

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Е.В. ХРИСТИЧ**, **Н.С. ЦАПКО**,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, **В.В. ДЕЙНЕКА**,
НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $BaCa_2Si_3O_9$

У статті наведені результати термодинамічних досліджень потрійної сполуки $BaCa_2Si_3O_9$. Створено розрахункову базу термодинамічних даних: ентальпію, ентропію та коефіцієнти рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатоконпонентних систем, до складу яких входить досліджувана сполука.

The results of thermodynamical researches of ternary compound $BaCa_2Si_3O_9$ are given. The base of the thermodynamic data (enthalpie, entropie and equation factors of the thermal capacity) which are necessary for research of the multycomponent systems with researches compound in their composition is created.

Трехкомпонентная система $CaO - BaO - SiO_2$ давно уже вызывает интерес специалистов различных областей технологии тугоплавких неметаллических материалов. Особое значение она имеет для технологии вяжущих материалов, поскольку цементы, полученные на основе ее соединений, будут обладать специальными свойствами: повышенным удельным весом, стойкостью к воздействию жесткого радиационного излучения, стойкостью к агрессивному воздействию сульфатной коррозии и морской воды.

В настоящее время различными исследователями установлено, что в состав трехкомпонентной системы $CaO - BaO - SiO_2$ входят два стабильных тройных соединения: $BaCa_2Si_3O_9$ и $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$. Особый интерес вызывает исследование этих соединений, поскольку их существование носит дискуссионный характер.

Трехкомпонентное соединение $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ описано в литературе достаточно полно [1 – 8]. Имеются данные о его термодинамических характеристиках, условиях существования, особенностях синтеза и возможности получения на его основе жаростойких вяжущих материалов. Аналогичные данные о трехкомпонентном соединении $BaCa_2Si_3O_9$ в литературе отсутствуют.

Первое исследование системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ принадлежит Эскола [9], который изучил метасиликатный разрез $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ (рис. 1) и не обнаружил в нем твердых растворов.

