

## بررسی خواص مغناطیسی نانو شیشه سرامیک پایه $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ با عامل جوانه زنی $\text{Cr}_2\text{O}_3$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

زهرا شاه بیگی<sup>۱</sup>، عبدالحمود داورپناه<sup>۱\*</sup>، یوسف هاتفی<sup>۲</sup>

گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان<sup>۱</sup>

گروه فیزیک، دانشگاه امام حسین (ع)، تهران<sup>۲</sup>

\* a.m.davarpanah@phys.usb.ac.ir

### چکیده:

در این تحقیق، ابتدا یک نمونه شیشه با ترکیب  $40\text{SiO}_2-28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3-6.4\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) (نمونه A) و سپس نمونه شیشه دوم با ترکیب  $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) (نمونه B) به روش ذوب کوره‌ای ساخته شد. شناسایی فازهای تشکیل شده، توسط پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی به وسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی انجام شد. در نمونه A، الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل فاز مگنتیت را نشان داد و نمونه B آمورف بود. مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، خاصیت فرو مغناطیسی نمونه A و ابرپارامغناطیسی نمونه B را تأیید کرد. دمای نرم شدگی تجربی این شیشه  $790^\circ\text{C}$  تعیین شد و دمای بلوری شدن با استفاده از نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی،  $720^\circ\text{C}$  به دست آمد. شیشه نمونه B در دماهای  $720^\circ\text{C}$  و  $860^\circ\text{C}$ ، به مدت یک ساعت و در اتمسفر هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و به ترتیب B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> نامیده شد. طیف XRD نمونه B<sub>1</sub>، تشکیل فاز مگمیت با اندازه بلورک‌های حدود  $25\text{ nm}$  و هماتیت با اندازه بلورک‌های حدود  $42\text{ nm}$  را نشان داد. نمودار پسماند مغناطیسی، مغناطش اشباع (M<sub>s</sub>) را برای نمونه B<sub>1</sub> حدود  $13/6\text{ emu g}^{-1}$  نشان داد. برای نمونه B<sub>2</sub>، فاز هماتیت با اندازه بلورک‌های حدود  $50\text{ nm}$  و فاز  $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$  ایجاد شد و مغناطش باقیمانده حدود  $0.3\text{ emu g}^{-1}$  به دست آمد. لازم به ذکر است تحت میدان مغناطیسی اعمال شده  $10\text{ kOe}$  نمونه B<sub>2</sub> به اشباع نرسید. به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه B<sub>1</sub>، قله جذب پیوند Fe-O در  $425\text{ cm}^{-1}$  و  $571\text{ cm}^{-1}$  و برای نمونه B<sub>2</sub> در  $461\text{ cm}^{-1}$  و  $510\text{ cm}^{-1}$  بر سانتی‌متر مشاهده شد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ فروردین ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۸ شهریور ۱۳۹۹

### کلیدواژه:

شیشه سرامیک مغناطیسی، مگنتیت، مگمیت، هماتیت، روش ذوب.

### ۱- مقدمه

جریان افتادن آن را تنها در مقیاس زمانی بسیار بزرگ می‌توان مشاهده کرد [۱]. شیشه، مایعی با گرانروی زیاد از مواد معدنی با ساختار آمورف است که فرآیند سردشدگی به گونه

می‌توان گفت شیشه ماده‌ای کاملاً مایع است، با این تفاوت که گرانروی آن به قدری زیاد است که خواص مربوط به



انجام شده است. انواع چشمگیر شیشه سرامیک ها طی شش دهه گذشته توسعه یافته است. با این حال، بسیاری دیگر با ویژگی‌ها و کاربردهای غیر معمول و پیش بینی نشده احتمالاً در آینده کشف خواهند شد.

امروزه تولید نانوذرات مغناطیسی به روش شیشه سرامیک مورد توجه قرار گرفته است. فریت‌ها یکی از گروه‌های بسیار پرکاربرد اکسیدهای مغناطیسی هستند. این مواد به دلیل خواص مغناطیسی و الکتریکی خوب و همچنین به دلیل کاربردهای آن‌ها در الکترونیک، فناوری ذخیره اطلاعات به صورت فشرده، ساخت فروسیال، هسته‌های مغناطیسی، جذب امواج مایکروویو و در پزشکی مورد توجه هستند. مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) یکی از فریت های نرم مغناطیس حاوی یون های دو و سه ظرفیتی آهن در ساختار اسپینل معکوس است. در سال های اخیر استفاده از ذرات مگنتیت در کاربردهای پزشکی مانند درمان سرطان، هدفمند کردن داروی مغناطیسی، دستگاه MRI دستگاه‌های ضبط مغناطیسی، جوهرهای مغناطیسی و غیره مورد توجه قرار گرفته اند [۴]. جهت استفاده در کاربردهای پزشکی، ذرات مگنتیت باید زیست سازگار باشند، قابلیت اتصال به مواد بیولوژیک را داشته باشند و توسط دستگاه ایمنی بدن دفع نشوند. بدین منظور ایجاد تغییراتی در سطح مگنتیت و یا استفاده از ذراتی با اندازه مناسب (ابرپارامغناطیس) مد نظر است. ساخت نانوذرات مغناطیسی با استفاده از مسیر شیشه - سرامیک مورد مطالعات بسیاری قرار گرفته است. به دلیل مزایای زیادی مانند آماده سازی آسان و ملاحظات اقتصادی روش شیشه - سرامیک برای تهیه ذرات قابل کنترل از نظر

ای اعمال می شود که تبلور در آن ایجاد نمی شود. در هنگام سرد کردن شیشه مذاب، اگر سرعت سرد کردن زیاد باشد، تبلور صورت نمی گیرد و در دمایی که به دمای گذار شیشه معروف است، گرانروی شیشه بسیار زیاد می شود. دمای گذار شیشه بستگی به نوع شیشه دارد [۲].

شیشه سرامیک ها در حقیقت موادی هستند که با روش های معمول تولید شیشه ساخته می شوند و بعد در ادامه فرآیند، با روش های حرارتی کنترل شده تبلور در آن ها شکل می گیرد. این گروه از مواد، پیوند دهنده خواص سرامیکی با خواص منحصر به فرد شیشه هستند که بیان کننده خصوصیات مختلف و جالب توجه در یک ماده می باشند. ساده بودن فرآیند تهیه، تنوع ترکیبات و قابلیت کنترل دقیق ریزساختار و ایجاد ریز ساختارهای مخصوص از مزیت های قابل توجه در طراحی و ساخت شیشه سرامیک ها می باشند که نقش مهمی در دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی ایفا می کنند [۳].

