

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

О.В. Зайцева¹, Е.А. Трофимов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте,
г. Златоуст, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

К настоящему времени накоплено значительное число экспериментальных данных о результатах синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа и изучении их структуры и свойств, которые позволяют сделать вывод о перспективности исследований в этом направлении. При этом дальнейшее его развитие требует работы по созданию теоретических основ синтеза таких фаз. Важной частью теоретических работ такого рода должно стать термодинамическое описание изученных твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа, опирающееся на анализ экспериментальных данных. Задачей настоящей работы являлось определение того, какие подходы могут быть использованы для термодинамического описания высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) со структурой гексаферритов М-типа, а также формирование базы термодинамических функций, описывающих индивидуальные вещества, участвующие в формировании высокоэнтропийной оксидной фазы такого рода. Проведенный в ходе работы анализ экспериментальных данных о процессе и результатах синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволил предложить использовать двухподрешеточную модель фазы, в которой первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов В₁₂О₁₉. В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. Компонентами твердого раствора предложено считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида АВ₁₂О₁₉, где А – Ва, Sr, Pb, Са; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. Для всех этих веществ предложены значения стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий, температурных зависимостей изобарной теплоемкости. Эти значения отчасти заимствованы из различных источников, а по большей части являются результатом оценки различными полуэмпирическими методами. Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Ключевые слова: термодинамическое описание, высокоэнтропийные оксидные фазы, гексаферриты М-типа, параметры модели.

Введение

Высокоэнтропийная керамика или энтропийно-стабилизированные оксиды, высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) – новый класс высокоэнтропийных материалов, некоторые свойства представителей которого могут превосходить свойства традиционной керамики. Исследования, направленные на создание и изучение высокоэнтропийной керамики, начались в 2015 году [1] и в настоящее время продолжают активно развиваться. Внимание исследователей первоначально привлекали простые оксидные системы, образованные двухвалентными металлами [2] или трёхвалентными металлами (например, редкоземельными, как в работах [3, 4]). Несколько позже появились работы, посвящённые исследованию высокоэнтропийных систем с более сложной кри-

сталлической структурой. В частности, авторами работ [5–8] были получены высокоэнтропийные оксиды со структурой шпинели. В работах [9, 10] авторы сообщают о синтезе высокоэнтропийных оксидов со структурой флюорита. Авторами работ [11–13] были получены высокоэнтропийные оксиды со структурой перовскита.

Рядом исследователей опубликованы работы о получении и исследовании высокоэнтропийных боридов [14, 15], карбидов [16–19] и силицидов [20, 21].

Несмотря на то, что исследования в этой области начались относительно недавно, к настоящему времени появился ряд обзоров, посвященных созданию и исследованию высокоэнтропийной керамики, к числу которых относятся [22–24].

В ходе наших работ в последние годы были синтезированы и изучены новые высокоэнтропийные оксидные фазы со структурой гексаферритов М-типа [25–28]. Экспериментально доказана возможность получения ВЭО со структурой гексаферритов М-типа различного состава, а также изучены структура и свойства полученных образцов. К настоящему времени накоплено значительное число экспериментальных данных, которые позволяют сделать вывод о перспективности данного направления исследований. При этом, дальнейшее его развитие требует работы по созданию теоретических основ синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Важной частью теоретических работ такого рода должно стать термодинамическое описание изученных твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа, опирающееся на анализ литературных и собственных экспериментальных данных (прежде всего о температурных и концентрационных границах стабильности твёрдых растворов в исследуемых системах и об их составе). Результаты этой работы позволят приступить к полноценному термодинамическому моделированию процесса твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа.

Задачей настоящей работы являлось определение того, какие подходы могут быть использованы для термодинамического описания ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, а также формирование базы термодинамических функций, описывающих индивидуальные вещества, участвующие в формировании высокоэнтропийной оксидной фазы такого рода.

