

# **ОДНОКОМПОНЕНТ НЫЕ СИСТЕМЫ**

1. Правило Гиббса для однокомпонентных системы, его анализ  $F+N = K+2$

2. Типы систем

а) Энантиотропное превращение

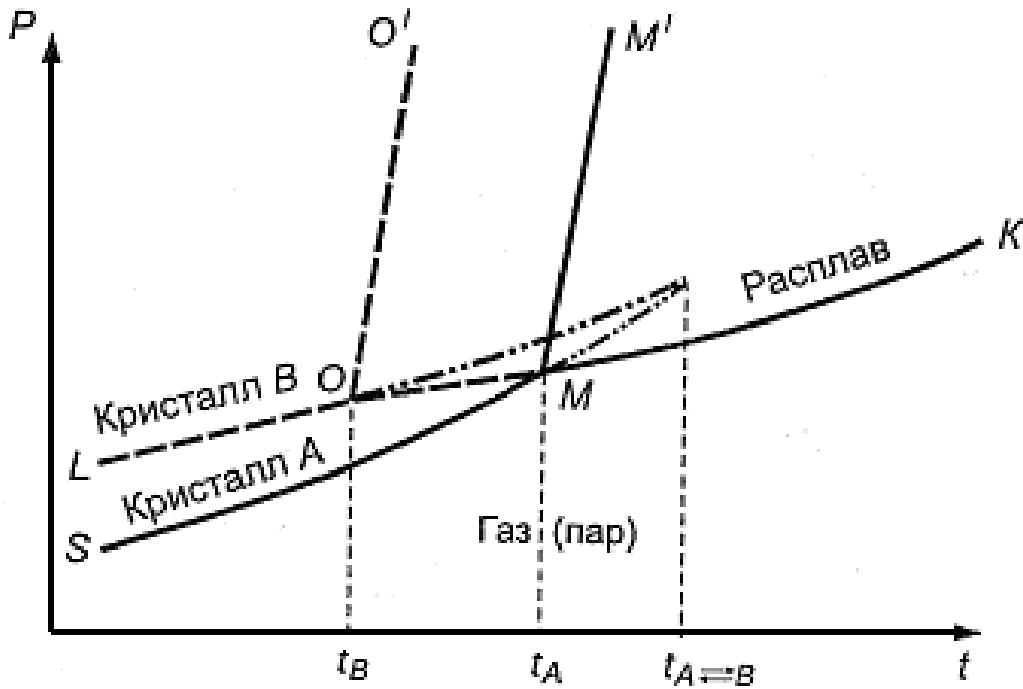


Тройные точки системы

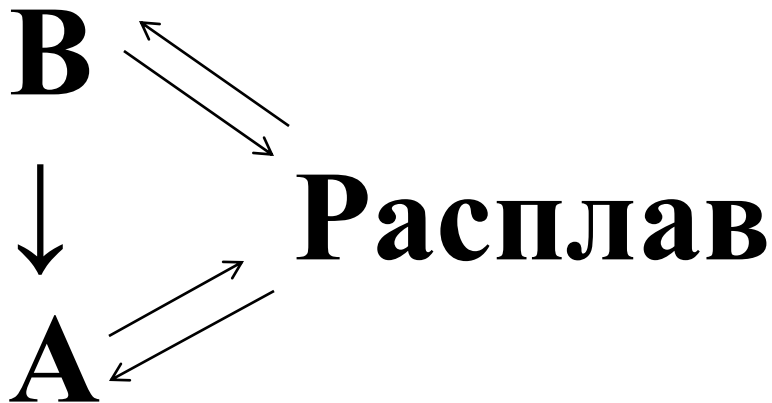
Пример фазовых превращений при охлаждении расплава



