

Н.М. БОБКОВА

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВУЗОВ

Н.М. БОБКОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Утверждено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебника для студентов
химико-технологических специальностей учреждений,
обеспечивающих получение высшего образования



Минск
«Вышэйшая школа»
2007

УДК [666.1+666.651.2].08(075.8)

ББК 35.41я73

Б72

Рецензенты: кафедра физической химии Белорусского государственного университета (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *В.В. Паньков*); заведующий кафедрой химии Белорусского национального технического университета доктор химических наук, профессор *В.Н. Яглов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Бобкова, Н. М.

Б72 **Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Н.М. Бобкова. — Минск : Выш. шк., 2007. — 301 с.**

ISBN 978-985-06-1389-9.

Подробно рассматриваются основы фазовых равновесий в системах на основе силикатов и тугоплавких неметаллических соединений. Приводятся современные диаграммы состояния систем. Включены разделы по применению диаграмм состояния для синтеза материалов, по высокодисперсному состоянию силикатов, по механизму и последовательности реакций в твердом состоянии.

Для студентов химико-технологических, политехнических и строительных специальностей вузов.

УДК [666.1+666.651.2].08(075.8)

ББК 35.41я73

ISBN 978-985-06-1389-9

© Бобкова, Н.М., 2007

© Издательство «Вышэйшая школа», 2007

Предисловие

Основная задача курса «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» — ознакомление студентов с наиболее важными теоретическими представлениями в области физико-химии и строения силикатов и других тугоплавких соединений, принципами построения и анализа фазовых диаграмм состояния систем, теорией процессов, протекающих при синтезе материалов в соответствии с фазовыми диаграммами состояния и механизмом твердофазовых реакций. Лишь на базе этих знаний можно совершенствовать и создавать научно обоснованные технологии производства как новых, так и традиционных материалов для техники и строительства.

Интенсивное развитие научно-технических исследований в области физической химии силикатов и тугоплавких соединений, возрастающие масштабы производств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, непрерывное освоение технологии производства новых, ранее не использовавшихся материалов обуславливают быстрое обновление данных по отдельным разделам отрасли знаний и конкретным физико-химическим системам.

В последнее время в результате фундаментальных исследований заметно расширились представления о строении и свойствах силикатных и тугоплавких неметаллических соединений, в первую очередь о структуре кристаллов, стеклообразных веществ и дефектов структуры. На основе новых представлений расшифрован ряд сложных структур силикатов.

Значительно расширились и углубились данные по диаграммам состояния силикатных и несиликатных систем, по свойствам соединений и расплавов в многокомпонентных системах. Эти знания существенно расширили возможности получения материалов с заданными свойствами.

Разработка прогрессивных технологий и интенсификация процессов в промышленности обусловили создание новых видов материалов с особыми свойствами как на основе силикатов, так и на основе тугоплавких неметаллических соединений. Среди них — высокопрочные, сверхогнеупорные, высокотермостойкие и износостойкие.

устойчивые материалы, способные выдерживать экстремальные условия эксплуатации. Они созданы благодаря быстрому развитию научной базы – теоретических и экспериментальных исследований.

Все это потребовало пересмотра, обновления и дополнения некоторых разделов курса.

Ряд диаграмм состояния представлен в обновленном виде с учетом новейших исследований. Приведены новые данные по системе кремнезема. Дополнительно включены главы по высокодисперсному состоянию силикатов, физическим свойствам силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, механизму и последовательности реакций в твердом состоянии и физическим методам исследования структуры вышеупомянутых соединений.

Автор выражает глубокую благодарность за ценные замечания рецензентам: заведующему кафедрой физической химии Белорусского государственного университета доктору химических наук, профессору В.В. Панькову и заведующему кафедрой химии Белорусского национального технического университета доктору химических наук, профессору В.Н. Яглову.

