

11/75

Izvestija vysšich učebnych zavedenij  
Černaja metallurgija  
8 (1965) 10, S. 14 - 21

Sryvalin, I.T., Esin, O.A.:

DIE ANWENDUNG EINER QUASICHEMISCHEN THEORIE ZUR BERECHNUNG DER AKTIVITÄTEN DER KOMPONENTEN VON SILIKATSCHMELZEN

Das Verhalten der Systeme  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  und  $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , die den Hochofenschlacken zugrundeliegen, ist in Termini der statistischen Theorie der Lösungen nicht vollständig beschrieben. Diese Schmelzen unterliegen in einem weiten Bereich der Komponenten nicht den Gesetzmäßigkeiten regulärer Lösungen; daher wird in der vorliegenden Arbeit die Anwendbarkeit von Formeln der quasichemischen Theorie auf sie untersucht.

Das System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Die thermodynamischen Eigenschaften der Schmelzen  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  wurden experimentell von Richardson und Finchom [1], Carter und Macfarlane [2] untersucht. Die erheblichen Abweichungen vom idealen Verhalten und der symmetrische Charakter der Kurven der thermodynamischen Funktionen in diesem System lassen eine gute Anwendbarkeit der quasichemischen Formeln erwarten.

Der Einfluß der Nahordnung in der quasichemischen Theorie wird - nach Guggenheim - dadurch berücksichtigt, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Atome A und B an einer von zwei benachbarten Stellen unterschiedlich eingeschätzt wird. In diesem Fall wird der Anteil der Nachbaratome A und B durch die Formel

(1)

ausgedrückt, wobei  $N_1$  und  $N_2$  die Molenbrüche der Komponenten sind; Z - die Koordinationszahl;  $\omega$  - die Austauschenergie.

Die Mischungswärme und Aktivitätskoeffizienten werden aus den folgenden Verhältnissen

(2)

(3)

gefunden.

In Tabelle 1 werden die experimentell gefundenen [2] Werte für die Aktivitäten  $a_{\text{CaO}}$  und  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  bei 1500 °C mit den nach den quasi-chemischen Formeln

; (4)

; (5)

, (6)

sowie nach Gleichungen einer komplizierten Variante der Theorie regulärer Lösungen berechneten Werten

; (7)

(8)

verglichen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten ganz gut. Vom Standpunkt der quantitativen Ergebnisse aus bringt die quasichemische Theorie hier keine erheblichen Vorteile. Die komplizierten Gleichungen der regulären Lösungen sind jedoch nur bei Einführung eines Korrekturterms anwendbar, was gleichbedeutend ist mit der Anwendung eines willkürlichen <beliebigen Standardzustands.

Dem gegenüber stimmt die Anwendung der quasichemischen Annäherung gut mit dem Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  überein, in dem zwei kongruent und zwei inkongruent schmelzende Verbindungen existieren. Die festeste von ihnen -  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  bedingt einen symmetrischen Verlauf der thermodynamischen Funktionen. Die anderen Verbindungen liegen auf verschiedenen Seiten von der festesten, ohne die Symmetrie der Eigenschaften wesentlich zu stören und vergrößern die Abweichungen

der Schmelzen vom idealen Verhalten. Daher sind wahrscheinlich komplexe Anionen  $(AlO_2^-)_n$  und Kationen  $Ca^{2+}$  die überwiegenden Ionen in der Flüssigkeit.

Das System  $CaO - SiO_2$ . Darken [7] wertete die vorhandenen Versuchsdaten [1 - 6 u.a.] aus und konstruierte die Kurve der Abhängigkeit der freien Exzeßenergie  $\Delta F'$  von der Zusammensetzung der Schmelze bei  $1600^\circ C$ . Dabei entspricht der Extremwert von  $\Delta F'$  fast genau dem Kalziumorthosilikat ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) und beträgt  $11,5$  kcal/Mol.

Infolge der starken Asymmetrie der thermodynamischen Funktionen erwiesen sich die Gleichungen der quasichemischen Annäherung als ungünstig für die Beschreibung der Eigenschaften des Systems; daher haben wir eine Variante der quasichemischen Methode [8] verwandt, in der im Gegensatz zu der üblichen die Änderung der Lageenergie der Reaktionen



und



als ungleich angenommen wird.

In diesem Fall können die freie Exzeßenergie  $\Delta F'$ , die Mischungswärme  $\Delta H$  und die Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  der Komponenten durch die Gleichungen

$$; (9)$$

$$; (10)$$

$$; (11)$$

dargestellt werden, in denen  $Q_1$  und  $Q_2$  Parameter sind, die die freie Energie der Lösungen charakterisieren;  $z$  - die Koordina-

tionszahl;  $N_1$  und  $N_2$  - die Molenbrüche der Komponenten; X und Y - Anteile der ternären Gruppierungen AAB und ABB, die durch die Bedingung des quasichemischen Gleichgewichts bestimmbar sind:

$$; (12)$$

$$. (13)$$

In der Tabelle 2 sind die Aktivitäten der Komponenten - berechnet nach den Formeln:

$$. (14)$$

den experimentellen Werten [1, 2, 6, 5] gegenübergestellt. Die Werte  $\bar{X}$  und  $\bar{Y}$  wurden durch die Lösung der zwei kubischen Gleichungen:

$$(15)$$

und

$$(16)$$

bestimmt.

Aus den Werten der Tabelle 2 folgt, daß man das Verhalten der Schmelze  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  befriedigend durch modifizierte Formeln des quasichemischen Gleichgewichts beschreiben kann, die die überwiegende Bildung von Orthosilikatgruppierungen berücksichtigen, was den Werten des Zustandsdiagramms des Systems  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  nicht widerspricht, nach denen Kalziumorthosilikat stabiler als Metasilikat ist.

