

**Калориметрическое исследование ферритов
состава $\text{ErMe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$)
Сергазина С. М.¹, Касенов Б. К.², Еркасов Р. Ш.³**

¹Сергазина Самал Мубараковна / *Sergazina Samal Mubarakovna* – кандидат химических наук,
заведующий кафедрой химии и биотехнологии,
Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова,
г. Кокшетау, Республика Казахстан;

²Касенов Булат Кунурович / *Kassenov Bulat Kunurovich* – доктор химических наук,
профессор, заведующий лабораторией термических анализов,
Химико-металлургический институт имени Е. Абишева,
г. Караганда, Республика Казахстан;

³Еркасов Рахметолла Шарапиденович / *Erkasov Rakhmetolla Sharapidenovich* – доктор химических наук,
профессор, кафедра химии,
Евразийский национальный университет имени Л. Гумилева,
г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15-673К исследована температурная зависимость теплоемкостей ферритов состава $\text{ErMe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$). Выявлены λ - образные пики, соответствующие фазовым переходам второго рода.

Ключевые слова: калориметрия, теплоемкость, фазовые переходы.

Ферриты занимают важное место среди магнитных материалов, которые являются важнейшими конструкционными материалами в вычислительной технике, радиоэлектронике, автоматике и телемеханике [1].

Приоритетной задачей современного неорганического материаловедения является поиск новых материалов с полифункциональными физико-химическими характеристиками, такими как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, магнитные и др.

В данной работе приводятся результаты калориметрического исследования теплоемкостей ферритов состава $\text{ErMe}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$) в интервале 298,15-673К. Измерение теплоемкости проводили на серийном калориметре ИТ-С-400. Предельная погрешность измерения согласно паспортным данным прибора $\pm 10,0\%$. Градуировка прибора проводилась путем определения тепловой проводимости тепломера K_T [2,3]. Теплоемкости образцов были измерены через 25°C согласно методике. При каждой температуре проводилось по пять параллельных опытов и результаты усреднялись и для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) по [4] из которых вычислены случайные составляющие погрешности ($\overset{i}{\Delta}$) для значений молярных теплоемкостей. Проверка работы калориметра проведена по измерению стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измеренное на калориметре значение $C_p^0(298,15) \text{ Al}_2\text{O}_3$, равное 76 Дж/(моль К) удовлетворительно согласуется со справочными данными (79,0 Дж/(моль К) [5].

Из удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитаны молярные теплоемкости. Ниже в таблице 1 приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости ферритов $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{ErCaFe}_2\text{O}_{5,5}$.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей соединений $\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{ErCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ [$C_p \pm \bar{\delta}$,

$$\text{Дж}/(\text{K}\cdot\text{г}); \overset{i}{N}_p^0 \pm \overset{i}{\Delta} , \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})]$$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{i}{\Delta}$
1	2	3
$\text{ErMgFe}_2\text{O}_{5,5}$		
298.15	0.4977 \pm 0.0081	194 \pm 9
323	0.5938 \pm 0.0029	235 \pm 3
348	0.6877 \pm 0.0034	269 \pm 4
373	0.8591 \pm 0.0059	294 \pm 6
398	0.6854 \pm 0.0123	270 \pm 13
423	0.6489 \pm 0.0032	254 \pm 4

448	0.6008±0.0197	235±21
473	0.5878±0.0190	222±19
498	0.5058±0.0122	099±13
523	0.3995±0.0056	157±6
548	0.3559±0.0017	140±2
573	0.4019±0.0057	157±6
598	0.6288±0.0058	144±4
623	0.4763±0.0085	186±9
648	0.5720±0.0078	225±8
673	0.6342±0.0071	248±7
ErCaFe ₂ O _{5,5}		
298.15	0.3030±0.0085	123±9
323	0.3719±0.0047	152±5
348	0.4901±0.0033	199±4
373	0.5185±0.0031	212±3
398	0.5966±0.0044	244±5
423	0.5037±0.0046	205±5
448	0.4491±0.0034	183±4
473	0.3794±0.0022	155±3
498	0.3342±0.0048	136±5
523	0.3073±0.0051	126±6
548	0.3192±0.0045	130±5
573	0.3535±0.0054	145±6
598	0.3584±0.0125	150±13
623	0.3820±0.0053	155±6
648	0.4078±0.0040	166±4
673	0.4296±0.0035	175±4

На основании полученных экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, были выведены уравнения температурной зависимости ферритов и построены кривые зависимости $C_p^0 \sim f(T)$, на которых были обнаружены λ - образные фазовые переходы II – рода для ErMgFe₂O_{5,5} при 373К и ErCaFe₂O_{5,5} – 398К. Наличие указанных фазовых переходов связано с электронными переходами или эффектами Шоттки, катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов ферритов и др. эффектами [7]. При превращениях II-рода ферриты поглощают дополнительную теплоту в некотором интервале температур, что и вызывает аномальное увеличение теплоемкости. При температуре максимума кривой теплота не поглощается. Кроме того, к магнитным фазовым переходам II-рода относятся магнитные упорядочения с образованием ферромагнетика (точка Кюри) или антиферромагнетика (точка Нееля). Помимо магнитных существуют электрические переходы. При охлаждении параэлектриков наблюдаются случаи фазовых переходов II-рода в сегнетоэлектрическое состояние (точка Кюри) и антисегнетоэлектрическое состояние (точка Нееля).

