

УДК 544.3

Субсолидусное строение системы CoO – BaO – Fe₂O₃. Ч.2. Фазовые равновесия в системе CoO – BaO – Fe₂O₃ без учета тройных соединений / О.В. Костыркин (УкрГУЖТ, г. Харьков, Украина), Г.Н. Шабанова (НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина), С.М. Логвинков, Н.С. Цанко (ХНЭУ им С. Кузнеца, г. Харьков, Украина).

Приводятся результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для модельных реакций, моделирующих все возможные варианты двухфазных равновесий в системе CoO – BaO – Fe₂O₃. С помощью термодинамического анализа устанавливается стабильность коннод вышеуказанной системы, что позволяет произвести триангуляцию системы без учета ее тройных оксидов.

Ключевые слова: твердофазные реакции, энергия Гиббса, термодинамическая стабильность, коннода, система.

В предыдущем выпуске журнала «Огнеупоры и техническая керамика» вышла первая часть статьи «Субсолидусное строение системы CoO – BaO – Fe₂O₃», посвященная анализу твердофазных реакций синтеза тройных оксидных соединений вышеуказанной системы. Коллектив авторов посчитал необходимым продолжить дальнейшие исследования фазовых равновесий в системе. Однако для упрощения подачи материала, было решено проводить анализ твердофазных равновесий в два этапа: 1) без учета тройных соединений системы; 2) учитывая все термодинамически возможные взаимодействия соединений системы. Данная статья посвящена исследованию фазовых равновесий в системе CoO – BaO – Fe₂O₃ без учета тройных соединений.

Для проведения теоретических исследований в системе CoO – BaO – Fe₂O₃ необходимы сведения об исходных термодинамических константах. Все необходимые для расчета термодинамические данные не были найдены в литературных источниках. В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин для тройных оксидов BaCo₂Fe₁₆O₂₇, Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ и Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ и для бинарного BaCoO₂ с использованием известных методик [1-2].

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

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Формула соединения	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль·К	C _p =a+b·T+c·T ⁻² , Дж/моль·К			Источник
			a	b·10 ³	-c·10 ⁻⁵	

CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	1,67	[3]
BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,3	[1]
Fe ₂ O ₃	821,36	89,96	98,28	9,04	14,85	[1]
BaFe ₁₂ O ₁₉	5886,09	609,19	348,60	1168,82	-	[1]
BaFe ₂ O ₄	1282,81	158,99	172,38	20,88	5,94	[1]
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	1763,97	229,07	295,03	-	51,09	[1]
Ba ₃ Fe ₂ O ₆	2620,61	312,63	219,03	90,80	14,48	[1]
Ba ₅ Fe ₂ O ₈	3635,56	809,76	288,11	150,90	6,05	[1]
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	5541,71	687,26	506,88	112,10	37,99	[1]
Ba ₂ Fe ₆ O ₁₁	3752,80	437,4	398,94	119,50	59,91	[1]
BaCoO ₂ *	837,13	123,08	78,99	38,34	4,49	-
CoFe ₂ O ₄	1087,4	134,7	131,8	141,42	-	[3]
Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ *	6848,23	785,98	812,71	203,71	140,65	-
BaCo ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ *	7987,63	895,36	1029,37	151,06	214,45	-
Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ *	12609,45	1396,22	1566,51	255,75	314,43	-

*- расчетные значения

В табл. 2 представлены результаты расчетов зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры ($\Delta G=f(T)$) для твердофазных реакций типа «2=2», моделирующих все варианты двухфазных равновесий в системе CoO – BaO – Fe₂O₃. Стабильность двухфазных комбинаций определяется по результатам анализа вероятности протекания обменных реакций (тем выше, чем выше отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса при конкретных температурах). Для полученных результатов расчетов (табл. 2) такой анализ нетривиален, т.к. для рассматриваемых реакций значения ΔG имеют различный знак, и многие твердофазные процессы конкурируют между собой. Действительно, бинарная комбинация CoFeO₄ и BaCoO₂, стабильность которых устанавливается в реакциях № 1–7, до 1450 К может быть термодинамически менее выгодна в сравнение с комбинацией CoO и Ba₂Fe₆O₁₁, образующейся по реакции № 1 и 2 до температуры ее обратимости (табл. 2). Железкокобальтовая шпинель CoFeO₄ в комбинации с BaO (реакции № 8–22, табл. 2) и в комбинациях с ферритами бария (реакции № 23–71, табл. 2), может с ними стабильно сосуществовать в соответствии с термодинамической вероятностью развития некоторых твердофазных реакций в обратном (справа–налево) направлении протекания (№ 10–11, 13, 18–19, 21, 25–26, 28, 30, 32–33, 35, 38–40, 44–45, 49–51, 54–55, 58–59 (выше ~ 1415 К) и № 62, табл. 2). Аналогична

