

## Mechanochemical Preparation and Magnetic Properties of Ultrafine Strontium Ferrite Powders

Mozaffari, M. and Amighian, J.

*Physics Department, Isfahan University, Isfahan, Iran*

**Key Words :** *Mechanochemical, Ultrafine Ferrite Particles, Milling Time, Heating Rate, Core-Shell Model*

**Abstract :** In this work ultrafine single phase  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powders were prepared using  $\text{SrC}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  as raw material. The materials were then milled in high energy mills for 0.5 to 24 hours. The powders were then calcined between 700 and 1000 °C for 0.5 h with different heating rates. The calcined powders were then washed with deionized water for several times, to remove undesired strontium chloride salt. XRD examinations were used to characterize the prepared ferrites. To measure saturation magnetization and coercive force of the samples, a vibrating sample magnetometer was used. The magnetic results were compared with those obtained in conventional ceramic technique and were discussed according to core-shell model.

## پژوهشی

## تهیه پودر فریت استرانسیوم بس ریز به روش مکانوشیمیایی و بررسی ویژگیهای مغناطیسی آن

مرتضی مظفری و جمشید عمیقیان

گروه فیزیک - دانشکده علوم - دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۹/۱۲/۰۲ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۰/۰۴/۰۵)

چکیده: در این پژوهش برای تهیه پودر بس ریز فریت استرانسیوم از کلرید آهن و کربنات استرانسیوم استفاده شد. برای آسیاب کردن محصول، یک آسیاب پُر انرژی به کار گرفته شد که زمان آسیاب کردن را بین ۵/۰ تا ۲۴ ساعت انتخاب کردیم. پودری که به دست آمد نخست به چند بخش تقسیم کردیم و سپس هر بخش را برای برشته شدن در دما و آهنگ گرمایشی معینی قرار دادیم. نتیجه آن که بالاترین Hc با زمان آسیاب ۵ ساعت به دست آمد و برای این نمونه بهترین آهنگ گرمایش برابر  $600^{\circ}\text{C/h}$  بوده است. بر پایه این نتایج، معلوم شد که مغناطش اشباعی پودر تهیه شده با این روش، نسبت به مغناطش اشباعی پودر حاصل از روش معمول سرامیکی پائین تر است که با مدل پوسته - هسته قابل توجیه است.

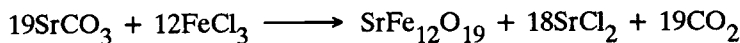
واژه‌های کلیدی: مکانوشیمیایی ذرات بس ریز فریتی، زمان آسیاب، آهنگ گرمایش، مدل پوسته - هسته.

## مقدمه

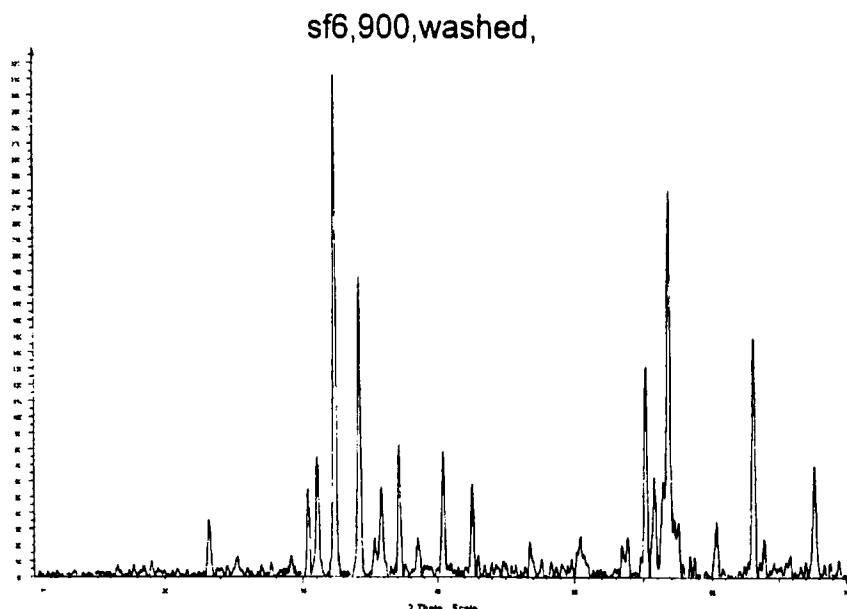
فریت های سخت به عنوان آهنرباهای اقتصادی، در مقایسه با سایر آهنرباها، به طور گسترده ای در صنایع گوناگون به کار می روند [۱]. برای تهیه این فریتها روشهای گوناگونی وجود دارند، که از آن جمله می توان به روش متداول سرامیکی [۲]، هم رسوبی [۳]، شل - ژل [۴]، نمکهای مذاب [۵] و مکانوشیمیایی [۶] اشاره کرد. از بین این روشها، روشهای شل - ژل و مکانوشیمیایی در تهیه پودرهای بس ریز خواص مطلوبی به پودر می دهد. پودر بس ریز مغناطیسی کاربردهای روزافزونی در ذخیره اطلاعات دارند و تلاشهای فراوانی برای کاهش اندازه این ذرات و بهبود ویژگیهای مغناطیسی آنها انجام می گیرد تا ظرفیت ذخیره اطلاعات در آن افزایش یابد [۷]. در تهیه پودر بس ریز به روش مکانوشیمیایی، از آسیابهای پُر انرژی یا سیاره ای استفاده می شود. در این پژوهش پودر بس ریز فریت استرانسیوم به روش مکانوشیمیایی و سپس با گرمادهی مناسب تهیه شده است.

