, метастабильном состоянии могут существовать другие модификации. Пограничные линии изображаются в этом случае пунктиром - ВС', В'С, ВВ' (рис. 3.1). При данной температуре упругость пара - давление над неустойчивой модификацией или фазой всегда выше, чем над устойчивой.

Если модификации находятся в равновесии, их упругости пара всегда равны. Это условие выполняется в точках В и С и на пограничных линиях ВЕ и СФ.

При изменении параметров полиморфные модификации могут переходить одна в другую. При этом существуют два типа такого превращения: *энантиотропные* - обратимые и *монотропные* - необратимые. Энантиотропные могут протекать обратимо в любом направлении. Схема процесса представлена на рис. 3.1, б.

Энантиотропные превращения протекают тогда, когда температура перехода одной модификации в другую (T_1) лежит ниже температуры плавления каждой модификации ($T_1 < T_2, T_1 < T_3$) и обе модификации на данной диаграмме имеют области стабильного существования (рис. 3.1, а).

При монотропных превращениях (рис. 3.2) переход одной модификации в другую необратим, т.е. процесс может протекать только в каком-нибудь одном направлении. Это возникает тогда, когда температура перехода одной T_1 модификации A_1 в другую A_2 лежит выше температур плавления T_1 и T_2 .

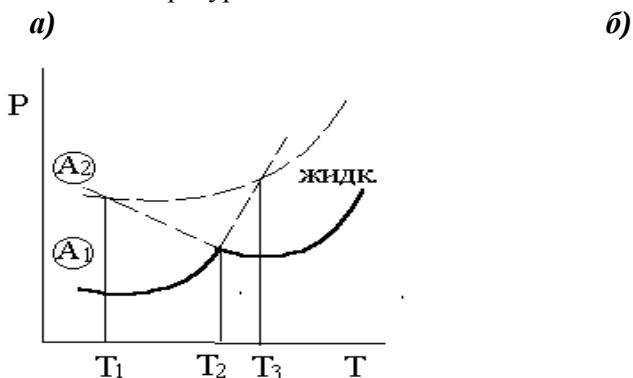


Рис. 3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с монотропным превращением (а) и схема монотропного процесса (б)

Модификация A_1 - стабильная форма вещества, а A_2 - метастабильная при данных условиях форма вещества. При нагревании A_1 переходит в жидкость, при достаточно быстром охлаждении которой до температуры T_2 может выделяться неустойчивая форма A_2 . Последовательность фазовых превращений при этом регулируется **правилом Оствальда: образование вещества, существующего в**

нескольких модификациях, протекает ступенчато и таким образом, что сначала стремится образоваться неустойчивая модификация, которая затем превращается в устойчивую модификацию. Таким образом, при быстром охлаждении сначала может зафиксироваться неустойчивая в данных условиях форма. Являясь метастабильной, A_2 переходит затем при соответствующих условиях в устойчивую модификацию A_1 . Обратный непосредственный переход A_1 в A_2 невозможен, поскольку устойчивая форма A_1 обладает по сравнению с A_2 меньшей упругостью пара, а переход в направлении получения формы с повышенной упругостью пара происходить не может, поскольку это противоречит I и II началам термодинамики. Переход $A_2 \rightarrow A_1$ монотропен. Получить форму A_2 из формы A_1 можно путем плавления A_1 , а затем ее быстрого охлаждения [1, 5].

4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В двухкомпонентных бинарных системах фазовые процессы значительно усложняются. Если в однокомпонентных системах при изменении параметров могут протекать только полиморфные превращения и изменения агрегатного состояния, то в двухкомпонентных системах имеют место взаимодействия компонентов. Это обеспечивает большое разнообразие типов систем.

4.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной эвтектикой

Двухкомпонентные диаграммы строятся в координатах «температура», «концентрация» (рис. 4.1, а).

Давление в силикатных системах принимается постоянным, концентрация выражается в %. На диаграмме указывается концентрация одного из компонентов, которая определяется по разности: $\%A = 100 - \%B$. Точки в начале и конце оси абсцисс соответствуют 100% концентрации данного компонента (А или В). Для определения состава, соответствующего точке *a*, из нее опускают перпендикуляр *ad* на ось концентраций. Точка *d* выражает искомый состав: 40% - А и 60% - В. Вертикаль *ad* называют вертикалью состава.

