

# ساخت و بررسی خواص مغناطیسی فریت کبالت به روش شیشه سرامیک در سیستم $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

حمیدامیری، سید محمد میرکازمی\* و علی بیت اللهی  
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۸/۰۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۸/۰۳)

**چکیده** - در این پژوهش رفتار غیربلورینه شدن ترکیب و تاثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه-سرامیک سیستم  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  برای دست یابی به فریت کبالت از روش شیشه-سرامیک مورد بررسی قرار گرفت. شیشه اولیه توسط عبور مذاب از غلظک های فولادی در حال چرخش با سرعت ۲۴۰ دور بر دقیقه، به دست آمد. نتایج XRD شیشه حاصله دست یابی به یک ماده غیربلورینه را تایید کرد. در ادامه، تحلیل گرمایی در اتمسفر نیتروژن تا حداکثر دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد روی پولک های شیشه ای با دو دانه بندی ریز (کوچکتر از  $52\ \mu\text{m}$ ) و درشت ( $0.5-0.6\ \text{mm}$ ) و با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد و براساس نتایج به دست آمده، عملیات حرارتی پولک های شیشه ای در بستری از گرافیت و در دماهای ۵۲۱، ۵۷۰ و ۶۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک و دو ساعت صورت گرفت. هم چنین رفتار تبلور فریت کبالت از شیشه با افزودن ۱٪ مولی  $\text{ZrO}_2$  به عنوان جوانه زا بررسی شد. نتایج XRD نمونه های عملیات حرارتی شده نشان داد که بخشی از فازهای تبلور یافته فریت کبالت است. با توجه به بررسی خواص مغناطیسی توسط مغناطومتر نمونه مرتعش (VSM) بهترین دما و زمان عملیات حرارتی برای رسیدن به بالاترین حد اشباع مغناطیسی دمای ۶۷۰ درجه سانتی گراد و زمان دو ساعت انتخاب شد که میزان آهنربایی آن  $11/8\ \text{emu/g}$  به دست آمد. مطالعات ریزساختاری این نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. با توجه به نتایج، میانگین اندازه ای حدود ۲۰۰ نانومتر برای ذرات فریت کبالت ساخته شده تخمین زده شد.

**واژگان کلیدی:** فریت کبالت، شیشه-سرامیک، تبلور از فاز شیشه، عملیات حرارتی، نانو ساختار

## Synthesizing $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ by Glass-Ceramic Method and Characterizing its Magnetic Properties in $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

H. Amiri, S. M. Mirkazemi\* and A. Beitollahi

Department of Material Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** In this investigation, the effect of heat treatment on magnetic properties of glass and nano-structured cobalt-ferrite glass-ceramic was studied. The glass was synthesized in the system of  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Based on DTA results, heat treatment was done at different times and temperatures. X-ray diffraction pattern of glass-ceramic showed the crystallization

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

of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and some nonmagnetic phases. The highest magnetization of 11.8 emu/g was obtained for the sample heat-treated for 2 hr at 670°C in graphite bed. Average crystallite size of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in this sample was 50 nm. Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed the formation of cobalt ferrite nanoparticles in the glass matrix.

**Keywords:** Heat treatment, Cobalt-Ferrite, Glass-Ceramic, Nano-structured

## ۱- مقدمه

در بین مواد مغناطیسی، سرامیک‌های مغناطیسی تحت عنوان فریت‌ها بعد از جنگ جهانی دوم به دلیل دارا بودن خصوصیات ویژه‌ای از قبیل رسانایی الکتریکی پایین، کارایی در فرکانس بالا و پایداری شیمیایی خوب مورد توجه قرار گرفتند و در رادارها استفاده شدند. پژوهش‌های علمی فریت‌ها از میانه قرن نوزدهم میلادی آغاز و پس از آن به‌طور جدی توسط دانشمندان برای پیشرفت صنعت پیگیری شد. در سال ۱۹۸۴ تئوری فری مغناطیس‌ها ارائه شد و پژوهش‌های پیرامون این مواد تا به امروز ادامه دارد. فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) یک ماده مغناطیسی سخت با ساختار مکعبی اسپینلی است که به‌علت ویژگی‌های مغناطیسی منحصر به فردش نسبت به فریت‌های دیگر مانند مغناطش اشباع (Ms) قابل قبول، نیروی وادارنده بالا (Hc)، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی بالا بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است [۱، ۲]. این ترکیب به‌عنوان یکی از ترکیب‌های مهم در محیط‌های ضبط مغناطیسی به‌کار برده می‌شود زیرا که بالا بودن نیروی وادارندگی مغناطیسی برای بالا بردن ذخیره سازی مغناطیسی اطلاعات عامل اصلی است [۳، ۴]. یکی از روش‌های ساخت فریت‌ها، استفاده از سیستم شیشه سرامیک است. از مزیت‌های روش شیشه سرامیک می‌توان به اختلاط اجزا در مقیاس اتمی با استفاده از فرایند ذوب و امکان کنترل اندازه ذرات، امکان کنترل تبلور فازهای مغناطیسی و انجام عملیات حرارتی دقیق برای دست‌یابی به ریزساختار مناسب، حذف تنش‌های پس‌ماند ناشی از رشد فازها به دلیل حضور فاز شیشه‌ای پس‌ماند و امکان انجام فرایند آنیل، امکان تهیه فراورده‌ها در اشکال پیچیده و خاص در فرایند ذوب، امکان تهیه ذرات فریت کامل و بی‌نقص (عاری از تنش‌ها و کرنش‌های ناشی از آسیاب ذرات) پس از اسیدشویی شیشه و

