УДК 541.31

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***Н.С. ЦАПКО***,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, ***О.В. МИРГОРОД***,
С.Н. БЫКАНОВ, канд. техн. наук, ***Е.М. ПРОСКУРНЯ***, канд. техн. наук,
Ф.А. ВАСЮТИН, канд. техн. наук, ***В.Н. СОЛОВЕЙ***, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМИНАТОВ БАРИЯ

У статті наведені результати досліджень термодинамічно стійких алюмінатів барію. Створено базу термодинамічних даних: ентальпій, ентропій та коефіцієнтів рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатокомпонентних систем, до складу яких входять алюмінати барію.

The results of researches of thermodynamically stable barium aluminates 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 aluminates 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, включающих оксид бария, а также для проведения теоретических исследований в многокомпонентных системах целесообразно проведение термодинамического анализа.

В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для многих барийсодержащих соединений, были рассчитаны исходные термодинамические константы для алюминатов бария.

В литературе не обнаружены исходные термодинамические константы для ряда бинарных соединений алюминатов бария: $Ba_4Al_2O_7$; $Ba_5Al_2O_8$; $Ba_7Al_2O_{10}$; $Ba_8Al_2O_{11}$; $Ba_{10}Al_2O_{13}$, а также уравнения зависимости теплоемкости этих веществ от температуры $C_p = f(T)$.

В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик. Стандартные теплоты образования ΔH^0_{298} алюминатов бария определялись с привлечением методов, изложенных в работах [1, 2]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические константы алюминатов бария

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	3	528,44	3	70,29	3
α - $BaCO_3$	1218,80	3	1138,89	3	112,13	3
β – $BaCO_3$	-		-		-	
γ - $BaCO_3$	-		-		-	
CO_2	393,51	3	394,38	3	213,94	3
γ - Al_2O_3	1637,20	3	1541,39	3	52,51	3
α - Al_2O_3	1675,61	3	1582,33	3	50,92	3
$BaAl_2O_4$	2334,17	3	2190,25	4	123,43	4
$Ba_3Al_2O_6$	3537,91	3	3309,36	4	267,78	4
$BaAl_{12}O_{19}$	10740,33	4	10151,81	4	376,56	4
$Ba_4Al_2O_7$	4014,49	5	-		329,99	5
$Ba_5Al_2O_8$	4569,03	5	-		427,82	5
$Ba_7Al_2O_{10}$	5682,5	5	-		567,66	5
$Ba_8Al_2O_{11}$	6238,10	5	-		611,68	5
$Ba_{10}Al_2O_{13}$	7350,52	5	-		778,85	5

Уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_P = f(T)$ рассматриваемых веществ были определены с привлечением метода Н.А. Ландия [6]. В основе этого метода 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 теплоемкостей силикатов бария был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений.

Для алюминатов бария уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_P = f(T)$ имеет вид [7 – 9]:

для $Ba_4Al_2O_7$ $Cp = 275,85 + 0,56894T – 2332814,3T^{-2}$ (298 – 1673 К);

для $Ba_5Al_2O_8$ Ср = 298,73 + 0.1239Т - 1550581,9$Т^{-2}$ (298 – 1213 К);
для $Ba_7Al_2O_{10}$ Ср = 374,18 + 0.1649Т - 1403014,7$Т^{-2}$ (298 – 1323 К);
для $Ba_8Al_2O_{11}$ Ср = 441,99 + 0.096232Т - 2531396,9$Т^{-2}$ (298 – 1673 К);
для $Ba_{10}Al_2O_{13}$ Ср = 441,99 + 0.096232Т - 2531396,9$Т^{-2}$ (298 – 1403 К).

