

بررسی اثر افزودنی ساماریوم بر خواص مغناطیسی فریت های لیتیم تولید شده به روش آسیاب کاری پر انرژی

محمود محمودی^{۱*}، مجید کاوانلویی^۲، حسین ملکی قلعه^۳

۱- عضو هیئت علمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر مجلسی، گروه مواد، اصفهان، ایران

۲- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

* m.mahmoudi@iaumajlesi.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۶/۰۷)

چکیده

در این تحقیق نانوفریت مغناطیسی با ترکیب استوکیومتری $\text{LiSm}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و عملیات آنیل، سنتز شده است. بدین منظور پودرهای Li_2CO_3 ، Fe_2O_3 و Sm_2O_3 طی زمان‌های مختلف در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، آسیاب کاری شدند. سپس پودر آسیاب کاری شده در دماهای مختلف آنیل شد. نتایج تغییرات فازی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد پس از آسیاب کاری به مدت زمان ۲۰ ساعت فاز فریت تشکیل می‌شود و ادامه آسیاب کاری تأثیری در فازهای تولیدی نداشته و تنها کرنش را افزایش و اندازه کریستال‌ها را کاهش می‌دهد. با عملیات آنیل پودر آسیاب کاری شده در دمای 1000°C ، فاز اکسید آهن حذف شده و ترکیب نهایی شامل فریت و فاز FeSmO_3 می‌باشد. خواص مغناطیسی با افزایش مقدار ساماریوم کاهش و در اثر عملیات آنیل افزایش می‌یابد. اندازه کریستال‌ها و کرنش به ترتیب در اثر آنیل پودر آسیابکاری شده از ۱۹ نانومتر و ۰/۶۵٪ به ۲۷ نانومتر و ۰/۲۲٪ تغییر نمود.

واژه‌های کلیدی:

فریت لیتیم- ساماریوم، خواص مغناطیسی، آسیاب کاری پرانرژی.

۱- مقدمه

دلیل استفاده از این نوع فریت دمای کوری بالا، خواص الکترومغناطیسی بالا (بویژه در فرکانس‌های بالا) و هزینه تولید پایین می‌باشد [۳]. از کاربردهای این فریت‌ها می‌توان مواد جاذب امواج، سنسورها، تغییر دهنده‌های فاز و سایر تجهیزات الکترونیک را نام برد [۴]. برای تولید فریت‌ها از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. روشی که عموماً برای تولید این فریت‌ها استفاده می‌شود، روش متداول ساخت سرامیک‌ها می‌باشد. در این روش با استفاده از مخلوط اکسیدها و کربنات و تف‌جوشی

یکی از مهمترین انواع فریت‌های نرم، فریت‌های لیتیم می‌باشد. فرمول عمومی این ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_5$ می‌باشد و امروزه بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. در ابتدا از فریت‌های Mg-Zn و Ni-Zn ، Mn-Zn در وسایل میکروویو استفاده می‌شده است. سپس گارنت‌ها به دلیل مقاومت الکتریکی بالایشان جایگزین فریت‌ها شدند، اما بخاطر دمای کوری پایین، هزینه تولید بالا و حساسیت بالای گارنت‌ها نسبت به تنش، مجدداً مهندسی را به سمت فریت‌های لیتیم متمایل نموده است [۲].

