

## О механизме формирования гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

*В.Г. Костишин<sup>1</sup>, В.В. Коровушкин<sup>1</sup>, Д.Н. Читанов<sup>1</sup>, А.Г. Налогин<sup>2</sup>,  
Н.Д. Урсуляк<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4

<sup>2</sup>АО «НПП «Исток» им. Шокина, 141190, г. Фрязино, Московская обл., ул.  
Вокзальная, 2а

**Аннотация:** В работе рассмотрен механизм формирования поликристаллического гексагонального феррита бария. Рассмотрено влияние легирующих добавок на расположение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в гексагональном блоке R и на границе гексагонального и шпинельного блоков (RS). Показано, что именно наличие слабомагнитных или диамагнитных ионов легирующих добавок в этих позициях обеспечивает специфические свойства гексагональных ферритов и их практическое использование.

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, легирующая добавка, магнитные свойства, механизм формирования, анизотропия, поликристалл, намагниченность, мессбауэровская спектроскопия, коэрцитивная сила, температура Кюри.

### Введение

Многоподрешёточные гексагональные ферриты представляют удобный объект для исследования различного рода эффектов связанных с их сендвичевой структурой [1, 2]. Структура широко используемых в технике замещенных  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  изоморфна минералу магнитоплюмбита  $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{Me}^{2+} - \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) и представляет совокупность кислородных слоев двух типов: шпинельного (S) и гексагонального (R), содержащего ионы  $\text{Me}^{2+}$  [3, 4].

Более того, в таких ферритах в силу значительной анизотропии их свойств можно проследить за процессами упорядочения катионов и дефектов и связанных с ними изменениями магнитных параметров. Дело в том, что упорядочение как катионов, так и дефектов скажется на параметрах суперобменных взаимодействий, особую роль в которых играют ионы  $\text{Fe}^{3+}$  расположенные в тригональной бипирамиде. Такие ионы наиболее сильно связаны с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  расположенными в гексагональном блоке R и на границе гексагонального и шпинельного блоков (RS) [5, 6]. Именно наличие

слабромагнитных или диамагнитных ионов легирующих добавок в этих позициях обеспечивает специфические свойства гексагональных ферритов и их практическое использование [7].

### **Объекты и методики экспериментальных исследований**

Объектами для исследования служили образцы поликристаллического гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM), а также в виде фольги  $d=0,1$  мм и порошка поликристаллического гексаферрита бария замещенного алюминием. Были изучены их магнитные свойства и локальные характеристики. Образцы изготовлены по известной керамической технологии. Для изучения особенностей кристаллической структуры использовали мёссбауэровскую спектроскопию. Магнитные параметры: намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , коэрцитивную силу  $H_c$ , остаточную намагниченность  $\sigma_r$ , температуру Кюри, форму петли гистерезиса измеряли по стандартной методике. Мёссбауэровские исследования выполнены на спектрометре Ms1104-Em с автоматической обработкой спектров по программе Univem Ms. Мёссбауэровские спектры получали при комнатной температуре (300К) и температуре жидкого азота (87К) на порошках, а также фольге. Рентгеновские дифрактограммы снимались на аппарате ДРОН-3М в излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  определяли путем полнопрофильного анализа по Ритвельду (программа FullProf).

### **Результаты исследований и обсуждение**

Результаты рентгенографического анализа (см. рис. 1-3) свидетельствуют о наличии в исследованных материалах неосновных фаз.

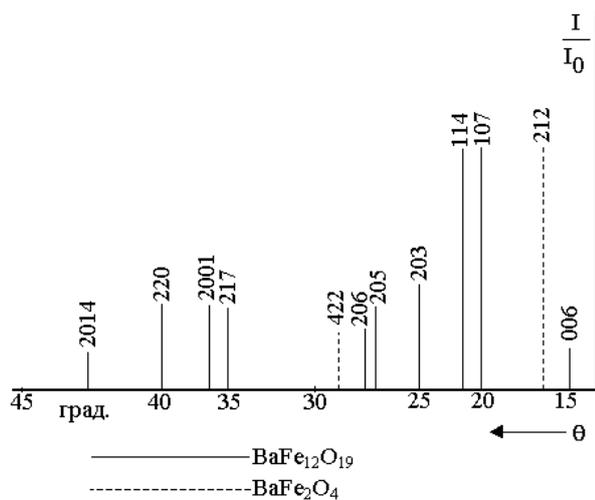


Рис. 1. – Штрих-рентгенограмма  $BaO \cdot 5,6Fe_2O_3$  при  $T_f = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$

