Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***С.Н. БЫКАНОВ,*** канд. техн. наук,
И.В. ГУРЕНКО, канд. техн. наук, ***В.В. ДЕЙНЕКА***, ***З.И. ТКАЧЕВА***,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, ***Ю.В. ПЕРМЯКОВ***, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТОВ БАРИЯ

У статті наведено результати термодинамічно стабільних феритів барію. Створено базу термодинамічних даних: ентальпій, ентропій та коефіцієнтів рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять ферити барію.

The results of researches of thermodynamically stable barium ferrites are given. The base of the thermodynamic data (enthalpies, entropies and equation factors of the thermal capacity) which are necessary for research of the multycomponent systems with barium ferrites in their composition is created.

Изучение твердофазных процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о принципиальной возможности и преимущественной вероятности протекания реакций, кроме этого, дают возможность обосновать основные технологические параметры целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. Для целенаправленного синтеза барийсодержащих вяжущих материалов нового класса с заданными свойствами, оценки твердофазных реакций, протекающих в оксидных системах, целесообразно проведение термодинамического анализа.

Однако, проведение термодинамического анализа возможно только при наличии необходимых исходных данных, а именно: ΔH^0_{298} – изменение энтальпии образования соединения при 298 К; S^0_{298} – энтропия вещества при 298 К; ΔG^0_{298} – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, а также уравнения зависимости теплоемкости во всем температурном интервале.

В справочной литературе нами не обнаружены исходные термодинамические данные для ряда ферритов бария: отсутствуют стандартные энтропии для $Ba_2Fe_2O_5$, $BaFe_{12}O_{19}$, $Ba_7Fe_4O_{13}$, $Ba_2Fe_6O_{11}$, $Ba_3Fe_2O_6$, $Ba_5Fe_2O_8$, а также уравнения зависимости теплоемкости этих соединений от температуры и стандартные теплоты образования для соединений $Ba_2Fe_6O_{11}$, $Ba_5Fe_2O_8$. Все вышеперечисленные термодинамические данные были рассчитаны с использованием известных методик.

Стандартные теплоты образования ферритов бария и расчеты стандартных энтропий проводились согласно известным методикам, приведенным в работах [1 – 3]. Результаты расчетов стандартных энтальпий и энтропий ферритов бария представлены в табл. 1. и 2.

Таблица 1

Термодинамические константы соединений системы $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3 – SiO_2$

Соединение	$-\Delta H^O_{298}$, кДж/моль	Источник	$-\Delta G^O_{298}$, кДж/моль	Источник	S^O_{298}, Дж/моль К	Источник
BaO	558,15	4	528,44	4	70,29	4
α - $BaCO_3$	1218,80	4	1138,89	4	112,13	4
β – $BaCO_3$	-		-		-	
γ - $BaCO_3$	-		-		-	
CO_2	393,51	4	394,38	4	213,94	4
Fe_2O_3	821,36	4	739,61	4	89,96	4
$BaFe_{12}O_{19}$	5886,09	5	-		609,19	7
$BaFe_2O_4$	1282,81	6	1451,85	8	158,99	8
$Ba_2Fe_2O_5$	1763,97	7	2069,66	7	229,07	7
$Ba_3Fe_2O_6$	2620,61	7	-		312,63	7
$Ba_5Fe_2O_8$	3635,56	7	-		509,76	7
$Ba_7Fe_4O_{13}$	5541,71	7	-		687,26	7
$Ba_2Fe_6O_{11}$	3752,80	7	-		437,14	7

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости соединений системы $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3 – SiO_2$

Соединение	$C_p = a + в*T + c*T^{-2}$, Дж/моль· К			Источник	Интервал температур, К	Источник
	а	в · 10^3	- с ·10^{-5}			
BaO	53,30	4,35	8,3	4	298-1270	4
α - $BaCO_3$	86,96	48,99	11,97	4	До 1079	4
β – $BaCO_3$	154,91	-	-	4	1079-1241	4
γ - $BaCO_3$	163,29	-	-	4	выше 1241	4
CO_2	44,14	9,04	8,54	4	298-2500	4
Fe_2O_3	98,28	77,82	14,85	4	298-950	4
Fe_2O_3	150,62 132,63		-	4 4	950-1050 1050-1750	4 4
$BaFe_{12}O_{19}$	348,60 695,79	1168,82 154,60	-	7 7	298-725 298-1723	7 7
$BaFe_2O_4$	172,38	20,88	15,94	6	-	6
$Ba_2Fe_2O_5$	295,03	-	51,09	7	-	7
$Ba_3Fe_2O_6$	219,03	90,80	14,48	7	298-1588	7
$Ba_5Fe_2O_8$	288,11	150,90	6,05	7	298-1423	7
$Ba_7Fe_4O_{13}$	506,88	112,10	37,99	7	298-1598	7
$Ba_2Fe_6O_{11}$	398,94	119,50	59,91	7	298-1643	7

