

УДК 544.3

Субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ч.1. Термодинамический анализ твердофазных реакций синтеза тройных оксидных соединений системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / *О.В. Костыркин (УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина), Г.Н. Шабанова (НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина), С.М. Логвинков, Н.С. Цапко (ХНЭУ им С. Кузнеця, г. Харьков, Украина).*

Приводятся результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для модельных реакций возможного синтеза тройных оксидных соединений системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Установлена термодинамическая вероятность протекания указанных реакций в направлении синтеза тройных соединений системы с учетом локализации их составов. Описан возможный механизм термодинамически выгодного развития взаимодействия в направлении образования $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Ключевые слова: тройной оксид, энергия Гиббса, термодинамическая вероятность, механизм взаимодействия, синтез.

UDK 544.3

Subsolidus construction of $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system. Part 1. Thermodynamic analysis of solid-phase reactions of triple oxide composition synthesis of $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system. / *O.V. Kostyrkin (UkrSART, Kharkov, Ukraine), G.N. Shabanova (NTU «KhPI», Kharkov, Ukraine), S.M. Logvinkov, N.S. Tsapko (KhNEU named S. Kyznetsa, Kharkov, Ukraine)*

The results of the calculation of free Gibbs energy change depending on the temperature of model reactions of a possible synthesis of triple oxide compositions of $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system are presented. Thermodynamic probability of the given reactions behavior in the direction of triple system compounds taking into account their composition localization has been determined. Possible mechanism of thermodynamically advantageous development of interaction in the direction of the formation of $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ has been described.

Key words: triple oxide, Gibbs energy, thermodynamic probability, interaction mechanism, synthesis.

Система $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ вызывает интерес исследователей с точки зрения возможности получения на основе ее композиций ферромагнитных материалов для защиты от электромагнитного излучения. При изучении литературных данных сведений о

полном строении указанной тройной системы не было обнаружено, а информация о строении двойных подсистем, входящих в ее состав, носит достаточно противоречивый характер [1-3].

Субсолидусное строение системы представляется достаточно сложным из-за наличия в ней не только трех простых и девяти бинарных оксидных соединений, но и трех тройных – $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. В связи с этим рационально выполнять термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусной области этой системы поэтапно. Вначале рассмотрим термодинамику процессов возможного синтеза тройных оксидных соединений с учетом локализации их составов в системе $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, затем проанализировав фазовые равновесия в исследуемой системе без тройных соединений, установим стабильные комбинации фаз.

Все вышеперечисленные теоретические исследования в системе $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ невозможно провести без наличия данных об исходных термодинамических константах. В литературных источниках не были найдены необходимые для расчета термодинамические данные, в связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин для тройных оксидов $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ и для бинарного BaCoO_2 с использованием известных методик [4-5].

Исходные данные для проведения термодинамического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Формула соединения	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Источник
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
Fe_2O_3	821,36	89,96	98,28	9,04	14,85	[1]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5886,09	609,19	348,60	1168,82	-	[1]
BaFe_2O_4	1282,81	158,99	172,38	20,88	5,94	[1]
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1763,97	229,07	295,03	-	51,09	[1]
BaCoO_2^*	837,13	123,08	78,99	38,34	4,49	-
CoFe_2O_4	1087,4	134,7	131,8	141,42	-	[6]
$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}^*$	6848,23	785,98	812,71	203,71	140,65	-
$\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}^*$	7987,63	895,36	1029,37	151,06	214,45	-
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}^*$	12609,45	1396,22	1566,51	255,75	314,43	-

*- расчетные значения

Локализация точек составов тройных оксидных соединений определена их стехиометрией и выполнена нами для большей наглядности на рис. 1 схематически, т.е. с сохранением топологической точности, но без соблюдения концентрационного масштаба. На рис. 1 сохранены соединительные прямые между точками составов, которые иллюстрируют взаимоотношения фаз системы в модельных реакциях синтеза тройных оксидов (табл. 2).

