

УДК 544.31;544.344.015

О. М. ПРОСКУРНЯ

ТЕТРАЕДРАЦІЯ СИСТЕМИ $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОНАД 1773 К

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

В статті розглянуто субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах понад 1773 К й наведено її повну тетраедрацію. Субсолідусна будова системи виявилась складною. Система $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ розбивається при температурі понад 1773 К на 41 елементарних тетраедри.

Вступ

Система, яка нами розглядається має велике значення для виробництва нового класу спеціальних в'яжучих матеріалів із комплексом заданих властивостей [14]. На основі сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (зокрема цельзіану) можуть бути розроблені цементи спеціального призначення з підвищеними діелектричними показниками. Авторами робіт [2,5–7] було досліджено термодинамічну стабільність комбінацій фаз даної системи та виконано тетраедрацію її в інтервалі температур до 1773 К. Результати термодинамічних досліджень, які наведено в статті [8], дають змогу виконати повну субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах понад 1773 К.

Мета роботи

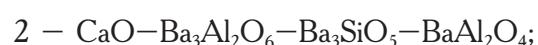
Метою роботи є виконання тетраедрації чо-

© О.М. Прокурня, 2012

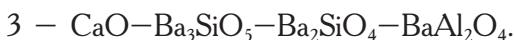
тирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах понад 1773 К для визначення раціонального тетраедру з точки зору отримання поліфункціональних в'яжучих матеріалів спеціального призначення.

Результати експериментів та їх обговорення

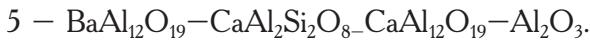
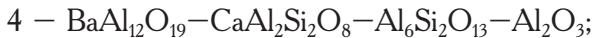
Починаючи тетраедрацію системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ із замикання триангульованих підсистем $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ та $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в концентраційний тетраедр дослідної чотирикомпонентної системи, відразу зазначимо автоматично утворені в високобарієвої області субсолідусу при температурі понад 1773 К елементарні тетраедри:



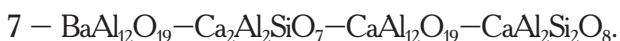
O.M. Проскурня



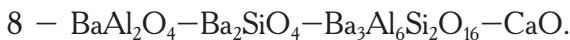
В високоглиноземній області субсоліду су тетраедри організуються згідно з геометро-топологічними принципами замикання інцидентних граней через загальну коноду $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$:



Аналогічна ситуація з безальтернативною стабільністю комбінації фаз, які організовують коноду $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$:



За результатами попередніх термодинамічних розрахунків для взаємних твердофазних реакцій 1, 2 [8, табл. 2] термодинамічно стабільною є конода $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaO}$, яка замикає елементарний тетраедр:



Безальтернативними конодами є $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16} - \text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ та $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ для замикання елементарних тетраедрів:



З геометро-топологічних принципів замикання в тетраедр інцидентними ребрами випливає стабільність коноди $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ з утворенням елементарних тетраедрів:

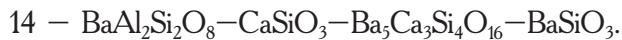


Результати термодинамічних розрахунків твердофазних реакцій в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

№ п/п	Реакції	ΔG , кДж/моль при Т, К		
		1700	1800	1900
1	$47\text{BAS} + 5\text{C}_2\text{AS} + \text{BA}_6 = 16\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + 10\text{CAS}_2$	30964	32019	33077
2	$\text{B}_3\text{A}_3\text{S}_2 + \text{CA}_2 + \text{C}_2\text{AS} = 3\text{BAS} + 3\text{CA}$	-2983	-2998	-3014
3	$3\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 15\text{CAS}_2 = 6\text{BAS} + 8\text{C}_3\text{S} + 9\text{BAS}_2$	-47342	-48117	-48912
4	$\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 5\text{CAS}_2 = 5\text{BAS}_2 + \text{C}_2\text{S}$	-19270	-19549	-19836
5	$\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 5\text{CAS}_2 = 4\text{BAS} + \text{BAS}_2 + 8\text{CS}$	-20084	-20434	-20792
6	$3\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 15\text{C}_2\text{AS} + \text{BAS}_2 = 16\text{BAS} + 13\text{C}_3\text{S}$	-45188	-45618	-46073
7	$2\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 10\text{C}_2\text{AS} + 5\text{BAS}_2 = 15\text{BAS} + 13\text{C}_2\text{S}$	-30963	-31330	-31714
8	$\text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4 + 5\text{C}_2\text{AS} + 9\text{BAS}_2 = 14\text{BAS} + 13\text{CS}$	-16803	-17102	-17410

Примітка: В – BaO ; А – Al_2O_3 ; С – CaO ; S – SiO_2 .