امکان جای‌گزینی یون‌های متفاوت به‌جای یون‌های آهن درون فریت و تنظیم خواص مغناطیسی اشاره کرد [۵]. در این روش پس از تهیه قطعه شیشه‌ای به‌صورت دلخواه، در مرحله بعدی این قطعه تحت عملیات حرارتی مناسبی قرار می‌گیرد تا به‌صورت جزئی یا کامل تبلور یافته، به شیشه‌سرامیک تبدیل شود. این قطعات معمولاً در حالت پایانی دارای فازهای بلوری به‌مقدار ۵۰ تا ۱۰۰ درصد هستند [۶]. البته در مورد ساخت فریت کبالت از سیستم‌های شیشه‌سرامیک کارهای پژوهشی محدودی صورت گرفته است. از دلایل آن شاید بتوان به مصرف انرژی تقریباً بالا به‌علت استفاده از فرایند ذوب، امکان تبخیر و برهم‌خوردن استوکیومتری ترکیب در هنگام فرایند ذوب، امکان جای‌گزینی‌های یونی نامطلوب در فرایند تبلور و تاثیر منفی بر خواص مغناطیسی و الکتریکی و امکان تبلور فازهای غیرمغناطیسی و نامطلوب که از معایب روش شیشه‌سرامیک است، اشاره داشت [۷]. از جمله پژوهش‌های صورت گرفته می‌توان به ساخت فریت کبالت از شیشه با ترکیب  $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  [۸] و یا از شیشه با ترکیب  $33.5\text{CaO-33.5B}_2\text{O}_3\text{-16.5Fe}_2\text{O}_3\text{-16.5CoO}$  اشاره کرد [۹]. گزارش‌ها حاکی از آن است که ساخت فریت کبالت با موفقیت در شیشه‌هایی با سیستم‌های سیلیکاتی و فسفاتی نیز انجام شده است، اما با توجه به نتایج، مشخص شده است که حداکثر میدان آهن‌ریزادای مغناطیسی در پژوهش انجام شده بر روی شیشه بوراتی به‌دست آمده است [۸]. هدف از این پژوهش دست‌یابی به آهن‌ربایش بالا از طریق ساخت فریت کبالت به‌روش شیشه‌سرامیک در سیستم  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  است. در گام‌های مختلف بر روی نمونه‌های ساخته شده، بررسی‌های لازم توسط تحلیل گرمای افتراقی (DTA)، تحلیل پراش اشعه‌ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری خواص

## جدول ۱- مواد اولیه به کار رفته در شیشه اولیه و فرمول

### شیمیایی آن

نام ماده	فرمول شیمیایی
اسید بوریک	$B_2O_3 \cdot 3H_2O$
نیترات کبالت	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
اکسید آهن	$Fe_2O_3$
سیلیس	$SiO_2$
کربنات سدیم	$Na_2CO_3$

مغناطیسی توسط دستگاه VSM انجام شد.

## ۲- مواد و روش پژوهش

برای تهیه ترکیب اولیه مذاب از اکسیدهای مختلفی استفاده شد. افزون بر اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) با کد ۱/۰۳۹۲۴ دو اکسید  $B_2O_3$  و  $SiO_2$  به ترتیب از اسید بوریک  $H_3BO_3$  با کد ۱/۰۱۶۲ و از سیلیس ۹۹/۵ درصد تأمین شد. برای تهیه اکسید سدیم ( $Na_2O$ ) از کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ ) با کد ۱/۰۶۳۹۸ استفاده شد. اکسید کبالت ( $CoO$ ) از نیترات کبالت ۶ آبه ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) با کد ۱/۰۲۵۳۶، تهیه شد. اکسید زیرکونیم ( $ZrO_2$ ) به عنوان عامل جوانه‌زا استفاده شد. همه مواد اولیه به جز  $SiO_2$  از مواد اولیه ساخت شرکت مرک تهیه شد. فهرست مواد اولیه در جدول ۱ آورده شده است.

مواد اولیه مورد نیاز برای تهیه مذاب شیشه‌ها، با دقت ۰/۰۱ گرم توزین و در هاون چینی مخلوط شدند. پس از دست‌یابی به مخلوط نسبتاً همگن و یکنواخت، مخلوط تهیه شده در بوتله آلومینایی ریخته شد و در کوره الکتریکی در اتمسفر هوا قرار گرفت. نمونه در دمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب شد. مذاب با ریختن بین غلتک‌های فولادی در حال چرخش با سرعت ۲۴۰ دور بر دقیقه، سرد و شیشه به دست آمده به صورت پولک‌های نازک تهیه شد. برای انجام تحلیل پراش اشعه ایکس، پولک‌های تهیه شده از مرحله ذوب، در هاون چینی خرد و با عبور از الک مش ۲۷۰ استاندارد ASTM پودر با دانه‌بندی ( $53\mu m$ ) تهیه شد.