اولین شیشه سرامیک های تجاری در صنعت هوا - فضا در اواخر دهه ۱۹۵۰ میلادی به عنوان پوشش هایی برای محافظت از تجهیزات راداری در دماغه مخروطی هواپیما و موشک ساخته شد. هم اکنون شیشه سرامیک ها در دماغه مخروطی هواپیما و موشک با کارایی بالا استفاده می شوند. علاوه بر این شیشه سرامیک ها صدها کاربرد دیگر دارند. شیشه سرامیک ها خواص بسیار متنوعی نظیر خواص گرمایی، مکانیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی دارند. همه این خواص جایگاه ویژه ای برای تحقیق دارند. در این تحقیق خواص مغناطیسی ترکیب خاصی از شیشه و شیشه سرامیک با یک عامل جوانه زنی



در شیشه سرامیک ایجاد شده بررسی شده اند. علاوه بر این موارد، نکات زیر نیز انجام شده اند:

الف: ساخت دو نمونه شیشه بور و سیلیکاتی حاوی آهن اکسید.

ب: تبدیل شیشه بور و سیلیکاتی حاوی آهن اکسید به شیشه سرامیک جهت بهبود و بررسی خواص مغناطیسی آن

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- مواد مورد نیاز تحقیق

به منظور ساخت نمونه‌ها از روش ذوب کوره‌ای استفاده شده است. از کوره الکتریکی به منظور ساخت شیشه‌ها و بازپخت آن‌ها استفاده شده است. در ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی از بوتله‌های آلومینا استفاده شده است. این بوتله‌ها مقاومت بسیار خوبی در برابر حرارت‌دهی در دماها و زمان‌های طولانی دارند. مواد مذاب را می‌توان برای چندین ساعت و تا دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  درون این بوتله‌ها قرار داد. در ساخت آنها بیش از ۹۵ درصد آلومینیوم اکسید و ۵ درصد زیرکونیوم اکسید استفاده شده است. مواد شیمیایی که در ساخت نمونه های شیشه ها و شیشه سرامیک ها استفاده شده اند و همچنین برخی خواص آنها در جدول ۱ آورده شده است.

### ۲-۲- مراحل ساخت نمونه‌های شیشه‌ای

از آنجا که مرحله ساخت نمونه‌ها قسمت اصلی و حساس کار بوده است، شناخت مواد مورد استفاده در ساخت نمونه‌ها از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و نیز نکات ایمنی که رعایت آنها در حین کار ضروری است، مورد توجه قرار گرفته است. دو نوع شیشه بور و سیلیکاتی با درصد‌های مختلفی از مواد

شکل و اندازه و بدست آوردن پراکندگی کم در اندازه نانوذرات مناسب است. روش شیشه - سرامیک تا به حال برای آماده سازی بعضی نانوذرات فریت مثل مگنتیت به کار برده شده است. از مزایای این فرآیند، اختلاط اجزاء در مقیاس اتمی هنگام ذوب، تبلور کنترل شده فاز مغناطیسی هنگام عملیات حرارتی و امکان تولید ذرات مغناطیسی عاری از تنش بیان شده است. خواص شیمیایی نانوذرات مغناطیسی وابستگی زیادی به روش تولید آن‌ها دارد. تولید نانوذرات مگنتیت اغلب به روش‌های شیمیایی انجام شده است [۵].

تا کنون میلیون‌ها مقاله و کار تحقیقی علمی و صنعتی در زمینه شیشه سرامیک‌ها انجام شده است. از جمله تحقیقات انجام شده توسط تیم‌های مختلف در سطح جهانی که به طریقی می‌تواند ارتباط نزدیکی با کار در این تحقیق داشته باشد عبارتند از: تیم تحقیقاتی ایساوا و همکاران [۶]. اوه و همکاران [۷]. سینگ و همکاران [۸]. کومار سینگ و همکار [۹]. واهاک مارقوسیان و همکاران [۱۰]. میرکازمی و همکاران [۴] در اغلب حالات، عامل جوانه زنی نظیر فلزات نجیب، فلورئیدها،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$  یا  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و غیره به ترکیب شیشه پایه به منظور تقویت فرآیند هسته سازی اضافه می‌شود. ساندو و همکاران (۲۰۱۲)، با تبلور آهن در شیشه‌ی بور و سیلیکات، شیشه سرامیک مغناطیسی ساختند و در تحقیق شان از دو نوع جوانه‌زا ( $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) استفاده کردند [۱۱]. در تحقیق ما از عامل جوانه زنی  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  اما با درصد وزنی متفاوت استفاده شده است.

در پژوهش حاضر هدف آن است که ترکیب مواد به گونه‌ای انتخاب شود که دمای ذوب برای تهیه شیشه به زیر  $1200^{\circ}\text{C}$  کاهش یابد و سپس وجود یا عدم وجود فازهای فرو مغناطیس



جدول ۱- مواد اولیه شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق و برخی مشخصات آنها

نام ماده شیمیایی	علامت اختصاری	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)	خلوص (درصد)	شرکت سازنده
اسید بوریک	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	۱۷۰/۹	۳۰۰	۹۹	Scharlau
آهن (III) اکسید	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۵۶۵	۲۶۲۳	۹۷	Scharlau
سدیم کربنات	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	۸۵۱	۱۶۰۰	۹۹/۵	Scharlau
سیلیسیوم دی اکسید	SiO <sub>2</sub>	۱۷۱۰	۲۲۳۰	۹۹	Merck
کروم (III) اکسید	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۴۳۵	۴۰۰۰	۹۹	Merck

در جدول ۲ ترکیب مواد بر حسب درصد وزنی جهت ساخت نمونه‌های بور و سیلیکاتی آورده شده است.

