

تأثیر اتمسفر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک

مگنتیت با سیستم $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$

امین محمدپور، سید محمد میر کاظمی، علی بیت‌الهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

mirkazemi@just.ac.ir

چکیده: در تحقیق حاضر شیشه با سیستم $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$ در اتمسفرهای احیایی هیدروژن، نیتریدی آمونیاک گازی و خنثی آرگون و بستر گرافیتی در دمای 590°C به مدت ۱ عملیات حرارتی شده است و تأثیر اتمسفر بر فازهای تشکیل شده هنگام تبلور فاز مگنتیت و همچنین خواص مغناطیسی شیشه سرامیک مگنتیت بررسی شده است. شناسایی فازهای تشکیل شده، توسط پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی بوسیله مغناطیس‌سنج نمونه مرتعشی انجام شد. در نمونه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت و اتمسفر آرگون، فاز مگنتیت تشکیل شد و مغناطش اشباع شیشه پایه بعد از تبلور حدود 19 emu g^{-1} بدست آمد. در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر احیایی، فازهای مغناطیسی مگنتیت و آهن آلفا مشاهده شد. وجود آهن آلفا باعث افزایش مغناطش اشباع تا 27 emu g^{-1} شد. در شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر آمونیاک گازی، فازهای نیتريد آهن مشاهده نشد و تنها فاز مگنتیت تبلور یافت. مغناطش اشباع این نمونه $18/3\text{ emu g}^{-1}$ بدست آمد.

کلید واژه: شیشه سرامیک، مگنتیت، آهن آلفا، اتمسفر احیایی، اتمسفر نیتریدی

۱- مقدمه

فریت‌ها یکی از گروه‌های بسیار پر کاربرد اکسیدهای مغناطیسی هستند. این مواد به دلیل خواص مغناطیسی و الکتریکی خوب خصوصیتی مانند مقاومت الکتریکی بالا و خواص مغناطیسی مطلوب در فرکانس‌های بالا و همچنین به خاطر کاربردهای آن‌ها در الکترونیک، فناوری ذخیره اطلاعات با دانسیته بالا، ساخت فروسیال، هسته‌های مغناطیسی، جذب امواج مایکروویو و پزشکی مورد توجه هستند [۱]. مگنتیت (Fe_3O_4) یکی از فریت‌های نرم مغناطیس حاوی یون‌های دو و سه ظرفیتی آهن در ساختار اسپینل معکوس است [۲]. در سال‌های اخیر استفاده از ذرات مگنتیت در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. جهت استفاده در این کاربرد، ذرات مگنتیت باید زیست‌سازگار باشند، قابلیت اتصال به مواد بیولوژیک را داشته باشند و توسط سیستم ایمنی بدن دفع نشوند. بدین منظور ایجاد تغییراتی در سطح مگنتیت و یا استفاده از ذراتی با اندازه مناسب (سوپرپارامغناطیس) مدنظر است [۳، ۴]. خواص شیمیایی نانوذرات مغناطیسی وابستگی زیادی به روش سنتز آن‌ها دارد. سنتز نانوذرات مگنتیت اغلب به روش‌های شیمیایی انجام شده است [۵]. همچنین این نانوذرات به روش شیشه سرامیک نیز سنتز شده‌اند، از مزایای این فرآیند، اختلاط اجزاء در مقیاس اتمی هنگام ذوب، تبلور کنترل شده فاز مغناطیسی هنگام عملیات حرارتی و امکان سنتز ذرات مغناطیسی عاری از تنش بیان شده است [۷]. در سال‌های اخیر تحقیقاتی بر روی شیشه سرامیک مگنتیت جهت کاربردهای

پزشکی مانند درمان سرطان انجام شده است [۶-۱۲]. رفتار تبلور، مقدار فازهای تبلور یافته و ریزساختار نهایی پارامترهای مهم در کنترل خواص مغناطیسی شیشه‌های سرامیک‌ها است. در میان پارامترهای فرآیند سنتز، مانند دما، نرخ گرمایش، زمان و اتمسفر، دما نقش مهمی در تبلور فاز مگنتیت دارد. در تحقیق گذشته تبلور فاز مگنتیت در شیشه با سیستم $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ZnO بررسی شده است [۱۳]. در تحقیق حاضر اثر اتمسفر عملیات حرارتی هنگام تبلور بر فازهای تشکیل شده و خواص مغناطیسی شیشه سرامیک مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت تجربی

