

УДК 544-971

ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ © 2024 г. Балабанова Е. А.<sup>1</sup>, Лопатин С. И.<sup>1</sup>, Тюрнина Н. Г.<sup>1</sup>, Тюрнина З. Г.<sup>1</sup>,  
Шугуров С. М.<sup>1,2</sup>, Полякова И. Г.<sup>1</sup>, Репин Д. А.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова РАН,

199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

e-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

Поступила в редакцию 5.06.24 г.

После доработки 5.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразование и термодинамические свойства расплавов системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в области концентраций от 90 до 10 мол. %  $\text{BaO}$  и мольном соотношении  $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : y(\text{SiO}_2)$ , равном 3 : 2, 1 : 1 и 1 : 2. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, расплавы, оксиды бария, алюминия и кремния, активности, энергии Гиббса

**DOI:** 10.31857/S0132665124050058, **EDN:** NSPQVU

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется особое внимание вопросу получения жаропрочных ситаллов и стеклокерамики на основе бесщелочных алюмосиликатных систем [1–6]. Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности применения данных композитов для различного рода защитных покрытий, спекающих добавок, при получении высокотемпературной керамики, в качестве новых высокотемпературных радиопрозрачных конструкционных материалов, а также материалов для энергетики, машиностроения, газовой и нефтяной промышленности. Наряду с хорошими диэлектрическими характеристиками композиционные материалы на основе бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики обладают высокой жаропрочностью и термоустойчивостью. Перспективность получения материалов на основе системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  обусловлена уникальностью физико-механических свойств. Барий алюмосиликатная керамика имеет высокие диэлектрические свойства, низкий ТКЛР, высокую термостойкость,

характеризуется высокой температурой эксплуатации и представляет определенный интерес при получении материалов-диэлектриков.

При эксплуатации керамических материалов на основе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при высоких температурах возможно протекание процессов избирательного испарения более летучих компонентов, приводящих к изменению состава конденсированной фазы и необратимому изменению специфических свойств. В связи с этим одной из основных задач является экспериментальное исследование процессов парообразования и термодинамических свойств данной системы с целью выявления температурных пределов термической устойчивости и составов, обладающих максимальной термостойкостью.

Наиболее летучими компонентами в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  являются оксид бария и диоксид кремния [7], которые начинают переходить в пар при температурах порядка 1750–1800 К. Согласно фазовым диаграммам в системах  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  [8, 9],  $\text{BaO-SiO}_2$  [10],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [11] существуют термически прочные соединения. По данным работ [12–14] в системе  $\text{Ba-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  существуют три тройных оксида:  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (цельзиан),  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  и  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ . Наличие термически прочных соединений, как правило, увеличивает температуру перехода в пар отдельных компонентов, образующих систему. В частности, в системе  $\text{BaO-SiO}_2$  оксиды бария и кремния переходят в пар при значительно более высоких температурах, чем индивидуальные  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  [15].

**Методическая часть.** Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  проводилось методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [16] на масс-спектрометре МС-1301 (СКБ аналитического машиностроения АН СССР, Ленинград) при ионизирующем напряжении 30 В. Изучаемые образцы испаряли из двоякой однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксиды бария и кремния. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 (Завод «Прибор», Харьков). Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара  $\text{CaF}_2$  [17].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы изученных образцов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

При выборе области исследования руководствовались данными фазовой диаграммы системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [12]. Поскольку летучесть оксида алюминия значительно меньше летучестей  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , то прямое определение активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом дифференциальной масс-спектрометрии не представляется возможным. Методом высокотемпературной микроскопии [19] определены температуры плавления синтезированных образцов, лежащие в интервале 1815–1929 К ( $\pm 20$  К). Для полного термодинамического описания изучаемой системы выбрали участок фазовой диаграммы с температурами плавления 2073 К и ниже, что позволило вычислить значения активностей оксида алюминия по уравнению Гиббса-Дюгема.