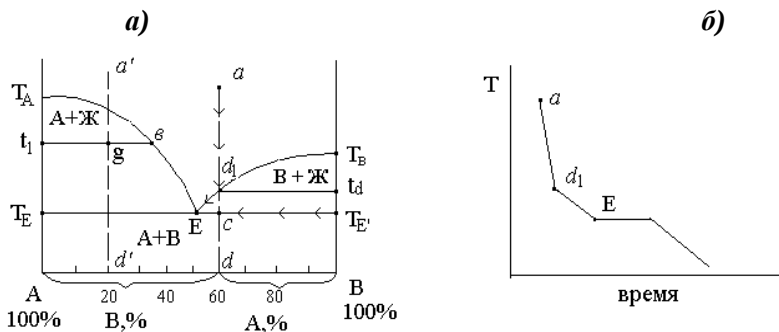


Рис. 4.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (а) и характер изменения температуры кристаллизации (б)

Важно понимать, что под словом "концентрация", которая наряду с температурой является одним из переменных параметров в этой и всех других системах, в которых не образуется твердых растворов, понимается концентрация компонентов в жидкой фазе - расплаве. Если жидкая фаза отсутствует, то система будет состоять из кристаллов А и В. В этом случае концентрация как переменный параметр будет отсутствовать, и ось абсцисс будет выражать только состав смеси, состоящий из кристаллов А и В. **Таким образом, не следует путать понятия «концентрация» и «состав».**

Важным элементом строения диаграммы является линия **ликвидуса** $T_A E T_B$. Она показывает:

- состав жидкой фазы, полностью насыщенной кристаллами А (линия $T_A E$) и кристаллами В (линия $T_B E$);
- температуру, при которой из жидкой фазы при охлаждении начинают выпадать первые кристаллы твердой фазы: на линии $T_A E$ - кристаллы А и на линии $T_B E$ - кристаллы В; или, наоборот, температуру, при которой при нагревании твердого вещества исчезают последние кристаллы твердой фазы, т.е. вещество полностью переходит в расплав. На линии ликвидуса жидкая фаза находится в равновесии с соответствующим видом кристаллов.

Точки T_A и T_B соответствуют температурам плавления чистых компонентов. Кривые $T_A E$ и $T_B E$ сходятся в точке минимума Е, которая называется эвтектикой. Падение кривых ликвидуса внутрь диаграммы объясняется законом **Рауля-Вант-Гоффа: при прибавлении до определенной концентрации к одному веществу**

другого, не образующего с первым твердого раствора, во всех случаях наблюдается понижение температуры плавления или температуры кристаллизации. Состав, соответствующий точке Е, называют эвтектическим составом.

Эвтектика - это строго постоянный для каждой системы, независимый от исходного соотношения компонентов состав, плавление или затвердевание которого начинается и заканчивается при одной и той же, строго постоянной эвтектической температуре - T_E . Кроме того, это постоянная наименьшая температура, при которой начинается плавление и заканчивается кристаллизация любого состава в данной системе, за исключением чистых компонентов, которые плавятся и кристаллизуются при определенной температуре (T_A , T_B). Следует понимать, что любая смесь компонентов начинает плавиться и кристаллизоваться при одной и той же эвтектической температуре, и в любой смеси можно выделить часть вещества с соотношением компонентов А и В, соответствующим эвтектическому составу. Таким образом, любую смесь твердых компонентов А и В можно представить как эвтектическую смесь плюс избыток какого-либо компонента А или В. Точка эвтектики на двухкомпонентных диаграммах всегда лежит между точками составов кристаллизующихся в ней твердых фаз.

Однофазная область выше кривой ликвидуса является дивариантной областью расплавов, не насыщенных по отношению к кристаллам А и В; $C=K-\Phi+1=2-1+1=2$. Все точки кривых ликвидуса, а также областей T_A-T_E-E и T_B-T_E-E между кривыми ликвидуса и горизонталью эвтектической температуры TET_E' выражают моновариантное состояние системы $C=K-\Phi+1=2-2+1=1$. В этих областях присутствуют две фазы: кристаллы А и жидкость или кристаллы В и жидкость, насыщенная по отношению к ним. Двухфазная область - кристаллы А и кристаллы В - ниже горизонтали эвтектической температуры TET_E' (линии *солидуса*) является также моновариантной $C=K-\Phi+1=2-2+1=1$. Правда, казалось бы, здесь имеются две степени свободы, т.к. в пределах этой области можно менять температуру и состав, не изменяя количества и природы фаз - кристаллов А и В. Однако параметр "концентрация" в данном случае отсутствует, т.к. нет жидкой фазы, и остается один переменный параметр - «температура» - и, следовательно, одна степень свободы.

Точка эвтектики Е является единственной тройной точкой системы. В ней в равновесии находятся три фазы (жидкость + кр. А +

16

кр. В), поэтому число степеней свободы здесь равно 0:

$C = K - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, т.е. точка эвтектики инвариантна. Ни температуру, ни концентрацию в данном случае нельзя изменять без изменения числа фаз.

Для определения состава фаз при интересующей температуре следует провести горизонтальные линии, параллельные оси концентраций от оси температур до кривой ликвидуса. Эти линии называются **коннодами**. Концы коннод указывают точки составов двух равновесных при данной температуре фаз. При температуре t_1 коннодой будет являться горизонталь t_1e , которая показывает, что система при этой температуре состоит из твердой фазы, состав которой выражается точкой t_1 , т.е. из чистого компонента А, и жидкой фазы, состав которой выражен точкой e на кривой ликвидуса. Чтобы определить концентрацию компонентов в расплаве, необходимо опустить перпендикуляр на ось концентраций и прочесть состав расплава.

