

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ КЕРАМИКИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ЖИДКОФАЗНЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СПЕКАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

© 2024 г. А. Ю. Миронович^а, *, В. Г. Костишин^а, Х. И. Аль-Хафаджи^а,
А. В. Тимофеев^а, Е. С. Савченко^а, А. И. Риль^б

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
*e-mail: amironovich24@gmail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Проведен синтез керамических образцов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с высокими значениями коэрцитивной силы. Методом гидротермального синтеза получен нанопорошок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, характеризующийся коэрцитивной силой $H_c = 445$ кА/м. Его спекание проводили при низкой температуре (900°C) для сохранения зерен в однодоменном состоянии. Для осуществления спекания при такой низкой температуре к гексаферриту добавляли V_2O_5 или Bi_2O_3 . Изучено влияние количества и типа добавки на фазовый состав, микроструктуру и магнитные свойства спеченного гексаферрита. Показано, что при использовании Bi_2O_3 (в форме 0.5, 1 или 3 мас. % $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) после спекания не происходит изменения фазового состава, в то время как V_2O_5 (в форме 0.5, 1 или 3 мас. % H_3VO_4) приводит к частичной трансформации гексаферрита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что с ростом концентрации Bi_2O_3 или V_2O_5 средний размер зерен $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ увеличивается, но не превышает критический размер однодоменности. Это обеспечивает высокие значения H_c спеченных образцов (370–420 кА/м), по которым они превосходят большинство известных марок незамещенных гексаферритов.

Ключевые слова: гексаферрит бария, оксид бора, оксид висмута, жидкофазное спекание, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24110042, EDN: JMMQUJ

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные ферриты *M*-типа ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) являются одними из самых распространенных магнитотвердых материалов и широко используются в качестве постоянных магнитов. По основным характеристикам — максимальному энергетическому произведению BH_{max} , коэрцитивной силе H_c , намагниченности M — ферритовые магниты уступают аналогам (SmCo , NdFeB и альнико) [1], но обладают преимуществами экономического и эксплуатационного характера (распространенность исходного сырья, низкая себестоимость, высокая химическая стабильность, стойкость к коррозии).

Благодаря этим факторам ферритовые магниты являются количественно доминирующим продуктом на рынке постоянных магнитов [2].

На протяжении многих лет предпринимаются попытки улучшить характеристики ферритовых магнитов. Подобные исследования отчасти мотивированы стремлением заменить редкоземельные магниты и таким образом снизить себестоимость соответствующей продукции, а также избавиться от зависимости от стран-поставщиков редкоземельных элементов. Подробнее ознакомиться с достижениями в этом направлении можно в обзорной работе [3]. Авторы [3] выделяют три основных стратегии модификации ферритовых магнитов: 1) измене-

ние химического состава; 2) изменение микро-структуры; 3) разработка композитов магнито-мягкий/магнитотвердый материал.

Зависимость магнитных параметров ферритов от их состава — довольно известное явление. Этой теме посвящено большое число работ [4–13], что обусловлено широкой вариативностью потенци-альных объектов исследования. Однако на дан-ный момент, согласно [3], единственными фер-ритами сложного состава, имеющими практи-ческое применение в качестве постоянных маг-нитов, являются LaCo-гексаферриты. Использо-вание таких компонентов, как кобальт и лан-тан, увеличивает стоимость ферритовых магни-тов, так что поиск альтернативных допантов яв-ляется актуальной задачей.

Композиты магнитомягкий/магнитотвердый материал должны, по-видимому, сочетать в себе высокую намагниченность магнитомягкой фа-зы и высокую коэрцитивность магнитотвердого компонента. На практике реализовать такой под-ход не всегда удастся, и в получаемых композитах либо существенно снижается коэрцитивная си-ла [14], либо повышение намагниченности очень незначительно [15]. Стоит отметить, что есть и впечатляющие результаты [16], но для их достижения требуются довольно сложные технологии.

К микроструктурным факторам, влияющим на магнитные свойства ферритов, в первую очередь следует отнести морфологию и размер зерен, на-личие пор и включений сторонних фаз. Пере-численные дефекты тормозят движение домен-ных границ, что способствует увеличению ко-эрцитивной силы, но при этом сопровождается снижением намагниченности [17]. В связи с этим модифицировать магнитные свойства ферритов за счет изменения микроструктуры предпочитают посредством управления формой [18] и разме-ром [19] зерен. Особый интерес представляют на-ноструктурированные гексаферриты, в которых каждое зерно является однодоменной частицей. В этом случае доминирующим механизмом пере-магничивания является поворот магнитных мо-ментов, который требует более сильных магнит-ных полей, чем движение доменных границ. Из этого следует, что магниты из наноструктуриро-ванных ферритов должны обладать повышенной коэрцитивной силой.

В связи с активным развитием в последние десятилетия нанотехнологий получение гекса-гональных ферритов в наноструктурном состо-янии можно считать решенной задачей. Дей-ствительно, огромное число работ демонстрирует возможность синтеза наночастиц гексаферритов различного состава методами золь-гель [20, 21], гидротермального синтеза [22, 23], соосаждения [24, 25] и другими [26, 27]. Получаемые порошки демонстрируют относительно высокие значения коэрцитивной силы (>400 кА/м). В то же время формирование керамики из такого порошка за-частую приводит к существенному снижению ко-эрцитивности. Это явление обусловлено тем, что спекание ферритов происходит при высоких тем-пературах ($\sim 1200^\circ\text{C}$) и в течение длительного вре-мени, что приводит к значительному росту зерен и, как следствие, потере наноструктурного состо-яния.

