

بررسی اثر نوع ماده احیاء کننده کربنی بر احیاء جزئی هگزافریت باریم و تولید نانوکامپوزیتهای مغناطیسی

محمد جعفر مولایی، ابوالقاسم عطایی، شهرام رایگان

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدههای فنی، دانشگاه تهران

mjmolaee@ut.ac.ir

چکیده: در این تحقیق هگزافریت باریم به همراه گرافیت و یا کربن سیاه در محیط آسیاکاری مکانیکی تحت احیاء جزئی قرار گرفته و نانوکامپوزیتهای AGFe₁₂O₁₉/Fe₃O4 تولید شد. نانوکامپوزیتهای حاصل، در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۵۰ و VSM XRD در هوا تحت عهلیات حرارتی قرار گرفتند. محصولات به دست آمده در هر مرحله توسط روشهای VSM XRD و FESEM مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. در اثر آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای Fe₃O4 بعد از براش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیکهای این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای Fe₃O4 بعد از اساعت آسیاکاری در نسبت مولی ۲۰۰۹ -C:O و بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری در نسبت مولی ۲۱–C:O در الگوهای پراش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیکهای این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای ۲۵۹۵ بعد از آسیاکاری در نسبتهای مولی ۲۰۱ و ۲۰۹–C:O خده داد این امر به فعالیت بیشتر کربن سیاه نسبت به گرافیت در عملیات احیاء نسبت داده شد. تصاویر FESEM نشان داد که نمونههای ۲۰ ساعت آسیاکاری شده این مخلوطها از آگلومرههایی با اندازه متوسط ذرات mm تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش اندازه متوسط ذرات mm تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش اندازه متوسط ذرات mm تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش اندازه متوسط ذرات mm تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش مود هراند برای مخلوط هگزافریت باریم و کرانی و کاهش گرنشهای پسماند شد. مغناطش اشباع برای نمونه این مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کرانی سیاه ۲۵/۳ و و مادین در منی مغاطش اشباع برای نود مین مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کرانی سیاه ۲۵/۳ و مانیات حرارتی در دمای ۲۰۰۰ برابر و ماده کربنی مونه این معونه مدار مقد مروز می ماده مدر و ماده مرد و ماده و درمای در معناطش اشباع برای دمونه این مقدار داز مین مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه ۲۵/۳ وسرد این تفاوت در معناطش اشباع به مقدار فاز مین مقدار و مندا شد.

۱– مقدمه

هگزافریتها یا فریتهای نوع M به عنوان یک ماده مغناطیسی سخت بخش عمدهای از تولید مواد مغناطیسی سخت در دنیا را به خود اختصاص دادهانـد [۱ و ۲]. در سیـستمهای ذخیـره اطلاعـات بـر پایـه ذرات فلـزی مغناطیسی، نیـروی پـسماندزدا از ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی میشود که بـا کوچکتـر شـدن ذرات از دست میرود. استفاده از ذرات بـا ناهمسانگردی بلوری، میتواند سد سوئیچ شدن بالاتری را نسبت به ناهمسانگردی شکلی ایجاد کند [۳]. برای کم کردن نیـروی پسماندزدای این ذرات جهت استفاده در محیطهای ذخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و حذف مکرر اطلاعـات، روشهـایی هماننـد جایگزینی آهن با Co-Ni-Zn ، Co-Ti و Co-Ni-Zn مورد استفاده قرار گرفته است. اما در نتیجه این جایگزینی مغناطش اشباع بـه طور چشمگیری کاهش مییابد [۴]. یکی از روشهای ایجاد تغییر و اصلاح خواص مغناطیسی فریتهای نوع M جهت کاربردهای مختلف، استفاده از روش عملیات حرارتی گازی است. عملیات احیاء گازی اندازه ذرات هگزافریت را کاهش میدهد و همچنین باعث تشکیل و رشد نانوذرات م-9 روی سطح ذرات هگزافریت میشود [۹–۵]. مشکل روشهای عملیات حرارتی گازی، استفاده از زمان طولانی عملیات حرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در حرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی، استفاده از زمان طولانی عملیات محرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم در محیط آسترانسیم، نیروی پسماندزدای محصول بسیار کم است [۹–۵]. هدف از انجام این تحقیق احیاء جزئی هگزافریت باریم در محیط آسیاکاری توسط کربن و عملیات حرارتی بعدی و در نتیجه تشکیل کامپوزیتهایی مغناطیسی با ترکیبی بهینه از خواص مغناطیسی هگزافریت باریم به عنوان ماده مغناطیسی سخت و مگنتیت به عنوان ماده مغناطیسی نرم در کنار همدیگر است. با توجه به اینکه در فرآیندهای احیاء با مواد کربنی، مواد مختلف قدرت احیاء کنندگی متفاوتی در این تحقیق اثر نوع ماده کربنی ماده مندالیسی این در مرحله عملیات حرارتی را می مرد. در کنار همدیگر است. با توجه به اینکه در فرآیندهای احیاء با مواد کربنی، مواد مختلف قدرت احیاء کنندگی متفاوتی در این تحقیق اثر نوع ماده کربنی احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در مرحله آسیاکاری و نیز در مرحله عملیات حرارتی بر می زان پیشرفت فرآیند ای رود. برسی قرار میگیرد.

