

behaviour, cognition and mood. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2003. – № 47 (2). – P. 92 – 98.

10. *Philip C. Calder*. Long-chain polyunsaturated fatty acids and inflammation. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 54 – 61.

11. *Ricardo Uauy, Alan Dangour*. Dietary lipids and the brain during development and ageing. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 27 – 32.

12. *Nuzul A. Ibrahim, Zheng Guo, Xuebing Xu*. Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 37 – 45.

13. *Jeung Hee Lee, Casimir C. Akoh, Ki-Teak Lee*. Physical Properties of trans-Free Bakery Shortening Produced by Lipase-Catalyzed Interesterification. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 1 – 11.

14. *Mark Bertram, Petra Hildebrandt, David P. Weiner and others*. Characterization of Lipases and Esterases from Metagenomes for Lipid Modification. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 47 – 53.

15. *M. Guncheva, D. Zhiryakova, N. Radchenkova, M. Kambourova*. Acidolysis of Tripalmitin with Oleic Acid Catalyzed by a Newly Isolated Thermostable Lipase. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 129 – 132.

16. *G. Mingrone*. Dietary fatty acids and insulin secretion. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 79 – 84.

17. *Rachel M. Fisher and Per Sjogren*. Fatty acid composition in relation to the metabolic syndrome and associated cardiovascular risk factors. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 114 – 120.

18. *Richard J. Deckelbaum, Chuchun Chang, Tilla S. Worgall and Toru Seo*. Molecular mechanisms for biological endpoints of n-3 fatty acids. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 13 – 16.

19. *William Stillwell*. The role of polyunsaturated lipids in membrane raft function. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 107 – 113.

20. *Chakra Wijesundera, Claudio Ceccato, Peter Watkins and others*. Docosahexaenoic Acid is More Stable to Oxidation when Located at the sn-2 Position of Triacylglycerol compared to sn-1(3). // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 543 – 548.

Поступила в редколлегию 18.11.08

УДК 544.31

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Е.В. ХРИСТИЧ**,
Н.С. ЦАПКО, аспирант, **А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук,
В.В. ДЕЙНЕКА, стажер-преподаватель, 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 multicomponent systems with researches compound in their composition is created.

Трехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ 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 $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ входят два стабильных тройных соединения: $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Особый интерес вызывает исследование этих соединений, поскольку их существование носит дискуссионный характер.

Трехкомпонентное соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 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 $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 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. 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 $1320 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ с разложением на $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 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: $a = 6,72 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $b = 67,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $c = 96,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $\alpha = 88^\circ 22'$; $\beta = 111^\circ 03'$; $\gamma = 102^\circ 20'$. 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.