1. Описание модели

Высокоэнтропийные оксидные фазы со структурой гексаферритов М-типа представляют собой однофазные неупорядоченные твердые растворы с общей химической формулой $AB_{12}O_{19}$. При этом в рамках подрешеток, образованных элементами групп А или В, концентрации этих элементов должны быть эквимолярны или близки к эквимолярным, а общее число элементов хотя бы в одной из подрешёток должно быть равно пяти или больше пяти.

Термодинамическое описание фазы переменного состава (к которым относятся и интересующие нас фазы) должно включать в себя набор следующих параметров: стандартную энтальпию образования, стандартную энтропию, температурную зависимость изобарной теплоемкости для каждого из веществ, участвующих в образовании твердого раствора. Также необходимы параметры модели, описывающей отклонения твердого раствора от законов идеальных растворов. Однако перед тем, как по экспериментальным данным определять значения параметров модели, необходимо подобрать саму эту модель. В связи со всем вышесказанным на первом этапе работы стояла задача определить, какую модель целесообразно в данном случае использовать и какие вещества следует считать компонентами образующегося раствора.

Анализ всей совокупности имеющихся в настоящий момент экспериментальных данных о ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволяет сделать вывод о том, что компонентами твердого раствора следует считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида $AB_{12}O_{19}$, где А – Ва, Sr, Pb, Са; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. В ходе проведенных нами ранее работ было показано, что все перечисленные элементы могут входить в состав интересующих нас фаз в значительных количествах и таким образом являться одним из основных компонентов высокоэнтропийной фазы.

Для термодинамического описания оксидных фаз традиционным является использование подрешёточной модели. К термодинамическим моделям растворов, применимость которых для описания интересующих нас твёрдых фаз изучена в ходе работы, относились различные варианты подрешёточной модели, совмещённые с различными подходами для описания отклонения от

идеальности в рамках одной подрешётки (полиномиальная модель, модель Редлиха–Кистера, полиномы Лежандра).

Результаты кристаллографического изучения гексаферритов М-типа показывают, что их структура характеризуется наличием пяти кристаллографических узлов разного типа, доступных для атомов железа: одним узлом тетраэдрического типа, одним – тригонально-бипирамидного и тремя – октаэдрически скоординированного положения. Последние три октаэдрически окруженных места различаются в их взаимосвязи с дополнительными многогранниками, окружающими атомы железа. Следовательно, корректное описание этой части исследуемых фаз могло потребовать использования большого числа подрешёток. Это существенно усложнило бы модель, затруднило бы определение значения модельных параметров (из-за ограниченного объема имеющихся экспериментальных данных) и при этом вряд ли существенно повлияло бы на точность результатов моделирования. Поэтому в нашей работе в качестве модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель. Первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов В₁₂О₁₉. В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера.

Для определения параметров модели в качестве исходных данных использованы результаты, опубликованные в литературе, а также полученные в рамках наших работ собственные экспериментальные данные о температурных и концентрационных границах стабильности исследуемых твёрдых растворов.

2. Термодинамические функции компонентов

В табл. 1–3 представлены предлагаемые значения термодинамических функций для индивидуальных существующих и гипотетических веществ (двойных оксидов) – компонентов твердого раствора. Представление о термодинамических функциях гипотетических веществ необходимо для создания модели раствора, даже если эти вещества в реальности не существуют в индивидуальном виде, а являются только компонентами фазы переменного состава.

Некоторые данные по стандартным теплотам образования, стандартным энтропиям и теплоемкостям индивидуальных веществ взяты из литературы, а также из базы данных, разработанной Thermfact and GTT-Technologies. Однако для преобладающего числа интересующих нас веществ в источниках отсутствуют полные наборы данных или чаще всего отсутствуют какие бы то ни было данные, даже для тех веществ, существование которых доказано экспериментально. Поэтому для оценки значений необходимых параметров в работе использованы полуэмпирические методы, описанные в справочнике [29].

