

تأثیر نسبت مولی آهن/باریم بر ترکیب فازی، دمای سنتز، ریزساختار و خواص مغناطیسی هگزافریت باریم

سید سلمان سید افغهی^۱ و مجتبی جعفریان^{۲*}

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع) تهران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۲۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۲/۰۲)

چکیده - در این پژوهش، تأثیر نسبت مولی آهن/باریم بر ترکیب فازی، دمای سنتز، ریزساختار و خواص مغناطیسی هگزافریت باریم تهیه شده به روش فعال سازی مکانیکی بررسی شد. به منظور سنتز این ترکیب از نسبت های مولی آهن/باریم ۱۲ و ۶ استفاده شد. تأثیر نسبت مولی آهن/باریم، زمان آسیاکاری و دمای عملیات حرارتی در تعیین شرایط بهینه برای تولید این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی های فازی، مورفولوژی و خواص مغناطیسی محصول نهایی به ترتیب از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس سنجی نمونه مرتعش (VSM) استفاده شد. طبق نتایج نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۶، زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری و دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به عنوان شرایط بهینه برای تولید این ترکیب به صورت تک فاز به دست آمد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان دهنده ذراتی با مورفولوژی هگزاگونال و تقریباً کروی به ترتیب برای نمونه های تهیه شده با نسبت های مولی آهن/باریم ۱۲ و ۶ بود. همچنین طبق بررسی های مغناطیسی بیشترین مقدار مغناطش اشباع (۵۶/۴۸ emu/g) و نیروی وادارندگی (۵۲۴۷/۲ Oe) برای نمونه سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم ۶ حاصل شد.

واژگان کلیدی: هگزافریت باریم، فعال سازی مکانیکی، نسبت مولی آهن/باریم، خواص مغناطیسی

Influence of Fe/Ba Molar Ratio on Phase Composition, Synthesis Temperature, Microstructure and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite

S. S. Seyyed Afghahi¹ and M. Jafarian^{2*}

1- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Imam Hossein University, Tehran, Iran

2- Islamic Azad University, Science and Research Branch, Young Researchers and Elit Club, Tehran, Iran

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: m.jafarian@srbiau.ac.ir

Abstract: In this study, the effect of Fe/Ba molar ratio was investigated on the phase composition, synthesis temperature, microstructure and magnetic properties of barium hexaferrite prepared via mechanical activation. In order to synthesize this compound, Fe/Ba molar ratios of 12 and 6 were used. The effect of Fe/Ba molar ratio, milling time and heat treatment temperature for achieving the optimal conditions in producing this compound was studied. In order to study the phase, morphology and magnetic properties of the final product, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM) were used respectively. According to the results, Fe/Ba molar ratio of 6, 10 h milling time and temperature of 800 °C were found to be the optimal conditions for producing this compound in a single phase. Scanning electron microscopy images show the hexagonal morphology and almost spherical particles respectively for samples prepared with Fe/Ba molar ratio equal to 12 and 6. Moreover, according to the magnetic studies, the maximum amount of saturation magnetization (56.48 emu/g) and the coercivity force (5247.2 Oe) were obtained for the sample synthesized with Fe/Ba molar ratio of 6.

Keywords: Barium hexaferrite, Mechanical activation, Fe/Ba molar ratio, Magnetic properties

۱- مقدمه

در این بین یکی از روش‌های مرسوم در تولید هگزافریت باریم نوع M با فرمول شیمیایی $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ دارای جرم مولکولی 1112 g/mol ، دانسیته 5.28 g/cm^3 ، پارامتر شبکه c برابر با $23/18 \text{ \AA}$ آنگستروم و دارای آنیزوتروپی مغناطو کریستالین در راستای محور c می‌باشد. این ترکیب دارای نقطه ذوب 1390°C درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین از جمله موادی با رفتار سخت مغناطیسی می‌باشد.

روش فعال‌سازی مکانیکی است که به‌عنوان روشی ساده و کم هزینه محسوب می‌شود [۱۳-۱۵]. در این روش، پودرها به‌واسطه وجود سطح بالای مرزدانه‌ها و کسر بالای اتم‌های قرار گرفته در مرزدانه‌ها خواص منحصر به فردی در پودر هگزافریت باریم تولیدی ایجاد می‌شود. تاکنون پژوهش‌های متعددی به‌منظور دستیابی به ترکیب تک فاز هگزافریت باریم با این روش صورت گرفته است که در آنها نویسندگان از زمان‌های آسیاکاری $80-150$ ساعت [۱۷-۱۵]، دماهای سنتز بالای 1373 کلین [۲۰-۱۸] و سرعت‌های آسیاکاری بالای 400 دور در دقیقه [۲۲ و ۲۱] استفاده نموده‌اند. با این حال در تمامی حالت‌ها به‌منظور حذف فازهای میانی و غیرمغناطیسی مانند $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4 و مونوفریت باریم از دما و زمان‌های بالای آسیاکاری استفاده نموده‌اند.

