

بررسی خواص ریزساختاری فریت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت‌های اوره و گلیسین

نقیسه عزیزی^۱، جلیل وحدتی خاکی^۱، سحر ملازاده بیدختی^{۱*}، عباس یوسفی^۲

^۱ گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ مدیر عامل شرکت تحقیقاتی پرتاووس

* mollazadeh.b@um.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ فروردین ۱۳۹۶

پذیرش: ۸ مرداد ۱۳۹۶

چکیده:

در این پژوهش فریت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از دو سوخت اوره و گلیسین به صورت مجزا و ترکیبی تولید گردید. پودرهای تولیدی در سه نسبت مختلف از سوخت و اکسیدکننده و ۵ حالت متفاوت از سوخت‌های اوره، گلیسین به صورت مجزا و ترکیب این دو سوخت تهیه و با یکدیگر مقایسه شدند. تغییرات دما در حین سنتز توسط دستگاه *Data Acquisition* ثبت گردید. ماکزیمم دمای احتراق در نمونه‌هایی با نسبت سوخت به اکسیدکننده برابر با یک ($F/O=1$) و ترکیب سوخت شامل ۴۰ درصد اوره و ۶۰ درصد گلیسین رخ داد. بر اساس نتایج آنالیز *XRD* در تمام نمونه‌ها، ساختار کریستالی اسپینل فریت نیکل - روی متبلور شده است. تصاویر *FESEM* نشان می‌دهند که نوع و میزان سوخت تاثیر بسزایی بر ریزساختار و تخلخل فریت‌های تولیدی دارد. بر اساس نتایج آزمون *VSM* بیشترین مقدار مغناطش اشباع $67/2 remu/g$ در نمونه‌ای با $F/O=1/4$ و با استفاده از سوخت اوره مشاهده شد. حلقه هیستریزس باریک که نشان دهنده خاصیت نرم مغناطیس است در تمامی نمونه‌ها مشاهده گردید.

کلید واژه:

فریت نیکل-روی، سنتز احتراقی در محلول، نسبت سوخت به اکسیدکننده، نوع سوخت، مورفولوژی

۱- مقدمه

فریت‌های اکسید آهن با فرمول عمومی MFe_2O_4 یا $MOFe_2O_3$ دسته‌ای مهم و وسیع از مواد سرامیکی می‌باشند که به طور همزمان می‌توانند هر دو ویژگی مغناطیسی و نیمه هادی را از خود نشان دهند. *M* در این فرمول کاتیون فلز دوزرفیتی و *Fe* یون آهن سه ظرفیتی

است [۱]. در میان فریت‌های متفاوت اکسید آهن، فریت نیکل-روی به علت مقاومت ویژه الکتریکی بالا، جریان‌های گردابی کم، نفوذپذیری مغناطیسی بالا، دمای کوری مناسب، اتلاف دی‌الکتریک کم و بسیاری از خواص مطلوب دیگر یکی از پرکاربردترین فریت‌های نرم مغناطیس است. هسته ترانسفورماتورها، آنتن‌ها [۲،۳]، القاگرهای چند لایه [۴] و مواد جاذب رادار [۵،۶]، ذخیره سازی اطلاعات [۲،۳]



صنایع نظامی و فضایی و حتی دارورسانی هدفمند با کمک نانوذرات [۷-۱۱] از جمله مهمترین کاربردهای این دسته از فریت ها هستند. ذرات به کار گرفته شده در اکثر موارد ذکر شده باید سطح ویژه بالایی داشته و علاوه بر توزیع مناسب اندازه دانه از درصد تخلخل مفیدی نیز برخوردار باشند [۹-۱۷]. ویژگی‌هایی همانند سطح ویژه، خلوص، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و اندازه ذرات یک پودر وابستگی زیادی به روش تولید آن دارد [۳]. رسوب‌گذاری شیمیایی [۱۲]، سل-ژل [۱۳]، میکروامولسیون [۱۴]، هیدروترمال [۱۵] و اسپری پیرولیز [۱۶] از جمله معمول‌ترین روش‌های سنتز فریت‌ها می‌باشند. اکثر این روش‌ها علی‌رغم مزایای بسیار عالی خود، مراحل پیچیده و نرخ تولید پایینی دارند [۱]. در این بین استفاده از روش سنتز احتراقی به علت سادگی و کم هزینه بودن بسیار مورد توجه است. روش سنتز احتراقی در محلول (SCS) از جمله روش‌های سنتز احتراقی است که دارای مزایایی هم چون تولید پودر با ترکیب شیمیایی همگن، خلوص بالا و توانایی کنترل شکل و اندازه‌ی ذرات محصول نهایی و صرفه‌جویی در انرژی و زمان در حین فرایند سنتز می‌باشد [۱۷، ۱۸]. در روش SCS از واکنش‌های اکسایش- احیا بسیار گرم‌مازایی که بین سوخت و اکسیدکننده رخ می‌دهد، جهت افزایش دما استفاده می‌شود. واکنش بین سوخت و اکسیژن حاصل از تجزیه اکسیدکننده شرایط را برای انجام واکنش‌های سریع در دمای بالا فراهم می‌کند. دمای بالای ایجاد شده در حین فرآیند احتراق باعث تولید محصولاتی با خلوص و بلورینگی مناسب می‌شود. افزایش خودبخودی دما در حین فرایند سنتز همچنین منجر به حذف مراحل اضافی همچون

کلسیناسیون می‌گردد [۱۹]. در این روش، به منظور اختلاط مواد اولیه در مقیاس مولکولی، این مواد در مقادیری از آب مقطر حل می‌شوند. سپس محلول بدست آمده توسط یک منبع گرمایی گرم می‌شود. در ادامه محلول می‌جوشد، مشتعل می‌شود و واکنش شیمیایی گرمازا اتفاق می‌افتد و محصولی حجیم و پفکی باقی می‌گذارد. در هنگام انجام واکنش مقداری گاز تولید می‌شود که اتلاف حرارت را در پی خواهد داشت. بنابراین دمای سیستم خیلی بالا نخواهد ماند. کوتاه بودن فرآیند و آزاد شدن مقادیر زیادی گاز از رشد ذرات جلوگیری می‌کند و به تولید ذراتی در مقیاس نانو کمک خواهد کرد [۲۰-۲۲، ۴]. ویژگی‌های مواد تولید شده به روش سنتز احتراقی وابستگی زیادی به نوع و مقدار سوخت به کار گرفته شده، سرعت، دما و ماهیت احتراق دارد. این خصوصیات به وسیله سوخت مورد استفاده قابل کنترل می‌باشند. سوخت‌ها از نظر توانایی کمپلکس‌سازی، ظرفیت احیاکنندگی و میزان گازی که می‌توانند تولید کنند، با یکدیگر متفاوت هستند [۱۷، ۳، ۱]. از جمله رایج‌ترین سوخت‌های مصرفی در روش SCS می‌توان به اوره، گلاسیسین، سیتریک اسید و هیدرازین اشاره نمود [۲۰، ۱۷، ۱۸]. تاکنون تحقیقات وسیعی در مورد سنتز نانو ذرات اکسید آهن به روش سنتز احتراقی در محلول صورت پذیرفته است. N.L.Freitas و همکاران به بررسی تاثیر سوخت‌های مختلف کربوهیدرات‌زاد، سیتریک اسید و گلاسیسین بر خواص فریت نیکل-روی تولید شده به روش سنتز احتراقی پرداختند. نتایج پژوهش آن‌ها و سایر محققین نشان داد که نوع سوخت تاثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های پودر نهایی دارد [۲۵-۲۳، ۱۷]. Andris Sutka و

