

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Д.А. Винник¹, Е.А. Трофимов², Д.П. Галкина², А.С. Чернуха¹, В.Е. Живулин¹,
А.Ю. Стариков¹, А.В. Резвый¹, А.В. Сенин¹, Г.Г. Михайлов¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия,

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, Россия

Представлены результаты проведенного исследования системы $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$. С учетом экспериментальных данных подобраны и оптимизированы самосогласованные наборы значений термодинамических параметров, позволяющие моделировать реализующиеся в этой системе фазовые равновесия. Сформирована пользовательская база данных, позволяющая проводить расчеты с помощью программного пакета FactSage. С помощью программного пакета FactSage рассчитаны фазовые диаграммы ряда оксидных систем. Результаты расчетов для систем $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O}$ представлены в виде $T-x$ диаграмм. Для системы $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ результаты представлены в виде изотермических и политермических разрезов, а также в форме поверхности ликвидуса. Показано, что полученные результаты позволяют рационально подходить к выбору режимов выращивания кристаллов из расплава и, в частности, позволяют определять концентрационные и температурные интервалы, в которых процесс выращивания кристаллов будет наиболее эффективен. Анализ полученных результатов привел к выводу о том, что использование в качестве растворителя оксида натрия позволяет снизить температурный интервал выращивания кристаллов гексаферрита с 1351–1465 °С (в двойной системе) до 1116–1268 °С (на разрезе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Na}_2\text{O}$). Полученные результаты будут востребованы для рационального выбора режимов выращивания кристаллов гексагональных ферритов из оксидного расплава.

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

Введение

Разработка физико-химических параметров, обеспечивающих стабильное образование кристаллов гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 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 натрия.

Вероятно, первой научной статьей, наиболее полно отражающей результаты роста объемных монокристаллов гексаферрита бария из раствора системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$, была публикация [1]. Авторы Р.Дж. Гамбино и Ф. Леонгард провели системное исследование возможности выращивания кристаллов из растворителя на основе Na_2O , установили оптимальный комплекс физико-химических параметров, обеспечивающих кристаллообразование фазы гексаферрита, а также максималь-

ный размер кристаллов и их массовый выход. В рамках изучения возможности выращивания кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из расплава системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ был проведен ряд экспериментов. Исходные компоненты (Fe_2O_3 , BaCO_3 и Na_2CO_3) смешивались в сухом виде до однородной консистенции. Полученную смесь помещали в 50 см³ закрытый платиновый тигель, нагревавшийся до температур от 1200 до 1300 °С в печи сопротивления. Как только печь достигла требуемой температуры, расплав медленно охлаждался с контролируемой скоростью 4,5 °С/ч. По достижении температуры тигля 900 °С печь выключалась и самопроизвольно охлаждалась до комнатной температуры. Полученные образцы кристаллов после необходимой подготовки исследовали посредством рентгеноструктурного анализа (метод Дебая–Шерера с использованием излучения K_α Fe). Также авторами этой работы были получены кривые охлаждения. В ходе исследования образцы нагревали до 1250 °С и затем охлаждали до температуры 360 °С в те-

чение часа. Температура образца и печи непрерывно регистрировалась. Для обеспечения воспроизводимости результатов исследования для каждого состава были сделаны как минимум по две кривые.

Несмотря на большой срок, прошедший со времени опубликования этой работы, а также интерес других исследователей к использованию Na₂O в качестве компонента флюса для выращивания кристаллов BaFe₁₂O₁₉, до настоящего времени в литературе отсутствует полноценная информация о фазовой диаграмме системы BaO–Na₂O–Fe₂O₃.

В рамках настоящей работы была поставлена задача проведения термодинамического анализа системы BaO–Na₂O–Fe₂O₃, моделирования фазовых равновесий, реализующихся в

этой системе, что является чрезвычайно важным, поскольку позволит определить концентрационные и температурные интервалы, обеспечивающие кристаллизацию гексаферрита из оксидного расплава.

Используемые методы

В процессе исследования для подбора термодинамических характеристик, оптимизации модельных параметров и расчета фазовых диаграмм использовался программный комплекс FactSage (версия 7.0) [2, 3], произведенный «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

Таблица 1

Термодинамические характеристики оксида бария

| | | |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| ВаО (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -548\,104$ Дж/моль | $S_{298} = 72,069$ Дж/(моль·К) |
| 298,150–799,109 К | $C_p = 48,8610816 + 0,0088948188 \cdot T - 379\,724,7031/T^2$ * | |
| 799,109–2286,000 К | $C_p = 50,610128561 + 0,006918282002 \cdot T - 494\,977,8498/T^2$ * | |
| ВаО (жидкий) | $T_{пл} = 2286$ К | $\Delta H_{пл} = 59\,000$ Дж/моль |
| 298,150–643,773 К | $C_p = 47,972692738 + 0,010207731 \cdot T - 333\,748,541/T^2$ * | |
| 643,773–1600,010 К | $C_p = 51,320488471 + 0,006589285554 \cdot T - 755\,792,448/T^2$ * | |
| 1600,010–5000,000 К | $C_p = 66,944$ * | |

* – результат аппроксимации данных, представленных в справочнике [4].

