

Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;

М.Ю. ИВАЩЕНКО, асп., УкрГАЖТ;

М.И. ВОРОЖБИЯН, д-р техн. наук, проф., УкрГАЖТ;

О.В. КОСТЫРКИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ;

С.А. КИСЕЛЕВА, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ

УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ

$\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

У статті наведені результати дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, виконана її тріангуляція при температурі 1300°C та визначено геометро-топологічні характеристики даної системи. Отримані результати дозволяють прогнозувати фазовий склад барійвмісних в'язучих матеріалів з комплексом необхідних фізико-механічних та технічних властивостей.

Ключові слова: субсолідусна будова, система, тріангуляція, фаза, вірогідність співіснування фаз.

В предыдущих работах авторами [1, 2] представлены результаты исследования субсолідусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и дана ее геометро-топологическая характеристика.

Ранее нами была проверена термодинамическая возможность сосуществования стабильных двух- и трёхфазных комбинаций для корректировки субсолідусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в соответствии с современными данными, а также проведена триангуляция данной системы при температуре 1000°C с учетом шпинели $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ и фаз с узким интервалом стабильности (до 1100°C) [3].

Однако, предполагаемая температура синтеза специальных цементов на основе соединений изучаемой системы 1300°C и выше, поэтому необходимо проведение дополнительных исследований субсолідусного строения изучаемой системы с учетом полученных новых данных об определенных соединениях системы для установления комбинаций сосуществующих фаз и разработки на их основе новых барийсодержащих вязущих материалов с заданным комплексом свойств.

При температуре 1300°C и выше в исследуемой системе стабильны следующие бинарные соединения:

© Г.Н. Шабанова, М.Ю. Иващенко, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин, С.А. Киселева, 2012

- в подсистеме BaO – Al₂O₃: Ba₈Al₂O₁₁; Ba₄Al₂O₇; Ba₃Al₂O₆; BaAl₂O₄; BaAl₁₂O₁₉;

- в подсистеме BaO – Fe₂O₃: Ba₇Fe₄O₁₃; BaFe₂O₄; Ba₃Fe₂O₆; Ba₂Fe₂O₅; BaFe₁₂O₁₉;

- в подсистеме Fe₂O₃ – Al₂O₃: Fe₂Al₂O₆.

При анализе субсолидусного строения системы нами не учитывались бинарные соединения с узким интервалом стабильности ниже 1300 °С: Ba₁₀Al₂O₁₃ (900 – 1140 °С) [4, 5], Ba₇Al₂O₁₀ (900 – 1060 °С) [4, 5], Ba₅Al₂O₈ (разлагается при 930 °С) [4, 5], Ba₂Fe₆O₁₁ (800 – 1150 °С) [5, 6] и Ba₅Fe₂O₈ (740 – 1150 °С) [5, 6], в связи с тем, что данные соединения разлагаются ниже 1300 °С, их достаточно учесть при полной триангуляции системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃.

В результате ранее проведенных термодинамических исследований изучаемой системы [3] установлены следующие пары сосуществующих фаз (конноды): BaFe₁₂O₁₉ – Al₂O₃; BaFe₁₂O₁₉ – Fe₂Al₂O₆; BaFe₁₂O₁₉ – BaAl₁₂O₁₉; BaFe₁₂O₁₉ – BaAl₂O₄; BaFe₂O₄ – BaAl₂O₄; Ba₂Fe₂O₅ – BaAl₂O₄; BaAl₂O₄ – Ba₃Fe₂O₆; Ba₃Al₂O₆ – Ba₃Fe₂O₆; Ba₄Al₂O₇ – Ba₃Fe₂O₆; Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₃Fe₂O₆; Ba₇Fe₄O₁₃ – Ba₈Al₂O₁₁.

Авторами [1, 5] была представлена триангуляция трехкомпонентной системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ при температуре 1300 °С без учета шпинели Fe₂Al₂O₆.

Поэтому были проведены дополнительные исследования области, ограниченной фазами BaFe₁₂O₁₉ – BaAl₁₂O₁₉ – Al₂O₃ – Fe₂O₃, и проведена триангуляция системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ при температуре 1300 °С (рисунок.) с учетом соединения Fe₂Al₂O₆.

По методу Н.А. Ландия были рассчитаны коэффициенты для уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединения Fe₂Al₂O₆, что ранее было неизвестно.

Геометро-топологическая характеристика системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃, а именно длины коннод, площади элементарных треугольников и вероятности существования фаз, проводилась согласно методике, описанной в работе [7], и приведена в табл. 1 – 3.

В результате проведенных исследований установлено, что система BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃, согласно правила Н.С. Курнакова, разбивается на 12 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам.

