



怎样看硅酸盐相图

中国建筑工程出版社

本书从介绍相图的基本知识着手，由浅入深地介绍单元系统、二元系统、三元系统、四元系统相图的各种类型，并在此基础上叙述了硅酸盐专门系统相图。

本书可供硅酸盐工业技术人员阅读，也可供大专院校硅酸盐专业的师生参考。

怎样看硅酸盐相图

沈 鹤 年

*

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5 1/16 字数：108千字

1974年6月第一版 1974年6月第一次印刷

印数：1—11 355册 定价：0.49元

统一书号：15040·2139

毛主席语录

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

人们在生产实践中，经常碰到各种各样复杂的相变化过程，例如液体的蒸发和蒸汽的凝结，固体的溶解和溶液的结晶，熔体的析晶与晶体的熔融等等。积累了丰富的实验材料后，为了进一步指导生产，选择相变化过程最有利的条件，便对相变化问题进行了系统的研究，把研究的结果用几何图形表示出来，这就是相图，也叫状态图。从形象化的相图上，我们可以看出，系统在一定的组成、温度、压力下，当达到相平衡时，究竟处于什么样的状态（即系统内共有哪些相、每一相的组成如何、各相之间的相对数量多少等）。

硅酸盐相图就是用几何图形描述，用物理化学的平衡观点来看硅酸盐系统的反应，这对硅酸盐工业生产中确定配料、选择烧成制度、估计产品性能等都具有很大的指导意义。例如生产耐火材料时，根据 Al_2O_3 - SiO_2 系统的相图，可以找出铝硅质耐火材料合适的组成以及烧成条件；生产水泥时，根据 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系统的相图，可以设计出易于烧成的、品质良好的水泥熟料配方；生产玻璃时，根据 Na_2O - CaO - SiO_2 系统的相图，可以预知各种组成的钠钙玻璃的析晶情况，以及怎样防止析晶。在陶瓷、搪瓷以及磨料等硅酸盐工业生产中，也可以找到很多相似的实例。目前，硅酸盐相图已研究得相当细致和广泛，这就为充分利用这些相图解决实际生产问题提供了很有利的条件。

从事硅酸盐工业生产的工程技术人员，尽管岗位不同，

但都可能会碰到各种各样的相图。虽然感到相图重要，但有的可能对相图了解很少，又不知从何下手；有的仅学会个别相图，可是知识零乱琐碎，更不能举一反三。本书就是针对这种情况而进行编著的，其目的在于全面而系统地介绍有关硅酸盐相图的基本理论知识，可以看做这是一本有关硅酸盐相图的入门书。

本书是从物理化学相图的基础知识出发，逐步过渡到论述硅酸盐专门系统相图，并把两者有机地结合起来，这样，即使尚未具备相图基础知识的硅酸盐工业技术人员，只要具有一般的化学、物理学和专业知识，也同样能够很好地领会本书的内容。另外，本书在内容上力求做到精炼扼要，避免进行过难的理论推导，适当删去某些次要枝节，但又保持应有的系统性和完整性，并可为今后阅读理论性的同类著作打下坚实的基础。本书在叙述上力求做到通俗易懂，多举实例，并对每一种类型的相图都附以醒目的表格，便于对照和记忆。

所谓牢固掌握相图，主要是解决怎样作图、怎样看图以及怎样用图三个问题。关于相图是怎样作出来的，由于牵涉到科学研究实验，在这里仅作简单的介绍。关于如何应用相图，解决具体问题，也只作扼要介绍。本书的重点放在目前迫切需要解决的怎样看懂相图这个问题上。要求阅读本书后，能够培养一定的正确而熟练的看图能力。

伟大领袖毛主席教导我们：“入门既不难，深造也是办得到的，只要有心，只要善于学习罢了。”所以我们只要坚持为革命学习业务，持之以恒，循序渐进，就会掌握和运用硅酸盐相图这门科学知识。

目 录

前 言

第一章 概论	1
第一节 基本概念	1
第二节 相律	5
第三节 怎样作出相图	9
第二章 单元系统	14
第一节 熔点与晶型转变点	14
第二节 单元系统的相图类型	17
第三节 SiO_2 系统	19
第三章 二元系统	22
第一节 杠杆规则	22
第二节 二元系统的相图类型	26
第三节 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统	47
第四节 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统	49
第五节 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统	52
第六节 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统	53
第四章 三元系统	56
第一节 一般原理	57
第二节 三元系统的相图类型	72
第三节 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统	102
第四节 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统	111
第五节 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统	125
第六节 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统	131

