ние вяжущих на основе алюминатов щелочноземельных элементов и шпинелей / Автореферат дисс. … канд. техн. наук. – Харьков: ХПИ, 1982. – 19 с.

Поступила в редколлегию 22.05.08.

УДК 544.344.3, 544.971

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук, ***Е.В. ХРИСТИЧ***,
О.Л. РЕЗИНКИН, канд. техн. наук,
А.О. НАГОРНЫЙ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАТИМОСТИ ВЗАИМНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ СИСТЕМЫ SrO – BaO – TiO_2

У статті за допомогою різних методик розраховано вихідні термодинамічні константи: стандартна зміна ентальпія утворення сполук з елементів ΔH^o_{298}, стандартна ентропія S^o_{298}, рівняння залежності теплоємності від температури C_p=f(T), для сполук системи SrO-BaO-TiO_2, що необхідно для проведення термодинамічного аналізу фазових рівноваг у зазначеній системі.

In article there were calculated output thermodynamic data: enthalpy ΔH^o_{298}, entropy S^o_{298}, dependence formula of heating capacity from temperature Cp = f(T) for some combinations of system SrO – BaO – TiO_2 by different methods. This is important for carrying out thermodynamic analysis of phase equilibriums in this system.

Термодинамический метод исследования позволяет охватывать всю совокупность сложных явлений, происходящих при химических взаимодействиях и фазовых превращениях. Для целенаправленного синтеза, прогнозирования свойств и процессов фазообразования сегнетокерамических материалов на основе системы SrO – BaO – TiO_2 требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений: ΔH^o_{298} – стандартное значение изменения энтальпии образования соединений из элементов; S^o_{298} – энтропия соединения при 298 К; уравнение зависимости теплоемкости в температурном интервале существования соединения C_p= f(T). В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для некоторых соединений этой системы, нами рассчитаны исходные термодинамические константы для титанатов бария и стронция.

К настоящему времени накоплен значительный объем данных по конденсаторным сегнетокерамическим материалам на основе титаната бария.

Однако, возможности этих материалов не исчерпаны, что обусловлено неисследованностью гетерофазных многокомпонентных материалов.

В сечении $SrTiO_3 – BaTiO_3$ установлена возможность образования непрерывных перовскитовых твердых растворов [1]. Температуры плавления соединений системы определены для Ba_2TiO_4 – 1820 °С, $BaTiO_3$ – 1610 °С (плавятся конгруэнтно); $BaTi_2O_5$ – 1315 °С, $BaTi_4O_9$ – 1465 °С (плавятся инконгруэнтно). Титанат бария имеет 3 полиморфные модификации: тетрагональную, стабильную при комнатной температуре, которая в ходе фазового перехода при 120 °С превращается в кубическую форму, стабильную до 1460 °С, после чего последняя переходит в гексагональную модификацию, стабильную до температуры плавления. Тетратитанат бария $BaTi_4O_9$ был впервые получен Сканави [1]. Ортосиликат стронция Sr_2TiO_4, плавящийся при 1860 ± 20 °С, существует в двух полиморфных модификациях с точкой фазового перехода при температуре 1600 °С. Соединение $Sr_3Ti_2O_7$ устойчиво только до 1640 °С и при более высокой температуре разлагается на Sr_2TiO_4 и $SrTiO_3$, который плавится конгруэнтно при 2040 ± 20 °С.

Известны термодинамические константы соединений $BaTiO_3$, $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$, Ba_2TiO_4, $SrTiO_3$, $Sr_3Ti_2O_7$, их свойства изучены достаточно [4, 7, 8]. В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для соединений: Ba_3TiO_5, $Ba_3Ti_2O_7$, Sr_3TiO_5, Sr_2TiO_4, а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры для этих соединений.

В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные значения изменения энтальпий образования $\Delta H°_{298}$ титанатов бария и стронция определялись с привлечением методик, изложенных в работах [2, 3]. Результаты расчетов представлены в таблице 1. Проведены расчеты стандартных энтропий для соединений $BaTi_2O_5$, $BaTi_4O_9$, $Sr_3Ti_2O_7$ согласно полуэмпирическим формулам Истмена и Яцимирского. Возможность использования таких методик для данного типа соединений указывается в работе Бережного А.С. [4]. Кроме того, были проведены расчеты стандартных энтропий соединений по формулам Вуда и Фрейзера [4], согласно которым энтропию соединения можно оценивать по совокупности значений энтропий для слагающих минерал оксидов с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Средние значения по результатам этих расчетов приведены в таблице 1.

