

дят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования.

© 2013 г. И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева,
В.В. Руднева, Г.В. Галевский
Поступила 4 декабря 2012 г.

УДК 669.017:544

А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев

Сибирский государственный индустриальный университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ В СОСТОЯНИИ ЧЕТЫРЕХФАЗНОГО ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ*

Аннотация. Выполнен анализ системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Термодинамический анализ процессов моновариантной и инвариантной кристаллизации показал, что при инвариантном равновесии и при кристаллизации вдоль пограничной кривой, разделяющей поля кристаллизации анортита и сфена, кристаллизация осуществляется по перитектическим реакциям. Определены параметры инвариантного состояния системы ($t = 1513 \text{ K}$, $a_{\text{CaO}} = 0,0407$, $a_{\text{SiO}_2} = 0,5268$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,00003$, $a_{\text{TiO}_2} = 0,005$). Представлен исправленный вариант диаграммы состояния системы.

Ключевые слова: термодинамический анализ, кристаллизация, параметры инвариантного состояния системы.

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC ACTIVITY OF LIQUID PHASE COMPONENTS OF $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ SYSTEM

Abstract. The analysis of the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ system is carried out. Thermodynamic analysis of univariant and invariant crystallization processes showed that at invariant equilibrium and crystallization along the boundary curve separating the field of crystallization of anorthite and sphene crystallization is carried out by peritectic reactions. The parameters of the invariant state of the system are determined as follows ($t = 1513 \text{ K}$, $a_{\text{CaO}} = 0,0407$, $a_{\text{SiO}_2} = 0,5268$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,00003$, $a_{\text{TiO}_2} = 0,005$). Presented is the revised version of the system diagram.

Keywords: thermodynamic analysis, crystallization, parameters of the invariant state of the system.

Смеси четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ широко используются во многих технологических процессах, например таких, как изготовление покрытий сварочных электродов, производство эмалей, стекол, керамики, огнеупоров; такие смеси образуются в качестве попутных (иногда нежелательных) продуктов при плавке и кристаллизации титанистых шлаковых расплавов, электрокорундов.

Физико-химические свойства четырехкомпонентных систем изучены очень слабо. В лучшем случае сведения о них представлены в виде объемных геометрических образов – элементарных фазных тетраэдров, суммарный объем которых составляет общий объем тетраэдра системы. Тетраэдрация системы позволяет выделить из общего объема наиболее интересующую часть (элементарный фазный тетраэдр), что значительно облегчает физико-химический анализ.

В системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ выделено 23 элементарных фазных тетраэдра (рис. 1) [1]:

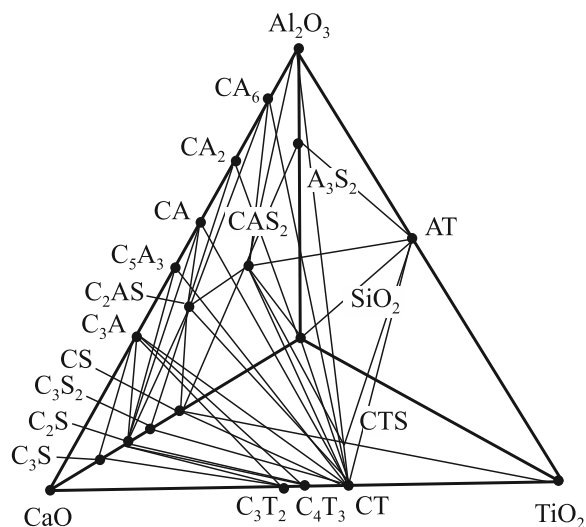
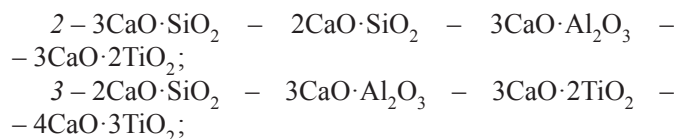
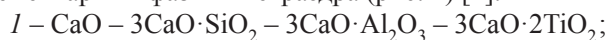


Рис. 1. Элементарные тетраэдры в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011.

- 4 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 5 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 6 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 7 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 8 – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 9 – $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 10 – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 11 – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 12* – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 13 – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 14 – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 15 – $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 16 – $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 17 – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 18 – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 19 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{TiO}_2$;
- 20 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$;
- 21* – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$;
- 22 – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$;
- 23 – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$.