В частности, значения энтальпии образования для SrFe₁₂O₁₉, PbFe₁₂O₁₉, CaFe₁₂O₁₉, BaAl₁₂O₁₉, BaGa₁₂O₁₉, PbGa₁₂O₁₉, CaGa₁₂O₁₉ рассчитывались по методу, изложенному в работе [30], применимого для веществ, которые можно представить в виде сложного оксида. Согласно данному методу, стехиометрический состав соединения можно представить в виде формулы $bB \cdot dD$, где B – основной оксид, а D – кислотный оксид. В стандартных условиях тепловой эффект реакции $bB + dD = bB \cdot dD$ равен

$$\Delta H_R^0 = -b\Delta H_{f,298}^0(B) - d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD),$$

тогда стандартная теплота образования исследуемого соединения будет равна

$$\Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD) = b\Delta H_{f,298}^0(B) + d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_R^0.$$

Таким образом, тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_R^0 = -4,19d(K - A)^n,$$

где d – число молекул кислотного оксида, K – параметр катиона в основном оксиде, A – параметр аниона соединения, n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения.

Значения параметров K и A принимались по справочнику [29, табл. 11].

Согласно авторам [29], данный метод дает точность $\pm 3\%$.

Далее рассчитывались значения стандартной энтальпии образования для двойных оксидов: BaIn₁₂O₁₉, SrIn₁₂O₁₉, PbIn₁₂O₁₉, CaIn₁₂O₁₉ – по методу Беркенгейма [29], в основе которого лежит правило Менделеева (правило полусумм). В соответствии с этим правилом численное значение физико-химического свойства соединения равно среднему арифметическому от величин, относящихся к соединениям, соседним с данным в подгруппе или ряду периодической системы. Со-

Физическая химия

поставляемые соединения могут иметь либо общий катион, либо анион. Точность метода по данным авторов [29] составляет $\pm 7,5\%$.

Значения стандартной энтальпии образования остальных двойных оксидов рассчитывались в соответствии с правилом термодинамической логарифмики [29]. Согласно А.Ф. Капустинскому существует линейная зависимость между $\Delta H_{f,298}^0 / W$, где W – валентность элемента, и логарифмом порядкового номера элемента в периодической системе Z :

$$\Delta H_{f,298}^0 / W = a \ln Z + b,$$

где a и b – эмпирические постоянные.

Для того, чтобы найти значение теплоты образования исследуемого соединения строился график $\Delta H_{f,298}^0 / W - \ln Z$ для нескольких однотипных соединений. Далее методом наименьших квадратов рассчитывались значения постоянных a и b .

Таблица 1
Стандартные энтальпии образования компонентов высокоэнтропийной фазы (ΔH_{298}^0), Дж/моль

	Ba	Pb	Sr	Ca
$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	-5698000,0*	-5402698	-5876015	-5866517
$\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	-10821152	-10421027,516952**	-10755475***	-10704185,7712**
$\text{In}_{12}\text{O}_{19}$	-3560098	-6102061	-3627625	-6701517
$\text{Ga}_{12}\text{O}_{19}$	-7190625	-6761544	-7191550***	-7402851
$\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$	-13280363	-12722167	-13236619	-13207367
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	-6018268	-5537175	-6001199	-6096164
$\text{Mn}_{12}\text{O}_{19}$	-7365169	-6855101	-7338076	-7323940
$\text{Ni}_{12}\text{O}_{19}$	-6326887	-5859486	-6314555	-6313820
$\text{Zr}_{12}\text{O}_{19}$	-13353665	-13020549	-13387790	-13429232
$\text{Zn}_{12}\text{O}_{19}$	-6912367	-6470942	-6909022	-6916445
$\text{Cu}_{12}\text{O}_{19}$	-6624676	-6170486	-6616914	-6620329
$\text{Cr}_{12}\text{O}_{19}$	-9018750	-8593313	-8986339	-9167376

* Данные из работы [31].

