

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

### Фазовое равновесие

#### 2.1.1. Методы построения диаграмм состояния. Общие сведения

Диаграмма состояния – это графическое изображение равновесных состояний системы при различных внешних условиях.

Используя диаграммы состояния можно установить:

- вид фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов;
- температуру начала и окончания процесса плавления и кристаллизации (температуры солидуса и ликвидуса) для смеси любого химического состава соответствующей системы;
- количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования;
- температуру и количество полимерных превращений химических соединений;
- количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей;
- последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей;
- количественное соотношение между фазами при различных температурах.

Началу кристаллизации при охлаждении расплава на диаграмме «концентрация компонентов – температура фазовых превращений» соответствует линия (в двухкомпонентной системе) или поверхность (в многокомпонентной) ликвидуса. Выше него располагается область существования только жидкой фазы (или двух жидких) и полностью отсутствует твердая фаза. Конец процессов кристаллизации определяется на диаграмме линией или поверхностью солидуса, ниже которой существуют только твердые фазы и отсутствует жидкая. Ниже солидуса находят отражение лишь фазовые превращения, происходящие в твердом состоянии: полиморфные превращения, разложение в твердом состоянии и т. п.

Диаграммы состояния позволяют решить ряд практических и теоретических проблем, связанных с получением различных веществ, ответить на все вопросы, касающиеся состава фаз и поведения материалов в системе при изменении внешних условий.

Однако следует учитывать, что в силикатных системах вследствие высокой вязкости расплавов и малой скорости диффузионных процессов истинное равновесие устанавливается с большим трудом. Это способствует сохранению различного рода неравновесных состояний, переохлаждению расплавов, возникновению стеклообразного состояния.

В температурной области появления жидкой фазы (выше солидуса) отклонения от равновесного состояния у силикатных смесей невелики и практически высокотемпературные процессы близки к равновесным,

определяемым из диаграммы состояния соответствующей системы. Это позволяет широко применять диаграммы состояния в практических целях.

Построение реальных диаграмм состояния основано на определении экспериментальным путем температур фазовых переходов, характера и химического состава фаз, сосуществующих при различных температурах.

Исходные данные для построения диаграммы получают различными методами. Из них наиболее часто используют *динамический метод кривых нагревания или охлаждения*, или *термический анализ (ТАиДТА)*, и *статический метод закалки*.

Для легко кристаллизующихся смесей самым простым методом является метод кривых охлаждения в координатах «температура – время». Поскольку практически все фазовые превращения сопровождаются тепловыми эффектами, на кривых охлаждения должны проявляться все процессы, происходящие в системе при изменении температуры: кристаллизация, разложение, полиморфные превращения и т. п.

Кривые, получаемые при постоянной скорости изменения температуры печи, в которой находится исследуемая смесь, показывают ускорение или замедление скорости изменения температуры вещества в зависимости от того, выделяется или поглощается тепло при фазовых превращениях. Установленные таким путем температурные точки фазовых переходов переносят на диаграмму «концентрация – температура», соединяя общей линией соответственно температуры ликвидуса, солидуса и т. д. (рис. 2.1)

Этот метод дополняется микроскопическими, химическими и рентгенофазовыми анализами, позволяющими определить составы фаз и их количественные соотношения.

