
ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ CaO–MgO–SiO₂

© 2023 г. И. К. Гаркушин¹, О. В. Лаврентьева¹, *, А. М. Штеренберг¹

¹Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: olavolga1965@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Построено древо фаз изученной ранее системы CaO–MgO–SiO₂, включающее три цикла и представленные пятнадцатью симплексами, разделяющимися между собой пятнадцатью стабильными секущими. В системе отмечено образование шести двойных и четырех тройных соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления. На основании древа фаз с учетом данных по элементам ограничения проведен прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных секущих и в фазовых вторичных треугольниках. Для фигуративных точек состава, отвечающих пересечениям стабильных и нестабильных секущих, на основе термодинамических данных описано химическое взаимодействие. Показано, что тройные соединения могут быть синтезированы по нескольким реакциям.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, оксиды, древо фаз, разбиение, стабильные и нестабильные секущие, тройные соединения, твердые растворы, прогноз

DOI: 10.31857/S0132665122100109, EDN: NOTQMS

ВВЕДЕНИЕ

Тройная система CaO–MgO–SiO₂ включает важные в прикладном отношении двухкомпонентные системы. В системе CaO–SiO₂ образуется ряд двойных соединений, входящих во многие силикатные материалы – портландцементные клинкеры, огнеупоры, шлаки горной металлургии в виде минералов ранкита 3CaO–2SiO₂, бредита α'-2CaO–SiO₂, ларнита β-2CaO–SiO₂, псевдоволластонита α-CaO–SiO₂, волластонита β-CaO–SiO₂. В системе MgO–SiO₂ ортосиликат магния Mg₂SiO₄ (форстерит) является основной фазой в форстеритовых огнеупорах [1, 2].

Фазовые соотношения и проекция политермы кристаллизации на треугольник составов системы CaO–MgO–SiO₂, а также фазовые равновесия в субсолидусной области сечения Mg₂Si₂O₆–CaMgSi₂O₆ при атмосферном давлении приведены в работах [1, 3–5]. Данные по ликвидусу тройной системы необходимы для технологии белогокаменного литья и ситаллов, технологии основных огнеупоров, металлургических шлаков [1, 2], а также для формирования биоактивного стекла с помощью микроволновой энергии [6].

Данные по системе CaO–MgO–SiO₂ используются для термодинамического моделирования и экспериментального исследования четырехкомпонентных систем (CaO–MgO–SiO₂–NiO [7], CaO–Al₂O₃–SiO₂–MgO [8–10]), пятикомпонентных систем

($\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [11–15]). Исследовано распределение кальция и магния между кремнием и шлаками при 1600°C в системе CaO-MgO-SiO_2 [16], проведена термодинамическая оценка фазовых диаграмм и оксидных фаз [3, 17]. Вязкость смесей жидких силикатных систем на основе структурной модели оценена в работах [18–20]. Также проводится моделирование и оценка плотности смесей системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21, 22]. Выполнено исследование формирования гидроксилатапата на стеклах системы CaO-MgO-SiO_2 с добавками B_2O_3 , Na_2O , P_2O_5 и CaF_2 [23].

Однако, при практически полностью изученном ликвидусе системы CaO-MgO-SiO_2 , полученном в результате многолетних исследований, не построено древо фаз. Представленная работа посвящена построению древа фаз, которое позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах системы. В работе проведено термодинамическое моделирование химического взаимодействия, на основе которого тройные соединения и смеси могут быть получены при различном сочетании исходных веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ, двойных и тройных соединений системы CaO-MgO-SiO_2 представлены в табл. 1 [24]. Максимальную температуру плавления имеет MgO , минимальную – SiO_2 . Из двойных соединений минимальная температура плавления характерна для соединения $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, максимальная – для $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Из тройных соединений при минимальной температуре плавится $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Максимальную температуру плавления имеет тройное соединение $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Характеристики двухкомпонентных систем, ограничивающих тройную систему, приведены в табл. 2.

В тройной системе образуется четыре тройных соединения (рис. 1), из которых два – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (T_1) и $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (T_2) – конгруэнтного типа плавления, а два соединения – $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (T_3) и $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (T_4) – инконгруэнтного плавления.