Путь кристаллизации. При охлаждении расплава состава a до d_1 ($a \rightarrow d_1$) будет происходить только понижение температуры без каких-либо фазовых изменений. В точке d_1 по достижении ликвидуса жидкая фаза окажется насыщенной по отношению к компоненту В, и он начнет выкристаллизовываться из жидкости. Выделение первых кристаллов В вызовет обеднение жидкости компонентом В, и ее состав начнет изменяться в направлении от точки d_1 по кривой ликвидуса к точке Е. Одновременно с понижением температуры будет увеличиваться количество выпавших кристаллов В. При достижении эвтектической температуры T_E жидкость в системе будет отвечать эвтектическому составу Е, который и начинает кристаллизоваться с одновременным выделением кристаллов А и В, поскольку точка Е принадлежит одновременно кривым ликвидуса T_AE и T_BE . Таким образом, расплав в точке Е насыщен по отношению к обоим твердым фазам. Если при этом к системе не будет подводиться или отниматься тепло, то в равновесии при эвтектической температуре будут находиться три фазы: расплав, кристаллы В, кристаллы А. Если от системы отнимается тепло, то одна из фаз, а именно жидкая фаза, будет исчезать, т.е. будет происходить кристаллизация жидкости постоянного состава. Температура T_E и состав жидкой фазы будут оставаться постоянными, потому что система в эвтектической точке не имеет степеней свобод. Тем-

пература будет поддерживаться постоянной за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации.

Таким образом, расплав состава a при охлаждении будет изменять свой состав следующим образом: $a \rightarrow d_1 \rightarrow E$.

Как же при этом будет изменяться состав твердой фазы при кристаллизации того же расплава? От температуры t_d и до температуры эвтектики твердая фаза состоит из кристаллов В (100% В). Можно сказать, что состав твердой фазы выразится как $t_d - T_E'$. При кристаллизации эвтектики состав твердой составляющей системы будет обогащаться фазой А, и точка, выражающая состав твердой смеси, будет смещаться от точки T_E по линии эвтектической температуры (линии солидус) к точке c , лежащей на вертикали ad исходного состава. После исчезновения жидкой фазы и окончательного затвердевания системы она будет состоять только из кристаллов В и А в соотношении, соответствующем исходному свойству расплава.

Путь кристаллизации наглядно представлен на рис. 4.1, b в виде ступеней, отражающих последовательность протекания фазовых процессов при понижении температуры.

4.2. Принципы непрерывности и соответствия

В основе построения диаграмм состояния лежат принципы соответствия и непрерывности, разработанные Н.С. Курнаковым.

ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ. Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

При пояснении этого положения на рис. 4.2 воспроизведена диаграмма состояния с одной эвтектикой, причем у каждой точки, линии, на каждой плоскости отмечено, какому комплексу фаз соответствует данный геометрический образ.

На диаграмме жидкой фазе (расплавленными смесями) отвечает часть плоскости, лежащая выше кривой $T_A E T_B$, расплавленному компоненту А - вертикальный отрезок выше точки T_A ; расплавленному компоненту В - такой же отрезок выше точки T_B ; комплексу фаз из твердого компонента А, находящегося в равновесии с жидким А, - точка T_A ; комплексу фаз из твердого компонента В, находящегося в равновесии с жидким В, - точка T_B ; жидкости, насыщенной компонентом А, - ветвь кривой плавкости $T_A - E$; жидкости,

насыщенной компонентом В, - ветвь кривой плавкости T_B-E ; комплексу фаз из жидкости и твердого А - плоскость T_A-E-T_E ; комплексу фаз из жидкости и твердого В - плоскость T_B-E-T_E' ; эвтектическому комплексу, т.е. комплексу, состоящему из трех фаз - жидкости и твердых А и В в том же соотношении, - отвечает эвтектическая точка Е. Остальные точки эвтектической линии или линии солидуса отвечают эвтектическому комплексу с избытком твердых фаз А или В. Комплексу фаз, состоящему из кристаллов А и В, соответствует часть плоскости, расположенная ниже линии солидуса. Конечные точки эвтектической линии, т.е. точки T_E и T_E' , отвечают определенной кристаллической фазе А или В, т.к. лежат на вертикальных граничных линиях.

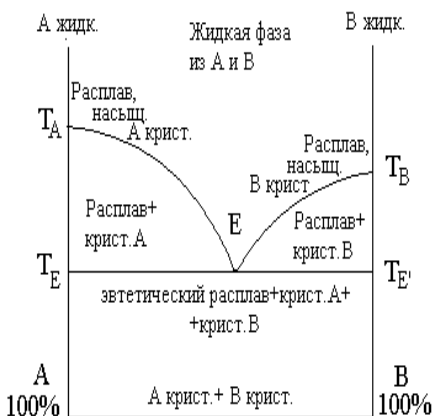


Рис. 4.2. Комплексы фаз, отвечающие различным геометрическим образам диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Следует помнить, что каждой твердой фазе на диаграмме отвечает кривая температур начала кристаллизации. Температуре начала кристаллизации А отвечает кривая T_A-E , а температурам начала кристаллизации В - кривая T_B-E .