Результаты расчетов констант уравнений теплоемкости для алюминатов бария приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы уравнений теплоемкости алюминатов бария

Соединение	C_p= а + в *Т + с* $Т^{-2}$, Дж/моль· К			Источник	Интервал температур, К	Источник
	а	в · 10^3	- с ·10^{-5}			
BaO	53,30	4,35	8,3	3	298-1270	3
α - $BaCO_3$	86,96	48,99	11,97	3	До 1079	3
β – $BaCO_3$	154,91	-	-	3	1079-1241	3
γ - $BaCO_3$	163,29	-	-	3	выше 1241	3
CO_2	44,14	9,04	8,54	3	298-2500	3
γ-Al_2O_3	68,49	46,44	-	3	-	
α- Al_2O_3	114,77	12,08	35,44	3	298-1800	3
$BaAl_2O_4$	148,32	35,44	29,25	13	298-2103	13
$Ba_3Al_2O_6$	247,86	48,53	17,41	13	298-2023	13
$BaAl_{12}O_{19}$	738,22	70,5	221,75	13	298-2171	13
$Ba_4Al_2O_7$	275,85	56,89	23,33	5	298-1673	5
$Ba_5Al_2O_8$	298,73	123,87	15,51	5	298-1213	5
$Ba_7Al_2O_{10}$	374,18	164,90	14,03	5	298-1323	5
$Ba_8Al_2O_{11}$	441,99	96,23	25,31	5	298-1673	5
$Ba_{10}Al_2O_{13}$	487,25	226,40	12,24	5	298-1403	5

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры представлена на рис. 1. Как видно из представленных результатов, наибольший изгиб кривых для алюминатов бария наблюдается в интервале температур 200 – 600 К. При температурах выше 600 К зависимость $C_p = f(T)$ практически имеет линейный характер

Таким образом, в результате произведенных расчетов получены исходные термодинамические данные для алюминатов бария, отсутствующие в справочной литературе. Однако, все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются в первом при-

ближении. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимо проведение калориметрических измерений.