تحلیل طیف اشعه ایکس به کمک دستگاه پراش Panalytical مدل Xpert و با لامپ کبالت انجام شد. نمونه‌های عملیات حرارتی شده نیز تحت تحلیل اشعه پراش ایکس قرار گرفتند. برای بررسی رفتار گرمایی نمونه‌ها و انتخاب برنامه عملیات حرارتی مناسب، تحلیل گرمایی به کمک دستگاه Netzsch مدل STA 409 PC انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، از پولک‌های شیشه‌ای پودرهای در دو دانه بندی ریز (کوچکتر از  $53\mu m$ ) و درشت ( $5-0/6mm$ ) تهیه شد. نمونه‌ها با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن تا حداکثر دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند. پس از تحلیل DTA نمونه‌ها مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای انجام فرایند بالا از کوره مخصوص عملیات حرارتی استفاده و سرعت افزایش دما مشابه تحلیل گرمایی، ۱۰ درجه بر دقیقه انتخاب شد. پس از به پایان رسیدن چرخه گرمایش در عملیات حرارتی، نمونه‌ها درون کوره تا دمای محیط سرد و سپس از کوره خارج شدند. برای تعیین فازهای تبلور یافته حین عملیات حرارتی، نمونه‌ها در هاون چینی خرد و به صورت پودری از الک مش ۲۷۰ عبور داده شدند و تحت تابش اشعه ایکس با لامپ کبالت قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختاری، نمونه‌ها پس از پوشش دهی طلا به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفتند. برای تعیین میزان آهنربایش اشباع نمونه‌ها ( $M_{max}$ ) و میدان پس‌ماندزاد مغناطیسی ( $H_c$ ) از دستگاه VSM مدل Mdk6 ساخت شرکت "مغناطیس دقیق کویر" در محدوده میدان اعمالی ۱/۵Koe و در دمای محیط استفاده شد. منحنی هیستریزس نمونه‌ها توسط این دستگاه رسم شد.

## ۳- نتایج و بحث

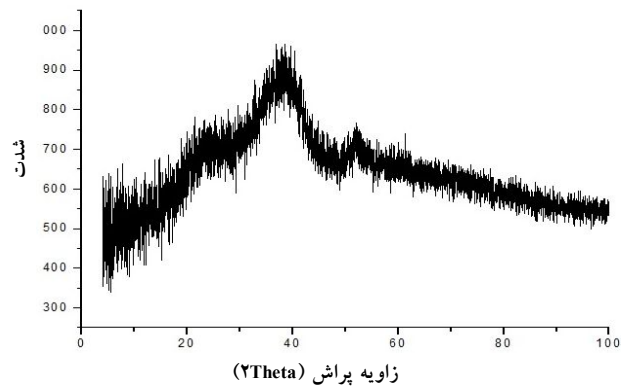
### ۳-۱- تحلیل گرمایی نمونه‌های شیشه‌ای

در این پژوهش و بر اساس مطالعات پیشین [۱۰] و اندکی تغییر در ترکیب برای دستیابی به هدف مقاله، ترکیب  $36Na_2O-12Fe_2O_3-12CoO-20B_2O_3-20SiO_2$  به عنوان

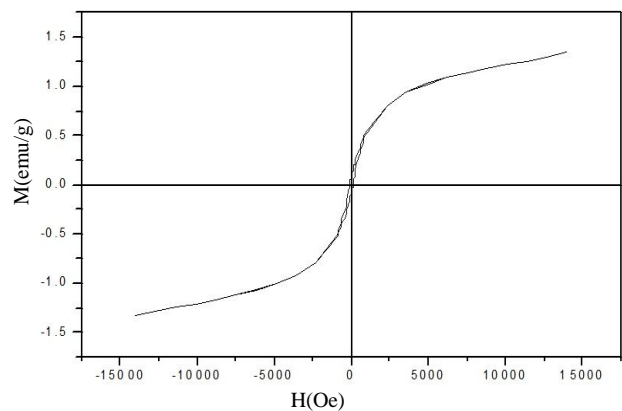
دستگاه VSM<sup>۱</sup> نشان داد که مقدار آهنربایش اشباع این نمونه معادل با ۱/۳emu/g است (شکل ۲). علت ایجاد این آهنربایش جزئی ممکن است به علت حضور مقادیر ناچیز ذرات مغناطیسی اعم از فریت کبالت یا مگنتیت باشد که به دلیل مقدار ناچیز این مواد تبلور یافته، حضور آنها توسط دستگاه XRD تشخیص داده نشده است. اندک هیستریزس مشاهده شده در شکل ۲ نیز می‌تواند ناشی از شوک گرمایی باقی‌مانده مربوط به سرمایش سریع و ایجاد تنش باقی‌مانده در شیشه بوده باشد که در مراجع به‌عنوان عاملی برای ایجاد H<sub>c</sub> بیان شده است [۱۱]. تحلیل گرمایی DTA در دو دانه‌بندی ریز و درشت بر شیشه انجام شد (شکل ۳).