ситуация со стабильностью CoO в комбинации с ферритами бария, рассматриваемой в качестве исходных соединений реакций № 72–99 (табл. 2).

Вначале анализа рассмотрим возможную стабильность CoO в комбинации с Ba₂Fe₆O₁₁ по реакциям № 1 и 2. В направлении образования этой комбинации фаз термодинамически выгодно развитие реакции №9 до 1673 К, реакций № 24 и 37 во всем рассматриваемом интервале температур, реакции № 48 до 1523 К, реакций № 57, 64 и 73 также во всем интервале температур. Однако, комбинация CoO и Ba₂Fe₆O₁₁ менее стабильна по сравнению с комбинацией BaCoO₂ и BaFe₁₂O₁₉ по результатам расчетов ΔG для реакции № 74. Следовательно, требуется проверить возможность существования стабильной комбинации BaCoO₂ и BaFe₁₂O₁₉. Стабильному сосуществованию BaCoO₂ и BaFe₁₂O₁₉ не может противодействовать ни одна из реакций с участием этой комбинации фаз – № 16, 30, 42, 52, 60, 66, 70, 74, 76, 79, 83, 88, 94 (табл. 2). Соответственно, данная бинарная комбинация термодинамически стабильна и в субсолидусном строении системы CoO – BaO – Fe₂O₃ существует коннода BaCoO₂ – BaFe₁₂O₁₉. Наличие этой конноды определяет геометро–топологическую необходимость для триангуляции системы CoO – BaO – Fe₂O₃ существования коннод BaCoO₂ – Ba₅Fe₂O₈, BaCoO₂ – Ba₇Fe₄O₁₃, BaCoO₂ – Ba₃Fe₂O₆, BaCoO₂ – Ba₂Fe₂O₅, BaCoO₂ – BaFe₂O₄ и BaCoO₂ – Ba₂Fe₆O₁₁.

Дальнейший анализ термодинамических равновесий существенно облегчен из-за уменьшения количества рассматриваемых вариантов твердофазных взаимодействий в связи с установлением вышеназванных коннод. По результатам расчета ΔG = f(T) для реакции № 71 (табл. 2) термодинамически вероятно сосуществование BaCoO₂ и Fe₂O₃ в продуктах взаимодействия. Однако, эта комбинация фаз менее стабильна по сравнению с CoO и BaFe₁₂O₁₉ (реакция № 72, табл. 2). Противоречие устраняется при рассмотрении реакции типа «2=3», которая может быть получена алгебраическим суммированием реакции №1 и реакции № 72 в обратном направлении протекания (стехиометрический коэффициент сокращены в 2 раза):



Таблица 2

Значения изменения свободной энергии Гиббса от температуры для модельных реакций системы CoO – BaO – Fe₂O₃

№	Реакция	ΔG, кДж/моль при T, К						
		800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6 CoF + BCo = 7 Co + BF ₆	-227,40	-238,58	-256,08	-281,13	-314,60	-357,16	-407,58
2	3 CoF + 2 BCo = 5 Co + B ₂ F ₃	-45,29	-40,02	-24,95	0,63	37,17	85,02	144,45
3	CoF + BCo = 2	158,48	160,81	166,46	175,82	189,18	206,75	228,69