ترکیب شیشه پایه با استفاده از تحقیقات قبلی انتخاب شد [۱۳]. برای تهیه شیشه پایه با سیستم $0.1\text{ZnO}-0.2\text{SiO}_2$ ترکیب $0.2\text{B}_2\text{O}_3-0.24\text{Fe}_2\text{O}_3-0.35\text{Na}_2\text{O}$ (نسبت مولی) از اکسید آهن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (کد ۱۰۳۹۲۴)، اسید بوریک H_3BO_3 (کد ۱۰۰۱۶۲)، کربنات کلسیم CaCO_3 (کد ۱۰۲۰۶۹) و کربنات سدیم Na_2CO_3 (کد ۱۰۶۳۹۸) شرکت مرک^۱ و کوارتز خلوص بالا (>۹۹٪) شرکت ستران استفاده شد. مواد اولیه مورد نیاز جهت تهیه مذاب شیشه، با دقت ۰/۰۱ گرم توزین و در هاون چینی مخلوط شد. پس از دستیابی به مخلوط نسبتاً یکنواخت، مخلوط پودرها داخل بوتله آلومینایی ۵۰ cc (با خلوص ۹۹٪) ریخته و در کوره الکتریکی در دمای ۱۳۲۰°C ذوب شد. جهت جلوگیری از پرت حرارتی B_2O_3 ، پس از خروج مواد فرار، از دمای ۸۰۰°C تا دمای ذوب از درپوش استفاده شد. به منظور یکنواخت‌سازی و حباب‌زدایی، مذاب به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ذوب نگهداری شد. جهت سرد کردن سریع شیشه‌ها و جلوگیری از تبلور فاز مگنتیت، مذاب حاصل بین غلتک‌های فولادی در حال چرخش سرد شد. شیشه حاصل به صورت پولک‌های نازک با ضخامت حدود $70\mu\text{m}$ بدست آمد. با توجه به نتایج تحقیقات قبلی دما و زمان عملیات حرارتی انتخاب شد [۱۳]. عملیات حرارتی شیشه به منظور تبلور فازهای بلورین در دمای ۵۹۰°C به مدت ۱ ساعت در بوتله عایق‌بندی شده با بستر گرافیت و همچنین در کوره تیوبی تحت اتمسفر خنثی آرگون، احیایی هیدروژن و نیتريدی آمونیاک انجام شد. شرایط عملیات حرارتی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. بررسی فازهای تشکیل شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس پودری PANalytical-Xpert-PRO که از اشعه $\text{Cu K}\alpha$ (۴۰ kV، ۴۰ mA) استفاده می‌کرد، انجام شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعشی (VSM^۲) مدل MDK6 شرکت مغناطیس دقیق یزد، میزان دقیق در دمای ۲۰°C اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- شرایط عملیات حرارتی نمونه‌ها جهت تبلور فازهای بلورین

نمونه	GC	GC-Ar	GCNP	GCNB	GCH
محیط عملیات حرارتی	بستر گرافیتی	گاز آرگون	گاز آمونیاک	گاز آمونیاک	هیدروژن
جریان گاز	-	300 mL min^{-1}	200 mL min^{-1}	200 mL min^{-1}	450 mL min^{-1}
نمونه عملیات حرارتی شده	پولک شیشه	پولک شیشه	پودر شیشه (> $53\mu\text{m}$)	پولک شیشه	پولک شیشه