Точка пересечения двух кривых начала кристаллизации может быть эвтектической (точка Е на рис. 4.2) или перитектической (точка G на рис. 4.4).

ПРИНЦИП НЕПРЕРЫВНОСТИ. Если количество и природа фаз в системе сохраняются, то свойства в системе изменяются непрерывно. При исчезновении фаз или появлении новых свойства системы изменяются скачкообразно (рис. 3.1, б) [1].

4.3. Правило рычага для определения количественного соотношения в двухкомпонентной системе

Диаграммы состояния позволяют определить не только характер и температуры фазовых изменений, но и количественное соотношение фаз при данной температуре. Это определение производится с помощью **правила рычага**, которое формулируется следующим образом: *если одна фаза при термодинамическом процессе распадается на две, то количество полученных фаз обратно пропорционально отрезкам прямой - конноды, проведенной параллельно оси концентрации от точки состава исходной фазы до точек составов полученных фаз*. Одновременно следует помнить, что точки, изображающие составы полученных фаз, располагаются всегда по обе стороны от точки состава исходной фазы.

Пусть имеется расплав состава a' (рис. 4.1). Требуется определить, сколько жидкой и твердой фаз будет содержаться в системе при охлаждении этого расплава до температуры t_1 . Проводим при этой температуре конноду $t_1\phi$. Из точки a' на ось абсцисс опускаем вертикаль состава $a'd'$. Пересечением этой вертикали с коннодой является точка g , которая соответствует составу исходной фазы - расплава, количественное соотношение компонентов в котором устанавливается по точке пересечения вертикали с осью концентраций. Концентрация компонента В в расплаве 40%, компонента А - 60%. Концы конноды укажут составы полученных фаз: точка ϕ - жидкой фазы, точка t_1 - твердой (кристаллы А). Согласно правилу рычага можно написать соотношение:

$$ж/т\phi = t_1g/\phi g, \quad (4.1)$$

где $ж$ - количество жидкой фазы; $т\phi$ - количество твердой фазы (кристаллы А); t_1g - длина отрезка конноды от точки, выражающей состав твердой фазы до точки состава исходной фазы g ; ϕg - длина отрезка конноды от точки состава жидкой фазы до точки состава исходной фазы g .

Следует обратить внимание на обратную пропорциональность: отрезок конноды, примыкающий своим концом к кривой ликвидуса ϕg , характеризует количество твердой фазы и, наоборот, отрезок t_1g - жидкой фазы. Содержание каждой фазы в процентах от общего количества всей смеси определяется следующим образом:

$$\mathcal{K} = (t_1g/t_1\epsilon)100\%, \quad m\epsilon = (\epsilon g/t_1\epsilon)100\%, \quad (4.2)$$

где $t_1\epsilon$ - длина отрезка конноды между составами определяемых фаз.

4.4. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно)

В данной системе (рис. 4.3) компоненты А и В образуют индивидуальное химическое соединение АВ определенного состава, который выражается точкой АВ на оси концентраций.

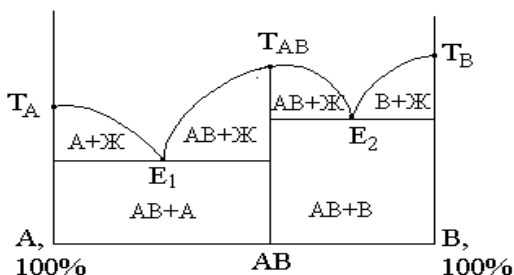


Рис. 4.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образуется химическое соединение, плавящееся без разложения (конгруэнтно)

При образовании между компонентами индивидуального химического соединения на диаграмме появляется вертикаль состава АВ- T_{AB} . Соединение АВ при нагревании плавится при температуре T_{AB} , давая расплав такого же химического состава, т.е. соединение плавится без разложения или конгруэнтно. Признаком конгруэнтного плавления является наличие максимума на линии ликвидуса, соответствующего температуре плавления этого соединения T_{AB} .

Данную диаграмму можно рассматривать как совокупность двух простейших диаграмм состояния с простыми эвтектиками: систему А-АВ и систему АВ-В. Все составы, лежащие влево от вертикали химического соединения, заканчивают кристаллизоваться в эвтектике E_1 , а лежащие вправо - в эвтектике E_2 . Пути кристаллизации при этом аналогичны рассмотренным выше для двухкомпонентной диаграммы с эвтектикой. Поскольку соединение АВ является индивидуальным химическим соединением, то состав, точно отвечающий этому соединению, завершит кристаллизацию или начнет плавиться при температуре T_{AB} .

