

تأثیر نوع مواد اولیه بر ترکیب فازی و مورفولوژی پودر مغناطیسی فریت نوع M

ابوالقاسم عطایی

استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

سعید حشمتی منش

استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

علی محمد هادیان

استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۷/۱۰/۲۲، تاریخ تصویب ۷۸/۳/۸)

چکیده

در این مقاله امکان تهیه پودر هگزا فریت باریم ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$) و هگزا فریت استرانسیم ($SrO \cdot 6Fe_2O_3$) با استفاده از مواد اولیه داخلی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات انجام شده توسط پراش اشعه X و میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، نشان داده‌اند که نوع مواد اولیه تأثیر بسزایی در روند تشکیل فاز مغناطیسی فریت و مورفولوژی آن دارد. نتایج حاصل از این کار پژوهشی نشان داد که امکان تهیه پودر فریت در صورت استفاده از سولفات باریم یا سولفات استرانسیم وجود نداشته و حضور ناخالصیهای SiO_2 و Al_2O_3 در اکسید آهن میکرونیزه معدنی نیز مانع از تشکیل فاز مغناطیسی می‌شود. استفاده از اکسید آهن مصنوعی داخلی و کربنات باریم یا کربنات استرانسیم منجر به تشکیل فاز مغناطیسی فریت با اندازه ذرات زیر میکرون می‌گردد.

کلیدواژه‌ها: هگزا فریت باریم، هگزا فریت استرانسیم، مغناطیسی، مورفولوژی، ترکیب فازی

مقدمه

فریت‌های استرانسیم یا باریم معمولاً با روش سنتی مخلوط کردن اکسیدها و کربنات‌ها تهیه می‌شوند. در این روش اکسید آهن و کربنات استرانسیم (یا باریم) با نسبت مولی مشخص با هم مخلوط شده و سپس در دمای مناسب کلسینه می‌شوند. پودر کلسینه شده جهت در هم شکستن کلوخه‌ها مجدداً آسیا می‌گردد. جهت تولید پودر فوق ریز با نیروی وادارندگی بالا از روش‌های غیر سنتی مانند هم‌رسوبی [۴ و ۳]، هیدروترمال [۶ و ۵] و سل - ژل [۷] استفاده می‌گردد.

از آنجایی که خواص پودرهای مغناطیسی و قطعات تهیه شده از آنها شدیداً وابسته به نوع و درجه خلوص مواد اولیه و ناخالصیهای همراه آنها می‌باشد، لذا برای هر ماده

علیرغم در دسترس بودن مواد مغناطیسی دائمی مدرن مانند $Nd_2Fe_{14}B$ با بیشینه مقدار انرژی مغناطیسی (BH_{max}) حدود ۱۲ برابر هگزا فریت‌های نوع M، این مواد مغناطیسی همچنان اهمیت خود را حفظ کرده و بطور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. هگزا فریت‌های نوع M با فرمول شیمیایی $MO \cdot 6Fe_2O_3$ بدلیل نیروی وادارندگی مغناطیسی^۱ بالا، ماده مناسبی برای ساخت آهنرباهای دائمی می‌باشند. نیروی وادارندگی مغناطیسی یک خاصیت ذاتی نبوده و با کنترل ریزساختار، اندازه ذرات، شکل و توزیع اندازه ذرات می‌تواند بهبود یابد. خصوصیات و نحوه تهیه هگزا فریت‌های نوع M بطور کامل توسط محققین مرور و جمع‌بندی شده‌اند [۲ و ۱].

نتایج و بحث

پودر فریت تهیه شده از اکسید آهن خالص

شکل (۱) الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن و کربنات باریم خالص را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود فاز مغناطیسی فریت باریم $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ بطور کامل تشکیل شده است که تطابق کاملی با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران دارد [۲۰]. ذرات صفحه‌ای و هگزاگونال فریت باریم با قطر متوسط حدود یک میکرون در تصویر SEM این نمونه دیده می‌شود (شکل ۲). مطالعات XRD بر روی نمونه‌هایی که با استفاده از سولفات باریم و یا سولفات استرانسیم به جای کربنات تحت شرایط مشابه تهیه شده بودند حاکی از عدم تشکیل فاز مغناطیسی فریت در آنها بوده و بررسی یک‌ها در الگوهای پراش مؤید این نکته بود که تنها فازهای میانی و غیرمغناطیسی از قبیل αFe_2O_3 و فاز پروسکیت ($SrFeO_3$) تشکیل شده بودند (شکل ۳). ذرات هگزاگونال فریت در ریز ساختار این نمونه‌ها مشاهده نگردید.