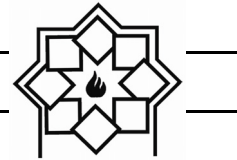


[۲۶] مقادیر مناسب نیترات‌های $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O > 99\%]$ ، $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O > 98\%]$ و $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O > 98\%]$ در آب مقطر حل شدند. سپس دمای محلول تا ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. پس از جوشیدن و تبخیر آب، احتراق ناگهانی همراه با خروج گاز منجر به افزایش دما حتی به بالاتر از ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد شد. در نهایت محصول قهوه‌ای مایل به سیاه، متخلخل و نرم بر جای ماند. زمان صرف شده در این فرآیند از آماده‌سازی محلول تا بدست آوردن پودر نهایی کمتر از ۳۰ دقیقه بود. به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت بر ویژگی‌های پودرهای سنتز شده و دستیابی به نتایجی که بتواند تحلیل‌های صحیح را فراهم آورد، در آزمایش‌های اولیه اوره و گلیسین به تنهایی به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، از ترکیب این دو ماده نیز به عنوان سوخت در حین فرایند سنتز احتراقی در محلول استفاده شد. بدین منظور نسبت مولی اوره به گلیسین به ترتیب مقادیر ۱:۰ (۱۰۰ درصد گلیسین)، ۱:۱ (۴۰ درصد اوره، ۶۰ درصد گلیسین) و ۱:۰ (۱۰۰ درصد اوره) انتخاب شد. علاوه بر این برای بررسی اثر میزان سوخت، نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O) در سه مقدار ۰/۸، ۱ و ۱/۴ تغییر کرد. بر این اساس ۹ آزمون مختلف انجام شد. کدگذاری نمونه‌ها بدین صورت انجام گرفت که حرف F نشان دهنده‌ی نسبت F/O، حرف U نشان دهنده درصد اوره مصرفی و حرف G نشان دهنده درصد گلیسین مصرفی است. به عنوان مثال کد $F_{0.8}U_{100}G_0$ مربوط به نمونه‌ای است که نسبت F/O در آن ۰/۸، درصد سوخت اوره مصرفی ۱۰۰ و درصد سوخت گلیسین مصرفی ۰ بوده است.

Gundars Mezinskis درباره پارامترهای واکنش احتراق که می‌تواند به درک بهتر فرآیند و کنترل میکروساختار و خصوصیات پودر فریت اسپینل منجر گردد، بحث نمودند [۱]. Thanit Tangcharoen و همکارانش نانوذرات فریت نیکل-روی را به کمک روش سل-ژل خود احتراقی سنتز نمودند. نتایج آن‌ها امکان پذیر بودن استفاده از این ذرات را در کاربردهای فتوکاتالستی با قابلیت تصفیه فاضلاب و پاکسازی محیط زیست نشان می‌دهد [۷]. علی‌رغم تحقیقات بسیار وسیعی که تاثیر نوع و مقدار سوخت‌های مجزا را بر خواص ریزساختاری فریت‌های اکسید آهن سنتز شده به روش احتراقی در محلول مورد بررسی قرار داده‌اند، بر اساس دانش ما تاکنون، تاثیر ترکیب سوخت‌های مختلف و مقدار آنها بر خلوص و خواص نانو ذرات فریت اکسید آهن حاوی اکسیدهای نیکل و روی به صورت محدودی بررسی شده است. با توجه به تاثیر دما بر خلوص و خواص پودرهای نهایی و با در نظر گرفتن ارتباط دمای سنتز به نوع و مقدار سوخت‌های به کار گرفته شده، هدف این پژوهش بررسی تاثیر نوع و میزان سوخت بر ریزساختار و خصوصیات پودرهای فریت نیکل-روی تهیه شده به روش SCS به کمک تنظیم نسبت سوخت به اکسیدکننده و ترکیب سوخت‌ها می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

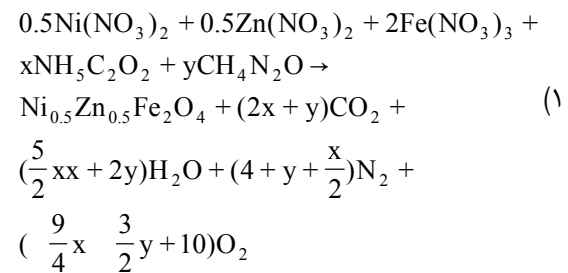
در این تحقیق، برای تولید فریت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ از نیترات فلزات به عنوان اکسیدکننده (Merck) و گلیسین (Merck) $(NH_5C_2O_2)$ و اوره (Merck) (CH_4N_2O) به عنوان سوخت استفاده شد. با توجه به واکنش (۱) و منبع



مغناطیسی نیز به وسیله روش مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM: MDKFT7400, IRAN) در ماکزیمم میدان برابر با ۹kOe ارزیابی شد.

۳- نتایج و بحث

از ۹ آزمون انجام شده، در دو نمونه سنتز رخ نداد و در ۷ نمونه باقی مانده، سه نوع سنتز متفاوت ملاحظه شد. صورت گرفتن و یا نگرفتن فرایند سنتز احتراقی در محلول و نوع سنتز هر نمونه در جدول (۱) لیست شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، نوع سنتز Flaming، سنتزی است که در آن پس از تبخیر آب، به صورت ناگهانی شعله کل حجم ظرف را در بر گرفت. اما در سنتز از نوع Smoldering هیچ گونه شعله‌ای ملاحظه نشد و مقدار قابل توجهی گاز سفید رنگ در حین سنتز از ظرف حاوی نمونه خارج گردید. در نوع سوم سنتز (SHS-Flaming) پس از تبخیر آب محلول بسیار غلیظی تشکیل شد و سپس شعله باریک و کوتاهی از کف ظرف شروع به بالا آمدن نمود [۱]. شکل (۱) این سه نوع سنتز را به نمایش می‌گذارد.



برای اندازه‌گیری ماکزیمم دمای احتراق (T_{CO})، دمای اشتعال (T_{ig})، مدت زمان انجام واکنش (t) و رسم نمودارهای دما-زمان از دستگاه Data Acquisition (USB-4718) استفاده شد. این دستگاه از یک سو توسط یک کابل USB به کامپیوتری که در آن نرم‌افزار مربوط به دستگاه (wave scan 2) نصب است، متصل شده و از سوی دیگر توسط ترموکوپل نوع k با محلول در تماس می‌باشد. با اتصال دستگاه Data Acquisition به خروجی USB، نرم‌افزار نصب شده بر روی سیستم، به راحتی داده‌ها را جمع‌آوری می‌نماید. به منظور شناسایی فازها، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از پرتوی $Cu K_{\alpha}$ در دستگاه (X' Pert PW 3040/60) انجام شد. مورفولوژی و اندازه ذرات محصول حاصل به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) مدل (Mira 3-XMU) مورد بررسی قرار گرفت. خواص



شکل ۱- الف) سنتز از نوع Flaming (ب) سنتز از نوع Smoldering (ج) سنتز از نوع SHS-Flaming

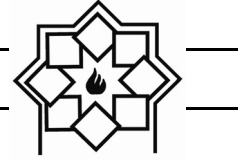


جدول ۱- نوع سنتز در هر نمونه

ردیف	کد نمونه‌ها	سنتز از نوع SHS-Flaming	سنتز از نوع Smoldering	سنتز از نوع Flaming	عدم انجام سنتز
۱	F _{0.8} U ₀ G ₁₀₀		✓		
۲	F _{0.8} U ₄₀ G ₆₀		✓		
۳	F _{0.8} U ₁₀₀ G ₀				✓
۴	F ₁ U ₀ G ₁₀₀			✓	
۵	F ₁ U ₄₀ G ₆₀			✓	
۶	F ₁ U ₁₀₀ G ₀				✓
۷	F _{1.4} U ₀ G ₁₀₀		✓		
۸	F _{1.4} U ₄₀ G ₆₀		✓		
۹	F _{1.4} U ₁₀₀ G ₀	✓			

