
ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$

© 2022 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 01.07.21 г.

После доработки 30.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Оксидные системы имеют важное значение для получения различных керамических материалов. Теоретической основой прогноза кристаллизующихся фаз и описания химического и фазового взаимодействия является построение древа фаз трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$, исследованной ранее, на основе разбиения которой выявлены вторичные фазовые треугольники и стабильные секущие. Разветвленное древо фаз представлено шестью стабильными треугольниками, соединяющимися между собой пятью стабильными секущими. Выполнен прогноз кристаллизующихся фаз на основе древа фаз. Только с участием MgO и MgAl_2O_4 образуются граничные твердые растворы. Описаны основные реакции, протекающие в системе, для эквивалентных количеств нестабильных веществ в точках пересечения стабильных и нестабильных секущих, а также для любых тройных смесей. На основании проведенных термодинамических расчетов дана оценка возможности протекания реакций.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, оксиды, двойные оксиды, древо фаз, разбиение, стабильные треугольники, стабильные секущие, твердые растворы, прогноз

DOI: 10.31857/S0132665121060123

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые соотношения в оксидных системах, включающих оксиды алюминия, титана и магния исследованы во многих работах [1–13]. Прикладное значение эти системы имеют для моделирования процессов шлакообразования, а также для получения керамики с различными свойствами [14, 15]. Кроме фазовых реакций в указанных системах возможно протекание реакций обмена, так как на смежных сторонах треугольников составов образуются бинарные соединения [16, 17].

В солевых взаимных системах для прогнозирования кристаллизующихся фаз, а также для описания химического взаимодействия применяется древо фаз [18–26]. В тройных системах возможно построение древ фаз, осуществление прогноза кристаллизующихся фаз, а также описание химического взаимодействия, которое возможно при образовании как минимум двух двойных соединений на смежных сторонах треугольника состава [20, 21].

В данной работе предложено построение древа фаз трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$ на основе известного разбиения, выполнен прогноз кристаллизующихся фаз на основе древа фаз, а также проведено описание химического взаимодействия и фазовых превращений.

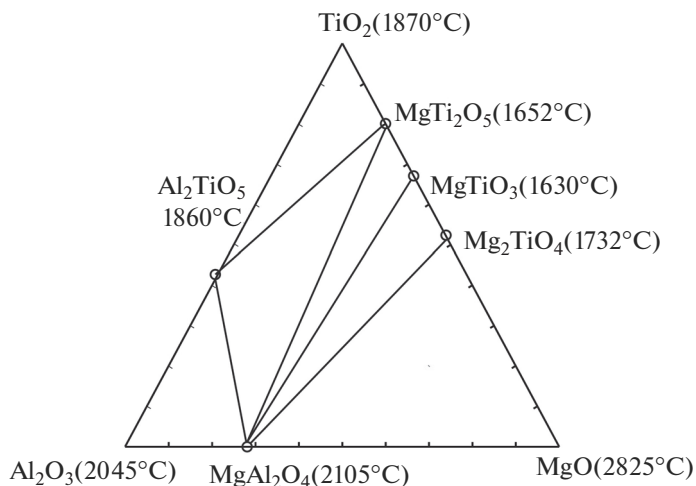


Рис. 1. Стабильный фазовый комплекс системы [26].

Построение древа фаз и прогноз кристаллизующихся фаз. На фазовый треугольник (рис. 1) наносятся данные по температурам плавления индивидуальных веществ и соединений, а также состав соединений в молярных концентрациях эквивалентов веществ (экв. %) [26] (табл. 1). Термические и термодинамические данные, приведенные в табл. 1, взяты из [27]. В справочной базе [28] приведены некоторые экспериментальные данные для выборочных изотермических сечений данной системы.

Используя данные рис. 1, построено древо фаз (рис. 2), которое имеет разветвленное строение и включает 6 стабильных треугольников, соединяющихся между собой пятью стабильными секущими. Древо фаз позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз с учетом данных по ограняющим двойным системам: граничные твердые растворы образуются в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе MgO (ГР_1) и MgAl_2O_4 (ГР_2) (табл. 2). Стабильные секущие $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ и $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\text{MgTi}_2\text{O}_5$ по данным [29] представлены непрерывными рядами твердых растворов – НРТР1 и НРТР2.

