

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»;

В.К. МОКРИЦКАЯ, аспирант, ХНАГХ; **Н.С. ЦАПКО**, аспирант;

Е.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕТРАЭДРАЦИЯ СИСТЕМЫ

BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂

У статті наведені результати дослідження субсолідусної будови системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ в високотемпературній області (вище 1773 К), виконана її тетраедрація та визначено геометро-топологічні характеристики системи.

Побудована діаграма стану системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ при температурі вище 1773 К.

In the article the results of study of subsolidus structure of the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ are resulted in high temperature area (higher 1773 K). Executed it tetraedration and geometro-topological descriptions of the system are certain.

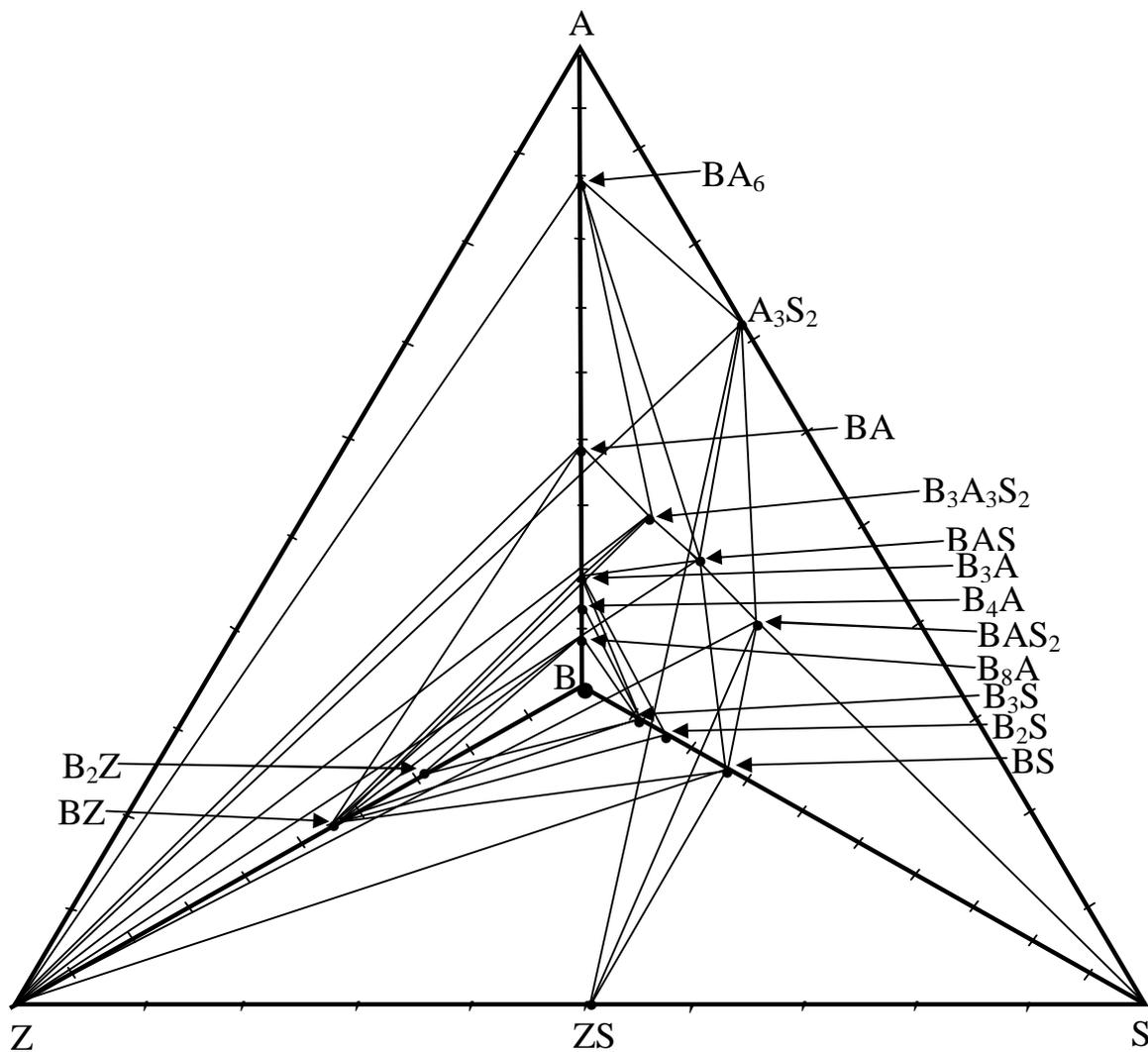
The diagram of the state of the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ is built at a temperature higher 1773 K.