تجزیه و تحلیل نتایج فوق گواه این مدعاست که سولفات باریم و استرانسیم تحت شرایط آزمایشگاهی مورد استفاده بطور کامل تجزیه نشده و قادر به تأمین یون باریم و استرانسیم به مقدار مورد نیاز جهت تشکیل بلورهای فریت مغناطیسی نبوده است. ابتدا به نظر می‌رسید که علاوه بر عامل فوق وجود ناخالصی‌ها از قبیل سیلیس (SiO_2) در نمونه‌های سولفات مورد استفاده نیز می‌تواند به عنوان یکی از عوامل جلوگیری کننده از تشکیل فاز فریت مطرح باشد. جهت مشخص کردن تأثیر ناخالصی‌های سولفات در فرآیند تشکیل فریت، نمونه‌ای با استفاده از سولفات باریم خالص تحت شرایط فوق تهیه گردید که انجام بررسی‌های مختلف حاکی از عدم تشکیل فریت در نمونه بود. بر این اساس می‌توان ادعا نمود که خلوص ماده اولیه سولفات نقش تعیین کننده‌ای در تشکیل فاز مغناطیسی فریت ندارد.

پودر فریت تهیه شده از اکسید آهن میکرونیزه معدنی

شرکت باریت فلات ایران

به منظور بررسی قابلیت اکسید آهن میکرونیزه معدنی

اولیه با توجه به ویژگی‌های آن لازم است فرآیند مورد تجدید نظر قرار گرفته و ضمن ملحوظ کردن ویژگی‌های مطلوب، شرایط بهینه فرآیند تعیین گردد.

در این تحقیق از انواع مواد اولیه معدنی و مصنوعی داخلی جهت تولید فریت‌های باریم و استرانسیم استفاده شده و ویژگی‌های نمونه‌های بدست آمده مورد ارزیابی قرار گرفته است.

نحوه انجام آزمایش‌ها

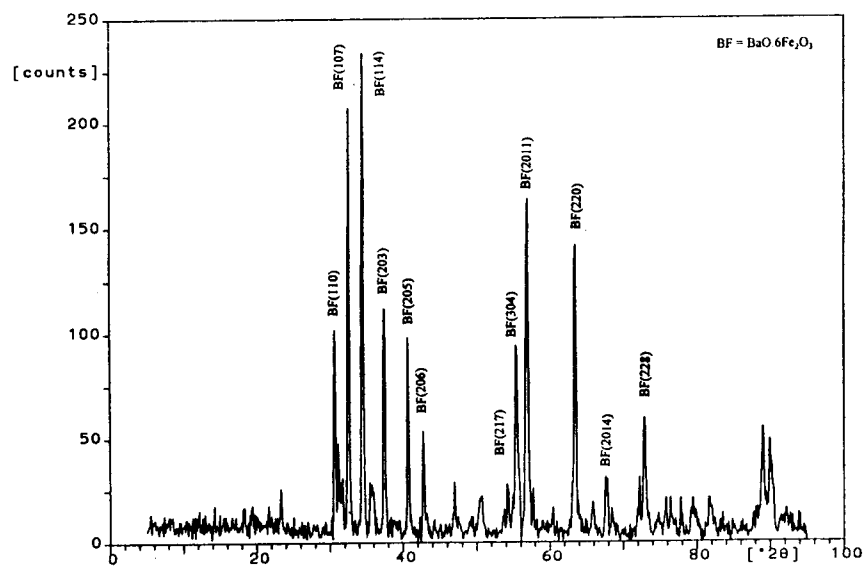
در آزمایش‌های انجام گرفته از اکسید آهن میکرونیزه معدنی شرکت باریت فلات ایران، اکسید آهن مصنوعی شرکت رنگین آهن و اکسید آهن خالص آزمایشگاهی (Merk) به عنوان منابع تأمین اکسید آهن (Fe_2O_3) استفاده شده است. جدول (۱) آنالیز شیمیایی نمونه‌های فوق را که به روش شیمی تر در موسسه تحقیقات و کاربرد مواد معدنی ایران انجام شده است، نشان می‌دهد.

به عنوان منابع تأمین کننده یون باریم و استرانسیم از سولفات باریم میکرونیزه نوع کریستالی با عیار ۹۲٪، سولفات استرانسیم (سولفات استرانسیم) دشت کویر با عیار ۹۱٪، کربنات باریم شرکت باریم شیمی با عیار ۹۸٪ و کربنات باریم و استرانسیم خالص آزمایشگاهی (Merk) استفاده گردید.

