

УДК 536.75

## РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ Ti, Zr, и Hf

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников

e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно–Уральский Государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 2 декабря 2003 г.

В последнее время в технике все чаще находят применение оксиды таких металлов, как Ti, Zr и Hf. Однако в литературе имеются довольно ограниченные сведения о термодинамических свойствах стехиометрических оксидов этих металлов, данные же по свойствам их нестехиометрических оксидов крайне бедны. Поэтому представляет интерес определение  $C_p$  этих оксидов путем теоретического расчета.

В работах [1, 2] для определения стандартных теплоемкостей нестехиометрических соединений предложена математическая модель. Эта модель основана на надежно проверенной методике расчета интегральной величины (обычно экспериментально измеренной), исходя из дифференциальных значений компонентов системы.

Основой в этом случае является то, что для всех параллельно протекающих процессов (встречные процессы также являются параллельными) справедлива аддитивность обратных величин. Иными словами, это линейная комбинация обратных величин, то есть гиперболическая взаимосвязь.

Титан, цирконий и гафний находятся в IVB группе Периодической системы и являются полными электронными аналогами, что обуславливает сходство их химических и физико–химических свойств. Так, Ti, Zr и Hf при стандартных условиях кристаллизуются в гексагональной структуре (Mg), их низшие оксиды  $MeO$  — в структуре NaCl,  $Me_2O_3$  — в гексагональной структуре типа  $\alpha-Al_2O_3$ , а  $MeO_2$  — в тетрагональной структуре или в структуре  $CaF_2$  (флюорит).

Для каждой структуры свойственна геометрическая характеристика — структурная постоянная, для сложных образований — производная (комбинация) частных констант [1, 2]. В этом случае для первой области твердых растворов  $Me-O$  обобщенная структурная постоянная, являясь комбинацией констант для структуры ГПУ и ГЦК, составляет  $k = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{3}}{4}} = 0,697831$ .

В этой области твердых растворов кристаллообразователем является металл, следовательно, уравнение для теплоемкости принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(MeO_x)} = \frac{1}{C_p(Me)} - \frac{x}{C_p(Me) + \frac{1}{2}C_p(O_2) + kC_p(MeO)}. \quad (1)$$

Решение ур. (1) относительно  $C_p(MeO)$  при  $x = 1$  позволяет определить неизвестные величины теплоемкостей оксидов  $MeO_x$  и  $C_p(MeO)$ .

После подстановки числовых значений в (1) находим уравнения для теплоемкостей оксидов в 1 области твердых растворов [3, 4, 5]:

$$\frac{1}{C_p(\text{TiO}_x)} = 0,039807 - 0,014768x, \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{ZrO}_x)} = 0,039413 - 0,014653x, \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{HfO}_x)} = 0,038836 - 0,014475x. \quad (4)$$

Во второй области твердых растворов кристаллообразователем является наиболее устойчивый оксид  $\text{MeO}_{1,5}$ . Сочетание гексагональных и тетрагональных структурных постоянных дает  $k_1 = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \sqrt{2} = 2,177324$ . Уравнение для теплоемкости в этой области имеет вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_2)} - \frac{2-x}{C_p(\text{MeO}_{1,5}) + C_p(\text{O}_2) + k_1 C_p(\text{MeO}_2)}. \quad (5)$$

Решение ур. (5) относительно  $C_p(\text{MeO}_{1,5})$  при  $x = 1$  позволяет определить величины теплоемкостей оксидов  $\text{MeO}_x$  и  $C_p(\text{MeO}_{1,5})$ .

После подстановки числовых значений в (5) получим уравнения для теплоемкостей во 2 области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(\text{TiO}_x)} = 0,028276 - 0,005060x, \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{ZrO}_x)} = 0,027408 - 0,004920x, \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{HfO}_x)} = 0,025975 - 0,004687x. \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (2) и (6), (3) и (7), (4) и (8) позволяет определить составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов, а уравнения (2)...(8) — величины теплоемкостей этих оксидов. Координаты точек равновесия  $x(1-2)$  составляют: Ti — 1,188; Zr — 1,233; Hf — 1,314.

Результаты расчетов приведены в табл. 1—4. В верхних строках приведены экспериментально определенные значения, в нижних строках — рассчитанные теоретически. На рис. 1 приведены данные для системы Ti—O. Для систем Zr—O и Hf—O зависимости имеют аналогичный вид.