Образцы были синтезированы методом твердофазового синтеза. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  марок «ч.д.а.». Навеска с исходными реагентами подвергалась гомогенизации в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин со скоростью 350 об/мин. После измельчения навеска шихты прессовалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом

Таблица 1. Химический и фазовый составы образцов в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

| № образца | Химический состав образцов (по синтезу)<br>(мол. %) |                                |                  | Фазовый состав   |
|-----------|---|--------------------------------|------------------|--|
|           | BaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |  |
| 1         | 0.10  | 0.54                           | 0.36             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                          |
| 2         | 0.20  | 0.48                           | 0.32             | BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>8</sub>   |
| 3         | 0.30  | 0.42                           | 0.28             | BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>8</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,                                    |
| 4         | 0.40  | 0.36                           | 0.24             | BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,                                    |
| 5         | 0.50  | 0.3                            | 0.2              | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 6         | 0.60  | 0.24                           | 0.16             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 7         | 0.70  | 0.18                           | 0.12             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 8         | 0.80  | 0.12                           | 0.08             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>                    |
| 9         | 0.90  | 0.06                           | 0.04             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>                    |
| 10        | 0.25  | 0.25                           | 0.5              | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>   |
| 11        | 0.35  | 0.53                           | 0.12             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                        |
| 12        | 0.5   | 0.25                           | 0.25             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> , |
| 13        | 0.33  | 0.33                           | 0.33             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                        |
| 14        | 0.375   | 0.375                          | 0.25             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                        |
| 15        | 0   | 0.33                           | 0.667            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>  |
| 16        | 0.10  | 0.3                            | 0.6              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>       |
| 17        | 0.20  | 0.27                           | 0.53             | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>   |
| 18        | 0.30  | 0.23                           | 0.47             | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>          |
| 19        | 0.40  | 0.20                           | 0.40             | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , BaSiO <sub>3</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   |
| 20        | 0.50  | 0.17                           | 0.33             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 21        | 0.60  | 0.13                           | 0.27             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 22        | 0.70  | 0.10                           | 0.20             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 23        | 0.80  | 0.07                           | 0.13             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub> ,   |
| 24        | 0.90  | 0.03                           | 0.07             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>   |
| 25        | 0   | 0.5                            | 0.5              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>  |
| 26        | 0.10  | 0.45                           | 0.45             | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>       |
| 27        | 0.2   | 0.375                          | 0.375            | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>   |
| 28        | 0.30  | 0.35                           | 0.35             | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                        |
| 29        | 0.40  | 0.30                           | 0.30             | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , BaSiO <sub>3</sub>   |
| 30        | 0.60  | 0.20                           | 0.20             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  |
| 31        | 0.70  | 0.15                           | 0.15             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  |
| 32        | 0.80  | 0.10                           | 0.10             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>   |
| 33        | 0.90  | 0.05                           | 0.05             | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>   |
| 34        | 0   | 0.6                            | 0.4              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>  |

прессе (давление прессования 4 т). Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 12 ч. Фазовый состав синтезированных образцов идентифицировался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

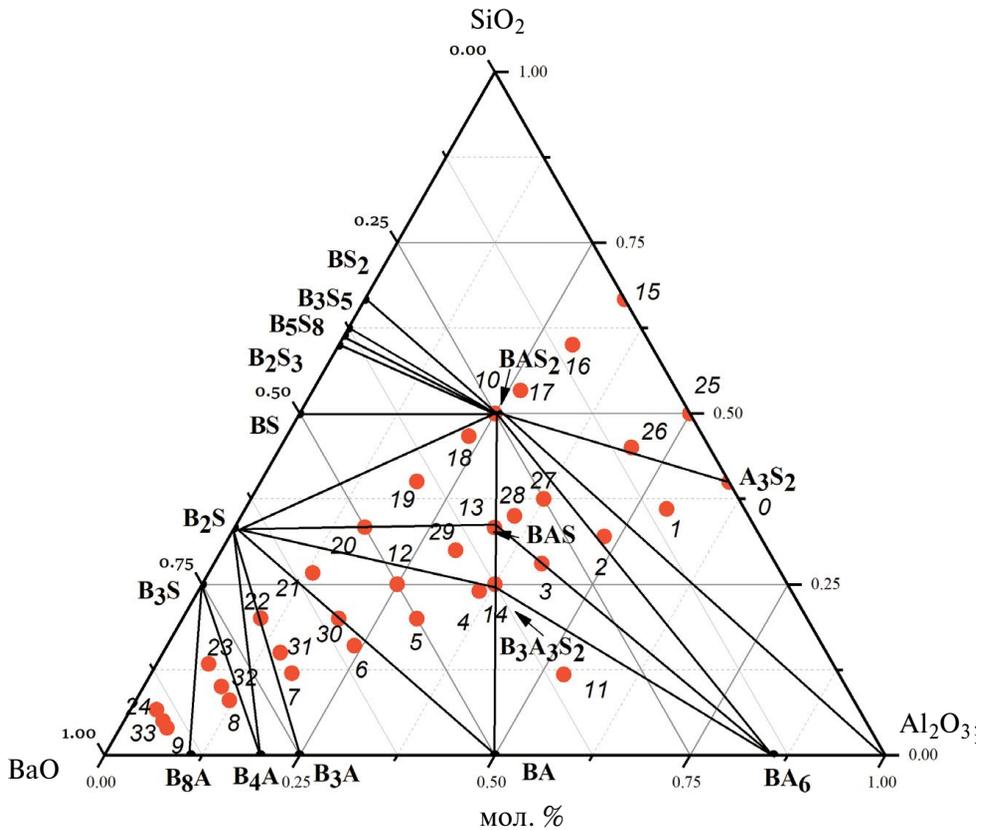
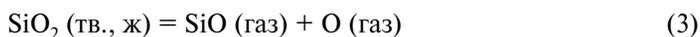
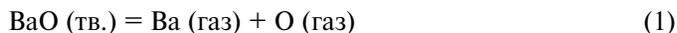


