

Согласно исследованиям Стубичана и Роя [9], предельная растворимость Al_2O_3 в MgO при $1880 \pm 15^\circ$, как это видно из рис. 211, где представлен параметр кристаллической решетки твердых растворов, составляет 4.3 мол.% Al_2O_3 (10.2 вес.%). Эта же величина подтверждена измерениями плотности (рис. 212).

Литература

1. Белянкин Д. С., Н. Л. Дилакторский, Избр. труды акад. Д. С. Белянкина, 1, Изд. АН СССР, М., 198, 1956.
2. Alper A. M., R. N. McNally, P. H. Ribbe, R. C. Doman, Journ. Amer. Ceram. Soc., 45, № 6, 263, 1962.
3. Jagodzinski H., Zs. Kristallogr., 109, № 4—6, 388, 1957.
4. Lejus A. M., R. Collongues, Bull. Soc. chim. France, № 1, 65, 1961.
5. Osborn E. F., Journ. Amer. Ceram. Soc., 36, № 5, 147, 1953.
6. Rankin G. A., H. E. Merwin, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, № 3, 571, 1916.
7. Rinne F., Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paleont., 13B, Abt. A, 58, 43, 1928.
8. Saalfeld H., H. Jagodzinski, Zs. Kristallogr., 109, № 2, 87, 1957.
9. Stubican V. S., R. Roy, Phys. Chem. Solid, 26, № 8, 1293, 1965.

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Преимущественное значение имеет для глиноземистых цементов, а также для технологии абразивов. Некоторые алюминаты кальция входят в состав портланд-цементного клинкера. Известно применение стекол, богатых алюминатом кальция, прозрачных для инфракрасного излучения — так называемых стекол кобал [20].

Систему изучали Ранкин и Райт [28] (рис. 213). В последующем был уточнен состав некоторых соединений и открыто новое соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таваши [34] установил, что описанному Ранкином с сотрудниками алюминату $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ в действительности соответствует формула $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, и эта формула теперь является общепринятой. В литературе до сих пор идет дискуссия об истинном составе соединения, которому Ранкин с сотрудниками приписали формулу $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате рентгенографических исследований Бюссем и Эйтель [12] предложили формулу $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Эту формулу считают правильной Джеваратнам, Дент-Глассер и Глассер [16]. Лагерквист, Валлмарк и Вестгрэн [19] дают формулу $9\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Процентное содержание окислов в этих трех формулах мало отличается одно от другого, и обычно пользуются формулой $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 214 приведена заимствованная из книги Ли [3] диаграмма, в которой учтены новейшие исследования. Соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ впервые получено Вестгреном с сотрудниками. Это соединение является одной из разновидностей так называемого β -глинозема. Филоненко [8] экспериментально исследовала богатый глиноземом участок системы и нанесла соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ на диаграмму состояния, внося в последнюю связанные с этим исправления (рис. 215). По Филоненко, это соединение плавится при 1850° с разложением на корунд и жидкость. Некоторые исследователи (Шерер [30], Лангенберг и Чипмэн [18]) считали, что соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ является метастабильным, и на тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не отводили ему соответствующего поля. Однако Джентайль и Фостер [15] экспериментально доказали, что соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ должно рассматриваться как стабильное, а не метастабильное, подтвердив этим правильность работ Филоненко.

Для оптических свойств $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ приводятся различные данные. Торопов и Стукалова [6], изучавшие оптические свойства, плотность и способность $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ к катионному замещению, дают $N_o = 1.702$, $N_e = 1.667$. По Филоненко [7] и Белян-

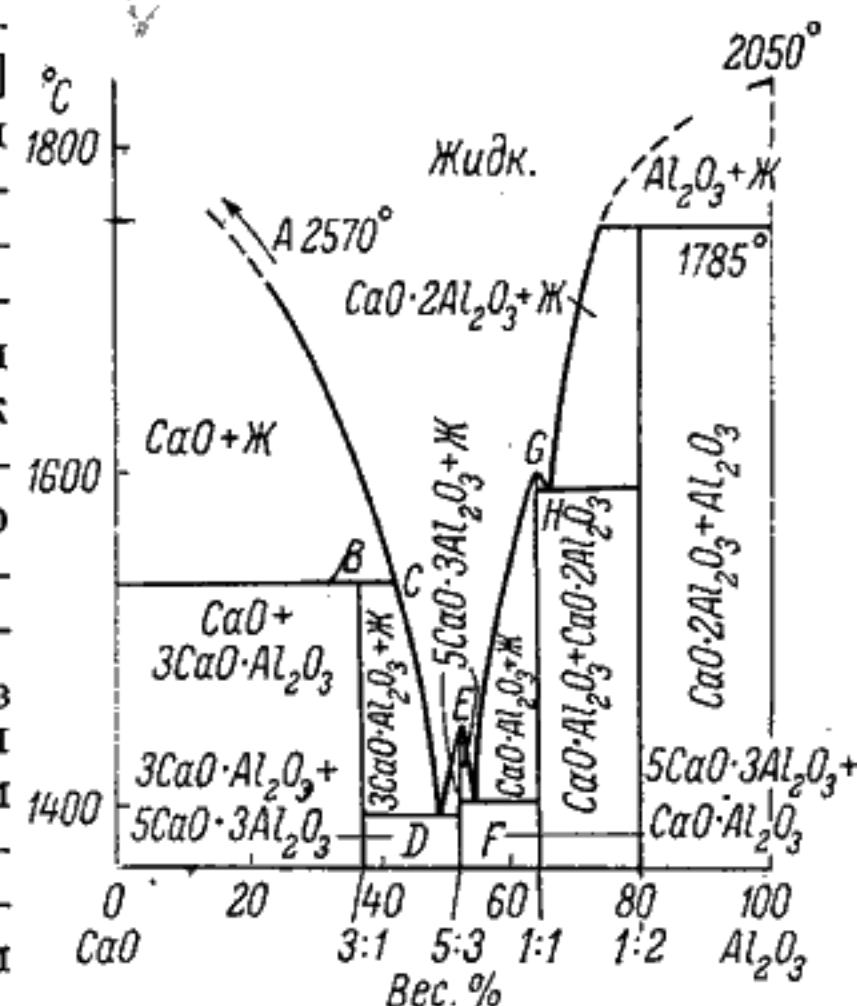


Рис. 213. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Ранкину и Райту).

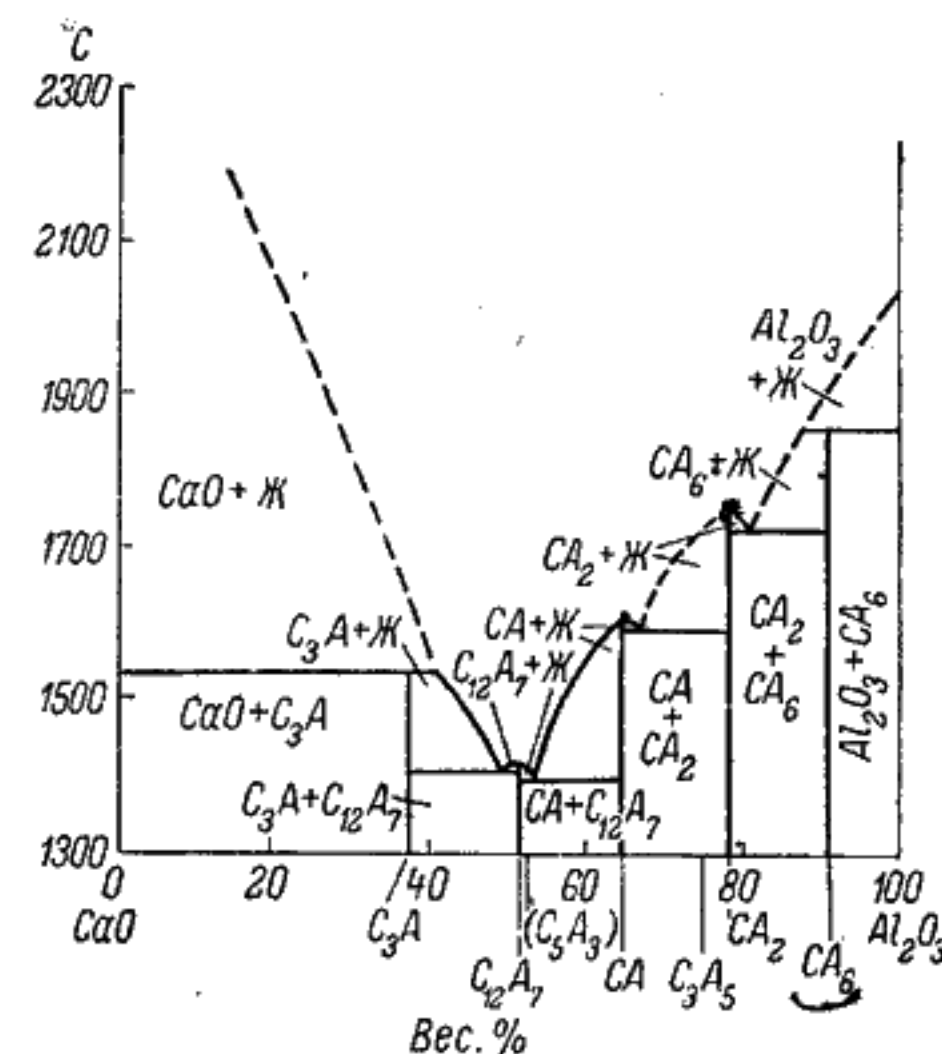


Рис. 214. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, построенная с учетом последних данных.

Таблица 1
Инвариантные точки системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Точка	Фазы	Процесс	Состав, вес. %		Температура, °C
			CaO	Al_2O_3	
1	$\text{CaO} + \text{жидкость}$	Плавление	100	0	2570
2	$\text{CaO} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	57	43	1535
3	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	50	50	1395
4	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Плавление	47.8	52.2	1455
5	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	47.0	53.0	1400
6	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Плавление	35.4	64.5	1600
7	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	33.5	66.5	1590
8	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Плавление	27.0	73.0	1765
9	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	19.5	80.5	1730
10	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектика(?)	8.0	92.0	1850
11	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0	100	2050

кину, Ланину и Симанову [1, 2], светопреломление $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ значительно выше: N_D от 1.743 до 1.760.

Пятикальцевый трехалюминат, кроме устойчивой кубической формы $\alpha\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, существует также в виде неустойчивой ромбической модификации $\alpha'\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Торопов [4] указывает, что кристаллизация метастабильной модификации $\alpha'\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается в портланд-цементных клинкерах, получаемых обжигом на спекательных колосниковых решетках. Эта модификация присутствует в клинкере глиноземистого цемента. В последнем случае кристаллы этого соединения обычно образуют игольчатые или таблитчатые индивиды, нередко собранные в сферолитовые стяжения. В последнее время предприняты попытки синтезировать неустойчивую форму $\alpha'\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ путем реакции между окислами в твердом состоянии.

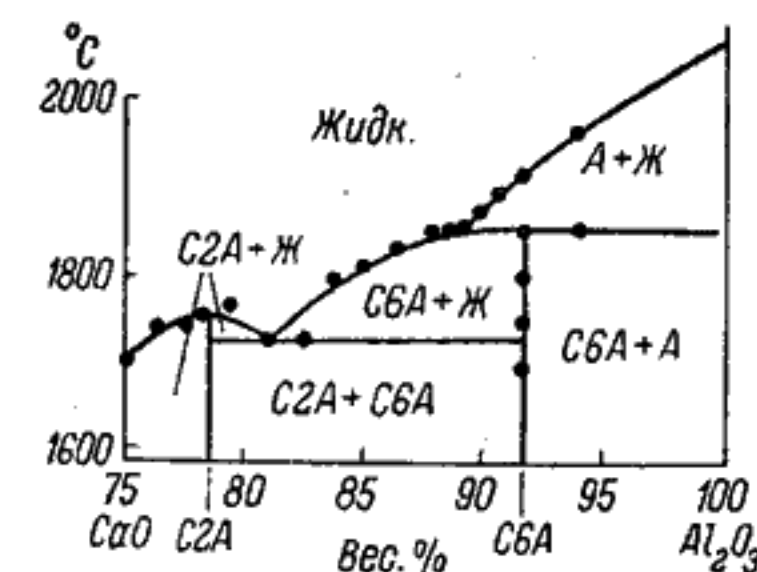


Рис. 215. Богатый глиноземом участок системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Филоненко).

Одуз [9] проводил синтез алюминатов в температурной области 900—1600°. Он указывает на образование кубической

Таблица 2

Кристаллические фазы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Соединение	Система кристаллов	Габитус	Спайность	Плотность, г/см ³	N_g	N_p	$2V^\circ$	Опти- ческий знак	Оптическая ориентировка
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая.	Зерна.	(111) и (110)	3.00	1.710	—	—	—	—
$\alpha\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (9:5) или (12:7).	»	»	Нет.	2.69	1.608	—	—	—	—
$\alpha'\text{-}5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Ромбическая.	Пластины, призм.	—	—	1.692	1.687	—	—	—
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	»	Пластины, тройники.	(110)	—	1.663	1.643	56	(—)	—
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	Моноклинная.	Призмы и волокна.	—	2.90	1.652	1.617	0—5	(+)	$Z: c=39^\circ$
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная.	Пластины.	(0001)	3.38	1.702	1.667	0	(—)	—

и ромбической форм $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и высказывает предположение, что ромбическая (неустойчивая) форма имеет состав $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, а кубическая форма — состав $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, по Одузу, рассматриваемые формы являются не полиморфными

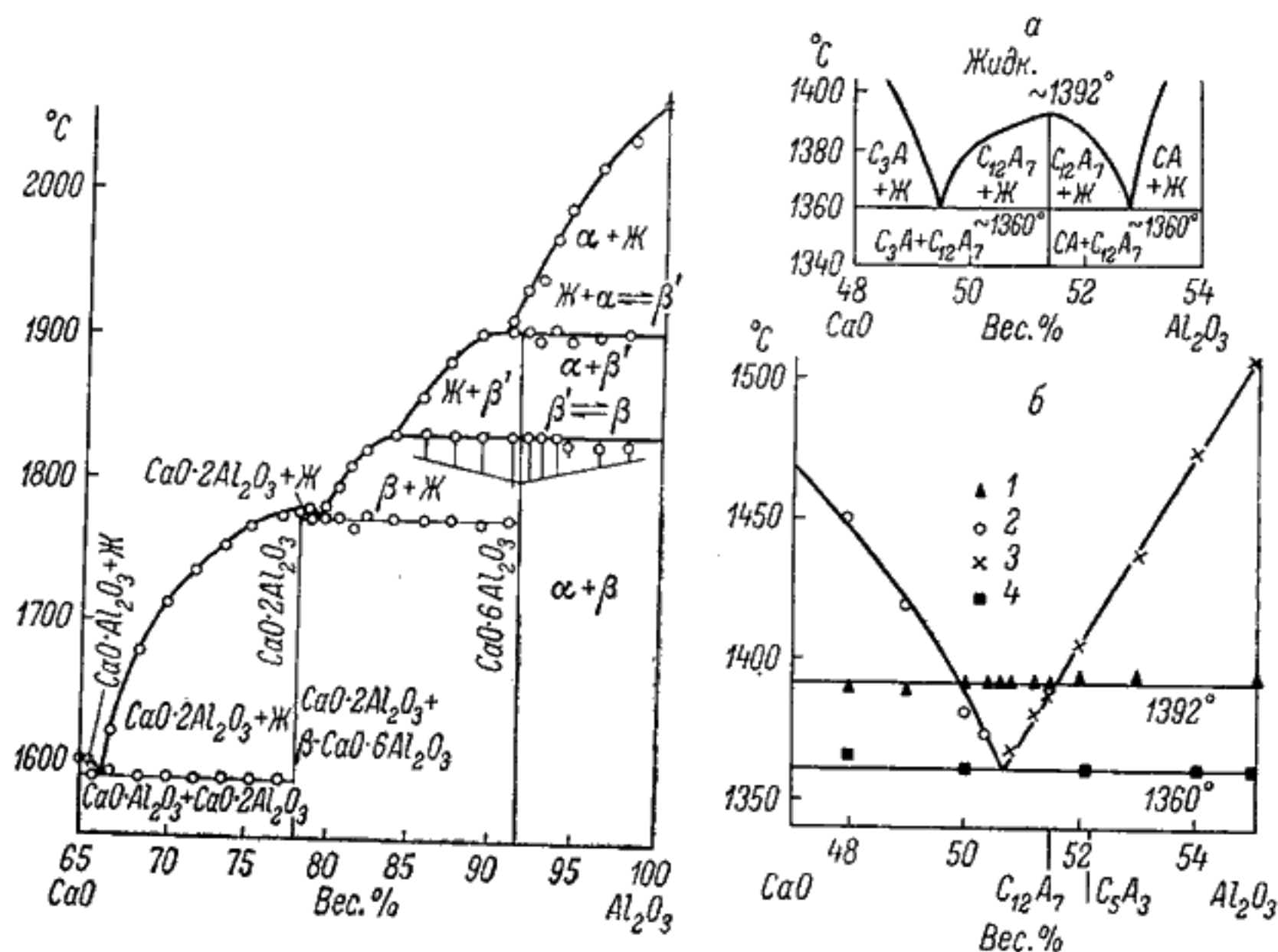


Рис. 216. Высокоглиноземная часть диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Ролану и Фам Ху Тану).

модификациями одного и того же соединения, а различными соединениями.

Вильямсон и Глассер [35], производившие обжиг смесей CaO и Al_2O_3 в температурном интервале $1045-1405^\circ$, утверждают, что ими не была получена неустойчивая форма $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Состав и структура алюминатов кальция рассматриваются в докладе Ордвея [27] на IV Международном симпозиуме по химии цемента.

