

بررسی اثر نوع ماده احیاء کننده کربنی بر احیاء جزئی هگزافریت باریم و تولید نانو کامپوزیت های مغناطیسی

محمد جعفر مولایی، ابوالقاسم عطایی، شهرام رایگان

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران

mjmolaee@ut.ac.ir

چکیده: در این تحقیق هگزافریت باریم به همراه گرافیت و یا کربن سیاه در محیط آسیاکاری مکانیکی تحت احیاء جزئی قرار گرفته و نانو کامپوزیت های $BaFe_{12}O_{19}/Fe_3O_4$ تولید شد. نانو کامپوزیت های حاصل، در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و $500^{\circ}C$ در هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. محصولات به دست آمده در هر مرحله توسط روش های VSM ، XRD و $FESEM$ مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. در اثر آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیک های Fe_3O_4 بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری در نسبت مولی $C:O=0/9$ و بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری در نسبت مولی $C:O=1/1$ در الگوهای پراش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیک های این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری در نسبت های مولی $1/1$ و $C:O=0/9$ رخ داد. این امر به فعالیت بیشتر کربن سیاه نسبت به گرافیت در عملیات احیاء نسبت داده شد. تصاویر $FESEM$ نشان داد که نمونه های ۲۰ ساعت آسیاکاری شده این مخلوط ها از آگلومرهایی با اندازه متوسط ذرات $30nm$ تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع به دلیل خروج ماده کربنی و کاهش کرنش های پسماند شد. مغناطش اشباع برای نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای $400^{\circ}C$ برابر $40/1 emu/g$ و این مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه $55/3 emu/g$ بود. این تفاوت در مغناطش اشباع به مقدار فاز مگنتیت موجود در کامپوزیت نسبت داده شد.

کلید واژه: هگزافریت باریم، آسیاکاری، عملیات حرارتی، خواص مغناطیسی.

۱- مقدمه

هگزافریت ها یا فریت های نوع M به عنوان یک ماده مغناطیسی سخت بخش عمده ای از تولید مواد مغناطیسی سخت در دنیا را به خود اختصاص داده اند [۱ و ۲]. در سیستم های ذخیره اطلاعات بر پایه ذرات فلزی مغناطیسی، نیروی پسماندزدا از ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی می شود که با کوچک تر شدن ذرات از دست می رود. استفاده از ذرات با ناهمسانگردی بلوری، می تواند سد سوئیچ شدن بالاتری را نسبت به ناهمسانگردی شکلی ایجاد کند [۳]. برای کم کردن نیروی پسماندزدا این ذرات جهت استفاده در محیط های ذخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و حذف مکرر اطلاعات، روش هایی همانند جایگزینی آهن با $Co-Ti$ ، $Co-Ni-Zn$ و $Co-Zr$ مورد استفاده قرار گرفته است. اما در نتیجه این جایگزینی مغناطش اشباع به طور چشمگیری کاهش می یابد [۴].

یکی از روش‌های ایجاد تغییر و اصلاح خواص مغناطیسی فریت‌های نوع M جهت کاربردهای مختلف، استفاده از روش عملیات حرارتی گازی است. عملیات احیاء گازی اندازه ذرات هگزافریت را کاهش می‌دهد و همچنین باعث تشکیل و رشد نانوذرات α -Fe روی سطح ذرات هگزافریت می‌شود [۵-۹]. مشکل روش‌های عملیات حرارتی گازی، استفاده از زمان طولانی عملیات حرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روش‌های عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و استرانسیم، نیروی پسماندزادای محصول بسیار کم است [۵-۹]. هدف از انجام این تحقیق احیاء جزئی هگزافریت باریم در محیط آسیاکاری توسط کربن و عملیات حرارتی بعدی و در نتیجه تشکیل کامپوزیت‌هایی مغناطیسی با ترکیبی بهینه از خواص مغناطیسی هگزافریت باریم به عنوان ماده مغناطیسی سخت و مگنتیت به عنوان ماده مغناطیسی نرم در کنار همدیگر است. با توجه به اینکه در فرآیندهای احیاء با مواد کربنی، مواد مختلف قدرت احیاء کنندگی متفاوتی دارند، در این تحقیق اثر نوع ماده کربنی احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در مرحله آسیاکاری و نیز در مرحله عملیات حرارتی بر میزان پیشرفت فرآیند احیاء مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش آزمایش

در این تحقیق، هگزافریت باریم با عامل احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در نسبت‌های مولی مختلف مخلوط شدند. مشخصات مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

اندازه ذره (μm)	خلوص	کمپانی سازنده	نوع ماده اولیه
≤ 44	$< 98\%$	Sigma-Aldrich	هگزافریت باریم
≤ 20	$< 99\%$	Sigma-Aldrich	گرافیت
≤ 45	$< 99\%$	Sigma-Aldrich	کربن سیاه

به منظور بررسی اثر نسبت استوکیومتری هگزافریت باریم به عامل احیاء کننده بر فازهای تشکیل شده، آزمایش‌ها در دو نسبت استوکیومتری مختلف کربن به هگزافریت باریم انجام شد. به طور کلی واکنش احیاء اکسیدهای آهن توسط کربن به شرح زیر است [۱۰، ۱۱]:



بنابراین برای احیای کامل ۶ مول Fe_2O_3 در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم، $\text{BaO} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ، به ۱۸ مول کربن نیاز خواهد بود. دو نسبت مولی کربن به هگزافریت باریم به شرح زیر، در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت:

الف) نسبت کربن به Fe_2O_3 در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد بیشتر از استوکیومتری (نسبت ۱۹/۸)؛ نسبت کربن به اکسیژن موجود در $6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ در این ترکیب برابر $\text{C}:\text{O}=1/1$ بود.