Рис. 1. Составы изученных образцов в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [18].

Образцы №№ 1–9, 15–24 и 25–33 отвечают секущим с мольным соотношением компонентов  $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : y(\text{SiO}_2)$ , равным 3 : 2, 1 : 2, 1 : 1. Образцы №№ 10, 13 и 14 соответствуют стехиометриям, отвечающим тройным оксидам в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Составы образцов №№ 11 и 12 соответствуют тройным оксидам, найденным в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [20].

В масс-спектрах пара над изученными образцами фиксировались интенсивные пики ионов Ba<sup>+</sup>, BaO<sup>+</sup> и SiO<sup>+</sup>. Кроме того, в масс-спектрах пара над изученными образцами были найдены ионы SiO<sub>2</sub><sup>+</sup>, WO<sub>3</sub><sup>+</sup>, WO<sub>2</sub><sup>+</sup>, BaWO<sub>4</sub><sup>+</sup> и BaWO<sub>3</sub><sup>+</sup>, интенсивности которых были значительно меньше интенсивностей основных ионов. Температурные интервалы появления вышеперечисленных ионов в масс-спектрах пара над изученными образцами зависели от концентрации оксидов бария и кремния в конденсированной фазе. Для поиска молекулярных предшественников вышеуказанных ионов измеряли их энергии появления методом исчезающего ионного тока [16]. Полученные величины (±0.3 эВ), равные 5.4 (Ba<sup>+</sup>), 7.0 (BaO<sup>+</sup>) и 11.5 (SiO<sup>+</sup>) в пределах погрешности измерений совпали с энергиями ионизации атомарного бария, BaO и монооксида кремния [21]. Энергии появления остальных ионов масс-спектра не измерялись вследствие низкой интенсивности. При изотермической выдержке интенсивности ионных токов Ba<sup>+</sup>, BaO<sup>+</sup> и SiO<sup>+</sup> постепенно уменьшались. При увеличении температуры до 2300 К

в масс-спектрах пара появлялись ионы  $Al^+$ ,  $AlO^+$  и  $Al_2O^+$  с энергиями появления 6.1, 9.6 и 7.9 эВ соответственно. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами и величины энергий появления ионов масс-спектра свидетельствуют о том, что в температурном интервале 1750–2010 К в пар переходят  $SiO$ , атомарные барий и кислород согласно уравнениям реакции (1)–(4).



В конденсированной фазе при этом накапливается оксид алюминия, который переходит в пар при более высокой температуре согласно уравнениям (5–7).



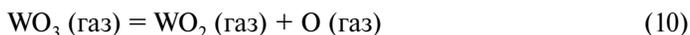
Использование сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена позволило определить величины активности  $BaO$  в конденсированной фазе по уравнению (8).

$$a(BaO) = \frac{p(BaO)}{p_0(BaO)} \quad (8)$$

Активность  $SiO_2$  следует определять по уравнению (9).

$$a(SiO_2) = \frac{p(SiO)p(O)}{p_0(SiO)p_0(O)} \quad (9)$$

Давление пара атомарного кислорода экспериментально не определялось. Во-первых, кислород присутствует в составе остаточных газов, присутствующих в масс-спектрометре. Во-вторых, при комнатной температуре кислород не конденсируется на холодных частях масс-спектрометра, и пик иона  $O^+$  не перекрывается заслонкой, разделяющей полезный и фоновый сигналы. В-третьих, кислород может неоднократно пролетать область ионизации, искажая количественные характеристики. Но, поскольку в паре над изученными образцами присутствовали оксиды вольфрама  $WO_2$  и  $WO_3$ , то парциальное давление кислорода можно было заменить на отношение  $p(WO_3)/p(WO_2)$ , связанные между собой константой равновесия реакции (10).



