

تأثیر دما و اتمسفر در تشکیل فاز پودر نانومتری فریت منگنز

بابک نصر، جمشید عمیقیان و مرتضی مظفری

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۳/۱۲/۲۶ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۹/۲۶)

چکیده

در این مقاله تشکیل فاز اسپینلی پودر نانومتری فریت منگنز تهیه شده از روش همرسوبی در دماهای مختلف و همچنین در اتمسفر اکسیژن و آرگون بررسی شده است. الگوهای XRD کم شدن تدریجی شدت پیکهای پس زمینه را با افزایش دمای پخت نشان می‌دهند. از سوی دیگر مشاهده شده است که تشکیل فاز اسپینلی تنها در گازهای بی اثر مثل آرگون امکان‌پذیر است. همچنین برای داشتن نمونه تک فاز از جداسازی مغناطیسی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: ذرات نانو، جداسازی مغناطیسی

۱. مقدمه

فریت‌های اسپینلی بیش از ۵۰ سال است که هم از نظر فن آوری و هم از نظر علمی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد از یک سو، مؤلفه‌های مهم در ساخت ابزار الکترونیکی مورد استفاده در فرکانسهای بالا هستند و از سوی دیگر دارای تراوایی اولیه و مقاومت ویژه بالا هستند [۲ و ۳]. بنابراین برای توسعه فرایندهای ساخت و بهتر کردن کیفیت مؤلفه‌های به کار رفته در ساخت این ابزارها، بررسی مواد مغناطیسی در کانون کارهای تحقیقاتی قرار گرفته است [۴]. از جمله می‌توان به بررسی ویژگیهای مغناطیسی ذرات بس ریز و نحوه ساخت آنها پرداخت. در این مقاله چگونگی تشکیل فاز اسپینلی در پودر نانومتری فریت منگنز تهیه شده از روش همرسوبی شیمیایی با اتمسفرهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش پودر نانومتری فریت منگنز از روش همرسوبی شیمیایی تهیه شد. مواد اولیه مورد استفاده $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بودند و از سود سوزآور نیز به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده گردید. در نهایت پس از شستشوی رسوب، آن را از روش گرما دهی خشک کرده و همزمان با عملیات گرمایی، اکسیژن دهی نیز انجام شد تا یونهای آهن و منگنز اکسید شده و فاز اسپینلی منگنز را تشکیل دهند.

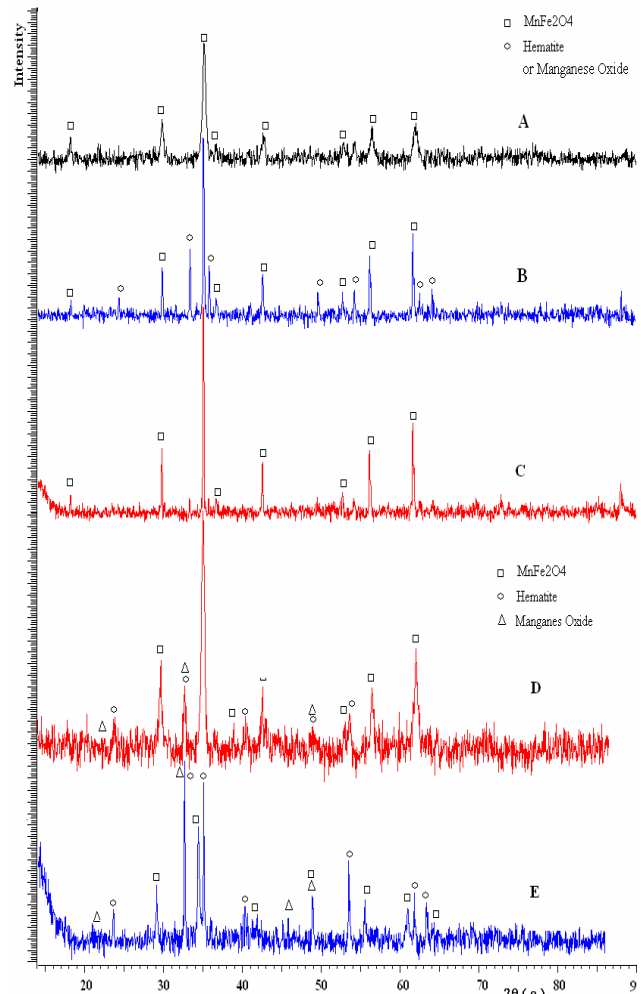
۳. بحث و نتایج

شکل (A-۱) تشکیل فاز اسپینلی فریت منگنز را در دمای حدود $70-80^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. الگوی XRD توسط پراش سنج (Bruker, D8 model) با تابش $\text{K}\alpha$ ی مس ($\lambda = 1/54.056 \text{ \AA}$) تهیه گردیده است.

