

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО ТИТАНОМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

*Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин, Д.М. Галимов, А.Ю. Стариков, А.В. Резвый, М.Е. Семенов, М.Г. Вахитов*

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

Представлены результаты получения частично замещенного титаном гексаферрита бария состава  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  методом твердофазного синтеза. Исходные компоненты шихты – порошки  $Fe_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $TiO_2$  смешивали при помощи шаровой мельницы. Перемолотые порошки прессовали в таблетки. Прессование производили при помощи металлической пресс-формы и гидравлического пресса. Спекание производили при помощи трубчатой печи с карбидкремневыми нагревателями. Синтез производили при температуре 1350 °С в течение 3 ч. После чего производили повторное перетирание, прессование и спекание образцов при температуре 1350 °С в течение 3 ч.

Исследование синтезированных образцов проводили методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Рентгенограммы регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 90 градусов. Провели исследование химического состава образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM7001F, оснащенного энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments).

В результате проведенного исследования разработана методика получения замещенного титаном гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ . С помощью энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного анализатора INCA X-max 80 определен химический состав образцов. Методом рентгеновского фазового анализа (Rigaku Ultima IV) установлено, что полученные образцы являются монофазными.

*Ключевые слова:* феррит бария; легирование титаном; монокристаллы; магнитные материалы.

### Введение

Благодаря своей кристаллической структуре гексаферрит бария выступает в качестве универсальной матрицы для создания материалов путем контролируемого замещения железа ионами других элементов с отличным магнитным моментом. Этот прием расширяет возможности для создания материалов с новыми заданными свойствами в современной технике и промышленности.

Применение полученного таким образом материала зависит от его свойств, которые обусловлены отличиями электронных структур и магнитных моментов замещающих элементов и  $Fe^{3+}$ . Большинство публикуемых в настоящее время статей направлено на исследование влияния моно- и полиионного замещения на характеристики полученного материала [1–8].

Одно из перспективных направлений применения гексаферрита бария с модифицированной структурой – это его применение в качестве радиопоглощающего покрытия. Широкий круг статей описывает электромагнитные свойства, зависимость диэлектрической и

магнитной проницаемости от частоты и магнитные свойства гексаферрита с применением различных допантов [9–15]. Значительное увеличение диэлектрической и магнитной проницаемости и их нелинейной зависимости от частоты объясняют увеличением ионной поляризации, возникающей при внедрении ионов другого материала в кристалл.

В ряде работ рассмотрены электромагнитные параметры – диэлектрическая и магнитная проницаемость, тангенс угла потерь, коэффициент отражения электромагнитных волн – частично замещенного титаном гексаферрита бария. При добавлении титана в кристалл  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  и изменении степени замещения от 0 до 2 наблюдается минимум коэффициента отражения на частоте 15,7 ГГц, равный –43 дБ [16], что позволяет применять полученный материал в качестве радиопоглощающего покрытия.

Опубликовано лишь незначительное количество работ, в которых изучено влияние монозамещения ионами титана на свойства гексаферрита. Кроме того, достигнуты лишь

невысокие уровни замещения. Как правило, титан применяют в совокупности с другими элементами, например, магнием [17].

В последнее время наблюдается значительный рост количества публикаций с результатами исследований гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе в миллиметровых диапазонах частот. В работах [18–19] исследована частотная зависимость диэлектрической и магнитной проницаемости гексаферрита бария в миллиметровом диапазоне частот. В [20–23] представлены результаты исследования частотной зависимости коэффициента отражения электромагнитных волн и магнитной проницаемости для порошков.