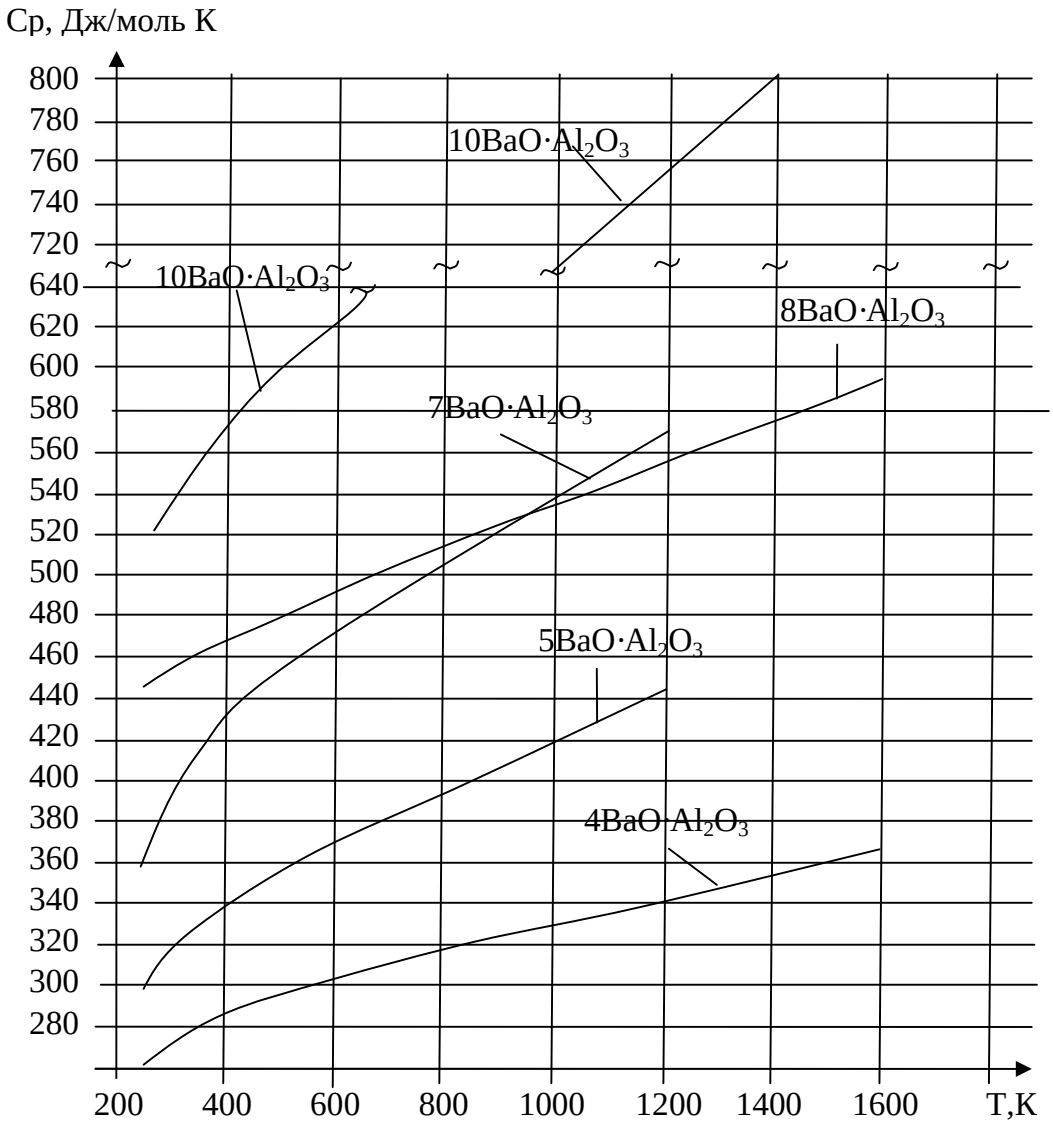

Рис. 1. Графическая зависимость теплоемкости алюминатов бария от температуры.

Термодинамика твердофазных реакций в системе $BaO – Al_2O_3$ изучалась в работах [7, 8], в которых представлена термодинамическая оценка образования только трех алюминатов бария: $BaAl_2O_4$, $Ba_3Al_2O_6$, $BaAl_{12}O_{19}$ и не рассматривались алюминаты бария, обнаруженные Аппендино Р. [10 – 12]. В связи с этим были выполнены термодинамические расчеты твердофазных реакций в указанной системе путем расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры.

Изучение твердофазных процессов, протекающих в сырьевых смесях при изменении температуры, позволяет судить о направлении протекания ре-

акций и предпочтительности образования тех или иных фаз. С привлечением термодинамического метода анализа проведены исследования твердофазных реакций в системе BaO – Al_2O_3 путем расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры ΔG = f(T), в соответствии с формулами, приведенным в работе [3]:

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

где

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

а у определяется из формулы:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0 - \Delta a 298 \ln 298 - 1/2 \Delta b 298^2 - 1/2\,\Delta c\,(298)^{-1} \qquad (3)$$

Исходные данные для расчета энергии Гиббса следующих реакций образования алюминатов бария приведены в табл. 1 и табл. 2.

Были рассчитаны коэффициенты уравнений зависимости изменения свободной энергии Гиббса, от температуры для следующих реакций:

1. $4BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_4Al_2O_7 + 4CO_2$
2. $5BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_5Al_2O_8 + 5CO_2$
3. $7BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_7Al_2O_{10} + 7CO_2$
4. $8BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_8Al_2O_{11} + 8CO_2$
5. $10BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_{10}Al_2O_{13} + 10CO_2$

Расчеты произведены с учетом полиморфизма Al_2O_3 при температуре, близкой к 1500 К и $BaCO_3$ при 1079 и 1241 К.

В результате расчетов получены уравнения зависимости свободной энергии Гиббса от температуры ΔG=f(T) и выведена их графическая зависимость, представленная на рис. 2 и рис. 3.

Уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для указанных реакций имеют вид:

для реакции: $4BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_4Al_2O_7 + 4CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 926100{,}85 - 29{,}93T \cdot \ln T + 0{,}073T^2 - 689312/T - 532{,}67T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 1045160,75+241,69T\cdot lnT-0,025T^2+1703936,00/T-2499б15T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 1074984б31+275,16T\cdot lnT-0,025T^2-1703936/T-2770,27T$

в интервале температур 1500 К и выше

$\Delta G(T) = 1137584,68+321,44T\cdot lnT-0,042T^2-68064/T-3096,73T$

для реакции: $5BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_5Al_2O_8 + 5CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 1195775,61-16,46T\cdot lnT+0,061T^2-86140/T-816,93T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 1344600,49+323,07T\cdot lnT-0,061T^2+2905420/T-3275,03T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 1381879,93+364,9T\cdot lnT-0,061T^2 2905420/T-3613,93T$