Для проведения теоретических исследований и оценки твердофазных реакций, протекающих в системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, целесообразно проведение термодинамического анализа, который даст возможность обосновать основные технологические параметры целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

В литературе не обнаружено сведений о субсолідусном строении четырехкомпонентной системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, что вызывает значительные трудности при синтезе нового класса барийсодержащих полифункциональных цементов заданного фазового состава на основе композиций системы.

Проведенные нами ранее исследования барийсодержащих тройных подсистем, составляющих четырехкомпонентную систему BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂, позволили произвести их триангуляцию, с учетом всех стабильных фаз и определить геометро-топологические характеристики фаз подсистем

По результатам литературных данных [1, 2, 3] и собственных термодинамических расчетов в субсолідусном строении исследуемой системы следует учитывать триангуляции тройных ее подсистем выше 1773 К, представленных на рисунке.



Примечание: В – BaO; А – Al₂O₃; S – SiO₂; Z – ZrO₂

Рис. 1. Субсолидусное строение системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ в интервале температур 1773 – 1896 К

Объединение триангулированных подсистем в тетраэдр приводит к замыканию следующих элементарных тетраэдров:

1. BaO – Ba₃SiO₅ – Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₂ZrO₄;
2. BaZrO₃ – Ba₃SiO₅ – Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₂ZrO₄;
3. BaZrO₃ – Ba₃SiO₅ – Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₈Al₂O₁₁;
4. BaZrO₃ – Ba₃SiO₅ – Ba₄Al₂O₇ – Ba₃Al₂O₆;
5. BaZrO₃ – Ba₃SiO₅ – Ba₃Al₂O₆ – Ba₂SiO₄;



Наличие граней $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{SiO}_2$ и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{SiO}_2 - \text{ZrSiO}_4$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{BaSiO}_3$ и $\text{ZrSiO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{BaSiO}_3$, которые имеют трансцедентные ребра, возможно только коннодой $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrSiO}_4$ исходя из геометро-топологических принципов. Этой коннодой возможно замыкание элементарных тетраэдров:



Дальнейшая тетраэдрация определяется однозначно по результатам расчета изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) для твердофазной обменной реакции (1), при температуре выше 1773 К:



Расчетное значение $\Delta G_{1800 \text{ К}} = 37,629$ кДж / моль указывает на стабильность конноды $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$ до температуры 1896 К, а при температуре выше 1896 К более стабильной является трехфазная комбинация, с $\Delta G_{1900 \text{ К}} = -1,395$ кДж / моль, которую следует учесть при более высокой температурной тетраэдрации.

Коннодой $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$ замыкаются тетраэдры:



Последующая тетраэдрация безальтернативна по геометро-топологическим принципам замыкания граней с инцидентными ребрами, которые определяют сосуществования и ZrO_2 , и BaZrO_3 со всеми тройными оксидами системы, т.е. установлено наличие коннод $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6$, $\text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ и $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6$, $\text{ZrO}_2 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$. Отмеченные конноды полностью завершают тетраэдрацию системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ с организацией элементарных тетраэдров:

12. $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrO}_2 - \text{BaSiO}_3$;
13. $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$;
14. $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaSiO}_3$;
15. $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{ZrO}_2$;
16. $\text{BaZrO}_3 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{BaSiO}_3 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$;
17. $\text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$;
18. $\text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$;
19. $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$;
20. $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$;
21. $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaZrO}_3$;
22. $\text{ZrO}_2 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$;
23. $\text{ZrO}_2 - \text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6$.

Высокотемпературная тетраэдрация системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ с учетом всех стабильных фаз представлена таким образом, что субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ выше 1773 К полностью определяется наличием восьми «внутренних», т.е. проходящих через концентрационное пространство тетраэдра исследуемой системы, которые определяют существование 23 элементарных тетраэдра.

Список литературы: 1. Шабанова Г.Н. Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Г.Н. Шабанова, Н.В. Казмина, С.Н. Быканов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – № 33. – С. 33 – 37. 2. Шабанова Г.Н. Строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, А.Н. Корогодская, Е.В. Христинич // Стекло и керамика. – 2003. – № 2. – С. 12 – 15. 3. Мельник М.Т. Термодинамические расчеты минералообразования в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, В.Г. Берштейн // Вестник ХПИ. – 1973. – Вып. 1, № 83. – С. 36 – 40.

Поступила в редколлегию 17.06.2009