Методика построения древа фаз и описания основных реакций химического взаимодействия приведена в работе [8]. Древо фаз, построенное на основе данных [1], включает в качестве симплексов 15 вторичных фазовых треугольников, которые соединяются между собой пятнадцатью стабильными секущими (рис. 2). Совпадение числа стабильных секущих и числа вторичных треугольников связано с образованием в древе фаз трех циклов: $C_2\dots C_{11}$ (связан стабильной секущей T_1-T_2); $C_2\dots C_{11}\dots C_{15}\dots C_4$ (связан стабильными секущими T_1-T_2 , T_3-T_2), $C_{12}\dots C_{15}$ (связан стабильной секущей T_2-T_4). Линейная часть древа фаз представлена симплексами $C_1\dots C_3$.

Для прогноза кристаллизующихся фаз, кроме характеристик двойных систем, рассмотрим данные по фазовым диаграммам стабильных секущих [1].

$\text{CaSiO}_3\text{-Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – образуются ограниченные (граничные) твердые растворы (ОТР) на основе CaSiO_3 и $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$;

$\text{CaMgSiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ – ОТР на основе CaMgSiO_4 и Mg_2SiO_4 ;

$\text{CaMgSiO}_4\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ – ОТР на основе $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$;

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ – ОТР на основе Ca_2SiO_4 .

В табл. 3 приведен прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах древа фаз. Как видно из табл. 3, на большинстве стабильных секущих и в стабильных треугольниках присутствуют граничные твердые растворы (ОТР).

В результате нанесения нестабильных секущих (рис. 1) получен ряд пересечений со стабильными секущими. Для смесей, отвечающих пересечениям, опишем химическое взаимодействие с учетом термодинамических данных табл. 1. Стабильным секущим отвечает несколько нестабильных секущих, что видно из рис. 1 и табл. 3. Поэтому

Таблица 1. Характеристика исходных веществ и соединений

Вещество	Температура плавления, °С	Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	Энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
CaO	2627 ± 30	-635.089 ± 0.962	-603.475
MgO	2825 ± 25	-601.491 ± 0.292	-569.254
SiO ₂	1728	-910.940 ± 1.422	-856.669
3CaO·SiO ₂ (D ₁) (Ca ₃ SiO ₅)	2070 ± 20	-2930.473 ± 2.928	-2785.104
2CaO·SiO ₂ (D ₂) (Ca ₂ SiO ₄)	2130 ± 20	-2316.680 ± 4.184	-2200.018
3CaO·2SiO ₂ (D ₃) (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	1464 ± 5	-3956.306 ± 4.184	-3756.729
CaO·SiO ₂ (D ₄) (CaSiO ₃)	1544 ± 5	-1635.232 ± 1.673	-1549.598
MgO·SiO ₂ (D ₅) (MgSiO ₃)	1560 ± 5	-1548.916 ± 1.673	-1462.098
2MgO·SiO ₂ (D ₆) (Mg ₂ SiO ₄)	1877 ± 10	-2171.914 ± 2.092	-2052.929
CaO·MgO·2SiO ₂ (T ₁) (CaMgSi ₂ O ₆)	1392 ± 2	-3202.684 ± 4.184	-3028.534
2CaO·MgO·2SiO ₂ (T ₂) (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)	1454 ± 5	-3877.145 ± 3.430	-3679.786
3CaO·MgO·2SiO ₂ (T ₃) (Ca ₃ MgSi ₂ O ₈)	1575 ± 5	-4567.421 ± 1.757	-4340.197
CaO·MgO·SiO ₂ (T ₄) (CaMgSiO ₄)	1490	-2263.041 ± 0.292	-2145.454 ± 3.054

Таблица 2. Данные по точкам неинвариантных равновесий в двухкомпонентных системах [1]

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мас. %			Температура плавления, °С
		CaO	SiO ₂	MgO	
CaO–SiO ₂	Эвтектика	69.5	30.5	–	2050
	Дистектика	65.0	35.0	–	2130
	Перитектика	73.6	26.4	–	2079
	Перитектика	58.2	41.8	–	1464
	Эвтектика	54.5	45.5	–	1455
	Дистектика	48.2	51.8	–	1544
	Эвтектика	37.0	63.0	–	1435
	Монотектика	0.6	99.4	–	1698
MgO–SiO ₂	Эвтектика	–	37.0	63.0	1850
	Дистектика	–	42.9	57.1	1890
	Перитектика	–	62.5	37.5	1557
	Эвтектика	–	65.0	35.0	1543
	Монотектика	–	99.2	0.8	1695
CaO–MgO OTP CaO (17 мас. %) + + OTP MgO (7.8 мас. %)	Эвтектика	67.0	–	33.0	2370

