

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Д.А. Винник<sup>1</sup>, Е.А. Трофимов<sup>2</sup>, О.В. Зайцева<sup>2</sup>, А.С. Чернуха<sup>1</sup>, В.Е. Живулин<sup>1</sup>,  
А.В. Резвый<sup>1</sup>, А.Ю. Стариков<sup>1</sup>, М.В. Судариков<sup>1</sup>, А.В. Сенин<sup>1</sup>, Г.Г. Михайлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте

В статье представлены результаты проведенного исследования системы BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С учетом экспериментальных данных подобраны и оптимизированы само согласованные наборы значений термодинамических параметров, позволяющие моделировать реализующиеся в этой системе фазовые равновесия. Сформирована пользовательская база данных, позволяющая проводить расчёты с помощью программного пакета FactSage. С помощью программного пакета FactSage рассчитана фазовая диаграмма системы BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты расчётов представлены в виде изотермических и политермических разрезов фазовой диаграммы, а также поверхность ликвидуса исследуемой системы. В необходимых случаях на диаграммы нанесены изобары, отражающие равновесные парциальные давления оксида свинца. Полученные результаты будут востребованы для рационального выбора режимов выращивания кристаллов гексагональных ферритов из оксидного расплава.

*Ключевые слова:* ферриты бария и свинца, термодинамическое моделирование, фазовые диаграммы, кристаллизация оксидных расплавов.

### Введение

Исследование физико-химических параметров, обеспечивающих стабильное образование кристаллов гексаферрита бария BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и твердых растворов на его основе из оксидных систем [1], требует детальной информации о фазовых равновесиях, реализующихся в многокомпонентных системах. Одним из наиболее распространенных оксидов-растворителей, используемых для получения кристаллов гексаферрита из оксидного расплава (флюса), является оксид свинца. В рамках настоящей работы была поставлена задача проведения термодинамического анализа системы BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, моделирования фазовых равновесий, реализующихся в этой системе, что является чрезвычайно важным, поскольку позволит определить концентрационные и температурные интервалы, обеспечивающие кристаллизацию гексагонального феррита из оксидного расплава.

Термодинамическое описание тройной системы требует предварительного описания двойных систем BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO–PbO.

В настоящее время некоторые сомнения остаются даже о виде диаграммы состояния бинарной системы BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая является основой этого класса систем [2–8]. При описании этой системы мы использовали самые надёжные литературные данные, а также собственные данные о температурах плавления ферритов бария. Обзор данных о системе PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вместе с результатами нашего моделирования этой системы, представлен в работе [9]. Для описания фазовых равновесий в системе BaO–PbO использованы результаты собственного экспериментального исследования. Изучалась область низкотемпературных расплавов системы BaO–PbO с преобладанием оксида свинца. Для этого использованы два подхода. Во-первых, с помощью печи сопротивления исследовались температуры плавления и гомогенизации предварительно подготовленных смесей оксида свинца и карбоната бария заданного состава. После охлаждения образцы подвергались рентгеноспектральному исследованию с целью определения полноты разложения карбоната бария. Показано, что во всех образцах в условиях эксперимента произошло полное разложение карбоната, в пользу чего свидетельствует факт отсутствия в них углерода. Также для определения температуры точки эвтектики было проведено исследование одного образца методом ДТА. Результаты моделирования вместе с результатами проведённых экспериментов представлены на рис. 1.

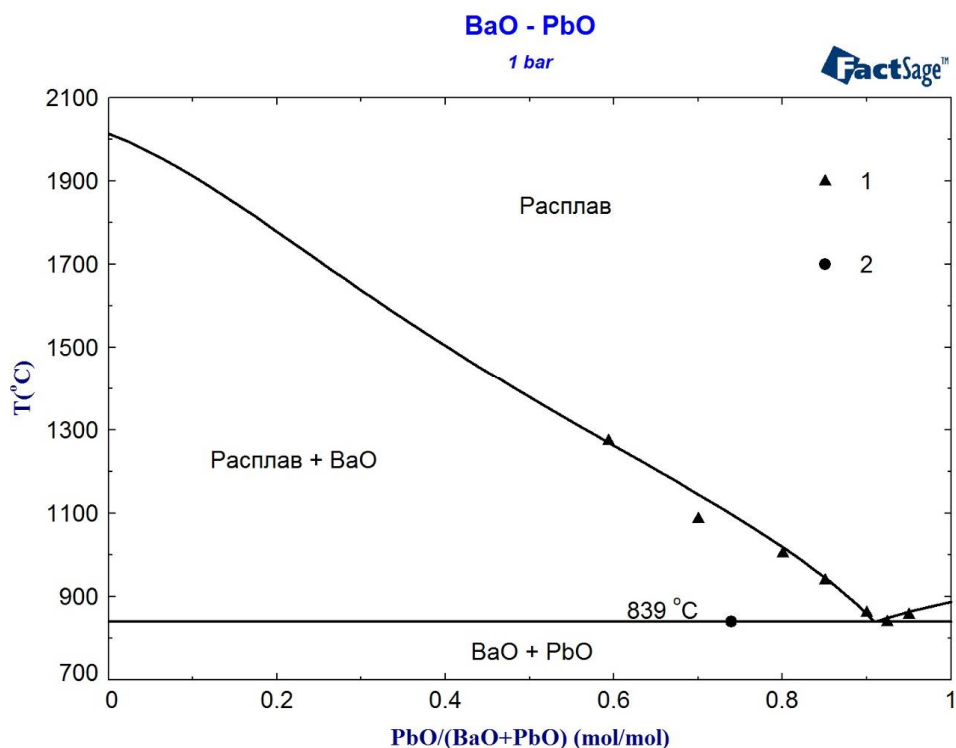


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaO–PbO. Экспериментальные данные настоящей работы: 1 – температура гомогенизации расплава; 2 – ДТА