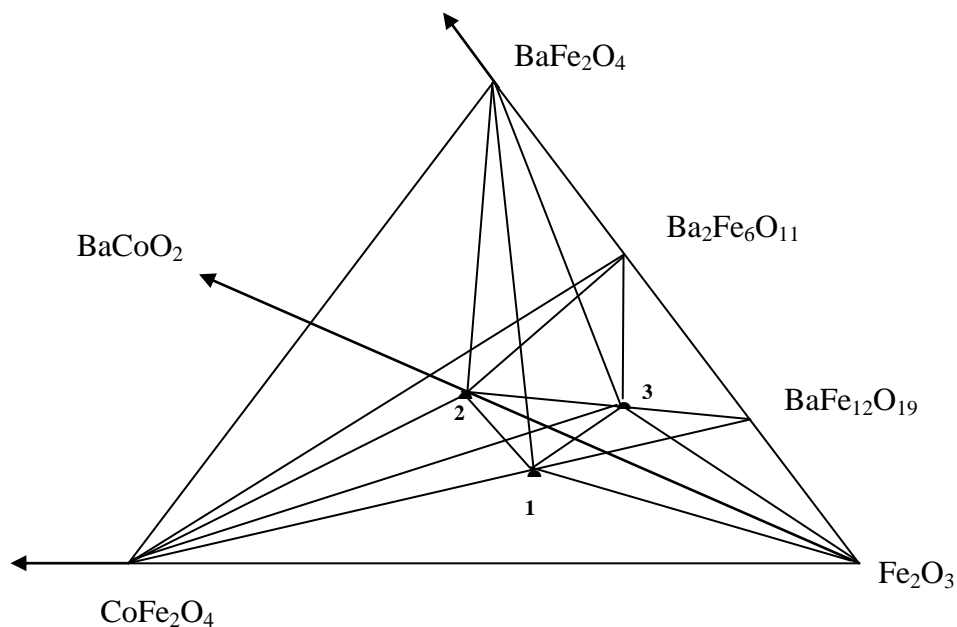


Рис. 1 Схема локализации составов тройных оксидных соединений в системе $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 – $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$; 2 – $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$; 3 – $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)

При составлении модельных реакций синтеза тройных оксидов (табл. 2) не учитывали возможные их взаимосвязи с ферритами бария (кроме BaFe_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и BaCoO_2 (кроме взаимосвязи с $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), которые не отображены на рис. 1. Ограничение обусловлено стремлением минимизировать количество трудоемких расчетов с учетом эмпирического правила – синтез сложных оксидов реализуется с участием более простых оксидных соединений, составы которых находятся в ближайшей концентрационной области системы. В противном случае возрастает вероятность формульной записи виртуального механизма взаимосвязи (без учета всех промежуточных соединений и реакционных стадий).

Прежде всего отметим, что оксидный состав соединения $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, обуславливает топологическую необходимость существования двух коннод: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Фигуративная точка состава $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ располагается на соединительной прямой между точками составов CoFe_2O_4 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые наиболее близки к точке простого оксида Fe_2O_3 , отвечающей одной из вершин концентрационного треугольника исследуемой системы. Модельная реакция 3 (табл. 2)

отображает локализацию соединения $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ в системе, а рассчитанные значения $\Delta G = f(T)$ для этой реакции указывают на отсутствие термодинамической вероятности ее развития в направлении синтеза $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ непосредственно из CoFe_2O_4 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В данном случае более вероятен синтез вышеприведенного тройного оксида из CoFeO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и Fe_2O_3 по реакции 8 (табл. 2).

Таблица 2

Значения изменения свободной энергии Гиббса от температуры для реакций синтеза тройных соединений

№	Реакция	ΔG , кДж/моль при T, К						
		800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	$\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 2 \text{BCo} + 6 \text{F}$	281,16	308,41	341,34	379,41	422,29	469,71	521,48
2	$\text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12} = 3 \text{BF} + 2\text{CoF} + 7\text{F}$	895,79	922,24	947,308	969,98	989,64	1005,81	1018,17
3	$\text{BCo}_2\text{F}_8 = \text{BF}_6 + \text{CoF}$	-65,60	-105,35	-179,44	-291,06	-442,43	-635,15	-870,47
4	$5 \text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 6\text{CoF} + 2 \text{BCo}_2\text{F}_8 + 8\text{BF}$	1481,27	1443,36	1387,78	1315,25	1226,37	1121,61	1001,35
5	$9 \text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 2\text{BCo}_2\text{F}_8 + 14\text{CoF} + 8\text{B}_2\text{F}_3$	280,75	175,34	24,06	-175,22	-423,88	-722,88	-1072,96
6	$7 \text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 8 \text{BCo} + 6 \text{CoF} + 6 \text{BF}_6$	-613,03	-839,82	-1244,94	-1844,81	-2650,78	-3671,14	-4912,33
7	$\text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12} = \text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 + \text{BF}_6$	-117,29	-144,76	-199,87	-285,66	-404,25	-557,17	-745,64
8	$2 \text{BCo}_2\text{F}_8 = 4 \text{CoF} + \text{B}_2\text{F}_3 + 9\text{F}$	539,10	562,42	578,14	584,14	579,03	561,79	531,66
9	$2 \text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12} = 4 \text{CoF} + 3 \text{B}_2\text{F}_3 + 11 \text{F}$	617,92	647,55	671,09	685,81	689,24	681,95	661,03
10	$\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 2 \text{CoF} + \text{B}_2\text{F}_3 + \text{F}$	91,09	81,97	66,91	45,44	17,24	-17,89	-60,14
11	$5 \text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_6 = 10 \text{CoF} + 4 \text{BF}_6 + 6 \text{BF}$	-8965,24	-9615,6	-10458,33	-11496,67	-12732,78	-14168,13	-15803,85
12	$5 \text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12} = 10 \text{CoF} + 7 \text{BF}_6 + 8 \text{BF}$	763,61	508,83	29,58	-695,15	-1679,71	-2934,57	-4467,80
13	$\text{Co} + \text{BCo} + 2 \text{BF}_6 = \text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12}$	237,28	298,68	414,07	589,02	827,39	1132,0	1505,05
14	$8\text{BCo} + 10 \text{BF}_6 + 3 \text{BCo}_2\text{F}_8 = 7 \text{B}_3\text{Co}_2\text{F}_{12}$	1236,74	1536,12	2104,07	2968,82	4149,82	5661,40	7514,62

