

Научная статья
УДК 544.016, 544-971
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ Na_2O - BaO - B_2O_3

**Наталья Геральдовна Тюрнина¹, Сергей Игоревич Лопатин², Зоя Геральдовна Тюрнина³,
Сергей Михайлович Шугуров⁴, Ирина Георгиевна Полякова⁵, Сергей Иванович Свиридов⁶**

¹⁻⁶Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sergeylopatin2009@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

³turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴transformer2002@yandex.ru, 0000-0002-3075-7229

⁵ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

⁶sviridov@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

Аннотация

В системе Na_2O - BaO - B_2O_3 синтезировано 38 образцов, часть из которых являлось стеклообразными, часть — закристаллизованными. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалась. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3М» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. В закристаллизованных образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: β - BaB_2O_4 , NaBO_2 , $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$.

Для стеклообразных образцов исследуемой системы были измерены плотность, микротвердость, показатель преломления и определены температуры плавления / ликвидуса. Установлено, что характер зависимости вышеперечисленных свойств от содержания оксида натрия при постоянном содержании оксида бора носит линейный характер.

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы Na_2O - BaO - B_2O_3 проводилось методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из вдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из молибдена. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксид бора или борат натрия. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Установлено, что в результате взаимодействия оксидов Na_2O , BaO и B_2O_3 в конденсированной фазе образуются бораты натрия и бария. Изученная система характеризуется избирательным испарением NaBO_2 в температурном интервале 1290–1350 К. Определены значения активности NaBO_2 и B_2O_3 в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 1330 К. Активность BaB_2O_4 вычислялась по уравнению Гиббса — Дюгема. Полученные величины энергий Гиббса смещения и избыточных энергий Гиббса свидетельствуют о значительных отклонениях системы Na_2O - BaO - B_2O_3 от идеального поведения.

Ключевые слова:

система Na_2O - BaO - B_2O_3 , плотность, микротвердость, термодинамические свойства, показатель преломления, температуры плавления / ликвидуса

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005) и (№ 0097-2022-0003) субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств в системе Na_2O - BaO - B_2O_3 / Н. Г. Тюрнина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 113–118. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

Original article

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE Na_2O - BaO - B_2O_3 SYSTEM

**Natalia G. Tyurnina¹, Sergey I. Lopatin², Zoya G. Tyurnina³, Sergey M. Shugurov⁴,
Irina G. Polyakova⁵, Sergey I. Sviridov⁶**

¹⁻⁶Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

⁴Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sergeylopatin2009@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

³turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁴transformer2002@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3075-7229>

⁵ira_pp@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8022-1297>

⁶sviridov@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

Abstract

38 samples were synthesized in the Na_2O - BaO - B_2O_3 system, some of which were glasses, some crystallized. The degree of interaction of the initial reagents in the synthesis process was controlled by X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Crystal phases were identified using X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation and the PDF-2 powder diffraction database. The following crystalline phases were identified in the crystallized samples: β - BaB_2O_4 , NaBO_2 , $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$.

Density, microhardness, refractive index were measured for glassy samples of the system under study and melting/liquidus temperatures were determined. It is established that the nature of the dependence of the above properties on the content of sodium oxide with a constant content of boron oxide is linear.

The study of vaporization processes and thermodynamic properties of the Na_2O - BaO - B_2O_3 system was carried out by differential high-temperature mass spectrometry on the MS-1301 mass spectrometer. The studied samples were evaporated from a twin Knudsen molybdenum effusion cell. The heating of the cell was carried out by electronic bombardment, the temperature was measured with an optical pyrometer EOP-66. It was shown that as a result of the interaction of Na_2O , BaO and B_2O_3 oxides, sodium and barium borates are formed in the condensed phase. It is established that the studied system is characterized by selective evaporation of NaBO_2 in the temperature range of 1290–1350 K. The activity values of NaBO_2 and B_2O_3 were determined depending on the composition of the condensed phase at a temperature of 1330 K. The activity of BaB_2O_4 was calculated using the Gibbs-Dugem equation. The obtained values of the Gibbs mixing energies and excess Gibbs energies indicate significant deviations of the Na_2O - BaO - B_2O_3 system from the ideal behavior.

Keywords:

Na_2O - BaO - B_2O_3 system, density, microhardness, thermodynamic properties, refractive index, melting / liquidus temperatures

Acknowledgments:

the work was carried out within the framework of the state task for research in Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (No 0081-2022-0005) and (No 0097-2022-0003), subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia.