РАЗДЕЛ

I

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ СИЛИКАТОВ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава 1. УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

1.1. Основные понятия и определения

Учение о фазовых равновесиях и фазовых диаграммах является важным разделом физико-химии твердого тела. **Фазовые диаграммы**, представляющие собой зависимости температур фазовых превращений от состава, **в графической форме отображают области температур и составов, в которых отдельные фазы или их смеси существуют в термодинамически равновесном состоянии.**

Все физико-химические процессы, протекающие в силикатных и тугоплавких материалах при их синтезе и эксплуатации, подчиняются законам **фазового равновесия**. К фазовым равновесиям относятся такие состояния гетерогенных систем, при которых не происходит химическое взаимодействие между компонентами, а осуществляются лишь переходы компонентов из одной фазы в другую. К основным понятиям фазового равновесия относятся система, фаза, компоненты и число компонентов, степени свободы.

Система – это совокупность веществ, мысленно обособленных из окружающей среды, между которыми протекает изучаемый процесс. Система может состоять из одного или нескольких веществ, находящихся в одинаковых или различных агрегатных состояниях. Различают системы *гомогенные*, не имеющие внутри себя поверхностей раздела между отдельными частями, и *гетерогенные*, содержащие поверхности раздела. Системы, состоящие только из твердых и жидких веществ, называют *конденсированными*.

Значения свойств, характеризующих состояние системы, называют *параметрами состояния*. В качестве параметров системы в общем случае могут выступать любые свойства системы – температура, давление, концентрация, удельный или молярный объем,

в некоторых случаях – внешнее поле (электрическое, магнитное и др.). Различают внешние параметры – давление, температура, определяющие воздействие внешних факторов, и внутренние – концентрация, удельный объем и другие, зависящие от взаимодействия частей, составляющих саму систему. Параметры системы взаимосвязаны, поэтому для однозначной характеристики ее состояния достаточно выбрать некоторое минимальное число параметров, которые полностью определяют состояние системы и значения других параметров. Их называют *независимыми параметрами*. Чаще всего в качестве независимых параметров выбирают такие, которые поддаются непосредственному измерению, – температуру, давление или упругость пара, концентрацию, молярный объем.

Исключительно важную роль в учении о фазовых равновесиях играет одна из характеристических функций состояния – энергия Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал). Она определяется выражением

$$G = H - TS = U - TS + pV,$$

где H – энтальпия; T – температура; S – энтропия; U – внутренняя энергия; p – давление, V – объем.

Энергия Гиббса позволяет установить возможность самопроизвольного, т.е. без затрат энергии извне, протекания процесса в системах, находящихся при постоянной температуре и давлении, и является мерой устойчивости системы в этих условиях.

Фаза – однородная часть системы, обладающая одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами. Фазы отделены друг от друга поверхностями раздела. В зависимости от числа фаз в системе различают однофазные, или гомогенные, и многофазные, или гетерогенные, системы. В системе может быть несколько твердых (кристаллы разных веществ) и несколько жидких (несмешивающиеся жидкости) фаз. Газы обычно образуют одну фазу. Кристаллы одного вещества могут принадлежать к разным фазам, если есть различие в их строении и свойствах. Пример тому разные полиморфные формы одного и того же вещества. Так, смесь кристаллов кварца и кристобалита представляет собой двухфазную систему, хотя химический состав обеих фаз один – SiO_2 . Фазы, образующие систему, слагаются из простейших составных частей, называемых компонентами.

Компоненты – химически однородные вещества, составляющие сложную систему. Независимыми являются компоненты, концентрации которых могут изменяться независимо друг от друга. Из

всех веществ, составляющих систему, всегда можно выбрать какое-то минимальное число соединений, с помощью которых можно образовать любую фазу системы. Компонентами силикатных систем чаще всего являются **оксиды**. Однако нередко в качестве компонентов системы используются и более сложные соединения из двух и трех оксидов. Компонентами могут выступать отдельные элементы, двойные, тройные и более сложные соединения.

Для правильного представления об условиях равновесия системы необходимо знать число входящих в нее компонентов.