### Используемые методы

В процессе исследования для подбора термодинамических характеристик, оптимизации модельных параметров и расчёта фазовых диаграмм использовался программный комплекс FactSage (версия 7.0) [10, 11], произведённый Thermfact (Canada) and GTT Technologies (Germany), и созданные в процессе исследования базы термодинамических данных, ключевые данные о содержании которых представлены в табл. 1–3. Значения термодинамических функций отчасти заимствованы из литературных источников, а отчасти стали результатом оптимизации параметров с целью получения согласующейся с экспериментальными данными картины фазовых равновесий в моделируемой системе. Данные для описания PbO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заимствованы из базы SGPS (SGTE pure substances database, v13.1, 2013), данные для газообразного BaO, а также  $\Delta H_{298}$ ,  $S_{298}$ ,  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  для оксида бария заимствованы из базы FactPS (FACT pure substances database, 2015).

Таблица 1

### Термодинамические характеристики оксида бария

|   |   |
|---|---|
| <b>BaO (твёрдый)</b><br>298.150–799.109 K<br>799.109–2286.000 K                       | $\Delta H_{298} = -548104$ Дж/моль<br>$S_{298} = 72.069$ Дж/(моль·K)<br>$C_p = 48.8610816 + 0.0088948188 \cdot T - 379724.7031/T^2$ *<br>$C_p = 50.610128561 + 0.006918282002 \cdot T - 494977.8498/T^2$ *    |
| <b>BaO (жидкий)</b><br>298.150–643.773 K<br>643.773–1600.010 K<br>1600.010–5000.000 K | $T_{пл} = 2286$ K<br>$\Delta H_{пл} = 59000$ Дж/моль<br>$C_p = 47.972692738 + 0.010207731 \cdot T - 333748.541/T^2$ *<br>$C_p = 51.320488471 + 0.006589285554 \cdot T - 755792.448/T^2$ *<br>$C_p = 66.944$ * |

\* – результат аппроксимации данных, представленных в справочнике [12].

Термодинамические характеристики двойных оксидов

|   |   |
|---|---|
| <b>ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–2500.000 К  | $\Delta H_{298} = -1518000$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 123,2$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 138.6 + 0.08742 \cdot T - 929857.89/T^2$ [13]  |
| <b>ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–725.000 К<br>725.000–2000.000 К   | $\Delta H_{298} = -5698000$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 528,6$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 348.6 + 1.16882 \cdot T$ [14]<br>$C_p = 695.79 + 0.1546 \cdot T$ [14]  |
| <b>Ва<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–2500.000 К  | $\Delta H_{298} = -2109000$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 189,2$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 187.1 + 0.09592 \cdot T - 1278526.46/T^2$ [13]   |
| <b>Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–2500.000 К   | $\Delta H_{298} = -3891800$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 365,7$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 398.94 + 0.1195 \cdot T - 5991000/T^2$ [14]  |
| <b>Ва<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–2500.000 К  | $\Delta H_{298} = -2660300$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 262,8$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 235.6 + 0.10443 \cdot T - 1627195.02/T^2$ [13]   |
| <b>PbFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (твёрдый)</b><br>970.000–1050.000 К<br>1050.000–1160.000 К   | $\Delta H_{298} = -1837395$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 275,85$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = -68799.35733 + 87.02944168 \cdot T + 12912092477.8/T^2 - 0.030796877225256 \cdot T^2$ **<br>$C_p = 205.71869 + 0.12491108 \cdot T + 33091497.8/T^2 - 2.4726305256E-5 \cdot T^2$ **  |
| <b>PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (твёрдый)</b><br>298.150–700.000 К<br>700.000–955.000 К<br>955.000–970.000 К<br>970.000–1050.000 К<br>1050.000–1160.000 К<br>1160.000–1812.000 К | $\Delta H_{298} = -5118500$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 643,74$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 907.27067 - 0.20773212 \cdot T - 19161642.2/T^2 + 0.000433515974744 \cdot T^2$ **<br>$C_p = 3873.31667 - 5.77101972 \cdot T - 268774962.2/T^2 + 0.003367378574744 \cdot T^2$ **<br>$C_p = -30250095.03733 + 41449.15926168 \cdot T + 4774754120477.8/T^2 - 15.9732899972253 \cdot T^2$ **<br>$C_p = -206487.99733 + 261.06180168 \cdot T + 38736836477.8/T^2 - 0.092390637225256 \cdot T^2$ **<br>$C_p = 527.23073 + 0.34820988 \cdot T + 99833537.8/T^2 - 7.4184465256E-5 \cdot T^2$ **<br>$C_p = 542.410281966394 + 0.3349482 \cdot T + 100113060/T^2 - 7.418724E-5 \cdot T^2$ ** |
| <b>Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (твёрдый)</b><br>700.000–955.000 К<br>955.000–970.000 К<br>970.000–1050.000 К<br>1050.000–1160.000 К                                   | $\Delta H_{298} = -1216880$ Дж/моль *<br>$S_{298} = 272,8$ Дж/(моль·К) *<br>$C_p = 727.98434 - 0.93752354 \cdot T - 45308284.4/T^2 + 0.000561234849488 \cdot T^2$ **<br>$C_p = -5041600.07466 + 6908.21752336 \cdot T + 795791840955.6/T^2 - 2.66221499445051 \cdot T^2$ **<br>$C_p = -34332.23466 + 43.53461336 \cdot T + 6455626955.6/T^2 - 0.015398434450512 \cdot T^2$ **<br>$C_p = 170.30335 + 0.08234806 \cdot T + 16126465.6/T^2 - 1.2358990512E-5 \cdot T^2$ **   |