в интервале температур 1500 К и выше

$\Delta G(T) = 1444480,31+411,19T\cdot lnT-0,078T^2+1133420/T-3940,39T$

для реакции: $7BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_7Al_2O_{10} + 7CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 1740440,29-6,4T\cdot lnT+0,08T^2-504796/T-1247,71T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 1948795,13+468,95T\cdot lnT-0,091T^2+3683388/T-4689,05T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 2000986,34+527,52T\cdot lnT-0,091T^2+3683388/T-5163,52T$

в интервале температур 1500 К и выше

$\Delta G(T) = 2063586,72+573,8T\cdot lnT-0,108T^2+1911388/T-5489,98T$

для реакции: $7BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_7Al_2O_{10} + 7CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 1740440,29-6,4T\cdot lnT+0,08T^2-504796/T-1247,71T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 1948795,13+468,95T\cdot lnT-0,091T^2+3683388/T-4689,05T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 2000986,34+527,52T\cdot lnT-0,091T^2+3683388/T-5163,52T$

в интервале температур 1500 К и выше

$\Delta G(T) = 2063586,72+573,8T\cdot lnT-0,108T^2+1911388/T-5489,98T$

для реакции: $8BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_8Al_2O_{11} + 8CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 2015105,85-25,1T\cdot lnT+0,133T^2-1378624/T-1298,57T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 2253225,39+518,15T\cdot lnT-0,063T^2+3407872/T-5231,53T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 2312872,49+585,10T\cdot lnT-0,063T^2+3407872/T-5773,78T$