Стабильность фазы $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ была подтверждена работами Висни [36] и Ролена и Фам Ху Тана [29]. Последние авторы, пользуясь методом термического анализа, определили фазовые

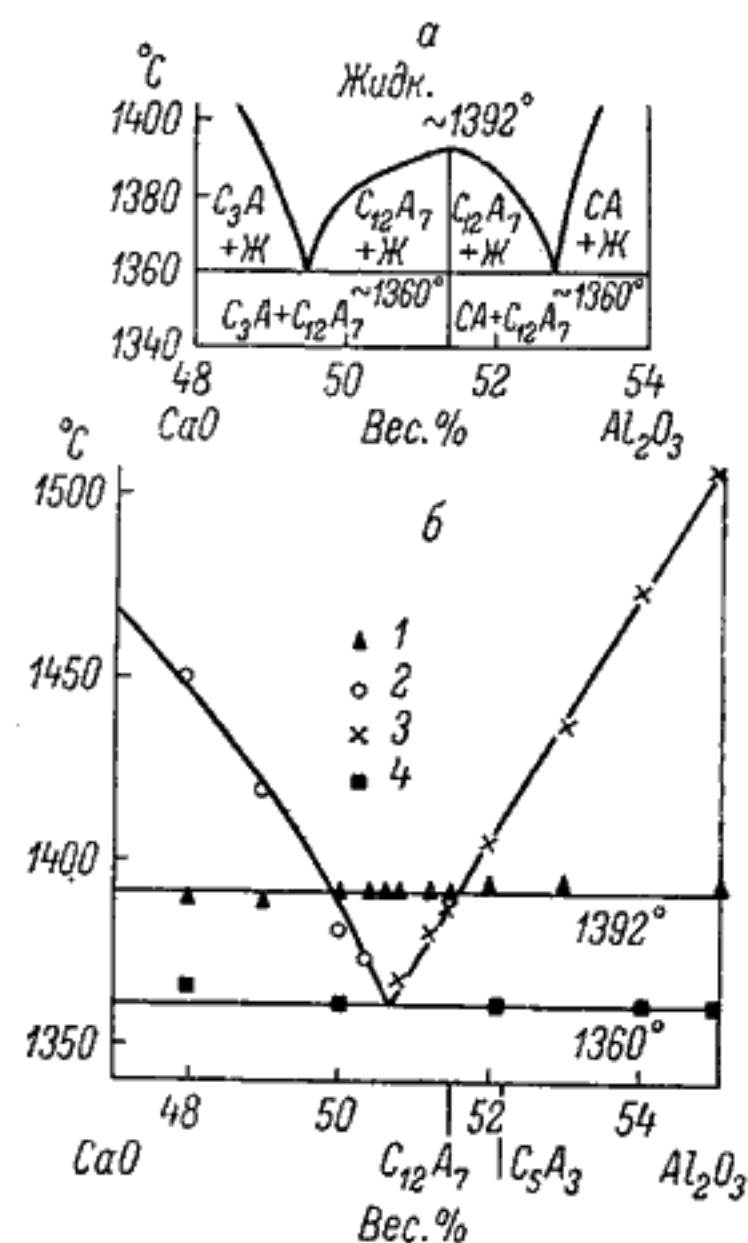


Рис. 217. Часть диаграммы плавления системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в районе соединения $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

а — общепринятое представление; б — полученное на основе высокотемпературной микроскопии. 1 — окончательное исчезновение C_{12}A_7 ; 2 — линия ликвидуса соединения C_3A ; 3 — линия ликвидуса соединения CA ; 4 — эвтектическое плавление.

отношения в высокоглиноземистой части диаграммы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 216). Было обнаружено, что $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ существует в двух полиморфных формах с температурой перехода 1833° . Перитектическая точка, характеризующая инконгруэнтное плавление $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, имеет координаты $\text{CaO} - 9$ вес.%, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 91$ вес.% и температуру 1903° , т. е. несколько выше, чем у Филоненко.

Существенные изменения в диаграмму состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ предлагают внести Нёрс, Уэлч и Маджумдар [24, 25]. Эти авторы считают, что фаза $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ стабильна в условиях повышенных температур ($950-1350^\circ$) только в присутствии паров воды, которая входит в решетку, образуя гидратное соединение формулы $\text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$. Содержание воды достигает максимума при 950° , составляя 1.3%. По-видимому, вплоть до плавления можно констатировать присутствие воды.

Наличие гидроксильных групп было доказано методом инфракрасной спектроскопии. Сопоставление свойств содержащего гидроксил соединения и практически безводного приведено в табл. 3.

Бонниксон [10] наблюдал на кривой зависимости теплоемкости от температуры для $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ пик при 1037° , что он

Таблица 3

Физические свойства $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

	Образец А	Образец В
Метод приготовления образцов	Плавление при 1500° , отжиг при 1000° и охлаждение до комнатной температуры; все производится в свободной от влаги атмосфере азота.	Плавление и отжиг в воздухе. Подвергается действию перегретого пара при 1000° и последующему охлаждению до комнатной температуры.
Плотность, г/см ³	2.68	2.73
Показатель преломления	1.609 ± 0.001	1.619 ± 0.001
Параметр элементарной ячейки, Å	11.9880 ± 0.0002	11.9747 ± 0.0002
Увеличение веса образца после выдержки на воздухе при 950°	1.3%	Нет увеличения веса.
Потеря веса на воздухе между 950 и 1350°	0.8%	0.8%
Гидроксил	Плохо различим.	Определенно присутствует.
Химическая формула	Очень близка к $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$.

объяснял полиморфным превращением. Нёрс с сотрудниками полагают, что этот пик представляет момент насыщения в прогрессивной гидратации $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях нагревания на воздухе нормальной влажности.

На рис. 217 приведены результаты исследования плавкости в области соединения $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

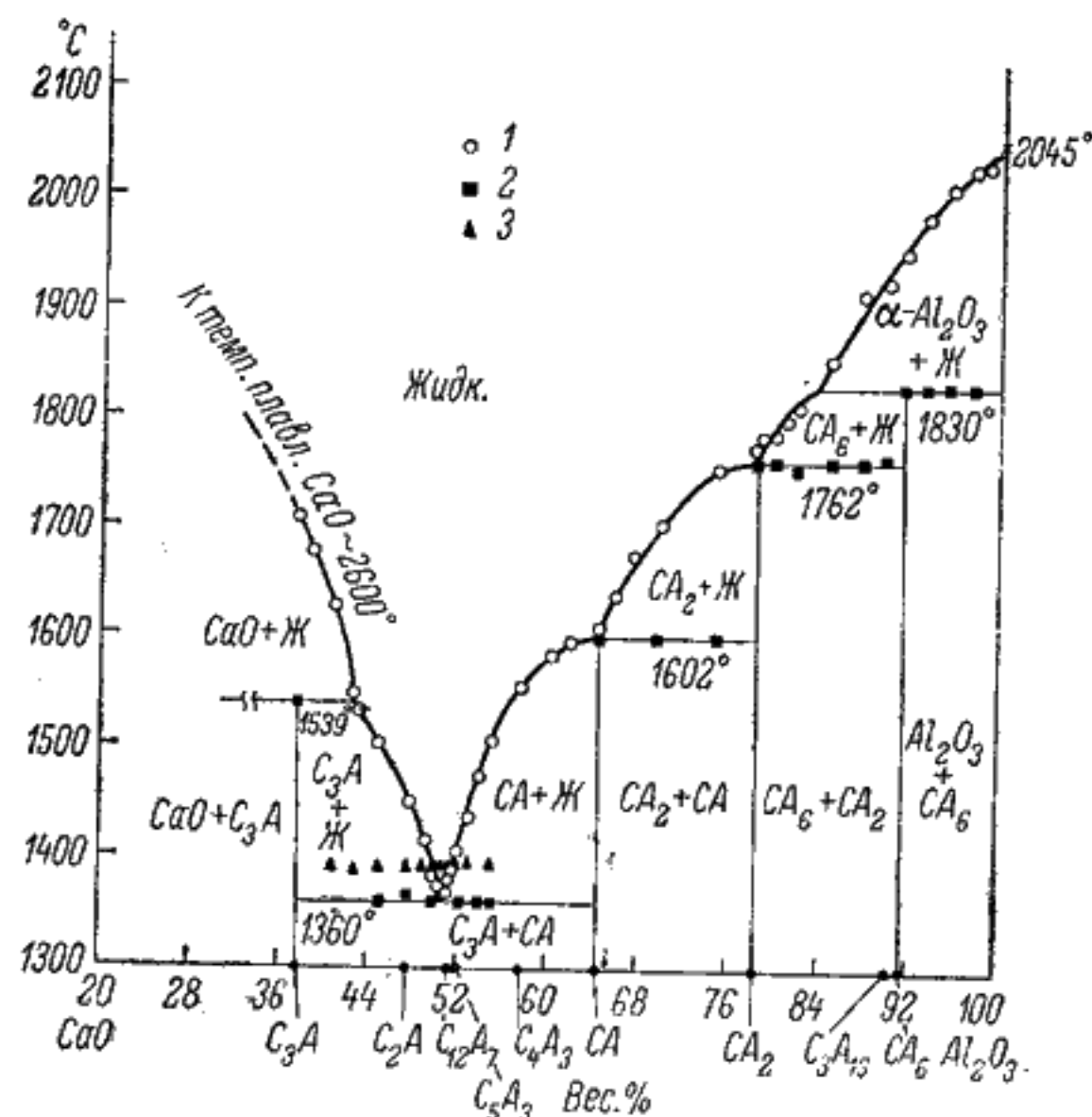


Рис. 218. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере, не содержащей влаги (по Нёрсу, Уэлчу и Маджумдару).

1 — температура ликвидуса; 2 — температура солидуса; 3 — температура плавления C_{12}A_7 (метастабильное?) на воздухе.

Нёрс, Уэлч и Маджумдар [25] по сути дела полагают, что для системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ должно быть две диаграммы состояния. Одна характеризует поведение фаз в условиях влажного воздуха и отличается наличием стабильной фазы $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На другой диаграмме (рис. 218) для случая атмосферы, не содержащей влаги, фаза $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ отсутствует.

Нёрс с сотрудниками приводят несколько иные, чем обычно, свойства алюминатов кальция, полагая, что $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ плавятся инконгруэнтно. Соединение $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при $1535 \pm 5^\circ$ с разложением на CaO и жидкость состава (вес.%): $\text{CaO} - 57.2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 42.8$.

С окисью кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ образует эвтектику состава $\text{CaO} - 49.35$ вес.%, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50.65$ вес.% и плавящуюся при $1360 \pm 5^\circ$. Соединение $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при $1602 \pm 5^\circ$ с образованием $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и жидкости примерного состава $\text{CaO} - 36$ вес.%, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 64$ вес.%. Соединение $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при $1762 \pm 5^\circ$, образуя $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и жидкость состава $\text{CaO} - 22$ вес.% и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 78$ вес.%. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при $1830 \pm 15^\circ$ с образованием корунда и жидкости приблизительного состава $\text{CaO} - 16$ вес.% и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 84$ вес.%. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ на воздухе с нормальной влажностью плавится при 1392° , в сухом воздухе плавится инконгруэнтно при 1374° с образованием $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и жидкости.

Джеваратнам, Глассер и Дент-Глассер [17], показали, что соединение $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ может существовать в чистом состоянии. Возможность образования $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объясняется строением рассматриваемого алюмината кальция. Безводный $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ содержит в элементарной ячейке два реакционноспособных иона O^{2-} , которые могут полностью или частично замещаться одновалентными ионами (например, OH^- , Cl^-). При этом происходит лишь незначительное изменение плотности и размеров элементарной ячейки.

Мур [22] для уточнения структуры $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ получал ряд твердых растворов на основе этого соединения: алюминий замещался железом и кремнием, кальций — магнием и натрием. Этот прием является одним из частных случаев применения предложенного Тороповым [5] так называемого метода «кристаллохимических индикаторов». Чистый $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет кубическую ячейку с параметром $a = 15.263 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Замещение Al^{3+} на Fe^{3+} приводит к уменьшению параметра решетки; в результате замещения CaO на Na_2O параметр решетки уменьшается и решетка из кубической переходит в ромбическую. Вхождение в решетку $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ кремния приводит также к уменьшению параметра решетки. Вопросы изоморфных замещений трехкальцевого алюмината рассматривались также в работах Маджумдара [21], Тарта [33], Шлодта и Рой [31], Конвика и Дей [13], Флетчера с сотрудниками [14], Сузукава [32], Мюлер-Гессе и Швите [23].

Предложенная Муром структура $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ существенно отличается от общепринятой [26], разработанной Бюссеном и Эйтелем [12].

Бризи и Роландо [11] показали, что разложение трехкальцевого алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ускоряется в присутствии CaF_2 (или CaCl_2) и возникающий при этом $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ образует твердый раствор с CaF_2 (или CaCl_2) путем замещения атома кислорода двумя атомами галоида. Предельный твердый раствор имеет состав $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$. Реакция разложения трехкаль-

циевого силиката может быть представлена уравнением $7(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaX}_2 \rightarrow 11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 + 10\text{CaO}$.

Выше 1000° на воздухе нормальной влажности галогенный твердый раствор неустойчив и переходит (в присутствии CaO) в трехкальцевый алюминат. Бризи и Роландо считают, что утверждение Уэлча, Нёрса и Маджумдара о неустойчивости $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ в безводной атмосфере недостаточно доказано экспериментально и требует дальнейшей проверки.

Литература

1. Белянкин Д. С., В. В. Лапин, Ю. П. Симанов, ДАН СССР, 53, № 6, 533, 1946.
2. Белянкин Д. С., В. В. Лапин, Ю. П. Симанов, ДАН СССР, 55, № 6, 529, 1947.
3. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. Перев. с англ. Под ред. С. М. Рояка. Стройиздат, М., 1961.
4. Торопов Н. А. Химия цементов. Промстройиздат, М., 1956.
5. Торопов Н. А., А. И. Бойкова, ДАН СССР, 151, № 5, 1114, 1963.
6. Торопов Н. А., М. М. Стукалова, ДАН СССР, 27, № 9, 974, 1940.
7. Филоненко Н. Е., ДАН СССР, 43, № 6, 456, 1945.
8. Филоненко Н. Е., ДАН СССР, 64, № 4, 529, 1949.
9. Audouze B., Silicate Industry, 26, № 4, 179, 1961.
10. Bonnickson K. R., Journ. Phys. Chem., 59, № 3, 220, 1955.
11. Brisi C., P. Rolando, Ann. chim., 56, № 3, 224, 1966.
12. Büssem W., A. Eitel, Zs. Kristallogr., 95, № 3/4, 175, 1936.
13. Conwicke J. A., D. E. Day, Journ. Amer. Ceram. Soc., 47, № 12, 654, 1963.
14. Fletcher K. E., H. G. Midgley, A. E. Moore, Magaz. Concrete Research, 17, № 53, 171, 1965.
15. Gentile A. L., W. R. Foster, Journ. Amer. Ceram. Soc., 46, № 2, 74, 1963.
16. Jeevaratnam J., L. S. Dent-Glasser, F. P. Glasser, Nature, 194, № 4830, 764, 1962.
17. Jeevaratnam J., F. P. Glasser, L. S. Dent-Glasser, Journ. Amer. Ceram. Soc., 47, № 2, 105, 1964.
18. Langenberg F. C., J. Chipman, Journ. Amer. Ceram. Soc., 39, № 12, 432, 1956.
19. Lagerqvist K., S. Wallmark, A. Westgren, Zs. anorgan. allgem. Chem., 234, № 1, 1, 1937.
20. Lindroth A., Glasstechn. Ber., 23, № 9, 241, 1950.
21. Majumdar A. J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, № 2, 105, 1965.
22. Moore A. E., Magaz. Concrete Res., 18, № 55, 59, 1966.
23. Muller-Hesse H., H. E. Schwiete, Zement, Kalk, Gips, 9, № 9, 386, 1956.
24. Nurse R. W., J. H. Welch, A. J. Majumdar, Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, № 6, 323, 1965.
25. Nurse R. W., J. H. Welch, A. J. Majumdar, Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, № 9, 409, 1965.
26. Ordway F. Proc. of the third Intern. Symposium on the Chemistry of Cement, London, 91, 1954.
27. Ordway F., Proceeding of the Fourth International Symposium, Wa-

shington, October 1960, Nat. Bur. Stand. (U. S.), Monograph., № 43, 1, 39, 1962.

28. Rankin G. A., F. E. Wright, Amer. Journ. Sci., IV, 39, № 229, 1—75, 1915 (Г. Ранкин, Ф. Райт. Тройная система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Перев. с англ. Н. А. Торопова. Л., 1935).
29. Rolin M., Pham Huu Thanh, Rev. Haut. Tempér. et Réfract., 2, № 2, 175, 1965.
30. Schairer J. F., Journ. Amer. Ceram. Soc., 40, № 7, 215, 1957.
31. Schlaudt C. M., D. M. Roy, Nature, 206, № 4986, 819, 1965.
32. Suzuki Y., Zement, Kalk, Gips, 9, № 8, 345, 390; № 9, 433, 1956.
33. Tarte P., Nature, 207, № 5000, 973, 1965.
34. Tavasci B., Chim. e Ind., 17, 461, 1935.
35. Williamson J., F. P. Glasser, Journ. Appl. Chem., 12, № 12, 535, 1961.
36. Wisnyi L. G. Doctors thesis Rutgers university. New Jersey, 1955 (Dissert. Abstr., 15, № 11, 2498, 1955).