Цель настоящей работы — получение из на-нопорошка гексаферрита бария керамики с вы-сокими значениями коэрцитивной силы, прису-щими исходному порошку (>400 кА/м). Для до-стижения поставленной задачи применяли тех-нологию жидкофазного спекания, которая поз-волила существенно снизить температуру и вре-мя спекания и, соответственно, ограничить рост зерен. Сущность метода заключается в добавле-нии к спекаемому порошку небольшого коли-чества легкоплавкого вещества. Данная техноло-гия применяется для получения низкотемпера-турной керамики различного состава [28–30], а в качестве добавок, как правило, используются ок-сиды (B_2O_3 [31], Bi_2O_3 [32], V_2O_5 [33]), эвтекти-ки [34, 35] и стекла [36] с температурой плавления $<900^\circ\text{C}$.

Наиболее известными легкоплавкими добав-ками, применяемыми для получения ферритовой керамики, являются оксид бора ($T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$) и оксид висмута ($T_{\text{пл}} = 817^\circ\text{C}$). Спеканию гек-саферрита в присутствии B_2O_3 или Bi_2O_3 посвя-щено множество работ, в том числе демонстри-рующих эффективность этих добавок [37, 38]. Данную работу выделяют следующие особен-ности. Во-первых, в большинстве публикаций $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ входит в состав шихты [39, 40], ис-пользуемой для получения феррита по керами-ческой технологии, а не смешивается с готовы-ми наночастицами $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это обусловлено тем, что в таких исследованиях целью, как пра-

вило, является снижение температуры спекания или повышение плотности ферритов, а не получение керамики с большой коэрцитивной силой. Во-вторых, термическую обработку в данной работе проводили при 900°C, что значительно ниже, чем в других исследованиях, где добавки также смешивали с готовым ферритом перед спеканием [37, 41].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы гексаферрита бария были получены методом гидротермального синтеза. В качестве прекурсора использовали смесь водного раствора нонагидрата нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с водным раствором гидроксида натрия NaOH в соотношении 60 : 20 мл соответственно. Растворы готовили из расчета, что в конечном объеме (80 мл) концентрация ионов железа составит 0.25 моль/л, отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Ba}^{2+}$ будет равно 9 (как оптимальное для получения наибольшего выхода гексаферрита [42]), а отношение $\text{OH}^- : \text{NO}_3^- = 2.5$. Полученные растворы смешивали в тefлоновом стакане объемом 100 мл, который загружали в автоклав. Автоклав помещали в муфельную печь, нагревали до 180°C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч. Разделение полученного осадка и жидкой фазы осуществляли посредством последовательных операций декантации и добавления дистиллированной воды до тех пор, пока величина pH декантата не достигала 7. Далее осадок сушили в термостате при 90°C в течение 8 ч. Сухой остаток перемалывали в агатовой ступке, отжигали на воздухе при 900°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 15 град/мин) и охлаждали вместе с печью естественным образом. Для удаления возможных примесей (BaFe_2O_4 , BaCO_3) порошок промывали 10%-ным раствором соляной кислоты.

Порошки для спекания керамики готовили следующим образом. Предварительно готовили водные растворы борной кислоты (H_3BO_3) или нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) с расчетом на то, что при полном выпаривании масса осадка составит 0.5, 1 или 3% от массы навески порошка гексаферрита. Для предотвращения образования нерастворимого нитрата висмута (BiONO_3) в раствор нитрата висмута добавляли уксусную кислоту. Полученные растворы по каплям добавляли к навескам феррита с некоторыми интер-

валами. Между каждым интервалом порошок сушили при 80°C до полного удаления влаги, а затем перемешивали. Такую процедуру использовали для того, чтобы H_3BO_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ непосредственно покрывали частицы, осаждаясь на их поверхности после выпаривания воды. Полученные смеси прокаливали в течение 1 ч при 350 и 750°C для порошков с добавкой H_3BO_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. Согласно данным [43, 44], эти температуры должны быть достаточны для полного разложения борной кислоты и нитрата висмута на оксиды бора и висмута соответственно. Полученные смеси прессовали в пластины $1 \times 1 \text{ см}^2$ на гидравлическом прессе с усилием 8 т. Толщина полученных пластин составляла ~0.7 мм. Также в качестве референтного образца изготавливали пластину из чистого порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Пластины отжигали на воздухе при 900°C (скорость нагрева составляла 5 град/мин) в течение 1 ч, а затем охлаждали вместе с печью естественным образом.

Фазовый анализ полученных образцов проводили в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154 \text{ нм}$, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$). Полученные дифрактограммы обрабатывали методом Ритвельда в программе Profex [45]. Кажущуюся плотность полученных пластин оценивали методом гидростатического взвешивания. Магнитные параметры измеряли с помощью вибромагнетометра JDAW-2000D. Для изучения микроструктуры пластин использовали атомно-силовой микроскоп NT-MDT NTEGRA Prima, а для порошка – просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего следует привести результаты исследования порошка гексаферрита бария и подтвердить его однофазность и наноструктурное состояние. На рис. 1а представлены результаты обработки рентгеновской дифрактограммы полученного образца. Для построения модели использовали только карточку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (COD-1008326). Видно, что на дифрактограмме отсутствуют следы сторонних фаз. Микрофотографии порошка представлены на рис. 1б. Часто гексаферрит кристаллизуется в форме тонких гексагональных пластинок [46, 47], однако из-за особен-

ностей синтеза морфология кристаллитов может изменяться [48]. Полученные частицы имеют дисковидную форму с диаметром до 200 нм и толщиной до 70 нм. Относительно низкая величина отношения диаметра к толщине (~ 3), наблюдаемая у полученных частиц, является предпочтительной для повышения коэрцитивной силы ферритовых магнитов.

Для удобства описания результатов исследования целесообразно предварительно ввести маркировку образцов. Шифр образца состоит из названия катиона металла в составе легкоплавкой добавки и числа, соответствующего количеству добавки в мас. % (например, В-0.5, В-3 и т. д.).