в интервале температур 1500 К и выше

$\Delta G(T) = 2375472,87+631,38T\cdot lnT-0,08T^2+1635872/T-6100,23T$

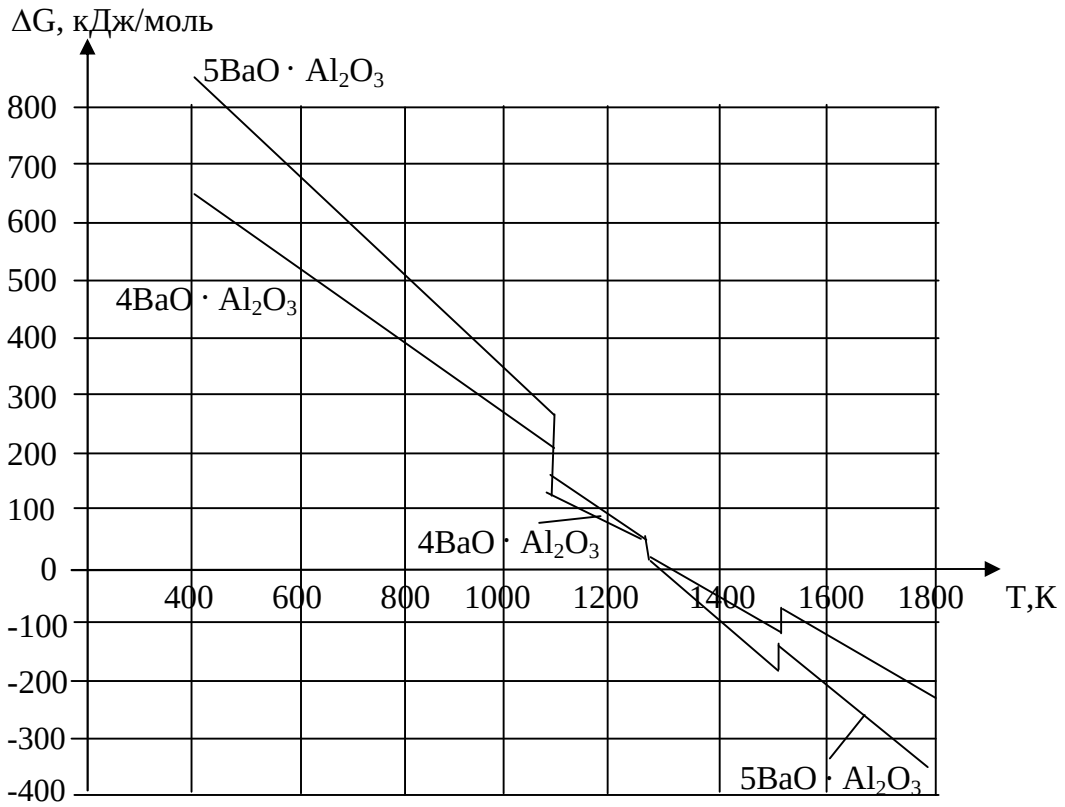

Рис. 2. Графическая зависимость ΔG (Т) для алюминатов бария

для реакции: $10BaCO_3 + Al_2O_3 = Ba_{10}Al_2O_{13} + 10CO_2$

в интервале температур 400 – 1079 К

$\Delta G(T) = 2559511,31+8,80T\cdot lnT+0,11T^2-1111280/T-1895,8T$

в интервале температур 1079 – 1241 К

$\Delta G(T) = 2857161,07+687,87T\cdot lnT-0,135T^2+4871840/T-6812,0T$

в интервале температур 1241 – 1500 К

$\Delta G(T) = 2931719,95+771,55T\cdot lnT-0,135T^2+4871840/T-7489,8T$

в интервале температур 1500 К и выше

$$\Delta G(T) = 2994320{,}32+817{,}83T\cdot\ln T-0{,}152T^2+3099840/T-7816{,}26T.$$

В результате проведенного термодинамического анализа установлено, что из рассматриваемых нами алюминатов бария наиболее предпочтительно и термодинамически вероятно образование соединений $Ba_4Al_2O_7$ и $Ba_5Al_2O_8$, их синтез теоретически возможен при температуре около 1300 К. Синтез фаз $Ba_7Al_2O_{10}$, $Ba_8Al_2O_{11}$ и $Ba_{10}Al_2O_{13}$, как показывают расчеты, возможен при температурах 1350 – 1450 К.