## روش کار

در این پژوهش پودر تک فاز فریت استرانسیوم بس ریز، با استفاده از کلرید آهن و کربنات استرانسیوم، محصول شرکت مرک آلمان، به روش مکانوشیمیایی تهیه شد. برای این کار نخست پودرهای مواد اولیه با دقت ۰/۱ میلی گرم توزین شدند، به طوری که بنابر واکنش زیر فریت استرانسیوم استوکیومتری به دست آید



پودر به دست آمده پس از توزین به مقادیر دلخواه در یک آسیاب پُر انرژی به ترتیب از ۰/۵ تا ۲۴ ساعت آسیاب شد. پس از آسیاب، پودرها را با آهنگهای ۱۰۰، ۶۰۰ و ۶۰۰۰ درجه سانتیگراد در یک کوره الکتریکی در گستره دمایی از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۰/۵ ساعت گرما دادیم. سپس پودرهای برشته شده با آب مقطر یونزدا شده، چندین بار در یک دستگاه فراصوت شستشو داده شد تا نمک اضافی  $\text{SrCl}_2$  زدوده شود. آن گاه با استفاده از یک پراش سنچ پرتو ایکس، این پودرها



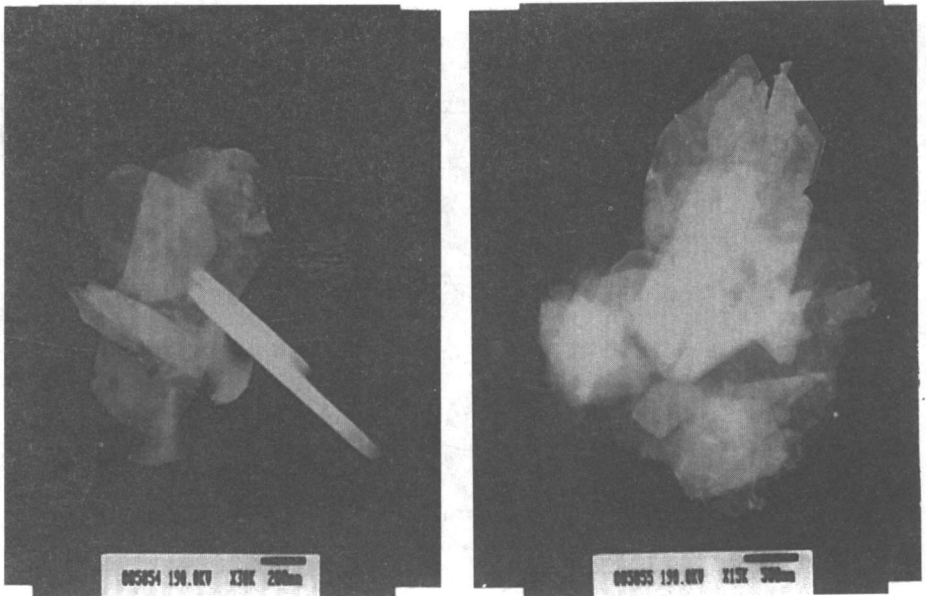
شکل ۱ الگوی پراش پودر فریت استرانسیوم تک فاز برشته شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۰/۵ ساعت.

پراش سنجی شدند. برای اندازه‌گیری پارامترهای مغناطیسی، نمونه‌های مختلف پودرهای حاصل به شکل قرصهایی به قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت تقریبی ۱ میلی‌متر با فشار ثابت ۰/۷ تَن بر سانتیمتر مربع شکل داده شدند، و سپس با استفاده از یک دستگاه مغناطیس سنج با نمونه مرتعش (VSM) با بیشینه میدان ۳T، حلقه‌های پسماند قرصها در راستای محور آنها ترسیم شدند.