4.5. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся с разложением (инконгруэнтно)

Не все химические соединения плавятся подобно индивидуальным веществам. Часто кристаллы химического соединения при достижении определенной температуры распадаются на две фазы различного состава - кристаллическую и жидкую. Такое плавление называется **инконгруэнтным**. При этом составы исходной твердой фазы и получаемой жидкости не совпадают. Диаграмма представлена на рис. 4.4.

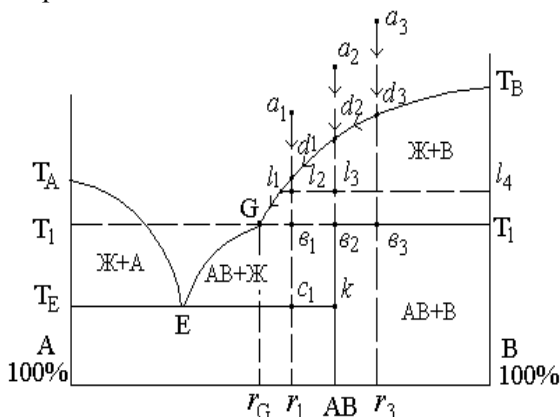


Рис. 4.4. Диаграмма состояния бинарной системы, в которой образуется химическое соединение, плавящееся с разложением, инконгруэнтно

Выше температуры T_1 система состоит из компонентов А и В, а ниже этой температуры возможны сочетания устойчивого соединения АВ и А или АВ и В, как и в предыдущем случае. Вертикаль e_2AB соответствует составу образовавшегося соединения. При температуре T_1 химическое соединение распадается: из АВ образуются две фазы - расплав состава G и кристаллы В.

Процессы выделения кристаллов В в области Тв-Г-Т₁, а также выделения кристаллов А в области Та-Е-Т_Е и кристаллов АВ в области EG_{B2k} ничем не отличаются от процессов кристаллизации в подобных же областях на рассмотренных ранее диаграммах. Рассмотрим фазовые изменения, наблюдаемые в точках, лежащих на линии Г- δ_2 -Т₁. При этом возможны три случая (исходный расплав может отвечать фигуративным точкам a_1, a_2, a_3): в первом случае расплав обогащен по сравнению с химическим соединением ком-

понентом А; во втором случае состав расплава точно отвечает химическому соединению АВ; в третьем случае расплав обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом В. Ниже рассмотрим пути кристаллизации расплавов, соответствующих точкам a_1 , a_2 и a_3 .

4.5.1. Охлаждение расплава состава a_1

Точка a_1 соответствует одной фазе - расплаву, состоящему из компонентов А и В. При охлаждении расплава до температуры, соответствующей точке d_1 , происходит насыщение расплава относительно вещества В. При дальнейшем охлаждении в точке l_2 образуются две фазы - расплав состава l_1 и кристаллы В (точка l_4). В момент достижения точки e_1 образуются две фазы- расплав G состава g_G и кристаллы В (точка T_1').

Соотношение их количества определяется по правилу рычага:

$$(количество кристаллов В)/(кол-во расплава состава g_G) = $(G_{B1})/(B_1 T_1')$.$$

При дальнейшем отводе тепла от системы начинается реакция образования продукта АВ из расплава состава G и кристаллов В. Эта реакция сопровождается выделением теплоты. Исходная смесь a_1 содержит некоторый избыток вещества А по сравнению с составом образующегося соединения АВ. Реакция образования АВ заканчивается, когда использовано все вещество В как находящееся в растворе, так и выделившееся в виде кристаллов к моменту достижения температуры T_1 . Избыточное количество вещества А остается в свободном состоянии.

В процессе образования АВ число фаз в системе равно трем: расплав состава G, кристаллы В и кристаллы АВ. Число степеней свободы равно нулю ($C=K-\Phi+1=2-3+1=0$). Таким образом, выделение кристаллов АВ происходит при постоянной температуре T_1 . Как только все вещество В будет связано, в равновесии останутся две фазы - расплав состава G и кристаллы АВ. Об относительном количестве кристаллов АВ и расплава можно судить по правилу рычага:

$$(количество кристаллов АВ)/(кол-во расплава состава gG) = $(G_{B1})/(B_1 T_1')$.$$

Число степеней свободы в точке v_1 :

- при достижении ее сверху $C=K-\Phi+1=2-2+1=1$;
- в процессе образования АВ $C=2-3+1=0$;
- при окончании образования АВ $C=2-2+1=1$.

В первом случае точка v_1 является одной из крайних точек области (Ж + В), во втором случае она принадлежит линии, на которой имеет место превращение А и В + G → АВ, в третьем случае точка v_1 является одной из крайних точек области (АВ + Ж).