Das System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Die Abweichungen der Schmelzen  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  vom idealen Verhalten wurden von einer Reihe von Autoren [3, 5, 6, 9] untersucht; der untersuchte Bereich von Zusammensetzungen ist äußerst beschränkt, und eine quantitative Abschätzung der Aktivitäten ist nicht immer möglich.

Chipman [10] berechnete auf der Basis seiner Werte und Literaturangaben die Werte  $a_i$  bei Temperaturen von 1500 - 1600 °C und konstruierte die entsprechenden Isoaktivitätskurven. Chou, Guan-hsi [11] schlug eine empirische Formel für die Berechnung von  $a_{CaO}$  in Form einer Funktion von der Basizität der Schlacke vor. Wir haben den Versuch gemacht, die Aktivitäten mit Hilfe modifizierter Gleichungen regulärer Lösungen [12] zu berechnen. Dabei ist es gelungen, für  $a_{CaO}$  und  $a_{SiO_2}$  eine ganz gute Übereinstimmung mit dem Versuch zu gewinnen; für  $a_{Al_2O_3}$  wurde jedoch eine systematische Überhöhung der berechneten Werte gegenüber den Versuchswerten beobachtet.

Die Anwendung einer komplizierten Variante der quasichemischen Theorie auf ternäre Lösungen liefert die folgenden Formeln für die thermodynamischen Funktionen:

; (17)

; (18)

. (19)

Um die Werte  $\bar{X}$  und  $\bar{Y}$  zu finden, muß vorher das folgende Gleichungssystem gelöst werden:

; (20)

; (21)

; (22)

; (23)

; (24)

. (25)

Diese Formeln werden erheblich einfacher, wenn nicht alle einzelnen binären Systeme die Heranziehung komplizierter Beziehungen verlangen. In solchen Fällen werden die thermodynamischen Eigenschaften einer Lösung durch eine Kombination komplizierter und gewöhnlicher quasichemischer Formeln oder sogar von Gleichungen regulärer Lösungen ausgedrückt.

Wie schon gezeigt wurde, läßt sich das binäre System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  befriedigend durch eine gewöhnliche quasichemische Annäherung beschreiben. Im System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  fehlt die flüssige Phase bei 1500 - 1600 °C fast ganz; daher werden für eine angenäherte Bewertung der Mischungsenergie von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in flüssigen Schlacken Versuchswerte [10] für die Schmelzen  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  angewandt. Die am meisten befriedigenden Resultate kann man gewinnen, wenn man annimmt, daß die freie Energie für das System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  durch die Formel

(26)

beschrieben wird.

Unter Berücksichtigung des Dargelegten erhielten wir die folgenden Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten von  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1500 und 1600 °C:

; (27)

{ (28)

. (29)

Dabei muß zuerst ein System aus drei quadratischen und sechs kubischen Gleichungen gelöst werden. Da nur eine von drei binären Schmelzen - ( $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) - sich den üblichen quasichemischen Formeln beugt, kann man näherungsweise annehmen, daß die Werte  $\bar{X}_{ij}$  für die anderen Komponentenpaare dem Gesetz des Zufalls folgen.

Dann ist  $\bar{X}_{12} = N_1 N_2$  und  $\bar{X}_{23} = N_2 N_3$ , und es gilt

. (30)

Analog läßt sich mit den komplizierten quasichemischen Gesetzmäßigkeiten das System  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  beschreiben. Die Größen  $\bar{X}_{ijj}$  und  $\bar{Y}_{ijj}$  nehmen wir für die Verbindungen  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  als gleich an:  $\bar{X}_{113} = N_1^2 N_3$ ;  $\bar{Y}_{133} = N_1 N_3^2$ ;  $\bar{X}_{223} = N_2^2 N_3$ ;  $\bar{Y}_{233} = N_2 N_3^2$ , und für die Berechnung der Werte  $\bar{X}_{112}$  und  $\bar{Y}_{122}$  benutzen wir die Gleichungen

(31)

und

. (32)

Die experimentellen und berechneten Werte der Aktivitäten von  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind in der Tabelle 3 dargestellt. Ebenso werden die Ergebnisse der Berechnung nach den komplizierten Formeln der regulären Lösungen [12] angeführt:

; (33)

; (34)

. (35)

Für einen bequemen Vergleich wurden die nach unseren Formeln gewonnenen Werte der Aktivität umgerechnet in Übereinstimmung mit den Standardzuständen, die von den Autoren der zitierten Arbeiten angenommen wurden. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stimmen die berechneten Werte  $a_{\text{SiO}_2}$  ganz gut mit den Versuchsdaten [5, 10] überein.

Eine völlig befriedigende Übereinstimmung kann für  $a_{\text{CaO}}$  [9, 10] und erhebliche Divergenzen können für  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  beobachtet werden (letzteres trifft auch für die Versuchsdaten verschiedener Autoren zu).

Bei einer Gegenüberstellung der Werte, die nach Formeln der Theorie regulärer Lösungen und der quasichemischen Methode errechnet wurden, können wir uns von der Hinlänglichkeit einer ersten, gröberen Annäherung für praktische Berechnungen insofern überzeugen, als die Divergenz zwischen den verschiedenen Berechnungsmethoden gewöhnlich innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs liegen.

Recht gut stimmen die berechneten Aktivitäten der Komponenten mit den Versuchsdaten auch bei 1600 °C überein. Eine Ausnahme bilden lediglich Legierungen mit äußerst kleinen  $a_1$ -Werten.

Das System FeO - CaO - SiO<sub>2</sub>. Eine detaillierte Literaturübersicht über die Thermodynamik der erwähnten Schmelzen wurde von Elliott [13] gegeben.