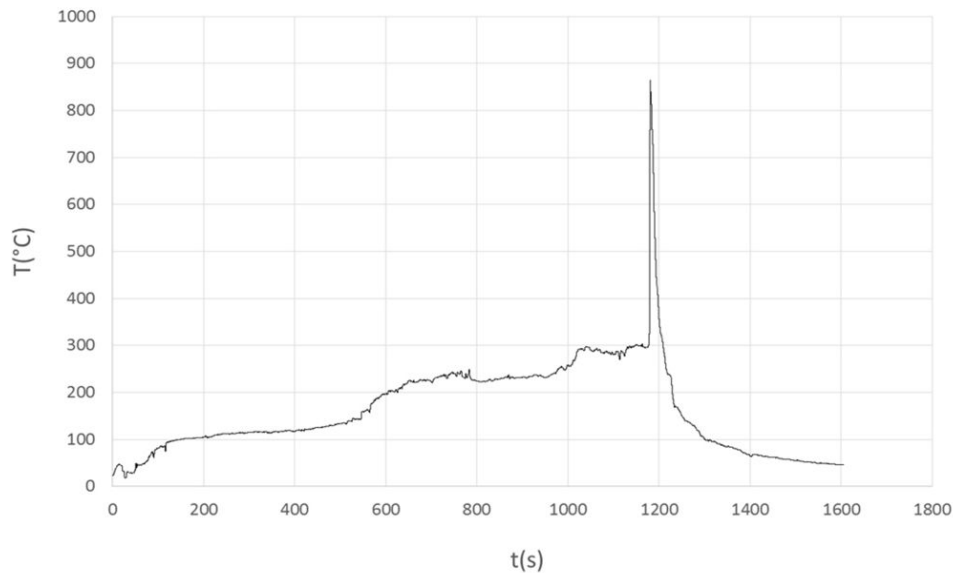
شکل‌های (۲) الی (۴) نمودارهای دما-زمان ۷ نمونه‌ای که در آن‌ها سنتز انجام شده است را به تصویر کشیده‌است. به کمک رابطه (۱) واکنش احتراق برای هر نمونه نوشته و با کمک داده‌های ترمودینامیکی و نرم‌افزار HSC، دماهای آدیباتیک محاسبه شد. با توجه به نمودارهای دما-زمان نیز دمای احتراق و دمای اشتعال نمونه‌ها اندازه‌گیری و در جدول (۲) لیست شد. با توجه به اشکال (۲) الی (۴) و جدول (۲) نتیجه می‌شود که دمای احتراق ماکزیمم در تمام موارد در نسبت $F/O=1$ رخ داده است. علاوه بر این، این دما در نمونه‌هایی با نسبت $F/O=1/4$ از نمونه‌هایی با نسبت $F/O=0/8$ بیشتر است. روند مشاهده شده در تغییرات دمای آدیباتیک عکس روند مشاهده شده در تغییرات دمای احتراق است و دمای آدیباتیک با افزایش نسبت F/O زیاد می‌شود. مقادیر کمتر دمای آدیباتیک در نمونه $F/O=0/8$ می‌تواند ناشی از کمبود سوخت در این

با توجه به جدول (۱) ملاحظه می‌شود در نمونه‌های $F_{0.8}U_{100}G_0$ و $F_{1.4}U_{100}G_0$ سنتز رخ نداده است. درصد بالایی از سوخت مورد استفاده در این دو آزمون اوره است. تحقیقات نشان داده است که اوره در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد شروع به هیدرولیز و خارج شدن از محلول می‌کند. این امر باعث خواهد شد که در هنگام سنتز، سوخت کافی برای انجام واکنش‌های احتراقی موجود نباشد [۲۷، ۲۸]. این در حالی است که بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱) در نسبت $F/O=1/4$ که حاوی مقادیر بالاتری از سوخت اوره است، واکنش احتراق صورت گرفته است. در این حالت با وجود خارج شدن اوره در دماهای بیشتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به علت زیاد بودن مقدار سوخت در نسبت $F/O=1/4$ ، سوخت باقی مانده به هنگام احتراق در حدی است که می‌تواند انرژی لازم برای واکنش احتراق را تامین نماید [۲۳، ۲۴، ۲۷].

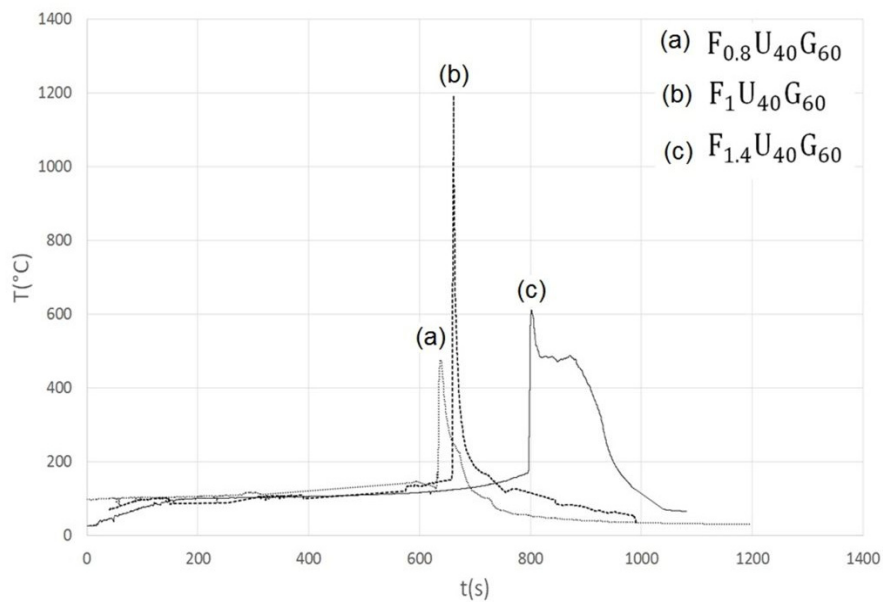


بیشتر نسبت F/O و با دور شدن از حالت استوکیومتری، دمای احتراق کم می‌گردد (عکس روند مشاهده شده در تغییرات دمای آدیباتیک).

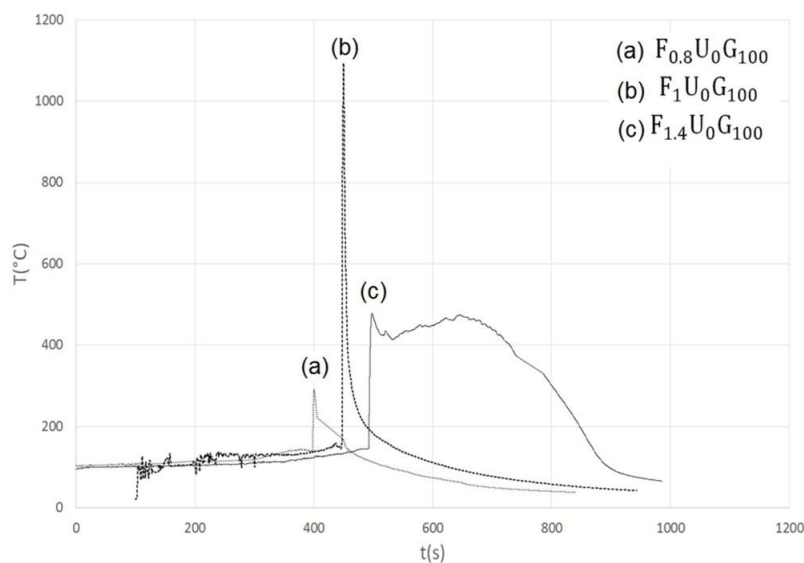
نمونه‌ها باشد [۲]. با افزایش نسبت F/O دمای احتراق به علت افزایش سوخت افزایش می‌یابد. این روند تا $F/O=1$ ادامه دارد (منطبق با روند دمای آدیباتیک) ولی با افزایش



شکل ۲- نمودار دما-زمان نمونه $F_{1.4}U_{100}G_0$



شکل ۳- نمودار دما- زمان نمونه‌های (a) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$, (b) $F_1U_{40}G_{60}$ و (c) $F_{1.4}U_{40}G_{60}$



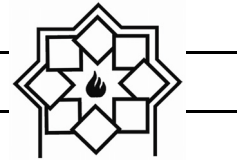
شکل ۴- نمودار دما-زمان نمونه‌های (a) $F_{0.8}U_0G_{100}$ ، (b) $F_1U_0G_{100}$ و (c) $F_{1.4}U_0G_{100}$

جدول ۲- دمای آدیاباتیک، دمای احتراق و دمای اشتعال نمونه‌های مختلف

کد نمونه‌ها	$T_{ad}(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	$T_{ig}(^{\circ}C)$
$F_{0.8}U_0G_{100}$	۵۰۷	۴۶۵/۵	۱۴۸
$F_{0.8}U_{40}G_{60}$	۴۵۴	۲۹۰/۸	۱۴۲
$F_1U_0G_{100}$	۱۶۳۹	۱۰۹۳	۱۶۲
$F_1U_{40}G_{60}$	۱۵۲۹	۱۱۹۴	۱۶۲
$F_{1.4}U_0G_{100}$	۲۲۴۷	۴۷۸	۱۴۸
$F_{1.4}U_{40}G_{60}$	۲۰۹۵	۶۱۰	۱۷۵
$F_{1.4}U_{100}G_0$	۱۸۷۳	۸۶۴	۳۲۵

این محاسبات نشان می‌دهد تعداد مول‌های گاز آزاد شده در نمونه‌هایی با نسبت $F/O=1/4$ از نسبت‌های $F/O=1$ بیشتر است. علاوه بر این همانگونه که نتایج جدول (۱) نشان داد، نوع سنتز در نمونه با نسبت $F/O=1/4$ بیشتر از نوع Smoldering شناسایی شد که این خود نشان دهنده تولید گاز زیاد و اتلاف گرمای بیشتر است. عامل دومی که میتواند در کاهش دمای احتراق تاثیر گذار باشد به نوع فرایند تامین

دو عامل می‌تواند در کاهش دمای احتراق در نمونه‌هایی با نسبت $F/O < 1$ موثر باشد. عامل اول مول‌گازی تولید شده در فرایند احتراق است [۱۷-۱۹]. هرچه مول‌گازی بیشتر باشد اتلاف حرارت بالاتر خواهد بود و دما بیشتر کاهش خواهد یافت. مول‌گازی ایجاد شده در فرایند احتراق به نوع سوخت به کار گرفته شده، وابسته است. تعداد مول‌های گازی در آزمون‌های مختلف با کمک رابطه (۱) محاسبه شد.