В основе метода Ландия Н.А.[9] 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. Расчет теплоемкости для гексаферрита бария производился как для ферромагнитного материала с температурой Кюри 725 К. Расчет теплоемкостей остальных соединений был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращения. Уравнения зависимости теплоемкости от температуры имеют вид:

для $Ba_3Fe_2O_6$ $C_p = 219{,}03 + 0{,}908T - 1448179{,}9T^{-2}$ (298 – 1588 К)

для $Ba_5Fe_2O_8$ $C_p = 288{,}11 + 0{,}1509T - 604934{,}1T^{-2}$ (298 – 1423 К)

для $Ba_7Fe_4O_{13}$ $C_p = 506{,}88 + 0{,}1121T - 3798791{,}0T^{-2}$ (298 – 1598 К)

для $Ba_2Fe_6O_{11}$ $C_p = 191{,}61 + 0{,}0425T - 2015534{,}1T^{-2}$ (298 – 1643 К)

для $BaFe_{12}O_{19}$ $C_p = 348{,}60 + 1{,}1682T$ (298 – 725 К)

$C_p = 695{,}79 + 0{,}1546T$ (298 – 1723 К).

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости ферритов от температуры представлена на рис. 1, 2.

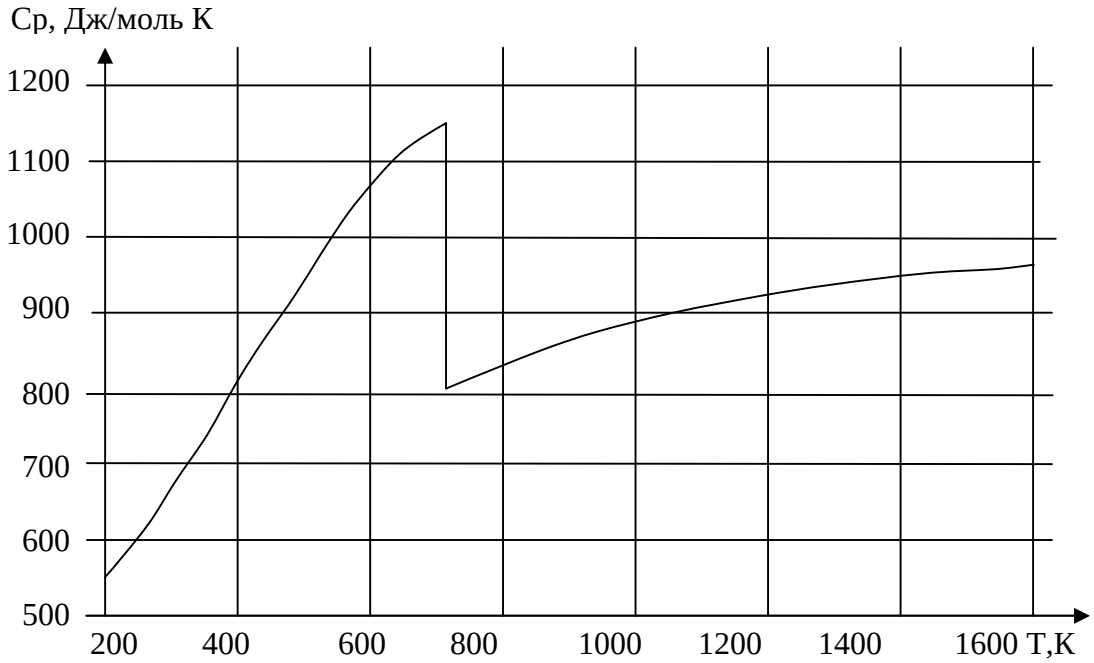

Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости $BaO\text{-}6Fe_2O_3$ от температуры.

Как видно из представленных результатов наибольший изгиб кривых для ферритов бария наблюдается в интервале температур 200 – 600 К. При температурах выше 600 К указанная зависимость практически имеет линейный ха-

рактер. Для гексаферрита бария наблюдается скачок теплоемкости при температуре 725 К, что соответствует температуре точки Кюри.