Расхождения полученных величин незначительны, что позволяет, в связи с отсутствием справочных данных по этим соединениям, использовать их в первом приближении для дальнейших расчетов.

В основе метода Ландия Н.А. [6] лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ рассматриваемых веществ.

Таблица 1

Термодинамические константы соединений системы $SrO – BaO – TiO_2$

Соединение	$-\Delta H^o_{298}$, кДж/моль	Источник	S^o_{298}, Дж/моль·К	Источник
BaO	558,15	[9]	70,29	[9]
SrO	590,36	[9]	54,39	[9]
TiO_2 –рутил	943,49	[9]	50,21	[9]
$BaTiO_3$	1663,56	[9]	105,94	[8]
$BaTi_2O_5$	2662,09	[7]	173,55	[7]
$BaTi_4O_9$	4752,72	[7]	271,15	[7]
Ba_2TiO_4	2250,99	[9]	188,43	[9]
Ba_3TiO_5	2733,1	[7]	263,7	[7]
$Ba_3Ti_2O_7$	3725,03	[7]	316,06	[7]
$SrTiO_3$	1677,37	[9]	101,00	[8]
Sr_2TiO_4	2283,21	[8]	156,05	[8]
Sr_3TiO_5	2853,55	[7]	212,34	[7]
$Sr_3Ti_2O_7$	3776,14	[7]	243,7	[7]

Расчет уравнений зависимости теплоемкости от температуры титанатов бария и стронция производился по приведенной в работе [6] схеме (XII), как для соединений имеющих полиморфные превращения. При отсутствии данных о температуре плавления некоторых соединений для всех формул (согласно методике [6]) бралась максимальная температура, при которой нахождение соединения в твердом состоянии не вызывает сомнений. Точность расчета понижается на 3 – 4 %.

Уравнения вида:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^{5}T^{-2},$$

составлялись отдельно для низкотемпературной ветви (298 – $T_п$) и для высокотемпературной ветви ($T_п$ – $T_{пл}$). Дальнейшие расчеты производились по данным для низкотемпературной модификации. Так как при планируемых в дальнейших экспериментах температурах термообработки не достигается температура фазовых переходов, то уравнения имеют вид (Дж/моль· К):

для Ba_3TiO_5: $C_p = 43,45 + 0,016T – 298000T^{-2}$ (298 – 1673 K)

для $Ba_3Ti_2O_7$: $C_p = 61,43 + 0,0131T – 611000\ T^{-2}$ (298 – 1673 K)

для Sr_3TiO_5: $C_p = – 90 + 0,0657T$ (298 – 1833K)

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO_2

Соединение	C_p= f(T), Дж/моль·К			Интервал температур, К	Источник
	a	$b·10^3$	$- c·10^{-5}$		
BaO	53,304	4,35	8,301	298 – 1270	[9]
SrO	51,63	4,69	7,56	298 – 1270	[9]
TiO_2	53,304	4,35	8,301	298 – 1800	[9]
$BaTiO_3$	84,5	44,35	–	298 – 1889	[9]
$BaTi_2O_5$	189,2	83,68	34,396	298 – 1593	[7]
$BaTi_4O_9$	291,75	68,62	64,14	298 – 1713	[7]
$Ba_2\ TiO_4$	146,15	28,03	–	298 – 2133	[9]
Ba_3TiO_5	43,45	16,00	2,98	298 – 1673	[7]
$Ba_3Ti_2O_7$	61,43	13,10	6,11	298 – 1673	[7]
$SrTiO_3$	118,11	8,54	19,16	298 – 2313	[9]
Sr_2TiO_4	360,87	- 64,43	–	298 – 2133	[7]
Sr_3TiO_5	- 90,28	65,7	–	298 – 1833	[7]
$Sr_3Ti_2O_7$	243,7	68,62	279,07	298 – 1853	[7]

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры представлена на рис. 1 и рис. 2. Как видно из представленных результатов зависимость C_p= f(T) имеет линейный характер, для $BaTiO_3$, $Ba_2\ TiO_4$, $Sr_3Ti_2O_7$, $SrTiO_3$, Sr_2TiO_4; Ba_3TiO_5, $Ba_3Ti_2O_7$, Sr_3TiO_5.