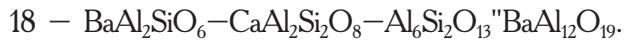
Безальтернативна стабільність комбінацій фаз $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ та CaSiO_3 , яка утворює відповідну коноду $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaSiO}_3$ та елементарні тетраедри:



Грані $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{SiO}_2 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ та $\text{SiO}_2 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ можуть бути замкнені в елементарний тетраедр тільки за рахунок коноди $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, що визначає наявність і другого тетраедра:



Єдиний варіант замикання в елементарний тетраедр граней $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ можливо через коноду $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:



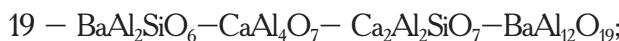
За результатами термодинамічних розрахунків для твердофазної реакції 10 [8, табл. 2] потрібно визнати трифазну комбінацію $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, CaAl_4O_7 та $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ більш вигідною ніж комбінація двох фаз $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ та BaAl_2O_4 . Однак більш ретельний аналіз спростовує такий висновок. В таблиці наведено вісім реакцій, для яких було зроблено термодинамічні розрахунки.

Дійсно, алгебраїчна сума реакцій 10 [8, табл. 2] та 1 (таблиця) відповідне складання значень ΔG для них (згідно з законом Гесса) вказує на відсутність співіснування $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ в трифазній комбінації, так як має позитивне значення енергії Гіббса сумарної реакції:

Тетраедрація системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурі понад 1773 К



Геометричним виразом реакції (1) є перетину тетраедра з вершинами, які мають склад CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{BaAl}_2\text{SiO}_7$ та $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, з площиною, яка задана трьома точками складу $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 . Термодинамічно найбільш вірогідно співіснування фаз, точки складів яких знаходяться в субсолідусній будові об'єднаними в тетраедр. Відповідно, необхідно відмітити стабільність конод: $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{CaAl}_4\text{O}_7$, та $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, які утворюють елементарні тетраедри:



З геометро-топологічних принципів випливає стабільність коноди $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}-\text{CaAl}_4\text{O}_7$, яка утворює елементарні тетраедри:



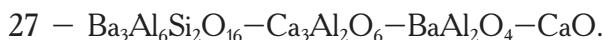
Додатковим підтвердженням відсутності в субсолідусній будові системи грані елементарного тетраедру, яка задана точками складів $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, є результат термодинамічних розрахунків реакції 2 (таблиця), за яким стабільною являється двофазна комбінація, що відповідає коноді $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{CaAl}_2\text{O}_4$, за допомогою якої утворюється елементарний тетраедр:



Безальтернативна стабільність коноди $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$, яка замикає грані з інцидентними ребрами в елементарних тетраедрах:



З аналогічної причини стабільною є конода $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, яка організує елементарні тетраедри:



Геометричне розташування граней, які залишились не замкнені в елементарні тетраедри, передбачає дві можливості проходження через чотиримірний концентраційний простір субсолідусної області системи «внутрішніх» конод: з участю спо-

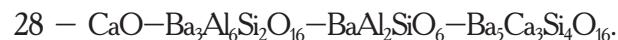
луки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ і алюмо-кальцієвими, а також алюмо-кальцієвосилікатними сполуками та з участию барієвоалюмосилікатних потрійних сполук та кальцієвих силікатів. Термодинамічні розрахунки реакцій 2–9 наведено в [8, табл. 2] вказують на реалізацію другої можливості проходження «внутрішніх» конод із існуючих. Відповідно існує серія конод в псевдопотрійному перетині системи $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Цей перетин було досліджено раніше та триангульовано авторами [8], а відсутність конод між сполуками BaAl_2O_4 та Ca_3SiO_5 обумовлено зворотністю понад 1659 К твердофазної обмінної реакції:



$$\Delta G_{1500 \text{ K}} = +35,905 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{та } \Delta G_{1800 \text{ K}} = -31,605 \text{ кДж/моль.}$$