ترکیب شیشه فاقد جوانه‌زا بوده و تفاوت نسبتاً زیاد بین موقعیت قله‌های گرمازا (۴۹ سانتی‌گراد) می‌تواند حاکی از تبلور سطحی در شیشه فوق باشد. برای بررسی اثر افزودن جوانه‌زا بر تشکیل فاز مغناطیسی فریت کبالت از سیستم شیشه حاضر، مقدار ۱٪ مولی از ماده ZrO<sub>2</sub> به ترکیب شیشه پایه اضافه شد [۱۲] و مذاب این ترکیب نیز مانند قبل با عبور از غلتک سرد شد. نتایج مربوط به تحلیل گرمایی (شکل ۴) نشان داد که شیشه حاوی ۱٪ جوانه‌زا با توجه به اختلاف دمای ۶۳ درجه سانتی‌گرادی بین حالت درشت و ریز دانه، نسبت به شیشه پایه تمایل بیش‌تری به جوانه زنی سطحی دارد. بنابراین حضور این جوانه‌زا نتوانست اختلاف دمایی بین حالت درشت دانه و ریز دانه را که در شیشه پایه ۴۹ سانتی‌گراد بود کاهش دهد.

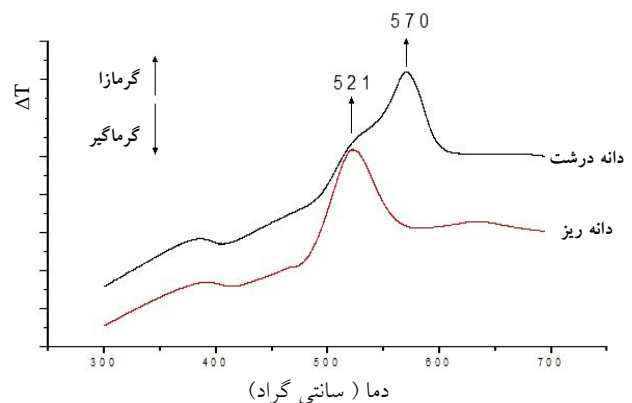
در شکل ۳ دو قله در دماهای ۵۲۱ و ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. قله مربوط به دمای ۵۲۱ چندان تیز نبود، اما قله مربوط به دمای ۵۷۰ کاملاً به‌صورت برجسته و شاخص مشاهده شد. نمونه‌ها در هر دو دما و به‌صورت دو مرحله‌ای تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. با توجه به نمودار DTA، دمای جوانه زنی ۳۹۶ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. نمونه به مدت یک ساعت در دمای جوانه‌زنی و به مدت یک ساعت در هر یک از دماهای فوق نگهداری شد. سرعت افزایش دما مطابق با تحلیل گرمایی ۱۰ درجه بر دقیقه تنظیم شد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب شیشه



شکل ۲. منحنی آهنربایش نمونه شیشه

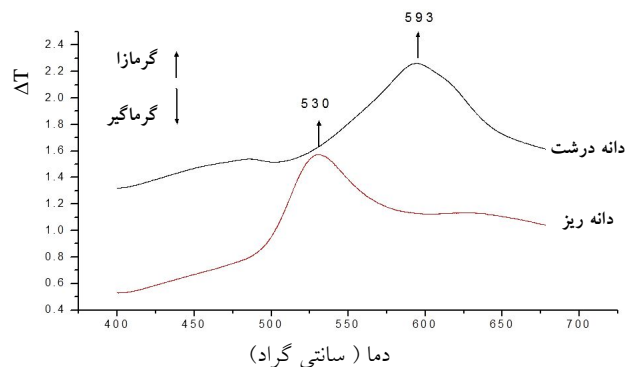


شکل ۳- تحلیل DTA شیشه در دو دانه‌بندی ریز و درشت

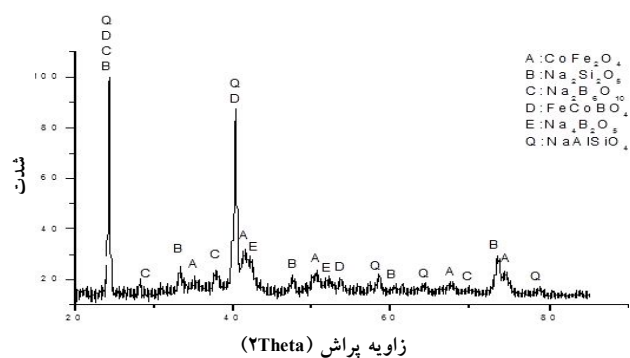
ترکیب پایه برای شیشه اولیه انتخاب شد. الگوی پراش اشعه ایکس، غیربلورینگی ترکیب اخیر را در حد دقت دستگاه XRD تایید کرد (شکل ۱).