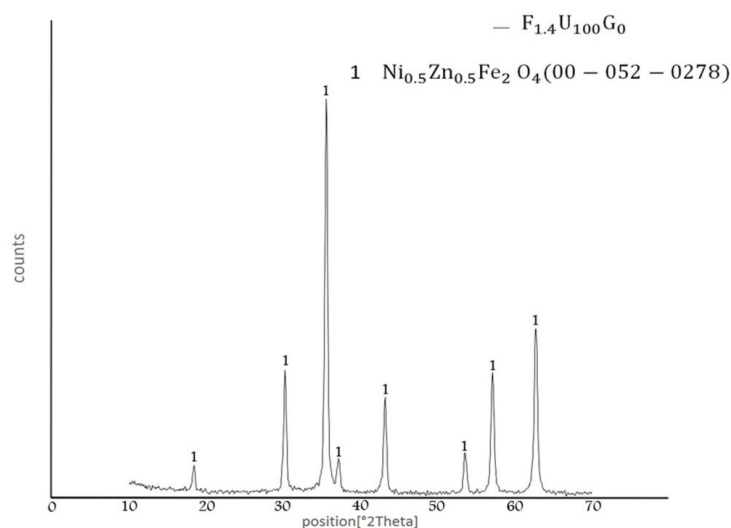
حرارت در این روش بسیار بالاست. چرا که در حین احتراق، گاز زیادی آزاد می‌شود. همان طور که جدول (۲) نشان می‌دهد، نوع سوخت بر دمای اشتعال و زمان انجام سنتز نیز موثر بوده است. سوخت گلاسیسین در مقایسه با اوره دارای توانایی کمپلکس سازی بهتری است [۳۱]. این خاصیت باعث می‌شود که با افزایش مقدار سوخت گلاسیسین، واکنش احتراق راحت‌تر انجام شود. بنابراین نمونه‌هایی با گلاسیسین بیشتر، دمای اشتعال پایین‌تری دارند و زودتر رخ می‌دهند. علاوه بر این، جدول (۲) و نمودارهای دما-زمان گواه این مساله هستند که نسبت F/O بر دمای اشتعال و زمان وقوع واکنش موثر است. در نسبت‌های بالاتر F/O چون اکسیژن کافی در محلول وجود ندارد، برای شروع احتراق باید اکسیژن از محیط تامین شود که این امر باعث دیرتر رخ دادن واکنش احتراق و هم چنین دماهای بالاتر اشتعال شده‌است. اشکال (۵) الی (۸) نتایج آزمون XRD برای ۷ نمونه که در آنها سنتز انجام شد، را نشان می‌دهد. در تمامی این الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس، فاز فریت اسپینل $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به عنوان فاز اصلی شناخته شد. با مقایسه جدول (۱) و اشکال (۴) الی (۷) ملاحظه می‌شود که اکثر نمونه‌هایی که سنتز آنها از نوع Smoldering بوده، بدون ناخالصی هستند. این نوع سنتز دمای نسبتاً پایینی دارد و تولید گاز زیادی می‌کند. دمای پایین‌تر سنتز می‌تواند مفید باشد. چرا که با توجه به دیاگرام الینگهام، با کاهش دما مقدار ΔG واکنش اکسیداسیون بیشتر می‌شود. بنابراین احتمال تولید اکسید فلزات بالاتر می‌رود [۲۰]. عامل تاثیرگذار دیگر می‌تواند اکسیدی یا احیایی بودن محیط باشد [۱۹]. این دو عامل برای تولید عناصر به صورت اکسیدی یا

اکسیژن برای تکمیل فرایند احتراق سوخت اضافی برمی‌گردد [۱۹]. از آنجایی که مقدار سوخت در نسبت $F/O=1/4$ بیشتر از مقدار استوکیومتری است، مقدار اکسیژن موجود در محلول کافی نبوده و بنابراین باید اکسیژن از محیط اطراف وارد محلول شود تا بتواند با سوخت اضافی واکنش کند. این فرایند از نظر سینتیکی سرعت پایینی دارد. بنابراین باعث کاهش دما نسبت به حالت $F/O=1$ (استوکیومتری) می‌شود [۱۹]. روند تغییر دمای احتراق با تغییر نسبت F/O وابستگی زیاد این دما را به مقدار سوخت موجود در محلول نشان می‌دهد [۱، ۲۷-۳۰]. علاوه بر این ملاحظه می‌شود نوع سوخت تاثیر بسزایی در تغییر دمای احتراق داشته است. افزایش اوره باعث افزایش دمای احتراق شده است. با توجه به نتایج جدول (۱) می‌توان به این نتیجه رسید که اوره نوع سنتز را تغییر داده و از حالت Smoldering دور کرده و به حالت Flaming نزدیک می‌کند. از آنجایی که نوع سنتز Smoldering با تولید گاز زیادی رخ می‌دهد، مقدار بسیاری از گرمای احتراق هدر رفته و دما نسبت به حالت Flaming پایین‌تر خواهد بود. همانگونه که پیشتر نیز بیان شد روند تغییر دمای آدیاباتیک با تغییر نوع سوخت عکس روند مشاهده شده در تغییرات دمای احتراق است. علت این امر همان طور که توضیح داده شد می‌تواند تغییر نوع سنتز باشد. به طوری که نوع سنتز در نمونه‌هایی با مقدار گلاسیسین بالاتر، اکثراً از نوع Smoldering است. اتلاف حرارت بیشتر در این نوع سنتز توانسته باعث کاهش دمای احتراق با افزایش مقدار گلاسیسین شود [۲، ۱۹]. فاصله‌ی زیاد دمای احتراق تا دمای آدیاباتیک نشان دهنده‌ی این موضوع است که اتلاف

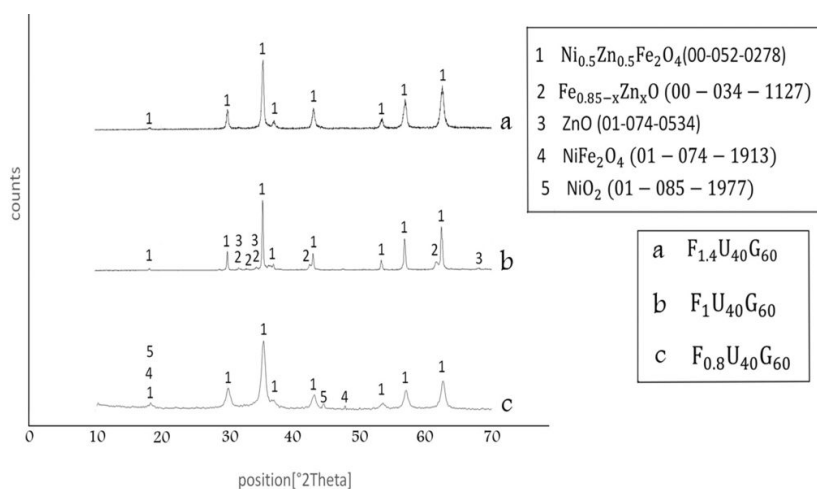


شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی استفاده گردید. اشکال (۸) الی (۱۰) تصاویر FESEM نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهند. سنتز احتراقی به دلیل نرخ واکنش و دمای نسبتاً بالا، فرآیندی غیرتعادلی برای تولید ذرات سرامیکی محسوب می‌گردد [۳۲]. مهمترین نکته قابل توجه در تصاویر ارائه شده، اندازه و مقدار تخلخل‌های ایجاد شده در حین خروج گازهای ایجاد شده در فرایند سنتز در نمونه‌ها است.

