

## سنتز هر سینیت $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ نانو ساختار به روش ساکاروز

مهناز فلاحتیان، حسین سرپولکی\* و سید محمد میرکازمی<sup>۱</sup>

۱. گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۹۰/۱۰/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۳/۵)

چکیده -

$\text{FeAl}_2\text{O}_4$   
°C

°C

واژگان کلیدی :

## Synthesis of hercynite $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ via sucrose process

M. Falahatian, H. Sarpoolaky and S. M. Mirkazemi<sup>1</sup>

1. Ceramic Group, School of Metallurge & Materials Engineering, Iran University of Science & Technology(IUST)

**Abstract:** *The materials with spinel structures are important for their unique structural and physical properties. In the current research, nanocrystalline hercynite was synthesized using metal nitrates and a polymer matrix precursor composed of sucrose and polyvinyl alcohol (PVA) via sol-gel process. The gel was dried and then the precursor was preheated at  $1000^\circ\text{C}$  in the air atmosphere and then calcined at different temperatures in the reducing atmosphere in the graphite bed. The preheated and calcined powders were characterized using simultaneous thermal analysis, X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM). Results showed that fully*

\*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: hsarpoolaky@iust.ac.ir

*crystalline hercynite was detected in the sample calcined at 900°C. The crystal size of hercynite was different at each calcination temperature, ranging from 30 to 100 nm. VSM analysis indicated that hercynite is a paramagnetic material.*

**Keywords:** *Hercynite, Sucrose, Synthesis, Nanomaterial*

## ۱- مقدمه

هرسینیت یک مخلوط اکسیدی با ساختار اسپینل نرمال است که یک هشتم از مکانهای تتراهدرال با کاتیونهای  $Fe^{2+}$  و یک دوم از مکانهای اکتاهدرال با کاتیونهای  $Al^{3+}$  اشغال شده است [۱]. هرسینیت به صورت محلول جامد در کرومیت یافت می‌شود. اما به دلیل دشوار بودن استخراج آن انواع خالص این ماده در صنعت از طریق سنتز به دست می‌آید. پایداری هرسینیت و حضور یون  $Fe^{2+}$  شدیداً تحت تأثیر فیوگاسیته اکسیژن می‌باشد [۲]. امروزه بیشتر استفاده هرسینیت در دیرگدازهای منیزیتی بدون کروم بوده و با توجه به محدود شدن مصرف کروم در سالهای اخیر، بعد از حدود پنجاه سال دوباره در صنایع دیرگداز مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از هرسینیت در آجرهای منیزیتی و ویژگیهای مطلوبی از جمله استحکام دما بالای عالی، مقاومت بالا در برابر رشد ترک، مقاومت در برابر پوسته‌ای شدن، کوتینگ‌پذیری بسیار عالی در کوره سیمان، مقاومت شیمیایی در مقابل قلیائیه‌ها و سولفات‌ها و نیز شوک‌پذیری عالی را در پی دارد [۳]. از سوی دیگر علاوه بر کاربرد در دیرگدازها بسیاری از کاربردهای جدید از جمله کاربردهای کاتالیستی، پیگمنت و... می‌تواند داشته باشد. مطالعات نشان داده‌است که اسپینلهای حاوی فلزات انتقالی می‌توانند به عنوان کاتالیستهای مؤثری برای دهیدروژنیزاسیون اتیل بنزن در حضور  $CO_2$  عمل کنند. باتیستا [۴] و همکارانش در تحقیقی نشان داده‌اند  $FeAl_2O_4$  فعال‌ترین جامد در مقایسه با دیگر اکسیدهای اسپینلی است که این به دلیل قابلیت تجزیه شدن آن است. با سنتز هرسینیت نانوساختار با افزایش سطح ویژه و تعداد مکانهای فعال، فعالیت کاتالیستی آن افزایش می‌یابد.

سنتز هرسینیت تاکنون به روشهای متفاوتی صورت گرفته است که البته در موارد معدودی به صورت خالص به دست آمده

و اغلب همراه با فازهای جانبی دیگر و یا به صورت کامپوزیت بوده است. سنتز هرسینیت اکثراً توسط واکنشهای حالت جامد با روشهای مختلفی مانند آسیاکاری پر انرژی ترکیب  $Al-Fe_2O_3$  [۱] و یا زیتترینگ واکنشی ترکیب  $Fe_3O_4-Al_2O_3$  [۵] و همچنین سنتز هرسینیت تحت موج ناگهانی انفجار توسط ترکیب  $Al(OH)_3$  و  $Fe$  [۶] در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ صورت گرفته است. بر مبنای تحقیقات انجام شده در تنها تحقیق حاضر در مورد سنتز هرسینیت نانوساختار دو تا [۷] با استفاده از ترکیبات  $Fe(acac)_3$  و  $Al(acac)_3$  توانسته است به روش ذوبی در دمای پایین هرسینیت نانوسایز تک فاز به دست آورد.

