

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.35

DOI: 10.14529/met180201

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

О.В. Самойлова, Л.А. Макроец

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Выполнено термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также тройной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. В ходе работы определены термодинамические модели и их параметры, необходимые для термодинамического описания активностей компонентов оксидного расплава в данных системах. Для расчета использовались приближения теории совершенных ионных растворов (для системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) и теории субрегулярных ионных растворов (для систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$). По результатам проведенного моделирования определены координаты точек невариантных превращений на фазовых диаграммах исследуемых двойных и тройной систем. Полученные результаты по термодинамическому моделированию координат линий ликвидуса фазовых диаграмм двойных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ были сопоставлены с разрозненными малочисленными литературными данными для исследуемых систем. В ходе работы впервые были определены области существования ферритов бария в тройной оксидной системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также построены изотермы на полной проекции поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Используемая в работе методика моделирования позволила оценить энтальпии, температуры и энтропии плавления соединений оксида бария BaO с оксидом меди (I) (BaCu_2O_2); с оксидом железа (III) ($\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Результаты моделирования, полученные в ходе выполнения настоящей работы, могут быть использованы для разработки технологических условий синтеза из оксидного расплава монокристаллов гексаферрита бария, в кристаллической решетке которого часть катионов железа замещена ионами меди.

Ключевые слова: система $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, термодинамическое моделирование, фазовые равновесия.

Гексаферрит бария представляет интерес как материал с ферромагнитными свойствами с возможностью использования в СВЧ устройствах [1–4]. Известно, что ионы железа в кристаллической решетке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ могут быть частично заменены ионами других металлов, что может значительно повлиять на свойства гексаферрита [5–10]. В частности, возможно частичное замещение ионов железа ионами меди [10], что значительно повышает интерес к системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения по фазовой диаграмме данной системы.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Подробно методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем приведена в работах [11–15]. Для расчета координат поверхности ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы необходимо провести расчет координат линий ликвидуса диаграмм состояния двойных систем, входящих в состав исследуемой системы. Следовательно, в рамках настоящей работы в первую очередь необходимо провести термодинамическое моделирование линий ликвидуса диаграмм состояния систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а затем, опираясь на полученные данные, рассчитать координаты поверхности ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Методика применяемого в данной работе расчета опирается на координаты (состав и

температура) наиболее надежно определенных характерных точек на диаграммах: точек эвтектических, перитектических, фазовых переходов (например, плавления веществ в исследуемой системе) и т. п. Таким образом, для моделирования диаграмм состояния необходимы сведения о температурах и энтальпиях плавления веществ исследуемой системы. В табл. 1 приведены данные для веществ, входящих в систему $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Для моделирования линии ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ использовалось приближение теории совершенных ионных растворов [11]. Расчет координат линий ликвидуса систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также координат поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ проводился с использованием приближения теории субрегулярных ионных растворов [11]. При проведении моделирования оксиду меди Cu_2O был присвоен индекс «1», оксиду бария BaO – индекс «2», а оксиду железа Fe_2O_3 – индекс «3». Все расчеты производились для парциального давления кислорода, равного 10 Па (10^{-4} атм) в каждой из исследуемых систем.

Значения энергетических параметров модели субрегулярных ионных растворов для двойных оксидных систем определялись в процессе решения систем нелинейных уравнений, для чего использовался метод Ньютона. Для составления уравнений использовались

данные о составах ряда опорных точек, выбранных на линии ликвидуса фазовых диаграмм. Для каждого набора данных составлялось выражение, связывающее данные о равновесных составах при данной температуре с параметрами модели.

Для моделирования тройной оксидной системы необходимы также сведения о перекрестных энергетических параметрах взаимодействия теории субрегулярных ионных растворов, формула для расчета которых приведена в работе [13].

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, использованные в данной работе при проведении термодинамического моделирования, приведены в табл. 2.