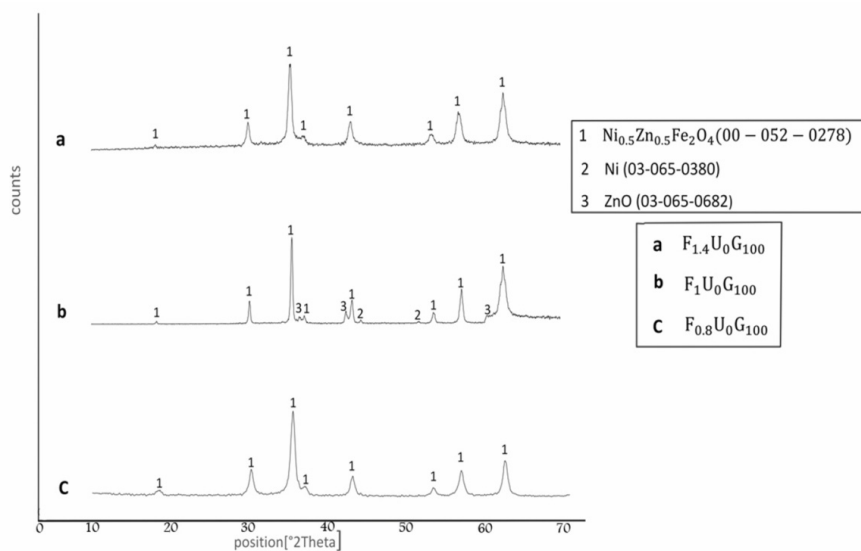
فلزی با یکدیگر در رقابت هستند. علاوه بر این به دلیل اینکه گلاسیسین توانایی کمپلکس سازی بالایی دارد، می‌تواند باعث تسریع و راحت‌تر شدن واکنش اکسایش-کاهش احتراق گردد [۳۱]. از این رو در نمونه‌هایی با مقادیر بیشتر گلاسیسین، خلوص نمونه‌ها بیشتر است. با توجه به آن که روش سنتز احتراقی در محلول می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر ریزساختار ذرات سنتز شده داشته باشد به منظور بررسی تاثیر نوع و مقدار سوخت بر ریز ساختار ذرات سنتز



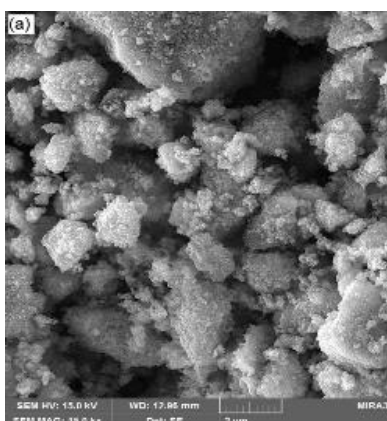
شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $F_{1.4}U_{100}G_0$



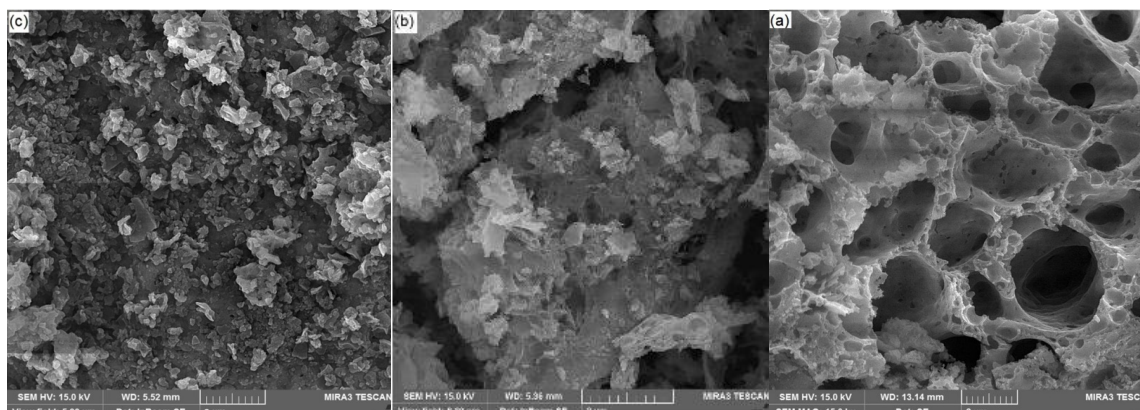
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (a) $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ ، (b) $F_1U_{40}G_{60}$ و (c) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$



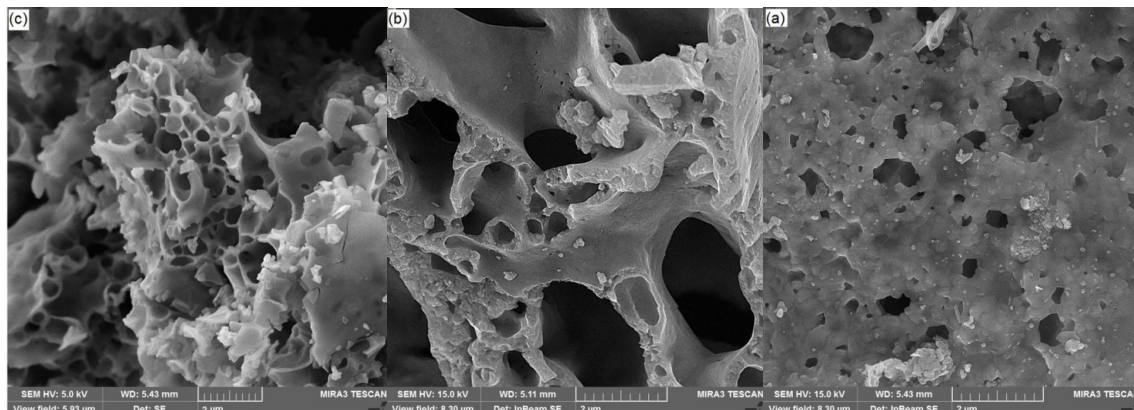
شکل ۷- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های (a) $F_{1.4}U_0G_{100}$ ، (b) $F_1U_0G_{100}$ و (c) $F_{0.8}U_0G_{100}$



شکل ۸- تصویر FESEM نمونه $F_{1.4}U_{100}G_0$



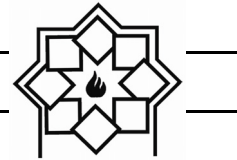
شکل ۹- تصویر FESEM نمونه‌های (a) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ ، (b) $F_1U_{40}G_{60}$ و (c) $F_{1.4}U_{40}G_{60}$



شکل ۱۰ - تصویر FESEM نمونه‌های (a) $F_{0.8}U_0G_{100}$ ، (b) $F_{1.0}U_0G_{100}$ ، (c) $F_{1.4}U_0G_{100}$

