

Коллектив авторов

Атлас шлаков

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
К60

К60 **Коллектив авторов**
Атлас шлаков / Коллектив авторов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 199 с.

ISBN 978-5-458-26973-5

Рассмотрены структура и фазовые диаграммы жидких шлаков, растворимость газов в шлаках, их вязкость и другие свойства.

ISBN 978-5-458-26973-5

© Издание на русском языке, оформление
«УОУО Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

состояния силикатных систем / Под ред. Го-
1 и Барзаковского В. П. Т. I—IV Л.: Наука,
№22, 372, 448, 514 с.

ин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайков-

ская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов.
Т. I—IV. Л.: Наука, 1973—1981. 443, 632, 1072, 836 с.

3. Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В. Жидкие
металлы и шлаки. М.: Metallургия, 1977 127 с.

состав минеральных фаз и принятые сокращения

	Химическая формула	Фаза
а)	$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Окерманит
	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Альбит (плагнок- лаз)
б)	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Анортит
	$(Fe, Ca)O$	Кальциовюстит
в)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Карнегеит
	$MgO \cdot SiO_2$	Клиноэнстатит
г) (Cord)	$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	Корднерит
	Al_2O_3	Корунд
д) (Cr)	SiO_2	Кристобалит (Кр)
	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	Двухкальциевый феррит
е)	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Диопсид
	$2FeO \cdot SiO_2$	Фаялит
ж)	$2(Mg, Ca)O \cdot SiO_2$	Форстерит
	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Геленит
з)	$CaO \cdot (Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2$	Геденбергит
	Fe_2O_3	Гематит
и)	$FeO \cdot Al_2O_3$	Герцинит
	$FeO \cdot TiO_2$	Ильменит
к)	$2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	Железистый кор- днерит
	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	Лейцит
л)	CaO	Известь
	Fe_2O_4	Магнетит
м) (M)	$MgO \cdot Fe_2O_3$	Магнезиоферрит
	$(Fe, Mg)O$	Магнезиовюстит
н) (Mn)	MnO	Манганозит
	Твердые растворы ге- ленита и окерманита	Мелилит
о) (Mn)	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Мервиннит
	$3Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Мудлит
п) (Mn)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Нефелин
	$2(Fe, Ca)O \cdot SiO_2$	Оливин
р) (Mn)	MgO	Периклаз
	$CaO \cdot TiO_2$	Перовскит
с) (Mn)	$MgO \cdot Cr_2O_3$	Пикрохромит
	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Калиевый полевой шпат
т) Disili-	$K_2O \cdot 2SiO_2$	Дисиликат калия

Фаза	Химическая формула	Фаза
Protoenstatite (Pr)	$(Mg, Ca)O \cdot SiO_2$	Протоэнстатит
Pseudobrookite	$FeO \cdot 2TiO_2$	Псевдобрукит
Pseudowollastonite	$\alpha \cdot (Ca, Mg)O \cdot SiO_2$	Псевдоволластонит
Pyroxene	$(Mg, Fe)O \cdot SiO_2$	Пироксен
Quartz	SiO_2	Кварц
Rankinite	$3CaO \cdot 2SiO_2$	Ранкиннит
Rhodonite	$MnO \cdot SiO_2$	Родонит
Rutil	TiO_2	Рутил
Sapphirine (Sa)	$4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Сапфирин
Sodium Metasilicate	$Na_2O \cdot SiO_2$	Метасиликат нат- рия
Sodium Orthosili- cate	$2Na_2O \cdot SiO_2$	Ортосиликат нат- рия
Sphen	$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	Сфен
Spinel (Sp)	$(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3$	Шпинель
Tephroite	$2MnO \cdot SiO_2$	Тефроит
Tridimite (Tr)	SiO_2	Тридимит (Тр)
Ulvospinel	$2FeO \cdot TiO_2$	Ульвошпинель
Wollastonite	$\beta \cdot CaO \cdot SiO_2$	Волластонит
Wüstite (W)	FeO	Вюстит
Zircon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	Циркон
Zirconia	ZrO_2	Двуокись циркония

При сокращенном написании формул принято:
A— Al_2O_3 ; B— B_2O_3 ; C—CaO; F— Fe_2O_3 ; N— Na_2O ; S— SiO_2

Другие сокращения:

L — жидкость s — твердый
Me — металл ss — твердые растворы
m — металлический Sl — шлак

Единицы измерения в таблицах и на рисунках даны без
изменения в соответствии с оригиналом. Содержание компо-
нентов, кроме особо отмеченных случаев, приведено либо в
% (по массе), либо в мольных долях x. Вязкость $\eta: 1 \text{ Пз} =$
 $= 100 \text{ сПз} = 1 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с}) = 1 \text{ дн} \cdot \text{с}/\text{см}^2 = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 0,1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2 =$
 $= 0,1 \text{ Дж} \cdot \text{с}/\text{м}^3$. Поверхностное σ и межфазное γ натяжения:
 $1 \text{ мН}/\text{м} = 1 \text{ эрг}/\text{см}^2 = 1 \text{ дн}/\text{см}$.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Реакции при производстве чугуна и стали от доменного процесса до ковшовой металлургии и специальных процессов переплава связаны с использованием эффективных шлаков. Оценить протекание реакций и оптимальное ведение процесса возможно лишь при знании свойств используемых шлаков. По сравнению со свойствами расплавов металлов свойства жидких шлаков изменяются в более широком диапазоне в зависимости от состава и температуры, чем и объясняется многообразие литературы о шлаковых системах.