Число компонентов — минимальное количество химических соединений, которое необходимо для выражения химического состава любой из фаз системы. В тех системах, где между соединениями протекают химические реакции, концентрации лишь некоторых соединений могут изменяться независимо. Поэтому в данных системах число независимых компонентов будет меньше общего числа соединений в системе. Например, система $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ состоит из двух компонентов, так как концентрация третьего получается по разности или сумме, и трех фаз — двух твердых и одной газообразной. Систему $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ можно рассматривать как двухкомпонентную, если за компоненты принимать оксиды, но она может быть представлена как часть трехкомпонентной, если за компоненты принять элементы Ca, Si и O.

Для систем, в которых не происходит химических реакций, число компонентов будет равно количеству составных частей. По числу компонентов различают однокомпонентные, двухкомпонентные, или двойные, трехкомпонентные, или тройные, и многокомпонентные системы.

При изменении внешних или внутренних параметров (температура, давление, концентрация), определяющих состояние системы, число и тип фаз в системе могут меняться. Например, нагревая систему, состоящую из двух кристаллических фаз, можно перевести ее в расплавленное состояние, характеризующееся наличием только одной жидкой фазы.

Степени свободы — независимые параметры состояния системы, которые можно менять в известных пределах, не нарушая фазового равновесия, т.е. не вызывая изменения числа и природы фаз в системе. **Под числом степеней свободы понимают наименьшее количество независимых переменных, которое необходимо для определения состояния системы.** Число степеней свободы равновесной системы определяет ее вариантность. Система будет одновариантна (моновариантна) или двухвариантна (дивариантна), если в ней можно произвольно менять соответственно один или два независимых па-

раметра без нарушения равновесия, т.е. без изменения числа фаз в системе и их природы. Моновариантное состояние системы означает, что в некоторых пределах можно произвольно менять один параметр, но при этом все другие параметры будут принимать строго определенные значения. При числе степеней свободы, равном нулю, система *нонвариантна*, или *инвариантна*. В этом случае любое изменение ее независимых параметров ведет к изменению числа или природы фаз.

Классическая термодинамика рассматривает системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. **Равновесным называется такое состояние системы, которое характеризуется при постоянных внешних условиях неизменностью во времени термодинамических параметров** (температура, давление во всех точках системы одинаковы) **и отсутствием переноса вещества внутри фаз и от одной фазы к другой**. Признаком равновесного состояния является неизменность числа и природы сосуществующих фаз с течением времени.

Однако отсутствие наблюдаемых изменений не является достаточным доказательством нахождения системы в состоянии равновесия. Так, песок и известь могут неограниченно долго сосуществовать друг с другом, не взаимодействуя. Однако из фазовой диаграммы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ следует, что они должны взаимодействовать, давая в равновесии различные силикаты кальция. Известно и множество других примеров сосуществования фаз или материалов лишь благодаря тому, что взаимодействие между ними кинетически очень замедлено. Правило фаз не затрагивает кинетических особенностей реакций, а лишь определяет в общем случае направление развития этих реакций. Среди систем, находящихся в термодинамическом равновесии, нет примеров нарушения правила фаз.

Для систем, где взаимодействие происходит со скоростями, доступными для наблюдения, состояние равновесия может контролироваться путем достижения равновесия с двух противоположных сторон (например, при нагревании и охлаждении) и установления идентичности полученных при этом продуктов.

В реальных, особенно в силикатных, системах часто приходится встречаться с так называемым *метастабильным* состоянием. При таком равновесии некоторые бесконечно малые воздействия не вызывают изменения состояния системы, однако конечные воздействия переводят систему в стабильное, устойчивое состояние. В подобном метастабильном состоянии система обладает большей величиной энергии Гиббса по сравнению со стабильным (рис. I.1.1), но может сохраняться сколько угодно долго, например стекло.

Стабильное состояние для данной системы при данных параметрах одно, но метастабильных может быть несколько. Из рис. 1.1.1 следует, что шарик, находящийся в нестабильном положении, при малейшем смещении скатывается в ту или другую сторону и переход в стабильное или метастабильное состояние не требует затрат энергии. Однако переход из метастабильного в стабильное состояние требует преодоления энергетического барьера.