Zur Berechnung der Aktivitäten von Eisenoxyd in den ternären Systemen sind die Werte für die binären erforderlich.

Im Gegensatz zu Kožuev [14], Schuhmann und Ensis [15] nimmt Lumsden [16] an, daß das thermodynamische Verhalten der geschmolzenen Eisensilikate durch die Gleichungen der regulären Lösungen beschrieben werden können. Insbesondere beträgt die Mischungsenergie für das System FeO - SiO<sub>2</sub>  $Q_{23} = - 8000 \text{ cal/Mol}$ . Ungefähr die gleiche Größe hat die Mischungsenergie auch für die Schmelzen FeO - CaO, die den Gesetzen regulärer Lösungen folgen. Nach [7] ist hier  $Q_{13} = - 7000 \text{ cal/Mol}$ .

Unter Anwendung der angeführten Daten für die Thermodynamik der Systeme CaO - SiO<sub>2</sub>, CaO - FeO und FeO - SiO<sub>2</sub> erhielten wir die folgende Formel für die Aktivität von Eisenoxyd in den ternären Schmelzen CaO - SiO<sub>2</sub> - FeO (1, 2 bzw. 3):



Zur Ermittlung von  $\bar{X}_{ij}$  und  $\bar{Y}_{ij}$  muß (mit dem Iterationsverfahren) das folgende Gleichungssystem gelöst werden:

; (37)

; (38)

; (39)

(40)

zusammen mit den Formeln (31) und (32).

Die Versuchsdaten für die Aktivitäten von FeO [17,18] sowie ihre nach der Formel (36) berechneten und früher [19] mittels einiger modifizierter Gleichungen regulärer Lösungen gefundenen Werte

(41)

sind in Tabelle 4 dargestellt.

Wie wir sehen, stimmen die Formeln der quasichemischen Annäherung (36) im großen und ganzen recht gut mit den Versuchsdaten überein.

### S c h l u ß f o l g e r u n g e n

1. Infolge der Nichtanwendbarkeit der Formeln für reguläre Lösungen auf komplizierte Silikatschmelzen wurde von uns eine Variante der quasichemischen Annäherung vorgeschlagen. Diese berücksichtigt die geringen, durch die Besonderheiten der Struktur bedingten Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie zwischen gleichnamigen Atomen.

2. Es werden die Parameter für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Bestandteile im ternären System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  und für Eisenoxyd in den Schmelzen  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  bestimmt.

3. Die nach den vorgeschlagenen Gleichungen berechneten Aktivitäten stimmen im großen und ganzen mit den durch verschiedene experimentelle Methoden gefundenen Werten überein.

Erläuterungen der Tabellen

Tabelle 1      Aktivitäten der Komponenten der Schmelze  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$   
bei 1500 °C

		Aktivitäten von $\text{CaO}$		Aktivitäten von $\text{Al}_2\text{O}_3$	
$N_{\text{CaO}}$	X	experimentell ge-	nach den Gleich-	exp. gefun-	nach den
		fundene [2]	chungen	den [2]	Gleichunge
			(4)      (7)		(5)      (8)
			berechnete		berechnete

Tabelle 2      Aktivitäten der Komponenten der Schmelze  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$   
bei 1500 °C

			Aktivitäten von $\text{CaO}$		Aktivitäten von $\text{SiO}_2$	
$N_{\text{CaO}}$	X	Y	experimentell ge-	nach der Gleich-	experimen-	nach der
			fundene	chung (14) be-	tell gefunden	Gleichung
			[2] [1] [6]	rechnet	[2] [5] [6]	(14) berech-
					net	

Tabelle 3      Aktivitäten der Komponenten der Schmelzen  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$   
bei 1500 °C

$N_{\text{CaO}}$	$N_{\text{SiO}_2}$	Aktivitäten von $\text{SiO}_2$		Aktivitäten von $\text{CaO}$		Aktivitäten von $\text{Al}_2\text{O}_3$	
		nach Anga-	nach Formel	nach Anga-	nach For-	nach Anga-	nach For
ben		ben	mel	ben	mel		
[5]	[10] [28] [34]	[2] [10]	[27] [33]	[9] [10]	[29] [35]		

Tabelle 4

Aktivitäten von FeO in den Schmelzen CaO - MgO - FeO -  
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> bei 1600 °C

Zusammensetzung der  
Schmelze, Gew.-%

Aktivitäten von FeO

Versuchsdaten  
[4]

Berechnung nach de  
Formeln  
(36) (41)

Literatur

1. Finchom, C.  
Richardson, F. Proc. Roy. Soc., Ser. A, 223, 40, 1954
2. Carter, P.  
Macferlane, T. J. Iron a. Steel Inst., 1957, 185, No 1,  
54
3. Chang, L.,  
Derge, G. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 172, 90,  
1947; Metals Technology, October, 1946
4. Taylor, C.  
Chipman, J. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 154, 228,  
1943
5. Baird, J.  
Taylor, C. Trans. of the Faraday Soc., 54, April, 26, 1958
6. Sanbongi, K.  
Omori, V. Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., 1961,  
A 13, No 3, 174-182; No 4, 238-246
7. Darken, L. Thermodynamics in Phys. Metallurgy Symposium  
3 National Metal Congress ASM, 1950, 28, 46
8. Sryvalin, I.T.,  
Esin, O.A. Izvestija vyssich učebnych zavedenij, Černaja  
metallurgija, 1962, No 9 und 6
9. Esin, O.A.  
Lepinskich, B.M. Izvestija AN SSSR, OTN, 1954, No 2, 127
10. Chipman, J. Metallurg. Soc. Conf., 7, 27, 1961
11. Chou, Guan-hsi Acta Metal. Sinica, 1956, No 2, 127
12. Sryvalin, I.T.  
Esin, O.A. Izvestija vyssich učebnych zavedenij, Černaja  
metallurgija, 1959, No 8
13. Elliott, J. J. Metals, 7, 485, 1955
14. Koževurov, V.A. Termodinamika metallurgičeskich šlakov,  
<Thermodynamik der Hochofenschlacken>, Sverdlovs  
Metallurgizdat, 1955
14. Schuhmann, R.  
Ensio, P. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 193, 401,  
1951
16. Lumäden, J. Metallurg. Soc. Confer., 7, 165, 1961
17. Fethers, K.  
Chipman, J. Metals Technology, February, 1941