عملیات آلیاژسازی مکانیکی در یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با محفظه از جنس فولاد سخت پُرکروم انجام شد. نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و از ۱/۱ درصد وزنی اسید استتاریک به عنوان ماده کنترل کننده فرآیند استفاده شد. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در دمای اتاق با اتمسفر هوا و با سرعت ثابت ۴۵۰rpm در زمان‌های مختلف انجام گرفت. پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده در درجه حرارت‌های ۸۰۰ و ۱۰۰۰°C به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شدند. سپس پودر سنتز شده حاصل به منظور بررسی خواص مغناطیسی بالک ماده، با فشار ۱۰MPa/S به شکل قرص با قطر ۱۰mm شکل‌دهی گردید. سپس نمونه‌ها در دو دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰°C در اتمسفر هوا تف-جوشی گردید. برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های بالک از دستگاه هیستوگراف استفاده شد. تغییرات ساختاری و فازی پودرها در حین آلیاژسازی مکانیکی توسط پراش پرتو ایکس مورد (XRD) (Bruker D8-Advance with CuK α tube) مطالعه قرار گرفت. در محاسبه اندازه دانه از روش ویلیامسون-هال (WH) استفاده شد [۱۱]:

$$\beta \cos \theta = 0.9\lambda \frac{1}{d} + \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه β پهنای پیک در نیمه ارتفاع، λ طول موج پرتو اشعه ایکس، d اندازه دانه، θ زاویه براگ و ε هم کرنش شبکه می‌باشد. جهت بررسی اندازه ذرات پودر و مشاهده تخلخل‌ها در ریزساختار، از تصاویر تهیه شده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Leica Cambridge, Stereoscan S360) استفاده شد. جهت بررسی توزیع اندازه ذرات پودرها (HORIBA) (LPSA LB-550) و برای مقایسه خواص مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه VSM استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس حاصل از ذرات پودر با مقادیر مختلف ساماریوم را پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی

در دمای بالا، فریت مورد نظر تولید می‌شود. دمای بالای تف-جوشی سبب کاهش خواص می‌گردد. در واقع دمای تف‌جوشی بالا سبب افزایش اتلاف لیتیم، تغییر استوکیومتری ترکیب و افزایش یونهای Fe^{+2} شده که خود سبب کاهش خواص مغناطیسی و دی‌الکتریکی این فریت خواهند شد [۸-۵]. محققین راه‌حل‌های مختلفی برای این موضوع پیشنهاد نموده‌اند که از جمله آنها می‌توان به استفاده از روش‌های تر و همچنین استفاده از افزودنی‌ها به منظور کاهش دمای تف‌جوشی اشاره نمود. لذا در این تحقیق سنتز فریت مورد نظر در دماهای پایین‌تر با استفاده از روش مکانو-شیمیایی و استفاده از افزودنی ساماریوم به منظور بهبود خواص صورت پذیرفت. از مزایای این روش قابلیت صنعتی شدن و ارزان بودن روش می‌باشد. با استفاده از این روش، علاوه بر تولید ماده نانو می‌توان از دماهای پایین سینتر استفاده نمود که خود بهبود خواص را به دنبال خواهد داشت. در حین آلیاژسازی مکانیکی پدیده‌های مختلفی در ذرات پودری دیده می‌شود که از مهمترین آنها می‌توان به افزایش چگالی نواقص کریستالی بالاخص نابجایی‌ها و افزایش میزان کرنش در ذرات پودر و نفوذ متقابل عناصر اشاره کرد [۹]. در مواد نانو ساختار به دلیل ریزدانه بودن دانه‌ها، کسر زیادی از اتم‌ها در مرز دانه قرار گرفته‌اند، که این امر سبب می‌شود خواص مواد نانو ساختار نسبت به مواد درشت دانه متفاوت و در اکثر موارد برتر باشد [۱۰].

۲- روش تحقیق

در این پژوهش از پودرهای اکسید آهن (خلوص ۹۹/۹۳٪)، اکسید ساماریوم (خلوص ۹۹/۹۹٪) و کربنات لیتیم (خلوص ۹۹/۹۹٪) استفاده شد. درصد وزنی مواد اولیه استفاده شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول (۱): درصد وزنی مواد اولیه استفاده شده