В системе имеются два вставных элементарных тетраэдра 12* и 21*, все грани которых расположены внутри объема тетраэдра четырехкомпонентной системы.

Каждому элементарному фазному тетраэдру соответствует своя инвариантная смесь (эвтектика или перитектика), в которой из жидкой фазы происходит кристаллизация четырех фаз, образующих этот тетраэдр.

Все смеси, точки составов которых располагаются внутри элементарного фазного тетраэдра, заканчивают кристаллизацию (начинают плавиться) при температуре, соответствующей инвариантному пятифазному состоянию системы, составляющей этот тетраэдр.

Поверхности ликвидуса, разделяющие внутри тетраэдра объемы первично кристаллизующихся фаз, при своем пересечении образуют кривые инвариантного четырехфазного равновесия (жидкость + 3 твердые фазы), при этом в некоторых случаях (при наличии на кривых точек минимакса) логично выделить сечения, образу-

ющие истинно тройную систему из минералов, фактически включающих в свой состав четыре исходных компонента.

При анализе системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ выделена тройная система $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (псевдовалостанит – анортит – сфен). По данным работы [2] в этой системе имеется тройная эвтектика состава точки E: 37,5 % $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 25 % $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и 37,5 % $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($t_E = 1240^\circ\text{C}$) и три двойных эвтектики: e_1 ($t_{e_1} = 1304^\circ\text{C}$) – 52,5 % $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 47,5 % $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; e_2 ($t_{e_2} = 1301^\circ\text{C}$) – 63 % $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 37 % $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$; e_3 ($t_{e_3} = 1353^\circ\text{C}$) – 42 % $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 58 % $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (рис. 2).

Представленная система является гранью элементарного фазного тетраэдра II: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (рис. 3) и одновременно гранью фазного тетраэдра I3: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$, внутри которого расположена наиболее легкоплавкая смесь состава точки O системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ с $t = 1157^\circ\text{C}$, состава 27,5 % $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 38,3 % $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 9,3 % $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, 24,9 % SiO_2 .

На рис. 3 представлена схема фазово-химических равновесий, протекающих в объеме элементарного фазного тетраэдра $\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

На плоскости элементарного фазного треугольника $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS₂) – $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (CTS) поля кристаллизации фаз разделены пограничными кривыми e_1E (CS – CAS₂), e_2E (CTS – CAS₂) и e_3E (CS – CTS); здесь для сокращения написания принято С – это CaO, S – SiO₂, А – Al₂O₃, Т – TiO₂. Двойная эвтектика e_1 лежит на соединительной прямой CS – CAS₂, принадлежащей грани CaO – Al₂O₃ – SiO₂ основного тетраэдра (С – А – Т – S), точки состава эвтектики e_3 лежат на соединительной прямой CS – CTS, принадлежащей грани CaO – SiO₂ – TiO₂