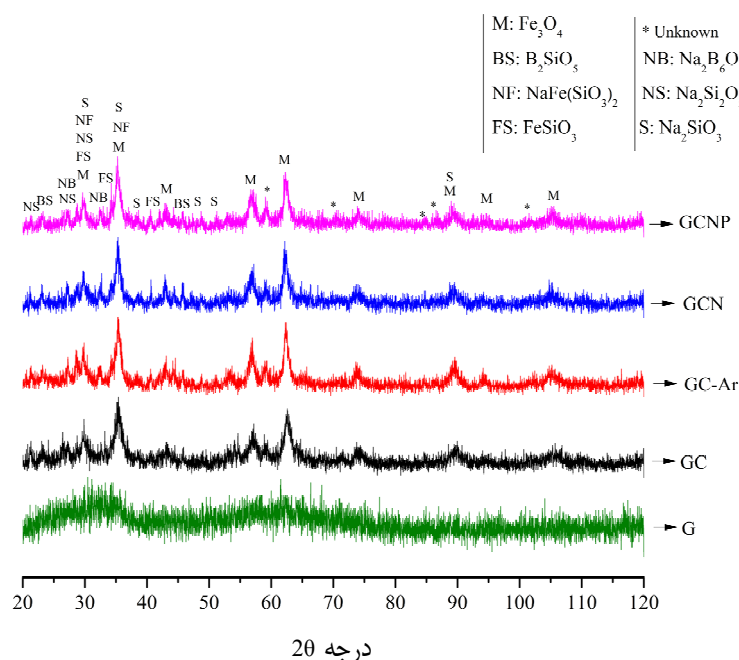
¹ Merck

² Vibrating Sample Magnetometer

۳- نتایج و بحث

جهت بررسی فازی، شیشه اولیه و شیشه‌های عملیات حرارتی شده مورد آنالیز پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها شده آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه (G) پیک مربوط به فاز بلورین مشاهده نمی‌شود و شیشه بدست آمده در حد دقت دستگاه پراش پرتو ایکس آمورف است. آمورف بودن شیشه‌ی اولیه از آن جهت اهمیت دارد که تبلور مگنتیت‌های تبلور یافته هنگام سرد کردن مذاب شیشه می‌تواند به عنوان مواضع جوانه‌زنی هتروژن عمل کنند و منجر به دوگانگی اندازه ذرات شوند [۱۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه، در زوایای مربوط به دو پیک اصلی فاز مگنتیت دو تپه مشاهده می‌شود که آن را می‌توان به تمایل زیاد فاز مگنتیت به جوانه‌زنی و رشد نسبت داد. در هنگام تبلور یک فاز، تمایل به جوانه‌زنی و رشد از دسته صفحات با دانسیته اتمی بالاتر بیشتر است. در اینجا نیز تمایل فاز مگنتیت برای جوانه‌زنی و رشد از این دسته صفحات بیشتر است، اما به دلیل سریع سرد کردن، اجازه رشد به این فاز داده نشده در نتیجه تپه پهنی در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده می‌شود [۱۳].

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت (GC) در شکل ۱ ارائه شده است. از بستر گرافیت جهت جلوگیری از تشکیل فاز هماتیت در کنار فاز مگنتیت استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه مربوط به فاز مگنتیت پیک‌های اصلی هستند. در کنار فاز مگنتیت فازهای $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ و $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ و دیگر فازهای سیلیکاتی و بوراتی تبلور یافته‌اند و پیک‌های مربوط به فاز هماتیت در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. اندازه بلورک مگنتیت طبق رابطه شرر با استفاده از سه پیک اصلی محاسبه شد. مقدار بدست آمده برای شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت ۲۱ nm است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه (G) و شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت (GC)، اتمسفر آمونیاک (GCNP, GCNB) و آرگون (GC-Ar).

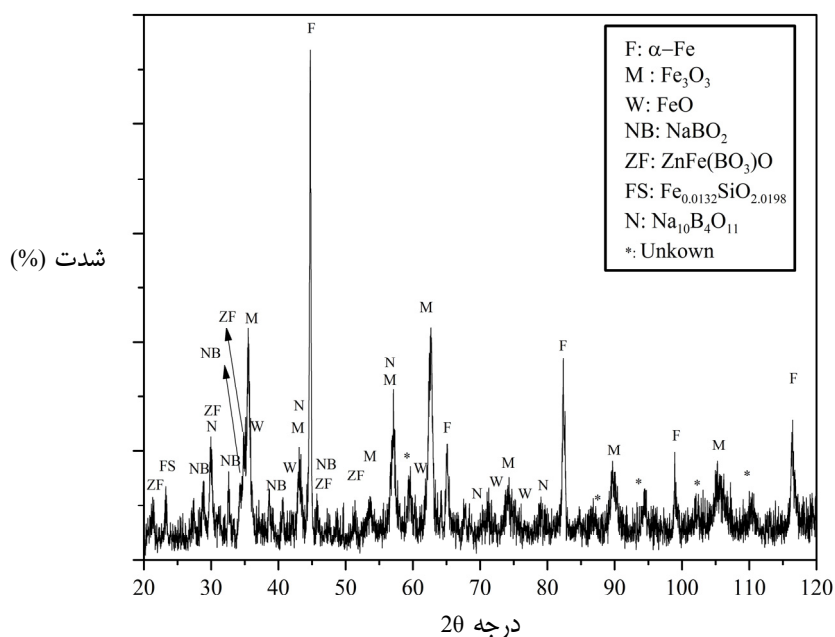
از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر آرگون (GC-Ar) با نمونه GC (شکل ۱) می‌توان مشاهده کرد که موقعیت پیک‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس این دو نمونه تقریباً یکسان است و تنها در شدت برخی از پیک‌ها تفاوت دیده می‌شود. در این نمونه نیز تشکیل فاز مگنتیت مشاهده می‌شود. اندازه بلورک مگنتیت در این نمونه حدود ۲۲ nm بدست آمد.