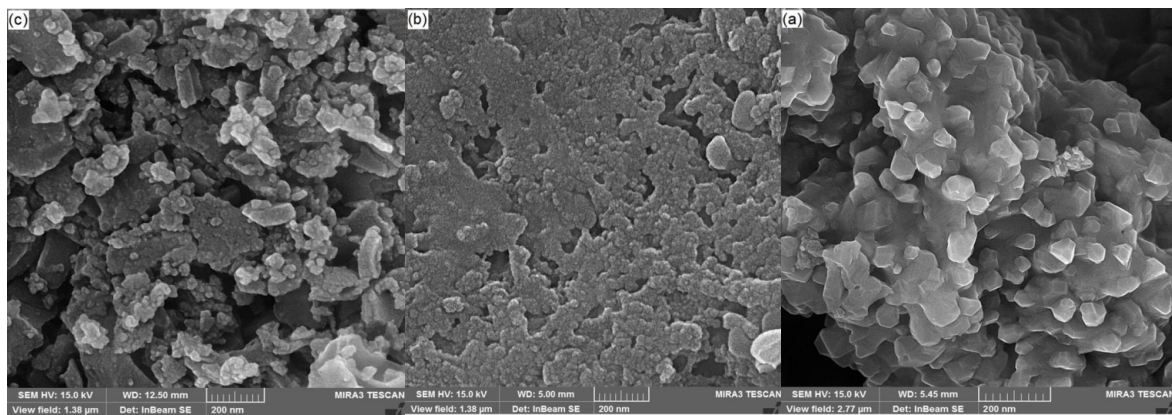
و مشاهده نتایجی غیر از آنچه مورد انتظار است، می‌تواند ناشی از عوامل متعددی باشد. یکی از این عوامل می‌تواند زمان شروع واکنش سنتز احتراقی در هر آزمون باشد. طبق نمودارهای دما-زمان ملاحظه می‌شود آزمون‌ها با مقدار اوره کمتر و گلاسیسین بیشتر و همچنین نمونه‌هایی با نسبت $F/O=1$ در مقایسه با $F/O=1/4$ ، زودتر به لحظه انجام سنتز رسیده‌اند. از آنجایی که قبل از شروع سنتز مقداری گاز از محلول خارج می‌شود (مانند بخار آب)، هرچه سنتز در یک آزمون دیرتر انجام شود، مقدار گاز خارج شده قبل از سنتز بیشتر خواهد بود. لذا در لحظه سنتز مقدار گاز خروجی از مقدار مورد انتظار کمتر خواهد بود. خروج گاز کمتر در لحظه سنتز تخلخل کمتر نمونه‌ها را نیز در پی خواهد داشت. از طرفی همان طور که قبلاً نیز عنوان شد اوره دمای تجزیه پایینی دارد و قبل از سنتز شروع به خارج شدن از محلول می‌کند، این اتفاق باعث می‌شود سوخت در لحظه سنتز از مقدار مورد نظر کمتر شود. سوخت کمتر مول گازی کمتری را نیز تولید خواهد کرد [۲۷، ۲۸]. از این رو ممکن است تخلخل نمونه $F_{1.4}U_xG_y$ در مقایسه با $F_1U_xG_y$ از مقدار مورد انتظار کمتر شود و تشخیص و مقایسه تغییر در مقدار و

در تصاویر ارائه شده تغییر در مقدار و اندازه تخلخل‌ها با افزایش نسبت F/O از $0/8$ به 1 و از 1 به $1/4$ به وضوح قابل مشاهده است. این تغییر به گونه‌ای است که با افزایش نسبت F/O از $0/8$ به 1 اندازه تخلخل‌ها بزرگتر می‌گردد. با توجه به آن که تخلخل به مقدار مول گازی آزاد شده در طی آزمون وابسته است، همان طور که قبلاً نیز بیان شد، بر طبق رابطه (۱) به بررسی مول گازی تولیدی در هر آزمون پرداخته شد. نتیجه محاسبات نشان داد، با افزایش مقدار F/O مول گازی آزاد شده در واکنش احتراق زیاد می‌شود. افزایش مقدار مول‌های گازی آزاد شده می‌تواند عامل اصلی افزایش دهنده اندازه تخلخل‌ها باشد [۲۰]. بر اساس رابطه (۱) در یک نسبت F/O ثابت، افزایش مقدار اوره باعث افزایش مول گازی آزاد شده می‌گردد. براساس واکنش‌های شیمیایی ارائه شده انتظار می‌رود که با افزایش اوره و کاهش گلاسیسین، مقدار تخلخل در تصاویر ریزساختاری افزایش یابد. چرا که مول گازی نیز با افزایش اوره افزایش می‌یابد. با این وجود، بررسی و مقایسه تخلخل‌ها در تصاویر موجود به خصوص با افزایش نسبت F/O از مقدار 1 به $1/4$ ، سخت به نظر می‌رسد. علت تفاوت دیده شده در مقدار و توزیع تخلخل‌ها با روند پیش بینی شده

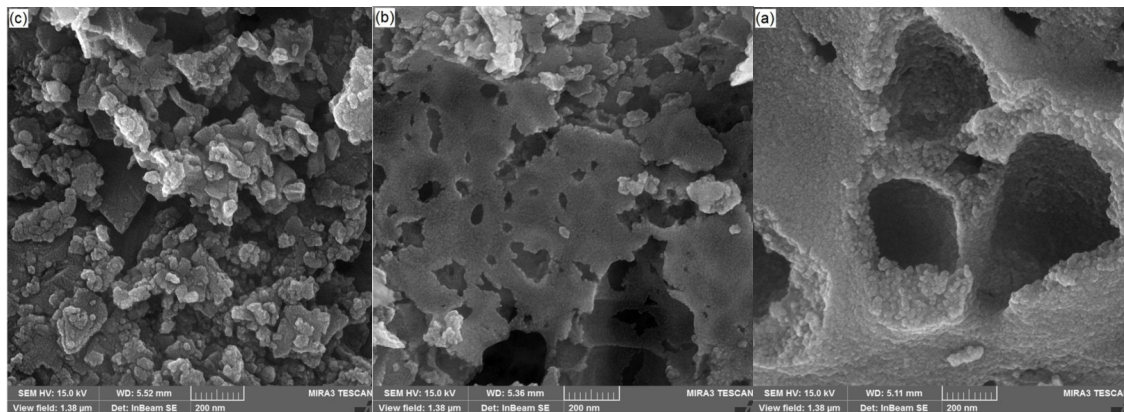


می‌دهند. مهمترین نکته قابل مشاهده در تصاویر (۱۱) و (۱۲) اگومره بودن ذرات سنتز شده و تفاوت قابل توجه در اندازه آنها است. با توجه به نمودارهای دما-زمان، تفاوت در سرعت انجام واکنش‌های احتراقی با توجه به نوع و مقدار سوخت، تعداد مول‌های گاز خروجی و دمای شروع و انجام واکنش‌ها، می‌توانند عوامل مهمی باشند که منجر به ایجاد اختلاف در اندازه ذرات گردند [۲۵-۲۳].

اندازه تخلخل‌ها در این نمونه‌ها دشوارتر باشد. با توجه به تصاویر ارائه شده اکثر ذرات دارای مورفولوژی غیر یکنواخت می‌باشند و نوع و مقدار سوخت تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی ذرات نداشته است. به منظور مطالعه دقیق‌تر مورفولوژی و اندازه ذرات از بزرگنمایی‌های بالاتر FESEM استفاده گردید. اشکال (۱۱) و (۱۲) تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده را در بزرگنمایی‌های بالاتر نمایش



شکل ۱۱- تصویر FESEM نمونه‌های (a) $F_{0.8}U_0G_{100}$ ، (b) $F_1U_0G_{100}$ و (c) $F_{1.4}U_0G_{100}$



شکل ۱۲- (a) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ ، (b) $F_1U_{40}G_{60}$ و (c) $F_{1.4}U_{40}G_{60}$

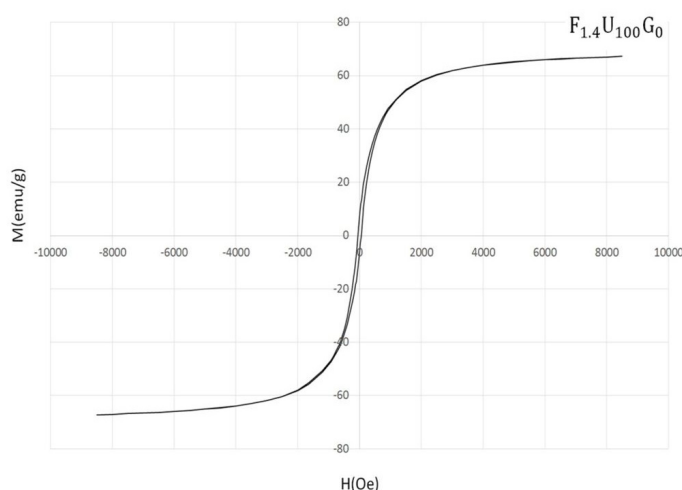
نشان از خاصیت نرم مغناطیس بودن فریت نیکل-روی دارد [۲۴]. توجه به نتایج جدول (۳) و مقایسه این نتایج با مقادیر گزارش شده در منابع [۳۳] نشان می‌دهد که علیرغم تفاوت

نتایج بررسی خواص مغناطیسی ۷ نمونه فریت تهیه شده به صورت نمودارهای هیستریزس در شکل‌های (۱۳) الی (۱۵) ارائه شده است. حلقه باریک و کشیده در تمامی این نمونه‌ها

