

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Правило Гиббса

$$F + N = K + 1$$
$$(p = \text{const})$$

$$F = 0 \quad N = 3$$

$$N = 1 \quad F = 2$$

(две координаты: c_1 и t)

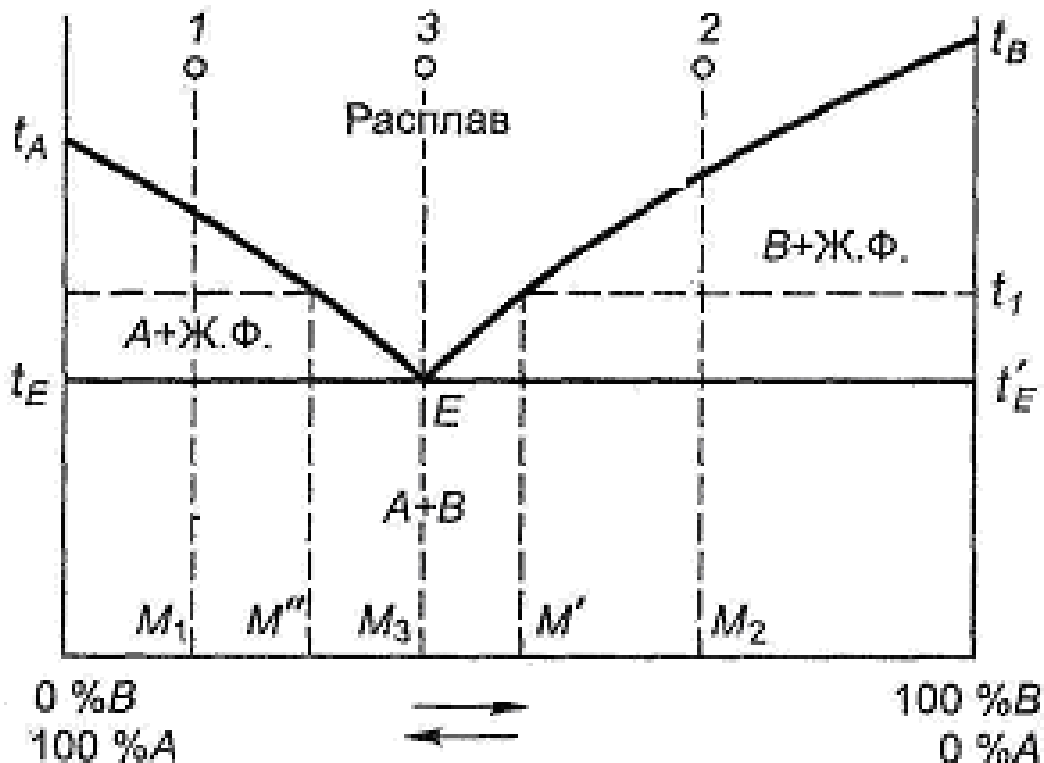
Двухкомпонентная система с ЭВТЕКТИКОЙ

Уравнение Рауля Вант-Гоффа

$$\Delta t = \frac{RT^2}{1000 \cdot Q}$$

Δt – степень понижения $T_{пл}$ смеси; R - газовая постоянная; T – абсолютная температура плавления растворителя; Q – удельная теплота растворителя

Простейшая диаграмма



•Понятие об эвтектике

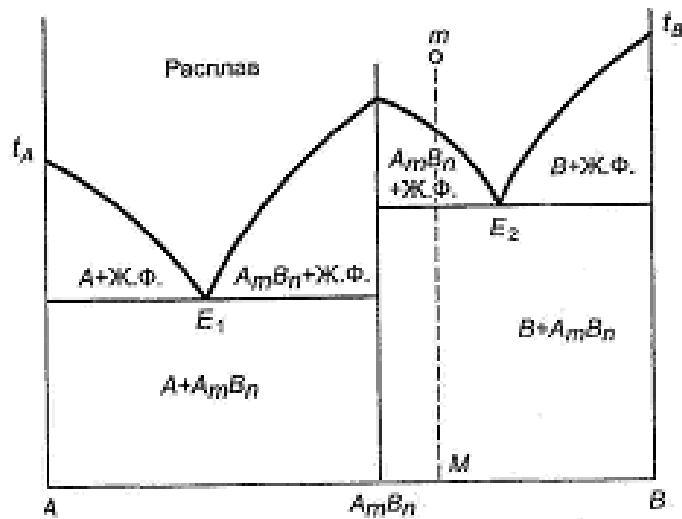
•Направление изменения состава жидкой фазы при охлаждении

•Схемы фазовых превращений для фигуративных точек 1,2,3

**•Линии постоянных температур –
конноды**

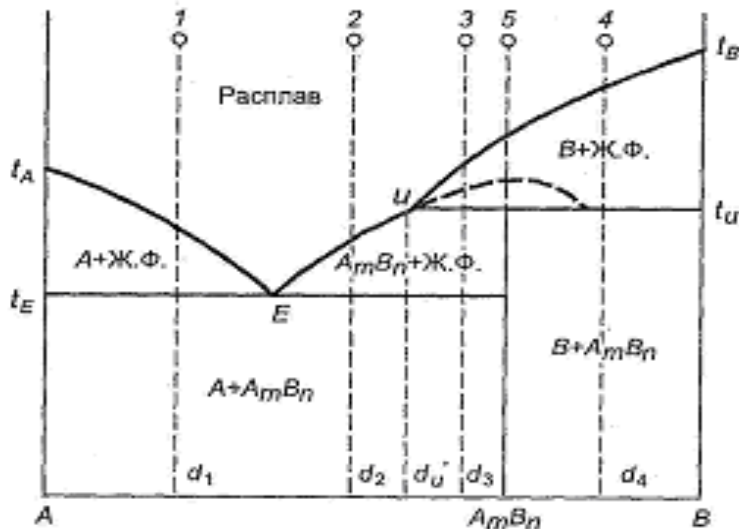
•Правило рычага для определения количественного соотношения фаз

Двухкомпонентная система с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно)



Схемы фазовых превращений

Двухкомпонентная система с химическим соединением, плавящимся с разложением (инконгруэнтно)



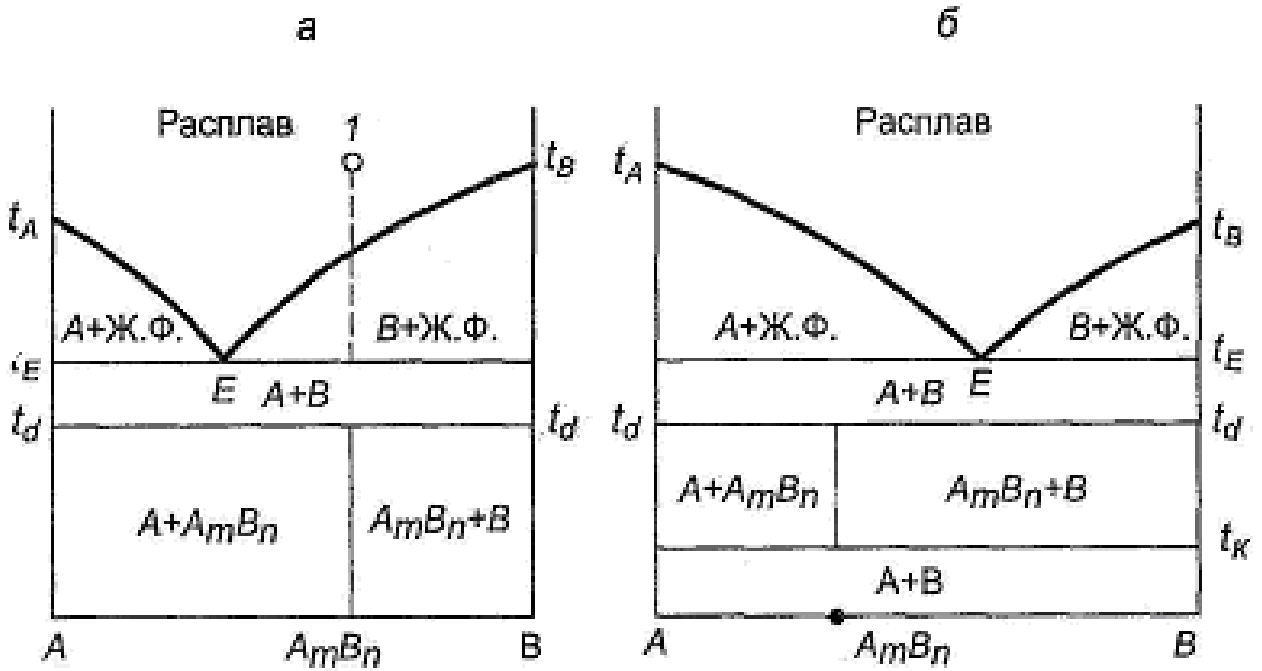
- Понятие о критической температуре (скрытый максимум)

- Схемы фазовых превращений

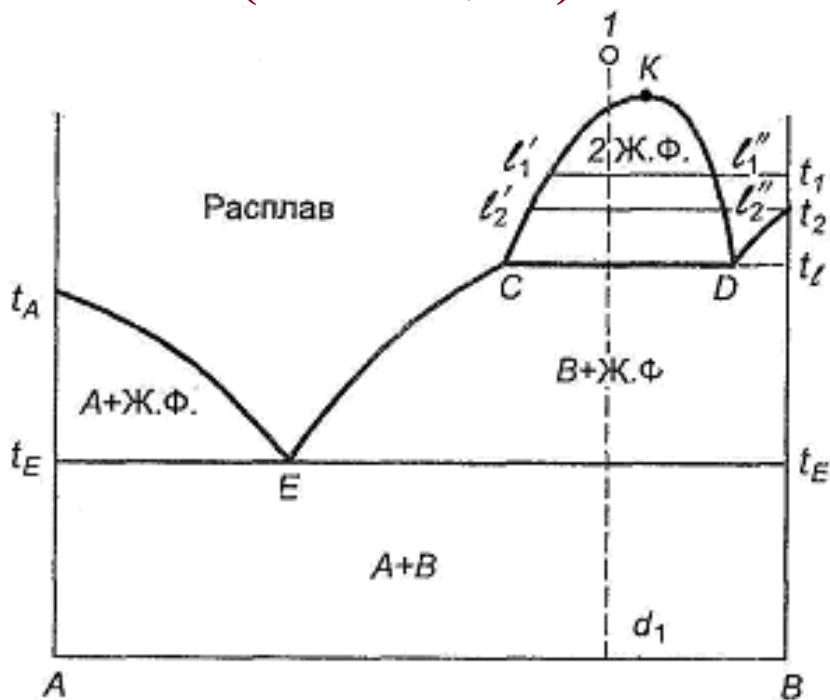
- Резорбция

- Закономерность расположения точек составов полученных фаз и исходной

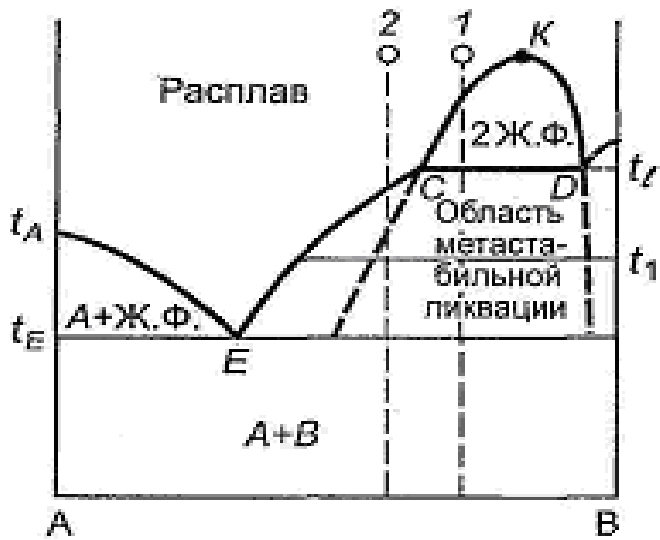
Двухкомпонентная система с химическим соединением, разлагающимся в твердом виде



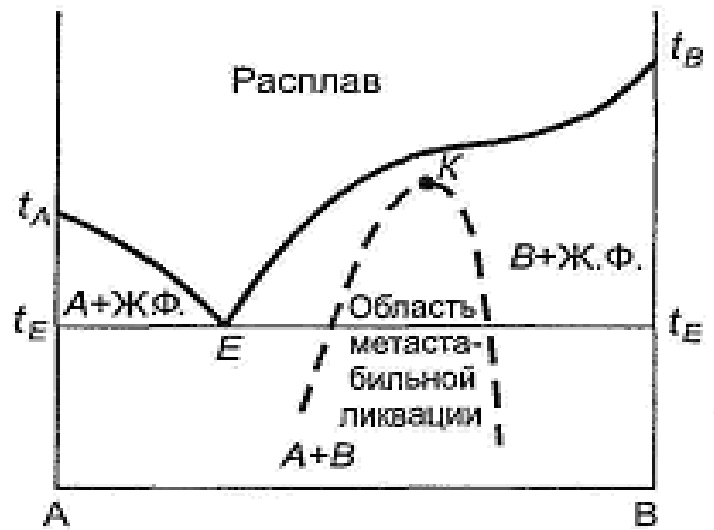
Двухкомпонентная система с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (с ликвацией)



