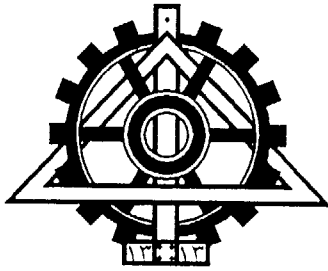


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران  
دانشکده فنی

عنوان:

تهیه پودرهای در حد نانومتر هگزا فریت باریم بروش  
سل-ژل احتراقی

نگارش:

۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

امین مالی

استاد راهنما: دکتر ابوالقاسم عطائی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

رشته مهندسی متالورژی و مواد

گرایش انتخاب و شناسایی مواد فلزی

شهریور ۸۲

رشته مهندسی متالورژی و مواد  
گرایش انتخاب و شناسایی مواد فلزی

۸۲ / ۱۰ / ۲۰



بنام خدا  
دانشگاه تهران

دانشکده فنی  
گروه آموزشی متالورژی و مواد  
گواهی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

هیات داوران پایان نامه کارشناسی ارشد آقای: امین مالی  
در رشته: مهندسی متالورژی و مواد گرایش: انتخاب و شناسایی مواد

با عنوان: تهیه پودرهای در حد نانومتر هگزا فیریت باریم بروش سل-ژل احتراقی

را در تاریخ: ۸۲/۶/۲۹

به عدد ۱۹/۷۵ به حروف نوزده و هفتاد و پنج صدم  
با نمره نهایی:

و درجه: عالی ارزیابی نمود.

ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
۱	استاد راهنما:	دکتر ابوالقاسم عطائی	استادیار	دانشگاه تهران - دانشکده فنی	
۲	استاد مشاور:	دکتر سیدعلی سیدابراهیمی	استادیار	دانشگاه تهران - دانشکده فنی	
۳	استاد مدعو داخلی:	دکتر علی محمد هادیان	دانشیار	دانشگاه تهران - دانشکده فنی	
۴	استاد مدعو خارجی:	دکتر علی بیت‌اللهی	استادیار	دانشگاه علم و صنعت ایران	
۵	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی گروه آموزشی:	دکتر حمیدرضا قاسمی منفرد	دانشیار	دانشگاه تهران - دانشکده فنی	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پایان نامه درج می گردد.





تقدیم به

پدر و مادر عزیزم



## “تهیه پودرهای در حد نانومتر هگرافریت باریم بروش سل-ژل احتراقی”

نام و نام خانوادگی: امین مالی

شماره دانشجویی: ۸۱۰۷۷۹۰۱۶

رشته تحصیلی و گرایش: مهندسی متالورژی و مواد-انتخاب و شناسایی مواد فلزی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ دفاع: ۸۲/۶/۲۹

استاد راهنما: دکتر ابوالقاسم عطائی

### چکیده:

هگرافریت باریم ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) بدلیل وادارندگی مغناطیسی، مقاومت به خوردگی، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی بالا، بعنوان ماده‌ای مناسب جهت استفاده در ساخت آهنرباهای دائمی و محیطهای ذخیره اطلاعات مطرح می‌باشد. در تحقیق حاضر ذرات بلوری هگرافریت باریم در حد نانومتر در دمای نسبتاً پایین حدود  $700^{\circ}C$  بروش سل-ژل احتراقی و با استفاده از ژل اولیه شامل اسیدسیتریک بعنوان احیاکننده (سوخت) و نیتراهای فلزی بعنوان اکسیدکننده، تهیه شدند. نتایج نشان داد که ژلهای نیترا-سیترا پس از شروع احتراق یک رفتار احتراقی خودپیشرونده دارند. تأثیر پارامترهای فرآیند، مانند دمای کلسیناسیون، نسبت مولی  $Fe/Ba$ ، نسبت مولی نیتراهای فلزی به اسیدسیتریک، مقدار pH محلول اولیه و نوع عامل بازی تنظیم کننده pH بر مشخصات پودر و خواص مغناطیسی هگرافریت باریم مورد بررسی قرار گرفت. با کنترل پارامترهای فوق پودرهای در حد نانومتر هگرافریت باریم با اندازه ذرات متفاوت تهیه شدند. فرآیند تجزیه حرارتی ژل نیترا-سیترا و پودر خام حاصل از احتراق، ترکیب فازی، ریز ساختار و خواص مغناطیسی پودرها بترتیب بروشهای DTA/TG، XRD، SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت.