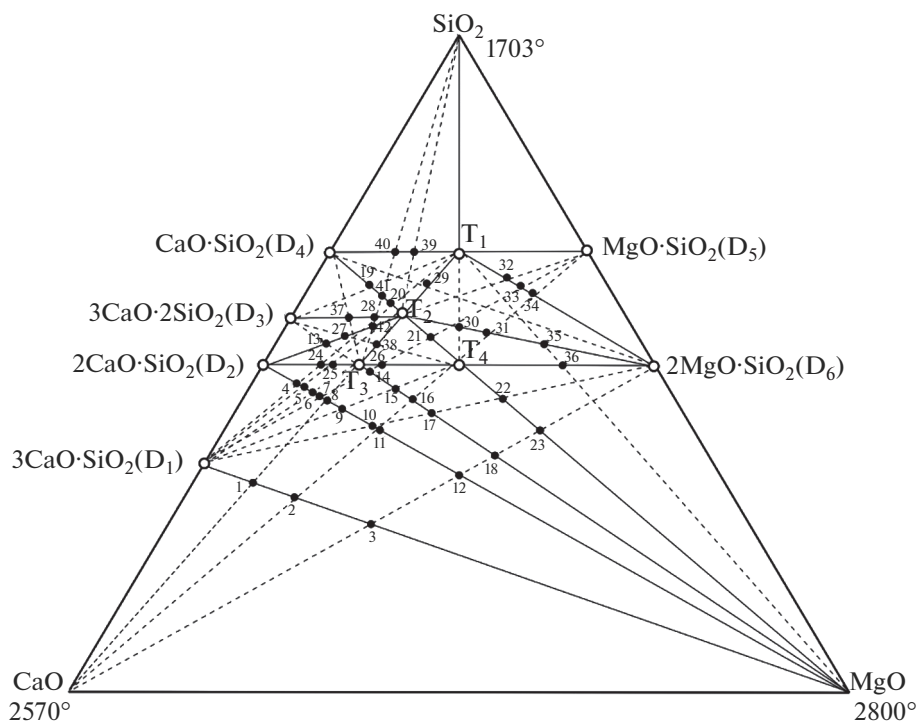


Рис. 1. Фазовый комплекс системы (составы – в молярных концентрациях эквивалентов; ○ – тройные соединения конгруэнтного плавления (T_1, T_2); ● – тройные соединения инконгруэнтного плавления (T_3, T_4)).

тройные соединения можно получить по следующим реакциям в случае термодинамического подтверждения (табл. 4): $Ca_3MgSi_2O_8$ – 19, 20, 47, 48, 49; $CaMgSiO_4$ – 50, 51, 53; $CaMgSi_2O_6$ – 54, 55; $Ca_2MgSi_2O_7$ – 18, 21, 52, 58.

Анализ табл. 4 показывает, что не только тройные соединения, но и смеси одинаковых веществ можно получить из различного сочетания исходных веществ. Например, MgO и Ca_3SiO_5 получается, согласно расчета, из смесей, приведенных в реакциях 1, 2, 3, 7, 8, 10, 22. Соединения Ca_2SiO_4 и MgO получаются по реакциям 4, 5, 9, 23, 26, 27, 30. Аналогично можно проследить получение одинаковых смесей и для других реакций из табл. 4. Некоторые реакции (11, 19, 20, 21, 23, 43, 47, 49, 51, 52, 54, 55) приведены ранее в работе [1]. $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$ для них рассчитаны. Практически многие реакции имеют $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$, что подтверждают данные табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый комплекс системы (рис. 1) и древо фаз (рис. 2) позволили провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных секущих и вторичных стабильных треугольниках с учетом данных по бинарным системам и тройным соединениям. Для смесей, отвечающих точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих, приведены уравнения возможных реакций и выполнен термодинамический расчет для стандартных условий (табл. 4).

