

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ BaO-Fe₂O₃ ВБЛИЗИ СОСТАВА BaFe₁₂O₁₉

Д.А. Винник, С.А. Чернуха, В.Е. Живулин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Михайлов

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080

E-mail: yinnikda@susu.ru

INVESTIGATION OF BaO-Fe₂O₃ SYSTEM NEAR THE BaFe₁₂O₁₉

D.A. Vinnik, A.S. Chernukha, V.E. Zhivulin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Mikhailov

South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin prospect. 76, 454080

E-mail: yinnikda@susu.ru

***Abstract.** This article presents an investigation on phase equilibria of barium hexaferrite and neighboring phases near its melting point and on the characteristics of the compounds in the vicinity of BaFe₁₂O₁₉ phase. Fe₃O₄, BaFe₂²⁺Fe₁₆³⁺O₂₇ (W type), BaFe²⁺Fe₁₄³⁺O₂₃ (X type), BaFe₁₂O₁₉ (M type), Ba₂Fe₂²⁺Fe₁₂³⁺O₂₂ (Y type), Ba₃Fe₂²⁺Fe₂₄³⁺O₄₁ (Z type) and BaFe₂O₄ (S type) were detected in the molten and solidified stoichiometric BaFe₁₂O₁₉.*

Введение. Вопрос о характере плавления гексаферрита бария и вида диаграммы состояния BaO-FeO_x до настоящего времени остается дискуссионным. Несмотря на значительный период времени исследований системы BaO-Fe₂O₃ и её практическое значение до настоящего времени диаграмма состояния этой системы (включая указанный интервал) изучена недостаточно. Целью настоящего исследования является уточнение некоторых характеристик фазовой диаграммы системы BaO-FeO_x в окрестности области существования BaFe₁₂O₁₉.

Материалы и методы исследования. Для выяснения характера плавления BaFe₁₂O₁₉ был проведен высокотемпературный эксперимент по контролируемой кристаллизации расплава стехиометрического состава. В качестве исходных компонентов использовали BaCO₃ и Fe₂O₃. После предварительного прокалывания компонентов шихту взвешивали и перетирали в агатовой ступе. Затем проводили предварительный отжиг при температуре 1100 °С в течение 3 ч. После предварительного отжига спеченный материал перетирали повторно в агатовой ступе и помещали в платиновую лодочку. Нагрев печи до температуры 1300 °С осуществляли со скоростью 500 °С/ч. После этого скорость нагрева снижали до 50 °С/ч и нагревали образец до 1600 °С. После выдержки в течение 1 часа при максимальной температуре печь охлаждали со скоростью 50 °С/ч до температуры 1300 °С. Затем печь выключали. Полученный слиток отделяли от платиновой лодочки.

Морфологию слитка и химический состав исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F, оснащенный энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа.

Результаты. На поверхности слитка присутствует четыре фазы - BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, BaFe₁₈O₂₇ и Fe₃O₄. Основной фазой на поверхности слитка является BaFe₁₈O₂₇. Она представлена наиболее крупными

первичными пластинчатыми кристаллами гексагональной огранки, достигающими в длину 1,5 мм и 0,1 мм в толщину (Рис. 1, Рис. 2).