### بحث و برداشت

الگوهای پراش پودرهای برشته شده در دماهای مختلف نشان دادند که کمترین دمای دستیابی به پودر تک‌فاز،  $900^{\circ}\text{C}$  است، شکل ۱. این الگوی پراش نمونه‌ای است که به مدت ۵ ساعت آسیاب و سپس با آهنگ  $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$  تا دمای  $900^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۰/۵ ساعت برشته شده بود. شدت و مکان خطوط پراش نشان می‌دهند که پودر حاصل تک

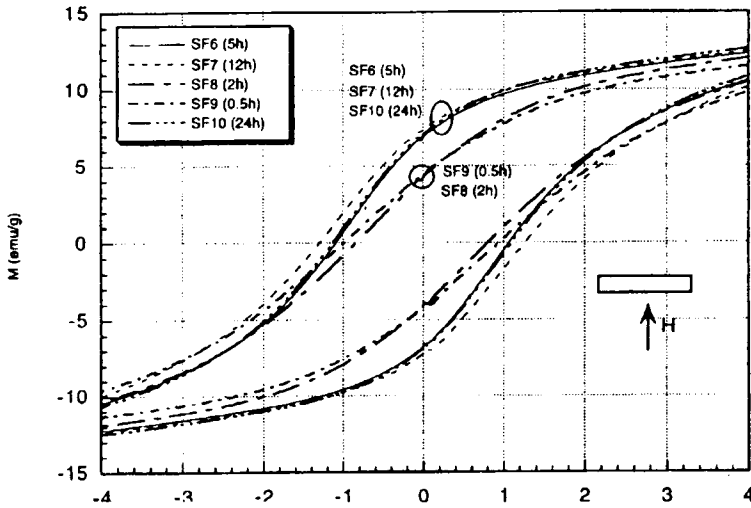
الگوهای پراش نمونه های برشته شده در دماهای پایین تر نشان دادند که تشکیل فاز فریت استرانسیوم کامل نشده است و الگوهای پراش نمونه های برشته شده در دماهای بالاتر از  $900^{\circ}\text{C}$  نیز حاکی از آن است که هرچند نمونه ها تک فازند ولی با توجه به کاهش پهنای قله های پراش اندازه میانگین ذرات افزایش یافته است که برای تهیه پودرهای بس ریز مناسب نیستند. شکل ۲ تصاویر TEM ذرات پودرهایی را که در دو دمای  $900$  و  $1000$  درجه سانتیگراد گرفته شده اند نشان می دهد. با اندازه گیری پهنای خطوط پراش و نیز با استفاده از فرمول شرر، اندازه میانگین ذرات در حدود  $200$  نانومتر به دست آمد [۸] که در مقایسه با اندازه میانگین ذرات پودرهای تهیه شده به روش معمول سرامیکی (حدود  $1200$  نانومتر)، بسیار ریزتر است [۲]. چنان که گفته شد دمای برشته شدن فریت استرانسیوم به روش مکانوشیمیایی در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  است که در مقایسه با دمای برشته شدن این فریت به روش سرامیکی متداول، که حدود  $1300^{\circ}\text{C}$  است، بسیار پایین است. دلیل این امر آن است که در اثر برخورد های پراثری گلوله های آسیاب با ذرات پودر، انرژی سطحی زیادی در لایه بیرونی هر ذره ایجاد می شود و در نتیجه فازهای شبه پایدار شکل می گیرند. هنگام برشته شدن، این انرژی آزاد شده و



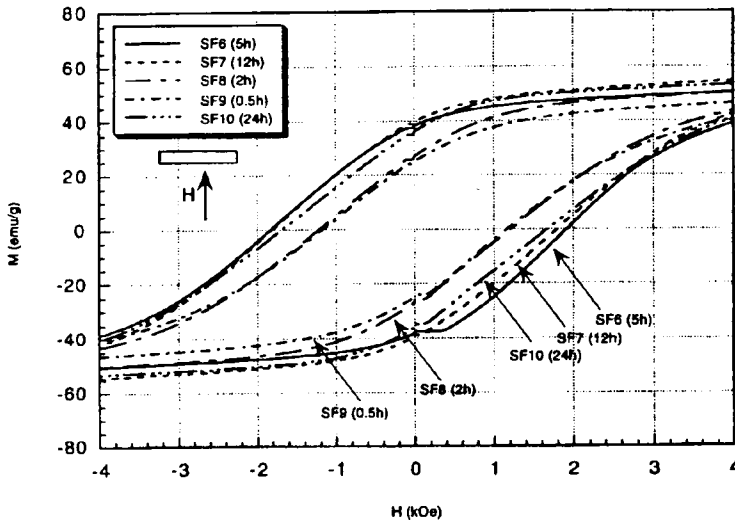
شکل ۲ عکس های TEM پودرهای تهیه شده در دو دمای  $900$  و  $1000$  درجه سانتیگراد.