В связи с этим Комиссия по основам металлургических процессов по инициативе бывшего председателя профессора фон Богданди (Дуйсбург) занялась обобщением данных по шлакам начиная с 60-х годов. Вскоре оказалось, что вследствие разобщенности и все возрастающего объема публикаций критическая оценка литературных данных затруднительна или даже невозможна и требует проведения больших исследовательских работ. На основании исходной работы профессоров Ф. Отерса и М. Г. Фроберга (Западный Берлин) данные по свойствам шлаков были существенно пополнены проф. Т. Эль-Гаммалем (Аахен) с сотрудниками, докт. П. Хагеном, докт. М. Хайдуком, докт. Т. Лоренцем, докт. Ф.-П. Плесчунгом и докт. К. Прохазкой. Все авторы благодарят за помощь своих сотрудников.

Мы также благодарим докт. Ч. Кастле за вводную главу «Структура жидких шлаков», проф. Е. Шюрмана (Клаушталь-Целерфельд) за его вклад в раздел «Методы представления многокомпонентных систем» и критическую классификацию диаграмм состояния, профессора В. Фикса (Дуйсбург) за раздел «Состав и фазовая структура промышленных шлаков». Кроме того, мы хотим поблагодарить докт. Ф. Барденхейера (Дуйсбург), докт. Р. Шейля (Дортмунд), докт. У. Калла и инж. Р. Штефена за частичную подготовку и обсуждение материалов.

В атласе содержится более 800 литературных ссылок, которые показывают масштаб все еще незавершенной работы. Можно надеяться, что эта публикация поможет как технологам, так и исследователям в их работе. Кроме того, «Атлас шлаков» является обобщением, которое позволяет путем сопоставления различных свойств оценить полноту имеющихся экспериментальных данных. Для последующего пополнения опубликованного материала желательно использовать данные по диффузии и теплопроводности.

Дюссельдорф, февраль 1981 г.

*Объединение немецких
металлургов*

К. Нюрнберг

1. СТРУКТУРА ЖИДКИХ ШЛАКОВ

ривнению с металлическими расплавами жидких шлаков характерно большее изменение в зависимости от состава и температуры можно объяснить разнообразием структуры. Для объяснения реакций в шлаках и ими имеются две основные теории: молекулярная и ионная.

Применение стехиометрических формульных теорий классической химии приводит к молекулярной теории, согласно которой жидкие шлаки состоят из отдельных оксидов, сульфидов и фторидов, например FeO, CaO, MnO, SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, CaF₂. Эти молекулы образуют соединения, например 2 CaO · SiO₂, 2 FeO · SiO₂, 2 CaO · Fe₂O₃, находящиеся в диссоциационном равновесии с составляющими компонентами. Такой подход приводит к представлению о «свободном состоянии» компонентов [1] и затем при развитии молекулярного подхода к представлениям об ионности, что позволяет выразить эффективность вещества в шлаковом расплаве. Эта теория оказалась очень полезной и при формальном рассмотрении реакций со шлаками. При этом постоянство констант равновесия различных уравнений реакций не является признаком существования таких молекул и простых соединений в шлаковом расплаве, а лишь признаком существования соединений, аналогичных в закристаллизованном шлаке. В металлических расплавах, в жидких шлаках также существование дальнего порядка, т.е. свойства должны непрерывно изменяться от состава и температуры.

Несмотря на значительные возражения против молекулярной теории возникают в результате изучения электропроводности и электролиза шлаков, а также вязкости. Скачкообразное повышение электропроводности при плавлении, достигая значений электропроводности солевых расплавов, также зависимость электропроводности от состава и температуры показали, что шлаки состоят из ионов — положительно заряженных катионов и отрицательно заряженных анионов.

Изучение переноса при электролизе показало, что силикатные шлаки обладают высокой электропроводностью и электрические заряды переносятся только катионами. Только в шлаках с высоким содержанием FeO_n и MnO_n имеется значительная электронная проводимость, соответствующая электропроводности шлаков в твердом состоянии.

Предположения о ионном строении жидких шлаков в металлургии ввел П. Герасимов. Он предположил, что шлаки полностью состоят из ионов и состоят из простых подионов Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺; простых анионов O²⁻, S²⁻, F⁻ и простых комплексных анионов SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³⁻, FeO₂⁻, MnO₂⁻. Кроме того, ионы р³⁺ и Al³⁺ могут образовывать комплексы с ионами кислорода более прочные тет-

раэдрические конфигурации, чем другие катионы (рис.1.1).

М. Темкин [4] ввел понятие идеальные ионные растворы, согласно которому активность ионов определенного сорта равна отношению числа молекул

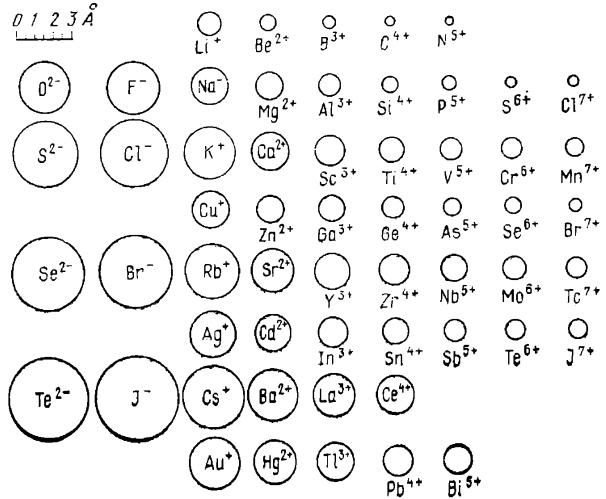


Рис. 1.1. Кристаллические радиусы ионов [3]