Следует отметить, что различия в полученных образцах наблюдались даже визуально. Качественные характеристики пластин представлены в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 представлены результаты измерения кажущейся плотности образцов, что позволяет количественно оценить влияние добавок на спекание феррита. Так, во всех случаях, кроме образца В-3, плотность ферритов, изготовленных с использованием добавок, на $\sim 10\%$ выше, чем у референтного образца, и составляет 83.3–88.8% от теоретической (5.27 г/см^3). Вероятно, пониженное значение плотности пластины В-3 связано с ее выделяющимся фазовым составом. Обращает на себя

внимание и тенденция уменьшения плотности с ростом концентрации оксида висмута. Возможно, это связано с летучестью Bi_2O_3 . Испаряясь, оксид висмута вызывает образование пор. Из-за малого времени спекания эти поры не успевают выйти на поверхность или зарости, что приводит к наблюдаемому снижению плотности. Тем не менее на основании полученных данных можно заключить, что в определенном количестве выбранные легкоплавкие добавки в значительной степени способствуют спеканию гексаферрита при таких низких температурах, как 900°C .

Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 2. Для моделирования дифрактограмм образцов с добавкой V_2O_5 вводили две фазы: гексаферрит бария и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). По политермическому разрезу фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ на линии $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [49] видно, что из расплава $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ всегда кристаллизуется гематит, так что его присутствие в образцах предсказуемо. Несмотря на небольшое количество гематита в пластинах В-0.5 и В-1 (~ 1.3 и 1.8 мас. % или 8.4 и 11.3 мол. % соответственно), его наиболее интенсивный пик (104) может быть однозначно выделен на дифрактограмме. В случае образца В-3, напротив, доля оксида железа составляет 18.8 мас. % (61.7 мол. %), что представляет

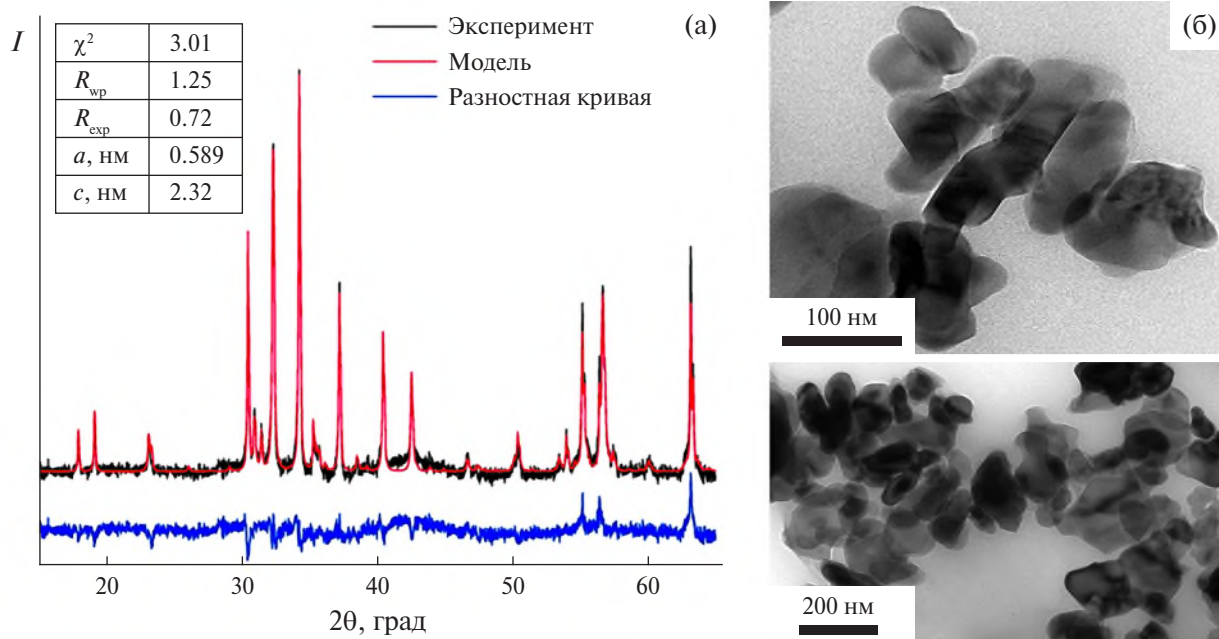


Рис. 1. Результаты исследования порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: (а) — рентгеновская дифрактограмма; (б) — электронные микрофотографии.

Таблица 1. Плотность и качественные характеристики пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Образец	Цвет	Усадка	Плотность, г/см^3
Референтный	Коричневый*	Не наблюдается	4.12
B-0.5	Темно-коричневый	Не наблюдается	4.39
B-1	Черный	Наблюдается	4.51
B-3	Мраморная текстура, черный с красно-коричневыми вкраплениями	Наблюдается	4.01
Bi-0.5	Темно-коричневый	Наблюдается	4.68
Bi-1	Черный	Наблюдается	4.56
Bi-3	Черный	Наблюдается	4.5

*Соответствует цвету исходного порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

ся непропорционально высокой величиной, учитывая использование всего 3 мас. % борной кислоты (или 1.7 мас. % оксида бора). Такая особенность взаимодействия гексаферрита с оксидом бора была продемонстрирована ранее: в работе [50] при использовании 5 мас. % B_2O_3 доля гематита составляла ~50 мас. % (по оценке соотношения интенсивностей пиков дифрактограмм). В настоящей работе гексаферрит бария до взаимодействия с оксидом бора находился в наноструктурном состоянии, вследствие чего его реакционная способность была повышена. Вероятно, нетипичные характеристики указанного образца (низкое значение плотности и окраска) связаны с высокой концентрацией сторонней фазы. При использовании оксида висмута в каче-

стве легкоплавкой добавки в образцах гексаферрита не наблюдается образования сторонних фаз.