\* – результат оптимизации.

\*\* – рассчитано по правилу Неймана – Коппа, опираясь на данные для PbO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 3

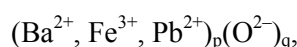
Параметры модели, определённые в работе и использованные для описания оксидного расплава

| Система                             | Значения параметров, Дж/моль                         |
|-------------------------------------|--|
| ВаО–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}; O^{2-}}^0 = -250000$           |
|                                     | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}; O^{2-}}^1 = 20000$             |
|                                     | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}; O^{2-}}^2 = 50000$             |
| ВаО–PbO                             | $L_{Ba^{2+}, Pb^{2+}; O^{2-}}^0 = 66000 - 69 T$      |
|                                     | $L_{Ba^{2+}, Pb^{2+}; O^{2-}}^1 = 43000 - 29 T$      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –PbO | $L_{Fe^{3+}, Pb^{2+}; O^{2-}}^0 = -31026 + 5,054 T$  |
|                                     | $L_{Fe^{3+}, Pb^{2+}; O^{2-}}^1 = -10315 + 12,793 T$ |

| Система                                 | Значения параметров, Дж/моль   |
|---|--|
| BaO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –PbO | $\text{Ba}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}; \text{O}^{2-}} = 0$       |
|   | $\text{Fe}^{3+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}; \text{O}^{2-}} = -300000$ |
|   | $\text{Pb}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}; \text{O}^{2-}} = -500000$ |

Для описания энергии Гиббса оксидного расплава для всех исследуемых систем использована двухподрешёточная модель ионной жидкости [15, 16]. Компонентами катионной подрешётки считаются положительные ионы ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Анионная подрешётка состоит из ионов  $\text{O}^{2-}$ . Для описания отклонения раствора компонентов подрешёток от идеальности использовались полиномы Редлиха – Кистера.

В рамках модели жидкость рассматривается как фаза, которая может быть описана общей формулой:



где  $p$  и  $q$  – числа ионов (катионов и анионов, соответственно), вычисляемые по специальным формулам [15, 16].

Все расчёты выполнены исходя из предположения об общем давлении в системе равном 1 бар.

### Результаты расчётов и их обсуждение

Известно, что гексагональные ферриты имеют набор изотропных модификаций –  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Существование твердых растворов, т. е. частичного замещения бария, например, свинцом, рассмотрено в работе [17].

В ходе собственных исследований получены данные [18], которые свидетельствуют о том, что гексаферриты бария и свинца могут образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов. Исходя из таких представлений, рассчитана изображённая на рис. 2 фазовая диаграмма системы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Для моделирования термодинамических характеристик твёрдого раствора использована подрешёточная модель, анионную подрешётку которой составляют анионы  $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}^{2-}$ , а катионную подрешётку – ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . При этом параметры, описывающие взаимодействие между катионами, принимали равными нулю.

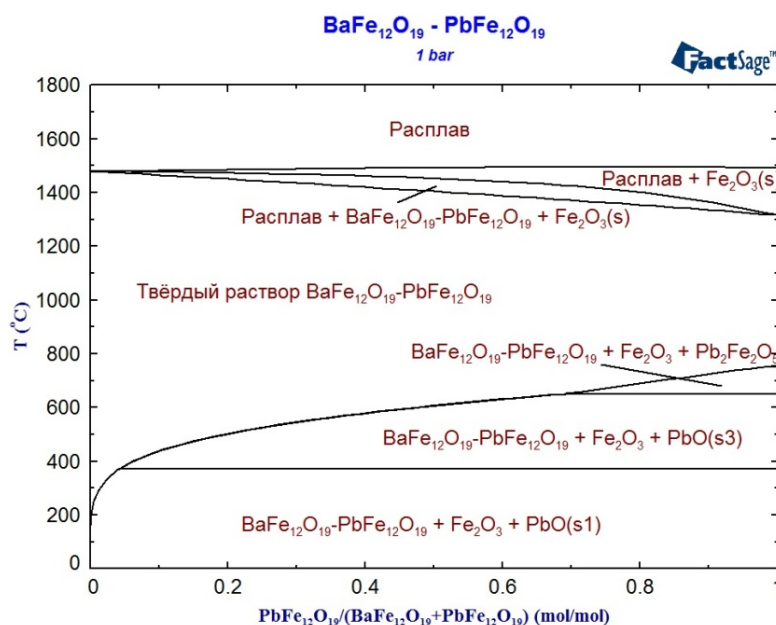


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

Кроме информации о двойных граничных системах, а также представления о твёрдых растворах в системе  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , для моделирования фазовых равновесий в системе  $\text{BaO--PbO--Fe}_2\text{O}_3$  целесообразно оптимизировать параметры, характеризующие тройное взаимодействие в расплаве этой системы. На рис. 3 представлены результаты такой оптимизации в сопоставлении с полученными в ходе настоящей работы данными о температурах гомогенизации расплавов различного состава, которые и были использованы в ходе подбора значений параметров.