Таблица 2

Термодинамические характеристики двойных оксидов

| | | |
|---|--|--|
| ВаFe₂O₄ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -1\,518\,000$ Дж/моль * | $S_{298} = 123,2$ Дж/(моль·К) * |
| 298,150–2500,000 К | $C_p = 138,6 + 0,08742 \cdot T - 929\,857,89/T^2$ [5] | |
| ВаFe₁₂O₁₉ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -5\,698\,000$ Дж/моль * | $S_{298} = 528,6$ Дж/(моль·К) * |
| 298,150–725,000 К | $C_p = 348,6 + 1,16882 \cdot T$ [6] | |
| 725,000–2000,000 К | $C_p = 695,79 + 0,1546 \cdot T$ [6] | |
| Ва₂Fe₂O₅ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -2\,109\,000$ Дж/моль * | $S_{298} = 189,2$ Дж/(моль·К) * |
| 298,150–2500,000 К | $C_p = 187,1 + 0,09592 \cdot T - 1\,278\,526,46/T^2$ [5] | |
| Ва₂Fe₆O₁₁ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -3\,891\,800$ Дж/моль * | $S_{298} = 365,7$ Дж/(моль·К) * |
| 298,150–2500,000 К | $C_p = 398,94 + 0,1195 \cdot T - 5\,991\,000/T^2$ [6] | |
| Ва₃Fe₂O₆ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -2\,660\,300$ Дж/моль * | $S_{298} = 262,8$ Дж/(моль·К) * |
| 298,150–2500,000 К | $C_p = 235,6 + 0,10443 \cdot T - 1\,627\,195,02/T^2$ [5] | |
| NaFeO₂ (твёрдый 1) | $\Delta H_{298} = -703\,000$ Дж/моль * | $S_{298} = 88,341$ Дж/(моль·К) [7] |
| 298,150–1620,000 К | $C_p = 110,95 + 0,0076933 \cdot T - 2\,552\,200/T^2$ [7] | |
| 1620,000–2000,000 К | $C_p = 125,52$ ** | |
| NaFeO₂ (твёрдый 2) | $T_{1 \rightarrow 2} = 870$ К [7] | $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 41,84$ Дж/моль [7] |
| 298,150–1620,000 К | $C_p = 110,95 + 0,0076933 \cdot T - 2\,552\,200/T^2$ [7] | |
| 1620,000–2000,000 К | $C_p = 125,52$ ** | |
| NaFeO₂ (твёрдый 3) | $T_{2 \rightarrow 3} = 1270$ К [7] | $\Delta H_{2 \rightarrow 3} = 2177$ Дж/моль [7] |
| 298,150–1620,000 К | $C_p = 110,95 + 0,0076933 \cdot T - 2\,552\,200/T^2$ [7] | |
| 1620,000–2000,000 К | $C_p = 125,52$ ** | |

| | | |
|--|---|---|
| NaFeO₂ (жидкий) | $T_{пл} = 1620 \text{ K}^{**}$ | $\Delta H_{пл} = 49\,371 \text{ Дж/моль}^{**}$ |
| 298,150–1620,000 К | $C_p = 110,95 + 0,0076933 \cdot T - 2\,552\,200/T^2 [7]$ | |
| 1620,000–2000,000 К | $C_p = 125,52^{**}$ | |
| Na₃FeO₃ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -1\,179\,334 \text{ Дж/моль}^*$ | $S_{298} = 174,68 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}^*$ |
| 298,150–1600,000 К | $C_p = 189,26 + 0,024847 \cdot T - 850\,712/T^2 - 9672/T^{***}$ | |
| Na₈Fe₂O₇ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -2\,834\,990 \text{ Дж/моль}^*$ | $S_{298} = 435,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}^*$ |
| 298,150–1300,000 К | $C_p = 456,8311 + 0,066853 \cdot T - 29\,015,8/T^{***}$ | |
| Na₃Fe₅O₉ (твёрдый) | $\Delta H_{298} = -2\,917\,510 \text{ Дж/моль}^*$ | $S_{298} = 372,75 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}^*$ |
| 298,150–1405,000 К | $C_p = 441,846326104 + 0,065797653036 \cdot T - 8\,489\,155,0276/T^2 - 2,11312505784 \cdot 10^{-5} \cdot T^2^{***}$ | |

* – результат оптимизации;

** – заимствовано из базы SGPS (SGTE pure substances database, v13.1, 2013);

*** – заимствовано из базы FToxid (FACT oxide compounds, 2015).

Таблица 3

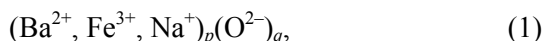
Параметры модели, использованные для описания оксидного расплава

| Система | Значения параметров, Дж/моль |
|---|---|
| BaO–Fe ₂ O ₃ | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}:O^{2-}}^0 = -250\,000$ |
| | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}:O^{2-}}^1 = 20\,000$ |
| | $L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}:O^{2-}}^2 = 50\,000$ |
| BaO–Na ₂ O | $L_{Ba^{2+}, Na^+:O^{2-}} = 0$ |
| Fe ₂ O ₃ –Na ₂ O | $L_{Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}}^0 = -471\,570 + 122 \cdot T$ |
| | $L_{Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}}^1 = 202\,664 - 41 \cdot T$ |
| | $L_{Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}}^2 = 153\,771 - 109,3 \cdot T$ |
| BaO–Fe ₂ O ₃ –Na ₂ O | $Ba^{2+} L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}} = -400\,000$ |
| | $Fe^{3+} L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}} = -900\,000$ |
| | $Na^+ L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}, Na^+:O^{2-}} = 100\,000$ |

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 Na₂O и Fe₂O₃ заимствованы из базы SGPS (SGTE pure substances database, v13.1, 2013), данные для газообразного BaO, а также ΔH_{298} , S_{298} , $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ для оксида бария заимствованы из базы FactPS (FACT pure substances database, 2015).

Для описания энергии Гиббса оксидного расплава для всех исследуемых систем использована двухподрешеточная модель ионной жидкости [8, 9]. Компонентами катионной подрешетки считаются положительные ионы (Ba²⁺, Fe³⁺, Na⁺). Анионная подрешетка состоит из ионов O²⁻. Для описания отклонения раствора компонентов подрешеток 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 [8, 9].

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

Результаты расчетов и их обсуждение

Термодинамическое описание тройной системы потребовало предварительного описания двойных систем BaO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃ и BaO–Na₂O. На рис. 1–3 представлены результаты расчета фазовых диаграмм этих систем.