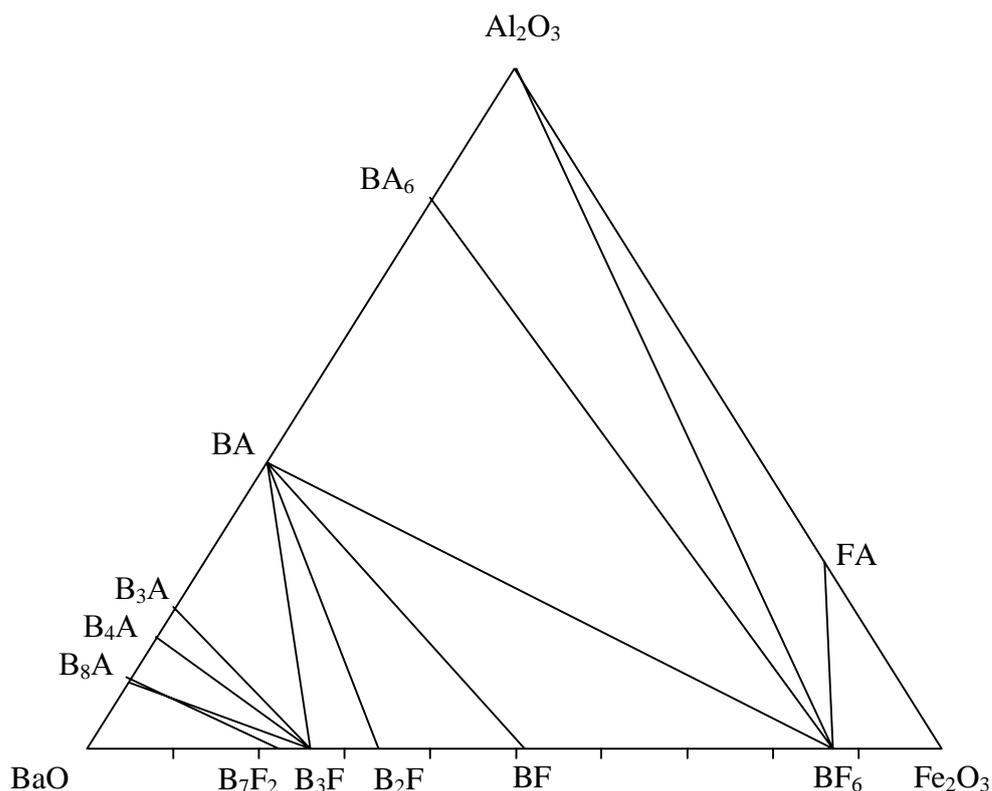


Рис. – Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1 – Элементарные треугольники системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии, L_{max} / L_{min}
1	$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{BaO}$	0,0176	3,10
2	$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	0,0022	8,46
3	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	0,0170	3,48
4	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	0,0100	5,90
5	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,0562	1,61
6	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	0,0338	4,41
7	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$	0,0670	2,77
8	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,1406	2,12
9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	0,3451	2,08
10	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$	0,1727	4,69
11	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$	0,0841	2,74
12	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0537	2,83
	Сумма	1,0000	

Максимальную площадь имеет элементарный треугольник $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - 0,3451$, а минимальную – элементарный треугольник

$Ba_7Fe_4O_{13} - Ba_8Al_2O_{11} - Ba_3Fe_2O_6 - 0,0022$, отношение максимальной площади треугольника к минимальной составляет 156,864.

Уравнение теплоемкости имеет вид:

$$C_p = 50,84 + 6,54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,93 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

Основной характеристикой субсолидусного строения системы является вероятность существования фаз, которая определяется соотношением суммарной площади существования фазы к общей площади концентрационного треугольника.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Вероятность сосуществования фаз в системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$

Фаза	Количество сосуществующих фаз	Количество элементарных треугольников	Суммарная площадь существования $S \cdot 1000, \text{‰}$	Вероятность существования $\omega_i, \text{‰}$
BaO	2	1	17,6	0,005867
Fe ₂ O ₃	2	1	53,7	0,017900
Al ₂ O ₃	3	2	256,8	0,085600
BaFe ₁₂ O ₁₉	6	5	796,2	0,265400
BaFe ₂ O ₄	3	2	207,6	0,069200
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	3	2	100,8	0,033600
Ba ₃ Fe ₂ O ₆	6	5	119,2	0,039733
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	3	2	19,8	0,006600
BaAl ₂ O ₄	6	5	642,7	0,214233
Ba ₃ Al ₂ O ₆	3	2	66,2	0,022067
BaAl ₁₂ O ₁₉	3	2	517,8	0,172600
Ba ₄ Al ₂ O ₇	3	2	27	0,009000
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	4	3	36,8	0,012267
Fe ₂ Al ₂ O ₆	3	2	137,8	0,045933
Сумма			3000,0	1,000000
Максимум	6	5	796,2	0,265400
Минимум	2	1	19,8	0,005867

Наибольшую вероятность существования в изучаемой системе имеют фазы BaFe₁₂O₁₉ (0,265400), BaAl₁₂O₁₉ (0,172600) и BaAl₂O₄ (0,214233), что указывает на значительную область стабильности данных фаз в рассматриваемой системе.