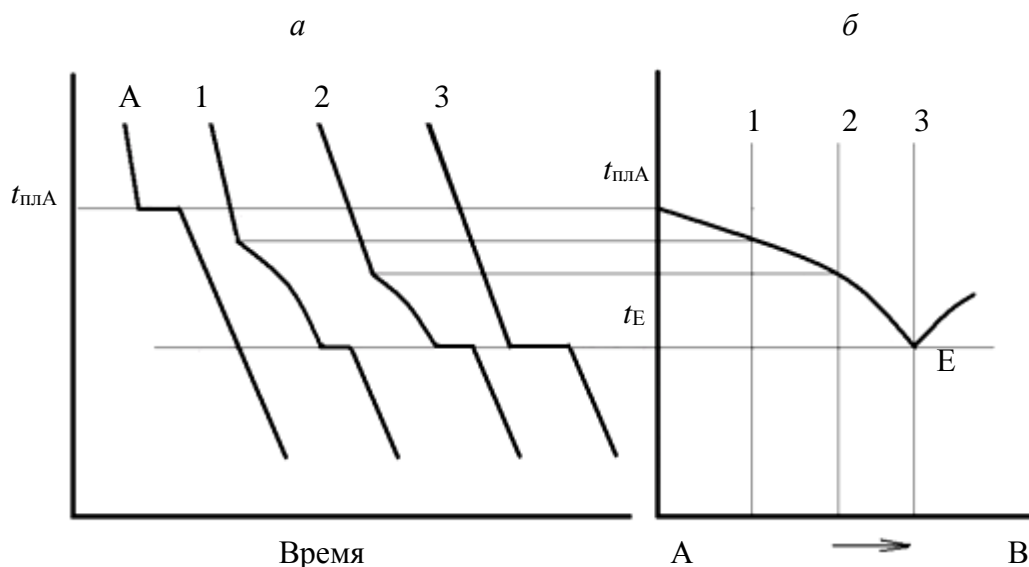


Рис. 2.1. Кривые охлаждения (а) и соответствующая кривая ликвидуса (б): кривая А – для чистого вещества, кривые 1, 2 и 3 – для смесей веществ

К сожалению, несмотря на простоту этого метода, его не всегда можно применять к силикатным системам из-за замедленности фазовых превращений и склонности к переохлаждению.

Существенные дополнительные данные можно получить на основе дифференциального термического анализа (ДТА).

### **2.1.2. Экспериментальное построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы**

Оборудование и материалы: соли  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , технические или электронные весы, фарфоровая ступка, фарфоровые тигли, шахтная электрическая печь, термопары ХА.

В качестве исходных веществ используются нитраты натрия и калия, образующие при плавлении маловязкие расплавы, что снижает склонность системы к переохлаждению.

Из исследуемых компонентов приготавливаются смеси (не менее шести) различного состава (по заданию преподавателя). Сырьевые материалы предварительно растираются в ступке и просеиваются через сито № 030. Взвешивание приготовленных компонентов  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  производится на технических весах. Общая масса смеси выбирается в соответствии с емкостью тиглей, в которых осуществляется плавление.

Полученные смеси тщательно перемешиваются в ступке и всыпаются в фарфоровые тигли. На тиглях обозначаются номера смесей. В тигли вставляются защитные наконечники для термопар.

Подготовленные тигли со смесями помещают в шахтную электрическую тигельную печь. А в наконечники вводятся термопары. Печь закрывается крышкой и включается в сеть. Кроме того, отдельная термопара вставляется в печь для определения температуры внутри печи.

Температуру в печи поднимают до  $350^\circ\text{C}$ , выдерживают в течение 15–20 мин и печь выключают.

После выключения печи через каждую минуту производят отсчет показаний термопар для каждой смеси.

Когда температура в печи снизится до  $180^\circ\text{C}$ , отсчет прекращают.

По показаниям каждой из термопар строят графическую зависимость изменения температуры смеси во времени, получая кривые охлаждения.

По точкам перегибов на кривых определяют температуры ликвидуса и солидуса для каждой смеси.

На основе этих данных строят двухкомпонентную систему состояния в координатах концентрация – температура.

По полученным данным определяют состав эвтектики в системе  $\text{KNO}_3$  –  $\text{NaNO}_3$  и равновесные фазы при любых заданных условиях.

Такого же типа лабораторную работу можно выполнить на основе других веществ, образующих системы с относительно низкими значениями температур ликвидуса.

Результаты измерений записываются в виде табл. 2.1.