рассматриваемых ионов к сумме всех катионов или анионов. При этом понятие активности вновь связано с концентрацией:

$$a_K = n_K / \sum K; \quad a_A = n_A / \sum A$$

При этих допущениях можно рассчитывать ионные доли в расплаве основных шлаков. Концентрация ионов кислорода получается из баланса ионов кислорода, поставляемых по реакциям диссоциации FeO = Fe²⁺ + O²⁻; CaO = Ca²⁺ + O²⁻; MnO = Mn²⁺ + O²⁻; MgO = Mg²⁺ + O²⁻ и ионов кислорода, расходуемых по реакциям SiO₂ + 2O²⁻ = SiO₄⁴⁻; P₂O₅ + 3O²⁻ = 2PO₄³⁻; Al₂O₃ + 3O²⁻ = 2AlO₃³⁻; Fe₂O₃ + O²⁻ = 2FeO₂⁻; Fe₂O₃ + 2O²⁻ = Fe₂O₅⁴⁻ что приводит к расчетной формуле $n_{O^{2-}} = n_{FeO} + n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} - 2n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} - 3n_{Al_2O_3} - n_{Fe_2O_3}$. Другие модели были предложены в [5, 6, 8].

Заметив, что «основные» компоненты шлака поставляют ионы O²⁻, а кислые компоненты их потребляют, М. Г. Фроберг [9] использовал концентрацию ионов кислорода в качестве меры основности, которую он ввел в виде $p_O = - \lg a_{O^{2-}}$.

Приведенные выше реакции диссоциации могут быть применены для взаимодействия металл — шлак и позволяют использовать ионную теорию. Например для десульфурации [S] + (O²⁻) = (S²⁻) + [O]. Оксиды, которые повышают концентрацию ионов кислорода (CaO, BaO, MgO), улучшают десульфурующую способность шлака, в то время как оксиды, склонные к расходованию кислорода на образование комплексов (SiO₂, P₂O₅), понижают ее.

Приведенные выше формулы для расчета кон-

центрации ионов кислорода являются упрощенными, так как предусматривают одинаковое действие основных оксидов. Они применимы только в области с высокой основностью, а в кислых шлаках $MeO/SiO_2 < 2$ получаются отрицательные значения, что нереально, так как ионы кислорода должны быть и в кислых шлаках, т. е. в этих шлаковых расплавах должны быть другие структурные элементы.

Измерения вязкости кислых шлаков и исследования стекол показывают, что вязкость сильно растет с увеличением содержания SiO_2 . Жидкий кремнезем обладает по сравнению с другими оксидами чрезвычайно высокой вязкостью ($2,9 \cdot 10^6$ Па при $1720^\circ C$), которая постепенно падает с ростом температуры. Это объясняется образованием в шлаке кремнекислородной сетки. В соответствии со связями в кристаллическом кремнеземе жидкий кремнезем образует сетку из тетраэдров SiO_4^{4-} , соединенных атомами кислорода, но сетка нерегулярная, местами поврежденная (рис. 1.2). Так как во

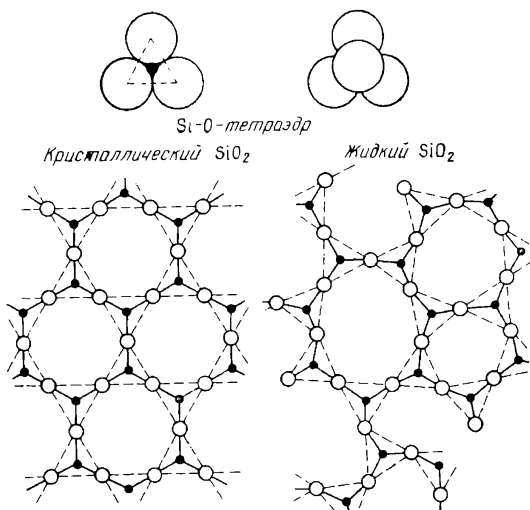
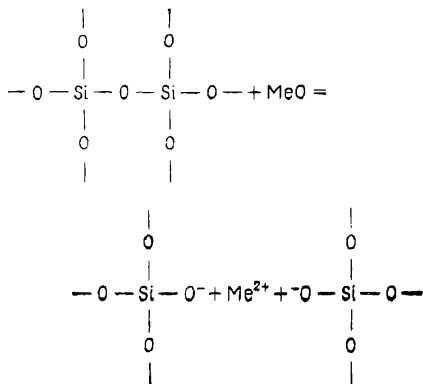


Рис. 1.2. Схематическое представление сетки тетраэдров кремнеземе [10]

всех четырех направлениях тетраэдра имеется по одной связи, то сетка образует пространственную связь, чем и объясняется чрезвычайно высокая вязкость расплавленного кремнезема.