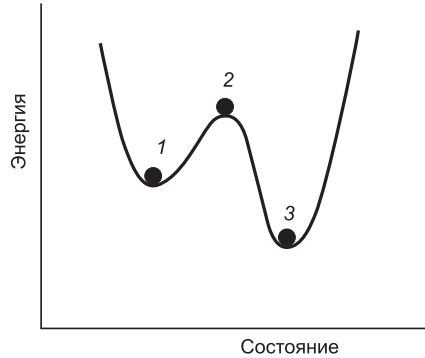


Рис. 1.1.1. Соотношение свободной энергии системы в стабильном (3), нестабильном (2) и метастабильном (1) состоянии

1.2. Правило фаз Гиббса

Основным законом фазовых равновесий в гетерогенных системах является правило фаз Гиббса. Оно устанавливает зависимость между числом степеней свободы F , числом компонентов K и числом фаз N системы, находящейся в состоянии равновесия:

$$F + N = K + 2.$$

Приведенное уравнение справедливо для систем с двумя внешними переменными параметрами состояния, чаще всего с давлением и температурой.

Правая часть этого уравнения представляет собой общее количество переменных параметров системы, т.е. сумму числа компонентов, давления и температуры. Следовательно, сумма числа независимых параметров — степеней свободы и числа фаз в системе — равна общему количеству переменных параметров.

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз в системе.

Данное правило позволяет теоретически определить состояние системы в равновесии, рассчитать то предельное число фаз, при котором она может находиться в равновесии, а также установить наименьшее количество переменных параметров, необходимых для описания любого состояния системы. При этом следует учитывать, что правило фаз характеризует лишь системы, находящиеся в

термодинамическом равновесии, когда давление и температура одинаковы во всех точках, а число и природа фаз не изменяются во времени.

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то правило фаз нередко выражают в более общем виде:

$$N \leq K + 2.$$

Правило фаз в представленном виде сформулировано при допущении, что из внешних факторов на состояние системы могут влиять лишь два — давление и температура. Однако возможны системы, у которых равновесие определяется и другими внешними факторами, например электрическим или магнитным полями. Поэтому более общую формулировку правила фаз можно представить как

$$F + N = K + n.$$

Для систем из тугоплавких соединений, в том числе и силикатных, плавящихся при высоких температурах, один из внешних параметров системы — давление — сохраняет постоянное значение, так как газообразная фаза отсутствует. Влияние давления на такие системы очень мало и его изменениями можно пренебречь. Тогда правило фаз примет вид:

$$F + N = K + 1.$$

Следует, однако, учитывать, что если многокомпонентная система изучается при существенном изменении внешнего давления, то правило фаз применяется в своем первоначальном виде, т.е. $F + N = K + 2$, так как число переменных параметров при этом не уменьшается.

Если необходимо использовать в качестве параметров, кроме давления и температуры, дополнительные независимые переменные, то следует к правой части уравнения правила фаз прибавлять по единице на каждый новый введенный параметр.

Правило фаз Гиббса — один из самых всеобщих законов природы, описывающий состояние макроскопических систем, находящихся в равновесии.

1.3. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона

Равновесный переход вещества из одной фазы в другую описывается термодинамическим уравнением Клаузиуса — Клапейрона. Оно является дифференциальным уравнением кривой фазового

перехода. Согласно этому уравнению, тепловой эффект фазового перехода при равновесно протекающем процессе определяется из выражения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot (V_2 - V_1)},$$

где dp/dT – производная давления по температуре при данной температуре фазового перехода T ; ΔH – тепловой эффект фазового перехода; $(V_2 - V_1)$ – изменение объема вещества при переходе из одной фазы в другую.

При изучении процессов плавления и полиморфных превращений производная dp/dT характеризует изменение температуры перехода с давлением. Поскольку при таких процессах $\Delta V = V_2 - V_1$ невелико, то в соответствии с принципом смещения равновесий (принцип Ле-Шателье) температура слабо меняется при изменении давления. Силикаты при плавлении несколько увеличивают свой объем, следовательно, их температура плавления повышается с увеличением давления.