Таблица 2.1

#### **Результаты измерений**

	Температура смесей, $^\circ\text{C}$
--	--------------------------------------

Время охлаждения, мин	1	2	3	4	5	6
1	350					
2						
3						
4						
...	180					

### 2.1.3. Расчетные методы построения кривых ликвидуса

Диаграмма состояния позволяет решать технологические задачи, связанные с производством стекла, керамики и вяжущих материалов, например оценивать плавкость систем, устанавливать температурные интервалы кристаллизации, составы эвтектик, планировать фазовый состав материала и т. д.

Поскольку в ряде случаев экспериментальные данные по системам отсутствуют, а диаграммы состояния не построены, прибегают к расчетным методам.

Относительно простым расчетным методом можно определить температуру ликвидуса оксидных систем и построить их диаграммы состояния, используя законы термодинамики. Для двухкомпонентных диаграмм состояния можно рассчитать температуры ликвидуса, а так же температуру и состав эвтектики. Для многокомпонентных систем расчетным методом можно определить минимальную температуру эвтектики, но для этого предварительно вычисляются температуры ликвидуса частных двухкомпонентных систем и устанавливаются их температуры эвтектик. Расчетный метод применим только для систем, в которых между компонентами не образуются химические соединения.

*Расчет кривых ликвидуса по уравнению Шредера – Ле-Шателье.* В основу расчета кривых ликвидуса двухкомпонентных систем положено уравнение Шредера – Ле-Шателье:

$$\ln x_i = \frac{\Delta S_{\text{пл}i}}{R} \frac{T_{\text{пл}i} - T}{T}. \quad (2.1)$$

Отсюда

$$T = \frac{T_{\text{пл}i}}{1 + \frac{R}{\Delta S_{\text{пл}i}} \ln x_i}.$$

Здесь  $x_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента ( $x_A + x_B = 1$ ), т. е.  $x_A$  – мольная доля компонента А,  $x_B$  – мольная доля компонента В;  $\Delta S_{\text{пл}i}$  – энтропия плавления  $i$ -того компонента, Дж/(моль·К);  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К);  $T_{\text{пл}i}$  – температура плавления  $i$ -того компонента, К;  $T$  – температура ликвидуса при мольной доле  $x_i$  компонента, К.

Для исследуемых компонентов (например, А и В), если известны величины теплот плавления  $\Delta H$ , уравнение Шредера – Ле-Шателье будет иметь вид:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \frac{T_A - T_{x_A}}{T_A \cdot T_{x_A}},$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_B}{R} \frac{T_B - T_{x_B}}{T_B \cdot T_{x_B}}$$

или

$$T_{x_A} = \frac{T_A \Delta H_A}{\ln x_A R T_A + \Delta H_A}, \quad (2.2)$$

$$T_{x_B} = \frac{T_B \Delta H_B}{\ln x_B R T_B + \Delta H_B},$$

где  $T_A$  и  $T_B$  – температуры плавления компонентов А и В, К;  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$  – теплоты плавления компонентов А и В, Дж/(моль·К);  $x_A$  и  $x_B$  – молярная доля компонентов А и В;  $T_{x_A}$  и  $T_{x_B}$  – температуры ликвидуса соответственно при добавлении к компоненту А компонента В и наоборот.

По данным уравнений (2.2) строятся диаграммы плавкости двухкомпонентных систем, близкие к диаграммам состояния, построенным на основании экспериментальных данных.

*Расчет кривых ликвидуса по уравнению Эпштейна – Хоуланда.* При отсутствии значений  $\Delta H$  используется допущение Эпштейна – Хоуланда, выражающее зависимость между энтальпией плавления соединения и числом атомов  $n$  в молекуле:

$$\Delta H / T = nR. \quad (2.3)$$

$\Delta H$  берется со знаком плюс. Подставив выражение (2.3) в формулу (2.2), получим уравнение для расчета кривых ликвидуса бинарных систем:

$$\ln x_A = \frac{T_{x_A} - T_A}{T_{x_A}} n_A, \quad (2.4)$$

$$\ln x_B = \frac{T_{x_B} - T_B}{T_{x_B}} n_B,$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В соответственно.