طبق گزارش‌های صورت گرفته، دمای بالا منجر به رشد افراطی دانه‌ها و خارج شدن ذرات از حالت تک دامنه خواهد شد. همچنین با وجود اعمال سرعت‌های بالای آسیاکاری، باز هم استفاده از دمای بالا به‌دلیل استفاده از نسبت‌های بالای آهن/باریم اجتناب‌ناپذیر بوده است، چرا که حضور فازهای

در مقایسه با فریت‌هایی با ساختار اسپینلی و گارنت، فریت با ساختار هگزاکونال به‌صورت آنیزوتروپیک و دارای میدان مغناطیسی ذاتی بزرگی است [۲ و ۱]. مواد هگزافریتی همانند باریم هگزافریت به‌واسطه ساختار تقارن هگزاکونال^۱ دارای خواص منحصر به فردی نظیر مغناطش اشباع بالا، آنیزوتروپی مغناطیبلوری بالا، دمای کوری بالا و پایداری شیمیایی بالایی هستند. این خواص منجر به کاربرد آنها در رسانه‌های ضبط و ثبت اطلاعات، وسایل الکترونیکی، حسگرها و آهنرباهای دائمی شده است [۳]. بسته به نوع کاربرد هگزافریت باریم، خواص مختلفی از این ترکیب مورد نیاز است.

روش‌های متعددی برای تولید هگزافریت باریم با ذراتی یکنواخت و ریز (زیرمیکرومتر) وجود دارد. روش‌هایی نظیر روش‌های شیمیایی سل-ژل [۵ و ۴]، هیدروترمال [۷ و ۶]، هم‌رسوبی [۹ و ۸]، میسل معکوس^۲ [۱۰] و سونوشیمیایی [۱۱] و روش‌های حالت جامد مانند آلیاژسازی مکانیکی [۱۲] برای سنتز این ترکیب به‌کار گرفته شده است. روش سنتز این ترکیب تأثیر به‌سزایی در تعیین خواص ساختاری و مغناطیسی آن ایفا می‌کند. در روش حالت جامد محصول صرفاً با مخلوط کردن مواد اولیه و گرمادهی آن شکل می‌گیرد. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به تولید بالا و هزینه تولید پایین آن اشاره نمود. همچنین، این روش دارای مشکلاتی نظیر غیریکنواخت بودن محصول، آلودگی ناشی از ناخالصی‌ها، انجام فرایند در دمای بالا، وجود ذرات درشت با اندازه‌های متفاوت و توزیع غیریکنواخت است که منجر به کاهش وادارندگی ذاتی می‌شود [۱۴-۱۲].

غیرمغناطیسی بر خواص مغناطیسی و جذب امواج تأثیر می‌گذارد. یکی از متغیرهای مهم در سنتز هگزافریت باریم نسبت مولی آهن/باریم است، چرا که در صورت عدم در نظر گرفتن نسبت مناسب، فازهای غیرمغناطیسی نظیر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و BaFe_2O_4 در ترکیب نهایی حضور خواهند داشت و همین مسأله منجر به رقت مغناطیسی می‌شود [۲۵-۲۲].

در روش فعال‌سازی مکانیکی، تماس سطوح جدید ایجاد شده، کاهش اندازه ذرات و ذخیره کرنش در ذرات منجر به کاهش دمای واکنش می‌شود. همچنین سنتز غیراستوکیومتری این ترکیب نه تنها منجر به القای عیوب شبکه‌ای و افزایش سینتیک نفوذ می‌شود بلکه منجر به کاهش دمای عملیات حرارتی به منظور سنتز هگزافریت باریم نیز خواهد شد، چرا که در صورت سنتز این ترکیب در دماهای بالا افزایش رشد ذرات منجر به کاهش خواص مغناطیسی می‌شود [۲۵-۲۳]. برای این منظور در این پژوهش چگونگی سنتز این ترکیب با تغییر نسبت مولی آهن/باریم بررسی شد و عملیات حرارتی در کمترین دما و زمان ممکن صورت گرفت تا نیازی به عملیات آسیاکاری مجدد پس از سنتز پودر نداشته همچنین حداقل میزان نسبت مولی آهن/باریم برای سنتز ترکیب تک فاز هگزافریت باریم به روش آلیاژسازی مکانیکی تعیین شد.

۲- مواد و روش تحقیق

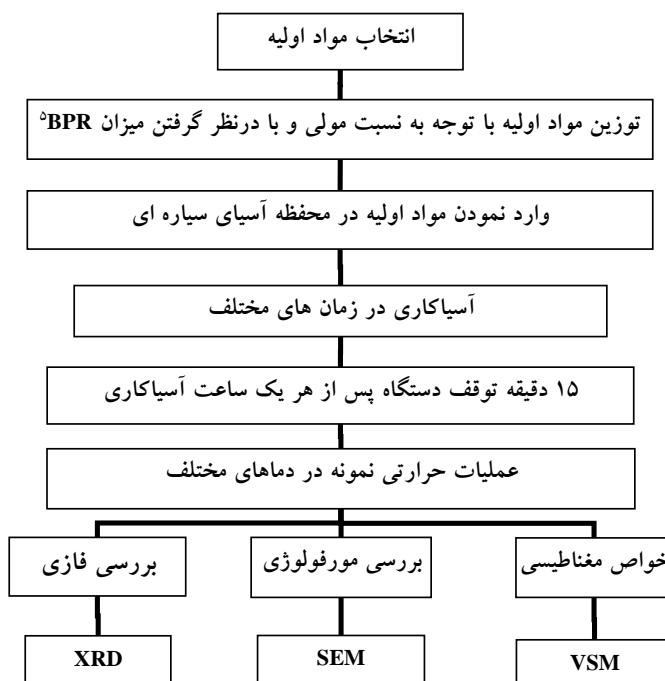
در این پژوهش به منظور سنتز پودر هگزافریت باریم به روش فعال‌سازی مکانیکی از مخلوط مواد اولیه شامل اکسید باریم (BaO) و اکسید آهن (Fe_2O_3) با نسبت‌های مولی ۱۲ و ۶ استفاده شد. در ابتدا شرایط بهینه از نظر مدت زمان آسیاکاری (برای نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۱۲) و دمای بازپخت (برای نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۶) پودر آسیاکاری شده برای سنتز هگزافریت باریم تعیین شد. برای این منظور آزمون‌های مختلفی طراحی و انجام شد که مقادیر متغیرهای مختلف در جدول ۱ آورده شده است. در تمامی آزمون‌ها میزان نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت آسیاکاری و زمان بازپخت مقادیر ثابت و