$\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Алюминаты стронция подобно алюминатам кальция обладают гидравлическими вяжущими свойствами, в то время как бариевые

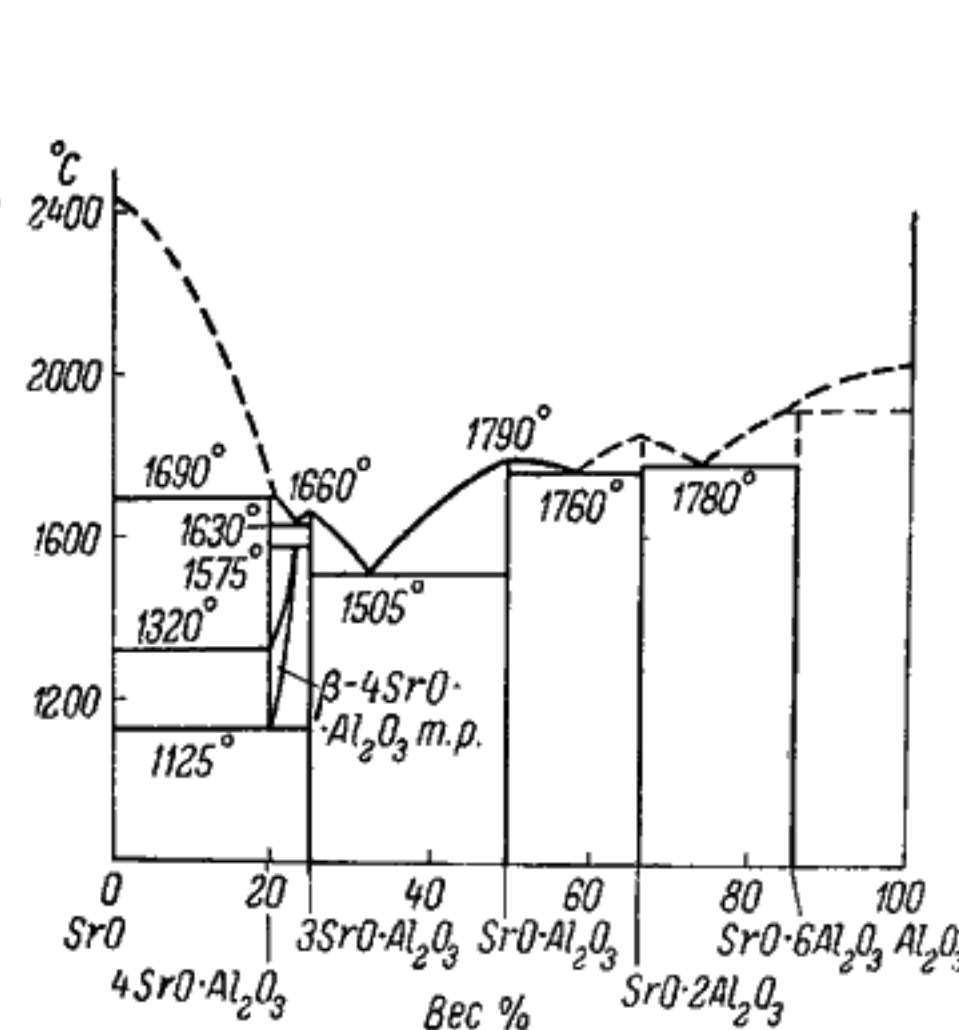


Рис. 219. Диаграмма состояния системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

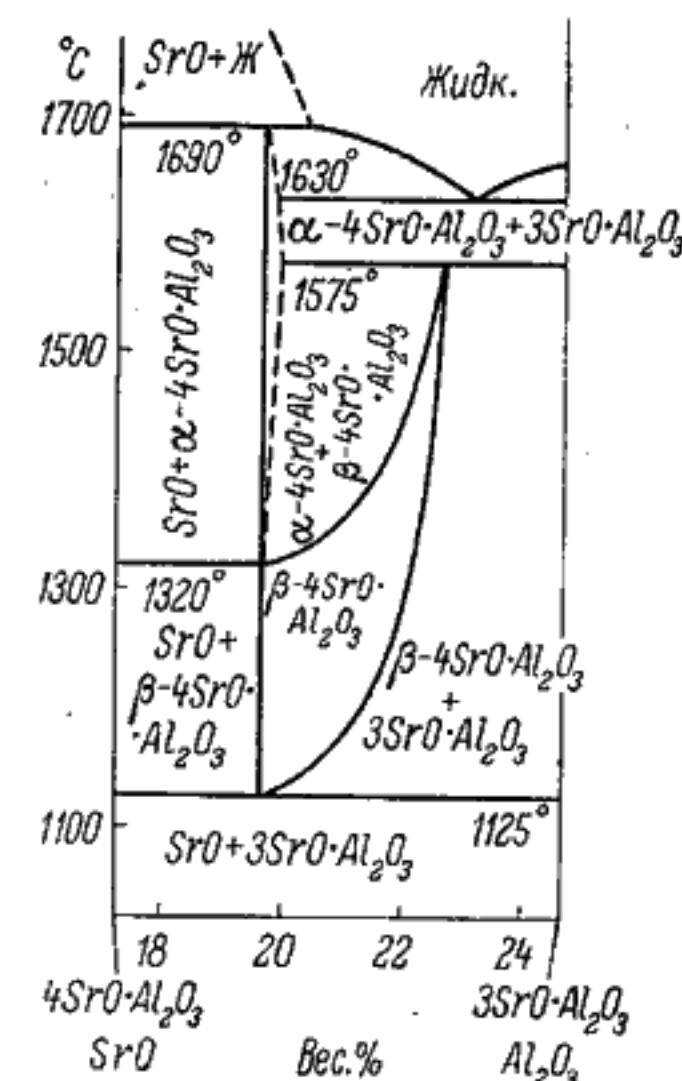


Рис. 220. Часть диаграммы состояния системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в укрупненном масштабе.

алюминаты являются воздушными вяжущими цементами. Система изучена Массача [4]. Кристаллооптические исследования

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$

Имеет значение в технологии производства различных высокоглиноземистых материалов и металлического алюминия.

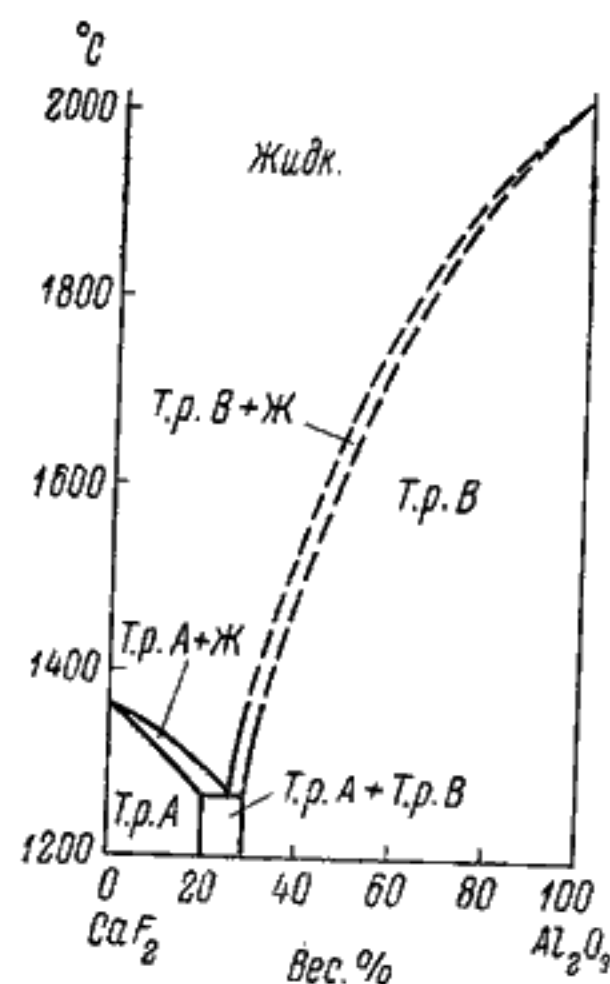


Рис. 696. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$.

А — твердый раствор Al_2O_3 в CaF_2 ;
В — твердый раствор CaF_2 в Al_2O_3 .

Изучена Паскалем [1]. Обнаружено образование твердых растворов на основе CaF_2 и Al_2O_3 . Твердые растворы на основе Al_2O_3 охватывают очень широкую концентрационную область (рис. 696).

Литература

1. Paskal P., Zs. Elektrochem., 19, 610, 1913.

 $\text{SiO}_2\text{—CaF}_2$

Изучена Хиллертом [1]. Охлажденные после термической выдержки образцы исследовались рентгенографически и под микроскопом. Система относится к простым эвтектическим (рис. 697). Эвтектика, плавящаяся при 1240° , содержит 47 вес. % SiO_2 . Наблюдается значительная область несмешивающихся жидкостей: в концентрационной области между 57 вес. % CaF_2 и 77 вес. % CaF_2 и в пределах температур между 1420 и 1290° .

В метастабильной области ниже 1230 и 1210° образуются соединения соответственно $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ и $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ вместе со стеклооб-

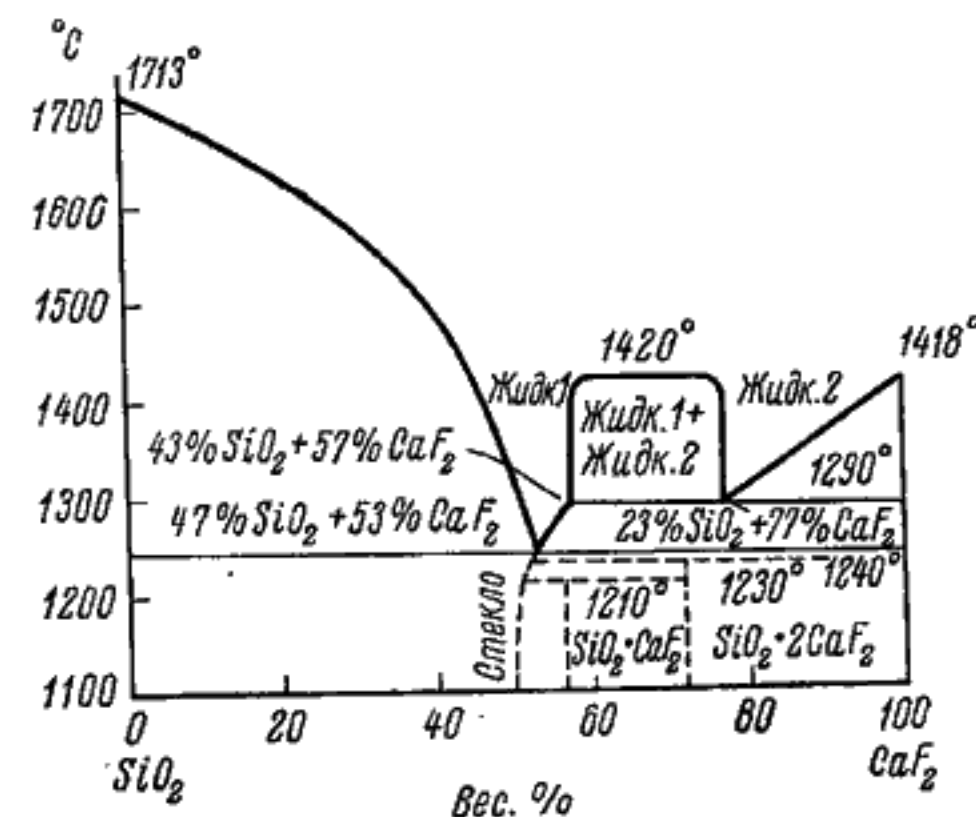


Рис. 697. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{—CaF}_2$.

разной фазой, состав которой лежит соответственно между 50 вес. % SiO_2 + 50 вес. % CaF_2 и 47 вес. % SiO_2 + 53 вес. % CaF_2 .

Литература

1. Hillert L., Acta chem. Scand., 18, № 10, 2411, 1964.

 $\text{TiO}_2\text{—CaF}_2$

Изучена Хиллертом [1] методом закалки. Соединений в системе не обнаружено. Характерна большая область расслаивания расплава выше 1365° , распространяющаяся от состава 55 вес. % TiO_2 + 45 вес. % CaF_2 до состава 6 вес. % TiO_2 + 94 вес. % CaF_2 (рис. 698). Эвтектика при 1360° имеет состав 57 вес. % TiO_2 + 43 вес. % CaF_2 .

СИСТЕМЫ ОКИСЛОВ С ФТОРИДАМИ И ДРУГИМИ БИНАРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

MgO—MgF₂

Систему изучили Берак и Томчак [1]. Из рис. 688 видно, что система относится к простым эвтектическим. Эвтектика содержит

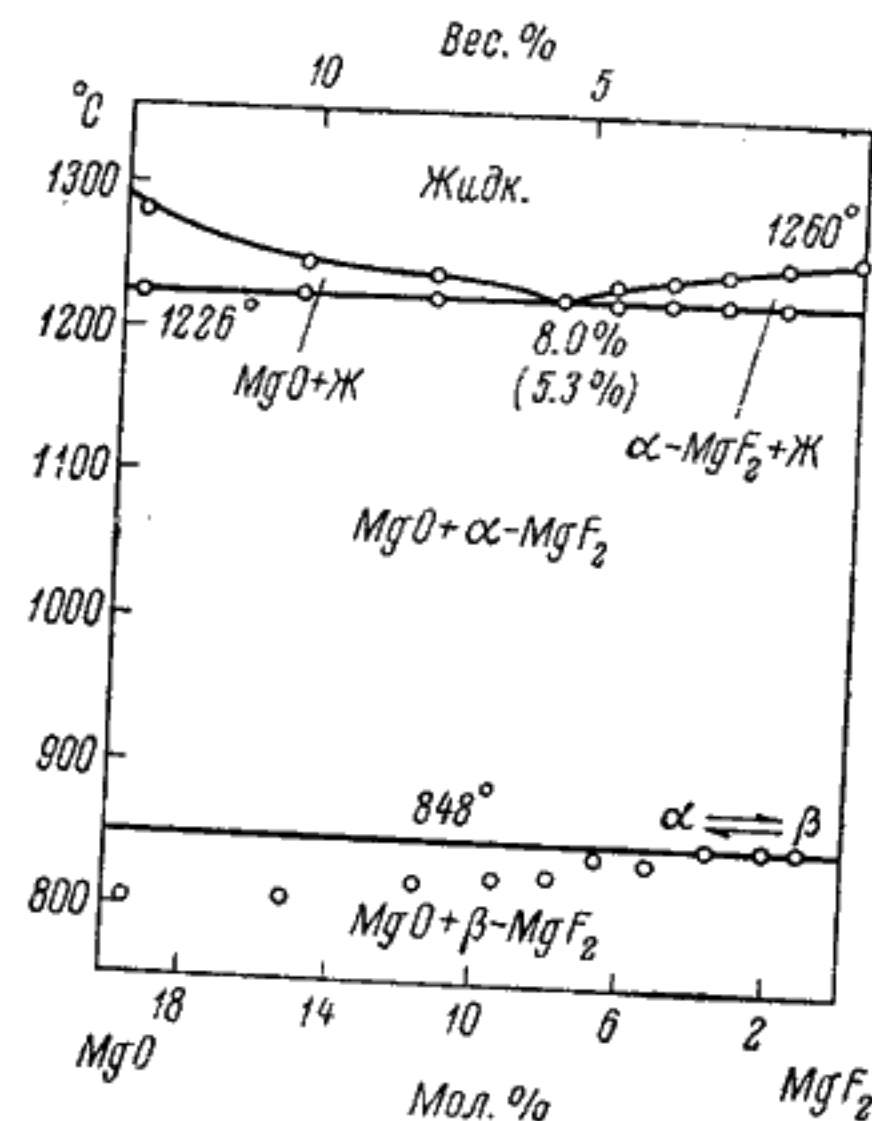


Рис. 688. Фазовая диаграмма системы MgO—MgF₂ (по Бераку и Томчаку).

8 мол. % (5.3 вес. %) MgF₂ и плавится при 1226°. MgF₂ при 848° испытывает полиморфное превращение.

Литература

1. Берак J., I. Томчак, Roczn. Chem., 39, № 4, 519, 1965.

MgO—CaF₂

Имеет значение для технологии получения огнеупорных материалов. Изучалась Бережным [1] и Будниковым и Тресвятским [2].

Диаграмма плавкости, построенная методом деформации конусов, по данным Будникова и Тресвятского приведена на рис. 689, а линии ликвидуса и солидуса на рис. 690.

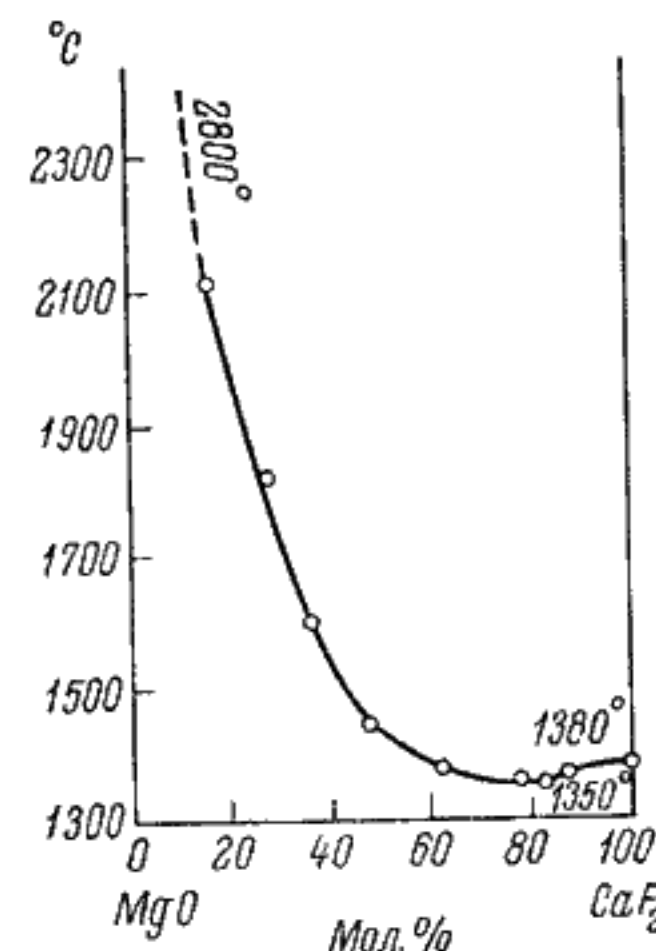


Рис. 689. Диаграмма плавкости системы MgO—CaF₂.

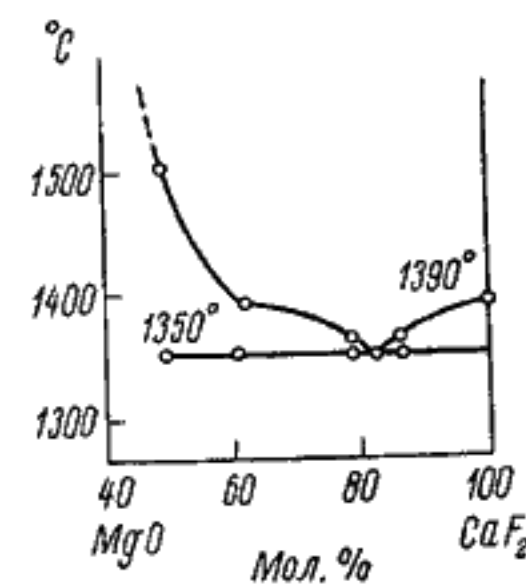


Рис. 690. Линии ликвидуса и солидуса системы MgO—CaF₂.

В системе существует эвтектика при 18 мол. % MgO и 82 мол. % CaF₂ с температурой плавления 1350°.

Литература

1. Бережной А. С., ДАН УССР, № 4, 248, 1951.
2. Будников П. П., С. Г. Тресвятский, Укр. хим. журн., 19, № 5, 552, 1953.

CaO—CaF₂

Имеет значение для анализа процессов, протекающих в основных шлаках и цементных клинкерах, при условиях добавок плавикового шпата.

Исследовалась Эйтелем [2], а позже Будниковым и Тресвятским [1]. Последние авторы пользовались методом деформации конусов и методом кривых нагревания до 1500° (рис. 691).