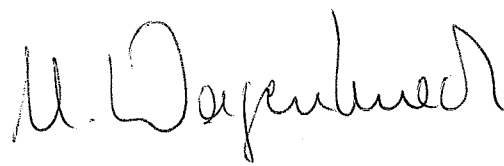
18. Esin, O.A. Izvestija AN SSSR OTN, 1954, No 12, 120  
Lepinskich, B.M.  
Musichin, V.I.
19. Sryvalin, I.T., Izvestija vyššich učebnyh zavedenij,  
Esin, O.E. Chimijsa i chimičeskaja tehnologija,  
1961, No 5

Polytechnisches Institut Perm und Ural-Polytechnisches Institut

Eingegangen am 11. Dezember 1963

Stuttgart, 15.12.1970

i.A.



(Monika Wagenknecht)  
Diplom-Übersetzerin

УДК 541.123.25 : 541.123.35

**ПРИМЕНЕНИЕ КВАЗИХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
ДЛЯ РАСЧЕТА АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ  
СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

*И. Т. Срывалин, О. А. Есин*

Поведение расплавов систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , лежащих в основе металлургических шлаков, в терминах статистической теории растворов полностью не описано. Эти расплавы в широком диапазоне составов не подчиняются закономерностям регулярных растворов, поэтому в настоящей работе проверяется применимость к ним формул квазихимической теории.

Система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Термодинамические свойства расплавов  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  исследовались экспериментально Ричардсоном и Фингемом [1], Картером и Макферланом [2]. Значительные отклонения от идеальности и симметричный характер кривых термодинамических функций в этой системе позволяют ожидать хорошей применимости квазихимических формул.

Влияние ближнего порядка в квазихимической теории учитывается, согласно Гуггенгейму, тем, что вероятность появления атомов  $A$  и  $B$  в одном из двух соседних мест считается различной. В этом случае доля соседних атомов  $A$  и  $B$  выражается формулой

$$\bar{X}^2 = (N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X}) \exp\left\{-\frac{2\omega'}{ZKT}\right\}, \quad (1)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — мольные доли компонентов;  $Z$  — координационное число;  $\omega$  — обменная энергия.

Теплота смешения и коэффициенты активности находятся из соотношений:

$$\Delta H = N\omega\bar{X} = Q\bar{X}; \quad (2)$$

$$\lg f_1 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_1 - \bar{X}}{N_1^2}; \quad \lg f_2 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_2 - \bar{X}}{N_2^2}. \quad (3)$$

В табл. 1 экспериментально найденные [2] значения активностей  $a_{\text{CaO}}$  и  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  при  $1500^\circ\text{C}$  сравниваются с вычисленными по квазихимическим формулам:

$$\lg f_{\text{CaO}} = 3 \lg \frac{N_1 - \bar{X}}{N_1^2} + 0,3249; \quad (4)$$

$$\lg f_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3 \lg \frac{N_2 - \bar{X}}{N_2^2} + 0,7673; \quad (5)$$

$$\bar{X}^2 = (N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X}) \exp\left\{\frac{2 \cdot 28600}{6RT}\right\}, \quad (6)$$

Таблица 1

Активности компонентов расплава CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1500° С

N <sub>CaO</sub>	X	Активности CaO			Активности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		найжены эксперимен- тально [2]	вычислены по уравнениям		найжены эксперимен- тально [2]	вычислены по уравнениям	
			(4)	(7)		(5)	(8)
0,50	0,39731	0,07	0,07	0,08	0,200	0,200	0,200
0,62	0,35313	0,22	0,31	0,26	0,020	0,020	0,050
0,66	0,32244	0,41	0,62	0,42	0,010	0,010	0,014
0,70	0,28669	0,65	0,87	0,75	0,005	0,006	0,006
0,72	0,26924	1,00	1,00	1,00	0,003	0,004	0,003

а также по уравнениям усложненного варианта теории регулярных растворов:

$$\lg f_{CaO} = \lg f_1 = -20N_2^2 + 24N_2^3 + 1,17; \quad (7)$$

$$\lg f_{Al_2O_3} = \lg f_2 = 16N_1^2 - 24N_1^3 - 1,4. \quad (8)$$

Как видно из табл. 1, согласие расчетных и экспериментальных данных неплохое. С точки зрения количественных результатов квазихимическая теория здесь не дает заметных преимуществ. Однако усложненные уравнения регулярных растворов применимы лишь при введении корректировочного члена, что равносильно использованию произвольного стандартного состояния.

Наоборот, применение квазихимического приближения хорошо согласуется с диаграммой плавкости системы CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, указывающей на существование здесь двух конгруэнтно и двух инконгруэнтно плавящихся соединений. Наиболее прочное из них — CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предопределяет симметричный ход термодинамических функций. Другие соединения располагаются по разным сторонам от наиболее прочного, не нарушая существенно симметрию свойств, и увеличивают отклонения расплавов от идеальности. Поэтому преобладающими ионами в жидкости являются, вероятно, комплексные анионы (AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub> и катионы Ca<sup>2+</sup>.