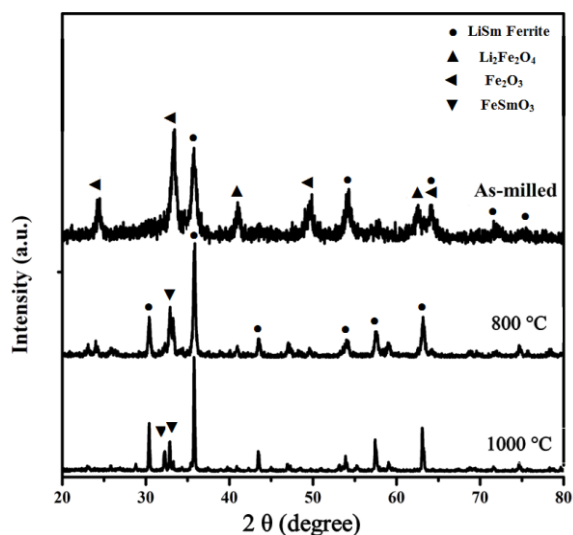
Li ₂ CO ₃	Sm ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	X
۰/۸۹۲g	۰/۰	۹/۶۳۸g	۰/۰
۰/۸۷۰g	۰/۴۱۱g	۹/۲۳۵۷g	۰/۰۵
۰/۸۵۲g	۰/۸۰۰g	۸/۸۴۹g	۰/۱۰
۰/۸۱۷g	۱/۵۴۳g	۸/۱۲۶g	۰/۲۰

برای اندازه گیری اندازه دانه استفاده شده است (جدول (۲)). پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری نمونه حاوی ۰/۱٪ ساماریوم اندازه کریستالیت و کرنش به ترتیب ۱۹ نانومتر و ۰/۶۵٪ محاسبه شد. همانطور که از جدول مشخص است زمان آسیاب کاری بالاتر تا زمان ۶۰ ساعت سبب کاهش اندازه دانه شده است. به منظور تجزیه کامل اکسید آهن باقی مانده و کاهش عیوب ناشی از آسیاب کاری، پودر آسیاب شده آنیل گردید.

جدول (۲): اندازه ذرات محاسبه شده به روش WH.

Sm (wt.%)	Milling Time	Particle Size (nm)
۰/۰۵	۶۰	۱۲
۰/۱۰	۲۰	۱۶
۰/۲۰	۲۰	۱۳
۰/۲۰	۶۰	۱۱

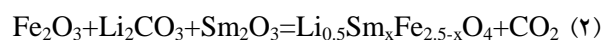
همانطور که در شکل (۲) مشاهده می شود، در اثر آنیل پودر آسیاب کاری شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، شدت پیک مربوط به فریت افزایش یافته و پیک مربوط به (Fe_2O_3) کاهش می یابد.



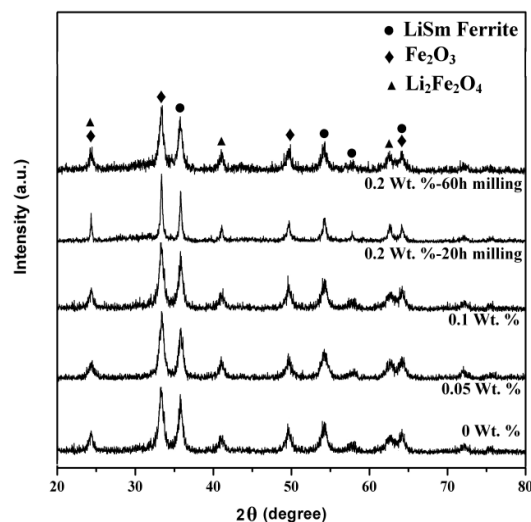
شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس از ترکیب $LiSm_{0.2}Fe_2O_4$ آسیاب کاری شده و آنیل شده در دمای ۸۰۰°C و ۱۰۰۰°C به مدت ۳ ساعت.