۲- روش آزمایش

در این تحقیق، هگزافریت باریم با عامل احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در نسبتهای مولی مختلف مخلوط شدند. مشخصات مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

نوع ماده اوليه	کمپانی سازندہ	خلوص	اندازه ذره (µm)
هگزافریت باریم	Sigma-Aldrich	<u>`</u> /.٩ <i>\</i> <	< FF
گرافیت	Sigma-Aldrich	∵/.٩٩<	\leq ۲ ·
كربن سياه	Sigma-Aldrich	:/ˈ٩٩<	\leq ۴۵

جدول ۱ – مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

به منظور بررسی اثر نسبت استوکیومتری هگزافریت باریم به عامل احیاء کننده بر فازهای تشکیل شده، آزمایشها در دو نسبت استوکیومتری مختلف کربن به هگزافریت باریم انجام شد. به طور کلی واکنش احیاء اکسیدهای آهن توسط کربن به شرح زیر است [۱۰، ۱۰]:

$$Fe_{x}O_{y}(s)+C(s) \to Fe_{x}O_{y-1}(s)+CO(g)$$
(1)

بنابراین برای احیای کامل ۶ مول Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم، BaO.6(Fe₂O₃)، به ۱۸ مول کربن نیاز خواهد بود. دو نسبت مولی کربن به هگزافریت باریم به شرح زیر، در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت: الف) نسبت کربن به Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد بیشتر از استوکیومتری (نسبت ۱۹/۸)؛ نسبت کربن به اکسیژن موجود در (Fe₂O₃) در این ترکیب برابر ۱/۱=C:C بود.

🕈 شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱

ب) نسبت کربن به Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد کمتر از استوکیومتری (نسبت ۲/۱۶)؛ نسبت کربن بـه اکسیژن موجود در (6(Fe₂O₃) در این ترکیب برابر ۹/۰=C:O بود.

آسیاکاری در اتمسفر هوا و به مدت زمانهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ ساعت توسط یک آسیای سیارهای پر انرژی با محفظه و گلولهها از جنس فولاد سخت کاری شده صورت گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت چرخش آسیا در همه آزمایشها ثابت و به ترتیب برابر ۳۵ و ۳۰۰ دور بر دقیقه بود. به منظور تعیین مقدار آلودگی ناشی از محیط آسیاکاری، وزن ظرف و گلولهها قبل و بعد از هر آزمایش اندازه گیری شد.

عملیات حرارتی پودرهای آسیاشده توسط یک کوره الکتریکی در اتمسفر هوا صورت گرفت. گرم شدن نمونهها در کوره با سرعت ۱۰°C/min بود و پس از قرارگیری نمونه به مدت یک ساعت در دمای مورد نظر (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و C° ۵۰۰)، عملیات سرد کردن به صورت کوره خاموش انجام شد.