ب) نسبت کربن به Fe_2O_3 در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد کمتر از استوکیومتری (نسبت ۱۶/۲)؛ نسبت کربن به اکسیژن موجود در $6(Fe_2O_3)$ در این ترکیب برابر ۰/۹ C:O=۰ بود.

آسیاکاری در اتمسفر هوا و به مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ ساعت توسط یک آسیای سیاره‌ای پر انرژی با محفظه و گلوله‌ها از جنس فولاد سخت کاری شده صورت گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت چرخش آسیا در همه آزمایش‌ها ثابت و به ترتیب برابر ۳۵ و ۳۰۰ دور بر دقیقه بود. به منظور تعیین مقدار آلودگی ناشی از محیط آسیاکاری، وزن ظرف و گلوله‌ها قبل و بعد از هر آزمایش اندازه‌گیری شد.

عملیات حرارتی پودرهای آسیاشده توسط یک کوره الکتریکی در اتمسفر هوا صورت گرفت. گرم شدن نمونه‌ها در کوره با سرعت $10^{\circ}C/min$ بود و پس از قرارگیری نمونه به مدت یک ساعت در دمای مورد نظر (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و $500^{\circ}C$)، عملیات سرد کردن به صورت کوره خاموش انجام شد.

برای انجام آزمایش‌های آنالیز فازی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker AXS D8 Advance با تابش پرتو Co-K α مجهز به آشکارساز نوع Lynx Eye Detector (PSD) با قدرت تفکیک و حساسیت بالا^۱ استفاده شد. اندازه متوسط کریستالیت‌های فازها و نیز میکروکرنش‌ها در نمونه‌های آسیا شده بعد از منظور نمودن خطای دستگاه XRD با استفاده از روش ویلیامسون-هال^۲ تعیین شد [۱۲]. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه مگنتومتر^۳ VSM مدل Lakeshore 7073 با حداکثر میدان اعمالی ۱/۵ T استفاده شده و چرخه پسماند نمونه، توسط نرم افزار دستگاه به‌دست آمد. جهت بررسی مورفولوژی ذرات نمونه‌های آسیاشده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Jeol مدل JSM-7500F، مجهز به Field Emission، با قدرت تفکیک ۱ nm در ۱۵ kV استفاده شد. برای آزمایشات مشخصه‌یابی مذکور از تجهیزات دانشگاه صنعتی دلفت، هلند، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های مخلوط پودر هگزافریت باریم و گرافیت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در نسبت مولی گرافیت به هگزافریت باریم ۱۶/۲ (C:O=۰/۹)، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت هیچ پیک جدیدی جز پیک‌های هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض‌تر می‌شوند، مشاهده نمی‌شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۰ ساعت، منجر به ظهور پیک‌های Fe_3O_4 در کنار پیک‌های هگزافریت باریم می‌شود. به نظر می‌رسد بخشی از Fe_2O_3 در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین‌تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت $BaO \cdot 6Fe_2O_3/Fe_3O_4$ تشکیل می‌دهد. پیکی از فاز (های) حاوی باریم، به وجود آمده در اثر واکنش احیا، در الگوهای پراش پرتو ایکس مشاهده نشد که این پدیده به دلیل میزان بسیار کم این ترکیبات و یا آمورف شدن آن‌هاست. در نسبت مولی ۱۹/۸ (C:O=۱/۱)، ظهور پیک‌های مگنتیت در زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری رخ می‌دهد. بالاتر رفتن میزان کربن در مخلوط به