Система CaO — SiO<sub>2</sub>. Обработывая имеющиеся экспериментальные данные [1—6 и др.], Даркен [7] построил кривую зависимости избыточной свободной энергии ΔF' от состава расплава при 1600° С. При этом экстремальная величина ΔF' почти точно соответствует ортосиликату кальция (2CaO · SiO<sub>2</sub>) и составляет 11,5 ккал/моль.

В связи с сильной асимметрией термодинамических функций уравнения квазихимического приближения оказались непригодными для описания свойств системы, поэтому нами использован вариант квазихимического метода [8], в котором в отличие от обычного изменение потенциальной энергии реакций



и



принимается неодинаковым.

В этом случае избыточная свободная энергия ΔF', теплота смешения ΔH и коэффициенты активности f<sub>i</sub> компонентов могут быть представлены уравнениями:

$$\Delta F' = RT \{N_1 \ln f_1 + N_2 \ln f_2\}; \quad (9)$$



$$\Delta H = Q_1 \bar{X} + Q_2 \bar{Y}; \quad (10)$$

$$\lg f_1 = \frac{z}{6} \lg \frac{N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y}}{N_1^3}; \lg f_2 = \frac{z}{6} \lg \frac{N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y}}{N_2^3}, \quad (11)$$

в которых  $Q_1$  и  $Q_2$  — параметры, характеризующие свободную энергию раствора;  $z$  — координационное число;  $N_1$  и  $N_2$  — мольные доли компонентов;  $X$  и  $Y$  — доли тройных группировок  $AAB$  и  $ABB$ , определяемые условием квазихимического равновесия:

$$\bar{X}^3 = (N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y})^2 (N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y}) \exp \left\{ -\frac{6Q_1}{ZRT} \right\}; \quad (12)$$

$$\bar{Y}^3 = (N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y}) (N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y})^2 \exp \left\{ -\frac{6Q_2}{ZRT} \right\}. \quad (13)$$

В табл. 2 активности компонентов, вычисленные по формулам:

$$\lg f_1 = \lg \frac{N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y}}{N_1^3} + 0,3; \lg f_2 = \lg \frac{N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y}}{N_2^3} + 0,1754, \quad (14)$$

Таблица 2

Активности компонентов расплава  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  при  $1500^\circ \text{C}$

$N_{\text{CaO}}$	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	Активности CaO				Активность SiO <sub>2</sub>			
			найлены экспериментально			вычисл. по уравнению (14)	найлены экспериментально			вычисл. по уравнению (14)
			[2]	[1]	[6]		[2]	[5]	[6]	
0,34	0,104896	0,130107	—	—	—	0,0017	1,00	—	—	1,00
0,37	0,118136	0,133548	—	0,0017	0,0026	0,0026	—	—	—	0,91
0,41	0,138049	0,133573	—	0,0022	—	0,0040	—	—	0,85	0,81
0,44	0,153302	0,132838	—	—	0,0058	0,0055	—	0,55	—	0,65
0,48	0,173317	0,123309	—	—	0,0820	0,0088	—	0,48	—	0,51
0,52	0,203541	0,111262	0,0150	0,0074	—	0,0130	0,21	—	0,29	0,34
0,56	0,233434	0,089094	0,0220	—	—	0,0210	0,12	—	—	0,18

сопоставлены с экспериментальными данными [1, 2, 5, 6]. Значения  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  определялись решением двух кубических уравнений:

$$\bar{X}^3 = (N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y})^2 (N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y}) \exp \left\{ \frac{36000}{RT} \right\} \quad (15)$$

и

$$\bar{Y}^3 = (N_1 - 2\bar{X} - \bar{Y}) (N_2 - \bar{X} - 2\bar{Y})^2 \exp \left\{ \frac{16000}{RT} \right\}. \quad (16)$$

Из данных табл. 2 следует, что поведение расплава  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  можно удовлетворительно описать видоизмененными формулами квазихимического равновесия, учитывающими преимущественное образование ортосиликатных группировок, что не противоречит данным диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ , согласно которым ортосиликат кальция устойчивее метасиликата.

Система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Отклонения расплавов  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  от идеального состояния изучались рядом авторов [3, 5, 6, 9], но изученная область составов весьма ограничена и количественная оценка активностей не всегда возможна.

Чипман [10] на основании своих и литературных данных рассчитал значения  $a_i$  при температурах  $1500 - 1600^\circ \text{C}$  и построил соответствующую

щие  
скурс  
ка. Р  
ненн  
чить  
набл  
опыт  
] тре  
нами

дуо  
 $\bar{X}_1^3$

$\bar{Y}_1^3$

$\bar{X}_{11}^3$

$\bar{Y}_{13}^3$

$\bar{X}_{22}^3$

$\bar{Y}_2^3$

Э  
ные с  
случа  
цией  
пений  
К  
тельн  
ме Al  
этому  
жидки

(10)

(11)

энергию  
ли ком-  
делелея-

(12)

(13)

формулам:

4, (14)

ица 2

Ю<sub>2</sub>вычисл.  
ны по  
уравне-  
нию (14)1,00  
0,91  
0,81  
0,65  
0,51  
0,34  
0,18

значения

(15)

(16)

) — SiO<sub>2</sub>  
и ква-  
образо-  
данным  
ортоси-CaO —  
з [3, 5,  
ествен-считал  
гствую-

щие кривые изоактивностей. Цзоу Юань-си [11] предложил эмпирическую формулу для вычисления  $a_{CaO}$  в виде функции от основности шлака. Нами сделана попытка расчета активностей с помощью видоизмененных уравнений регулярных растворов [12]. При этом удалось получить неплохое согласие с экспериментом для  $a_{CaO}$  и  $a_{SiO_2}$ , но для  $a_{Al_2O_3}$  наблюдалось систематическое превышение вычисленных значений над опытными.