	Co + BF							
4	CoF + 2 BCo = 3 Co + B ₂ F	248,0	231,93	217,33	205,28	196,56	191,73	191,23
5	CoF + 3 BCo = 4 Co + B ₃ F	8,84	10,22	15,08	23,72	36,38	53,19	74,30
6	2 CoF + 7 BCo = 9 Co + B ₇ F ₂	322,34	329,65	346,33	373,27	411,09	460,25	521,11
7	CoF + 5 BCo = 6 Co + B ₅ F	145,05	134,70	127,57	123,98	124,18	128,35	136,62
8	6 CoF + B = 6 Co + BF ₆	-263,07	-271,75	-286,83	-309,71	-341,38	-382,58	-433,88
9	3 CoF + 2 B = 3 Co + B ₂ F ₃	-116,63	-106,36	-86,45	-56,54	-16,39	34,18	95,30
10	CoF + B = Co + BF	122,81	127,64	135,71	147,23	162,40	181,33	204,12
11	CoF + 2 B = Co + B ₂ F	176,66	165,60	155,82	148,11	143,00	140,89	142,08
12	CoF + 3 B = Co + B ₃ F	-98,17	-89,29	-77,18	-62,03	-43,96	-23,06	0,59
13	2 CoF + 7 B = 2 Co + B ₇ F ₂	72,65	97,47	131,07	173,18	223,64	282,31	349,09
14	CoF + 5 B = Co + B ₅ F	-33,31	-31,14	-26,19	-18,94	-9,71	1,25	13,76
15	CoF + B = BCo + F	-564,28	-553,43	-538,37	-519,13	-495,76	-468,26	-436,66
16	6 CoF + 7 B = 6 BCo + BF ₆	-477,47	-471,50	-472,56	-483,04	-504,59	-538,48	-585,66
17	3 CoF + 5 B = 3 BCo + B ₂ F ₃	-223,83	-206,23	-179,32	-143,21	-97,99	-43,77	19,41
18	CoF + 2 B = BCo + BF	87,07	94,35	104,75	118,35	135,19	155,34	178,82
19	CoF + 3 B = BCo + B ₂ F	140,93	132,30	124,87	119,22	115,80	114,91	116,79
20	CoF + 4 B = BCo + B ₃ F	-133,91	-122,58	-108,14	-90,92	-71,16	-49,05	-24,71
21	2 CoF + 9 B = 2 BCo + B ₇ F ₂	1,18	30,89	69,16	115,40	169,23	230,34	298,50
22	CoF + 6 B = BCo + B ₅ F	-69,04	-64,43	-57,15	-47,83	-36,92	-24,74	-11,54
23	29 CoF + B ₅ F = 29 Co + 5 BF ₆	-1282,04	-1327,59	-1407,96	-1529,61	-1697,19	-1914,14	-2183,17
24	13 CoF + 2 B ₅ F = 13 Co + 5 B ₂ F ₃	-516,59	-469,50	-379,87	-244,83	-62,53	168,40	449,00

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	4 CoF + B ₅ F = 4 Co + 5 BF	647,33	669,36	704,73	755,11	821,71	905,38	1006,82
26	3 CoF + 2 B ₅ F = 3 Co + 5 B ₂ F	949,91	890,26	831,49	778,43	734,44	701,96	682,90
27	2 CoF + 3 B ₅ F = 2 Co + 5 B ₃ F	-426,95	-398,02	-361,32	-316,32	-262,65	-200,06	-128,35
28	3 CoF + 7 B ₅ F = 3 Co + 5 B ₇ F ₂	596,39	705,34	838,68	998,48	1186,18	1402,81	1649,18
29	5 CoF + B ₅ F = 5 BCo + 6 F	28,83	89,29	172,29	278,27	407,49	560,16	736,40
30	29 CoF + 7 B ₅ F	-	-	-	-	-	-	-