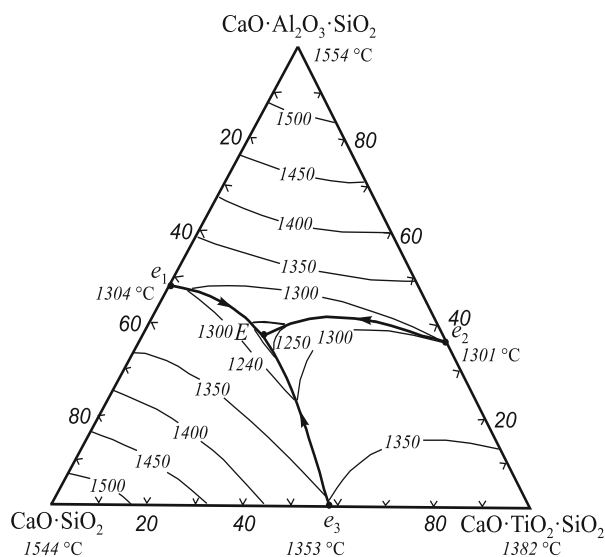


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$

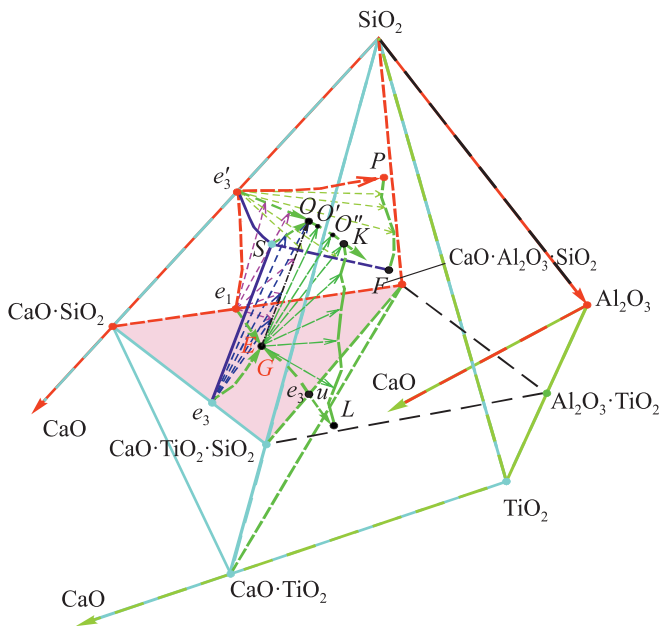


Рис. 3. Схема расположения поверхностей бивариантных фазовых равновесий и пограничных кривых моновариантных равновесий в элементарном тетраэдре $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$:

— линии, соответствующие грани $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ тетраэдра $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$;
 — линии, соответствующие грани $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ тетраэдра $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$;
 — линии, соответствующие грани $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ тетраэдра $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$;
 — направления кристаллизации на бивариантных поверхностях фазовых равновесий

основного тетраэдра, а точка состава e_2 лежит на соединительной прямой $\text{CTS} - \text{CAS}_2$, проходящей внутри объема основного тетраэдра.

В системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ по данным работы [3] наиболее легкоплавкая смесь состава точки O ($t = 1157^\circ\text{C}$), содержащая 27,5 % CaSiO_3 ; 38,3 % $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 9,3 % $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$; 31,5 % SiO_2 (здесь % мольный), принадлежит элементарному фазному тетраэдру $\text{CS} - \text{CTS} - \text{CAS}_2 - \text{S}$, следовательно она может быть образована при добавлении SiO_2 к смесям системы $\text{CS} - \text{CTS} - \text{CAS}_2$ и лежать на пограничной кривой OE , характеризующей моновариантное четырехфазное равновесие жидкой фазы с тремя конденсированными ($\text{CS}, \text{CTS}, \text{CAS}_2$). Эта кривая образуется при пересечении бивариантных поверхностей, разделяющих кристаллизационные объемы двух твердых фаз, сосуществующих с жидкой фазой: $e_1e_1'OE$; $EOKL$ и e_3SOE . Пересечение кривой OE с поверхностью Pe_1SF , отделяющей объем кристаллизации SiO_2 от других кристаллизационных объемов, дает точку O пятифазного инвариантного равновесия, а пересечение с этой поверхностью бивариантных поверхностей $Ee_1e_1'O$, Ee_3SO и $ELKO$ показывает на ней линии четырехфазных моновариантных равновесий Oe_1' , OK и SO .

Поскольку наиболее легкоплавкие смеси часто определяют технологические параметры ряда процессов (особенно в процессе проплавления или спекания твердых шихтовых смесей) или характеризуют конечные параметры кристаллизации расплавов, представляет значительный интерес определение химической активности компонентов в таких расплавах.

Для определения активностей компонентов в инвариантных состояниях трехкомпонентных систем успешно используется метод, в котором кристаллизация в инвариантных состояниях рассматривается в виде химических реакций

$$\text{Ж} \rightarrow A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} + C_{\text{ТВ}} \quad (1)$$

или

$$\text{Ж} + A_{\text{ТВ}} \rightarrow A_{\text{н}}B_{\text{к ТВ}} + C_{\text{ТВ}} + A'_{\text{ТВ}} \quad (2)$$

здесь $A'_{\text{ТВ}}$ — избыточная (нерастворившаяся) часть (твердого «ТВ») вещества $A_{\text{ТВ}}$; индекс «к» обозначает «кристаллический».