افزایش دمای آنیل به ۱۰۰۰°C منجر به تشکیل فریت تک فاز

مکانیکی نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود در تمامی ترکیب ها پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری طبق واکنش ۱ فاز فریت تشکیل شده و پیک های مربوط به اکسید آهن اولیه و فاز جدید (Fe_2O_3) مشاهده می شود.

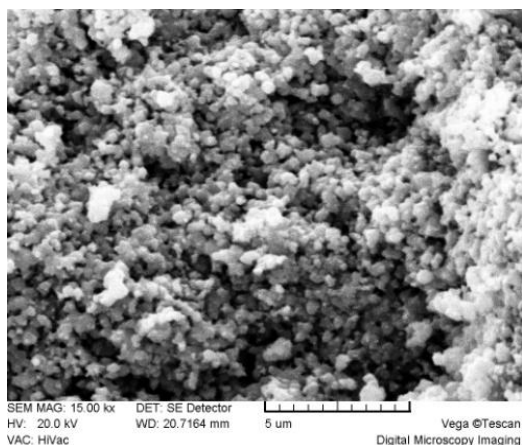


با ادامه فرآیند آسیاب کاری به مدت ۱۰ ساعت تغییر چندانی در فازهای حاصله وجود نیامده و تنها پیک های مربوط به اکسید آهن (Fe_2O_3) مشاهده می شود و همچنین به دلیل کار مکانیکی انجام شده بر روی مخلوط پودرها، اندازه دانه کاهش یافته و کرنش های داخلی افزایش یافته است. این موضوع از روی پهن شدن پیک های الگوی پراش اشعه ایکس قابل مشاهده است. علت کاهش اندازه دانه حین آسیاب کاری ایجاد نابجایی های بسیار زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می گیرند و یک ساختار سلولی را تشکیل می دهند [۱۲]. با افزایش زمان آسیاب کاری، به تدریج زاویه مرزهای فرعی افزایش یافته و به صورت مرز دانه ظاهر می شوند.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس از پودرهای آسیاب کاری شده با مقادیر مختلف ساماریوم (در زمانهای مختلف).

به منظور حذف اثرات تنش داخلی، از روش ویلیامسون-هال



ب

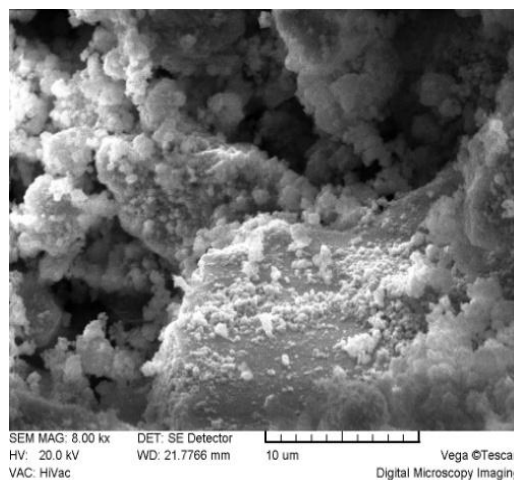
شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر فریت ۲۰ ساعت آسیاب شده کلسینه شده در دمای: (الف): ۸۰۰°C، (ب): ۱۰۰۰°C به مدت ۳ ساعت.

در تصاویر ذرات بزرگتری نیز دیده می‌شوند که به علت تف-جوشی سطحی ذرات در حین کلسیناسیون تشکیل شده‌اند. منحنی پسماند پودر آسیاب کاری و سپس آنیل شده در دمای ۱۰۰۰°C در شکل (۵) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است خاصیت ابرپارامغناطیس در برخی نمونه‌ها مشاهده شده و میدان پسماندزدا تقریباً صفر می‌باشد. از طرفی، با افزایش مقدار ساماریوم پس از آسیاب کاری و آنیل مقدار مغناطش اشباع (M_s) و پسماند مغناطیسی کاهش و میدان پسماندزدا مغناطیسی (H_C) افزایش می‌یابد.