第一章 概 论

第一节 基 本 概 念

当我们翻开有关硅酸盐相图书籍的时候，就会看到各种各样的相图。例如： $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元系统相图、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统相图等等。那么我们要问，究竟什么叫做“元”，什么叫做“系统”，什么叫做“相”呢？为了掌握相图，这是首先必须弄清的一些基本概念。

一、系统 系统就是指我们所选择的研究对象，除了系统以外的一切物质都叫做环境。例如：对于玻璃熔炉来说，如果仅仅研究玻璃液时，则玻璃液就是系统，而池壁、火焰空间中的炉气等都算是环境；如果研究玻璃液与炉气之间的平衡，这时玻璃液和炉气就是系统，而除此以外的四周都算是环境。可见，系统与环境是人为确定的，究竟那个算是系统，那个算是环境，完全要看我们所选择的研究对象是什么，两者并不是固定不变的。

对于硅酸盐系统来说，一般为凝聚系统^①。

二、相（符号为 P ） 相就是系统中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分的总和。它与物质的数量多少无关，也与物质是否连续无关。不同的相之间有分界面，还可以用机械方法把它们彼此分开。例如一杯水，水的各个部分都具有相同的物理性质与化学性质，可以说是均匀的，因此水就

① 凡是能够忽略气相影响，只考虑液相与固相参加相平衡的系统，称为凝聚系统。

是一个相。不论水的数量是多还是少，是一大杯还是一小杯，也不论水是连续的还是分散的，是盛放在杯里，还是分散成为微细的水滴。但如果我们在一杯水中加入冰块，使水与冰共存，就不一样了，这时水与冰虽然具有相同的化学性质，但物理性质却不一样，水与冰之间有分界面，可以用机械方法把它们分开，因此这系统中的水与冰就是两个相。同样道理，有水、冰与水蒸汽组成的系统，就有三个相了。又如 CaCO_3 煅烧时分解为 CaO 与 CO_2 ，这时系统中就有三个相：其中有 CaCO_3 、 CaO 两个固相，有 CO_2 一个气相。

根据相的定义，可以进一步推论如下：对于气体，不管是单一的或是几种气体混合而成的，都只是一个相，因为不同气体能够以任何比例互相均匀混合。对于液体，不管是纯粹液体或是真溶液都只是一个相，而两种互不相溶的液体并存，则为二个相。对于固体，固态溶液是一个相。不同物质的固体并存，则有几种物质便有几个相。例如，铁粉与炭粉虽然颗粒极细，混合得极其均匀，但仍为二相。同一物质，如以不同晶型并存，则每种晶型也各自成一相。例如，石英以 α -鳞石英与 α -方石英二种晶型并存，这时系统中就有二个相。

对于硅酸盐系统来说，由于硅酸盐物质一般不易挥发，故经常不把气相考虑在内。

三、组元 系统中每个可以单独分离出来并能独立存在的化学均匀物质称为组元。例如，对于食盐的水溶液来说， NaCl 与 H_2O 都是组元。而 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等离子却不能算是组元，因为它们都不能作为独立的物质存在。

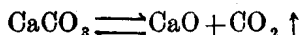
四、独立组元①（符号为 C ） 独立组元与组元二者概

① 独立组元又称为组分。

念不同，但往往易混淆，因此应特别注意分清。独立组元是指独立可变的组元。而独立组元数是指构成一个平衡系统中所有各相必需的最少组元数。它们的关系如下：

独立组元数 = 组元数 - 化学反应数

例如食盐的水溶液，其中 NaCl 与 H_2O 是组元，因此系统的组元数为 2。同时 NaCl 与 H_2O 又都是构成这一系统各相的必不可少的组元，否则就不成其为食盐的水溶液，因此系统的独立组元数也为 2。又例如 CaCO_3 煅烧时，进行了以下反应：



此时系统的组元数为 3。但系统的独立组元数却为 2，亦即构成这一系统只有二个独立组元就行了。因为三个组元中只有二个组元是可以独立变动的，而第三组元的量完全依赖于前二组元，能够按照化学平衡关系计算得出，不能算是独立可变的。

由此说明，系统的独立组元数只能等于或小于组元数。系统中每发生一个化学反应，独立组元数就比组元数减少一个。

对于硅酸盐系统来说，通常以每种氧化物作为一个独立组元。如果整个系统过于复杂，也可以再分为几个部分系统，有时不以个别氧化物而以复杂化合物作为部分系统的独立组元。例如，在整个 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系统中，有时以复杂化合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等作为部分系统的独立组元。