Вычислив  $T_{x_A}$  и  $T_{x_B}$  для заданных значений  $x_A$  и  $x_B$ , можно рассчитать ориентировочные значения  $\Delta H$ .

*Расчет кривых ликвидуса по методу С. А. Суворова.* Приближенный расчет температур ликвидуса, состава и температуры эвтектики двухкомпонентной системы можно выполнить, используя эмпирические

уравнения Суворова, в основе которых лежит учет соотношений между числом атомов в молекулярной формуле обоих компонентов.

Исходными данными для расчета являются температуры плавления чистых компонентов А и В, число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В ( $n_A$  и  $n_B$ ) и число атомов  $N$ , равная сумме  $n_A$  и  $n_B$ .

Достаточно надежные данные по составу эвтектики можно получить, используя для расчетов следующие формулы:

а) при  $T_A > T_B$  и  $n_A < n_B$  (например, в системе  $MgO - MgAl_2O_4$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 \cdot n_B \left( \frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)}, \quad (2.5)$$

где  $x_{BE}$  и  $x_{AE}$  – молярные доли компонентов В и А в эвтектической точке.

б) при  $T_A > T_B$  и  $n_A > n_B$  (например, в системе  $NiAl_2O_4 - NiO$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_B}{T_B^2 n_A \left( \frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)}; \quad (2.6)$$

в) при  $n_A = n_B$  (например, в системе  $MgO - CaO$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2}{T_B^2}; \quad (2.7)$$

г) при  $n_A = n_B$  в системах из более сложных соединений (например, в системе  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$ ) для ориентировочных расчетов температуры эвтектики можно использовать уравнение

$$T_E = \frac{T_A + T_B}{2} - \frac{T_B(T_A n_B + T_B n_A)}{T_A n_B^2 \bar{k}}, \quad (2.8)$$

где  $\bar{k}$  – отношение молярных концентраций компонентов системы в эвтектике, т. е.  $\bar{k} = x_B : x_A$ .

С большим приближением температуру плавления эвтектики можно вычислить по формуле

$$T_E = \sqrt{T_A T_B} - x_{AE} 1000. \quad (2.9)$$

Вычислив  $x_{AE}$ ,  $x_{BE}$  и  $T_E$ , и подставив эти значения в уравнение (2.2), можно рассчитать значения  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$ :

$$\Delta H_A = \frac{\ln x_{AE} R T_A T_E}{T_A - T_E}, \quad (2.10)$$

$$\Delta H_B = \frac{\ln x_{BE} R T_B T_E}{T_B - T_E}.$$

По полученным данным для  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$  рассчитывается температура ликвидуса для различных значений  $x_A$  и  $x_B$ . После расчета данные сводятся в таблицу и оформляются графически.

*Определение температуры эвтектики многокомпонентной системы по методу А. С. Бережного.* Предварительно расчет кривых ликвидуса ведется по уравнению Шредера – Ле-Шателье или по известным диаграммам определяются температуры эвтектик всех двухкомпонентных систем, входящих в многокомпонентную.

Определение минимальной температуры эвтектики в многокомпонентной системе ведется по установленной зависимости температурной границы субсолидусного состояния от числа компонентов в системе:

$$T_{\min} = T_2 (T_2 / T_1)^{1-2/n}, \quad (2.11)$$

где  $T_{\min}$  – минимальная температура эвтектики многокомпонентной системы;  $T_2$  и  $T_1$  – минимальная температура плавления среди эвтектик двойной системы и минимальная температура среди чистых компонентов систем соответственно;  $n$  – число компонентов системы.