در طول دهه‌های اخیر تکنیکهای سنتز شیمیایی برای تولید نانوذرات توسعه یافته است. معمولاً این روشها با آماده‌سازی یک محلول پیش ماده که یونها به خوبی در مقیاس مولکولی مخلوط شده‌اند شروع می‌شود. در این تکنیکها سپس روشهای مختلفی مثل اسپری درایر، فریز درایر، سل-ژل و هم‌رسوبی را به کار برده می‌شود تا فاز جامد ابتدایی را از محلول پیش ماده به دست آورند. این فازهای جامد مخلوط فیزیکی‌ای از فازهای میانی کریستالین جامد هستند (مثل اکسیدها، هیدروکسیدها، کربناتها، اکزالاتها یا سیانیدها) که گرما داده می‌شوند تا تجزیه شده و در ادامه با یک واکنش شیمیایی فاز چندجزیی مطلوب را تولید کنند.

روش ساکاروز یکی از روشهای تولید پودرهای سرامیکی اکسیدی ریزدانه است. در این روش پودر پیش ماده شامل کربوکسیلات فلز و اکسید فلز مربوط است که در توده پیرولیز شده توسط اکسیداسیون ساکاروز گیر افتاده‌اند. در دمای بین ۳۰۰ تا ۵۰۰°C مقادیر زیادی گرما در اثر سوختن باقیمانده‌های کربنی که از تجزیه پیش ماده ساکاروزی ایجاد می‌شوند آزاد می‌شود. تمامی فرایند گرمایی همراه با آزاد شدن مقادیر زیادی

به مدت یک ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  همزده شد تا یونهای فلزی به طور کامل با ساکارز واکنش دهند. با گرمادهی در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  محلول به رنگ قهوه‌ای درآمده و در نهایت با کامل شدن دهیدراسیون، ژل ویسکوز به رنگ قهوه‌ای سوخته حاصل شد. ژل حاصل در خشک کن قرار داده شدند تا در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  کاملاً خشک شود. در نهایت توده متخلخل اسفنجی شکل به دست آمده در هاون کوبیده شده و به صورت پودر در آورده شد.

در ابتدا برای به دست آوردن هرسینیت نانو ساختار از پیش ماده حاصل، پودر پیش ماده تحت اتمسفر احیا در بستر گرافیتی در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  و  $1250^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت دو ساعت کلسینه شد. در مرحله بعدی برای رفع مشکل احتمالی اتمسفر که منجر به عدم تشکیل هرسینیت شده باشد پودر پیش ماده تحت اتمسفرهای مختلف آرگون و  $95\%$  نیتروژن  $+5\%$  هیدروژن به ترتیب در دماهای  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت دو ساعت در کوره تیوبی کلسینه شدند. و همچنین برای رفع مشکل احتمالی دما نمونه دیگری در بستر گرافیتی در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت دو ساعت کلسینه شد. در مرحله بعدی کار به دلیل عدم سنتز هرسینیت به صورت تک فاز عملیات کلسیناسیون به صورت دو مرحله‌ای به این صورت که ابتدا در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت پیش پخت شد و سپس در دماهای متفاوت  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت دو ساعت کلسینه گردید و سپس سریع از کوره خارج و سرد شد.

برای جداسازی ناخالصیهای مغناطیسی احتمالی موجود در نمونه هرسینیت سنتز شده عملیات اسیدشویی بر روی نمونه هرسینیت کلسینه شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  انجام شد که این عملیات اسیدشویی به این صورت انجام شد که پودر سنتز شده در  $20\%$  HCl ریخته شد و یک سوسپانسیون ۲ گرم بر لیتر از آن تهیه شد. این نمونه به مدت یک ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  توسط همزن مغناطیسی همزده شد و سپس رسوب ایجاد شده سه بار با آب مقطر شسته شد و نهایتاً خشک شد.

گاز است. روش سنتز با زمینه پلیمری با کمک ساکاروز و پلی وینیل الکل از روشهای ساده و اقتصادی می باشد که برای تهیه پودرهای نانو سایز سرامیکی پیشنهاد شده است. آنچه که در روش به کار رفته برای سنتز نانو پودر هرسینیت در این تحقیق حائز اهمیت است استفاده از امکانات بسیار ابتدایی آزمایشگاهی و نیز بهره بردن از مواد اولیه ارزان و فراوان یعنی نمکهای آلومینیم و آهن، ساکاروز و پلی وینیل الکل است که نسبت به الکوکسیدها و سایر ترکیبات به کار رفته برای پلیمریزاسیون هم ارزاتر بوده و هم در دسترس ترند. غیر از اقتصادی بودن و سهل بودن سنتز نسبت به روشهای دیگر، مسائل زیست محیطی نیز دلیل دیگری بر برتری روش انتخاب شده برای سنتز است که عدم استفاده از ترکیبات سمی و فرار و قابل کنترل بودن گازهای خروجی به هنگام کلسیناسیون تأکیدکننده این برتری است. علاوه بر این در این روش دمای سنتز نانوذرات نسبت به روشهای دیگر کاهش یافته است. در این پژوهش برای اولین بار اسپینل هرسینیت نانو ساختار به روش ساکاروز سنتز شده و تأثیر عوامل موثر بررسی شده است [۸].