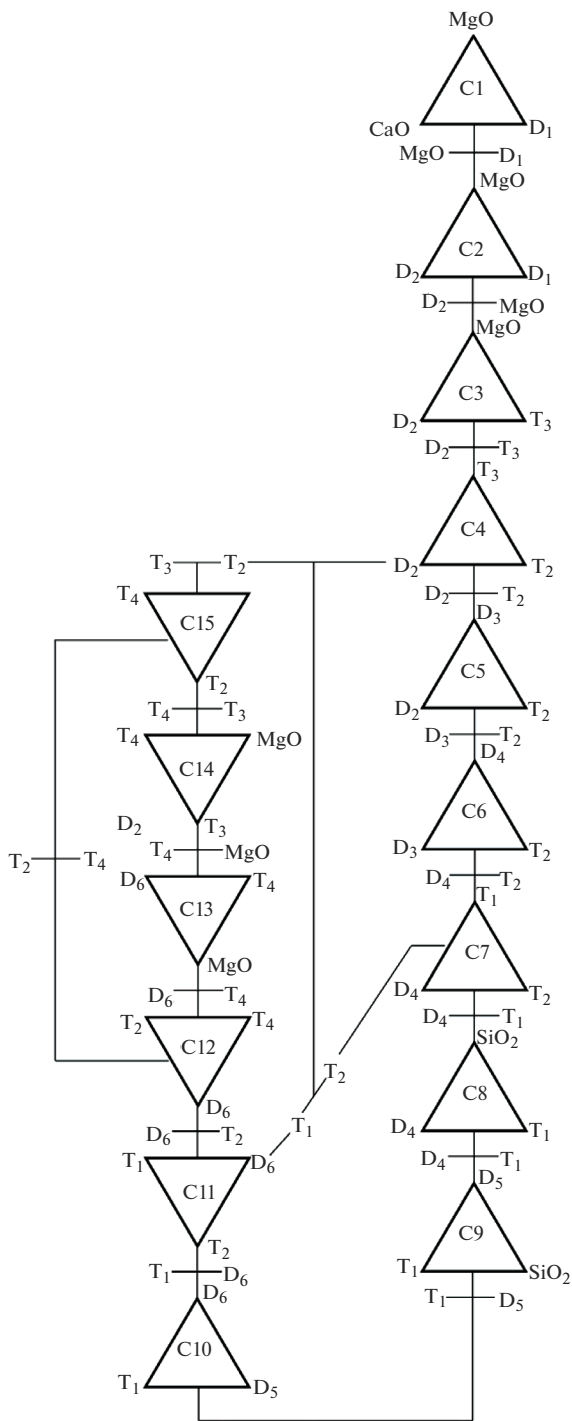


Рис. 2. Древо фаз системы CaO-MgO-SiO_2 .

Таблица 3. Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах древа фаз

Элемент древа фаз	Прогноз кристаллизующихся фаз
Секущие элементы	
$MgO-3CaO \cdot SiO_2(MgO-D_1)$	ОТР(MgO) + D_1
$MgO-2CaO \cdot SiO_2(MgO-D_2)$	ОТР(MgO) + D_2
$2CaO \cdot SiO_2-3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_2-T_3)$	D_2 + ОТР(T_3)
$2CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_2-T_2)$	D_2 + T_2
$3CaO \cdot 2SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_3-T_2)$	D_3 + T_2
$CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_4-T_2)$	ОТР(D_4) + T_2
$CaO \cdot SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_4-T_1)$	ОТР(D_4) + T_1
$SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(SiO_2-T_1)$	SiO_2 + ОТР(T_1)
$MgO \cdot SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_5-T_1)$	ОТР(D_5) + ОТР(T_1)
$2MgO \cdot SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_6-T_1)$	ОТР(D_6) + ОТР(T_1)
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(T_1-T_2)$	ОТР(T_1) + T_2
$2MgO \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(D_6-T_2)$	ОТР(D_6) + T_2
$2MgO \cdot SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot SiO_2(D_6-T_4)$	ОТР(D_6) + ОТР(T_4)
$MgO-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(MgO-T_4)$	ОТР(MgO) + ОТР(T_4)
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot SiO_2(T_3-T_4)$	ОТР(T_3) + ОТР(T_4)
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot SiO_2(T_2-T_4)$	T_2 + ОТР(T_4)
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2(T_3-T_4)$	ОТР(T_3) + ОТР(T_4)
Стабильные треугольники	
$MgO-CaO-D_1$	ОТР(MgO) + ОТР(CaO) + D_1
$MgO-D_1-D_2$	ОТР(MgO) + D_1 + D_2
$MgO-D_2-D_3$	ОТР(MgO) + D_2 + D_3
$D_2-T_2-T_3$	D_2 + T_2 + ОТР(T_3)
$D_2-D_3-T_2$	D_2 + D_3 + T_2
$D_3-D_4-T_2$	D_3 + D_4 + T_2
$D_4-T_1-T_2$	ОТР(D_4) + T_1 + T_2
$D_4-T_1-SiO_2$	ОТР(D_4) + T_1 + SiO_2
$D_5-T_1-SiO_2$	ОТР(D_5) + T_1 + SiO_2
$D_5-D_6-T_1$	ОТР(D_5) + ОТР(D_6) + ОТР(T_1)
$D_6-T_1-T_2$	ОТР(D_6) + T_1 + T_2
$D_6-T_2-T_4$	ОТР(D_6) + T_2 + ОТР(T_4)
$D_6-MgO-T_4$	ОТР(D_6) + ОТР(MgO) + ОТР(T_4)
T_3-T_4-MgO	ОТР(T_3) + ОТР(T_4) + ОТР(Mg)
$T_2-T_3-T_4$	T_2 + ОТР(T_3) + ОТР(T_4)