مانند انرژی فعال‌سازی عمل می‌کند، به طوری که باعث کاهش دمای برشته شدن می‌شود [۹].

شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب نتایج اندازه‌گیریهای مغناطیسی روی نمونه‌ها را پیش و پس از شستشو نشان می‌دهند. چنان که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشینه مغناطش اشباعی مربوط به نمونه‌ای است که به مدت ۱۲ ساعت آسیاب شده است، درحالی که



شکل ۳ حلقه‌های پسماند پودرهای آسیاب شده در زمانهای مختلف پیش از شستشو.



شکل ۴ حلقه‌های پسماند پودرهای آسیاب شده در زمانهای مختلف پس از شستشو.

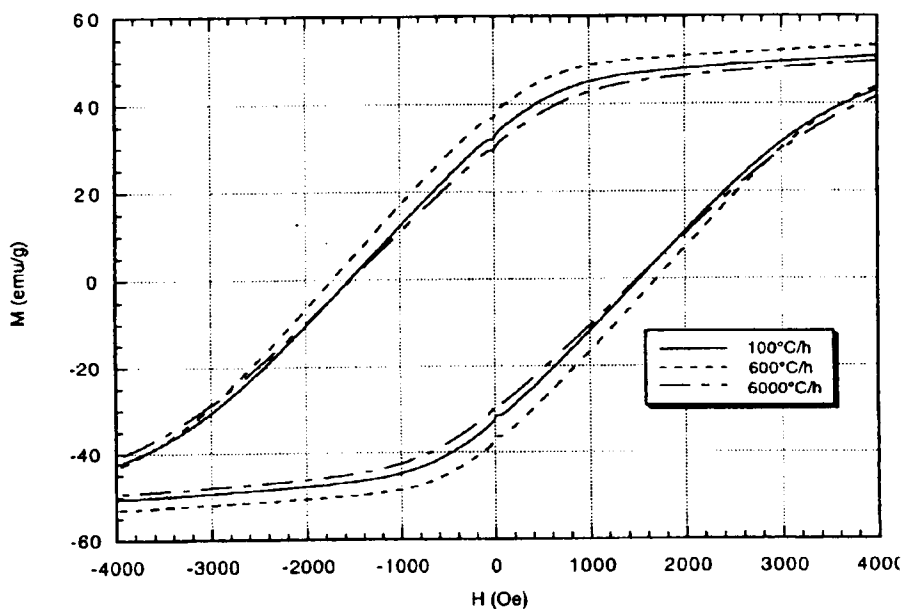
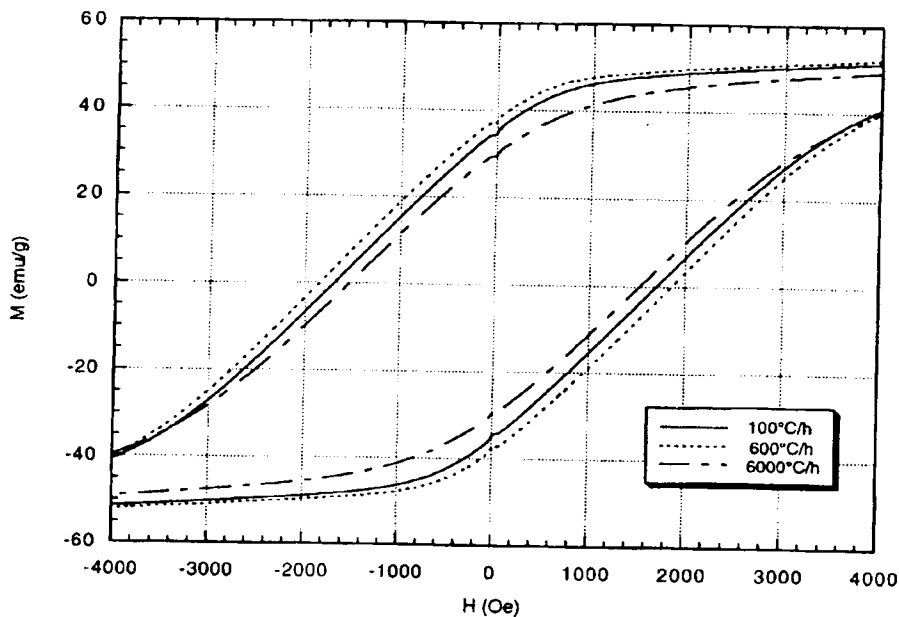
بالاترين نيروي وادارندگي Hc، مربوط به نمونه‌اي است که ۵ ساعت آسیاب شده است. از آن جا که در پودر بس ريز، پارامتر Hc از اهميت بيشتري برخوردار است، اين نمونه انتخاب و با آهنگهاي گرمایش مختلف برشته شد که حلقه پسماند آن در دو دمای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۵ آمده است.