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش برای سنتز مواد اولیه نیتراهای آهن و آلومینیم آبدار و نیز ساکاروز و پلی وینیل الکل برای ایجاد زمینه پلیمری و اسید نیتریک برای کنترل pH مورد استفاده قرار گرفتند. در جدول (۱) خصوصیات مواد اولیه مورد استفاده ارائه شده است.

ابتدا محلول نیتراهای فلزی با آب مقطر با غلظت  $0/83$  مولار تهیه گردید و به طور جداگانه محلولهای  $40\%$  درصد وزنی ساکاروز و  $10\%$  درصد وزنی پلی وینیل الکل نیز در آب مقطر تهیه شدند. محلولهای پلی وینیل الکل و نیتراهای فلزی به محلول ساکاروز که روی یک هیتر همراه با همزن مغناطیسی قرار گرفته بود افزوده شدند. مخلوطهای حاصل به مدت یک ساعت همزده شدند تا محلول شفافی تهیه شود. سپس اسید نیتریک قطره قطره به آن افزوده شد تا pH در عدد ۱ ثابت شود. در ادامه این محلول

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده

ماده	فرمول	وزن مولکولی	شرکت	خلوص
نیترات آهن	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۴۰۴	Guandong chemical factory	$\geq 98\%$
نیترات آلومینیم	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۳۷۵.۱۳	Merck 7784-27-2	$\geq 95\%$
ساکاروز	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	۳۴۲	Merck 57-50-1	$\geq 95\%$
پلی وینیل الکل	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-$	۱۴۵۰۰۰	Merck 9002-89-5	$\geq 98\%$
اسید نیتریک	$\text{HNO}_3$	۶۳	Merck 28080000	۶۰%

پیک گرمایر موجود در منحنی DTA در زیر دمای  $200^\circ\text{C}$  هم مربوط به همین پدیده می باشد.

سرعت کاهش وزن در دمای بین  $200^\circ\text{C}$  تا  $400^\circ\text{C}$  به طور قابل توجهی افزایش می یابد که در منحنی DTA منجر به ایجاد پیک پهن گرمازا با دو ماکزیمم یکی در  $290^\circ\text{C}$  و دیگری در  $370^\circ\text{C}$  می شود. افزایش سرعت کاهش وزن و حضور پیک پهن گرمازا مربوط به تجزیه و احتراق پودر پیش ماده می باشد. انتشار گازهای مختلفی از جمله  $\text{NH}_3, \text{NO}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$  در مراحل اولیه عملیات حرارتی برای یک پیش ماده پلیمری با کاتیونهای فلزی یک امر معمول است. حضور پیگ گرمازای پهن می تواند مربوط به حذف مواد آلی مختلف موجود در پیش ماده سنتز شده با طبیعت های شیمیایی متفاوت باشد. در دمای بالاتر از حوالی  $400^\circ\text{C}$  وزن تقریباً ثابت می شود که نشان دهنده عدم باقی ماندن کربن و ترکیبات نیتراته است [۹].

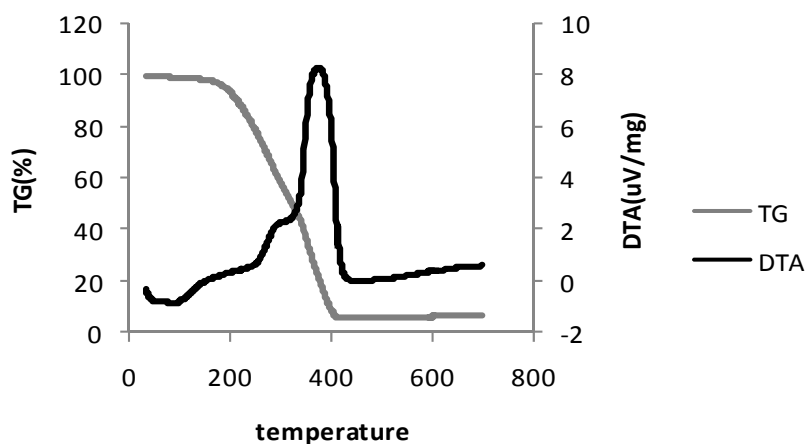
در مرحله اول عملیات کلسیناسیون نمونه در دمای  $1250^\circ\text{C}$  و  $1350^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر احیا در بستر گرافیتی انجام شد که استفاده از اتمسفر احیا به این دلیل است که سنتز هرسینیت و حضور یون  $\text{Fe}^{2+}$  شدیداً تحت تأثیر فیوگاسیته اکسیژن می باشد [۳]. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در  $1350^\circ\text{C}$  در شکل (۲) آورده شده است پیش ماده کلسینه شده در هر دو دمای  $1250^\circ\text{C}$  و  $1350^\circ\text{C}$  حاوی ترکیبات اکسیدی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می باشد و همچنین پیک شدید کربن در الگوی اشعه ایکس این ماده به واسطه ترکیبات باقی مانده از تجزیه ساکاروز و PVA دیده می شود. طیف اشعه ایکس این نمونه نشان دهنده عدم تشکیل اسپینل هرسینیت است.