При помощи уравнения Клаузиуса – Клапейрона можно вычислить величину скрытой теплоты плавления на основании разности удельных объемов фаз.

1.4. Общие понятия о диаграммах состояния

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

Используя диаграммы состояния, можно установить:

- 1) виды фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов;
- 2) температуры начала и окончания процессов плавления и кристаллизации (температуры солидуса и ликвидуса) для смеси любого химического состава;
- 3) количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования;
- 4) температуры и количество полиморфных превращений химических соединений;
- 5) количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей;
- 6) последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей;
- 7) количественные соотношения между фазами при различных температурах в процессе охлаждения и нагревания.

Для многокомпонентных равновесных систем особое значение имеют диаграммы «состав – свойства», строящиеся в координатах «концентрация компонентов – температура фазовых превращений». Для однокомпонентных систем вместо параметра «концентрация» обычно используют давление (упругость пара) или энергию Гиббса.

Каждое состояние системы изображается на диаграмме точкой, которая называется *фигуративной точкой*.

Началу кристаллизации при охлаждении расплава соответствует линия ликвидуса. Выше линии ликвидуса располагается область существования только жидкой (или двух жидких) фазы и полностью отсутствует твердая фаза. Конец процессов кристаллизации определяется линией солидуса, ниже которой существуют только твердые фазы и отсутствует жидкая фаза.

Диаграммы состояния имеют исключительно важное значение для многих областей промышленности. Они позволяют решить целый ряд сложных практических и теоретических проблем, связанных с получением различных веществ. По диаграмме состояния системы можно без проведения экспериментальных исследований ответить на все вопросы, касающиеся состава фаз и поведения материалов в этой системе при изменении внешних условий.

При практическом использовании диаграмм состояния учитывают особенности силикатных систем, которые приводят к отклонениям от равновесных состояний.

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. Наиболее отчетливо неравновесные состояния проявляются при охлаждении, осуществляемом со сравнительно высокой скоростью. Возможность фиксации неравновесных состояний при резком охлаждении используется как положительный фактор в производстве стеклоизделий, материалов, содержащих стекловидную фазу, и др.

В температурной области появления жидкой фазы отклонения от равновесного состояния 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.

1.5. Методы построения диаграмм состояния

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 диаграмм получают различными методами. Из них наиболее часто используются динамический метод кривых нагревания и охлаждения и статический метод закалки. При этом дополнительно привлекают термический, микроскопический и электронно-микроскопический, рентгенографический, локальный рентгеноспектральный и другие методы исследования.

Динамический метод основан на построении кривых охлаждения или нагревания в координатах «температура — время». Получают эти кривые термическим анализом, при котором фиксируются температурные области протекания процессов, идущих с поглощением или выделением тепла (изменением энтальпии системы). Поскольку практически все фазовые превращения сопровождаются тепловыми эффектами, на кривых нагревания или охлаждения должны проявляться все процессы, происходящие в системе при изменении температуры: плавление, 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. I.1.2).

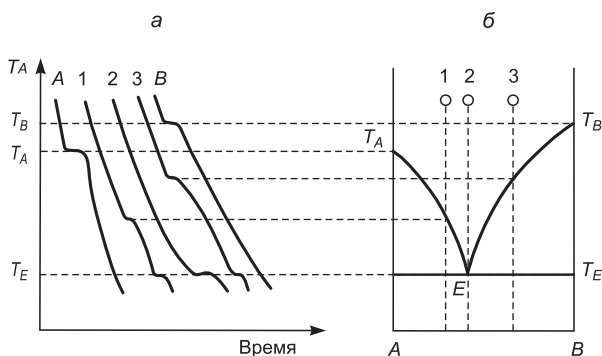


Рис. I.1.2. Кривые охлаждения смесей (а) и соответствующая диаграмма состояния (б)

Этот метод дополняется микроскопическими, химическими и рентгенографическими анализами, позволяющими определить составы фаз и их количественное соотношение.

