

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

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАТИМОСТИ ВЗАИМНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ СИСТЕМЫ SrO – BaO – TiO<sub>2</sub>**

У статті за допомогою різних методик розраховано вихідні термодинамічні константи: стандартна зміна ентальпії утворення сполук з елементів  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , стандартна ентропія  $S_{298}^{\circ}$ , рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p=f(T)$ , для сполук системи SrO-BaO-TiO<sub>2</sub>, що необхідно для проведення термодинамічного аналізу фазових рівноваг у зазначеній системі.

In article there were calculated output thermodynamic data: enthalpy  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , entropy  $S_{298}^{\circ}$ , dependence formula of heating capacity from temperature  $C_p = f(T)$  for some combinations of system SrO – BaO – TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений:  $\Delta H_{298}^{\circ}$  – стандартное значение изменения энтальпии образования соединений из элементов;  $S_{298}^{\circ}$  – 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  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  установлена возможность образования непрерывных перовскитовых твердых растворов [1]. Температуры плавления соединений системы определены для  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 - 1820^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaTiO}_3 - 1610^\circ\text{C}$  (плавятся конгруэнтно);  $\text{BaTi}_2\text{O}_5 - 1315^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9 - 1465^\circ\text{C}$  (плавятся incongruently). Титанат бария имеет 3 полиморфные модификации: тетрагональную, стабильную при комнатной температуре, которая в ходе фазового перехода при  $120^\circ\text{C}$  превращается в кубическую форму, стабильную до  $1460^\circ\text{C}$ , после чего последняя переходит в гексагональную модификацию, стабильную до температуры плавления. Тетратитанат бария  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  был впервые получен Сканами [1]. Ортосиликат стронция  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , плавящийся при  $1860 \pm 20^\circ\text{C}$ , существует в двух полиморфных модификациях с точкой фазового перехода при температуре  $1600^\circ\text{C}$ . Соединение  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  устойчиво только до  $1640^\circ\text{C}$  и при более высокой температуре разлагается на  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$ , который плавится конгруэнтно при  $2040 \pm 20^\circ\text{C}$ .

Известны термодинамические константы соединений  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , их свойства изучены достаточно [4, 7, 8]. В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для соединений:  $\text{Ba}_3\text{TiO}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{TiO}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , 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  $\Delta H_{298}^\circ$  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  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  согласно полуэмпирическим формулам Истмена и Яцимирского. Возможность использования таких методик для данного типа соединений указывается в работе Бережного А.С. [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.

Таблица 1

Термодинамические константы соединений системы SrO – BaO –TiO<sub>2</sub>

| Соединение                                     | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль | Источник | $S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К | Источник |
|------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| BaO                                            | 558,15                               | [9]      | 70,29                         | [9]      |
| SrO                                            | 590,36                               | [9]      | 54,39                         | [9]      |
| TiO <sub>2</sub> –рутил                        | 943,49                               | [9]      | 50,21                         | [9]      |
| BaTiO <sub>3</sub>                             | 1663,56                              | [9]      | 105,94                        | [8]      |
| BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 2662,09                              | [7]      | 173,55                        | [7]      |
| BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>               | 4752,72                              | [7]      | 271,15                        | [7]      |
| Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>               | 2250,99                              | [9]      | 188,43                        | [9]      |
| Ba <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>               | 2733,1                               | [7]      | 263,7                         | [7]      |
| Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3725,03                              | [7]      | 316,06                        | [7]      |
| SrTiO <sub>3</sub>                             | 1677,37                              | [9]      | 101,00                        | [8]      |
| Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>               | 2283,21                              | [8]      | 156,05                        | [8]      |
| Sr <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>               | 2853,55                              | [7]      | 212,34                        | [7]      |
| Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3776,14                              | [7]      | 243,7                         | [7]      |

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.