## б) Моноотропное превращение



## Схема полиморфных превращений

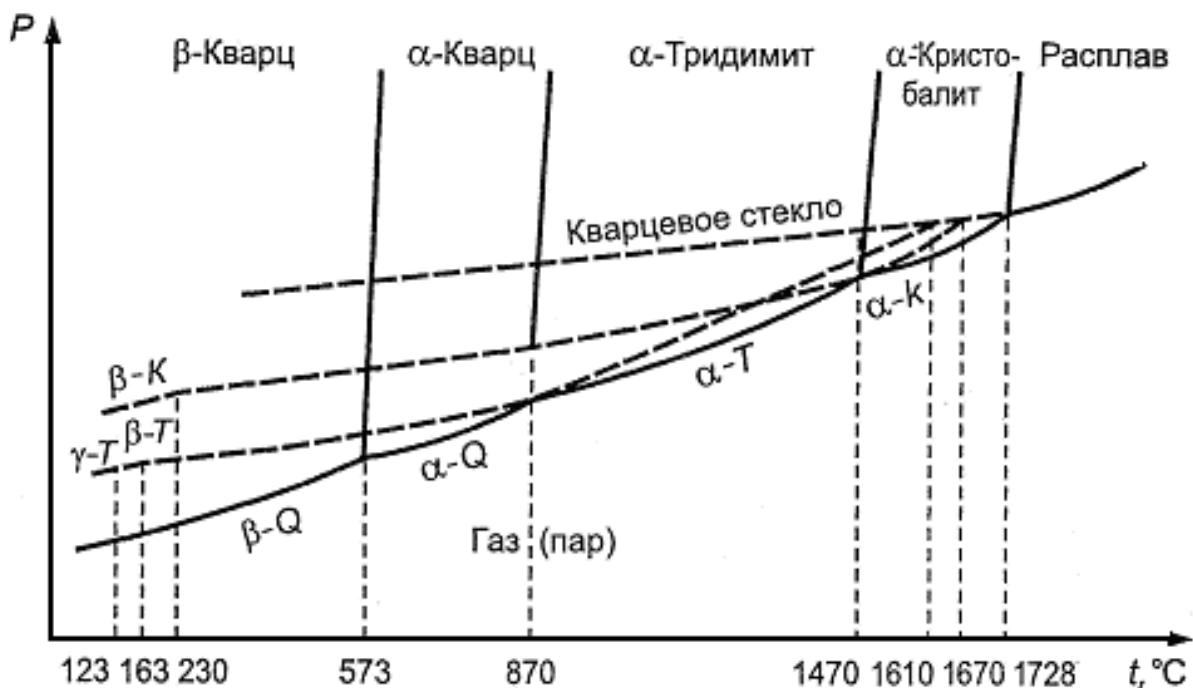


# ОСНОВНЫЕ МОДИФИКАЦИИ

- Кварц  $\alpha$  и  $\beta$  (Q)
- Тридимит  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (T)
- Кристобалит  $\alpha$  и  $\beta$  (K)

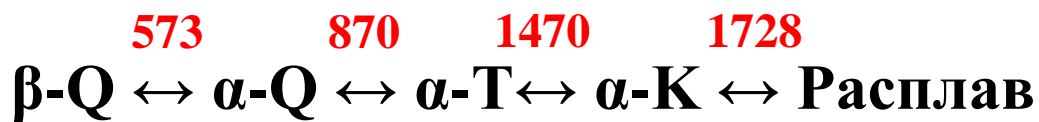
Модификации 1-го и 2-го порядка, их отличие

## Диаграмма Феннера для основных модификаций

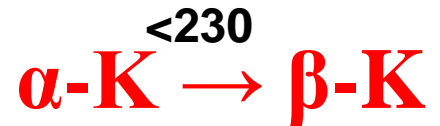


Процессы при нагревании и охлаждении

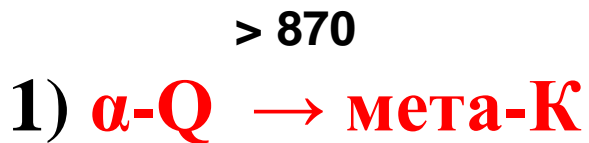
# Схема полиморфных превращений SiO<sub>2</sub>