بررسی خواص مغناطیسی شیشه به‌دست آمده توسط

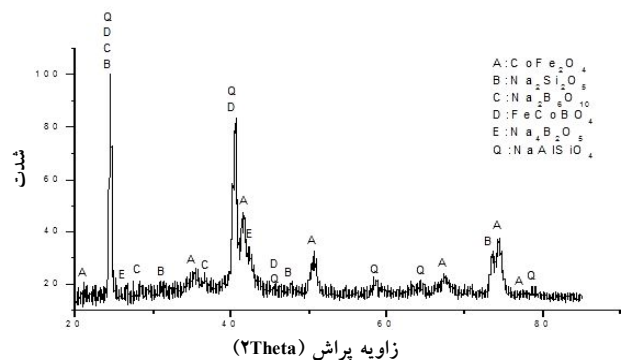
یک ساعت، شدت قله‌های مربوط به فاز فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) در مقایسه با دیگر فازهای تشکیل شده پایین تر بود (شکل ۵). پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت یک ساعت نشان داد که در مقایسه با دمای ۵۲۱ درجه سانتی گراد شدت قله مربوط به فاز فریت کبالت (A) به شدت افزایش یافته است (شکل ۶). پس می توان نتیجه گرفت که این دما (۵۷۰ درجه سانتی گراد) دمای مناسب تری برای تشکیل فاز فریت کبالت است. در ضمن در این دما احتمالاً میزان برخی فازها از قبیل  $\text{FeCoBO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  به علت ناپدید شدن و کاهش شدت برخی از قله‌ها نسبت به دمای ۵۲۱ درجه سانتی گراد کاهش پیدا کرده است. همین عامل ثابت کرد که عناصر آهن و کبالت که در دمای ۵۲۱ درجه سانتی گراد خرج تشکیل فازهای  $\text{FeCoBO}_4$  شده بودند، در این دما خرج تشکیل فاز فریت کبالت شدند و افزایش فریت کبالت در ادامه منجر به کاهش میزان فاز  $\text{FeCoBO}_4$  شد. البته با توجه به اینکه قله‌های مربوط به فریت کبالت و مگنتیت بسیار نزدیک به هم هستند احتمال وجود مگنتیت در این نمونه افزون بر فریت کبالت بسیار زیاد است. از طرفی با توجه به نزدیکی قله‌های مگنتیت به هماتیت و ماگمیت احتمال اکسیداسیون مگنتیت تشکیل شده به ماگمیت یا هماتیت در اتمسفر هوا وجود دارد که البته هیچ یک از این احتمالات (احتمال وجود مگنتیت در کنار فریت کبالت و احتمال اکسیداسیون مگنتیت به ماگمیت و هماتیت) در حد دقت XRD قابل تشخیص نیست و نیاز به بررسی دقیق تر توسط تحلیل مازباور دارد. در این نمونه و بر اساس رابطه شرر اندازه کریستالیت‌ها معادل ۲۳ نانومتر به دست آمد. برای بررسی اثر افزایش دما بر تشکیل فاز مغناطیسی و رسیدن به حداکثر مقدار فاز مغناطیسی، نمونه‌ای در دمای ۶۷۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. هم چنین برای بررسی اثر زمان بر میزان فاز مغناطیسی، این مرحله در دو زمان متفاوت ۱ و ۲ ساعت انجام شد. افزایش دمای عملیات حرارتی از ۵۷۰ به ۶۷۰ درجه سانتی گراد به طور کلی باعث افزایش شدت



شکل ۴- آنالیز DTA شیشه حاوی جوانه زا در دو دانه بندی ریز و درشت



شکل ۵- الگوی XRD نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۲۱ درجه سانتی گراد



شکل ۶- الگوی XRD نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد

### ۳-۲- بررسی تحولات فازی

در نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس هر یک از نمونه‌ها فازهای متنوعی افزون بر فاز فریت کبالت مشاهده شد. در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۲۱ درجه سانتی گراد و به مدت

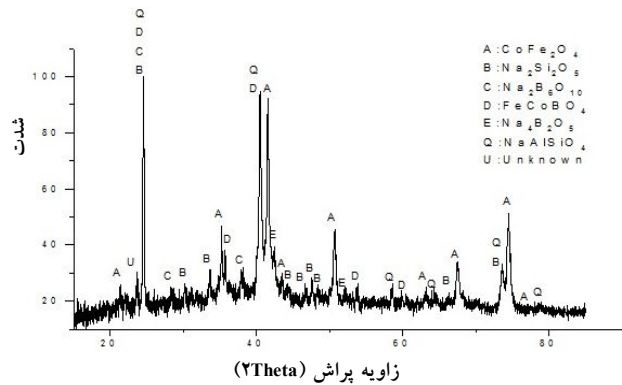
سانتی گراد و به مدت دو ساعت نشان داد که شدت قله مربوط به فریت کبالت نسبت به نمونه یک ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته افزایش داشته است (شکل ۸). به نظر می رسد شدت پیک‌های مربوط به فاز  $\text{FeCoBO}_4$  مقاداری کاهش یافته که می‌تواند یکی از دلایل افزایش شدت قله مربوط به فاز فریت کبالت باشد. در این نمونه و به‌کمک رابطه شرر اندازه کریستالیت‌های فریت کبالت برابر  $50$  نانومتر به‌دست آمد. هم‌چنین همان‌طور که در شکل‌های ۵ تا ۸ مشاهده می‌شود، فاز  $\text{NaAlSiO}_4$  نیز با علامت اختصاری Q مشخص شده است. از آن‌جایی که در مواد اولیه مورد استفاده در ترکیب شیشه، از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  استفاده نشده است احتمالاً ورود ناخالصی آلومینا از بوته می‌تواند توجیه‌کننده این مسئله باشد.