چنان که دیده می شود، آهنگ گرمایش  $600^{\circ}\text{C/h}$  منجر به پارامتر Hc ی بالاتری شده است. این امر می تواند حاکی از این واقعیت باشد که آهنگ  $1000^{\circ}\text{C/h}$  باعث رشد بيشتري دانه‌ها و درنتیجه کاهش Hc شده است. از سوی دیگر آهنگ گرمایش  $6000^{\circ}\text{C/h}$ ، آنقدر سریع است که ممکن است بخش ناچیزی از فازهای ترکیب نشده  $\text{SrCO}_3$  و  $\text{FeCl}_3$  که به وسیله XRD قابل تشخیص نیست، هنوز وجود داشته باشند. در شکل ۵ تأثیر دمای پخت بيشتري بر رشد دانه و درنتیجه کاهش Hc مشاهده می شود.

مقادير مغناطش اشباعی تمامی نمونه‌ها در حدود ۶۰ تا  $65\text{emu/gr}$  است که درمقایسه با مقدار همين پارامتر در پودرهای تهیه شده به روش متداول سرامیکی (حدود  $75\text{emu/gr}$ ) کمتر است. علت این کاهش را می توان برپایه مدل پوسته - هسته توضیح داد. در این مدل فرض می شود که هر ذره از یک پوسته، که آرایش گشتاورهای مغناطیسی آن به صورت اسپین - شیشه است، و یک هسته با نظم فری مغناطیس تشکیل شده است. بنابراین هسته دارای مغناطش عادی است ولی پوسته دارای مغناطش ناچیزی است. در این مدل همچنین فرض می شود که ضخامت پوسته در ذرات گوناگون یکسان است، در نتیجه با کاهش اندازه ذرات، حجم پوسته سهم بيشتري از حجم کل ذره را به خود اختصاص داده و درنتیجه باعث کاهش مغناطش پودرهای بس ريز می شود [۱۰].

### قدردانی

مؤلفین بر خود لازم می دانند از پروفسور Street از دانشگاه استرالیای غربی که اجازه دادند بخشی از اندازه گیری های این پروژه در بخش فیزیک آن دانشگاه انجام گیرد تشکر می نمایند. همچنین از خانم دکتر اعظم پورقاضي و آقای دکتر عنایتی مشاورین محترم این پروژه صمیمانه تشکر می نمایم.



شکل ۵ حلقه‌های پسماند پودرهای برشته شده با آهنکهای مختلف. حلقه بالایی در  $900^{\circ}\text{C}$  و حلقه پایینی در  $1000^{\circ}\text{C}$  گرفته شده است.



## مراجع

1. Kojima H. (1982) in E. P. Wohlfarth(ed), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, 157.
2. Van der Broek C.A.M., et al. (1977) *Philips Tec. Rev.*, 3, 157.
3. Roos W. (1980) *J. Amer. Ceram. Soc.* 63, 11.
4. Kim T.O., et al. (1996) *ICF7*, 388.
5. Yoon K.H. (1992) *J. Mater. Sci.* 27, 2941.
6. Schaffer G.B., et al. (1992) *Mater. Forum*, 16, 91.
۷. بی دی کالیتی "مبانی پراش پرتو ایکس" ترجمه بیژن اعتمادی و جمشید عمیقان، انتشارات دانشگاه شیراز ۱۳۷۷
8. Naguma N., et al. (1996) *Mater Sci. Forum*, 225-227, 581.
9. Kodama R.H. and Berkowitz A.E. (1996) *Phys. Rev. Lett.*, 77, 394.
10. Muroi M., Amighian J., Street R. and McCormick P.G., (1999) *Proc. MSM-99. Vol. B*, p. 1091.