Таблица 1. Характеристика исходных веществ и соединений [27]

Соединение	Стандартные значения		Температура фазовых переходов	
	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	плавления, °С	полиморфизма, °С
Al_2O_3	-1675.692 ± 1.255	-1582.271	2053 ± 4	
MgO	-601.491 ± 0.292	-569.254	2825 ± 25	–
TiO_2	-943.868 ± 0.962	-888.610	1870 ± 15	рутил 893–1373 К анатаз брукит
Al_2TiO_5	-2607.209	-2461.028	1860 ± 20	α/β – 1820
MgAl_2O_4	-2300.781 ± 2.092	-2175.897	2115 ± 15	–
Mg_2TiO_4	-2164 ± 1.631	-2047.444	1750 ± 15	–
MgTiO_3	-1571.927 ± 1.464	-1483.587	1660 ± 20	–
MgTi_2O_5	-2507.889 ± 2.928	-2367.470 ± 3.472	1650 ± 20	–

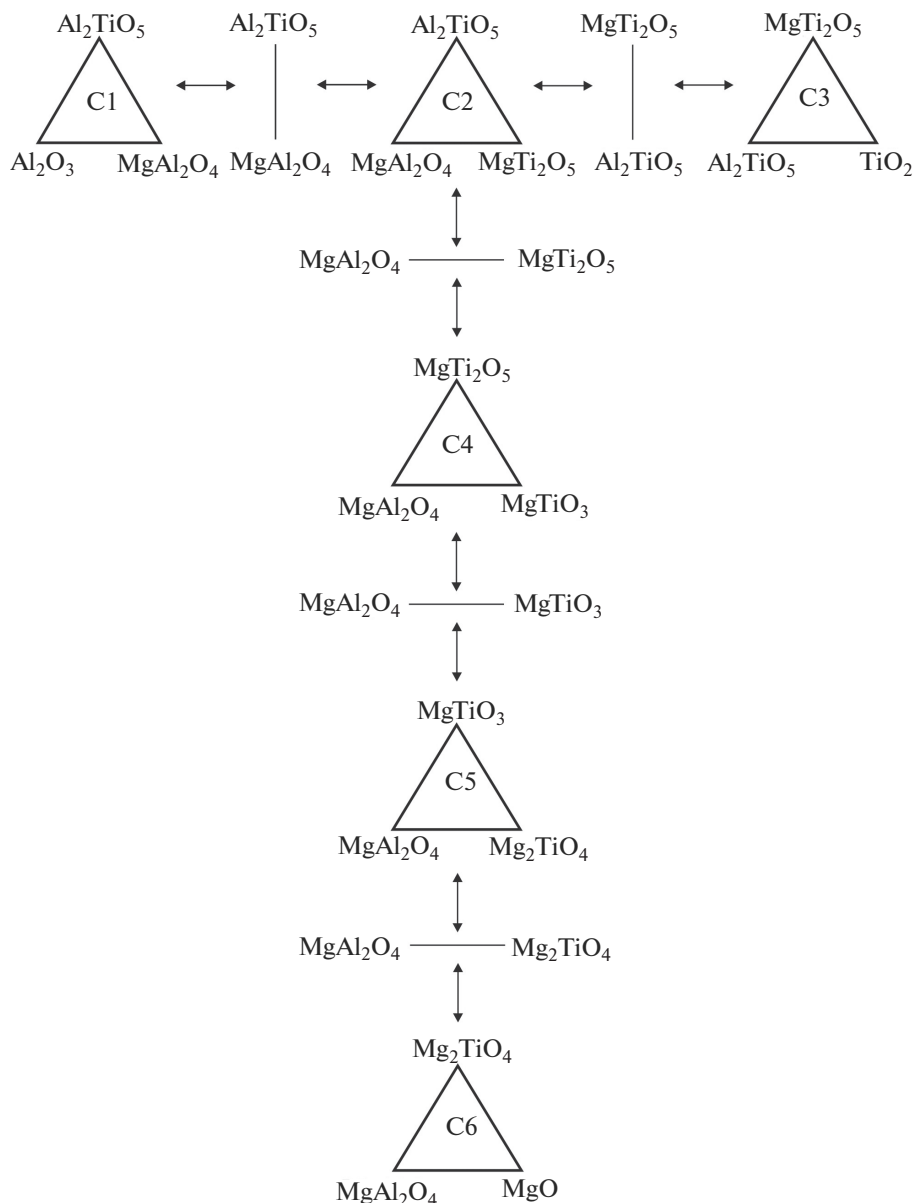


Рис. 2. Древо фаз системы Al_2O_3 - TiO_2 - MgO .