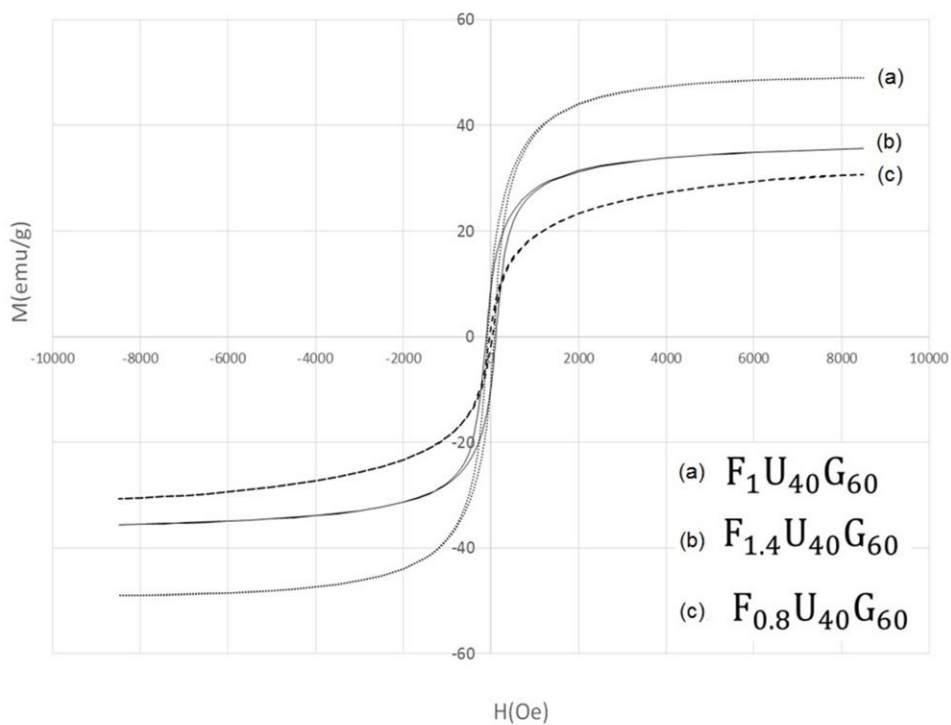


[۳۳]. این تغییرات می‌تواند ناشی از بی‌نظمی‌های ایجاد شده در اسپین الکترون‌ها در اثر تغییر در ترکیب شیمیایی باشد. در ساختار مکعبی اسپینلی فریت‌های نیکل-روی، کاتیون‌های Zn^{2+} ترجیحاً در موقعیت‌های A و کاتیون‌های Ni^{2+} در موقعیت‌های B قرار می‌گیرند. در این صورت سهم یون‌های Fe^{3+} که در موقعیت‌های A در ساختار قرار گرفته‌اند در اثر حضور یون‌های دایا مغناطیسی همچون Zn^{2+} کاهش می‌یابد. در نتیجه تعداد اسپین الکترون‌هایی که در این موقعیت‌ها قرار گرفته بودند کاهش یافته و لذا مغناطش بهبود خواهد یافت. علاوه بر این نباید نقش مثبت کاتیون‌های روی و نیکل با غلظت و یا مقادیر اندک را در بهبود برهمکنش‌های تبادلی و در نتیجه هم‌راستا شدن اسپین الکترون‌ها نادیده گرفت [۳۳-۳۵]. علاوه بر این، حضور فلز نیکل نیز به عنوان یک ماده فرومغناطیس می‌تواند خواص مغناطیسی را بهبود بخشد. در نتیجه خواص مغناطیسی بهتر این نمونه‌ها را می‌توان به حضور فازهای ناخالصی و تاثیر اکسیدهای داپ شده در ساختار اکسید آهن نسبت داد.

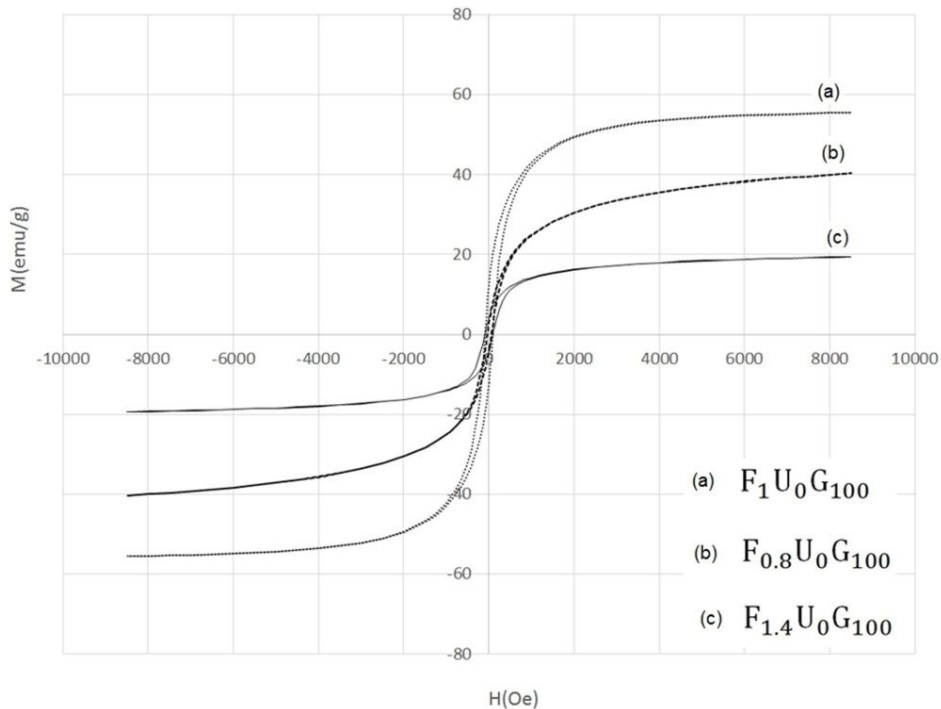
در روش‌های سنتز به کار گرفته شده و همچنین تفاوت در مقادیر کاتیون‌های روی و نیکل که در ساختار فریت Fe_3O_4 داپ شده بودند، نتایج بدست آمده برای مغناطش اشباع در نمونه‌های سنتز شده در حضور تک سوخت اوره با نسبت $F/O=1/4$ از مقادیر مغناطش اشباع گزارش شده توسط [۳۳-۳۵] بالاتر است. بهبود این خواص می‌تواند ناشی از حضور فازهای ناخالصی، تغییر اندازه کریستالیت، اندازه ذرات و مورفولوژی آن‌ها در نتیجه تغییر در دمای فرایند و تعداد مول گازهای خروجی باشد [۳۳-۳۵]. ملاحظه می‌شود بالاترین مغناطش اشباع مربوط به نمونه‌هایی با نسبت $F/O=1$ است. همان‌گونه که نتایج آنالیز اشعه ایکس پیش از این نشان داد در نمونه‌هایی با نسبت $F/O=1$ علاوه بر فاز فریت نیکل-روی، پیک‌هایی با شدت کمتر ناشی از حضور ترکیبات ناخالصی همچون Ni و ZnO نیز دیده می‌شود. طبق تحقیقات انجام شده حضور ZnO در مقادیر پایین (کمتر از ۱۲ درصد) باعث افزایش مغناطش اشباع می‌شود [۳۳-۳۵]. علت این امر می‌تواند ناشی از تغییرات صورت گرفته در ساختار فریت مغناطیسی باشد



شکل ۱۳ - حلقه هیستریزیس نمونه $F_{1.4}U_{100}G_0$



شکل ۱۴ - حلقه هیستریزیس نمونه‌های $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ و $F_1U_{40}G_{60}$ ، $F_{0.8}U_{40}G_{60}$



شکل ۱۵ - حلقه هیستریزیس نمونه‌های $F_{1.4}U_0G_{100}$ و $F_1U_0G_{100}$ ، $F_{0.8}U_0G_{100}$



جدول ۳- ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده

کد نمونه‌ها	$M_s(\text{emu/g})$	$M_r(\text{emu/g})$	$H_c(\text{Oe})$
$F_{0.8}U_0G_{100}$	۳۰/۶۳۳۶۲	۲/۷۵۲۲۷	-۳۹/۰۶۵۹۳
$F_{0.8}U_{40}G_{60}$	۴۰/۳۸۵۹۴	۱/۶۶۶۷۷	-۲۷/۵۸۴۲
$F_1U_0G_{100}$	۵۵/۴۹۴۳	۱۲/۴۱۲۲۷	-۸۶/۸۴۶۵۱
$F_1U_{40}G_{60}$	۴۹/۰۳۶	۹/۴۹۰۳۳	-۷۲/۵۰۹۷۱
$F_{1.4}U_0G_{100}$	۴۱۹۹۱/۱۹	۴/۱۵۴۸۸	-۹۱/۳۹۷۹۱
$F_{1.4}U_{40}G_{60}$	۳۵/۶۵۲۵	۸/۹۲۰۳۹	-۱۰۳/۱۸۹۸
$F_{1.4}U_{100}G_0$	۶۷/۲۲۶۵	۶/۸۳۷۴۶	-۵۱/۵۱۳۵۴

combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials ", Front. Mater. Sci, vol. 6(2), pp.128–141, 2012.