Из рис. 1 видно, что стабильные секущие имеют пересечения с несколькими нестабильными секущими: $MgO-D_1$ (на рисунке – точки эквивалентности 1, 2, 3); $MgO-D_2$ (4...12); D_2-T_3 (24, 25); D_2-T_2 (13, 27, 42); D_3-T_2 (19, 20, 41); D_6-T_1 (32...34); T_1-T_2 (29); D_6-T_2 (30, 31, 35); D_6-T_4 (36); $MgO-T_4$ (22, 23); T_3-T_4 (26); T_2-T_4 (21); T_2-T_3 (27, 38); D_4-T_1 (39, 40). Для стабильных секущих SiO_2-T_1 , D_5-T_1 подобные пересечения отсутствуют. Максимальное число пересечений – девять – отмечается для стабильной се-

Таблица 4. Уравнения реакций, тепловые эффекты и энергия Гиббса

№	Уравнение реакции (точка на рис. 1)	Тепловой эффект реакций ($-\Delta_r H_{298}^\circ$), кДж	Энергия Гиббса реакций ($-\Delta_r G_{298}^\circ$), кДж
1	$3\text{CaO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)	-9.830	-11.160
2	$5\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)	84.008	93.553
3	$4\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)	44.936	45.777
4	$\text{CaO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)	32.341	25.618
5	$2\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)	87.588	82.554
6	$3\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)	126.9	130.331
7	$3\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)	77.781	81.835
8	$2\text{CaO} + \text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)	-1.255	-1.554
9	$2\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (11)	99.077	100.224
10	$2\text{CaO} + \text{CaMgSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)	1.255	-1.954
11	$\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSiO}_4$ (14)	79.036	79.881
12	$3\text{CaO} + 2\text{MgSiO}_3 = \text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)	165.813	174.83
13	$\text{CaO} + 2\text{CaMgSiO}_4 = \text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)	7.741	15.068
14	$2\text{CaMgSiO}_4 + \text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31)	-25.939	-20.291
15	$\text{CaMgSiO}_4 + 2\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (34)	13.725	11.813
16	$2\text{CaO} + 3\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31)	132.159	139.471
17	$3\text{CaO} + 3\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)	187.320	196.407
18	$\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (T ₂)	39.372	47.777
19	$2\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (T ₃)	94.559	104.713
20	$\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (T ₃)	55.187	56.939
21	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (T ₂)	15.815	9.159
22	$3\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgO}$ (3)	56.271	60.258
23	$2\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO}$ (12)	77.570	78.647
24	$3\text{CaO} + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + 3\text{MgO}$ (18)	122.799	132.950
25	$\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{CaMgSiO}_4 + \text{MgO}$ (23)	57.529	58.304
26	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (6)	53.637	44.007
27	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = 4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (5)	130.120	119.332
28	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (7)	141.669	137.002
29	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (9)	41.337	38.732
30	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO}$ (7)	120.162	115.425
31	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (24)	137.151	141.491
32	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (42)	750.944	726.577
33	$\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (39)	49.831	41.877
34	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (20)	53.681	66.998
35	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (24)	76.483	75.325
36	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 4\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{MgO}$ (21)	179.316	190.012
37	$2\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (40)	83.847	74.195
38	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSiO}_4$ (26)	111.881	115.940
39	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (30)	197.818	211.589
40	$\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (41)	34.016	32.518