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Рассчитать кривую ликвидуса системы MgO – BeO с помощью уравнения Шредера – Ле-Шателье. Исходные данные:

$$T_{\text{пл. BeO}} = 2803 \text{ К}; T_{\text{пл. MgO}} = 3073 \text{ К}; \Delta H_{\text{пл. BeO}} = -71 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta H_{\text{пл. MgO}} = -77 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}; R = 0,008314 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

*Решение.* По формуле (2.2) рассчитаем кривую ликвидуса левой части диаграммы. Расчет температур ликвидуса ведем через 10 мол. % компонента.

Для 90 мол. % MgO ( $x_{\text{MgO}} = 0,9$ ):

$$\ln 0,9 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2969 \text{ К (2696}^\circ\text{C)}.$$

Составим уравнение для других значений  $x_{\text{MgO}}$  и рассчитаем температуру ликвидуса:

$$\ln 0,8 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2861 \text{ К (2588}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2748 \text{ К (2475}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2629 \text{ К (2356}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2498 \text{ К (2225}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2357 \text{ К (2064}^\circ\text{C)}.$$

Аналогично рассчитываем правую ветвь кривой ликвидуса для составов, обогащенных BeO:

$$\ln 0,9 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2709 \text{ К (2436}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2612 \text{ К (2339}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2509 \text{ К (2236}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2400 \text{ К (2127}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2284 \text{ К (2011}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2155 \text{ К (1882}^\circ\text{C)}.$$

Полученные данные представляются в виде табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Результаты измерений**

MgO, мол. %	$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$	BeO, мол. %	$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$
90	2696	90	2436
80	2588	80	2339
70	2475	70	2236
60	2356	60	2127
50	2225	50	2011
40	2064	40	1882

По ним строится диаграмма состояния MgO – BeO (рис. 2.2, кривая 1), на основании которой определяется состав эвтектики: BeO – 60 мол. % и MgO – 40 мол. % и ее температура  $t_{E_1} = 2110^\circ\text{C}$ .

*Задача 2.* Рассчитать кривую ликвидуса системы MgO – BeO по уравнению Эпштейна – Хоуланда. Исходные данные:  $T_{\text{пл}}^{\text{BeO}} = 2803 \text{ К}$ ;  $T_{\text{пл}}^{\text{MgO}} = 3073 \text{ К}$ ;  $n_{\text{BeO}} = 2$ ;  $n_{\text{MgO}} = 2$ .

*Решение.* По формуле (2.4) рассчитаем как и в предыдущем примере, температуры плавления смесей для построения кривых ликвидуса.

Для смесей, обогащенных BeO:



$$\ln 0,9 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2663 \text{ K (2390}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2521 \text{ K (2248}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2379 \text{ K (2106}^\circ\text{C)};$$