تحلیل گرمایی همزمان (STA) به منظور بررسی تغییرات گرمایی و وزنی انجام شده است. تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) برای تعیین فازهای تشکیل شده در اثر کلسیناسیون پیش ماده بر روی نمونه ها انجام گردید. به دلیل مشابهت پیکهای اشعه ایکس هرسینیت و مگنتیت برای اطمینان از سنتز هرسینیت تک فاز آزمون مغناطومتر نمونه چرخنده (VSM) بر روی نمونه هرسینیت اسید شویی شده و اسیدشویی نشده انجام شد. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، به منظور بررسی ریز ساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات انجام شد. روش آماده سازی نمونه در این آزمایش به این صورت می باشد که ابتدا سوسپانسیونی از پودرها و اتانول تهیه شده و پس از پراکنده سازی توسط دستگاه التراسونیک، قطراتی از این محلول بر روی پایه شیشه ای ریخته شد و پس از تبخیر اتانول پوشش نازکی از طلا روی آنها اعمال گردید و مورد بررسی ریز ساختاری و مورفولوژیکی قرار گرفت.

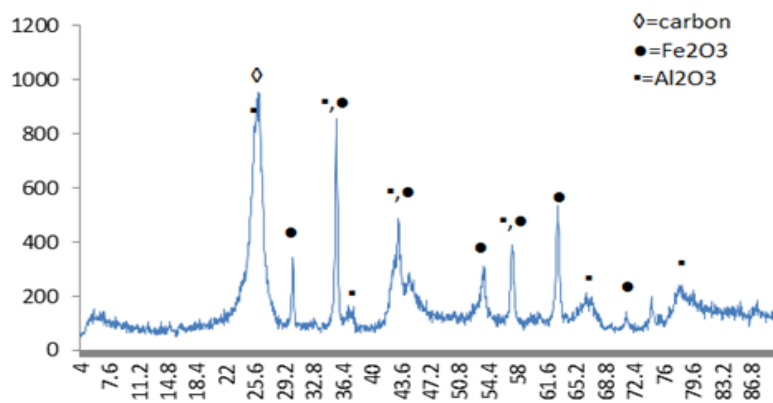
### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) نتیجه تحلیل گرمایی STA پیش ماده را که مربوط به تغییرات وزنی و تحولات گرمایی ایجاد شده با افزایش دما در پیش ماده سیاه رنگ تهیه شده را با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  نشان می دهد.

منحنی TG پیش ماده نشان دهنده کاهش وزن نمونه تا دمای  $400^\circ\text{C}$  می باشد که شامل چند مرحله می باشد. کاهش وزن نمونه در زیر دمای  $200^\circ\text{C}$  مربوط به از دست دادن مولکولهای  $\text{H}_2\text{O}$  جذب شده بر روی سطح در حین پروسه تولید می باشد.



شکل ۱- منحنی تحلیل گرمایی پیش ماده

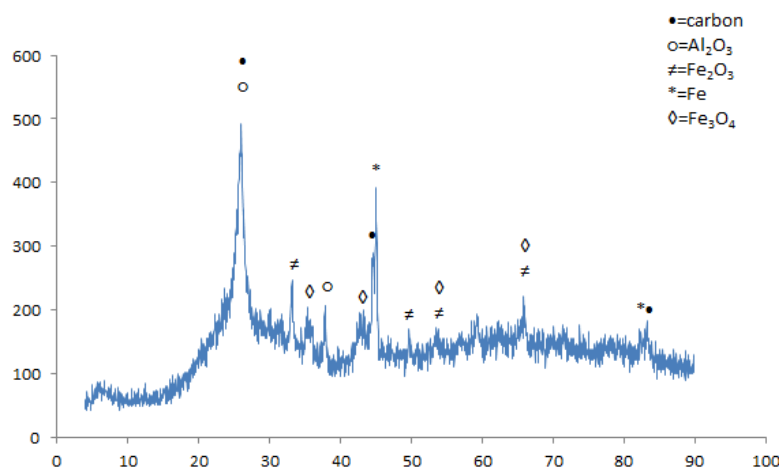


شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس پیش ماده کلسینه شده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  به صورت دفتی