Анализ фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃ показывает, что для выращивания

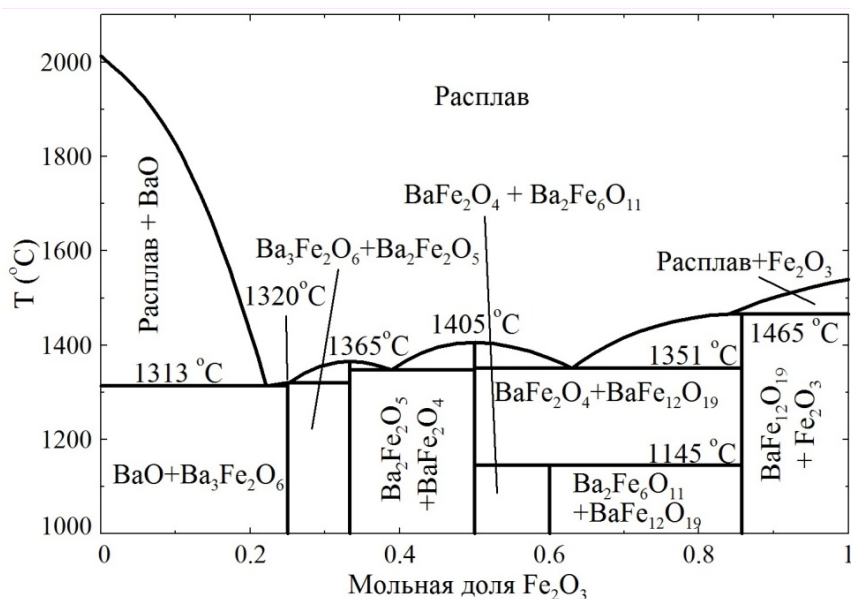


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaO–Fe₂O₃

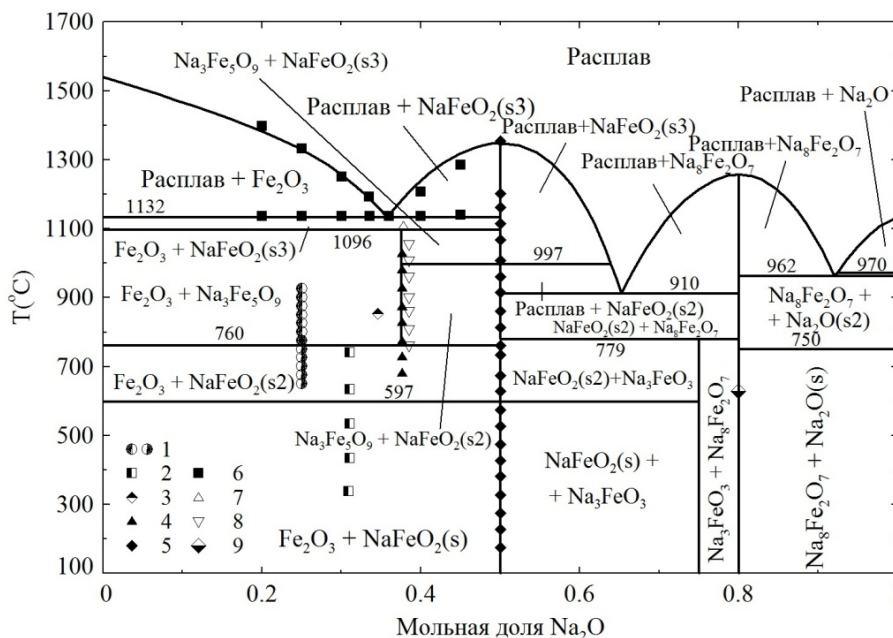


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe₂O₃–Na₂O с нанесёнными результатами некоторых экспериментов, описанных в литературе: 1 – [10]; 2 – [11], равновесие Fe₂O₃ с NaFeO₂; 3 – [11], равновесие Fe₂O₃ с Na₃Fe₅O₉; 4 – [12]; 5 – [13–18], NaFeO₂; 6 – [19]; 7 – [20]; 8 – [12]; 9 – [21]

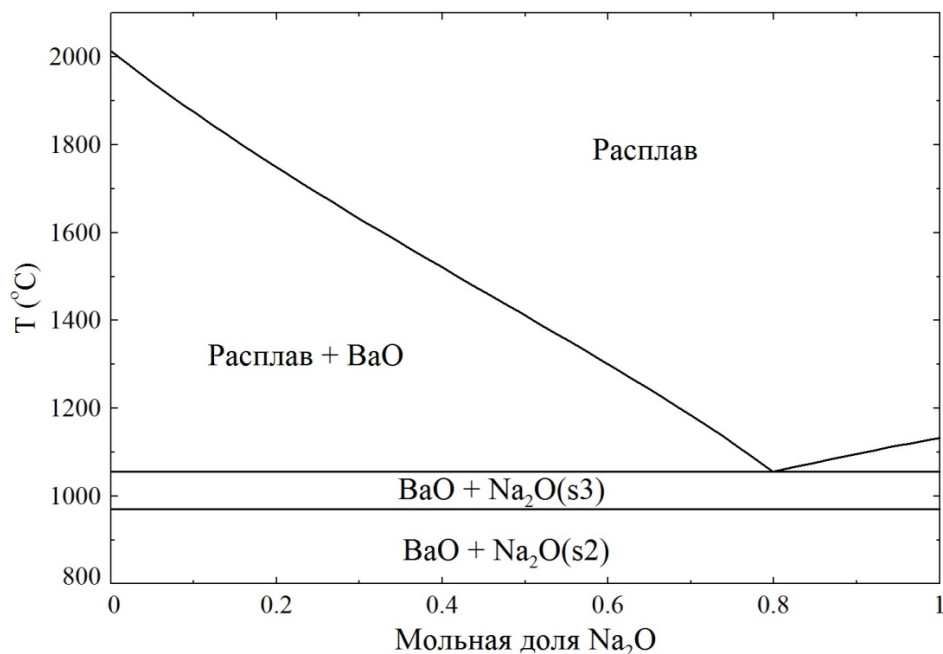


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы BaO–Na₂O

кристаллов гексаферрита бария из расплавов этой системы можно использовать достаточно узкий температурный интервал (1351–1465 °С, согласно диаграмме), который к тому же приходится на область относительно высоких температур.

