

BaB₂O₄—CdO 和 BaB₂O₄—ZnO 二元系相图的研究

王国富 涂朝阳

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

本文用差热分析和 X 射线衍射方法测定了 BaB₂O₄—CdO 和 BaB₂O₄—ZnO 二元系相图。在 BaB₂O₄—CdO 体系中存在着一新化合物 BaCdB₂O₆, 在 785±3℃ 同成份熔化。在 BaB₂O₄—ZnO 体系中, 由包晶反应形成一新化合物 BaZn₃B₂O₇, 反应温度为 903±3℃。在富 BaB₂O₄ 区形成一个宽的低温相 BaB₂O₄ 固溶区。研究结果表明, 用 Zn²⁺ 替代 BaB₂O₄ 中 Ba²⁺ 形成固溶体, 不能将高温相 BaB₂O₄ 稳定到室温, 证实了“经验函数关系式”的预测结果。

关键词: 相图 相变 BaB₂O₄

引言

许多化合物具有高温相和低温相的多型体。在一般情况下, 高温相在室温下是不稳定的。某些化合物的高温相具有很好的物理性能, 由于它们较高的相变温度影响了它们的使用价值。BaB₂O₄ 具有高、低温相, 其相变温度为 920±10℃^[1,2]。在 BaB₂O₄—SrB₂O₄ 和 BaB₂O₄—SrO 截面中, 发现由于 Sr²⁺ 替代 BaB₂O₄ 中 Ba²⁺ 形成固溶体, 可将高温相 BaB₂O₄ 稳定到室温^[3]。我们对第二组元 (即结晶化学稳定剂) 影响某一物质高温相稳定性的机制作用进行了研究, 总结出了一个“经验函数关系式”:

$$\rho = -0.480 \log |\Delta X| + 0.230 (\pm 0.04), \text{ 其中 } \rho = \frac{Z_M^+ e^2}{R_M} / \frac{Z_{M'}^+ e^2}{R_{M'}}, X \text{ 为 Puling 值的电负性}^{[4]}.$$

根据“经验函数关系式”的预测, Zn²⁺—Ba²⁺ 和 Cd²⁺—Ba²⁺ 离子对不满足“经验函数关系式”。若 Zn²⁺, Cd²⁺ 替代 BaB₂O₄ 中的 Ba²⁺ 后形成固溶体, 不会将高温相 BaB₂O₄ 稳定到室温。为此本文用差热分析和 X 射线衍射方法测定了 BaB₂O₄—CdO 和 BaB₂O₄—ZnO 二元系相图, 验证了预测结果。

实验

一、样品制备: 用合成 BaB₂O₄ 和分析纯 CdCO₃, ZnO 分别配制 21 个样品, 经研磨混合压成

片, 在 760℃ 焙烧几天取出, 重新研磨混合后再焙烧, 反复多次, 共计焙烧 20 天。

二、仪器: 使用国产 PCR-1 型差热分析仪, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性物, 铂坩埚, 控温, 示差和测温均用 Pt-PtRh 热电偶, 控温精度为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。日本理学电机株式会社制造的 D/max- γA 型 X 射线粉末衍射仪, CuK_α 辐射, 60kV, 40mA。

相 图

综合 X 射线衍射物相分析和差热分析结果, 绘制 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CdO}$ 二元系相图 (图 1) 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 二元系相图 (图 2)。X 射线物相分析列于表 1、表 2 中。在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CdO}$ 二元系中, 一新化合物 BaCdB_2O_5 在 $785 \pm 3^\circ\text{C}$ 同成份熔化。 BaCdB_2O_5 与 BaB_2O_4 形成共晶体系, 共晶温度 $767 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点组成约 47.5mol% CdO 。 BaCdB_2O_5 与 CdO 也形成共晶体系, 共晶温度 $777 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点组成约为 52.5mol% CdO 。在富 BaB_2O_4 一侧没有观察到 BaB_2O_4 固溶区。将 5mol% CdO 的试样在 940°C 恒温 2 天, 随后降至 900°C 恒温 2 天淬火, 没有观察到高温相 BaB_2O_4 。