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 ( $298 - T_n$ ) и для высокотемпературной ветви ( $T_n - T_{пл}$ ). 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/мольК):

$$\text{для Ba}_3\text{TiO}_5: C_p = 43,45 + 0,016T - 298000T^{-2} \quad (298 - 1673 \text{ K})$$

$$\text{для Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7: C_p = 61,43 + 0,0131T - 611000 T^{-2} \quad (298 - 1673 \text{ K})$$

$$\text{для Sr}_3\text{TiO}_5: C_p = -90 + 0,0657T \quad (298 - 1833\text{K})$$

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO<sub>2</sub>

| Соединение                                     | C <sub>p</sub> = f(T), Дж/моль·К |                   |                      | Интервал температур, К | Источник |
|------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------|----------|
|                                                | a                                | b·10 <sup>3</sup> | - c·10 <sup>-5</sup> |                        |          |
| BaO                                            | 53,304                           | 4,35              | 8,301                | 298 – 1270             | [9]      |
| SrO                                            | 51,63                            | 4,69              | 7,56                 | 298 – 1270             | [9]      |
| TiO <sub>2</sub>                               | 53,304                           | 4,35              | 8,301                | 298 – 1800             | [9]      |
| BaTiO <sub>3</sub>                             | 84,5                             | 44,35             | –                    | 298 – 1889             | [9]      |
| BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 189,2                            | 83,68             | 34,396               | 298 – 1593             | [7]      |
| BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>               | 291,75                           | 68,62             | 64,14                | 298 – 1713             | [7]      |
| Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>               | 146,15                           | 28,03             | –                    | 298 – 2133             | [9]      |
| Ba <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>               | 43,45                            | 16,00             | 2,98                 | 298 – 1673             | [7]      |
| Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 61,43                            | 13,10             | 6,11                 | 298 – 1673             | [7]      |
| SrTiO <sub>3</sub>                             | 118,11                           | 8,54              | 19,16                | 298 – 2313             | [9]      |
| Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>               | 360,87                           | - 64,43           | –                    | 298 – 2133             | [7]      |
| Sr <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>               | - 90,28                          | 65,7              | –                    | 298 – 1833             | [7]      |
| Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 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<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub> TiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; Ba<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>, Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>.

Для установления субсолидусного строения и прогнозирования стабильности гетерофазных комбинаций системы SrO – BaO – TiO<sub>2</sub> были выполнены термодинамические расчеты для модельных твердофазных реакций..

Термодинамические расчеты твердофазных реакций заключались в определении значений изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) в зависимости от температуры и проводились в соответствии с методикой, изложенной в работе [8]. Для расчета зависимости  $\Delta G = f(T)$  была разработана и применена компьютерная программа расчета энергии Гиббса с помощью приложения Microsoft Excel. Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций в системе SrO – BaO – TiO<sub>2</sub> представлены в табл. 3.