	= 29 BCo+6BF ₆	10672,41	11035,60	11494,51	12054,95	12721,05	13495,95	14382,08
31	13 CoF + 5 B ₃ F = 13 BCo+6B ₂ F ₃	-996,99	-913,63	-787,51	-616,15	-397,89	-131,62	183,58
32	2 CoF + B ₃ F = 2 BCo + 3 BF	330,38	347,74	371,81	403,48	443,35	491,89	549,44
33	CoF + B ₃ F = BCo + 2 B ₂ F	350,95	329,16	307,08	286,58	268,94	255,11	245,84
34	CoF + 2 B ₃ F = BCo + 3 B ₃ F	-263,58	-238,75	-209,91	-176,79	-139,23	-97,10	-50,33
35	CoF + 3 B ₃ F = BCo + 2 B ₇ F ₂	209,55	255,19	309,96	374,59	449,64	535,45	632,35
36	40 CoF + B ₇ F ₂ = 40 Co + 7 BF ₆	-1914,13	-1999,69	-2138,88	-2341,15	-2613,29	-2960,35	-3386,27
37	17 CoF + 2 B ₇ F ₂ = 17 Co + 7 B ₂ F ₃	-961,74	-939,44	-867,28	-742,16	-562,01	-325,36	-31,07
38	5 CoF + B ₇ F ₂ = 5 Co + 7 BF	786,99	796,03	818,88	857,46	913,15	986,97	1079,72
39	3 CoF + 2 B ₇ F ₂ = 3 Co + 7 B ₂ F	1091,31	964,23	828,62	690,42	553,74	421,62	296,39
40	CoF + 3 B ₇ F ₂ = Co + 7 B ₃ F	-905,16	-917,43	-933,46	-953,73	-978,62	-1008,37	-1043,19
41	7 CoF + B ₇ F ₂ = 7 BCo + 9 F	-61,54	6,34	103,47	230,11	386,43	572,51	788,43
42	40 CoF + 7 B ₇ F ₂ = 40 BCo+9 BF ₆	-4302,99	-4454,76	-4729,01	-5143,02	-5709,02	-6436,15	-7331,53
43	17 CoF + 5 B ₇ F ₂ = 17 BCo+9B ₂ F ₃	-2019,36	-2008,44	-1956,16	-1860,71	-1720,94	-1536,06	-1305,49
44	5 CoF + 2 B ₇ F ₂ = 5 BCo + 9 BF	781,59	788,01	805,47	835,83	880,42	940,22	1015,99
45	CoF + B ₇ F ₂ = BCo + 3 B ₂ F	421,66	366,15	305,65	242,57	178,59	114,94	52,58
46	CoF + 4 B ₇ F ₂ = BCo + 9 B ₃ F	-1209,83	-1226,65	-1249,63	-1279,55	-1316,95	-1362,22	-1415,69
47	17 CoF + B ₃ F = 17 Co + 3 BF ₆	-691,03	-725,95	-783,31	-867,10	-980,18	-1124,67	-1302,23
48	7 CoF + 2 B ₃ F = 7 Co + 3 B ₂ F ₃	-153,56	-140,49	-104,99	-45,57	38,74	148,67	284,74
49	2 CoF + B ₃ F = 2 Co + 3 BF	466,59	472,22	484,30	503,73	531,15	567,04	611,76
50	CoF + 2 B ₃ F = Co + 3 B ₂ F	726,32	675,37	621,82	568,39	516,92	468,79	425,08
51	3 CoF + B ₃ F = 3 BCo + 4 F	107,08	139,11	184,83	244,44	318,07	405,81	507,71

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	17 CoF + 7 B ₃ F = 17 BCo+4 BF ₆	-971,46	-1025,83	-1129,85	-1290,58	-1513,05	-1801,01	-2157,36
53	7 CoF + 5 B ₃ F = 7 BCo + 4 B ₂ F ₃	-225,37	-211,17	-175,17	-116,12	-33,22	74,09	206,28
54	CoF + B ₃ F = BCo + 2 BF	308,11	311,41	317,84	327,91	341,98	360,29	383,07
55	CoF + 3 B ₃ F = BCo + 4 B ₂ F	965,49	897,08	824,07	749,94	677,10	607,33	542,01
56	11 CoF + B ₂ F = 11 Co + 2 BF ₆	-702,79	-709,09	-729,48	-767,53	-825,76	-906,05	-1009,85
57	2 CoF + B ₂ F = 2	-293,29	-271,95	-242,27	-204,65	-159,39	-106,71	-46,78