جهت ساخت نمونه A یک مخلوط همگن به وزن کل ۵۰ گرم، مواد طبق جدول ۲ به کمک ترازویی با دقت یک صدم گرم توزین شد و در هاون چینی به طور کامل با هم مخلوط شد. پس از دستیابی به مخلوط نسبتاً یکنواخت، مخلوط پودرها داخل بوته آلومینایی صد سی سی ریخته و در کوره الکتریکی در دما °C ۱۴۳۰ ذوب شد. جهت سرد کردن سریع شیشه‌ها، مذاب حاصل در آب ریخته شد. سپس در آسیاب از جنس زیرکونیوم پودر شد و از الک ۷۳ میکرومتر عبور داده شد. روش و ساخت نمونه B شیشه ای هم شیشه به نمونه A انجام شد با این تفاوت که مواد در دمای °C ۱۵۵۰ ذوب شد. درصد وزنی مواد جهت ساخت نمونه‌ی شیشه‌ی B بوراتی و سیلیکاتی در جدول ۲ آمده است.

نام‌گذاری نمونه‌های شیشه‌ای ساخته شده در این تحقیق در جدول ۳، آورده شده است.

## ۲-۳- تعیین تجربی دمای نرم شدگی و تعیین دمای گذار شیشه‌ها به روش آنالیز حرارتی

یکی از مهم‌ترین قسمت‌های عملیات ساخت، تعیین محدوده دمایی مناسب جهت انجام عملیات بازپخت است. محدوده دمایی بازپخت با توجه به دمای گذار و دمای نرم شدگی شیشه مشخص می‌شود. برای تعیین دمای نرم شدگی شیشه از روش تجربی و برای تعیین دمای گذار از آنالیز حرارتی استفاده شده است. در روش تجربی، نمونه در داخل کوره قرار می‌گیرد و دمای کوره با آهنگ °C/min ۱۰ بالا برده می‌شود.

جدول ۲- درصد وزنی مواد جهت ساخت نمونه‌ی شیشه‌ی بور و سیلیکاتی

نمونه	فرمول شیمیایی ماده	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
A	درصد وزنی	۰/۵	۶/۴	۲۴/۵	۲۸/۶	۴۰
B	درصد وزنی	۰/۷	۳۶	۱۷	۱۰/۳	۳۶



جدول ۳- نام گذاری و ترکیب نمونه‌های شیشه‌ای ساخته شده

نمونه	ترکیب
A	$40\text{SiO}_2-28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3-6.4\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی)
B	$36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی)

از جمله پارامترهای فرایند سنتز، دما، آهنگ گرمادهی، زمان و اتمسفر می‌باشد، که در این تحقیق سرعت افزایش دما و همچنین سرعت گرمادهی یکسان و برابر ۱۰ درجه بر دقیقه و محیط سنتز هوا بوده است. دما و زمان بازپخت برای نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> در جدول ۴ داده شده است.

### ۳- نتایج و بحث مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده

#### ۳-۱- نتایج حاصل از آنالیز حرارتی تفاضلی

با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) دمای گذار (T<sub>g</sub>) نمونه‌ها تعیین شده است و در نتیجه دمای مناسب برای عملیات حرارتی رفع تنش و همچنین دمای لازم برای اصلاح حرارتی در دمایی بالاتر از دمای گذار مشخص گردیده است. در نمودار آنالیز حرارتی نمونه شیشه B، شکل ۱ دمای گذار ۷۲۰ را نشان می‌دهد.

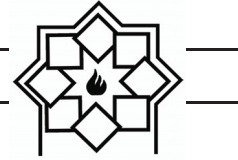
در طول این مدت نرم شدن نمونه با استفاده از یک وسیله نوک تیز بررسی می‌شود. چسبیدن نمونه به کف بوتله نشانه‌ای خوب برای تعیین دمای نرم شدگی شیشه می‌باشد. به طوری که دمای بلوری شدن (دمای رشد) شیشه تقریباً ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از این مقدار خواهد بود. در روش آنالیز حرارتی از دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی (Differential Thermal Analysis or DTA) استفاده می‌شود. در این روش نمونه شیشه‌ای به صورت پودر در داخل ظرف مخصوص دستگاه قرار می‌گیرد.

#### ۴-۲- مراحل ساخت نمونه‌های شیشه سرامیکی

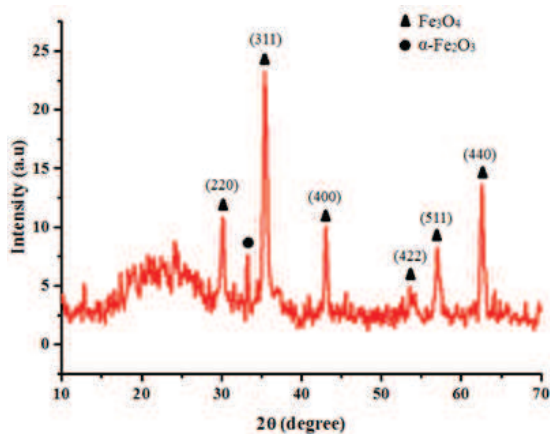
در این مرحله نمونه شیشه B به منظور اصلاح حرارتی و ساخت نمونه‌های شیشه سرامیکی در داخل بوتله‌های آلومینا قرار داده شد و در دماهای ۷۲۰ °C و ۸۶۰ °C، و به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفته و به ترتیب B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> نامگذاری شدند.

جدول ۴- زمان‌ها و دماهای بازپخت و نرم شدگی نمونه‌های شیشه سرامیکی

نمونه	ترکیب	دمای نرم‌شدگی (°C)	دمای بازپخت (°C)	مدت زمان بازپخت (ساعت)
B <sub>1</sub>	$36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی)	۷۹۰	۷۲۰	۱
B <sub>2</sub>	$36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی)	۷۹۰	۸۶۰	۱

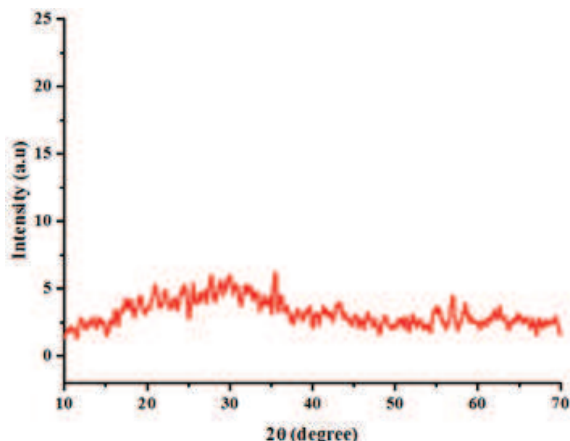


درصد  $Fe_2O_3$  و افزایش  $Na_2O$  و  $SiO_2$  توانستند از تبلور فاز مگنتیت هنگام سرد کردن شیشه جلوگیری کنند [۱۰].