Поэтому величины активности  $SiO_2$  определялись по уравнению (11).

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO}) \left[ \frac{p(\text{WO}_3)}{p(\text{WO}_2)} \right]}{p_0(\text{SiO}) \left[ \frac{p_0(\text{WO}_3)}{p_0(\text{WO}_2)} \right]} \quad (11)$$

Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет при определении величин активностей компонентов расплава не переходить от интенсивностей ионных токов к парциальным давлениям согласно уравнению (12) [16].

$$p = kIT \quad (12)$$

Здесь  $p$  – парциальное давление,  $I$  – интенсивность ионного тока,  $T$  – температура (К),  $k$  – коэффициент чувствительности масс-спектрометра.

Активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области гомогенного расплава вычислялась по уравнению Гиббса-Дюгема (13).

$$\begin{aligned} \ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = & - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=1}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{BaO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{BaO}) - \\ & - \int_{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=1}^{x(\text{Al}_2\text{O}_3)=x(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SiO}_2) \end{aligned} \quad (13)$$

Полученные данные представлены в табл. 2.

Полученные величины активностей всех трех компонентов расплавов системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , позволили определить величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса по уравнениям (14) и (15) соответственно.

$$G = \sum x_i \ln a_i \quad (14)$$

$$G^E = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (15)$$

Здесь  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента расплава,  $a_i$  – величина активности  $i$ -го компонента,  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента. Полученные данные представлены в табл. 2.

Измерение температурных зависимостей интенсивности ионных токов  $\text{Ba}^+$ ,  $\text{BaO}^+$  и  $\text{SiO}^+$  позволило получить уравнения зависимости парциальных давлений  $\text{Ba}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}$  над цельзианом ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) от температуры (уравнения 16–18) в температурном интервале 1918–2141 К.

$$\lg p(\text{BaO}) = -\frac{19931 \pm 1376}{T} + (8.86 \pm 0.45) \quad (16)$$

$$\lg p(\text{Ba}) = -\frac{17002 \pm 1406}{T} + (0.480.48) \quad (17)$$

$$\lg p(\text{SiO}) = -\frac{14300 \pm 815}{T} + (7.590.25) \quad (18)$$

**Таблица 2.** Составы изученных образцов, активности компонентов расплава системы BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 2073 К