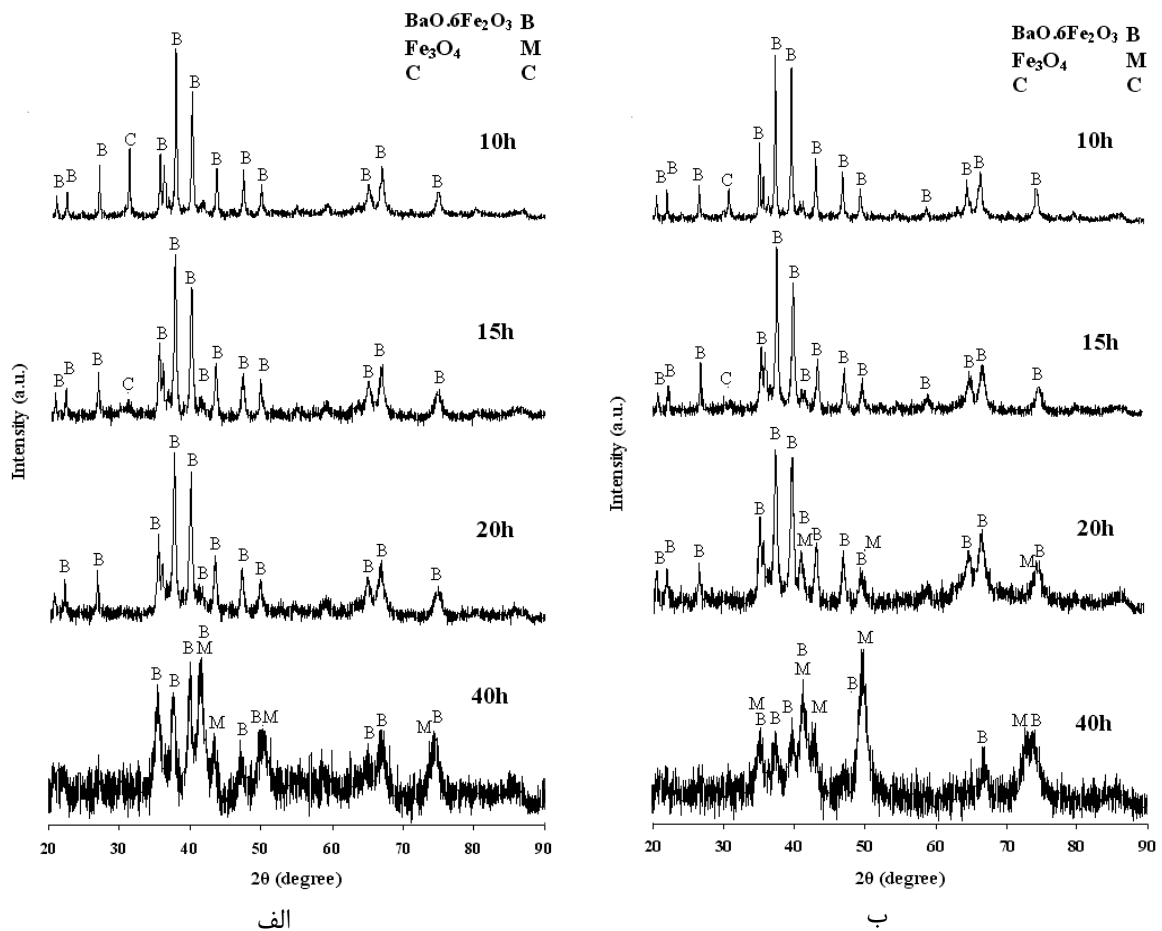
¹ High resolution-high sensitive

² Williamson-Hall

³ Vibrating Sample Magnetometer

معنی احتمال بیشتر هم‌جواری کربن و هگزافریت باریم است که پیشرفت بیشتر واکنش احیاء را به دنبال دارد. بنابراین واکنش احیاء در نسبت مولی $C:O=1/1$ در مقایسه با نسبت مولی $C:O=0/9$ پیشرفت بهتری داشته است. میزان آلودگی ناشی از گلوله‌ها و ظرف آسیاکاری کمتر از ۳ درصد وزنی بوده است.

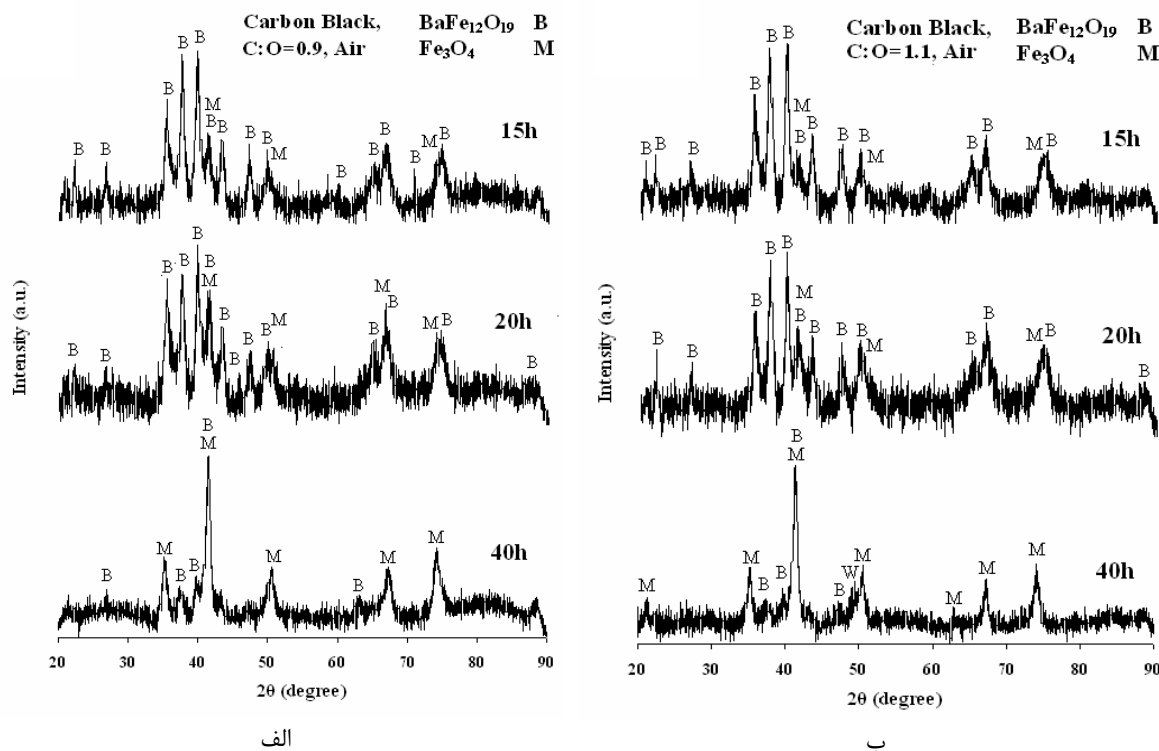
شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های مخلوط پودر هگزافریت باریم و کربن سیاه را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود چنانچه به جای ماده احیاء کننده گرافیت از کربن سیاه استفاده شود، واکنش احیاء باز هم تا مرحله Fe_3O_4 و در نسبت مولی $C:O=1/1$ تا $Fe_{1-x}O$ پیش می‌رود. اما به نظر می‌رسد در مقایسه با نمونه‌های مشابه که به همراه گرافیت آسیاکاری شده‌اند، تشکیل فاز مگنتیت در زمان‌های کوتاه‌تر آسیاکاری (۱۵ ساعت) اتفاق می‌افتد. بنابراین می‌توان این احتمال را داد که در این فرآیند کربن سیاه از گرافیت فعال‌تر عمل کرده است.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری هگزافریت باریم و گرافیت آسیا شده با نسبت‌های مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمان‌های مختلف آسیاکاری؛ الف) $C:O=0/9$ و ب) $C:O=1/1$.