五、自由度（符号为 F ） 自由度是表示在一定的范围内，可以任意改变而不致引起旧相消失或新相出现的变数。

这些变数指的是组成●、温度、压力等。独立变数有几个，则自由度数就为几。独立变数与总变数的关系如下：

$$\text{独立变数} = \text{总变数} - \text{非独立变数}$$

例如浓度为25克/100克水、温度为40°C的KCl水溶液（图1上以C点表示），其自由度应为2。因为在一定的范围内，我们可以任意改变溶液的浓度，同时任意改变温度，而仍能保持原有的液相。浓度和温度两者都是独立变数。又如KCl的水溶液与固体KCl平衡共存（即饱和溶液，图1上以AB线表示），则自由度为1。因为KCl的溶解度（饱和浓度）随着温度的升高而增加，并与温度互相对应，在一定的温度下具有一定的溶解度。例如KCl的溶解度在30°C时为36克/100克水，在50°C时为42克/100克水，温度与饱和浓度两者存在着依赖关系，只有其中之一为独立变数，故自由度为1。

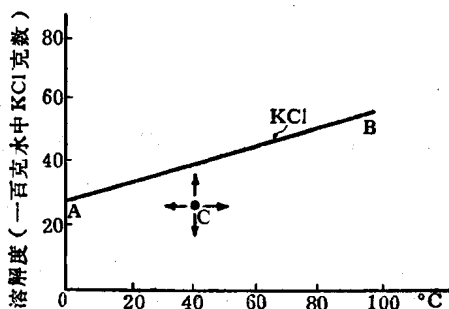


图 1 溶解度曲线

对于硅酸盐系统来说，即使处于高温，蒸汽压一般也极

- 组成是指系统中各种组元的相对含量(总组成)，有时也指系统的某相中各种组元的相对含量(如固相组成、液相组成)，均与一般所说的浓度相当。

其微弱，并且实际上外界压力往往保持一定，为 1 个大气压。因此往往把压力看作是恒定的常数，不看作是变数，而不加以考虑。

六、平衡状态 在组成、温度、压力一定的情况下，系统的状态长期保持不变，则谓这一系统处于平衡状态●。

对于硅酸盐系统来说，由于一般硅酸盐物质即使在高温熔融时粘度也相当大，反应也相当慢，因此实际上很难达到平衡状态。只有创造极为有利的条件，才有可能达到真正的平衡状态。

七、相平衡 在多相系统中，如果限于从相变化的观点来考虑系统是否建立平衡，则这种平衡称为相平衡。研究相平衡也就是研究平衡系统中相的数目、物态、性质与各个变数之间的关系。

第二节 相 律

在各种各样的相图中，有一个能够表示系统中各相之间平衡关系的基本规律，这就是相律。它好比是“相图大厦”中的主要支柱。具体地说，相律表示一个平衡系统中自由度、独立组元数与相数三者之间的关系。它的公式如下：

$$F = C - P + 2 \bullet$$

式中 F ——自由度；
 C ——独立组元数；
 P ——相数。

- ① 系统处于平衡状态，也就是说该系统为平衡系统。
- ② 相律公式的普遍形式应为： $F = C - P + n$ ， n 表示影响系统相平衡的外界因素的总数，包括温度、压力、电场、磁场等。在一般情况下，外界因素仅为温度与压力，故 $n=2$ 。

由上列公式看出，自由度数随着系统中独立组元数的增加而增加，又随着系统中相数的增加而减少，但三者之间的关系却永远保持不变。

对于硅酸盐凝聚系统，在高温时蒸汽压也极微弱，可以不必考虑气相；同时压力的变化对于相平衡的影响也可以忽略不计，并且实际上压力通常都为1个大气压，可以看作为常数，相应地减少一个自由度。所以，对于硅酸盐凝聚系统，相律的公式可以改为：

$$F=C-P+1$$

相律是研究相平衡问题时应用最广的一个定律。它是根据热力学理论推导出来的。正因如此，相律与热力学相似，有它的优越性，也有它的局限性。相律适用于所有的宏观系统，但不适用于任何的微观系统；相律能够告诉我们系统处于相平衡的条件，或是系统趋向于相平衡的方向，但它不能回答我们系统趋向于相平衡的速度；相律严格精确，使用方便，不必了解物质的内部结构，但当问题牵涉到物质内部的复杂结构时，它也就无能为力了。

应该着重指出，相律只适用于平衡系统，这往往为一般人们所忽略，而导致重大的错误。举例来说，我们在20°C的水中放置一小块冰，这时固然冰水为二相共存，但并不能以相律说明，因为系统并未处于平衡状态，冰水二相共存只是暂时的现象。时间稍久，冰就溶化为水，最后只剩水这一相了。另外还应指出，不论系统是由无机物质还是有机物质所组成，不论系统内有无化学反应发生，相律同样地适用。