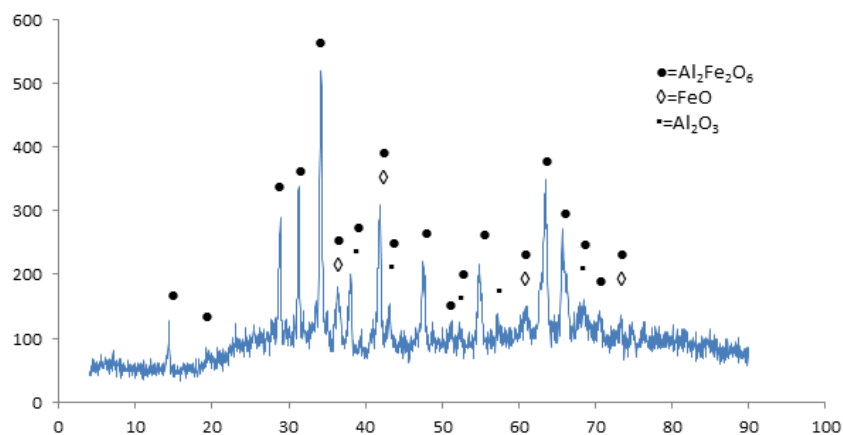
برای رفع مشکلات احتمالی اتمسفر پخت، که منجر به عدم تشکیل هرسینیت می‌شد ابتدا دو اتمسفر مختلف ۹۵٪ نیتروژن+۵٪ هیدروژن و آرگون در دماهای به ترتیب  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  مورد آزمایش قرار گرفت. الگوی اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل‌های (۳) و (۴) آورده شده است. طیف اشعه ایکس نمونه کلسینه شده تحت اتمسفر ۹۵٪ نیتروژن+۵٪ هیدروژن در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  نشان‌دهنده حضور آهن فلزی به علاوه مقادیری از فازهای اکسیدی Fe و Al است که به شدت اتمسفر احیایی بوده است. طیف اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در اتمسفر آرگون و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  نشان‌دهنده حضور فازهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و

برای رفع مشکلات احتمالی اتمسفر پخت، که منجر به عدم تشکیل هرسینیت می‌شد ابتدا دو اتمسفر مختلف ۹۵٪ نیتروژن+۵٪ هیدروژن و آرگون در دماهای به ترتیب  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  مورد آزمایش قرار گرفت. الگوی اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل‌های (۳) و (۴) آورده شده است. طیف اشعه ایکس نمونه کلسینه شده تحت اتمسفر ۹۵٪ نیتروژن+۵٪ هیدروژن در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  نشان‌دهنده حضور آهن فلزی به علاوه مقادیری از فازهای اکسیدی Fe و Al است که به شدت اتمسفر احیایی بوده است.

طیف اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در اتمسفر آرگون و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  نشان‌دهنده حضور فازهای  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در دمای ۱۴۰۰ در اتمسفر ۹۵٪ نیتروژن و ۵٪ هیدروژن



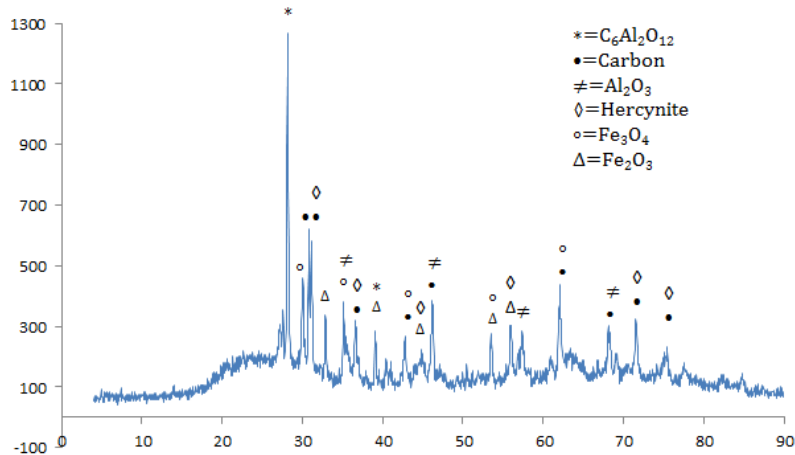
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در اتمسفر آرگون در دمای ۱۲۰۰°C

کاتیونهای فلزی تا حدودی همدیگر را پیدا کرده و با انجام واکنش تا حدودی فاز هرسینیت را تشکیل داده‌اند اما به دلیل اینکه هنوز مقادیر زیادی کربن به دلیل استفاده از اتمسفر احیا در نمونه موجود می‌باشد این فاز نتوانسته است به‌طور کامل تشکیل شود.