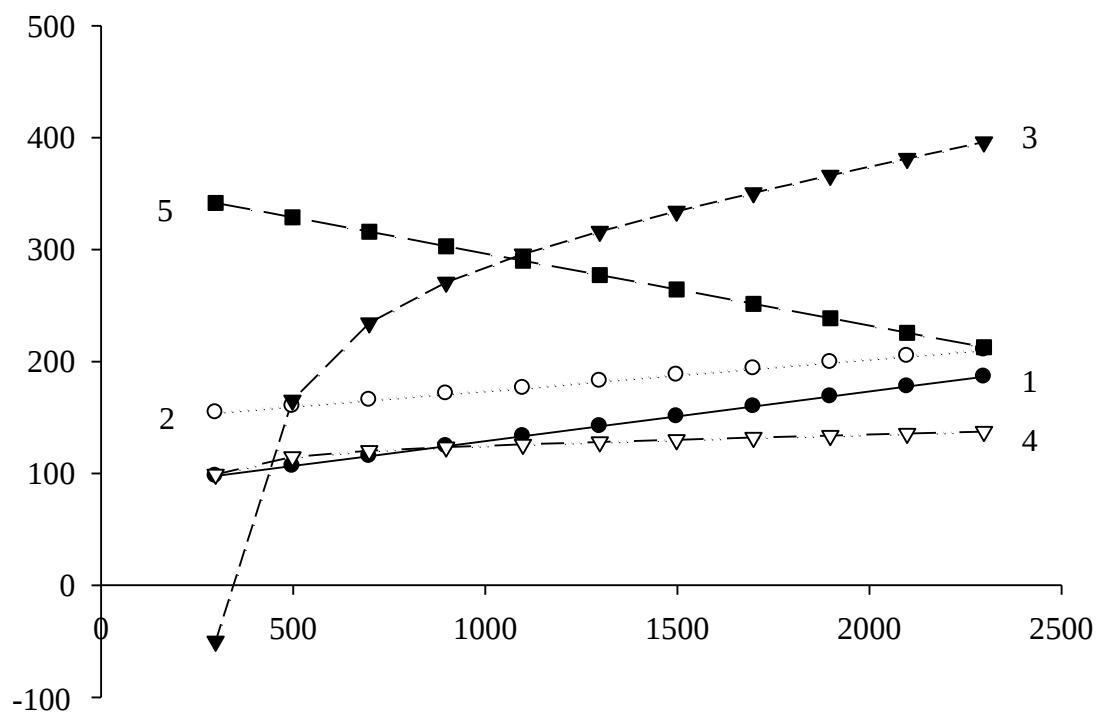


Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости соединений системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  от температуры:  
 1 –  $\text{BaTiO}_3$ ; 2 –  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ; 3 –  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; 4 –  $\text{SrTiO}_3$ ; 5 –  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

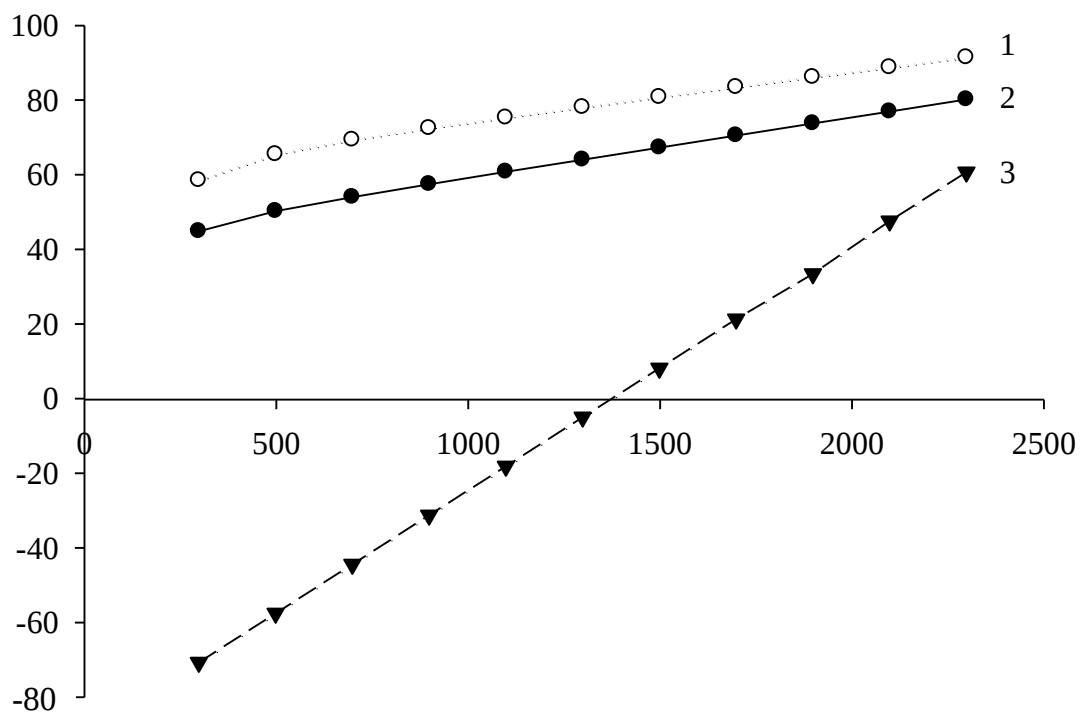


Рис.2 Графическая зависимость теплоемкости соединений системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  от температуры:  
 1 –  $\text{Ba}_3\text{TiO}_5$ ; 2 –  $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; 3 –  $\text{Sr}_3\text{TiO}_5$ .