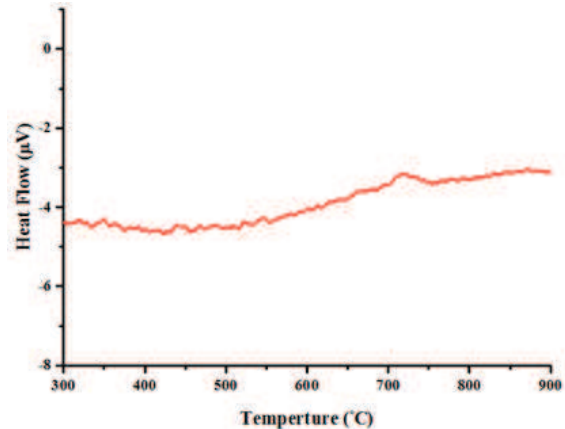


شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه A

شکل ۳ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شیشه B را نشان می‌دهد که کاهش درصد  $Fe_2O_3$  و افزایش  $Na_2O$  نسبت به نمونه A باعث شده این شیشه تا حد قابل قبولی آمورف شود. آمورف بودن شیشه‌ی اولیه از آن جهت اهمیت دارد که مگنتیت‌های تبلور یافته هنگام سرد کردن مذاب شیشه می‌توانند به عنوان مواضع جوانه‌زنی ناهمگن عمل کنند و منجر به دوگانگی اندازه ذرات شوند [۴].



شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شیشه B



شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه شیشه B

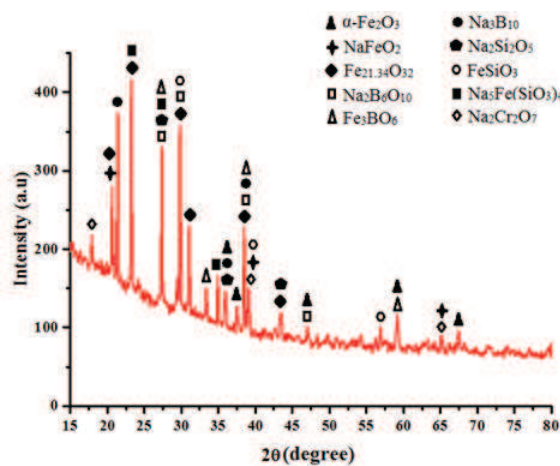
دمای نرم شدگی برای همه نمونه‌های شیشه‌ای A و B به روش تجربی تعیین شد و نمونه‌ها در دمایی بالاتر از دمای نرم شدگی برای تبدیل شدن به شیشه سرامیک مطابق برنامه دمایی جدول ۴، برای نمونه‌های  $B_1$  و  $B_2$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

### ۲-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی پراش پرتو ایکس

نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های شیشه جدول ۳، در شکل‌های ۱ تا ۵ آمده است. با توجه به نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه A، در شکل ۲ قله‌های مشخصی مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد با وجود سرد کردن سریع مذاب در آب، فاز مگنتیت در آن تبلور یافته است و به شیشه سرامیک تبدیل شده است. واهاک مارقوسیان و همکاران (۲۰۱۱)، شیشه با ترکیب  $10Na_2O-15CaO-34Fe_2O_3-30B_2O_3-10SiO_2-1ZnO$  (درصد مولی) را ساختند ولی این شیشه آمورف نبود و قله‌های مشخص مگنتیت در آن مشاهده شد. آنها با کاهش



$36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) حرارت داده شده در دمای  $860^\circ\text{C}$  برای مدت یک ساعت را نشان می دهد. در این الگوی پراش پرتو ایکس، مشاهده می شود در کنار فازهای سیلیکاتی و بوراتی، هماتیت و اکسید دیگری از آهن ( $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ ) نیز تبلور یافته است. اندازه بلورکهای هماتیت طبق رابطه شرر محاسبه و حدود  $50\text{ nm}$  بدست آمد. در اینجا نسبت به بازپخت در دمای  $720^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد فازهای سیلیکاتی و بوراتی بیشتری مشاهده می شود و عدم وجود مگهمیت در این نمونه به دلیل اکسایش آن به هماتیت می باشد.

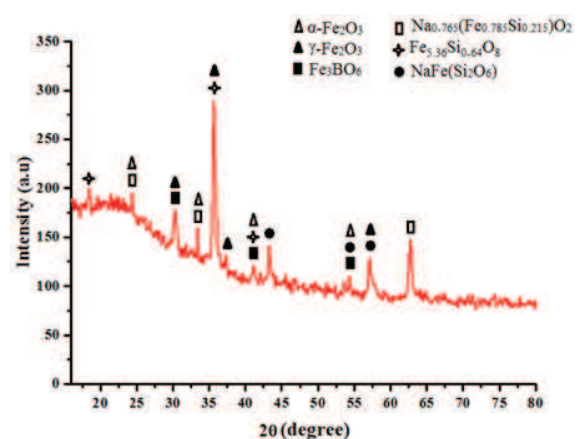


شکل ۵- طیف سنجی پراش پرتو ایکس شیشه سرامیکی B2

### ۳-۳- نتایج حاصل از دستگاه مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی ( Vibrating Sample ) (Magnetometer or VSM)

برای تعیین خواص مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه VSM مدل ساخت شرکت "مغناطیس دقیق کویر" در محدوده میدان مغناطیسی اعمالی  $0\text{e} \pm 10000$  و در دمای محیط استفاده شد. شکل ۶ منحنی پسماند مربوط به

شکل ۴ نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B1 با ترکیب  $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) حرارت داده شده در دمای  $720^\circ\text{C}$  برای مدت یک ساعت را نشان می دهد. در این الگوی پراش، در کنار فازهای سیلیکاتی و بوراتی، مگهمیت و هماتیت نیز تبلور یافته است. با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورکهای مگهمیت حدود  $35\text{ nm}$  و اندازه بلورکهای هماتیت حدود  $42\text{ nm}$  بدست آمد. در اینجا احتمالاً ابتدا فاز مگنتیت ایجاد شده است اما به دلیل گرمادهی در محیط هوا اکسایش مگنتیت به مگهمیت و نیز تبدیل مقداری از مگهمیت به هماتیت صورت گرفته است. اکسایش مگنتیت به مگهمیت در فضای اکسید کننده در  $600^\circ\text{C}$  امکان پذیر است و مگهمیت نیز می تواند به هماتیت اکسید شود اما اکسایش مستقیم مگنتیت به هماتیت امکان پذیر نیست [۱۰].