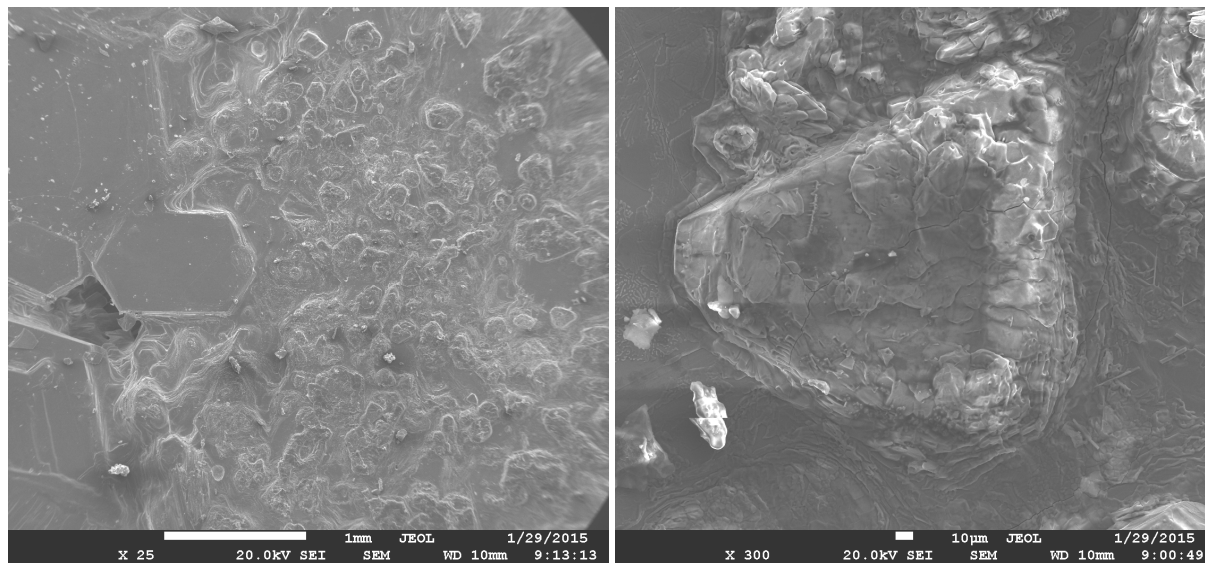


Рис. 1. Морфология областей кристаллизации фаз $BaFe_{18}O_{27}$ и Fe_3O_4 (изображения получены в режиме отраженных электронов). (а) в левой части – крупные первичные кристаллы $BaFe_{18}O_{27}$, в правой – область мелких первичных кристаллов Fe_3O_4 . (б) увеличенный участок с первичными кристаллами Fe_3O_4

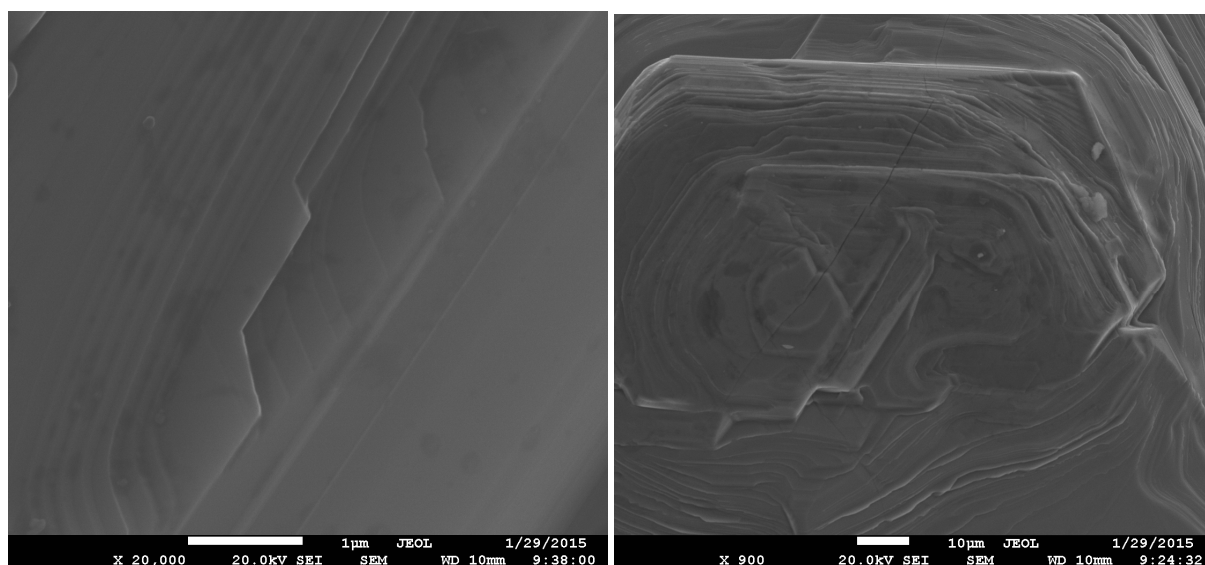


Рис. 2. Ступени роста и винтовые дислокации на поверхности монокристаллов $BaFe_{18}O_{27}$