در این تحقیق، عملیات حرارتی شیشه در اتمسفر آمونیاک به منظور بررسی احتمال واکنش کاتیون‌های آهن موجود در شیشه با نیتروژن تولید شده به وسیله گاز آمونیاک و تشکیل فازهای نیتريد آهن هنگام تبلور فاز مگنتیت انجام شده است. جهت بررسی تبلور شیشه پایه در اتمسفر آمونیاک از شیشه به صورت پولک و پودر (کمتر از $53 \mu\text{m}$) استفاده شد. به دلیل بزرگی اتم نیتروژن، نفوذ این اتم در شیشه سخت است. جهت بررسی دقیق‌تر احتمال واکنش شیشه با نیتروژن حاصل از تجزیه آمونیاک، از نمونه پودری نیز جهت عملیات حرارتی استفاده شد. با پودر کردن نمونه شیشه، سطح افزایش می‌یابد و در نتیجه احتمال نفوذ و واکنش نیتروژن با شیشه می‌تواند افزایش یابد. زیرا فرآیندهای نفوذ و واکنش بین جامد و گاز از سطح شروع می‌شوند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های GCNP و GCNB (شکل ۱) نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به فازهای سیلیکات‌ها و بورات‌ها همراه پیک‌های فاز مگنتیت وجود دارد. مشاهده می‌شود که الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر و پولک شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر گاز آمونیاک (GCNP و GCNB)، مشابه نمونه‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفر آرگون (GC-Ar) و بستر گرافیت (GC) است. اندازه بلورک‌های فاز مگنتیت برای نمونه‌های GCNP و GCNB به ترتیب برابر ۳۵ nm و ۳۱ nm بدست آمد.

می‌توان مشاهده کرد که اتمسفر نیتريدی آمونیاک بر فازهای بلورین تشکیل شده هنگام عملیات حرارتی تأثیر نداشته و در دما و زمانی که عملیات حرارتی صورت گرفته فازهای نیتريدی تشکیل نشده است. دما به دو صورت بر واکنش شیشه اکسیدی با آمونیاک تأثیر می‌گذارد. بیان شده است که آنتالپی واکنش آمونیاک با شیشه اکسیدی وابسته به دما است و آنتالپی آزاد اکثر واکنش‌های بین اکثر اکسیدها و آمونیاک تا 1400 K مثبت است. همچنین بیان شده که احتمال نیتريداسیون مستقیم اکسیدها به وسیله نگه‌داشتن فشار جزئی H_2O زیر فشار جزئی تعادلی در دمای مورد نظر وجود دارد [۱۵]. هنگام کار با جریان آمونیاک در کوره تیوبی وقتی NH_3 با شیشه اکسیدی واکنش می‌دهد، آب حاصل از واکنش به وسیله جریان گاز تخلیه می‌شود و فشار جزئی آب اطراف نمونه کاهش می‌یابد. با این وجود به نظر می‌رسد در دمای 590°C آنتالپی واکنش به اندازه‌ای نیست که شیشه اکسیدی به طور مستقیم با آمونیاک واکنش دهد و فاز نیتريدی تشکیل دهد. همچنین دما بر فعال‌سازی حرارتی آمونیاک و تولید نیتروژن نوزاد جهت واکنش شیشه اکسیدی با آمونیاک تأثیر می‌گذارد. کمترین دما برای فعال‌سازی حرارتی مناسب آمونیاک 823°C (۵۵۰) است [۱۵]. به نظر می‌رسد به دلیل نزدیک بودن دمای عملیات حرارتی به کمترین دمای فعال‌سازی حرارتی مناسب آمونیاک، آمونیاک به طور مناسب تجزیه نشده و نیتروژن نوزاد مناسب تولید نشده است. در نتیجه واکنش آمونیاک با اکسید آهن موجود در شیشه اکسیدی که منجر به تشکیل فازهای نیتريدی و نیتريد آهن شود، رخ نداده است. با این وجود احتمال واکنش سطحی آمونیاک با شیشه اکسیدی وجود دارد و ممکن است گروه‌های NH_2 در سطح شیشه تشکیل شده باشد که به وسیله پراش پرتو ایکس قابل شناسایی نیست [۱۶]. پس اتمسفر آمونیاک بر فازهای موجود در شیشه سرامیک نهایی تأثیر