Применение усложненного варианта квазихимической теории к трехкомпонентным растворам дает следующие формулы для термодинамических функций:

$$\lg f_1 = \frac{Z}{6} \lg \frac{N_1 - 2\bar{X}_{112} - \bar{Y}_{122} - 2\bar{X}_{113} - \bar{Y}_{133}}{N_1^3}; \quad (17)$$

$$\lg f_2 = \frac{Z}{6} \lg \frac{N_2 - \bar{X}_{112} - 2\bar{Y}_{122} - 2\bar{X}_{223} - \bar{Y}_{233}}{N_2^3}; \quad (18)$$

$$\lg f_3 = \frac{Z}{6} \lg \frac{N_3 - \bar{X}_{113} - 2\bar{Y}_{133} - \bar{X}_{223} - 2\bar{Y}_{233}}{N_3^3}. \quad (19)$$

Чтобы найти значения  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$ , предварительно следует решить следующую систему уравнений:

$$\bar{X}_{112}^3 = \{N_1 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + \bar{Y}_{133})\}^2 \cdot \{N_2 - (\bar{X}_{112} + 2\bar{Y}_{122}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\} \exp \left\{ -\frac{6\omega_{112}}{ZKT} \right\}; \quad (20)$$

$$\bar{Y}_{122}^3 = \{N_2 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + \bar{Y}_{133})\} \cdot \{N_2 - (\bar{X}_{112} + 2\bar{Y}_{122}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\} \exp \left\{ -\frac{6\omega_{122}}{ZKT} \right\}; \quad (21)$$

$$\bar{X}_{113}^3 = \{N_1 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133})\}^2 \cdot \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\} \exp \left\{ -\frac{6\omega_{113}}{ZKT} \right\}; \quad (22)$$

$$\bar{Y}_{133}^3 = \{N_1 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133})\} \cdot \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\}^2 \exp \left\{ -\frac{6\omega_{133}}{ZKT} \right\}; \quad (23)$$

$$\bar{X}_{223}^3 = \{N_2 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{223} + \bar{Y}_{233})\}^2 \cdot \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\} \exp \left\{ -\frac{6\omega_{223}}{ZKT} \right\}; \quad (24)$$

$$\bar{Y}_{233}^3 = \{N_2 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{223} + \bar{Y}_{233})\} \cdot \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\} \exp \left\{ -\frac{6\omega_{233}}{ZKT} \right\}. \quad (25)$$

Эти формулы значительно упрощаются, когда не все частные бинарные системы требуют привлечения усложненных соотношений. В таких случаях термодинамические свойства раствора выражаются комбинацией усложненных и обычных квазихимических формул или даже уравнений регулярных растворов.

Как уже указывалось, двойная система CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удовлетворительно описывается обычным квазихимическим приближением. В системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> при 1500—1600°С жидкая фаза почти отсутствует, поэтому для приближенной оценки энергии смешения SiO<sub>2</sub> с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидких шлаках использованы опытные данные [10] для расплавов

CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>. Наиболее удовлетворительные результаты можно получить, приняв, что свободная энергия для системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> описывается формулой

$$\Delta F' / 4,575T = -4N_2N_3. \quad (26)$$

Учитывая изложенное, мы получили следующие соотношения для коэффициентов активности CaO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1500 и 1600° C:

$$\lg f_1 = 3 \lg \frac{N_1 - \bar{X}_{12} - \bar{X}_{13}}{N_1^2} + \lg \frac{N_1 - (2\bar{X}_{12} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + \bar{Y}_{133})}{N_1^3} + 4N_2N_3 + 0,3; \quad (27)$$

$$\lg f_2 = \lg \frac{N_2 - (\bar{X}_{112} + 2\bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{223} + \bar{Y}_{233})}{N_2^2} - 4N_3(1 - N_2) + 0,1754; \quad (28)$$

$$\lg f_3 = 3 \lg \frac{N_3 - \bar{X}_{12} - \bar{X}_{23}}{N_3^2} - 4N_2(1 - N_1) + 0,7673. \quad (29)$$

При этом предварительно следует решить систему из трех квадратных и шести кубических уравнений. Так как из трех бинарных расплавов только один (CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) подчиняется обычным квазихимическим формулам, то приближенно можно принять, что значения  $\bar{X}_{ij}$  для других пар компонентов следуют закону случая. Тогда  $\bar{X}_{12} = N_1N_2$  и  $\bar{X}_{23} = N_2N_3$ , а

$$\bar{X}_{13}^3 = (N_1 - \bar{X}_{12} - \bar{X}_{13})(N_2 - \bar{X}_{13} - \bar{X}_{23}) \exp \left\{ \frac{2 \cdot 28\,600}{6RT} \right\}. \quad (30)$$

Аналогично описывается усложненными квазихимическими закономерностями система CaO — SiO<sub>2</sub>. Величины  $\bar{X}_{ij}$  и  $\bar{Y}_{ij}$  для сочетаний CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> принимаем равными:  $\bar{X}_{113} = N_1^2N_3$ ;  $\bar{Y}_{133} = N_1N_3^2$ ;  $\bar{X}_{223} = N_2^2N_3$ ;  $\bar{Y}_{233} = N_2N_3^2$ , а для вычисления значений  $\bar{X}_{112}$  и  $\bar{Y}_{122}$  воспользуемся уравнениями:

$$\bar{X}_{112}^3 = \{N_1 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2\bar{X}_{113} + \bar{Y}_{133})\}^2 \cdot \{N_2 - (X_{112} + 2Y_{122}) - (X_{113} + 2Y_{133})\} \exp \left\{ \frac{36\,000}{RT} \right\} \quad (31)$$