### Экспериментальная часть

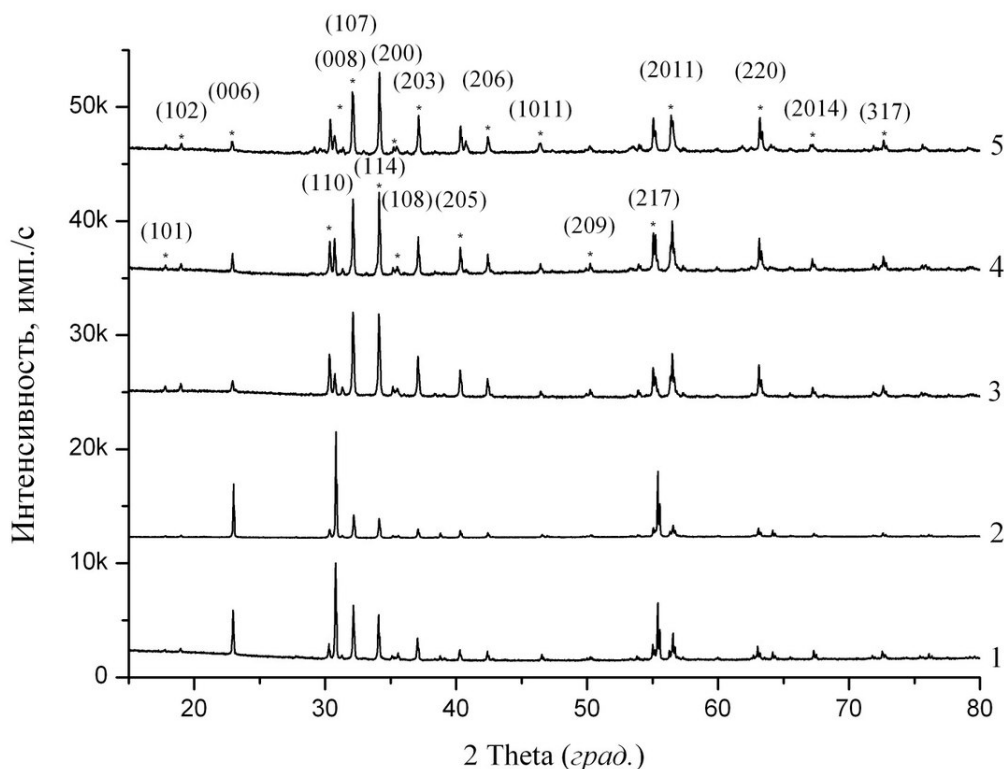
Исходные элементы шихты – порошки  $Fe_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $TiO_2$  смешивали в необходимых пропорциях и перетирали в течение 2 ч при помощи шаровой мельницы. Перемолотые до визуально однородной массы порошки прессовали в таблетки. Прессование производили при помощи металлической пресс-формы и гидравлического пресса. Внутренний диаметр пресс-формы составлял 28 мм, усилие прессования составляло 10 т.

Спекание производили при помощи труб-

чатой печи с карбидкремниевыми нагревателями. Внутренний диаметр печи составлял 50 мм, длина изотермической зоны – 80 мм. Печь оборудована высокоточным регулятором температуры. Спекаемые образцы помещали в платиновый тигель. При этом между двумя соседними образцами прокладывали платиновую фольгу, что исключает возможность взаимодействия соседних образцов.

Синтез производили при температуре 1350 °С в течение 3 ч. После чего производили повторное перетирание, прессование и спекание образцов при температуре 1350 °С в течение 3 ч.

Исследование синтезированных образцов проводили методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Образцы предварительно тщательно перетирали. В работе использовали излучение медной трубки  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Рентгенограммы регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 90 град. с шагом 0,02 град. и скоростью съёмки 5 град./мин. Обработку полученных рентгенограмм и идентификацию кристаллических фаз проводили в программном комплексе STOE WinXPow V1.22. Полученные рентгенограммы представлены на рисунке.



Рентгенограммы  $BaFe_{12}O_{19}$  (1) и  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  ( $x = 0,25$  (2);  $0,75$  (3);  $1,25$  (4);  $1,75$  (5));  
вертикальные линии – рефлексы гексаферрита бария согласно базе данных ICDD PDF-2 [24]

Химический состав спека  $\text{BaFe}_{(12-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Концентраций элементов, ат. %				Экспериментальное значение $x$ в образце
O	Ti	Fe	Ba	
59,23	0,79	36,62	3,37	0,25
58,39	2,50	35,68	3,43	0,79
60,50	3,90	32,29	3,30	1,29
59,91	6,10	30,53	3,46	1,99

При сопоставлении полученных рентгенограмм со справочными данными видно, что в образцах присутствует только фаза гексагонального феррита. Это дает основания заключить, что синтез образцов проведён успешно – получены гомогенные образцы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ .

Исследование химического состава образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM7001F, оснащенного энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments). Концентрации элементов и рассчитанные уровни замещения представлены в таблице. Химический анализ проводили при сканировании электронным пучком (ускоряющее напряжение 20 кВ) трех полей зрения поверхности слоя порошка при увеличении  $\times 50$ .

## Заключение

В результате проведенного исследования разработана методика получения замещенного титаном гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ . С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора INCA X-max 80 определен химический состав образцов. Методом рентгеновского фазового анализа (Rigaku Ultima IV) установлено, что полученные образцы являются монофазными. Согласно экспериментальным данным полученные образцы имеют степени замещения  $\text{BaFe}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,21}\text{Ti}_{0,79}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{10,71}\text{Ti}_{1,29}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{10,1}\text{Ti}_{1,99}\text{O}_{19}$ .