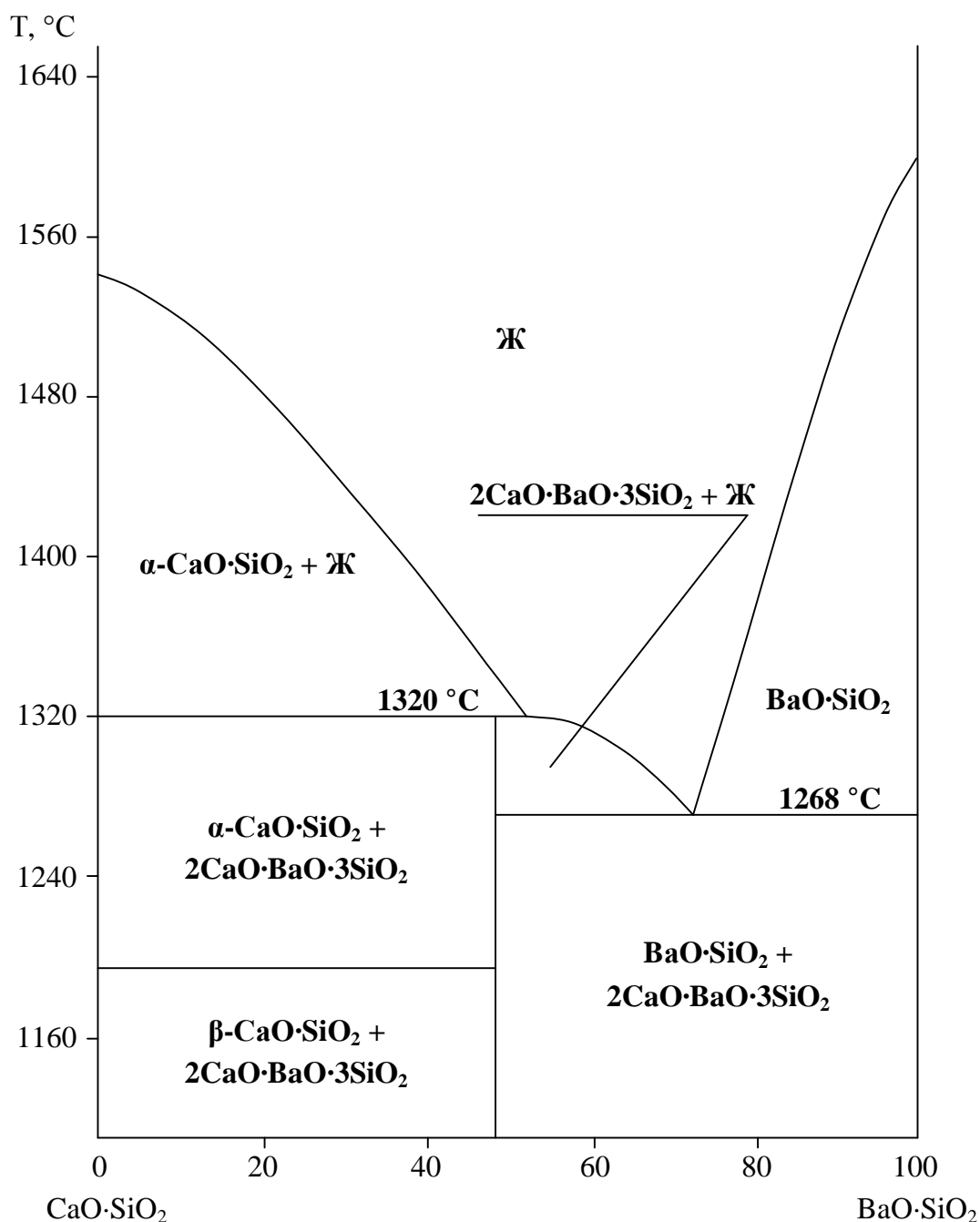


Рис. 1. Диаграмма состояния псевдосистемы CaSiO₃ – BaSiO₃ (по Эскола)

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 урав-

нения 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 таблице.

Таблица

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

Соединение	S^0_{298} , Дж/моль, рассчитанная по методикам				
	Истмена	Яцимирского	Вуда	Фрейзера	Среднее
$\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	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 $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 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.

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].

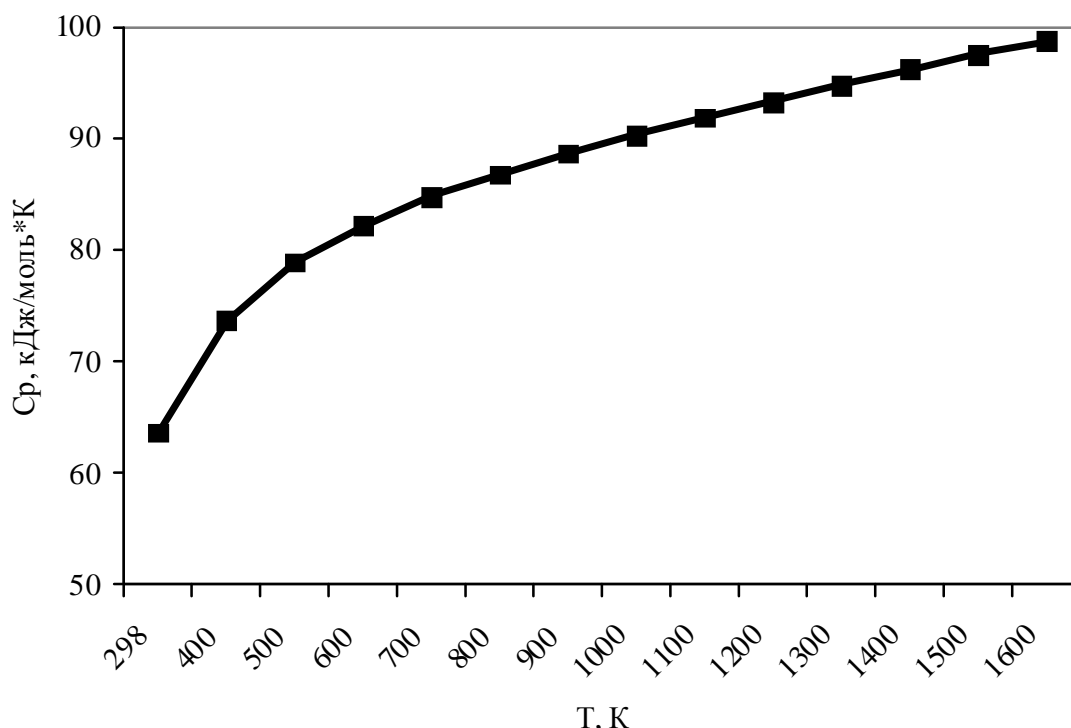


Рис. 2. Зависимость теплоемкости соединения $BaCa_2Si_3O_9$ от температуры

Была дана термодинамическая оценка вероятности образования соединения $BaCa_2Si_3O_9$ из исходных сырьевых компонентов: углекислого бария, углекислого кальция и оксида кремния в соответствии с реакцией:



При расчете учитывались полиморфные превращения $BaCO_3$ (1076К 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.