При добавке основных оксидов сетка разруша-



ется по следующей схеме. При разрыве кислородного мостика возникают два несвязанных атома кислорода. С повышением концентрации металлических катионов кремнеземная сетка растворяется и образуются свободные ионы кислорода (рис. 1

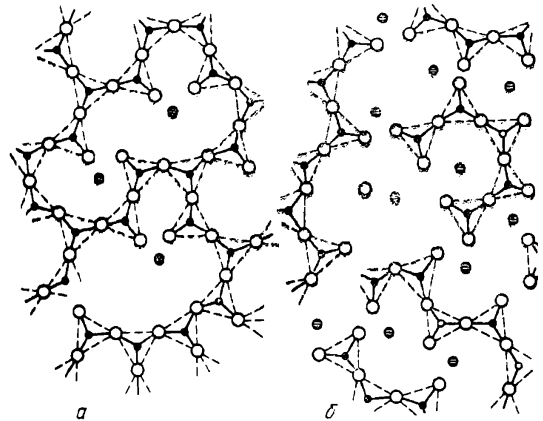


Рис. 1.3. С растворения сетки кремнезема металлическим оксидом [10]

Следовательно, можно считать, что в расплаве имеется равновесие между одиножды связанным кислородом O^- , дважды связанным кислородом и свободным ионом кислорода O^{2-} : $2O^- = O + O^{2-}$ которое под воздействием катионов металла может смещаться в ту или иную сторону.

За разрушением пространственной сетки можно проследить по данным плотности. Коэффициент объемного расширения изменяется скачкообразно при содержании $\sim 12\%$ (мольн.) Me_2O . В случае более высокой концентрации может существовать не пространственная сетчатая структура, а лишь изолированные высокополимеризованные анионные комплексы.

Отдельные ступени полимеризации или димеризации, которые накладываются одна на другую могут быть описаны следующим образом:

- От 0 до 10—20 % MeO — трехмерная частично поврежденная сетка.
- От 12 до 33 % MeO — пространственные анионные комплексы Si_3nO или $Si_{4n}O_{8n+4}^{8-}$.
- От 33 до 50 % MeO — пространственные и катодобразные анионные комплексы $Si_nO_{3n}^{2n-}$.
- От 50 до 67 % MeO — простые кольцеобразные анионные комплексы $Si_nO_{3n+1}^{(2n+1)-}$.
- От 67 до 100 % MeO — простые цепи и преимущественно начиная с 75 % тетраэдры SiO_4^{4-} .

На рис. 1.4. показаны возможные структуры комплексных анионов. Переходы становятся более плавными и при определенной концентрации различные комплексные анионы должны находиться в равновесии (рис. 1.5). Полимеризация или димеризация могут быть описаны следующими равновесиями:

Таблица 11. Примеры выражений для определения основности по молекулярной теории

- $$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2)} \quad (1)$$
- $$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}; \quad (2)$$
- $$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2) + \% (\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3)$$
- $$\frac{\% (\text{CaO})}{\% (\text{SiO}_2) + \% (\text{P}_2\text{O}_5)}; \quad (4)$$
- $$\frac{(\text{MeO}) - 3 (\text{P}_2\text{O}_5)}{(\text{SiO}_2)} \quad (5)$$
- $$\frac{\% \text{CaO} + 1,4 \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + 0,84 \% \text{P}_2\text{O}_5} \quad (6)$$
- $$\frac{(\text{MeO})}{(\text{SiO}_2) + 2 (\text{P}_2\text{O}_5) + 1/2 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)}; \quad (7)$$
- $$\frac{(\text{CaO}) - 4 (\text{P}_2\text{O}_5)}{(\text{SiO}_2)} \quad (8)$$
- $$\% (\text{CaO}) - 1,86 \% (\text{SiO}_2) - 1,19 \% (\text{P}_2\text{O}_5); \quad (9)$$
- $$(\text{MeO}) - 2 (\text{SiO}_2) - 4 (\text{P}_2\text{O}_5) - 2 (\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{Fe}_2\text{O}_3); \quad (10)$$
- $$(\text{CaO}) + 2/3 (\text{MgO}) - (\text{SiO}_2) - (\text{Al}_2\text{O}_3); \quad (11)$$
- $$(\text{CaO} + 2/3 \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3); \quad (12)$$

избыточная основность EB (excess base) [23, 24] для описания взаимодействия при десульфурации в окислительных условиях

EB $n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} - 2n_{\text{SiO}_2} - 4n_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ и в восстановительных условиях $\text{EB} = n_{\text{CaO}} + 2/3 n_{\text{MgO}} - n_{\text{SiO}_2} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (13), где n — число молей компонента в 100 г шлака; карбонатная емкость [46] $B_{\text{carb}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{CO}_3^*}$ (14).

делений не имеет достаточного теоретического обоснования». Для практических целей имеют значение только выражения (1) — (3) из таблицы и комбинации.

Концепция основности шлаков была критически рассмотрена К. Вагнером [46] с использованием количественно определяемых величин, которые могут соответствовать равновесным реакциям с участием ионов O^{2-} в шлаке. При этом он отметил, что, измеряя э.д.с., невозможно измерить активность иона кислорода, так как э.д.с. электрохимической ячейки определяется активностями электрически нейтральных компонентов и переносом ионов компонентов. Для выражения основности вводит карбонатную емкость $C_{\text{CO}_3^{2-}}$. Тогда $B_{\text{carb}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{CO}_3^*}$, где в соответствии с выражением $\{\text{CO}_2\} + (\text{O}^{2-}) = (\text{CO}_3^{2-})$ измеряется растворимость CO_2 в изучаемом и стандартном жидком шлаке.

2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

2.1. ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДВУХ-, ТРЕХ-, ЧЕТЫРЕХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Возможность представления двух-, трех-, четырех- и многокомпонентных систем определяется следующими условиями:

1. Независимым один от другого изменением параметров состояния системы и в первую очередь давления p , температуры T и концентрации x_i (табл. 2.1). В n -компонентной системе свободно изменяются концентрации не всех n компонентов, а только $n-1$, так как состав фаз в n -компонентной системе определяется заданием концентраций $n-1$ компонентов. При заданном составе фазовое равновесие между числом изменяемых параметров состояния, т. е. числом степеней свободы F , числом компонентов K , температурой T , давлением p и числом фаз P , описывается правилом фаз Гиббса $F = K + T + p - P$. Для металлургии в основном представляет интерес фазовое равновесие между твердыми, жидкими и газообразными фазами при постоянном давлении p . При этом для случая равновесного испарения давление становится переменной величиной при независимых переменных температуре T и $n-1$ концентрациях x_i .