Таблица 4. Окончание

№	Уравнение реакции (точка на рис. 1)	Тепловой эффект реакции ($-\Delta_r H_{298}^\circ$), кДж	Энергия Гиббса реакций ($-\Delta_r G_{298}^\circ$), кДж
41	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3\text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{MgO}$ (15)	16.373	28.182
42	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{MgO}$ (17)	66.525	71.418
43	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 3\text{CaMgSiO}_4 + \text{MgO}$ (22)	116.313	114.654
44	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (13)	-13.222	-17.104
45	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (27)	-25.522	-22.379
46	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (19)	-11.381	-6.281
47	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т ₃)	-12.300	-5.275
48	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{MgO} = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т ₃)	1035.457	985.839
49	$3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т ₃)	12.888	27.411
50	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{CaMgSiO}_4$ (Т ₄)	37.488	37.961
51	$\text{CaSiO}_3 + \text{MgO} = \text{CaMgSiO}_4$ (Т ₄)	26.318	26.602
52	$2\text{CaSiO}_3 + \text{MgO} = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Т ₂)	5.190	11.336
53	$\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSiO}_4$ (Т ₄)	78.650	79.881
54	$\text{CaMgSiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Т ₁)	28.703	26.411
55	$\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Т ₁)	18.536	16.838
56	$3\text{MgO} + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (15)	11.132	20.814
57	$2\text{MgO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CaMgSiO}_4$ (36)	29.289	31.341
58	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Т ₂)	-15.215	-9.459
59	$2\text{SiO}_2 + 3\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (28)	63.598	61.827
60	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (38)	-37.822	-27.654
61	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (25)	76.483	75.325
62	$3\text{CaSiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (29)	22.190	6.597
63	$2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (33)	198.423	211.589
64	$\text{MgO} + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (35)	11.132	20.814
65	$\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (37)	-8.828	-9.991
66	$\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (39)	49.931	41.677

кушей $\text{MgO}-\text{D}_2$. Это означает, что возможны девять реакций, в результате которых получаются смеси различного содержания на стабильной секущей. Какая из реакций протекает в первую очередь определяется, прежде всего, термодинамическим расчетом, а также, по-видимому, кинетикой взаимодействия смесей.