Будников и Тресвятский значительно уточнили данные Эйтеля для линии ликвидуса составов, лежащих между CaO и эвтектикой. По их определениям, эвтектика имеет состав 23.5 мол. % CaO и 76.5% CaF_2 и температуру 1360° . На рис. 692 представлены общие результаты исследования системы.

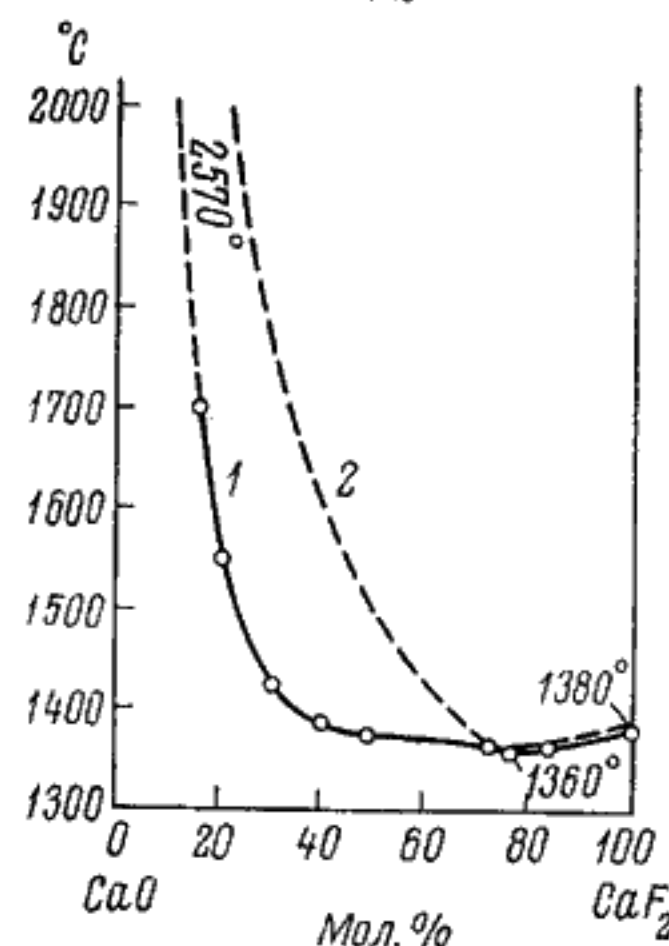


Рис. 691. Диаграмма плавкости системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$.

1 — по данным Будникова и Тресвятского; 2 — по данным Эйтеля.

Согласно Макержи [3], эвтектика в системе содержит 80.5 вес. % CaF_2 и плавится при температуре $1419 \pm 1^\circ$ (рис. 693). Макержи не обнаружил расслаивания расплава.

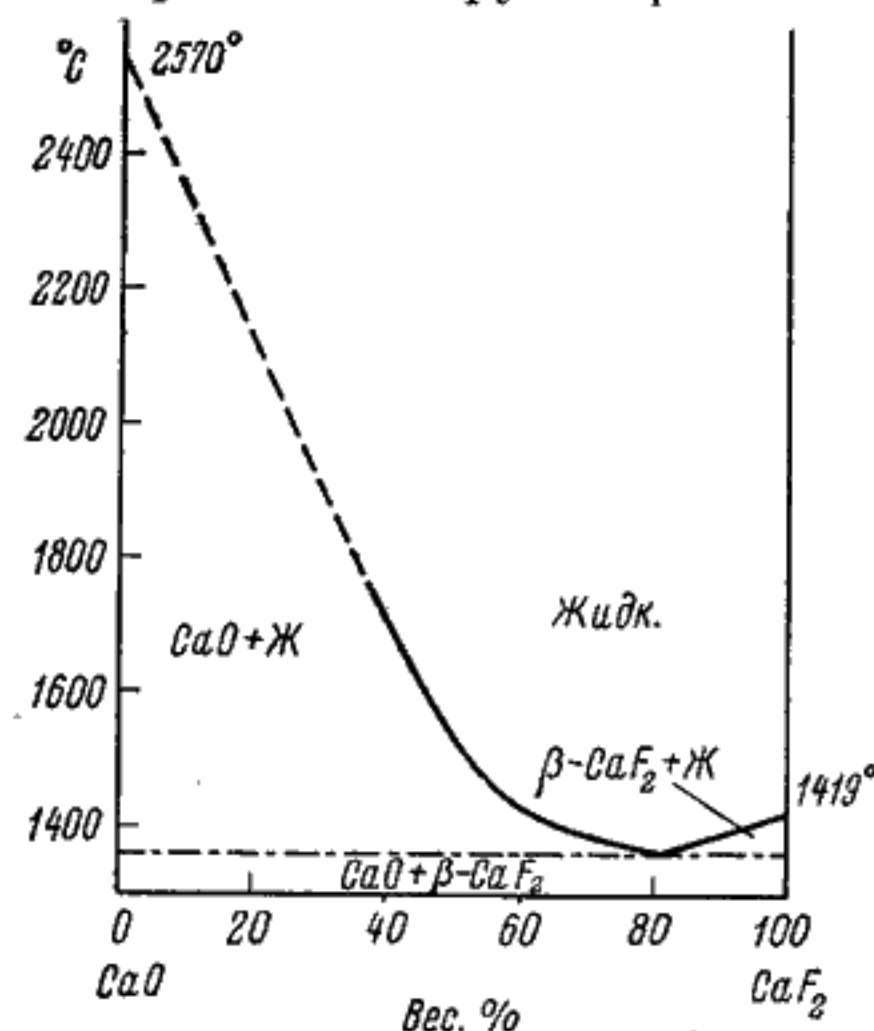


Рис. 693. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ (по Макержи).

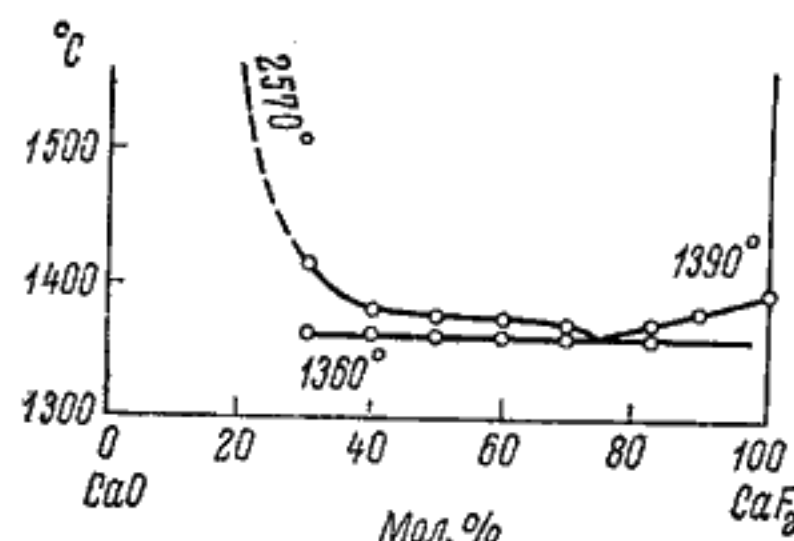


Рис. 692. Линии ликвидуса и солидуса системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$.

Литература

1. Будников П. П., С. Г. Тресвятский, ДАН СССР, 89, № 3, 479, 1953.
2. Eitel W., Zement, 27, № 30, 455, 469, 1938.
3. Mukerji J., Journ. Amer. Ceram. Soc., 48, № 4, 210, 1965.

$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaF}$

Имеет значение при производстве окиси алюминия.

Система не может интерпретироваться как бинарная, так как NaF реагирует с Al_2O_3 согласно реакции $6\text{NaF} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Изучена Фостером [1] до 10 вес. % Al_2O_3 .

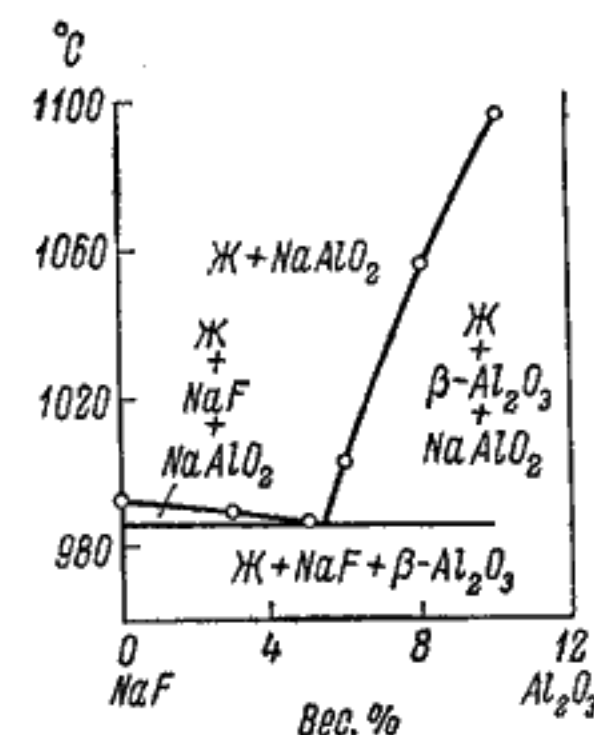


Рис. 694. Диаграмма плавкости системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaF}$.

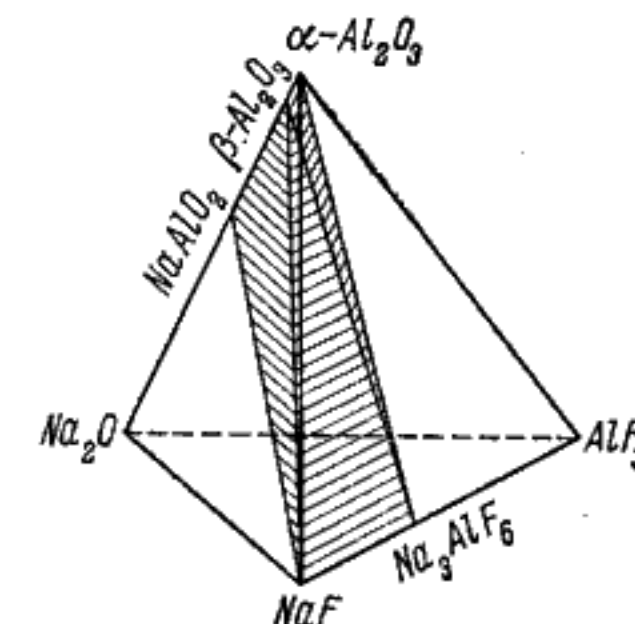


Рис. 695. Тетраэдр четверной системы $\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{AlF}_3$, показывающий отдельные разрезы более простых систем.

(рис. 694). При содержании Al_2O_3 выше 5.4 вес. % появляется $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ вместо исходного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о некоторой растворимости Al_2O_3 (или алюмината) в жидкости. Фостером рассматривается также положение частного сечения $\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в более сложных трех- ($\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6$) и четырехкомпонентных ($\text{NaF}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{AlF}_3$) системах (рис. 695).

Литература

1. Foster W. R., Journ. Amer. Ceram. Soc., 45, № 4, 145, 1962.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

Н. А. ТОРОПОВ, В. П. БАРЗАКОВСКИЙ,
В. В. ЛАПИН, Н. Н. КУРЦЕВА

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СПРАВОЧНИК

ВЫПУСК ПЕРВЫЙ
ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

издание второе, дополненное



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
ЛЕНИНГРАД
1 9 6 9

Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Ланин В. В., Курцева Н. Н. Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969, 1—822.

В первом выпуске второго издания (значительно расширенном по сравнению с первым) справочника «Диаграммы состояния силикатных систем» содержатся важнейшие сведения о двойных силикатных, алюмосиликатных, германатных, титанатных, цирконатных, фосфатных, ванадатных, ниобатных, танталатных, молибдатных, вольфраматных, ферритных, фторидных и других системах, а также системах, содержащих окислы редкоземельных элементов, хрома, марганца и урана. Эти системы являются основой производства ряда важнейших материалов современной техники (разного вида керамики, огнеупоров, электро- и радиотехнических, конструкционных и других материалов). В зависимости от изученности соответствующих систем приводятся равновесные фазовые диаграммы состояния или указываются области устойчивости существующих в системах фаз и отдельных химических соединений (включая и перовесные, метастабильные фазы). В справочнике даются также некоторые физические константы (оптические свойства, структурные характеристики и т. д.). Всего в книге описано 816 систем. Табл. — 153, илл. — 781, библиограф. — 1743 назв.

Под редакцией

чл.-корр. АН СССР Н. А. ТОРОПОВА

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Т Р У Д О В О Г О К Р А С Н О Г О З Н А М Е Н И
И Н С Т И Т У Т Х И М И И С И Л И К А Т О В и м . И . В . Г Р Е Б Е Н Ц И К О В А

Н. А. ТОРОНОВ, В. Н. БАРЗАКОВСКИЙ, В. В. ЛАНИН,
Н. Н. КУРЦЕВА, А. И. БОЙКОВА

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

С П Р А В О Ч Н И К

В Ы П У С К Т Р Е Т И Й
Т Р О Й Н Ы Е С И С Т Е М Ы



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
ЛЕНИНГРАД · 1 9 7 2

Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1972, 1—448.

В третий выпуск справочника «Диаграммы состояния силикатных систем» включены сведения о фазовых соотношениях в системах, содержащих кремнезем и еще два окисла (например, Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , CaO , BaO , Na_2O , K_2O , Li_2O , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , FeO , Fe_2O_3 , H_2O , фториды и др.). Рассмотренные системы являются физико-химической основой производства огнеупоров, различного типа керамики, стекла, материалов для радиоэлектроники, атомной техники и т. д. В справочнике не только приводятся равновесные диаграммы состояния, но и описываются фазы, присутствующие в субсолидусной области, а также в условиях высоких давлений. Даются некоторые физические константы (оптические свойства, структурные характеристики и т. д.) важнейших соединений, существующих в соответствующих системах. Всего в книге описано около 200 систем. Библ. — 1087 назв., рис. — 401, табл. — 80.

Под редакцией

д-ра хим. наук В. П. БАРЗАКОВСКОГО

Никита Александрович Торопов, Валентин Павлович Барзаковский,
Владимир Васильевич Лапин, Инна Николаевна Курцева,
Александра Ивановна Бойкова

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Справочник. Выпуск третий

Утверждено к печати

Ордена Трудового Красного Знамени Институтом химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР

Редактор издательства А. Л. Иванова. Художник В. В. Грибакин
Технический редактор Г. А. Бессонова
Корректоры Ж. Д. Андропова и Г. А. Мошкина

Сдано в набор 16/VIII 1971 г. Подписано к печати 25/II 1972 г. Формат бумаги $60 \times 90^{1/16}$.
Печ. л. 28=28 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 26.46. Изд. № 4197. Тип. зак № 272. М-12472.
Тираж 2800. Бумага № 1. Цена 2 р. 09 к.

Ленингр. отд. издательства «Наука».

199164. Ленинград, Менделеевская лин., д. 1

3-14-1

287-71 (I)

1-л тип. издательства «Наука». 199034, Ленинград, 9 линия, д. 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования гетерогенных равновесий в силикатных и близких к ним других системах, состоящих из окислов, фторидов и т. п., создают наряду с исследованиями металлических систем фундаментальные научные основы современного неорганического материаловедения.

В связи с интенсивным развитием технологии новых материалов для радиоэлектроники, техники высоких температур, созданием новых видов преобразователей энергии, материалов для атомной энергетики, а также для усовершенствования ранее широко применявшихся — цементов, стекол, огнеупоров, керамики и т. д. — требуется разработка все более широкого круга физико-химических систем.

Все это находит отражение в непрерывно расширяющемся потоке журнальной информации, описывающей исследования систем. Необходимость в составлении справочников, обобщающих результаты всей этой колоссальной работы физико-химиков, исследующих диаграммы состояния силикатных и других окисных систем, становится особенно острой в настоящее время — время бурного технического прогресса технологии неорганических материалов.

Следуя традициям, давно уже сложившимся в советской научно-технической литературе по силикатам, авторы настоящей работы не ограничились собиранием и классификацией одних только диаграмм состояния, а стремились также дать читателю наиболее полное описание (кристаллические константы, рентгеновские постоянные, термика) тех кристаллических фаз, которые были синтезированы в рассматриваемых системах. Это особенно важно потому, что соответствующие фазы являются важнейшими синтетическими минералами, входящими в состав технических материалов, таких как цементный клинкер, огнеупор, ситалл и т. д. Кроме того, те же самые физико-химические фазы уже в качестве структурных составляющих конструкционных и защитных материалов и в форме монокристаллов находят, особенно в последнее время, все более широкое применение. Дать в руки и сотруднику исследовательского института, и работнику заводской лаборатории, а в особенности студентам старших курсов и аспиран-

26. Iiyama T., Proc. Japan Acad., 31, № 3, 166, 1955.
27. Karkhanavala M. D., F. A. Hummel, Journ. Amer. Ceram. Soc., 36, № 12, 389, 1953.
28. Keith M. L., J. F. Schairer, Journ. Geol., 60, № 2, 181, 1952.
29. Miyashiro A., Amer. Mineralogist, 41, № 1—2, 104, 1956.
30. Miyashiro A., Amer. Journ. Sci., 255, № 1, 43, 1957.
31. Osborn E. F., A. Muir, in: E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie. Phase diagrams for ceramists. USA, Columbus, fig. 712, 1964.
32. Rankin G. A., W. E. Merwin, Amer. Journ. Sci., (4), 45, № 268, 301, 1918.
33. Rasch H., P. Bock, M. Kolterman, Tonindustrie Ztg., 88, № 17—18, 430, 1964.
34. Ringwood A. E., A. Major, Earth a. Planetary Sci. Lett., № 5, 351, 1961.
35. Schairer J. F., Journ. Amer. Ceram. Soc., 37, № 11, 501, 1964.
36. Scheel H.-J., Journ. Crystal. Growth, 2, № 6, 411, 1968.
37. Schlaudt Ch. M., D. M. Roy, Journ. Amer. Ceram. Soc., 48, № 5, 248, 1965.
38. Schreyer W., Neues Jahrbuch Mineral., Abh., 102, № 1, 39, 1964.
39. Schreyer W., Neues Jahrbuch Mineral., Abh., 105, № 3, 211, 1966.
40. Schreyer W., J. F. Schairer, Zs. Kristallogr., 116, № 1—2, 60, 1961.
41. Schreyer W., J. F. Schairer, Journ. Petrologie, 2, № 3, 324, 1961.
42. Schreyer W., J. F. Schairer, Amer. Mineralogist, 47, № 1—2, 90, 1962.
43. Schreyer W., F. Seifert, Amer. Journ. Sci., 267A, Schairer, vol., 407, 1969.
44. Schreyer W., H. S. Yoder, Neues Jahrbuch Mineral., Abh., 101, № 3, 271, 1964.
45. Skinner B. J., Amer. Mineralogist, 41, № 5—6, 428, 1956.
46. Sugiura K., J. Kuroda, Bull. Tokyo Inst. Technol., ser. B, № 1, 1, 1955.
47. Zoltai T., Amer. Mineralogist, 45, № 9—10, 960, 1960.