2. Наглядное графическое изображение фазового равновесия (рис. 2.1) возможно лишь в плоской (двухмерной) или объемной (трехмерной) форме (призма, тетраэдр или квадрат), причем при плоском изображении может быть задано влияние только двух, а в объемном — трех переменных па-

Таблица 2.1. Связь между числом степеней свободы, числом компонентов K и числом фаз P при постоянном давлении p : $F = K + 1 - P$.

Число K	Параметры состояния		Число фаз P при степенях свободы F					Изображение
	постоянные	переменные	$F = 0$ (точка)	$F = 1$ (линия)	$F = 2$ (поверхность)	$F = 3$ (трехмерное пространство)	$F = 4$ (четырёхмерное пространство)	
Два	—	T, x	3	2	1	—	—	Двухмерное
Три	—	T, x_1, x_2	4	3	2	1	—	Трёхмерное
»	T	x_1, x_2	3	2	1	—	—	Двухмерное
»	x_2	T, x_1	3	2	1	—	—	»
»	x_2/x_3	T, x_1	3	2	1	—	—	»
Четыре	—	T, x_1, x_2, x_3	5	4	3	2	1	Четырёхмерное
»	T	x_1, x_2, x_3	4	3	2	1	—	Трёхмерное
»	x_3	T, x_1, x_2	4	3	2	1	—	»
»	T, x_3	x_1, x_2	3	2	1	—	—	Двухмерное
Пять	—	T, x_1, x_2, x_3, x_4	6	5	4	3	2	Пятимерное
»	T	x_1, x_2, x_3, x_4	5	4	3	2	1	Четырёхмерное
»	x_4	T, x_1, x_2, x_3	4	3	2	1	—	Трёхмерное
»	T, x_4	x_1, x_2, x_3	4	3	2	1	—	»
»	x_3, x_4	T, x_1, x_2	4	3	2	1	—	»
»	T, x_3, x_4	x_1, x_2	3	2	1	—	—	Двухмерное

раметров состояния. Все остальные параметры состояния должны быть постоянными.

Из этих условий вытекает ряд возможных представлений диаграмм.

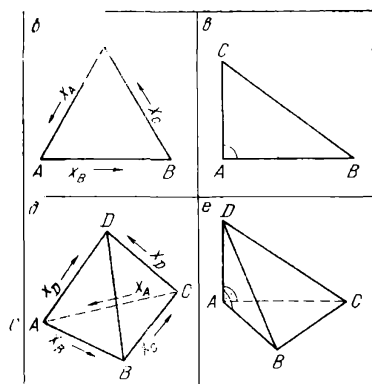


Рис. 2.1. Пространственное и плоское изображение фазовых равновесий

Двухкомпонентные системы

В двухкомпонентной системе $A-B$ при $p = \text{const}$ и одной из двух концентраций x_i независимыми параметрами состояния. Возможно единственное плоское изображение равновесия в виде диаграммы $T-x$ (рис. 2.2,а), рациональное и достаточное. В ней все трехфазное равновесие (расплав, над двумя твердыми фазами) описывается инвариантным двухфазным равновесием (одной твердой фазой) — линиями, а все однофазное равновесие (расплав или раствор) — поверхностями. Гомогенные фазы отделены одна от другой гетерогенными

Трехкомпонентные системы

В трехкомпонентной системе $A-B-C$ возможные изображения уже неоднозначны (см. табл. 1). Так при $p = \text{const}$ как температура T , так и все концентрации ($x_C = 1 - (x_A + x_B)$) могут быть независимыми. Поэтому полное описание равновесия возможно лишь в трехмерном изображении (рис. 2.2,а), однофазное состояние (гомогенный расплав, насыщенный одной твердой фазой) — поверхностями, трехфазное (расплав, насыщенный двумя твердыми фазами) — линиями и четырехфазное (расплав, насыщенный тремя твердыми фазами) — точкой.

Изображения трехкомпонентных систем можно проиллюстрировать бы только качественно, перспективной проекцией на плоскость пространственных соотношений (рис. 2.2,а). Вместе с тем существует возможность и количественной двумерной обработки одной из трех переменных, оставляя другую неизменной. Так, например, в фазовом равновесии ограничивают степень свободы.

В качестве постоянной выбирают температуру. Тогда для выполнения изотермических сечений трехкомпонентной системы и проецируют их на концентрационный треугольник (см. рис. 2.2,б). На рис. 2.3 в качестве примера показано такое сечение при 1600°C реальной диаграммы трехкомпонентной системы $\text{FeO}_n - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$. В ней в резуль-

тате фиксирования температуры T поверхности ликвидуса и солидуса (бивариантное равновесие трехкомпонентной системы) выражаются как моновариантные изотермы-линии, а эвтектические скаты и другие моновариантные равновесия как инвариантные точки. Объединение многих изотермических сечений в один концентрационный треугольник (см. рис. 2.2,б) приводит к плоскому политермическому