Следует отметить, что для пластин и исходного порошка наблюдаются различия в соотношениях интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. Это объясняется тем, что в гексаферритовой керамике часто возникает спонтанная текстура за счет ориентации пластинчатых кристаллитов по оси прессования [51]. Наличие такой текстуры можно заметить при сравнении микроснимков исходного порошка (рис. 1) и полученных пластин (рис. 3). На снимках порошка некоторые частицы имеют вытянутую форму — это визуальный эффект наблюдения пластинчатых кристаллитов, лежащих на боковой поверхности. Под действием давления такие частицы

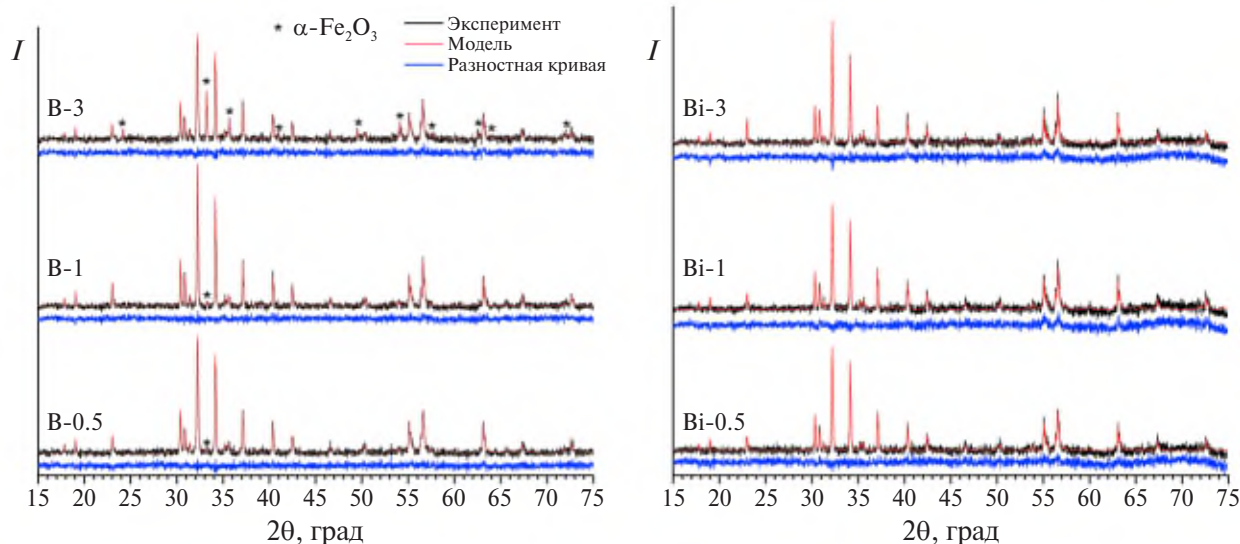


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

поворачиваются и ложатся на плоскую сторону, вследствие чего на изображении характеризуются другой формой.

Микроструктура поверхности полученных пластин представлена на рис. 3. В некоторых случаях явно наблюдается увеличение размера зерен (в образцах с V_2O_5 и Bi-3 кристаллиты больше, чем в Bi-0.5 и Bi-1). При этом все кристаллиты остаются в пределах размеров однодоменности (<500 нм [52]). Увеличение размеров кристаллитов, а также изменение их формы характерно для жидкофазного спекания систем с взаимодействующими компонентами. Так, с уменьшением размеров частиц твердой фазы увеличивается их растворимость. Вследствие этого при наличии частиц разной фракции через жидкую фазу происходит массоперенос от мелких зерен к более крупным, которые увеличиваются в размерах, а также принимают более равновесную форму.

Петли магнитного гистерезиса изготовленных образцов и исходного порошка показаны на рис. 4. Магнитные параметры образцов (намагниченность насыщения M_s , остаточная намаг-

ниченность M_r и коэрцитивная сила H_c) представлены в табл. 2. В большинстве случаев разница в значениях M_s и M_r между спеченными образцами и порошком составляет не более 5%. Исключением является образец B-3, в котором низкая намагниченность обусловлена наличием большой доли слабомагнитного гематита. Зависимость M_s от количества легкоплавкой добавки носит немонотонный характер в силу одновременного действия различных факторов. Так, повышению M_s может способствовать уменьшение доли поверхностных атомов с нарушенными обменными взаимодействиями вследствие роста кристаллитов. С другой стороны, наличие сторонних немагнитных фаз — непосредственно добавок и соединений, образующихся при термической обработке, — снижает общую намагниченность. Кроме того, висмут и бор могут частично входить в решетку гексаферрита [53, 54], что, в зависимости от их распределения по кристаллографическим позициям, может приводить как к снижению, так и к увеличению M_s . Так, V^{3+} известен предпочтением к тетраэдрическим узлам в оксидах [55] и, в частности, в решетке гекса-