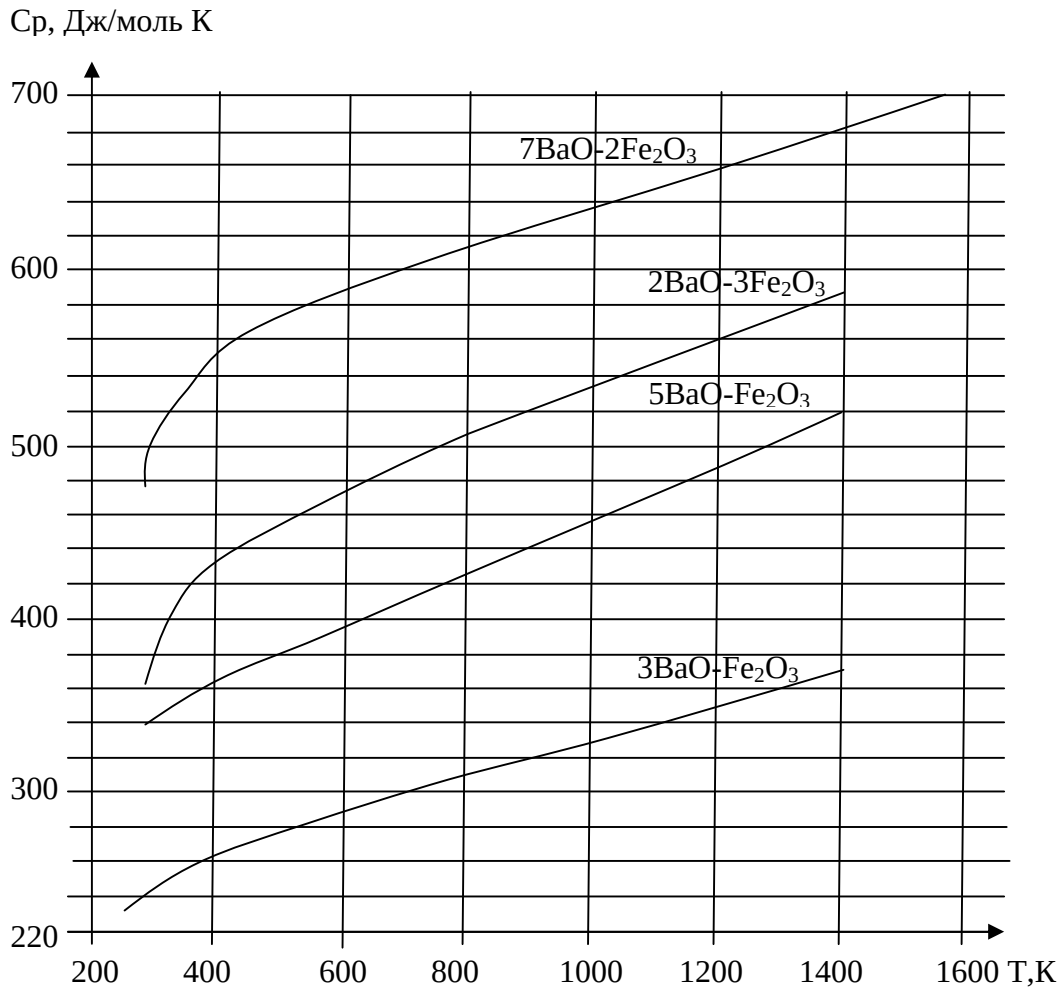

Рис. 2. Графическая зависимость теплоемкости ферритов бария от температуры.

Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются нами в первом приближении, в связи с отсутствием в справочной литературе таковых. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимы соответствующие калориметрические измерения.

В литературе практически отсутствуют данные о термодинамических расчетах, выполненных в системе $BaO – Fe_2O_3$, в связи с этим возникла необходимость проведения термодинамического анализа твердофазных реакций в указанной системе:

$$BaCO_3 + Fe_2O_3 = BaFe_2O_4 + CO_2$$

$2BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_2Fe_2O_5 + 2CO_2$
$2BaCO_3 + 3Fe_2O_3 = Ba_2Fe_6O_{11} + 2CO_2$
$3BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_3Fe_2O_6 + 3CO_2$
$5BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_5Fe_2O_8 + 5CO_2$
$7BaCO_3 + 2Fe_2O_3 = Ba_7Fe_4O_{13} + 7CO_2$

Исходные данные для расчета реакций представлены в табл. 1 и 2.