Описание химического взаимодействия. Основные реакции химического взаимодействия, как показано в работах Курнакова [29], Радишева [30] и др. [22–25], записываются в тройных и тройных взаимных системах для солей, отвечающих пересечениям стабильных и нестабильных секущих. Поэтому нанесем на фазовый комплекс, изображенный на рис. 1, нестабильные секущие и обозначим точки пересечения со стабильными секущими (K_1 – K_{13}) (рис. 3).

Таблица 2. Элементы диаграмм, в которых протекают реакции химического взаимодействия

Точка диаграммы	Секущие		Четырехугольники
	нестабильные	стабильные	
K ₁	MgO–Al ₂ TiO ₅	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–MgTi ₂ O ₅
K ₂	MgO–Al ₂ TiO ₅	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–MgTiO ₃
K ₃	MgO–Al ₂ TiO ₅	Mg ₂ TiO ₄ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–Mg ₂ TiO ₄
K ₄	TiO ₂ –MgAl ₂ O ₄	MgTi ₂ O ₅ –Al ₂ TiO ₅	Al ₂ TiO ₅ –TiO ₂ –MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄
K ₅	Al ₂ O ₃ –MgTiO ₃	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –Al ₂ TiO ₅
K ₆	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTiO ₃
K ₇	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTi ₂ O ₅
K ₈	Al ₂ O ₃ –MgTi ₂ O ₅	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTi ₂ O ₅ –Al ₂ TiO ₅
K ₉	Al ₂ O ₃ –MgTiO ₃	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –Al ₂ TiO ₅
K ₁₀	Al ₂ TiO ₅ –MgTiO ₃	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –MgTi ₂ O ₅
K ₁₁	Al ₂ TiO ₅ –Mg ₂ TiO ₄	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTi ₂ O ₅
K ₁₂	Al ₂ TiO ₅ –Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTiO ₃
K ₁₃	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄ –MgAl ₂ O ₄ –Al ₂ TiO ₅

Таблица 3. Уравнения реакций для смесей, отвечающих точкам эквивалентности К

Точка эквивалентности	Уравнение реакции (номер)	Тепловой эффект реакций $\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж	Энергия Гиббса реакций $\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж	Кристаллизующиеся фазы
K ₁	$3\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (1)	–90.560	–89.446	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₂	$2\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (2)	–62.517	–59.948	MgTiO ₃ , GP2
K ₃	$3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (3)	–53.099	–54.551	HPTR1
K ₄	$3\text{TiO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (4)	+17.287	+13.229	HPTR2
K ₅	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{MgTiO}_3 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (5)	+10.876	+6.078	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₆	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (6)	–33.016	–29.769	MgTiO ₃ , GP2
K ₇	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (7)	–55.156	–53.460	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₈	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (8)	+19.766	+16.330	Al ₂ TiO ₅ , GP2
K ₉	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (9)	+15.32	+12.040	Al ₂ TiO ₅ , GP2
K ₁₀	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 3\text{MgTiO}_3 = 2\text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (10)	+6.431	+0.952	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₁₁	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (11)	–37.461	–34.895	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₁₂	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{Mg}_2\text{TiO}_4 = 3\text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (12)	–81.353	–70.742	MgTiO ₃ , GP2
K ₁₃	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (13)	–17.695	–18.565	Al ₂ TiO ₅ , GP2

В табл. 2 приведены четырехугольники, в которых пересекаются стабильные и нестабильные секущие.

В табл. 3 представлены основные уравнения для смесей, отвечающих точкам пересечения нестабильных и стабильных секущих тройной системы.