Для установления субсолидусного строения и прогнозирования стабильности гетерофазных комбинаций системы SrO – BaO – TiO_2 были выполнены термодинамические расчеты для модельных твердофазных реакций..

Термодинамические расчеты твердофазных реакций заключались в определении значений изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры и проводились в соответствии с методикой, изложенной в работе [8]. Для расчета зависимости ΔG = f(T) была разработана и применена компьютерная программа расчета энергии Гиббса с помощью приложения Microsoft Exel. Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций в системе SrO – BaO – TiO_2 представлены в табл. 3.

Все термодинамические константы, полученные в данной работе расчетным путем, дают приближенные результаты из-за погрешностей соответ-

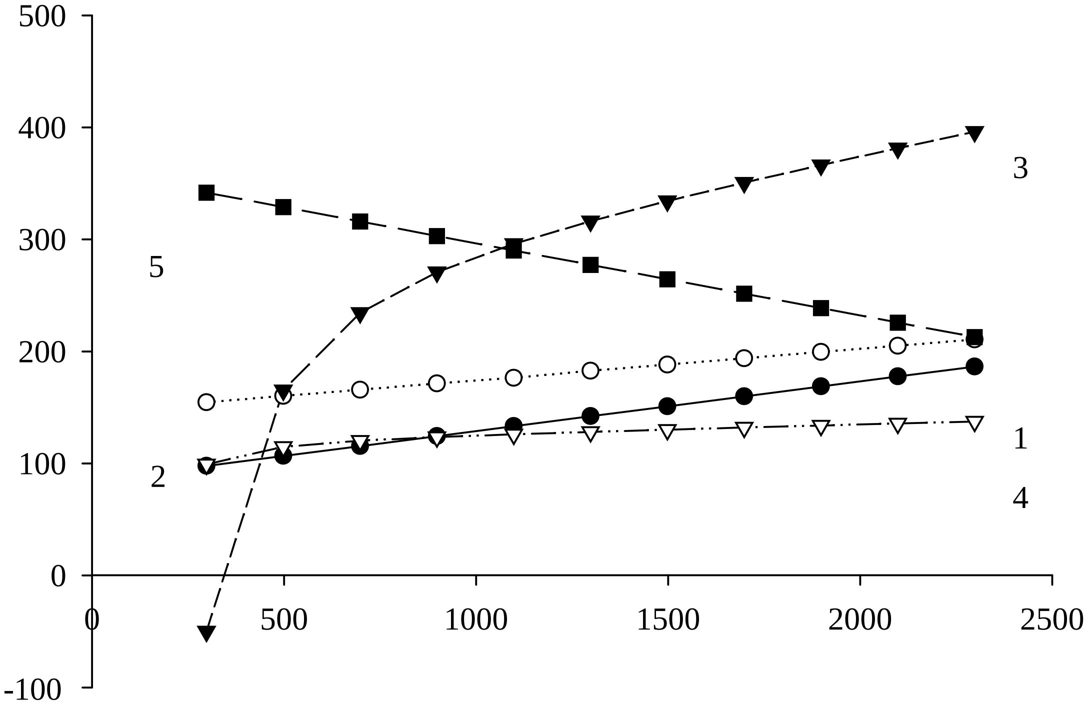

Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO_2 от температуры:
1 – $BaTiO_3$; 2 – Ba_2TiO_4; 3 – $Sr_3Ti_2O_7$; 4 – $SrTiO_3$; 5 – Sr_2TiO_4.

