

Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Я. ГАЛАХОВ и И. А. БОНДАРЬ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 27 XII 1952)

Изучение трехкомпонентных систем, образуемых кремнеземом с другими тугоплавкими окислами, имеет первостепенное значение для дальнейшего развития физической химии силикатов и технологической практики. Исследованная нами система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ составлена из распространенных окислов, и большая часть составов отличается тугоплавкостью.

Из трех двойных систем, образующих стороны треугольника тройной диаграммы, подробно изучены системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (1) и $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ (2). Однако в процессе исследования области, примыкающей к стороне $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, обнаружилось несоответствие в расположении пограничной кривой между полями муллита и корунда с тем, которое должно быть по общепринятой диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Это послужило поводом для постановки специального исследования (3), в результате которого установлен конгруэнтный характер плавления муллита. Диаграмма системы $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ дополнена кривыми плавкости между окисью бария и двухбариевым силикатом; здесь обнаружена эвтектика. Система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ изучена только в отношении образующихся в ней химических соединений (4). Ее диаграмма состояния установлена в связи с работой (5).

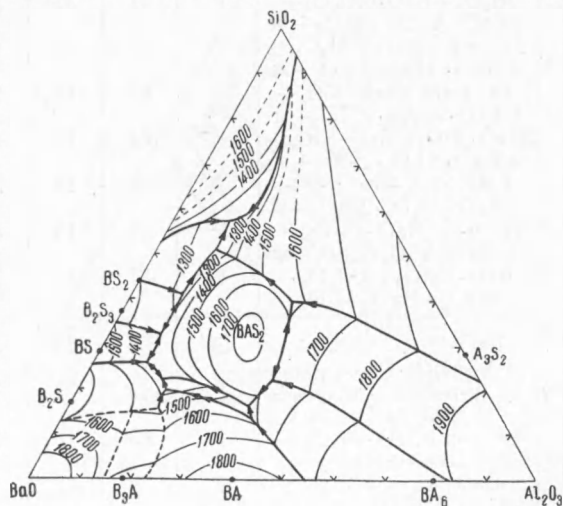


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Вес. %

Исследования под микроскопом производились преимущественно в иммерсионных препаратах. Изготовление шлифов и съемка рентгенограмм производились в отдельных случаях. Плотность стеклообразных продуктов в виде осколков устанавливалась при помощи пикнометра.

Синтез образцов из порошкообразного горного хрусталя (99,9% SiO_2), обогащенного глинозема с общим содержанием примесей 0,2% и угле-

кислого бария с квалификацией «х. ч.» производился сплавлением смесей, запрессованных в виде палочек в электрической дуге.

Общий вид диаграммы (в вес. %) показан на рис. 1. В поле треугольника установлен участок первичной кристаллизации неизвестной раннее фазы переменного состава. Вся диаграмма складывается из 13 полей устойчивости следующих фаз: 1) тридимит (SiO_2), 2) муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 3) корунд (Al_2O_3), 4) гексаалюминат бария ($\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), 5) моноалюминат бария ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 6) трехбариевый алюминат ($3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 7) окись бария (BaO), 8) двухбариевый силикат ($2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$), 9) однобариевый силикат ($\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$), 10) тройной твердый раствор ($2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 11) дисиликат бария ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), 12) цельзиан ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 13) твердый раствор инконгруэнтного соединения состава $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. На диаграмме имеется четыре истинных двойных системы: цельзиан — корунд, цельзиан — двухбариевый силикат, цельзиан — однобариевый силикат и цельзиан — двухбариевый трисиликат.

Двойных эвтектических точек имеется 11; инвариантных точек 13; из них эвтектических 4 и реакционных 9. Состав и температура инвариантных точек даны в табл. 1.

Таблица 1
Инвариантные точки системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Точки	Фазы	Реакция **	Состав						Т-ра °
			вес. %			Мол. %			
			BaO	Al_2O_3	SiO_2	BaO	Al_2O_3	SiO_2	
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}^*$	P	28	32	40	15,7	27	57,3	1590
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	41	37	22	26,9	36,4	36,7	1610
3	Тв. p-p + $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	48,5	35	16,5	33,8	36,8	29,4	1580
4	Тв. p-p + $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{ж}$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	Э	63	14,5	22,5	44,3	15,3	40,4	1330
5	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	Э	64	10	26	44	10,3	45,7	1360
6	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{тв. p-p} +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	Э	58	10	32	37,5	9,8	52,7	1320
7	Тв. p-p + $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	49	10	41	29	8,9	62,1	1280
8	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	37	11	52	19,8	9	71,2	1240
9	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 +$ $+ 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	Э	32	11	57	16,4	8,6	75	1230
10	Тв. p-p + $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ж}$	P	49	37	14	34,8	39,7	25,5	1610
11	Тв. p-p + $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$ $+ 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	63	16,5	20,5	45	17,7	37,3	1340
12	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} \cdot$ $\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	66	18	16	49,3	20,2	30,5	1490
13	$3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} +$ $+ 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{ж}$	P	72	13	15	55,3	15,1	29,6	1520
BaSi_2	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{ж}$	Пл	41,1	27,2	31,7	25	25	50	1740

* ж — жидкость; ** P — растворение, Э — эвтектика, Пл — плавление.

Значительная часть поля треугольника занята составами, образующими при достаточно быстром охлаждении стекла. Показатели светопреломления стекол в виде линий составов с постоянным показателем, а также линии постоянной плотности стекол, представлены на рис. 2.

Определение границ поля, примыкающего к углу окиси бария, сделано на основании измерений температур плавления и хода изотерм, и поэтому границы показаны пунктиром. Определение первичных фаз

при помощи микроскопа в этой части системы было ненадежно ввиду большой скорости кристаллизации и химической неустойчивости образцов.