Рассмотрим описание химического взаимодействия для любых смесей из 3–8 оксидов аналогично описанию химического взаимодействия во взаимных солевых системах [20, 21]. Отличие состоит в том, что неизвестные коэффициенты в правой части уравнений реакций уравнивают по числу атомов элементов в левой части, пока исход-

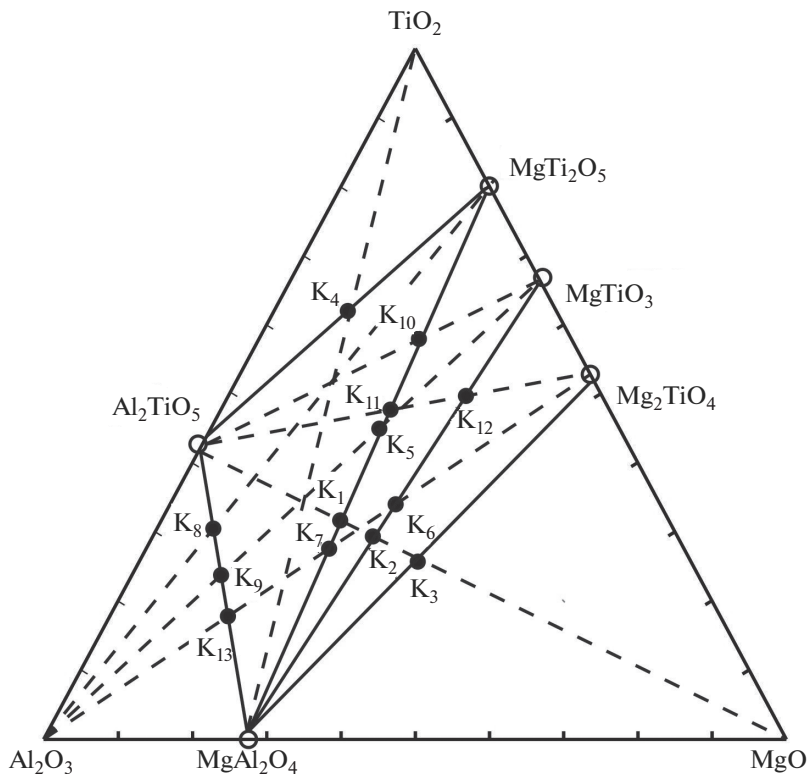


Рис. 3. Совмещение стабильного и нестабильного комплексов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$.

ная смесь после расплавления и кристаллизации не попадет на стабильную секущую или в стабильный треугольник.

Пример 1. Возьмем исходную смесь из трех веществ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 3\text{MgO}$ и запишем правую часть для симплекса $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgAl}_2\text{O}_4$:

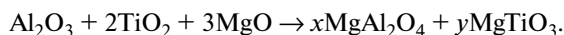


Составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2x + 2y + 2z = 2 = \text{Al} & 2x + 2 \times 2 + 2 \times 3 = 2 \\ y = 2 = \text{Ti} & x = -4 \\ z = 3 = \text{Mg} \end{cases}$$

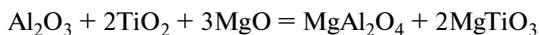
$x < 0$, сплав после кристаллизации не попадает в выбранный симплекс.

Рассмотрим стабильную секущую $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgTiO}_3$.



$$\begin{cases} 2x = 2 = \text{Al} & x = 1; y = 2 \\ x + y = 3 = \text{Mg} \\ y = 2 = \text{Ti} \end{cases}.$$

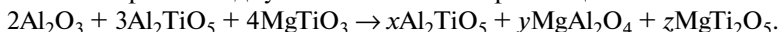
Коэффициенты в правой части уравнения положительные. Общее уравнение запишется в виде:



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = -76.734 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -75.818 \text{ кДж}).$$

После расплавления и кристаллизации смесь принадлежит стабильной секущей $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgTiO}_3$.

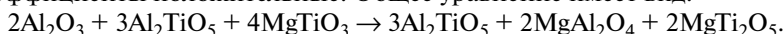
Пример 2. Рассмотрим исходную смесь также из трех веществ:



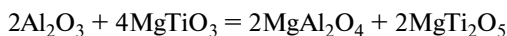
Решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 2x + 2y = 10 = \text{Al} & 2y = 7 - x \\ y + z = 4 = \text{Mg} & 2x + 7 - x = 10 \\ x + 2y = 7 = \text{Ti} & x = 3; y = 2; z = 2 \end{cases}.$$

Все коэффициенты положительные. Общее уравнение имеет вид:



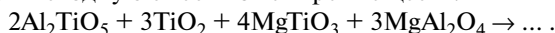
Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в фазовый треугольник $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgTi}_2\text{O}_5$. Таким образом, химическое взаимодействие возможно протекает по реакции



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = +21.752 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = +12.016 \text{ кДж}),$$

а Al_2TiO_5 не участвует в реакции.