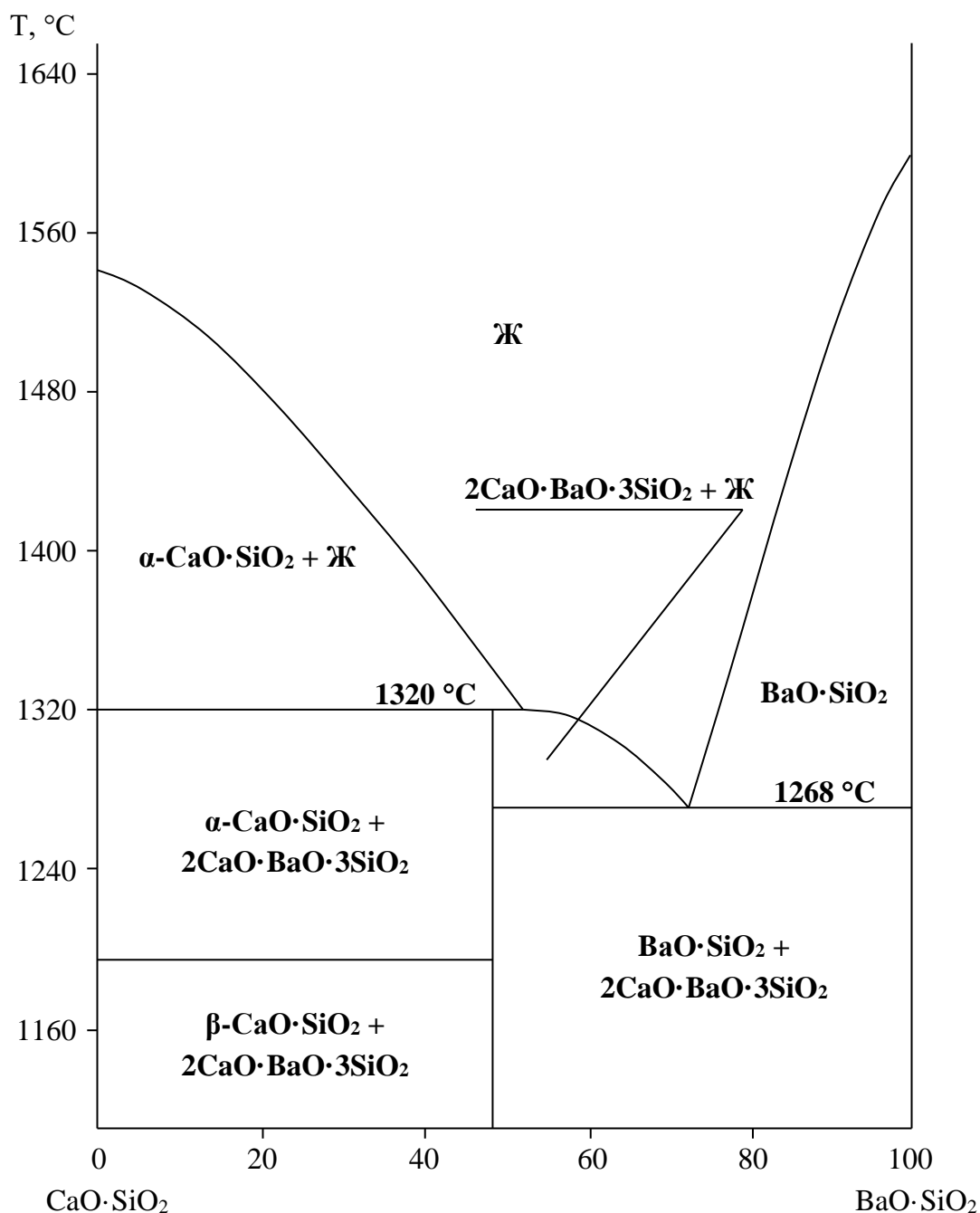


Рис. 1. Диаграмма состояния псевдосистемы $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ (по Эскола)

В сечении $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ Эскола получил тройное соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, гексагональной сингонии, кристаллизующееся в виде волокон с показателями светопреломления $N_g = 1,681$ и $N_p = 1,668$ [10], плотность 4690 кг/м^3 [11]. Соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ плавится при температуре $1320 \pm 4^\circ\text{C}$

с разложением на α - CaSiO_3 и жидкость [12]. Авторами работы [13] установлено, что соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ относится к триклинной сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a=6,72 \cdot 10^{-9}$ м; $b= 67,3 \cdot 10^{-9}$ м; $c=96,2 \cdot 10^{-9}$ м; $\alpha = 88^\circ 22'$; $\beta = 111^\circ 03'$; $\gamma = 102^\circ 20'$. В работе [14] указывается, что кристаллическое строение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ соответствует природному минералу уолстромиту и представлено островной структурой с кольцевыми группами $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$.

Для целенаправленного синтеза жаростойких вяжущих материалов специального назначения и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазовых реакций и устойчивость образующихся соединений, а также технологические параметры протекания реакций.

С этой точки зрения наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку он позволяет теоретически осуществить решение вышеперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термических констант участвующих в реакциях соединений и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментам.

В справочной литературе отсутствуют данные исходных термодинамических констант (энтальпий и энтропий образования, коэффициентов уравнения теплоемкости) соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

Стандартная энтальпия образования соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ была рассчитана по методике, предложенной в работе [15]. Значение энтальпии образования для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, рассчитанное с использованием предложенной методики, составило $-4887,12$ кДж/моль.

Расчет стандартной энтальпии для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ производился по следующим методикам: Истмена, Яцимирского [15], а также Вуда и Фрейзера [16], по которым энтропию можно оценить по совокупности значений энтропий оксидов, входящих в данное соединение, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетная стандартная энтропия S_{298}^0 соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Соединение	S_{298}^0 , Дж/моль, рассчитанная по методикам				
	Истмена	Яцимирского	Вуда	Фрейзера	Среднее

BaCa ₂ Si ₄ O ₉	299,95	284,14	262,04	268,49	278,65
--	--------	--------	--------	--------	--------

Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p=f(T)$ были определены с использованием метода Ландия [17]. В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для BaCa₂Si₄O₉ был выполнен как для сложного кислородного соединения, состоящего из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. Уравнение зависимости теплоемкости от температуры имеет вид:

$$C_p = 79,63 + 12,442 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,46 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (298 - 1593 \text{ K})$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры показана на рис. 2.