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-08-01043\_А), а также правительства Российской Федерации (постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011.**

## Литература/References

- Ridgway L.M., Harrison I. High Frequency Dielectric Properties of Bismuth Substituted Barium Hexaferrite. *Electrical Power Systems and Computers*, 2011, vol. 3, pp. 995–1000. DOI: 10.1007/978-3-642-21747-0\_129
- Guerrero-Serrano A.L., Pérez-Juache T.J., Mirabal-García M. et al. Effect of Barium on the Properties of Lead Hexaferrite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2011, vol. 24, no. 8, pp. 2307–2312. DOI: 10.1007/s10948-011-1181-x
- Boyajian T., Vincent D., Le Berre M., Neveu S. Magnetic Behavior of Barium Hexaferrite Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 2011, vol 324, pp. 286–289. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.324.286
- Novizal, Edie S., Manawan M.T.E. Analysis of the Magnetic Properties Nanoscale Barium Hexaferrite (BHF) Prepared by Milling and Ultrasonic Method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 776, no. 1, pp. 012017-1–012017-6. DOI: 10.1088/1742-6596/776/1/012017
- Behera P., Ravi S. Influence of Al Substitution on Structural, Dielectric and Magnetic Properties of M-Type Barium Hexaferrite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 1453–1461. DOI: 10.1007/s10948-016-3924-1
- Arora A., Narang S.B. Structural and Dielectric Properties of Co-Substituted M-Type Barium Hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, vol. 27, no. 10, pp. 10157–10162. DOI: 10.1007/s10854-016-5092-2
- Trukhanov A.V., Trukhanov S.V., Panina L.V. et al. Evolution of Structure and Magnetic Properties for  $\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$  Hexaferrite in a Wide Temperature Range. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 426, pp. 487–496. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.140

8. Hosseinkhan Nejad E., Farzin Y.A., Heydari M.A. Enhancement of Soft Magnetic Properties of La–Zn Co-Doped Nanocrystalline  $Ni_2Y$  Hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 423, pp. 226–231. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.09.097
9. Lee S.-E., Kim H.-J., Lee J.-H. et al. Magnetodielectric Hexaferrite Flake/Polymer Substrate for Implantable Antenna with an Enhanced Insensitivity to Implant Position. *Materials Letters*, 2017, vol. 187, pp. 94–97. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.08.100
10. Pignard S., Vincent H., Flavin E., Boust F. Magnetic and Electromagnetic Properties of RuZn and RuCo Substituted  $BaFe_{12}O_{19}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, vol. 260, no. 3, pp. 437–446. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01387-2
11. Afghahi S.S.S., Jafarian M., Stergiou C.A. X-Band Microwave Absorbing Characteristics of Multicomponent Composites with Magnetodielectric Fillers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, vol. 419, pp. 386–393. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.06.040
12. Randa M., Priyono. Ferrite Phase of  $BaFe_9(MnCo)_{1.5}Ti_{1.5}O_{19}$  as Anti-Radar Coating Material. *Proceeding - 2015 International Conference on Radar, Antenna, Microwave, Electronics, and Telecommunications, ICRAMET 2015*, 2015, pp. 46–49. DOI: 10.1109/ICRAMET.2015.7380772
13. Korolev K.A., Chen S., Barua R., Afsar M.N., Chen Y., Harris V.G. Millimeter Wave Transmittance/Absorption Measurements on Micro and Nano-hexaferrites. *AIP Advances*, 2017, vol. 7, no. 5, pp. 056101-1–056101-7. DOI: 10.1063/1.4973597
14. Zhou K.-S., Chen Y., Qin X.-M. et al. Microwave Absorbing Properties of Z-type Hexaferrite  $Ba_3(MnZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$ . *GongnengCailiao/Journal of Functional Materials*, 2011, vol. 42, no. 10, pp. 1810–1813.
15. Kumar S., Datt G., Santhosh Kumar A., Abhyankar A.C. Enhanced Absorption of Microwave Radiations Through Flexible Polyvinyl Alcohol-Carbon Black/Barium Hexaferrite Composite Films. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, no. 16, pp. 164901-1–164901-8. DOI: 10.1063/1.4964873
16. Shayan A., Abdellahi M., Shahmohammadian F. et al. Mechanochemically Aided Sintering Process for the Synthesis of Barium Ferrite: Effect of Aluminum Substitution on Microstructure, Magnetic Properties and Microwave Absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 708, pp. 538–546. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.305
17. Jazirehpour M., Shams M.H. Microwave Absorption Properties of Ba–M Hexaferrite with High Substitution Levels of Mg–Ti in X Band. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, vol. 30, pp. 171–177. DOI: 10.1007/s10948-016-3698-5
18. Guo D., Zhou P., Hou J. et al. Compositional Control and Millimeter-Wave Properties of Micro-/Nano-Sized M-Type Barium Hexaferrite Synthesized by Hydrothermal Method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2015, vol. 51, no. 11, pp. 2800804-1–2800804-4. DOI: 10.1109/TMAG.2015.2434884
19. Chao L., Sharma A., Afsar M.N. Microwave and Millimeter Wave Ferromagnetic Absorption of Nanoferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, vol. 48, no. 11, pp. 2773–2776. DOI: 10.1109/TMAG.2012.2200666
20. Chao L., Oukacha H., Fu E. et al. Millimeter Wave Complementary Metal-Oxide-Semiconductor On-Chip Hexagonal Nano-Ferrite Circulator. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, no. 17, pp. 17C123-1–17C123-4. DOI: 10.1063/1.4919273
21. Chao L., Afsar M.N., Ohkoshi S.-I. Microwave and Millimeter Wave Dielectric Permittivity and Magnetic Permeability of Epsilon-Gallium-Iron-Oxide Nano-Powders. *Journal of Applied Physics*. – 2015, vol. 117, no. 17, pp. 17B324-1–17B324-4. DOI: 10.1063/1.4919265
22. Afsar M.N., Korolev K.A., Namai A., Ohkoshi S.-I. Magneto Absorption Measurements of Nano-Size  $\epsilon-Al_xFe_{2-x}O_3$  Powder Materials at Millimeter Wavelengths. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, vol. 48, no. 11, pp. 2769–2772. DOI: 10.1109/TMAG.2012.2199099
23. Korolev K.A., McCloy J.S., Afsar M.N. Ferromagnetic Resonance of Micro- and Nano-Sized Hexagonal Ferrite Powders at Millimeter Waves. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 7, pp. 17E113-1–17E113-3. DOI: 10.1063/1.3671793
24. Wong-Ng W., McMurdie H.F., Parezkin B. et al. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fourteen Ceramic Phases. *Powder Diffraction Journal*, 1988, Vol. 3, no. 4, pp. 246–254. DOI: 10.1017/S0885715600013579