Пример 3. Возьмем исходную смесь из четырех веществ:



Рассмотрим симплекс 1.



$$\begin{cases} 2x + 2y + 2z = 10 = \text{Al} & y = 9; z = 7 \\ y = 9 = \text{Ti} & 2x = -22; x = -11 < 0. \\ z = 7 = \text{Mg} \end{cases}$$

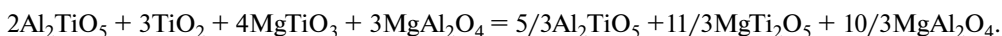
Состав не принадлежит симплексу C1 после расплавления и кристаллизации.

Рассмотрим симплекс 2.

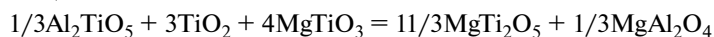


$$\begin{cases} 2x + 2z = 10 = \text{Al} & x + z = 5 \\ x + 2y = 9 = \text{Ti} & x = 5/3; y = 11/3; z = 10/3 \\ y + z = 7 = \text{Mg} \end{cases}$$

Окончательное уравнение имеет вид:



Смесь после расплавления принадлежит стабильному треугольнику $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5\text{--MgAl}_2\text{O}_4$. В реакции:



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = +25.250 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = +14.416 \text{ кДж}).$$

В реакции полностью участвуют TiO_2 , MgTiO_3 и частично Al_2TiO_5 . В результате реакции происходит накопление MgAl_2O_4 (1/3 моль).

Примеры с исходными пятью и более веществами и продукты взаимодействия приведены в табл. 4.

Таблица 4. Исходные смеси веществ и продуктов реакций

Исходная смесь (левая часть уравнения реакции)	Продукты реакции – симплексы (правая часть уравнения реакции)
<i>Пример 4.</i> $Al_2O_3 + 2TiO_2 + 3MgO + Al_2TiO_5 + 2MgTi_2O_5$	$1/3Al_2TiO_5 + 10/3MgTi_2O_5 + 5/3MgAl_2O_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -72.447$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -75.176$ кДж
<i>Пример 5.</i> $Al_2TiO_5 + MgAl_2O_4 + MgTi_2O_5 + MgTiO_3 +$ $+ Mg_2TiO_4$	$2MgAl_2O_4 + 2MgTi_2O_5 + MgTiO_3$ (C4), $\Delta_r H_{298}^\circ = -37.461$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -34.895$ кДж
<i>Пример 6.</i> $Al_2O_3 + TiO_2 + MgO + Al_2TiO_5 + MgTi_2O_5 +$ $+ MgTiO_3 + MgAl_2O_4$	$Al_2TiO_5 + 2MgTi_2O_5 + 2MgAl_2O_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -15.692$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -19.645$ кДж
<i>Пример 7.</i> $Al_2O_3 + 2TiO_2 + 3MgO + Al_2TiO_5 + 2MgTi_2O_5 +$ $+ 3MgTiO_3 + 2Mg_2TiO_4 + 3MgAl_2O_4$	$2Al_2TiO_5 + 8MgTi_2O_5 + 5MgAl_2O_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -158.087$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -146.660$ кДж

Таблица 5. Кристаллизующиеся фазы в стабильных и секущих элементах системы Al_2O_3 – MgO – TiO_2

Стабильная секущая	Фазы	Стабильный треугольник	Фазы
$MgTi_2O_5$ – $MgAl_2O_4$	ГР2, Al_2TiO_5	Al_2O_3 – Al_2TiO_5 – $MgAl_2O_4$	Al_2O_3 , Al_2TiO_5 , ГР2
Al_2TiO_5 – $MgTi_2O_5$	НРТР2	Al_2TiO_5 – $MgAl_2O_4$ – $MgTi_2O_5$	ГР2, НРТР2
$MgAl_2O_4$ – $MgTi_2O_5$	ГР2, $MgTi_2O_5$	Al_2TiO_5 – $MgTi_2O_5$ – TiO_2	НРТР2, TiO_2
$MgAl_2O_4$ – $MgTiO_3$	ГР2, $MgTiO_3$	$MgAl_2O_4$ – $MgTi_2O_5$ – $MgTiO_3$	ГР2, $MgTi_2O_5$, $MgTiO_3$
$MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4	НРТР1	$MgAl_2O_4$ – $MgTiO_3$ – Mg_2TiO_4	ГР2, $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4
		$MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 – MgO	ГР2, Mg_2TiO_4 , ГР1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Древо фаз системы позволило провести прогноз фаз, кристаллизующихся после расплавления смесей (табл. 5).