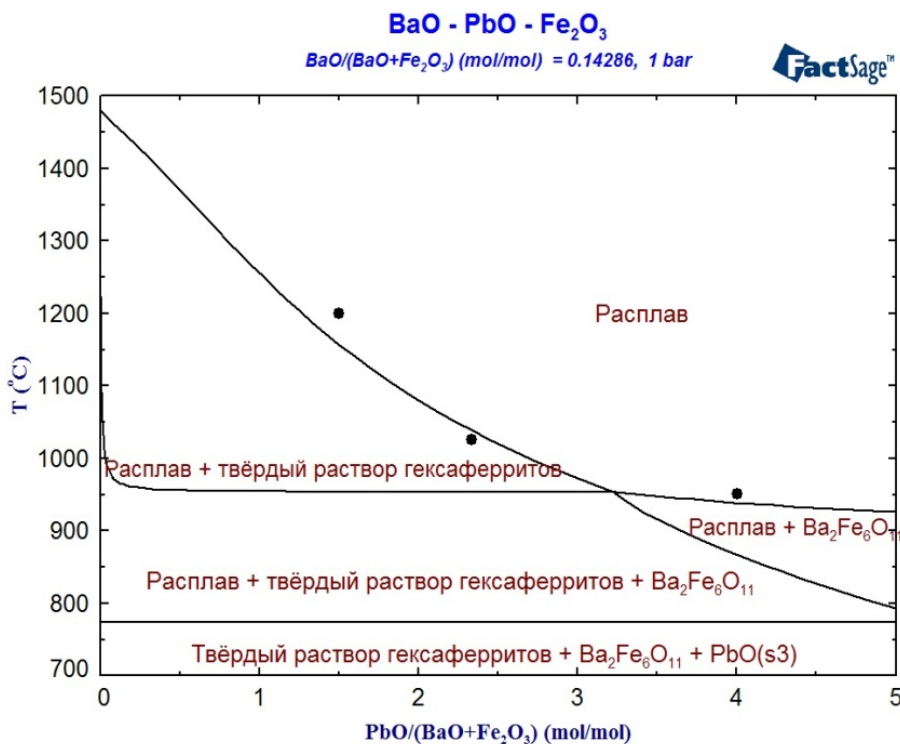


Рис. 3. Политермический разрез фазовой диаграммы системы  $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO}$  на линии  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--PbO}$ . Точки – экспериментальные данные работы [18] о температуре гомогенизации расплава

Набор оптимизированных параметров позволил осуществить расчёт изотермических разрезов фазовой диаграммы этой системы (рис. 4–6), а также координаты поверхности ликвидуса для этой системы, представленной на рис. 7. На последнем рисунке показано, как проходит линия разреза, соответствующего сечению  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--PbO}$ .

Анализ представленных результатов моделирования позволяет утверждать, что использование оксида свинца в качестве растворителя позволяет снизить минимальную температуру выращивания кристаллов гексаферрита на сечении  $\text{PbO--BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до величины порядка  $960\text{ }^\circ\text{C}$  и при этом использовать возможный интервал температур порядка  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . То есть данный растворитель теоретически позволяет понизить нижний температурный предел проведения процесса выращивания, не снижая его верхнего значения, определённого по фазовой диаграмме системы  $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3$ . Особенностью данного растворителя, однако, является то, что образующиеся в результате кристаллы гексаферрита фактически будут представлять собою твёрдый раствор  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  (в котором, впрочем, как показывают результаты расчёта, гексаферрит бария при интересующих нас условиях будет преобладать).