For citation:

Synthesis and investigation of physicochemical and thermodynamic properties in the Na_2O - BaO - B_2O_3 system / N. G. Tyurnina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 113–118. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019

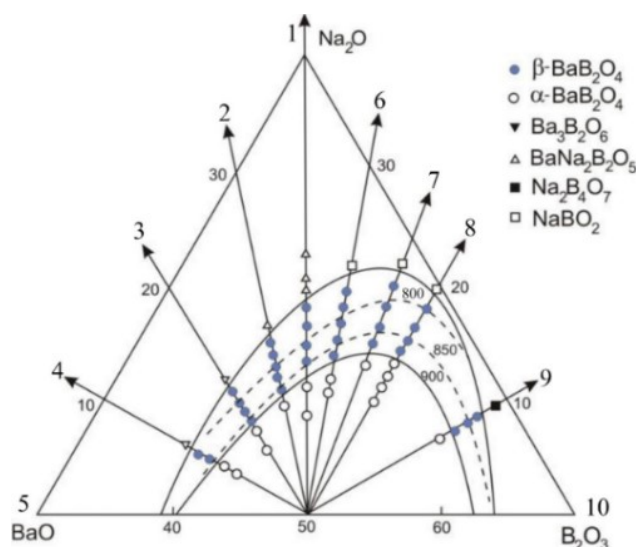
Введение

Материалы на основе системы Na_2O - BaO - B_2O_3 являются перспективными для применения в различных областях науки и техники. В первую очередь это связано с открытием нелинейно-оптических свойств BaB_2O_4 в монокристаллах низкотемпературной модификации бората бария, β - BaB_2O_4 , которые обладают большим эффективным коэффициентом генерации второй гармоники, широкой областью прозрачности, отличными механическими свойствами и низкой гигроскопичностью.

Основным методом выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 является процесс кристаллизации из высокотемпературного расплава. Введение в систему оксида натрия приводит к снижению температуры плавления.

На рисунке показана часть фазовой диаграммы Na_2O - BaO - B_2O_3 , на которой отмечена область концентрации спонтанной кристаллизации β - BaB_2O_4 и нанесены изотермы для температур 800, 850 и 900 °С. Эта область имеет общую границу с областями кристаллизации α - BaB_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{BaNa}_2\text{B}_2\text{O}_5$, NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и BaB_4O_7 . Области концентрации и температуры кристаллизации β - BaB_2O_4 имеют наименьшую ширину в случае растворителей BaO (луч 5) и B_2O_3 (луч 10). Области кристаллизации достигают значительной ширины при использовании растворителей, имеющих состав в диапазоне от 0,75 Na_2O :0,25 BaO до 0,6 Na_2O :0,4 B_2O_3 [1].

Целью настоящей работы являлся синтез образцов, уточнение области стеклообразования и исследования физико-химических и термодинамических свойств в системе Na_2O - BaO - B_2O_3 .



Область первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 в тройной системе Na_2O - BaO - B_2O_3 [1]

Целью настоящей работы являлся синтез образцов, уточнение области стеклообразования и исследования физико-химических и термодинамических свойств в системе Na_2O - BaO - B_2O_3 .

Результаты

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 марки «чда», Na_2CO_3 марки «чда» и H_3BO_3 марки «чда». Синтез образцов проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1000–1200 °С, длительность варки составляла 2 ч. Отжиг стекол проводился при температурах ниже на 20–50 °С температуры стеклования в течение 3 ч. В рамках данной работы методом плавки шихты было синтезировано 38 образцов, представленных в табл. 1.

В ходе синтеза образцов в исследуемой системе были получены, как прозрачные стекла для секущей 66,7, 80,0 и 85,0 мол. % B_2O_3 , так и закристаллизованные стекла для секущей 50,0 мол. % B_2O_3 что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

После закалки из расплава в разрезе 50,0 мол. % B_2O_3 образцы закристаллизовались практически полностью, в разрезе 60,0 мол. % B_2O_3 частично кристаллизуются только концевые члены ряда, а разрезы 66,7, 80,0 и 85,0 мол. % B_2O_3 содержат только стекла. В области с высоким содержанием оксида бора преобладает тенденция к стеклообразованию, исключение составляет только разрез 75,0 мол. % B_2O_3 , где кристаллизуются стекла, близкие по составу к тройному соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов представлены в табл. 1.

