

Н. А. ТОРОПОВ и Ф. Я. ГАЛАХОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $BaO - Al_2O_3$ *(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 1 XI 1951)*

До настоящего времени система $BaO - Al_2O_3$ изучена в отношении образующихся в ней соединений, но диаграмма ее состояния оставалась неустановленной. Отсутствие такой диаграммы является пробелом в данных о физико-химических системах силикатной технологии и обуславливает как теоретический, так и практический интерес ее изучения.

Р. Р. Матвеев (1) в результате своей работы устанавливает ценные технические качества алюминатов бария как высокоогнеупорных гидравлических цементов. Специальные изделия из бариевого алюмосиликата — «цельзиана» являются наилучшим материалом для футеровки печей для плавки металлического алюминия и зарекомендовали себя в ряде других случаев. Соединения бария могут применяться в виде добавок к обычным керамическим массам, повышающим качество этих масс.

Вартенберг и Реуш (2) обнаружили соединение $BaO \cdot Al_2O_3$. В результате исследования диаграммы плавкости ими представлены лишь отдельные участки кривой, которые невозможно увязать с установленными позднее соединениями. Детальное химико-минералогическое исследование алюминатов бария проведено Н. А. Тороповым (3). Им установлено образование двух алюминатов: $3BaO \cdot Al_2O_3$ и $BaO \cdot 6Al_2O_3$ и описаны их свойства, так же как и найденного ранее моноалюмината.

Трехбариевый алюминат значительно растворим в воде и сильно гигроскопичен. Моноалюминат также растворим в воде. Гексаалюминат не растворяется ни в воде, ни в соляной кислоте.

Расплав любого состава из окиси бария и глинозема характеризуется очень большой скоростью кристаллизации и высокой температурой плавления. Эти свойства исключают применение наиболее точного метода изучения систем — метода закалки. Поэтому был разработан новый способ определения температуры плавления, и построение диаграммы равновесия произведено на основе кривых плавкости с учетом известных соединений, установленных кристаллооптическим путем.

Образцы изготовлялись из чистых препаратов глинозема и углекислого бария. Навески тщательно перемешивались в ступке, увлажнялись раствором декстрина, формовались в виде тонких палочек и высушивались. Затем палочки сплавлялись в электрической дуге.

Определение температур плавления проводилось в вакуумной микропечи с вольфрамовым нагревателем по методу, разработанному применительно к этой печи. Кусочек испытуемого материала помещается в горизонтально установленную вольфрамовую спираль непосредственно на ее витки. Спираль разогревается электрическим током до начала плавления пробы. Момент плавления фиксируется по потемнению витков, на которых расплавляется образец, и их температура замеряется оптическим пирометром. Пирометр предварительно градуируется по образцам с известной температурой плавления.

Средние значения из 4—6 определений, отклонения между которыми составляли не более 30°, наносились на диаграмму.

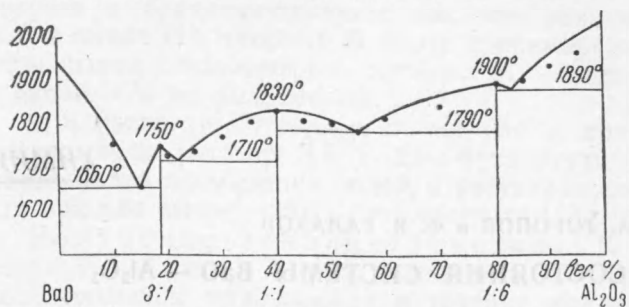


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, построенная по кривой плавкости

В процессе работы оказалось, что пробы с содержанием глинозема менее 20% плавилась при очень низких температурах. Такое заниженное плавление могло быть вызвано преждевременным плавлением углекислого бария без его предварительной декарбонизации в результате реакции с

глиноземом, так как последнего содержалось в смеси мало.

Тогда в качестве исходных препаратов были взяты заформованные палочки, не проплавленные предварительно в электрической дуге. Нагревание проводилось медленно с таким расчетом, чтобы реакция проходила в твердом состоянии и весь карбонат бария успел разложиться без плавления. Этот ход определения давал результаты, не вызывавшие сомнений.

Любой метод определения температуры плавления, за исключением метода закалки, не дает истинной температуры ликвидуса, а определяет лишь некоторую точку, лежащую ниже ликвидуса, но выше солидуса. Только у химических соединений или в эвтектических точках температура плавления совпадает с температурой начала кристаллизации. Тем не менее, если определены температуры плавления ряда точек, то можно выявить общий ход кривой ликвидуса.

Такие кривые были нанесены нами в виде отдельных ветвей. Они проведены выше полученных точек, так как очевидно, что температура плавления должна лежать ниже температуры ликвидуса, при которой исчезают последние кристаллы. Пересечение ветвей в направлении понижения температур определяет состав и температуру эвтектик. Таким путем установлены эвтектические точки, представленные в табл. 1. В этой же таблице даны температуры плавления соединений.

На кривой ликвидуса рис. 1 имеется три максимума, соответствующие трем соединениям. Эвтектика между окисью бария и трехбариевым алюминатом обладает минимальной температурой плавления 1660°. Все остальные составы имеют температуру плавления выше 1700°, что характеризует данную систему являющуюся как высокоогнеупорную.

Настоящая работа является частью исследования тройной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
26 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Р. Матвеев, Огнеупоры, 10 (1937). ² Н. Wartenberg u. H. Reusch Zs. f. anorg. Chem., 207 (1932). ³ Н. А. Торопов, ДАН, 1, № 2—3 (1935).