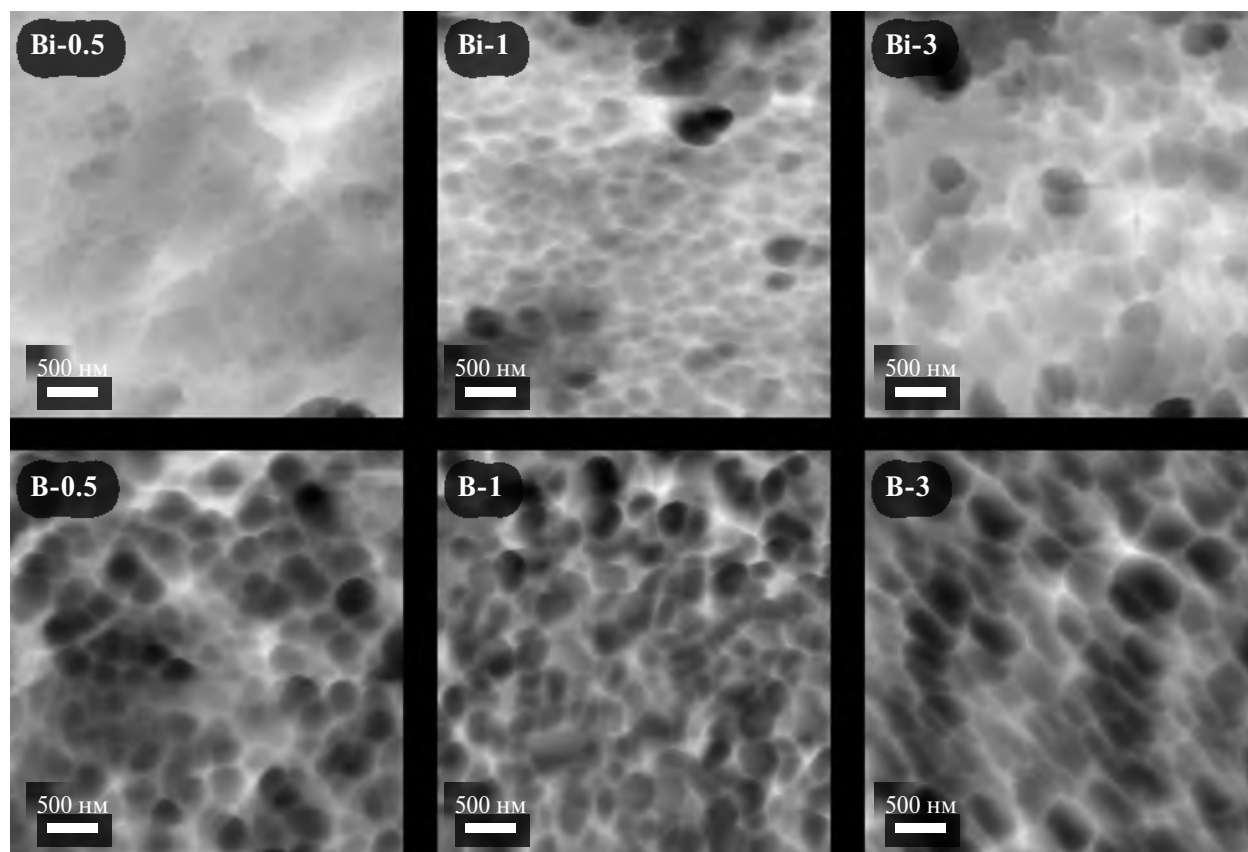


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

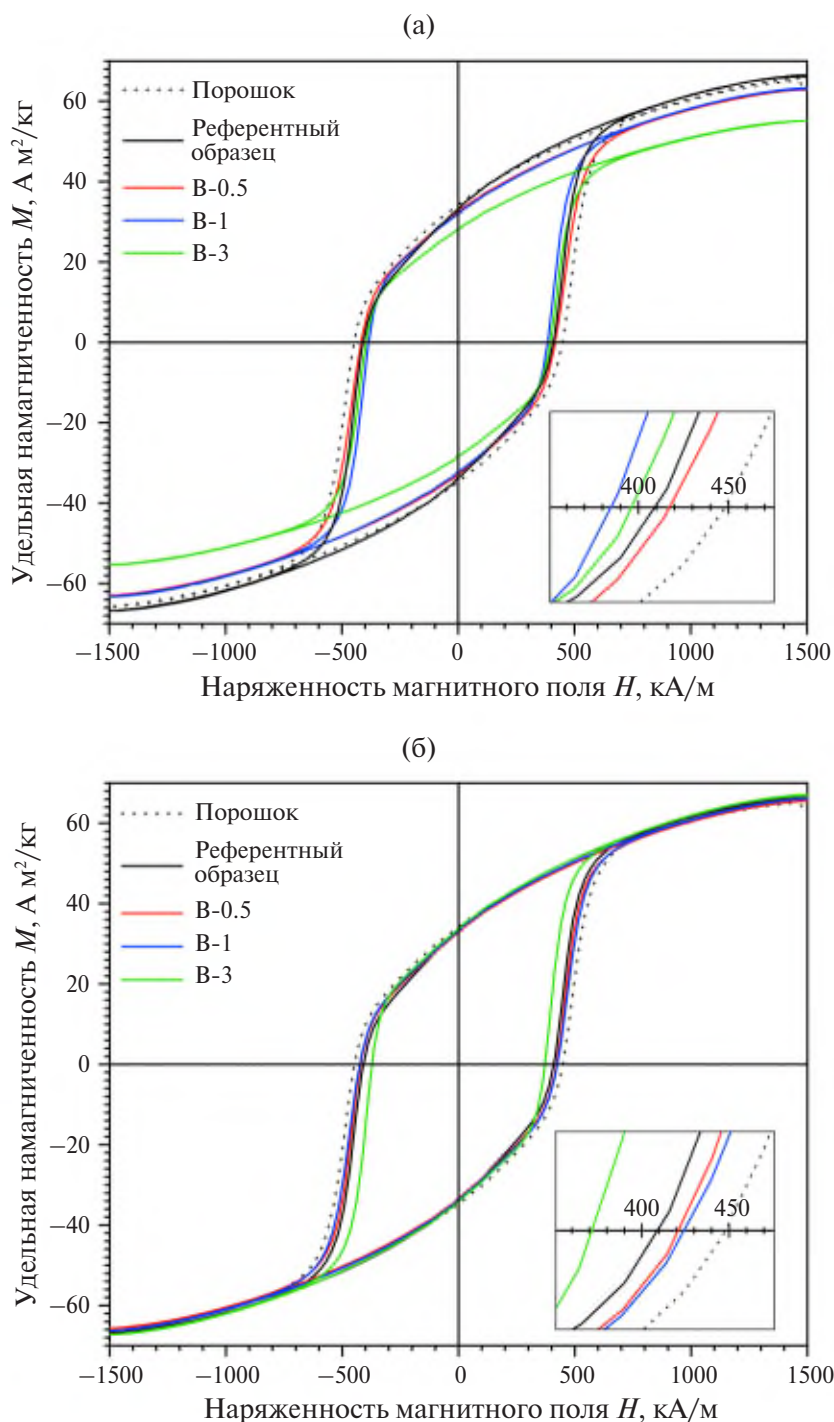


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и полученных пластин.

феррита [53]. Замещение железа в позиции $4f_1$ должно приводить к увеличению M_s . При переходе от образца В-0.5 к В-1 действительно имеет место небольшое увеличение M_s от 62.94 до 63.27 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Этот эффект, с другой стороны, можно объяснить ростом и улучшением кристалличности отдельных зерен вследствие интен-

фикации спекания в присутствии достаточного количества V_2O_5 . Также с учетом существенной разницы в ионных радиусах V^{3+} (11 пм) и Fe^{3+} (49 пм) [56] при таких замещениях ожидается уменьшение параметров решетки, однако заметных сдвигов рефлексов на дифрактограммах не наблюдается (рис. 2). Таким образом, есть осно-

Таблица 2. Магнитные характеристики полученных образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Количество добавки, мас. %	Намагниченность насыщения, $\text{А м}^2/\text{кг}$		Остаточная намагни- ченность, $\text{А м}^2/\text{кг}$		Коэрцитивная сила, кА/м	
	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Порошок	65.88		34.25		447.94	
Референтный образец	66.47		33.17		408.95	
0.5	62.94	65.51	32.44	32.87	417.22	420.81
1	63.27	66.06	31.97	33.21	384.68	424.07
3	55.10	67.09	28.09	33.69	396.06	371.31

вания полагать, что в данном случае бор не входит в решетку гексаферрита, по крайней мере в существенном количестве. В отличие от бора, положение висмута в решетке гексаферрита менее предсказуемо. Во-первых, Bi^{3+} может занимать октаэдрические узлы [55], т.е. замещать железо в позициях $12k$, $4f_2$ или $2a$ [57]. Во-вторых, ион Bi^{3+} достаточно крупный и может занимать кислородные кубооктаэдры [55], т.е. позиции Ba^{2+} в гексаферритах [58, 59]. В-третьих, есть мнения, что в ферритах Bi^{3+} может переходить в Bi^{5+} [60, 61]. В природных оксидах Bi^{5+} преимущественно локализуется в кислородных октаэдрах [55], но в литературе встречаются случаи вхождения Bi^{5+} в тетраэдрические позиции, в том числе в структурах ферритов [62]. При замещениях $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ и $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ необходима реализация механизмов компенсации избыточного положительного заряда, например образование вакансий Fe^{3+} или переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Из