Физико-химические исследования, связанные с определением значений плотности, микротвердости, а также с показателем преломления, проводились только на стеклообразных образцах. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Точность определения значений составляла $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$.

Полученные значения плотности лежат в интервале 2,138–3,484 г/см^3 , молярного объема 27,836–33,092 $\text{см}^3/\text{моль}$ в зависимости от состава образцов. Данные результаты свидетельствуют о том, что зависимость значений плотности и молярного объема стекол с постоянным содержанием оксида бора от содержания оксида натрия носит линейный характер. При повышении содержания Na_2O в образцах, лежащих на секущих с постоянным содержанием B_2O_3 в данной системе, значения плотности образцов уменьшаются. Значения плотности также зависят от концентрации B_2O_3 и BaO .

Для определения микротвердости исследуемых стекол использовали метод измерения твердости по Виккерсу (H_V). Результаты измерения микротвердости образцов лежат в интервале 333–652 кг/мм^2 в зависимости от их состава. Для них характерна такая же корреляция значений с соотношением компонентов стекла, как и для значений плотности. Зависимость значений микротвердости стекол с постоянным содержанием оксида бора от содержания оксида натрия носит линейный характер.

Таблица 1

Химический и фазовый составы синтезированных образцов в системе Na_2O - BaO - B_2O_3

№ образца	Химический состав по синтезу, мол. %			Фазовый состав
	Na_2O	BaO	B_2O_3	
1	1,5	31,8	66,7	Стекло
2	3,0	30,3	66,7	Стекло
3	6,0	27,3	66,7	Стекло
4	11,1	22,2	66,7	Стекло
5	13,9	19,4	66,7	Стекло
6	16,7	16,7	66,7	Стекло
7	22,2	11,1	66,7	Стекло
8	25,0	8,3	66,7	Стекло
9	27,8	5,6	66,7	Стекло
10	31,8	1,5	66,7	Стекло
11	50,0	0	50,0	NaBO_2
12	10,0	40,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
13	12,5	12,5	75,0	Стекло
14	20,0	30,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
15	25,0	25,0	50,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{NaBO}_2$
16	30,0	20,0	50,0	$\text{NaBO}_2 + \beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
17	40,0	10,0	50,0	$\text{NaBO}_2 + \beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
18	5,0	15,0	80,0	Стекло
19	10,0	10,0	80,0	Стекло
20	15,0	5,0	80,0	Стекло
21	3,3	36,7	60,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{стекло}$
22	6,7	33,3	60,0	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 + \text{стекло}$
23	10,0	30,0	60,0	Стекло
24	15,0	25,0	60,0	Стекло
25	25,0	15,0	60,0	Стекло
26	30,0	10,0	60,0	Стекло
27	35,0	5,0	60,0	$\text{NaBO}_2 + \text{стекло}$
28	8,33	24,97	66,7	Стекло
29	2,5	17,5	80,0	Стекло
30	20,0	20,0	60,0	Стекло
31	5,0	20,0	75,0	Стекло + $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$
32	10,0	15,0	75,0	$\text{NaBaB}_9\text{O}_{15} + \text{стекло}$
33	15,0	10,0	75,0	Стекло
34	20,0	5,0	75,0	Стекло
35	5,0	10,0	85,0	Стекло
36	7,5	7,5	85,0	Стекло
37	10,0	5,0	85,0	Стекло
38	12,5	2,5	85,0	Стекло

Измерение показателя преломления проводилось на рефрактометре ИРФ-454 БМ. Зависимость показателя преломления исследуемых стекол, лежащих на секущих с постоянным содержанием оксида бора, от содержания оксида натрия подчиняется линейному закону и варьируется от 1,503 до 1,618 в зависимости от состава образцов. При повышении содержания оксида натрия в образцах, лежащих на секущих с постоянным содержанием B_2O_3 , значения их показателя преломления уменьшаются. Аналогично влияет на показатель преломления и содержание оксида бора. Увеличение содержания оксида бария увеличивает показатель преломления исследованных стекол.

Для определения температур ликвидуса образцов с содержанием 66,7 мол. % B_2O_3 использовали высокотемпературный микроскоп, позволяющий проводить визуальный политермический анализ оксидных систем вплоть до температуры 2300 °С [2]. Погрешность измерения температуры не превышала ± 20 °С. Полученные результаты представлены в табл. 2. Показано, что увеличение содержания оксида натрия в образцах, содержащих 66,7 мол. % B_2O_3 , приводит к уменьшению температуры ликвидуса.