Сведений о виде диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$ в литературе не имеется, однако есть данные о наличии соединения BaCu_2O_2 , а также о том, что характер плавления этого соединения – конгруэнтный, а его температура плавления равняется $1015\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Также согласно экспериментальным данным авторов работы [20] в системе имеются две точки эвтектики: при температуре $940\text{ }^\circ\text{C}$ оксидный расплав находится в равновесии с Cu_2O и BaCu_2O_2 ; при температуре $890\text{ }^\circ\text{C}$ оксидный расплав находится в равновесии с BaO и BaCu_2O_2 . Результаты проведенного в ходе выполнения данной работы термодинамического моделирования линии ликвидуса

Таблица 1

Данные о температурах и энтальпиях плавления веществ, входящих в систему $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

| Вещество | $T_m, ^\circ\text{C}$ | $\Delta_m H_{T_m}^\circ, \text{Дж/моль}$ |
|------------------------------------|-------------------------|--|
| Cu_2O | 1242 [16] | 64 300 [16] |
| BaO | 1925 [17] | 57 768 [18] |
| Fe_2O_3 | 1539 [19] | 87 000 [19] |
| BaCu_2O_2 | 1015 [20] | 97 310 [настоящая работа] |
| CuFeO_2 | 1197 [17] | 64 350 [17] |
| $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ | 1318 [настоящая работа] | 240 300 [настоящая работа] |
| $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 1358 [настоящая работа] | 119 300 [настоящая работа] |
| BaFe_2O_4 | 1358 [настоящая работа] | 207 175 [настоящая работа] |
| $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 1457 [настоящая работа] | 424 265 [настоящая работа] |

Таблица 2

Энергетические параметры (Q_{ijk}) теории субрегулярных ионных растворов, Дж/моль

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Q_{1112} | Q_{1122} | Q_{1222} | Q_{1113} | Q_{1133} | Q_{1333} |
| -74 210 | -91 549 | -103 554 | 0 | 0 | 0 |
| Q_{2223} | Q_{2233} | Q_{2333} | Q_{1123} | Q_{1223} | Q_{1233} |
| -68 319 | -60 274 | -29 169 | -159 425 | -247 784 | -126 634 |

фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$ приведены на рис. 1.

Литературных экспериментальных данных о диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в литературе также не приводится. Имеются сведения о наличии соединения CuFeO_2 [17]. Несмотря на то, что приводятся данные о температуре плавления CuFeO_2 (1197 °С), сведений о характере плавления соединения (конгруэнтный или инконгруэнтный) не имеется. Результаты термодинамического моделирования линии ликвидуса фа-

зовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 2. Согласно проведенному расчету наиболее термодинамически вероятен конгруэнтный характер плавления соединения CuFeO_2 .

Сведения о диаграмме состояния системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ достаточно противоречивы [21–23]. Согласно экспериментальным данным Y. Goto и T. Takada [21] в системе присутствуют три соединения: $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые имеют конгруэнтный характер плавления. По экспериментальным данным H. Sato [22]

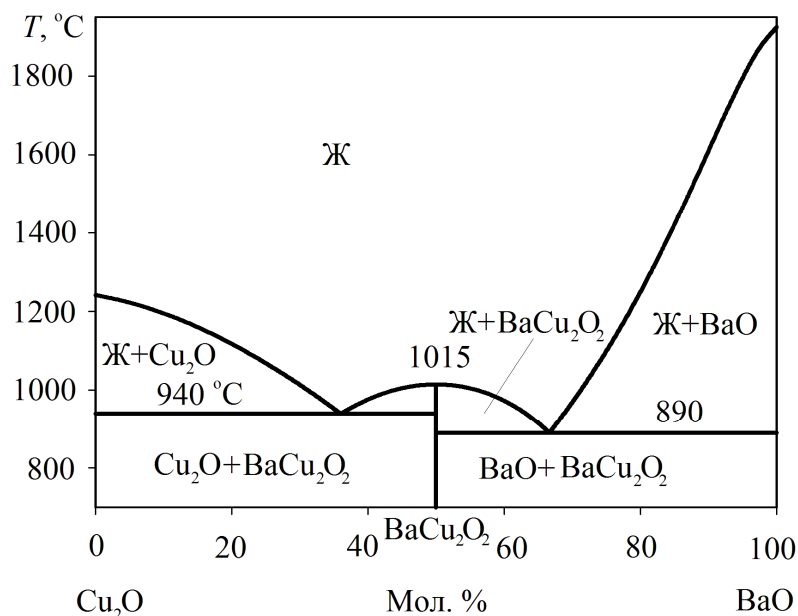


Рис. 1. Результаты расчета фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$