现有的多相系统及其变化是形形色色、错综复杂的，但相律却能够把大量孤立的、表面上看来迥然不同的相变化现象归纳成类，统一在严整的体系之中，这是相律很重要的一

点。我们将系统进行分类时，可以按照独立组元数分为单元系统、二元系统、三元系统等等；可以按照相数分为单相系统、二相系统、三相系统等等；也可以按照自由度数分为无变系统、单变系统、双变系统、三变系统等等。由于这样，就能够使我们分门别类地研究。也唯有这样，才有可能使我们更深入地认识系统的内在关系，揭示系统的本质特性，从各种复杂的问题中抽提出简单的内核。

现以最简单的单元系统来阐明相律，并选用大家熟知的物质——水的相图作为典型例子。图 2 即为水的相图，纵轴表示压力 p ，横轴表示温度 t 。它是在相律的理论指导下，通过大量实验得出的结果。它形象地表示了水这一系统中各相之间的平衡情况。

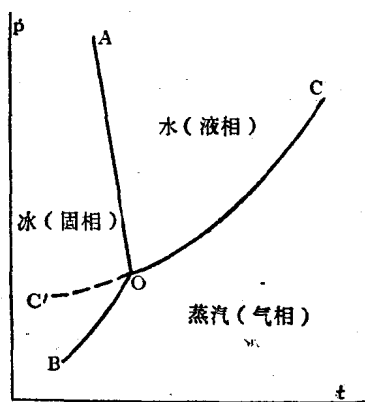


图 2 水的相图

单元系统的 $C=1$ ，根据相律：

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

当 $P = 1$ 时，则 $F = 2$ ，此为双变系统。它表示当系统

只有一相单独存在时（例如冰、水或蒸汽），在一定的范围内可以自由地改变两个变数，例如温度与压力，而不致引起系统中的旧相消失或新相出现。这一情况就相当于相图中的三个相区（或称相面），其中 AOB 区为固相区（冰），BOC' 区为气相区（蒸汽），COA 区为液相区（水）。

当 $P = 2$ 时，则 $F = 1$ ，此为单变系统。它表示当系统有二相平衡共存时（例如冰-水、水-蒸汽或蒸汽-冰），在一定的范围内，可以自由地改变温度而不致引起系统中相的变化，但此时压力必须随着温度而有相应的改变；同样也可以自由地改变压力，但此时温度必须随之而变。这一情况相当于相图中的三条相线，其中 OA 线为熔点曲线，OB 线为冰的蒸汽压曲线，OC 线为水的蒸汽压曲线。

当 $P = 3$ 时，则 $F = 0$ ，此为无变系统。它表示系统有三相平衡共存时（即冰-水-蒸汽），既不能改变温度，也不能改变压力，否则必然引起系统中相的变化，不能再继续保持原有的三相。这一情况相当于相图中唯一的一个相点，即 O 点。此无变点称为三相点。对于水这一物质来说，O 点的 $t = 0.0098^{\circ}\text{C}$ ， $p = 4.579$ 毫米汞柱，只有此时三相才能平衡共存。

相图中的 OC' 虚线为过冷水的蒸汽压曲线。它表示水（液相）过冷时，过冷水与蒸汽之间的平衡关系。OC' 虚线在 OB 线以上，这表示在相同的温度下，过冷水的蒸汽压大于冰的蒸汽压，因此这一平衡状态是不够稳定的，称为介稳状态[●]，并以虚线表示。当过冷水中加入晶种或者受到轻微的振动时，就会转变成为稳定的平衡状态——冰。

- 物质的介稳状态较稳定状态具有较高的能量，因此在一定的条件下会转变为稳定状态。

有了相图，根据已知条件，我们就不难确定平衡系统中相的数目和物态。例如，我们已知水这一系统的温度为 20°C ，压力为 1 大气压，只要从温度轴上取 20°C 作一条垂直线，从压力轴上取 760 毫米汞柱作一条水平线，两线相交于一点，此点在 COA 区内，因此就可确定此系统处于平衡时只有一个液相。

第三节 怎样作出相图

相图是一种表示相平衡的几何图形。无论怎样复杂的相图，毫无例外地，都必须通过实验，都是整理实验数据进行描绘之后得出的。那么，制作硅酸盐相图究竟要采用那些实验方法呢？这首先应该考虑硅酸盐系统的几个特点：