Поле цельзиана занимает центральное место в треугольнике. Температура ликвидуса от точки цельзиана (1740°) спадает по всем направлениям примерно одинаково и достигает минимальных значений у границы с ди-силикатом бария. Цельзиан кристаллизуется в гексагональной модификации, описанной А. С. Гинзбергом (6).

Попытки выделить новую фазу в чистом виде были неудачны: ей всегда сопутствовали другие кристаллы. Все это указывало на то, что здесь мы имели дело с твердым раствором.

Температурного «пика» на поверхности ликвидуса установить не удалось; температуры равномерно понижались от угла поля с максимальным содержанием глинозема по направлению к области цельзиана и двухбариевого силиката. Указанием на положение одного из них служило направление подъема ликвидусной поверхности.

Простейшая формула этого соединения была $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Закалка того же образца от температуры 1600° дает только зерна моноалюмината бария и стекло, так как исследуемый состав лежит в области первичной кристаллизации моноалюмината. Следовательно, данное вещество представляет собой новый алюмосиликат бария состава $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (BaO 52, Al_2O_3 34,5 и SiO_2 13,5 вес. %), который плавится с разложением на моноалюминат бария и жидкости. Температура разложения 1550° .

Установить состав второго соединения, с которым данный алюмосиликат бария образует твердый раствор, точно не удалось. Можно лишь предполагать, что этим соединением является метасиликат бария. Об этом говорит характер расположения поля, а также изменение светопреломления твердого раствора. Описываемый твердый раствор кристаллизуется в виде вытянутых призматических кристаллов с прямым погасанием. Светопреломление колеблется в следующих пределах: $N_g = 1,624-1,644$ и $N_p = 1,615-1,632$.

Указание на образование тройного твердого раствора между цельзианом, санборнитом ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и двухбариевым трисиликатом содер-

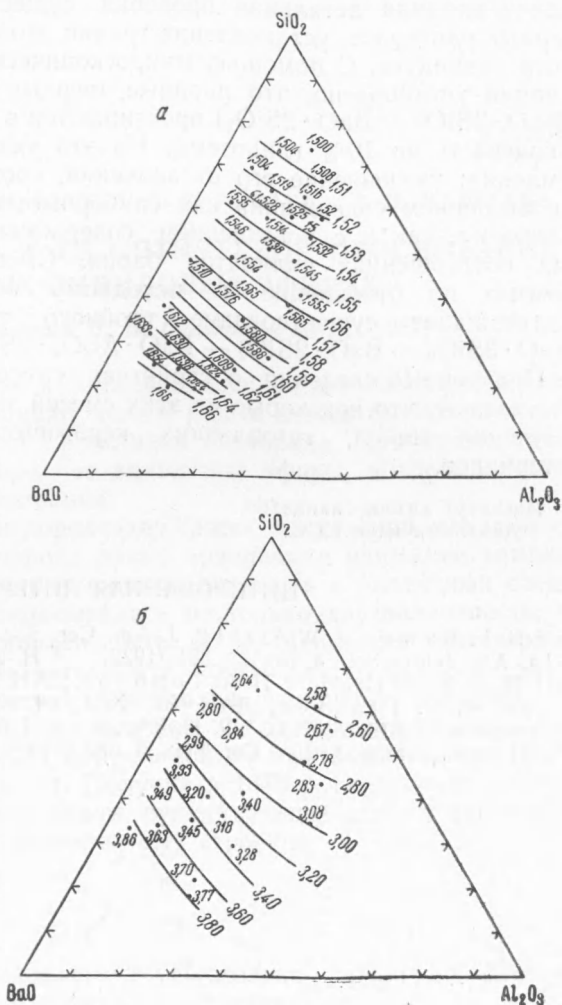


Рис. 2. Линии постоянного светопреломления (а) и постоянной плотности (б) стекол в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Вес. %

жится в работе Томаса (7). Но в его исследовании следует отметить некоторое противоречие; двойные разрезы указывают на ограниченное растворение цельзиана как в санборните, так и в двухбариевом трисиликате, в то время как изменение светопреломления дает представление о неограниченном ряде твердых растворов между этими фазами. В нашу задачу входила детальная проверка существования области тройных твердых растворов, установление границ этой области и изучение поверхности ликвидуса. С помощью микроскопического и рентгеновского исследований установлено, что двойные твердые растворы силикатов бария ($2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) простираются в область тройной диаграммы и содержат до 10% глинозема. На это указывает изменение светопреломления: уменьшение его от значения, соответствующего $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, с повышением содержания как санборнита при постоянном содержании глинозема, так и с повышением содержания глинозема при постоянных соотношениях силикатов бария. Смещение линий на рентгенограммах по отношению к исходному образцу $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ также подтверждает существование тройного твердого раствора между $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Полученные сведения о свойствах смесей из компонентов системы показывают, что некоторые из этих смесей могут быть использованы для получения стекол, тугоплавких керамических изделий и вяжущих материалов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
31 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. L. Bowen, J. W. Greig, J. Am. Cer. Soc., 7, No. 4, 238 (1924). ² P. Eskola, Am. Journ. Sci., 4, No. 23, 331 (1922). ³ Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, ДАН, 78, № 2, 299 (1951). ⁴ Н. А. Торопов, ДАН, 1, № 2—3, 147 (1935). ⁵ Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, ДАН, 82, № 1, 69 (1952). ⁶ А. С. Гинзберг, Изв. Пет. политехн. ин-та, 15, 8 (1911). ⁷ R. H. Thomas, J. Am. Cer. Soc., 33, No. 2, 35 (1950). ⁸ F. Singer, Trans. British Cer. Soc., 9, 389 (1936).