منحنی پسماند پودر فریت لیتیم- ساماریوم با ترکیب‌های مختلف، آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، پس از آسیاب کاری با افزایش مقدار ساماریوم، مقدار مغناطش اشباع (M_s) و پسماند مغناطیسی افزایش و میدان پسماندزدا مغناطیسی (H_C) کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش مقدار ساماریوم بهبود خواص مغناطیسی را شاهد هستیم که نیاز به بررسی بیشتر می‌باشد.

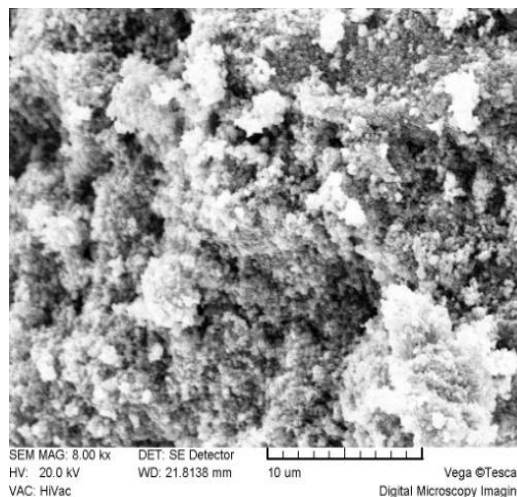
همانطور که از پیک تفرق اشعه ایکس شکل (۱) مشاهده می‌شود، پس از آسیاب کاری به مدت ۲۰ ساعت سه فاز هماتیت، فریت و $Li_2Fe_2O_4$ مشاهده می‌شود. نتایج مشابه توسط سایر

نانوساختار به همراه فاز ($FeSmO_3$) شده است. مشاهده این فاز توسط ال هیلی و سایرین (۲۰۱۲) نیز گزارش گردیده است [۱۳]. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر فریت با ۰/۱ درصد ساماریوم، پس از آسیاب کاری را نشان می‌دهد. توزیع مختلفی از ذرات با اندازه‌های ریز دیده می‌شود که به دلیل قابلیت آگلومره شدن بالای این ذرات می‌باشد.

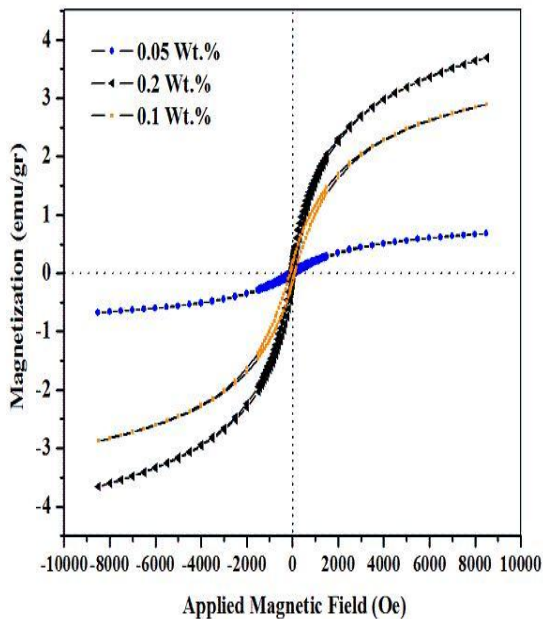


شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر فریت ۲۰ ساعت آسیاب شده

شکل (۴) پودر آسیاب کاری شده و کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C و ۱۰۰۰°C و زمان ۳ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود ذرات پودر حاصل تقریباً به شکل کروی هستند و اندازه دانه آنها زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