Стабильным секущим может отвечать несколько нестабильных секущих (табл. 6).

Две стабильных секущих Al_2TiO_5 – $MgTi_2O_5$ (K₄) и $MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 (K₃) имеют по одной нестабильной секущей $MgAl_2O_4$ – TiO_2 и Al_2TiO_5 – MgO соответственно.

Таблица 6. Стабильные и нестабильные секущие

Стабильные секущие	Соответствующие нестабильные секущие	Соотношение исходных веществ
Al_2TiO_5 – $MgAl_2O_4$ (K ₈ , K ₉ , K ₁₃)	Al_2O_3 – Al_2TiO_5 Al_2O_3 – $MgTiO_3$ Al_2O_3 – Mg_2TiO_4	(3 : 1) (2 : 1) (3 : 1)
$MgAl_2O_4$ – $MgTi_2O_5$ (K ₁₀ , K ₁₁ , K ₅ , K ₁ , K ₇)	Al_2TiO_5 – $MgTiO_3$ Al_2TiO_5 – Mg_2TiO_4 Al_2O_3 – $MgTiO_3$ Al_2TiO_5 – MgO Al_2O_3 – Mg_2TiO_4	(1 : 3) (1 : 1) (1 : 2) (2 : 3) (3 : 2)
$MgAl_2O_4$ – $MgTiO_3$ (K ₁₂ , K ₆ , K ₂)	Al_2TiO_5 – Mg_2TiO_4 Al_2O_3 – Mg_2TiO_4 Al_2TiO_5 – MgO	(1 : 2) (1 : 1) (1 : 2)

Для стабильной секущей $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ максимальное число нестабильных секущих равно пяти. Также необходимо отметить, что в результате взаимодействия различного соотношения нестабильных оксидов получаются различные соотношения (для смесей точек К) на стабильных секущих.

Анализ энергий Гиббса ($\Delta_r G_{298}^\circ$) реакций, приведенных в табл. 3, показывает, что взаимодействие исходных смесей, отвечающих точкам K_4 , K_5 , K_8 , K_9 , K_{10} маловероятны при стандартной температуре ($\Delta_r G_{298}^\circ > 0$).

Анализ энергий Гиббса реакций, приведенных в табл. 4, а также примеров 1–3 показывает, что реакции в примерах 2 и 3 имеют $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, поэтому маловероятны для стандартной температуры.

Применение метода атомного баланса позволяет определить принадлежность продуктов взаимодействия в симплексе треугольника составов для 3–8 исходных смесей при их расплавлении и кристаллизации. Однако не все возможные пересечения стабильного и нестабильного комплексов, а также произвольно выбранные смеси оксидов и двойных оксидов из примеров 3–7, могут быть описаны соответствующими реакциями взаимодействия. Необходимо термодинамическое подтверждение протекания химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$, которое представлено шестью стабильными треугольниками, соединяющимися между собой пятью стабильными секущими. С учетом данных по двойным системам и секущим $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{TiO}_4$ выполнен прогноз кристаллизующихся фаз.

Описаны реакции обмена (метатезиса) для смесей, отвечающих составам точек пересечения стабильных и нестабильных секущих. Смесей на стабильных секущих могут быть получены из нескольких нестабильных секущих.