| $x(\text{BaO})$ | $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $x(\text{SiO}_2)$ | $a(\text{BaO})$      | $a(\text{SiO}_2)$  | $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $-\Delta G$ ,<br>кДж/<br>моль | $-\Delta G^E$ ,<br>кДж/<br>моль |
|-----------------|----------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 0.10            | 0.54                       | 0.36              | $6.8 \times 10^{-5}$ | 0.38               | 0.22                       | 36.6                          | 20.6                            |
| 0.20            | 0.48                       | 0.32              | $8.5 \times 10^{-5}$ | 0.30               | 0.21                       | 51.8                          | 34.0                            |
| 0.30            | 0.42                       | 0.28              | $1.4 \times 10^{-4}$ | 0.21               | 0.20                       | 65.1                          | 46.4                            |
| 0.40            | 0.36                       | 0.24              | $6.0 \times 10^{-4}$ | 0.18               | 0.06                       | 75.7                          | 57.1                            |
| 0.50            | 0.3                        | 0.2               | $1.8 \times 10^{-3}$ | 0.14               | 0.02                       | 81.5                          | 63.7                            |
| 0.60            | 0.24                       | 0.16              | $3.1 \times 10^{-2}$ | 0.12               | $4.6 \times 10^{-5}$       | 83.1                          | 66.8                            |
| 0.70            | 0.18                       | 0.12              | 0.15                 | 0.09               | $4 \times 10^{-7}$         | 73.6                          | 59.6                            |
| 0.80            | 0.12                       | 0.08              | 0.31                 | 0.07               | $9 \times 10^{-9}$         | 58.1                          | 47.2                            |
| 0.90            | 0.06                       | 0.04              | 0.44                 | $8 \times 10^{-3}$ | $9 \times 10^{-10}$        | 37.6                          | 30.8                            |
|                 |                            |                   |                      |                    |                            |                               |                                 |
| 0.10            | 0.45                       | 0.45              | $8 \times 10^{-5}$   | 0.42               | 0.12                       | 39.4                          | 23.1                            |
| 0.20            | 0.375                      | 0.375             | $1.4 \times 10^{-4}$ | 0.39               | 0.10                       | 51.6                          | 33.3                            |
| 0.30            | 0.35                       | 0.35              | $4.0 \times 10^{-4}$ | 0.25               | 0.08                       | 64.0                          | 45.2                            |
| 0.40            | 0.30                       | 0.30              | $8.0 \times 10^{-4}$ | 0.2                | 0.05                       | 73.0                          | 54.2                            |
| 0.50            | 0.25                       | 0.25              | $2.1 \times 10^{-3}$ | 0.16               | 0.01                       | 80.9                          | 63.0                            |
| 0.60            | 0.20                       | 0.20              | $2.4 \times 10^{-2}$ | 0.14               | $3 \times 10^{-5}$         | 81.2                          | 64.9                            |
| 0.70            | 0.15                       | 0.15              | 0.11                 | 0.11               | $1 \times 10^{-7}$         | 74.0                          | 59.9                            |
| 0.80            | 0.10                       | 0.10              | 0.29                 | 0.09               | $3 \times 10^{-10}$        | 59.0                          | 48.0                            |
| 0.90            | 0.05                       | 0.05              | 0.42                 | 0.01               | $2 \times 10^{-11}$        | 38.6                          | 31.8                            |
|                 |                            |                   |                      |                    |                            |                               |                                 |
| 0.10            | 0.30                       | 0.60              | $7.6 \times 10^{-5}$ | 0.33               | $2.2 \times 10^{-2}$       | 46.0                          | 30.6                            |
| 0.20            | 0.27                       | 0.53              | $1.8 \times 10^{-4}$ | 0.29               | $1.8 \times 10^{-2}$       | 55.7                          | 38.2                            |
| 0.25            | 0.25                       | 0.50              | $5.7 \times 10^{-4}$ | 0.25               | $1.1 \times 10^{-2}$       | 57.4                          | 39.4                            |
| 0.30            | 0.23                       | 0.47              | $1.4 \times 10^{-3}$ | 0.2                | $4.6 \times 10^{-3}$       | 64.4                          | 46.2                            |
| 0.40            | 0.20                       | 0.40              | $3.6 \times 10^{-3}$ | 0.12               | $2.6 \times 10^{-3}$       | 73.9                          | 55.7                            |
| 0.50            | 0.17                       | 0.33              | $5.6 \times 10^{-3}$ | 0.14               | $7 \times 10^{-4}$         | 77.1                          | 59.7                            |
| 0.60            | 0.13                       | 0.27              | 0.067                | 0.10               | $1 \times 10^{-7}$         | 74.8                          | 58.8                            |
| 0.70            | 0.10                       | 0.20              | 0.12                 | 0.08               | $6 \times 10^{-9}$         | 66.9                          | 53.1                            |
| 0.80            | 0.07                       | 0.13              | 0.3                  | 0.04               | $5 \times 10^{-12}$        | 55.2                          | 44.3                            |
| 0.90            | 0.03                       | 0.07              | 0.45                 | 0.01               | $1 \times 10^{-14}$        | 34.6                          | 28.0                            |

Переход от интенсивностей ионных токов к значениям парциальных давлений при этом осуществлялся методом сравнения ионных токов [16] по уравнениям (19), (20) соответственно.

$$p(\text{BaO}) = p_0(\text{BaO}) \frac{I(\text{BaO}^+)}{I_0(\text{BaO}^+)} \quad (19)$$