نگذاشته است و احتمالاً تنها بر خواص سطحی شیشه سرامیک تأثیرگذار بوده است.

الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر احیایی هیدروژن (GCH) در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های مربوط به فازهای آهن آلفا و ووستیت همراه پیک‌های فاز مگنتیت وجود دارد. همچنین فازهای سیلیکاتی و بوراتی نیز همراه این فازها تبلور یافته‌اند. وجود فاز فلزی آهن آلفا نشان می‌دهد که هیدروژن کاتیون‌های آهن را به آهن فلزی احیا کرده است.

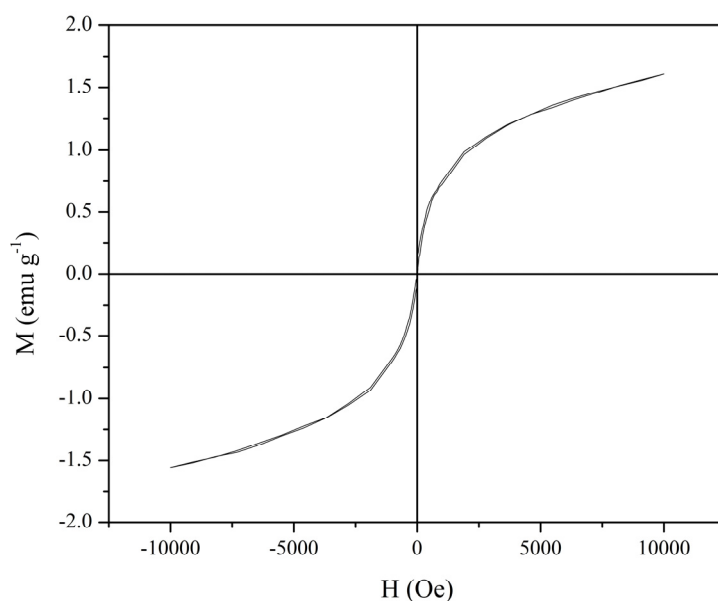


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن-GCH (۵۹۰ °C، ۱ ساعت).

فشار جزئی گاز هیدروژن در کوره احیا زیاد (بیشتر از ۱۰٪ حجمی) و همچنین دمای عملیات حرارتی بسیار بالاتر از دمای T_g است. ذکر شده است که در دماهای بالاتر از T_g و فشار جزئی بالای هیدروژن (بیش از ۱۰٪ حجمی) مکانیزم احیا کنترل شونده با تراوایی است [۱۷]. احیا کاتیون‌های آهن به دو صورت می‌تواند انجام شود، ابتدا فاز مگنتیت تشکیل شود و سپس مگنتیت به آهن آلفا احیا شود. در حالت دیگر بیان شده است که کاتیون‌ها در شیشه می‌توانند به حالت فلزی احیا شوند و سپس نفوذ کرده، تجمع یابند و طی فرآیند جوانه‌زنی و رشد گسترش یابند [۱۸]. پس احتمال احیای Fe^{+2} به آهن فلزی Fe^0 و سپس تجمع این اتم‌ها و تشکیل فاز آهن آلفا نیز وجود دارد. وجود ووستیت در نمونه GCH می‌تواند به دلیل احیای کاتیون Fe^{3+} به Fe^{2+} باشد. همچنین بیان شده است هنگام احیای Fe_3O_4 بالاتر از دمای $570^\circ C$ ، این فاز ابتدا به ووستیت و سپس به آهن آلفا تبدیل می‌شود [۱۹]. در نتیجه به نظر می‌رسد فاز مگنتیت تشکیل شده هنگام عملیات حرارتی، در اتمسفر هیدروژن احیا می‌شود و وجود ووستیت به این دلیل است که احیای فاز مگنتیت در زمان ۱ ساعت به‌طور کامل رخ نداده است. در شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر خنثی فاز $FeSiO_3$ مشاهده می‌شود دلیل این امر می‌تواند احیای اکسیدهای آهن موجود در فازهای سیلیکاتی حاوی آهن باشد.