به ترتیب ۱:۲۰، ۳۰۰ دور در دقیقه و دو ساعت در نظر گرفته شد. همچنین از مخلوط پودری اکسید باریم و اکسید آهن که هر دو محصول شرکت مرک و با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد بودند، در تمامی آزمون‌ها استفاده شد. با توجه به نسبت‌های مولی مواد اولیه (جدول ۱) پودرها توزین و بعد از قرارگیری در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Retsch PM100 که حاوی دو محفظه فولادی و ۱۱ گلوله از جنس فولاد زنگ نزن با میانگین قطر ۱۵/۷۵ میلی‌متر بود، با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه، در زمان‌های مختلف آسیا شدند. در تمام شرایط به میزان یک درصد وزنی اتانول به عنوان عامل کنترل کننده فرایند^۳ PCA به مخلوط پودری اضافه شد. عامل کنترل کننده فرایند اغلب به منظور خنثی‌سازی نیروی محرکه جوش سرد حین آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. با جذب این عامل روی سطح ذرات به علت کاهش تنش سطحی مواد جامد، از جوش سرد بیش از حد و انباشتگی ذرات ممانعت می‌شود. آسیای مورد نظر دارای دو حرکت دورانی حول محور محفظه‌های فولادی و حول محور صفحه چرخان تعبیه شده در زیر محفظه‌های فولادی بود. به این ترتیب در اثر اصطکاک و ضربه ایجاد شده بین گلوله‌ها به پودر و دیواره محفظه آسیا، عمل آسیا انجام گرفت. برای جلوگیری از گرما اضافی پس از هر یک ساعت آسیاکاری، دستگاه به مدت ۱۵ دقیقه خاموش شد. پس از انجام عملیات آسیاکاری، به منظور حذف آلودگی‌های Fe/Cr ، ۳۰ میلی‌لیتر محلول حاوی دو میلی‌لیتر اسید کلریدریک، پنج میلی‌لیتر آب اکسیژنه و ۲۳ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد و مخلوط پودری به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق در این محلول هم‌زده شد [۲۶]. در نهایت مخلوط پودری در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت با نرخ گرمادهی پنج درجه سانتی‌گراد در دقیقه عملیات حرارتی شد. مراحل مختلف سنتز هگزافریت باریم به روش فعال‌سازی مکانیکی در شکل ۱ نشان داده شده است.

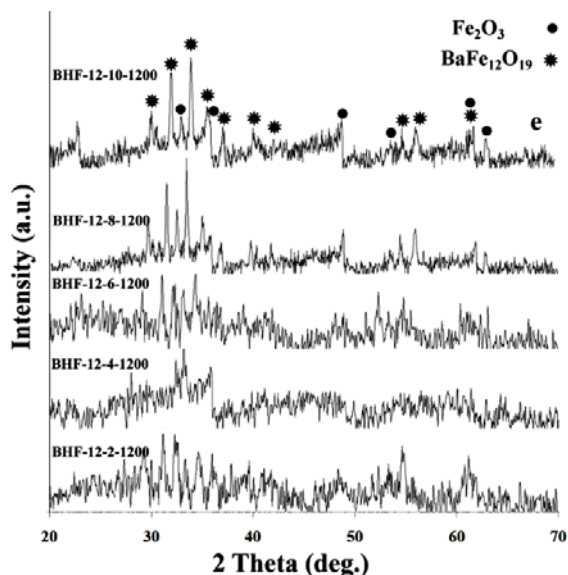
بررسی فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) مدل XMD 300 (شرکت Unisantis، سوییس) در محدوده ۷۰-۱۰ درجه صورت گرفت. برای بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه

جدول ۱- شرایط آزمون‌های مختلف برای سنتز پودر هگزاferit باریم

آزمون‌ها	نسبت مولی Fe/Ba	زمان آسیاکاری (ساعت)	دمای عملیات حرارتی (درجه سانتی‌گراد)	کد نمونه
آزمون ۱	۱۲	۲	۱۲۰۰	BHF-12-2-1200
آزمون ۲	۱۲	۴	۱۲۰۰	BHF-12-4-1200
آزمون ۳	۱۲	۶	۱۲۰۰	BHF-12-6-1200
آزمون ۴	۱۲	۸	۱۲۰۰	BHF-12-8-1200
آزمون ۵	۱۲	۱۰	۱۲۰۰	BHF-12-10-1200
آزمون ۶	۱۲	۱۲	۱۲۰۰	BHF-12-12-1200
آزمون ۷	۱۲	۱۴	۱۲۰۰	BHF-12-14-1200
آزمون ۸	۱۲	۱۶	۱۲۰۰	BHF-12-16-1200
آزمون ۹	۶	۱۰	۱۱۰۰	BHF-6-10-1100
آزمون ۱۰	۶	۱۰	۱۰۰۰	BHF-6-10-1000
آزمون ۱۱	۶	۱۰	۹۰۰	BHF-6-10-900
آزمون ۱۲	۶	۱۰	۸۰۰	BHF-6-10-800
آزمون ۱۳	۶	۱۰	۷۰۰	BHF-6-10-700