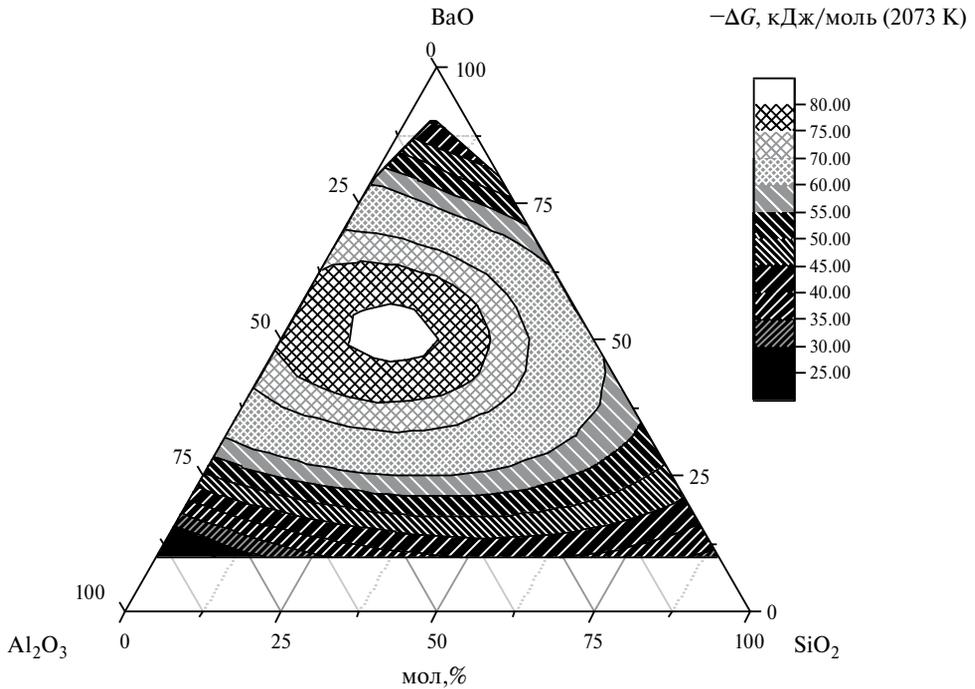


Рис. 2. Зависимость значений энергий Гиббса  $\Delta G$  смешения в расплавах системы BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> от состава расплава при температуре 2073 К.

$$p(\text{SiO}) = p_0(\text{SiO}) \frac{I(\text{SiO}^+)}{I_0(\text{SiO}^+)} \quad (20)$$

Здесь  $p$  и  $p_0$  – парциальные давления пара над образцом и стандартом давления,  $I$  и  $I_0$  – интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и стандартом. В качестве стандартов давления использовали индивидуальные оксиды бария и кремния, попеременно загружаемые в сравнительный отсек эффузионной камеры. Величины  $p_0$  оксидов бария и кремния вычислялись по уравнениям (21) [15, 21] и (22) [26] соответственно.

$$\lg p(\text{BaO}, \text{Па}) = -\frac{21652 \pm 336}{T} + (12.16 \pm 0.20) \quad (21)$$

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = \frac{-24676 \pm 552}{T} + (13.07 \pm 0.01) \quad (22)$$

Парциальное давление атомарного бария вычислялось методом сравнения ионных токов [16] по уравнению (23).

$$p_1 = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1} \quad (23)$$

Здесь  $p_i$  – парциальное давление,  $I_i$  – интенсивность ионного тока,  $T_i$  – температура,  $\sigma_i$  – сечение ионизации,  $\gamma_i$  – коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя, равный отношению  $1/\sqrt{M}$ , где  $M$  – молекулярная масса. Индексы «1» и «2» принадлежат Ва и ВаО соответственно. Сечение ионизации атомарного бария взято из [24], сечение ионизации оксида бария вычислялось согласно рекомендациям [25] и было равно  $0.65 \sigma(\text{Ba})$ . Парциальное давление атомарного кислорода можно вычислить по уравнению (24) [26].

$$p(\text{O}) = p(\text{Ba}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{Ba})}} + p(\text{SiO}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{SiO})}}, \quad (24)$$

где  $M$  – молекулярная масса соответствующей частицы.

На рис. 2 представлена зависимость значений энергий Гиббса  $\Delta G$  смешения в расплавах системы ВаО- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  от состава расплава при температуре 2073 К. Для полноты картины нами были использованы данные по определению величин  $\Delta G$  в бинарных системах ВаО- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25] и ВаО- $\text{SiO}_2$  [15, 22].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных РФА (табл. 1) следует, что в образцах 1, 2, 4, 5, 6, 7, 17, 18, 27, 30, 31 образуются кристаллические фазы, соответствующие триангуляции, представленной на рис. 1.