	Co + B ₂ F ₃							
58	CoF + B ₂ F = Co + 2 BF	68,95	89,69	115,59	146,36	181,79	221,76	266,15
59	2 CoF + B ₂ F = 2 BCo + 3 F	-161,06	-119,93	-67,39	-4,15	69,28	152,52	245,28
60	11 CoF + 7 B ₂ F = 11 BCo + 3 BF ₆	-2418,19	-2339,27	-2289,51	-2280,33	-2319,72	-2413,59	-2566,54
61	4 CoF + 5 B ₂ F = 4 BCo + 3 B ₂ F ₃	-1375,88	-1279,73	-1161,47	-1024,52	-871,29	-703,59	-592,80
62	CoF + 2 B ₂ F = BCo + 3 BF	-20,57	18,57	64,72	116,89	174,41	236,78	303,61
63	5 CoF + BF = 5 Co + BF ₆	-385,87	-399,39	-422,54	-456,95	-503,78	-563,90	-637,99
64	CoF + 2 BF = Co + B ₂ F ₃	-362,25	-361,64	-357,86	-351,01	-341,19	-328,47	-312,93
65	CoF + BF = BCo + 2 F	-100,52	-86,15	-66,50	-41,73	-11,95	22,76	62,32
66	5 CoF + 7 BF = 5 BCo + 2 BF ₆	-1564,13	-1602,84	-1677,37	-1792,98	-1953,44	-2161,54	-2419,44
67	CoF + 5 BF = BCo + 2 B ₂ F ₃	-882,97	-884,10	-882,18	-877,84	-871,55	-863,69	-854,55
68	9 CoF + B ₂ F ₃ = 9 Co + 2 BF ₆	-409,50	-437,14	-487,21	-562,88	-666,37	-799,34	-963,07
69	2 CoF + B ₂ F ₃ = 2 BCo + 5 F	190,19	226,68	274,83	334,59	405,89	488,74	583,07
70	9 CoF + 7 B ₂ F ₃ = 9 BCo + 5 BF ₆	-819,94	-912,75	-1105,77	-1410,01	-1833,17	-2380,93	-3057,69
71	CoF + BF ₆ = BCo + 7 F	-1947,52	-2021,43	-2098,68	-2177,59	-2256,97	-2335,95	-2413,85
72	Co + BF ₆ = BCo + 6 F	401,27	462,57	555,94	683,38	846,28	1045,67	1282,33
73	2 Co + B ₂ F ₃ = 2 BCo + 3 F	132,23	152,02	174,88	200,50	228,67	259,23	292,06
74	3 Co + 2 B ₂ F ₃ = 3 BCo + BF ₆	-136,81	-158,54	-206,18	-282,38	-388,93	-527,19	-698,21
75	Co + BF = BCo + F	-129,49	-123,48	-116,48	-108,78	-100,56	-91,99	-83,18
76	5 Co + 6 BF = 5 BCo + BF ₆	-1178,25	-1203,45	-1254,83	-1336,04	-1449,66	-1597,63	-1781,44
77	Co + 3 BF = BCo + B ₂ F ₃	-520,72	-522,46	-524,32	-526,83	-530,36	-535,22	-541,62
78	2 Co + B ₂ F = 2 BCo + F	-219,02	-194,6	-167,35	-138,24	-107,95	-76,98	-45,72

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
79	11 Co + 6 B ₂ F = 11 BCo + BF ₆	-1715,40	-1630,18	-1560,03	-1512,80	-1493,96	-1507,54	-1556,69
80	4 Co + 3 B ₂ F = 4 BCo + B ₂ F ₃	-789,29	-735,82	-676,92	-615,21	-552,51	-490,17	-429,24
81	Co + B ₂ F = BCo + BF	-89,52	-71,12	-50,87	-29,46	-7,38	15,01	37,46
82	3 Co + B ₃ F = 3 BCo + F	-886,43	-886,67	-886,53	-886,75	-887,87	-890,27	-894,27
83	17 Co + 6 B ₃ F = 17 BCo + BF ₆	-5719,85	-5782,61	-5875,09	-6003,86	-6173,47	-6387,30	-6647,96
84	7 Co + 3 B ₃ F = 7 BCo + F	-2791,52	-2812,04	-2834,46	-2860,74	-2892,27	-2930,05	-2974,88