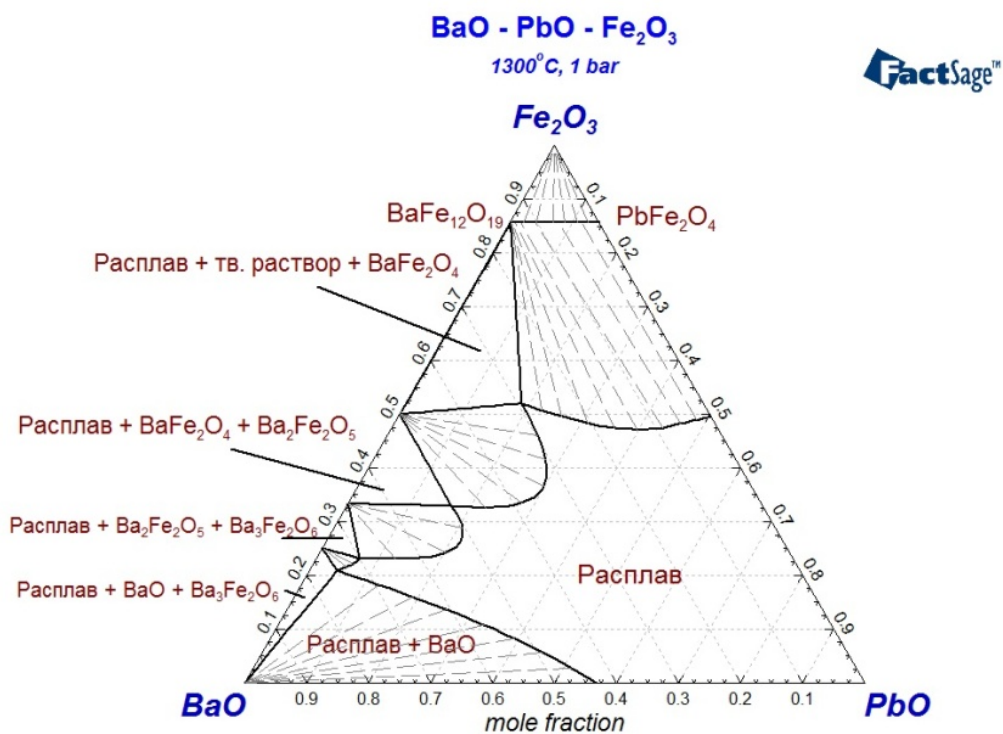


Рис. 4. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO для T = 1300 °C

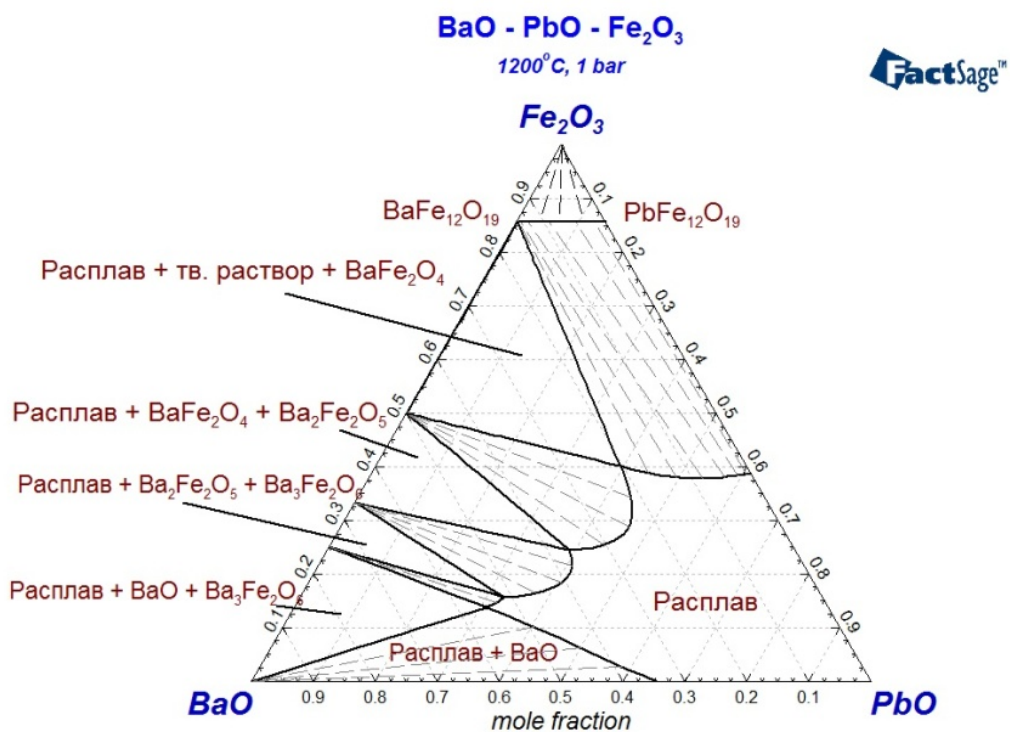


Рис. 5. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO для T = 1200 °C

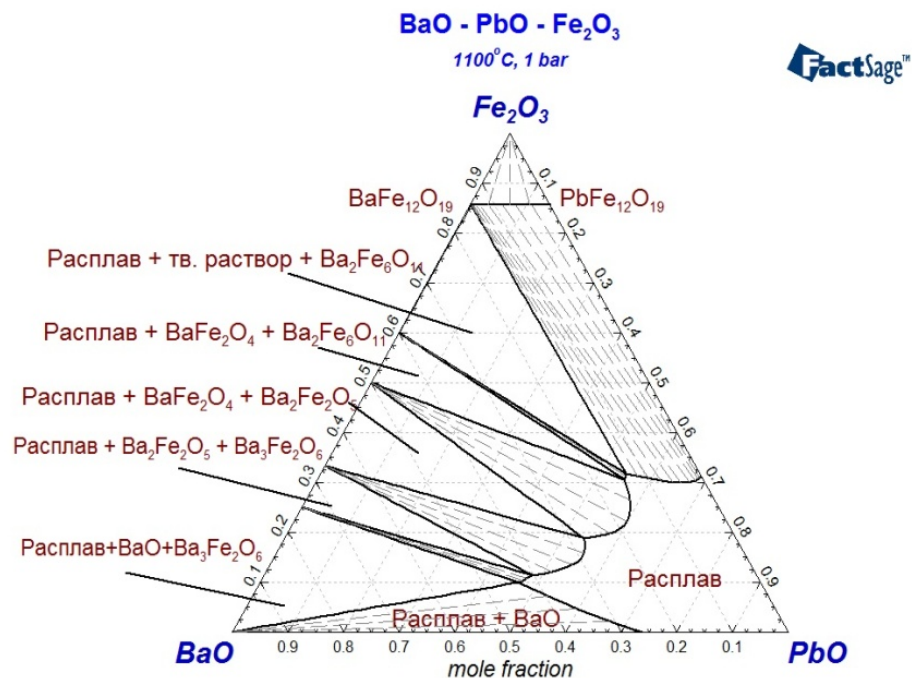


Рис. 6. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы ВаО–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO для T = 1100 °C