Результаты, полученные авторами [1] (часть из которых представлена на рис. 4 и 5), позволили оптимизировать параметры, характеризующие взаимодействие трех компонентов в системе BaO–Na₂O–Fe₂O₃ (в дополнение к параметрам, характеризующим фазовые равновесия в граничных двойных системах).

Набор полученных параметров позволил осуществить расчет изотермических разрезов фазовой диаграммы этой системы (рис. 6а–в), а также координаты поверхности ликвидуса для этой системы, представленной на рис. 7.

Для удобства анализа на рис. 6в и 7 нанесены линии разреза, соответствующего BaFe₁₂O₁₉–Na₂O.

Анализ представленной на рисунках информации позволяет прийти к выводам о том, что использование оксида натрия в качестве растворителя позволяет добиваться заметного снижения температуры процесса (нижняя граница ликвидуса в интересующем нас прежде всего разрезе Na₂O–BaFe₁₂O₁₉ смещается до величины 1116 °С) и при этом приводит к заметному расширению интервала температур, при котором гексаферрит бария может

находиться в равновесии с оксидным расплавом.

При этом, однако, в область более низких температур смещается и верхняя граница диапазона, в котором может происходить выращивание кристаллов. Кроме того, можно видеть, что увеличение содержания оксида натрия в системе выше некоторого предела (конкретная величина которого зависит от температуры и может быть оценена по политермическому разрезу Na₂O–BaFe₁₂O₁₉) приводит к тому, что из расплава перестает выделяться гексаферрит бария и начинают выделяться фазы иной природы (феррит натрия прежде всего). На рис. 8 представлены результаты расчета участка политермического разреза фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O на линии BaFe₁₂O₁₉–Na₂O в мас. долях. Такая форма представления является более удобной для технолога, определяющего необходимый для выращивания кристаллов BaFe₁₂O₁₉ состав шихты. На рис. 8 нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление Na₂O. Видно, что в условиях, при которых может происходить процесс выращивания, парциальное давление оксида натрия (самого летучего из оксидов – компонентов системы) не превышает 10⁻¹¹ бар. Отсюда можно сделать вывод, что испарение компонентов не должно мешать проведению процесса.

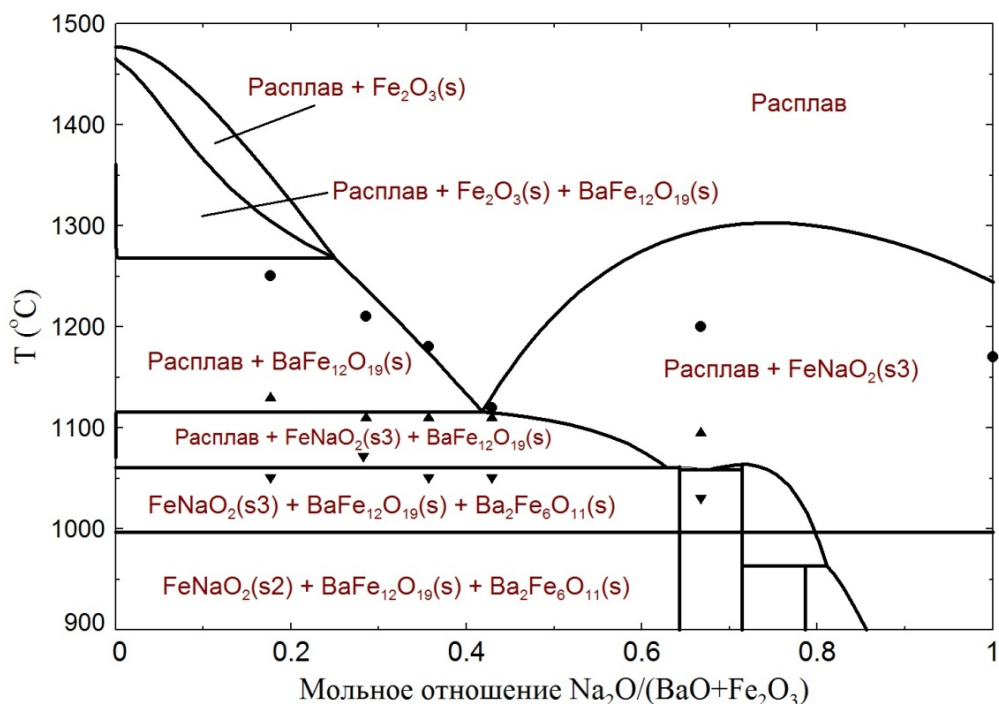


Рис. 4. Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O на линии BaFe₁₂O₁₉–Na₂O. Экспериментальные данные [1]: ● – точки равновесия оксидного расплава с кристаллическими фазами, включая BaFe₁₂O₁₉; ▲ – граница пересечения областей фазовых равновесий; ▼ – тройная эвтектика