Рассмотрим нестабильную секущую $\text{CaO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (D_6), которая пересекается со стабильными секущими $\text{MgO}-\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (точка 3), $\text{MgO}-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (точка 12), $\text{MgO}-\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (точка 18) и $\text{MgO}-\text{CaMgSiO}_4$ (точка 23). Этим пересечениям в табл. 4 соответствуют реакции 22...25. Максимальный тепловой эффект отвечает реакции 24 ($\Delta_r H_{298}^\circ = -122.705$ кДж). Поэтому при смешивании соединений CaO и Mg_2SiO_4 возможно сначала образование смеси $\text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз, включающих 15 стабильных треугольников, соединяющихся между собой пятнадцатью стабильными секущими, и включающее, кроме линейной части, три цикла. С учетом данных элементов ограничения и некоторым данным внутри тройной системы на основе древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы. Для точек эквивалентности, полученных пересечением нестабильных секущих со стабильными, описаны реакции химического взаимодействия и приведен расчет возможности их протекания по стандартным значениям тепловых эффектов и энергий Гиббса. Данные табл. 4 показывают, что тройные соединения и некоторые смеси можно получить из различных сочетаний исходных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы оксидов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
2. *Carlson W.D.* Reversed pyroxene phase-equilibria in CaO–MgO–SiO₂ from 925-degrees to 1,175-degrees-C at one atmosphere pressure // *J. Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1986. V. 92. № 2. P. 218–224.
3. *Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D.* Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. № 4. P. 313–333.
4. *Carlson W.D.* Subsolidus phase-equilibria on the forsterite-saturated join Mg₂Si₂O₆–CaMgSi₂O₆ at atmospheric pressure // *J. Am. Mineral.* 1988. V. 73. № 3–4. P. 232–241.
5. *Carlson W.D., Lindsley D.H.* Thermochemistry of pyroxenes on the join Mg₂Si₂O₆–CaMgSi₂O₆ // *J. Am. Mineral.* 1988. V. 73. № 3–4. P. 242–252.
6. *Essien E.R., Atasi V.N., Udobang E.U.* Microwave energy-assisted formation of bioactive CaO–MgO–SiO₂ ternary glass from bio-wastes // *Bulletin of Materials Science*. 2016. V. 39. № 4. P. 989–995.
7. *Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A.* Experimental investigation and thermodynamic modeling of the (NiO + CaO + SiO₂), (NiO + CaO plus MgO) and (NiO plus CaO + MgO + SiO₂) systems // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 86. P. 130–142.
8. *Ma X.D., Zhang D.W., Zhao Z.X., Evans T., Zhao B.J.* Phase Equilibria Studies in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.10 // *ISIJ International*. 2016. V. 56. № 4. P. 513–519.
9. *Ma X.D., Wang G., Wu S.L., Zhu J.M., Zha B.J.* Phase Equilibria in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags // *ISIJ International*. 2015. V. 55. № 11. P. 2310–2317.
10. *Ma X.D., Wang G., Wu S.L., Zhu J.M., Zha B.J.* Phase Equilibria in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags // *ISIJ INTERNATIONAL*. 2015. V. 55. № 1. P. 2310–2317.
11. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Zhang B., Jiang M.F.* Experimental Determination of the Phase Diagram for CaO–SiO₂–MgO–10% Al₂O₃–5TiO₂ // *ISIJ International*. 2016. V. 56. № 7. P. 1124–1131.
12. *Shi J.J., Chen M., Santoso I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A.* 1250 degrees C liquidus for the CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃–TiO₂ system in air // *Ceramics International*. 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
13. *Shi J.J., Chen M., Wan X.B., Taskinen P., Jokilaakso A.* Phase Equilibrium Study of the CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ System at 1300 degrees C and 1400 degrees C in Air // *JOM*. 2020. V. 72. № 9. P. 3204–3212.
14. *Gao Y.H., Liang Z.Y., Liu Q.C., Bian L.T.* Effect of TiO₂ on the Slag Properties for CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ System // *Asian J. Chemistry*. 2012. V. 24. № 11. P. 5337–5340.
15. *Shi J.J., Chen M., Santoso I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A.* 1250 degrees C liquidus for the CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃–TiO₂ system in air // *J. Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
16. *Jakobsson L.K., Tangstad M.* Thermodynamic Activities and Distributions of Calcium and Magnesium Between Silicon and CaO–MgO–SiO₂ Slags at 1873 K (1600 degrees C) // *Metall. Mater. Trans. B*. 2015. V. 46. № 2. P. 595–605.
17. *Garkushin I.K., Lavrenteva O.V., Shterenberg A.M.* Forecast of Crystallizing Phases and Description of the Chemical Interaction in the Al₂O₃–TiO₂–MgO System // *J. Phys. Chem. Glasses*. 2021. V. 47. № 6. P. 622–629.

18. *Lopez-Rodriguez J., Romero-Serrano A., Hernandez-Ramirez A., Perez-Labra M., Cruz-Ramirez A., Rivera-Salinas E.* Use of a Structural Model to Calculate the Viscosity of Liquid Silicate Systems // *ISIJ International*. 2018. V. 58. № 2. P. 220–226.
19. *Shu Q., Wang L., Chou K.C.* Estimation of viscosity for some silicate ternary slags // *J. Mining and Metallurgy, Section B*. 2014. V. 50. № 2. P. 139–144.
20. *Licko T., Danek V.* Viscosity and structure of melts in the system CaO–MgO–SiO₂ // *J. Phys. Chem. Glasses*. 1986. V. 27. № 1. P. 22–26.
21. *Zhang G.H., Singh A.K., Chou K.C.* An Empirical Model for Estimating Density of Multicomponent System Based on Limited Data // *J. High Temperature Materials and Processes*. 2009. V. 28. № 5. P. 309–314.
22. *Moharana N., Seetharaman S., Viswanathan N.N., Kumar K.C.H.* Modelling the density of Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂ system using the CALPHAD approach // *J. CALPHAD*. 2020. V. 7. (101781).
23. *Kansal I., Goel A., Tulyaganov D.U., Rajagopal R.R., Ferreira J.* Structural and thermal characterization of CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅–CaF₂ glasses // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 11. P. 2739–2746.
24. Термодинамические константы веществ. Вып. IX / Под. ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с.