всего вышеперечисленного можно заключить, что вхождение висмута в структуру гексаферрита может приводить как к увеличению, так и к уменьшению параметров решетки. При этом на дифрактограммах не наблюдается существенного смещения рефлексов с ростом концентрации Bi_2O_3 . Конечно, это можно объяснить тем, что одновременно реализуются различные варианты замещений висмутом железа или бария, а сопутствующие эффекты увеличения и уменьшения решетки компенсируют друг друга. С другой стороны, проще допустить, что висмут, как и бор, не входит в структуру гексаферрита в значительных количествах. Тогда следует пояснить наблюдаемый рост намагниченности насыщения с увеличением концентрации Bi_2O_3 , в том числе превышение значения M_s исходного порошка. Как в порошке, так и в пла-

стинах значения M_s не достигают теоретической величины $72 \text{ А м}^2/\text{кг}$. Можно предположить, что рост M_s в образцах Bi связан с улучшением кристаллической структуры зерен за счет благоприятных условий жидкофазного спекания, вследствие чего намагниченность насыщения начинает приближаться к теоретическому значению, но не достигает его, поскольку одновременно с этим растет количество немагнитной фазы Bi_2O_3 .

Коэрцитивная сила также немонотонно изменяется с ростом концентрации добавок. В случае референтной пластине H_c на 8.7% меньше, чем для порошка. Это можно объяснить тем, что в спрессованном образце частицы находятся в непосредственном контакте, вследствие чего магнитные взаимодействия между ними усиливаются, а коэрцитивная сила снижается. Данный эффект характерен для всех пластин, так что ни для одного образца не достигнута величина H_c , соответствующая значению исходного порошка. Различия в величине коэрцитивной силы в пластинах с разными концентрациями и типом добавок могут быть обусловлены несколькими факторами: размерами зерен, количеством немагнитной фазы и плотностью образцов, отражающей количество пор и степень контакта между частицами. Принимая во внимание эти факторы, наблюдаемые изменения в H_c можно объяснить следующим образом. С одной стороны, даже в небольших концентрациях добавка способствует увеличению плотности феррита, что обеспечивает усиление взаимодействия между частицами и снижение H_c в пластинах по сравнению с исходным порошком. С другой стороны, наличие добавки обеспечивает формирование между некоторыми зернами немагнитной прослойки, которая ослабляет их взаимо-