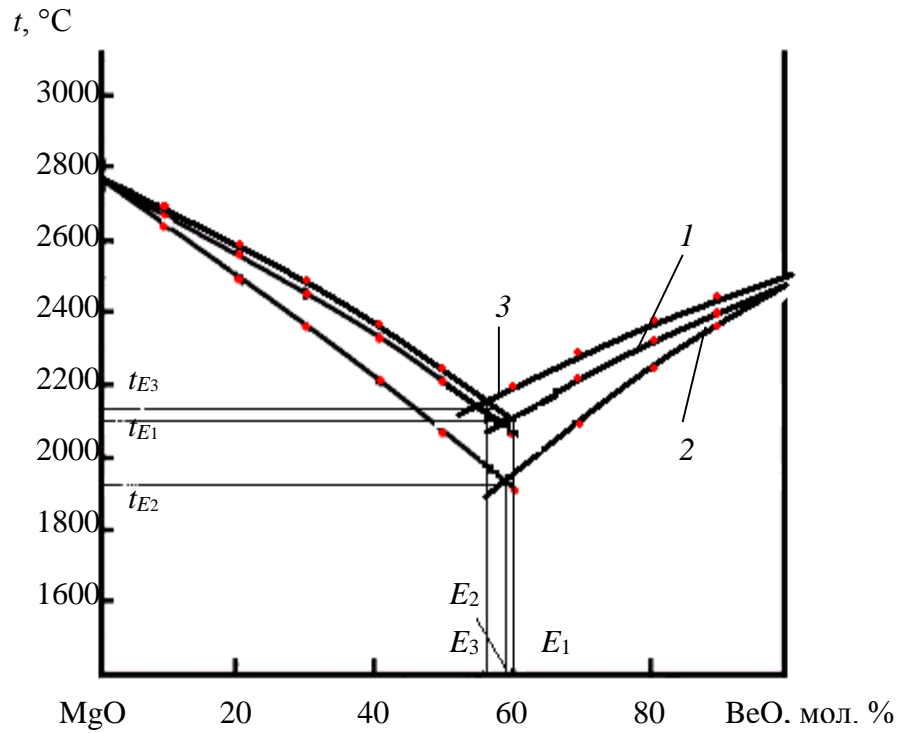


Рис. 2.2. Расчетные диаграммы состояния системы MgO – BeO:  
 1 – по уравнению Шредера – Ле-Шателье; 2 – по методу Эпштейна – Хоуленда; 3 – по методу С. А. Суворова

$$\ln 0,6 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2233 \text{ К (1960}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2082 \text{ К (1809}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 1923 \text{ К (1650}^\circ\text{C)}.$$

Для смесей, обогащенных MgO:

$$\ln 0,9 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2928 \text{ К (2655}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2773 \text{ К (2500}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2617 \text{ К (2344}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2455 \text{ К (2182}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2289 \text{ К (2016}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2115 \text{ К (1842}^\circ\text{C)}.$$

Диаграмма состояния системы MgO – BeO, построенная на основании расчетов по уравнению Эпштейна – Хоуленда представлена на рис. 2.2, кривая 2.

По пересечению кривых ликвидуса определим температуру эвтектики  $t_E = 1920^\circ\text{C}$  и ее состав:  $\text{BeO} - 59$  мол. %,  $\text{MgO} - 41$  мол. %.

Как видим результаты расчетов несколько отличаются от предыдущих и являются менее приближенными.

**Задача 3.** Рассчитать кривую ликвидуса в системе  $\text{MgO} - \text{BeO}$  по методу С. А. Суворова.

**Решение.** Рассчитаем состав эвтектики. Поскольку  $n_A = n_B$  и система состоит из простых оксидов, в уравнение (2.7) подставим значение температуры плавления компонентов:

$$\frac{x_E^{\text{BeO}}}{x_E^{\text{MgO}}} = \frac{3073^2}{2803^2}$$

или

$$\frac{1 - x_E^{\text{MgO}}}{x_E^{\text{MgO}}} = \frac{3073^2}{2803^2}$$

Отсюда  $x_E^{\text{MgO}} = 0,454$ , а  $x_E^{\text{BeO}} = 0,545$ . Таким образом, состав эвтектики – 54,5 мол. %  $\text{BeO}$  и 45,4 мол. %  $\text{MgO}$ .

Определим температуру эвтектики по уравнению (2.9):

$$T_E = \sqrt{3073 \cdot 2803} - 0,5455 \cdot 1000 = 2390 \text{ K} = 2117^\circ\text{C}.$$

Подставив полученные значения по составу и температуре эвтектики в уравнение Шредера – Ле-Шателье, для обоих компонентов найдем  $\Delta H / R$ .

Для  $\text{BeO}$ :

$$\ln 0,545 = \frac{\Delta H_{\text{BeO}}}{R} \frac{2803 - 2390}{2803 \cdot 2390}; \quad \frac{\Delta H_{\text{BeO}}}{R} = -0,931 \cdot 10^4.$$

Для  $\text{MgO}$ :

$$\ln 0,454 = \frac{\Delta H_{\text{MgO}}}{R} \frac{3073 - 2390}{3073 \cdot 2390}; \quad \frac{\Delta H_{\text{MgO}}}{R} = -1,18 \cdot 10^4.$$

По полученным данным построим диаграмму состояния (рис. 2.2, кривая 3).