### ۳-۳- تحلیل ریز ساختاری

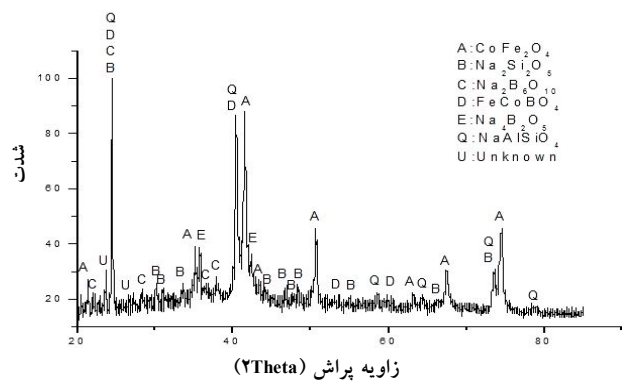
شکل ۹ تصویر ریزساختار نمونه عملیات حرارتی شده دردمای  $670$  درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت را نمایش می‌دهد. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس این نمونه، فازهای با شکل چهارگوش، همان فاز فریت کبالت شناسایی شده در نتایج پراش پرتو ایکس نمونه هستند. در شکل ۱۰ تصویر واضح‌تری از فازهای چهارگوش شکل فریت کبالت ارائه شده است. بررسی‌ها نشان داد که برخی از فازهای چهارگوش ریزتر و برخی درشت‌ترند. با توجه به شکل ۱۰ اندازه‌های حدود  $200$  نانومتر را برای ذرات فریت کبالت ساخته شده تخمین زده شد. با توجه به میزان بالای آهن و کبالت در تحلیل EDS (شکل ۱۱)، تایید شد که ذرات چهارگوش ذرات فریت کبالت هستند.

### ۳-۴- خواص مغناطیسی

در تحلیل‌ها، با توجه به حضور فازهای غیر مغناطیسی و این‌که فازهای غیربلورینه آهنربایش بسیار کمی دارند، میزان آهنربایش به‌دست آمده در نمونه‌های مختلف، به فاز مغناطیسی فریت کبالت تشکیل شده حاصل از عملیات حرارتی نسبت داده شده است. در حالتی که هیچ میان‌کنش مغناطیسی بین فاز توزیع شده در زمینه



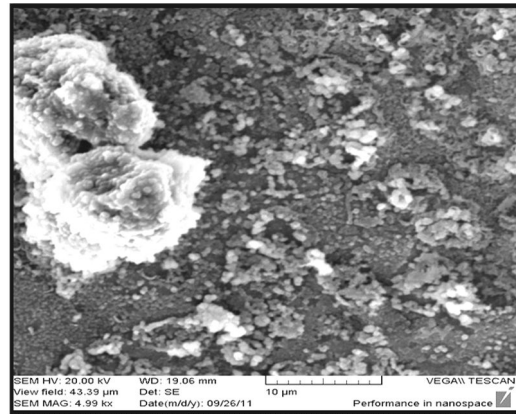
شکل ۷- الگوی XRD نمونه عملیات حرارتی شده در دمای  $670$  درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت



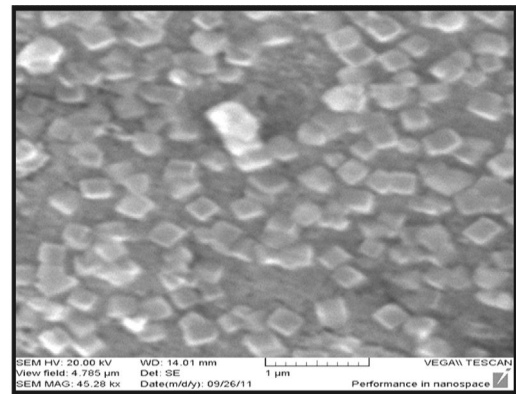
شکل ۸- الگوی XRD نمونه عملیات حرارتی شده در دمای  $670$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت

قله‌های مربوط به فاز مغناطیسی فریت کبالت شد (شکل ۷). این افزایش شدت، حاکی از تبلور بیش‌تر فاز مغناطیسی فریت کبالت از شیشه پایه است. بنابراین به‌طور کلی افزایش دما بر تشکیل بیش‌تر فاز مغناطیسی فریت کبالت اثر مثبت داشت. هم‌چنین شدت برخی از فازهای غیرمغناطیسی در این دما نسبت به دمای  $570$  درجه سانتی‌گراد کم‌تر شد. با توجه به حضور فازهای غیرمغناطیسی و اینکه فازهای غیربلورینه آهنربایش بسیار کمی دارند، می‌توان تغییرات خواص مغناطیسی نمونه‌های عملیات حرارتی شده را به تغییرات مقدار فاز مغناطیسی تبلور یافته وابسته دانست. بنابراین هرچه مقدار فاز مغناطیسی تبلور شده بیش‌تر باشد آهنربایش اشباع بیش‌تر و خواص مغناطیسی بهتری حاصل خواهد شد. نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای  $670$  درجه