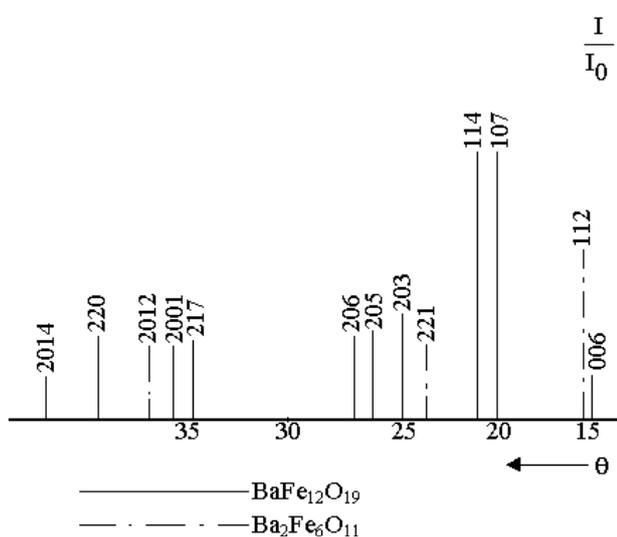


Рис. 2. – Штрих-рентгенограмма  $BaO \cdot 5,6Fe_2O_3$  при  $T_f = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$

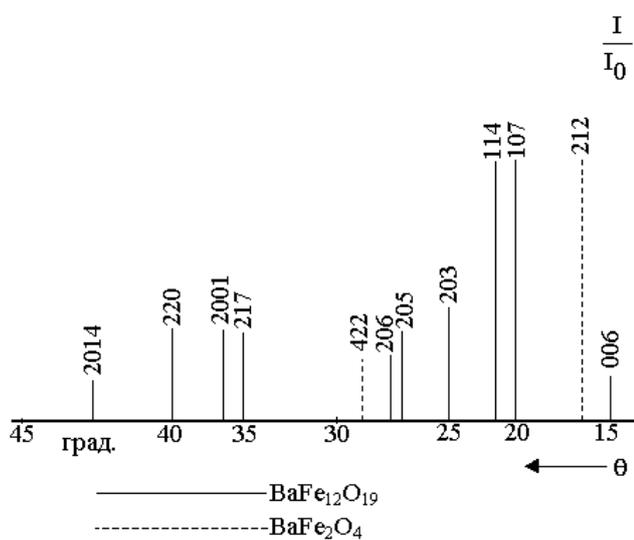


Рис. 3. – Штрих-рентгенограмма  $BaO \cdot 5,6Fe_2O_3$  при  $T_f = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$

Для температуры ферритизации 1100 °С была надежно идентифицирована как неосновная фаза  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , имеющая структуру шпинели, для  $T_f = 1150$  °С на дифрактограмме присутствовали дополнительные пики от фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ , имеющей орторомбическую структуру.

Фаза  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$  при получении гексаферрита бария устойчиво существует до температуры 1150 °С. Выше этой температуры протекает перитектоидная реакция:  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11} \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Фаза  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$  обладает достаточно высокой устойчивостью: ее присутствие в составе феррита наблюдалось как после закалки образцов от температуры ферритизации, так и после охлаждения их с печью.

Фаза  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  почти всегда сопутствует получению анизотропного гексаферрита бария. Известно, что состав, отвечающий оптимальному комплексу электромагнитных параметров, смещен относительно стехиометрического соотношения  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  в область повышенного содержания  $\text{BaO}$ . Величина избытка  $\text{BaO}$  зависит от дисперсности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [8, 9].

Фаза  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  частично растворяется в гексаферрите, частично локализуется по границам его зерен, препятствуя их росту. Различие в температурных интервалах растворения неосновных фаз приводит к отличиям в развитии процессов рекристаллизации, ответственных за формирование микроструктуры ферритов.

Методом высокотемпературной рентгенографии установлено, что  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  образуется в две стадии:



При этом при протекании второй стадии возможно образование других промежуточных фаз [10]. Неосновные промежуточные фазы могут возникать

по разным причинам: из-за неомогенности смеси исходных компонентов, которая определяется как условиями смешения, так и дисперсностью частиц исходных компонентов; из-за колебаний парциального давления кислорода.