Результаты исследования поверхности слитка приведены на Рис. 3, химического состава компонент эвтектики **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Обнаружено, что малые примеси сравнительно кислых оксидов Al и Si предпочитают концентрироваться в фазе $BaFe_2O_4$ с более высоким содержанием оксида бария. Элементный состав был взят как среднее из значений, полученных по шести микроучасткам в каждой из трех колоний, расположенных в разных областях слитка, т.о. было проанализировано 18 микроучастков каждой из фаз. Составы в разных микроучастках хорошо согласуются между собой. Поскольку малые по размеру ионы алюминия и кремния замещают почти

исключительно позиции железа, то при расчете отношения числа позиций железа и бария в формуле феррита можно суммировать атомные доли алюминия, кремния и железа $(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba}$. При этом состав BaFe_2O_4 оказывается практически полностью соответствующим стехиометрической формуле $((\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba}=2,01)$. Состав гексаферрита, равновесный с BaFe_2O_4 , напротив, значительно смещен в сторону бария. Соотношение $(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba}$ равно 11,02.

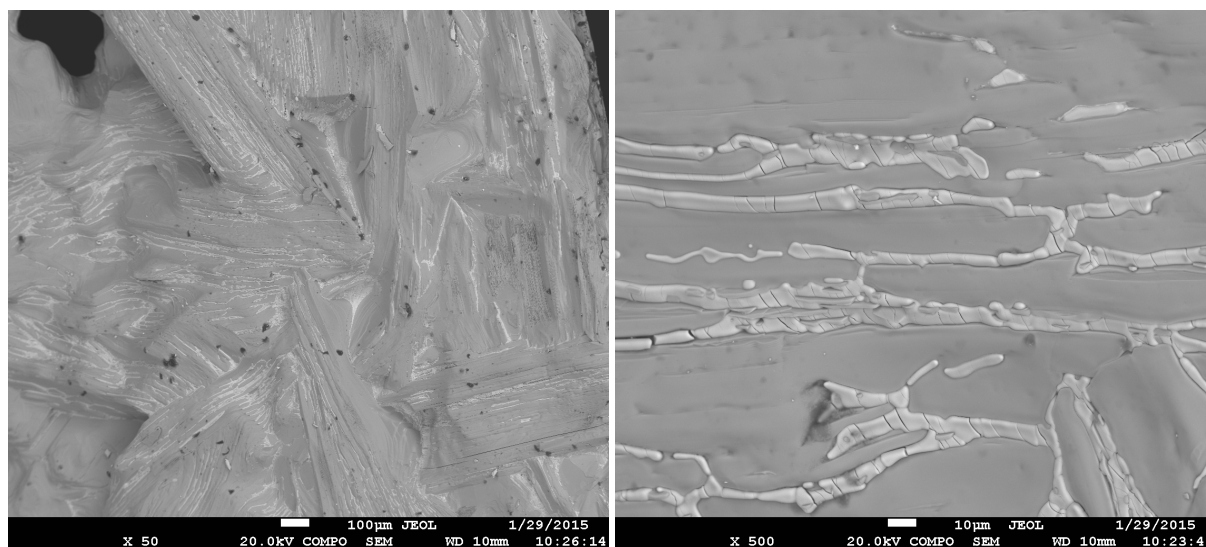


Рис. 3. Морфология пластинчатых колоний эвтектики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaFe_2O_4 (изображения получены в режиме отраженных электронов)

Заключение. Сравнивая экспериментальные значения отношения концентрации железа к барию с теоретическими, следует отметить, что, с одной стороны, энергодисперсионный анализатор позволяет с достаточной точностью определять содержание химических элементов в фазах системы Ba-Fe-O.

В то же время, малый размер зерен соседствующих фаз вызывает при измерении состава вклад в рентгеновский спектр от соседних зерен, что вносит некоторую ошибку в измеряемые концентрации элементов исследуемого микроучастка. Именно этим можно объяснить сложности разделения фаз W/X и Y/Z ферритов, а также отклонения экспериментальных и теоретических данных отношения Fe/Ba.

С точки зрения анализа и совершенствования технологии выращивания кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора ключевыми фрагментами диаграммы является линия ликвидуса на участке BaFe_2O_4 - Fe_2O_3 . Особенный интерес представляет положение линии ликвидуса отражающей равновесие расплава с твердым гексаферритом. Анализ полученных данных о кристаллизации фаз из расплава стехиометрического состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ свидетельствует об инконгруэнтном характере его плавления.