CaO—Al₂O₃—SiO₂

Выполненное Ранкином и Райтом [19] в начале XX в. исследование этой системы положило начало развитию важнейшего раздела химии силикатов — изучению фазовых гетерогенных равновесий в сложных силикатных системах.

На рис. 174 представлена диаграмма состояния системы по Осборну и Муану [17], отражающая состояние основных исследований к 1960 г. Осборн и Муан внесли изменения и уточнения в диаграмму Ранкина и Райта в соответствии с работами Грейга (ликвация, [11]), Филоненко и Лаврова (нанесение поля CaO·6Al₂O₃, [4]), Торопова и Галахова (конгруэнтное плавление мул-

лита, [2]), Лангерберга и Чипмена (уточнение положения изотерм, [14]) и др.

Джентиль и Фостер [9] полагают, что гексаалюминат кальция CaO·6Al₂O₃ имеет свое поле на диаграмме, но площадь этого поля

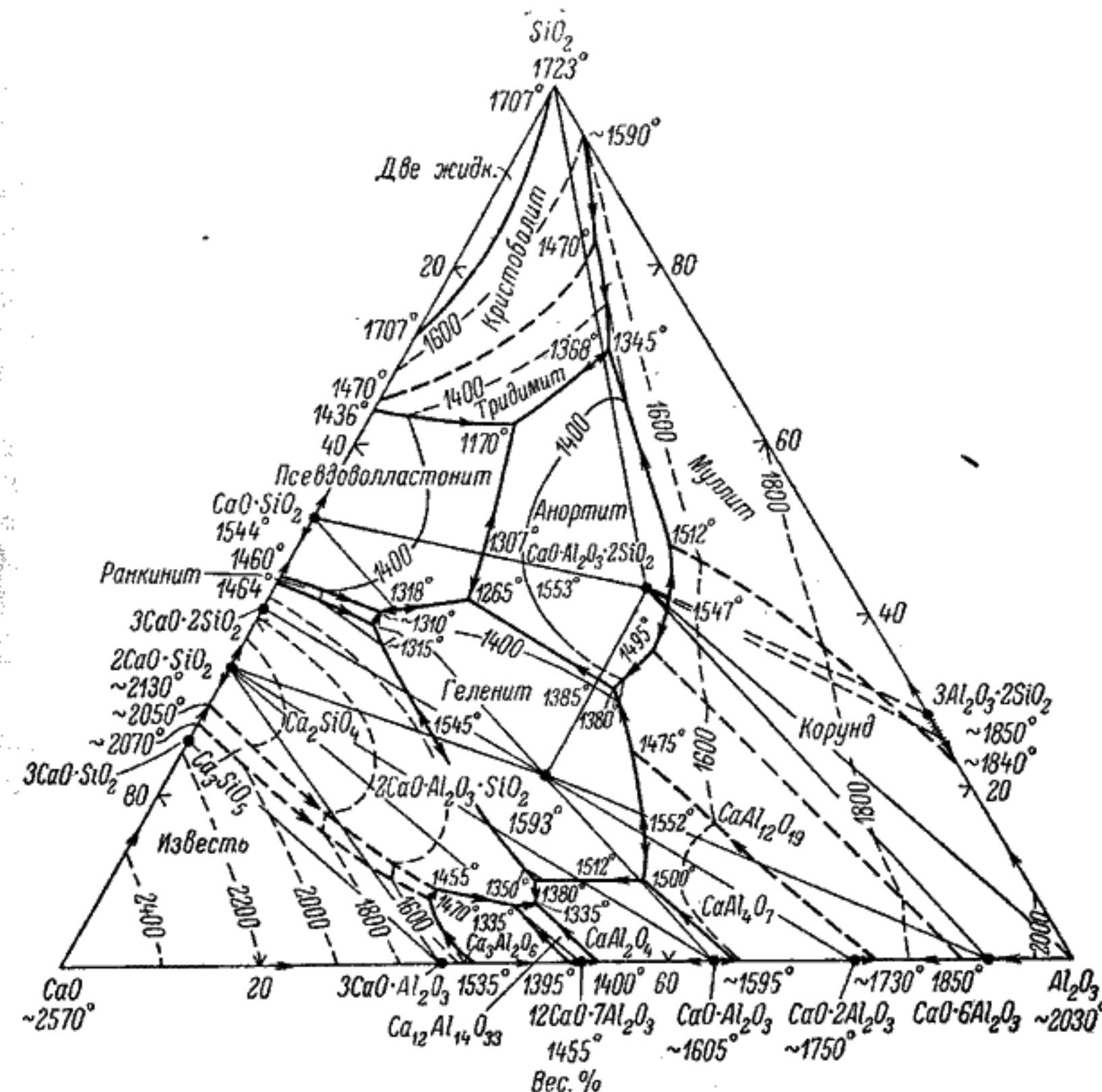


Рис. 174. Диаграмма состояния системы CaO—SiO₂—Al₂O₃ (по Осборну и Муану).

несколько меньше, чем у Филоненко и Лаврова. Тройная инвариантная точка анортит—корунд—гексаалюминат кальция по Джентилью и Фостеру имеет состав: CaO — 28.0, Al₂O₃ — 39.7, SiO₂ — 32.3 вес.% (температура плавления 1405±5°), а по Филоненко: CaO — 23.0, Al₂O₃ — 41.0, SiO₂ — 36.0 вес.% (температура плавления 1495±5°). На рис. 175 представлен предложенный Джентилем и Фостером вариант диаграммы.

Системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — кремнезем по Шереру и Боуэну [21], $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ по Осборну [16], $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ —

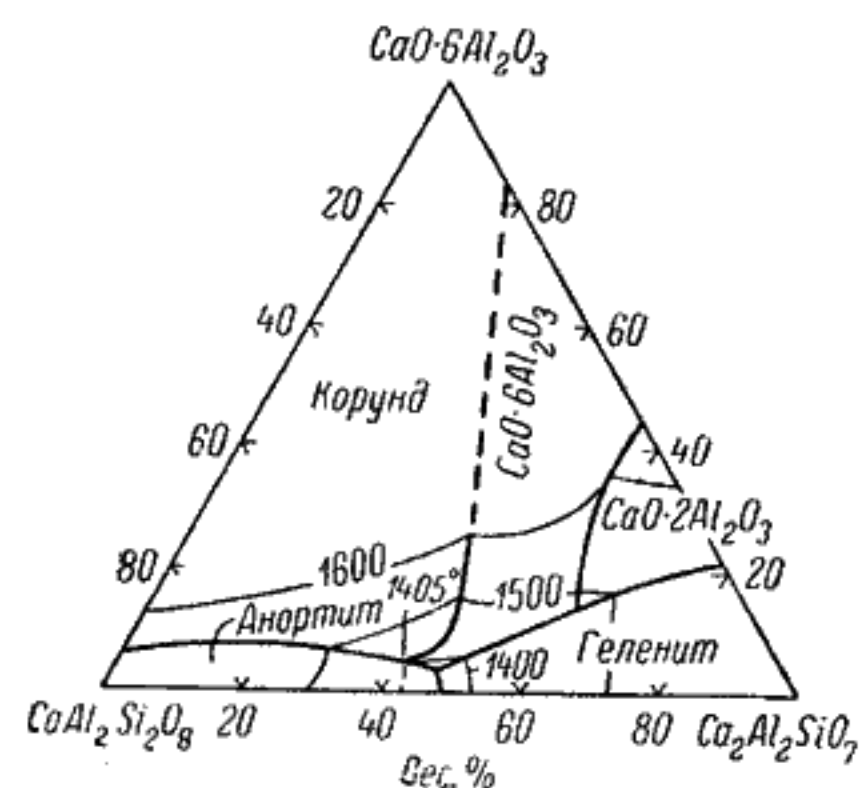


Рис. 175. Диаграмма состояния участка системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ограниченного соединениями $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Джентилю и Фостеру).

ликата исследовали Бигаре с сотрудниками [5].

Торопов и Тигонен [3] изучили метастабильную кристаллизацию стекол системы анортит—волластонит, начинающуюся при температурах на 400° ниже эвтектики.

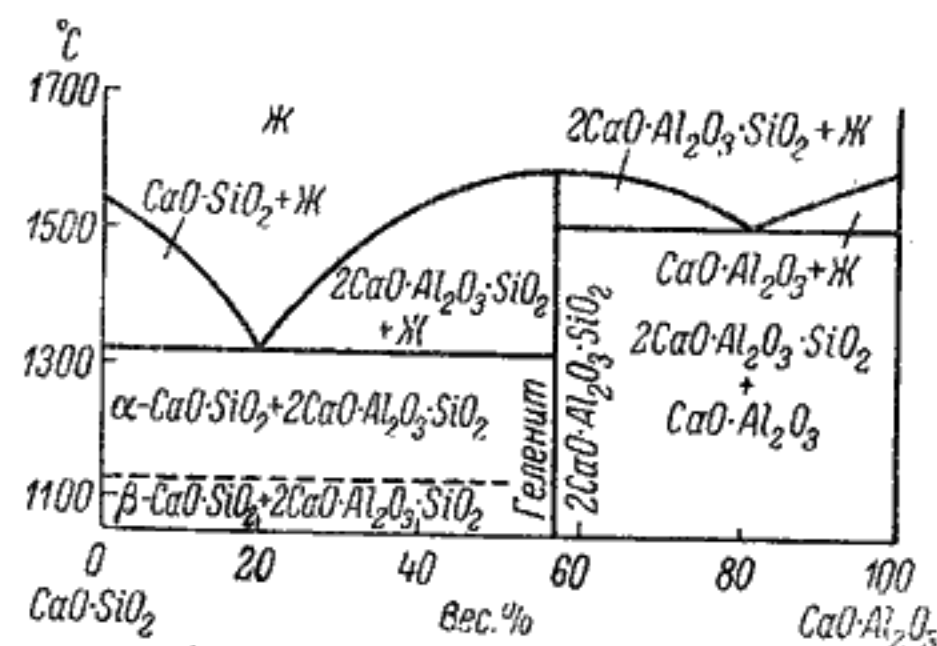


Рис. 176. Диаграмма состояния частной системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (по Ранкину и Райту).

Торопов [1] и Гогги [10] рассмотрели последовательность кристаллизации для различных участков системы.

Т а б л и ц а 1

Инвариантные точки системы $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
(по Гогги)

Фазы	Процесс	Состав, вес. %			Температура, °C
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
3CaO · SiO ₂	Диссоциация	73.59	—	26.41	1900 ± 20
2CaO · SiO ₂	Плавлеение	65.00	—	35.00	2130 ± 20
3CaO · Al ₂ O ₃	Диссоциация	62.22	37.78	—	1535 ± 2
5CaO · 3Al ₂ O ₃	Плавлеение	47.78	52.22	—	1455 ± 5
CaO — 3CaO · SiO ₂ — 2CaO · SiO ₂	Тройная реак- ционная точка	68.4	9.2	22.4	1900 ± 20
CaO — 3CaO · SiO ₂ — 3CaO · Al ₂ O ₃	То же	49.7	32.8	7.5	1470 ± 5
3CaO · SiO ₂ — 2CaO · SiO ₂ — 3CaO · Al ₂ O ₃	» »	58.3	33.0	8.7	1455 ± 5
2CaO · SiO ₂ — 3CaO · Al ₂ O ₃ — 5CaO · 3Al ₂ O ₃	Эвтектика	52.0	41.2	6.8	1335 ± 5

Согласно последним данным, анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ существует в трех модификациях: обычной триклинной и недавно открытых ромбической и гексагональной, не являющихся аналогами соответствующих модификаций $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Получение двух последних модификаций описывают Дэвис и Таттл [7].

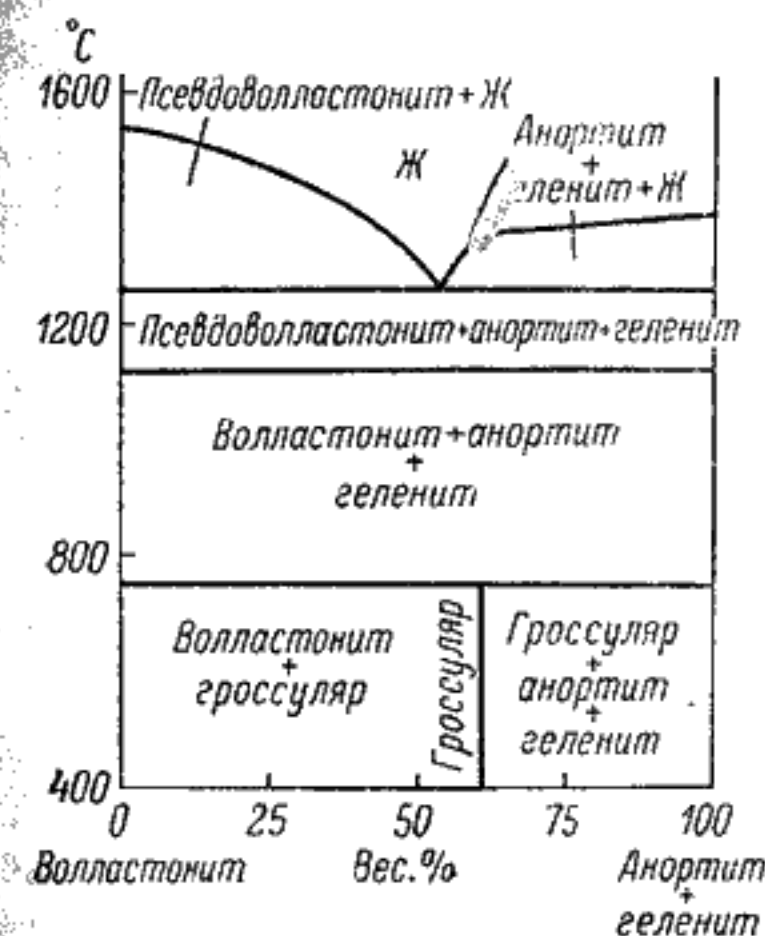


Рис. 177. Диаграмма состояния частной системы волластонит—анортит + геленит (эвтектика) (по Иодеру).

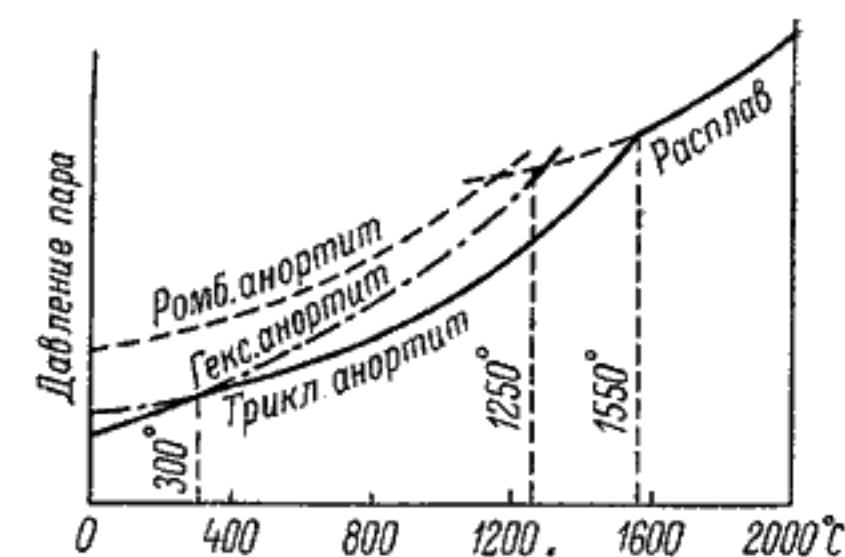


Рис. 178. Гипотетическая диаграмма состояния системы (соединения) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (по Йошики).

Интересно, что кристаллизацией чистого анортитового стекла ромбическая фаза не выделялась, а была получена из расплава, содержащего 20 мол. % плагиоклаза (остальное — анортит), кри-

сталлизацией при 950° в течение 4 дней. Гексагональная модификация анортита детально исследована Дж. Доннеем и Г. Донней [8], показавших сложность ее строения.

При высоких температурах гексагональный и ромбический анортит переходит в обычный триклинный, но в присутствии воды для такого перехода достаточно 700°. Последнее обстоятельство заставляет считать новые модификации анортита метастабильными.

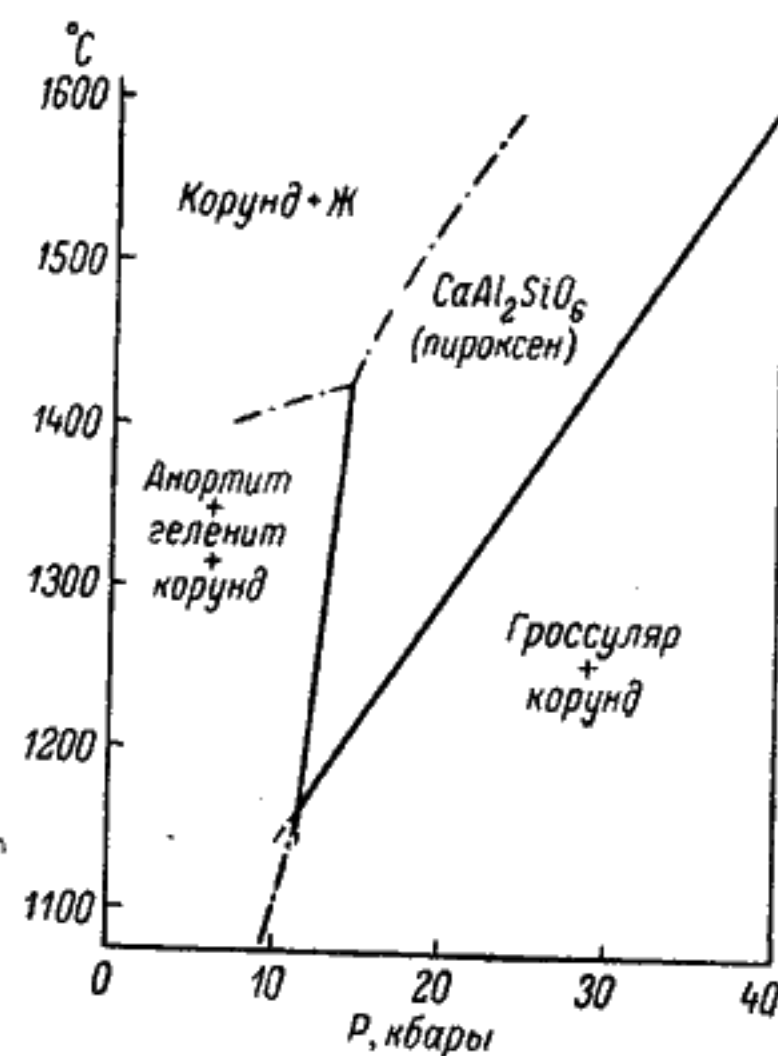


Рис. 179. Область устойчивости $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (пироксена) в зависимости от температуры и давления (по Хейсу).