Анализ полученных данных показывает, что соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ наиболее интенсивно начинает образовываться при температуре 1076 К, которая характеризует фазовый переход $\alpha\text{-BaCO}_3$ в $\beta\text{-BaCO}_3$ 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

CaO – BaO – SiO₂, что позволит использовать полученные данные с современным материаловедением при изучении многокомпонентных систем, содержащих исследованное соединение.

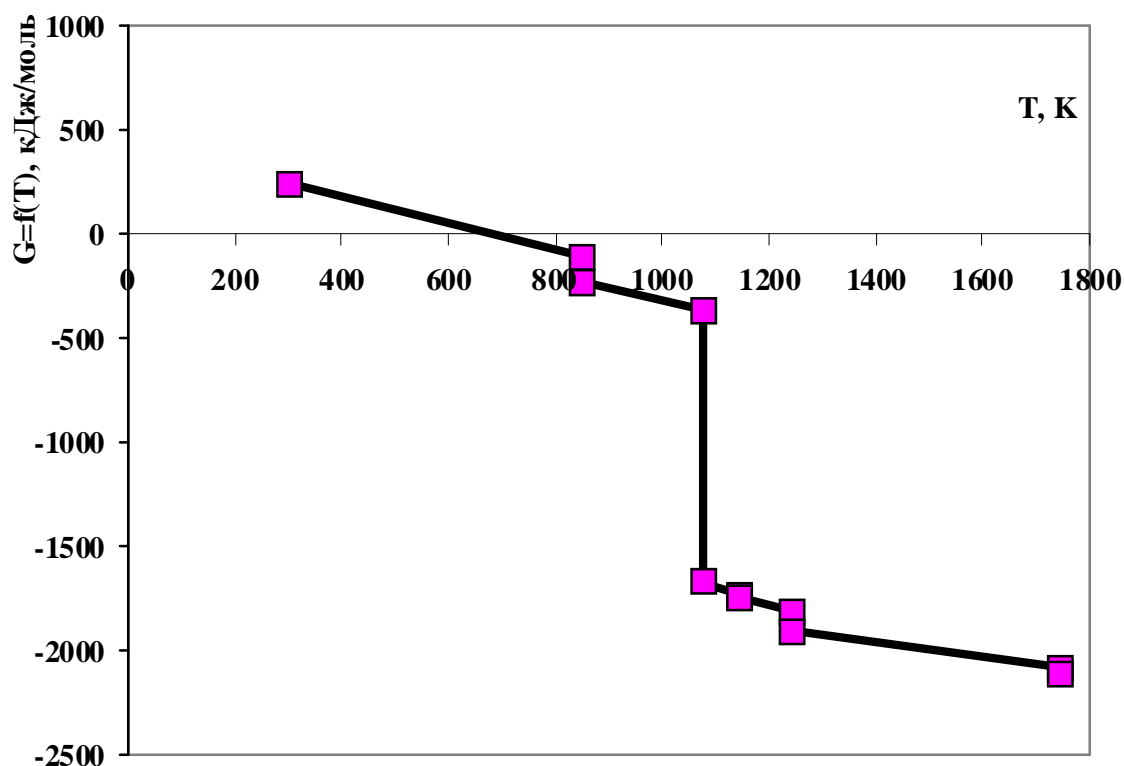


Рис. 3. Зависимость величины свободной энергии Гиббса от температуры для соединения BaCa₂Si₃O₉

Список литературы: 1. Nadachowski F., Grylicki M. Phasen – Gleichgewichte im System 2BaO·SiO₂ – 2CaO·SiO₂ – 2MgO·SiO₂ / 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 5BaO·3CaO·4GeO₂ 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 Ba₂SiO₄ – Ca₂SiO₄ / 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 (T = Ca_{0,69}Ba_{1,31}SiO₄; X = Ca_{1,52}Ba_{0,48}SiO₄) / 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. Въялков, Л.И. Христякиева, 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 CaO-BaO-SiO₂ 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 Ba₅Ca₃Si₄O₁₆ / 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 вязущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – 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, H 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.

УДК 666.65

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

СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

У статті наведено результати синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук та твердих розчинів системи $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$. Отримані твердофазним спіканням сегнетокераміки відрізняються стабільністю нелінійних властивостей та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

The results of the segnetoceramic synthesis on the base of compounds and solid solutions of the $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ system are presented. Received with help of solid-phase sintering segnetoceramics differ by nonlinear properties' stability and high field-performance data.

Во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, измерительной технике широко используются сегнетокерамические