

## ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

*Д.А. Винник, К.П. Павлова, М.Ф. Гафаров,  
Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин,  
Д.Е. Живулин, Д.М. Галимов, Ф.В. Подгорнов, Д.А. Жеребцов*

Проведено исследование влияния температуры и времени спекания на процесс ферритизации – образования фазы гексаферрита бария. Установлено оптимальное значение температуры – 1350 °С, и минимальное достаточное время – 60 минут. Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Рассчитаны параметры ячейки полученных образцов.

Ключевые слова: феррит бария, твердофазный синтез, магнитные материалы.

### **Введение**

Особенность феррита бария заключается в наличии оси легкого намагничивания, перпендикулярной плоскости кристалла, имеющего форму шестигранной пластины. Магнитные свойства гексаферритов существенно зависят от физико-химических свойств исходных порошков: примесного, фазового, гранулометрического составов, дисперсности, кристаллической структуры частиц и др., которые в свою очередь во многом определяются технологическими факторами. К числу таких технологических факторов, в первую очередь, следует отнести трудно контролируемые изменения фазового состава бариевых ферритов, проявляющиеся практически на всех

операциях их получения; недостаточная изученность механизмов влияния неосновных фаз на электромагнитные параметры готовых изделий, значительное число равновесных соединений в системе BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также температурная нестабильность BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, природа которой остается дискуссионной [1].

Ферриты бария получают соосаждением [2], синтезом микроэмульсий [3], гидротермальными реакциями [4], золь-гель технологиями [5], твердофазным спеканием [6]. Авторами ранее был опубликован цикл статей о получении и исследовании свойств как чистых, так и частично замещенных монокристаллов гексаферрита бария из раствора [7–8].

Целью данной работы является исследование процесса фазообразования BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> при твердофазном спекании в зависимости от температуры и времени спекания.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовались оксид железа (III) (гематит) и карбонат бария (BaCO<sub>3</sub>) чистотой не менее 99,5 %. Состав шихты соответствовал стехиометрическим соотношениям вещества BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и составлял: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 82,9216 мас. %, BaCO<sub>3</sub> – 17,0784 мас. %. Исходные компоненты перетирали в агатовой ступе в течение 1 часа. После предварительного спекания при температуре 1100 °С в фарфоровых тиглях навески шихты (0,3 г) спекали при температурах 1250, 1300, 1350 и 1400 °С в течение 3 часов. Спекание проводили в горизонтальной трубчатой печи с карбидкремневыми нагревателями типа КЭН–А. Максимально возможная температура в печи составляет 1450 °С.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в диапазоне углов от 10° до 90° со скоростью 2°/мин. Установлено, что оптимальной является температура 1350 °С. Фазовый состав образцов, спеченных при разной температуре, был рассчитан с помощью программы Crystal Impact Match v1.11. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав образцов, спеченных при различных температурах

№	t, °С	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		мас. %		
1	1100	40	32	28
2	1250	52	32	16
3	1300	84	11	5
4	1350	100	–	–
5	1400	100	–	–

Из табл. 1 видно, что с ростом температуры снижается доля паразитных фаз. При температуре 1350 °С достигнута полная ферритизация.

Для образцов, спеченных при 1350 °С, было проведено исследование влияния времени спекания. Его проводили в течение 30, 60, 120, 150, 180 минут. Установлено, что достаточное для ферритизации время составляет 60 минут.

Для образцов № 4 и 5 (спеченных при 1350 и 1400 °С, соответственно) были рассчитаны параметры ячейки, которые представлены в табл. 2 наряду с ранее опубликованными данными.

Таблица 2

Параметры ячейки гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

№	$a$ , [Å]	$c$ , [Å]	$V$ , [Å <sup>3</sup> ]
[8]	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)
[11]	5,893	23,194	697,5
4	5,8948 (7)	23,204(3)	698,27(11)
5	5,859(12)	23,61(7)	701,8(22)

