

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и С. Г. ТРЕСВЯТСКИЙ*

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ CaO — CaF₂

Целью настоящих исследований является изучение диаграммы плавкости системы CaO — CaF₂. При изучении указанной системы были использованы методы деформации конусов, а также динамический метод кривых нагревания до 1500°.

Для исследования была использована электрическая печь с угольной трубкой, схема которой показана на рис. 1 (1 — резиновая пробка, 2 — фарфоровая трубка, 3 — аккумулятор, 4 — графитовые подставки, 5 — термопара, 6 — молибденовый тигель, 7 — графитовая труба). Для предохранения угольной трубки от сгорания через нее пропускался азот или аргон. Для очистки от кислорода указанные газы пропускались через фарфоровую трубку, набитую медной стружкой, нагретую до температуры 500—600°.

Температура в печи измерялась при помощи оптического пирометра, который был проградуирован по температурам плавления х. ч. Li₂SiO₃ (1201°), CaO · SiO₂ (1540°), MgO · CaO · 2SiO₂ (1391°), Al₂O₃ (2050°) и BeO (2570°).

В качестве исходного материала были использованы х. ч. CaO и CaF₂, предварительно прокаленные при 1200°. Материалы измельчались в агатовой ступке, а затем пропускались через сито 1600 отв/см². Составы смесей CaO и CaF₂ приведены в табл. 1.

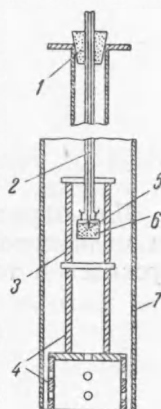


Рис. 1

Таблица 1

№ образцов	Исходный состав, вес. %		Состав после плавл., мол. %		Т. пл. в °
	CaO	CaF ₂	CaO	CaF ₂	
1	100	—	—	—	2570
2	90	10	—	—	—
3	80	20	—	—	—
4	75	25	83,1	16,9	1700
5	70	30	78,1	21,3	1550
6	60	40	69	31	1430
7	50	50	60	40	1390
8	40	60	51	49	1380
9	30	70	40	60	1375
10	20	80	30	70	1370
11	18	82	27	73	1365
12	15	85	23,5	76,5	1360
13	10	90	17,3	82,6	1265
14	—	100	—	—	1380

* В исследовании принял участие В. А. Балакин.

Конусы, сформированные из смесей в разъемных пресс-формах, предварительно обжигались в муфеле на 1000—1300°, что зависело от состава.

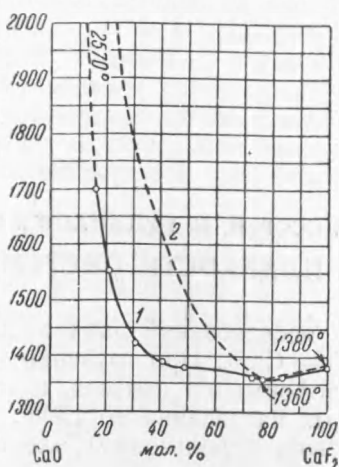


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$. 1 — по нашим данным, 2 — по Эйтелю

Для определения температур плавления конусов последние ставились на молибденовую подставку. Раньше чем включить ток, через печь пропускался в течение 15 мин. азот или аргон, свободные от кислорода.

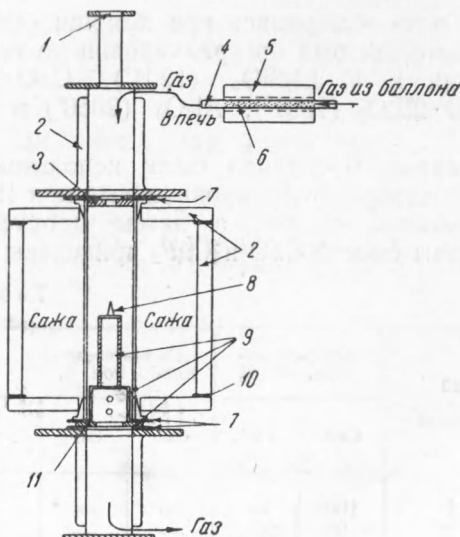


Рис. 3. Схема размещения термпары и тигля в печи. 1 — слюда, 2 — охлажденная вода, 3 — экран, 4 — фарфоровая трубка, 5 — никромовая печь, 6 — медная стружка, 7 — асбестовые прокладки, 8 — конус, 9 — подставки, 10 — асбестовый изолятор, 11 — подставка графитовая

Температура плавления каждого конуса определялась по 3—4 раза. Состав данной точки диаграммы определялся по химическим анализам сплавленной верхней части конуса, давших согласные температуры плавления.