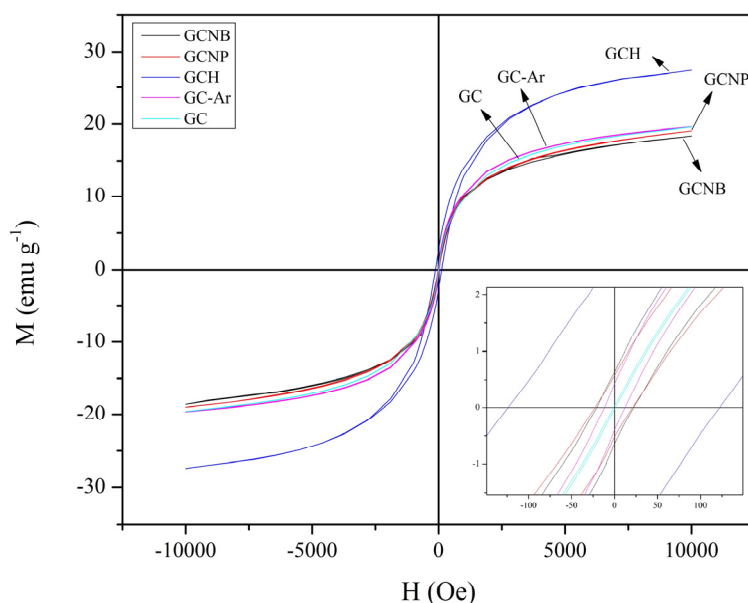
منحنی پسماند شیشه پایه (M-H) با توجه به نتایج VSM در شکل ۳ رسم شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود

بیشترین مغناطش برای شیشه پایه حدود $1/6 \text{ emu g}^{-1}$ به دست آمد و در منحنی اشباع مشاهده نشد. این مقدار مغناطش احتمالاً به دلیل تشکیل مگنتیت حین سرد کردن مذاب است که به واسطه‌ی ناچیز بودن آن توسط آنالیز پراش پرتوی ایکس شناسایی نشده است. به اشباع نرسیدن منحنی می‌تواند به دلیل وجود ذرات سوپرپارامگناطیس مگنتیت باشد. میدان پسماندزدا (H_c) برای شیشه پایه حدود 19 Oe بدست آمد. این مقدار جزئی H_c احتمالاً به دلیل وجود فاز بلورین مگنتیت و تنش‌های به وجود آمده در شیشه حین سرد کردن مذاب است.



شکل ۳- منحنی پسماند شیشه‌ی پایه در دمای 20°C و میدان اعمالی 1 T

منحنی پسماند شیشه‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفرهای مختلف در شکل ۴ و خواص مغناطیسی آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مغناطش اشباع نمونه‌های GC-Ar، GC، GCNP و GCNP در محدوده $1/6 \text{ emu g}^{-1}$ - $1/4 \text{ emu g}^{-1}$ قرار دارند. و مقادیر آن‌ها تقریباً یکسان و اختلاف کمی با هم دارند. این مقدار مغناطش اشباع نمونه‌های GC، GCNP، GC-Ar و GCNP با بیشترین مقدار تئوری مغناطش اشباع که حدود $39/8 \text{ emu g}^{-1}$ برای این شیشه سرامیک محاسبه شده است اختلاف دارد. بیشترین مقدار تئوری مغناطش اشباع با این فرض بدست آمده است که هنگام عملیات حرارتی با ثابت در نظر گرفتن دیگر اکسیدها، تمامی اکسیدهای Fe_2O_3 در شیشه به Fe_3O_4 تبدیل شده باشد. در این حالت با توجه به ترکیب شیشه اولیه، بیشترین مقدار ممکن مگنتیت حدود $43/3\%$ وزنی بدست می‌آید. از ضرب این مقدار در آهنربایش اشباع تئوری مگنتیت (92 emu g^{-1}) [۲۰] حداکثر مقدار مغناطش اشباع برای شیشه سرامیک بدست آمده است. یکی از دلایل این اختلاف را می‌توان کامل نشدن رشد بلورهای مگنتیت و کوچک بودن اندازه برخی از بلورها بیان کرد. مغناطش اشباع نانوذرات مگنتیت با اندازه ذرات بین 7 nm تا 13 nm ، بین 52 emu g^{-1} تا 75 emu g^{-1} گزارش شده است [۲۱]. همچنین همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شد، فازهای سیلیکاتی FeSiO_3 و $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ احتمال تشکیل دارند که مقداری از آهن موجود در شیشه را مصرف می‌کنند. این فازها غیر مغناطیسی هستند و با مصرف آهن، مقدار مگنتیت تشکیل شده را کاهش می‌دهند، در نتیجه مقدار مغناطش اشباع در نمونه کاهش می‌یابد.