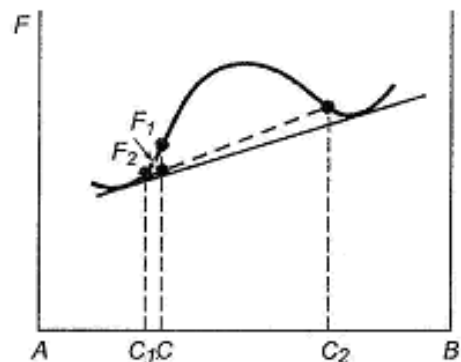
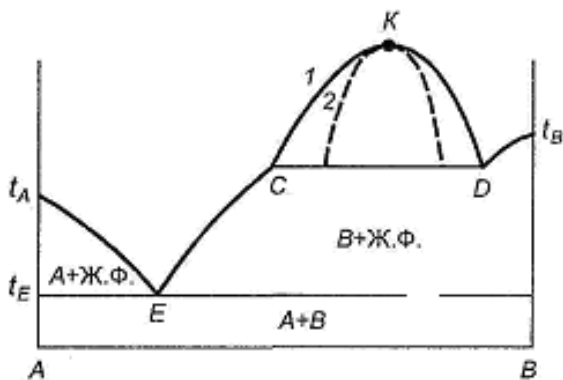
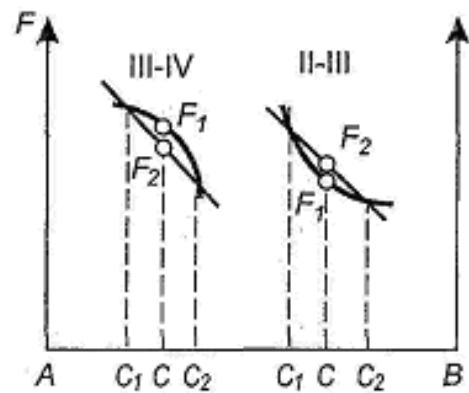
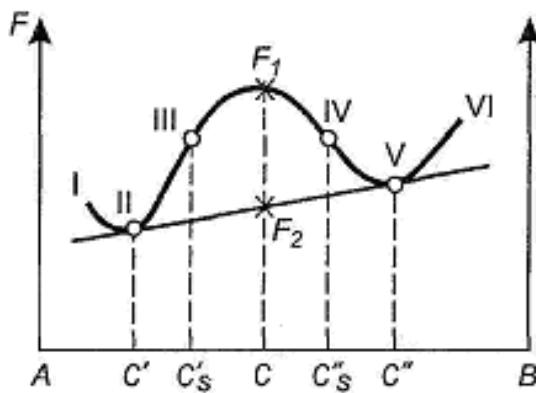
Понятие о стабильной ликвации (надликвидусная)



Понятие о метастабильной ликвации (подликвидусная)

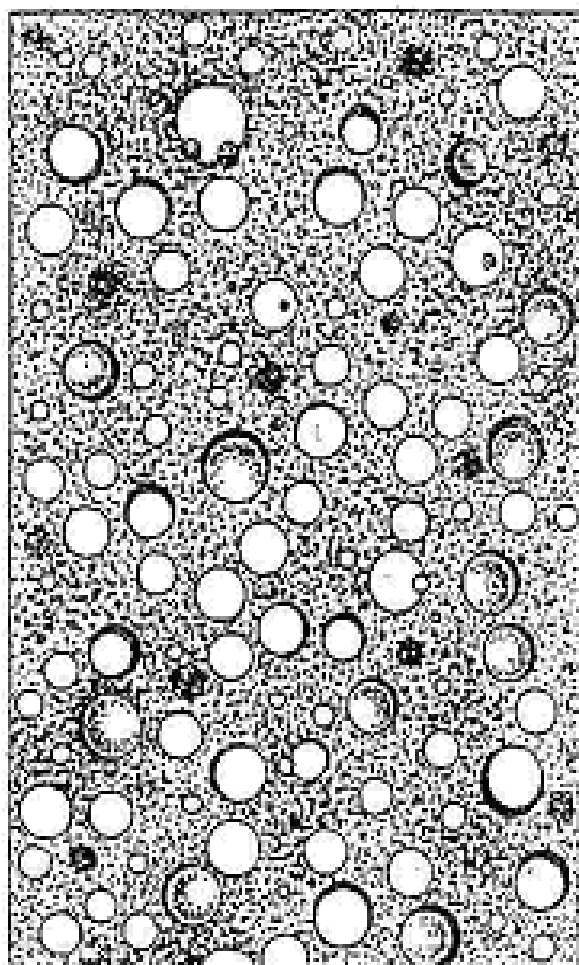


Механизмы ликвации

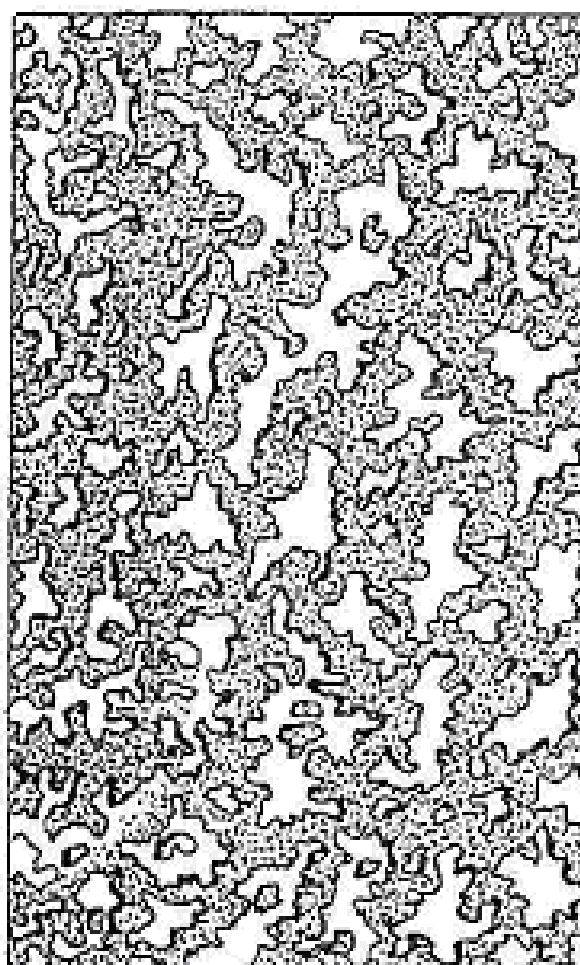


Формы проявления ликвации

Капельная



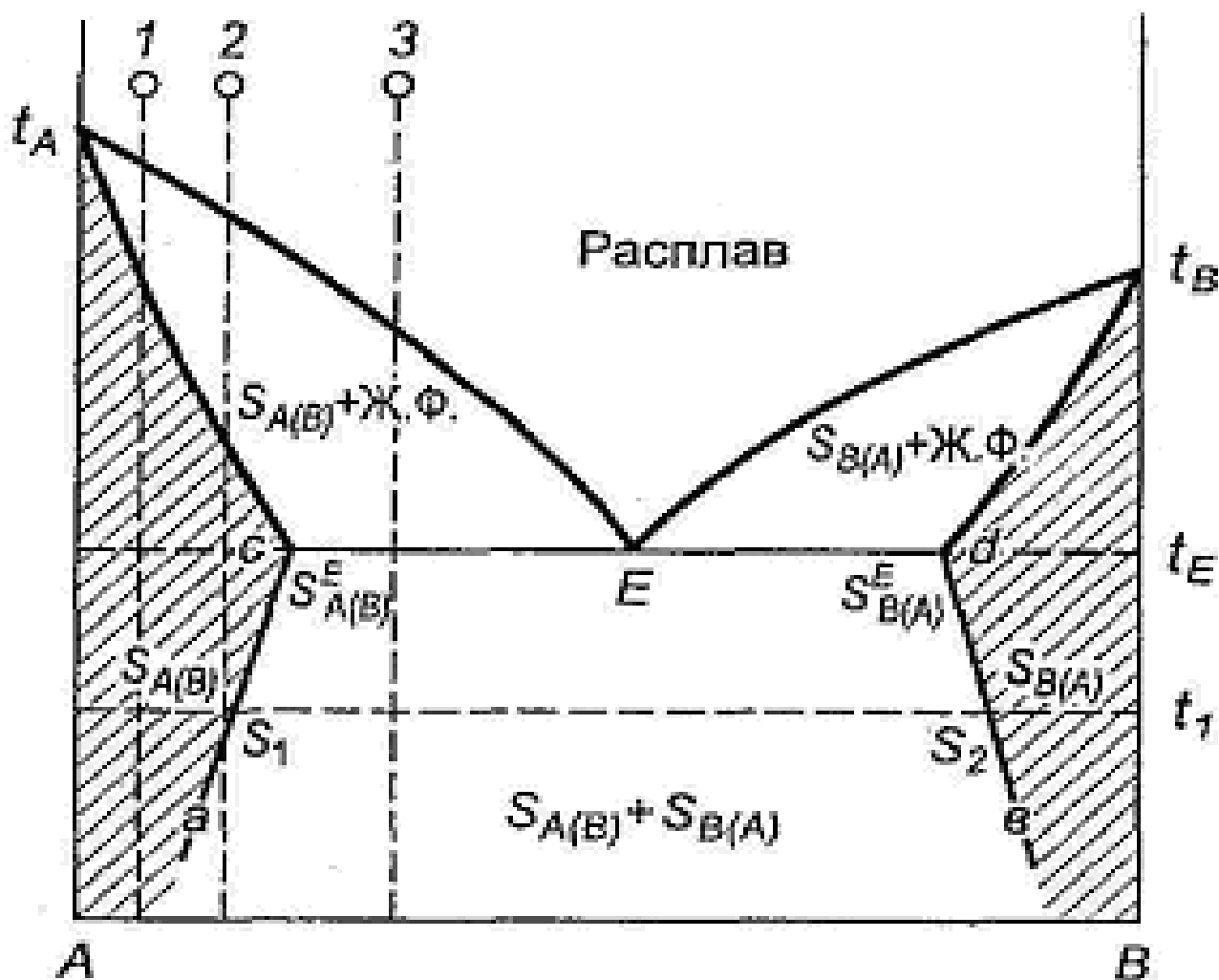
Двухкаркасная



Двухкомпонентная система с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

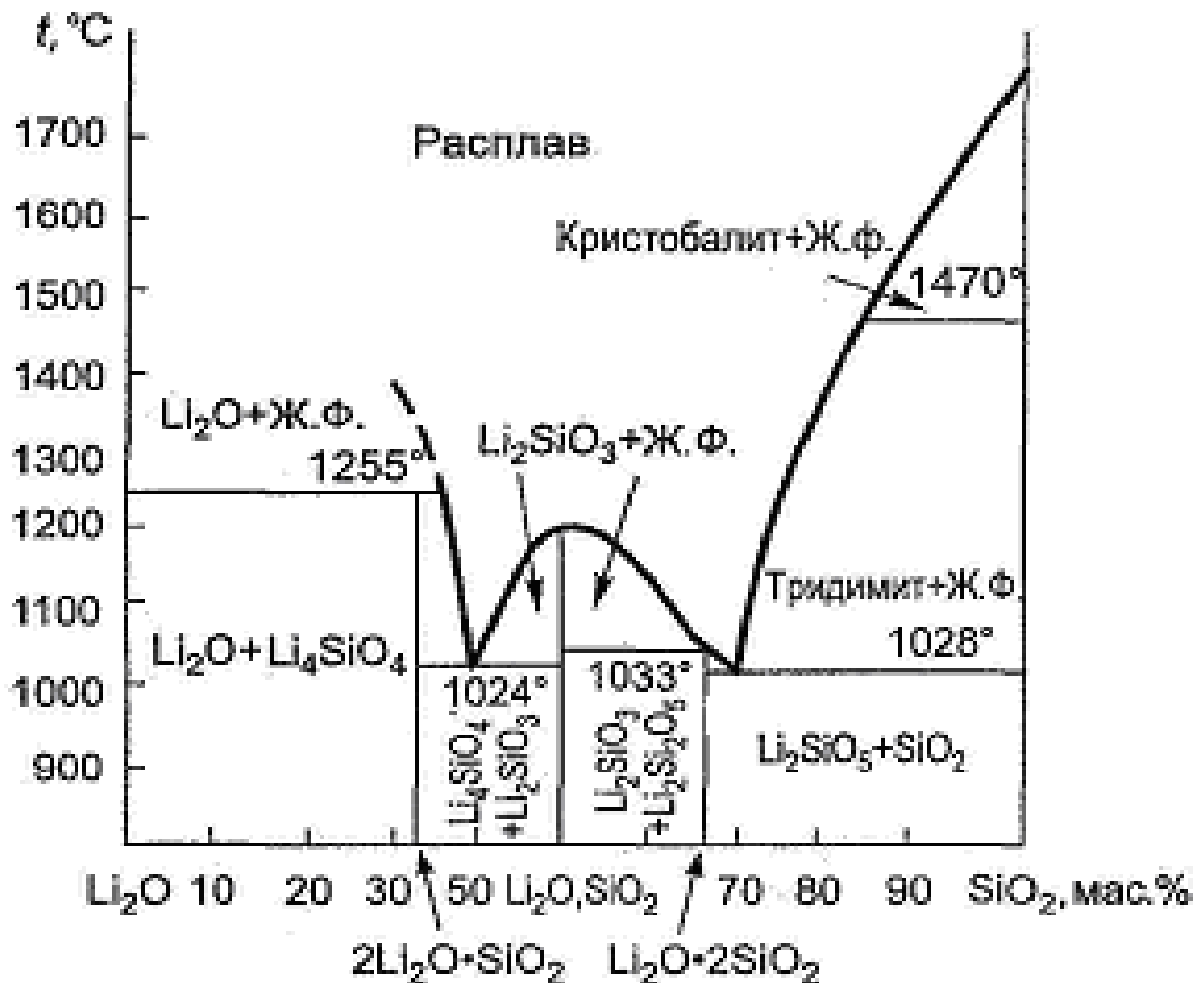


Двухкомпонентная система с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии



Эвтектоидная точка

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



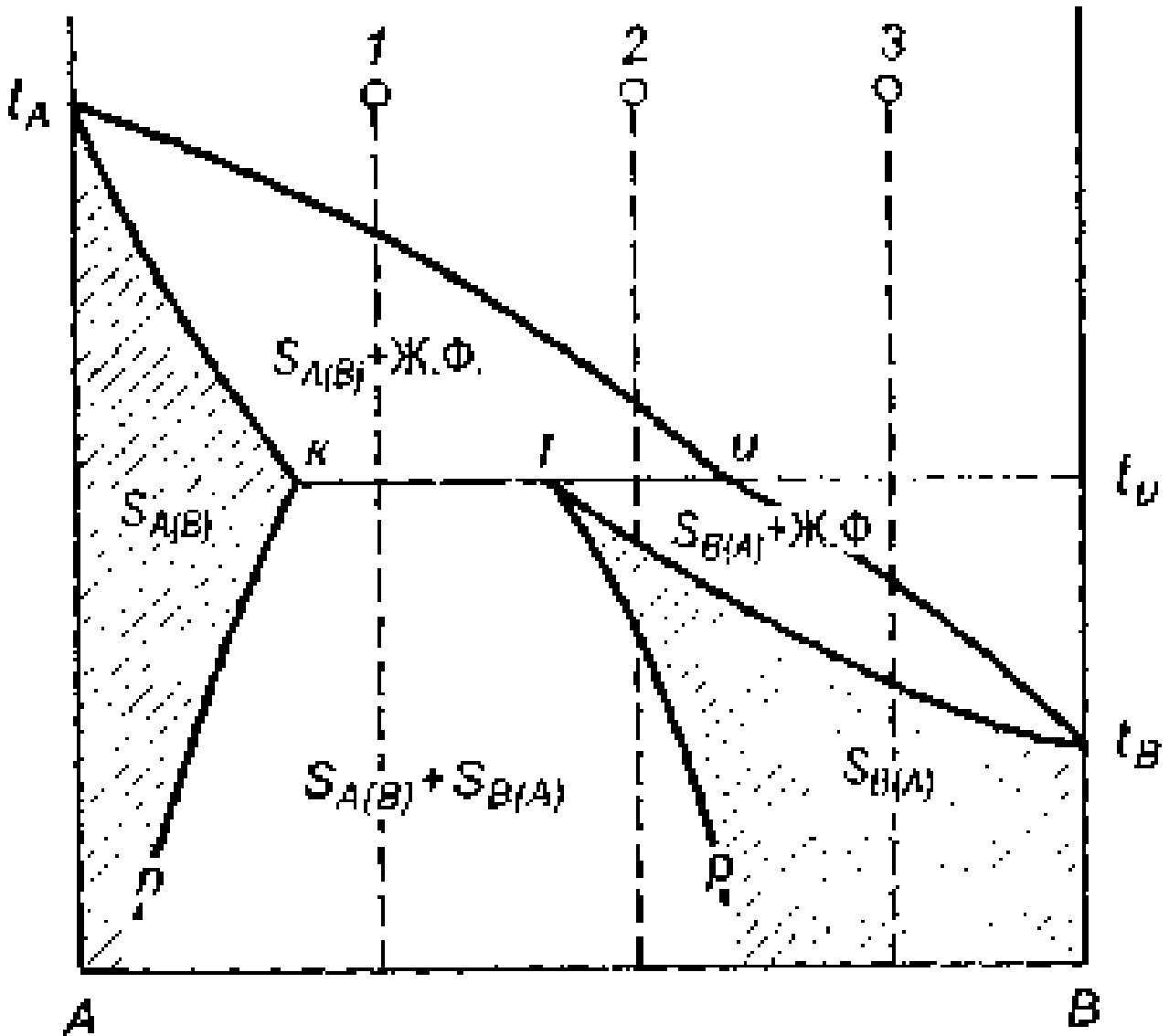
Химические соединения

- Дисиликат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
- Метасиликат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
- Ортосиликат лития $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

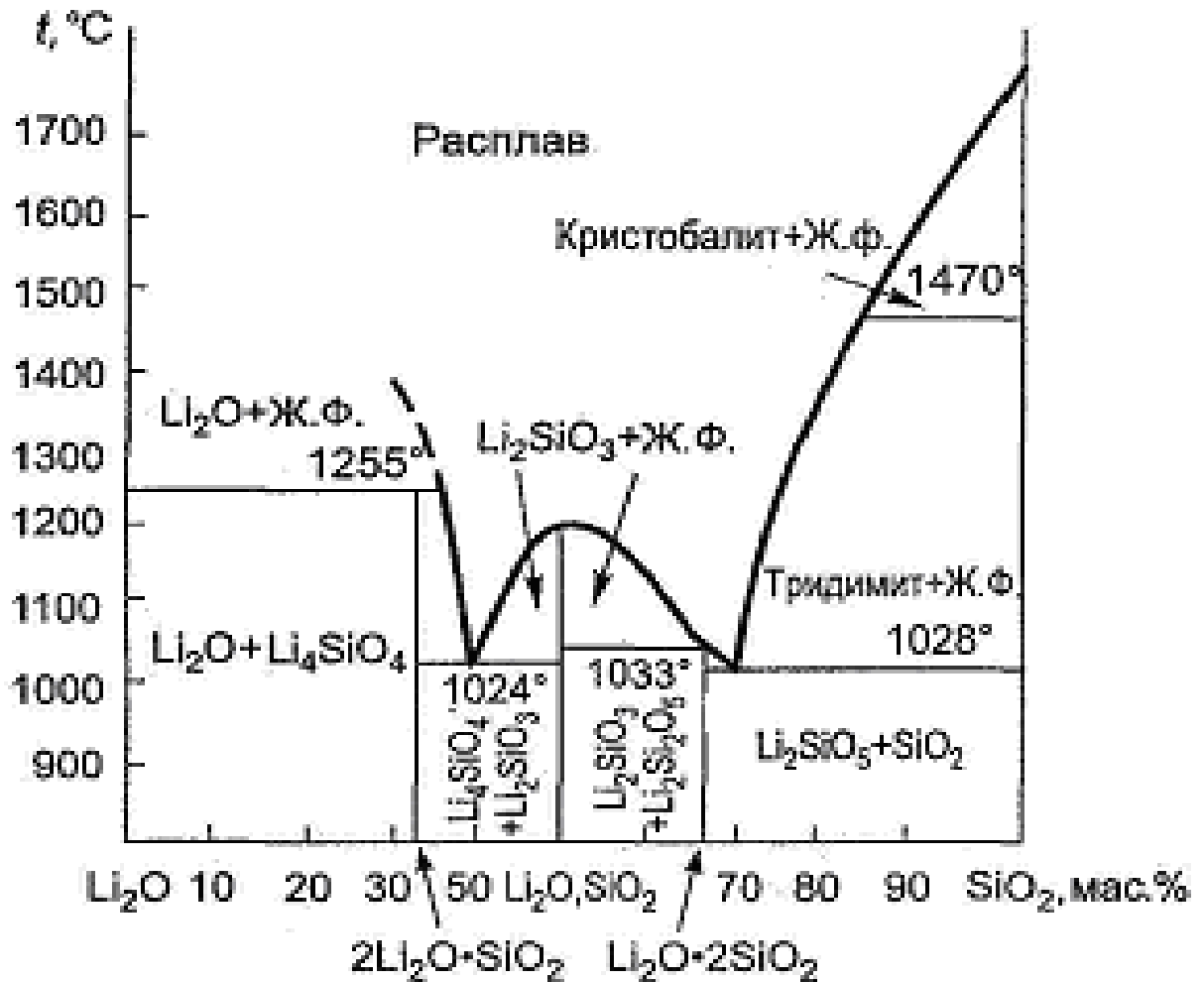
Применение:

Глазури, стеклянные электроды,
спай со сталью

Двухкомпонентная система с твердыми растворами ограниченной растворимостью и перетевтикой



Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



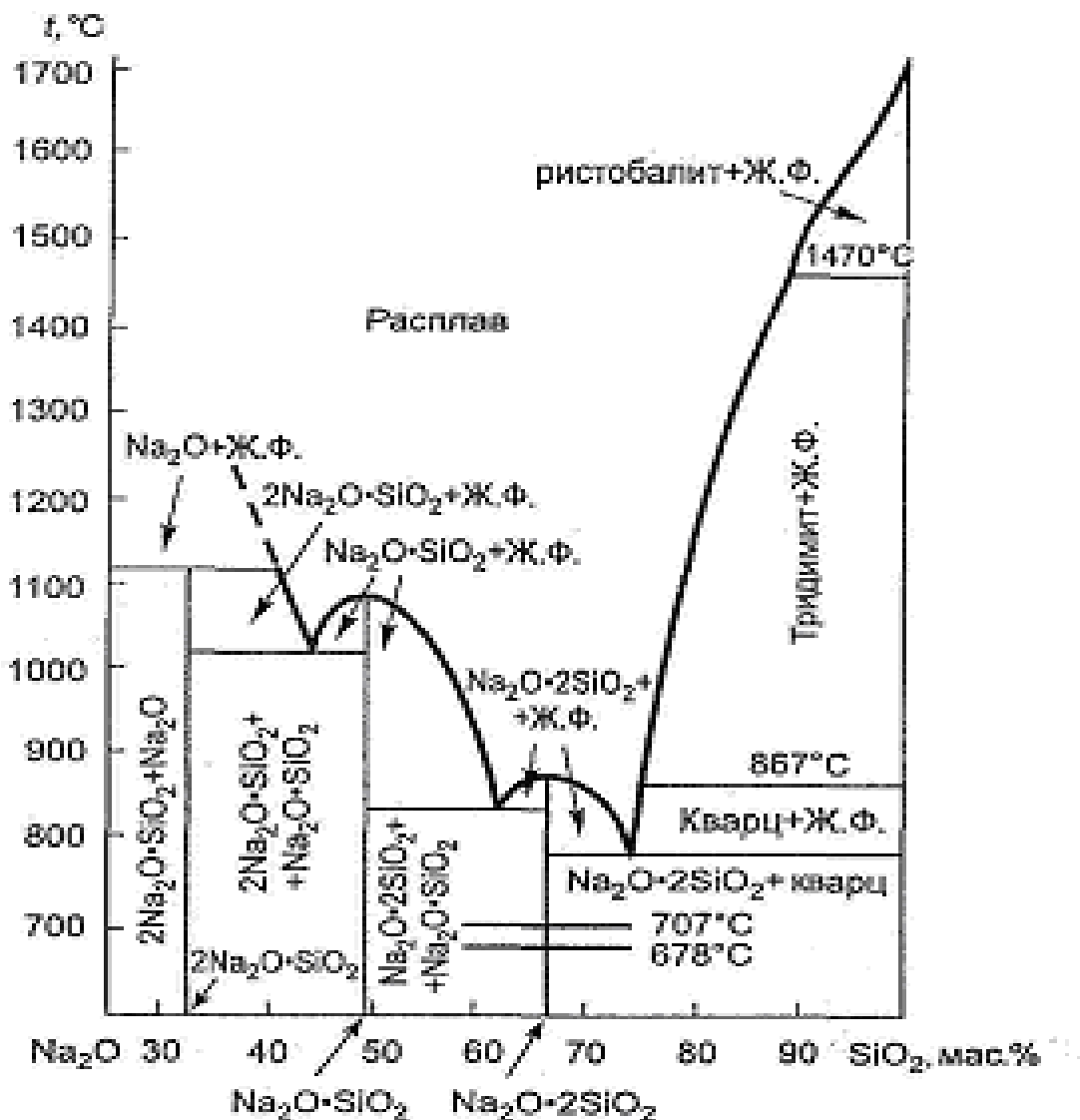
Химические соединения

- Дисульфат лития $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$
- Метасульфат лития $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$
- Ортосульфат лития $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$