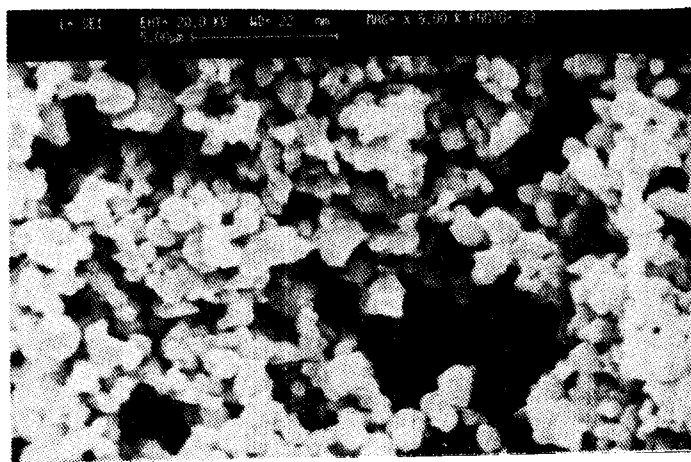
مواد اولیه با نسبت مولی $Fe/Ba(Sr) = 11$ بمدت نیم ساعت در جارمیل (Jar mill) با محفظه پلی اتیلن و گلوله‌های آلومینایی مخلوط گردیدند. سپس مواد مخلوط شده بمدت دو ساعت در دمای $1100^\circ C$ در کوره مقاومتی کلسینه شدند. شرایط انجام آزمایش‌ها بر اساس نتایج بهینه گزارش شده توسط محققین قبلی انتخاب شده است. خاطر نشان می‌سازد که چون هدف مقاله حاضر بررسی تأثیر نوع مواد اولیه در فرآیند تشکیل پودر فریت می‌باشد لذا سایر متغیرهای آزمایشگاهی از قبیل دمای کلسیناسیون، نسبت مولی و غیره ثابت نگه داشته شده‌اند. برای تشخیص ترکیب فازی از پراش اشعه X (XRD) تشعشع CuK_α و برای تعیین اندازه و شکل ذرات از میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی نمونه‌های اکسید آهن.

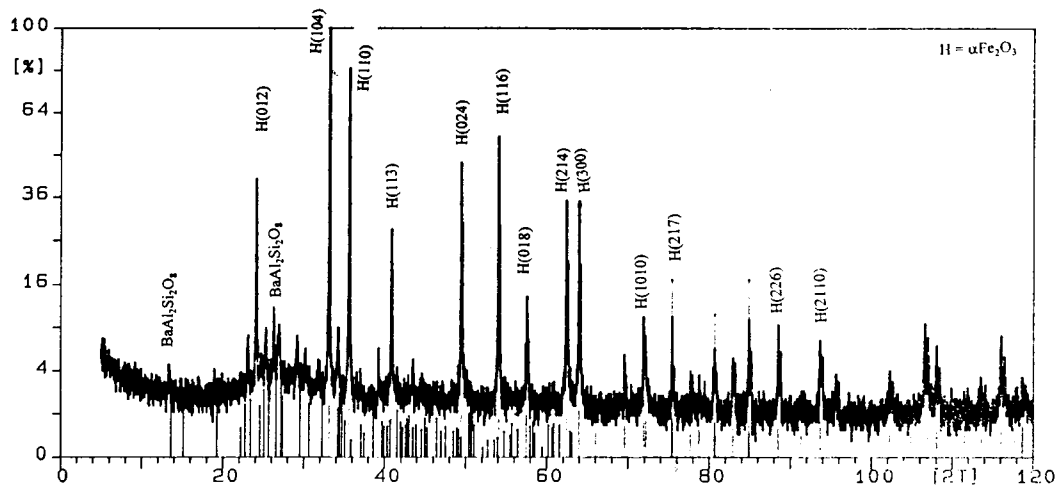
نوع نمونه	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	مواد فرار (%)
میکرونیزه (معدنی)	۸۰-۹۰	۳-۵	۷-۹	-	-	-	-	-
رنگین آهن (مصنوعی)	۸۹/۹	۰/۰۲	۰/۰۴	-	-	-	۰/۵۳	۰/۳۲
خالص آزمایشگاهی	۹۹	-	-	-	-	-	-	-



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن و کربنات باریم خالص.



شکل ۲: تصویر SEM نمونه تهیه شده از اکسید آهن و کربنات باریم خالص.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از مخلوط اکسید آهن خالص و سولفات باریم کریستالی.

نمونه‌ها نیز $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ فاز غالب می‌باشد. ترکیب فازی کامل نمونه‌های فوق در جدول (۲) خلاصه شده است.

برای تهیه پودر فریت، این اکسید با منابع مختلف تأمین یون‌های باریم و استرانسیم مخلوط و تحت شرایط ذکر شده کلسینه گردید.

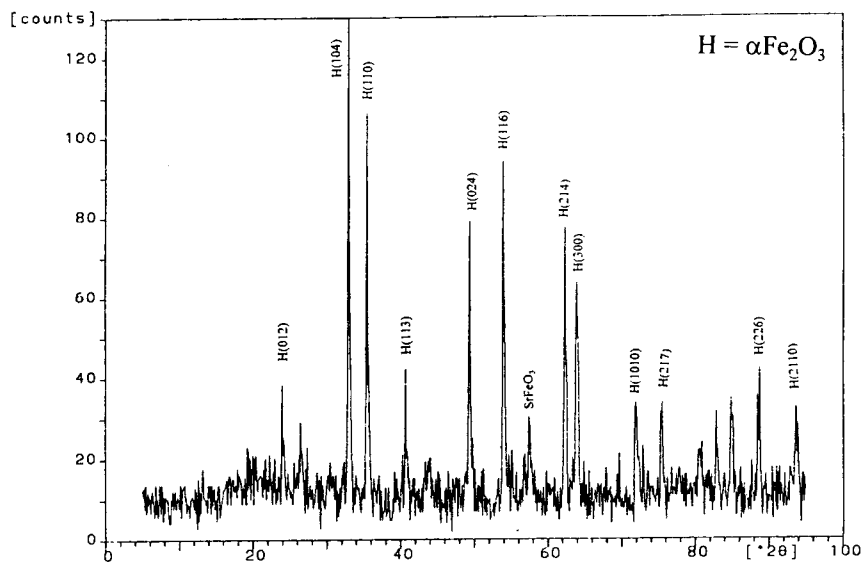
جدول ۲: ترکیب فازی نمونه‌های تهیه شده از اکسید

آهن میکرونیزه معدنی.