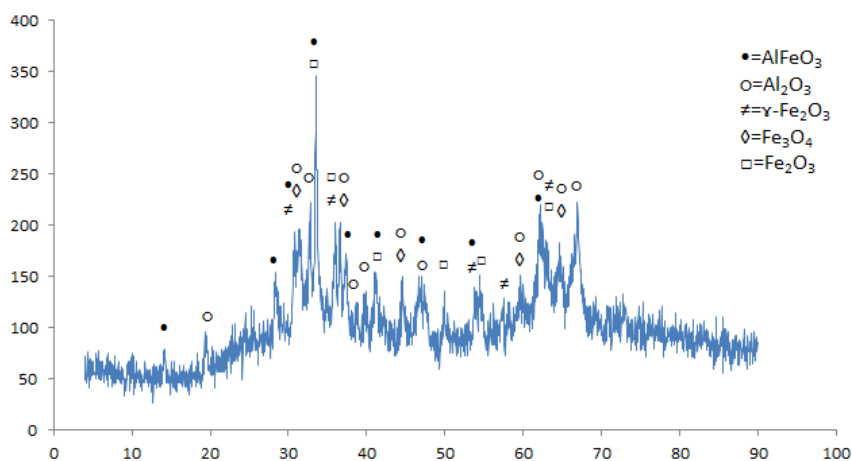
به همین دلیل در مرحله بعدی پودر پیش ماده ابتدا در دمای ۱۰۰۰°C به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا پیش پخت شد تا توده کربنی موجود حذف شده و فازهای اکسیدی آهن و آلومینیم تشکیل شده و در مرحله کلسیناسیون بعدی تحت اتمسفر احیا از واکنش بین این فازها فاز اسپینل هرسینیت

بوته ذوب شده است. نتایج طیف اشعه ایکس این نمونه در شکل (۵) نشان‌دهنده تشکیل اسپینل هرسینیت به همراه فازهای  $Fe_3O_4, Al_2O_3, Fe_2O_3, C_6Al_2O_{12}$  است.

در این مرحله با مشاهده تشکیل مقادیری هرسینیت در نمونه ذوب شده نتیجه گرفته شد که عدم تشکیل هرسینیت در مراحل قبلی احتمالاً مربوط به باقی ماندن توده عظیم کربنی و ایجاد فاصله بین کاتیونهای فلزی است که باعث شده واکنشهای لازم بین کاتیونهای فلزی برای تشکیل فاز اسپینلی نتواند اتفاق بیفتد و به همین دلیل در نمونه ذوب شده این فواصل به دلیل ذوب نمونه و ایجاد تحرک اتمی مقداری کاهش یافته و



شکل ۵- طیف اشعه ایکس نمونه کلسینه شده در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  در بستر گرافیتی

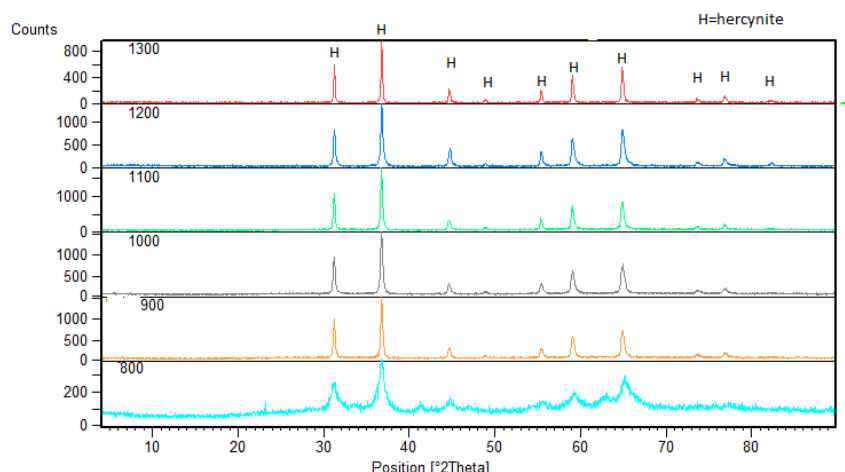


شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پیش پخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

پخت شده به منظور رسیدن به پودر نانو سایز هرسینیت در دماهای متفاوت  $900^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1300^{\circ}\text{C}$  با شرایط یکسان کلسینه شده و مورد مطالعه اشعه ایکس قرار گرفت. هدف اصلی رسیدن به پودری با درجه بلورینگی قابل قبول و در عین حال جلوگیری از رشد افراطی بلورها و همچنین ممانعت از ایجاد آگلومره‌های بزرگ و سخت که تأثیر زیادی در کاهش سطح ویژه پودر حاصل و به تبع آن کاهش خواص زیترپذیری دارد بود. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در شکل (۷) نشان داده شده است.

تشکیل شود. الگوی پراش اشعه ایکس پیش ماده پیش پخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در شکل (۶) آورده شده است. زمینه بالای طیف XRD این ماده به دلیل عدم کریستالیزاسیون کامل فازهای در حال تشکیل است. فازهای اکسید آلومینیم و اکسید آهن در این دما در حال تشکیل بوده و فاز آمورف تا حدودی تبلور یافته اما به صورت کامل متبلور نشده و مقادیری از فاز آمورف باقی مانده و باعث با بودن زمینه در طیف اشعه ایکس شده است.

سپس برای تعیین دمای کلسیناسیون مناسب، پیش ماده پیش



شکل ۷- پراش اشعه ایکس پودرهای کلسینه شده به مدت دو ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد

حضور مقادیر اندک و زیر ۵٪ آهن فلزی نسبت داده شد و برای کسب اطمینان از این فرضیه عملیات اسیدشویی بر روی این نمونه انجام شد زیرا آهن فلزی در HCl حل می‌شود ولی هرسینیت غیر قابل انحلال در این اسید می‌باشد [۱۰]. نمودار VSM پودر حاصل در شکل (۸) آورده شده است که نشان‌دهنده سنتز هرسینیت پارامغناطیس است.