Термодинамические расчеты производились с учетом полиморфных превращений Fe_2O_3 при температурах 950 и 1050 К и $BaCO_3$ при температурах 1079 и 1241 К, реакция образования $BaFe_{12}O_{19}$ не рассматривалась, так как результаты термодинамических расчетов приведены в работе [10].

В результате проведенного термодинамического анализа выведены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для ферритов бария [7, 11, 12], которые имеют вид:

для реакции $BaCO_3 + Fe_2O_3 = BaFe_2O_4 + CO_2$:

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 161692{,}65-31{,}34T\cdot lnT+0{,}048T^2-117828/T+18{,}55T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 168851{,}39+21{,}00T\cdot lnT+0{,}01T^2+624672{,}00/T-311{,}98T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 164374{,}86+3{,}01T\cdot lnT+0{,}019T^2+624672/T-194{,}47T$

в интервале температур 1079 – 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 194139{,}83+70{,}91T\cdot lnT-0{,}005T^2+1222984/T-686{,}09T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 201595{,}72+79{,}28T\cdot lnT-0{,}005T^2+1222984/T-753{,}88T$

для реакции $2BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_2Fe_2O_5 + 2\,CO_2$

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 226816{,}74-111{,}24T\cdot lnT+0{,}079T^2+1467344/T+385{,}77T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 233975{,}48-58{,}90T\cdot lnT+0{,}040T^2+2209844/T+55{,}24T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 229498{,}94-76{,}85T\cdot lnT+0{,}05T^2+2209844/T+172{,}74T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 289028{,}90+58{,}93T\cdot lnT+0{,}001T^2+3406480/T-810{,}5T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 303940,67+75,66T\cdot lnT+0,001T^2+3406468/T-946,06T$

для реакции $2BaCO_3 + 3Fe_2O_3 = Ba_2Fe_6O_{11} + 2CO_2$

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 362107,84-18,59T\cdot lnT+0,097T^2+423344/T-280,03T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 383584,05+138,43T\cdot lnT-0,02T^2+2650844/T-1271,62T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 370154,45+94,46T\cdot lnT+0,01T^2+2650844/T-919,03T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 429684,40+220,28T\cdot lnT-0,039T^2+3847468/T-1902,37T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 444596,18+237,01T\cdot lnT-0,0039T^2+3847468/T-2037,93T$

для реакции $3BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_3Fe_2O_6 + 3CO_2$

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 667110,25+7,52T\cdot lnT+0,053T^2 –535484/T-614,57T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 658671,56+13,83T\cdot lnT-0,014T^2+207016/T-594,58T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 669792,45+41,87T\cdot lnT+0,024T^2+207016/T-827,6T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 759087,38+245,59T\cdot lnT-0,049T^2+2001952/T-2302T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 781455,04+270,69T\cdot lnT-0,049T^2+2001952/T-2505,8T$

для реакции $5BaCO_3 + Fe_2O_3 = Ba_5Fe_2O_8 + 5CO_2$

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 1333798,66+23,95T\cdot lnT+0,063T^2 –1301640/T-1146,38T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 1340957,39+76,29T\cdot lnT+0,0024T^2-559140/T-1476,91T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 1336480,86+58,30T\cdot lnT+0,034T^2-559140/T-1359,41T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 1485305,74+397,83T\cdot lnT-0,088T^2+2432420/T-3817,51T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 1522585,18+439,67T\cdot lnT-0,088T^2+2432420/T-4156,42T$

для реакции $7BaCO_3 + 2Fe_2O_3 = Ba_7Fe_4O_{13} + 7CO_2$

в интервале температур 400 – 950 К

$\Delta G(T) = 1894489,85-11,03T\cdot lnT+0,161T^2 -791796/T-1236,36T$

в интервале температур 950 – 1050 К

$\Delta G(T) = 1908807,32+93,65T\cdot lnT+0,084T^2+693204/T-1897,42T$

в интервале температур 1050 – 1079 К

$\Delta G(T) = 1899854,26+57,67T\cdot lnT+0,104T^2+693204/T-1662,41T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 2108209,09+533,02T\cdot lnT-0,068T^2+4881388/T-5103,75T$

в интервале температур 1241 К и выше

$\Delta G(T) = 2160400,31+591,59T\cdot lnT-0,068T^2+4881388/T-5578,22T$

Результаты термодинамических исследований для ферритов бария представлены на рис. 3, 4.

