

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук; **Н.С. ЦАПКО**, аспирант;
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук;
Е.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
В.К. МОКРИЦКАЯ, аспирант, ХНАГХ

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$

В статті вивчається стабільність потрійних сполук системи $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, розраховано змінення вільної енергії Гіббса від температури для модельних реакцій диспропорціювання $BaAl_2SiO_6$, $BaAl_2Si_2O_8$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$. Встановлено механізм диспропорціювання $BaAl_2Si_2O_8$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ та вірогідність стабілізації за рахунок їх твердих розчинів.

In this article stability of the triple compounds for the $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ system was studied, Gibbs' energy changing temperature dependence for the model reactions of $BaAl_2SiO_6$, $BaAl_2Si_2O_8$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ disproportionation was calculated. Mechanism $BaAl_2Si_2O_8$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ disproportionation and probability stabilization by the solid solutions were determined.

Поиск новых видов силикатных материалов, в том числе и обладающих вязкими свойствами, базируется на результатах изучения многокомпонентных физико-химических систем, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Информация, полученная в ходе изучения строения физико-химических систем, позволяет спрогнозировать перспективные составы на основе стехиометрических соединений и комбинаций фаз систем, направленность и термодинамическую вероятность протекания реакций, что предопределяет подбор рациональных технологических параметров синтеза материалов на основе выбранной системы.

Система $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ вызывает большой интерес с точки зрения синтеза тугоплавких силикатных материалов и изделий технической керамики. Наличие огнеупорных оксидов в системе и соединений, в состав которых входит оксид бария, обуславливает возможность применения материалов на основе композиций системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ как радиационностойких и рентгеноконтрастных материалов. Материалы системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ нашли применение при получении бариевоалюминатных цементов, высокочастотной цельзиановой керамики, огнеупоров и других материалов специального назначения.

Однако, строение указанной системы недостаточно полно изучено, особый интерес представляет установление стабильности тройных соединений системы $BaAl_2SiO_6$, $BaAl_2Si_2O_8$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$, лежащих на конноде $BaAl_2O_4 - SiO_2$.

Термодинамическая стабильность тройных оксидных соединений анализировалась по результатам расчетов изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для модельных реакций их диспропорционирования на более простые оксидные соединения, составы которых принадлежат конноде $BaAl_2O_4 - SiO_2$.

Исходные термодинамические данные для проведения термодинамического анализа (ΔH^0_{298} – стандартной энтальпии образования соединения из элементов; ΔS^0_{298} – стандартной энтропии; ΔG^0_{298} – стандартного изобарного потенциала образования элементов; a, b, c – коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$) приведены в табл. 1.

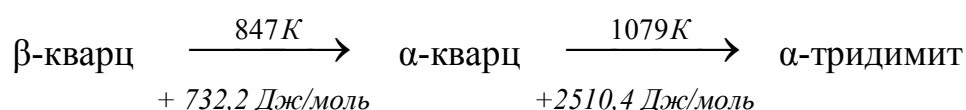
Таблица 1

Стандартные значения термодинамических характеристик соединений системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$

Формула соединения	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Лит.
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
β -кварц	910,44	41,46	43,89	1,004	-6,02	[1]
α -кварц	-	-	58,91	10,04	-	[1]
α -тридимит	-	-	57,07	11,05	-	[1]
BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,30	[2]
BA	2334,17	123,43	148,32	35,44	29,25	[2]
A_3S_2	6853,81	251,04	484,93	46,86	154,81	[2]
BAS	3278,37	164,11	264,97	19,37	188,53	[3]
BAS_2	4273,58	200,72	260,75	61,40	-	[3]
$B_3A_3S_2$	8875,90	441,88	576,43	171,50	131,92	[3]

Примечание: B – BaO; A – Al_2O_3 ; S – SiO_2

При расчете изменения свободной энергии Гиббса нами были учтены полиморфные переходы в кремнеземе [1]:



Изменения свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G(T)$ рассчиты-

вались согласно методике, приведенной в работе [4] с составлением соответствующей компьютерной программы в пакете Ekel.