Появление неосновных соединений на начальном этапе синтеза  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  можно объяснить следующим образом. В начальный момент твердофазного синтеза на поверхности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  формируется прослойка  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , наследующая дефектность ее поверхностного слоя. В зависимости от сочетания типа дефектов на локальном участке поверхности оболочки там может наблюдаться аномальное отклонение от среднего соотношения подвижности ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , что и приводит к формированию фаз иной, чем гексаферрит, стехиометрии.

Различие фазового состава исследованных образцов гексаферрита бария сказывается на динамике измельчения ферритизованного порошка.

На рисунке 4 представлены данные о динамике измельчения смесей, ферритизованных при разных температурах.

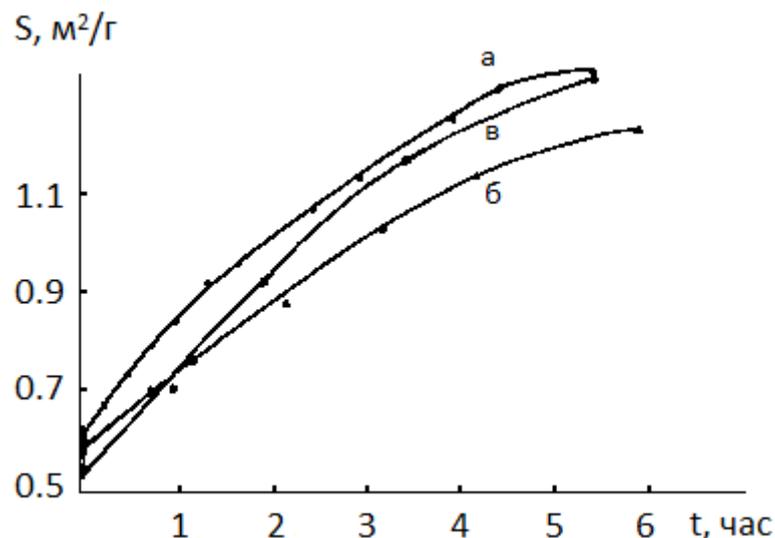


Рис. 4. – Изменение удельной поверхности ферритизованной шихты гексаферрита бария, обожженной при разных температурах: а)  $T_{\text{ф}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б)  $T_{\text{ф}} = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в)  $T_{\text{ф}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из этих данных следует, что неосновная фаза  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$  способствует равномерному разрушению ферритизованного материала, в то время как ее распад приводит к охрупчиванию ферритизованной массы. Порошок, полученный из ферритизованной при  $1150^\circ\text{C}$  смеси, обладает более узким гранулометрическим составом (см. рисунок 5), чем после обжига при других температурах, что объясняет высокую однородность микроструктуры спеченных на его основе ферритов.