При необходимости определения активности трех компонентов дополнительно рассматриваются уравнения, характеризующие процесс кристаллизации на пограничных кривых, сходящихся в инвариантной точке [5, 6].

Для четырехкомпонентной системы аналогичный расчет может быть использован для определения активностей a_i четырех компонентов в точках моновариантных равновесий (например в точке E), а в случаях, когда один из компонентов, составляющих четырехкомпонентную систему, кристаллизуется в чистом виде ($a_i = 1$), расчет возможен также и для пятифазного инвариантного состояния (например в точке O).

Исходные данные, принятые для расчета, приведены в табл. 1. Состав расчетных смесей показан в табл. 2. Значения активностей компонентов в точках $e_1, e_1', \text{CAS}_2, \text{CTS}$ приняты по данным работ [5, 6] (табл. 3).

Эвтектические точки e_1 и e_3 расположены соответственно на гранях $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ основного тетраэдра и пограничных кривых e_1E и e_3E , лежащих в плоскости рассматриваемой тройной системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и уходящих от точек e_1 и e_3 внутрь тетраэдра с понижением температур с 1307 и 1353 до 1240°C ; кристаллизация вдоль этих пограничных кривых протекает конгруэнтно с выделением двух кристаллических фаз. Этого нельзя сказать однозначно о пограничной кривой e_2E , которая целиком располагается внутри основного тетраэдра и в плоскости $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и уходит от точки e_2 внутрь тетраэдра $I2^*$ ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) с понижением температур кристаллизации и повышением концентрации TiO_2 . Поскольку температура инвариантной точки O ниже таковой для точки E , т.е. температуры вдоль моновариантной пограничной

Таблица 1

Значения термодинамических параметров химических соединений

ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль	$C_p = A + BT + CT_2$, Дж/(моль·К)			T_m , К	Источник
		A	B	C		
CaO·SiO ₂						
-88,4	87,36	108,05	16,47	-23,62	1813	[1], [5], [9], [12]
	81,93	111,36	15,05	-27,25		
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂						
-920,96	202,31	269,28	57,27	-70,60	1826	[1], [5], [12]
-939,89	-	-	-	-		
-956,48	214,81	-	-	-		
CaO·TiO ₂ ·SiO ₂						
-579,45	129,16	177,19	23,16	-40,25	1655	[1]

Таблица 2

Состав расчетных смесей

Точка состава смеси	Минеральный состав, % (по массе)				T , °C	Компонентный состав, %			
	S	CS	CAS ₂	CTS		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
SiO ₂	100	-	-	-	1723	-	<u>100,00</u> 1,000	-	-
CaO·SiO ₂	-	100,0	-	-	1544	<u>48,28</u> 0,500	<u>51,72</u> 0,500	-	-
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-	-	100,0	-	1557	<u>20,14</u> 0,250	<u>43,16</u> 0,500	<u>36,70</u> 0,250	-
CaO·TiO ₂ ·SiO ₂	-	-	-	100,0	1382	<u>28,57</u> 0,333	<u>30,61</u> 0,333	-	<u>40,81</u> 0,334
e_1	-	52,5	47,5	-	1307	<u>34,92</u> 0,393	<u>47,66</u> 0,500	<u>17,42</u> 0,107	-
e_2	-	-	37,0	63,0	1301	<u>25,45</u> 0,304	<u>35,26</u> 0,393	<u>25,71</u> 0,214	<u>13,58</u> 0,089
e_3	-	42,0	-	58,0	1353	<u>36,85</u> 0,412	39,48 0,402	-	<u>23,67</u> 0,185
e'_1	37,13	62,87	-	-	1435	<u>37,00</u> 0,386	<u>63,00</u> 0,614	-	-
E	-	37,5	37,5	25,0	1240	<u>32,79</u> 0,373	<u>43,24</u> 0,459	<u>13,76</u> 0,081	<u>10,20</u> 0,086
O	24,9	27,5	38,3	9,3	1157	<u>23,65</u> 0,267	<u>58,50</u> 0,616	<u>14,05</u> 0,087	<u>3,79</u> 0,030

Примечание. Компонентный состав приведен в % (по массе) – числитель и в % (моль·10⁻²) – знаменатель.