Применение:

Глазури, стеклянные электроды,
спай со сталью

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



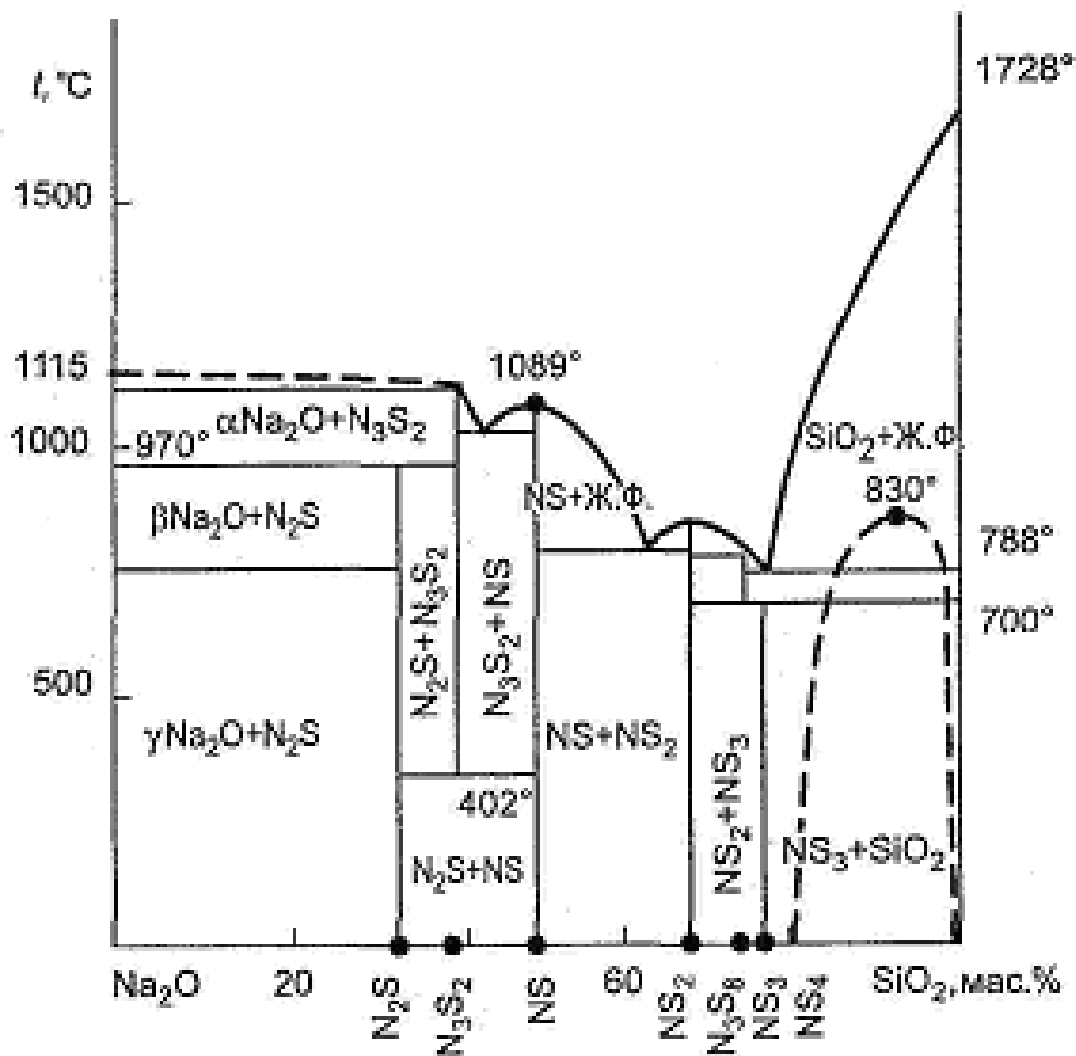
Химические соединения

- Дисульфид натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$
- Метасульфид натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$
- Пиросульфид натрия $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$
- Ортосульфид натрия $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$

Применение:

Растворимое стекло

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по А.С. Бережному



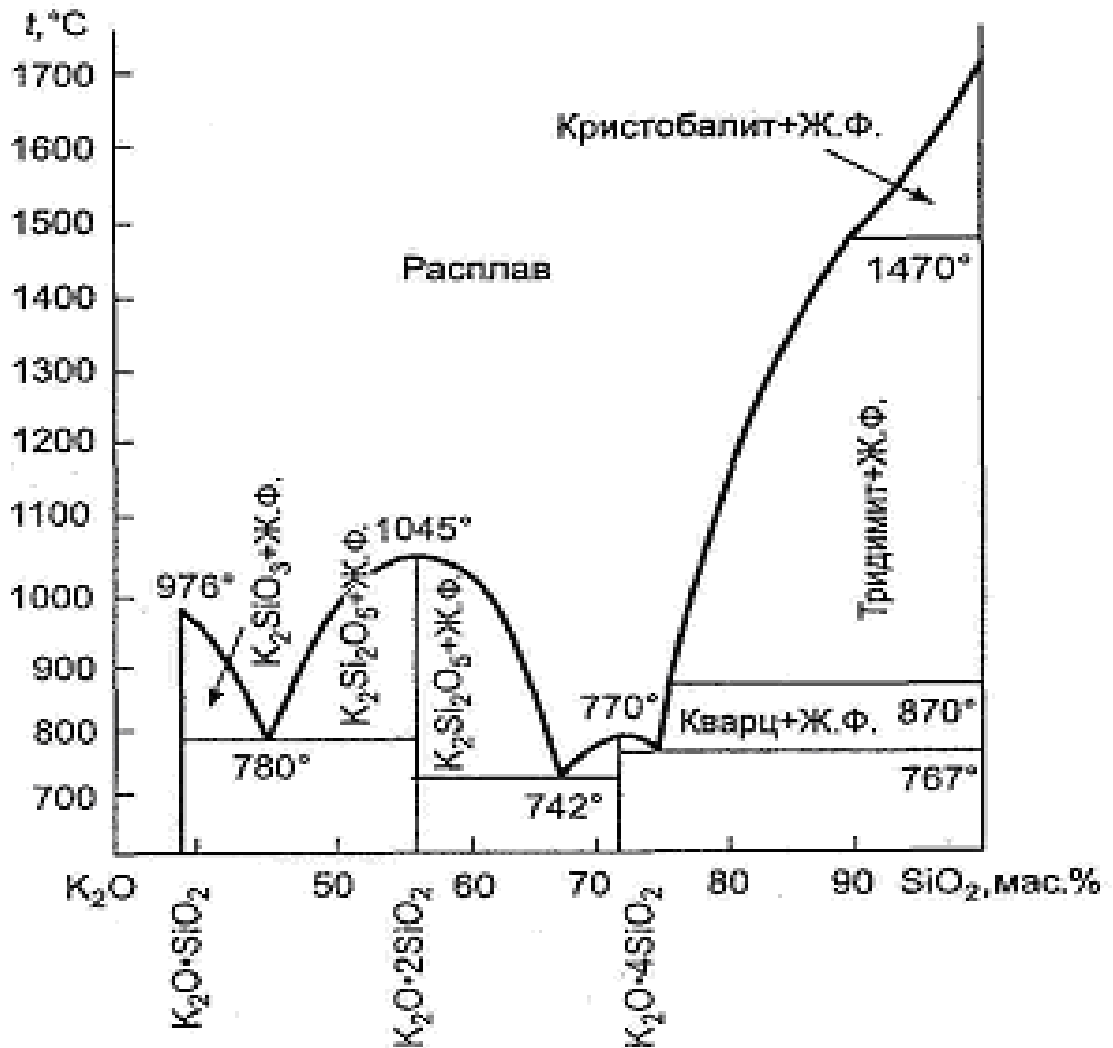
Химические соединения

- $\text{NSi}_4, \text{NSi}_3, \text{N}_3\text{Si}_8, \text{NSi}_2, \text{N}_3\text{Si}_2, \text{N}_2\text{Si}$

Натриевое растворимое стекло

- $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$

Система K_2O-SiO_2



Химические соединения

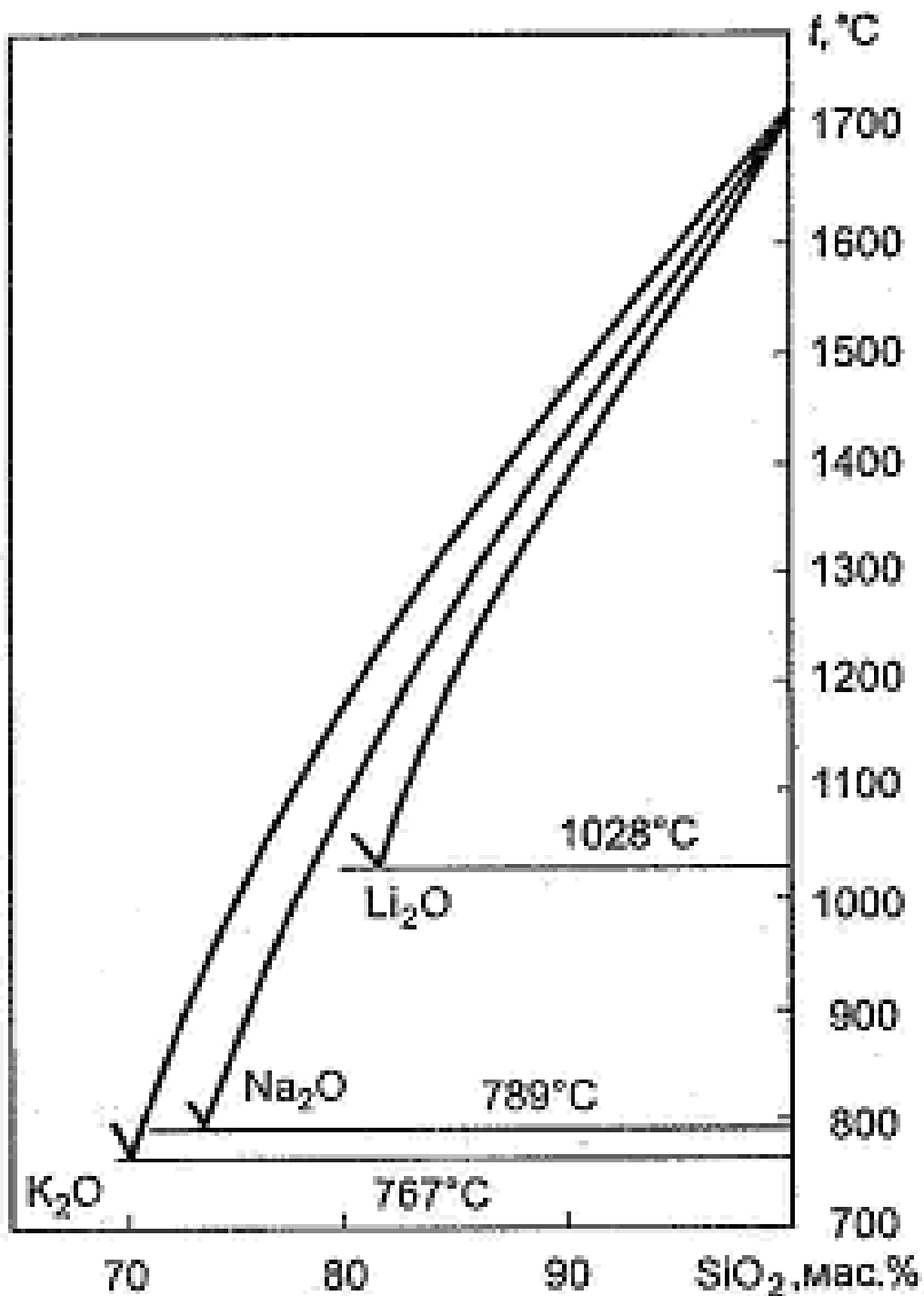
- Тетрасиликат калия $K_2O \cdot 4SiO_2$
- Дисиликат натрия $K_2O \cdot 2SiO_2$
- Метасиликат калия $K_2O \cdot SiO_2$

Применение:

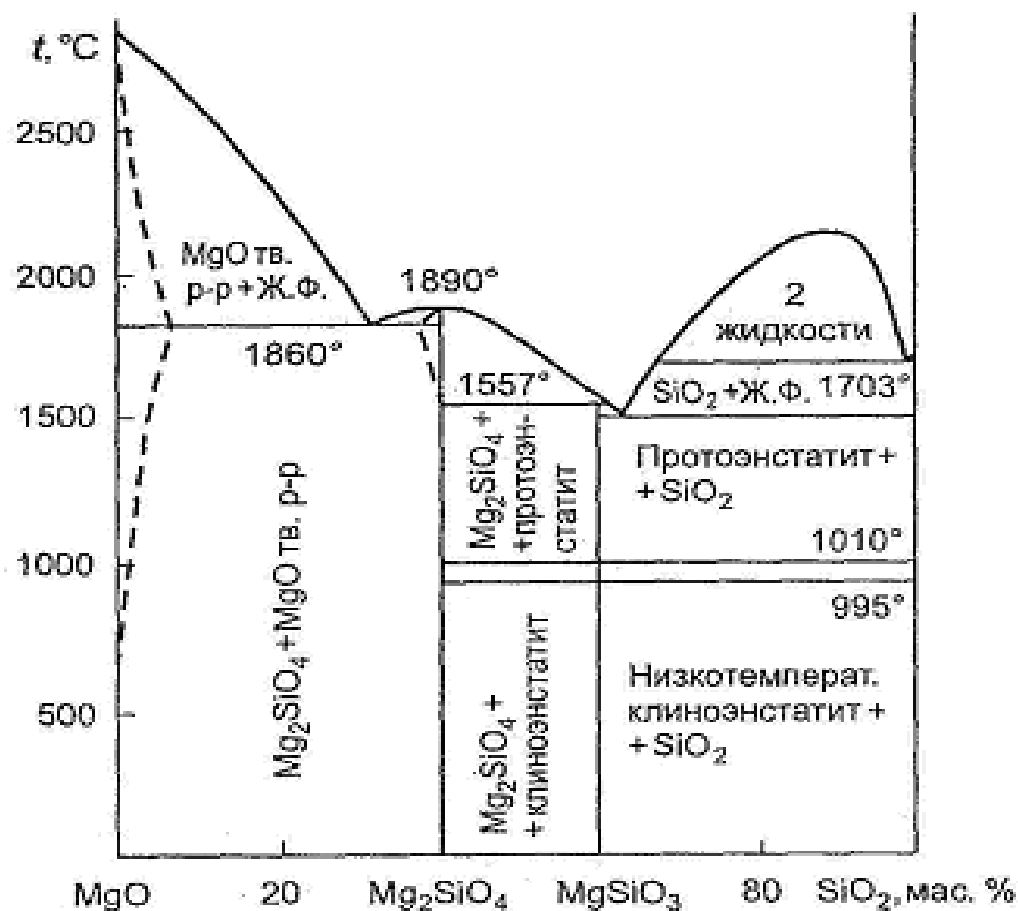
Калиевое растворимое стекло

Эвтектики в системе. Ликвация.

Закономерности изменения температур ликвидуса и ликвации в системах R_2O-SiO_2



Система MgO-SiO_2



Химические соединения

- метасиликат магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – энстатит
- Ортосиликат магния $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ - форстерит

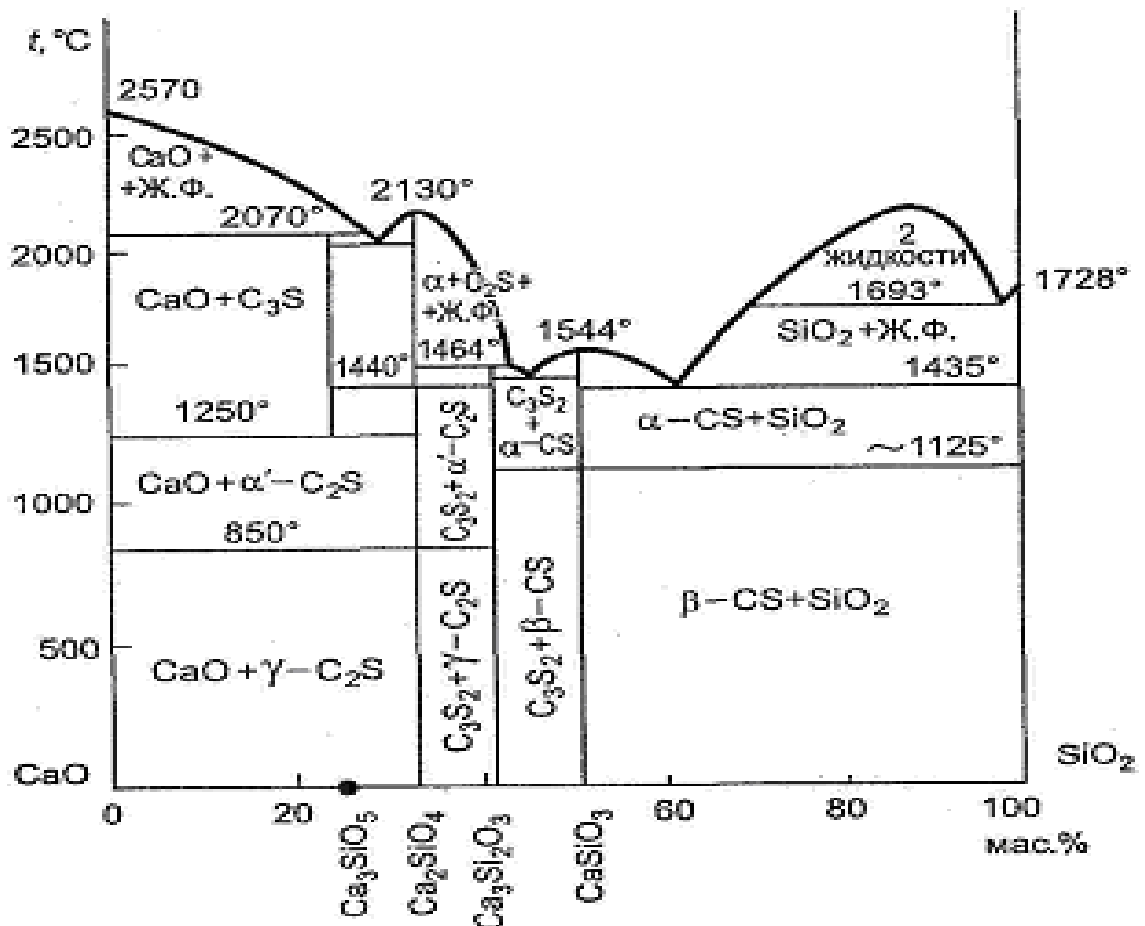
Применение:

Огнеупоры (периклазовые, магнезитовые, форстеритовые),

Диэлектрики (форстеритовые, энстатитовые, стеатитовая керамика)

Ликвация в системе. Технические материалы

Система CaO-SiO₂



Химические соединения

- метасиликат кальция **CaO·SiO₂**
- Трехкальциевый дисиликат **3CaO·2SiO₂** – рэнкинит
- Двухкальциевый силикат **2CaO·SiO₂** (γ, α, α β)
- Трехкальцевый силикат **3CaO·SiO₂**

Метасиликат кальция $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Существует в виде двух модификаций:

$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – псевдоволластонит –

высокотемпературная модификация, плавится без разложения при 1544 °С

$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – волластонит –

низкотемпературная модификация, при температуре 1125 °С переходит в $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$

1125

1544

$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Расплав}$

Трехкальциевый дисиликат $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$

1464

$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Расплав} + 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

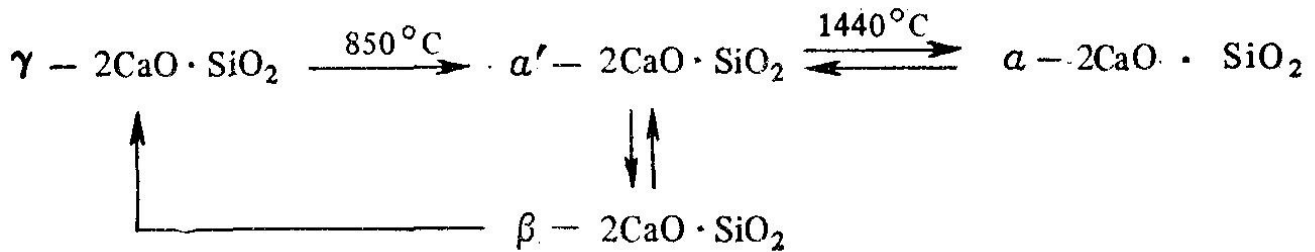
Две модификации: **рэнкинит** и **килчоэнит**, которые найдены в природе.

Килчоэнит – метастабильная низкотемпературная форма,

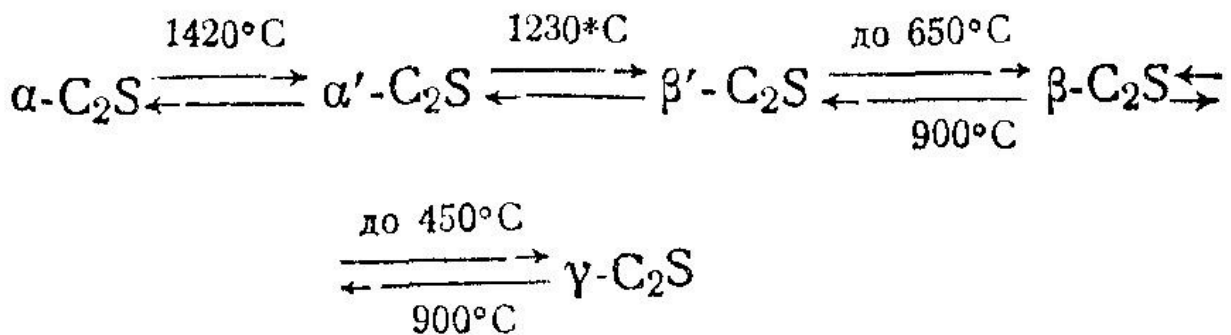
Рэнкинит обладает моноклинной симметрией, а килчоэнит – ромбической. Нагревание монокристалла килчоэнита до 1000 °С приводит к образованию поликристаллического рэнкинита.

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

По данным Бредига

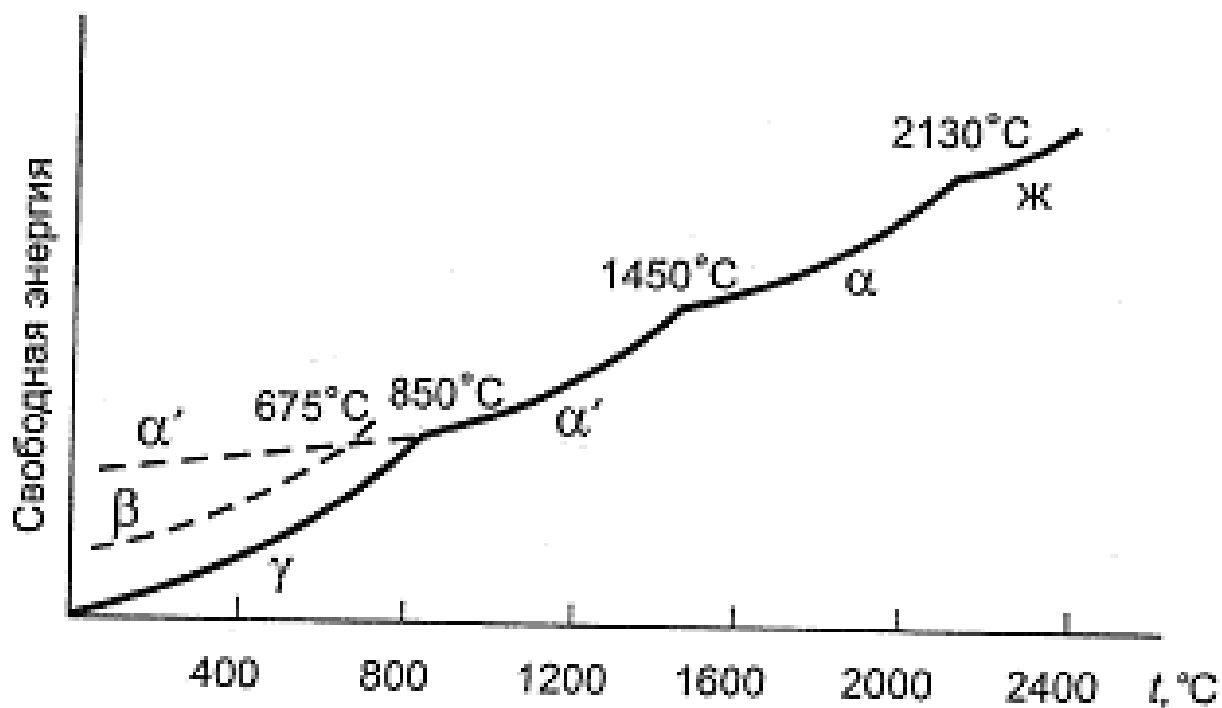


По данным Н.А. Торопова
и Б.В. Волконского



Соединение $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, образующиеся в портландцементном клинкере в виде β -, α - и α' форм называется белитом.