В образцах 8, 9, 23, 24, 32, 33, содержащих в исходном составе от 80–90 мол. % ВаО, наблюдается фаза ВаСО<sub>3</sub>. Наличие карбоната бария может быть обусловлено реакцией оксида бария с углекислым газом из атмосферы при охлаждении печи, а не являться непрореагировавшим карбонатом.

В образцах 16, 26 содержащих 10 мол. % ВаО, при указанной термообработке были зафиксированы цельзиан, корунд и кварц. Наличие кварца и корунда в образце, может также указывать на то, что реакция не прошла до конца. В образцах 3, 28, содержащих в исходном составе 30 мол. % ВаО, фиксируется соединения ВаAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и ВаAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Согласно, триангуляции, представленной в работе [18], в равновесии образцы 3, 28, должны образовывать ВаAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, ВаAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, ВаAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Образцы 10, 13, 14, отвечающие стехиометрии ВаAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ВаAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> и Ва<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub>, также не достигают равновесия согласно триангуляции [18]. Образцы № 11, 12 соответствуют стехиометрии тройных соединений, найденных в системе SrO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [20], также не достигают равновесия. Образцы 19, 20, 21, 29, согласно триангуляции [18], должны в равновесии содержать фазы ВаAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ва<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ВаAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>.

Дополнительно был синтезирован образец 34, имеющий стехиометрический состав, соответствующий муллиту ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). После термообработки и охлаждения до комнатной температуры признаки образования муллита в образце отсутствовали. Образец оставался такой же смесью кварца и корунда, как и исходная шихта. Аналогичная ситуация наблюдалась и для образцов 15 и 25. Тем не менее, при определении активностей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> при высоких температурах было установлено, что полученные значения меньше единицы, что не характерно для механической смеси корунда и кварца. Это свидетельствует о том, что в расплаве происходит взаимодействие оксидов, приводящее к понижению

значений активностей. Следует отметить, что определение величин активностей производилось для расплава. При этом стехиометрический состав соответствовал заявленному.

Полученные нами экспериментальные данные по определению величин активности компонентов расплавов системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  свидетельствуют о том, что изученная нами система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Это можно объяснить тем, что система образована оксидами, отличающимися по своим кислотно-основным свойствам. Оксид бария – типичный основной оксид, и образует с амфотерным оксидом алюминия и кислотным диоксидом кремния термически прочные соединения. Следует отметить тот факт, что область расплавов, характеризующаяся минимальным значением энергии Гиббса смешения, лежит в районе концентрации оксида бария, равным 50 мол. % и несколько сдвинута в сторону бинарной системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ . Это хорошо согласуется с данными, полученными для бинарных систем  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  [27] и  $\text{BaO-SiO}_2$  [15, 22]. При температуре 2073 К величины  $\Delta G$  смешения для составов 50 мол. %  $\text{BaO}$  – 50 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 50 мол. %  $\text{BaO}$  – 50 мол. %  $\text{SiO}_2$  равны  $-76.44$  и  $-59.40$  кДж/моль соответственно.

**Заключение.** Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования расплавов системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при температуре 2073 К в области концентраций от 90 до 10 мол. %  $\text{BaO}$  и мольном соотношении  $x(\text{Al}_2\text{O}_3) : y(\text{SiO}_2)$ , равном 3 : 2, 1 : 1 и 1 : 2. Образцы синтезированы методом твердофазового синтеза из  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  марки «ч.д.а.». Идентификация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Из проведенного анализа РФА следует, что для большинства образцов наблюдается образование кристаллических фаз, не соответствующих триангуляции, представленной в работе [18]. Образцы с высоким содержанием  $\text{BaO}$  демонстрируют наличие фазы  $\text{BaCO}_3$ , который мог сформироваться от взаимодействия оксида бария с углекислым газом из воздуха, что указывает на возможность незавершенности процесса реакции. Образцы, представляющие собой стехиометрические соединения, не показали признаков образования ожидаемых фаз после термообработки. Результаты РФА указывают на необходимость дополнительной термообработки и выдержки для достижения изотермического равновесия в образцах. Показано, что различие летучестей оксидов, образующих систему  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , приводит к избирательному испарению оксидов бария и кремния и накоплению оксида алюминия в конденсированной фазе. Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием индивидуальных оксидов бария и кремния в качестве стандартов позволило определить значения активностей  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  при температуре 2073 К во всем концентрационном диапазоне составов. Для области гомогенного расплава по уравнению Гиббса-Дюгема были вычислены величины активности оксида алюминия и определены энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3)