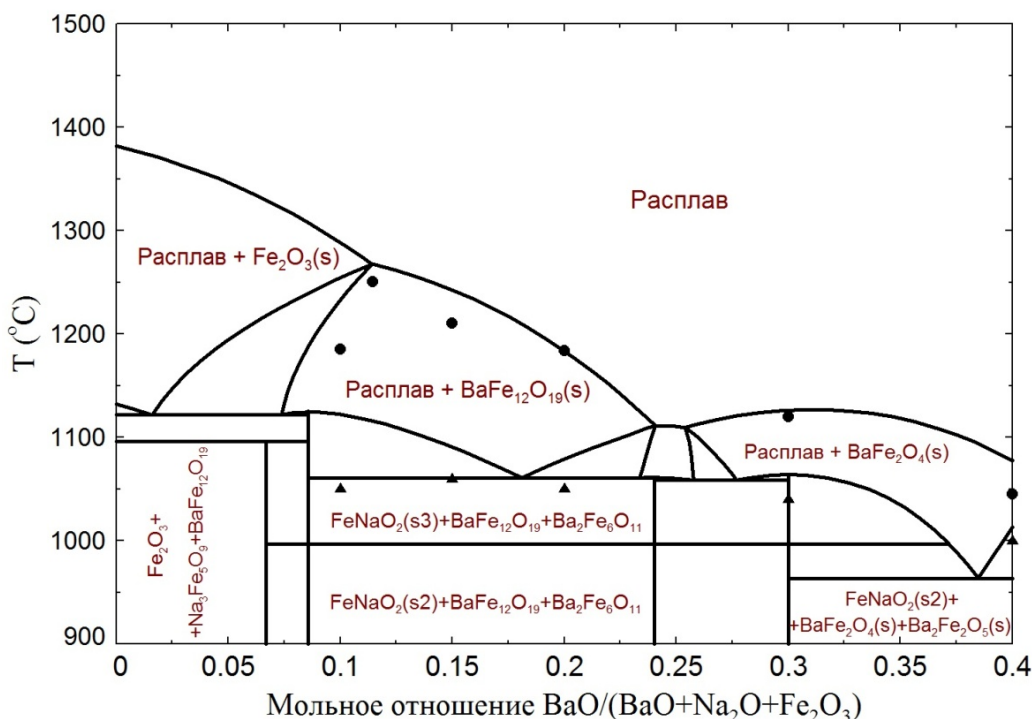


Рис. 5. Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для мольной доли Na₂O в системе, равной 0,2. Экспериментальные данные [1]: ● – точки равновесия оксидного расплава с кристаллическими фазами, включая BaFe₁₂O₁₉; ▲ – граница пересечения областей фазовых равновесий; ▼ – тройная эвтектика