برای انجام آزمایشهای آنالیز فازی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker AXS D8 Advance با تابش پرتو α Co-Kα مجهز به آشکارساز نوع(PSD) نوع(Detector (PSD) با قدرت تفکیک و حساسیت بالا^۱ استفاده شد. اندازه متوسط کریستالیتهای فازها و نیز میکروکرنشها در نمونههای آسیا شده بعد از منظور نمودن خطای دستگاه ARD با استفاده از روش ویلیامسون – هال^۲ تعیین شد [1۲]. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونهها از دستگاه مگنتومتر SMA مدل VSM مدل Lakeshore 7073 میل مدل می ناوی میناطیسی نمونه ها از دستگاه مگنتومتر ADS مدل ویلیامسون – هال^۲ تعیین شد [1۲]. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونهها از دستگاه مگنتومتر ADS مدل Lakeshore 7073 میل مدان می ناوی می می نوبی می نمونه می از دستگاه مگنتومتر ADS مدل مدل مدل مدان اعمالی T مار استفاده شده و چرخه پسماند نمونه، توسط نرم افزار دستگاه بهدست آمد. جهت بررسی مورفولوژی ذرات نمونههای آسیاشده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، مجهز به جهت بررسی مورفولوژی ذرات نمونههای آسیاشده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، مجهز به Field Emission مدل Field Emission مدل مدان اعمالی T مار استفاده شد. برای آزمایشات مشخصه یابی مدل JSM-7500F، محموز به تمکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، مجهز به Field Emission مدل آن مدل استفاده شد. برای آزمایشات مشخصه یابی مذکور از تجهیزات دانه گاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، محموز مدی مدل از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، محموز به محمونه به مدل از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، محموز به حموز به مدل از دانه گاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Job مدل JSM-7500F، محموز به حموز به مدل JSM-7500F، محموز به مدل JSM-7500F، مدل JSM-7500F، مدل JSM-7500F، مدل استفاده شد. برای آزمایشات مشخصه یابی مدل JSM-7500F، محموز دانه که مدل JSM-7500F، محموز دانه مدل JSM-7500F، مدل JSM-7500F،

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و گرافیت را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود، در نسبت مولی گرافیت به هگزافریت باریم ۱۶/۲ (۹/۰=C:O)، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت هیچ پیک می شود، در نسبت مولی گرافیت به هگزافریت باریم ۱۶/۲ (۹/۰=C:O)، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت هیچ پیک جدیدی جز پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت همچ پیک مساعت، منجر به ظهور پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت همچ پیک مساعت، منجر به ظهور پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۰ ساعت، منجر به ظهور پیکهای مورد به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شده می می شود. به نظر می می همان احیا، در الگوهای پراش شرین احیا، ساعت و یا آمورف شدن ساختار آنهاست. در نسبت مولی ایرتو ایکس مشاهده نشد که این پدیده به دلیل میزان بسیار کم این ترکیبات و یا آمورف شدن ساختار آنهاست. در نسبت مولی ای ۱۹/۸ (۲/۱–C:O)، ظهور پیکهای مگنتیت در زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری رخ می دهد. بالاتر رفتن میزان کربن در مخلوط به

¹ High resolution-high sensitive

² Williamson-Hall

³ Vibrating Sample Magnetometer

معنی احتمال بیشتر همجواری کربن و هگزافریت باریم است که پیشرفت بیشتر واکنش احیاء را به دنبال دارد. بنابراین واکنش احیاء در نسبت مولی ۱/۱=C:O در مقایسه با نسبت مولی C:O=۰/۹ پیشرفت بهتری داشته است. میزان آلودگی ناشی از گلولهها و ظرف آسیاکاری کمتر از ۳ درصد وزنی بوده است.