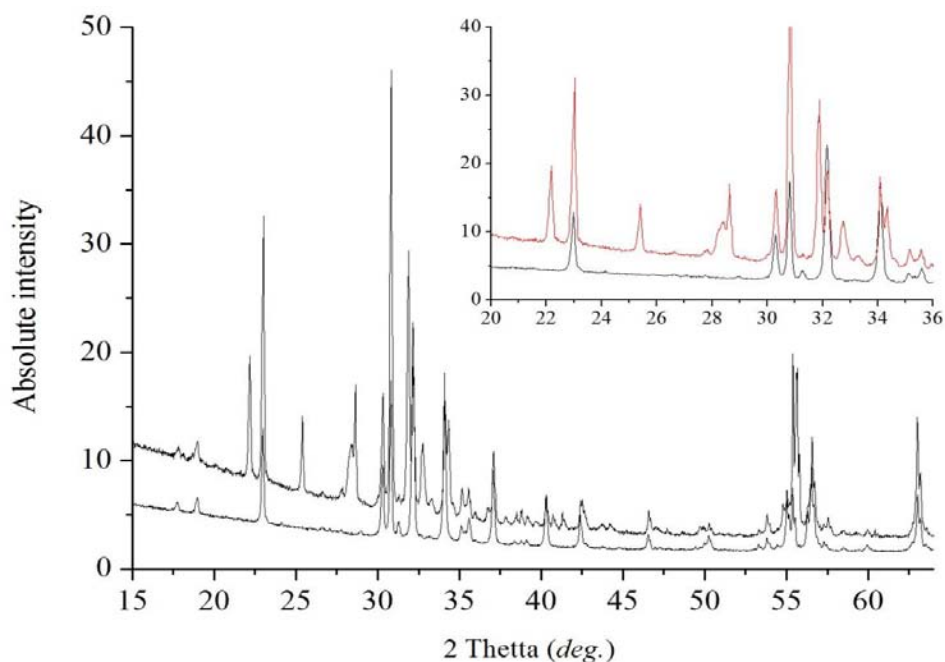


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных спеканием при 1350 (нижняя) и 1400 (верхняя) °С

Из рис. 1 видно, что нагрев выше 1350 °С приводит к появлению дополнительных пиков (22,18; 25,40; 28,64; 31,90; 32,76), идентифицировать которые не удалось. Вероятно, это может быть связано с появлением в структуре ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В литературе есть данные о возможности таких структурных изменений [9, 10].

Данное предположение согласуется с результатами расчетов параметров ячейки. Учитывая больший размер  $\text{Fe}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,49 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,63 \text{ \AA}$  для КЧ = 4 [11]), частичная замена на двухвалентное желе-

зо должно приводить к увеличению параметров решетки. Это подтверждается данными, представленными в табл. 2: объем решетки образца № 5 (1400 °С) больше, чем № 4 (1350 °С).

Состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80. Химический состав проб, спеченных при 1350 и при 1400 °С, определяли по десяти микроучасткам порошкового образца (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав образцов гексаферрита бария

Температура спекания, °С	O	Fe	Ba	Fe/Ba
	ат. %			
1350	59,31	37,65	3,03	12,43
1400	59,09	38,16	2,74	13,93

На рис. 2 представлены снимки, полученные на растровом электронном микроскопе. По изображениям видно, что при увеличении температуры порошок становится более однородным, а размер частиц увеличивается.