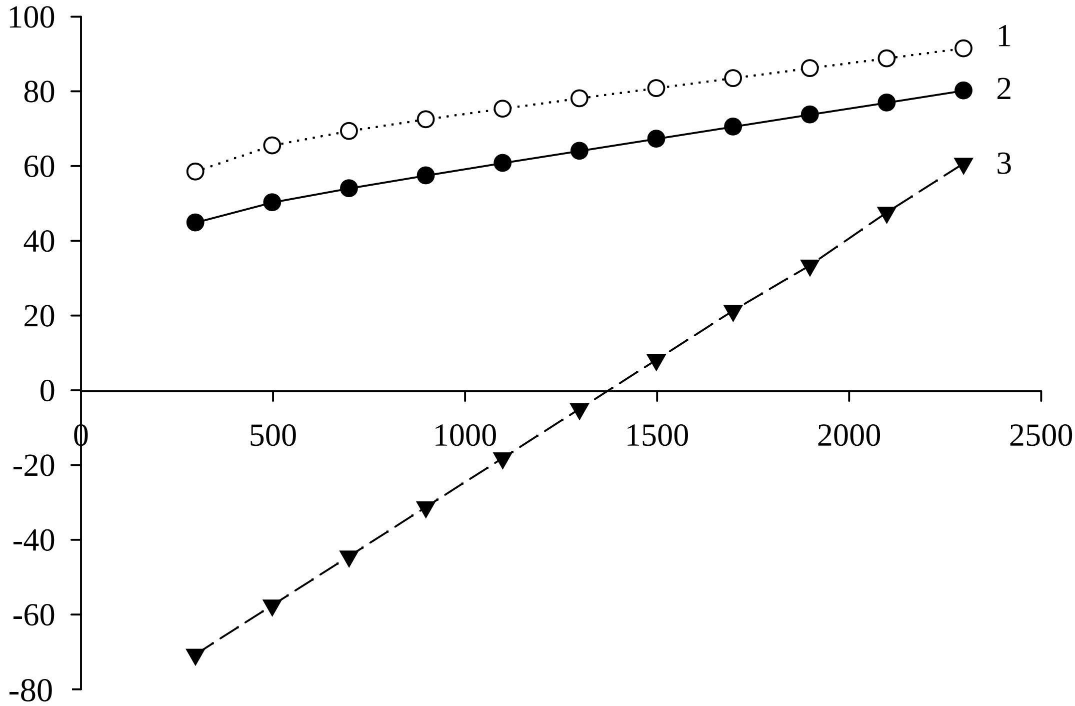

Рис. 2 Графическая зависимость теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO_2 от температуры:
1 – Ba_3TiO_5; 2 – $Ba_3Ti_2O_7$; 3 – Sr_3TiO_5.

Таблица 3

Результаты термодинамических расчетов твердофаз-

	ΔG, кДж/моль при T, K				
	1100	1200	1300	1400	1500
	-723,056	-766,488	-813,49	-863,81	-917,21
	-3131,69	-3155,59	-3181,4	-3209,1	-3238,99
	31,514	42,764	54,574	66,869	79,578
	-850,376	-1175,87	-1175,6	-1349,7	-1530,4
	-147,012	-179,775	-214,92	-252,53	-292,37
	-36,079	-36,438	-38,828	-43,190	-49,483
	143,010	135,645	127,85	119,59	110,83
	-448,294	-475,178	-504,19	-535,01	-567,34
	85,939	109,04	133,05	157,82	183,23
	349,009	353,96	359,29	364,77	370,16
	-723,056	-766,488	-813,48	-863,81	-917,25
	-143,01	-135,645	-127,84	-119,58	-110,83
	-2520,17	-2480,70	-2438,9	-2394,9	-2348,7
	-954,17	-866,35	-776,26	-863,90	-589,21
	-850,376	-1008,87	-1175,6	-1349,7	-1530,4
	16034,6	16110,9	16192,0	16277,4	16366,5