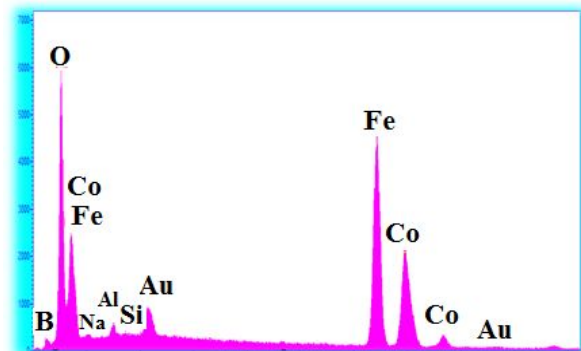
که در آن  $y$ ،  $M_{\max/d}$ ،  $M_{\max/m}$  به ترتیب کسر حجمی فاز مغناطیسی توزیع شده در زمینه، آهنربایش فاز مغناطیسی توزیع شده در زمینه و آهنربایش زمینه است [۱۳]. شکل ۱۲ نتایج مربوط به تحلیل VSM نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای ۵۲۱، ۵۷۰، ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت و همچنین نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت دو ساعت را نمایش می‌دهد. با توجه به رشد میزان آهنربایش نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد (۴ emu/g) نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۲۱ درجه سانتی‌گراد (۲/۳ emu/g)، تایید شد که میزان فاز مغناطیسی تشکیل شده از شیشه پایه در دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش پیدا کرده است. افزایش در میزان آهنربایش اشباع مغناطیسی با افزایش دما مشاهده شد و در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت به ۱۱/۸ emu/g رسید. میدان آهنربازدا نیز از نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۵۲۱ درجه سانتی‌گراد تا نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت روند صعودی را طی کرد و از  $O_e 84$  به  $O_e 604$  رسید. اما سپس در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت دو ساعت به  $O_e 474$  کاهش یافت. به طور کلی با توجه به رشد ذرات فاز مغناطیسی فریت کبالت و هم‌چنین افزایش مقدار فریت کبالت به دست آمده از شیشه اولیه، با افزایش دمای عملیات حرارتی و زمان آن که افزایش شدت قله‌های مربوطه در تحلیل پراش اشعه ایکس نیز آنرا تایید کرد، افزایش میزان آهنربایش تا ۱۱/۸ emu/g قابل پیش‌بینی و توجیه‌پذیر است. هم‌چنین عوامل بسیاری روی پارامترهای مغناطیسی میدان آهنربازدای مغناطیسی و آهنربایش پس‌ماند تأثیر می‌گذارند و این مشخصه‌های مغناطیسی به‌طورشدید تحت تأثیر ریزساختار ماده هستند. به‌طور کلی در نمونه‌های تک فاز، انیزوتروپی مغناطیسی، شکل و ابعاد کریستال‌ها، تنش‌های باقی‌مانده و عیوب کریستالی به مقدار زیادی بر این پارامترها اثر گذارند. مشخصاً تنش‌های باقی‌مانده و



شکل ۹- تصویر ریزساختار نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت G-۶۷۰



شکل ۱۱- آنالیز EDAX ذرات چهار گوش شکل

و خود زمینه وجود نداشته باشد میزان آهنربایش می‌تواند از رابطه ۱ محاسبه شود.

$$M_{\max} = yM_{\max/d} + (1-y)M_{\max/m} \quad (1)$$

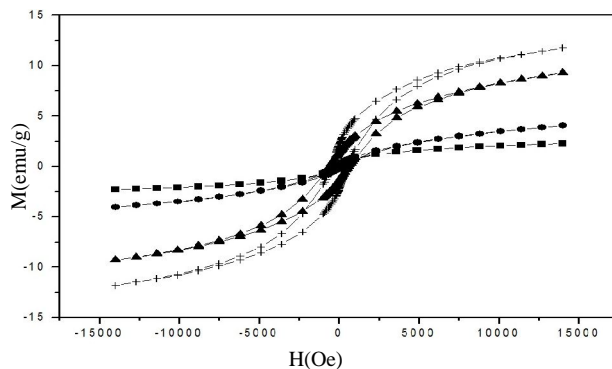
با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به کاهش میدان آهنربازدای مغناطیسی می‌توان پیش‌بینی کرد در نمونه عملیات حرارتی شده به مدت دو ساعت، افزایش اندازه ذرات و کلوخه شدن (اگلومراسیون) آن‌ها اتفاق افتاده است. هم‌چنین در برخی از گزارش‌ها افزایش در مقدار آهنربایش و میدان آهنربازدای مغناطیسی به افزایش بلورینگی ذرات فریت کبالت نسبت داده شده است [۱۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

ساخت موفق فریت کبالت در زمینه شیشه با ترکیب



انجام شد. با انجام عملیات حرارتی شیشه سریع سرد شده در دماهای ۵۲۱، ۵۷۰ و ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل فاز فریت کبالت در کنار فازهایی مانند  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ،  $\text{FeCoBO}_4$  و  $\text{NaAlSi}_4$  تأیید شد. اثر دما و زمان در میزان فریت کبالت به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از به دست آمدن بیشترین آهنربایش ( $11/8 \text{ emu/g}$ ) و در نتیجه بیشترین درصد فاز مغناطیسی در نمونه عملیات حرارتی شده به مدت دو ساعت در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد بود. بررسی ریزساختاری نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت حضور فازهای با شکل چهار گوش را تأیید نمود. با توجه به میزان بالای آهن و کبالت در تحلیل EDS، تأیید شد که این ذرات همان ذرات فریت کبالت هستند. اندازه‌ای حدود ۲۰۰ نانومتر برای ذرات فریت کبالت ساخته شده، تخمین زده شد.