گزارش شده است که کربن سیاه نسبت به سطح گرافیتی ساده خاصیت احیاء کنندگی قوی‌تری برای $Cr(VI)$ ، $Mn(VII)$ و $Fe(III)$ دارد. این امر از عملیات حرارتی کربن سیاه در دمای بالا حاصل می‌شود [۱۳]. همچنین در مقایسه خاصیت احیاء کنندگی گرافیت و کربن سیاه، مشخص شد که در احیاء کربوترمال اکسید زیرکونیم به همراه بور در خلاء، هنگامی که از

کربن سیاه با اندازه ریز در مواد آغاز کننده استفاده شد دمای انجام واکنش کاهش یافته و ذرات ZrB_2 ریزتری به دست می آید [۱۴]. همچنین در بررسی اثر نوع ماده کربنی در فرآیند کربوترمال برای تولید ZnO مشخص شده است قدرت احیاءکنندگی برای ماده کربنی با نسبت سطح به وزن بالاتر (کربن سیاه)، بیشتر است [۱۵].

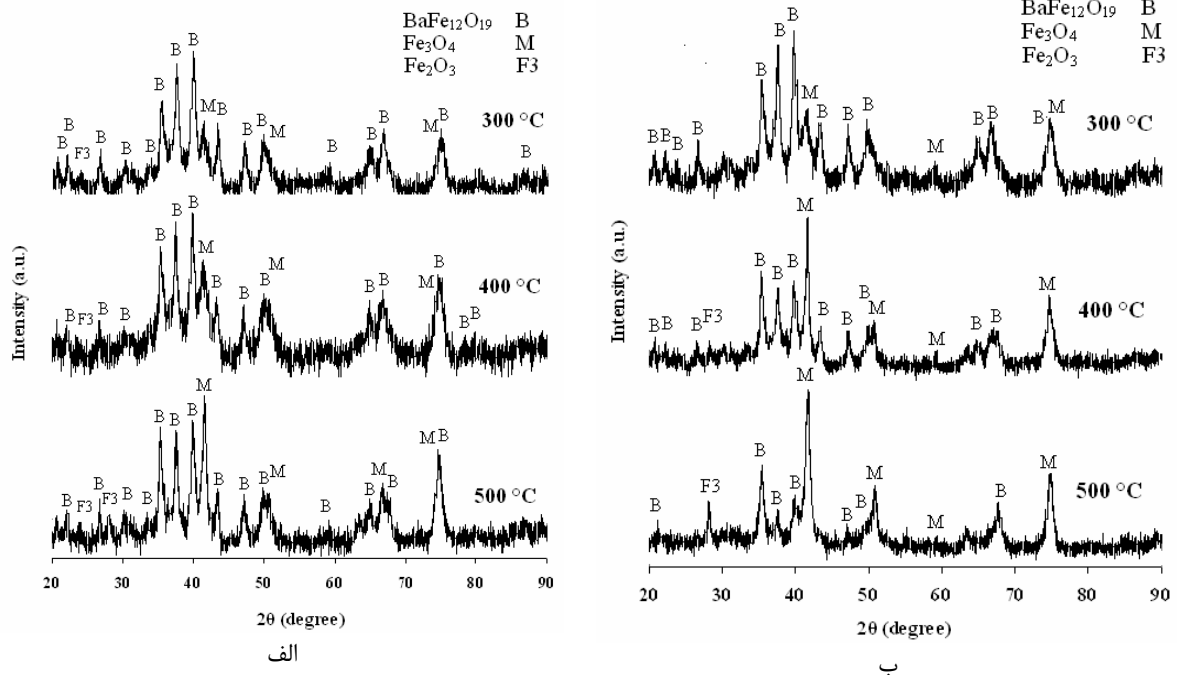


شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری هگزا فیریت باریم و کربن سیاه آسیا شده با نسبت های مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمان های مختلف آسیاکاری؛ الف) $C:O=0.9$ و ب) $C:O=1/1$.