شکل ۱- روند نمای تهیه هگزاferit باریم به روش فعال‌سازی مکانیکی



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۱۲

آسیاکاری مختلف نشان می‌دهد که میزان انرژی مکانیکی و گرمایی وارد شده به نمونه برای غلبه بر سد انرژی به دلیل تولید نانو ساختارهای هگزافریت باریم حتی بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تأمین نمی‌شود. در روند آلیاژسازی مکانیکی، اصولاً بین اجزاء، نفوذ اتفاق می‌افتد و در صورت مناسب بودن شرایط، محلول‌های جامد شکل می‌گیرند. انتظار می‌رود که میزان قابلیت انحلال جامد با افزایش زمان آسیاکاری همچنان که نفوذ پیشرفت می‌کند افزایش یابد. به همین منظور با توجه به کافی نبودن میزان انرژی وارده به مخلوط مواد اولیه، زمان آسیاکاری به مدت زمان‌های ۱۲، ۱۴ و ۱۶ ساعت افزایش داده شد (شکل ۳) و پس از نمونه‌گیری، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند.

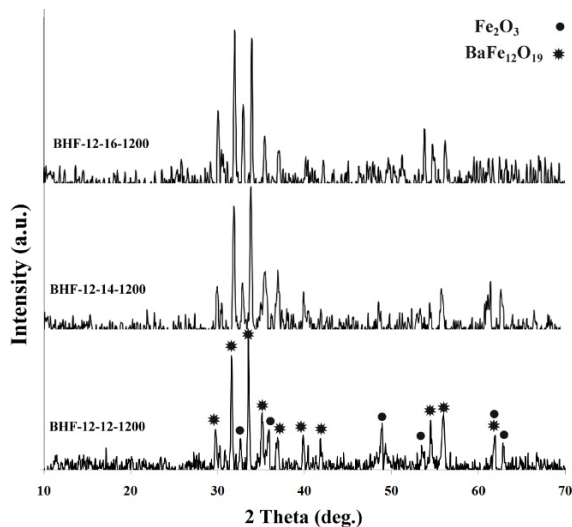
اما همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری نه تنها از میزان فاز هماتیت کاسته نمی‌شود بلکه شدت قله‌های مربوط به این فاز (هماتیت) افزایش می‌یابد. در مطالعات صورت گرفته در رابطه با سنتز ترکیب تک فاز هگزافریت باریم گزارش شده است که حضور فاز باقی‌مانده هماتیت در

میکروسکوپی الکترونی روبشی^۶ (SEM) مدل-VEGA//TESCAN (شرکت LMU HOLDING TESCANY ORSAY، جمهوری چک) استفاده شد. در نهایت به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM 7400، شرکت Lake Shore، آمریکا) استفاده شد.

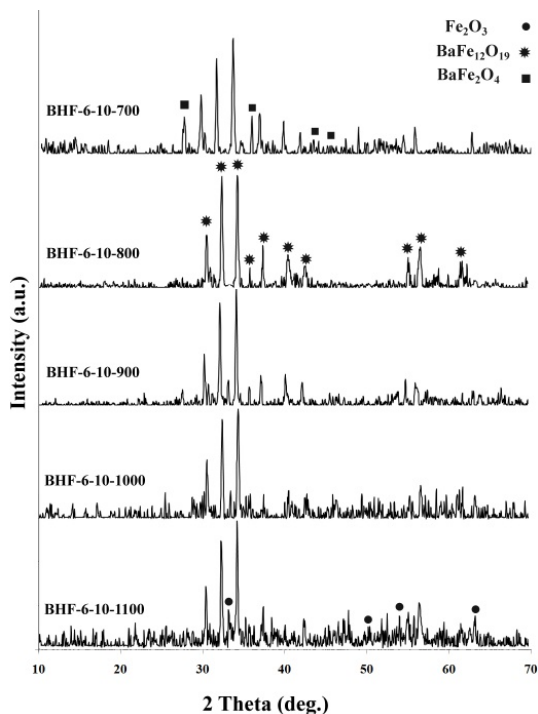
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی با استفاده از پراش پرتو ایکس