кривой EO снижаются от точки E к точке O и далее аналогично по всем путям кристаллизации (EO' , EO'' и т.д.), расположенными на бивариантной поверхности $EOKL$, в том числе, очевидно, и на пограничной кривой Ee_2 . В этом случае на пограничной кривой Ee_2 должна протекать инконгруэнтная кристаллизация, а инвариантная точка E также не является точкой тройной эвтектики, и кристаллизация расплава состава точки E должна протекать по перитектической реакции. Этот

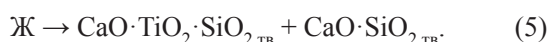
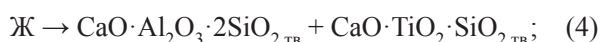
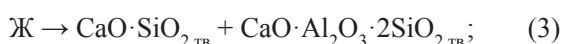
вывод, корректирующий диаграмму состояния системы CaO·SiO₂ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂ – CaO·TiO₂·SiO₂, может быть дополнительно подтвержден неправильным положением изотермы 1300 °C (в поле кристаллизации анортита), дающую незакономерную «волну» на поверхности ликвидуса вблизи точки E .

В связи с вышеизложенным расчет активностей компонентов жидкой фазы в инвариантной точке E проведен по двум вариантам

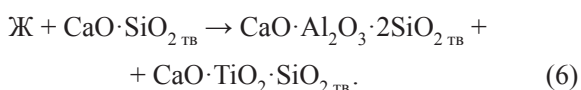
Активности компонентов в расплавах при T_i

Расплав	T_i , К	Содержание компонентов, %				Активности компонентов			
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	a_{CaO}	a_{SiO_2}	$a_{Al_2O_3}$	a_{TiO_2}
CaO·SiO ₂	1996	48,28	51,72	–	–	0,0070	0,500	–	–
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1830	20,14	43,16	36,70	–	0,0013	0,59	0,7	–
CaO·TiO ₂ ·SiO ₂	1655	28,57	30,61	–	40,81	–	–	–	–
e_1	1580	34,92	47,66	17,42	–	0,0013	0,73	0,025	–
e_2	1574	25,45	35,26	25,71	13,58	–	–	–	–
e_3	1626	36,85	39,48	–	23,67	–	–	–	–
e'_1	1708	63,00	37,00	–	–	0,0019	1,00	–	–
E	1513	32,79	43,24	13,76	10,20	0,04071	0,5268	0,00003	0,005
O	1430	23,65	58,50	14,05	3,80	–	–	–	–

Вариант 1. В точке E кристаллизация протекает по эвтектической реакции (1), а по пограничным кривым e_1E , e_2E и e_3E расплавы кристаллизуются конгруэнтно по реакциям



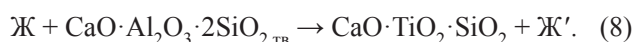
Вариант 2. В точке E (G) кристаллизация протекает по инконгруэнтной реакции



По пограничным кривым Ge_1 (e_1E) и Ge_3 (e_3E) расплавы кристаллизуются конгруэнтно по реакциям (3) и (5), а по пограничной кривой Ge_2 расплавы кристаллизуются инконгруэнтно по реакции



или



Составы расплавов в точках E' , E'' , E''' , G' принимались на соответствующих пограничных кривых с учетом изменения содержания компонентов вдоль пограничной кривой. Они незначительно, на 1–3 % (отн.), отличались от состава точки E (G), так что активности компонентов и температуры в принятых интервалах составов практически не изменялись. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Корректные результаты получены при расчете по второму варианту, что подтверждает предположение

о возможности перитектической реакции в инвариантной точке четырехфазного равновесия и инконгруэнтной реакции на пограничной кривой $G-u$ ($E-e_2$). Исправленный вариант диаграммы состояния системы $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ представлен на рис. 4.

Выводы. Выполнен критический анализ диаграммы состояния $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. Показано, что кристаллизация в инвариантной точке четырехфазного равновесия и по пограничной кривой, разделяющей поле кристаллизации анортита и сфена, протекает по перитектической реакции. Рассчитаны активности компонентов жидкой фазы, сосуществующей с тремя твердыми фазами ($CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$), которые при температуре кристаллизации 1240 °C составляют: $a_{CaO} = 0,0407$, $a_{SiO_2} = 0,5268$, $a_{Al_2O_3} = 0,00003$, $a_{TiO_2} = 0,005$. Предложен исправленный вариант диаграммы состояния системы $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$.