действие. Это приводит к тому, что значение H_c пластин В-0.5 и Вi-0.5 выше, чем у референтного образца. Дальнейшее увеличение концентрации добавки (до 1 мас. %) приводит к разному эффекту при использовании Bi_2O_3 или B_2O_3 . В случае B_2O_3 коэрцитивная сила снижается. Объяснить это можно тем, что плотность образца В-1 выше, чем В-0.5 (табл. 1). В таком случае и взаимодействие между частицами должно быть сильнее в силу лучшего контакта между ними, что и приводит к снижению H_c . В случае Bi_2O_3 коэрцитивная сила, напротив, увеличивается. Этот эффект можно объяснить аналогичным образом: измеренная плотность Вi-1 меньше, чем Вi-0.5. Стоит отметить, что коэрцитивная сила Вi-1 больше, чем В-1, несмотря на близкие значения плотности данных пластин. Это, в свою очередь, связано с различиями в размерах зерен этих образцов (рис. 3). Повышение концентрации добавок до 3 мас. % также приводит к противоположному эффекту: при использовании Bi_2O_3 значение H_c понижается, а при использовании B_2O_3 — повышается. Уменьшение коэрцитивной силы в образце Вi-3 обусловлено значительным ростом зерен. Рост H_c у пластины В-3 можно объяснить снижением плотности, а также образованием существенного количества гематита, который, являясь слабомагнитной фазой, способен препятствовать взаимодействию между частицами гексаферрита [63].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования нанокерамики гексаферрита бария, полученной в результате жидкофазного спекания наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, можно сделать следующие выводы:

- 1) Добавление к гексаферриту B_2O_3 или Bi_2O_3 в виде 0.5, 1 и 3 мас. % H_3BO_3 или $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ соответственно приводит к увеличению плотности спеченной при 900°C керамики с 4.12 до 4.39–4.68 г/см³ для всех образцов, кроме феррита с добавкой 3 мас. % H_3BO_3 , плотность которого составляет всего 4.01 г/см³.
- 2) Спекание гексаферрита в присутствии B_2O_3 приводит к образованию гематита, количество которого нелинейно зависит от концентрации оксида бора.
- 3) Средние размеры зерен гексаферрита положительно коррелируют с концентрацией добавок, однако в силу низкой температуры процесса

(900°C) интенсивность роста кристаллитов недостаточна для их перехода в многодоменное состояние.

- 4) Коэрцитивная сила спеченных гексаферритов составляет 370–420 кА/м, что более чем на 5% ниже, чем у исходного нанопорошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Наибольшее значение коэрцитивной силы (424 кА/м) достигнуто при спекании гексаферрита с добавкой 1 мас. % $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Намагниченность насыщения данного образца составила 66.06 А м²/кг, что соответствует стандартным значениям для гексаферрита бария.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств проекта К6-2022-043 (тема N В523004) программы развития НИТУ “МИСИС” на 2021–2030 г. при участии в программе стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granados-Miralles C., Saura-Muzquiz M., Andersen H.L.* Permanent Magnets Based on Hard Ferrite Ceramics. IntechOpen, 2023.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1002234>.
2. *Cui J., Ormerod J., Parker D. et al.* // JOM. 2022. V. 74. P. 1279.
<https://doi.org/10.1007/s11837-022-05156-9>
3. *de Julian Fernandez C., Sangregorio C., de la Figuera J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 153001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd272>
4. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 463.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19050118>
5. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Исаев И.М. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 229.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.02.50468.187>
6. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Похолок К.В. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 229.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51396.126>
7. *Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16030119>
8. *Yao Y., Hreka I.A., Tishkevich D.I. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 37009.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.033>

9. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Zaitseva O.V. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 1. P. 1069.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.082>
10. Ali I., Islam M.U., Awan M.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 550. P. 564.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.121>
11. Awadallah A., Mahmood S.H., Maswadeh Y. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 74. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.034>
12. Ounnunkad S. // *Solid State Commun.* 2006. V. 138. № 9. P. 472.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.020>
13. You J.Y., Lee K.H., Kang Y.M., Yoo S.I. // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № 23. P. 12295.
<https://doi.org/10.3390/app122312295>
14. Song F., Shen X., Liu M., Xiang J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 354. № 1. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.020>
15. Saeedi Afshar S.R., Masoudpanah S.M., Hasheminasari M. // *J. Electron. Mater.* 2020. V. 49. P. 1742.
<https://doi.org/10.1007/s11664-020-07943-z>
16. Volodchenkov A.D., Kadera Y., Garay J.E. // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 8276.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03323-z>
17. Cullity B.D., Graham C.D. *Domains and the magnetization process.* Wiley, 2009.
<https://doi.org/10.1002/9780470386323.ch9>
18. Kubo O., Ido T., Yokoyama H., Koike Y. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 8. P. 4280.
<https://doi.org/10.1063/1.334585>
19. Dho J., Lee E.K., Park J.Y., Hur N.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 285. № 1–2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.07.033>
20. Соловьева Е.Д., Пашкова Е.В., Белоус А.Г. // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 11. С. 1378.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511100207>
21. Mozaffari M., Taheri M., Amighian J. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. № 9. P. 1285.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.106>
22. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Al-Khafaji H.I. et al. // *Materialia.* 2023. V. 32. P. 101898.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101898>
23. Jing Y., Jia L., Zheng Y., Zhang H. // *RSC Adv.* 2019. V. 9. № 57. P. 33388.
<https://doi.org/10.1039/C9RA06246G>
24. Davoodi A., Hashemi B. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 19. P. 5893.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.002>
25. Rahman M.L., Rahman S., Biswas B. et al. // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 3. P. e14532.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14532>
26. Паньков В.В. // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 9. С. 1118.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041333.79255.1f>
27. Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tret'yakov Y.D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 14. P. 2081.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609140010>
28. Shakirzyanov R.I., Volodina N.O., Kadyrzhanov K.K. et al. // *Materials.* 2023. V. 16. № 14. P. 5018.
<https://doi.org/10.3390/ma16145018>
29. Santos A.C., Ribeiro S. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 10. P. 11048.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.083>
30. Noi K., Suzuki K., Tanibata N. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 3. P. 1255.
<https://doi.org/10.1111/jace.15288>
31. Cho W.W., Kakimoto K., Ohsato H. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2005. V. 121. № 1–2. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.061>
32. Shi Z., Gao F., Zhu J. et al. // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. № 4. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.007>
33. Molaverdi F., Sarraf-Mamoory R., Yourdkhani A. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. № 25. P. 20194.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08838-x>
34. Chen L., Li J., Tu X. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 20162.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08835-0>
35. Biswas M., An H., Choi S.M. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 8. P. 10476.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.038>
36. Sebastian M.T., Jantunen H. // *Int. Mater. Rev.* 2008. V. 53. № 2. P. 57.
<https://doi.org/10.1179/174328008X277524>
37. Dai Y., Lan Z., Yu Z. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 540. P. 168443.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168443>
38. Sozeri H., Baykal A., Unal B. // *Phys. Status Solidi.* 2012. V. 209. № 10. P. 2002.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201228023>
39. Mehmedi Z., Sozeri H., Topal U., Baykal A. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 1395.
<https://doi.org/10.1007/s10948-014-2865-9>
40. Wang X., Zhang H., Shi L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 163146.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163146>
41. Vidyawathi S.S., Amaresh R., Satapathy L.N. // *Bull. Mater. Sci.* 2002. V. 25. P. 569.
<https://doi.org/10.1007/BF02710553>
42. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Shakirzyanov R.I. et al. // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 316. P. 123625.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123625>
43. Huber C., Jahromy S.S., Birkelbach F. et al. // *Energy Sci. Eng.* 2020. V. 8. № 5. P. 1650.
<https://doi.org/10.1002/ese3.622>
44. Levin E.M., Roth R.S. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1964. V. 68. № 2. P. 189.
<https://doi.org/10.6028/jres.068A.019>
45. Doebelin N., Kleeberg R. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 5. P. 1573.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>