الف

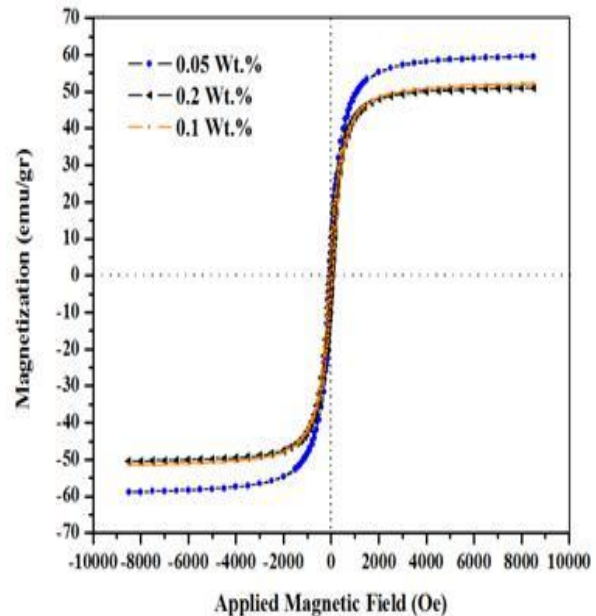


شکل (۶) منحنی پسماند پودر فریت لیتیم- ساماریوم آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت

منحنی پسماند از نمونه های سینتر شده فریت لیتیم- ساماریوم با ترکیب استوکیومتری $\text{LiSm}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,0.05,0.1,0.2$) پس از آسیاب کاری و تف جوشی در دمای 800°C در شکل (۷) نشان داده شده است. همانطور که از این شکل مشخص است افزودنی ساماریوم و زمان آسیاب کاری اولیه تأثیر بسزایی بر منحنی پسماند فریت لیتیم- ساماریوم داشته است. علاوه بر این می توان گفت که با روش آلیاژسازی مکانیکی دمای تف جوشی به خوبی نسبت به روش متداول (دمای تف جوشی 1200°C) کاهش داده شده است. دمای تف جوشی بالا به دلیل افزایش اتلاف لیتیم سبب کاهش خواص مغناطیسی می گردد. پارامترهای مهم مغناطیسی مربوط به این منحنی ها در جدول (۳) نشان داده شده است.

پارامترهای مختلفی بر خواص مغناطیسی ماده بالک تأثیر گذار هستند که از جمله آنها می توان به اندازه دانه، میزان تخلخل، میزان ناخالصی و نوع ماده افزودنی را می توان نام برد. با افزودن ساماریوم مقدار مغناطش باقیمانده کاهش می یابد. چنین روندی توسط سایرین گزارش شده است [۱۵]. در فریت های لیتیم

محققین در گزارش شده است [۱۴]. لذا می توان پیش بینی نمود که مقادیر بالای افزودنی ساماریوم بر تشکیل بیشتر فاز فریت تأثیر داشته و خواص مغناطیسی بالاتری داشته است.



شکل (۵) منحنی پسماند پودر فریت لیتیم- ساماریوم ترکیب های مختلف آئیل شده در دماهای (1000°C)

