

УДК 544.344.013

Г.Н. Шабанова, М.Ю. Иващенко, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин, Н.С. Цапко

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ В
СИСТЕМЕ $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Национальный технический университет “ХПИ”

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г. Харьков

В статье рассматривается возможность существования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с целью выявления областей составов, пригодных для получения специальных вязущих материалов. Рассчитаны термодинамические константы для данного соединения. Полученные результаты термодинамических и экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о возможности существования данного тройного соединения в указанной системе.

Развитие различных отраслей промышленности требует разработки новых защитных материалов с комплексом заданных эксплуатационных характеристик. С этой точки зрения представляет интерес трехкомпонентная система $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, включающая в себя гидравлически активные соединения, а также соединения с высокой степенью защиты от излучений. Ранее проведенные исследования [1,2] с помощью термодинамического анализа позволили произвести триангуляцию данной системы при предполагаемой температуре синтеза 1300°C . В системе не рассматривалось наличие трехкомпонентных соединений. С этой целью в области системы, ограниченной фазами BaAl_2O_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, были проведены дополнительные термодинамические и экспериментальные исследования с учетом возможного образования тройных соединений и коррективы строения данной системы.

Авторами [3] было исследовано существование тройного соединения $\text{Ba}_2\text{AlFeO}_5$ в данной системе по аналогии с соединением $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Полученные результаты исследований опровергли существование соединения $\text{Ba}_2\text{AlFeO}_5$ в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, что согласуется с данными других исследователей [4].

В работе [5] сообщается о существовании соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$, полученного из смеси исходных компонентов ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) методом осаждения из раствора. Данное соединение имеет М-типа гексагональную структуру с параметрами кристаллической решетки: $a_0=5,871 \text{ \AA}$, $c_0=3,190 \text{ \AA}$, однако в литературе отсутствуют его термодинамические характеристики. Поэтому, целью данного исследования явилась термодинамическая оценка вероятности образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также предпринята попытка его синтеза.

Поскольку в литературе для указанного тройного соединения нами не обнаружены термодинамические данные, необходимо рассчитать все исходные константы. Для расчета стандартной энтальпии образования данного соединения применялась методика, изложенная в работе [6]. Значение стандартной энтальпии образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ из простых оксидов составляет

$$\Delta H_{298}^0 = -17502,72 \text{ Дж/моль.}$$

Расчет стандартной энтропии трехкомпонентного соединения производился согласно методики Дж Вуда и Л. Фрейзера [7]. Получен-

Исходные термодинамические константы

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	$-\Delta G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	$C_p=f(T)$, Дж/(моль·К)			Источник
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
α -BaCO ₃	1218,80	1138,89	112,13	86,96	48,99	11,97	[9]
β -BaCO ₃	—	—	—	154,91	—	—	[9]
γ -BaCO ₃	—	—	—	163,29	—	—	[9]
BaO	558,15	528,44	70,29	53,30	4,35	8,30	[9]
CO ₂	393,51	394,38	213,94	44,14	9,04	8,54	[9]
γ -Al ₂ O ₃	1637,20	1541,39	52,51	68,49	46,44	—	[9]
α -Al ₂ O ₃	1675,61	1582,33	50,92	114,77	12,80	35,44	[9]
Fe ₂ O ₃	821,36	739,61	89,96	98,28 150,62 132,63	77,82	14,85	[9]
BaAl ₁₂ O ₁₉	10740,33	10151,81	376,56	738,22	70,50	221,75	[10]
BaFe ₁₂ O ₁₉	5886,09	—	609,19	695,79	154,60	—	[10]
BaAlFe ₁₁ O ₁₉	17502,72	—	1182,90	328,89	95,48	—	[p]

Примечание: [p] – рассчитанные термодинамические константы

ное значение стандартной энтропии соединения BaAlFe₁₁O₁₉ составляет $\Delta S^0_{298} = 1182,9$ Дж/(моль·К).

По методу Ландия Н.А. [8] были рассчитаны коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры как для ферромагнитных сложных кислородных соединений. Поскольку температура плавления соединения BaAlFe₁₁O₁₉ не известна, поэтому для выполнения расчета была принята температура 1000^oC, указанная в работе [5].

В результате проведенных расчетов выведено уравнение зависимости теплоемкости от температуры, которое имеет следующий вид:

$$C_p = 328,89 + 95,48 \cdot 10^{-3} \cdot T.$$

Графически зависимость теплоемкости от температуры представлена на рис. 1.