4.5.2. Охлаждение расплава состава a_2

При охлаждении расплава состава a_2 до T_1 также происходит выделение кристаллов В в области Тв-G- T_1' . Состав расплава изменяется при этом по кривой ликвидуса до точки G. По правилу рычага:

$$(\text{количество кристаллов В})/(\text{кол-во расплава состава } r_G) = (G \text{ в}_2) / (\text{в}_2 T_1').$$

В процессе превращения G + В → АВ, как и в предыдущем случае, появляется третья фаза - кристаллы АВ. По окончании реакции система состоит из одной фазы - кристаллов АВ, т.к. состав исходного расплава в точности соответствует химическому соединению. Число степеней свободы в точке v_2 :

- при достижении точки сверху $C=2-2+1=1$;
- в процессе кристаллизации АВ $C=K-\Phi+1=2-3+1=0$;
- по окончании процесса кристаллизации система состоит из одного вещества АВ и поэтому число компонентов равно единице, а $C=1-1+1=1$, т.е. можно изменять температуру, не нарушая фазового равновесия.

4.5.3. Охлаждение расплава a_3

При охлаждении расплава состава точки a_3 в точке v_3 имеем сначала две фазы - расплав состава G и кристаллы В. По правилу рычага:

$$(\text{количество кристаллов В})/(\text{кол-во расплава состава } r_G) = (G \text{ в}_3) / (\text{в}_3 T_1').$$

При синтезе АВ в системе образуются три фазы: кристаллы В, кристаллы АВ и расплав состава G. По окончании реакции

$B+G \rightarrow AB$ в системе остается часть неизрасходованных кристаллов В, т.к. исходный расплав a_3 богаче веществом В, чем образующееся химическое соединение АВ. В результате имеем две кристаллические фазы В и АВ в соотношении

$$(\text{количество кристаллов В})/(\text{кол-во расплава состава } r_G) = (v_2 \ v_3) / (v_3 \ T_1').$$

Число степеней свободы в точке e_3 равно:

- при достижении точки сверху $C = 2 - 2 + 1 = 1$;
- в процессе образования АВ $C = 2 - 3 + 1 = 0$;
- по окончании реакции образования АВ $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Таким образом, при охлаждении расплава состава a_3 , отмечаются те же изменения числа фаз и степеней свободы, что и в первом случае при охлаждении a_1 . Точка G называется **перитектической** или реакционной, или переходной точкой. Жидкость в этой точке находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами В и АВ. По отношению к ранее выпавшим кристаллам В она активна, т.е. растворяет в себе ранее выпавшие кристаллы В и выделяет кристаллы химического соединения АВ. Коннода, проведенная через точку состава исследуемого расплава чуть ниже перитектической горизонтали, поможет определить своими концами, какие фазы останутся в равновесии после окончания перитектической реакции: $B+AB$.

Как же будут протекать фазовые изменения при нагревании твердых смесей, например смеси кристаллов В и АВ (точка r_3)? При достижении перитектической температуры кристаллы АВ в этой смеси полностью распадутся на жидкость состава G и кристаллы В. При дальнейшем нагревании кристаллы В будут плавиться, при этом состав жидкости будет изменяться от точки G по кривой ликвидуса к точке d_3 . В точке d_3 последние кристаллы В перейдут в расплав, состав его будет соответствовать точке r_3 на оси концентраций [1, 5].

4.6. Диаграмма состояния системы с расслоением жидкой фазы (ликвацией)

Ликвация - явление расслоения однородной жидкости (расплава) на два слоя несмешивающихся жидкостей различного состава. При ликвации на кривой ликвидуса появляется характерный "горб", ограничивающий область концентраций, в которой сущест-

вуют два слоя жидкости. На рис. 4.5 область ликвации $\epsilon_1\epsilon_3\epsilon_5$. Точки ветвей $\epsilon_3\epsilon_1$ и $\epsilon_3\epsilon_5$, ограничивающие эту область, выражают составы двух жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии.

Рассмотрим путь кристаллизации расплава a . При охлаждении расплава до линии ликвидуса исходная однородная жидкость распадается на две жидкости: состав первой выразится точкой ϵ_2 , а второй - ϵ_4 . Концентрацию компонентов в каждой из жидкостей можно определить, опустив перпендикуляры на ось концентраций. На кривой $\epsilon_1\epsilon_3\epsilon_5$ и внутри ограниченной ею области в равновесии находятся две жидкие фазы. Система моновариантна ($C=2-2+1=1$), т.е. каждой заданной температуре отвечают вполне определенные составы жидкостей. При понижении температуры эти составы изменяются по соответствующим ветвям от ϵ_2 к ϵ_1 и от ϵ_4 к ϵ_5 .