شکل ۴- منحنی پسماند نمونه‌های GC، GC-Ar، GCNP، GCH در دمای ۲۰°C و میدان اعمالی ۱ T

جدول ۲- خواص مغناطیسی نمونه‌های GC، GC-Ar، GCNP، GCNB، GCH.

نمونه	GC	GC-Ar	GCNP	GCNB	GCH
$M \text{ (emu g}^{-1}\text{)}$	۱۹/۶	۱۹/۶	۱۹	۱۸/۴	۲۷/۳
$H \text{ (Oe)}$	۴	۱۱/۹	۱۲/۸	۲۱/۴	۱۲۳

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع در نمونه GCH نسبت به شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت و اتمسفر گاز آرگون و آمونیاک حدود 8 emu g^{-1} افزایش یافته است که دلیل آن حضور فاز فرومغناطیس آهن آلفا است. این فاز مغناطش اشباع بالاتری (218 emu g^{-1}) [۲۰] نسبت به فاز مگنتیت دارد در نتیجه با حضور فاز $\alpha\text{-Fe}$ کنار فاز مگنتیت در شیشه سرامیک، مغناطش اشباع کل افزایش می‌یابد. H_c حدود 123 Oe بدست آمد که می‌تواند به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات فازهای مغناطیسی Fe_3O_4 و آهن آلفا تشکیل شده باشد. همچنین تنش ایجاد شده در شیشه هنگام تبلور دیگر فازها در کنار آهن آلفا و مگنتیت نیز می‌تواند بر افزایش H_c اثرگذار باشد.

همان‌طور که مشاهده شد اتمسفر عملیات حرارتی می‌تواند بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک نهایی تأثیرگذار باشد. همچنین می‌تواند باعث تغییر خواص مغناطیسی شود. با تغییر اتمسفر عملیات حرارتی و کنترل آن می‌توان فازهای مغناطیسی مختلفی از جمله فازهای فرومغناطیس که مغناطش اشباع بالاتری دارند را در کنار فاز مگنتیت تشکیل داد تا خواص مغناطیسی متناسب با کاربرد تغییر پیدا کند.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر اثر شرایط بستر گرافیتی، اتمسفر خنثی آرگون، اتمسفر احیایی هیدروژن و اتمسفر نیتريدی آمونیاک بر فازهای

تشکیل شده هنگام تبلور فاز مگنتیت در شیشه با سیستم $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ در دمای 590°C و زمان ۱ ساعت بررسی شد. مشاهده شد که در بستر گرافیتی، اتمسفر خنثی آرگون و اتمسفر نیترویدی آمونیاک فاز مگنتیت فاز اصلی تشکیل شده همراه فازهای سیلیکاتی و بوراتی است. مغناطش اشباع برای این نمونه‌ها حدوداً برابر 19 emu g^{-1} بدست آمد. در اتمسفر احیایی هیدروژن علاوه بر فازهای بوراتی، سیلیکاتی و مگنتیت، فاز آهن آلفا و ووستیت نیز مشاهده شد. حضور آهن آلفا باعث افزایش مغناطش اشباع تا حدود 27 emug^{-1} شد. با تغییر اتمسفر عملیات حرارتی از خنثی به احیایی مغناطش اشباع به مقدار 8 emu g^{-1} افزایش یافت که نشان می‌دهد با تغییر اتمسفر عملیات حرارتی می‌توان فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک نهایی را تغییر داد و خواص مغناطیسی مختلفی بدست آورد. همچنین مشاهده شد که فازهای فرومغناطیس که مغناطش بالاتری نسبت به ساختارهای اسپینلی دارند، مانند آهن آلفا، توانایی تشکیل در بستر شیشه را دارند که باعث افزایش مغناطش اشباع می‌شوند.