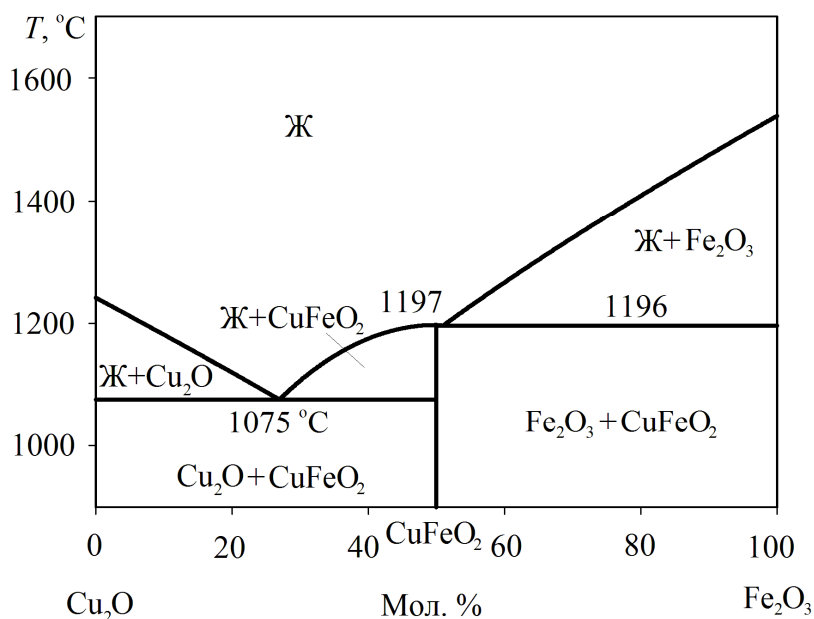


Рис. 2. Результаты расчета фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Физическая химия и физика металлургических систем

в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ имеются четыре соединения. Помимо ферритов бария, указанных в работе [21], в работе [22] приводится еще и соединение $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$. Причем согласно [22] только $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и BaFe_2O_4 имеют конгруэнтный характер плавления, соединения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ плавятся инконгруэнтно (по перитектическим реакциям). Д.А. Винник и др. в работе [23] приводят расчетную диаграмму состояния системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$. Помимо четырех вышеуказанных ферритов бария, согласно [23] в системе имеется соединение $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, которое претерпевает твердофазный распад при температуре 1145 °С. Данные о положении линии ликвидуса исследуемой диаграммы

состояния согласно литературным источникам [21–23] приведены на рис. 3 и в табл. 3.

Результаты проведенного в ходе выполнения данной работы термодинамического моделирования линии ликвидуса фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ также приведены на рис. 3 и в табл. 3.

Как следует из табл. 3 и рис. 3, в целом расчет, проведенный в ходе выполнения настоящей работы, достаточно хорошо совпадает с литературными данными. Наибольшее расхождение наблюдается для температуры плавления феррита бария BaFe_2O_4 как между литературными источниками, так и между нашим расчетом и литературными данными.