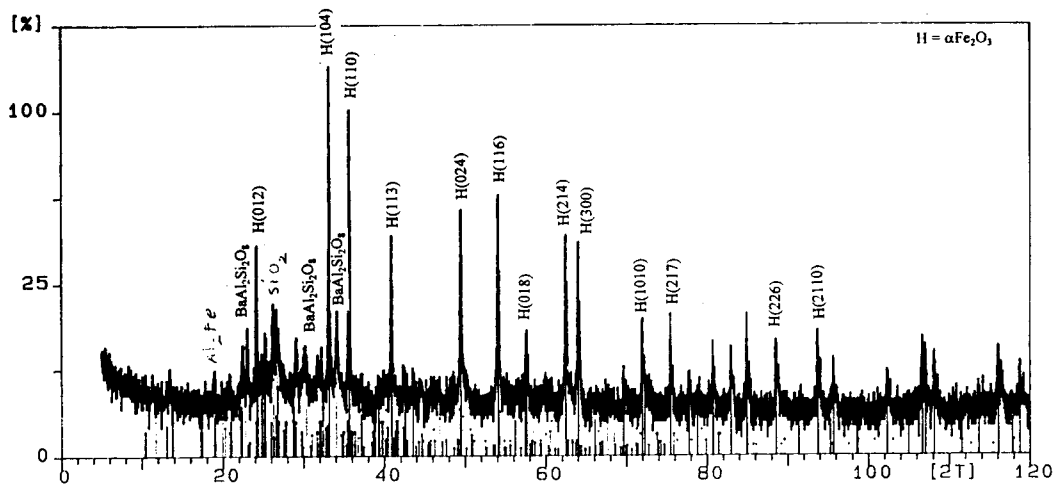
شکل (۴) الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از مخلوط اکسید آهن معدنی و کربنات استرانسیم خالص کلسینه شده است را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ترکیب فازی نمونه فوق عمدتاً شامل فاز غیرمغناطیسی $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ می‌باشد و پیک‌های مربوط به فاز مغناطیسی فریت استرانسیم در آن مشاهده نمی‌شود. الگوهای پراش اشعه X نمونه‌هایی که با استفاده از کربنات باریم خالص و کربنات باریم ایرانی تحت شرایط نمونه قبل تهیه شده بودند نیز نشان دهنده عدم تشکیل فاز مغناطیسی فریت باریم بود (شکل‌های ۵ و ۶). در این

نمونه تهیه شده از:	ترکیب فازی*
کربنات استرانسیم خالص	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrFeO}_3\text{-SiO}_2$
کربنات باریم خالص	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ba}_2\text{SiO}_4$
کربنات باریم ایرانی	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{Fe-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-BaSi}_2\text{O}_5$

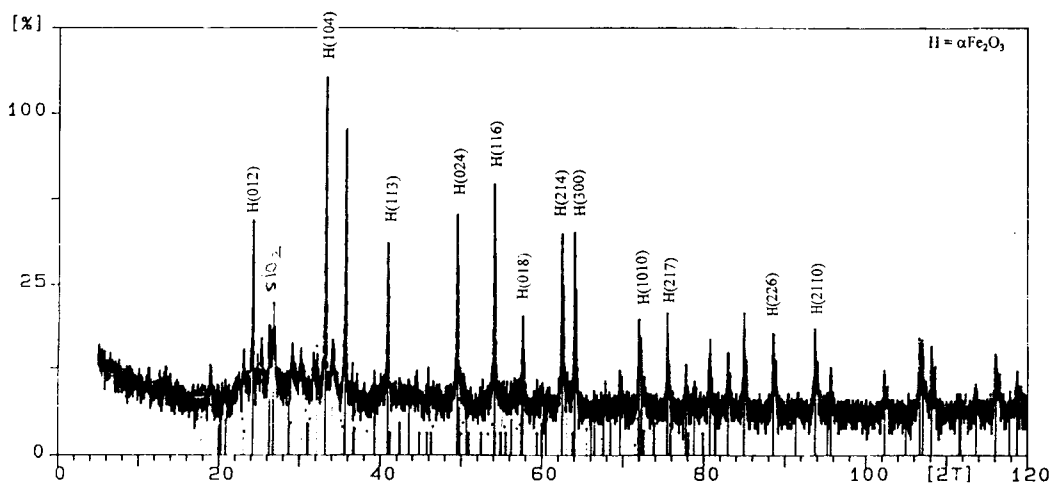
*درصد وزنی فازها از چپ به راست کاهش می‌یابد



شکل ۴: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن معدنی و کربنات استرانسیم خالص.