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высоко-температурных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.
2. Cass R. B. Fiber Reinforced Ceramic Radome Material with Improved Resistance to Thermal Shock. High Temperature and Erosion. Advanced Cerametrics, Inc. 2006. P. 1–7.
3. Hyatt M. J., Bansal N. P. Crystal growth kinetics in  $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  and  $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  glasses. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. N 1. P. 172–184.
4. Sung Y.-M. Crystallization characteristics of  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass. // J. Mater. Sci. Let. 2001. V. 20. N 24. P. 2235–2237.
5. Yu F., Ortiz-Longo C. R., White K.W., Hunn D.L. The microstructural characterization of in situ grown  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whisker-reinforced barium aluminum silicate ceramic matrix composite. // J. Mater. Sci. 1999. V 34. N 6. P. 2821–2835.
6. Cass R., Eadon G., Wentzel P. Processing and properties of fiber reinforced barium aluminosilicate composites for high temperature radomes. Advanced Cerametrics, Inc. 2009. P. 179–187.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с. [Kazenas E.K., Tsvetkov Yu. V. Evaporation of oxides. M.: Nauka, 1997. 543 p. (in Russian)].
8. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 1. С. 69–70. [Toropov N.A., Galakhov F.Ya. Phase diagrams of the system  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. Vol. 82. N 1. P. 69–70].
9. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Фазовые диаграммы силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 820 С. [Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. Phase diagrams of the silicate systems. Leningrad: Nauka, 1969. 820 p.].
10. Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1. / Под ред. В.П. Барзаковского. Л.: Наука, 1969. 784 с. [Phase diagrams of silicate systems. Vol. 1. / Ed. V.P. Barzakovsky. L.: Nauka, 1969. 784 p.].
11. Стрелков К.К., Кащеев И.Д. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . // Огнеупоры. 1995. № 8. С. 11–14. [Strelkov K.K., Kascheev I.D. Phase diagram of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. // Ogneupory. 1995. N 8. P. 11–14].
12. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Байкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с. [Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N., Baikova A.I. Phase diagrams of silicate systems. Is. 3. Triple systems. Leningrad: Nauka, 1969. 448 p.].
13. Gebert W.  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  - eine neue Verbindung in System  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. P. 387–387.
14. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Казьмина Н.В. Исследования связующих свойств тройных соединений в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . // Вестник Харьковского гос. Политехн. Университета. 1999. Вып. 90. С. 37–39. [Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Kazmina N.V. Studies of binding properties of ternary compounds in the system  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . // Vestnik Kharkov Gos. Polytechn. Uni 1999. Is. 90. P. 37–39].
15. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. I. Система  $\text{BaO-SiO}_2$ . // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 1588–1596. [Tyrnina Z.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts. // Rus. J. Gen.Chem. 2006. V. 76. N 10. P. 1522–1530].

16. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017 P. 95–102.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978-1982. [Thermodynamic properties of individual substances. / Handbook (Ed. V.P. Glushko). M.: Nauka, 1978–1982].
18. *Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V.* Structure of the BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system (review). // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. N 1–2. P. 43–46.
19. *Toropov N.A., Koeler E.K., Leonov A.I., Rumyantsev P.F.* High-temperature microscope Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. 1962. No. 3 p. 46–48.
20. *Dear P.S.* Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg. 1957. V. 50. N 11. P. 3–13.
21. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
22. *Тюрнина З.Г., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы BaO–SiO<sub>2</sub>. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 729–741. [*Tyurnina Z.G., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N.* Mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of BaO–SiO<sub>2</sub> system components. // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. N 5. P. 533–542.].
23. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> при высоких температурах. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441. [*Bondar' V.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L.* // Inorgan. Mater. 2005. V. 41. N 4. P. 362–369].
24. *Mann J.B.* Ionization cross-section of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646–1651.
25. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data, Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 683–737.
26. *Zeifert P.L.* Measurement of vapor pressure of refractories, in: I.E. Kempbell (Ed.), High Temperature Technology, John Wiley, New York, 1956. P. 485–496.
27. *Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A.* Thermodynamic properties of the BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. // J. Alloys Compd. 2023. V. 969. December. 172266.