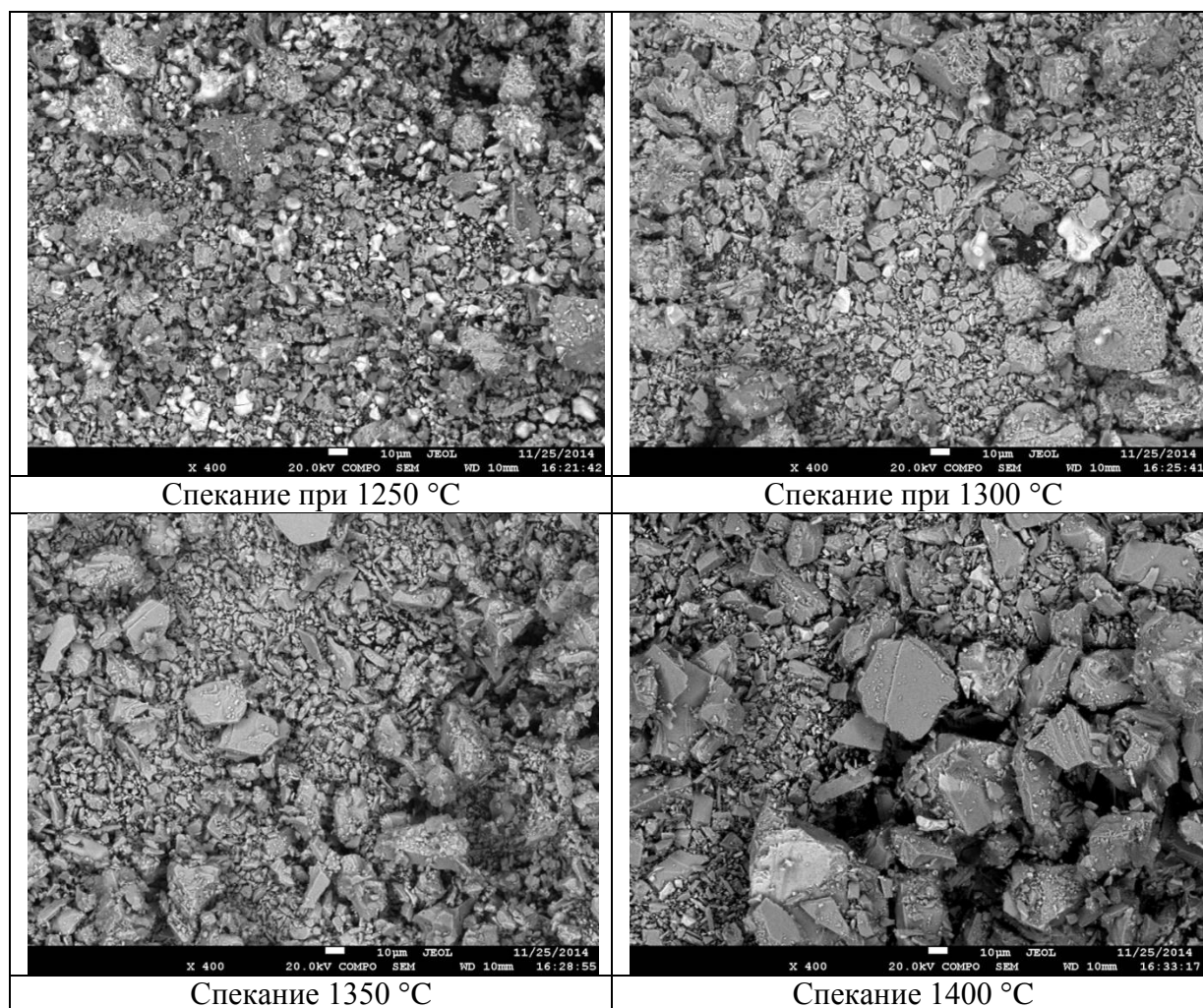


Рис. 2. Фотографии образцов BaFe<sub>12</sub>

## Выводы

Исследование режима твердофазного синтеза гексаферрита бария позволило выявить оптимальные значения температуры (1350 °С) и времени (60 минут), для полного фазообразования  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Для полученных образцов были рассчитаны параметры ячейки, значения которых согласуются ранее опубликованными данными.

## Библиографический список

1. Паньков, В.В. Наноразмерные порошки гексаферрита бария и гетероструктуры на его основе / В.В. Паньков // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. ст. к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя акад. Н.Н. Сироты / Н.М. Олехнович. – Минск: Белорусская наука, 2003. – С. 219–235.
2. Mandizadeh, Samira. A low-cost and eco-friendly viable approach for green synthesis of barium hexaferrite nanostructures using palm oil / Samira Mandizadeh, Mehdi Bazarganipour, MasoudSalavati-Niasari // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, Issue 10, Part A. – Pp. 15685–5691.
3. Koutzarova, T. Differences in the structural and magnetic properties of nanosized barium hexaferrite powders prepared by single and double microemulsion techniques / T. Koutzarova, S. Kolev, Ch. Ghelev, I. Nedkov, B. Vertruen, R. Cloots, C. Henrist, A. Zaleski // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 579. – Pp. 174–180.
4. Xu, Cheng-Yan. Topochemical synthesis and magnetic properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanorods using  $\alpha\text{-FeOOH}$  nanowires as templates / Cheng-Yan Xu, Li-Shun Fu, XinCai, Xue-Yin Sun, Liang Zhen // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, Issue 6. – Pp. 8593–8597.
5. Meng, Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol-gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 583. – Pp. 220–225.
6. Sözeri, H. Magnetic and microwave properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions / H. Sözeri, Z. Mehmedi, H. Kavas, A. Baykal // *Ceramics International*. – 2015. – In Press, Accepted Manuscript.
7. Винник, Д.А. Выращивание легированных монокристалловферрита бария из флюса / Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, Л.С. Машковцева // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 449, № 2. – С. 1–2.
8. Vinnik, D.A. Ti-Substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N.S. Perov, A.S. Semialova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // *Journal of Crystal Growth and Design*. – 2014. – Vol. 14(11). – Pp. 5834–5839.
9. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57. – Pp. 1191–1334.
10. Quoiroz P. Effect of Titanium ion substitution in barium hexaferrite studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / P. Quoiroz, B. Halbedel, A. Bustamante, J.Gonzalez // *Hyperfine Interactions*. – 2011. – Vol. 202. – Pp. 97–106.

Наука ЮУрГУ: материалы 67-й научной конференции  
Секции технических наук

11. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. A32. – Pp. 751–767.