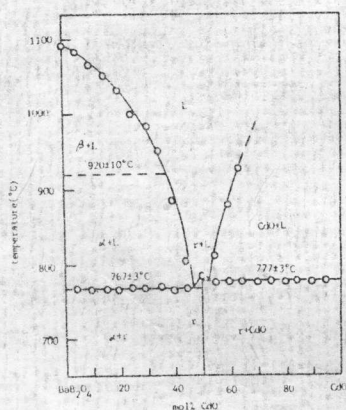


图 1 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CdO}$ 二元系相图

Fig.1 phase diagram of the binary

system $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CdO}$

β —high temperature form BaB_2O_4

α —low temperature form BaB_2O_4

γ — BaCdB_2O_5

图 2 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ 二元系相图

Fig.2 phase diagram of the binary

system $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$

β_{ss} —high temperature form $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$
solid solution

α_{ss} —low temperature form $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$
solid solution

δ — $\text{BaZn}_3\text{B}_2\text{O}_7$

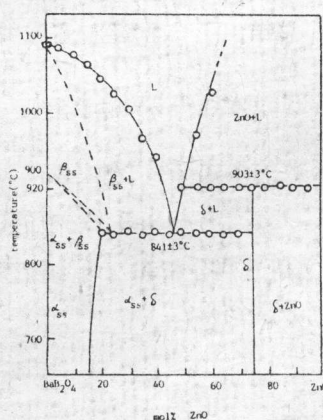


表1 BaB₂O₄-CdO 体系室温物相分析结果Table 1 Phase Analysis Data of BaB₂O₄-CdO at Room Temperature

component (CdO mol%)	phase composition	component (CdO mol%)	phase composition
0	BaB ₂ O ₄ (α)	55	γ +CdO
5	α + γ	60	γ +CdO
10	α + γ	65	γ +CdO
15	α + γ	70	γ +CdO
20	α + γ	75	γ +CdO
25	α + γ	80	γ +CdO
30	α + γ	85	γ +CdO
35	α + γ	90	γ +CdO
40	α + γ	95	γ +CdO
45	α + γ	100	CdO
50	BaCdB ₂ O ₅ (γ)		

表2 BaB₂O₄-ZnO体系室温物相分析结果Table 2 Phase Analysis Data of BaB₂O₄-ZnO at Room Temperature

component (ZnO mol%)	phase composition	component (ZnO mol%)	phase composition
0	BaB ₂ O ₄ (α)	55	$\alpha_{\text{m}} + \delta$
1	BaB ₂ O ₄ (α_{m})	60	$\alpha_{\text{m}} + \delta$
5	α_{m}	65	$\alpha_{\text{m}} + \delta$
10	α_{m}	70	$\alpha_{\text{m}} + \delta$
15	α_{m}	75	BaZn ₃ B ₂ O ₇ (δ)
20	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	80	$\delta + \text{ZnO}$
25	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	85	$\delta + \text{ZnO}$
30	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	90	$\delta + \text{ZnO}$
35	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	95	$\delta + \text{ZnO}$
40	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	100	ZnO
45	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	5 *	β_{m}
50	$\alpha_{\text{m}} + \delta$	10 *	β_{m}

 α_{m} —low temperature form BaB₂O₄-ZnO solid solution β_{m} —high temperature form BaB₂O₄-ZnO solid solution