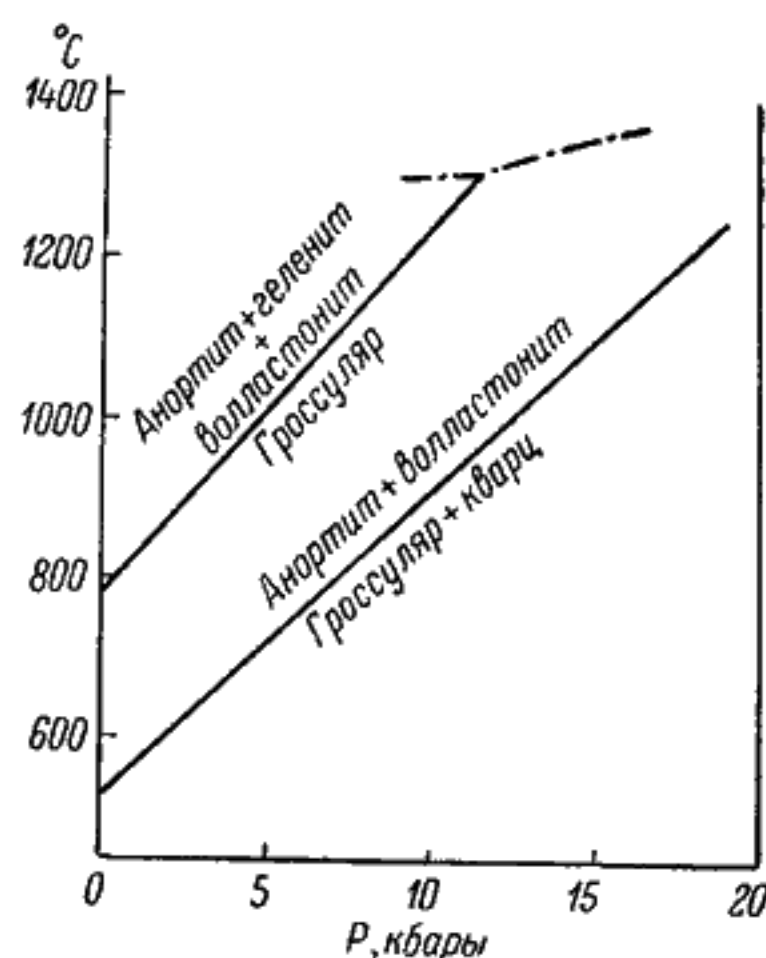


Рис. 180. Область устойчивости анортита, геленита, волластонита в зависимости от температуры и давления (по Хейсу).

Однако Йошики с сотрудниками [23] на основании дилатометрических измерений полагают, что гексагональный анортит представляет стабильную модификацию до 300°, переходя выше этой температуры в триклинную, предел устойчивости которой простирается до температуры плавления 1550°. В соответствии с гипотетической диаграммой состояния системы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в координатах «давление—температура» (рис. 178) ромбический анортит метастабильен при всех температурах.

В условиях высоких давлений на диаграмме состояния системы появляются два соединения — гроссуляр $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и пироксен состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (см. работы Иодера [22] и Кларка с сотрудниками [6]).

Хейс [12] в условиях высоких давлений изучил реакцию $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит) + $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (геленит) + $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (пироксен). На рис. 179 показана пограничная линия между трехфазным полем анортит + геленит + корунд и полем пироксена. При дальнейшем повышении давления происходит диссоциация пироксена: $3\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Обобщив имеющиеся литературные данные [15, 18] и добавив результаты собственных экспериментов, Хейс установил положение пограничных линий (прямых) между трехфазным полем анортит + геленит + волластонит и полем гроссуляра и между двухфазными полями анортит + волластонит и гроссуляр + кварц (рис. 180). Реакция $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$, реализующаяся при давлениях выше 20 кбар, также изучена Хейсом.

Синтезированный Хейсом [13] клинопироксен $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (давление выше 12 кбар, 1050°) имел показатели светопреломления: $N_g = 1.730 \pm 0.02$, $N_m = 1.714 \pm 0.002$, $N_p = 1.709 \pm 0.002$; $2V$ (вычисленное) $59 \pm 15^\circ$, плотность $3.431 \pm 0.002 \text{ г/см}^3$. Кларк с сотрудниками [6] рассматривают это соеди-

Таблица 2

Кристаллические фазы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Соединение	Система кристаллов	Габитус	Спайность	Плотность, г/см ³	N_g	N_p	$2V^\circ$	Оптический знак	Оптическая ориентировка
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит)	Триклинная	Бруски, таблицы	Совершенная по (001) и по (010)	2.765	1.589	1.576	Большой	(—)	Угол погасания по (001) 35°, полисинтетические двойники
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит)	Тетрагональная	Зерна, таблицы, призмы	Ясная по (001)	3.04	1.669	1.658	—	(—)	—
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая (?)	Волокна	—	—	1.685	1.675	Большой	(+)	Z волокнам
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (гроссуляр природный)	Кубическая	—	(110)	—	1.735	—	—	(—)	Иногда аномальное двупреломление

нение как кальциевую «молекулу Чермака».

Рингвуд и Мэдзор [20] показали, что, подвергая смесь 90 вес. % CaSiO_3 и 10 вес. % Al_2O_3 давлению 150 кбар (900°), можно получить гранатную фазу, представляющую взаимный твердый раствор междуgrossуляром $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и CaSiO_3 . Параметр элементарной ячейки обнаруженной фазы 11.87 Å (для grossуляра 11.851 Å).

Литература

1. Торопов Н. А., Химия цементов. Гос. изд. стройматериалов, М., 108, 1956.
2. Торопов Н. А. Ф. Я. Галахов. Вопросы петрографии и минералогии, т. 2. Изд. АН СССР, М., 245, 1953.
3. Торопов Н. А., Г. В. Тигонен, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1, № 5, 763, 1965.
4. Филоненко Н. Е., И. В. Лавров, Журн. прикл. хим., 23, № 10, 1040, 1950.
5. Bigaré M., A. Guinier, C. Mazières, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysel, Th. Hahn, E. Woermann, Journ. Amer. Ceram. Soc., 50, № 11, 609, 1967.
6. Clark L. A., J. F. Schairer, J. de Neufville, Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 59, 1961—1962.
7. Davis G. L., O. F. Tuttle, Amer. Journ. Sci., Bowen vol., 107, 1952.
8. Donnay J. D. H., G. Donnay, Acta crystallogr., 5, № 1, 153, 1952; 12, № 6, 465, 1959.
9. Gentile A. L., W. R. Foster, Journ. Amer. Ceram. Soc., 46, № 2, 74, 1963.
10. Goggi G., Silicat. Industriels, 25, № 7—8, 347, 1960; 26, № 1, 17, 1961.
11. Greig J. W., Amer. Journ. Sci., (5), 13, № 1, 133, 1927.
12. Hays J. F., Carnegie Inst. Washington Year Book, 65, 234, 1965—1966.
13. Hays J. F., Amer. Mineralogist, 51, № 9—10, 1524, 1966.
14. Langenberg F. C., J. Chipman, Journ. Amer. Ceram. Soc., 39, № 12, 432, 1956.
15. Newton R. C., Amer. Journ. Sci., 264, № 3, 204, 1966.
16. Osborn E. F., Amer. Journ. Sci., 240, № 11, 755, 1942.
17. Osborn E. F., A. Muan, in: E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie. Phase diagrams for ceramists. USA, Columbus, fig. 630, 1964.
18. Pistorius C. W. F. T., G. C. Kennedy, Amer. Journ. Sci., 258, № 4, 247, 1960.
19. Rankin G. A., F. E. Wright, Amer. Journ. Sci., (4), 39, № 299, 1, 1915.
20. Ringwood A. E., A. Major, Earth a. Planetary Sci. Lett., 1, № 5, 351, 1966.
21. Schairer J. F., N. L. Bowen, Bull. Soc. Geol. Finlande, 20, № 140, 71, 1947.
22. Yoder H. S., Jr., Journ. Geol., 58, № 3, 225, 1950.
23. Yoshiki B., Sh. Koide, M. Waki, Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co, 3, № 1, 137, 1953.

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

Систему изучал Дир [2, 3], определивший субсолидусные фазовые отношения (обжиг при 1350°). Было обнаружено три тройных соединения: стронциевый анортит $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и открытые Диром соединения $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (стронциевый геленит) и $6\text{SrO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Фазовые соотношения в системе и треугольники сосуществующих фаз для 1350° представлены на рис. 181.

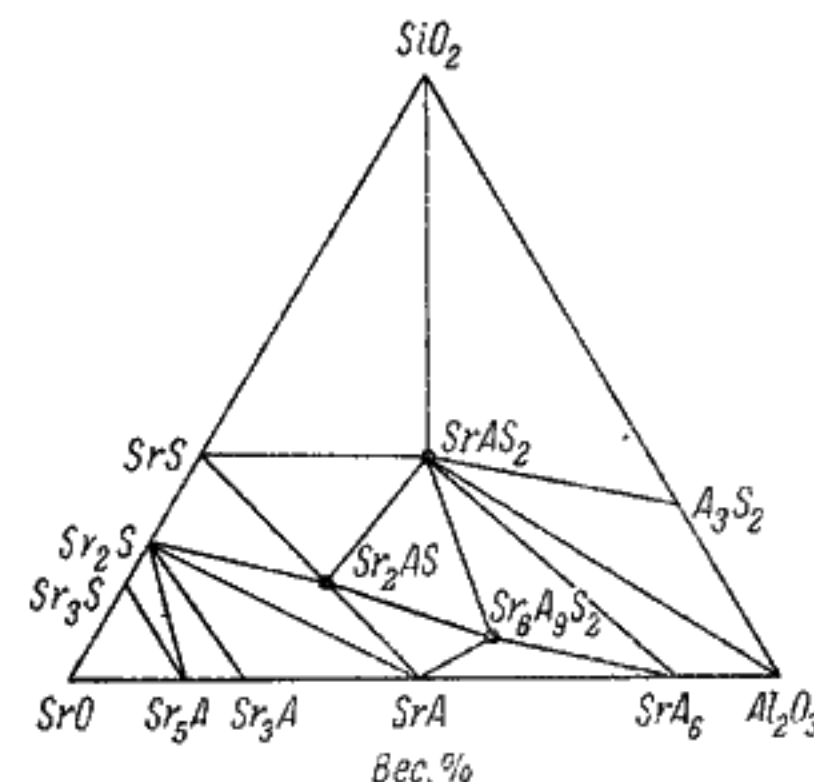


Рис. 181. Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в субсолидусной области при 1350° (по Диру).

В последующих исследованиях Дир [4] синтезировал стронциевый окерманит $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с кристаллами тетрагональной сингонии, оптически положительными, с параметрами элементарной ячейки $a_0=5.181$, $c_0=8.025$ Å.

Старчевский [6] определял температуры плавления смесей окислов путем визуальных наблюдений, идентифицируя фазы рентгеновским методом. Он наблюдал два тройных соединения: $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, плавящееся конгруэнтно при 1765° , и $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, плавящееся инконгруэнтно при 1705° . Диаграмма плавкости системы представлена на рис. 182.

Соединение $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ может быть отнесено к полевошпатовой группе минералов. Кристаллы этого соединения относятся, по-видимому, к триклинной сингонии [5] с показателями преломления: $N_g=1.586$, $N_m=1.582$, $N_p=1.574$; плотность 3.12 г/см^3 , $(-)\ 2V=70^\circ$.

Ершова [1] изучила равновесия двух несмешивающихся жидких фаз в системах $\text{MgF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{SrF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{BaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

На рис. 337 показана область равновесия двух жидких фаз в системе $\text{MgF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Граница области расслаивания в пограничной системе $\text{MgF}_2\text{—SiO}_2$ нанесена по [2]. В трех пограничных точках: 4 (I), 2 (II) и 3 (III) — установлены нижние тем-

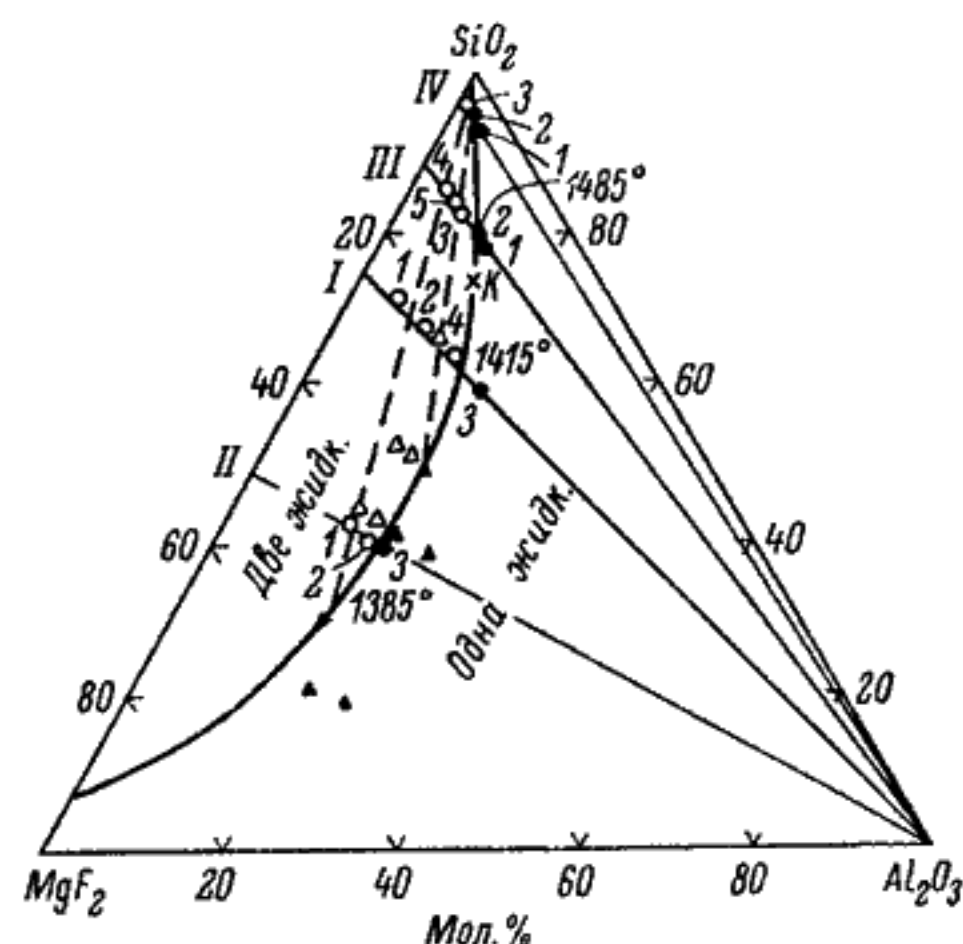


Рис. 337. Область равновесия двух жидких фаз в системе $\text{MgF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (по Ершовой).

Светлые кружки — две жидкости по [1], зачерченные — одна жидкость по [1]; светлые треугольники — две жидкости по [2], зачерченные — одна жидкость по [2]; прерывистые линии — коноды.

пературные границы расслаивания: ~1415, 1385 и 1485° соответственно. Возрастание температуры для 2 (II) с 1385 до 1475° и для 4 (I) с 1415 до 1490° не привело к замыканию купола несмешиваемости.

На рис. 338 представлена область равновесия двух жидкостей в системе $\text{CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Граница области расслаивания в системе $\text{CaF}_2\text{—SiO}_2$ дается по [2]. Весовые соотношения жидкостей: для состава 4 (I) — 30% жидкости, богатой SiO_2 + 70% жидкости, бедной SiO_2 ; для состава 1 (II) — 50% жидкости, богатой SiO_2 + 50% жидкости, бедной SiO_2 . Отсюда определено положение критической точки K; положение ее, по микроскопическим данным, по-видимому, находится еще дальше от вершины SiO_2 ,

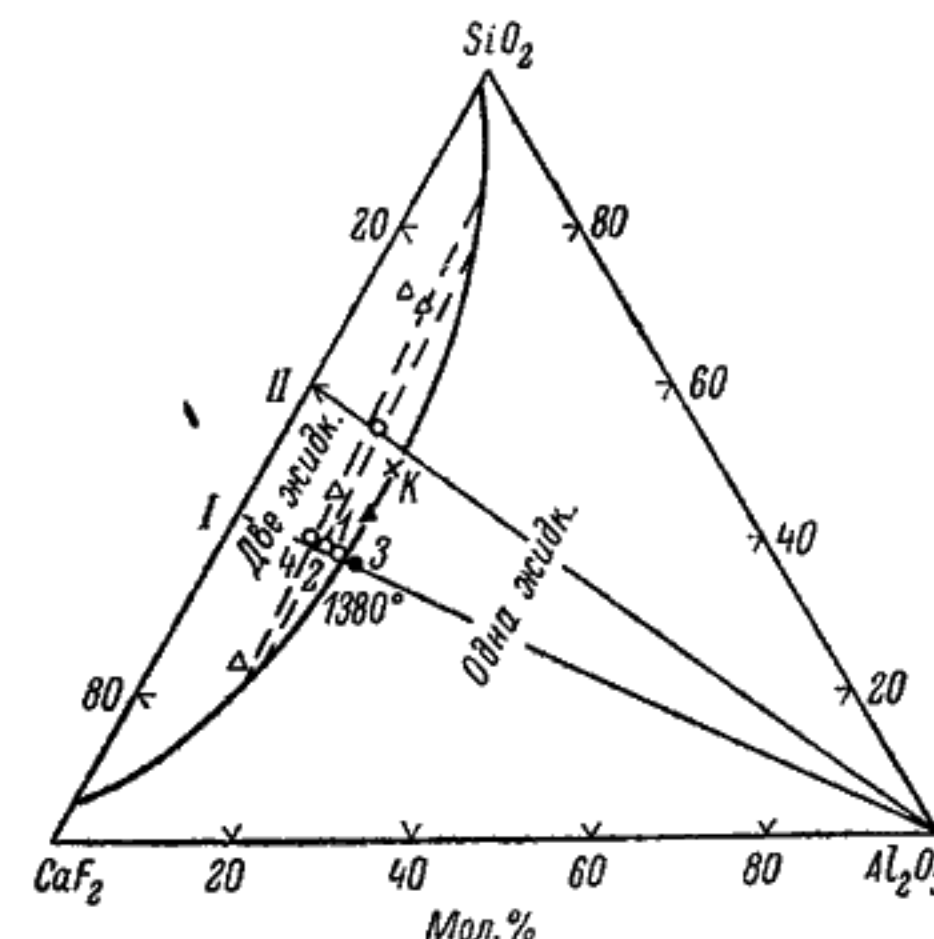


Рис. 338. Область равновесия двух жидких фаз в системе $\text{CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (по Ершовой).