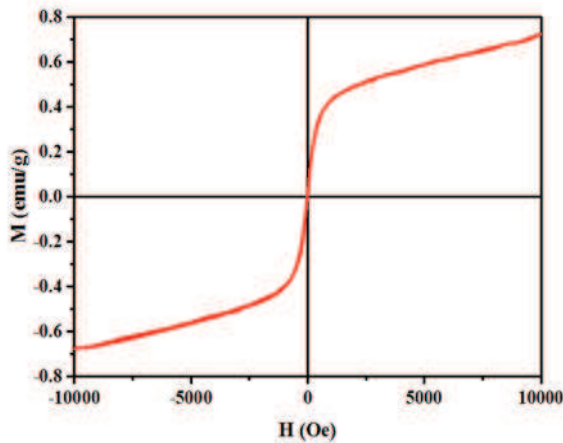


شکل ۴- طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B1

شکل ۵ نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B2 با ترکیب



شیشه می‌باشد، ضمناً تا میدان مغناطیسی اعمال شده خارجی  $\pm 10000$  Oe به اشباع نرسیده است. برای اشباع مغناطیسی نیاز به میدان‌های مغناطیسی خارجی بالاتر است.



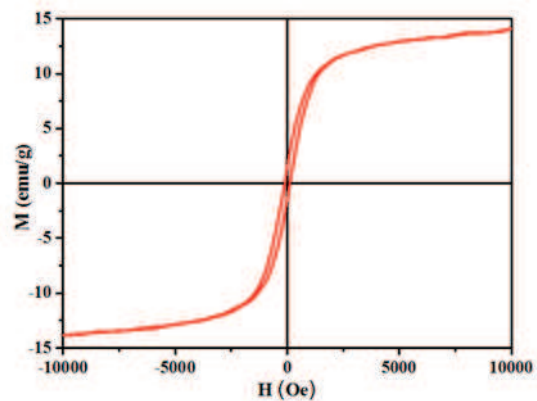
شکل ۷- پسماند مغناطیسی نمونه شیشه B

منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک‌های  $B_1$  و  $B_2$  در شکل های ۸ و ۹ و منحنی پسماند شیشه B و شیشه سرامیک‌های  $B_1$  و  $B_2$  برای مقایسه در شکل ۱۰ رسم شده است. مشخصات مغناطیسی نمونه‌های A،  $B_1$  و  $B_2$  در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک  $B_1$ ، مشاهده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع آن حدود  $13/6 \text{ emu g}^{-1}$  می‌باشد.

جدول ۵- مشخصات مغناطیسی نمونه‌های A،  $B_1$  و  $B_2$

$-M_s$ ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$+M_s$ ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$-M_r$ ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$+M_r$ ( $\text{emu g}^{-1}$ )	$-H_c$ (Oe)	$+H_c$ (Oe)	نمونه
-۱۳/۹۱	۱۴/۰۰	-۱/۴۶	۱/۴۵	-۱۰۴/۵۴	۱۱۰/۲۳	A
-۱۳/۷۰	۱۳/۵۶	-۱/۶۶	۱/۶۶	-۸۸/۴۵	۸۹/۳۱	$B_1$
عدم اشباع	عدم اشباع	-۰/۰۳	۰/۰۳	-۱۶۳/۵۶	۱۷۰/۶۹	$B_2$

نمونه A با ترکیب  $40\text{SiO}_2-28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3-6.4\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) گرفته شده در دمای اتاق در میدان مغناطیسی اعمالی  $\pm 10 \text{ KOe}$  را نشان می‌دهد. مغناطش اشباع ( $M_s$ ) برای این نمونه حدود  $14 \text{ emu g}^{-1}$  به دست آمد که این مقدار مغناطش اشباع ( $M_s$ ) نشانگر تبلور فاز مغناطیسی و ایجاد شیشه سرامیک است. مشخصات مغناطیسی نمونه A در جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۶- منحنی پسماند نمونه A

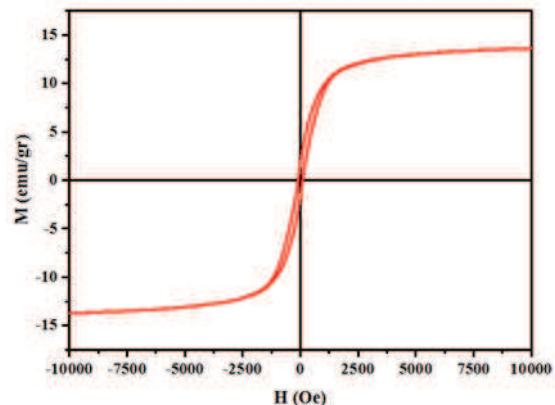
شکل ۷ نمودار پسماند نمونه‌ی شیشه‌ی B با ترکیب  $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) است که بیانگر خاصیت ابر پارامغناطیسی این



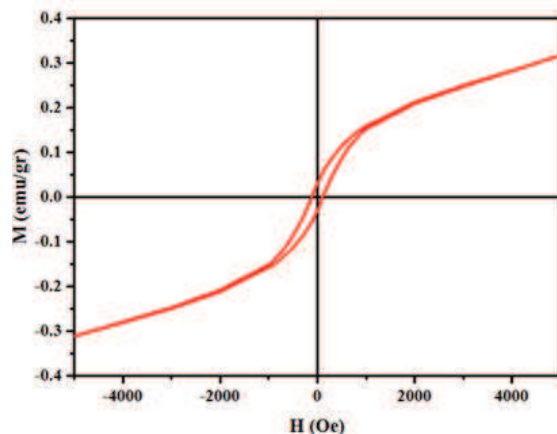


دلیل وجود فازهای مغناطیسی مگهمیت و هماتیت در نمونه است. گفته می‌شود که چنانچه میدان وادارندگی نمونه کمتر از  $200 \text{ Oe}$  باشد نمونه مورد نظر فرومغناطیسی نرم است. با نگاه به جدول ۵ می‌توان مشاهده نمود که مشخصه رفتار مغناطیسی برای ذرات مغناطیسی نرم با میدان وادارندگی زیر  $200 \text{ Oe}$  است.