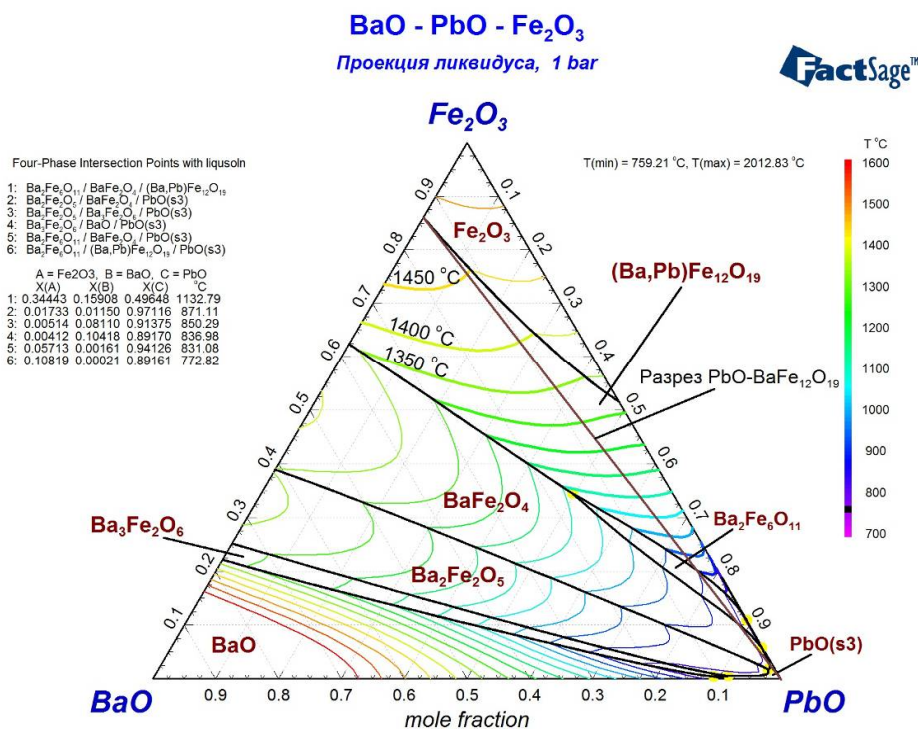


Рис. 7. Поверхность ликвидуса для фазовой диаграммы системы ВаО–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO

Представление о соотношениях масс компонентов шихты, которую можно использовать для выращивания кристаллов гексаферрита, позволяет получить результаты расчёта политермического разреза фазовой диаграммы системы ВаО–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO на линии ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>–PbO, на которой состав системы выражен в массовых долях (рис. 8).

К сожалению, серьёзным недостатком использования такого растворителя является высокое давление его паров, о котором позволяют судить, в частности, изобары (давление выражено в барах), нанесённые на рис. 8. Это, учитывая токсичность свинца и требования к простоте конструкции оборудования для выращивания кристаллов, затрудняет использование PbO.

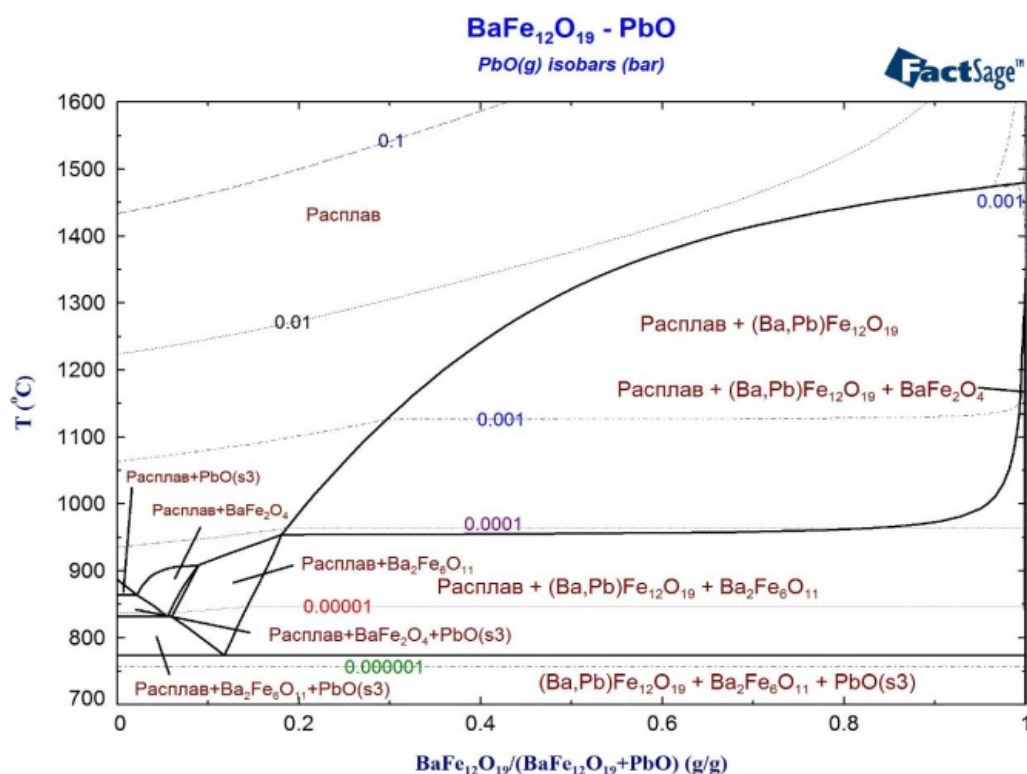


Рис. 8. Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO на линии BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>–PbO в масс. долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