Таблица 1

## Теплоемкости оксидов Ti, Zr и Hf (Дж/моль · К)

		Me	MeO	MeO <sub>1,5</sub>	MeO <sub>1,75</sub>	MeO <sub>2</sub>	MeO <sub>x(I-II)</sub>
1	Ti	25,121 ± 0,084	39,984 ± 0,209 39,938	48,324 ± 0,209 48,342	51,500 ± 0,209 51,491	55,078 ± 0,209 55,078	— 44,912
2	Zr	25,372 ± 0,209	— 40,387	— 49,928	53,172 ± 0,084 53,197	56,920 ± 0,293 56,923	— 46,861
3	Hf	25,749 ± 0,126	— 41,049	— 52,787	56,271 ± 0,209 56,266	60,240 ± 0,419 60,237	— 50,463

Таблица 2

**Теплоемкости оксидов Ti (Дж/моль · К)**

x	0,1	0,2	0,3	0,3333	0,4	0,6667	0,8
$C_p$	— 26,089	— 27,135	— 28,267	— 28,666	— 29,499	— 33,377	— 35,724
x	0,9	1,01		1,1	1,2	1,22	1,25
$C_p$	— 37,713	40,193 ± 0,419 40,175		— 42,441	— 45,037	— 45,243	— 45,556

Таблица 3

**Теплоемкости оксидов Zr (Дж/моль · К)**

x	0,079	0,16667	0,201	0,3333
$C_p$	26,140	27,049	27,422	28,961

Таблица 4

**Теплоемкости оксидов Hf (Дж/моль · К)**

x	0,104	0,119	0,152	0,255
$C_p$	26,788	26,944	27,296	28,454

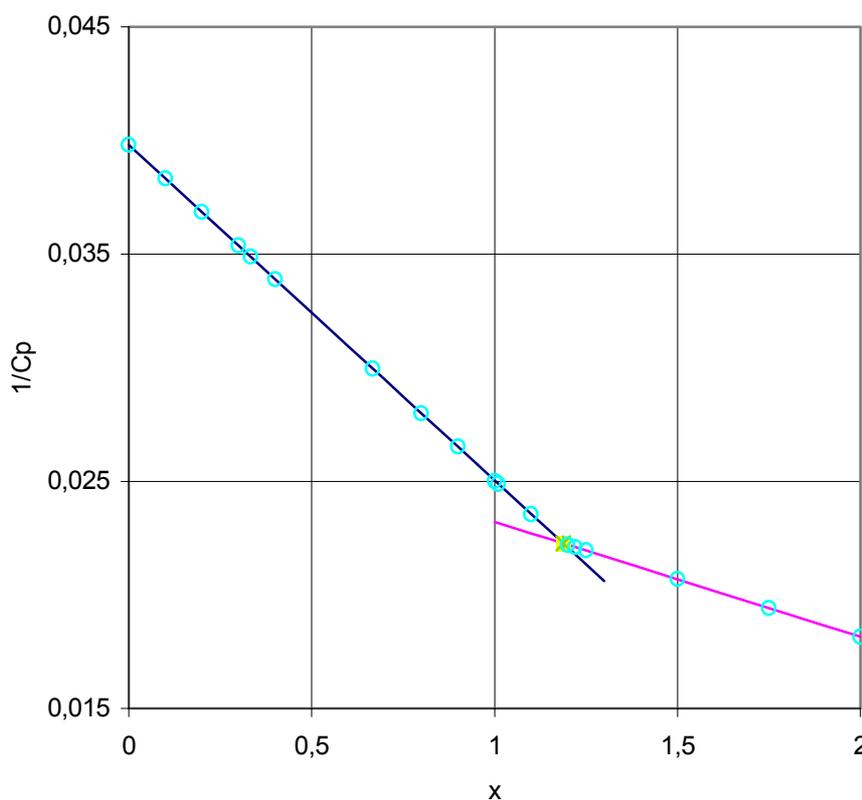


Рис. 1. Зависимость стандартной келджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) от состава оксида, отнесенной к одному молю металла

### Заключение

1. Математическая модель расчета теплоемкости проверена на стехиометрических оксидах титана, циркония и гафния. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин.
2. Получены уравнения для расчета теплоемкостей нестехиометрических оксидов в 1 и 2 областях твердых растворов.
3. Определены составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов на диаграмме  $C_p^0$  —  $x$  и найдены их теплоемкости.
4. Использование модели позволило предсказать неизвестные величины стандартных теплоемкостей в системах Ti, Zr, Hf — кислород.

### Список литературы

1. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей  $C_p$  нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН, 2003. № 4 (21).
2. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей  $C_p^0$  нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) // Вестник ЮУрГУ, 2003.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978—1982 / Под редакцией В.П. Глушко.
4. Термические константы веществ. М.: АН СССР, ВИНТИ / Под ред. В.П. Глушко. 1972. Вып. VI, ч. 1. 369 с.
5. Термические константы веществ. М.: АН СССР, ВИНТИ / Под ред. В.П. Глушко. 1974. Вып. VII, ч. 2. 343 с.