По точке пересечения отдельных ветвей ликвидуса определяют температуру и состав эвтектики. Дополнительно проводят сравнение расчетных и экспериментальных значений температур плавления и составов эвтектик (если они имеются).

Сравнительные данные расчета  $T_E$  и состава эвтектики системы  $\text{MgO} - \text{BeO}$  по различным методикам, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Сравнительные данные расчета состава и температуры эвтектики**

Метод расчета	Состав эвтектики, мол. %		Температура эвтектики, °C
	BeO	MgO	
Формула Шредера – Ле-Шателье	60	40	2110
Метод Эпштейна – Хоуланда	59	41	1920
Метод С. А. Суворова	54,5	45,5	2117

Приблизительные значения экспериментальных данных	60–63	40–37	–
---	-------	-------	---

**Задача 4.** Рассчитать минимальную температуру плавления эвтектики в системе  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит). Термодинамические значения величин исходных компонентов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Величина	MgO	CaO	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Температура плавления, К	3073	2843	1828
Теплота плавления, кДж/моль	-77	-49,32	-123,7

**Решение.** По уравнению Шредера – Ле-Шателье рассчитываем температуры ликвидуса в трех двойных системах:  $\text{MgO} - \text{CaO}$ ;  $\text{MgO} - \text{анортит}$ ;  $\text{CaO} - \text{анортит}$ .

Путем графических построений определим температуру двухкомпонентных эвтектик. Для системы  $\text{MgO} - \text{CaO}$   $T_E = 2400$  К; в системе  $\text{MgO} - \text{анортит}$   $T_E = 1800$  К, в системе  $\text{CaO} - \text{анортит}$   $T_E = 1790$  К. Согласно формуле (2.11) минимальная температура трехкомпонентной эвтектики вычисляется по уравнению

$$T_E = 1790 \left( \frac{1790}{1828} \right)^{1-2/3} = 1777 \text{ К,}$$

где 1790 и 1828 – минимальные температуры плавления двухкомпонентной эвтектики ( $\text{CaO} - \text{анортит}$ ) и компонента, т. е. анортита, соответственно, К.

### **Задачи для самостоятельного решения**

Рассчитать кривые ликвидуса по данным температур и теплот плавления соединений, приведенных в табл. 2.5:

– для простых оксидных систем:

- |  |  |
|--|--|
| 1. BeO – CaO   | 13. ZrO <sub>2</sub> – ThO <sub>2</sub>              |
| 2. MgO – CaO   | 14. BeO – ZnO  |
| 3. SrO – CaO   | 15. MgO – SrO  |
| 4. ZnO – CaO   | 16. MgO – ZnO  |
| 5. UO <sub>2</sub> – MgO   | 17. SiO <sub>2</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 6. BeO – SrO   | 18. ZrO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub>              |
| 7. SrO – BaO   | 19. TiO <sub>2</sub> – ThO <sub>2</sub>              |
| 8. BeO – VO <sub>2</sub>   | 20. SiO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 9. VO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 21. TiO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 10. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22. ZrO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 11. MgO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 23. SiO <sub>2</sub> – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 12. BeO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |  |

– для систем из оксидных соединений:

- |  |   |
|--|---|
| 24. CaO – CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 38. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|--|---|

25. MgO – CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>                      39. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
 26. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>                40. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>  
 27. MgO – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>                      41. MnO – Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
 28. SiO<sub>2</sub> – BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>                      42. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>  
 29. SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>            43. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – BeAl<sub>6</sub>O<sub>10</sub>  
 30. SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>            44. FeO – FeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 31. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>            45. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>  
 32. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>            46. BeO – BeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 33. SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>            47. GeO<sub>2</sub> – Li<sub>2</sub>O · GeO<sub>2</sub>  
 34. BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>            48. TiO<sub>2</sub> – SrTiO<sub>3</sub>  
 35. CaO – CaZrO<sub>3</sub>                          49. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 36. Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>                    50. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
 37. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>  
 – для фторидных систем:  
 51. LiF – KF                                  56. KF – NaF  
 52. BeF<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub>                          57. LiF – BeF<sub>2</sub>  
 53. LiF – NaF                                58. LiF – CaF<sub>2</sub>  
 54. KF – BeF<sub>2</sub>                              59. NaF – BeF<sub>2</sub>  
 55. KF – CaF<sub>2</sub>                              60. NaF – CaF<sub>2</sub>