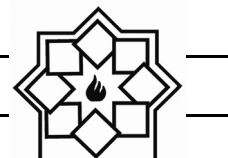
- [2] Hwang, C. et al., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder influence of oxygen balance value", Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, pp.382–389, 2005.
- [3] Cristina A. et al., "Combustion Synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders", Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 9, pp. 347-352, 2001.
- [4] Hwang, C., Tsai, J. and Huang, T., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates— investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism", Materials Chemistry and Physics, vol. 93, pp.330–336, 2005.
- [5] Costa A. C. F. et al., "Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber", Journal of Alloys and Compounds, vol. 483, pp.563–565, 2009.
- [6] Lima, U. R. et al., "Ni–Zn nanoferrite for radar-absorbing material", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.320, pp.1666–1670, 2008.
- [7] Tangcharoen, T. et al., "Characterization and enhanced photocatalytic performance

۴- نتیجه‌گیری

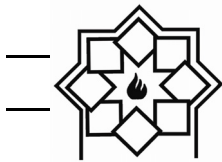
در این تحقیق با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت‌های گلاسیسین و اوره و ترکیب این دو سوخت، ذرات فریت نیکل-روی تولید شد. با بررسی پارامترهای نوع و میزان سوخت، تاثیر بسزای این پارامترها بر ویژگی‌های این فریت مشخص گردید. با توجه به نمودارهای دما-زمان مشخص شد که بالاترین دمای احتراق در نسبت سوخت به اکسیدکننده برابر با یک (حالت استوکیومتری) و در نمونه‌هایی با اوره بیشتر رخ داده است. طبق نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز فریت اسپینل در نمونه‌هایی با نوع و میزان سوخت متفاوت، مسلم است. تصاویر FESEM نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که تغییر نوع و میزان سوخت بر میزان تخلخل موثر بوده است. آنالیز VSM انجام شده بر روی نمونه‌ها خاصیت نرم مغناطیس بودن آن‌ها را با توجه به حلقه هیستریزس باریک، نمایان می‌سازد.

مراجع

- [1] Sutka, A., Mezinskis, G., "Sol-gel auto-



- 172 (1–4), pp. 257–260, 2004.
- [17] Kikukawa, N., et al., "Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.284, pp.206–214, 2004.
- [18] Deraz, N. M., Alarifi. A., "Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite Nano-Particles", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 6501 – 6511, 2012.
- [19] Mukasyan, A. S., "Solution Combustion as a Promising Method for the Synthesis of Nanomaterials" *Advances in Science and Technology*, Vol 63, pp.187-196, 2010.
- [20] Patil, K. C., et al., "Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications Nanocrystalline Oxide Materials", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd*, chapter3, pp.42-61.
- [21] Deshpande, K., Mukasyan, A. S., and Varma, A., "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties", *Chem. Mater*, vol.16, pp.4896-4904, 2004.
- [22] Kumar, A., Wolf, E. E., and Mukasyan, A. S., "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel -Reaction Pathways", August , Vol. 57, No. 8, pp. 2207-2214, 2011.
- [23] Fu, C. M. et al., "Synthesis of nanocrystalline Ni–Zn ferrites by combustion method with nopostannealing route", *Journal of Applied Physics*, vol. 107, pp. 09a519-1 -09a519-3, 2010.
- [24] Freitas, N. L, etal, "Synthesis of Ni-Zn ferrite catalysts by combustion reaction using different fuels", *Materials Science Forum*, Vols.660-661, pp. 943-947, 2010.
- [25] Deka, S., Joy, P. A., "Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, pp.98–101, 2006.
- [26] Jain, s. r., Adiga, k. c., Pal verneker, v. r., "A New Approach to Thermochemical of nanocrystalline Ni-substituted Zn ferrites synthesized by DEA-assisted sol–gel auto-combustion method", *J Sol-Gel Sci Technol*, vol.66, pp.387–398, 2013.
- [8] Sutka, A., arlis, K., Gross, A., "Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, vol.B 222, pp.95–105, 2016.
- [9] Sutka, A., "Physical properties of nanostructured nickel zinc ferrites synthesized by sol-gel method", *Doctoral Thesis Riga technical university*, 2012.
- [10] Bhimrao, P., .et al "Development of Ni-Zn ferrite based smart humidity sensor module by using mixed signal programmable system-on-chip", *Applied Mechanics and Materials Online*, Vol. 310, pp.490-493, 2013.
- [11] Al-Qubaisi, M. S., et al., "Cytotoxicity of nickel zinc ferrite nanoparticles on cancer cells of epithelial origin", *International Journal of Nanomedicine*, vol.8, pp.2497–2508, 2013.
- [12] Gul, I. H., Ahmed, W., Maqsood, A., "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitationroute", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320 (3–4), pp.270–275, 2008.
- [13] Zahi S, Hashim M, Daud A R., "Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 308(2), pp. 177 - 182, 2007.
- [14] Kosak, A., et al., "Preparation of MnZn ferrite with microemulsion technique", *Journal of the European Ceramic Society*, vol.24(6), pp. 959–962, 2004.
- [15] Jiao, X., Chen, D., Hu, Y., "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Ni, Mn, Co; x = 0.40–0.60) powders", *Materials Research Bulletin*, vol. 37(9), pp.1583–1588, 2002.
- [16] Takayama, A., Okuya, M., Kaneko, S., "Spray pyrolysis deposition of NiZn ferrite thin films", *Solid State Ionics*, vol.



permeability and losses of MnZn ferrites" Yadian Yu Shengguang/ Piezoelectrics and Acoustooptics, vol.32(3), pp. 453-456, 2010.

- Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures", combustion and flame, vol.40, pp.71-79, 1981.
- [27] Ianos, R., et al., "Solution combustion synthesis of $MgAl_2O_4$ using fuel mixtures" ,Materials Research Bulletin, vol.43, pp.3408–3415, 2008.
- [28] Ianos, R., et al., "Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $CaAl_2O_6$ powders", Cement and Concrete Research, vol.39, pp.566–572, 2009.
- [29] Hwang, C. C., Wu, T. Y., "Combustion Synthesis of Nanocrystalline ZnO Powders Using Zinc Nitrate and Glycine as Reactants -Influence of Reactant Composition", Journal of Materials Science, vol.39, pp.6111 – 6115, 2004.
- [30] Lin, Ch. Sh., et al, "Preparation of Zinc Oxide (ZnO) Powders with Different Types of Morphology by a Combustion Synthesis Method", Materials Science and Engineering B, vol. 140, pp.31–37, 2007.
- [31] Lima, M.D., et al., "Nanocrystalline Cr_2O_3 and amorphous CrO_3 produced by solution combustion synthesis", Journal of the European Ceramic Society, vol.26, pp.1213–1220, 2006.
- [32] Jin, S., "A Common Regularity of Stoichiometry-Induced Morphology Evolution of Transition Metal Carbides, Nitrides, and Diborides during Self-Propagating High-Temperature Synthesis", Cryst. Growth , vol. 12, pp.2814–2824, 2012.
- [33] Zhang, L., et al., "Effect of Zn^{2+} on structure, magnetic properties and thermomagnetic effect of MnZn ferrites", GongnengCailiao/Journal of Functional Materials, pp.1085-1088, 2007.
- [34] Le-zhong, L., et al., "Influence of ZnO stoichiometry on temperature dependence of magnetic properties in MnZn power ferrites", Yadian Yu Shengguang/ Piezoelectrics and Acoustooptics, vol.31,6, pp.878-880+884, 2009.
- [35] Zhiyong, X., et al., "Effect of ZnO on the temperature dependence of initial