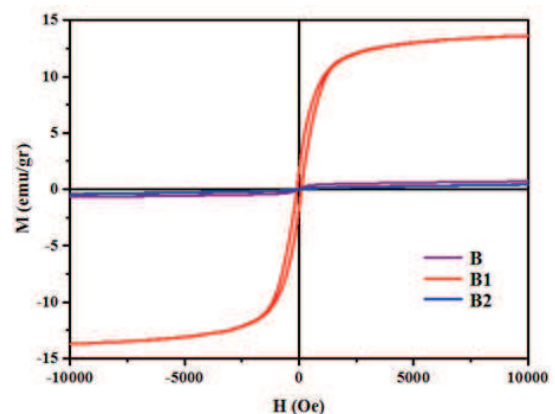
مقدار نظری (محاسباتی) مغناطش اشباع مگهمیت ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) و هماتیت ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) به ترتیب  $80 \text{ emu g}^{-1}$  و  $0.3/0.1 \text{ emu g}^{-1}$  می‌باشد [۹]. بیشترین مقدار محاسباتی مغناطش اشباع مگهمیت با این فرض بدست آمده است که هنگام عملیات حرارتی با ثابت در نظر گرفتن دیگر اکسیدها، تمامی اکسیدهای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در شیشه به  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل شده باشد. در این حالت با توجه به ترکیب شیشه اولیه، بیشترین مقدار ممکن مگهمیت حدود ۱۷ درصد وزنی بدست می‌آید. از ضرب این مقدار در مغناطش اشباع نظری مگهمیت ( $80 \text{ emu g}^{-1}$ ) بیشترین مقدار مغناطش اشباع برای این شیشه سرامیک  $13.6 \text{ emu g}^{-1}$  به دست می‌آید، اما از آنجا که مقداری از آهن شیشه اولیه صرف تشکیل فازهایی مثل  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  شده است و اینکه مقداری از مگهمیت به هماتیت تبدیل شده است و هماتیت مغناطش اشباع کمی ایجاد می‌کند، پس مقداری که برای مغناطش اشباع بدست آورده‌ایم زیاد به نظر می‌رسد و این زیادتر بودن مغناطش اشباع نمونه نسبت به مغناطش اشباع نظری در پژوهش‌های دیگران هم مشاهده شده است [۱۰] و اینطور بیان شده است که فازهای غیر مغناطیسی مانند شیشه‌ی باقی مانده و فازهای بلوری ثانویه به صورت مغناطیسی تعامل دارند و می‌توانند بر روی خواص مغناطیسی اثر مثبت



شکل ۸- منحنی پسماند مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B<sub>1</sub>



شکل ۹- منحنی پسماند نمونه شیشه سرامیکی B<sub>2</sub>



شکل ۱۰- منحنی‌های پسماند نمونه شیشه B و شیشه سرامیک B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub>

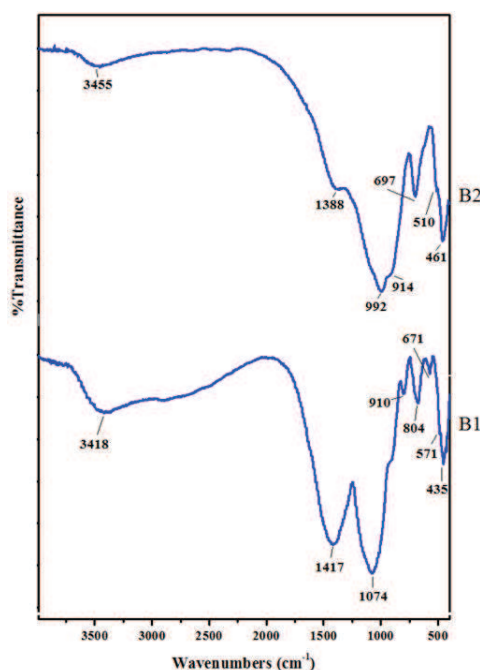
با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس این مقدار مغناطش به



نمونه B<sub>2</sub> تحت میدان مغناطیسی اعمال شده پنج هزار اورستد به حد اشباع نرسیده است. میدان وادارندگی H<sub>c</sub> نمونه B<sub>2</sub> نسبت به میدان وادارندگی H<sub>c</sub> نمونه B<sub>1</sub> افزایش پیدا کرده است که این افزایش را می‌توان به تغییر در اندازه ذرات فاز مغناطیسی (از ۴۲ به ۵۰ نانومتر مربوط به فاز هماتیت) در نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> ربط داد که از نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس شیشه سرامیک‌های مذکور به دست آمده است.

### ۳-۴ - نتایج حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

شکل ۱۱ نمودار حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier Transform Infrared or FTIR) مربوط به نمونه شیشه سرامیک B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ - طیف FTIR نمونه‌های شیشه سرامیکی B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub>

داشته باشند. اندازه ذرات، محتوای ترکیب و روش توزیع فاز شیشه‌ای در ریز ساختار در زیاد بودن مغناطش اشباع نمونه نقش دارند [۱۰].

با توجه به منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک B<sub>2</sub>، شکل ۹، با میدان اعمالی پنج هزار اورستد، مغناطش حدود  $0.3/emu\ g^{-1}$  بدست آمد و لازم به ذکر است که تا میدان اعمالی پنج هزار اورستد، اشباع مشاهده نشد. به اشباع نرسیدن منحنی به دلیل فازهای زیاد پارامغناطیس است که با الگوی پراش پرتوی ایکس آن مطابقت دارد چون با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس در این نمونه، فاز هماتیت که مغناطش کمی ایجاد می‌کند، در کنار فازهای پارامغناطیسی مانند Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و Na<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>10</sub> وجود دارند.