Примечание: при записи уравнений химических ре-

№ п/п	Реакция			
		800	900	1000
1.	$S_3T_2 + 2B_2T_2 \rightarrow 3ST + 3B_2T$	-617,25	-648,079	-683,476
2.	$3S_2T + 2B_3T_2 \rightarrow 2S_3T_2 + 3B_2T$	-3070,02	-3089,00	-3109,53
3.	$B_3T + 3S \rightarrow 3B + S_3T$	2,117	11,074	20,915
4.	$2S_3T + B_3T \rightarrow 3B + 3S_2T$	-436,021	-562,541	-701,176
5.	$B_3T_2 + 3ST \rightarrow S_3T_2 + 3BT$	-64,487	-89,217	-116,783
6.	$2B_3T + S_2T \rightarrow 3B_2T + 2S$	-47,929	-41,736	-37,818
7.	$3ST + B_2T \rightarrow 2BT + S_3T_2$	162,758	158,547	149,969
8.	$2S_3T_2 + B_2T \rightarrow 3S_2T + 2BT$	-384,422	-402,465	-423,915
9.	$S_2T + 2B \rightarrow 2S + B_2T$	23,976	43,175	63,914
10.	. $B_3T + 3S_2T \rightarrow 2S_3T_2 + 3B$	339,2	341,326	344,7
11.	$2B_3T_2 + S_3T_2 \rightarrow B_2T + 3ST$	-617,250	-648,079	-683,479
12.	$2BT + S_3T_2 \rightarrow B_2T + 3ST$	-162,758	-156,547	-149,969
13.	$2BT_2 + 3S_3T_2 \rightarrow B_2T + 9ST$	-518,906	-2592,023	-2557,31
14.	$2BT_4 + 7S_3T_2 \rightarrow B_2T + 21ST$	-1203,18	-1122,77	-1039,68
15.	$2S_3T + B_3T \rightarrow 3\ B + 3S_2T$	-436,021	-562,541	-701,176
16.	$3S_2T + 3B_2T \rightarrow 2B_3T + 2S_3T_2$	15841,08	15898,9	15963,7

По этим результатам можно составить представление о качественной стороне протекания процессов, более точные результаты могут дать расчеты термических констант, определенные в дальнейших исследованиях непосредственно в результате экспериментальных измерений.

Из анализа результатов термодинамических расчетов значений энергии Гиббса твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO_2 вытекает, что комбинации фаз и соответствующие конноды: $SrTiO_3$ – Ba_2TiO_4; $Sr_3Ti_2O_7$ – Ba_2TiO_4; Sr_2TiO_4 – BaO; Sr_2TiO_4 – Ba_2TiO_4 должны быть стабильны в соответствии с анализом значений энергии Гиббса для реакций № 1, 2, 4, 16 (табл. 3). Из проведенного геометро-топологического анализа было установлено, что конноды Sr_3TiO_5 – BaO; $SrTiO_3$ – $Ba_3Ti_2O_7$; $SrTiO_3$ – $BaTiO_3$; $SrTiO_3$ – $BaTi_2O_5$; $SrTiO_3$ – $BaTi_4O_9$, однозначно замыкаются в указанных комбинациях.

Таким образом, в результате произведенных расчетов нами установлены исходные термодинамические константы для соединений системы

$SrO – BaO – TiO_2$, отсутствующие в справочной литературе и необходимые для проведения термодинамического анализа фазовых равновесий в отмеченной системе при создании новых материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами.

Список литературы: **1.** *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем. – М. – Л.: «Наука». 1965. – 546 с. **2.** *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. **3.** *Barany R., King E.G., Tood S.S.* Heat of formation of crystalline silicates of strontium and barium // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – P. 3639 – 3641. **4.** *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 541 с. **5.** *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981. – 180 с. **6.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962. – 223 с. **7.** *Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Васютин Ф,А., Лисачук Г.В., Проскурня Е.М., Леденев В.В.* Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы $SrO – BaO – TiO_2$. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. **8.** *Глушко В.П.* Термические константы веществ. – М.: Изд. АНСССР, Вып. IX, 1979. – 574 с. **9.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

Поступила в редколлегию 07.04.08

УДК 666.596 : 66-911.48

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук, ЗАТ “Славутський комбінат “Будфарфор”

ВПЛИВ ГЛИНИСТИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ШЛІКЕРНИХ МАС В ТЕХНОЛОГІЇ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Наведено результати досліджень водних систем сумішей каолінів і глин, що є складовими шлікерних мас для виготовлення санітарної кераміки, і простежено ефект інтенсифікації процесу розрідження і підвищення плинності при регулюванні кількісного співвідношення компонентів і збільшенні концентрації грубо дисперсних часток.

Results of investigations of water systems for kaolin and clay mixtures used as part of the slurry masses for production of sanitary ceramics are presented. The effect of intensification of the dilution process and