*: quenched sample at 900℃

在 $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 二元系中, 由包晶反应形成一新化合物 $\text{BaZn}_3\text{B}_2\text{O}_7$, 反应温度 $903 \pm 3^\circ\text{C}$ 。它与 BaB_2O_4 形成共晶体系, 共晶温度 $841 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点组成为 $47\text{mol}\%\text{ZnO}$ 。在富 BaB_2O_4 一侧, 形成一个较宽的固溶区。从表 2 可以看到, 从含 $1\text{mol}\%\text{ZnO}$ 样品至 $15\text{mol}\%\text{ZnO}$ 样品均为低温相 BaB_2O_4 单相。可见该相区内形成的是低温相 BaB_2O_4 固溶体。从 $20\text{mol}\%\text{ZnO}$ 至 $70\text{mol}\%\text{ZnO}$ 的样品为低温相 BaB_2O_4 和 $\text{BaZn}_3\text{B}_2\text{O}_7$ 的共晶区。根据点阵参数法 ZnO 在 BaB_2O_4 中的固溶度约为 $16\text{mol}\%\text{ZnO}$ 。通过点阵常数精密测定, 用最小二乘方法计算了低温相 BaB_2O_4 固溶体的点阵常数。随着 ZnO 的溶入, 点阵常数 C 从 $12.717\text{\AA}$ ^[5]减少到 $12.701\text{\AA}$, 而 a 基本保持不变, 可见体系形成的是替代式固溶体。在室温下没有观察到高温相 BaB_2O_4 。将 $5\text{mol}\%$ 和 $10\text{mol}\%\text{ZnO}$ 样品在 940°C 恒温 2 天, 随后降至 900°C 恒温 2 天, 淬火样品均呈高温相 BaB_2O_4 结构。表 3、表 4 列出 BaCdB_2O_5 和 $\text{BaZn}_3\text{B}_2\text{O}_7$ X 射线粉末衍射数据。

研究结果表明, 用 Zn^{2+} 替代 BaB_2O_4 中 Ba^{2+} 形成固溶体, 不能将高温相 BaB_2O_4 稳定到室温, 证实了“经验函数关系式”的预测结果。

表 3 BaCdB_2O_5 的 X 射线粉末衍射数据Table 3 X-ray Powder Diffraction Data of BaCdB_2O_5

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
5.849	50	3.025	74	2.125	18
5.430	12	2.994	51	2.058	60
5.054	13	2.940	24	1.981	20
4.871	11	2.876	28	1.953	30
4.546	52	2.835	31	1.938	34
4.412	18	2.767	87	1.843	9
4.122	23	2.740	25	1.789	18
3.855	23	2.693	43	1.687	28
3.793	15	2.541	26	1.665	23
3.721	21	2.573	14	1.633	13
3.578	100	2.511	31	1.595	21
3.344	27	2.398	17	1.560	25
3.265	24	2.317	34		
3.193	87	2.142	12		

表4 BaZn₃B₂O₇ 的 X 射线粉末衍射数据Table 4 X-ray Powder Diffraction Data of BaZn₃B₂O₇

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
6.051	14	2.951	100	1.913	22
4.563	21	2.879	13	1.868	16
4.340	22	2.569	20	1.826	8
4.096	32	2.465	22	1.732	20
3.705	23	2.329	28	1.692	15
3.529	19	2.171	28	1.619	8
3.381	36	2.110	10	1.599	13
3.255	17	2.040	21	1.502	14
3.122	44	2.017	16	1.478	13
3.050	94	1.977	13	1.441	8

参 考 文 献

- [1] Hubner, K.H., Neues Jahrb, *Mineral., Monatsh*, 335(1969).
 [2] 梁敬魁、张玉苓、黄清镇, 化学学报, 40, 994(1982).
 [3] 王国富、黄清镇、梁敬魁, 化学学报, 42, 503(1984).
 [4] 王国富, “中国物理学会第四届全国相图学术会议论文集”(1986).
 [5] 卢绍芳、何美云、黄金陵, 物理学报, 31, 948(1982).

STUDY ON PHASE DIAGRAM OF BINARY SYSTEM

BaB₂O₄ - ZnO AND BaB₂O₄ - CdO

Wang Guofu Tu Chaoyang

(Fujian Institute of Research on the Structure of
Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

The binary systems BaB₂O₄ - ZnO and BaB₂O₄ - CdO have been studied by means of DTA and X-ray diffraction in order to study that the phase transition of BaB₂O₄ is affected by Zn²⁺, Cd²⁺. There exists a new compound BaCdB₂O₅ in BaB₂O₄ - CdO system, the BaCdB₂O₅ melts congruently at 785 ± 3°C. In BaB₂O₄ - ZnO system a new compound BaZn₃B₂O₇ is formed by peritectic reaction at 903 ± 3°C. The experiments show that Zn²⁺ does not affect the phase transition of BaB₂O₄, and confirm the forecast of the "Experimental Fusion Formula".

keywords: phase diagram phase transition BaB₂O₄