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций в системе SrO – BaO – TiO<sub>2</sub>

| №<br>п/п | Реакция                                       | ΔG, кДж/моль при Т, К |           |          |          |          |         |         |          |  |  |
|----------|-----------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|--|--|
|          |                                               | 800                   | 900       | 1000     | 1100     | 1200     | 1300    | 1400    | 1500     |  |  |
| 1.       | $S_3T_2 + 2B_2T_2 \rightarrow 3ST + 3B_2T$    | -617,25               | -648,079  | -683,476 | -723,056 | -766,488 | -813,49 | -863,81 | -917,21  |  |  |
| 2.       | $3S_2T + 2B_3T_2 \rightarrow 2S_3T_2 + 3B_2T$ | -3070,02              | -3089,00  | -3109,53 | -3131,69 | -3155,59 | -3181,4 | -3209,1 | -3238,99 |  |  |
| 3.       | $B_3T + 3S \rightarrow 3B + S_3T$             | 2,117                 | 11,074    | 20,915   | 31,514   | 42,764   | 54,574  | 66,869  | 79,578   |  |  |
| 4.       | $2S_3T + B_3T \rightarrow 3B + 3S_2T$         | -436,021              | -562,541  | -701,176 | -850,376 | -1175,87 | -1175,6 | -1349,7 | -1530,4  |  |  |
| 5.       | $B_3T_2 + 3ST \rightarrow S_3T_2 + 3BT$       | -64,487               | -89,217   | -116,783 | -147,012 | -179,775 | -214,92 | -252,53 | -292,37  |  |  |
| 6.       | $2B_3T + S_2T \rightarrow 3B_2T + 2S$         | -47,929               | -41,736   | -37,818  | -36,079  | -36,438  | -38,828 | -43,190 | -49,483  |  |  |
| 7.       | $3ST + B_2T \rightarrow 2BT + S_3T_2$         | 162,758               | 158,547   | 149,969  | 143,010  | 135,645  | 127,85  | 119,59  | 110,83   |  |  |
| 8.       | $2S_3T_2 + B_2T \rightarrow 3S_2T + 2BT$      | -384,422              | -402,465  | -423,915 | -448,294 | -475,178 | -504,19 | -535,01 | -567,34  |  |  |
| 9.       | $S_2T + 2B \rightarrow 2S + B_2T$             | 23,976                | 43,175    | 63,914   | 85,939   | 109,04   | 133,05  | 157,82  | 183,23   |  |  |
| 10.      | $.B_3T + 3S_2T \rightarrow 2S_3T_2 + 3B$      | 339,2                 | 341,326   | 344,7    | 349,009  | 353,96   | 359,29  | 364,77  | 370,16   |  |  |
| 11.      | $2B_3T_2 + S_3T_2 \rightarrow B_2T + 3ST$     | -617,250              | -648,079  | -683,479 | -723,056 | -766,488 | -813,48 | -863,81 | -917,25  |  |  |
| 12.      | $2BT + S_3T_2 \rightarrow B_2T + 3ST$         | -162,758              | -156,547  | -149,969 | -143,01  | -135,645 | -127,84 | -119,58 | -110,83  |  |  |
| 13.      | $2BT_2 + 3S_3T_2 \rightarrow B_2T + 9ST$      | -518,906              | -2592,023 | -2557,31 | -2520,17 | -2480,70 | -2438,9 | -2394,9 | -2348,7  |  |  |
| 14.      | $2BT_4 + 7S_3T_2 \rightarrow B_2T + 21ST$     | -1203,18              | -1122,77  | -1039,68 | -954,17  | -866,35  | -776,26 | -663,90 | -589,21  |  |  |
| 15.      | $2S_3T + B_3T \rightarrow 3B + 3S_2T$         | -436,021              | -562,541  | -701,176 | -850,376 | -1008,87 | -1175,6 | -1349,7 | -1530,4  |  |  |
| 16.      | $3S_2T + 3B_2T \rightarrow 2B_3T + 2S_3T_2$   | 15841,08              | 15898,9   | 15963,7  | 16034,6  | 16110,9  | 16192,0 | 16277,4 | 16366,5  |  |  |

Примечание: при записи уравнений химических реакций использована сокращенная форма записи: В – BaO, Т – TiO<sub>2</sub>, S – SrO.

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.

Из анализа результатов термодинамических расчетов значений энергии Гиббса твердофазных реакций системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  вытекает, что комбинации фаз и соответствующие конноды:  $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ;  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaO}$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$  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  $\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO}$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$ , однозначно замыкаются в указанных комбинациях.

Таким образом, в результате произведенных расчетов нами установлены исходные термодинамические константы для 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. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. // М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 3. *Barany R., King E.G., Toood 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  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ . // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 8. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. // М.: Изд. АН СССР, Вып. IX, 1979. – 574 с. 9. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. // М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

*Поступила в редколлегию 07.04.08*