	$\text{BCo} + \text{B}_2\text{F}_3$							
85	$2 \text{Co} + \text{B}_3\text{F} = 2 \text{BCo} + \text{BF}$	-751,93	-763,19	-770,04	-777,97	-787,30	-798,28	-811,08
86	$\text{Co} + \text{B}_3\text{F} = \text{BCo} + \text{B}_2\text{F}$	-667,41	-692,07	-719,18	-748,51	-779,92	-813,29	-848,55
87	$7 \text{Co} + \text{B}_7\text{F}_2 = 7 \text{BCo} + 2 \text{F}$	-264,38	-254,98	-246,38	-239,18	-233,86	-230,74	-230,09
88	$20 \text{Co} + 3 \text{B}_7\text{F}_2 = 20 \text{BCo} + \text{BF}_6$	-1194,43	-1227,53	-1295,07	-1400,93	-1547,86	-1737,90	-1972,63
89	$17 \text{Co} + 3 \text{B}_7\text{F}_2 = 17 \text{BCo} + 2\text{B}_2\text{F}_3$	-1057,62	-1068,99	-1088,88	-1118,55	-1158,93	-1210,70	-1274,42
90	$5 \text{Co} + \text{B}_7\text{F}_2 = 5 \text{BCo} + 2 \text{BF}$	-5,39	-8,03	-13,41	-21,63	-32,7	-46,76	-63,73
91	$3 \text{Co} + \text{B}_7\text{F}_2 = 3 \text{BCo} + 2 \text{B}_2\text{F}$	173,66	134,21	88,32	37,29	-17,97	-76,78	-138,65
92	$\text{Co} + \text{B}_7\text{F}_2 = \text{BCo} + 2 \text{B}_3\text{F}$	-304,67	-309,22	-316,18	-325,82	-338,33	-353,85	-372,50
93	$5 \text{Co} + \text{B}_5\text{F} = 5 \text{BCo} + \text{F}$	-116,07	-97,37	-77,59	-56,94	-35,57	-13,59	8,88
94	$29 \text{Co} + 6 \text{B}_5\text{F} = 29 \text{BCo} + \text{BF}_6$	-1097,67	-1046,78	-1021,48	-1025,01	-1059,68	-1127,23	-1229,04
95	$13 \text{Co} + 3 \text{B}_5\text{F} = 13 \text{BCo} + \text{B}_2\text{F}_3$	-480,43	-444,12	-407,65	-371,31	-335,37	-300,02	-265,42
96	$4 \text{Co} + \text{B}_5\text{F} = 4 \text{BCo} + \text{BF}$	13,43	26,11	328,89	51,84	64,99	78,40	92,07
97	$3 \text{Co} + \text{B}_5\text{F} = 3 \text{BCo} + \text{B}_2\text{F}$	102,95	97,23	89,76	81,29	72,38	63,38	54,61
98	$2 \text{Co} + \text{B}_5\text{F} = 2 \text{BCo} + \text{B}_3\text{F}$	-136,21	-124,48	-112,49	-100,26	-87,80	-75,15	-62,32
99	$3 \text{Co} + 2 \text{B}_5\text{F} = 3 \text{BCo} + \text{B}_7\text{F}_2$	32,25	60,25	91,19	125,31	162,73	203,55	247,86

