

ПОРЯДОК ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ SrO–B₂O₃–SiO₂

Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, С. И. Свиридов

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург,
turninanz@mail.ru*

Одной из основных областей применения различных соединений стронция стала керамическая промышленность, производящая глазурные стеклянные покрытия для фаянса, фарфора, майолики и других видов керамики. Применение стронция вместо свинца в глазурях позволяет сохранять их положительные свойства, увеличивать твёрдость, термическую и химическую стойкость, и устранять токсичность от применения свинца. Следует отметить, что стронциевое стекло характеризуется высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей, оксид стронция также входит в стекла, используемые в качестве задерживающей среды в акустических линиях задержки.

Для изучения порядка образования кристаллических фаз в системе SrO–B₂O₃–SiO₂ из смеси SrCO₃, H₃BO₃ и SiO₂ по методике, описанной в работе [Глушкова, Келер, 1957] в области с большим содержанием оксида стронция применяли метод обжига и закалки. Для изучения были выбраны составы, лежащие на разрезах 50SrO·50B₂O₃ – 50SrO·50SiO₂ (15 составов), 66.6SrO·33.3B₂O₃ – 66.6SrO·33.3SiO₂ (5 составов), 75SrO·25B₂O₃ – 75SrO·25SiO₂ (5 составов) и 70SrO·30B₂O₃ – 70SrO·30SiO₂ (5 составов). Выбор первых трёх разрезов обусловлен тем, что они, согласно [Baylor, Brown, 1976], являются псевдобинарными, а четвёртый является промежуточным. Гомогенизация исходных смесей достигалась сухим перетиранием в яшмовой ступке, отжиг порошков проводили в печи КО-14 последовательно при 900, 1000, 1100 и 1200 °С с выдержкой в течение 4 часов при каждой из температур. Таким образом, образец, обозначенный, например, как синтезированный при 1200 °С, в действительности имеет следующую термическую историю: 900 °С, 4 ч + 1000 °С, 4 ч + 1100 °С, 4 ч + 1200 °С, 4 ч. После каждой изотермической выдержки образцы подвергались перетиранию для улучшения гомогенизации. В ряде случаев термическую обработку образцов начинали при более низкой температуре (800 °С).

Выборочный химический анализ образцов показал, что отклонение составов по анализу от составов по синтезу незначительно.

Степень взаимодействия исходных реагентов контролировали с помощью РФА на дифрактометре ДРОН-УМ 1 с использованием CuK_α излучения. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии JCPDS. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов системы SrO–B₂O₃–SiO₂ проводили на дериватографе Q-1500 D и на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH STA 429. Измерение температур плавления для ряда образцов изучаемой системы выполняли на высокотемпературном микроскопе (ВТМ), разработанном в ИХС им. И. В. Гребенщикова РАН [Торопов и др., 1962]. Погрешность определения температуры составляла ±20 °С.

Анализ данных, полученных в настоящей работе, позволяет говорить о том, что во всех исследованных образцах, независимо от состава, при низких температурах первыми образуются не равновесные для данной псевдобинарной системы фазы, а сильно сдвинутые по составу, обогащенные стронцием соединения 3SrO·B₂O₃ и 2SrO·SiO₂, а также некоторое количество боросиликатного расплава, облегчающего формирование более тугоплавких равновесных фаз. В силикатной части системы, при содержании SrO более 66 мол. %, наряду с 2SrO·SiO₂, образуется 3SrO·SiO₂, а при содержании SrO порядка 50 мол. % ортосиликат реагирует с SiO₂ с образованием SrO·SiO₂. В боратной части системы, наряду с 3SrO·B₂O₃ образуется 2SrO·B₂O₃. С повышением температуры

процессы взаимодействия ускоряются и фазовый состав приходит к равновесному; так, при содержании оксида стронция больше 50 мол. % $3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ переходит в $2\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, а при содержании SrO порядка 50 мол. % – в $\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.

Порядок образования кристаллических фаз в исследуемой системе хорошо согласуется с величинами стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$) кристаллических боратов и силикатов стронция [Barin, 1993]. Согласно упомянутым выше термодинамическим характеристикам, наиболее устойчивым соединением в системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$, по сравнению с другими, является $3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, а в системе $\text{SrO}-\text{SiO}_2 - 2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$, именно они и образуются первыми в эксперименте.