شکل ۱۲- تحلیل VSM از نمونه عملیات حرارتی شده در

دمای ۵۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت (○)،  
دمای ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت (□)،  
دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت (△) و  
دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت (+)

عیوب کریستالی به عنوان عوامل ممانعت‌کننده بر سر راه حرکت دیوار سامان‌ها قرار می‌گیرند. در نتیجه مانع چرخش آسان ممان‌ها به حالت دلخواه می‌شوند و میدان آهنربازدا را افزایش می‌دهند [۱۱]. در همین راستا کاهش میدان آهنربازدای مغناطیسی در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت، نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده در همان دما به مدت دو ساعت را می‌توان به تغییر در اندازه ذرات فاز مغناطیسی و افزایش فشردگی آن‌ها مرتبط دانست. این تجمع و افزایش فشردگی در ذرات مغناطیسی باعث ایجاد آنیزوتروپی شکلی و منجر به کاهش میدان آهنربازدای مغناطیسی با افزایش فاکتور تجمع می‌شود [۱۳]. افزون بر آنیزوتروپی شکلی عامل دیگر اثرگذار بر میدان آهنربازدای مغناطیسی، آنیزوتروپی مغناطیسی مغناطوکریستالین است. به طور کلی برای ذرات چند سامان، میدان آهنربازدای مغناطیسی

#### واژه نامه

##### 1. vibrating sample magnetometer

1. Pillai, V. and Shah, D.O. "Synthesis of High-Coercivity Cobalt Ferrite Particles Using Water-in-

Oil Microemulsions", *Journal of Magnetism and Magnetic*, Vol. 163, pp 243-248, 1996.



2. Charles, S.W. , Davies, K.J. , Wells, S., Upadhyay, R.V., Ogrady, K. , El Hilo, M., Meaz, T. and Morup, S., "The Observation of Multi-Axial Anisotropy in Ultrafinecobalt Ferrite Particles Used in Magnetic Fluids", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 149, pp. 14–18, 1995.
3. Bodkar, F., Morup, S. and Linderoth, S., "Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles", *Physical Review Letters*, Vol.72, pp. 282–285, 1994.
4. Gopal Reddy, C.V., Manorama, S.V. and Rao, V.J., "Preparation and Characterization of Ferrite as Gas Sensor Materials", *Journal of Material Science Letters*, Vol. 19, pp. 775–778, 2000.
۵. بهرامی، ا.، "بررسی اثر جوانه زای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  بر رفتار تبلور و خواص مغناطیسی شیشه-سرامیک‌های سیستم  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ "، پایان‌نامه کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
۶. مارقوسیان، و.ک.، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱.
۷. میرکاظمی، س. م.، "اثر تغییر ترکیب و عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه-سرامیک‌های سیستم  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ "، پایان‌نامه دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
8. Blackburn, W.J.S. and Tilley, B.P., "The Magnetic Properties of Glass Ceramics in the  $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  System", *Journal of Material Science*, Vol. 9, pp. 1265-1269, 1974.
9. Muller, R. and Schuppel, W. "Co Spinel Powders Prepared by Glass Crystallization", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 155, pp. 110-112, 1996.
۱۰. امیراحمدی، ز.، "بررسی اثر اکسیداسیون و مقدار جوانه‌زا بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه-سرامیک‌های مگنتیتی نانو ساختار"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۷.
11. Bretcanu, O., Verne, E., Coisson, M., Tiberto, P. and Allia, P., "Temperature Effect on the Magnetic Properties of the Coprecipitation Derived Ferrimagnetic Glass Ceramics", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 300, pp. 412-417, 2006.
12. Mirkazemi, M., Marghussian, V.K., Beitollahi, A., Dou, S.X. , Wexler, D. and Konstantinov, K., "Effect of  $\text{ZrO}_2$  Nucleant on Crystallisation Behaviour, Microstructure and Magnetic Properties of  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glass Ceramics", *Journal of Ceramics International*, Vol. 33, pp. 463–469, 2007.
13. Qin, X.Y., Cao, R. and Zhang, J., "Mechanical and Magnetic Properties of  $\text{-Ni-xFe/Al}_2\text{O}_3$  Composites", *Journal of Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1530–1540, 2007.
14. Chia, C.H., Zakaria, S., Yusoff, M., Goh, S.C. , Haw, C.Y., Ahmadi, S., Huang, N.M., Lim, H.N., "Size and Crystallinity-Dependent Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals", *Journal of Ceramics International*, Vol. 36, pp. 605–609, 2010.