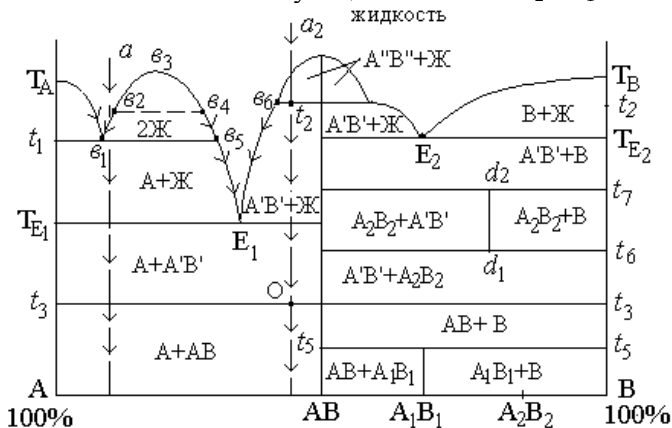


Рис. 4.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями фаз, а также с химическими соединениями, существующими в ограниченном температурном интервале: (A_1B_1 и A_2B_2)

При достижении температуры t_1 на горизонтали $\epsilon_1\epsilon_5$ система становится инвариантной, т.к. кроме двух жидкостей появляются кристаллы А: $C=2-3+1=0$. Температура не будет понижаться, пока не исчезнет одна из фаз, в данном случае фаза ϵ_1 , более богатая компонентом А. Эта фаза выделяет кр. А, в результате остается жидкая фаза ϵ_5 и кр. А. Дальнейшее охлаждение обеспечивает изменение состава расплава по кривой ликвидуса ϵ_5E_1 , и кристалли-

зация идет обычно, как в двухкомпонентной системе с эвтектикой. Если исходный состав соответствует a_1 , то по достижении кривой ликвидуса выделяются кристаллы А. При температуре t_1 жидкость состава e_1 при постоянной температуре исчезнет, распадаясь на кристаллы А и жидкость состава e_5 . Далее кристаллизация идет обычным путем.

4.7. Диаграмма состояния системы с полиморфным превращением кристаллической фазы

На рис. 4.5 представлен случай, когда химическое соединение АВ может существовать в трех энантиотропных полиморфных формах: АВ, А'В' и А"В". Форма АВ устойчива до температуры t_3 , форма А'В' - в пределах t_3 - t_2 , форма А"В" - выше t_2 . Схема полиморфных превращений: АВ→А'В'→А"В". Признак полиморфизма на диаграмме - горизонталь при температуре превращения. Если полиморфизму подвержен чистый компонент, то горизонталь отходит от вертикали компонента до соседней вертикали; если полиморфизм характерен для химического соединения, то в диаграмме появляется горизонталь, пересекающая вертикаль этого соединения до соседних кривых ликвидуса. В последнем случае на линии ликвидус появляются небольшие перегибы (точка e_6). При температуре полиморфных переходов система инвариантна, т.е. полиморфные процессы идут при постоянной температуре.

Рассмотрим кристаллизацию состава a_2 . При достижении ликвидуса расплав насыщается кристаллами А"В" и они выпадают из расплава до температуры t_2 . При этой температуре А"В" переходит в А'В'. Кристаллы этого вида будут выделяться вплоть до эвтектической температуры T_{E1} и далее из эвтектической смеси, при которой исчезнет жидкая фаза. Далее охлаждение смеси кристаллов А и АВ будет происходить до точки О. В этой точке температура некоторое время будет сохраняться постоянной $C=0$; модификация А'В' перейдет в низкотемпературную фазу АВ. Конечными продуктами кристаллизации будут кристаллы АВ и А.

4.8. Диаграммы состояния системы с химическим соединением, образующимся или разлагающимся в твердом состоянии

Эти случаи представлены на рис. 4.5 в правой части диаграммы на частной диаграмме АВ-В. Химическое соединение A_1B_1 , образующееся в этой системе, устойчиво лишь до температуры t_5 , выше которой при нагревании оно распадется в твердом состоянии на АВ и В. Если идти от расплава, то соединение A_1B_1 синтезируется из ранее закристаллизовавшихся АВ и В при этой же температуре t_5 . Так же другое соединение A_2B_2 (его вертикаль состава d_1-d_2) устойчиво только в температурном интервале t_6-t_7 . Признак наличия таких соединений - вертикаль состава, не доходящая до горизонтали эвтектической или перитектической температуры, а ограниченная изотермами, соответствующими температурам устойчивости этих соединений. Число степеней свободы в точке пересечения вертикали и горизонтали равно нулю, т.к. в равновесии находятся три твердые фазы.

4.9. Диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов

Данная диаграмма представлена на рис 4.6.



Рис. 4.6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых растворов

На диаграмме состояния системы имеются две кривых. Верхняя кривая $T_A T_B$ является кривой ликвидуса. Она показывает составы насыщенной жидкой фазы и температуры начала их кристаллизации или полного плавления данного состава. Нижняя кривая $T_A T_B$ является кривой солидуса. Она изображает составы твер-

дой фазы - насыщенного твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкой фазой, а также температуры конца кристаллизации или начала плавления данного состава.