Схематическая диаграмма состояния системы $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$



Переход α' - и β -форм $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в γ -форму сопровождается значительным изменением объема — примерно на 12 % — из-за существенных различий в их плотности. Плотность α' - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ равна $3,31 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность β -формы близка к плотности α' -формы и составляет $3,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а плотность γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — $2,97 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Применение:

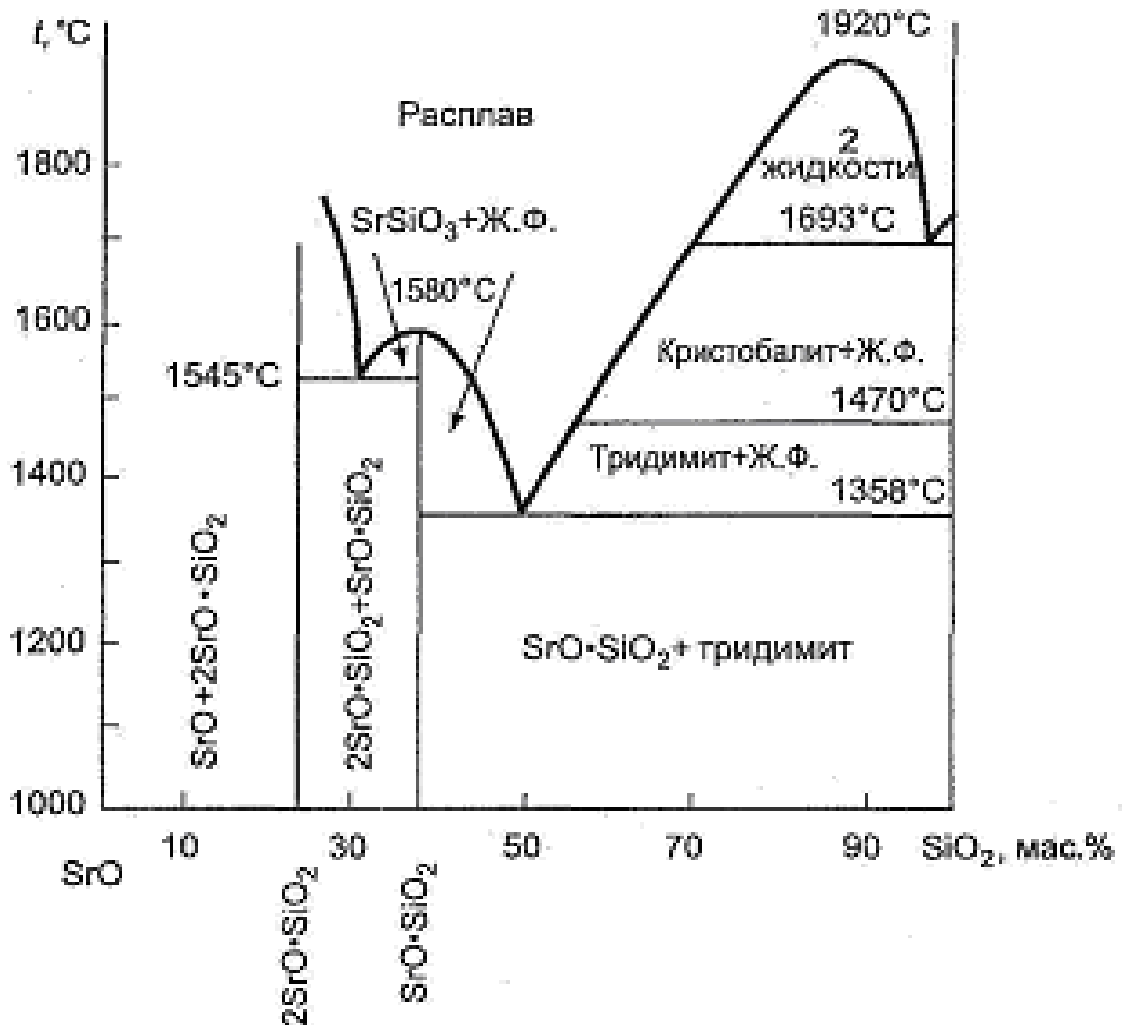
Ортосиликат кальция – важная составляющая водоустойчивых доломитовых и магнезито-доломитовых огнеупоров, а также основных доменных шлаков.

Минералогические составляющие портландцементов – алит и белит.

Алит, и белит, при обычных температурах находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, что является одной из причин гидравлической активности этих соединений. Причиной гидравлической активности β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, служит переход ионов Ca^{2+} в устойчивую координацию $[\text{CaO}_6]$ из неустойчивых $[\text{CaO}_8]$, $[\text{CaO}_9]$ и $[\text{CaO}_{10}]$.

Техническую волластонитовую керамику изготавливают из природного волластонита с минимальным содержанием примесей и добавками небольшого количества глины. Температура обжига 1200-1300 °С. Волластонитовая керамика обладает высокими электрофизическими и механическими свойствами. **Волластонит** – один из распространенных минералов доменных шлаков.

Система SrO-SiO₂



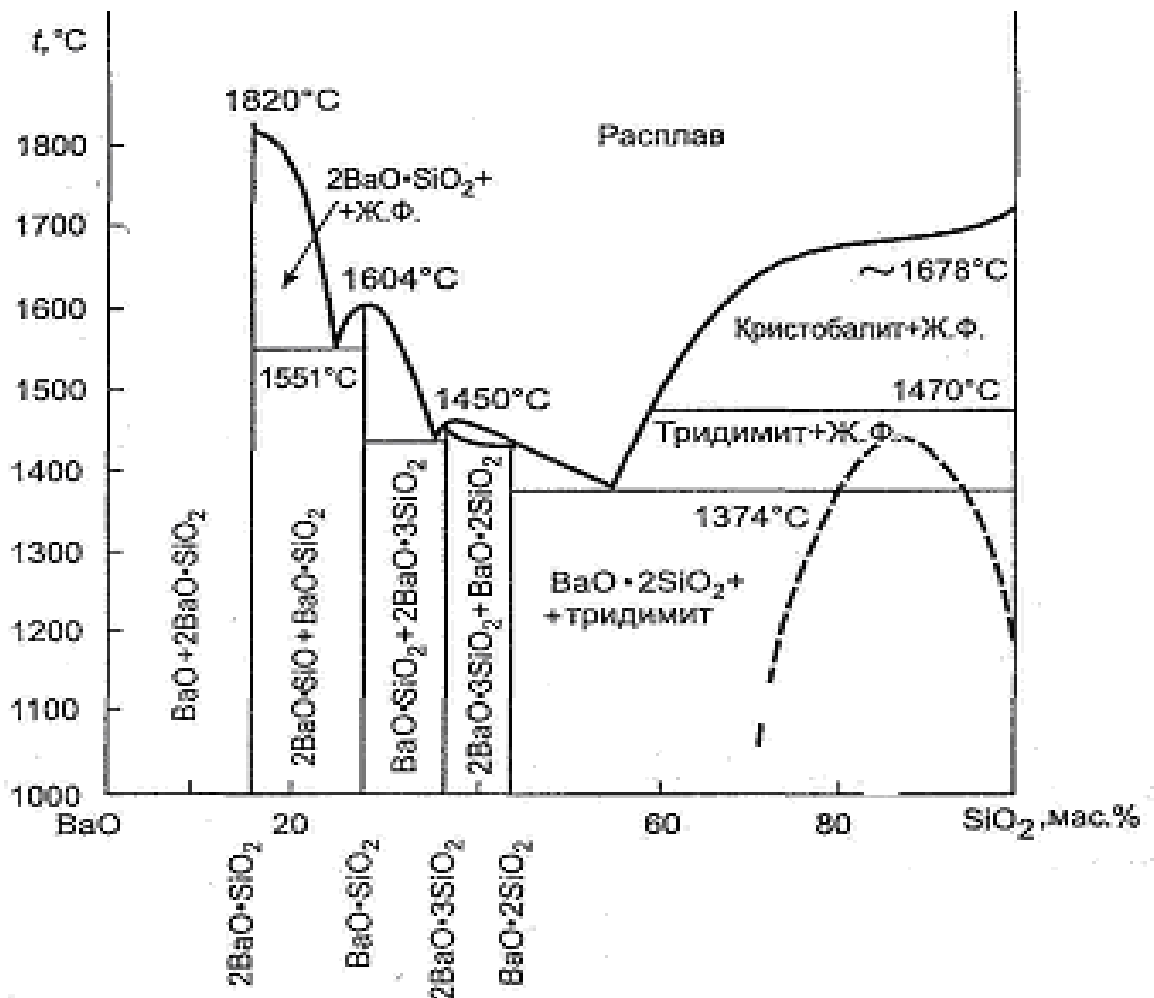
Химические соединения

- Метасиликат стронция **SrO · SiO₂**
- Ортосиликат стронция **2SrO · SiO₂**

Применение:

Стронциевые глазури, стронциевые стекла

Система BaO-SiO₂



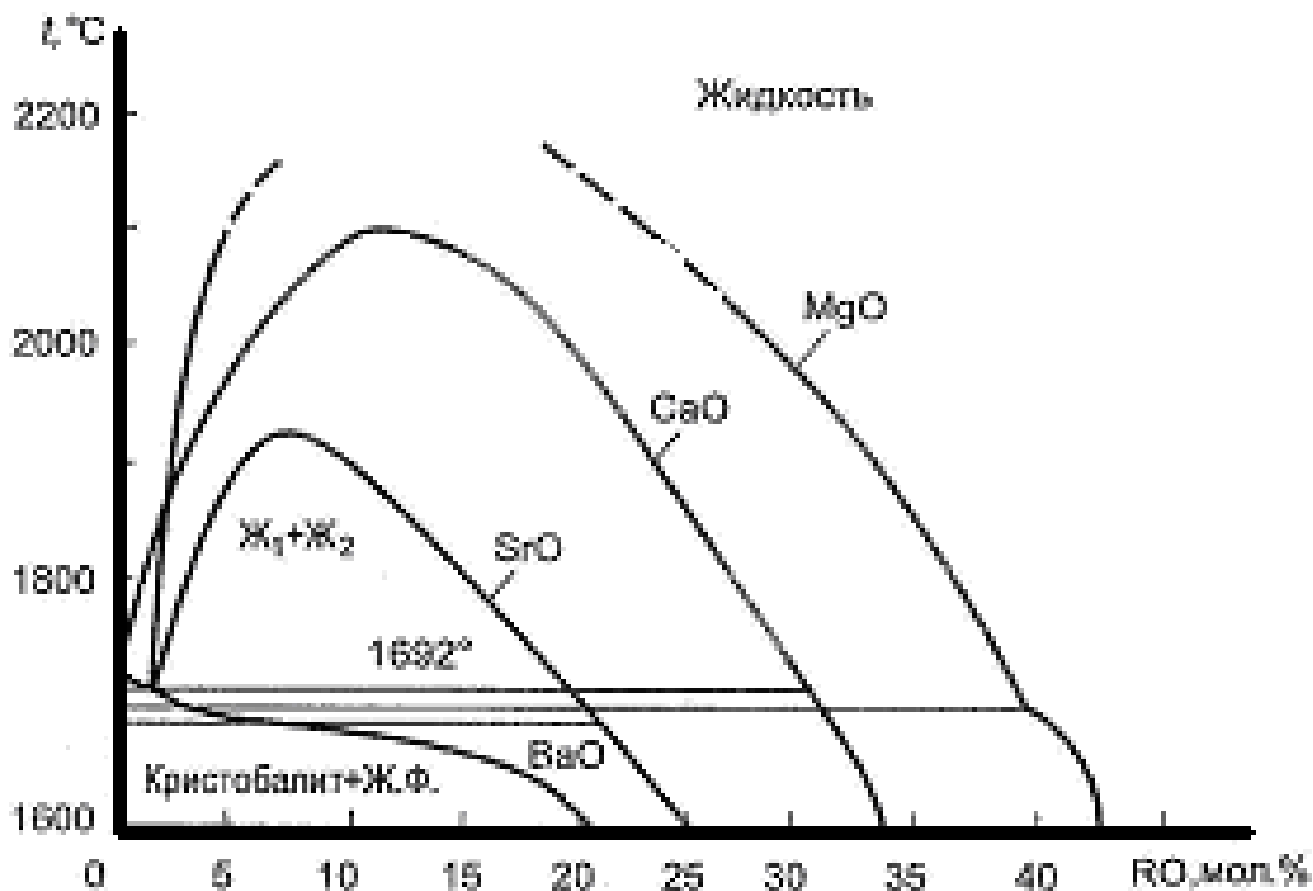
Химические соединения

- Метасиликат бария **BaO·SiO₂**
- Дисиликат бария **BaO·2SiO₂**

Применение:

Бариевые цементы, бариевые стекла

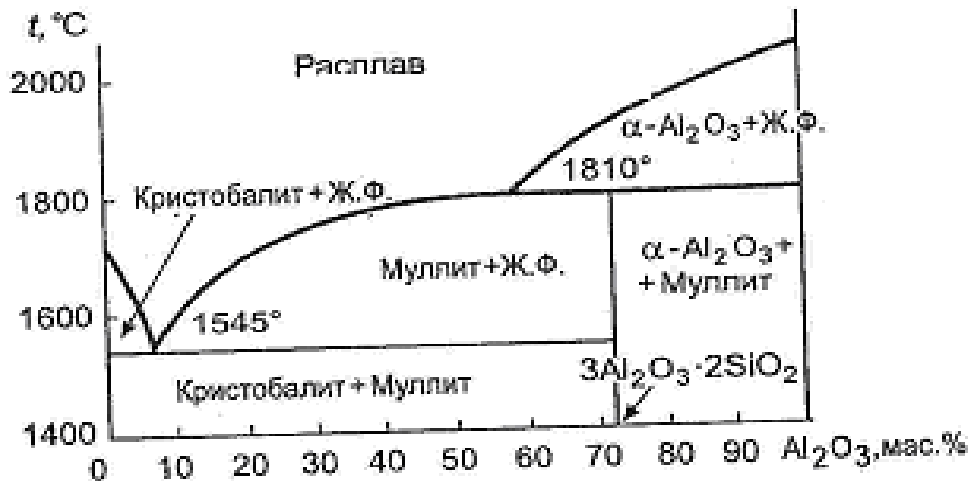
Бинодальные кривые в системах RO-SiO₂



Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

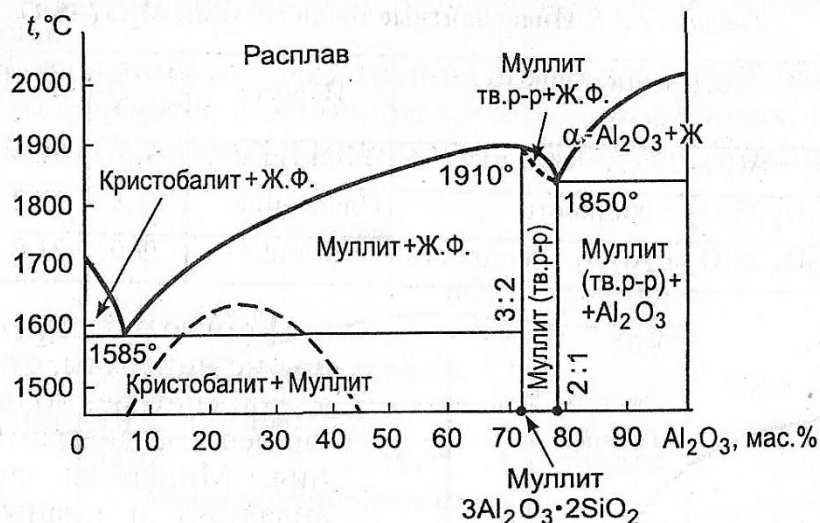
По Н. Боуэну и Дж. Грейгу

Метастабильный вариант

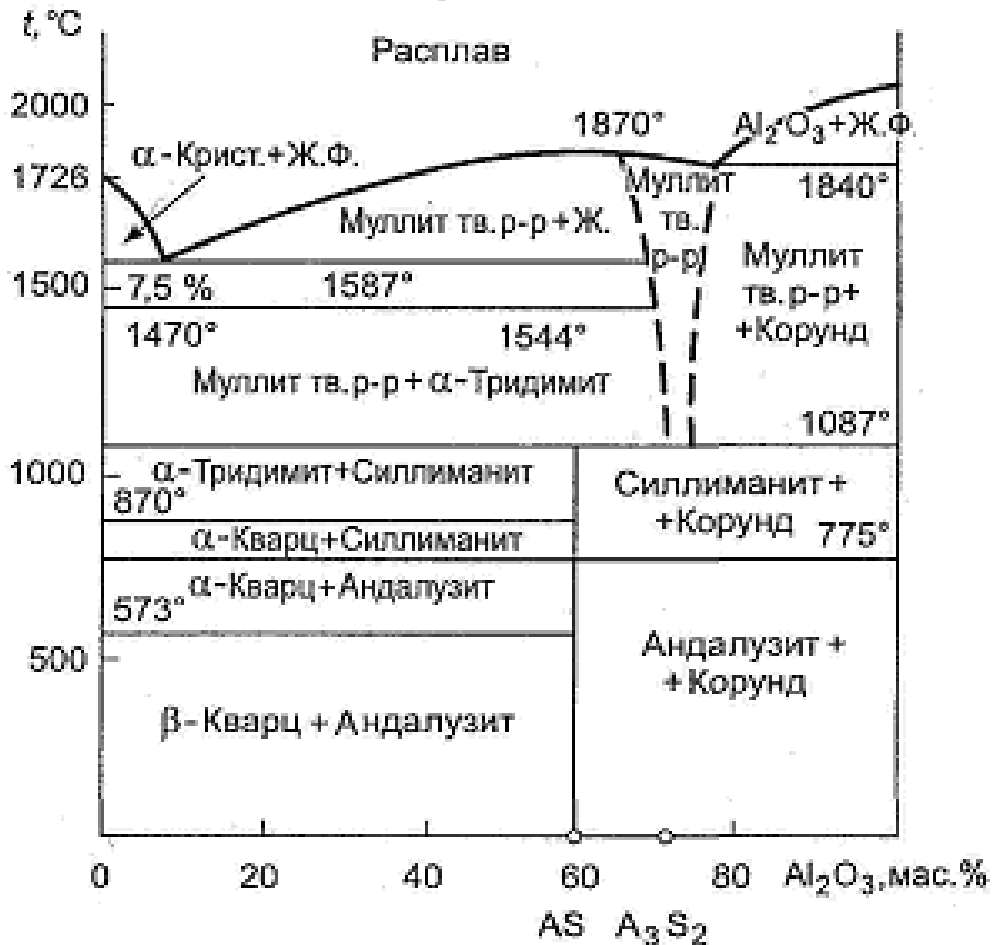


По Н.А. Торопову и Ф.Я. Галахову

Стабильный вариант



Современная диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (по А.С. Бережному)



Химические соединения

- Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

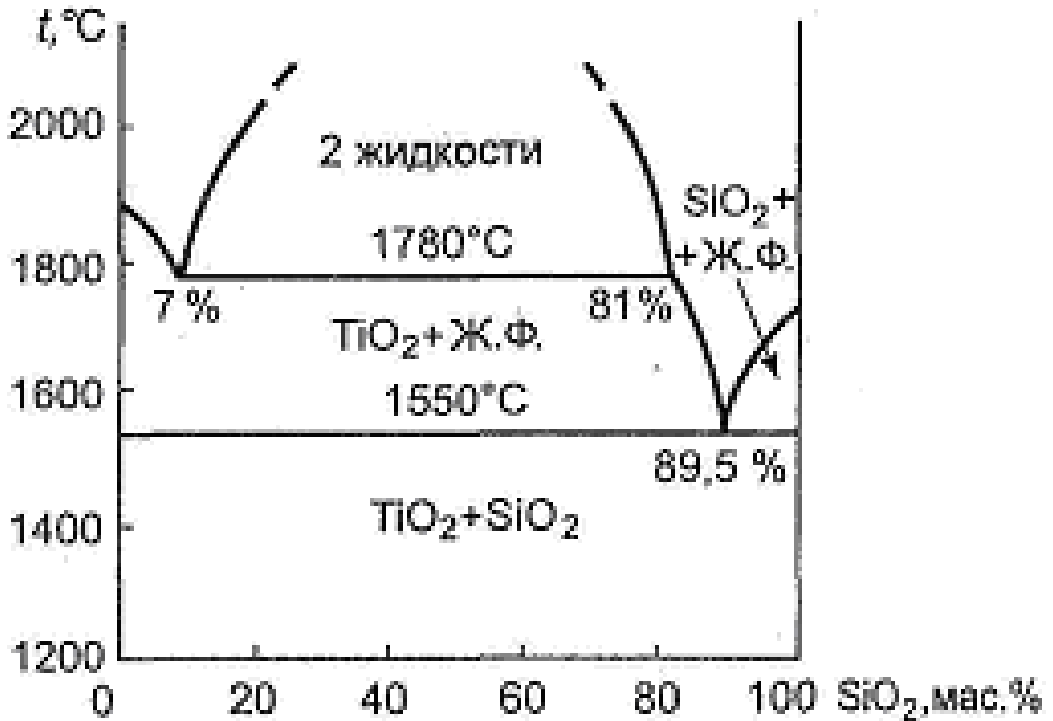
Строение $[\text{AlO}_6]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$

Минералы системы – силлиманит, андалузит, кианит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

Применение

Огнеупоры (шамотные, высокоглиноземистые, муллитовые, муллито-корундовые, корундовые), керамические материалы

Система $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Применение:

Синтез ситаллов (стеклокристаллических материалов),
кварцевое стекло с низким ТКЛР

**Области стабильной и метастабильной
ликвации**

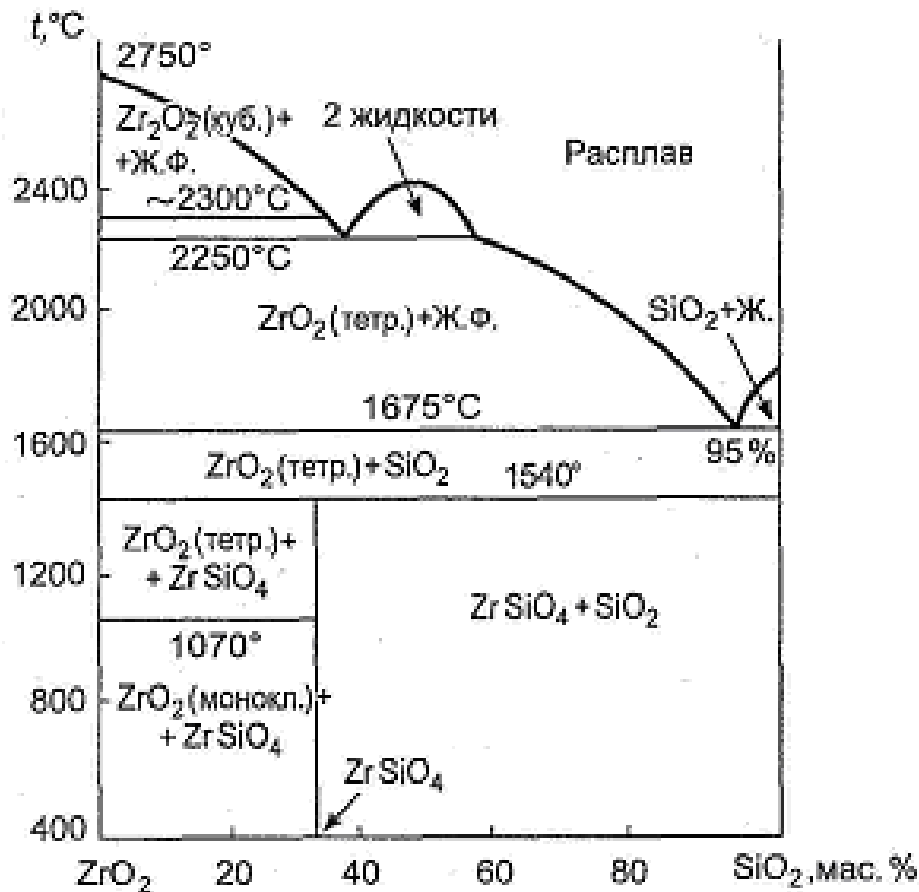
Модификации TiO_2

Рутил (стабильная форма)

Анализ, брукит (метастабильные
формы)

Координационное число титана - 6

Система ZrO_2-SiO_2



Химическое соединение

$ZrSiO_4$ – циркон

Применение:

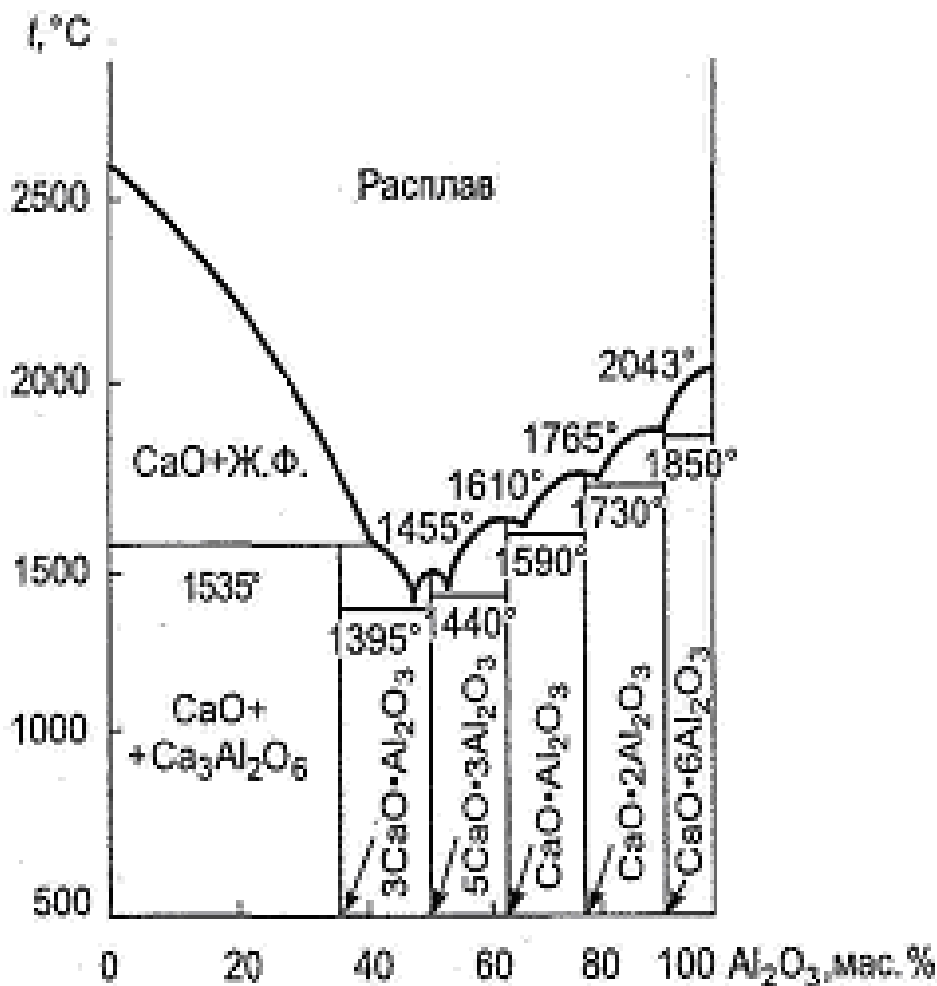
Огнеупоры, эмали, глазури

Модификация ZrO_2

Бадделит (низкотемпературная)