بزرگتر از یک میکرون است که از واگرایی پرتو ایکس می‌شود و که به نیم پهنای دستگاهی نیز معروف است. B_M نیم پهنای خط پراش ماده اصلی است که نه تنها ناشی از ریز بودن ذرات، بلکه ممکن است ناشی از واگرایی پرتو ایکس دستگاه XRD یا وجود کرنشهای گوناگون به هنگام تهیه پودر نیز باشد [۵]. توجه به آنکه پودرها در زمانهای نسبتاً طولانی پخت داده شده‌اند، لذا بخش پهن شدگی ناشی از کرنشهای مختلف تقریباً حذف می‌شود و به ویژه آنکه چون در روش تهیه آنها از آسیاب کاری نیز استفاده نشده است، می‌توان به یقین این بخش را نادیده انگاشت. بنابراین کفایت تنها بخش پهن شدگی مربوط به دستگاه را در نظر گرفت.

با در دست داشتن B برای چند پیک شاخص الگوی XRD اندازه میانگین ذرات تقریباً ۲۲nm به دست آمد. این محاسبات با استفاده از روابط (۱ و ۲) و نیم پهنای به دست آمده از طریق کامپیوتر برای نمونه‌های پخت داده شده در دماهای ۶۵۰، ۹۵۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰°C نیز انجام شد که اندازه میانگین ذرات به ترتیب ۴۵، ۴۸، ۵۱ و ۸۶ نانومتر به دست آمد. نکته مهم دیگری که باید ذکر شود آن است که عملیات پخت در دمای بالاتر از ۵۰۰°C در گاز آرگون صورت گرفت. زیرا فریت منگنز به گاز اکسیژن بسیار حساس است و سریعاً به مؤلفه‌های تشکیل دهنده خود تبدیل می‌شود [۶]. همچنین باید نمونه را پس از پخت (که به مدت ۱ ساعت طول می‌کشد) سریعاً در مجاورت آب سرد کرد. در غیر این صورت نمونه تجزیه می‌شود که به تشکیل فاز فریتی نمی‌انجامد [۶].

الگوی XRD در شکل (۱- A) که مربوط به ماده رسوب‌گیری شده می‌باشد حضور پیکهایی را به صورت پس زمینه نشان می‌دهد. این پیکها مربوط به نمکها و یونهای مثل $Na(SO_4)$ ، $Mn(OH)_2$ ، $Fe(OH)_2$ و غیره است که در مرحله رشد دانه (در فرایند هم‌رسوبی) به تله افتاده‌اند و یا در فرایند واکنش شرکت نکرده‌اند [۷]. اما دیده می‌شود که با پخت پودر در گاز آرگون و همچنین افزایش دمای پخت، شدت این پیکها در پس زمینه کم می‌شود. این موضوع در شکل (۱- B) نشان داده شده است. البته می‌توان با عملیات جداسازی



شکل ۱. الگوی XRD پودر فریت منگنز قبل از پخت (A) و بعد از پخت در دمای ۱۱۰۰°C در گاز آرگون (B) و پس از جداسازی مغناطیسی (C) و پخت پودر فریت منگنز در مجاورت هوا در دمای ۵۰۰°C (D) و ۱۰۰۰°C (E).

همچنین با استفاده از داده‌های کامپیوتری دستگاه XRD از جمله نیم پهنای پیکهای پراش و فرمول شرر که در رابطه (۱) داده شده است، می‌توان قطر میانگین ذرات را بدست آورد [۵]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (1)$$

در این رابطه θ زاویه براگ پیک مورد نظر و λ طول موج پرتو X (0.154056 nm)، D اندازه قطر ذره و B پهن شدگی در نصف شدت بیشینه است که از رابطه زیر به دست می‌آید [۵]:

$$B = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (2)$$

B_S نیم پهنای خط پراش مربوط به ذرات استاندارد با قطر

موسوم به گردن^۱، دو ذره به یک ذره تبدیل شوند و رشد نمایند [۸]. در ضمن مشاهده می‌گردد که اندازه میانگین دانه‌ها در ابتدا تا دمای 650°C چندان رشدی را از خود نشان نمی‌دهند. این رشد آرام دانه‌ها می‌تواند ناشی از یکسان نبودن اندازه دانه‌ها در رسوب خشک شده باشد. وقتی این ذرات تا دمای 650°C گرم می‌شوند، دانه‌های ریزتر به علت داشتن انرژی سطحی بالاتر میل همجوشی بیشتری با ذرات ریزتر دیگر داشته باشند و از طریق نفوذ و از بین رفتن دانه‌های کوچکتر رشد کنند. آهنگ این رشد تا 650°C بیشتر از آهنگ رشد از 650°C تا دمای فعال سازی (1000°C) خواهد بود. دلیل این امر می‌تواند آن باشد که از دمای 650°C تا دمای فعال سازی، اختلاف بین اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. ولی در دمای بالاتر از 1000°C آهنگ رشد دانه‌ها به شدت افزایش می‌یابد. این آهنگ ناگهانی در رشد دانه ناشی از حصول انرژی کافی برای تفجوشی کامل دانه‌ها با یکدیگر است که آن را انرژی فعال سازی رشد دانه می‌نامند [۹].