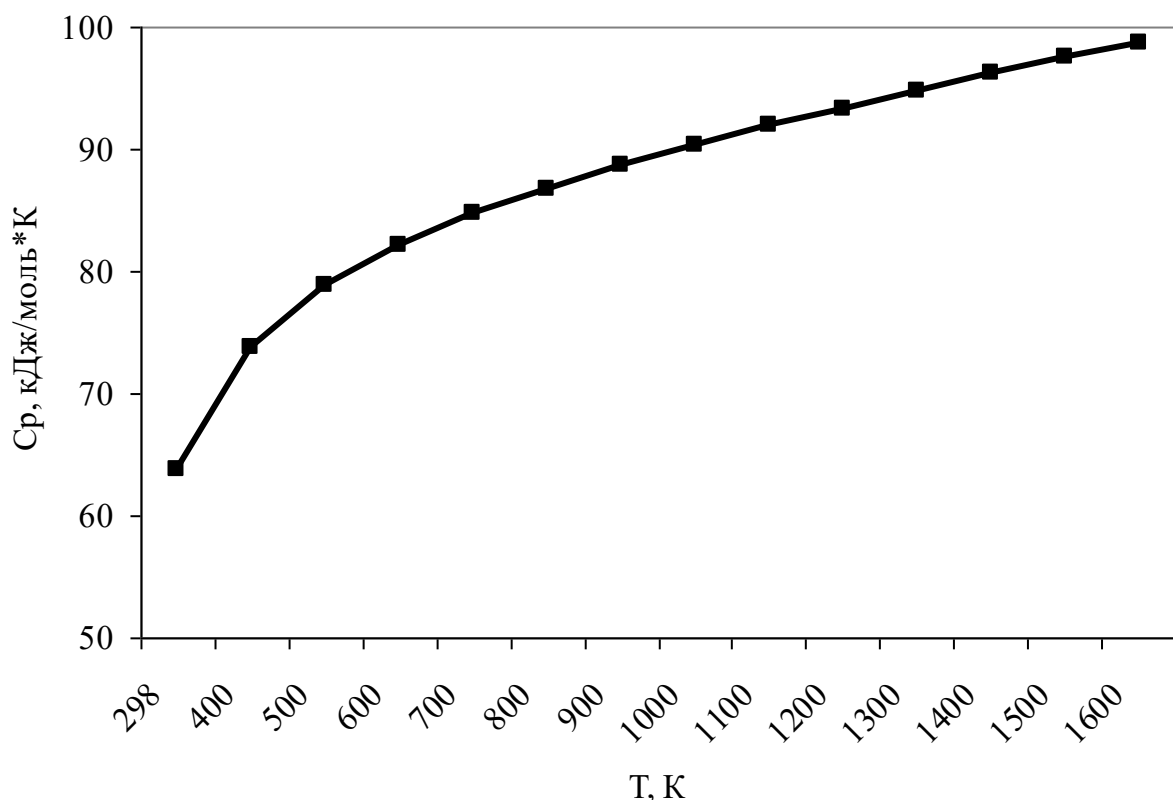
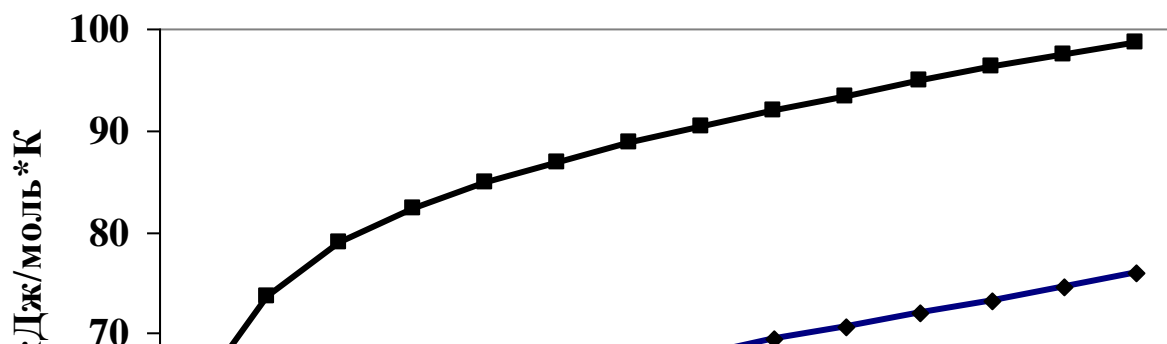


Рис. 2 – Зависимость теплоемкости соединения BaCa₂Si₃O₉ от температуры



Как видно из полученных результатов, кривая тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ имеет сильный изгиб в интервале 298 – 700 К, что, по-видимому, связано с более сложным строением тройного соединения.

Были выполнены термодинамические расчеты вероятности образования соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ путем вычисления величины изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры. Расчет проводился по формулам, приведенным в [18]:

$$\Delta G(T) = \Delta H^0 + \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot T^{-2} + y \cdot T,$$

где $\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-2},$

а вторая константа интегрирования (y) определяется из формулы:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot 298^{-2} + y \cdot 298.$$

Исходные данные для расчета представлены в работе [18].