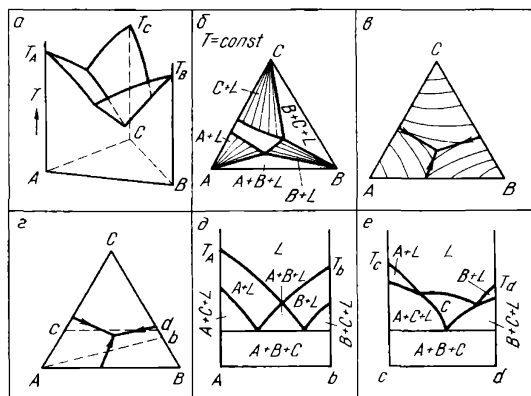


Рис. 2.2. Изображение фазовых равновесий в тройной системе

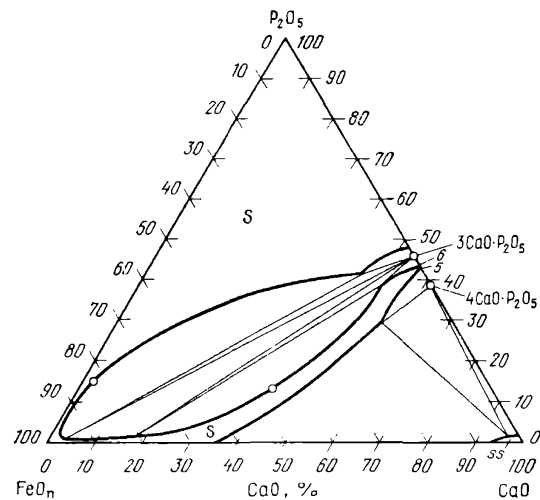


Рис. 2.3. Изотермическое сечение диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{FeO}_n - \text{P}_2\text{O}_5$ при 1600°C в равновесии с железом

изображению трехкомпонентной системы (рис. 2.4). В нем различные изотермы передают пространственный ход поверхностей, а точки пересечения изотермы — концентрационный ход линий двойного насыщения. С помощью стрелок можно указать направление падения температур.

Следует особо подчеркнуть, что в случае использования концентрационного треугольника для него можно выбирать не только равносторонний треугольник, но и любой другой, например прямоугольный (см. рис. 2.2,б), особенно если необходимо сопоставить на миллиметровке отдельные участки трехкомпонентной диаграммы с различными направленными концентрационными шкалами.

Подобным же образом двумерная передача

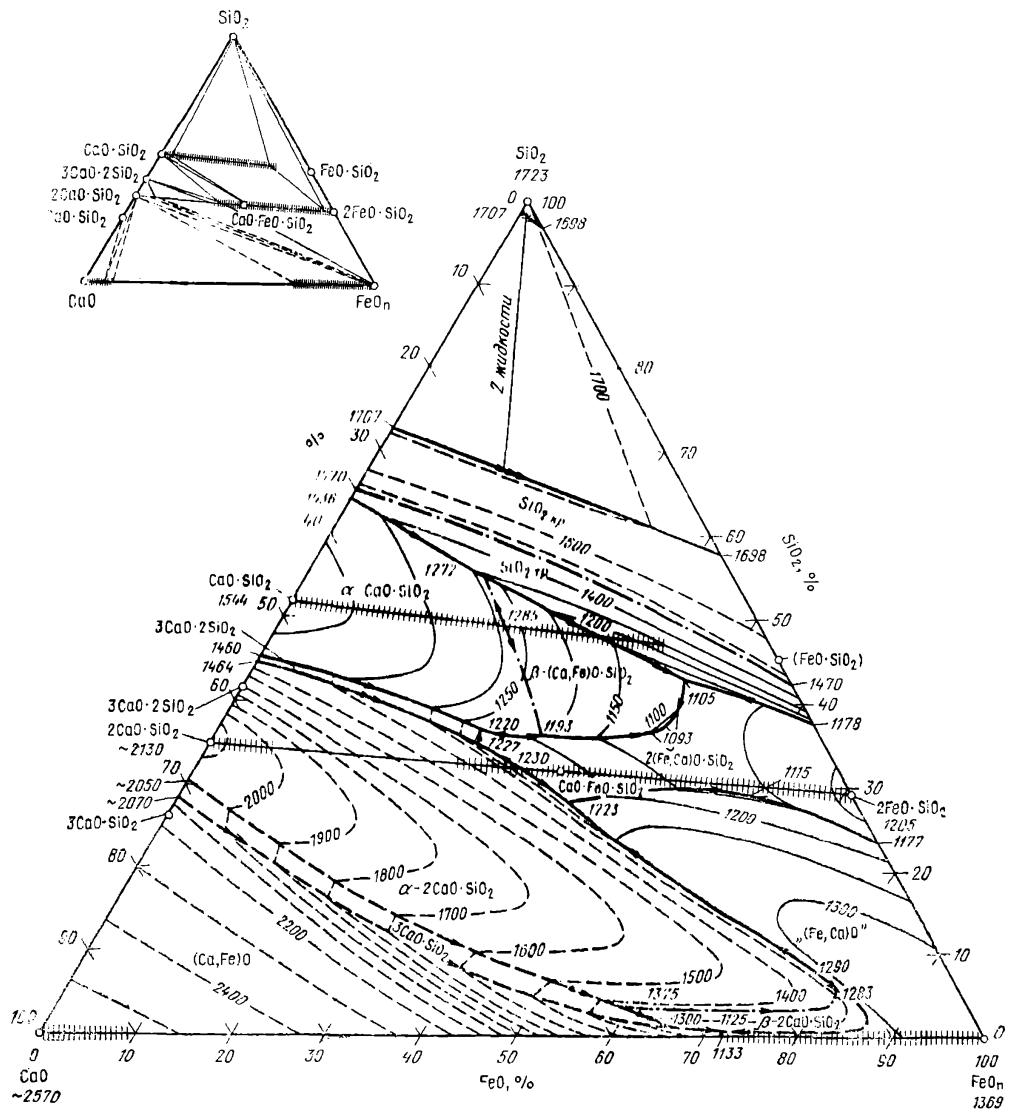


Рис. 2.4. Политермическое изображение диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2$