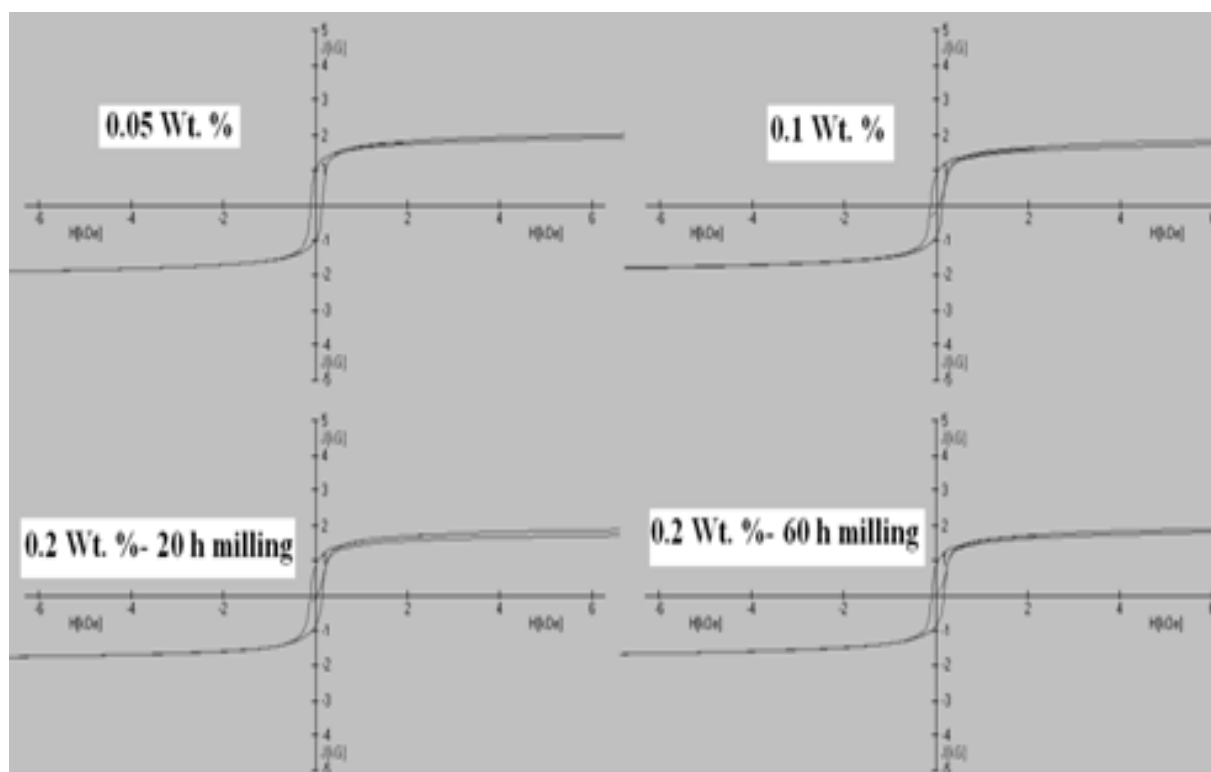
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پودر فریت لیتیم-ساماریوم نانوساختار با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی، مخلوط پودرهای مواد اولیه در آسیاب سیاره‌ای و سپس آنیل پودرهای آسیاب شده تولید شد. استفاده از این روش نسبت به روش ساخت متداول سرامیک‌ها به دلیل سطح مؤثر بالای ذرات سبب کاهش دمای تشکیل این فریت به 800°C شد. خواص مغناطیسی پودرهای آسیاب‌کاری شده فریت بوسیله عملیات حرارتی بهبود داده شد. در اثر آنیل، مغناطش اشباع افزایش و میدان پس ماندزدا کاهش یافت. اثر ساماریوم بر خواص مغناطیسی پودرهای فریت لیتیم بررسی شد و ترکیب 0.05 درصد ساماریوم بواسطه داشتن مغناطش اشباع بالاتر مقدار بهینه انتخاب شد. همچنین این ترکیب میدان پس ماندزدا پایین تر (به دلیل مغناطش اشباع بالاتر) از خود نشان داد. همچنین با افزایش دمای کلسیناسیون مقدار مغناطش اشباع و پس ماند مغناطیسی به دلیل افزایش فاز فریت افزایش و میدان پس ماندزدا مغناطیسی بدلیل کاهش عیوب شبکه کاهش یافت.

خاصیت مغناطیسی ناشی از برآیند مغناطش در دو زیر شبکه اکتاهدرال و تتراهدرال می‌باشد. در واقع افزودن ساماریوم مانند افزودن یک یون غیرمغناطیسی به این فریت‌ها عمل کرده و سبب کاهش خواص مغناطیسی نمونه‌های پودری و بالک گردیده است. کاهش مغناطش با افزودن ساماریوم و همچنین افزایش آن با افزایش آنیل توسط سایر محققین گزارش گردیده است [۱۵ و ۱۶].