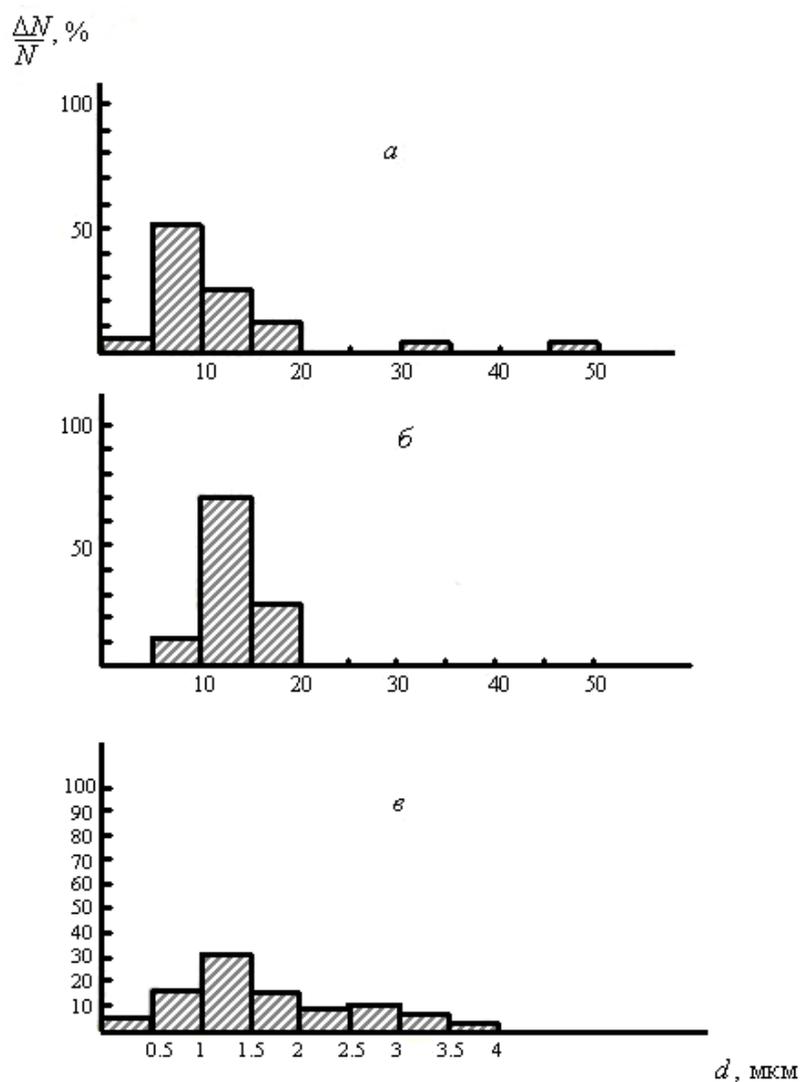


Рис. 5. – Гранулометрический состав порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ : а)  $T_{\text{ф}} = 1100^\circ\text{C}$ ; б)  $T_{\text{ф}} = 1150^\circ\text{C}$ ; в)  $T_{\text{ф}} = 1200^\circ\text{C}$

После ферритизации в исследованном интервале температур размеры частиц ферритизованных продуктов составляют 2-4 мкм, после измельчения

примерно 1 мкм. Добиваться дальнейшего уменьшения размеров частиц для получения нанопорошков путем измельчения гексаферритов затруднительно из-за высокой энергоемкости разрушения частиц.

Механизм формирования аналогичен и для поликристаллического гексаферрита бария замещенного алюминием. По данным рентгеноструктурного анализа образцы поликристаллических гексаферритов бария не содержали сторонних фаз.

Влияние легирующих добавок на их распределение в структуре и магнитные свойства гексагональных бариевых ферритов было прослежено на образцах гексаферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ . На рисунке 6 приведены их мёссбауэровские спектры, снятые при 300 и 87 К.

В отличие от незамещенных гексаферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  спектры образцов с изоморфным алюминием оказалось невозможным не только удовлетворительно разложить на 5 секстетов, но и выполнить соотношения интегральных интенсивностей пиков  $3_{1-6}:2_{2-5}:1_{3-4}$ , характерное для поликристаллов. Так наиболее приемлемое разложение для образца в виде фольги было выполнено при задании 7 секстетов при соотношении интенсивностей  $3:1,39:1,13$ . Такое соотношение свойственно для образцов с определенной степенью текстуры.

Сопоставляя полученные площади секстетов в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  с теоретическими, можно сказать, что основные замещения Al – Fe происходят в подрешетках  $a$ , и  $b$  причем подрешетки  $a$  и  $c$  разделяются на две, в результате чего в спектре выделяются 7 секстетов. Если в подрешетке  $a$  теоретически должно быть 50 % отн., приходящиеся на 6 ионов, то в феррите  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  на ионы железа подрешеток  $a$  приходится 32,5 % отн., а на ионы железа подрешетки  $b$  5,4 % отн.

Исходя из заселенностей  $a$ - и  $b$ -подрешеток, кристаллохимическая формула для порошка  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  будет иметь вид  $\text{BaFe}_{9,55}\text{Al}_{2,45}\text{O}_{19}$ .