اندازه متوسط کریستالیت های فاز هگزا فیریت باریم در مخلوط هگزا فیریت باریم و گرافیت با نسبت مولی $C:O=0.9$ که به مدت ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده است به ترتیب برابر ۳۳ و ۲۴ nm است. این مقادیر برای نمونه مخلوط هگزا فیریت باریم و کربن سیاه به ترتیب ۲۷ و ۱۹ nm است. کاهش اندازه متوسط کریستالیت نشانی از میزان فعال شدن ذرات است. میکرو کرنش های ساختاری هگزا فیریت باریم نیز که در حالت آنیل شده ۰.۸٪ است با ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری به همراه گرافیت به ۱.۱۴٪ و ۱.۴۳٪ می رسد. این میکرو کرنش های ساختاری بر خواص مغناطیسی اثر گذار هستند.

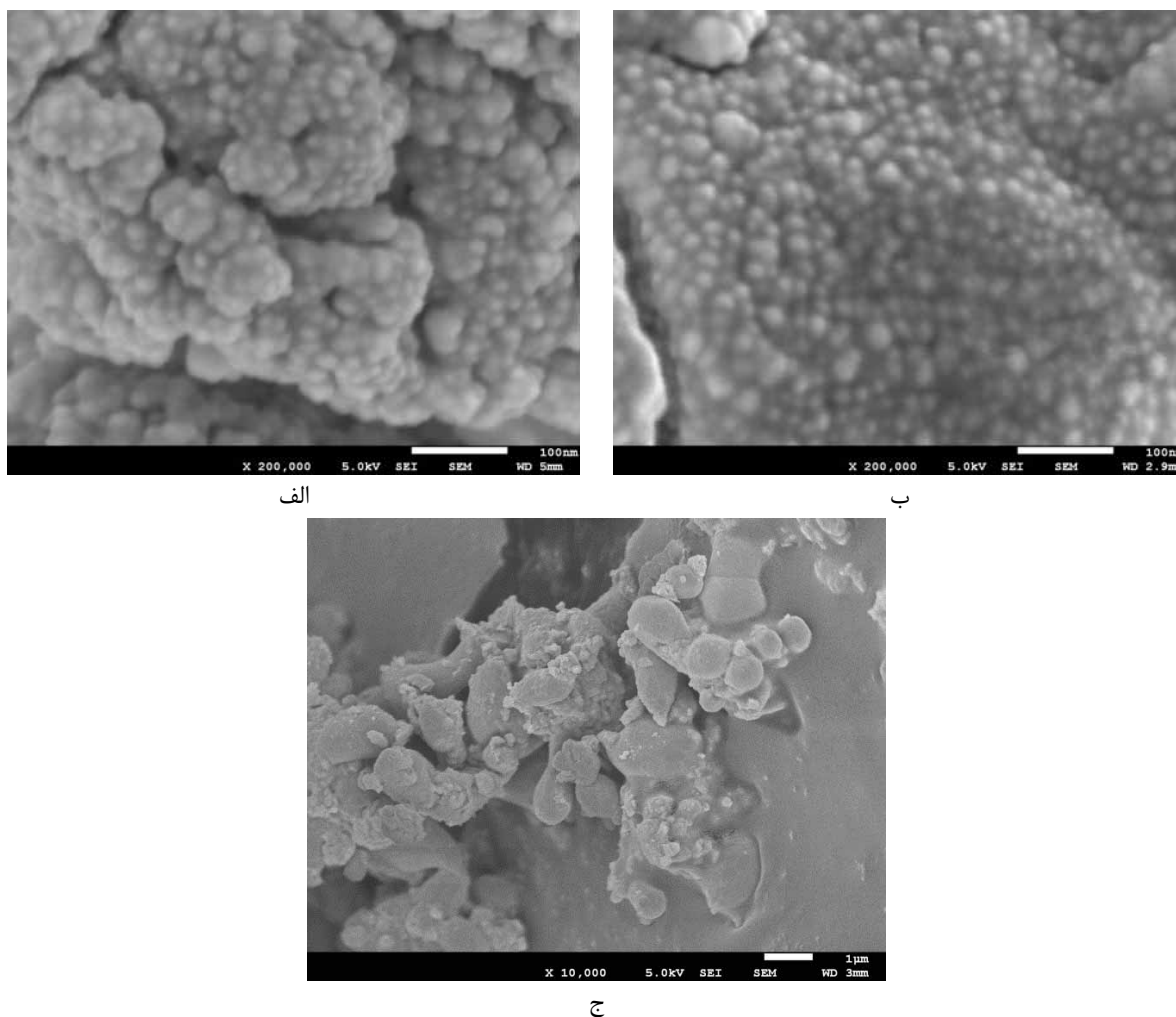
به منظور کاهش میزان کرنش های ساختاری، نمونه مخلوط هگزا فیریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزا فیریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی $C:O=1/1$ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاکاری شده بود در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی آنیل در هوا قرار گرفتند. شکل ۳ نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های مذکور را بعد از آنیل در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰°C به مدت یک ساعت نشان می دهد. همانطور که دیده می شود بعد از عملیات حرارتی تا دماهای ذکر شده، این نمونه ها عمدتاً از $BaFe_{12}O_{19}$ و Fe_3O_4 تشکیل شده اند که همان فازهای ناشی از عملیات آسیاکاری می باشند. اما احتمالاً کرنش های ساختاری در نمونه عملیات حرارتی شده کاهش یافته است. در مقایسه نمونه آسیا شده با گرافیت و نمونه آسیا شده با کربن سیاه مشخص