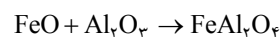
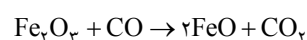
شکل (۹) ریزساختار پودر کلسینه شده در دماهای ۱۳۰۰°C و ۹۰۰°C را نشان می‌دهد. اندازه ذرات حاصله در محدوده دقت تفکیک میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در بازه ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر است که این مقدار با اعداد محاسبه شده از طریق رابطه دبای- شرر مطابقت نسبی دارد. هر چند که به نظر می‌رسد هر کدام از ذرات خود آگلومره‌ای از ذرات بسیار ریز باشد. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزایش دمای کلسیناسیون اندازه ذرات هرسینیت سنتز شده تا حدودی افزایش یافته است. شکل ذرات سنتز شده مشابه با مرفولوژی پلی‌گونال شکل ذرات با ساختار اسپینل است.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که:

۱. در نمونه‌های کلسینه شده بدون عملیات پیش پخت در دماها و اتمسفرهای مختلف به دلیل فواصل زیاد ایجاد شده

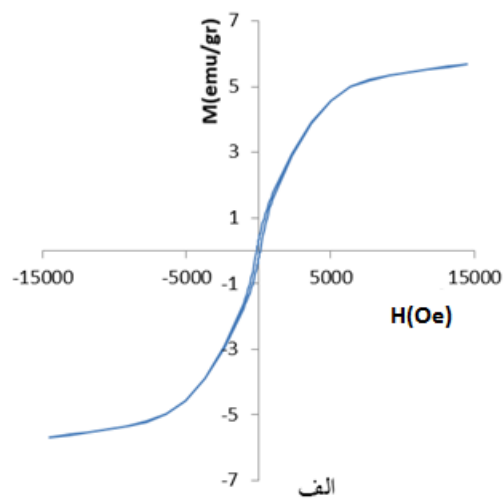
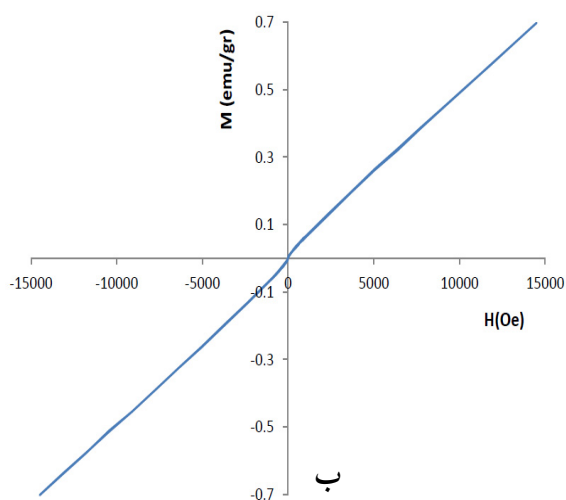
با گرمادهی پیش ماده پخت شده به صورت دفنی و ایجاد شرایط احیا ظرفیت آهن از ۳ به ۲ تغییر یافته و اکسید آهن دوظرفیتی ایجاد می‌شود و در نهایت از واکنش اکسید آهن دوظرفیتی و اکسید آلومینیم اسپینل هرسینیت تشکیل می‌شود.



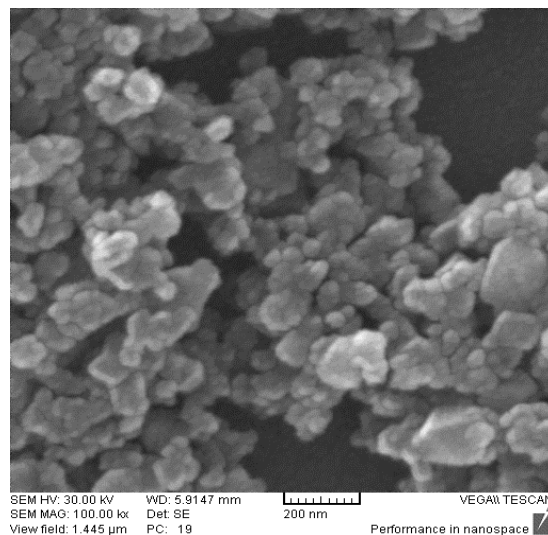
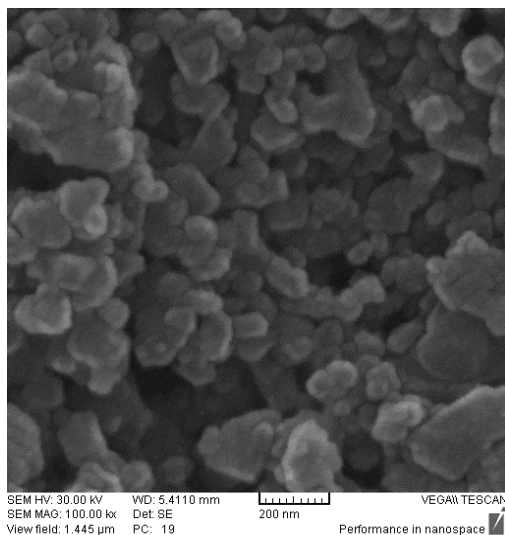
الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در شکل (۷) نشان می‌دهد که اسپینل هرسینیت در دمای ۸۰۰°C در حال تشکیل می‌باشد و آمورفیزاسون در طیف اشعه ایکس آن دیده می‌شود. اولین دمای تشکیل هرسینیت تک فاز و خالص بدون وجود زمینه آمورف حدود ۹۰۰°C است و از این دما به بعد هرسینیت به طور خالص سنتز شده است. با افزایش دمای کلسیناسیون شدت پیکها و در نتیجه درجه بلورینگی افزایش یافته است.