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و کربن سیاه را نشان میدهد. همانطور که دیده می شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و کربن سیاه را نشان میدهد. همانطور که دیده می شود چنانچه به جای ماده احیاء کننده گرافیت از کربن سیاه استفاده شود، واکنش احیاء باز هم تا مرحله Fe₃O₄ و در نسبت مولی ۱/۱ – C:O تا C:O تا Se_{1-x}O تو در نسبت آسیاکاری شدهاند، تشکیل فاز مگنتیت در زمانهای کوتاه را به نظر می ساد (۱۵ ساعت) اتفاق می افتد. بنابراین می توان این احتمال را داد که در این فرآیند کربن سیاه از گربن ساعت) اتفاق می افتد. بنابراین می توان این احتمال را داد که در این فرآیند کربن سیاه از گرافیت فعال تر عمل کرده است.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری هگزافریت باریم و گرافیت آسیا شده با نسبتهای مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمانهای مختلف آسیاکاری؛ الف) ۰/۹-C:O و ب) C:O=۱/۱.

گزارش شده است که کربن سیاه نسبت به سطح گرافیتی ساده خاصیت احیاء کنندگی قوی تری برای (Cr(VI، (VI)، و Fe(III) دارد. این امر از عملیات حرارتی کربن سیاه در دمای بالا حاصل می شود [۱۳]. همچنین در مقایسه خاصیت احیاءکنندگی گرافیت و کربن سیاه، مشخص شد که در احیای کربوترمال اکسید زیرکونیم به همراه بور در خلاء، هنگامی که از

> ۵۱۳۹۱ شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

کربن سیاه با اندازه ریز در مواد آغاز کننده استفاده شد دمای انجام واکنش کاهش یافته و ذرات ZrB₂ ریزتری به دست می آید [۱۴]. همچنین در بررسی اثر نوع ماده کربنی در فرآیند کربوترمال برای تولید ZnO مشخص شده است قدرت احیاءکنندگی برای ماده کربنی با نسبت سطح به وزن بالاتر (کربن سیاه)، بیشتر است [۱۵].



شکل ۲– الگوهای پراش پر تو ایکس مخلوط پودری هگزافریت باریم و کربن سیاه آسیا شده با نسبتهای مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمانهای مختلف آسیاکاری؛ الف) C:O=۰/۹ و ب) C:O=۱/۱.

اندازه متوسط کریستالیتهای فاز هگزافریت باریم در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت با نسبت مولی C:O=۰/۹ که به مدت ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده است به ترتیب برابر ۳۳ و ۳۳ است. این مقادیر برای نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه به ترتیب ۲۷ و ۱۹ nm است. کاهش اندازه متوسط کریستالیت نشانی از میزان فعال شدن ذرات است. میکروکرنشهای ساختاری هگزافریت باریم نیز که در حالت آنیل شده ۰/۰۸٪ است با ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری به همراه گرافیت به ۱/۱۴٪ و ۱/۴۳٪ میرسد. این میکروکرنشهای ساختاری بر خواص مغناطیسی اثر گذار هستند.

به منظور کاهش میزان کرنشهای ساختاری، نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی ۱/۱=C:O که به مدت ۲۰ ساعت آسیاکاری شده بود در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی آنیل در هوا قرار گرفتند. شکل ۳ نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مذکور را بعد از آنیل در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت یک ساعت نشان میدهد. همانطور که دیده می شود بعد از عملیات حرارتی تا دماهای ذکر شده، این نمونهها عمدتاً از گرفتند. شکل ۳ نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مذکور را بعد از آنیل در دماهای ۴۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت یک ساعت نشان میدهد. همانطور که دیده می شود بعد از عملیات حرارتی تا دماهای ذکر شده، این نمونه ها عمدتاً از BaFe₁₂O₁₉ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت در ماهای ۴۰۰ و ۲۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۲۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در ماهای و ۵۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و در در داماهای در در ماهای ساختاری و میاند. می شود و ماه مان فازهای ناشی از عملیات آسیاکاری می اشند. اما احتمالاً کرنشهای ساختاری در نمونه عملیات حرارتی شده کاهش یافته است. در مقایسه نمونه آسیاشده با گرافیت و نمونه آسیاشده با کربن سیاه مشخص

می شود که در یک دمای مشخص، شدت نسبی پیکهای مگنتیت برای نمونههایی که به همراه کربن سیاه آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی شدهاند بیشتر از این مقادیر برای نمونه آسیاکاری و عملیات حرارتی شده به همراه گرافیت است. به عبارت دیگر پیشرفت واکنش احیاء برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بیشتر از هگزافریت باریم و گرافیت بوده است. این پدیده نیز ناشی از قدرت بالاتر احیاء کنندگی کربن سیاه نسبت به گرافیت هم در مرحله آسیاکاری و هم در مرحله عملیات حرارتی در این تحقیق بوده است.