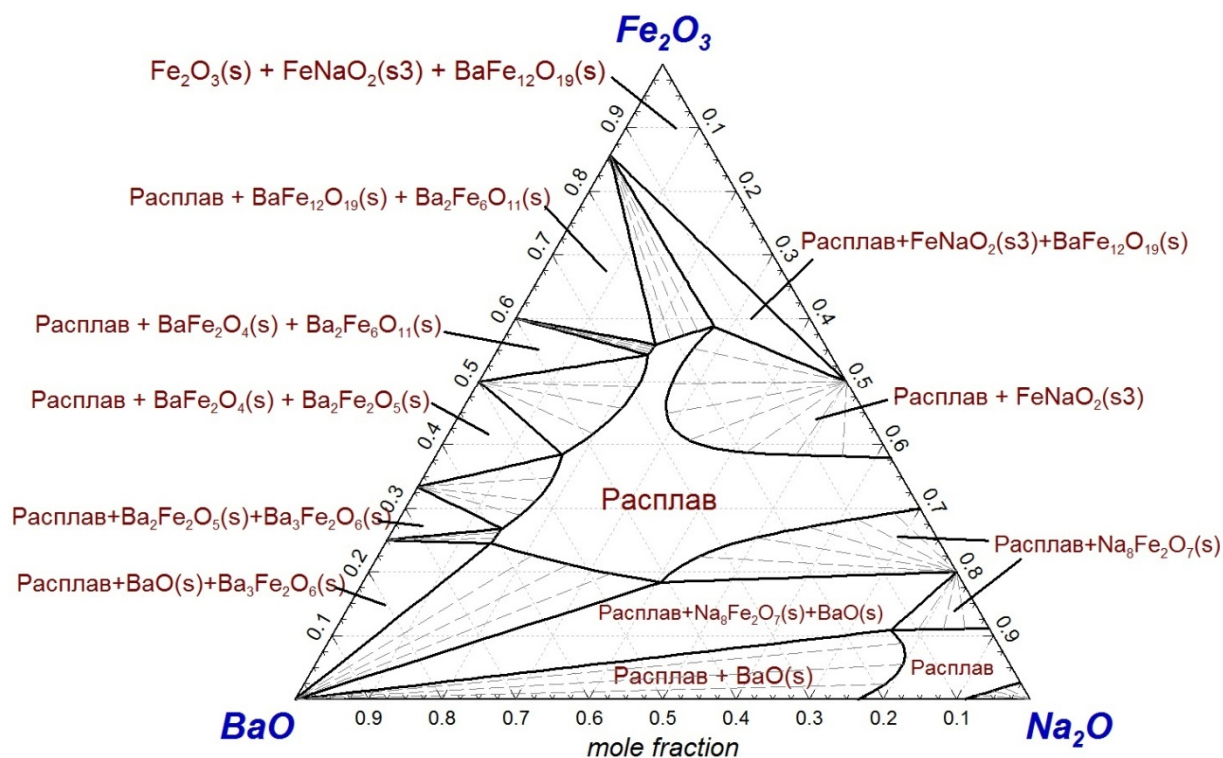


Рис. 6а. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1100 °C

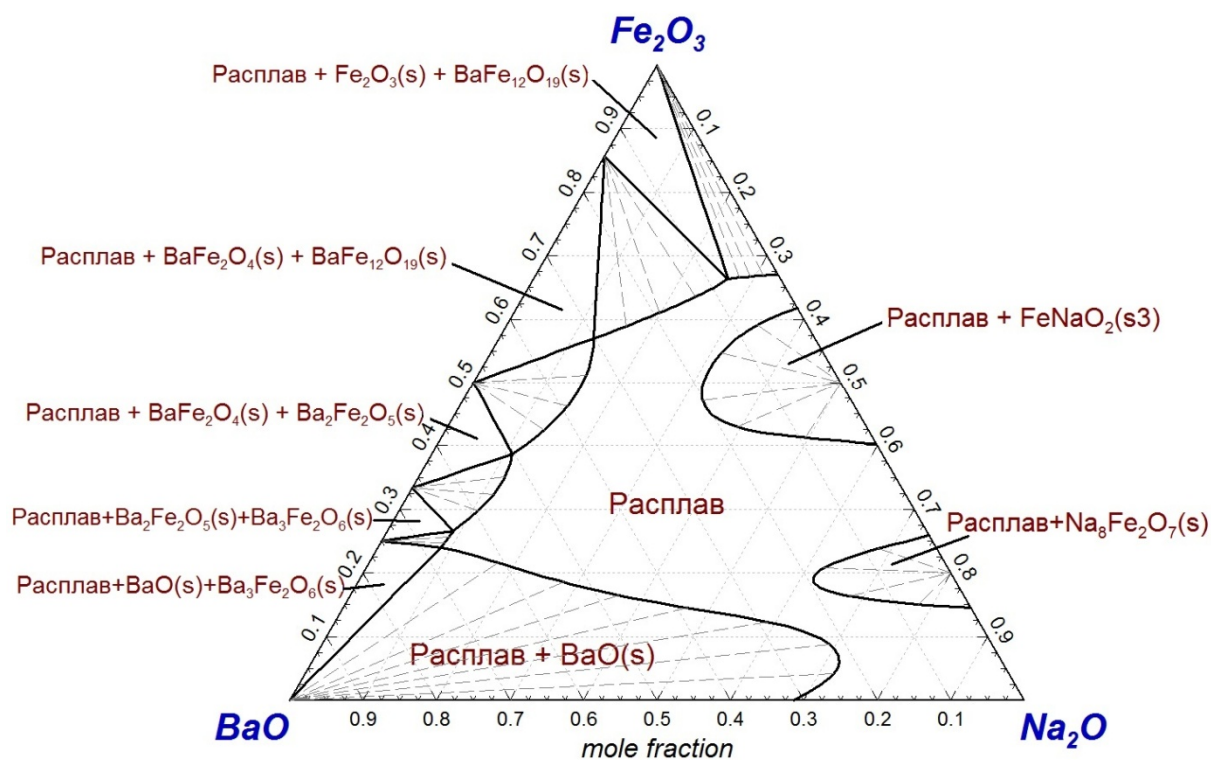


Рис. 6б. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1200 °C

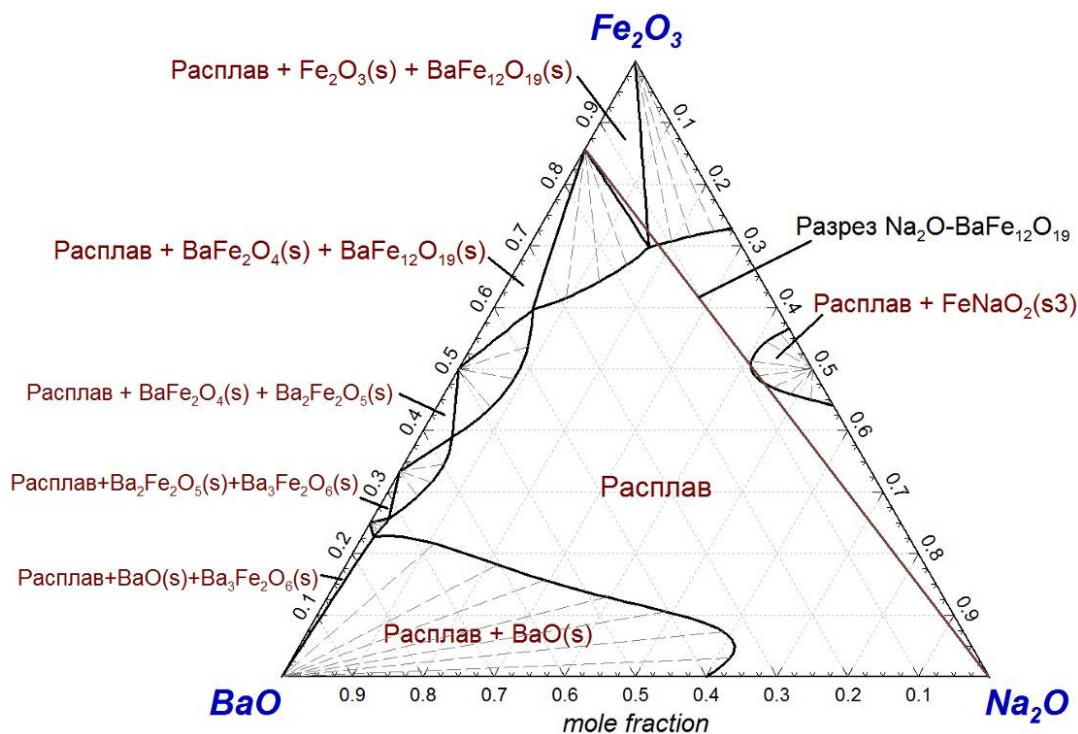


Рис. 6в. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1300 °C

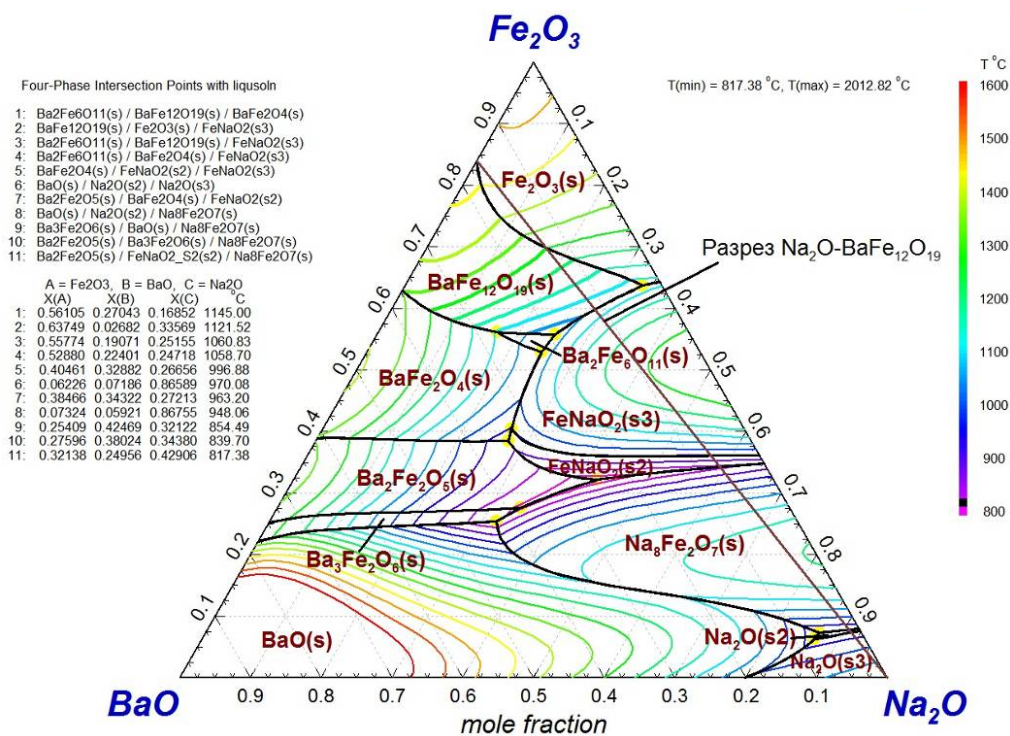


Рис. 7. Поверхность ликвидуса для фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O

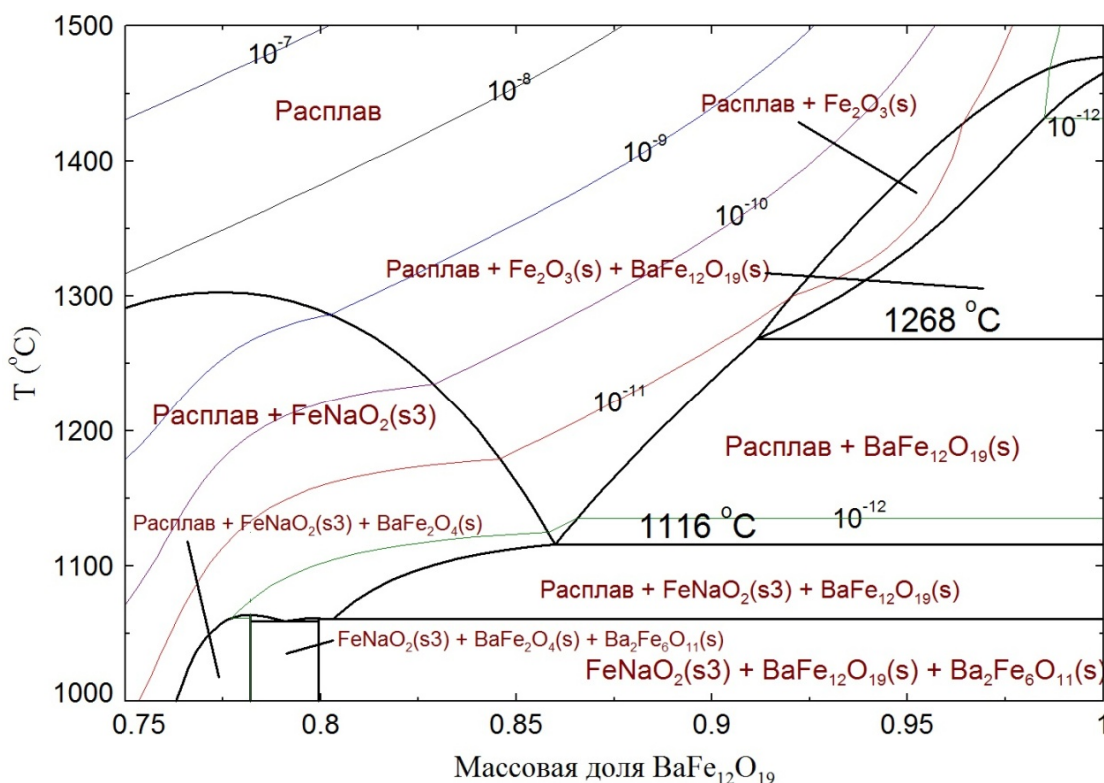


Рис. 8. Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O на линии BaFe₁₂O₁₉–Na₂O. Нанесены изобары, отражающие выраженное в барах равновесное парциальное давление Na₂O

Заключение

В результате проведенного исследования проанализирован большой объем литературных данных о фазовых равновесиях, реализующихся в оксидных системах BaO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃ и BaO–Na₂O–Fe₂O₃.

Опираясь на экспериментальные данные, подобраны и оптимизированы самосогласованные наборы значений термодинамических параметров, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в перечисленных системах. Пополнена пользовательская база данных, позволяющая проводить расчеты с помощью программного пакета FactSage.

С помощью программного пакета FactSage рассчитаны фазовые диаграммы ряда оксид-

ных систем. Результаты расчетов для систем BaO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃, BaO–Na₂O представлены в виде T–x диаграмм. Для системы BaO–Na₂O–Fe₂O₃ результаты представлены в виде изотермических и политермических разрезов, а также в форме поверхности ликвидуса.

Показано, что полученные результаты позволяют рационально подходить к выбору режимов выращивания кристаллов из расплава и, в частности, позволяют определять концентрационные и температурные интервалы, в которых процесс выращивания кристаллов будет наиболее эффективен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-01043_а.