Координационное число циркония – 6 и 8

Система CaO-Al₂O₃



Химические соединения

Соединение	Температура плавления, °К
3CaO · Al ₂ O ₃ (кубич.)	инконгр. 1808
5CaO · 3Al ₂ O ₃ (кубич.)	1728
5CaO · 3Al ₂ O ₃ (ромб.)	—
CaO · Al ₂ O ₃ (моноклин.)	1873
CaO · 2Al ₂ O ₃ (моноклин.)	2013
CaO · 6Al ₂ O ₃ (гексаг.)	инконгр. 2123

Применение:

Глиноземистые быстротвердеющие цементы. Аллюминаты кальция обладают резко выраженными вяжущими свойствами, при соединении с водой быстро твердеют и достигают значительной механической прочности.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - важная составляющая портландцемента

$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) имеет две модификации:

α – стабильная форма с кубической симметрией

β – метастабильная модификация.

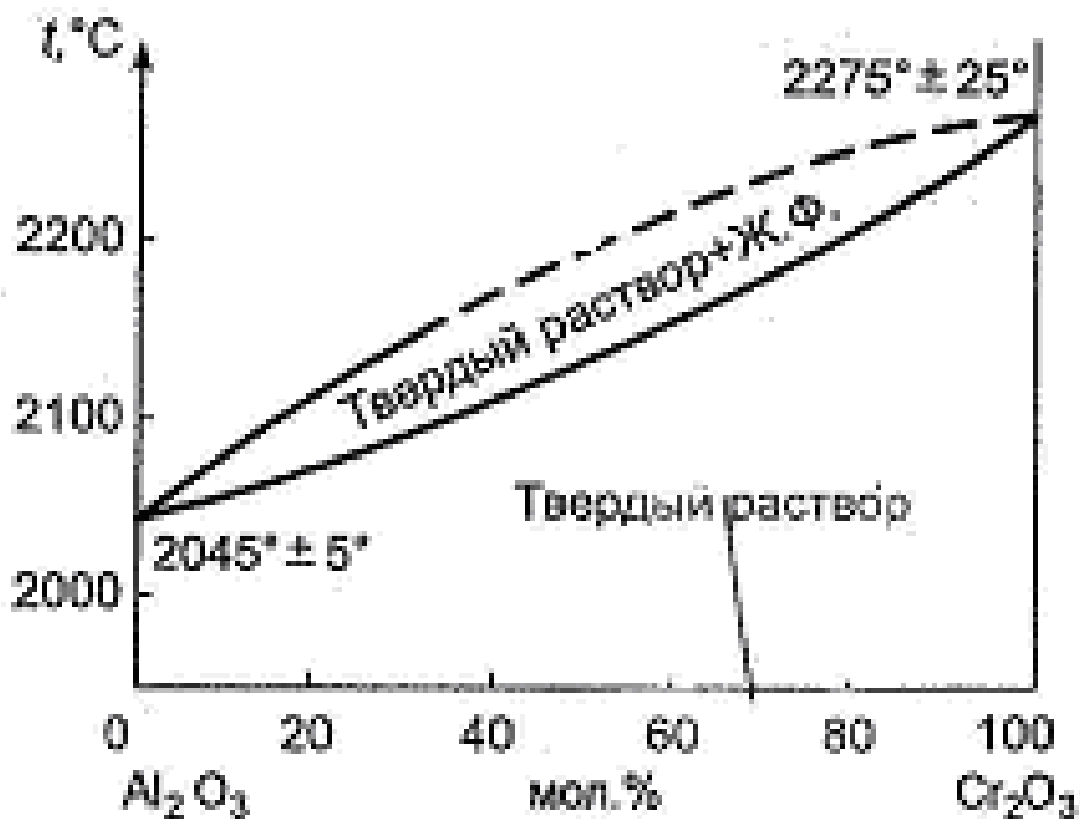
Хорошо поглощает пары воды, что сопровождается изменением параметров решетки, показателя преломления и температуры плавления.

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ при взаимодействии с водой не гидратируется, поэтому его наличие в цементе снижает прочность цементного камня.

Соединение **$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$** практически не способно к гидратации, но в смеси с CaO и Al_2O_3 проявляет после гидратации высокую прочность.

Стекло на основе соединения **$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$** используется в виде твердофазового лазера (с примесью 0,1 % Nd).

Система Al_2O_3 - Cr_2O_3



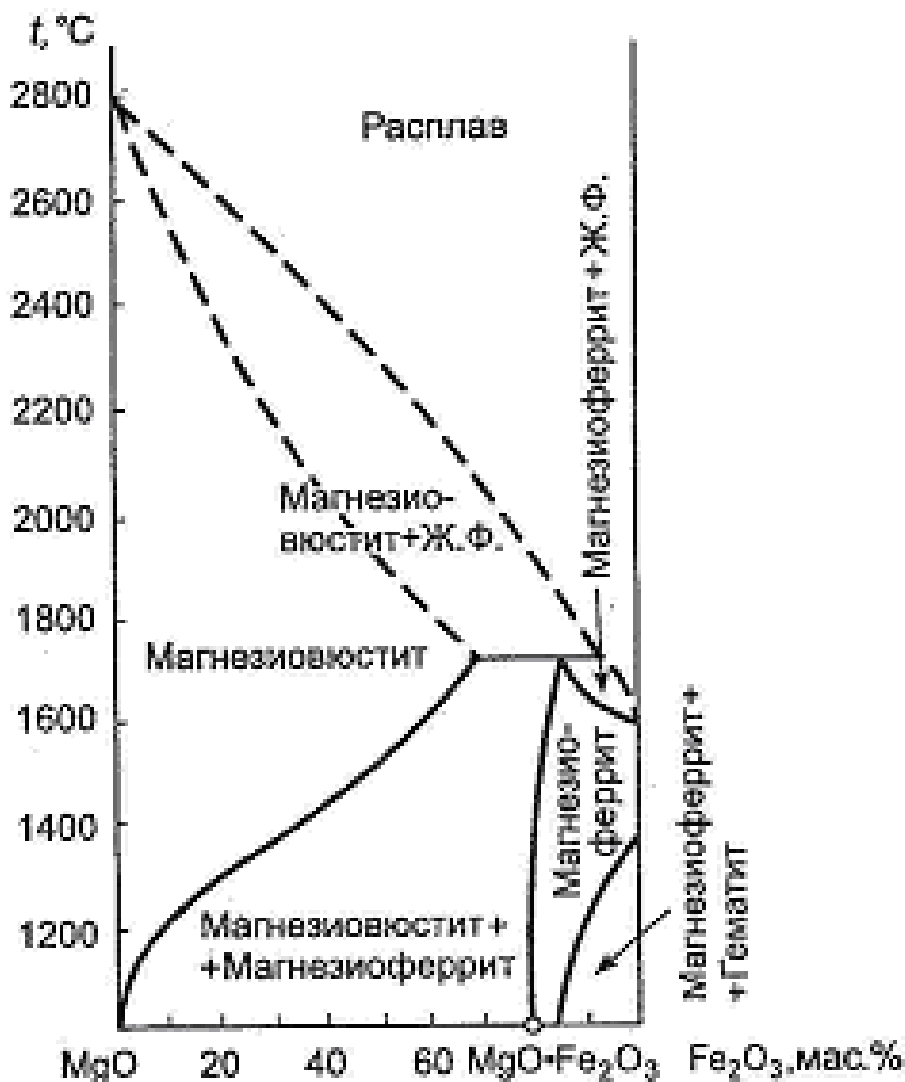
Химические соединения

Не образуются

Применение:

**Хромовые пигменты, синтез рубиновых
квантовых генераторов**

Система $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$



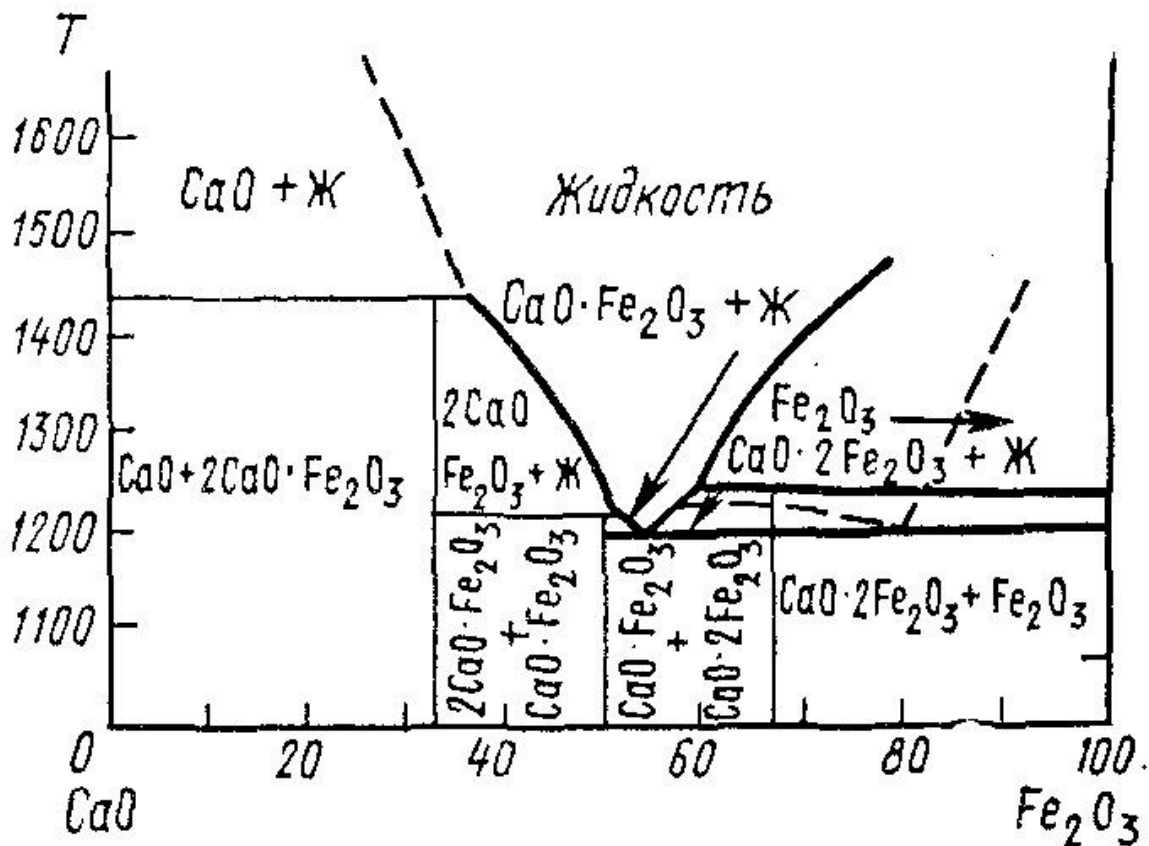
Химические соединения

$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - магнезиоферрит

Применение:

Фазовый анализ магнезитовых (периклазовых) и хроммагнезитовых огнеупоров, а также мартеновских и других металлургических шлаков

Система CaO-Fe₂O₃



Химические соединения

CaO·Fe₂O₃, 2CaO·Fe₂O₃, CaO·2Fe₂O₃

Применение:

Производство цементных вяжущих

Система CaSO_4

Характеристика модификаций CaSO_4

Модификация сульфата кальция	Температура образования, К	Температура дегидратации, К	Плотность кг/м ³
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	288	473-783	2720
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	280	443-453	2670
$\alpha\text{-CaSO}_4$	473-483	-	2484
$\beta\text{-CaSO}_4$	443-453	-	2930
Ангидрит CaSO_4	773	-	2900

Применение:

Производство гипсовых вяжущих материалов