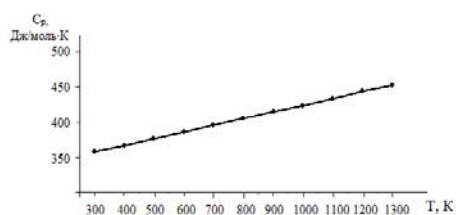


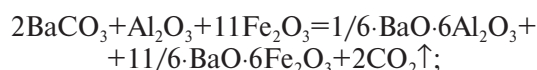
Рис. 1. Зависимость теплоемкости соединения BaAlFe₁₁O₁₉ от температуры

В ходе проведения термодинамической оценки вероятности образования трехкомпонентного соединения BaAlFe₁₁O₁₉ в системе BaO–Al₂O₃–Fe₂O₃ было рассмотрено протекание следующих возможных твердофазных реакций:

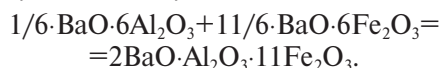
1) реакция образования BaAlFe₁₁O₁₉ из углекислого бария, глинозема и оксида железа (III):



2) реакция образования двойных соединений BaAl₁₂O₁₉ и BaFe₁₂O₁₉ вместо трехкомпонентного из тех же сырьевых материалов:



3) реакция образования тройного соединения BaAlFe₁₁O₁₉ из бинарных соединений BaAl₁₂O₁₉ и BaFe₁₂O₁₉:



Исходные термодинамические данные для расчета свободной энергии Гиббса представлены в табл. 1.

Термодинамические расчеты свободной энергии Гиббса для исследуемых реакций проводились в температурном интервале 900–1600 К согласно известной методики [9], результаты которых представлены в табл. 2. Графическая зависимость рассчитанной энергии Гиббса от температуры представлена на рис. 2.

Таблица 2

Значения изменения $\Delta G=f(T)$

Температура, К	$\Delta G=f(T)$, кДж/моль·К		
	реакция 1	реакция 2	реакция 3
900	-4921,90	-461,98	-4459,92
1000	-4800,47	-479,03	-4321,44
1100	-4665,70	-495,45	-4170,21
1200	-4518,83	-511,62	-4007,21
1300	-4360,86	-527,60	-3833,27
1400	-4192,67	-543,59	-3649,08
1500	-4014,98	-559,77	-3455,21
1600	-3828,45	-576,21	-3252,23

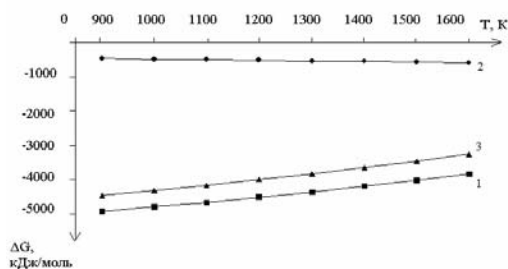


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры: 1 – реакция 1; 2 – реакция 2; 3 – реакция 3

Анализ результатов расчета свободной энергии Гиббса исследуемых реакций указывает на термодинамическую предпочтительность образования тройного соединения $BaAlFe_{11}O_{19}$ как из сырьевых компонентов (реакция 1), так и из бинарных соединений $BaAl_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12}O_{19}$ (реакция 3).

Для экспериментальной проверки возможности существования тройного соединения $BaAlFe_{11}O_{19}$ была предпринята попытка его синтеза из химически чистых компонентов: $BaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Сырьевые компоненты, взятые в заданном стехиометрическом соотношении, подвергались «мокрому» помолу (влажность 50%) в шаровой мельнице с последующей сушкой. Обжиг производился при температуре $1200^{\circ}C$ с резким охлаждением. Полученные после обжига образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа.

Представленные на рис. 3 результаты рентгенофазового анализа образцов свидетельствуют о том, что основными продуктами обжига являются трехкомпонентное соединение $BaAlFe_{11}O_{19}$ и гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$.

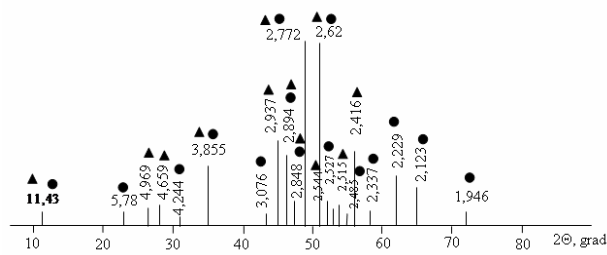


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма спека, обожженного при $T=1200^{\circ}C$: ▲ – $BaAlFe_{11}O_{19}$; ● – $BaFe_{12}O_{19}$

Результаты проведенного комплекса теоретических и экспериментальных исследований позволяют утверждать, что в системе $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ присутствует тройное соединение $BaAlFe_{11}O_{19}$, что подтверждается другими исследованиями [5]. Однако, с нашей точки зрения данное тройное соединение метастабильное, вероятное образование ряда твердых растворов. Для того чтобы установить температурный ин-

тервал существования тройного соединения $BaAlFe_{11}O_{19}$ потребуются проведение дополнительных экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамический анализ субсолидусного строения системы $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С.16-20.
2. Уточнение субсолидусного строения системы $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ / Шабанова Г.Н., Иващенко М.Ю., Ворожбийан М.И. и др. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2012. – № 63 (969). – С.27-32.
3. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Быканов С.Н. К вопросу о существовании тройного соединения Ba_2AlFeO_5 в системе $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ // Вопр. химии и хим. технологии. – 2002. – № 1. – С.60-63.
4. Fazę mineralne bogatej w bar czkńcy by a wet chemical process / Kurdowsk W., Sung Yong An, Sang Won Lee, Dong Hyeok Choi and oth. // Phys. Stat. sol. (c). – 2004. – Vol.1. – № 12. – P.3310-3314.
6. Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук // Львівські хімічні читання-2011: зб. наук. праць 13 наук. конф.: – Львів: Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка. – 2011. – С.46.
7. Вуд Д., Фрейзер Л. Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981. – 180 с.
8. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР. – 1962. – 223 с.
9. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
10. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Монография. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.