Результаты термодинамических расчетов для модельных твердофазовых реакций в системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций
в системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂

№ п/п	Реакция	ΔG, кДж/моль при T, K		
		1100	1300	1500
1	BAS = BA + S	139,435	185,019	233,878
2	3 BAS = B ₃ A ₃ S ₂ + S	288,694	375,961	466,271
3	2 BAS = BAS ₂ + BA	125,790	186,453	249,170
4	4 BAS = BAS ₂ + B ₃ A ₃ S ₂	275,049	377,396	481,557
5	4 BAS = 2 S + BA + B ₃ A ₃ S ₂	428,129	560,980	700,149
6	7 BAS = S + BAS ₂ + 2 B ₃ A ₃ S ₂	563,744	753,356	947,839
7	6 BAS = 2 BAS ₂ + B ₃ A ₃ S ₂ + BA	419,864	591,222	767,375
8	BAS ₂ = BA + 2 S	153,079	183,585	218,581
9	3 BAS ₂ = B ₃ A ₃ S ₂ + 4 S	329,626	371,659	420,380
10	BAS ₂ = BAS + S	13,644	-1,434	-15,297
11	4 BAS ₂ = 5 S + BAS + B ₃ A ₃ S ₂	343,270	370,225	405,083
12	4 BAS ₂ = 6 S + BA + B ₃ A ₃ S ₂	482,706	555,244	638,961
13	2 BAS ₂ = 3 S + BAS + BA	166,723	182,151	203,284
14	7 BAS ₂ = 10 S + 2 B ₃ A ₃ S ₂ + BA	812,331	926,903	1059,341
15	8 BAS ₂ = 12 S + 2 B ₃ A ₃ S ₂ + 2 BA	965,410	1110,488	1277,922
16	6 BAS ₂ = 8 S + 2 B ₃ A ₃ S ₂	659,252	743,318	840,760
17	B ₃ A ₃ S ₂ = 3 BA + 2 S	129,611	179,096	235,363
18	2 B ₃ A ₃ S ₂ = 2 S + BAS ₂ + 5 BA	106,143	174,607	252,145
19	B ₃ A ₃ S ₂ = S + BAS + 2 BA	-9,824	-5,923	1,485
20	B ₃ A ₃ S ₂ = 2 BAS + BA	-149,259	-190,943	-232,386
21	2 B ₃ A ₃ S ₂ = 2 BAS + 3 BA + BAS ₂	-172,727	-195,433	-215,602
22	B ₃ A ₃ S ₂ = 3 BA + 2 S	77,724	92,050	108,688
23	B ₃ A ₃ S ₂ = 2 BA + BAS ₂	-23,468	-4,489	16,783

Анализируя приведенные результаты расчетов необходимо отметить, что реакции № 1, 2, 5, 8 – 9, 12 – 21 не могут отвечать реальным механизмам процессов, так как в конечных составах их взаимодействия отсутствуют промежуточные соединения, фигуративные точки составов которых принадлежат конноде BaAl₂O₄ – SiO₂ и расположены ближе к точке состава диспро-

порционирующего соединения, чем точки составов соединений – продуктов взаимодействия.

Реакции диспропорционирования $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ (№ 1 – 7) имеют термодинамический запрет в возможности протекания в исследованном температурном интервале из-за положительных значений изменения свободной энергии Гиббса.

Стехиометрический состав цельзиана $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ термодинамически нестабилен и проявляет склонность к диспропорционированию на монобариевый алюмосиликат и кремнезем из-за обратимости реакции № 10 выше 1281 К. В реальных условиях стабильность цельзиана обеспечивается за счет сложного и слабо изученного полиморфизма, а вероятнее всего за счет образования твердых растворов с изменением типа строения кристаллической решетки, подобно отмечаемому для кордиерита в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [1].

Соединение $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ проявляет склонность к диспропорционированию по реакциям № 20 и 21 (рисунок).