---

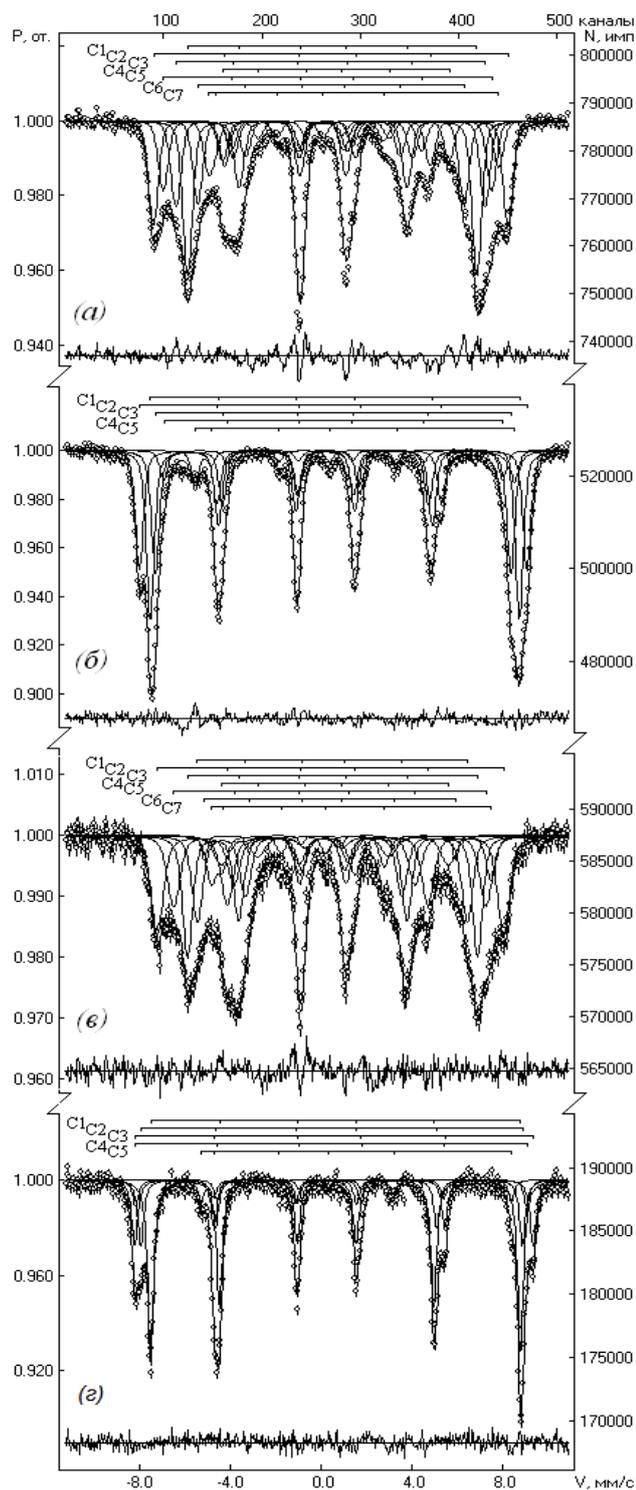


Рис. 6. – Мессбауэровские спектры  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ : *a* – фольга (300 К); *б* – фольга (87 К); *в* – порошок (300 К); *г* -порошок (87 К)

Согласно полученному соотношению интегральных интенсивностей в спектре фольги 3:1,39:1,13 (рис. 6а)  $A_{1-6}/A_{2-5} = 3(\cos^2\theta)/4(\sin^2\theta)$ , находим угол

отклонения магнитных моментов от волнового вектора  $\gamma$ -излучения  $\Theta$ , равный  $44,6^\circ$ . Исходя из полученных результатов, можно констатировать, что в гексагональных ферритах Ва в виде фольги наглядно проявляется текстура.

Мёссбауэровский спектр фольги снятый при  $87\text{ K}$  (рис. 6б) показал худшее разрешение пиков от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  различных подрешеток, чем при  $300\text{ K}$ , что объясняется разнонаправленностью спинов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  структурных подрешеток. Угол  $\Theta$  при этом почти не изменился и составил  $44,2^\circ$ .

Мёссбауэровский спектр порошка, показал отсутствие текстуры, поскольку показал соотношение интенсивностей  $3:2,11:1,18$  и угол  $\Theta$  равный  $53,9^\circ$ . Основные замещения также как и в образце из фольги происходят в подрешетке  $a$ .

Магнитные измерения гексаферрита  $\text{BaFe}_{9,55}\text{Al}_{2,45}\text{O}_{19}$  показали следующие характеристики: намагниченность насыщения  $\sigma_s = 21,68\text{ Am}^2/\text{kg}$ ; остаточная намагниченность  $\sigma_r = 12,13\text{ Am}^2/\text{kg}$ ; Коэрцитивная сила  $H_c = 532,3\text{ kA/m}$ ; Отношение магнитных моментов  $M_r/M_s = 0,56$ ; температура Кюри  $T_c = 270^\circ\text{C}$ . По сравнению с незамещенным гексаферритом Ва, все магнитные характеристики существенно уменьшаются.