①研究硅酸盐系统主要是研究高温的相平衡问题。特别是物质的熔化与结晶。因为硅酸盐物质经常需要在高温中制造或使用。

②研究硅酸盐系统主要研究固相与液相之间的相平衡问题。因为硅酸盐系统一般属于凝聚系统，气相对于相平衡没有多大的影响。

③硅酸盐物质由于趋向于平衡的速度相当迟缓，很难达到稳定的平衡状态，而往往处于介稳的平衡状态。

④通常以各种氧化物作为独立组元。如果系统过于复杂，有时更以某些复杂化合物作为独立组元。

由于以上的几个特点，所以硅酸盐系统的相图，一般多用淬冷法与热分析法来进行制作。以下分别讨论淬冷法与热分析法的原理、步骤及其适用范围。

一、淬冷法（或称静力法） 淬冷法适用于相变速度很

慢的情况。它的原理是把很多份相同的试样分别加热至预定的一系列不同的温度后长期保温，使相变进行完全，达到平衡状态。然后再把试样急剧冷却，由于相变来不及进行，因此淬冷后的试样就保持着原先高温时的平衡状态。把淬冷后的试样进行偏光显微镜分析或 X-射线分析，鉴定试样中相的种类、物态以及各相之间的数量比例，由此确定在不同温度下的相变情况，而作出对应的相图。

现以透辉石熔点的测定作为一个简单实例来说明淬冷法的具体应用。设有三个电炉，先把温度分别维持在 1400°C 、 1350°C 、 1300°C ，然后把组成同为透辉石的三份试样分别放在三个电炉中长期保温，当其达到平衡状态后进行淬冷，再对淬冷后试样进行偏光显微镜检验，发现加热到 1400°C 的试样为各向同性的玻璃，而加热到 1350°C 、 1300°C 的试样则为透辉石的晶体。由此可以断定在 1400°C 时为熔融的液相[●]，而低于 1350°C 时为结晶的固相，因此预测透辉石的熔点必在 1400°C 与 1350°C 之间。进一步测定时，就可以在 $1350\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内再选取三个电炉的温度，例如分别维持在 1390°C 、 1375°C 、 1360°C 。如此反复进行多次测定，每次缩小温度间隔，最后当某一温度的淬冷试样显示有透辉石的晶体与玻璃质共存时，即可确定该温度就是透辉石的熔点。实验结果测出为 1391°C 。

淬冷法不但适用于测定物质的熔点，也适用于测定物质的晶型转变点。在晶型转变点以上，淬冷试样存在高温稳定的晶型；而在晶型转变点以下，淬冷试样存在低温稳定的晶型。当淬冷试样同时存在高温晶型与低温晶型，则该温度即

● 高温时熔融的液相淬冷后即成为各向同性的玻璃。

为晶型转变点。

淬冷法由于试样加热至预定的温度长期保温，然后急剧冷却，可以避免硅酸盐物质常有的过冷现象以及相变滞后现象，因此是确定相变温度（例如熔点与晶型转变点）的一个较为适宜的方法，准确度较高。但使用淬冷法测定手续麻烦，次数繁多。此外，只有在相变速度很慢的情况下才能取得可靠的结果，否则在淬冷时试样将不能保持原先的平衡状态。由于上述这些原因就限制着淬冷法的应用。

二、热分析法（或称动力法） 当相变速度较快，这时往往采用热分析法。热分析法的原理是基于物质发生相变时伴随着出现热效应，由此确定相变温度与相变进程。其中大致又可分为冷却曲线法、加热曲线法与差热分析法三种。

冷却曲线法主要是观察系统自高温逐渐均匀冷却的过程中温度与时间之间的变化关系，作出一系列的温度-时间曲线——冷却曲线；然后采取适当的步骤——进行转移，从而作出对应的相图。

今以具有低共熔点的二元系统相图为例，来阐明冷却曲线法。设二元系统由A、B二个独立组元所组成。首先准备一系列不同组成的混合物质，例如A的百分含量为100%、90%、80%……0%等的混合物质[●]，分别以 M_0 、 M_1 、 M_2 …… M_{10} 等表示。把各个混合物质分别加热成为熔融的液相，观察它们逐渐均匀冷却的过程中发生的温度变化情况，然后作出一系列的冷却曲线。如图3所示，其中纵轴表示温度，横轴表示时间。取物质 M_1 的冷却曲线来看，自熔融的液相开始逐渐均匀冷却时，随着时间的推移，液相温度逐渐均匀

● 即相应地B的百分含量为0%、10%、20%……100%等。