

*Канд. техн. наук А. Н. Корогодская,
д-р техн. наук Г. Н. Шабанова
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция

Введение

Изучение термодинамических характеристик сложных кислородных соединений имеет первоочередное значение при рассмотрении различных оксидных многокомпонентных систем, являющихся основой для создания вяжущих материалов полифункционального назначения, обладающих рядом ценных эксплуатационных характеристик: повышенной прочностью, огнеупорностью, устойчивостью к воздействию агрессивных факторов — коррозионной среды, ионизирующих излучений, давлений и др. [1].

Кристаллохимия алюминатов стронция является достаточно изученной, поскольку они аналогично другим алюминатам щелочноземельных элементов, за исключением шпинели, обладают вяжущими свойствами. Однако, в то время, как алюминаты бария являются воздушными вяжущими, алюминаты стронция проявляют гидравлическую активность, как и алюминаты кальция, и способны к твердению в воздушно-влажных условиях и в воде с быстрым набором прочности в начальные сроки твердения и значительной прочностью при сжатии при длительном хранении [2].

Для целенаправленного синтеза жаростойких вяжущих материалов специального назначения и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазовых реакций в многокомпонентных оксидных системах и устойчивость образующихся соединений, а также оптимальный режим 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 [3].

Исследование термодинамических свойств алюминатов стронция представляет не только научно-теоретический, но и определенный практический интерес, поскольку наличие термодинамических данных позволяет прогнозировать сосуществование фаз в многокомпонентных системах и, как следствие, — возможность создания на основе таких соединений огнеупорных, высокопрочных, коррозионноустойчивых, защитных цементов.

Обзор предыдущих исследований

Исследования различных авторов выявили, что в системе $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3$ существует 5 термодинамически стабильных соединений: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, SrAl_4O_7 , SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ [1; 2; 4].

Установлена аналогия между алюминатами стронция и кальция. Так, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ имеет кубическую структуру, тождественную $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Такие же аналогии наблюдаются между $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (гексагональная сингония), SrAl_4O_7 и CaAl_4O_7 (моноклинная сингония). Предполагаемая аналогия между соединениями SrAl_2O_4 и CaAl_2O_4 подтверждена не была [5]. Так, моноалюминат стронция по структуре аналогичен моноалюминату бария и имеет гексагональную структуру, тогда как моноалюминат кальция имеет моноклинную либо ромбическую структуру в зависимости от условий синтеза. Соединение $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, не имеющее аналога в кальциевой системе, имеет две модификации: высокотемпературную α - $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, устойчивую в области температур 1320—1690 °С, и низкотемпературную β - $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, устойчивую в области температур 1125—1320 °С. Низкотемпературная модификация $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ образует твердые растворы с глиноземом (или $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) [2].

Соединение $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ плавится инконгруэнтно при температуре 1880 °С с разложением на SrO и жидкость, обогащенную Al_2O_3 . Соединения $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и SrAl_2O_4 плавятся конгруэнтно соответственно при 1820 и 2015 °С. Соединения SrAl_4O_7 и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ плавятся инконгруэнтно соответственно при 1830 и 1960 °С [2; 6; 7].

Кристаллооптическая характеристика фаз системы $\text{SrO—Al}_2\text{O}_3$ приведена в табл. 1.

Кристаллооптическая характеристика фаз системы SrO—Al₂O₃

Соединение	Система кристаллов	Показатели преломления		Габитус	Спайность	Примечание
		N_g	N_p			
SrAl ₁₂ O ₁₉	Гексагональная	1,702	1,694	Пластинки	(0001) совершенная	—
SrAl ₄ O ₇	Моноклинная	1,640	1,614	Призмы и иглы	По одному направлению	Углы погасания до 45°, (+) 2V большой
SrAl ₂ O ₄	Гексагональная	1,663	1,649	Призмы	По одному направлению ясная	—
Sr ₃ Al ₂ O ₆	Кубическая	1,728	—	(120)	—	—
β-Sr ₄ Al ₂ O ₇	—	> 1,74	—	—	—	—

Основные исследования, посвященные определению термодинамических свойств алюминатов стронция, представлены в работах В. И. Бабушкина [1] и В. П. Глушко [8]. Однако в данных источниках имеются термодинамические характеристики, относящиеся к наиболее изученным соединениям системы SrO—Al₂O₃: SrAl₂O₄, Sr₃Al₂O₆ и Sr₄Al₂O₇. При этом представлены только данные, касающиеся теплоты образования соединений из оксидов и стандартной энтропии. Данные, представленные в исследованных источниках, не значительно отличаются между собой, что указывает на их высокую точность и предопределяет возможность их дальнейшего использования в термодинамических расчетах.

Результаты и их обсуждение

В литературе не обнаружено полной термодинамической базы данных для приведенных соединений. Поэтому нами были рассчитаны величины энтальпий образования, энтропий и коэффициентов уравнения теплоемкости бинарных алюминатов стронция.

Расчет стандартных энтальпий образования для вышеуказанных соединений был проведен с использованием следующих методик: изоатом С. Щукарева [9] и С. Лагздиня [10]; В. Клепцовой [11], Б. Касенова [12], А. Морачевского и И. Сладкова [13], а также методики, предложенной в работе [14]. Было установлено, что при использовании методик С. Щукарева и С. Лагздиня

невозможно построить плавную линию изотом, а при использовании методик В. Клепцовой и Б. Касенова погрешность составила более 5 %, поэтому данные методики неприменимы для расчета энтальпий образования алюминатов стронция. Результаты расчетов энтальпий образования по методике [14] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические константы алюминатов стронция

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	Лит.	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	Лит.	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Лит.
SrO	590,36	[1]	559,83	[1]	54,39	[1]
α -Al ₂ O ₃	1675,61	[1]	1582,33	[1]	50,92	[1]
SrAl ₁₂ O ₁₉	11289,09	[P]*	—	—	360,26	[P]
SrAl ₄ O ₇	3911,31	[P]	—	—	156,23	[P]
SrAl ₂ O ₄	2326,72	[1]	2202,76	[1]	106,69	[1]
Sr ₃ Al ₂ O ₆	3546,78	[8]	3361,54	[8]	217,56	[8]
Sr ₄ Al ₂ O ₇	4119,57	[8]	—	—	271,96	[8]

* [P] — расчетные значения.

