

УДК 541.123; 536.7

*И. И. КАНТОРОВИЧ, Е. И. МАРЧЕНКОВ,  
А. А. ВЕЧЕР, Л. И. СЕВКОВСКАЯ*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫХОДА ОКСИДА ИТТРИЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Низкотемпературная плазма достаточно широко используется для получения оксидных неорганических соединений [1, 2]. Весьма перспективным является получение указанных соединений, в том числе и оксидов РЗЭ, в высокочастотной плазме, использование которой обеспечивает максимальную чистоту целевого продукта [2].

Ввиду энергоемкости плазмохимических процессов важное значение имеет поиск путей снижения удельных энергозатрат. В случае, если процессы в плазме близки к равновесным (при использовании ВЧ плазмы при не слишком низких давлениях [3]), одним из таких путей является выбор оптимальных параметров с помощью предварительных термодинамических расчетов [4]. Синтез оксидов РЗЭ представляет собой сложную экспериментальную задачу, и термодинамические исследования позволяют более надежно и с меньшими затратами проводить соответствующие эксперименты.

Таким образом, термодинамический анализ близких к равновесным плазмохимических процессов имеет самостоятельное значение и должен предшествовать экспериментальным исследованиям.

В работе [5] показано, что удельные энергозатраты при плазмохимическом синтезе оксида иттрия снижаются с уменьшением температуры. Однако при температуре порядка 1000 К происходит резкое уменьшение выхода целевого продукта. При введении в ВЧ плазму водного раствора хлорида иттрия возрастает скорость перемешивания реагентов. Это дает возможность проводить синтез при более низкой, чем при вводе в плазму порошков, температуре, которая может быть близка к температурной границе области существования оксида иттрия. Кроме того, изменяя состав плазмообразующего газа, расход и положение ввода раствора, можно менять степень перемешивания и регулировать дисперсность. При этом температура в зоне реакции может варьироваться в достаточно широких пределах. Обнаруженное в [5] резкое изменение выхода оксида иттрия при понижении температуры приводит к тому, что удельные энергозатраты и параметры синтезируемого порошка становятся чувствительными к небольшим изменениям температуры. В связи с этим нами проведено более детальное исследование нижней температурной границы области существования оксида иттрия  $T_1$ . Отметим, что температура  $T_1$  характеризует также границу области максимального выхода сложных оксидных соединений алюминия и иттрия [6].

Термодинамический анализ проводился в предположении постоянных давления и температуры с использованием метода минимизации изобарно-изотермического потенциала. Наибольшие трудности в реализации этого метода возникают при расчете равновесного состава смеси, содержащей конденсированные компоненты. Мы воспользовались методом,

основанным на предположении о взаимной нерастворимости конденсированных компонент [7, 8]. Такое рассмотрение вполне пригодно для описания термодинамики гетерогенных смесей в плазменном потоке. Действительно, конденсированное вещество в реакционной зоне представляет собой совокупность мелкодисперсных частиц, каждую из которых можно считать состоящей из одной компоненты.

При построении алгоритма использован подход, разработанный в [8]. По сравнению с [8] изменено определение постоянной  $A$  в выражении для мольных долей конденсированных компонент. С учетом этого систему нелинейных уравнений, определяющую мольные доли  $M_i$  и множители Лагранжа  $\lambda_j$ , можно представить в следующем более компактном виде:

$$\sum_{i=1}^k r_{ij} \exp x_i = P \delta_{ij}; \quad j = 1, \dots, m, \quad (1)$$

$$\text{где } r_{ij} = n_{ij} - \frac{n_{i1} N_j}{N_1} + \alpha_{ij};$$

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij}; & i \leq k' \\ 0; & i > k' \end{cases};$$

$$x_{ij} = \ln z M_i = \frac{A_i}{R} \left( \Phi_i + \sum_{j=1}^m n_{ij} \lambda_j \right),$$

$$A_i = \begin{cases} 1; & i \leq k' \\ A; & i > k' \end{cases};$$

$$Z = \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^k n_{ij} \exp x_i;$$

$\Phi_i$  — полный приведенный изобарно-изотермический потенциал  $i$ -ой компоненты при давлении 1 атм;  $k$  — полное число компонент;  $k'$  — число газообразных компонент;  $P$  — давление,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера;  $(m-1)$  — число химических элементов;  $N_j$  — число молей  $j$ -го химического элемента на один килограмм смеси;  $n_{ij}$  — число атомов  $j$ -го элемента в  $i$ -ой компоненте для  $j < m$  или кратность ионизации  $i$ -ой компоненты при  $j = m$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $A$  — достаточно

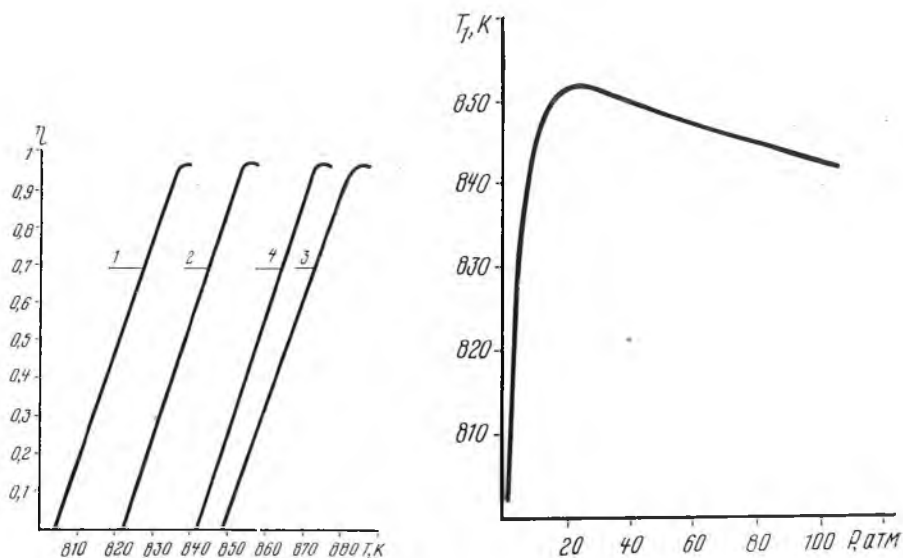


Рис. 1. Зависимость выхода  $Y_2O_3$  от температуры:  
1 —  $P = 1$  атм; 2 — 2 атм; 3 — 10 атм; 4 — 100 атм