Обозначения те же, что на рис. 337.

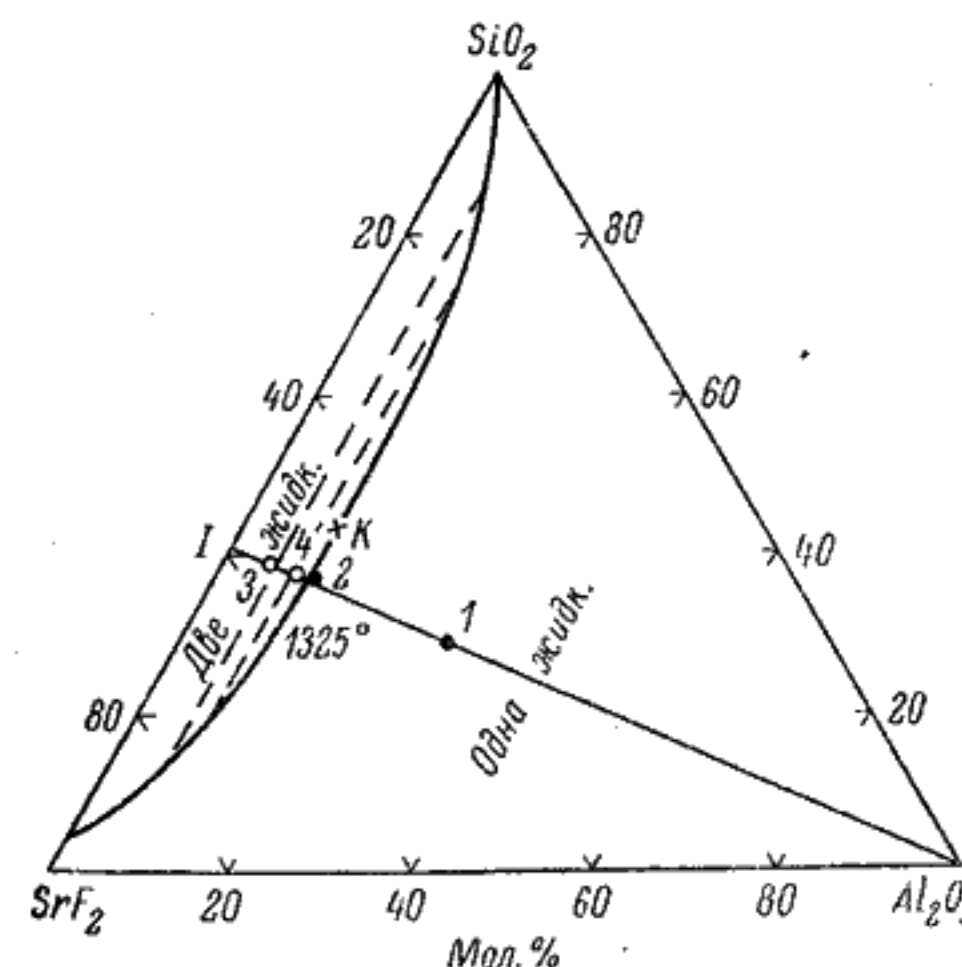


Рис. 339. Область равновесия двух жидких фаз в системе $\text{SrF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (по Ершовой).

Обозначения те же, что на рис. 337.

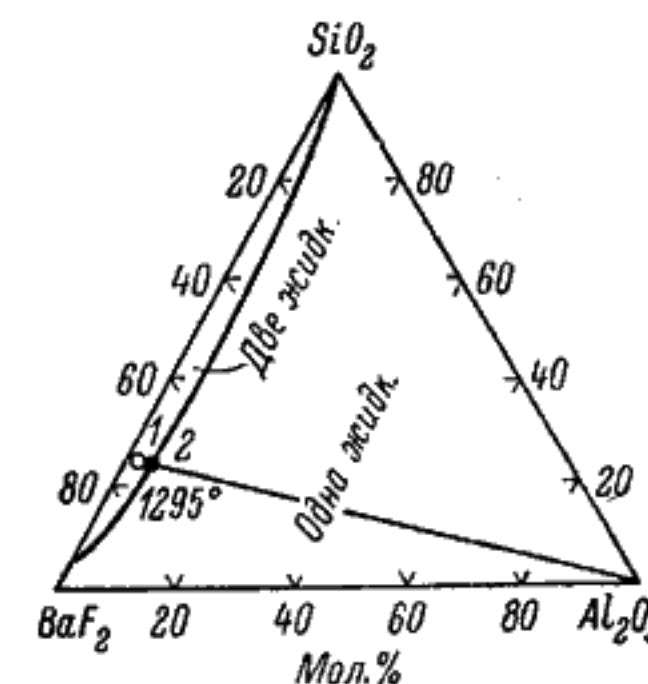


Рис. 340. Область равновесия двух жидких фаз в системе $\text{BaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (по Ершовой).

Обозначения те же, что на рис. 337.

чем это показано на рис. 338. Подобная точка K в системе $MgF_2-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 337) находится значительно ближе к вершине SiO_2 . Для пограничной точки 2 (I) нижняя температурная граница образования двух жидких фаз $\sim 1380^\circ$.

На рис. 339 представлена область равновесия двух жидких фаз для системы $SrF_2-Al_2O_3-SiO_2$, а на рис. 340 — для системы

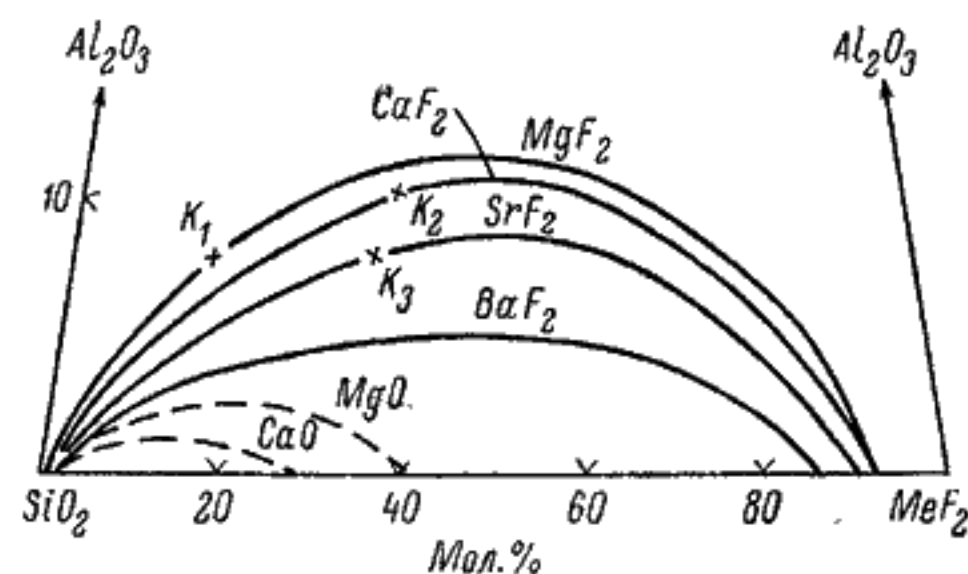


Рис. 341. Области равновесия двух жидких фаз в системах $MeF_2-Al_2O_3-SiO_2$ (по Ершовой).

K_1-K_3 — критические точки в системах $MgF_2-Al_2O_3-SiO_2$, $CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$ и $SrF_2-Al_2O_3-SiO_2$ соответственно. Показаны также границы областей двух жидких фаз в системах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ по данным Грейга (прерывистые линии).

$BaF_2-Al_2O_3-SiO_2$. Границы областей расслаивания для систем SrF_2-SiO_2 и BaF_2-SiO_2 даны по [2].

На рис. 341 сведены данные, характеризующие области несмешиваемости для четырех вышеприведенных систем и для сравнения по Грейгу [3] для систем $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Ширина области расслаивания, так же как и в системах $MeO-MeF_2-SiO_2$, где $Me = Mg, Ca, Sr$ и Ba (см. описание этих систем), уменьшается с увеличением отношения радиуса катиона к валентности.

Присутствие Al_2O_3 значительно уменьшает область равновесия двух жидких фаз по сравнению с системами $MeF_2-MeO-SiO_2$, но все же они более широки, чем в системах $MeO-Al_2O_3-SiO_2$, исследованных Грейгом [3].

Литература

1. Ершова З. П., Геохимия, № 4, 296, 1957.
2. Ольшанский Я. И., ДАН СССР, 114, № 6, 1246, 1957.
3. Грейг Дж., в сб.: Классические работы по физико-химии силикатов, Химиздат, М., 1937.

$Me''F_2-Me'F-SiO_2$ ($Me'' = Ca, Mg, Sr, Ba$ и $Me' = Na, K$)

Изучение равновесий двух несмешивающихся жидкостей во фторосиликатных системах, содержащих щелочные металлы, являющихся аналогами подобных же водносиликатных систем, имеет значение для исследования ликвационных явлений в природных магмах.

Ершовой и Ольшанским [2] изучено равновесие двух жидких фаз в 13 фторосиликатных системах, содержащих щелочные металлы.

Область равновесия двух жидких фаз в системе $CaF_2-Na_2O-SiO_2$ показана на рис. 342. Она построена по данным трех разрезов, проходящих через точки: I — 56.5 вес. % $CaF_2 + 43.5$ вес. % $(SiO_2-Na_2Si_2O_5)$; II — 79.2 вес. % $CaF_2 + 20.8$ вес. % $(SiO_2-Na_2Si_2O_5)$; III — 30.2 вес. % $CaF_2 + 69.8$ вес. % $(SiO_2-Na_2Si_2O_5)$ (в шихту, кроме CaF_2 и SiO_2 , вводилось стекло состава $Na_2Si_2O_5$). Определены следующие приближенные нижние температурные границы образования двух жидкостей для трех точек: 5 (I) — 1440° , 4 (II) — 1450° , 3 (III) — 1440° . Показатели преломления стекол, богатых SiO_2 , колебались от 1.444 до 1.451.

Присутствие Na_2O резко уменьшает область расслаивания (рис. 342) по сравнению с системами $CaF_2-CaO-SiO_2$ и $CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$. Однако область несмешивающихся жидкостей в системе $CaF_2-Na_2O-SiO_2$ занимает площадь, большую, чем соответствующая область в окисной системе $CaO-Na_2O-SiO_2$, изученной Грейгом [1].

На рис. 343 и 344 приводятся области равновесия двух жидких фаз в системах $CaF_2-NaF-SiO_2$ и $MgF_2-NaF-SiO_2$ соответственно.

Нижние температурные границы образования двух жидких фаз в системе $CaF_2-NaF-SiO_2$ определены для пограничных точек (рис. 343): 6 (I) — 1290° и 5 (II) — 1260° , а верхние: 5 (I) — 1400° и 5 (II) — 1330° .

Для системы $MgF_2-NaF-SiO_2$ соответствующие данные для точки 7 (I) (рис. 344): нижняя граница 1280° , верхняя 1320° . По-

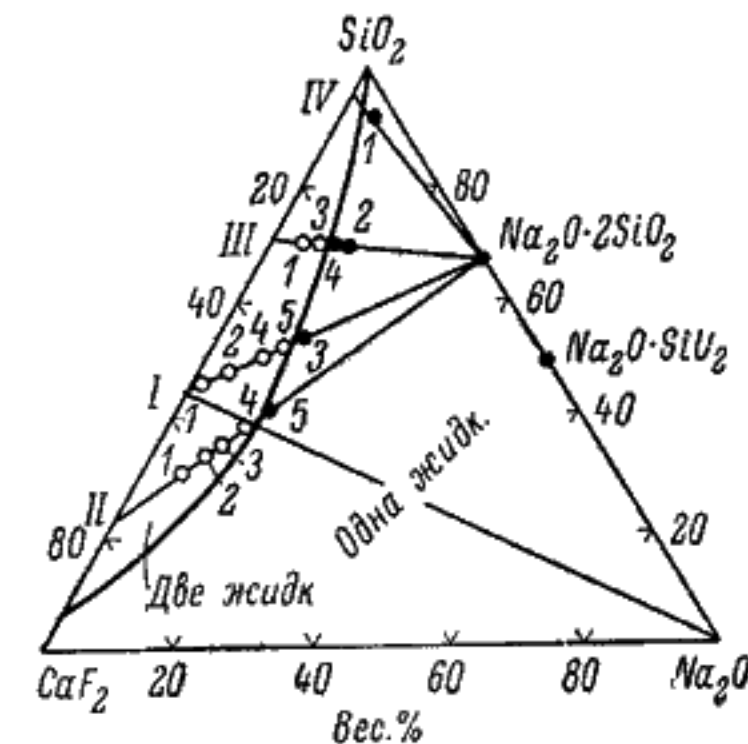


Рис. 342. Область равновесия двух жидких фаз в системе $CaF_2-Na_2O-SiO_2$ (по Ершовой и Ольшанскому).

Светлые кружки — две жидкости, зачерненные — одна жидкость. Римские цифры — разрезы, арабские — номера изученных составов.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

СПРАВОЧНИК

ВЫПУСК ПЯТЫЙ
ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ
Часть I

Ответственный редактор
д-р техн. наук Ф. Я. ГАЛАХОВ



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
1985

Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I / Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. — Л.: Наука, 1985. — 284 с.

Пятый выпуск является продолжением справочника по диаграммам состояния силикатных систем, изданного в 1969 г. Приводятся данные по исследованию боратных, силикатных, алюминатных, галлатных, индатных, германатных, станинатных, плюмбатных, титанатных, цирконатных, гафнатных двойных систем с оксидами других элементов, опубликованные после 1968 г. Диаграммы содержат не только равновесные стабильные, но и метастабильные состояния. Даны физические и кристаллохимические константы важнейших соединений в перечисленных системах.

Для научных и инженерно-технических работников, создающих новые материалы с заданными свойствами для самых различных областей техники. Всего в книге описана 261 система. Библиогр. 1324 назв. Ил. 257. Табл. 82.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Справочник. Выпуск пятый.

Двойные системы. Часть I

Утверждено к печати Институтом химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова Академии наук СССР

Редактор издательства А. М. Тихомиров
Технический редактор Е. В. Траскевич
Корректоры О. М. Бобылева, Н. И. Журавлева и
Г. И. Суворова

ИБ № 20948

Сдано в набор 29.11.84. Подписано к печати 25.10.85. М-25318. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 24.0. Усл. кр.-от. 24.0. Уч.-изд. л. 22.14. Тираж 1000. Тип. зак. 2143. Цена 1 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука». Ленинградское отделение.
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1.

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12.

Д 1802000000-731
042 (02)-85 101-85—I

© Издательство «Наука», 1985 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (Ф. Я. Галахов)	4
Боратные системы (Н. В. Борисова, Е. Л. Кожина)	5
Силикатные системы (Ф. Я. Галахов)	64
Алюминатные системы (Ю. П. Удалов)	116
Галлатные системы (Ю. П. Удалов)	159
Индатные системы (Ю. П. Удалов)	171
Германатные системы (М. А. Петрова)	174
Станинатные системы (А. К. Ширвинская)	226
Плюмбатные системы (А. К. Ширвинская)	241
Титанатные системы (В. Б. Глушкова)	247
Цирконатные системы (М. В. Кравчинская)	303
Гафнатные системы (М. В. Кравчинская)	339
Алфавитный указатель систем	383

В [5] уточнена область существования δ -фазы (рис. 73), обнаруженной ранее в [6] (δ -фаза состава $\text{MgO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки: $a=7.956$, $c=11.445$ Å; $c/a=1.47$).

По данным [5], в интервале 900—1200 °C нестехиометрическая шпинель и δ -фаза разлагаются; образуется моноклинная

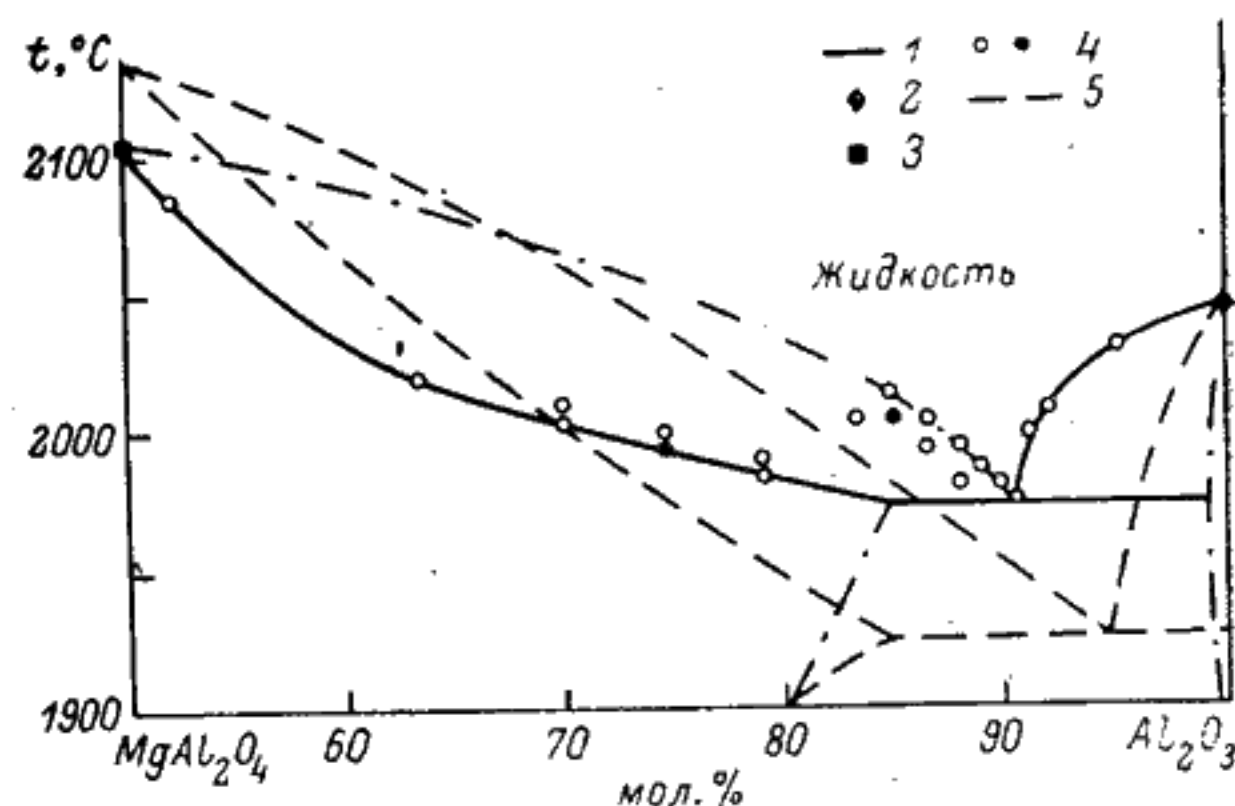


Рис. 74. Кривые ликвидуса и солидуса для системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$.