Расчет стандартных энтропий образования для алюминатов стронция производился по следующим методикам: Э. Истмена, К. Яцимирского [3], а также Д. Вуда и Л. Фрейзера [15], 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. 2.

Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ рассматриваемых веществ были определены с использованием метода Н. Ландия [16]. В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями.

Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для SrAl₁₂O₁₉, SrAl₄O₇, SrAl₂O₄ и Sr₃Al₂O₆ был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для Sr₄Al₂O₇ был выполнен как для сложного кислородного соединения, состоящего из твердых оксидов, имеющего полиморфные превращения. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Коэффициенты уравнения теплоемкости алюминатов стронция

Соединение	$C_p = a + bT + cT^{-2}$, Дж/моль · К			Лит.	Интервал температур, К	Лит.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$			
SrO	51,63	4,68	7,56	[1]	298—2923	[1]
α -Al ₂ O ₃	114,77	12,08	35,44	[1]	298—1800	[1]
SrAl ₁₂ O ₁₉	755,04	57,51	291,50	[P]*	298—2233	[8]
SrAl ₄ O ₇	273,40	30,45	82,82	[P]	298—2103	[8]
SrAl ₂ O ₄	154,6	22,47	35,10	[P]	298—2288	[2]
Sr ₃ Al ₂ O ₆	237,44	41,09	31,34	[P]	298—2093	[2]
Sr ₄ Al ₂ O ₇	253,72	96,34	—	[P]	298—1593	[2]
	398,15	11,02	—	[P]	1593—2153	[2]

* [P] — расчетные значения.

Заклучение

Таким образом, в результате проведенных теоретических исследований установлено, что полученные термодинамические данные адекватно коррелируют внутри подгрупп — аналогов алюминатов щелочноземельных элементов, что указывает на их термодинамическое подобие и достоверность полученных результатов. Проведенные расчеты позволили создать термодинамическую базу данных, необходимую для определения вероятности существования алюминатов стронция, определения вероятности протекания твердофазных реакций с участием этих соединений и, следовательно, протекания обратимых взаимных реакций, предопределяющих наличие в многокомпонентных системах, содержащих алюминаты стронция, определенных коннод. Эти данные позволят прогнозировать возможность получения на основе сосуществующих фаз огнеупорных вязущих материалов полифункционального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик.

Библиографический список

1. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.
2. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. — Вып. 1. Двойные системы / [Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. М.]. — Л. : Наука, 1969. — 822 с.

3. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.

4. *Xinyu Y.* Thermodynamic Description of SrO—Al₂O₃ System and Comparison with Similar Systems / Y. Xinyu, Zh. Weidong, W. Jingfang [et. all] // *J. Phase Eq. and Diff.* — 2007. — Vol. 28, № 4. — P. 362—368.

5. *Glasser F. P.* Crystal Chemistry of Some AB₂O₄ Compounds / F. P. Glasser, L. S. Dent Glasser // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1963. — Vol. 46, № 8. — P. 377—380.

6. *Журавлев В. Ф.* Химия вяжущих веществ / В. Ф. Журавлев. — Л. ; М. : Госхимиздат, 1951. — 207 с.

7. *Будников П. П.* Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. — М. : Стройиздат, 1971. — 487 с.

8. Термические константы веществ : справочник : в 9 т. / [Глушко В. П., Медведева В. А., Бергман Г. Н. и др.] ; под ред. В. П. Глушко. — Т. 9. — М. : Изд-во АН СССР, 1979. — 574 с.

9. *Щукарев С. А.* О термической устойчивости окислов марганца и железа / Щукарев С. А. // *Уч. записки ЛГУ : Серия химическая.* — 1945. — Вып. 7, № 79. — С. 197—203.

10. *Лагздиня С.* Метод расчета термодинамических констант (ΔH_{298}^0 ; ΔG_{298}^0) / [Лагздиня С., Седмалис У., Вайвадс Д., Порман И.] // *Изв. АН ЛатвССР: Серия химическая.* — 1978. — № 3. — С. 304—306.

11. *Клепцова В. А.* Оценка стандартной энтальпии образования сложных кислородных соединений / В. А. Клепцова, Б. К. Касенов // *ЖОХ.* — 1991. — Т. 61 (123), вып. 2. — С. 289—291.

12. *Касенов Б. К.* Метод расчета энтальпии образования неорганических веществ / Касенов Б. К. // *ЖНХ.* — 1991. — Т. 36, вып. 6. — С. 1565—1567.

13. *Морачевский А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков — М. : Металлургия, 1985. — 136 с.

14. Оценка некоторых методов расчета энтальпий образования неорганических соединений на примере ферритов кальция и бария / Тараненкова В. В., Шабанова Г. Н., Романова В. В. // *Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ».* — Х. : НТУ «ХПІ», 2002. — Вып. 16. — С. 71—76.

15. *Вуд Д.* Термодинамика для геологов / Д. Вуд, Л. Фрейзер — М. : Мир, 1981. — 180 с.

16. *Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Ландия Н. А. — Тбилиси : Изд. АН ГрузССР, 1962. — 223 с.

Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.