** Данные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020).

*** Данные из работы [32].

Таблица 2
Стандартные энтропии компонентов высокоэнтропийной фазы (S_{298}^0), Дж/(моль·К)

	Ba	Pb	Sr	Ca
$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	528,6*	532,82	518,55	505,99
$\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	392,60	303,37607419696**	388,0**	388,910109448**
$\text{In}_{12}\text{O}_{19}$	604,23	601,31	588,21	574,49
$\text{Ga}_{12}\text{O}_{19}$	504,29	501,37	488,27	474,55
$\text{Ti}_{12}\text{O}_{19}$	464,13	461,21	448,11	434,39
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	381,15	378,23	365,12	351,41
$\text{Mn}_{12}\text{O}_{19}$	664,44	661,52	648,42	634,70
$\text{Ni}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Zr}_{12}\text{O}_{19}$	503,32	500,40	487,30	473,58
$\text{Zn}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Cu}_{12}\text{O}_{19}$	452,42	449,50	436,39	422,68
$\text{Cr}_{12}\text{O}_{19}$	503,22	500,30	487,20	473,48

* Данные из работы [31].

** Данные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020).

Для нахождения значений стандартной энтропии двойных оксидов в большинстве случаев применялся аддитивный подход, фактически основанный на суммировании приращения энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Такого рода методы – метод Латимера и метод Келли – описаны в справочнике [29]. Для оценки энтропии $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ использован метод Келли (для чего применялись имеющиеся инкременты из справочника [29], инкремент для Pb^{2+} взят равным энтропии PbO из базы FToxid – FACT oxide

compounds (2020), а инкременты $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ и $\text{Al}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ рассчитаны из инкрементов для ионов A^{2+} и имеющих справочных данных для веществ со структурой магнетоплюмбита). Однако для большинства интересующих нас веществ метод Келли использовать невозможно из-за отсутствия данных об инкрементах для ионов вида $\text{B}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$. Поэтому мы использовали вариант аддитивного метода, согласно которому в качестве инкрементов для ионов A^{2+} использованы справочные значения S^0_{298} для оксидов вида AO , заимствованные из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020), а в качестве инкрементов для ионов $\text{B}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ использованы умноженные на 6 значения энтропии для оксидов вида B_2O_3 (отчасти заимствованных из базы данных, а отчасти являющихся результатом полуэмпирической оценки). Сумму инкрементов следует умножить на поправочный коэффициент, найденный в ходе анализа расхождений между результатами, полученными по данной методике, и имеющимися справочными значениями для веществ с подобной структурой ($k = 0,87$).

Так, например, значение энтропии для $\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}$ вычислялось по формуле:

$$S^0_{298}(\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}) = S^0_{298}(\text{SrO}) + 6 \cdot S^0_{298}(\text{Mn}_2\text{O}_3);$$

$$S^0_{298}(\text{SrMn}_{12}\text{O}_{19}) = 53,58 + 6 \cdot 115,78 = 748,25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Аналогичным образом вычислялись значения стандартной энтропии остальных двойных оксидов.

Данные о теплоемкости для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были заимствованы из работы [33]; данные для $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ – из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020). Зависимости для большинства других веществ были получены методом Неймана – Коппа (аддитивным методом) с использованием данных о теплоемкостях простых оксидов, заимствованных из базы FToxid – FACT oxide compounds (2020). В тех случаях, когда данные для необходимого простого оксида отсутствовали, значения теплоемкостей для таких оксидов оценивались по методикам, приведенным в справочнике [29]. В табл. 3 представлены только зависимости теплоемкостей, которые были получены таким образом.

Таблица 3

Температурные зависимости изобарных теплоемкостей
для ряда компонентов высокоэнтропийной фазы (C_p)