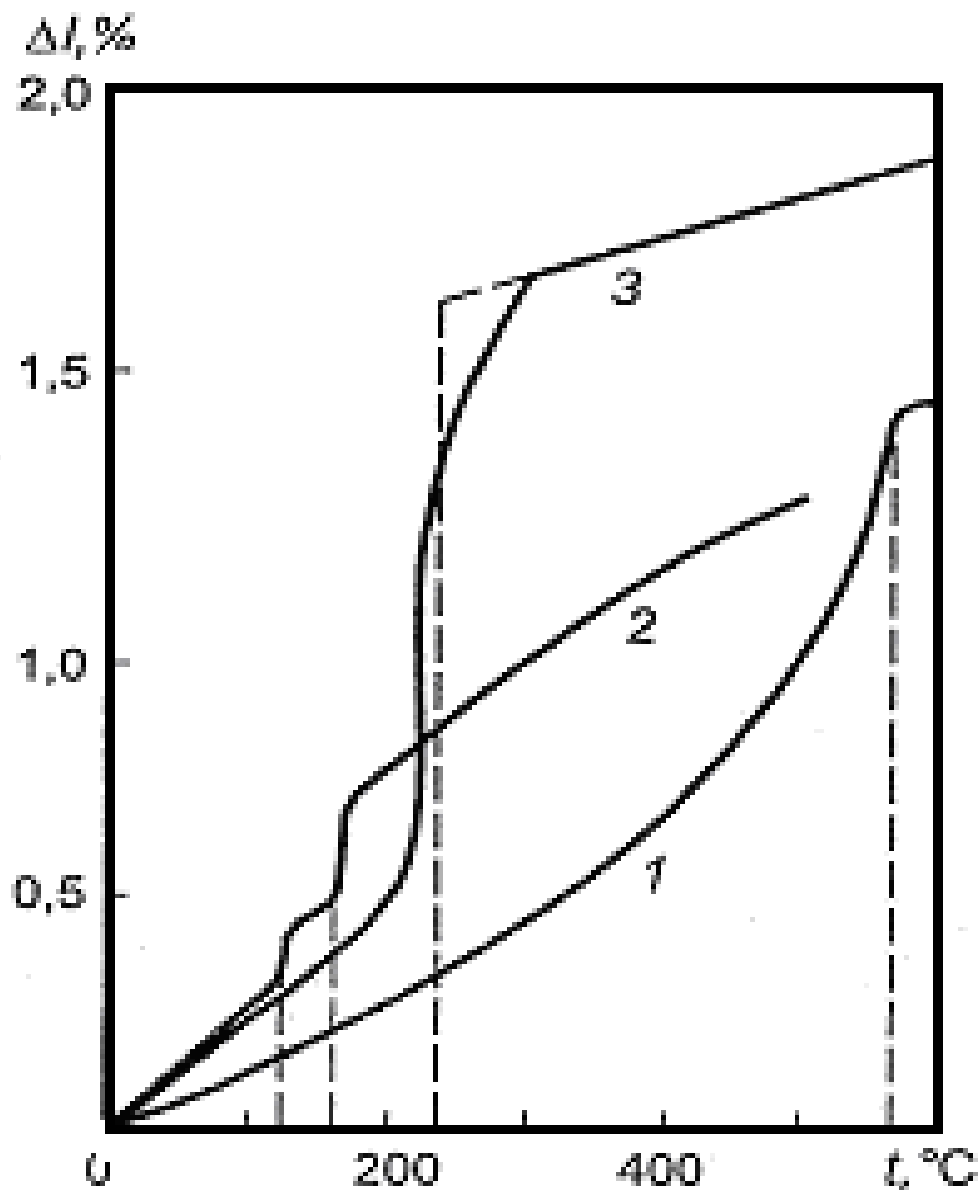
# Опасные полиморфные переходы



## Отклонение от равновесных состояний



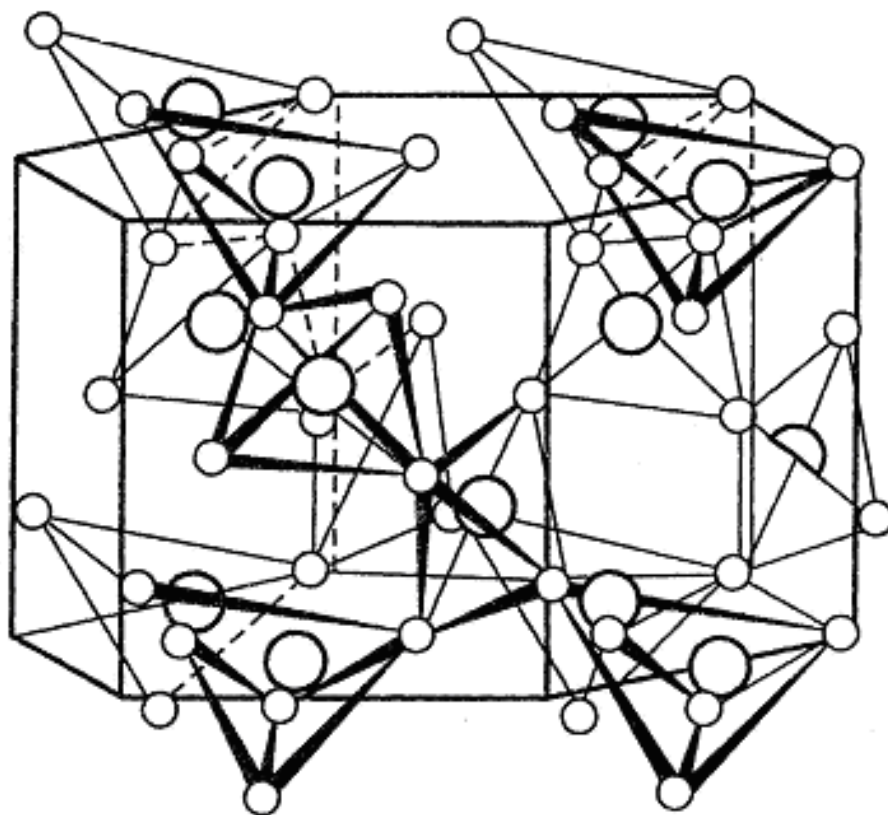
## Линейное расширение модификаций SiO<sub>2</sub>