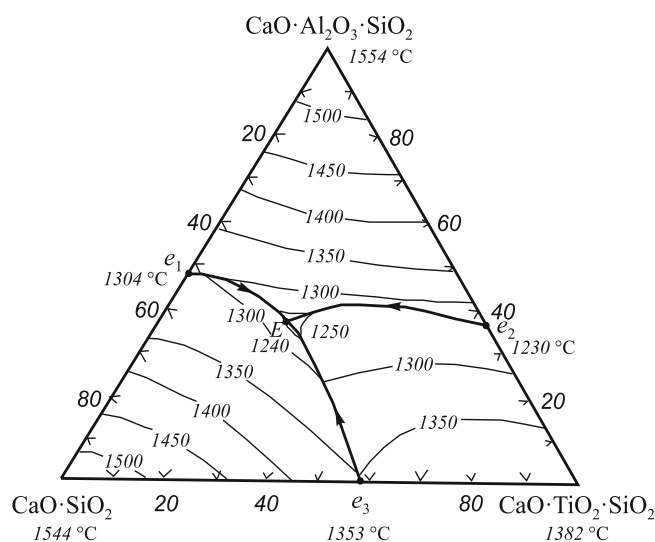


Рис. 4. Исправленный вариант диаграммы состояния системы $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$

Исходные данные и результаты расчета активностей компонентов жидкой фазы в точке инвариантного равновесия системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$

Схема кристаллизации	Номер	Реакция	T, К
Вариант 1: $a_{\text{CaO}} = 2 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{SiO}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{TiO}_2} = 9 \cdot 10^{-5}$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^{15}$			
	1	$0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,0860 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,2061 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0860 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0813 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}}$	1513
	3	$0,3735 \text{ CaO} + 0,4602 \text{ SiO}_2 + 0,0797 \text{ TiO}_2 + 0,0867 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,0052 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0024 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,97 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,0860 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523
	4	$0,3729 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,0865 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,0002 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0002 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,997 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523
	5	$0,3733 \text{ CaO} + 0,4589 \text{ SiO}_2 + 0,0823 \text{ TiO}_2 + 0,0855 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,0005 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0014 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,994 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523
Вариант 2: $a_{\text{CaO}} = 4,07 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{SiO}_2} = 5,268 \cdot 10^{-4}$, $a_{\text{TiO}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5 \cdot 10^{-3}$			
	6	$0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,2061 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} \rightarrow 0,0860 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0813 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}}$	1513
	3	$0,3735 \text{ CaO} + 0,4602 \text{ SiO}_2 + 0,0797 \text{ TiO}_2 + 0,0867 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,0052 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0024 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,98 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523
	5	$0,3733 \text{ CaO} + 0,4589 \text{ SiO}_2 + 0,0823 \text{ TiO}_2 + 0,0855 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,0005 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,0014 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,995 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523
	8	$0,37286 \text{ CaO} + 0,45933 \text{ SiO}_2 + 0,08134 \text{ TiO}_2 + 0,08648 \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 0,00004 \text{ CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,00042 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2_{\text{тв}} + 0,99 \cdot (0,3734 \text{ CaO} + 0,4593 \text{ SiO}_2 + 0,0813 \text{ TiO}_2 + 0,086 \text{ Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$	1523

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бережной А.С. – В кн.: Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. С. 291, 292.
- Nisioka U. // Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ. 1935/6. № 1. Vol. 24. P. 707.
- Iwase K., Nisioka U. // Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ., ser. 1, Honda Anniv. 1936. № 1. Vol. 1. P. 536.
- Prince A.T. // J. Geol. 1943. Vol 51. № 1. P. 37 – 41.
- Якушевич Н.Ф., Кондратьев Д.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 4 – 9.
- Якушевич Н.Ф., Кавешников А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 6. С. 7 – 11.
- Минералы: Диаграммы фазовых равновесий. Справочник. Вып. 1 и 2. – М.: Наука, 1974. С. 514; С. 490.

- Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. – М.: Мир, 1975. – 348 с.
- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
- Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
- База данных ТКВ. Поиск по брутто-формуле [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv2.pl>.
- Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.

© 2013 г. А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев
Поступила 18 марта 2013 г.