Литература/References

- Gambino R.J., Leonhard F. Growth of Barium Ferrite Single Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, vol. 44, no. 5, pp. 221–224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15364.x
- Bale C.W., Chartrand P., Degterov 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

3. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Deckerov 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
4. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables (4th ed). Washington, D.C. *American Chemical Society*, 1998. 1962 p.
5. 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
6. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И. Термодинамическая оценка образования ферритов бария. *Сборник научных трудов 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]. *Collection of Scientific Works of the KhSPU “Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health”*. Kharkov, KhSPU, 1998, vol. 6, no. 3, pp. 35–40. (in Russ.)]
7. Moosavi-Khoonsari E., Jung I.-H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ System. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, vol. 47, no. 1, pp. 576–594. DOI: 10.1007/s11663-015-0517-5
8. 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
9. 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
10. Kale G.M., Srikanth S. Electrochemical Determination of the Gibbs Energy of Formation of $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ Employing Na- β - Al_2O_3 Solid Electrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 1, pp. 175–80. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01167.x
11. Zhang L., Fray D.J., Dekeyser J.C., De Schutter F. Reference Electrode of Simple Galvanic Cells for Developing Sodium Sensors for Use in Molten Aluminum. *Metall. Mater. Trans. B*, 1996, vol. 27, no. 5, pp. 794–800. DOI: 10.1007/BF02915609
12. Yamaguchi S., Kaneko Y., Iguchi Y. Activity Measurements of Na_2O in $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ System by EMF Method Using Sodium Beta Alumina as a Solid Electrolyte. *Trans. Jpn. Inst Metal*, 1987, vol. 28, no. 12, pp. 986–93. DOI: 10.2320/matertrans1960.28.986
13. Thery J. Alkali Metal Ferrates and their Hydrolysis Products. *Ann. Chim. (Paris)*, 1962, vol. 7, pp. 207–38.
14. Christensen A.U., Conway K.C., Kelley K.K. High-temperature Heat Contents and Entropies of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium, and of Lithium Titanate. *Bur. Mines Rep. Invest*, 1960, vol. 5565, pp. 1–8.
15. Koehler M.F., Barany R., Kelley K.K. Heats and Free Energies of Formation of Ferrites and Aluminates of Calcium, Magnesium, Sodium, and Lithium. *Bur. Mines Rep. Invest*, 1961, vol. 5711, pp. 1–14.
16. King E.G. Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16°K. of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, vol. 77, pp. 3189-90. DOI: 10.1021/ja01617a007
17. Wu P.C.-S. Reaction of Fe-Ni-Cr Alloys with Oxygen-containing Sodium, Ph.D. dissertation, Iowa State University, Iowa, 1972, pp. 42–76.
18. Shaiu B.-J. Thermodynamic Properties of Compounds of Na_2O with the Oxides of Chromium, Nickel, and Iron, Ph.D. dissertation, Iowa State University, Iowa, 1976, pp. 34–55.
19. Knick R., Kohlmeyer E.J. Fusion Properties of Mixtures of Na_2CO_3 and Fe_2O_3 . *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1940, vol. 244, no 1, pp. 67–84.
20. Romers C., Rooymans C.J., De Graaf R.G.D. The Preparation, Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. *Acta Crystallogr.*, 1967, vol. 22, pp. 766–71. DOI: 10.1107/S0365110X67001537
21. Stuve J.M., Pankratz L.B., Richardson D.W. Thermodynamic Properties of $(\text{Na}_2\text{O}_4)\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 6 to 1,200 °K. *Bur. Mines Rep. Invest.*, 1971, vol. 7535, pp. 1–11.

Винник Денис Александрович, канд. техн. наук, доцент, заведующий лабораторией роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; vinnikda@susu.ru.

Трофимов Евгений Алексеевич, д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; trofimovea@susu.ru.

Галкина Дарья Павловна, студент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; dashagalkina98@mail.ru.

Чернуха Александр Сергеевич, аспирант, ассистент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; wustite1991@gmail.com.

Живулин Владимир Евгеньевич, соискатель, инженер лаборатории монокристаллов НОЦ, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zhivulinve@mail.ru.

Стариков Андрей Юрьевич, лаборант-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; starikov-andrey@mail.ru.

Резвый Александр Владимирович, лаборант-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; canshez@gmail.com.

Сенин Анатолий Владимирович, канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; seninav@susu.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailov@susu.ru.

Поступила в редакцию 8 июля 2017 г.

DOI: 10.14529/met170305

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF USING MELTS OF THE BaO–Na₂O–Fe₂O₃ SYSTEM FOR GROWING BARIUM HEXAFERRITE CRYSTALS

*D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru,
E.A. Trofimov², trofimovea@susu.ru,
D.P. Galkina², dashagalkina98@mail.ru,
A.S. Chernukha¹, wustite1991@gmail.com,
V.E. Zhivulin¹, zhivulinve@mail.ru,
A.Yu. Starikov¹, starikov-andrey@mail.ru,
A.V. Rezviy¹, canshez@gmail.com,
A.V. Senin¹, seninav@susu.ru,
G.G. Mikhailov¹, mikhailov@susu.ru*

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

The results of the BaO–Na₂O–Fe₂O₃ system study are presented in the article. The thermodynamic parameters were selected and optimized for simulating the phase equilibria realized in this system according to the experimental data. A user database for calculations using the software package

“FactSage” has been produced. With that software package “FactSage” phase diagrams of oxide systems have been calculated. The results for the systems BaO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃, BaO–Na₂O are presented in the form of T - x diagrams. For the BaO–Na₂O–Fe₂O₃ system, the results are presented in the form of isothermal and polythermal sections, and also in the form of a liquidus surface. It is shown that the results of the studies (concentrations and temperature ranges) can be used in crystal growth process. The obtained results will be in demand for a effective choice of the parameters for hexagonal ferrites crystals flux growth.

Keywords: barium and sodium ferrites; thermodynamic modelling; phase diagrams; crystallization of oxide melts.

Received 8 July 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термодинамический анализ возможности использования расплавов системы BaO–Na₂O–Fe₂O₃ для выращивания кристаллов гексаферрита бария / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, Д.П. Галкина и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 34–45. DOI: 10.14529/met170305

FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Galkina D.P., Chernukha A.S., Zhivulin V.E., Starikov A.Yu., Rezviy A.V., Senin A.V., Mikhailov G.G. Thermodynamic Analysis of the Possibility of Using Melts of the BaO–Na₂O–Fe₂O₃ System for Growing Barium Hexaferrite Crystals. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 34–45. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170305