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
	$\text{BaNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6250,92728363377 + 5,79436515192625 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 6334,72446164949 + 4,68185232858209 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5}$
	$\text{SrNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6239,06883739102 + 5,79232930334416 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 6322,86601540674 + 4,67981648 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
	$\text{PbNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6239,14786139102 + 5,79844423934416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 4608,6711668873/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 6322,94503940674 + 4,685931416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 6340,30445540674 + 4,67367648 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
	$\text{CaNi}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 6250,30000795902 + 5,78618930334416 \cdot T + 63697158,01752/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 4676,8219036153/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
308,000–2115,150	$C_p = 6334,09718597474 + 4,67367648 \cdot T + 63697158,01752/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
	$\text{BaZr}_{12}\text{O}_{19}$ (твёрдый)
298,150–1200,000	$C_p = -3081,58047262446 + 1,42157770630142 \cdot T + 54513661,0639395/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1429043,64113581/T + 128346,385446046/T^{0,5} - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
1200,000–2951,000	$C_p = -14132,571490714 + 1,32486080604308 \cdot T + 3916884518,05687/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23127634,3504822/T + 1039490,03477583/T^{0,5} - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1200,000	$C_p = -3093,43891886721 + 1,41954185771932 \cdot T + 53977310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1425281,68785781/T + 128346,385446046/T^{0,5}$
1200,000–2951,000	$C_p = -14144,4299369568 + 1,32282495746099 \cdot T + 3916348167,10847/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23123872,3972042/T + 1039490,03477583/T^{0,5}$
PbZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1159,000	$C_p = -3093,35989486721 + 1,42565679371932 \cdot T + 54357310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 + 128280,632183158/T^{0,5} - 1425281,68785781/T$
1159,000–1200,000	$C_p = -3076,00047886721 + 1,41340185771932 \cdot T + 54357310,1155386/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 - 1425281,68785781/T + 128346,385446046/T^{0,5}$
1200,000–2000,000	$C_p = -14126,9914969568 + 1,31668495746099 \cdot T + 3916728167,10847/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 - 23123872,3972042/T + 1039490,03477583/T^{0,5}$
CaZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–1200,000	$C_p = -3082,20774829921 + 1,41340185771932 \cdot T + 53210164,1330586/T^2 - 0,000255775559298926 \cdot T^2 + 128212,48144643/T^{0,5} + 102978787,864/T^3 - 1425281,68785781/T$
1200,000–2845,160	$C_p = -14133,1987663888 + 1,31668495746099 \cdot T + 3915581021,12599/T^2 - 7,2055643824218E-5 \cdot T^2 + 1039356,13077621/T^{0,5} + 102978787,864/T^3 - 23123872,3972042/T$
BaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 658,585523633773 + 1,10482294392625 \cdot T + 4574654,94840092/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 5641,4868180473/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 742,382701649488 - 0,00768987941790829 \cdot T + 4574654,94840092/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 646,727077391023 + 1,10278709534416 \cdot T + 4038304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 5641,4868180473/T^{0,5}$
308,000–2115,150	$C_p = 730,524255406738 - 0,00972572800000002 \cdot T + 4038304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5}$
PbZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 646,806101391023 + 1,10890203134416 \cdot T + 4418304/T^2 - 1290766271,912/T^3 - 5707,2400809353/T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 730,603279406738 - 0,00361079200000002 \cdot T + 4418304/T^2 - 1290766271,912/T^3 - 1164,322176936/T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 747,962695406738 - 0,015865728 \cdot T + 4418304/T^2 - 1245220256,256/T^3 - 1098,568914048/T^{0,5}$
CaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 657,958247959023 + 1,09664709534416 \cdot T + 3271158,01752/T^2 - 5775,3908176633/T^{0,5} - 1142241468,392/T^3$
308,000–2115,150	$C_p = 741,755425974738 - 0,015865728 \cdot T + 3271158,01752/T^2 - 1232,472913664/T^{0,5} - 1142241468,392/T^3$
BaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 662,825826558618 + 1,11240449630351 \cdot T - 4561000,10798516/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
308,000–2000,000	$C_p = 746,623004574333 - 0,000108327040652639 \cdot T - 4561000,10798516/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150–308,000	$C_p = 650,967380315868 + 1,11036864772141 \cdot T - 5097351,05638608/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5}$