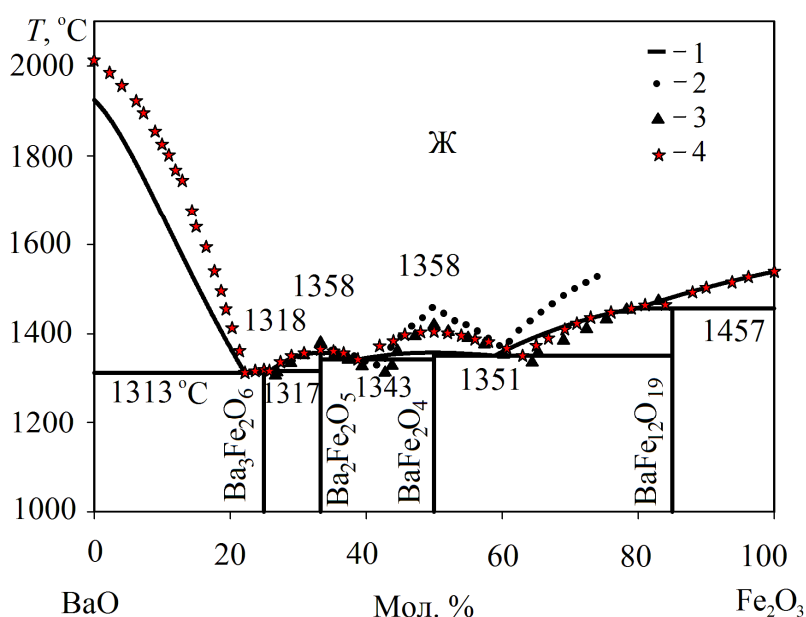


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$: 1 – настоящая работа; 2 – экспериментальные данные [21]; 3 – экспериментальные данные [22]; 4 – расчетные данные [23]

Таблица 3

Координаты характерных точек на диаграмме состояния системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$

| Вид фазового превращения | Состав, мол. % | | | | Температура, °С | | | |
|--|----------------|------|------|------------------|-----------------|------|------|------------------|
| | [21] | [22] | [23] | Настоящая работа | [21] | [22] | [23] | Настоящая работа |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{BaO} + \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ | – | – | 22,2 | 22,2 | – | – | 1313 | 1313 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ | – | – | 25,0 | 25,0 | – | – | 1320 | 1318 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | – | 26,7 | 25,8 | 25,9 | – | 1307 | 1317 | 1317 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 1370 | 1380 | 1365 | 1358 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{BaFe}_2\text{O}_4$ | 42,0 | 42,8 | 38,8 | 38,8 | 1330 | 1313 | 1343 | 1343 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$ | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 1460 | 1420 | 1405 | 1358 |
| $\text{Ж} \leftrightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 60,2 | 64,4 | 63,0 | 58,9 | 1370 | 1336 | 1351 | 1351 |
| $\text{Ж} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | – | 83,0 | 84,0 | 79,9 | – | 1474 | 1465 | 1457 |

Однако величина расхождения находится в пределах допустимой погрешности. Так, относительная погрешность δ для определенной термодинамическим моделированием в настоящей работе температуры плавления BaFe_2O_4 по отношению к экспериментальным данным [21] составляет 6,99%; по отношению к экспериментальным данным [22] равняется 4,37%; а по отношению к расчетным данным [23] имеет величину в 3,35%.

В ходе моделирования диаграмм состояния двойных систем были оценены энтальпии, температуры и энтропии плавления соединений, образующихся в этих системах. Данные по температурам и энтальпиям плавления соединений приведены в табл. 1. Энтропии плавления соединений следующие, Дж/(моль·К): 26,12 (для соединения BaCu_2O_2);

20,76 (для соединения CuFeO_2); 90,12 (для соединения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$); 25,91 (для соединения $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$); 97,25 (для соединения BaFe_2O_4); 199,25 (для соединения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

В литературе отсутствуют сведения по фазовой диаграмме системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Результаты выполненного в ходе настоящей работы расчета координат поверхности ликвидуса данной тройной оксидной системы приведены на рис. 4. На диаграмму нанесены изотермы с шагом в 100 °С в интервале температур от 900 до 1900 °С. Координаты точек невариантных превращений, реализующихся в системе, приведены в табл. 4. Следует отметить, что в тройной системе, согласно результатам моделирования, реализуется ряд равновесий, которых нет на двойных диаграммах состояния исследуемых систем.