### Заключение

Рассмотрен механизм формирования поликристаллического гексагонального феррита бария. Рассмотрено влияние легирующих добавок на расположение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в гексагональном блоке R и на границе гексагонального и шпинельного блоков (RS).

Установлено, что основные замещения Al – Fe происходят в подрешетках  $a$ , и  $b$  причем подрешетки  $a$  и  $c$  разделяются на две. Если в подрешетке  $a$  теоретически должно быть 50 % отн., приходящиеся на 6

ионов, то в феррите  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  на ионы железа подрешеток  $a$  приходится 32,5 % отн., а на ионы железа подрешетки  $b$  5,4 % отн.

Показано, что именно наличие слабомагнитных или диамагнитных ионов легирующих добавок в этих позициях обеспечивает изменение свойств гексагональных ферритов.

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Гранта президента № МК-5562.2015.8 от 16.02.2015 г.

### Литература

1. Хачатурян А.Г. Теоретические исследования энергии взаимодействия атомов внедрения, связанной с упругими искажениями кристаллической решетки // ФТТ. 1967. т. 10. С. 2861-2869.

2. Петров А.П., Куневич А.В. Обменные взаимодействия и спиновая неколлинеарность в гексагональных ферритах // ЖЭТФ. 1972. т. 63. № 6. С. 2239-2247.

3. Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И. Магнитная микроструктура ферритов. Изв. Казань: Казанский университет, 1978. 180 с.

4. Kojima, H., 1982. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. *Ferromagnetic Materials*, pp. 305-440.

5. Андреев В.Г., Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Николаев А.Н., Комлев А.С., Адамцов А.Ю. Влияние базового химического состава на свойства Ni-Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Инженерный вестник Дона. 2013. №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1873](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1873).

6. Вергазов Р.М., Костишин В.Г., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Комлев А.С., Николаев А.Н. Влияние легирующих добавок на свойства радиопоглощающих Mg-Zn-ферритов, полученных методом радиационно-термического спекания // Инженерный вестник Дона. 2013. №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1874](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1874).

7. Stablin, H., 1982. Hard ferrites and plastoferrites. *Ferromagnetic Materials*, pp. 441-568.
8. Batti, P., 1976. Diagrammi di stato structure e comportamento magnetico del ferriti esagonali. *Ceramurgia*, 6(1): pp.11-16.
9. Reed, J.S. and R.M. Fulrath, 1973. Characterization and Sintering behavior of Ba- and Sr-ferrites. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 4(56):pp. 207-210.
10. Haberey, F. and A. Kockel, 1976. The formation of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from pure iron oxide and strontium carbonate. *JEEE Transaction on Magnetism*, 6(12): pp.983-985.

### References

1. Hachaturjan A.G. *FTT (Rus)*. 1967, № 10. pp. 2861-2869.
  2. Petrov A.P., Kunevich A.V. *ZhJeTF (Rus)*. 1972, 63. № 6. pp. 2239-2247.
  3. Bashkirov Sh.Sh., Liberman A.B., Sinjavskij V.I. *Magnitnaja mikrostruktura ferritov [The magnetic ferrite microstructure]*. *Izv. Kazan': Kazanskij universitet*, 1978. 180 p.
  4. Kojima, H., 1982. *Ferromagnetic Materials*, 3: pp.305-440.
  5. Andreev V.G., Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nikolaev A.N., Komlev A.S., Adamcov A.Ju. *Inzhenernyj vestnik Dona (Rus)*. 2013, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1873](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1873).
  6. Vergazov R.M., Kostishin V.G., Andreev V.G., Morchenko A.T., Komlev A.S., Nikolaev A.N. *Inzhenernyj vestnik Dona (Rus)*. 2013, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1874](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1874).
  7. Stablin, H., 1982. *Ferromagnetic Materials*, 3: pp. 441-568.
  8. Batti, P., 1976. *Ceramurgia*, 6(1): pp.11-16.
  9. Reed, J.S. and R.M. Fulrath, 1973. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 4(56):pp. 207-210.
  10. Haberey, F. and A. Kockel, 1976. *JEEE Transaction on Magnetism*, 6(12): pp.983-985.
-