Составы равновесных жидкости и твердого раствора определяются точками концов коннод, проведенных при данной температуре и лежащих на кривых ликвидуса и солидуса. Так, при температуре t_2 в равновесии находятся жидкость состава w_2 и твердый раствор состава c_2 (коннода w_2-c_2). Выше ликвидуса находится однофазное поле ненасыщенной жидкости - система дивариантна. Поле между кривыми ликвидуса и солидуса (включая и точки самих кривых) представляет собой двухфазное поле равновесия двух насыщенных фаз - **жидкости и твердого раствора**. Твердый раствор обозначен $S_{ав}$ - система моновариантна. Ниже кривой солидуса находится однофазное поле - **твердый раствор**. В этой области система дивариантна. В отличие от системы без образования твердых растворов, в данном случае "концентрация" является одним из параметров системы - несмотря на отсутствие, этот параметр выражает концентрацию компонентов в твердом растворе. На данной диаграмме состояния, не имеющей разрыва непрерывности в составе твердого раствора, образуется всегда один и тот же твердый раствор, одного и того же структурного типа, имеющий переменный состав.

Рассмотрим путь кристаллизации состава a . При температуре t_1 , соответствующей составу этой точки на линии ликвидуса, жидкость окажется насыщенной по отношению к твердому раствору состава c_1 . Этот состав находится по точке пересечения конноды, проведенной при температуре t_1 , с кривой солидуса. Кристаллы такого состава и будут выпадать из жидкости. По правилу Коновалова состав выпадающих кристаллов обогащен более тугоплавким компонентом (в данном случае А) по сравнению с исходным расплавом. При дальнейшем охлаждении состав жидкости изменяется вниз по кривой ликвидуса к точке w_2 , а состав твердого раствора - по кривой солидуса от точки c_1 к точке c_2 . Когда состав твердого раствора окажется одинаковым с исходным составом жидкости, т.е. когда точка состава твердого раствора окажется на вертикали исходного состава aw_1c_3d , произойдет окончательное затвердевание расплава, который в этот момент будет иметь состав w_3 . Путь изменения состава жидкости $a \rightarrow w_1 \rightarrow w_3$, а твердой фазы $c_1 \rightarrow c_3 \rightarrow d$.

Если исходить не от расплава, а от твердого вещества, то при нагревании фазовые изменения пойдут в обратном направлении. Так, твердый раствор состава d при температуре t_3 начинает плавиться, образуя жидкость состава e_3 . Далее изменение состава жидкой и твердой фаз пойдет вверх по кривым ликвидуса и солидуса, и при температуре t_1 , когда в равновесии с жидкостью состава e_1 находятся кристаллы твердого раствора состава c_1 , твердая фаза окончательно исчезнет в расплаве. Соотношение количества твердой и жидкой фаз при любой температуре находится по правилу рычага. При температуре t_2

$$(\text{кол-во тв. раствора } c_2 / \text{кол-во расплава } e_2) = (e_2g/gc_2).$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Классификация и особенности методов построения диаграмм состояния силикатных систем.
2. Определение основных понятий, характеризующих состояние силикатных систем (фаза, компоненты и параметры системы, число степеней свободы). Правило фаз Гиббса.
3. Назначение диаграмм состояния.
4. Особенности фазовых переходов в однокомпонентных системах с энантио- и моноклопными превращениями.
5. Элементы строения двухкомпонентных диаграмм состояния (линии ликвидуса и солидуса, эвтектика, концентрация, состав, температура).
6. Особенности фазовых переходов в системе с эвтектикой при охлаждении расплава (путь кристаллизации) и при нагревании кристаллических фаз определённого состава.
7. Принцип соответствия и непрерывности Н.С. Курнакова.
8. Правило рычага. Определение количественного соотношения фаз в двухкомпонентной системе.
9. Особенности строения и анализа диаграмм состояния с химическими соединениями, плавящимися без разложения (конгруэнтно).
10. Особенности строения и анализа диаграмм состояния с химическими соединениями, плавящимися с разложением (инконгруэнтно).
11. Особенности строения и анализа диаграмм состояния с ликвидацией, полиморфными превращениями фаз, а также с химическими соединениями, существующими в ограниченном температурном интервале.
12. Особенности строения и анализа диаграмм состояния с непрерывным рядом твёрдых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приобретение навыков при анализе диаграмм одно- и двухкомпонентных систем позволяет получить представление о характере взаимодействия между компонентами в более простых силикатных системах.

Применительно к технологии производства силикатных строительных материалов важное значение имеют полиморфные переходы кремнезема SiO_2 в однокомпонентных системах, диаграммы состояния двухкомпонентных систем CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, представляющие интерес для цементной и керамической промышленности.

Освоение методов анализа более простых силикатных систем поможет в дальнейшем разобраться в более сложных процессах, характеризующих состояние трехкомпонентных систем, таких как $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, имеющих важное практическое значение в технологии силикатных материалов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. - М.: Высшая школа, 1966.- 463 с.
2. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии.- М.: Промстройиздат, 1954.- 380 с.
3. Савельев В.Г. Химия кремния и физическая химия силикатов: Курс лекций.- М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972.- 352 с.
4. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов. - Минск: Высшая школа, 1977.- 267 с.
5. Верецагин В.И., Гурина В.Н., Беломестова Э.Н. Фазовые равновесия в бинарных системах: Методические указания к самостоятельной работе. - Томск: Изд-во ТПИ им. Кирова, 1988.- 21 с.