می‌شود که در یک دمای مشخص، شدت نسبی پیک‌های مگنتیت برای نمونه‌هایی که به همراه کربن سیاه آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی شده‌اند بیشتر از این مقادیر برای نمونه آسیاکاری و عملیات حرارتی شده به همراه گرافیت است. به عبارت دیگر پیشرفت واکنش احیاء برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بیشتر از هگزافریت باریم و گرافیت بوده است. این پدیده نیز ناشی از قدرت بالاتر احیاء کنندگی کربن سیاه نسبت به گرافیت هم در مرحله آسیاکاری و هم در مرحله عملیات حرارتی در این تحقیق بوده است.



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی با نسبت مولی $C:O=1/1$ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C در هوا؛ الف) مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، ب) مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و نیز تصویر نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C است. همانطور که از تصاویر قابل نتیجه‌گیری است در مورفولوژی ذرات نمونه‌های آسیاشده به همراه گرافیت و کربن سیاه تفاوت چندانی مشاهده نشده و در هر دو نمونه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به شدت کاهش پیدا کرده و نمونه‌ها از آگلومره‌هایی متشکل از ذراتی با اندازه‌های کمتر از ۳۰ nm تشکیل شده است. اندازه این آگلومره‌ها برای نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت آسیاشده، بعد از عملیات حرارتی افزایش یافته است و علی‌رغم وجود ذراتی با اندازه‌های کمتر از یک میکرون، برخی از آن‌ها تا اندازه‌های بزرگتر نیز فرصت رشد یافته‌اند.



الف

ب

ج

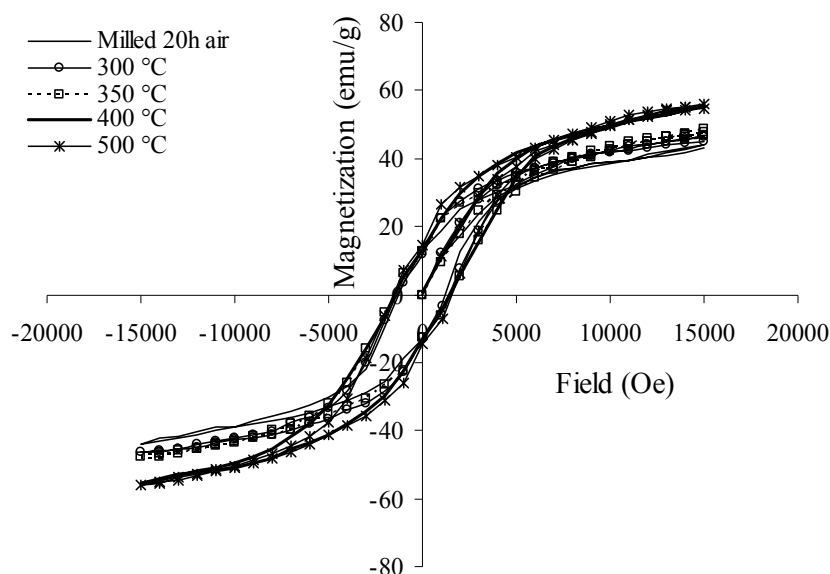
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشردهنده میدانی FESEM از مخلوط الف) هگزاریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ب) هگزاریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ج) هگزاریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای 400°C .

شکل ۵ منحنی‌های هیستریسیس نمونه مخلوط هگزاریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی $\text{C:O} = 1/1$ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت را قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای مختلف در هوا نشان می‌دهد. مقادیر مغناطش اشباع و نیروی پسماندزادای نمونه‌های عملیات حرارتی شده مخلوط‌های ۲۰ ساعت آسیاکاری شده هگزاریت باریم و گرافیت و کربن سیاه در جدول ۲ آورده شده است. مغناطش اشباع و نیروی پسماندزادای هگزاریت باریم خالص مورد استفاده 2770 Oe و 64 Yemu/g است. مشاهده می‌شود که بعد از آسیاکاری به مدت ۲۰ ساعت هم در مورد مخلوط هگزاریت باریم و گرافیت و هم مخلوط هگزاریت باریم و کربن سیاه، به دلیل ورود عیوب کریستالی و میکروکرنش‌ها، کاهش اندازه کریستالیت (برای هگزاریت باریم باقیمانده و مگنتیت تشکیل شده) و نیز کم شدن از سهم هگزاریت باریم، نیروی پسماندزادای و مغناطش اشباع در مقایسه با این مقادیر برای هگزاریت باریم خالص کاهش یافته است. در حالت کلی مغناطش اشباع تابع اندازه ذره، مقدار کریستالی بودن و مقدار ناخالصی است [۱۶] و با کاهش اندازه دانه، کاهش میزان کریستالی بودن و حضور