شکل ۲ نشان‌دهنده نتایج الگوهای پراش نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ ساعت است. با توجه به فرمول کلی ترکیب هگزافریت باریم ($BaFe_{12}O_{19}$) از نسبت مولی Fe/Ba برابر با ۱۲ برای سنتز این پودرها استفاده شد. پس از انجام عملیات آسیاکاری تمامی نمونه‌ها در شرایطی یکسان در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و با نرخ گرمایی ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه عملیات حرارتی شدند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در الگوهای مربوط به نمونه‌هایی که در مدت زمان‌های ۲، ۴ و ۶ ساعت آسیاکاری شده‌اند، شدت قله‌های مربوط به فاز هگزافریت باریم حتی پس از عملیات حرارتی بسیار کم است و این به دلیل درجه بلورینگی پایین پودرهای تولیدی است. از طرفی در تمامی حالت‌ها حضور قله‌های مربوط به فاز هماتیت در الگوی پراش ملاحظه می‌شود، اما با افزایش زمان آسیاکاری به مدت زمان‌های ۸ و ۱۰ ساعت از شدت قله مربوط به فاز هماتیت کاسته می‌شود و شدت قله‌های مربوط به فاز هگزافریت باریم افزایش می‌یابد. در این حالت نیز نمونه‌ها حاوی مخلوطی از فازهای هگزافریت باریم و اکسید آهن (هماتیت) و قله‌های غالب مربوط به ترکیب هگزافریت باریم است. فاز هماتیت با الگوی پراش اشعه ایکس کارت استاندارد به شماره ۰۰۱-۱۰۵۳ با گروه فضایی R-3c و با ساختار بلوری رومبهدرال مطابقت داده شد. همچنین فاز هگزافریت باریم با کارت استاندارد به شماره ۰۰۷-۰۲۷۶ و ساختار بلوری هگزاگونال کاملاً مطابقت داشت. حضور فاز هماتیت در الگوهای پراش در شرایط



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۱۲ با افزایش زمان آسیاکاری



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۶ با تغییر دمای عملیات حرارتی

الگوهای پراش اشعه ایکس به واسطه دما و زمان پایین واکنش است [۲۲-۱۹]. از طرفی گزارش شده است که فرایند آسیاکاری منجر به تشکیل لایه غنی از Fe_2O_3 بر روی سطح ذرات می‌شود و این لایه با افزایش زمان آسیاکاری غنی‌تر از فاز هماتیت می‌شود [۲۲-۲۵]. همان‌طور که مشاهده شد با افزایش زمان آسیاکاری به بیشتر از ۱۰ ساعت، افزایش شدت قله‌های مربوط به فاز هماتیت رخ داد که در توافق خوبی با سایر پژوهش‌های صورت گرفت. یکی از مهم‌ترین عوامل در سنتز هگزافریت باریم نسبت مولی آهن/باریم است. اصولاً این فاز به صورت کاملاً غیراستوکیومتری سنتز می‌شود. سنتز غیراستوکیومتری این فاز نه تنها منجر به القای عیوب شبکه‌ای بلکه منجر به کاهش دمای سنتز این ترکیب می‌شود. با توجه به تولید هگزافریت باریم پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد سعی شد تا با کاهش نسبت مولی آهن/باریم چگونگی سنتز این ترکیب در دماهای پایین‌تر مورد بررسی قرار گیرد. شکل ۴ نشان‌دهنده نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده در شرایطی است که میزان نسبت مولی آهن/باریم ۶ در نظر گرفته شد و پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مخلوط پودری نمونه‌ها در دماهای مختلف به مدت دو ساعت عملیات حرارتی شدند. همان‌طور که در الگوهای پراش اشعه ایکس ملاحظه می‌شود در صورت کلسینه نمودن مخلوط پودری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مجدداً قله‌های مربوط به فاز هماتیت مشاهده می‌شود اما نکته قابل توجه تشکیل فاز هگزافریت باریم نوع M در این دما پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری با نسبت مولی آهن/باریم ۶ است. اما نکته دیگر که از نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس قابل حصول است کاهش درجه بلورینگی و به تبع آن کاهش شدت قله‌های مربوط به فاز هماتیت است که با کاهش چه بیشتر دما و کلسینه نمودن مخلوط پودری تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از مقدار آن کاسته می‌شود. چرا که جوانه‌زنی و رشد فاز هماتیت در این صورت به تعویق می‌افتد و در نتیجه در الگوهای پراش اشعه ایکس ظاهر

نمی‌شود. در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تمامی قله‌های موجود در زوایای ۳۰/۳۷، ۳۲/۲۹، ۳۴/۱۹، ۳۷/۱۲، ۴۰/۴۱، ۴۲/۴۰، ۵۵/۰۸، ۵۶/۵۹ و ۶۳/۰۶ درجه مربوط به ترکیب تک فاز هگزافریت باریم است که کاملاً با الگوی مرجع به شماره کارت استاندارد ۰۲۷۶-۰۰۷۰ مطابقت دارد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در شرایطی که مخلوط مواد اولیه کاملاً به‌صورت غیراستوکیومتری بوده، با کاهش دمای کلسینه شدن ترکیب تک فاز هگزافریت باریم بدون هیچ‌گونه فاز میانی تشکیل شد.

این در حالی است که در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد شرایط تغییر کرده است و با توجه به کافی نبودن دما برای نفوذ اتم‌ها، ترکیب تک فاز هگزافریت باریم حاصل نشده، قله‌های مربوط به فاز مونوفریت باریم در الگوی پراش قابل مشاهده است. گزارش شده است در صورتی که میزان آهن کمتر و میزان کربنات باریم بیشتر از میزان لازم برای تشکیل ترکیب تک فاز هگزافریت باریم باشد، نرخ تشکیل فاز مونوفریت باریم در دماهای پایین و فاز هگزافریت باریم در دماهای بالا افزایش می‌یابد. این نتیجه در توافق خوبی با نتایج گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران است [۲۴-۲۱]، چرا که با واکنش هماتیت با مونوفریت باریم منجر به تشکیل هگزافریت باریم می‌شود. پس زمانی که مقدار هماتیت تولیدی به‌منظور واکنش با مونوفریت باریم برای تولید ترکیب تک فاز هگزافریت باریم، کم باشد، قله‌های مربوط به مونوفریت باریم ظاهر می‌شوند. می‌توان این چنین نتیجه گرفت در شرایطی که نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۶ باشد تمامی فاز هماتیت با مونوفریت باریم واکنش می‌دهد و در صورتی که مقدار نسبت مولی آهن/باریم بیشتر باشد، قله‌های مربوط به فاز هماتیت ظاهر می‌شوند. همچنین در صورتی که مقدار نسبت مولی آهن/باریم کمتر از ۶ باشد قله‌های مربوط به فاز مونوفریت باریم واکنش نکرده در الگوهای پراش ظاهر خواهند شد.