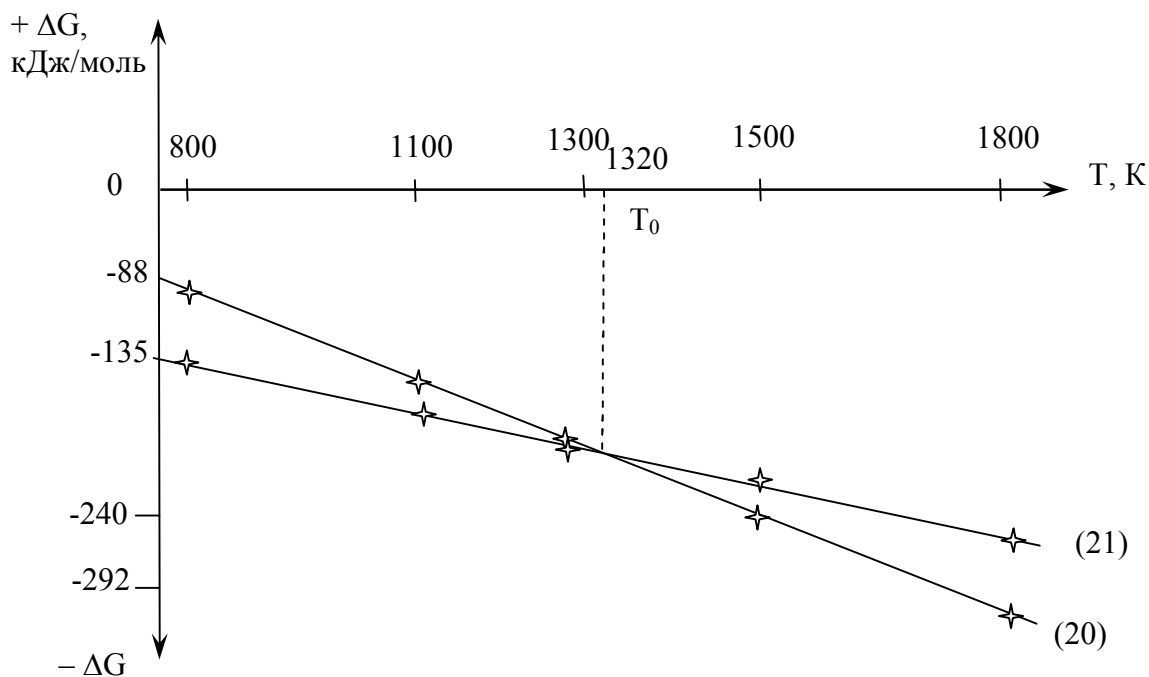


Рисунок – Сопряжение при температуре T_0 реакции (20) и реакции (21)

Причем, в низкотемпературном интервале термодинамически предпочтительней диспропорционирование на три соединения по реакции № 21, а выше температуры 1320 К – на монобариевый алюмосиликат и шпинель по

реакции № 20. По аналогии со стабильностью стехиометрического сапфирина в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [1], можно предположить, что $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ также обладает способностью образовывать твердые растворы по кремниевой катионной подрешетке, что обеспечивает его структурную стабилизацию и идентификацию при синтезе материалов системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Отмеченное изменение механизма диспропорционирования $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ выше 1320 К указывает на его активное влияние при синтезе $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Проведенные исследования процессов, происходящих в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, позволили сделать следующие выводы:

1. Стехиометрический состав монобариевого алюмосиликата термодинамически стабилен.

2. Цельзиан стехиометрического состава $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ термодинамически нестабилен по отношению к $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ и кремнезему, а $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ меняет механизм диспропорционирования выше 1320 К: в низкотемпературном интервале термодинамически вероятно образование в продуктах взаимодействия $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$, BaAl_2O_4 и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а в высокотемпературном – только BaAl_2O_4 и $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ (цельзиан отсутствует).

3. Идентифицируемые в материалах системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ цельзиан и $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, вероятнее, стабилизируются за счет структурной устойчивости их метастабильных твердых растворов, подобно сапфируну и кордиериту в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, что требует дополнительных исследований.

Список литературы: 1. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001, № 12. – С. 9 – 15. 2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Издательство литературы по строительству. – 1972. – С. 121 – 350 с. 3. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – 280 с. 4. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. / Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. – К.: УМК ВО, 1992. – С. 81 – 172.

Поступила в редколлегию 15.10.08.