фазовой диаграммы трехкомпонентной системы возможна путем вертикальных сечений $T-x$ при постоянных концентрациях, например x_C или отношений концентраций x_B/x_C (см. рис. 2.2,д). Она намного менее информативна по сравнению с рассмотренным выше политермическим изображением, хотя, как и соответствующие диаграммы $T-x$ двухкомпонентных систем, может описать главные фазовые равновесия при заданной температуре и составе, показывая состав первого насыщенного расплава без количественного описания состава остальных фаз.

Однако использование сечений $T-x$ неизбежно при термическом анализе систематически выбираемых сечений трехкомпонентных систем. Перегибы и остановки анализируются так же, как на двухкомпонентных диаграммах $T-x$.

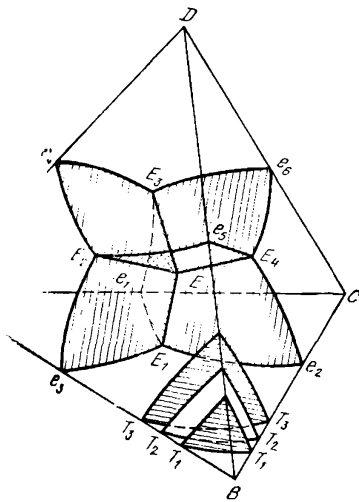
Четырехкомпонентные системы

В четырехкомпонентной системе $A-B-C$ полное изображение всех получаемых фазовых равновесий при $p = \text{const}$ даже в трехмерном представлении невозможно. Передача однофазного состояния требует четырехмерного пространства: двухфазное — трехмерного, трехфазное равновесие передается поверхностью, четырехфазное — линией, а пятифазное — точкой. Пространственное представление с помощью тетраэдров или пр вынуждает ограничивать свободно изменяющиеся параметры состояния путем поддержания постоянными нескольких переменных (см. табл. 2.1). сюда вытекают некоторые возможности изображения.

Изображение четырехкомпонентной системы

Изотермическое изображение (T, x_A, x_B, x_C и $x_A + x_B + x_C + x_D = 1$).

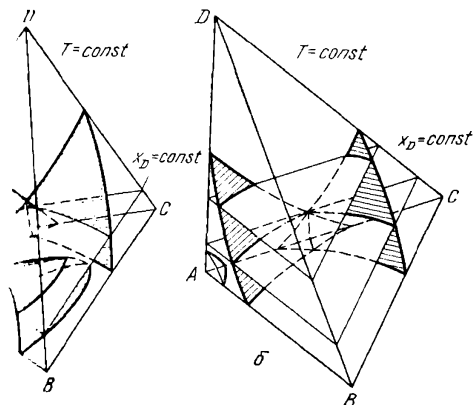
Возможность политермического предсказания трех- и четырехфазных равновесий. Эвтектические или перитектические равновесия даются изотермически как линии четырех соответствующих четырехфазных равновесий. Этот вид изображения об-



Политермическое изображение фазового равновесия четырехкомпонентной системы в тетраэдре:
 T_1 — изотермическое пятифазное равновесие;
 T_2 — политермическое четырехфазное равновесие;
 $E_1-E_2-E_3-E_4-E_5-E_6$ — политермическое трехфазное равновесие; поверхность T_3 — изотермическое двухфазное равновесие

линейной количественной предсказатель как равновесные концентрации при данной температуре определить непросто. Призматическое изображение ($T = \text{const}, x_A, x_B, x_C$ при $x_A + x_B + x_C + x_D = 1$).

Изображении безразлично, как вычисленные концентрации x_A, x_B и x_C : в равностороннем (рис. 2.6,а), прямоугольном (рис. 2.6,б) или произвольном тетра-



Скользящее изображение фазового равновесия в четырехмерном пространстве: а — в равностороннем тетраэдре; б — в тетраэдре с взаимно перпендикулярными гранями

3. Призматическое изображение ($x_D = \text{const}, T, x_A, x_B$ переменные при $x_A + x_B + x_C = 1$).

Все сечения тетраэдра при различных температурах выполняются при постоянной концентрации одного из компонентов x_D для соответствующего изображения $T-A'-B'-C'$ (рис. 2.7,а-б).