ناخالصی‌ها کاهش می‌یابد [۱۷]. همانطور که دیده می‌شود مغناطش اشباع برای نمونه‌های آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بیشتر از این مقادیر برای مخلوط آسیاکاری شده هگزافریت باریم و گرافیت است. به نظر می‌رسد درصد حجمی بالاتر مگنتیت که در مرحله آسیاکاری در نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه تشکیل شده است، دلیل این تفاوت باشد. در اثر عملیات حرارتی آنیل، مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا برای این نمونه‌ها تا دمای 400°C افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر دما نیروی پسماندزدا کاهش یافته و مغناطش اشباع تغییر چندانی نمی‌کند. افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع با افزایش دمای عملیات حرارتی در محدوده مورد بررسی، احتمالاً به واسطه کاهش عیوب و میزان کریستالی شدن بیشتر (در مقایسه با نمونه آنیل نشده) و نیز اکسید شدن و خروج ماده کربنی باقیمانده است. همچنین آسیاکاری به مدت طولانی باعث تولید ذراتی با گوشه‌های تیز و شکسته می‌شود که در این ذرات میدان مغناطش زدا قوی است. کیتل^۱ و گالت^۲ [۱۸] نشان دادند که برآمدگی‌های سطحی در روی ذره، میدان‌های محلی تولید می‌کند که کمک به مغناطیس زدایی ذره کرده و عامل مثبتی در جهت میدان معکوس اعمالی بر ذره در حین مرحله مغناطیس زدایی است. در اثر عملیات آنیل تعداد این گوشه‌های تیز و عیوب بزرگ (که باعث کاهش نیروی پسماندزدا می‌شوند) کمتر شده و در نتیجه تعداد کمتر عیوب با اندازه بزرگ و تعداد کمتر گوشه‌های با انحنا زیاد در ذرات، کمک به افزایش نیروی پسماندزدا می‌کند. به نظر می‌رسد سهم کاهش عیوب بزرگ در افزایش نیروی پسماندزدا بیشتر از سهم افزایش مقدار مگنتیت (به عنوان ماده مغناطیسی نرم) در کاهش نیروی پسماندزدا است.

میکروکرنش‌ها برای نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده به همراه گرافیت از مقدار اولیه $1/14\%$ به ترتیب به $0/28\%$ ، $0/19\%$ و $0/12\%$ بعد از عملیات حرارتی در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C کاهش می‌یابد. ممکن است برخی از تغییرات فازی از جمله افزایش میزان مگنتیت و کاهش میزان هگزافریت باریم نیز باعث افزایش مغناطش اشباع شده باشد. کاهش اندک مغناطش در دمای 500°C نیز ممکن است به دلیل برخی از تغییرات فازی از جمله تشکیل Fe_2O_3 و Fe_{1-x}O به میزان کم، که در طرح‌های پراش اشعه ایکس قابل ردیابی نیست، باشد. رشد و بزرگ‌تر شدن ذرات با بالا رفتن دما نیز می‌تواند دلیلی بر کاهش نیروی پسماندزدا در ذرات باشد. مغناطش اشباع نمونه‌های آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دماهای کمتر از 400°C عملیات حرارتی شده‌اند از این مقادیر برای مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده بیشتر است. این تفاوت می‌تواند ناشی از مقادیر بالاتر مغناطش اشباع اولیه نمونه‌های آسیاکاری شده (قبل از عملیات حرارتی) مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه و همچنین مقدار بیشتر فاز مگنتیت تشکیل شده پس از عملیات حرارتی در این نمونه‌ها، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشد. کامپوزیت‌های حاصل از عملیات حرارتی در دمای 400°C نسبت به هگزافریت باریم سنتز شده به روش هیدروترمال و کلسیناسیون بعدی، که مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا 40 emu/g و $2/87\text{ kOe}$ داشتند [۱۹] مغناطش اشباع بالاتری داشته و از نظر مغناطیسی نرم‌تر هستند که امکان کاربرد آن برای کاربردهای ذخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و پاک کردن مکرر را می‌دهد.

¹ Kittel² Galt



شکل ۵- منحنی‌های هیستریسیس نمونه مخلوط هگزاferit باریم و کربن سیاه با نسبت مولی $C:O=1/1$ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C در هوا.

جدول ۲- مقادیر مغناطش پسماند و نیروی پسماندزداي نمونه‌های مخلوط هگزاferit باریم و ماده کربنی با نسبت مولی $C:O=1/1$ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت، قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف

خواص مغناطیسی	نوع ماده کربنی مورد استفاده	نمونه آسیاکاری شده	دمای عملیات حرارتی (°C)			
			۳۰۰	۳۵۰	۴۰۰	۵۰۰
مغناطش اشباع (emu/g)	گرافیت	۳۹/۶	۴۳/۲	۴۵/۰	۵۰/۱	۴۹/۳
نیروی پسماندزدا (Oe)		۱۰۴۵	۱۳۴۲	۱۴۸۹	۱۵۳۴	۱۴۶۲
مغناطش اشباع (emu/g)	کربن سیاه	۴۲/۴	۴۵/۵	۴۶/۸	۵۵/۳	۵۶/۱
نیروی پسماندزدا (Oe)		۹۶۳	۱۰۰۷	۱۰۸۳	۱۱۲۴	۸۱۴

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق هگزاferit باریم با عامل احیاء کننده گرافیت و کربن سیاه به مدت زمان‌های مختلف تحت آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی آنیل قرار گرفته و نتایج کلی زیر حاصل شد:

- ۱- آسیاکاری مخلوط هگزاferit باریم و گرافیت در نسبت مولی $C:O=0/9$ بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری و مخلوط هگزاferit باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت منجر به ظهور پیک‌های Fe_3O_4 در الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل نانوکامپوزیت $BaFe_{12}O_{19}/Fe_3O_4$ شد.