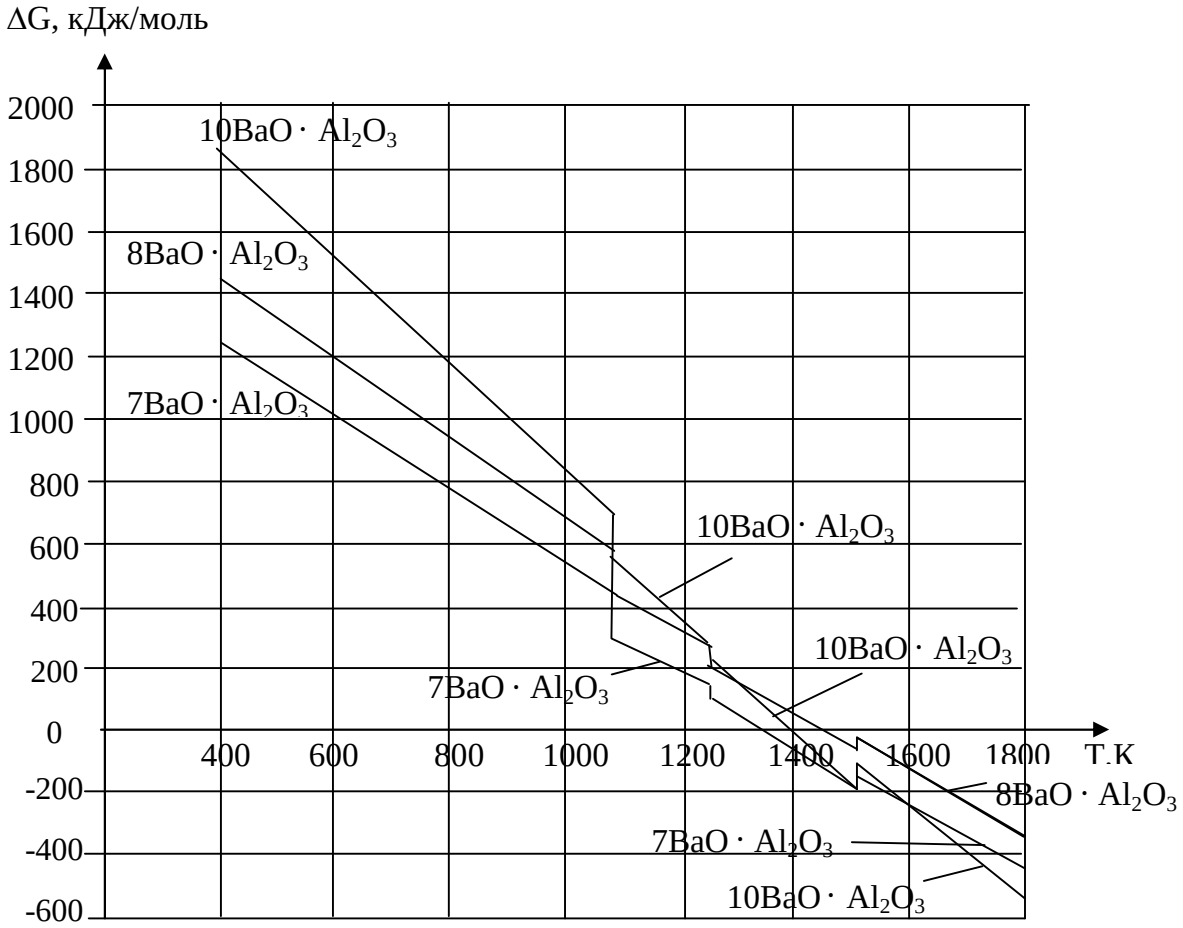

Рис. 3. Графическая зависимость ΔG (T) для алюминатов бария

Таким образом, произведенные расчеты позволили определить исходные термодинамические константы для алюминатов бария, отсутствующие в справочной литературе.

Список литературы: 1. *Щукарев С.А.* О термической устойчивости окислов марганца и железа // Уч. зап. ЛГУ: Серия химическая. – 1945. – Вып. 7, № 79. – С. 197 – 203. **2.** *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. **3.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов – Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат,

1986. – 408 с. **4.** *Термодинамические* константы веществ / Под ред. акад. Глушко В.П. - М.: Изд. АН СССР. –1979. – Вып. 9. – 574с. **5.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н.* Строение системы $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7 – 8. – С. 21-24. **6.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с. **7.** *Гребенщиков Р.Г.* Термические исследования силикатов и алюминатов бария в системе $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Силикаты и окислы в химии высоких температур. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 290-302. **8.** *Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Казмина Н.В.* Термодинамические свойства некоторых соединений системы $BaO – Al_2O_3$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.:ХГПУ. – 1999. – Вып. 26. – С. 33 – 37. **9.** *Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н., Кожанова А.Н.* Алюминаты бария и их свойства // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.: ХГПУ. - 2000. – Вып. 105. – С. 6 – 11. **10.** *Appendino P.* Sistema ossido di barioallumina // Ceramurgia. – 1972. – Vol.2, № 1. – P.103 – 105. **11.** *Appendino P.* Ricerche sul sistema silice – allumina – ossido di bario // Rev. Haut. Temper. Refract. – 1972. - Vol. 9, № 3. – P. 297 – 299. **12.** *Appendino P.* Recerche sulla zona piu basica del sistema ossido di barioallumina // Annali de chimia (Ital.). – 1971. – T. 61, № 12. – P. 822 – 830. **13.** *Стригунов Ф.И., Алексеев В.И.* Исследование реакций в системе, содержащей BaS, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, H_2O // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 158, вып. 11. – С. 2445 – 2447.

Поступила в редколлегию 22.09.07

УДК 666.762

В.В. МАКАРЕНКО, ***Г.Д. СЕМЧЕНКО***, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОРУНДА С РАЗЛИЧНЫМИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

Досліджено структурно-механічні властивості формувальних мас на основі корунду, полікристалічного волокна ~ - Al_2O_3 та зв'язуючих на засаді алкоксиду кремнія, парафіну та їх комбінації. Встановлено склад мас композиційного матеріалу із покращенними властивостями.

The structural – mechanical properties of moulded masses based on corundum, polycrystalline ~ - Al_2O_3 fibes and binders on the base of paraffin, silicon alcoxide and its combination have been studied. The composition of masses with improved forming properties has been determined.

Применение волокнистых керамических композиционных материалов создает перспективы изготовления из них изделий с качественно новыми характеристиками. В настоящее время композиционные материалы на основе корунда и высокоогнеупорных волокон используются при изготовлении