Поступила в редакцию 03.04.2014

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF $BaAlFe_{11}O_{19}$ TRIPLE COMPOUND EXISTENCE IN $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ SYSTEM

G.N. Shabanova ^a, M.Y. Ivashchenko ^b, M.I. Vorozhbiian ^b, O.V. Kostyrkin ^b, N.S. Tsapko ^a

^a National Technical University Kharkov Polytechnic Institute, Kharkov, Ukraine

^b Ukrainian State Academy of Railway Transport, Kharkov, Ukraine

Three component system $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ has been considered in this work with the aim to determine the possibility of $BaAlFe_{11}O_{19}$ triple compound existence. Thermodynamic researches have been held with the use of modern methods. The value of standard enthalpy of the formation of a triple compound from simple oxides (ΔH_{298}°) has been calculated. The value of standard entropy (ΔS_{298}°) of the given triple compound has been calculated according to G. Wood and L. Fraser method. The coefficients of dependence of thermal capacity on temperature have been calculated according to

Landia L.A. method as in the case with ferromagnetic complex compound. The behavior of possible three-phase reactions of the given triple compound has been simulated in this work. Thermodynamic preference of triple compound formation from ($BaCO_3$, Al_2O_3 u Fe_2O_3) raw components has been determined. The existence of $BaAlFe_{11}O_{19}$ triple compound has been determined experimentally by means of three-phase synthesis method and it is proved by X-ray phase analysis. The existence of $BaAlFe_{11}O_{19}$ metastable compound in $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system near $BaAl_{12}O_{19}-BaFe_{12}O_{19}$ konode in the form of a number of solid solutions has been determined on the basis of the analysis of thermodynamic and experimental results.

Keywords: barium aluminaferrite; enthalpy; entropy; Gibbs free energy.

REFERENCES

1. Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Ivashenko M.Y., Kostyrkin O.V. Termodinamicheskii analiz subsolidusnogo stroeniya sistemy $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [Thermodynamic analysis of subsolidus construction of $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2011, vol. 9, pp. 16-20. (in Russian).
2. Shabanova G.N., Ivashenko M.Y., Vorozhbiyan M.I., Kostyrkin O.V., Kiseleva S.A. Utochnenie subsolidusnogo stroeniya sistemy $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [Specification of subsolidus construction of $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system]. *Vestnik NTU "KhPI"*, 2012, vol. 63(969), pp. 27-32. (in Russian).
3. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Bykanov S.N. K voprosu o sushestvovanii troinogo soedineniya Ba_2AlFeO_5 v sisteme $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [About the existence of Ba_2AlFeO_5 triple compound in $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2002, no. 1, pp. 60-63. (in Russian).
4. Kurdowski W. Fazy mineralne bogatej w bar czkńsci układu $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. *Cement-Wapno-Gips*, 1973, vol. 11, pp. 339-350.
5. Sung Yong An, Sang Won Lee, Dong Hyeok Choi. High magnetic performance in Al-substituted $BaFe_{12}O_{19}$ by a wet chemical process. *Phys. Stat. Sol. C*, 2004, vol. 1, no. 12, pp. 3310-3314.
6. Taranenkova V.V. Metodika rozrakhunku standartnuh entalpii utvorenniya skladnykh kusnevukh neorganichnuh spoluk [Method of calculation of standard enthalpies of complex oxide inorganic compound formation]. *Theses of L'vivs'ki khimichni chitannya*. Ukraine, Lviv, 2011, p. 46. (in Ukrainian).
7. Vud D., Freizer L., *Termodinamika dlya geologov* [Thermodynamics for geologists]. Moscow, 1981, 180 p. (in Russian).
8. Landiya N.A., *Raschet vysokotemperaturnykh teploemkosti tverdykh neorganicheskikh veshestv po standartnoi entropii* [Calculation of high-temperature thermal capacities of solid inorganic matters according to standard entropy]. Tbilisi, 1962. 223 p. (in Russian).
9. Babushkin V.I., Matveev G.V., Mchedlov-Petrosyan O.P., *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, 1986. 408 p. (in Russian).
10. Shabanova G.N., *Bariisoderzshashie oksidnye sistemy i vyazhushie materialy na ikh osnove* [Barium containing oxide systems and based on them binding materials]. Monografiya, Kharkov, 2006. 280p. (in Russian).