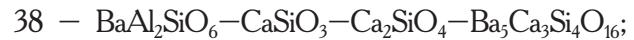
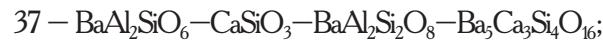
Відповідно обґрунтовано стабільність раніше включеної в субсолідусну будову досліджуваної системи коноди $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}-\text{CaO}$ її диктується необхідність існування коноди $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{CaO}$, яка організує елементарний тетраедр:



Наявність коноди $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ з необхідністю випливає з геометро-топологічних принципів і організує елементарні тетраедри:

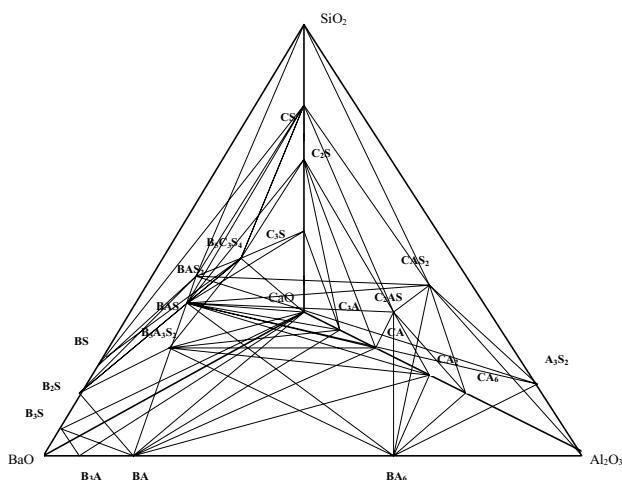


Внесення конод $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{Ca}_3\text{SiO}_5$, $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6-\text{CaSiO}_3$ в субсолідусну будову системи теж випливає за логікою другої можливості замикання граней і повністю закінчує тетраедрацію досліджуваної системи, утворюючи елементарні тетраедри:



- 39 – $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$;
 40 – $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$;
 41 – $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaSiO}_3 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Перетин коноди $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ з гранню $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaSiO}_3 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, існуючим не може бути, тому що перевірочна модельна реакція не урівнююється ($\text{BAS}_2 + \text{CAS}_2 \neq \text{BAS} + \text{CS} + \text{B}_5\text{C}_3\text{S}_4$). Додаткові термодинамічні дослідження реакції 3–8 (таблиця) разом з даними за реакціями 3, 7, 10 [7, табл. 3] вказують на наявність в субсолідусній будові системи псевдоперетину $\text{BA}-\text{C}-\text{S}$, яке не перетинає концентраційний простір ні одного елементарного тетраедру, а проходить лише через їх основу. На рисунку наведена субсолідусна будова системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ понад 1773 К.



Субсолідусна будова системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ понад 1773 К

Висновки

Таким чином будова системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ понад 1773 К складна й включає 41 елементарний тетраедр, які утворюються з участю «внутрішніх» конод, які проходять через чотирирімний концентраційний простір системи. В побудованій субсолідусній області системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ існує псевдопотрійний перетин $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, який не перетинає концентраційні області елементарних тетраедрів і включає в себе лише грані їх основ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналіз фазових изменений в матеріалах высокобариевой области системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Логвинов С.М., Проскурня Е.М. и др. // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – 2009. – № 109. – С.132-138.
2. Фазовое равновесие высокобариевой области системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Мокрицкая Н.К., Проскурня Е.М. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С.218-221.
3. Огнеупорные цементы на основе системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, Н.К. Мокрицкая, Е.М. Проскурня // Наглядово-профілактична діяльність МНС України: наук.-практ. конф., 2009 р.: тезиси докл. – Х.: УЦЗУ. – 2009. – С.156.
4. Бетоны полифункционального назначения на основе огнеупорных цементов / Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Проскурня Е.М., Миргород О.В. и др. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2010. – № 36. – С.104-110.
5. Анализ термодинамической стабильности тройных оксидов в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Г.Н. Шабанова, Н.К. Мокрицкая, Н.С. Цапко, Е.М. Проскурня // Научно-технический сборник «Коммунальное хозяйство городов». – К.: Техника. – 2009. – № 88. – С.153-158.
6. Анализ термодинамической стабильности тройных оксидов в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Логвинов С.М., Проскурня Е.М. и др. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 39. – С.165-169.
7. Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Логвинов С.М. Субсолідусное строение системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 1. – С.4-10.
8. Проскурня О.М. Термодинамічна імовірність перебігу твердофазних реакцій в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурі понад 1773 К // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 1. – С.129-131.

Надійшла до редакції 14.05.2012