۲- اندازه متوسط کریستالیت‌های هگزاferیت باریم در کامپوزیت $BaFe_{12}O_{19}/Fe_3O_4$ حاصل از آسیاکاری مخلوط هگزاferیت باریم و گرافیت، به 24 nm پس از 40 ساعت آسیاکاری رسید. میکروکنش‌های ساختاری نیز از 0.08% برای نمونه آنیل شده به 1.43% برای نمونه 40 ساعت آسیاکاری شده رسید.

۳- عملیات حرارتی در هوا منجر به افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع در نمونه‌های آسیاکاری شده گردید. مغناطش پسماند برای نمونه مخلوط 20 ساعت آسیاکاری شده هگزاferیت باریم و گرافیت بعد از عملیات حرارتی در دمای 400°C برابر $50/1\text{ emu/g}$ بود و این مقدار برای مخلوط هگزاferیت باریم و کربن سیاه آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در شرایط مشابه، $55/3\text{ emu/g}$ بود. بالاتر بودن مغناطش اشباع در نمونه‌های آسیاکاری شده به همراه کربن سیاه به مقدار بالاتر فاز مگنتیت تشکیل شده در این نمونه‌ها نسبت داده شد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله تمایل دارند مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشکده فنی دانشگاه تهران به دلیل حمایت مالی از این پژوهش اعلام دارند. همچنین از زحمات پروفسور استیفن پیکن و فرانس تیکلار به دلیل همکاری در انجام برخی آزمایشات قدردانی می‌شود.

مراجع

1. W. T. Benecki, "A Producer's and Buyer's Perspective: The Permanent Magnet Outlook", Magnetics 2008 Conference, Denver, Colorado, (2008).
2. M. M. Hessien, M. Radwan and M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 78, 2007, 282-287.
3. T. Harasawa, R. Suzuki, O. Shimizu, S. Ölçer, E. Eleftheriou, "Barium-Ferrite Particulate Media for High-Recording-Density Tape Storage Systems", IEEE Transactions on Magnetics, 46(6) (2010) 1894-1897.
4. Ataie, I. R. Harris, C. B. Ponton, "Hexaferrite materials", United States Patent, Patent Number: 5858265, 1999.
5. Ataie, C. B. Ponton, I. R. Harris, "Heat treatment of strontium hexaferrite powder in nitrogen, hydrogen and carbon atmospheres: a novel method of changing the magnetic properties", Journal of Materials Science, 1996, Vol. 31, pp. 5521-5527.

6. M. Bahgat, M. Radwan, M. M. Hessien, "Reduction behavior of barium hexaferrite into metallic iron nanocrystallites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, Vol. 310, pp. 107–115.
7. M. M. Hessien, M. Radwan, M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, Vol. 78, pp. 282–287.
8. Yourdkhani, S. A. Seyyed Ebrahimi, H. R. Koohdar, "Preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder", *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 470, pp. 561–564.
9. H. R. Koohdar, S. A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, R. Dehghan, F. Zajkaniha, "Optimization of hydrogen dynamic heat treatment and re-calcination for preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder", *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 479, pp. 638–641.
10. Y. Kashiwaya, K. Ishii, "Analysis of the transition state of the carbon and iron oxide mixture activated by mechanical milling", *ISIJ International*, 2004, Vol. 44, pp. 1981–1990.
11. Y. K. Rao, "The kinetics of reduction of hematite by carbon", *Metallurgical Transactions*, 1971, Vol. 2, pp. 1439-1447.
12. G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, 1953, Vol. 1(1), pp. 22-31.
13. S. Goeringer, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, W. A. Wampler, "Redox characterization of furnace carbon black surfaces", *Carbon*, 2001 Vol. 39, pp. 515–522.
14. H. Y. Qiu, W. M. Guo, J. Zou, G. J. Zhang, "ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effects of carbon source and reaction atmosphere", *Powder Technology*, 2012, Vol. 217, 462–466.
15. Y. S. Lim, J. W. Park, M. S. Kim, J. Kim, "Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure", *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 253, pp. 1601–1605.
16. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, "Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, Vol. 109, pp. 121–127.

17. J. H. Wu, S. P. Ko, H. L. Liu, S. Kim, J. S. Ju, Y. K. Kim, "Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties", *Materials Letters*, 2007, Vol. 61, pp. 3124–3129.
18. Kittel, J. K. Galt, "Ferromagnetic domain theory", *Solid State Physics*, 1956, Vol. 3, pp. 437-564.
19. Mishra, S. Anand, R. K. Panda, R. P. Das, "Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation–calcination route", *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 86(1), pp. 132-136.