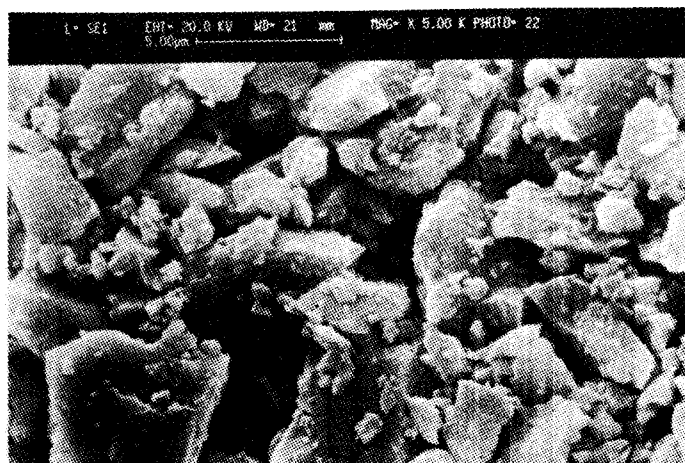
شکل ۵: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از مخلوط اکسید آهن معدنی و کربنات باریم ایرانی.



شکل ۶: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن معدنی و کربنات باریم خالص.

در نمونه‌های تهیه شده از کربنات باریم حضور دارد. حضور این ناخالصی‌ها در نمونه‌های تهیه شده که موجب برهم خوردن نسبت استوکیومتریک اکسید آهن به اکسید باریم یا استرانسیم و

بر اساس نتایج فوق می‌توان گفت که امکان تهیه فریت استرانسیم و یا فریت باریم با استفاده از این اکسید آهن معدنی ممکن نیست. همانطور که در جدول (۲) ملاحظه می‌شود SiO_2 خالص در کلیه نمونه‌ها و در ترکیب با باریم



شکل ۷: تصویر SEM نمونه تهیه شده از مخلوط اکسید آهن معدنی و کربنات باریم ایرانی.

نشان می‌دهد. ذرات بسیار ریز و هگزاگونال فریت استرانسیم در تصویر میکروسکپ الکترونی این نمونه بخوبی در شکل (۱۰) قابل مشاهده است. اندازه متوسط این ذرات کمی ریزتر از نمونه قبل بوده و حدود $0.8 \mu\text{m}$ میکرون می‌باشد.

الگوی پراش اشعه X نمونه‌ای که با استفاده از کربنات باریم ایرانی تحت شرایط مشابه با نمونه‌های فوق تهیه شده در شکل (۱۱) ملاحظه می‌شود. فاز غالب در این نمونه نیز فریت باریم بوده و پیک‌های مربوط به فازهای غیرمغناطیسی در آن مشهود نیست. اندازه متوسط ذرات فریت باریم حدود $0.7 \mu\text{m}$ میکرون بوده و شکل ذرات مشابه دو نمونه فوق و هگزاگونال صفحه‌ای است.

تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از مطالعات XRD و SEM بر روی نمونه‌های تهیه شده از اکسید آهن شرکت رنگین آهن و کربنات باریم یا استرانسیم (صرفنظر از نوع آن) نشان‌دهنده قابلیت بالای اکسید آهن فوق جهت تهیه فازمغناطیسی فریت باریم یا استرانسیم می‌باشد. فریت تهیه شده از این اکسید آهن در مقایسه با فریت تهیه شده از اکسید آهن آزمایشگاهی خالص از نظر خلوص تقریباً مشابه ولی دارای اندازه ذرات ریزتر می‌باشد. ریزی ذرات اکسید آهن مصنوعی (اکثر زیر $0.5 \mu\text{m}$ میکرون می‌باشد)

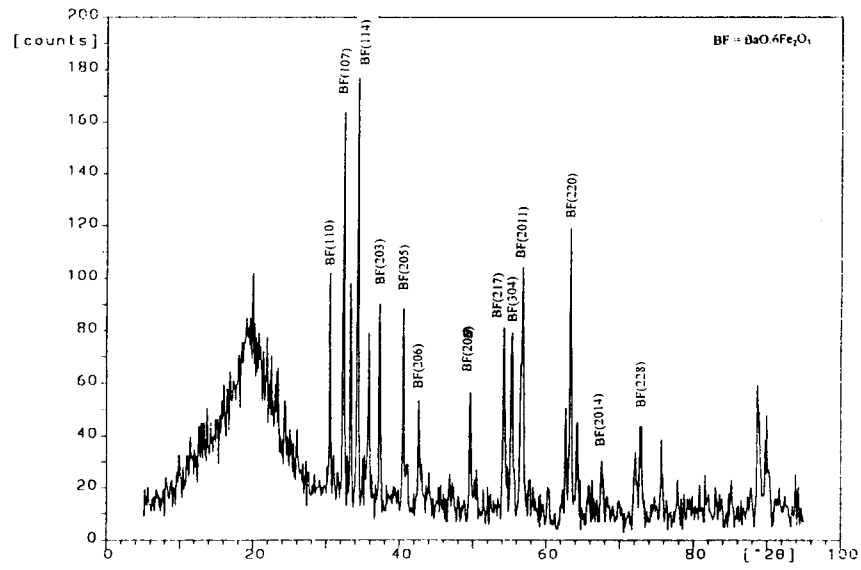
ممانعت از تشکیل فاز مغناطیسی فریت می‌گردد ناشی از ناخالص بودن مواد اولیه می‌باشد (جدول ۱ ملاحظه شود). در تأیید نتایج XRD، بررسی‌های انجام گرفته با SEM نیز مؤید عدم تشکیل ذرات صفحه‌ای فریت در نمونه‌های فوق است (شکل ۷).