По температурам эндотермических эффектов, полученным методом ДТА, и температурам ликвидуса, определенным методом ВТМ для образцов сечения $50\text{SrO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 - 50\text{SrO}\cdot 50\text{SiO}_2$, построена линия ликвидуса в этом сечении. Для образца содержащего 25 мол. % B_2O_3 температура ликвидуса, определённая по данным высокотемпературного микроскопа, несколько завышена, что может быть связано с избирательным испарением оксида бора и, как следствие, со сдвигом состава в сторону более тугоплавких соединений. Линия солидуса экспериментально определена только для составов, содержащих 16.7–47 мол. % B_2O_3 , поскольку в этих образцах, содержащих достаточно большое количество оксида бора, фазовое равновесие успевает установиться за время ДТА исследования. В области составов, содержащих 2.5–10 мол. % B_2O_3 линия солидуса экстаполирована. Обозначенная пунктиром горизонталь в области составов, содержащих 2.5–19.3 мол. % B_2O_3 при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает превращениям неравновесных фаз, происходящим при температурах, превышающих температуру эвтектики. Сопоставление данных о температурах эндотермических эффектов и об образовании расплава при изотермических обработках с тем известным фактом, что вблизи эвтектик склонность расплавов к стеклообразованию максимальна, позволяет нам обозначить область вероятного нахождения эвтектики в обсуждаемом разрезе. На рисунке 1 данная область обозначена штрихпунктирной линией. Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что рассматриваемое сечение является псевдобинарной эвтектической системой $\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$, температура эвтектики – $1030\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, примерный состав – $50\text{SrO}\cdot 21.7\text{B}_2\text{O}_3\cdot 28.3\text{SiO}_2$.

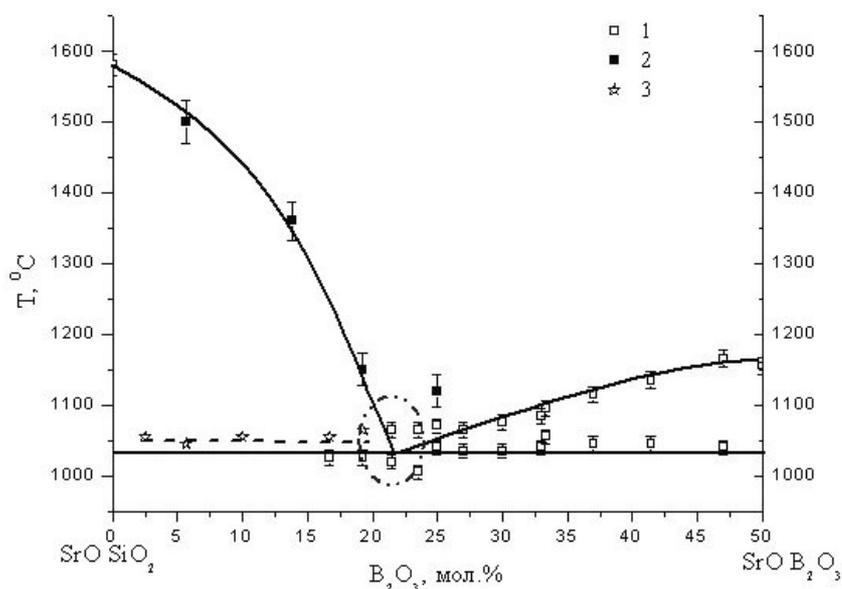


Рис. 1. Линия ликвидуса и солидуса в псевдобинарной системе $\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$, где (1 и 3 – данные ДТА, характеризующие превращения как равновесных фаз (1), так и неравновесных фаз (3), 2 – ВТМ).

Результаты настоящей работы подтверждают триангуляцию, выполненную в работе [Baylor, Brown, 1976] для системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в области концентраций

SrO 50–75 мол. %, в частности $3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$. Температуры ликвидуса, полученные методом ВТМ для образцов в сечениях $66.6\text{SrO}\cdot 33.3\text{B}_2\text{O}_3\text{--}66.6\text{SrO}\cdot 33.3\text{SiO}_2$ ($2\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$), $70\text{SrO}\cdot 30\text{B}_2\text{O}_3\text{--}70\text{SrO}\cdot 30\text{SiO}_2$ и $75\text{SrO}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\text{--}75\text{SrO}\cdot 25\text{SiO}_2$ ($3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$), дают возможность схематично обозначить линии ликвидуса и область вероятного нахождения эвтектик в псевдобинарных системах $2\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--}3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$. Данные эвтектики, по-видимому, близки к вырожденным, поскольку очень сильно смещены к боратым соединениям, а поле первичной кристаллизации силиката преобладает в подавляющей части каждой из систем. Надо отметить, что для составов рассматриваемых сечений, лежащих в области первичной кристаллизации силиката стронция, наиболее близкой к эвтектике и сравнительно более богатой оксидом бора, измеренные при помощи ВТМ температуры ликвидуса завышены в результате избирательного испарения B_2O_3 , причем отклонение это тем больше, чем больше содержание оксида бора в образце.

Литература

Глушкова В. Б., Келер Э. К. Изучение условий образования силикатов стронция // ЖПХ. 1957. Т. 30. № 4. С. 517–523.

Торопов Н. А., Келер Э. К., Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.

Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany). 1993.

Baylor R., Jr., Brown J. J., Jr. Subsolvus phase equilibria in the system $\text{SrO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. V. 59. N 1–2. P. 21–23.