۳-۲- بررسی ریزساختاری

شکل ۵ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های BHF-12-10-1200 و BHF-6-10-800 است.

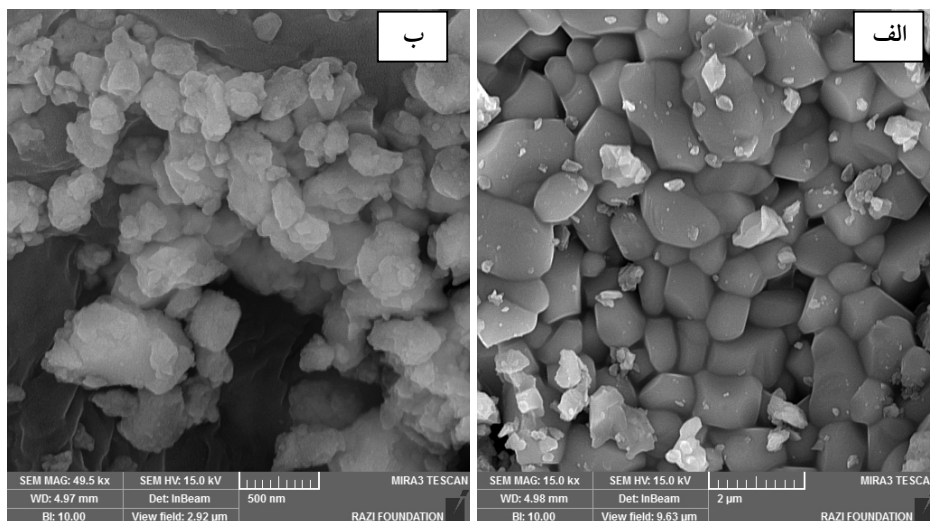
همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه BHF-12-10-1200 ذرات دارای مورفولوژی چندوجهی با رئوس کاملاً مشخص و با توزیع یکنواخت است. میانگین اندازه ذرات در حدود یک میکرومتر است. رشد افراطی ذرات به‌واسطه دمای بالا کاملاً مشخص است. در نمونه BHF-6-10-800 تشکیل ذراتی با مورفولوژی تقریباً کروی و در برخی قسمت‌ها به‌صورت چندوجهی با میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۵۰ تا ۳۳۰ نانومتر ملاحظه می‌شود. همچنین در بعضی مناطق نیز تراکم و انباشتگی ذرات با اندازه‌های مختلف از ذرات به چشم می‌خورد. اصولاً ذرات به‌دلیل کاهش انرژی سطحی در کنار یکدیگر تجمع می‌نمایند.

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

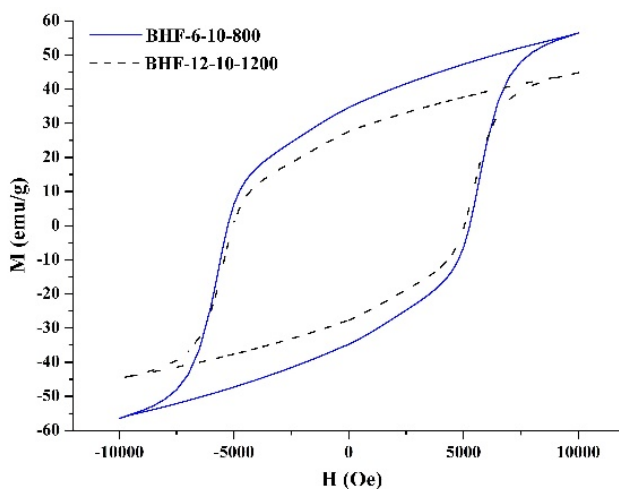
گشتاور مغناطیسی برای ترکیب هگزافریت باریم از طریق رابطه (۱) و حاصل جمع گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در مکان‌های بلورگرافی مختلف محاسبه می‌شود:

$$\bar{m} = 2a\bar{+} + 2b\bar{+} + 12k\bar{+} + 4f_1\bar{-} + 4f_2\bar{-} \quad (1)$$

مکان‌های با اسپین پایین مانند $4f_1$ و $4f_2$ هرکدام بوسیله دو یون آهن اشغال می‌شوند، در حالی که مکان‌هایی با اسپین بالا همانند $2a$ و $2b$ هر کدام توسط یک یون آهن اشغال می‌شوند و موقعیت $12k$ توسط ۶ یون آهن اشغال می‌شود. بر اساس این مدل ساده، گشتاور مغناطیسی فاز خالص هگزافریت باریم $4\mu_B = 4 \times 5\mu_B$ است، چرا که یون‌های Ba^{2+} دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نیستند. در این صورت گشتاور مغناطیسی کل برای ترکیب هگزافریت باریم تنها به‌واسطه گشتاورهای مغناطیسی خنثی نشده یون‌های آهن است. شکل ۶ نشان‌دهنده حلقه پسماند نمونه‌های هگزافریت باریم سنتز شده با نسبت‌های مولی Fe/Ba برابر با ۱۲ و ۶ در دماهای ۱۲۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. طبق نتایج نمونه‌ها دارای میدان پسماندزاد بالایی هستند. مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و میدان پسماندزدا (H_c) مربوط به نمونه‌های سنتز شده در جدول ۲