پودر فریت تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی داخلی

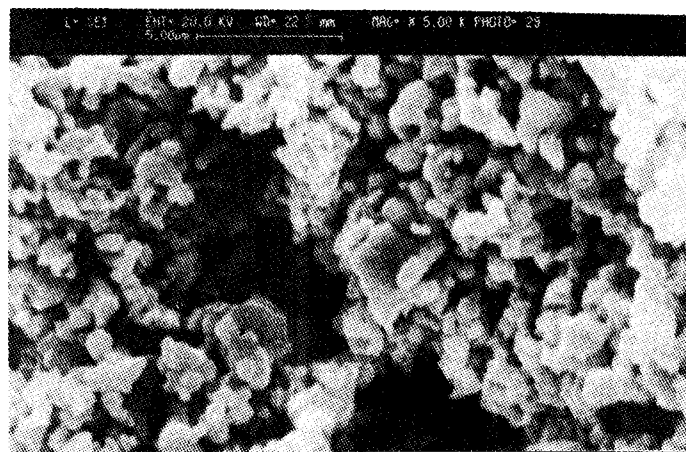
اکسید آهن تهیه شده از شرکت رنگین آهن که به صورت مصنوعی تهیه شده با کربنات استرانسیم و کربنات باریم خالص، کربنات باریم ایرانی، سولفات باریم کریستالی شرکت باریت و سولفات استرانسیم دشت کویر مخلوط شده و سپس کلسینه شده است.

الگوی پراش اشعه X نمونه‌ای که با استفاده از کربنات باریم خالص تهیه شده در شکل ۸ نشان داده شده است. آنالیز الگوی مذکور نشان دهنده آنست که فریت باریم بطور کامل تشکیل شده و اثری از فازهای میانی و ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود. تصویر SEM نمونه فوق نشان‌دهنده تشکیل ذرات صفحه‌ای و هگزاگونال فریت باریم با اندازه متوسط $0.9 \mu\text{m}$ میکرون است (شکل ۹).

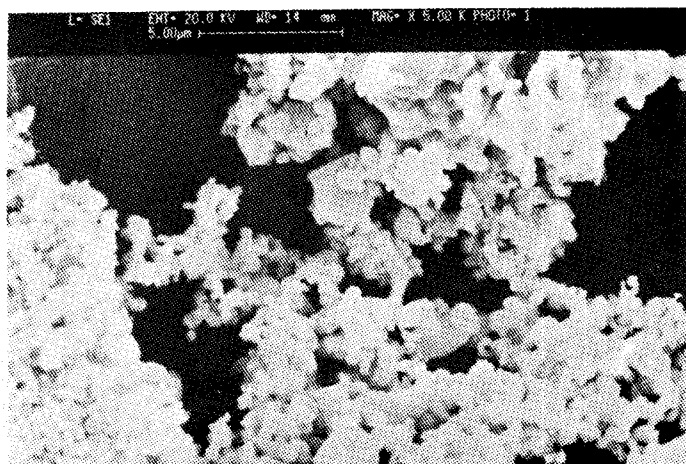
آنالیز الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از کربنات استرانسیم خالص نیز تشکیل کامل فریت استرانسیم را



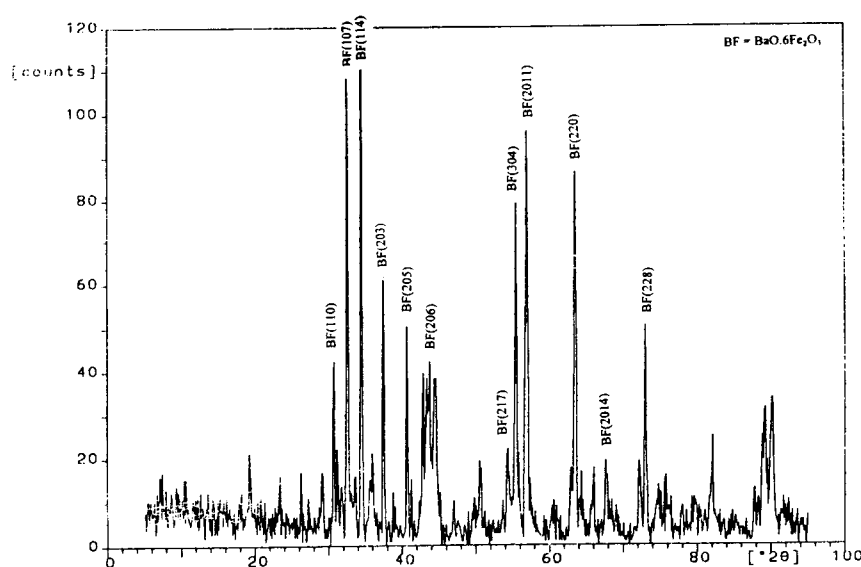
شکل ۸: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و کربنات باریم خالص.