شکل ۳– الگوهای پراش پر تو ایکس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی با نسبت مولی C:O=1/1 آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۳۰۰ و C° ۵۰۰ در هوا؛ الف) مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و نیز تصویر نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۲°۲۰۰ است. همانطور که از تصاویر قابل نتیجه گیری است در مورفولوژی ذرات نمونه های آسیاشده به همراه گرافیت و کربن سیاه تفاوت چندانی مشاهده نشده و در هر دو نمونه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به شدت کاهش پیدا کرده و نمونه ها از آگلومره هایی متشکل از ذراتی با اندازه های کمتر از ۳۰ ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به شدت کاهش پیدا کرده و مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت آسیاشده، بعد از عملیات حرارتی افزایش یافته است و علی رغم وجود ذراتی با اندازه های کمتر از یک میکرون، برخی از آن ها تا اندازه های بزرگتر نیز فرصت رشد یافته است و علی رغم وجود ذراتی با اندازه های کمتر از یک میکرون، برخی از آن ها تا اندازه های بزرگتر نیز فرصت رشد یافته اند

یاییز ۱۳۹۱ 34 شمارهی ۲ www.SID.ir



~

SET

شکل ۴– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشردهنده میدانی FESEM از مخلوط الف) هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ب) هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ج) هگزافریت باریم و گرافیت بعد ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°.

شکل ۵ منحنیهای هیسترسیس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی ۱/۱=C:O آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت را قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای مختلف در هوا نشان می دهد. مقادیر مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدای نمونههای عملیات حرارتی شده مخلوطهای ۲۰ ساعت آسیاکاری شده هگزافریت باریم و گرافیت و کربن سیاه در جدول ۲ آورده شده است. مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدای هگزافریت باریم خالص مورد استفاده ۶۴/۷emu/g و محاب است. مشاهده می شود که بعد از آسیاکاری به مدت ۲۰ ساعت هم در مورد مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و هم مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه، به دلیل ورود عیوب کریستالی و میکرو کرنشها، کاهش اندازه کریستالیت (برای هگزافریت باریم باقیمانده و مگنتیت تشکیل شده) و نیز کم شدن از سهم هگزافریت باریم، نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع در مقایسه با این مقادیر برای هگزافریت باریم خالص کاهش یافته است. در حالت کلی مغناطش اشباع تابع اندازه ذره، مقدار کریستالی بودن و مقدار ناخالصی است [۱۶] و با کاهش اندازه دانه، کاهش میزان کریستالی بودن و حضور ناخالصیها کاهش مییابد [۱۷]. همانطور که دیده میشود مغناطش اشباع برای نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت است. به نظر می رسد درصد باریم و کربن سیاه بیشتر از این مقادیر برای مخلوط آسیاکاری شده هگزافریت باریم و گرافیت است. به نظر می رسد درصد حجمی بالاتر مگنتیت که در مرحله آسیاکاری در نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گربن سیاه تشکیل شده است، دلیل این تفاوت باشد. در اثر عملیات حرارتی آنیل، مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا برای این نمونهها تا دمای ۲۰۰۰ افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر دما نیروی پسماندزدا کاهش یافته و مغناطش اشباع تغییر چندانی نمی کند. افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع با افزایش دمای عملیات حرارتی در محدوده مورد بررسی، احتمالاً به واسطه کاهش عیوب و میزان کریستالی شدن بیشتر (در مقایسه با نمونه آنیل نشده) و نیز اکسید شدن و خروج ماده کربنی باقیمانده است. همچنین آسیاکاری به مدت طولانی باعث تولید ذراتی با گوشه های تیز و شکسته می شود که در این ذرات میدان مغناطش زدا قوی است. کیتل^{*} و گالت⁷ و عامل مثبتی در جهت میدان معکوس اعمالی بر ذره میدانهای محلی تولید می کند که کمک به مغناطیس زدایی ذره کرده و عامل مثبتی در جهت میدان معکوس اعمالی بر ذره در حین مرحله مغناطیسزدایی است. در اثر عملیات آنیل تعداد این گوشههای تیز و عیوب بزرگ (که باعث کاهش نیروی پسماندزدا میشوند) کمتر شده و در نیز می میداد این می حیوب با اندازه میوب بزرگ در افزایش نیروی پسماندزدا بیشتر از سهم افزایش مقدار مگنتیت (به عنوان می ده می می در می می کاهش نیروی پسماندزدا است.