Таблица 2

Значения температуры ликвидуса в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. %	Температура ликвидуса, $\pm 20^\circ\text{C}$
1,5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 31,83 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	923
3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 30,33 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	948
6 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 27,3 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	916
8,33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 25 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	908
11,1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22,2 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	898
13,9 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 19,4 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	885
16,7 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 16,7 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	879
22,2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11,1 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	897
25 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8,33 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	875
27,78 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,55 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	840
31,83 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5 \text{ BaO} \cdot 66,7 \text{ B}_2\text{O}_3$	831

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ проводилось методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии [3] на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из молибдена. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, в качестве стандартов давления и активности попеременно помещали оксиды бора или борат натрия. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью $\pm 10 \text{ K}$.

В масс-спектрах пара над системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 1290–1320 К были зафиксированы ионы Na^+ и NaBO_2^+ . При повышении температуры до 1330–1350 К в масс-спектрах пара появлялся ион B_2O_3^+ . В диапазоне температур 1600–1650 К в масс-спектрах пара были обнаружены ионы Ba^+ и BaBO_2^+ .

Анализ масс-спектров над исследуемой системой, зависимости интенсивностей ионных токов от времени и температуры, а также значения энергий появления ионов позволяют сделать вывод, что в диапазоне температур 1290–1320 К пар состоит из молекул NaBO_2 [4]. При повышении температуры до 1330–1350 К в паре над образцами 1–10, 13 и 18–38 дополнительно появляется B_2O_3 . Ионы Ba^+ и BaBO_2^+ 1600–1750 К являются продуктами диссоциативной ионизации молекулы BaB_2O_4 [5].

Качественный состав пара свидетельствует о том, что в результате взаимодействия оксидов в конденсированной фазе образуются бораты натрия и бария. Использование NaBO_2 и B_2O_3 в качестве стандартов позволило определить значения активности NaBO_2 и B_2O_3 при температуре 1330 К методом дифференциальной масс-спектрометрии. Для гомогенных стекол активность BaB_2O_4 вычислялась по уравнению Гиббса — Дюгема. Установлено, что изученная система характеризуется полным избирательным испарением NaBO_2 в температурном интервале 1290–1350 К. Определенные величины активностей и коэффициентов активности компонентов расплава, величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса свидетельствуют о значительных отклонениях системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ от идеального поведения. Подтвержден тот факт, что при нагревании образцов изученной системы, соответствующих текущей 50,0 мол. % B_2O_3 , после полного удаления бората натрия в конденсированной фазе остается $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Список источников

1. Nikolov V., Peshev P. On the growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) single crystals from high-temperature solutions: I. Study of solvents of the $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system // J. Solid State Chem. 1992. V. 96, No. 1. P. 48–52.
2. Торопов Н. А., Келер Э. К., Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
3. 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.
4. 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. 17. 1988. 861 p.

5. Lopatin S. I., Semenov G. A., Shugurov S. M. Thermochemical study of salts of oxygen-containing acids in the gas phase: VI. Barium metaborates // *Rus. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71, No. 1. P. 61–66.

References

1. Nikolov V., Peshev P. On the growth of β -BaB₂O₄ (BBO) single crystals from high-temperature solutions: I. Study of solvents of the BaO-Na₂O-B₂O₃ system. *J. Solid State Chem.*, 1992, vol. 96, no. 1, pp. 48–52.
2. Toropov N. A., Keler E. K., Leonov A. I., Rumyantsev P. F. *Vysokotemperaturnyj mikroskop* [High temperature microscope]. *Vestnik AN SSSR* [Herald of AS USSR], 1962, no. 3, pp. 46–48. (In Russ.).
3. 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, pp. 95–102.
4. 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*, 17, 1988, 861 p.
5. Lopatin S. I., Semenov G. A., Shugurov S. M. Thermochemical study of salts of oxygen-containing acids in the gas phase: VI. Barium metaborates. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 1, pp. 61–66.

Информация об авторах

Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. И. Лопатин — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. М. Шугуров — доктор химических наук, исполняющий обязанности старшего научного сотрудника;
И. Г. Полякова — старший научный сотрудник;
С. И. Свиридов — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. I. Lopatin — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;
Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. M. Shugurov — Dr. Sc. (Chemistry), Acting Senior Researcher;
I. G. Polyakova — Senior Researcher;
S. I. Sviridov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.