Стандартную энтропию изучаемых ферритов вычисляли с применением энтропийной системы Кумока [8] по схеме:

$$S^0(298,15) \text{ ErMeFe}_2\text{O}_{5,5(\text{т})} = S^i(298,15) \text{ Er}^{3+}_{(\text{т})} + S^i(298,15) \text{ Me}^{2+}_{(\text{т})} + 2S^i(298,15) \text{ Fe}^{3+}_{(\text{т})} + 5,5S^i(298,15) \text{ O}^{2-}_{(\text{т})}, \quad (1)$$

которые приведены в таблице 2.

Далее по известным соотношениям вычислены температурные зависимости термодинамических функций (таблица 2).

Таблица 2. Термодинамические функции ErMgFe₂O_{5,5}, ErCaFe₂O_{5,5}, ErSrFe₂O_{5,5}, ErBaFe₂O_{5,5} в интервале 298,15-673 К

T, K	\tilde{N}_p^0 (T), Дж/(моль·К)	$S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/(моль)	$\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
ErMgFe ₂ O _{5,5}				
298.15	194±8	193±6	-	-

300	197±8	194±13	391±15	193±13
325	230±9	211±14	5734±229	194±13
350	263±10	229±16	11906±476	196±14
375	297± 12	248± 17	18909 ±756	198± 14
400	281±11	266±18	26100±1044	201±14
425	264 ±10	283 ±20	32924 ±1317	206± 14
450	243±10	298±21	39277±1571	210±15
475	220 ±9	310 ±22	45078 ±1803	215± 15
500	194±8	321±22	50261±2010	220±15
525	166± 6	330 ±23	54775 ±2191	225 ±16
550	137±5	337±23	58573±2343	230±16
575	150 ±6	343 ±24	62190 ±2487	235 ±16
600	166±6	350±24	66135±2645	239±17
625	213 ±8	365 ±25	75634 ±2822	244 ±17
650	213±8	365±25	75634±3025	249±17
675	143 ±5	374± 26	81247 ±3250	253± 18
ErCaFe₂O_{5,5}				
298.15	123±4	208±6	-	-
300	127±4	209±14	250±9	208±14
325	169 6	221 15	3980 144	209 14
350	202±7	235±15	8640±313	210±14
375	226 8	249 16	14009 507	212 14
400	245±9	265±17	19912±721	215±14
425	218 8	279 18	25657 929	218 14
450	194±7	291±19	30814±1115	222±15
475	171 6	300 20	35382 1281	226 15
500	147±5	309±20	39361±1425	230±15
525	124 4	315 21	42752 1547	234 15
550	134±5	321±21	46016±1666	238±16
575	142 5	327 21	49478 1791	241 16
600	151±5	334±22	53144±1924	245±16
625	159 6	343 23	57014 2064	252 17
650	167±6	346±23	61091±2211	253±17
675	175 6	351 23	65378 2366	254 17

Таким образом, впервые калориметрическим методом в интервале 298,15 - 673 К исследованы теплоемкости ферритов ErMgFe₂O_{5,5} и ErCaFe₂O_{5,5}, рассчитаны стандартные энтропии температурные зависимости их термодинамических функций $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{**}(T)$ [88-90]. На кривой $C_p^0 \sim f(T)$ для ErMgFe₂O_{5,5} при 373К, ErCaFe₂O_{5,5} – 398К, выявлены пики, по-видимому, относящиеся к фазовым переходам II - рода. Наличие фазового перехода II - рода на кривой теплоемкости дает возможность предположить о том, что данные соединения могут обладать ценными физико-химическими свойствами [21,86,91,92]. Полученные экспериментальные значения теплоемкостей представляют интерес для направленного синтеза соединений аналогичного типа.

Литература

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.- С. 304.
2. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. 1986г.
3. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223с.
4. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ.-1970.-221с.
5. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. – 184с.
6. Lotgering F.K. About ferromagnetism of some sulfides and oxides.//Philips Res. Rep.- №11.- 1956.- P.190.
7. Сергазина С.М.//Синтез и физико-химические свойства гадолиния и калия. Международный научный институт «Educatio» II (9), 2015.-89с.

8. Касенов Б.К., Сергазина С.М. и др.// Рентгенографическое исследование двойных ферритов $\text{ErMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (M=Ca, Sr, Ba). Журнал неорганической химии. РАН. - 2010. - Т.55, №3. – С. 489-491.