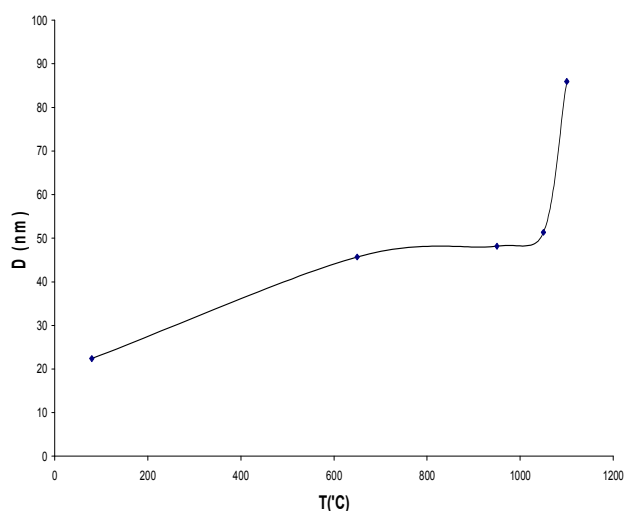
۴. نتیجه‌گیری

پودر فریت منگنز نانومتری با اندازه میانگین 20nm به روش هم‌رسوبی در گستره پایین دمایی 70°C تا 80°C قابل تهیه می‌باشد. البته به منظور جلوگیری از تجزیه پودر فریت منگنز پخت داده شده، از روش سرد سازی سریع^۲ استفاده شد. همچنین دیده می‌شود که پخت نمونه رسوب‌گیری شده در محیط آزاد منجر به تجزیه آن خواهد شد.

از سوی دیگر، با توجه به منحنی شکل ۲ مشاهده می‌شود که انرژی لازم برای تفجوشی کامل دانه‌های پودر نانومتری فریت منگنز تا دمای 1000°C تأمین نمی‌شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله وظیفه خود می‌دانند که از زحمات



شکل ۲. منحنی تغییرات اندازه دانه با دمای پخت.

مغناطیسی نمونه، ناخالصیها را تا آنجا که ممکن است به حداقل رسانید. شکل (۱- C) الگوی فاز فریت را پس از جداسازی مغناطیسی نشان می‌دهد.

از سوی دیگر با بررسی الگوهای پراش نمونه پخت داده شده در اتمسفر هوا در دماهای 500°C (شکل ۱- D) و 1000°C (شکل ۱- E) مشاهده می‌گردد که پودر نانومتری فریت منگنز در مجاورت هوا به اجزای تشکیل دهنده اش تجزیه شده است و به اکسیژن حساسیت بسیار بالایی دارد. پیکهای شاخص هماتیت و اکسید منگنز در شکل‌های (۱- D و ۱- E) نشان داده شده‌اند. لازم به ذکر است که سرد کردن نمونه پخته شده در گاز آرگون بسیار سریع انجام گرفت تا از بروز هر تجزیه‌ای در فریت منگنز جلوگیری شود.

نتایج اندازه‌گیری ابعادی ذرات نشان می‌دهند که با افزایش دمای پخت، اندازه دانه رشد پیدا کرده است که این امر ناشی از تفجوشی دانه‌ها است. منحنی تغییرات رشد دانه‌ها بر حسب دما در شکل ۲ آمده است. برای تعبیر شکل ۲ نیاز به TEM است که از دسترس خارج بوده است. با این حال، همان طور که دیده می‌شود رشد دانه‌ها از دمای پایین‌تر از 200°C آغاز می‌شود که به دلیل تأثیر انرژی سطحی بالای ذرات نانومتری است. این انرژی باعث می‌شود که پس از ارتباط بین ذره‌ای

۱. Necking

۲. Quenching

سرکار خانم اکبری و جناب آقای کمالی از بخش XRD ی آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان به خاطر اندازه‌گیریهای XRD سپاسگزاری نمایند.

مراجع

1. E J W Verwey, P W Haaijman and F C Romeyn, *J. Chem. Phys.*, **15** (1947) 181-187.
2. M Rozman and M Drogenik, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, (1998) 1757-1764.
3. H Saotome and K Tachibana, *Journal of the magnetic Society of Japan*, **22** (1998) 289-291.
4. J ding, X Y Liu, J Wang and Y Shi, *Materials Letters*, **44** (2000) 19-22.
5. B D Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Inc., (1977) 284.
6. D A Skoog, D M West and F J Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing (1992) 86.
7. H H Kedesdy and A Tauber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (1956) 425.
8. R M German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons Inc. (1996) 10.
9. E Klar, *Powder Metallurgy*, ASM International (1984) 40.