برخلاف پژوهش‌های دیگر که این شیشه‌ها را در محیط با اکسیژن خیلی کم (اتم‌سفر آرگون یا نیتروژن) ساخته اند [۴]، در این تحقیق محیط سنتز، هوا بوده است، در نتیجه فاز Fe<sub>21.34</sub>O<sub>32</sub> نیز در بازپخت با دمای ۸۶۰°C مشاهده شده است. دلیل کم بودن بیشترین مغناطش نمونه آن است که مقداری از آهن شیشه اولیه صرف تشکیل فازهایی مثل Na<sub>5</sub>Fe(SiO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> و NaFeO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> شده است. نتیجه مقدار هماتیت و Fe<sub>21.34</sub>O<sub>32</sub> در نمونه کاهش می‌یابد. از طرف دیگر فازهای پارامغناطیسی موجود در این نمونه، مقدار مغناطش نمونه را کاهش می‌دهند.

با توجه به داده‌های جداول ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که بازپخت برای نمونه‌های B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> به مدت یک ساعت و در دماهای به ترتیب ۷۲۰°C و ۸۶۰°C مغناطش اشباع نمونه B<sub>1</sub> بیشتر و بنابراین مقدار فاز مغناطیسی متبلور شده بیشتر و خواص مغناطیسی بهتری حاصل شده است.



شکل ۱۲ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B<sub>1</sub> را به ترتیب در دو مقیاس یک میکرومتر با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و دیگری با مقیاس پانصد نانومتر با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ را نشان می‌دهد. در این تصاویر که سطح نمونه را نشان می‌دهد، ذرات درشت‌تر (و بعضاً میله‌ای) مربوط به فازهای سیلیکاتی و بوراتی و ذرات ریزتر احتمالاً مربوط به هماتیت و مگمیت می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ساخت دو نمونه شیشه سرامیک بور و سیلیکاتی با ترکیب‌های  
 $40\text{SiO}_2-28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3-6.4\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 (درصد وزنی) و  $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-$   
 $36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) با استفاده از روش ذوب کوره ای تهیه شدند. در نمونه با ترکیب  $40\text{SiO}_2-$   
 $28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3-6.4\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) که نمونه A نامگذاری شد، نمودار پراش پرتو ایکس و مغناطیس-سنج نمونه ارتعاشی تشکیل فاز مگنتیت را نشان دادند و این به معنای تشکیل شیشه سرامیک با وجود سرد کردن سریع مذاب در آب است.

جدول ۶ ماهیت قله های ارتعاشی نمودار FTIR مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B<sub>1</sub> و جدول ۷ ماهیت قله‌های ارتعاشی نمودار FTIR مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B<sub>2</sub> را نشان می‌دهد.

با توجه به جدول‌های ۶ و ۷، برای شیشه سرامیک B<sub>1</sub>، قله جذب Fe-O در  $571\text{ cm}^{-1}$  و  $435\text{ cm}^{-1}$  و برای نمونه B<sub>2</sub> در  $510\text{ cm}^{-1}$  و  $461\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد و تأییدی بر طیف پراش پرتوی ایکس این نمونه‌هاست که فازهای مگمیت و هماتیت را نشان دادند و از طرفی با نتایج مشابه

منابع [۱۶ - ۱۲] در توافق خوبی است. به دلیل اینکه قله های جذب هماتیت، مگنتیت و مگمیت خیلی به هم نزدیک هستند، با این روش دقیقاً نمی‌توان آن‌ها را از هم تشخیص داد.

#### ۳-۵- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

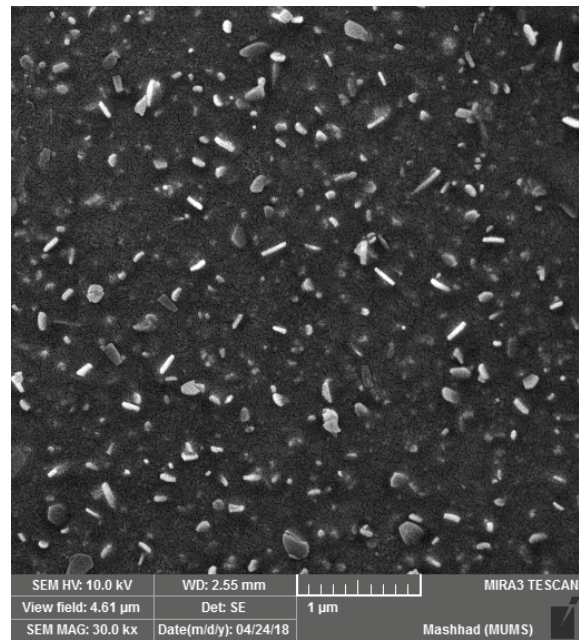
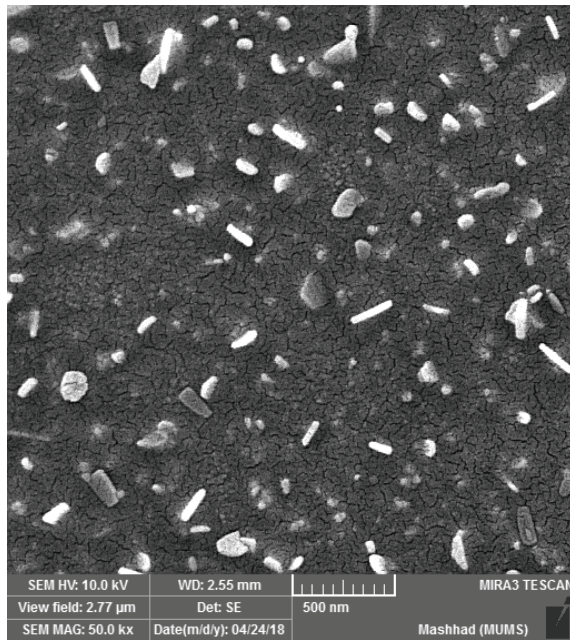
در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (TESCAN MIRA3-FEG) در آزمایشگاه جامع تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی مشهد استفاده شده است.

