

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Е.В. ХРИСТИЧ**,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук, **Ф.А. ВАСЮТИН**, канд. техн. наук,
Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, **Е.М. ПРОСКУРНЯ**, канд. техн. наук,
В.В. ЛЕДЕНЕВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ SrO – BaO – TiO₂

У статті за допомогою різних методик розраховано вихідні термодинамічні константи: ентальпія ΔH^0_{298} , ентропія S^0_{298} , рівняння залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$, для деяких сполук системи SrO – BaO – TiO₂, що необхідно для проведення термодинамічного аналізу фазових рівноваг у зазначеній системі.

In article there were calculated output thermodynamic data: enthalpy ΔH^0_{298} , entropy S^0_{298} , dependence formula of heating capacity from temperature $C_p = f(T)$ for some combinations of system SrO – BaO – TiO₂ by different methods. This is important for carrying out thermodynamic analysis of phase equilibriums in this system.

К настоящему времени накоплен значительный объем данных по конденсаторным сегнетокерамическим материалам на основе титаната бария, однако, не позволяющий считать возможности этих материалов исчерпанными. Есть еще много резервных возможностей, как и нерешенных проблем по материалам в системе SrO – BaO – TiO₂, которые требуют решения и научного обоснования.

Для целенаправленного синтеза, прогнозирования свойств и процессов фазообразования сегнетокерамических материалов на основе системы SrO – BaO – TiO₂ требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений: ΔH^0_{298} – изменение энтальпии образования соединений из элементов при 298 К; S^0_{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.

В сечении $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ установлена возможность образования непрерывных перовскитовых твердых растворов [1]. Температуры плавления соединений системы определены для $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 - 1820$ °С, $\text{BaTiO}_3 - 1610$ °С (плавятся конгруэнтно); $\text{BaTi}_2\text{O}_5 - 1315$ °С, $\text{BaTi}_4\text{O}_9 - 1465$ °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 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ устойчиво только до 1640 °С и при более высокой температуре разлагается на Sr_2TiO_4 и SrTiO_3 , плавится конгруэнтно при 2040 ± 20 °С.

Термодинамические константы соединений Ba_2TiO_4 , SrTiO_3 известны, их свойства изучены достаточно [2, 3]. В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для соединений: BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединений Sr_2TiO_4 и BaTiO_3 .

В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования ΔH^0_{298} титанатов бария и стронция определялись двумя способами. Первый способ – расчеты в соответствии методикой, предложенной в работе Морачевского А.Г. и Сладкого И.Б. [4]. Этот метод основан на допущении, что соединение можно представить в виде сложного оксида. Расчеты по второму способу проводились в соответствии с методикой С.Е. Лагздиня [5].

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль		Среднее значение
	1 метод	2 метод	
BaTi_2O_5	2750,65	2573,54	2662,095
BaTi_4O_9	4943,19	4560,73	4751,96
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	3734,68	3818,19	3776,44

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

Проведены расчеты стандартных энтропий для соединений BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ согласно полуэмпирическим формулам Истмена и Яцимирского. Возможность использования таких методик для данного типа соединений указывается в работе Бережного А.С. [6]. Кроме того, были проведены расчеты стандартных энтропий соединений по формулам Вуда и Фрейзера [7], согласно которым энтропию соединения можно оценивать по совокупности значений энтропий, слагающих минерал оксидов, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты этих расчетов приведены в таблице 2.

Согласно методу разработанному Ландия Н.А. [8], были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$, приведенных в таблице 2. Необходимым условием для расчета принято наличие связи между теплоемкостями твердых соединений и их энтропиями. Расчет проводился по схеме, согласно которой соединения BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ не имеют полиморфных превращений, являются сложными кислородными соединениями, состоящими из твердых оксидов и плавящиеся инконгруэнтно (с разложением). Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 2

Стандартные энтропии некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$.

Соединение	S_{298}^0 , Дж/моль·К					$T_{\text{пл}}$, К
	по Истмену	по Яцимирскому	по Вуду	по Фрейзеру	среднее	
BaTi_2O_5	184,724	173,5	168,01	168,99	173,55	1593
BaTi_4O_9	274,595	273,45	267,63	268,9	271,14	1713
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	266,73	266,312	266,44	267,57	266,76	1853

Таблица 3

Константы уравнений теплоемкости некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$

Соединение	$C_p = f(T)$, Дж/моль·К			Интервал температур, К
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
BaTi_2O_5	189,2	83,68	34,396	298-1593
BaTi_4O_9	291,75	68,62	64,14	298-2133
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	243,7	68,62	279,07	298-1853

Для соединений Sr_2TiO_4 и BaTiO_3 , расчет уравнений зависимости теплоемкости от температуры производился по приведенной в работе [8] схеме (XII), как для соединений имеющих полиморфные превращения. Уравнения составлялись отдельно для низкотемпературной ветви ($298 - T_{\text{п}}$) и для высокотемпературной ветви ($T_{\text{п}} - T_{\text{пл}}$), и имеют вид (Дж/мольК):

для Sr_2TiO_4	$C_p = 360,87 - 64,43T$ (н)	(298-1898 К)
	$C_p = 298,86 - 31,78T$ (в)	(1898-2133 К);
для BaTiO_3	$C_p = 85,5 + 44,35T$ (н)	(298-1833 К)
	$C_p = 391,46 - 123,43T$ (в)	(1833-1889 К).

($T_{\text{п}}$ – температура первого полиморфного превращения).

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

Таким образом, в результате произведенных расчетов нами установлены исходные термодинамические константы для некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$, 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. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. – М.: Изд. АН СССР, Вып. IX, 1979. – 574 с. 3. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 4. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 5. *Лагздиня С. Седмалис У., Вайвадс Д., Портман И.* Метод расчета термодинамических констант (ΔH°_{298} , ΔG°_{298}) // Изв. АН Латв.ССР: Серия химическая. – 1978. – № 3. – С. 304 – 306. 6. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 541 с. 7. *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981. – 180 с. 8. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962. – 223 с.

Поступила в редколлегию 15.10.06