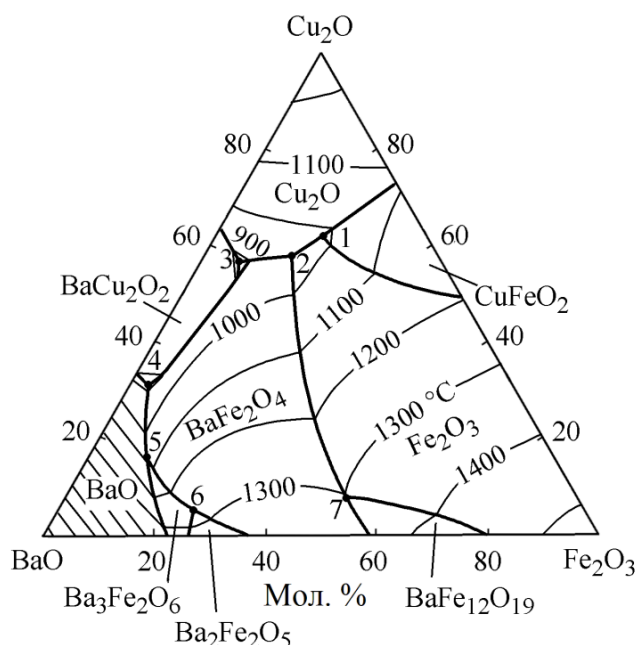


Рис. 4. Результаты моделирования полной проекции поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Точки 1–7 – см. табл. 4

Таблица 4

Координаты точек невариантных превращений на диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

| № точки | Состав, мол. % | | | Температура, °С |
|---------|-----------------------|--------------|-------------------------|-----------------|
| | Cu_2O | BaO | Fe_2O_3 | |
| 1 | 61,7 | 18,9 | 19,4 | 974 |
| 2 | 58,1 | 26,7 | 15,2 | 929 |
| 3 | 56,9 | 35,9 | 7,2 | 888 |
| 4 | 31,0 | 65,5 | 3,5 | 860 |
| 5 | 13,8 | 73,6 | 12,6 | 1108 |
| 6 | 4,1 | 70,9 | 25,0 | 1268 |
| 7 | 7,8 | 40,5 | 51,7 | 1306 |

Так, в частности, имеется равновесие оксидного расплава с моноферритом бария и с оксидом железа Fe_2O_3 (линия «2–7»), которого нет в двойной системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Выводы

Проведено термодинамическое описание фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Определены термодинамические модели и их параметры, необходимые для описания фазовых диаграмм двойных систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также поверхности ликвидуса тройной системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. В ходе моделирования оценены энтальпии, энтропии и температуры плавления соединений BaCu_2O_2 , CuFeO_2 , $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Впервые определены координаты точек невариантных превращений в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Определены условия образования монокристаллов гексаферрита бария из оксидного расплава исследуемой тройной системы. При добавлении третьего компонента (оксида меди Cu_2O) в систему $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ температуры точек невариантных превращений с участием гексаферрита бария снижаются практически на 100 градусов до 1306 °С.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-08-00133 а.

Литература

1. Gambino, R.J. *Growth of Barium Ferrite Single Crystals* / R.J. Gambino, F. Leonhard // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1961. – Vol. 44, no. 5. – P. 221–224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15364.x
2. *Barium Hexaferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties* / K.S. Martirosyan, E. Galstyan, S.M. Hossain et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2011. – Vol. 176, no. 1. – P. 8–13. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.08.005
3. Pullar, R.C. *Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics* / Pullar R.C. // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57, no. 7. – P. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
4. *Development of Z-type Hexaferrites for High Frequency EMI Shielding Applications* / S.B.S. Magham, M. Sharma, S.R. Shannigrahi et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – Vol. 441. – P. 303–309. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.05.066
5. *Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals* / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 628. – P. 480–484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
6. *Jamalian, M. Magnetic and Microwave Properties of Barium Hexaferrite Ceramics Doped with Gd and Nd* / M. Jamalian, A. Ghasemi, Asl M.J. Pourhosseini // *J. Electron. Mater.* – 2015. – Vol. 44, no. 8. – P. 2856–2861. DOI: 10.1007/s11664-015-3720-x
7. Cheng, Y. *Enhanced Microwave Absorbing Properties of La^{3+} Substituting Barium Hexaferrite* / Y. Cheng, X. Ren // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2016. – Vol. 29, no. 3. – P. 803–808. DOI: 10.1007/s10948-015-3355-4
8. *Structural, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Ce-doped Barium Hexaferrite* / Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – Vol. 397. – P. 101–107. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.078
9. Kumar, S. *Complex Permittivity, Permeability, Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Bi^{3+} Substituted U-type Hexaferrite* / S. Kumar, R. Chatterjee // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – Vol. 448. – P. 88–93. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.123
10. *Cu-substituted Barium Hexaferrite Crystal Growth and Characterization* / D.A. Vinnik, A.Yu. Tarasova, D.A. Zherebtsov et al. // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41, no. 7. – P. 9172–9176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.051
11. Михайлов, Г.Г. *Термодинамика металлургических процессов и систем* / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСЦ, 2009. – 520 с.
12. Михайлов, Г.Г. *Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами* / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко. – М.: Издат. Дом МИСЦ, 2014. – 158 с.
13. *Термодинамическое моделирование поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$* / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*, 2015. – Т. 15, № 4. – С. 15–21. DOI: 10.14529/met150402
14. Самойлова, О.В. *Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$* / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 16–23. DOI: 10.14529/met170102
15. Самойлова, О.В. *Фазовые равновесия в жидком металле системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$* / О.В. Самойлова, Л.А. Макроец, Г.Г. Михай-