جدول ۶- داده های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه شیشه سرامیک B<sub>1</sub>

ماهیت ارتعاشات	O-H	B-O	Si-O-Si	Si-OH	Si-O	B-O-B	Fe-O, Cr-O	Si-O, Fe-O, O-B-O
عدد موج تقریبی (cm <sup>-1</sup> )	۳۴۱۸	۱۴۱۷	۱۰۷۴	۹۱۰	۸۰۴	۶۷۱	۵۷۱	۴۳۵

جدول ۷- داده های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه شیشه سرامیک B<sub>2</sub>

ماهیت ارتعاشات	O-H	B-O	B-O	B-O	Si-OH	B-O-B	Fe-O, Cr-O	O-B-O, Si-O, Fe-O
عدد موج تقریبی (cm <sup>-1</sup> )	۳۴۵۵	۱۳۸۸	۹۹۲	۹۱۴	۶۹۷	۵۱۰	۴۶۱	



شکل ۱۲- تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با مقیاس و بزرگنمایی متفاوت از نمونه شیشه

#### سرامیک B<sub>1</sub>

نمودار پراش پرتوی ایکس مربوط به شیشه سرامیک B<sub>1</sub> تشکیل فاز مگهمیت و هماتیت را نشان داد و نمودار پسماند مغناطیسی، مغناطش اشباع ( $M_s$ ) را حدود  $13/5 \text{ emug}^{-1}$  و میدان وادارندگی ( $H_c$ ) حدود  $88/8 \text{ Oe}$  و مغناطش باقیمانده ( $M_r$ ) حدود  $1/66 \text{ emug}^{-1}$  نشان داد.

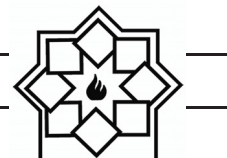
برای شیشه سرامیک B<sub>2</sub>، نمودار پراش پرتوی ایکس تشکیل فاز هماتیت و  $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$  را نشان داد و نمودار پسماند مغناطیسی، بیشترین مغناطش را حدود  $4/3 \text{ emug}^{-1}$  و میدان وادارندگی حدود  $167/1 \text{ Oe}$  و مغناطش باقیمانده ( $M_r$ ) حدود  $0/3 \text{ emug}^{-1}$  نشان داد.

به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، برای شیشه سرامیک B<sub>1</sub>، قله جذب پیوند Fe-O در  $435 \text{ cm}^{-1}$  و  $571 \text{ cm}^{-1}$  و برای شیشه سرامیک B<sub>2</sub> در  $461 \text{ cm}^{-1}$  و  $510 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد.

در نمونه شیشه شیشه با ترکیب  $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$  (درصد وزنی) که شیشه B نامیده شد، نمودار پراش پرتوی ایکس آمورف بودن این نمونه را تأیید کرد و این نشان می دهد که افزایش درصد  $\text{Na}_2\text{O}$  و کاهش درصد  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  با وجود افزایش مقدار جوانه‌زا و کاهش مقدار  $\text{SiO}_2$  نسبت به نمونه A، باعث عدم تشکیل فاز مگنتیت در هنگام سرد شدن نمونه شده است. دمای نرم شدگی این شیشه به روش تجربی  $790^\circ \text{C}$  و دمای بلوری شدن با استفاده از نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی،  $720^\circ \text{C}$  به دست آمد. سپس این نمونه شیشه یکبار در دمای  $720^\circ \text{C}$  و بار دیگر در دمای بالاتر از دمای نرم شدگی تجربی، یعنی در دمای  $860^\circ \text{C}$ ، به مدت یک ساعت و در محیط هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و به ترتیب نمونه B<sub>1</sub> و B<sub>2</sub> نامیده شد.



- Srinivasan, A., Magnetic and structural properties of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  glass-ceramics, *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 320, pp. 1352–1356, 2008.
- [9] Singh, R., Srinivasan, A., Bioactivity of ferromagnetic  $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glass-ceramics, *Ceramics International*, pp. 283–290, 2010.
- [10] Amirahmadi, Z., Marghussian, V. K., Beitollahi, A., Mirkazemi, S. M., Sarpoolaky, H., Magnetite nanoparticles prepared by the crystallization of  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, pp. 3195–3199, 2011
- [11] Sundu, V., Nicolescu, M., Kuncser, V., Damian, R., Sundu, E., Magnetic glass-ceramic, *Journal of advanced ceramics*, pp. 138–143, 2012.
- [12] Danewalia, S., Sing, K., Magnetic and bioactive properties of  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  modified  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses and nanocrystalline glass ceramics, *Ceramic International*, Vol. 42, pp. 11858–11865, 2016.
- [13] Eniu, D., Gruian, C., Vanea, E., Patcas, L., Simon, V., FTIR and EPR spectroscopic investigation of calcium-silicate glasses with iron and dysprosium, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1084, pp. 23–27, 2015.
- [14] Hanst, P., Early, V., Klemperer, W., Infrared Spectrum and Molecular Structure of  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,
- ۵- مراجع
- [۱] امیری قنات سامان، م.، ساخت و شناسایی نانو زیست شیشه سرامیک های کلسیم فسفاتی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۹۴.
- [۲] مارقوسیان، و.، شیشه، ساختار، خواص و کاربرد آن، ها، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، چاپ اول، ۱۳۸۱.
- [3] Holand, W., Beall, G., *Glass-Ceramic Technology*, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Published simultaneously in Canada. 2012
- [۴] محمدپور، ا.، میرکاظمی، س.، بیت الهی، ع.، تأثیر اتمسفر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک مگنتیت با سیستم  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ ، مجله علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم، شماره ۲، ۱۳۹۳.
- [5] Li, G., Zhou, D., Lin, Y., Pan, T., Chen, G., Yin, Q., Synthesis and characterization of magnetic bioactive glass-ceramics containing Mg ferrite for hyper-thermia, *material science and engineering C*, vol.30, pp. 148–153, 2010.
- [6] Ebisawa, Y., Miyaii, F., Kokubo, T., Ohura, K., Nakamura, T., Bioactivity of ferrimagnetic glass ceramics in the system  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ , *Biomaterials*, Vol. 18, pp. 1277–1284, 1997.
- [7] Marghussian, V., *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications* Ceramics, ISBN: 978-0-323-35386-1. Elsevier Inc, 2015.
- [8] Singh, R., Kothiyal, G.,



Journal of Chemical Physics., Vol. 42, pp. 1097–1104, 1965.

- [15] Balachander, L., Ramadevudu, G., Shareefuddin, M., Sayanna, R., Venudhar, Y., IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, Journal of Science Asia, Vol. 39, pp. 278–283, 2013.
- [16] Makhlof, S., Bakr, Z., Al-Attar, H., Moustafa, M., Structural, morphological and electrical properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles, material science and engineering B, vol. 178, pp. 337–343, 2013.