شکل ۹: تصویر SEM نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و کربنات باریم خالص.



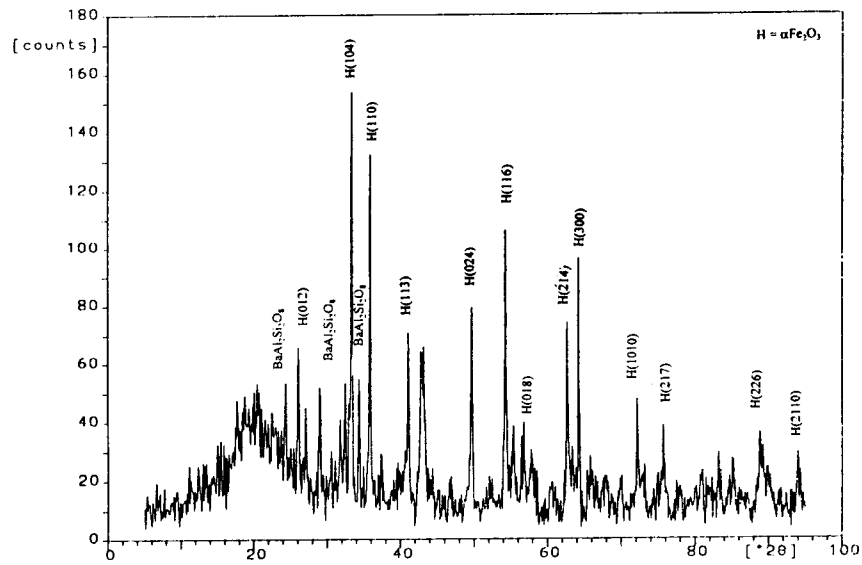
شکل ۱۰: تصویر SEM نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و کربنات استرانسیم خالص.



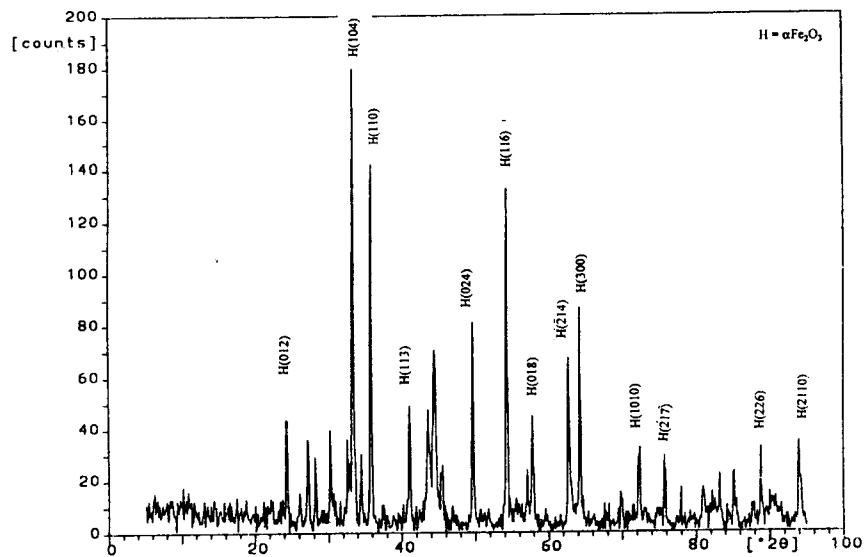
شکل ۱۱: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و کربنات باریم ایرانی.

کریستالی شرکت باریت و سولفات استرانسیم دشت کویر نیز عمدتاً شامل فازهای غیر مغناطیسی بوده و تشکیل فاز مغناطیسی فریت در الگوهای پراش اشعه X آنها مشاهده نمی‌شود (شکل‌های ۱۲ و ۱۳). عدم توانایی ماده اولیه سولفات در تأمین یون‌های باریم و استرانسیم مورد نیاز واکنش تشکیل فریت عامل اصلی ممانعت کننده از تشکیل فاز فریت می‌باشد. در تأیید نتایج حاصل از بررسی‌های XRD، بررسی مورفولوژی ذرات نمونه‌های