46. Zhao L., Lv X., Wei Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 332. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.056>
47. Soria G.D., Jenus P., Marco J.F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 11777.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48010-w>
48. Saura-Muzquiz M., Eikeland A.Z., Stingaciu M. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 17. P. 9481.
<https://doi.org/10.1039/D0NR01728K>
49. Винник Д.А. Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот. Дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2017.
50. Topal U. // Mater. Sci. Eng. B. 2011. V. 176. № 18. P. 1531.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.019>
51. Канева И.И., Костишин В.Г., Андреев В.Г. и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. № 3. С. 183.
52. Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Трусов Л.А. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 10. С. 1287.
53. Thongmee S., Winotai P., Tang I.M. // Sci. Asia. 2003. V. 29. P. 51.
<https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2003.29.051>
54. Winotai P., Thongmee S., Tangab I.M. // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. № 11. P. 1747.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00382-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00382-2)
55. Waroquiers D., Gonze X., Rignanese G.M. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 19. P. 8346.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02766>
56. Shannon R.T., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. № 5. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
57. Sehar F., Anjum S., Mustafa Z., Atiq S. // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2073.
<https://doi.org/10.1007/s10948-020-05452-y>
58. Basma H., Rahal H.T., Awad R. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 539. P. 168413.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168413>
59. Bai Y., Zhou J., Gui Z. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 450. № 1–2. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.122>
60. Shakoor S., Ashiq M.N., Malana M.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 362. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.03.038>
61. Pal M., Brahma P., Chakravorty D., Agrawal D.C. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 147. № 1–2. P. 208.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00061-5)
62. Venkataraju C., Satishkumar G., Sivakumar K. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2012. V. 23. P. 1163.
<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0565-9>
63. Sanchez-De J.F., Bolarn-Miro A.M., Cortes-Escobedo C.A. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 3. P. 4033.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.056>

SYNTHESIS AND STUDY OF SUBMICRON BARIUM HEXAFERRITE CERAMICS OBTAINED BY LIQUID-PHASE LOW-TEMPERATURE SINTERING OF BaFe₁₂O₁₉ NANOPARTICLES

A. Yu. Mironovich^{a,*}, V. G. Kostishyn^a, H. I. Al-Khafaji^a, A. V. Timofeev^a,
E. S. Savchenko^a, and A. I. Ril^b

^aNational University of Science & Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: amironovich24@gmail.ru

In this work, the problem of obtaining ceramic samples of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ with high values of coercivity was being solved. For this purpose, BaFe₁₂O₁₉ nanopowder with coercivity $H_c = 445$ kA/m was synthesized by hydrothermal synthesis. Sintering was carried out at low temperature (900°C) to preserve the grains in a single-domain state. To perform sintering at such a low temperature, B₂O₃ or Bi₂O₃ was added to the hexaferrite. The effect of the amount and type of additive on the phase composition, microstructure and magnetic properties of sintered hexaferrite was studied. It was shown that using Bi₂O₃ (in the form of 0.5, 1 or 3 wt.% of Bi(NO₃)₃) led to no changes in the phase composition, while addition of B₂O₃ (in the form of 0.5, 1 or 3 wt.% of H₃BO₃) resulted in partial transformation of hexaferrite into hematite α-Fe₂O₃. It was found that

with increasing concentration of Bi_2O_3 or B_2O_3 , the average grain size of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ increases, but does not exceed the critical single-domain size. This provides high H_c values of the sintered samples (370–420 kA/m), which makes them superior to most well-known brands of unsubstituted hexaferrites.

Keywords: barium hexaferrite, boron oxide, bismuth oxide, liquid-phase sintering, magnetic properties