и

$$\bar{Y}_{122}^3 = \{N_1 - (2\bar{X}_{112} + Y_{122}) - (2X_{113} + Y_{133})\} \cdot \{N_2 - (X_{112} + 2Y_{122}) - (X_{113} + 2Y_{133})\} \exp \left\{ \frac{16\,000}{RT} \right\}. \quad (32)$$

Экспериментальные и расчетные значения активностей CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены в табл. 3. Так же приводятся результаты расчета по усложненным формулам регулярных растворов [12]:

$$\lg f_1 = -8N_2(1 - N_1) + 7N_2^2(1 - 2N_1) - 4,5N_3(1 - N_1) - 5,5N_3^2(1 - 2N_1) + 4N_2N_3 + 0,186; \quad (33)$$

$$\lg f_2 = -8N_1(1 - N_2) + 14N_1N_2(1 - N_2) + 4,5N_1N_2 + 11N_1N_3^2 - N_3(1 - N_2) - 0,7; \quad (34)$$

$$\lg f_3 = 8N_1N_2 - 14N_1N_2^2 - 4,5N_1(1 - N_3) - 11N_1N_3(1 - N_3) - 4N_2(1 - N_3) + 3,48. \quad (35)$$

Таблица 3

Активности компонентов расплавов CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при 1500° С

N <sub>CaO</sub>	N <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	Активности SiO <sub>2</sub>				Активности CaO				Активности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
		по данным		по формуле		по данным		по формуле		по данным		по формуле	
		[5]	[10]	[28]	[34]	[2]	[10]	[27]	[33]	[9]	[10]	[29]	[35]
0,52	0,35	0,04	0,05	0,05	0,05	—	0,18	0,20	—	—	0,03	0,05	—
0,40	0,47	0,28	0,38	0,42	0,34	—	0,08	0,09	—	—	0,06	0,05	—
0,31	0,57	0,56	0,66	0,62	0,70	—	0,01	0,01	—	—	0,12	0,08	—
0,12	0,74	0,82	0,80	0,82	0,41	—	0,00	0,01	—	—	0,07	0,11	—
0,25	0,50	0,21	0,25	0,25	0,30	—	0,04	0,05	—	—	0,67	0,82	—
0,68	0,06	—	—	0,0001	—	0,67	0,60	0,65	0,48	0,160	0,16	0,18	0,21
0,68	0,24	—	—	0,005	—	0,60	0,50	0,58	0,39	0,070	0,05	0,05	0,08
0,63	0,36	—	—	0,05	—	0,27	0,15	0,19	0,05	0,012	0,01	0,01	0,01
0,55	0,35	—	0,06	0,05	—	—	0,27	0,18	—	0,005	0,01	0,02	0,10
0,60	0,23	—	0,008	0,01	—	—	0,45	0,42	—	0,050	0,04	0,06	0,25

Для удобства сравнения полученные по нашим формулам значения активностей были пересчитаны в соответствии со стандартными состояниями, принятыми авторами цитируемых работ. Как видно из табл. 3, вычисленные значения  $a_{SiO_2}$  неплохо согласуются с опытными [5, 10]. Вполне удовлетворительное соответствие наблюдается для  $a_{CaO}$  [9, 10] и значительные расхождения — для  $a_{Al_2O_3}$  (последнее относится и к экспериментальным данным разных авторов).

Сопоставляя данные расчетов по формулам теории регулярных растворов и квазихимического метода, убеждаемся в достаточности первого, более грубого приближения для практических расчетов в том смысле, что расхождение между различными способами вычисления лежит обычно в пределах ошибок опыта.

Неплохо совпадают вычисленные активности компонентов с опытными данными и при 1600° С. Исключение составляют лишь сплавы с весьма малыми значениями  $a_i$ .

Система FeO—CaO—SiO<sub>2</sub>. Подробный обзор литературы по термодинамике указанных расплавов выполнен Эллиотом [13].

Для вычисления активностей закиси железа в тройных системах необходимы данные для двойных.

В отличие от Кожеурова [14], Шуманна и Энзио [15] Ламсен [16] полагает, что термодинамические характеристики расплавленных силикатов железа могут быть описаны уравнениями регулярных растворов. В частности, энергия смешения для системы FeO—SiO<sub>2</sub> составляет  $Q_{23} = -8000$  кал/моль. Примерно такую же величину имеет энергия смешения и для расплавов FeO—CaO, подчиняющихся законам регулярных растворов. Согласно [7], здесь  $Q_{13} = -7000$  кал/моль.

Воспользовавшись приведенными данными по термодинамике систем CaO—SiO<sub>2</sub>, CaO—FeO и FeO—SiO<sub>2</sub>, мы получили следующую формулу для активности закиси железа в тройных расплавах CaO—SiO<sub>2</sub>—FeO (1, 2 и 3 соответственно):

$$\lg f_3 = \lg \frac{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} - 2\bar{Y}_{233})}{N_3^2}$$

$$- 0,81N_1(1 - N_3) - 0,93N_2(1 - N_3). \quad (36)$$

2\*

Для определения  $\bar{X}_{ij}$  и  $Y_{ij}$  следует решить (методом последовательных приближений) систему уравнений:

$$\bar{X}_{113}^3 = \{N_1 - (2X_{112} + Y_{122}) - (2X_{113} + Y_{133})\}^2 \cdot \{N_3 - (X_{113} + 2Y_{133}) - (X_{233} + 2Y_{233})\}; \quad (37)$$