Т, К	Изобарные теплоемкости компонентов высокоэнтропийной фазы
308,000–2000,000	$C_p = 734,764558331583 - 0,00214417562274438 * T - 5097351,05638608 / T^2$
	PbCu₁₂O₁₉ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 651,046404315868 + 1,11648358372141 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 4608,6711668873 / T^{0,5}$
308,000–1159,000	$C_p = 734,843582331583 + 0,00397076037725563 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 65,753262888 / T^{0,5}$
1159,000–2000,000	$C_p = 752,202998331583 - 0,00828417562274437 * T - 4717351,05638608 / T^2$
	CaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)
298,150–308,000	$C_p = 662,198550883868 + 1,10422864772141 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 4676,8219036153 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
308,000–2000,000	$C_p = 745,995728899583 - 0,00828417562274437 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$

Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, вместе с заимствованными из различных источников данными о термодинамических характеристиках индивидуальных простых оксидов и карбонатов, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Вывод

Проведенный в ходе работы анализ экспериментальных данных о процессе и результатах синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволил предложить достаточно простую и термодинамически корректную модель фаз такого рода. Предложено использовать двухподрешеточную модель фазы, в которой первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов В₁₂O₁₉. В рамках каждой из подрешеток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. Компонентами твердого раствора предложено считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида АВ₁₂O₁₉, где А – Ва, Sr, Pb, Ca; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. Для всех этих веществ предложены значения стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий, температурных зависимостей изобарной теплоемкости. Предложенные значения отчасти заимствованы из различных источников, а по большей части являются результатом оценки различными полуэмпирическими методами. Разработанная модель и предлагаемые значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90113.

Литература/References

1. Rost Ch.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nature Communications*. 2015;6:8485. DOI: 10.1038/ncomms9485.
2. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoe N. Controlled Jahn-Teller Distortion in (MgCoNiCuZn)O-Based High Entropy Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017:693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.

3. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S.S., Hahn H., Djenadic R.R. Multi-component Equiatomic Rare Earth Oxides with Narrow Band Gap and Associated Praseodymium Multivalency. *Dalton Trans.* 2017:12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
4. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho Ch., Botros M., Chakravadhanula V.S.K., Kübel Ch., Bhattacharya S.S., Gandhi A.S., Hahn H. Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides. *Materials Research Letters.* 2017;5:102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433.
5. Dąbrowa J., Stygar M., Miśka A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters.* 2018:32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.
6. Nguyen T.X., Patra J., Chang J.-K., Ting J.-M. High Entropy Spinel Oxide Nanoparticles for Superior Lithiation–Delithiation Performance. *Journal of Materials Chemistry A.* 2020;8:18963–18973. DOI: 10.1039/D0TA04844E.
7. Sun Z., Zhao Y., Sun C., Ni Q., Wang C., Jin H. High Entropy Spinel-Structure Oxide for Electrochemical Application. *Chemical Engineering Journal.* 2022;431(4):133448. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133448.
8. Liang B., Ai Y., Wang Y., Liu C., Ouyang S., Liu M. Spinel-Type (FeCoCrMnZn)₃O₄ High-Entropy Oxide: Facile Preparation and Supercapacitor Performance. *Materials.* 2020;13(24): 5798. DOI: 10.3390/ma13245798.
9. Gild J., Samiee M., Braun J.L., Harrington T., Vega H., Hopkins P.E., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Fluorite Oxides. *Journal of the European Ceramic Society.* 2018;38:3578–3584. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010.
10. Wright A.J., Wang Q., Hu Ch., Yeh Y.-T., Chen R., Luo J. Single-Phase Duodenary High-Entropy Fluorite/Pyrochlore Oxides with an Order-Disorder Transition. *Acta Materialia.* 2021;211:116858. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116858.
11. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scripta Materialia.* 2018;142:116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
12. Liu Z., Xu S., Li T., Xie B., Guo K., Lu J. Microstructure and Ferroelectric Properties of High-Entropy Perovskite Oxides with A-Site Disorder. *Ceramics International.* 2021;47(23):33039–33046. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.204.
13. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Gudkova S.A., Pashkeev I.Yu., Punda A.Yu., Gavrilyak M., Zaitseva O.V., Taskaev S.V., Podgornov F.V., Darwish M.A., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Vinnik D.A. Polysubstituted High-Entropy [LaNd](Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O₃ Perovskites: Correlation of the Electrical and Magnetic Properties. *Nanomaterials.* 2021;11(4):1014. DOI: 10.3390/nano11041014.
14. Guo R., Li Z., Li L., Liu Y., Zheng R., Ma C. Microstructures and Oxidation Mechanisms of (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ High-Entropy Ceramic. *Journal of the European Ceramic Society.* 2022;42(5):2127–2134. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.036.
15. Yuan J.-H., Guo W.-M., Liu Y., Sun S.-K., Duan X.-M., Jia D.-C., Lin H.-T. Hardness and Toughness Improvement of SiC-Based Ceramics with the Addition of (Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂. *Journal of the American Ceramic Society.* 2022;105(3):1629–1634. DOI: 10.1111/jace.18209.
16. Zhang P.-X., Ye L., Chen F.-H., Han W.-J., Wu Y.-H., Zhao T. Stability, Mechanical, and Thermodynamic Behaviors of (TiZrHfTaM)C (M = Nb, Mo, W, V, Cr) High-Entropy Carbide Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds.* 2022;903:163868. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163868.
17. Kavak S., Bayrak K.G., Bellek M., Mertdinç S., Muhaffel F., Gökçe H., Ayas E., Derin B., Öveçoğlu M.L., Ağaogulları D. Synthesis and Characterization of (HfMoTiWZr)C High Entropy Carbide Ceramics. *Ceramics International.* 2022;48(6):7695–7705. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.317.
18. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. Synthesis of Single-Phase High-Entropy Carbide Powders. *Scripta Materialia.* 2019;162:90–93. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.10.049.
19. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.-F., Nastasi M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C High-Entropy Ceramics with Low Thermal Conductivity. *Journal of the American Ceramic Society.* 2018;101(10):4486–4491. DOI: 10.1111/jace.15779.

20. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. A High-Entropy Silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$. *Journal of Materiomics*. 2019;5(3):337–343. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.03.002.
21. Liu L., Zhang L., Liu D. Complete Elimination of Pest Oxidation by High Entropy Refractory Metallic Silicide $(\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{Si}_2$. *Scripta Materialia*. 2020;189:25–29. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.07.059.
22. Li C.-H., Lin H.-W., Tiffany Chen H.-Y., Chen H.-Y. High-Entropy Ceramics. *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*, ed. by J. Brechtel, P.K. Liaw. Springer. 2021:355–411. DOI:10.1007/978-3-030-77641-1_8.
23. Xiang H., Xing Y., Dai F.-Z., Wang H., Su L., Miao L., Zhang G., Wang Y., Qi X., Yao L., Wang H., Zhao B., Li J., Zhou Y. High-Entropy Ceramics: Present Status, Challenges, and a Look Forward. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021;10(3):385–441. DOI: 10.1007/s40145-021-0477-y.
24. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-Entropy Ceramics. *Nature Reviews Materials*. 2020;5(4):295–309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8.
25. Zaitseva O.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A. The Poly-Substituted M-Type Hexaferrite Crystals Growth. *Materials Science Forum*. 2019;946:186–191. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.186.
26. Zaitseva O.V., Zhivulin V.E., Chernukha A.S. Preparation of Poly-Substituted Crystals with M-Type Hexaferrite Structure Using Melts of the $\text{BaO-PbO-SrO-CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. *Solid State Phenomena*. 2020;299:275–280. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.275.
27. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V. et al. High-Entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*. 2019;45(10):12942–12948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221.
28. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Starikov A.Y., Gudkova S.A., Punda A.Y., Zhrebtsov D.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. New High-Entropy Oxide Phases with the Magnetoplumbite Structure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1014(1):012062. DOI: 10.1088/1757-899X/1014/1/012062.
29. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. М.: Металлургия, 1985. 136 с. [Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii: spravochnik* [Thermodynamic Calculations in Metallurgy: the handbook]. Moscow: Metallurgiya. 1985. 136 p.]
30. Schwitzgebel K., Lowell P.S., Parson T.B., Sladek K.J. Estimation of Heats of Formation of Binary Oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1971;16(4):419–423. DOI: 10.1021/je60051a025.
31. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Sen B.K., Venugopal V. Heat Capacities of Some Ternary Oxides in the System Ba–Fe–O Using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;438(1–2):279–284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026.
32. Zinkevich M. Calorimetric Study and Thermodynamic Assessment of the $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3$ System. *International Journal of Materials Research*. 2017;98(7):574–579. DOI: 10.3139/146.101513.
33. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И. Термодинамическая оценка образования ферритов бария. Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье». Харьков: ХГПУ, 1998. Т. 6, № 3. С. 35–40. [Shabanova G.N., Bykanov S.N., Gurenko I.V., Tkacheva Z.I. [Thermodynamic Evaluation of the Formation of Barium Ferrites]. *Sb. nauchn. tr. HGPU «Informacionnye tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, obrazovanie, zdorov'e»*, Kharkov: HGPU. 1998;6(3): 35–40. (in Russ.)]