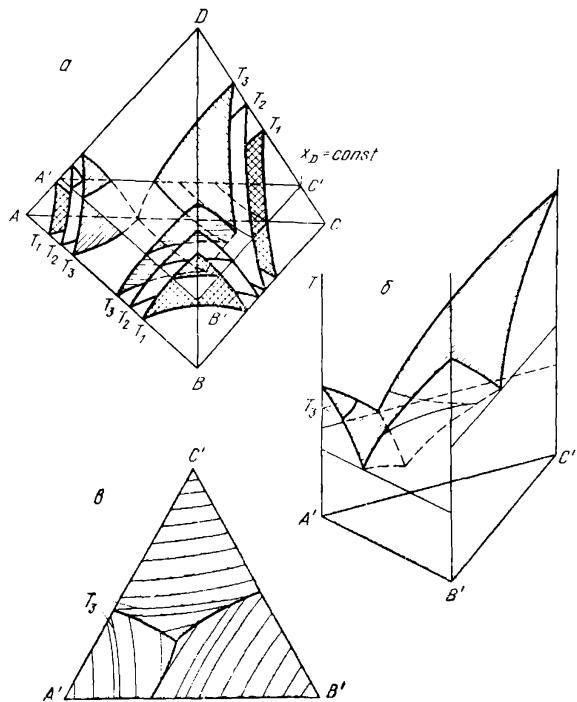


Рис. 2.7. Политермическое изображение фазового равновесия четырехкомпонентной системы в призме $T-A'-B'-C'$ при постоянной концентрации одного из компонентов, выполненное путем наложения всех сечений тетраэдра при различных температурах и постоянной концентрации $x_D = \text{const}$:
 а — наложение сечения тетраэдра при $x_D = \text{const}$; б — объемное изображение всех сечений и тетраэдра в призматической диаграмме $T-A'-B'-C'$; в — проекции изотерм в концентрационном треугольнике $A-B-C$ с соответствующими линиями двойного насыщения

Двухмерное изображение четырехкомпонентной системы

Перспективным изображением рассмотренных трехмерных диаграмм состояния на плоскости удастся достигнуть пространственного их выражения, если будут обозначены линии равных концентраций и температур. Однако они не могут быть прочитаны количественно, а пригодны только для схематической оценки. Количественная плоская передача фазовых равновесий в обеих рассмотренных трехмерных диаграммах состояния возможна только путем прямоугольной призматической, а также центральной или параллельной тетраэдрической проекции. При этом достаточно получить однократную центральную или параллельную проекции, если имеется в виду передача двухфазного равновесия при ограниченных условиях (линии постоянной концентрации одного вещества), и двукратную проекцию, если необходимо количественно представить линии двойного и точки тройного насыщения.

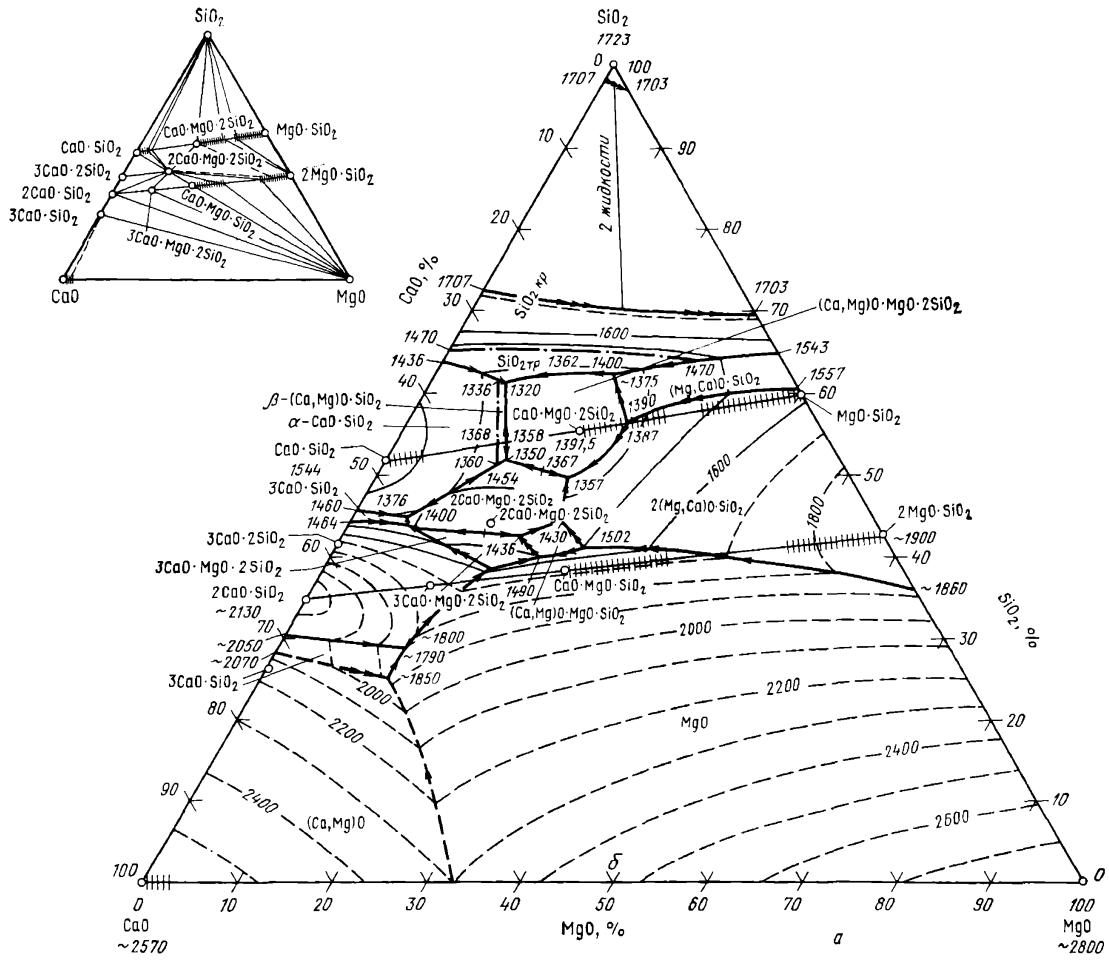


Рис. 28. Диаграмма состояния CaO — MgO — SiO₂ — Al₂O₃ при содержании Al₂O₃, %
 а — 0; б — 5