лов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. – № 5. – С. 19–27. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-5-19-27

16. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – 671 с.

17. Kubaschewski, O. *Metallurgical Thermochemistry* / O. Kubaschewski, C.B. Alcock. – Pergamon Press Ltd Publ., Oxford, 1979. – 392 p.

18. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.

19. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov et al. // *Calphad*. – 2002. – Vol. 26, no. 2. – P. 189–228. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4

20. Lindemer, T.B. *The BaO–Cu–CuO System. Solid–Liquid Equilibria and Thermodynamics of BaCuO_2 and BaCu_2O_2* / T.B. Lindemer, E.D. Specht // *Physica C*. – 1995. –

Vol. 255, no. 1–2. – P. 81–94. DOI: 10.1016/0921-4534(95)00460-2

21. Goto, Y. *Phase Diagram of the System BaO–Fe₂O₃* / Y. Goto, T. Takada // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1960. – Vol. 43, no. 3. – P. 150–153. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1960.tb14330.x

22. Sato, H. *Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 973 K in BaO–Fe₂O₃–(0–50 mol%) B₂O₃ Pseudo-ternary System* / H. Sato // *Mater. Trans., JIM*. – 1997. – Vol. 38, no. 10. – P. 858–864. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.858>

23. 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

Самойлова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetsla@susu.ru.

Поступила в редакцию 6 марта 2018 г.

DOI: 10.14529/met180201

THERMODYNAMIC MODELING OF THE PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

O.V. Samoylova, samoilovaov@susu.ru,

L.A. Makrovets, makrovetsla@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The thermodynamic modeling of the phase diagrams of the double systems $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, and also the ternary system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ was carried out. Thermodynamic models and their parameters, necessary for the thermodynamic description of the activity of the oxide melt components in these systems, are determined. For the calculation, the approximations of the theories of ideal ionic solutions (for the system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) and subregular ionic solutions (for the systems $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) were used. Based on the results of the simulation, the coordinates of the points of nonvariant transformations in the systems under study are defined. The obtained results on the thermodynamic modeling of the coordinates of the liquidus lines of the phase diagrams of the binary systems $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ were compared with disparate small literary data for the systems under study. In the course of the work,

the areas of existence of barium ferrites in the ternary oxide system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ were determined for the first time. Also isotherms are constructed on the full projection of the liquidus surface of the phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. The modeling method allowed to estimate the enthalpy, temperature and entropy of melting of compounds BaO with copper (I) oxide (BaCu_2O_2); with iron (III) oxide ($\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). The data obtained during the work will be necessary for the development of technological conditions for the synthesis of the barium hexaferrite monocrystals, in the crystal lattice of which part of the iron cations is replaced by copper ions.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, thermodynamic modeling, phase equilibria.