Была дана термодинамическая оценка вероятности образования соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ из исходных сырьевых компонентов: углекислого бария, углекислого кальция и оксида кремния в соответствии с реакцией:



При расчете учитывались полиморфные превращения BaCO_3 (1076 К и 1241 К) и SiO_2 (846 К, 1143 К и 1743 К). Расчет проводился в интервале температур 300 – 1800 К. В результате расчетов получены уравнения зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G = f(T)$:

в интервале температур 300 – 846 К

$$\Delta G = 302237,649 - 356,444 \cdot T - 69000 \cdot T^{-1} + 0,057215 \cdot T^2 - 26,36 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 846 – 1076 К

$$\Delta G = 293944,0439 - 725,88943 \cdot T + 1626000 \cdot T^{-1} + 0,017945 \cdot T^2 + 13,69 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1076 – 1143 К

$$\Delta G = -912979,5304 - 1278,9729 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,00653 \cdot T^2 + 81,61 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1143 – 1241 К

$$\Delta G = - 928854,8301 - 1217,502 \cdot T + 2225100 \cdot T^{-1} - 0,002135 \cdot T^2 + 72,01 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1241 – 1743 К

$$\Delta G = - 926353,5633 - 1273,623 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,002135 \cdot T^2 + 80,42 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур свыше 1743 К

$$\Delta G = - 919106,7087 - 1338,439 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,00059 \cdot T^2 + 89,96 \cdot T \cdot \ln T.$$

Графическая зависимость величины свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G = f(T)$ приведена на рис. 3.

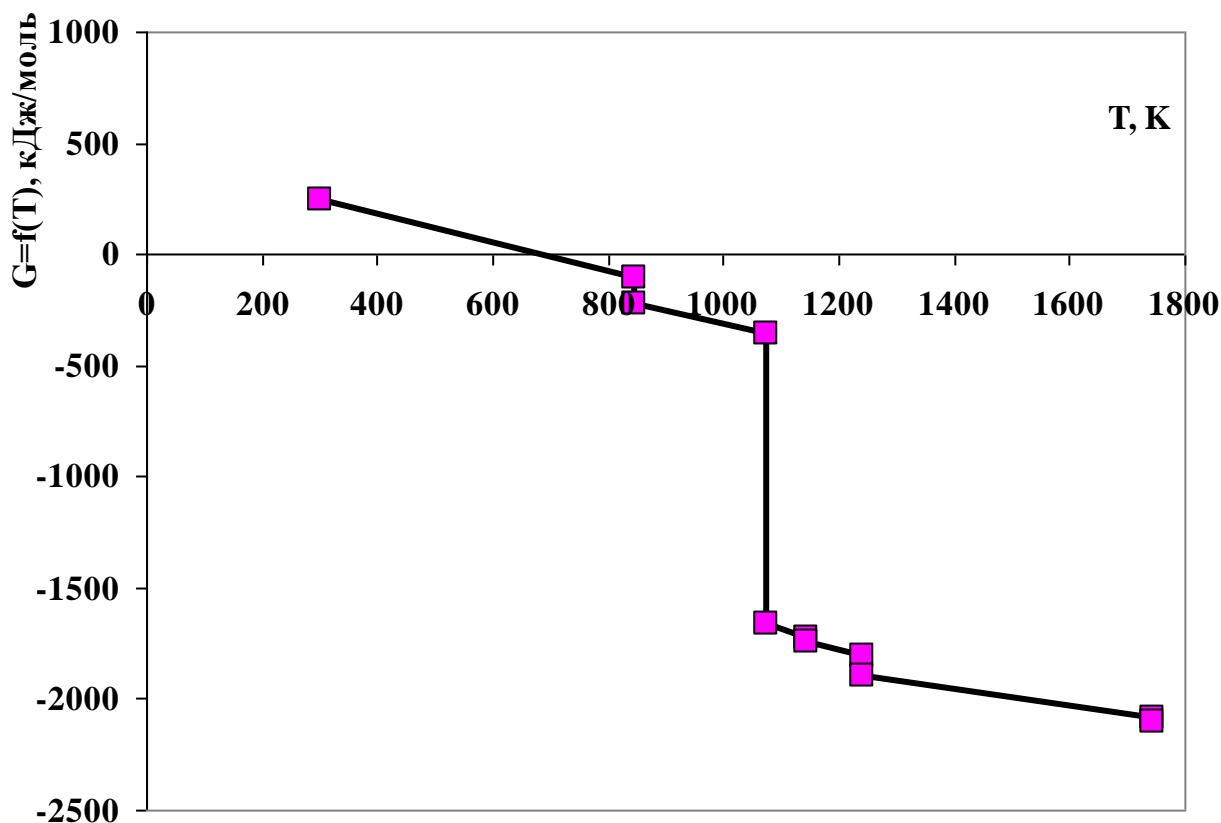


Рис. 3 – Зависимость величины свободной энергии Гиббса от температуры для соединения $BaCa_2Si_3O_9$