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

Несколько меньшие погрешности получаются при снятии кривых нагревания, а не охлаждения. Но для этого, как правило, необходима предварительная гомогенизация исходных смесей путем спекания или плавления, что приводит к тем же ошибкам.

Динамический метод наиболее пригоден для систем, образующих при плавлении маловязкие расплавы. Кроме того, с помощью этого метода можно регистрировать лишь значительные термические эффекты. При малых термоэффектах более точные результаты получаются, если применять не простую, а дифференциальную термопару, которая измеряет разность температур между исследуемым веществом и эталонным, не испытывающим структурных изменений при температурах опыта (метод дифференциального термического анализа – ДТА).

Статический метод, или *метод закалки*, наиболее точный и надежный применительно к большинству силикатных систем. Заключается он в следующем. Смесь заданного состава предварительно многократно спекают или плавят и измельчают для обеспечения высокой степени гомогенности. Затем небольшую навеску приготовленной смеси (обычно 0,2–0,5 г) заворачивают в платиновую фольгу и помещают в печь, нагретую до заданной температуры. При длительной выдержке в печи в пробе устанавливается равновесное для данной температуры состояние, которое контролируется повторным нагревом пробы при больших длительностях выдержки и сохранением фазового состава образца. Потом пробу подвергают резкой закалке, сбрасывая ее в холодную инертную жидкость. При таком охлаждении жидкая фаза, содержащаяся в образце при исследуемой температуре, застывает в виде стекла, а кристаллические фазы фиксируются в том же состоянии, в каком они были во время выдержки. Исследуя закаленную пробу с помощью поляризационного микроскопа и рентгенофазового анализа, определяют количество и природу фаз, сосуществовавших при температуре опыта.

Последовательно повышая или понижая температуру, при которой образец выдерживается в печи, можно достаточно точно установить момент исчезновения жидкой фазы или температуру

Оглавление

Предисловие.....	3
Раздел I. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ СИЛИКАТОВ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ	5
Глава 1. УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ	5
1.1. Основные понятия и определения.....	5
1.2. Правило фаз Гиббса.....	9
1.3. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона	10
1.4. Общие понятия о диаграммах состояния	11
1.5. Методы построения диаграмм состояния	13
Глава 2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	17
2.1. Основные типы диаграмм состояния однокомпонентных систем	17
2.2. Диаграмма состояния системы SiO ₂	20
2.3. Свойства и структура основных модификаций кремнезема ..	25
2.4. Формы кремнезема, метастабильные при обычных давлении и температуре	32
2.5. Аморфный кремнезем	36
2.6. Система Al ₂ O ₃	38
2.7. Система ZrO ₂	42
Глава 3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	43
3.1. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем	43
3.2. Система Li ₂ O–SiO ₂	65
3.3. Система Na ₂ O–SiO ₂	67
3.4. Система K ₂ O–SiO ₂	71
3.5. Система MgO–SiO ₂	73

3.6. Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2$	76
3.7. Системы $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{SiO}_2$	81
3.8. Закономерности изменения ликвидуса и ликвации в двухкомпонентных системах с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов	84
3.9. Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	86
3.10. Система $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	91
3.11. Система $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$	92
3.12. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	94
3.13. Система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$	97
3.14. Система $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	98
Глава 4. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	99
4.1. Пространственная и проекционная диаграммы состояния трехкомпонентной системы	100
4.2. Понятие о путях кристаллизации расплавов	104
4.3. Применение правила рычага в трехкомпонентной системе	106
4.4. Основные типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем	108
4.5. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	128
4.6. Система $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	133
4.7. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	139
4.8. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	143
4.9. Система $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	146
4.10. Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	150
4.11. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	156
4.12. Система $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	162
Глава 5. ЧЕТЫРЕХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	164
5.1. Диаграмма состояния четырехкомпонентной системы	164
5.2. Система $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	168
5.3. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	172
5.4. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	175
Глава 6. ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СОСТАВОВ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	176
6.1. Синтез стекол	176
6.2. Ситаллы	178
6.3. Керамика	180
6.4. Вяжущие материалы	181