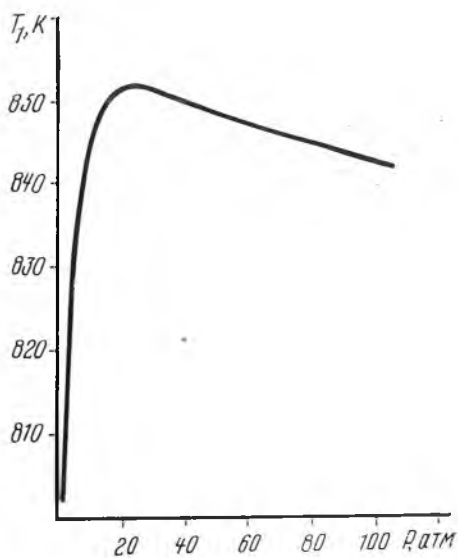


Рис. 2. Зависимость нижней температурной границы области существования  $Y_2O_3$  от давления

большое число (результаты расчета не зависят от величины постоянной  $A$ , если значение  $A$  велико).

Выход оксида иттрия определялся по найденному из решения системы

(1) значению  $M_s$  соотношением  $\eta = M_s / \tilde{M}_s$ ,  $\tilde{M}_s = \min(N_j / n_{sj})$ ;  $1 \leq j \leq m-1$ , где  $s$  — номер целевого продукта (оксида иттрия) в списке возможных компонент. Расчеты проводились для тех же исходных данных, что и в [5].

На рис. 1 изображена зависимость выхода оксида иттрия от температуры  $T$  для различных давлений. Функция  $\eta(T)$  хорошо аппроксимируется прямой линией, причем угловой коэффициент можно считать не зависящим от давления и равным 0,035. Таким образом, зависимость  $\eta(T)$  можно представить в виде:  $\eta(T) = 0,035[T - T_1(P)]$ ;  $T_1' < T < T_1$ .

Ширина температурного интервала, на котором выход изменяется от максимального значения до нуля, слабо зависит от давления и составляет примерно  $30^\circ$ .

Зависимость нижней границы области существования оксида иттрия  $T_1$  от давления смеси  $P$  показана на рис. 2, из которого видно, что функция  $T_1(P)$  является немонотонной. Максимальная температура, достигаемая при давлении 22 атм, равна 853 К. Слева от максимума функция  $T_1(P)$  убывает гораздо быстрее, чем в области высоких давлений. Таким образом, для получения минимальных энергозатрат синтез оксида иттрия необходимо проводить при низких давлениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пархоменко В. Д., Верещак В. Г., Петровский В. А., Голобородько В. П.— В сб.: Плазмохимия-79. Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии, т. 2. М., 1979, с. 43.
2. Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Сорокин Л. М.— В сб.: Проблемы химии и химической технологии. М., 1977, с. 11.
3. Гойхман В. Х., Гольдфарб В. М.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 232.
4. Слынько Л. Е.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 164.
5. Канторович И. И., Бабаевский А. Н., Вечер А. А., Марченков Е. И.— ИФЖ, 1979, т. 37, № 6, с. 1063.
6. Вечер А. А., Канторович И. И., Марченков Е. И., Бабаевский А. Н.— ИФЖ, 1981, № 1, с. 143.
7. Сиярев Г. Б.— Труды МВТУ, 1973, № 159, с. 35.
8. Сиярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е.— Там же, с. 60.

Поступила в редакцию  
10.11.83.

Кафедра физической химии

УДК 541.11

А. Ф. ПОЛУЯН, А. А. ВЕЧЕР,  
В. В. САМОХВАЛ, А. А. САВИЦКИЙ

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАШИРЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ранее обнаружено существование четырех кристаллических модификаций оксида висмута:  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  [1—4]. Метастабильные  $\gamma$ - и  $\beta$ -модификации существуют только при определенных условиях. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , имеющая моноклинную решетку с псевдоромбической элементарной ячейкой, переходит в  $\delta$ -фазу при  $725\text{—}730^\circ\text{C}$  [5]. Высокотемпературная  $\delta$ -фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , для которой характерна гранецентрированная кубическая решетка типа флюорита, плавится при температуре  $824 \pm 2^\circ\text{C}$  [4]. Кубическая объемноцентрированная  $\gamma$ -фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  образуется из  $\delta$ -фазы при особых условиях охлаждения от температуры  $750^\circ\text{C}$  [6].  $\beta$ -Модификация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с тетрагональной структурой возникает в результате охлаждения  $\delta\text{—Bi}_2\text{O}_3$  при температуре  $650^\circ\text{C}$ , а затем переходит в  $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$  в интервале  $650\text{—}500^\circ\text{C}$  [7]. В работе [6] отмечено, что температуры превращений  $\delta \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\delta \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \alpha$  зависят от скорости охлаждения и термической предыстории образца. Температура перехода