هرسینیت یک ماده پارامغناطیس بوده [۷] و مگنتیت ماده‌ای فرومغناطیس با اشباع مغناطیسی ۹۲ amu/gr می‌باشد [۱]. به دلیل مشابهت پیکهای اشعه ایکس هرسینیت و مگنتیت برای اطمینان از سنتز هرسینیت نتیجه تحلیل VSM نمونه کلسینه شده در دمای ۱۳۰۰°C در شکل آورده شده است که نشان‌دهنده اشباع مغناطیسی حدود ۴ amu/gr برای این نمونه است. این مقدار به





شکل ۸- تغییرات آهنربایی در برابر میدان برای الف) هرسینیت اسیدشویی نشده ب) هرسینیت اسیدشویی شده



شکل ۹- ریزساختار پودر اسپینل هرسینیتی کلسینه شده در الف)  $900^{\circ}\text{C}$  ب)  $1300^{\circ}\text{C}$

نشان‌دهنده خاصیت پارامغناطیسی و تأیید سنتز هرسینیت است.

۴. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه ذرات حاصل از کلسیناسیون پیش ماده حاصل از فرایند شیمیایی در  $900^{\circ}\text{C}$  تا  $1300^{\circ}\text{C}$  در محدوده  $30$  تا  $100$  نانومتر است که هر کدام از این ذرات آگلومره‌هایی از ذرات کوچکترند.

بین کاتیونهای فلزی ناشی از حضور توده عظیم کربن در این نمونه‌ها هرسینیت سنتز نشده است.

۲. هرسینیت تک فاز طی دو مرحله گرمادهی ابتدا در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر هوا و سپس تحت اتمسفر احیا تشکیل می‌شود. هرسینیت خالص و تک فاز در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  تشکیل می‌شود.

۳. تحلیل VSM انجام شده بر روی نمونه اسیدشویی شده

1. Andressa H. de Morais Batista

2. Dimple P. Dutta

## مراجع

1. Botta P.M., and Mercader R.C., 'Synthesis of Fe-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by High-Energy Ball Milling of Al-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Mixtures,' *Scripta Materialia*, Vol. 48, pp. 1093-1098, 2003.
2. Schollenbruch, K., and Woodland, Alan B., 'The Stability of Hercynite at High Pressures and Temperatures,' *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 37, pp.137-143, 2010.
3. G.Buchebner, H. H., "Magnesia-Hercynite Bricks: an Innovative Burnt Basic Refractory," UNITECR, pp. 427-432, 1999.
4. Batista, A. H. d. M., Ramos, F. S. O., Braga, T. P., Lima, C. L., de Sousa, F. F., Barros, E. B. D., Filho, J. M., Oliveira, A. S. d., Sousa, J. R. d., Valentini, A., and Oliveira, A. C., "Mesoporous MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Cu, Ni, Fe or Mg) Spinel: Characterisation and Application in the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence Of CO<sub>2</sub>," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, pp. 148-157, 2010.
5. Chen, j., and Yu. L., "Synthesis of Hercynite by Reaction Sintering," *European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 259-263, 2010
6. Apolenis A. V., and Tsvigunov. A. N., "Synthesis of Iron Aluminates and a New Modification of Alumina at Impact of Explosive," *Energetic Materials*, Vol. 5, pp. 37-44, 2008
7. Dutta, D. P., and Sharma., G., 'Synthesis and Magnetic Behavior of Spinel FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles," *Materials Science and engineering*, 2010.
8. Das, R. N., "Nanocrystalline Ceramics from Sucrose Process," *Materials Letters*, Vol. 47, pp. 344-350, 2001
9. Beitollahi A., Hosseini-Bay H., and Sarpoolaki, H. "Synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Powder by Sucrose Process" *Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 21, pp. 130-136, 2010
10. Sidhu, P. S and Gilkes, R.J "Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides Inhydrochloric and Perchloric Acids," *Clay and Clay Minerals*, Vol. 29, pp. 269-276, 1981.