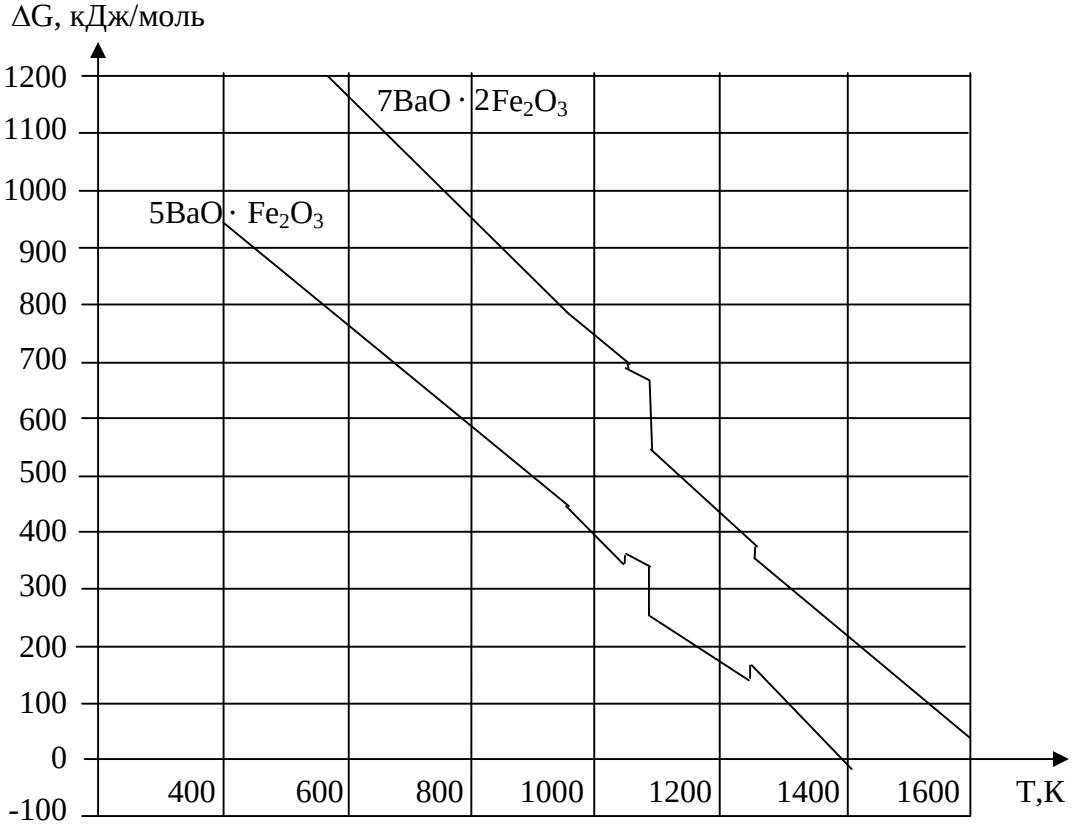

Рис. 3. Графическая зависимость ΔG (Т) для ферритов бария

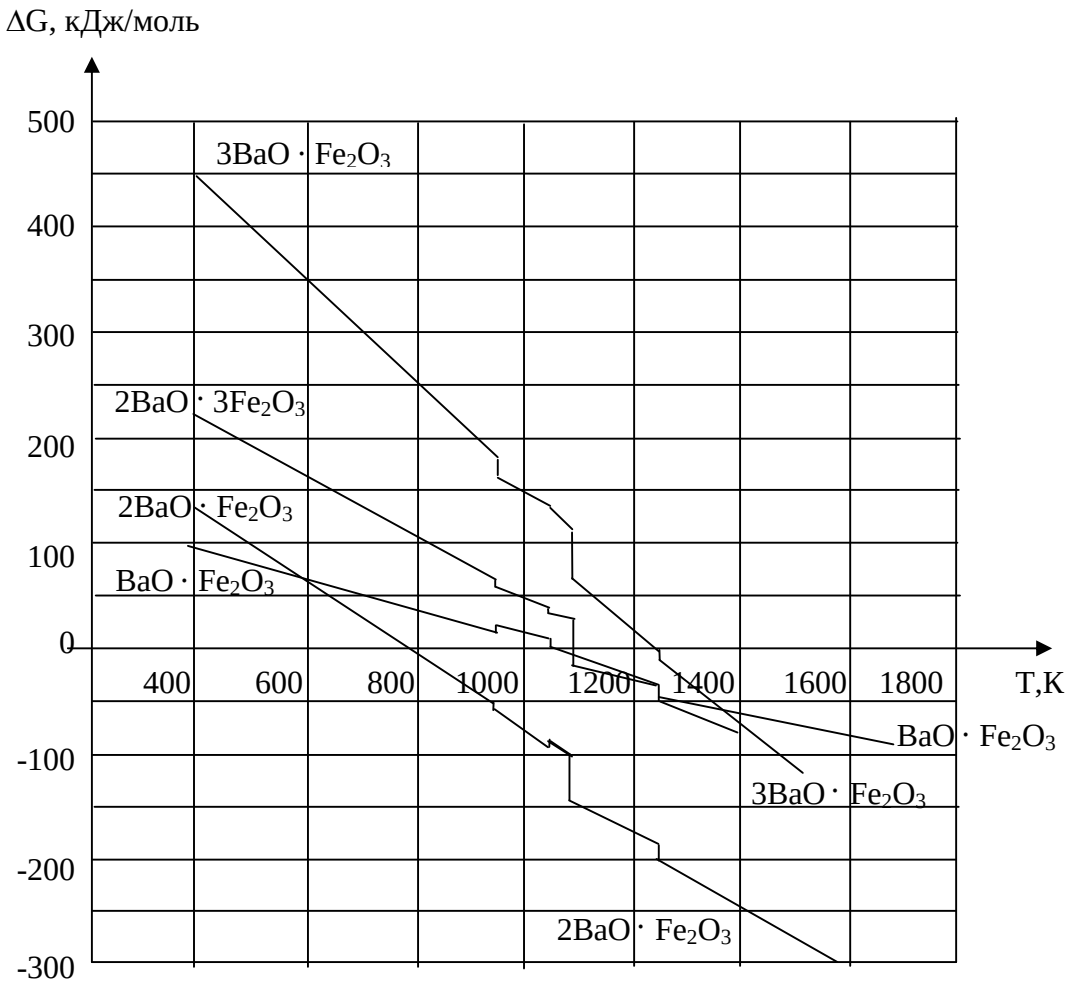

Рис. 4. Графическая зависимость ΔG (T) для ферритов бария

Таким образом, в результате выполненных расчетов установлено, что в системе BaO-Fe_2O_3 наиболее предпочтительно и термодинамически наиболее вероятно образование дибариевого феррита $Ba_2Fe_2O_5$, который является термодинамически наиболее устойчивым. Теоретически протекание реакции воз можно уже при температуре около 800 К (рис. 3). При температуре 1079 К термодинамически возможно образование моноферрита бария $BaFe_2O_4$ и фазы $Ba_2Fe_6O_{11}$, а при 1230 К возможен синтез фазы $Ba_3Fe_2O_6$. Реакции образования сложных ферритов бария, таких как $Ba_5Fe_2O_8$ и $Ba_7Fe_4O_{13}$, как показывают расчеты, затруднены и термодинамически маловероятны, что, по нашему мнению, объясняется тем, что чем сложнее состав химического соединения, тем труднее происходит его синтез.

Список литературы: 1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов.- К.: Наукова думка, 1970.-541 с. **2.** *Вуд Д., Фрейзер Л.* Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981.– 180 с. **3.** *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. **4.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. **5.** *Резницкий Л.А.* Оценка энтальпий образования соединений со структу-