Глава 7. МЕХАНИЗМ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ В СМЕСЯХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ	182
7.1. Твердофазовые реакции и их классификация	182
7.2. Диффузия в твердых телах.....	183
7.3. Методы исследования механизма твердофазовых реакций ..	184
7.4. Механизм химического взаимодействия.....	185
7.5. Последовательность химических превращений	187

Раздел II. СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	192
---	-----

Глава 1. НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ	192
---	-----

1.1. Стехиометрия (общая формула) и валентность элементов. Координационные числа.....	192
1.2. Размеры атомов и ионов. Правила соотношения радиусов...	193
1.3. Эффективный заряд ядра и атомные радиусы	200

Глава 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	203
---	-----

2.1. Классификация дефектов	203
2.2. Точечные дефекты	205
2.3. Дислокации и пути повышения прочности твердых тел	215

Глава 3. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ	218
--	-----

3.1. Общие сведения о структуре силикатов и химических связях Si—O и Si—O—Si.....	218
3.2. Структурная классификация кристаллических силикатов ..	223
3.3. Особенности строения силикатов с крупными катионами ..	230
3.4. Структура простых и сложных оксидов металлов.....	231
3.5. Структура боридов, карбидов, силицидов, нитридов.....	235

Глава 4. СТРОЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИЛИКАТОВ	238
--	-----

4.1. Особенности жидкого состояния	238
4.2. Строение силикатных расплавов	239

Глава 5. СТРОЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ	242
--	-----

5.1. Особенности стеклообразного состояния.....	242
5.2. Факторы, влияющие на стеклообразование.....	244
5.3. Кинетика стеклования	249

5.4. Строение стекол.....	251
5.5. Микронеоднородности в стеклах	257
Глава 6. СИЛИКАТЫ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ	258
6.1. Характеристика и методы получения коллоидных систем.....	258
6.2. Естественные и искусственные коллоиды в силикатных системах.....	259
6.3. Коллоидно-химические явления в системе глина – вода	261
6.4. Коллоидно-химические явления при твердении вяжущих ...	262
6.5. Коллоидно-химические процессы в светочувствительных и фотохромных стеклах	263
Глава 7. СТРОЕНИЕ МНОГОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	264
7.1. Стеклокристаллические материалы – ситаллы или стеклокерамика	264
7.2. Композиционные материалы на основе силикатных систем и тугоплавких неорганических соединений	267
Раздел III. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ	270
Глава 1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	270
1.1. Общие сведения.....	270
1.2. Получение кривых дифференциального термического анализа.....	271
1.3. Определение энергии активации фазового превращения по кривым ДТА	274
Глава 2. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	276
2.1. Общие сведения.....	276
2.2. Подготовка объектов для просвечивающей микроскопии	277
2.3. Сканирующая электронная микроскопия	279
Глава 3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	279
3.1. Общие сведения.....	279
3.2. ИК-спектры силикатов и силикатных стекол.....	281
3.3. Подготовка образцов для получения ИК-спектров.....	285
3.4. Интерпретация ИК-спектров	286

Глава 4. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	288
4.1. Общие сведения	288
4.2. Получение рентгенограмм	290
4.3. Расшифровка рентгенограмм	292
Литература	294

Учебное издание

Бобкова Нинель Мироновна

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебник

Редактор *А.В. Новикова*

Художественный редактор *В.А. Ярошевич*

Технический редактор *Л.И. Счисленок*

Корректор *Е.З. Липень*

Компьютерная верстка *Н.В. Шабуни*

Подписано в печать 08.02.2007. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Ньютон».
Офсетная печать. Усл. печ. л. 17,67. Уч.-изд. л. 17,49. Тираж 1600 экз. Заказ 440.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”».
ЛИ № 02330/0131768 от 06.03.2006. 220048, Минск, проспект Победителей, 11.

www.vshph.com

Республиканское унитарное предприятие «Типография “Победа”». 222310, Молодечно,
ул. Тавлая, 11.

ISBN-978-985-06-1389-9