# Свойства и структура модификаций кремнезема

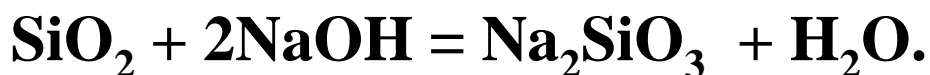
## КВАРЦ

### Схема структуры



### Свойства:

Плотность, ТКЛР, твердость, оптические и  
химические свойства





# Природные разновидности кварца

**Горный хрусталь** используется в технологии производства прозрачного кварцевого стекла, для изготовления оптических и электрических приборов, в точной механике, в приборах для ультрафиолетового облучения, в ювелирном деле.

**Жильный кварц** применяется в производстве тонкой керамики, огнеупорного материала – динаса и в технологии стекла, сообщает фарфоровому черепку просвечиваемость

**Кварцевые пески** используются для изготовления изделий грубой керамики, силикатного кирпича, в строительном деле для приготовления растворов и бетонов

**Кварцевые пелиты (маршалиты)** применяются в производстве огнеупоров, тонкой керамики, строительных растворов, в литейном деле

**Песчаники и кварциты** широко применяются в строительстве

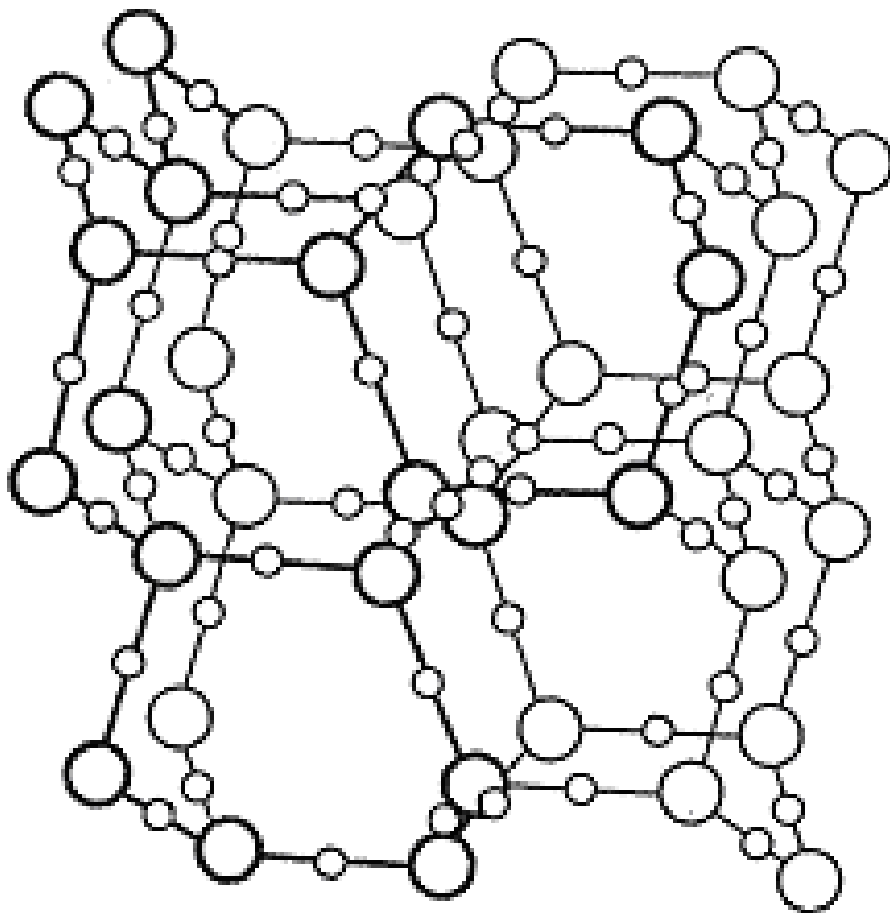
**Халцедон** используется как поделочный камень, для изготовления весов, лабораторных ступок