Примечание: B – BaO; Co – CoO; F – Fe_2O_3

Другое тройное соединение $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ имеет оксидный состав, который отображается в концентрационном треугольнике системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ точкой на соединительной прямой между точками составов бинарного и простого оксида: BaCoO_2 и Fe_2O_3 (рис. 1). Результаты расчетов изменения свободной энергии Гиббса для реакции 1 (табл. 2) указывают на возможность непосредственного синтеза $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ из BaCoO_2 и Fe_2O_3 . Однако из-за концентрационной удаленности друг от друга точек составов BaCoO_2 и Fe_2O_3 реакция 1, скорее всего, не отображает всех промежуточных продуктов и стадий реального механизма взаимодействия. Косвенно об этом свидетельствует более высокая термодинамическая вероятность синтеза $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (по реакции 4, табл. 2) из соединений, точки составов которых более близки к точке состава синтезируемого тройного соединения. Вместе с тем, реакция 4 реализуется через участие тройного соединения $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ в качестве исходного реагента, что указывает на первичность его синтеза в сравнение с $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Реакция 5 (табл. 2) обратима, на что указывает изменение знака ΔG при температуре около 1187 К, т.е. выше этой температуры соединение $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ термодинамически нестабильно по отношению к CoFeO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. Не стабильно соединение $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и по отношению к BaCoO_2 , CoFeO_4 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, на что указывают отрицательные значения ΔG реакции 6 (табл. 2). Аналогичная ситуация описывается результатами расчетов изменения свободной энергии Гиббса для реакции 11 (табл. 2) – также отмечается нестабильность $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ по отношению к CoFeO_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и BaFe_2O_4 . Термодинамическая вероятность синтеза $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ существует при взаимодействии CoFeO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и Fe_2O_3 по реакции 10 (табл. 2).

Тройное соединение $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (точка 3 на рис. 1) имеет оксидный состав, локализуемый его на соединительной прямой между точками составов соединений $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, что отображает реакция 7 (табл. 2). Отрицательные значения ΔG для реакции 7 указывают на термодинамическую нестабильность $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ по отношению к $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, т.е. на невозможность синтеза $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ из отмеченных оксидов. Более реален механизм синтеза $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ в соответствие с реакцией 2 (табл. 2), для которой расчетные значения ΔG положительны и термодинамически выгодно развитие взаимодействия в направлении образования $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Указанное тройное соединение может синтезироваться из CoFeO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и Fe_2O_3 по механизму реакции 9 (табл. 2), а также по механизму реакции 12 до ~ 1220 К – температуры обратимости, выше которой $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ уже термодинамически нестабильно по отношению к CoFeO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ и Fe_2O_3 . Реакции № 13-14 (табл. 2) не

вносят существенных изменений в рассмотренную выше ситуацию, и не могут иметь решающего значения в синтезе $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Полное рассмотрение всех возможных реакций синтеза тройных оксидных соединений исследуемой системы по количеству включает суммарное число сочетаний по три всех связей, отходящих от точек составов каждого соединения. Термодинамический анализ реакций синтеза тройных соединений важен для установления наиболее вероятного механизма взаимодействия и имеет ограниченную ценность для основной задачи – установления всех стабильных парных и тройных комбинаций фаз исследуемой системы. Соответственно, следует более подробно проанализировать твердофазные обменные реакции типа «2=2» и «2=3» (т.е. два исходных и два конечных реагента, два исходных и три конечных реагента).

Библиографический список

1. **Г.Н. Шабанова** Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе // Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.
2. **Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева** Диаграммы состояния силикатных систем: справ. Вып.1: Двойные системы / – Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
3. **Летюк Л.М., Журавлев Г.И.** Химия и технология ферритов // Л.: Мир, 1983. – 254 с.
4. **Ландия Н.А.** Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. // Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
5. **Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.** Термодинамика силикатов // – М.: Стройиздат, 1972. – 350 с.
6. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.