Анализ полученных данных показывает, что соединение $BaCa_2Si_3O_9$ наиболее интенсивно начинает образовываться при температуре 1076 К, которая характеризует фазовый переход $\alpha - BaCO_3$ в $\beta - BaCO_3$ с одновременной его диссоциацией. При этой температуре начинается быстрое

усвоение оксида бария, поэтому величина свободной энергии Гиббса увеличивается более чем в 500 раз. Для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ реакция образования становится термодинамически возможной уже при температуре 700 К. Однако, при дальнейшем возрастании температуры образование этого соединения затрудняется, вероятно, из-за сложности его строения.

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, что позволит использовать полученные данные с современным материаловедением при изучении многокомпонентных систем, содержащих исследованное соединение.

Список литературы: 1. Nadachowski F., Grylicki M. Phasen – Gleichgewichte im System $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ / F. Nadachowski, M. Grylicki // *Silikattechnik*. – 1959. – V. 10, № 2. – S. 77–80. 2. Päselt G., Henning O. Über die Mischkristallbildung in Orthosilikat Systemen / G. Päselt, O. Henning // *Wiss. Zeitschr. Hochschule Archit. Und Bauwesen Weimar* – 1968. – V.15, № 3. – P. 319–323. 3. Гребенщиков Р.Г., Шитова В.И. Новый германат $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 4\text{GeO}_2$ и его отношение к силикатному и фторбериллатному аналогам / Р.Г. Гребенщиков, В.И. Шитова // *Изв. АН СССР: Неорганические материалы*. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175–177. 4. Tomas J., Withers R, Hyde B. Further Consideration of Phases in the System $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ / J. Tomas, R. Withers, B. Hyde // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 70, № 12. – P. 383–386. 5. Radovan P., Matkovic B. Hydration and development of T and X phase pastes ($\text{T} = \text{Ca}_{0,69}\text{Ba}_{1,31}\text{SiO}_4$; $\text{X} = \text{Ca}_{1,52}\text{Ba}_{0,48}\text{SiO}_4$) / P. Radovan, B. Matkovic // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73, № 4. – P. 1034–1039. 6. А.с. 4021Р НРБ, МКИ³ С 04 В 7/48. Бариево-кальциев клинкер / В.В. Вьялков, Л.И. Христкаева, Л.С. Гигова и др. (НРБ) – № 70849; заявл. 26.06.85; опубли. 28.11.86. 7. Taranenkova V. Prospective binders on the base of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ system / V. Taranenkova // *Cement and concrete Technology in the 2000s: Proceedings of the II International Symposium, Sept. 6-12 2000, Turkey, Istanbul*. – Istanbul: 2000. 8. Тараненкова В.В., Кожанова А.Н., Булычева О.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ / В.В. Тараненкова, А.Н. Кожанова, О.В. Булычева // *Сб. научн. трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им. А.С. Бережного”*. – Вып. 101. – Харьков: Каравелла, 2001. – С. 113-117. 9. Eskola P. The silicates of strontium and barium / P. Eskola // *Amer. Journ. Sci.* – 1922. – V. 4, № 23. – P. 331-375. 10. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. – М.: Промстройиздат, 1954. – 371 с. 11. Торопов Н.А. Синтез фторбериллатной модели двойного метасиликата кальция и бария / Н.А. Торопов, И.А. Бондарь – М.: Госстройиздат, 1956. – 376 с. (Сб. научн. работ по химии и технологии силикатов). 12. Горшков В.С. Методы физико - химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высшая школа, 1981.–335 с. 13. Glasser F.P., Dent-Glasser L.S. Crystallographic study of $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ / F.P. Glasser, L.S. Dent-Glasser // *Z. Kristallogr.* – 1961. – Bd. 116, N 3-6. – S. 263-265. 14. Гребенщиков Р.Г. Сравнительная кристаллооптическая систематика и морфотропные превращения силикатов и их аналогов (германатов и фторбериллатов) / Р.Г. Гребенщиков // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1968. – Т. 13, № 2. – С. 160-164. 15. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова

думка, 1970. – 544 с. **16.** Вуд Д. Термодинамика для геологов / Д. Вуд, Л. Фрейзер. – М.: Мир, 1981. – 180 с. **17.** Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962. – 223 с. **18.** Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

Поступила в редколлегию 11.11.2008 г.