**Агат** используется как поделочный и полудрагоценный камень, а также для технических целей.

**Кремень** используется для футеровки шаровых мельниц и в качестве мелющих тел.

# ТРИДИМИТ

## Схема структуры

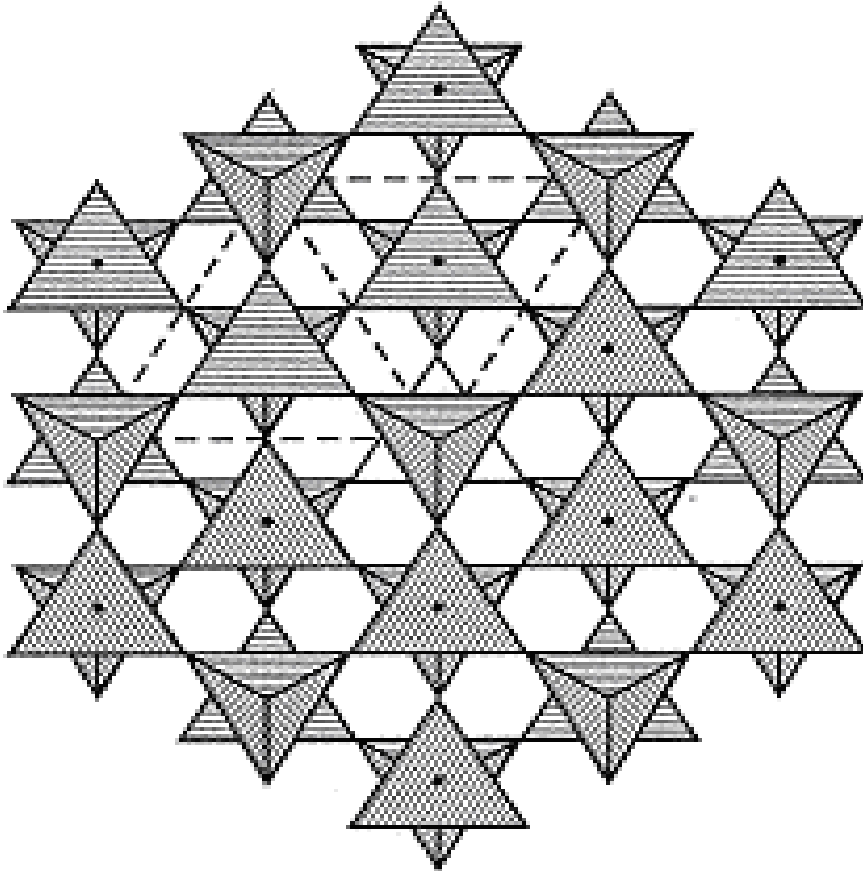


## Свойства:

**Плотность, ТКЛР, изменение объема при превращении**

# Кристобалит

## Схема структуры



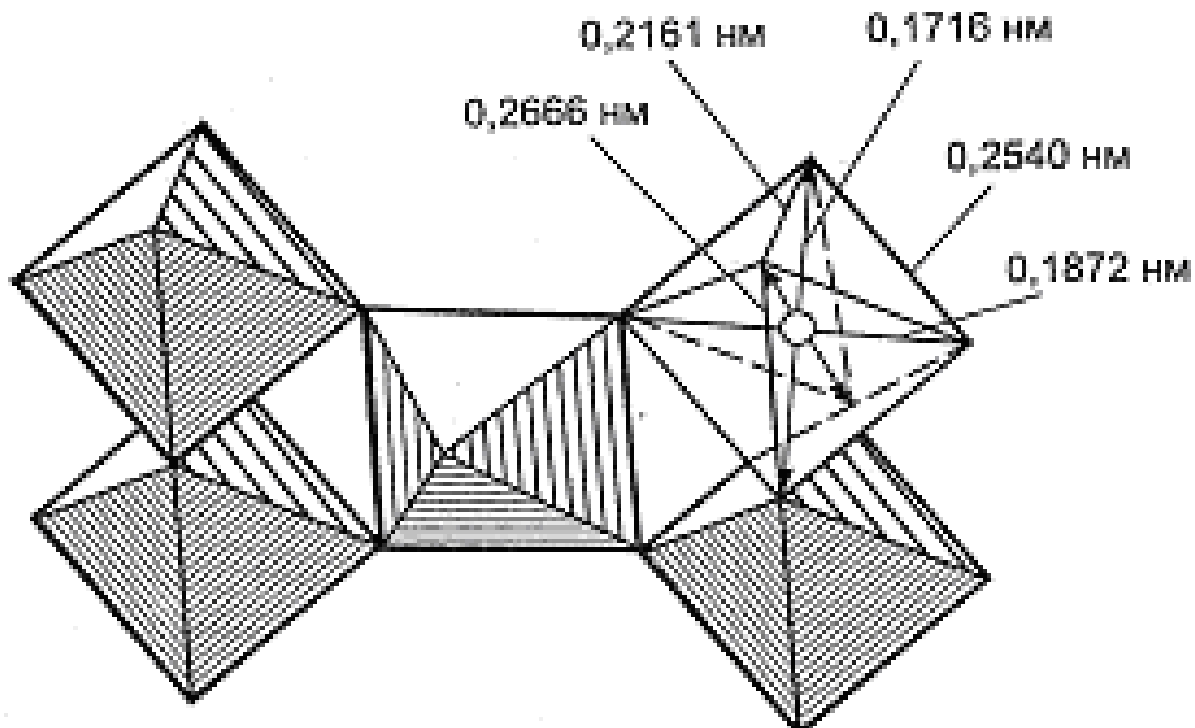
## Свойства:

Плотность, ТКЛР, изменение объема при превращении

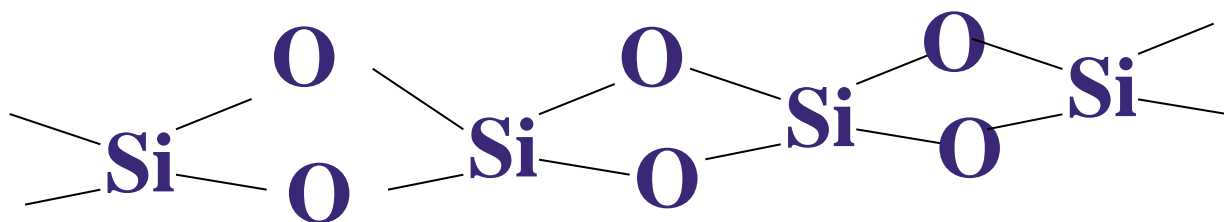
## Формы $\text{SiO}_2$ метастабильные при обычном давлении

| Модификации | Температура, °С | Давление, МПа          | Плотность, кг/м <sup>3</sup> |
|-------------|-----------------|------------------------|------------------------------|
| Китит       | 400-500         | 35-127                 | 2500                         |
| Козсит      | 500-800         | 3500-13500             | 3010                         |
| Стишовит    | 1200-1400       | >16000                 | 4350                         |
| Кремнезем W | 1200-1400       | Окисление $\text{SiO}$ | 1970                         |