рой магнетоплюмбия $MFe_{12}O_{19}$ (M = Pb, Sr, Ba), а также ферритов бария // ЖНХ. –1992. - Т.66, вып.7. – С. 2578-2581. **6.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 350 с. **7.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И.* Термодинамическая оценка образования ферритов бария // Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье». – Харьков: ХГПУ. - 1998. – Вып.6, ч. 3. – С.35-40. **8.** *Глушко В.П.* Термические константы веществ. - М.: Изд. АН СССР. –1979. – Вып. 9. – 574с. **9.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с. **10.** *Пащенко В.П., Капустин Н.П., Литвинова О.Г.* Кинетика и механизм образования гексаферрита бария. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. –1980. – Т.16, № 1.–С.138-141. **11.** *Ахметов Т.Г.* Химия и технология соединений бария.- М.: Химия, 1974.–132 с. **12.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В.* Термодинамика твердофазовых реакций в системы $BaO – Fe_2O_3$ // Тезисы докл. VII Междунар. конф. «Высокотемпературная химия силикатов и окислов». – СПб. – 1998. – С.153.

Поступила в редколлегию 11.10.06.

УДК 544.344.3, 544.971

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 – TiO_2

У статті за допомогою різних методик розраховано вихідні термодинамічні константи: ентальпія ΔH^o_{298}, ентропія S^o_{298}, рівняння залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$, для деяких 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.

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