1 — по данным [8]; 2 — по [9]; 3 — по [2]; 4 — по [11]; 5 — по [6].

метастабильная фаза φ ($a=9.305$, $b=5.631$, $c=12.098$ Å, $\beta=100^\circ 47'$).

Данные работ [2, 6, 8—11] по диаграмме состояния системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ противоречивы (рис. 74). Расхождения могут быть связаны с тем, что газовые среды, в которых проводились эксперименты, различны [8]. В работе [11] эксперименты проводились в графитовой печи сопротивления, газовая среда — аргон. Измерение температур осуществлено оптическим пирометром с точностью ± 5 °C.

Литература

1. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970. 54 с.
2. Alper A. M., McNally R. N., Ribble P. H., Doman R. C. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, N 1, p. 6—11.
3. Colin F. — Rev. intern. hautes temp. réfract., 1968, t. 5, N 4, p. 267—271.
4. Lefebvre A., Gilles J. C., Collongues R. — Compt. rend. Acad. sci., 1962, vol. 273, N 1, p. 61—63.
5. Lejus A. M., Collongues R. — Compt. rend. Acad. sci., 1962, vol. 273, N 20, p. 2780—2782.
6. Rankin G. A., Mervin H. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1916, vol. 38, N 4, p. 568—573.
7. Repiska L., Repiský I., Andrejčíková M. — Sb. věd. pr. VŠB Ostava, 1973, t. 19, N 2, p. 209—223.
8. Roy S. K., Coble R. L. — J. Amer. Ceram. Soc., 1968, vol. 51, N 1, p. 1—10.

9. Schneider S. J., McDaniel C. L. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1967, vol. A71, N 4, p. 317—333.
10. Shirasuka K., Yamaguchi G., Momoda M. — J. Ceram. Soc. Japan, 1976, vol. 84, N 10, p. 523—524.
11. Viechnicki D., Schmid F., McCauley J. W. — J. Amer. Ceram. Soc., 1974, vol. 57, N 1, p. 47—48.

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Большое влияние на фазовые соотношения в этой системе оказывают состав газовой среды и связанные с ним изменения в структуре расплава и кристаллических фаз.

В работах [2—4] подвергнут критическому анализу вариант диаграммы состояния системы [1] с инконгруэнтно-плавящимися соединениями в «сухой» атмосфере. Согласно [3, 4], на устойчивость алюмината кальция состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ влияют не пары воды, а парциальное давление кислорода. В работе [4] предложено два варианта участка диаграммы между 44 и 56 мас. % Al_2O_3 — для окислительной и восстановительной атмосферы (рис. 75). Соответственно в окислительной среде (на воздухе)

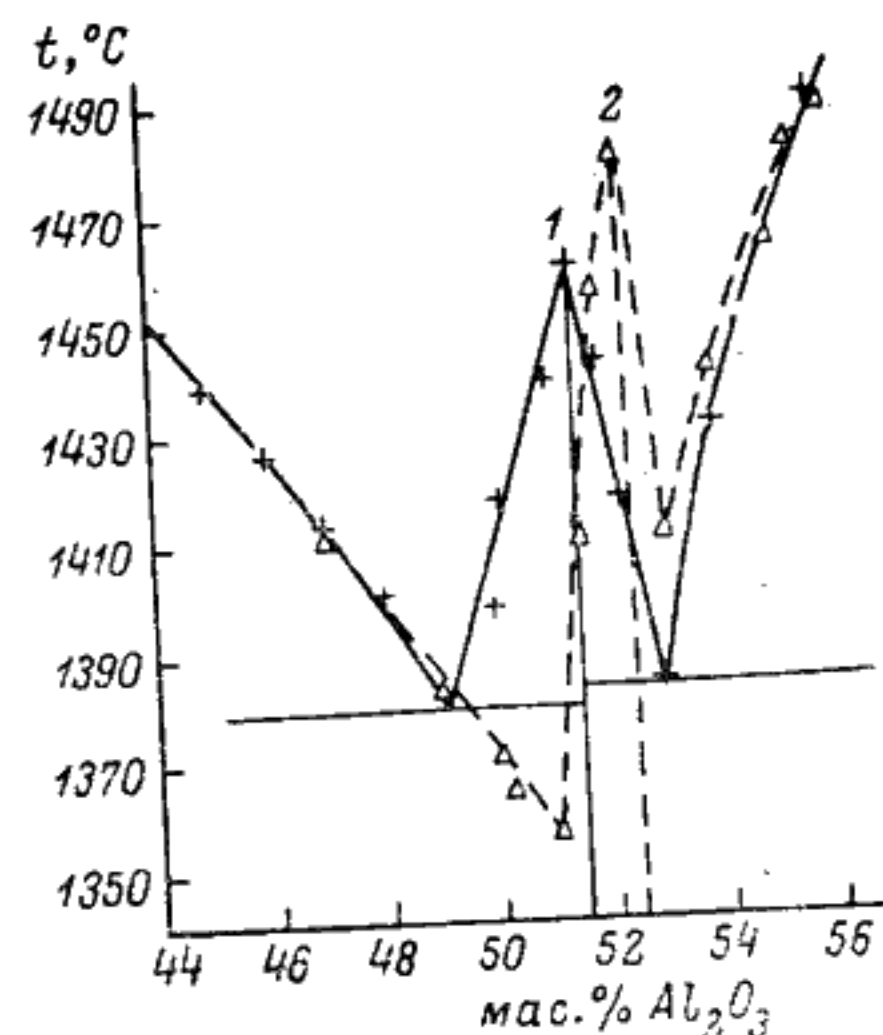


Рис. 75. Участок диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях окислительной (сплошная линия) и восстановительной (пунктирная) среды [4].

Точка 1 — плавление $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ при (1455 ± 5) °C; точка 2 — конгруэнтное плавление $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ при (1485 ± 5) °C.

система изучена методами ДТА, отжига и закалки в вакуумной печи сопротивления конструкции Галахова; в восстановительной среде (аргон+монооксид углерода) определение температур ликвидуса и солидуса проведено в высокотемпературном микроскопе, в котором нагревателем служит вольфрамовая спираль. В остальной части диапазона подтверждена диаграмма с конгруэнтно-плавящимися соединениями CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 и инконгруэнтно-плавящимися соединениями $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

В работах [5, 6] методами масс-спектрометрии результаты [4] подтверждены. Соединение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ устойчиво кристаллизуется в интервале парциальных давлений кислорода от $2.1 \cdot 10^4$ до 10^{-5} Па. Соединение $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ кристаллизуется в интервале $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} \div 10^{-15}$ Па [6]. При $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ Па и при 1031°C структура $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ достигает предела устойчивости и соединение распадается с образованием $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$; данная смесь плавится при $(1305 \pm 15)^\circ\text{C}$. Стеклообразование при закалке облегчается по мере уменьшения p_{O_2} [5, 6].

Согласно [4, 8, 9], различие в поведении системы при кристаллизации при разных парциальных давлениях кислорода связано с происходящими при этом изменениями в строении расплава и обусловлено образованием ассоциатов [10, 11, 12].

В расплавах системы в заметных количествах растворяются газообразные компоненты — водяной пар [13], азот до 0.4 % [14], монооксид углерода до 1 % [14].

Физико-химические свойства соединений обобщены в таблице.

Физико-химические свойства

Соединение	Температура плавления (разложения), характер атмосферы	Структура и ее пара			
		симметрия	координационное число		пространственная группа
			Ca^{2+}	Al^{3+}	
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	1535 (перитектика) 1455 *, воздух [4]; 1413, аргон [20]	Кубическая »	6, 7 6, 7	4 4	$P6_3$ $I\bar{4}3d$
$\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$	1465, вакуум [4]	Ромбическая	6	4	$Cmc2_1$
$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ [21] CaAl_2O_4	750 (перитектика) 1605	Кубическая Моноклиная	6 6, 9	4 4	$I\bar{4}3d$ $C_{2h}^2 - P2_1/c$
CaAl_4O_7	1765	Моноклиная	7	4	$C2/c, Cc_1$
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	1903 (перитектика)	Гексагональная	6	6	$P6_3/mmc$

* Теплота плавления равна 55.3 ккал/моль.

Структура $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ детально исследована в [15]. Искажение в октаэдрическом окружении атомов кислорода в присутствии коротких связей $\text{Ca}-\text{O}$ определяет большое количество напряжений, что способствует изменениям в структуре под действием воды и обуславливает высокую скорость гидратации соединений.

Соединение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ встречается в известковых включениях лав (так называемый минерал «майенит» [16]). Структура уточнена в [17]. Как показано в [18], два «лишних» атома кислорода легко замещаются на OH^- , F^- , Cl^- , таким образом, структурная формула является следующей — $\text{Ca}_{12}\text{O}_{1-n}(\text{OH})_n[\text{AlO}_{2.5}]_8[\text{AlO}_2]_6$. По данным [7], замещение на $(\text{OH})^-$ -группу происходит дискретно. Изоморфная емкость катионной подрешетки очень низкая [8]. Это соединение использовано в качестве матрицы оптического квантового генератора с активатором Nd^{3+} или Cr^{3+} [19]. Термопроводность вдоль оси роста $28.6 \text{ мВт/см} \cdot \text{град}$ [19]. Направление самопроизвольного роста $\langle 111 \rangle$ [9]. Обнаружены сегнетоэлектрические свойства [20]. Остальные свойства указаны в таблице.

Алюминатов кальция по [37]

метры	Коэффициент преломления	Коэффициент термического расширения, $10^{-4}/^\circ\text{C}$	Твердость, кгс/мм ²	Диапазон оптической прозрачности, мкм	Плотность, г/см ³
параметры элементарной ячейки, Å					
$a=15.262$, $a=12.087$	1.710 1.609	— 66.1 [7]; 44.3 ± 2.5 [20]	— 860 [7]; 6.9 (по Моосу) 330 [7]	0.35—5.6	3.04 2.686
$a=11.2536$, $b=10.9666$, $c=10.290$	$n_g=1.683$, $n_m=1.687$, $n_p=1.690$	—	—	—	2.50
$a=8.86$, $a=8.69$, $b=8.09$, $c=15.24$, $\beta=90.1^\circ$	$n_g=1.663$, $n_p=1.643$	$\alpha_a=98$ [29], $\alpha_b=73$, $\alpha_c=59$	930 [7]	0.35—5.0	2.981
$a=12.866$, $b=8.879$, $c=5.440$, $\beta=106.75^\circ$	$n_g=1.663$, $n_p=1.607$	$\alpha_a=14$ [7] ($20 \div 1100^\circ\text{C}$); —170 ($1100 \div 1400^\circ\text{C}$); $\alpha_b=70$, $\alpha_c=-9$ 91	1100 [7]	0.35—5.0 [26] 0.23—5.1 [28]	2.915
$a=5.536$, $c=21.825$	$n_g=1.702$, $n_p=1.669$	—	—	—	3.82

Структура соединения $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ уточнена в [30].

В работе [4] обратимая реакция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \rightleftharpoons \text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14} + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$ осуществлена при температурах выше 950°C в результате изменения парциального давления кислорода. Согласно [4], этот переход является хорошим признаком окислительного потенциала среды.

Соединение $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ получается как конечный продукт дегидратации $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [21]; при твердофазном синтезе из оксидов не образуется.

Метастабильная орторомбическая модификация CaAl_2O_4 , полученная в интервале температур $950\text{--}1100^\circ\text{C}$, при нагревании переходит в стабильную моноклинную [22]. В работе [23] приведены данные по тепловому расширению моноалюмината до 1200°C , показывающие линейное увеличение параметров по всем трем осям без признаков полиморфного перехода. Керамические образцы, активированные европием и синтезированные в графитовых тиглях при 1600°C , обладают длительным послесвечением (до 60 мин) Eu^{2+} , возбужденного УФ или рентгеновским излучением [24].

Структура CaAl_4O_7 уточнена в [25]. В [7] отмечено, что при 1000°C характер термической деформации меняется (см. таблицу). Рентгенодифракционные данные не позволяют предположить полиморфное превращение. Используется в качестве матрицы ОКГ [26–28]. Эмиссия Nd^{3+} при 290 К наблюдается на длине волн 0.8 и 1.5 мкм [26], 10 786 Å [28] с порогом возбуждения 40 Дж [28]; эмиссия Er^{3+} — на длине волн 1.550 и 1.582 мкм с порогом возбуждения 180 и 250 Дж [28].

Структура $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ окончательно не решена.

Литература

1. Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J. — Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1965, vol. 64, N 9, p. 409–423.
2. Brist C., Rolando P. — Ann. chim. (Ital.), 1966, vol. 56, N 3, p. 224–227.
3. Imlach J. A., Dent Glasser L. S., Glasser P. P. — Cem. Concr. Res., 1971, vol. 1, N 1, p. 57–61.
4. Чемякова Т. Ю., Удалов Ю. П. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1974, т. 10, № 12, с. 2191–2193.
5. Гладкий В. Н., Куликов И. С., Островская И. В., Телегин А. А. — Изв. АН СССР. Металлы, 1980, № 3, с. 78–82.
6. Гладкий В. Н., Куликов И. С., Островская И. В. — Там же, № 5, с. 50–54.
7. Чемякова Т. Ю. Физико-химическое исследование процессов кристаллизации алюминатов кальция и стронция: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1980. 39 с.
8. Удалов Ю. П., Чемякова Т. Ю., Ибрагимов Н. И. — В кн.: Всесоюз. совещ. по химии. тв. тела: Тез. докл. Свердловск, 1975, ч. 2, с. 92.
9. Удалов Ю. П., Чемякова Т. Ю. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1974, т. 10, № 11, с. 2036–2038.
10. Жмойдин Г. И., Смирнов Г. С., Гладкий В. Н. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1977, т. 13, № 3, с. 552–553.

11. Гладкий В. Н. Особенности строения и кристаллизации расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным измерения структурно-чувствительных свойств: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1977. 41 с.
12. Жмойдин Г. И. — В кн.: Свойства и структура шлаковых расплавов. М., 1970, с. 73–93.
13. Каалмыкова В. А., Маркарян Р. Л. — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 4, с. 108–112.
14. Schwerdtfeger K., Schubert H. G. — Arch. Eisenhüttenw., 1974, Bd 45, N 10, S. 649–655.
15. Mondal P., Jeffery J. W. — Acta crystallogr., 1975, vol. B31, N 4, p. 689–697.
16. Hentschel G. — News J. Miner. Mon., 1970, vol. 12, N 5, p. 547–552.
17. Williams P. P. — J. Amer. Ceram. Soc., 1968, vol. 51, N 9, p. 531–533.
18. Brizner L. H. — J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, N 6, p. 625–628.
19. Bartl H., Scheller T. — News J. Miner. Mon., 1970, vol. 12, p. 547–552.
20. Cockayne B., Lent B. — J. Cryst. Growth, 1979, vol. 46, N 4, p. 467–473.
21. Пономарев Е. В., Хейкер Д. М., Белов Н. В. — Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 5, с. 918–925.
22. Ito S., Ikai K., Sazuki K., Inagaki M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, vol. 58, N 1, p. 79–81.
23. Ficher G. R., Booth J. R., Geiger J. E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1977, vol. 60, N 5–6, p. 203–205.
24. Бланк Ю. С., Завьялова Т. А., Смирнова Р. И., Удалов Ю. П. — Прикл. спектроскопия, 1975, т. 22, № 2, с. 362. Деп. № 3200–74. 14.10.74.
25. Пономарев Е. В., Хейкер Д. М., Белов Н. В. — Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 6, с. 1140–1145.
26. Cockayne B., Robertson D. S. — Solid State Commun., 1964, vol. 2–3, p. 359–364.
27. Lindor A. J., Barton I. J., Goodwin D. W. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1972, vol. 5, N 12, p. 1519–1521.
28. Кеворков А. М., Каминский А. А., Багдасаров Х. С., Тевосян Т. А., Саркисов С. Э. — Кристаллография, 1973, т. 9, № 1, с. 161–162.
29. Fischer G. R., Booth J. R., Geiger J. E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1977, vol. 60, N 5–6, p. 203–205.
30. Vincent M. G., Jeffery J. W. — Acta crystallogr., 1978, vol. B34, N 5, p. 1422–1428.
31. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970. 544 с.
32. Carter P., McFerland T. — J. Iron Steel Inst., 1957, vol. 185, N 1, p. 54–63.

$\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Исследование системы проведено на воздухе, в качестве нагревателя использован лазер на CO_2 , регистрация температур — с помощью полупроводникового пирометра (точность измерений $\pm 10^\circ\text{C}$) [12]. Подтвержден общий вид диаграммы, предложенной в [3], и показано, что вариант [4] ошибочен. Новый вариант диаграммы приведен на рис. 76, инвариантные точки приведены в табл. 1.

Расхождения с вариантом [3] выражаются в более высоких значениях температур образования $\alpha\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и плавления осталь-