Таблица 3 – Длины коннод в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

№ п/п	Коннода	Длина конноды, L·1000, ‰
1	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	237,6
2	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	229,2
3	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	223,6
4	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₃ Al ₂ O ₆	229,4
5	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – BaAl ₂ O ₄	350,7
6	Ba ₂ Fe ₂ O ₅ – BaAl ₂ O ₄	373,8
7	BaFe ₂ O ₄ – BaAl ₂ O ₄	464,6
8	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₂ O ₄	747,2
9	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Fe ₂ Al ₂ O ₆	342,3
10	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Al ₂ O ₃	938,7
11	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₁₂ O ₁₉	832,7

Наименьшую вероятность существования в системе имеет фаза Ba₇Fe₄O₁₃ (0,006600), которая входит в состав треугольников Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₇Fe₄O₁₃ – BaO и Ba₇Fe₄O₁₃ – Ba₈Al₂O₁₁ – Ba₃Fe₂O₆, имеющих минимальную суммарную площадь (0,0198‰).

Разбиение на элементарные треугольники позволяет выбрать в изучаемой системе области составов, обладающих оптимальными свойствами для получения композиционных материалов с защитными свойствами, и ограниченных фазами BaFe₁₂O₁₉, BaAl₁₂O₁₉ и BaAl₂O₄. Данная область содержит фазы, которые обладают высокой температурой плавления, гидравлической активностью и защитными свойствами.

Следовательно, наиболее технологически рациональным является элементарный треугольник BaFe₁₂O₁₉ – BaAl₁₂O₁₉ – BaAl₂O₄ с достаточно малой степенью асимметрии и относительно большой площадью, имеющий высокую вероятность существования, что указывает на надежность прогнозирования фазового состава синтезируемых материалов.

Проведенные исследования субсолидусного строения системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ позволили осуществить её триангуляцию.

Выводы.

Установлено, что при температуре 1300 °С и выше система разбивается на 12 элементарных треугольников, которые отличаются по своим геометро-топологическим характеристикам.

Рассчитаны длины коннод и площади элементарных треугольников, вероятности существования соединений в субсолидусе системы.

Полученные результаты позволяют прогнозировать фазовый состав барийсодержащих вяжущих материалов с комплексом необходимых физико-механических и защитных свойств.

Список литературы: 1. Шабанова Г.Н. Структура системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7-8. – С. 21 – 24. 2. Шабанова Г.Н. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / [Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, С.Н. Быканов, В.В. Романова] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 67 – 70. 3. Шабанова Г.Н. Термодинамический анализ субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С. 16 – 20. 4. Appendino P. Recerche sulla zona piu basica del sistema ossido di barioallumina / P. Appendino // Annali de chimia (Ital.). – 1971. – Vol. 61, № 12. – P. 822 – 830. 5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006 – 280 с. 6. Batti P. Ricerche su una zona del sistema ternario $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / P. Batti // Elenco delle pubblicazioni. – 1961. – № 11. – P. 32 – 38. 7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 541 с.

Поступила в редколлегию 02.11.12

УДК 544.344

Уточнение субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. ШАБАНОВА, М.Ю. ИВАЩЕНКО, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН, С.А. КИСЕЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 27 – 32. – Бібліогр.: 7 назв.

В статье приведены результаты исследования субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, проведена ее триангуляция при температуре 1300°C и определены геометро-топологические характеристики данной системы. Полученные результаты позволяют прогнозировать фазовый состав барийсодержащих вяжущих материалов с комплексом необходимых физико-механических и технических свойств.

Ключевые слова: субсолидусное строение, система, триангуляция, фаза, вероятность сосуществования фаз.

The results of the investigation of subsolidus structure of three-component system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ has been presented in the article. It is triangulation under the temperature of 1300°C has been conducted and geometrical-topological characteristics of the given system has been determined. The results obtained let us forecast phase composition of barium-containing binding materials with a complex of the necessary physico-mechanical and technical properties.

Keywords: subsolidus structure, system, triangulation, phase, probability of phase coexistence.