Зайцева Ольга Владимировна – аспирант, старший преподаватель кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: zaitsevaov@susu.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: trofimovea@susu.ru.

Поступила в редакцию 29 марта 2022 г.

THERMODYNAMIC MODEL FOR DESCRIBING HIGH-ENTROPY OXIDE PHASES WITH THE M-TYPE HEXAFERRITE STRUCTURE

O.V. Zaitseva¹, zaitcevaov@susu.ru,

E.A. Trofimov², trofimovea@susu.ru

¹ South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

To date, a significant amount of experimental data on the results of the synthesis of high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrites structure has been accumulated and their structure and properties have been studied, which allow us to conclude that research in this direction is promising. At the same time, its further development requires work on the creation of theoretical foundations for synthesis of such phases. An important part of theoretical work of this kind should be the thermodynamic description of the studied solid solutions based on M-type hexaferrites, resting on the analysis of experimental data. The aim of this work is to determine what approaches can be used for the thermodynamic description of high-entropy oxides (HEO) with the M-type hexaferrites structure, as well as to form a base of thermodynamic functions describing individual substances involved in the formation of a high-entropy oxide phase of this kind. The analysis of experimental data involving the process and the synthesis results for HEO with the M-type hexaferrites structure, carried out in the course of the study, has made it possible to suggest the use of a two-sublattice phase model, in which the first sublattice is formed by the A type atoms, and the second sublattice by the B₁₂O₁₉ complexes of atoms. Within each of the sublattices, the deviation from ideality is described by the Redlich–Kister polynomials. It is suggested to consider real or hypothetical substances with the AB₁₂O₁₉ formula as components of a solid solution, where A is Ba, Sr, Pb, Ca; and B is Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr. For all these substances, the values of the standard enthalpies of formation, standard entropies, and temperature dependences of the isobaric heat capacity have been found. These values are partly borrowed from various sources, though for the most part they are the results of evaluation by various semi-empirical methods. The developed model and values of thermodynamic functions characterizing the individual components of the HEO with the M-type hexaferrite structure made it possible to form a user database within the “FactSage (version 8.0)” software package, which opens up wide opportunities for further work on improving the model, optimizing the model parameters and thermodynamic modeling of the solid-phase synthesis of HEO with the M-type hexaferrites structure.

Keywords: thermodynamic description, high-entropy oxide phases, M-type hexaferrites, model parameters.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-33-90113.

Received 29 March 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Зайцева О.В., Трофимов Е.А. Термодинамическая модель для описания высокоэнтروпийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 109–118. DOI: 10.14529/chem220312

FOR CITATION

Zaitseva O.V., Trofimov E.A. Thermodynamic model for describing high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrite structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(3):109–118. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220312