Результаты определений температур плавления исследованных образцов и их составы до и после сплавления приведены в табл. 1.

На основании полученных результатов построена диаграмма плавкости системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, показанная на рис 2, где приведена также диаграмма плавкости той же системы по Эйтелю (1).

В результате исследований системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ методом деформации конусов построена диаграмма плавкости и определена эвтектика состава: 23,5 мол. % CaO и 76,5 мол. % CaF_2 с т. пл. 1360° .

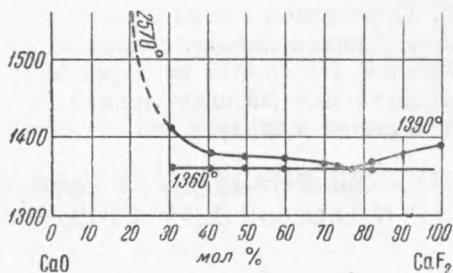


Рис. 4. Линии ликвидуса и солидуса системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$

Термографическое исследование системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ было произведено нами для уточнения эвтектики и проверки диаграммы плавкости в пределах температур до 1500° . Исследование проводилось в той же печи с угольной трубкой. Спай термопары Pt/PtRd погружался непосредственно в смесь. К концу трубки прикреплялся молибденовый тигель со спрессованной смесью определенного состава. Для замедления охлаждения тигля в печи помещалась керамическая высокоглиноземистая труба, которая служила аккумулятором тепла. Сверху труба закрывалась крышкой из того же материала.

На рис. 3 показана схема размещения термопары и тигля в печи при термическом анализе.

Таблица 2

№ смеси	Исходный состав, вес. %		Состав после плавления				Т. пл. в °
			вес. %		мол. %		
	CaO	CaF ₂	CaO	CaF ₂	CaO	CaF ₂	
1	—	100	—	—	—	—	1390
2	10	90	13,2	85,4	17,4	82,6	1370
3	15	85	17,9	80,6	23,5	76,5	1360
4	18	82	20,5	78	27	73	1362
5	20	80	22,5	76	30	70	1365
6	30	70	32	66,5	40	60	1370
7	40	60	42	57	51	49	1375
8	50	50	51,5	47,5	60	40	1380
9	60	40	61	38	69	31	1410

Градуировка термопары производилась по х. ч. BaCl_2 (962°), NaCl (800°), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (1391°) и BaF_2 (1353°).

Определение температур плавления смесей системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ показало, что вблизи эвтектики эти температуры незначительно отличаются от температур плавления этих же составов, определенных методом деформации конусов. Дальше от эвтектики разница возрастает, что

можно объяснить тем, что в конусах с большим содержанием CaF_2 (область эвтектики) было больше жидкой фазы и деформация конуса почти совпадала с его расплавлением. Поэтому и температура деформации конуса была значительно ближе к истинной температуре плавления.

В табл. 2 приведены температуры плавления смесей системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и составы до и после плавления.

В результате исследования системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ термографическим методом определена эвтектика состава: 23,5 мол. % CaO и 76,5 мол. % CaF_2 с т. пл. 1360° . Определена линия ликвидуса состава: 69 мол. % CaO и 31 мол. % CaF_2 . Данная линия ликвидуса близка к линии ликвидуса, полученной Эйтелем (1) справа от эвтектики, и расходится слева от эвтектики с предполагаемой Эйтелем линией ликвидуса.

Построена также линия солидуса до состава 69 мол. % CaO и 31 мол. % CaF_2 .

На рис. 4 показаны линии ликвидуса и солидуса системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$.

Поступило
26 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, М., 1949; W. Eitel, Zement, 27, 455—459, 469—472 (1938).