References

1. 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
2. Martirosyan K.S., Galstyan E., Hossain S.M., Wang Y.-J., Litvinov D. Barium Hexaferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties. *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, vol. 176, no. 1, pp. 8–13. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.08.005
3. Pullar R.C. Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, vol. 57, no. 7, pp. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
4. Magham S.B.S., Sharma M., Shannigrahi S.R., Tan H.R., Sharma V., Meng Y.S., Idapalpati S., Ramanujan R.V., Repaka D.V.M. Development of Z-type Hexaferrites for High Frequency EMI Shielding Applications. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 441, pp. 303–309. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.05.066
5. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Semisalova A.S., Galimov D.M., Gudkova S.A., Chumanov I.V., Isaenko L.I., Niewa R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 628, pp. 480–484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
6. Jamalian M., Ghasemi A., Pourhosseini Asl M.J. Magnetic and Microwave Properties of Barium Hexaferrite Ceramics Doped with Gd and Nd. *J. Electron. Mater.*, 2015, vol. 44, no. 8, pp. 2856–2861. DOI: 10.1007/s11664-015-3720-x
7. Cheng Y., Ren X. Enhanced Microwave Absorbing Properties of La^{3+} Substituting Barium Hexaferrite. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2016, vol. 29, no. 3, pp. 803–808. DOI: 10.1007/s10948-015-3355-4
8. Mosleh Z., Kameli P., Poorbaferani A., Ranjbar M., Salamati H. Structural, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Ce-doped Barium Hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, vol. 397, pp. 101–107. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.078
9. Kumar S., Chatterjee R. Complex Permittivity, Permeability, Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Bi^{3+} Substituted U-type Hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, vol. 448, pp. 88–93. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.123
10. Vinnik D.A., Tarasova A.Yu., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Gudkova S.A., Nemrava S., Yakushechkina A.K., Semisalova A.S., Isaenko L.I., Niewa R. Cu-substituted Barium Hexaferrite Crystal Growth and Characterization. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 9172–9176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.051
11. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISIS Publ., 2009. 520 p.
12. Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu. *Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh s zhidkimi tsvetnymi metallami* [Phase Equilibria in the Multicomponent Systems with Liquid Non-Ferrous Metals]. Moscow, MISIS Publ., 2014. 158 p.
13. Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu. Thermodynamic Modeling of Liquidus Surface of the Phase Diagram of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 15–21. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150402

14. Samoylova O.V., Mikailov G.G., Makrovets L.A. Thermodynamic Description of Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 16–23. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170102
15. Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G. Phase Equilibria in Liquid Metal of the $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$ System. *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 2017, vol. 58, no. 6, pp. 579–585. DOI: 10.3103/S1067821217060116
16. Knunyants I.L. (Ed.) *Khimicheskaya entsiklopediya*. T. 2 [Chemical Encyclopedia. Vol. 2]. Moscow, Sov. Entsikl. Publ., 1990. 671 p.
17. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press Ltd Publ., Oxford, 1979. 392 p.
18. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoistva okislov* [Physico-chemical Properties of Oxides]. Moscow, Metallurgy Publ., 1969. 456 p.
19. 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
20. Lindemer T.B., Specht E.D. The $\text{BaO}-\text{Cu}-\text{CuO}$ System. Solid–Liquid Equilibria and Thermodynamics of BaCuO_2 and BaCu_2O_2 . *Physica C*, 1995, vol. 255, no. 1–2, pp. 81–94. DOI: 10.1016/0921-4534(95)00460-2
21. Goto Y., Takada T. Phase Diagram of the System $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, vol. 43, no. 3, pp. 150–153. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1960.tb14330.x
22. Sato H. Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 973 K in $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-(0-50 \text{ mol}\%) \text{B}_2\text{O}_3$ Pseudo-ternary System. *Mater. Trans., JIM*, 1997, vol. 38, no. 10, pp. 858–864. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.858>
23. 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 $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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

Received 6 March 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Самойлова, О.В. Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / О.В. Самойлова, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 5–13. DOI: 10.14529/met180201

FOR CITATION

Samoylova O.V., Makrovets L.A. Thermodynamic Modeling of the Phase Diagram of the System $\text{Cu}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 5–13. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180201