مراجع

- [1] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions, Chemical Engineering Journal 129, 2007, pp. 51–65.
- [2] Alex Goldman, Modern Ferrite Technology, 2nd edition, Springer Science, Business Media, Inc., 2006. P 58-62
- [3] H. T. Chana, Y. Y. Doa, P. L. Huanga, P. L. Chienb, T. S. Chanc, R. S. Liuc, C. Y. Huangd, S. Y. Yangd, H. E. horng, "Preparation and properties of bio-compatible magnetic Fe_3O_4 nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 304, 2006, pp 415-417.
- [4] J. Yang, J. H. Yu, J. Kim, Y. H. Choa, "Preparation of Superparamagnetic Nanocomposite Particles For Hyperthermia Therapy Application", Material Science and Engineering A, 2006, pp 477-479
- [5] R. M. Cornell, U. Schwertman, The iron Oxides, John Wiley & Sons, 2nd edition, 2004
- [6] Y. Ebisawa, F. Miyaii, T. Kokubo, K. Ohura, T. Nakamura, "Bioactivity of Ferrimagnetic Glass Ceramics in the System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ", Biomaterials 18, 1997, 1277-1284
- [7] Salwa A. M. Abdel-Hameed, Abeer M. El Kady, "Effect of Different Additions on the Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Magnetic Glass–Ceramic in the System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO-SiO}_2$ ", Journal of Advanced Research Volume 3, Issue 2, 2012, pp 167–175
- [8] S. A. M. Abdel-Hameed, M. M. Hessien, M. A. Azooz, "Preparation and Characterization of

- Some Ferromagnetic Glass–Ceramics Contains High Quantity of Magnetite”, *Ceramics International*, Vol. 35, 2009, pp. 1539–1544.
- [9] Salwa A. M. Abdel-Hameed, Fatma H. Margha, “Preparation, Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Nanoparticles Magnetic Glass–Ceramics in the Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-MnO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-MoO}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-V}_2\text{O}_5$ ”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358(4), 2012, pp. 832–838.
- [10] O. Bretcanua, E. Verne’, M. Coissonb, P. Tibertob, P. Alliac, “Magnetic Properties of the FerrimagneticGlass-Ceramics for Hyperthermia”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 305, 2006, pp. 529–533.
- [11] O. Bretcanua,, E. Verne’, M. Coissonb, P. Tibertob, P. Allia, “Temperature Effect on the Magnetic Properties of the CoprecipitationDerived FerrimagneticGlass-Ceramics”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 300, 2006, pp. 412–417.
- [12] O. Bretcanu, S. Spriano, E. Verne’ a, M. Coisson, P. Tiberto, P. Allia, “The Influence of Crystallised Fe_3O_4 on the Magnetic Propertiesof Coprecipitation-Derived FerrimagneticGlass–Ceramics”, *ActaBiomaterialia* 1, 2005, pp. 421–429.
- [۱۳] امیراحمدی زینب سادات ، بررسی اثر اکسیداسیون و مقدار جوانه‌زا بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه سرامیک‌های مگنتیتی نانو ساختار، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
- [۱۴] سید محمد میرکاظمی، 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 دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
- [15] Sébastien Thomas, “Synthesis by Ammonolysis and Luminescence Properties of Cerium or Europium-doped Oxynitrides with the Apatite Structure”, *Doctoral Thesis, School of Chemical Sciences, Bordeaux University, 2012.*
- [16] P. Fink, B. Miiller and G. Rudakoff, “Ammoniation and Nitridation of Highly Disperse Silica”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 145, 1992, pp. 99-104.
- [17] Smedskjær, Morten Matstrup, “Structural and Topological Basis of Glass Properties and Diffusion”, *Department of Chemical and Environmental Engineering, PhD thesis, Aalborg university, Denmark, 2011.*
- [18] Michelle R. Tuzzolo and James E. Shelby, “Hydrogen-induced Formation of Colloids of Arsenic, Antimony, and Bismuth in Oxide Glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.

- 143, 1992,p. 181-190.
- [19] Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, “Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H₂ Part II. Low Temperature Reduction of Magnetite”, *ThermochimicaActa*, Vol. 456, 2007, pp. 75–88.
- [20] J. M. D. Codey, *Magnetism And Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2010, pp. 200-202.
- [21] Maria Cristina Mascolo, Yongbing Pei, Terry A. Ring, “Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Base”, *Materials*, Vol. 6, 2013, pp. 5549-5567.