جدول (۳): پارامترهای مغناطیسی حاصل از منحنی‌های پسماند شکل (۶).

Sm (wt.%)	Milling Time Sint. Temp. (800°C)	B_r (KG)	HcJ (KOe)
۰/۰۵	۶۰	۰/۹۶	۰/۰۵۴
۰/۱۰	۲۰	۰/۸۸	۰/۰۷۳
۰/۲۰	۲۰	۰/۸۲	۰/۰۵۳
۰/۲۰	۶۰	۰/۷۸	۰/۰۳۹



شکل (۷): منحنی پسماند از نمونه‌های فریت لیتیم-ساماریوم با ترکیب استوکیومتری $\text{LiSm}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$) پس از تفجوشی در 800°C .

H.M. Zaki, "The conduction mechanism of Li-Ga ferrite", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 472, pp. 307-313, 2009.

- [9] Cullity, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Massachusetts: Addison-Wesley publishing company, 1972.
- [10] V. Sepelak, S. Wibmann & K. D. Becker, "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 203, pp. 135-137, 1999.
- [11] W.son, WH.Hall. "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram". Acta Metallurgica, 1:22-31,1953.
- [12] H. Shokrollahi, K. Janghorban, "Influence of additives on the magnetic properties", microstructure and densification of Mn-Zn soft ferrites, Materials Science and Engineering, Vol. 141, pp. 91-107, 2007.
- [13] Al.H.MF, S.Li & KS.Kassim, "Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium-nickel mixed ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.32, pp. 873-9, 2012.
- [14] V. Berbenni, A. Marini, P. Matteazi, R. Ricceri & N. J. Welhome, "Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures", Journal of the European Ceramic Society, Vol.23, pp. 527-536, 2003.
- [15] S. Xavier, S. Thankachan, B. P. Jacob & E. M. Mohammed, "Effect of Samarium Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite", Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanoscience. Article ID524380, Vol.7, 2013.
- [16] M. Jalaly, "M. H. Enayati, P.Kamali & F. Karimzadeh, Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ball milled $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Physica", Vol.405, pp. 507-512, 2010.

۵- تقدیر و تشکر

از آنجا که این مقاله از نتایج حاصل از اجرای طرح پژوهشی در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی استخراج شده است، از مساعدت مالی این دانشگاه سپاسگزاری می گردد.

۶- مراجع

- [1] P. D. Baba, G. Argentina, W. E. Courtney, G. F. Dionne & D. H. Temme, "Fabrication and properties of microwave Lithium ferrites", IEEE Trans. Magn. Vol.8, No.1, pp. 652-658, 1972.
- [2] N. Rezlescu, C. Doroftei & E. Rezlescu, "Lithium ferrite for gas sensing applications", Sens. Actuators, Vol.133, pp. 420-425, 2008.
- [3] M. F. Alhili, S. Li & K. S. Kassim, "Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium-nickel mixed ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.324, pp. 873-879, 2012.
- [4] Ch. Ashok, D. Ravinder, "Thermoelectric power studies of magnesium and aluminium substituted lithium ferrites, Journal of Alloys and Compounds", Vol.394, pp. 5-7, 2005.
- [5] P. P. Hankare, R .P. Patil, U. B. Sankpal, K. M. Garadkar, R. Sasikala, A. K. Tripathi, I. S. Mulla, " Magnetic, dielectric and complex impedance spectroscopic studies of nanocrystalline Cr substituted Li-ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.322, pp. 2629-2633, 2010.
- [6] M. Pardavi-Horvath, "microwave application of soft ferrites", J. Magn. Magn. Mater, Vol.215-216, pp. 171-183, 2000.
- [7] M. L. S. Teo, L. B. Kong, Z. W. Li, G. Q. Lin & Y. B. Gan, "Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics, Journal of Alloys and Compounds", Vol.459, pp. 567-575, 2008.
- [8] S. A. Mazen, S. F. Mansour, T. A. Elmosalami &