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های: الف) BHF-12-10-1200 و ب) BHF-6-10-800



شکل ۶- حلقه پسماند نمونه هگزارفیت باریم سنتز شده با نسبت‌های مولی آهن/باریم برابر با ۱۲ و ۶

جدول ۲- مقادیر مربوط به متغیرهای مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم برابر با ۱۲ و ۶

نمونه	$(\text{emu/g})M_s$	$(\text{Oe})H_c$	$(\text{emu/g})M_r$	M_r/M_s
BHF-6-10-800	۵۶/۴۸	۵۲۴۷/۲	۳۴/۶۵	۰/۶۱
BHF-12-10-1200	۴۴/۸۲	۴۹۹۴	۲۷/۶۵	۰/۶۲

به‌عنوان یک ماده سخت مغناطیس است. مقادیر مغناطش اشباع و میدان پسماندزدا نسبت به مقادیر نظری برای تک بلور هگزارفیت باریم مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی به ترتیب

آورده شده است. میدان پسماندزداي بالای پودر خالص هگزارفیت باریم به دلیل ناهمسان‌گردی قوی در راستای محور c است. با توجه به مساحت زیاد حلقه پسماند، نمونه سنتز شده

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز پودر هگزافریت باریم نوع M به روش فعال سازی مکانیکی صورت گرفت. برای تولید ترکیب تک فاز این ماده مغناطیسی از نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱، زمان آسیاکاری ۱۰ ساعت، دمای کلسیناسیون ۸۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان کلسیناسیون ۲ ساعت استفاده شد. طبق نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی مورفولوژی ذرات هگزافریت باریم سنتز شده با نسبت مولی آهن/باریم برابر ۶ به صورت تقریباً کروی و با اندازه‌ای در حدود ۲۵۰-۳۳۰ نانومتر بودند. بررسی خواص مغناطیسی نمونه تولیدی حاکی از مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی به ترتیب ۵۶/۴۸ emu/g و ۵۲۴۷/۲ Oe بود که طبق مساحت بالای منحنی پسماندزدا نشان دهنده نمونه‌ای با رفتار مغناطیسی سخت بود. به علاوه نسبت M_r/M_s برابر ۰/۶۱ برای نمونه سنتز شده با نسبت مولی Fe/Ba برابر ۶ به دست آمد که این مقدار بسیار به مقدار نظری برای جهت گیری تصادفی ذرات تک دامنه نزدیک بود.

برابر با ۷۲ emu/g و ۶۷۰۰ Oe کمتر است [۲۵]. اما به طور کلی با توجه به منحنی هیستریزیز مقدار مغناطش اشباع در حالتی که نسبت مولی آهن/باریم برابر با مقدار ۱۲ در نظر گرفته شده کمتر از حالت دیگر است و علت آن حضور فاز میانی غیرمغناطیسی هماتیت در نمونه با نسبت مولی Fe/Ba برابر با ۱۲ است. واکنش بین ذرات مغناطیسی و غیرمغناطیسی بر روی آنیزوتروپی مغناطیسی تأثیر می‌گذارد و بنابراین منجر به تغییر خواص مغناطیسی نمونه می‌شود. این نتایج در توافق مناسب با نتایج گزارش شده توسط دیگر پژوهشگران است [۲۲-۲۵]. از طرفی نسبت M_r/M_s برابر ۰/۶۱ برای نمونه سنتز شده با نسبت مولی Fe/Ba برابر ۶ به دست آمد که این مقدار بسیار به مقدار نظری برای جهت گیری تصادفی ذرات تک دامنه نزدیک است. بررسی‌های مغناطیسی نشان می‌دهد که میزان مغناطش باقی مانده، مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی در حالت Fe/Ba برابر ۶ بیشتر است. مقادیر مربوط به مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی برای هر دو حالت نسبت‌های مولی آهن/باریم در جدول ۲ آورده شده است.

واژه‌نامه

1. magnetoplumbite
2. microemulsion
3. process control agent

4. x-ray diffraction
5. ball to powder weight ratio
6. scanning electron microscopy

مراجع

1. Ozeri, H. S., Kucuk, I., and Zkan, H. O., "Improvement in Magnetic Properties of La Substituted $BaFe_{12}O_{19}$ Particles Prepared with an Unusually Low Fe/Ba Molar Ratio", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 1799-1804, 2011.
2. Manikandan, M., and Venkateswaran, C., "Effect of High Energy Milling on the Synthesis Temperature, Magnetic and Electrical Properties of Barium Hexagonal Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 358-359, pp. 82-86, 2014.
3. Pullar-Robert, C., "Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, and Applications of Hexaferrite Ceramics Properties", *Progress in Materials Science*, Vol. 57, pp. 1191-1334, 2012.
4. Xu, G., Ma, H., Zhong, M., Zhou, J., Yue, Y. and He, Z., "Influence of pH on Characteristics of $BaFe_{12}O_{19}$ Powder Prepared by Sol-Gelauto-Combustion", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 301, pp. 383-388, 2006.
5. محمد شریفی، ا. و قاسمی، ع.، "تهیه نانوذرات هگزافریت باریم به روش سل-ژل"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن ریخته‌گری ایران، کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، ۱۳۸۷.
6. Zhao, L., Lv, X., Wei, Y., Ma, C., and Zhao, L.,