### Выводы

В результате проведенного исследования, опираясь на экспериментальные данные, подобраны и оптимизированы самосогласованные наборы значений термодинамических параметров, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в системе BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сформирована пользовательская база данных, позволяющая проводить расчёты с помощью программного пакета FactSage. С помощью программного пакета FactSage рассчитана фазовая диаграмма системы BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты расчётов представлены в виде изотермических и политермических разрезов диаграммы, а также поверхности ликвидуса исследуемой системы. В необходимых случаях на диаграммы нанесены изобары, отражающие равновесные парциальные давления PbO. Анализ результатов моделирования позволяет утверждать, что использование оксида свинца в качестве растворителя позволяет снизить минимальную температуру выращивания кристаллов на сечении PbO–BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> до величины порядка 960 °С и при этом использовать возможный интервал температур порядка 500 °С. Полученные результаты будут востребованы для рационального выбора режимов выращивания кристаллов гексагональных ферритов из раствора (флюса).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-08-01043 А), а также правительства Российской Федерации (постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение №02.А03.21.0011.



**Литература**

1. Growth and Characterization of High Purity Single Crystals of Barium Ferrite / M.A. Wittenauer, J.A. Nyenhuis, A.I. Schindler et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – V. 130. – P. 533–542.
2. Batti, P. Equilibrium Diagram of the System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P. Batti // *Ann. Chim. (Rome)*. – 1960. – V. 50. – P. 1461–1478. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90542-5
3. Van Hook, H.J. Thermal Stability of Barium Ferrite (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) / H.J. Van Hook // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – V. 47, № 11. – P. 579–581. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13821.x
4. Goto, Y. On the Phase Diagram of the Condensed System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y. Goto, T. Takada // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1960. – V. 7, № 2. – P. 35–40. DOI: 10.2497/jjspm.7.35
5. Ropp Richard, C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds / C. Ropp Richard. – Elsevier. – 2013. – 1187 p.
6. Ziolkowski, Z. The Pseudobinary System BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO / Z. Ziolkowski // *Prace Instytut Hutniczych*. – 1962. – V. 14. – P. 155–163.
7. Wohlfarth, E.P. Handbook of Magnetic Materials / E.P. Wohlfarth. – North-Holland Publishing Company. – 1982. – V. 3. – 862 p.
8. Vinnik, D.A. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, D.A. Zherebtsov // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 843. – P. 16–21. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.16
9. Vinnik, D.A. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, D.A. Zherebtsov // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 870. – P. 282–285. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.282
10. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov et al. // *Calphad*. – 2002. – V. 26, № 2. – P. 189–228. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4
11. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments / C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand et al. // *Calphad*. – 2009. – V. 33, № 2. – P. 295–311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009
12. Chase, M.W. NIST-JANAF thermochemical tables (4th ed) / M.W. Chase. – American Chemical Society. – 1998. – 1962 p.
13. Heat Capacities of Some Ternary Oxides in the System Ba-Fe-O Using Differential Scanning Calorimetry / S.K. Rakshit, S.C. Parida, Smruti Dash et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 438. – P. 279–284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026
14. Термодинамическая оценка образования ферритов бария / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, З.И. Ткачева // *Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»*. – 2007. – Т. 438. – С. 279–284.
15. A Two-sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization / M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren // *Met. Trans. A*. – 1985. – V. 16A, № 2. – P. 261–266. DOI: 10.1007/BF02815307
16. Sundman, B. Modification of the Two-sublattice Model for Liquids / B. Sundman // *Calphad*. – 1991. – V. 15. – P. 109–120. DOI: 10.1016/0364-5916(91)90010-H
17. Moore, P.B. Crystal Structure of Magnetoplumbite / P.B. Moore, P.K.S. Gupta, Y.Le. Page // *Am. Mineral*. – 1989. – V. 74. – P. 1186–1194.
18. Vinnik, D.A. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from Various Growth Techniques / D.A. Vinnik, A.Yu. Tarasova, D.A. Zherebtsov et al. // *Materials*. – 2017. – V. 10. – P. 578–588. DOI: 10.3390/ma10060578

**Винник Денис Александрович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru

**Трофимов Евгений Алексеевич** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: trofimovea@susu.ru

**Зайцева Ольга Владимировна** – инженер кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст; ул. Тургенева, 16. E-mail: nikonovaolga90@mail.ru

**Чернуха Александр Сергеевич** – аспирант, ассистент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: wustite1991@gmail.com

**Живулин Владимир Евгеньевич** – соискатель, инженер лаборатории монокристаллов НОЦ, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru

**Резвый Александр Владимирович** – лаборант-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: canshez@gmail.com

**Стариков Андрей Юрьевич** – лаборант-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: starikov-andrey@mail.ru

**Судариков Михаил Викторович** – кандидат химических наук, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sudarikov@susu.ac.ru

**Сенин Анатолий Владимирович** – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: seninav@susu.ru

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov@susu.ru

*Поступила в редакцию 30 мая 2017 г.*

DOI: 10.14529/chem170306

## PHASE DIAGRAM OF THE BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

*D.A. Vinnik<sup>1</sup>, vinnikda@susu.ru*

*E.A. Trofimov<sup>2</sup>, trofimizea@susu.ru*

*O.V. Zaitzeva<sup>2</sup>, nikonovaolga90@mail.ru*

*A.S. Chernukha<sup>1</sup>, wustite1991@gmail.com*

*V.E. Zhivulin<sup>1</sup>, zhivulinve@mail.ru*

*A.V. Rezviy<sup>1</sup>, canshez@gmail.com*

*A.Yu. Starikov<sup>1</sup>, starikov-andrey@mail.ru*

*M.V. Sudarikov<sup>1</sup>, sudarikov@susu.ac.ru*

*A.V. Senin<sup>1</sup>, seninav@susu.ru*

*G.G. Mikhailov<sup>1</sup>, mikhailov@susu.ru*

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation

The paper presents the results of BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system investigation. According to the experimental data the self-consistent complexes of thermodynamic parameters have been selected and optimized. These data allow to model the phase equilibria realized in this system. A user database has been created. That allows to carry out calculations using the software package FactSage. With the help of the software package FactSage the phase diagram of the BaO–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was calculated. The results of calculations are presented in the form of isothermal and polythermal sections of the phase diagram as well as the system liquidus surface. In some cases the diagrams show isobars of the lead oxide equilibrium partial pressures. The obtained results can be used for a rational choice of the growth parameters for hexagonal ferrites single crystals flux producing.

*Keywords: barium lead ferrites, thermodynamic modeling, phase diagrams, flux single crystal growth.*

References

1. Wittenauer M.A., Nyenhuis J.A., Schindler A.I., Sato H., Friedlaender F.J., Truedson J., Karim R., Patton C.E. Growth and Characterization of High Purity Single Crystals of Barium Ferrite. *Journal of Crystal Growth*, 1993, vol. 130, pp. 533–542. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90542-5
2. Batti P. Equilibrium Diagram of the System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ann. Chim. (Rome)*, 1960, vol. 50, pp. 1461–1478. (in Italian)
3. Van Hook H.J. Thermal Stability of Barium Ferrite (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>). *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, vol. 47, no. 11, pp. 579–581. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13821.x
4. Goto Y., Takada T. On the Phase Diagram of the Condensed System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1960, vol. 7, no. 2, pp. 35–40. DOI: 10.2497/jjspm.7.35
5. Ropp Richard C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier, 2013, 1187 p.
6. Ziolkowski Z. The Pseudobinary System BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO. *Prace Instytut Hutniczych*, 1962, vol. 14, pp. 155–163.
7. Wohlfarth E.P. *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 3, North-Holland, North-Holland Publishing Company, 1982, 862 p.
8. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zherebtsov D.A. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 16–21. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.16
9. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zherebtsov D.A. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 870, pp. 282–285. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.282
10. Bale C.W., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, 2002, vol. 26, no. 2, pp. 189–228. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4
11. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments, *Calphad*, 2009, vol. 33, no. 2, pp. 295–311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009
12. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables (4th ed). Washington, D.C. *American Chemical Society*, 1998. 1962 p.
13. Rakshit S.K., Parida, S.C., Smruti Dash, Ziley Singh, B.K. Sen, V. Venugopal. Heat Capacities of Some Ternary Oxides in the System Ba-Fe-O Using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 438, pp. 279–284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026
14. Shabanova G.N., Bykanov S.N., Gurenko I.V., Tkacheva Z.I. Thermodynamic Evaluation of the Barium Ferrites Formation. *Sat. Scientific. Tr. KhSPU "Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health"*. Kharkov: KhPPU, 1998, pp. 35–40.
15. Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J. A Two-sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Met. Trans. A*, 1985, vol. 16A, no. 2, pp. 261–266. DOI: 10.1007/BF02815307
16. Sundman B. Modification of the Two-sublattice Model for Liquids. *Calphad*, 1991, vol. 15, pp. 109–120. DOI: 10.1016/0364-5916(91)90010-H
17. Moore P.B., Gupta P.K.S., Page Y.Le, Crystal Structure of Magnetoplumbite. *Am. Mineral*, 1989, vol. 74, pp. 1186–1194.
18. Vinnik D.A., Tarasova A.Yu., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Galimov D.M., Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Nemrava S., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from Various Growth Techniques. *Materials*, 2017, vol. 10, pp. 578–588. DOI: 10.3390/ma10060578

Received 30 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Фазовая диаграмма системы BaO-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, О.В. Зайцева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 48–58. DOI: 10.14529/chem170306

FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zaitzeva O.V., Chernukha A.S., Zhivulin V.E., Reziyev A.V., Starikov A.Yu., Sudarikov M.V., Senin A.V., Mikhailov G.G. Phase Diagram of the BaO-PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 48–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170306