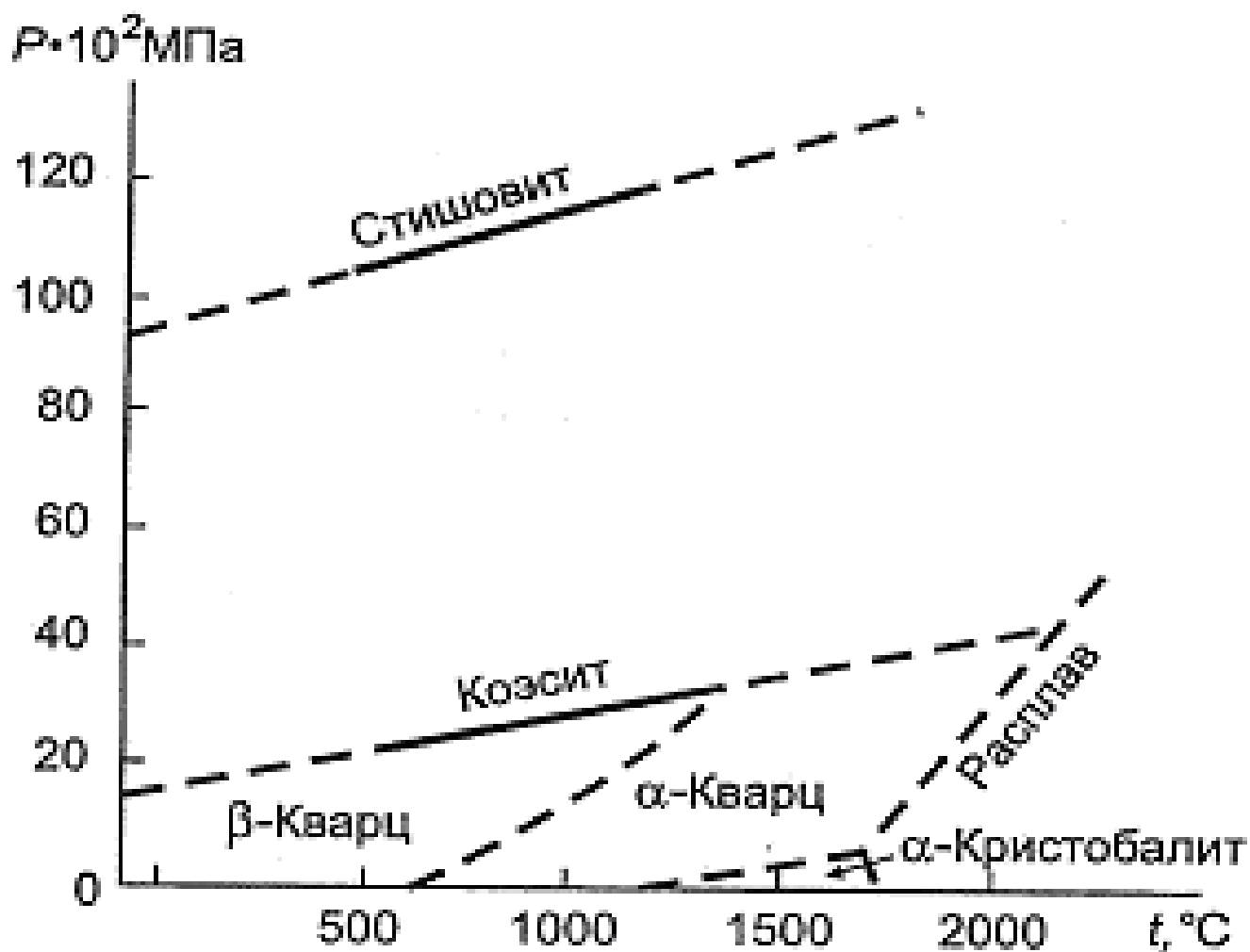
# Строение стишовита



# Строение кремнезема W



# Диаграмма давление-температура для кремнезема



# **Безводные кристаллические формы кремнезема**

**Кремнезем W**

**Меланофлогит**

**Кремнезем O**

**Кремнезем X**

**Силикалит**

# Аморфный кремнезем

1. Кварцевое стекло
2. Кремнезем М
3. Микроаморфный кремнезем

Природное кварцевое стекло –  
**ле-шательерит**

При давлении 3100-3300 МПа –  
**супрапъзостекло (s-p-стекло)**

При давлении 9 000-20 000 МПа –  
**конденсированное**  
(плотность 2610 кг/м<sup>3</sup>)