Таблица 2.5

**Справочные данные по теплотам и температурам плавления**

Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$ , кДж/моль	T, К	Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$ , кДж/моль	T, К
1	2	3	4	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108,86	2303	Nd <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,31	2343
AlF <sub>3</sub> · 3NaF	115,73	1300	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	860
3SiO <sub>2</sub> · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113,05	2123	PbO	–	1159
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	–	2133	PbF <sub>2</sub>	17,42	1093
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,03	723	SiO <sub>2</sub> (кварц)	14,24	1883
BaF <sub>2</sub>	23,55	1617	CuO	55,68	1720
BaO	57,78	2198	Cu <sub>2</sub> O	64,27	1515
BaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (цельзиан)	–	2013	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	47,7	2083
BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	2143	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2173
BeO	71,17	2803	Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	–	2268
BeF <sub>2</sub>	17,8	1631	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	138,17	1870
BeAl <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	–	2183	FeO	31,36	1633
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,47	1090	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	1873
CaO	79,55	2873	FeSiO <sub>3</sub>	61,13	1413
3CaO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144,40	1760	FeTiO <sub>3</sub>	90,73	1640
			GeO <sub>2</sub>	43,96	1382

$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	100,86	1585	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	35,63	671
$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	73,98	1435	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	36,85	1245
$\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	113,30	1260	KF	28,26	1130
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит)	123,09	1823	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\cdot 4\text{SiO}_2$	24,16 55,77	954 1959
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит)	–	1866	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (фторфлогопит)	309,00	1670
$\text{CaSiO}_3$	59,87	1813	$\text{K}_2\text{MoO}_4$	45,22	1164
$\text{CaF}_2$	30,0	1691	$\text{K}_2\text{SiO}_3$	4,82	1249
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	123,89	1670	$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	31,82	1309
$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$	138,77	2610	LiF	27,1	1122
$\text{CdF}_2$	22,60	1382	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	30,19	1450
$\text{CdNb}_2\text{O}_6$	–	1708	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	61,13	1306
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	105,51	2163	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$	–	1510
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	90,13	2378	$\text{MgF}_2$	55,06	1525
$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	96,30	1665	MgO	77,56	3073
$\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	165,80	1727	$\text{MgSiO}_3$	61,55	1797
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $5\text{SiO}_2$ (кордиерит)	–	1743	$\text{SiO}_2$ (кристобалит)	9,21	2001
MnO	54,43	2058	$\text{SnO}_2$	–	1903
$\text{MnSiO}_3$	33,50	1545	SrO	69,92	2733
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	109,49	1618	$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $2\text{SiO}_2$	–	2038
$\text{MnTiO}_3$	27,84	2800	$\text{SrTiO}_3$	–	2183
$\text{MoO}_3$	52,34	1068	$\text{TiF}_4$	9,38	248
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	107,35	1282	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	58,62	2293
NaCl	28,01	1073	$\text{TiO}_2$	68,0	2185
NaF	33,62	1268	$\text{ThO}_2$	90,0	3623
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	52,24	1361	$\text{VO}_2$	78,0	3123
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	57,9	1393	$\text{V}_2\text{O}_5$	65,15	943
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	35,59	1147	ZnO	–	2248
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	102,96	1785	$\text{ZrO}_2$	87,09	2988
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	–	1764	$\text{WO}_3$	73,48	1745
$\text{Nd}_2\text{SiO}_5$	–	2253	$\text{Y}_2\text{O}_3$	81,0	2735