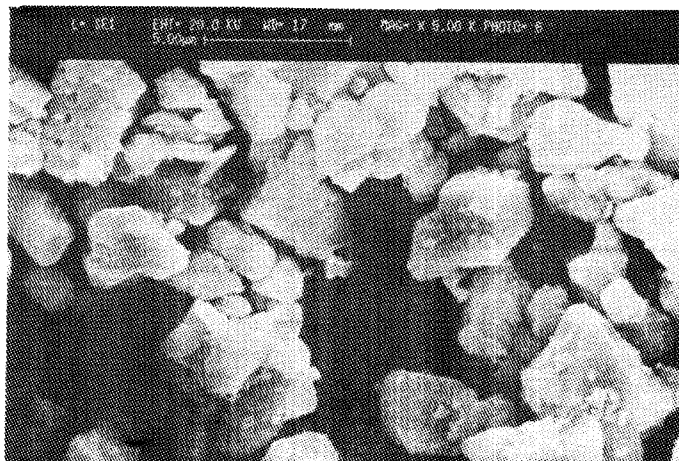
عامل اصلی ریز شدن ذرات فریت حاصل از آن نیز می‌باشد. مورفولوژی ذرات فریت حاصل از اکسید آهن فوق قابل مقایسه با مورفولوژی فریت حاصل از روش‌های شیمیایی (نظیر هم‌رسوبی) می‌باشد. توجه به این نکته ضروری است که نمونه‌های فوق تحت خردایش بعد از کلسیناسیون قرار نگرفته است. همانطور که اکسید آهن خالص قابلیت تشکیل فاز فریت را ضمن مخلوط شدن با سولفات باریم یا استرانسیم ندارد، ترکیب فازی نمونه‌های تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و سولفات باریم



شکل ۱۲: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و سولفات باریم کریستالی.



شکل ۱۳: الگوی پراش اشعه X نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و سولستین دشت کویر.



شکل ۱۴: تصویر SEM نمونه تهیه شده از اکسید آهن مصنوعی و سلسنتین دشت کویر.

۳ - استفاده از اکسید آهن مصنوعی داخلی و کربنات باریم یا کربنات استرانسیم منجر به تشکیل فاز مغناطیسی فریت با اندازه ذرات زیر میکرون می‌گردد. اندازه این ذرات در مقایسه با پودر فریت تهیه شده از مواد اولیه خالص ریزتر می‌باشد که این مسأله می‌تواند ناشی از ریز بودن ذرات اکسید آهن مصنوعی (حدود ۰/۵ میکرون) و شکل کروی آنها باشد.

قدردانی

بدین وسیله از معاونت محترم توسعه، برنامه ریزی و نوسازی وزارت معادن و فلزات بدلیل حمایت مالی و کارشناسان محترم آن معاونت به خاطر همکاری‌های بیدریغ آنها تشکر می‌شود. همچنین از ریاست و معاونت محترم پژوهشی دانشکده فنی دانشگاه تهران و مسئولین گروه مهندسی متالورژی و مواد بخاطر در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی قدردانی می‌گردد.

تهیه شده از ترکیبات سولفات توسط SEM نیز حاکی از عدم حضور ذرات صفحه‌ای هگزاگونال فریت در ریزساختار می‌باشد. شکل (۱۴) تصویر میکروسکپ الکترونی نمونه تهیه شده از سلسنتین دشت کویر را نشان می‌دهد. بطوریکه ملاحظه می‌شود حضور ناخالصی‌ها موجب درهم‌جوشی و درشت شدن ذرات شده است.

نتیجه گیری

جمع بندی نتایج حاصله نشان می‌دهد که:

- ۱ - امکان تهیه پودر مغناطیسی فریت با استفاده از اکسید آهن میکرونیزه معدنی صرفنظر از نوع ترکیبات باریم یا استرانسیم بکار برده شده وجود ندارد. در بهترین شرایط مقدار فاز مغناطیسی تشکیل شده زیر ۱۰٪ می‌باشد.
- ۲ - امکان تهیه پودر فریت خالص با استفاده از سولفات باریم و سولفات استرانسیم حتی در صورت بکار بردن اکسید آهن خالص مقدور نیست.

مراجع

- 1- Kojima, H. Wohlfarth, E. P. (1982). *Ferromagnetic Materials*. North Holland Amsterdam, Vol. 3, ch. 5, 305.
- 2 - Stablein, H. *Ferromagnetic Materials*. North Holland Amsterdam, Vol. 3, ch. 7, 441.
- 3 - Date, S. K. et al, (1989). *Proceedings of the International Conference on Ferrites*, Bombay, India, 55.

- 4 - Panko, V. V. et al., (1993). *J. Mag. Mag. Mat.*, Vol. 120, 69.
- 5 - Lin, C. H. et al., (1990). *IEEE Trans. Mag. Mat.*, Vol.26, 15.
- 6 - Ataie, A. et al., (1995). *J. Mat. Sci.*, Vol. 30, 1429.
- 7 - Surig, C. et al., (1994). *IEEE Trans. Mag. Mat.*, Vol. 30, No 6, 4092.

واژه نامه :

1 - Coercivity

وادارندگی مغناطیسی