$$\bar{Y}_{133}^3 = \{N_1 - (2X_{112} + Y_{122}) - (2X_{113} + Y_{133})\} \cdot \{N_3 - (X_{113} + 2Y_{133}) - (X_{233} + 2Y_{233})\}^2; \quad (38)$$

$$\bar{X}_{223}^3 = \{N_2 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2X_{223} + Y_{233})\}^2 \times \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (\bar{X}_{223} + 2\bar{Y}_{233})\}; \quad (39)$$

$$\bar{Y}_{233}^3 = \{N_2 - (2\bar{X}_{112} + \bar{Y}_{122}) - (2X_{223} + Y_{233})\} \times \{N_3 - (\bar{X}_{113} + 2\bar{Y}_{133}) - (X_{223} + 2Y_{233})\}^2 \quad (40)$$

совместно с выражениями (31) и (32).

Опытные данные по активностям FeO [17, 18], а также их значения, вычисленные по формуле (36) и найденные ранее [19] с помощью несколько видоизмененных уравнений регулярных растворов

$$\lg f_3 = -0,81N_1(1 - N_3) - 0,2N_2(1 - N_3) - 0,5N_2^2(1 - 2N_3) + 9,7N_1N_2 - 19,4N_1N_2^2, \quad (41)$$

представлены в табл. 4.

Таблица 4  
Активности FeO в расплавах CaO — MgO — FeO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> при 1600° С

Состав расплава, % (вес.)					Активности FeO		
CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	опытные данные [4]	расчет по формулам	
						(36)	(41)
41,73	31,73	14,77	1,49	9,84	0,44	0,43	0,26
29,63	22,40	32,05	4,50	9,19	0,69	0,68	0,51
15,44	3,52	65,96	10,42	4,37	0,73	0,71	0,73
34,90	7,38	41,61	10,84	4,38	0,51	0,50	0,71
14,34	36,02	41,00	3,45	15,22	0,84	0,69	0,66
25,32	29,04	26,85	2,88	15,18	0,67	0,63	0,49
26,49	23,78	35,02	4,19	10,32	0,70	0,72	0,62
0,10	1,54	86,83	6,73	3,79	1,00	0,96	0,93
37,39	33,08	14,51	0,84	12,99	0,40	0,42	0,22
23,60	25,40	35,60	3,45	11,33	0,71	0,71	0,62
0,10	15,24	67,58	5,20	12,42	0,86	0,82	0,85

Как видим, формулы квазихимического приближения (36) в общем неплохо согласуются с экспериментальными данными.

### Выводы

1. В связи с неприменимостью формул для регулярных растворов к сложным силикатным расплавам нами предложен вариант квазихимического приближения, учитывающий небольшие различия в энергии взаимодействия между одноименными атомами, обусловленные особенностями структуры.

последова-

$-2Y_{13a}) -$   
(37)

$-2Y_{13a}) -$   
(38)

(39)

(40)

их значения,  
мощь не-

(41)

Таблица 4  
в 1600° С

эти FeO  
лет по формулам

36) (41)

,43	0,26
,68	0,51
,71	0,73
,50	0,71
,69	0,66
,63	0,49
,72	0,62
,96	0,93
,42	,22
,71	0,62
,82	0,85

36) в общем

растворов  
ит квази-  
ия в энергии  
ные особен-

2. Определены параметры для расчета коэффициентов активности компонентов в тройной системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  и закиси железа в расплавах  $CaO - FeO - SiO_2$ .

3. Активности компонентов, вычисленные по предложенным уравнениям, в общем удовлетворительно согласуются с найденными различными экспериментальными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Finchom, F. Richardson. Proc. Roy. Soc., Ser. A, 223, 40, 1954.
2. P. Carter, T. Macferlane. J. Iron a. Steel Inst., 1957, 185, № 1, 54.
3. L. Chang, G. Derge. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 172, 90, 1947; Metals Technology, October, 1946.
4. C. Taylor, J. Chipman. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 154, 228, 1943.
5. J. Baird, C. Taylor. Trans. of the Faraday Soc., 54, April, 26, 1958.
6. K. Sanbongi, V. Omori. Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., 1961, A 13, № 3, 174—182; № 4, 238—246.
7. L. Darken. Thermodynamics in Phys. Metallurgy Symposium 3 National Metal Congress ASM, 1950, 28, 46.
8. И. Т. Срывалин, О. А. Есин. Известия высших учебных заведений, Черная металлургия, 1962, № 9 и 6.
9. О. А. Есин, Б. М. Лепинских. Известия АН СССР, ОТН, 1954, № 2, 127.
10. J. Chipman. Metallurg. Soc. Conf., 7, 27, 1961.
11. Чоу, Гуан-hsi. Acta Metal. Sinica, 1956, № 2, 127.
12. И. Т. Срывалин, О. А. Есин. Известия высших учебных заведений, Черная металлургия, 1959, № 8.
13. J. Elliott. J. Metals, 7, 485, 1955.
14. В. А. Кожеуров. Термодинамика металлургических шлаков, Свердловск, Металлургиздат, 1955.
15. R. Schuhmann, P. Ensio. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 193, 401, 1951.
16. J. Lumsden. Metallurg. Soc. Confer., 7, 165, 1961.
17. K. Fetters, J. Chipman. Metals Technology, February, 1941.
18. О. А. Есин, Б. М. Лепинских, В. И. Мусихин. Известия АН СССР ОТН, 1954, № 12, 120.
19. И. Т. Срывалин, О. Е. Есин. Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология, 1961, № 5.

Пермский политехнический институт и Уральский политехнический институт  
Поступила 11 декабря 1963 г.