- "Hydrothermal Synthesis of Pure BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoplatelets under High Alkaline System", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 332, pp. 44-47, 2013.
7. Xu, X., Park, J., Hong, Y. K., and Lane, A. M., "Synthesis and Characterization of Hollow Mesoporous BaFe₁₂O₁₉ Spheres", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 222, pp. 84-89, 2015.
 8. Rashad, M. M., and Ibrahim, I. A., "Improvement of The Magnetic Properties Of Barium Hexaferrite Nanopowders Using Modified Co-Precipitation Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 2158-2164, 2011.
 9. شیخی مقدم، ک. و عطایی، ا. "بررسی اثر آسیای کم انرژی میانی بر مشخصات ذرات بسیار ریز مغناطیسی هگزا فیریت باریم تهیه شده به روش هم رسوبی"، *اولین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن ریخته گری ایران، اصفهان، شرکت ذوب آهن اصفهان، ۱۳۸۶*.
 10. Pillai, V., Kumar, P., Multani, M. S., and Shah, D. O., "Structure and Magnetic Properties of Nanoparticles of Barium Ferrite Synthesized using Microemulsion Processing", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 80, pp. 69-75, 1993.
 11. Nabiyouni, G., Ghanbari, D., Yousofnejad, A., and Seraj, M., "Asonochemical-Assisted Method for Synthesis of BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles and Hard Magnetic Nanocomposites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 3425-3429, 2014.
 12. Qiu, J., Shen, H., and Gu, M., "Microwave Absorption of Nanosized Barium Ferrite Particles Prepared using High-Energy Ball Milling", *Powder Technology*, Vol. 154, pp. 116-119, 2005.
 13. Dursun, S., Topkaya, R., Akdogan, N., and Alkoy, S., "Comparison of the Structural and Magnetic Properties of Submicron Barium Hexaferrite Powders Prepared by Molten Salt and Solid State Calcinations Routes", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3801-3806, 2012.
 14. Mendonca Almeida, R., Paraguassu, W., SoaresPires, D., Ribeiro Correa, R., and De-Araujo Paschoal, C. W., "Impedance Spectroscopy Analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-Type Hexaferrite Obtained by Ceramic Method", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 2443-2447, 2009.
 15. Martirosyan, K. S., Galstyan, E., Hossain, S. M., Wang, Y. J., and Litvinov, D., "Barium Hexaferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 176, pp. 8-13, 2011.
 16. Mendoza-Suarez, G., Matutes-Aquino, J. A., Escalante-Garcia, J. I., Mancha-Molinar, H., Rios-Jara, D., and Johal, K. K., "Magnetic Properties and Microstructure of Ba-Ferrite Powders Prepared by Ball Milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 223, pp. 55-62, 2001.
 17. Xu, P., Han, X., and Wang, M., "Synthesis and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoparticles by a Reverse Microemulsion Technique", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 5866-5870, 2007.
 18. Nikkha-Moshaie, R., SeyyedEbrahimi, S. A., and Ataie, A., "Influence of Stoichiometry on Phase Constitution, Thermal Behavior and Magnetic Properties of Ba-Hexaferrite Particles Prepared via SHS Route", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 473, pp. 244-248, 2008.
 19. Sharma, P., Rocha, R. A., De-Medeiros, S. N., and Paesano, A., "Structural and Magnetic Studies on Barium Hexaferrites Prepared by Mechanical alloying and Conventional Route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 443, pp. 37-42, 2007.
 20. Nowosielski, R., Babilas, R., Dercz, G., Pajak, L., and Wrona, J., "Structure and Properties of Barium Ferrite Powders Prepared by Milling and Annealing", *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 735-742, 2007.
 21. Stefan, I., Chiriac, R., Nicolicescu, C., and Ciobanu, M., "Research on Synthesis of Barium Hexaferrite Powders Processed by Mechanical Alloying", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 13, pp. 883-886, 2011.
 22. Benito, G., Morales, M. P., Requena, J., Raposo, V., Vazquez, M., and Moya, J. S., "Barium Hexaferrite Monodispersed Nanoparticles Prepared by the Ceramic Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 234, pp. 65-72, 2001.
 23. Babu, V., and Padaikathan, P., "Structure and Hard Magnetic Properties of Barium Hexaferrite with and without La₂O₃ Prepared by Ball Milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 241, pp. 85-88, 2002.
 24. Tan, G., and Chen, X., "Structure and Multiferroic Properties of Barium Hexaferrite Ceramics", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 327, pp. 87-90, 2013.
 25. Bsoul, I., and Mahmood, S. H., "Magnetic and Structural Properties of BaFe_{12-x}Ga_xO₁₉ Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 489, pp. 110-114, 2010.
 26. Manafi, S., and Jafarian, M., "Synthesis of Perovskite CaTiO₃ Nanopowders with Different Morphologies by Mechanical Alloying without Heat Treatment", *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 8, pp. 1277-1283, 2013.