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

**Клыгач Денис Сергеевич**, канд. техн. наук, доцент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; klygachds@susu.ru.

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

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

**Галимов Дамир Муратович**, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; galimovdm@susu.ru.

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

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

**Семёнов Михаил Евгеньевич**, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; Mix1994semenov@mail.ru.

**Вахитов Максим Григорьевич**, канд. техн. наук, доцент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; vakhitovmg@susu.ru.

*Поступила в редакцию 8 июля 2017 г.*

---

DOI: 10.14529/met170304

## SOLID-PHASE SYNTHESIS OF TITANIUM SUBSTITUTED BARIUM HEXAFERRITE $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

*D.A. Vinnik, vinnikda@susu.ru,  
D.S. Klygach, klygachds@susu.ru,  
A.S. Chernukha, wustite1991@gmail.com,  
V.E. Zhivulin, zhivulinve@mail.ru,  
D.M. Galimov, galimovdm@susu.ru,  
A.Yu. Starikov, starikov-andrey@mail.ru,  
A.V. Rezviy, canshez@gmail.com,  
M.E. Semyonov, Mix1994semenov@mail.ru,  
M.G. Vakhitov, vakhitovmg@susu.ru*

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

This paper presents the results of obtaining a partially substituted binary hexaferrite of  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  by a solid-phase synthesis method.

The initial components of the charge – powders  $Fe_2O_3$ ,  $BaCO_3$  and  $TiO_2$  were mixed with a ball mill. The ground powders were compressed into tablets. The pressing was carried out using a metal mold and a hydraulic press.

Sintering was carried out using a tube furnace with silicon carbide heaters.

The synthesis was carried out at a temperature of 1350 °C for 3 hours. After that, repeated grinding, pressing and sintering of the samples were carried out at a temperature of 1350 °C for 3 hours.

The study of the synthesized samples was carried out by X-ray phase analysis using a Rigaku Ultima IV diffractometer. X-ray patterns were recorded in a range of angles  $2\theta$  from 5 to 90 degrees.

The chemical composition of the samples was studied using a scanning electron microscope JEOL JSM7001F equipped with an energy dispersive X-ray fluorescence analyzer INCA X-max 80 (Oxford Instruments).

As a result of the study, a technique was developed for the preparation of barium-substituted hexaferrite  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  with titanium. Using the X-max 80 energy dispersive x-ray fluorescence analyzer, the chemical composition of the samples is determined. Using X-ray phase analysis (Rigaku Ultima IV), the samples obtained are monophasic.

*Keywords: barium ferrite; Ti doped barium ferrite; single crystals; magnetic materials.*

*Received 8 July 2017*

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Твердофазный синтез частично замещенного титаном гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  / Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 28–33. DOI: 10.14529/met170304

#### FOR CITATION

Vinnik D.A., Klygach D.S., Chernukha A.S., Zhivulin V.E., Galimov D.M., Starikov A.Yu., Rezviy A.V., Semyonov M.E., Vakhitov M.G. Solid-Phase Synthesis of Titanium Substituted Barium Hexaferrite  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ . *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 28–33. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170304