Методом атомного баланса описано взаимодействие для любых смесей веществ от 3 до 8, входящих в тройную систему. Используя этот метод, можно корректировать исходную шихту из оксидов и двойных оксидов при определении смеси после расплавления и кристаллизации в соответствующем фазовом вторичном треугольнике.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilatovskaia M., Saenko I., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Experimental study of phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$ system and thermodynamic assessment of the binary MgO--TiO_2 system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 11. P. 5198–5218.
2. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Zhang B., Jiang M.F.* Phase equilibria of $\text{CaO--SiO}_2\text{--}5 \text{ wt \% MgO--}10 \text{ wt \% Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ system at 1300 degrees C and 1400°C relevant to Ti-bearing furnace slag // *J. Alloys and Compd.* 2017. V. 699. P. 193–199.
3. *Sun L.F., Shi J.J., Zhang B., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Jiang M.F.* Liquidus and phase equilibria in $\text{CaO--SiO}_2\text{--}5\% \text{ MgO--}20\% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ system // *J. Cent. South Univ.* 2017. V. 24. № 1. P. 48–55.
4. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Zhang B., Jiang M.F.* Experimental Determination of the Phase Diagram for $\text{CaO--SiO}_2\text{--MgO--}10\% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{TiO}_2$ // *ISIJ International.* 2016. V. 56. № 7. P. 1124–1131.
5. *Guo C.H., Zhang Y.X.* Multicomponent diffusion in silicate melts: $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ system // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2019. V. 259. P. 412–412.
6. *Sun L.F., Shi J.J., Yu Z., Jiang M.F.* Phase equilibria and liquidus surface of $\text{CaO--SiO}_2\text{--}5 \text{ wt \% MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ slag system // *Ceramics International.* 2019. V. 45. № 1. P. 481–487.
7. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Jiang M.F.* Phase Equilibrium Investigation for $\text{CaO--SiO}_2\text{--}5 \text{ wt \% MgO--}20 \text{ wt \% Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ System Relevant to Ti-bearing Slag System // *ISIJ International.* 2018. V. 58. № 3. P. 431–438.

8. Shi J.J., Chen M., Santos I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A. 1250°C liquidus for the CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃–TiO₂ system in air // *Ceramics International*. 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
9. 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°C in Air // *JOM*. 2020. V. 72. № 9. P. 3204–3212.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Yao Z., Ma X.D., Lyu S. Phase equilibria of the Al₂O₃–CaO–SiO₂–(0%, 5%, 10%) MgO slag system for non-metallic inclusions control // *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2021. V. 72. N Article 102227.
14. Masahiro F., Toshinobu Y., Masahide T. Decomposition Free Al₂TiO₅·MgTi₂O₅ Ceramics with Low-Thermal Expansion Coefficient // *New Journal of Glass and Ceramics*. 2013. V. 3. P. 111–115.
15. Xirouchakis D., Smirnov A., Woody K., Lindsley D.H., Andersen F.J. Thermodynamics and stability of pseudobrookite-type MgTi₂O₅ (karrooite) // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. № 5–6. P. 658–667.
16. Афиногенов Ю.Н., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: Учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и доп. М.: МФТИ, 2006. 332 с. ISBN 5-89981-438-1.
17. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А., Колядо А.В. Курс физико-химического анализа: Учеб. пособ. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 352 с.
18. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции *n*-мерных полиэдров // Прикладная многокомпонентная геометрия. Сб. трудов МАИ. М.: МАИ, 1969. Вып. 187. С. 76–82.
19. Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первицова В.Н. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексным соединением с применением графов и ЭВМ // Докл. АН СССР, 1972. Т. 202. Вып. 4. С. 850–853.
20. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Дифференциация четырехкомпонентной системы из шести солей Na, K, Ca || Cl, MoO₄ и схема описания химического взаимодействия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 752–755.
21. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: Учеб. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1999. 116 с.
22. Посыпайко В.И., Штер Г.Е., Васина Н.А. Практическое применение конверсионного метода анализа при исследовании пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Na, K, Ba || F, MoO₄, WO₄ // Докл. АН СССР. Т. 28. Вып. 3. С. 613–618.
23. Посыпайко В.И., Тарасевич С.А., Алексеева Е.А. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
24. Штер Г.Е., Трунин А.С. К вопросу о выявлении фазовых ячеек во взаимных системах с комплексобразованием // Многокомпонентные системы. Физ.-хим. анализ. Геометрия. Новосибирск, 1977. С. 29–35.
25. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
26. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
27. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. I-X.
28. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Режим доступа: <http://ceramics.org/> Дата: 12.05.2021.
29. Курнаков Н.С. Избранные труды, в 3- томах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
30. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М., 1963. 502 с. Рукопись деп. в ВИНТИ № 15616-63-Деп.