# Система $\text{Al}_2\text{O}_3$

Температура плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – **2050 °C**

## Формы $\text{Al}_2\text{O}_3$

Из расплава

$\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -

При прокаливании

гидроксидов

$\delta$ -  $\eta$ -  $\theta$ -  $\rho$ -  $\varphi$ -  $\xi$ -  $\chi$ -

## Два ряда структур для $\text{Al}_2\text{O}_3$

На основе

кубической укладки

На основе

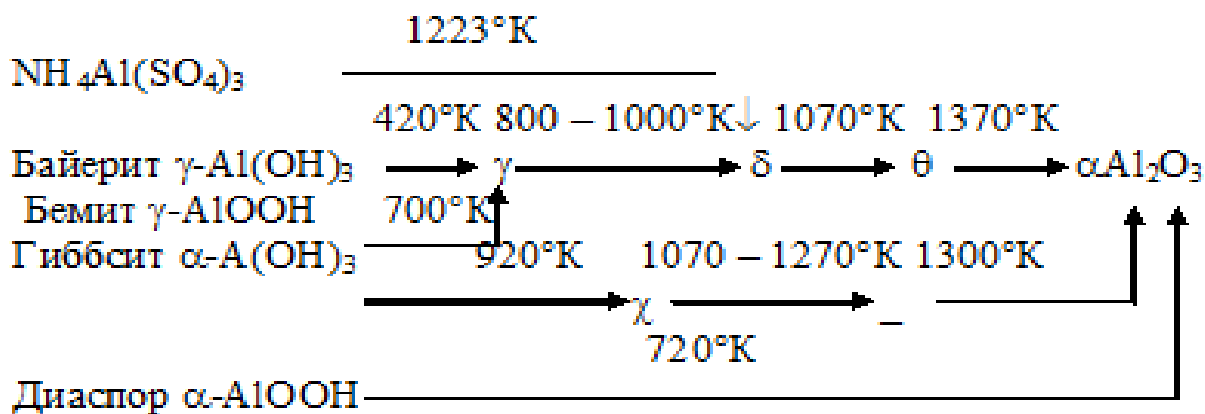
гексагональной укладки

## Наиболее стабильные формы $\text{Al}_2\text{O}_3$

Кубическая  $\gamma$ -форма    Гексагональная  $\alpha$ -форма

# Исходные гидраты $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Байерит  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
- Бемит  $\gamma\text{-AlOOH}$
- Гиббсит  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
- Диаспор  $\alpha\text{-AlOOH}$



Конечное стабильное состояние при термообработке –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Природный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд, сапфир, рубин  
( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

**Технический глинозем** - это смесь  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и других ее модификаций

Плавленый глинозем – электрокорунд

## Некоторые свойства модификаций $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Модификация   | Плотность,<br>$\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$ | $T_{\text{пл}}$ ,<br>$^{\circ}\text{K}$ | Коэффициент<br>линейного<br>расширения,<br>$\times 10^7$ | Показатель<br>преломле<br>ния |
|---|---|---|--|-------------------------------|
| $\varphi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (тип<br>шпинели,<br>кубическая) | 3,66  | $\sim 920$                              | 59   | 1,690                         |
| $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>(тетрагональная)              | 3,65  | $\sim$<br>1300                          | —  | —                             |
| $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>(моноклинная)                 | 3,69  | $\sim$<br>1470                          | 79   | —                             |
| $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>(гексагональная)                | 3,76  | $\sim$<br>1270                          | —  | —                             |
| $\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>(гексагональная)                    | 3,72  | $\sim$<br>1370                          | —  | —                             |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд,<br>гексагональная)      | 3,99  | 2316                                    | 57   | 1,765                         |

### Свойства:

Химическая стойкость, твердость, огнеупорность, диэлектрические свойства

### Применение:

Корундовая техническая керамика – корундиз, микроклин, алюминооксид, поликор, сапфирит и др, монокристаллы корунда

# Система $ZrO_2$

Температура плавления  $ZrO_2$  – **2715 °C**

## Формы $ZrO_2$

- **Моноклинная** (бадделит) – низкотемпературная
- **Тетрагональная**
- **Кубическая** – высокотемпературная

**1200 °C**

**2300 °C**

$ZrO_2$  (монокл)  $\leftrightarrow$   $ZrO_2$  (тетраг)  $\leftrightarrow$   $ZrO_2$  (кубич)

**1000 °C**

## Плотность

• Моноклинной формы **5700** кг/м<sup>3</sup>

• Тетрагональной формы **6100** кг/м<sup>3</sup>

(уменьшение объема на 7,7 %)

**Стабилизация** - твердые растворы с  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $CeO_2$  и др

Температура обжига циркониевой керамики – **1700-1750 °C**

## Применение:

Твердые электролиты, нагреватели,  
высокоогнеупорная защита реактивных  
двигателей, тигли, глазурь

# Система $\text{TiO}_2$

Температура плавления  $\text{TiO}_2$  **1843 °C**

## Формы $\text{TiO}_2$

- Рутил – наиболее стабильная фаза
- Анатаз – метастабильная форма
- Брукит – метастабильная форма

Необратимый переход анатаза в рутил осуществляется при 620-1100 °C

Необратимый переход брукита в рутил осуществляется при 720-740 °C

## Применение:

Синтез ситаллов, многокомпонентных систем

# Система $\text{CaSO}_4$

- $\gamma$   $\text{CaSO}_4$  образуется при 220 °С
- $\beta$   $\text{CaSO}_4$  образуется при 400-750 °С
- $\alpha$   $\text{CaSO}_4$  образуется свыше 750 °С

## Применение:

Производство вяжущих веществ