میکروکرنشها برای نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده به همراه گرافیت از مقدار اولیـه ۱/۱۴٪ بـهترتیـب بـه ۲۸/۰٪، ۲۰/۰٪ و //۰٪ بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۲۰۰، ۲۰۰ و ^C[°] ۵۰۰ کاهش می یابد. ممکن است برخی از تغییـرات فـازی از جملـه افزایش میزان مگنتیت و کاهش میزان هگزافریت باریم نیز باعث افزایش مغناطش اشباع شده باشد. کاهش انـدک مغنـاطش در دمای ^C[°] ۵۰۰ نیز ممکن است به دلیل برخی از تغییرات فازی از جمله تشکیل Fe₂O₃ و O₃₋₁ به میزان کم، که در طرحهای پراش اشعه ایکس قابل ردیابی نیست، باشد. رشد و بزرگتر شدن ذرات با بالارفتن دما نیز می توانـد دلیلـی بـر کـاهش نـروی پسماندزدای ذرات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دارتی شده بـیشتر میماندزدای درات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دماهای کمتـر از میساندزدای زرات باشد. مناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دماهای کمتـر از میت تفاوت میتواند ناشی از مقادیر بالاتر مغناطش اشباع اولیه نمونههای آسیاکاری و عملیات حرارتی شده بـیشتر است. این تفاوت میتواند ناشی از مقادیر بالاتر مغناطش اشباع اولیه نمونههای آسیاکاری شده (قبل از عملیات حرارتی) مخلـوط مگزافریت باریم و کربن سیاه و همچنین مقدار بیشتر فاز مگنتیت تشکیل شده پـس از عملیات حرارتی در ایـن نمونـهها، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشـد. کامپوزیـتهـای حاصـل از عملیات حرارتی در دمای ۲۰°۲۰ نسبت بـه هگزافریت باریم سنتز شده به روش هیدروترمال و کلسیناسیون بعدی، که مغناطش اشباع و نیـروی پـسماندزدای کاربردهای هگزافریت باریم سنتز شده به روش هیدروترمال و کلسیناسیون بعدی، که مغناطش اشباع و نیـروی پـسماندزدای کاربردهای دخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و پاک کردن مکرر را میدهد.

¹ Kittel

² Galt



شکل ۵- منحنیهای هیسترسیس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی C:O=1/1 آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و C[°] ۵۰۰ در هوا.

جدول ۲- مقادیر مغناطش پسماند و نیروی پسماندزدای نمونههای مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی با نسبت مولی C:O=1/۱ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت، قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف

خواص مغناطيسي	نوع ماده کربنی مورد	نمونه آسياكارى	دمای عملیات حرارتی (C°)			
	استفاده	شده	۳۰۰	۳۵۰	4	۵۰۰
مغناطش اشباع (emu/g)	گرافیت	۳۹/۶	47/7	۴۵/۰	۵۰/۱	49/3
نیروی پسماندزدا (Oe)		1.40	1842	1478	1084	1487
مغناطش اشباع (emu/g)	کربن سیاہ	47/4	۴۵/۵	46/1	۵۵/۳	۵۶/۱
نیروی پسماندزدا (Oe)		954	١٠٠٧	۱۰۸۳	1174	٨١۴

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق هگزافریت باریم با عامل احیاء کننده گرافیت و کربن سیاه به مدت زمانهای مختلف تحت آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی آنیل قرار گرفته و نتایج کلی زیر حاصل شد:

۱- آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت در نسبت مولی C:O=۰/۹ بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری و مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت منجر به ظهور پیکهای Fe₃O₄ در الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل نانوکامپوزیت BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ شد.