Примечание: В – BaO; Co – CoO; F – Fe₂O₃

Соответствующие алгебраические действия со значениями ΔG , слагающих реакцию (1), приводят к получению отрицательных значений ΔG для реакции (1), следовательно, попарно сосуществовать комбинациям BaCoO₂ и Fe₂O₃, BaCoO₂ и CoFe₂O₄ (в составе трехфазной комбинации) менее термодинамически выгодно, чем сосуществование бинарной комбинации CoO и BaFe₁₂O₁₉ во всем анализируемом интервале температур. Следовательно, существует коннода CoO – BaFe₁₂O₁₉ и она определяет геометро-топологическую необходимость образования конноды CoFe₂O₄ – BaFe₁₂O₁₉, завершающей полную триангуляцию системы CoO – BaO – Fe₂O₃. Все стабильные парные и тройные комбинации фаз определены коннодами: CoFe₂O₄ – BaFe₁₂O₁₉, CoO – BaFe₁₂O₁₉, BaCoO₂ – BaFe₁₂O₁₉, BaCoO₂ – Ba₂Fe₆O₁₁, BaCoO₂ – BaFe₂O₄, BaCoO₂ – Ba₂Fe₂O₅, BaCoO₂ – Ba₃Fe₂O₆, BaCoO₂ – Ba₇Fe₄O₁₃, BaCoO₂ – Ba₅Fe₂O₈ и элементарными треугольниками: Fe₂O₃ – CoFe₂O₄ – BaFe₁₂O₁₉, CoO – CoFe₂O₄ – BaFe₁₂O₁₉, CoO – BaFe₁₂O₁₉ – BaCoO₂, BaCoO₂ – BaFe₁₂O₁₉ – Ba₂Fe₆O₁₁, BaCoO₂ – Ba₂Fe₆O₁₁ – BaFe₂O₄, BaCoO₂ – BaFe₂O₄ – Ba₂Fe₂O₅, BaCoO₂ – Ba₂Fe₂O₅ – Ba₃Fe₂O₆,

$\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$, $\text{BaCoO}_2 - \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 - \text{BaO}$.

Субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ без учета тройных соединений представлено на рис. 1.

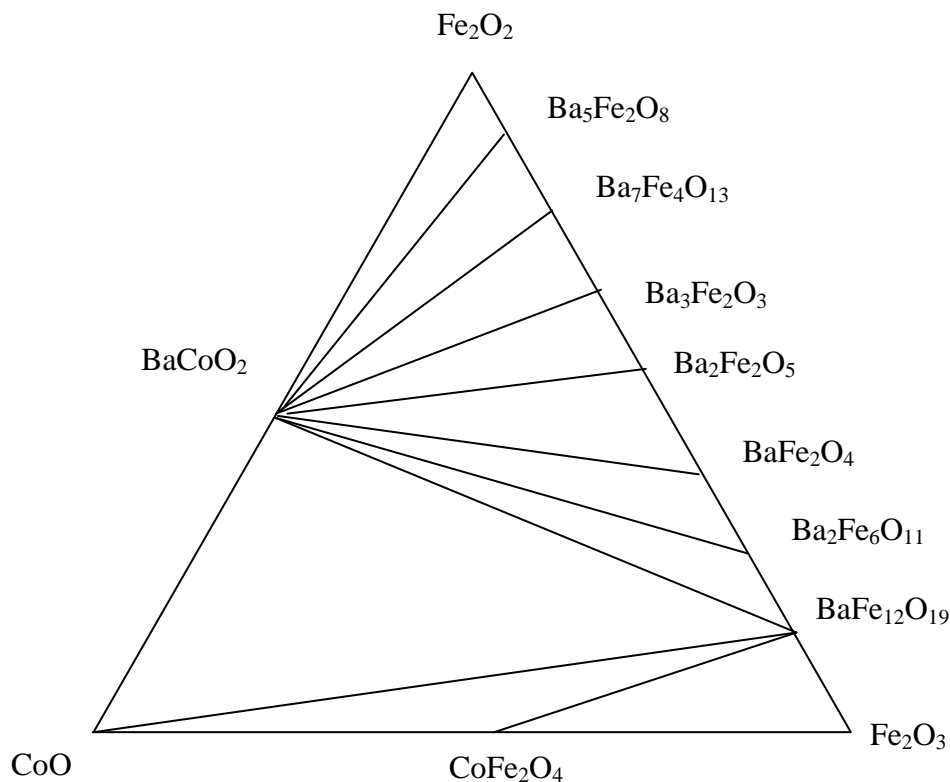


Рис.1 Субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ без учета тройных соединений

Таким образом, установленное субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ без учета тройных соединений позволяет в дальнейшем проводить исследования твердофазных равновесий, учитывая все возможные взаимодействия в указанной системе.

Библиографический список

1. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. // Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов // – М.: Стройиздат, 1972. – 350 с.

3. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.

4. **Г.Н. Шабанова** Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе // Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.