- ۲- اندازه متوسط کریستالیتهای هگزافریت باریم در کامپوزیت BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ حاصل از آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، به ۲۴ nm پس از ۴۰ ساعت آسیاکاری رسید. میکروکرنشهای ساختاری نیز از ۰/۰۸٪۰۰ برای نمونه آنیل شده به ۱/۴۳٪ برای نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری شده رسید.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله تمایل دارند مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشکده فنی دانشگاه تهران به دلیل حمایت مالی از این پژوهش اعلام دارند. همچنین از زحمات پروفسور استیفن پیکن و فرانس تیکلار به دلیل همکاری در انجام برخی آزمایشات قدردانی میشود.

مراجع

- W.T. Benecki, "A Producer's and Buyer's Perspective: The Permanent Magnet Outlook", Magnetics 2008 Conference, Denver, Colorado, (2008).
- M. M. Hessien, M. Radwan and M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 78, 2007, 282–287.
- T. Harasawa, R. Suzuki, O. Shimizu, S. Ölçer, E. Eleftheriou, "Barium-Ferrite Particulate Media for High-Recording-Density Tape Storage Systems", IEEE Transactions on Magnetics, 46(6) (2010) 1894-1897.
- 4. Ataie, I. R. Harris, C. B. Ponton, "Hexaferrite materials", United States Patent, Patent Number: 5858265, 1999.
- Ataie, C. B. Ponton, I. R. Harris, "Heat treatment of strontium hexaferrite powder in nitrogen, hydrogen and carbon atmospheres: a novel method of changing the magnetic properties", Journal of Materials Science, 1996, Vol. 31, pp. 5521-5527.

- M. Bahgat, M. Radwan, M. M. Hessien, "Reduction behavior of barium hexaferrite into metallic iron nanocrystallites" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, Vol. 310, pp. 107– 115.
- M. M. Hessien, M. Radwan, M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, Vol. 78, pp. 282–287.
- Yourdkhani, S. A. Seyyed Ebrahimi, H. R. Koohdar, "Preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder", Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 470, pp. 561–564.
- H. R. Koohdar, S. A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, R. Dehghan, F. Zajkaniha, "Optimization of hydrogen dynamic heat treatment and re-calcination for preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder", Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 479, pp. 638–641.
- 10. Y. Kashiwaya, K. Ishii, "Analysis of the transition state of the carbon and iron oxide mixture activated by mechanical milling", ISIJ International, 2004, Vol. 44, pp. 1981–1990.
- Y. K. Rao, "The kinetics of reduction of hematite by carbon", Metallurgical Transactions, 1971, Vol. 2, pp. 1439-1447.
- G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metallurgica, 1953, Vol. 1(1), pp. 22-31.
- 13. S. Goeringer, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, W. A. Wampler, "Redox characterization of furnace carbon black surfaces", Carbon, 2001 Vol. 39, pp. 515–522.
- H. Y. Qiu, W. M. Guo, J. Zou, G. J. Zhang, "ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effects of carbon source and reaction atmosphere", Powder Technology, 2012, Vol. 217, 462–466.
- Y. S. Lim, J. W. Park, M. S. Kim, J. Kim, "Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure", Applied Surface Science, 2006, Vol. 253, pp. 1601– 1605.
- J. Lee, T. Isobe, M. Senna, "Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, Vol. 109, pp. 121–127.

- J. H. Wu, S. P. Ko, H. L. Liu, S. Kim, J. S. Ju, Y. K. Kim, "Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties", Materials Letters, 2007, Vol. 61, pp. 3124– 3129.
- 18. Kittel, J. K. Galt, "Ferromagnetic domain theory", Solid State Physics, 1956, Vol. 3, pp. 437-564.
- Mishra, S. Anand, R. K. Panda, R. P. Das, "Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation–calcination route", Materials Chemistry and Physics, 2004, Vol. 86(1), pp. 132-136.



شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ 4.