## تقدیر و تشکر

فرصت را غنیمت شمرده و از زحمات بیدریغ استاد گرانقدر جناب آقای دکتر ابوالقاسم عطانی که در طول انجام این پروژه صمیمانه مرا یاری نموده و با راهنماییهای ارزشمندشان امکان انجام این پژوهش را میسر ساختند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم. از اساتید گرامی، آقایان دکتر سیدعلی سیدابراهیمی، دکتر علی محمد هادیان و دکتر بیت‌اللهی که زحمت بازخوانی پروژه را متقبل شدند، همچنین از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تهران بخاطر تأمین مالی پروژه طی قرارداد پژوهشی ۶۱۵/۳/۱۰۱۲ کمال تشکر را دارم.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱- مقدمه
۴	۲- مروری بر منابع
۵	۲-۱- مقدمه‌ای بر مغناطیس
۵	۲-۱-۱- پارامترهای مغناطیسی
۷	۲-۱-۲- انواع مغناطیس
۱۰	۲-۱-۳- حوزه‌های مغناطیسی
۱۱	۲-۱-۴- دیواره حوزه مغناطیسی
۱۱	۲-۱-۵- حرکت دیواره حوزه
۱۱	۲-۱-۶- ذرات تک حوزه
۱۳	۲-۱-۷- وادارندگی مغناطیسی
۱۴	۲-۱-۸- مکانیزمهای وادارندگی مغناطیسی
۱۵	۲-۲- مواد مغناطیسی نرم و مواد مغناطیسی سخت
۱۶	۲-۳- سرامیکهای مغناطیسی
۱۶	۲-۳-۱- فریتهای مکعبی
۱۸	۲-۳-۲- فریتهای هگزاگونال
۱۸	۲-۳-۲-۱- ساختار کریستالی
۲۱	۲-۳-۲-۲- ترکیب شیمیایی
۲۲	۲-۳-۲-۳- مغناطش اشباع
۲۴	۲-۳-۲-۴- خواص فیزیکی و شیمیایی
۲۵	۲-۴- روشهای سنتز و فرآوری هگرافریتهای نوع M



<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۵	۱-۴-۲- روش مرسوم.....
۲۷	۲-۴-۲- روشهای غیر مرسوم.....
۲۸	۱-۴-۲- روش هم رسوبی.....
۲۹	۲-۴-۲- روش هیدروترمال.....
۳۰	۳-۴-۲- روش استفاده از مواد آلی فلزی.....
۳۰	۴-۴-۲- روش تبلور شیشه‌ای.....
۳۲	۵-۴-۲- روش استفاده از حمام نمک.....
۳۲	۶-۴-۲- سنتز احتراقی خود پیش رونده دمای بالا.....
۳۴	۷-۴-۲- روش سل - ژل.....
۳۸	۸-۴-۲- روش سل - ژل احتراقی.....
۴۱	۹-۴-۲- روشهای دیگر.....
۴۱	۵-۲- کاربرد هگزا فريتها.....
۴۴	۳- روش انجام آزمایش.....
۴۵	۱-۳- مواد مصرفی.....
۴۵	۲-۳- تهیه پودر هگزا فريت باریم بروش سل - ژل احتراقی.....
۴۶	۳-۳- تجهیزات مورد استفاده.....
۴۶	۱-۳-۳- آنالیز حرارتی (DTA/TG).....
۴۸	۲-۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۴۸	۳-۳-۳- پراش اشعه ایکس (XRD).....
۴۹	۴-۳-۳- اندازه گیری خواص مغناطیسی (VSM).....
۵۱	۱-۴- فرآیند سل - ژل احتراقی با استفاده از آمونیاک.....
۵۱	۱-۱-۴- اثر دمای کلسینه کردن.....
۵۱	۱-۱-۴-۱- مشاهدات تجربی.....





<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵۴	۴-۱-۱-۲- آنالیز حرارتی (DTA/TG) .....
۵۶	۴-۱-۱-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۶۴	۴-۱-۱-۴- مورفولوژی ذرات .....
۶۸	۴-۱-۱-۵- خواص مغناطیسی .....
۷۱	۴-۱-۲- اثر نسبت مولی <i>Fe/Ba</i> .....
۷۱	۴-۱-۲-۱- مشاهدات تجربی .....
۷۱	۴-۱-۲-۲- آنالیز حرارتی (DTA/TG) .....
۷۳	۴-۱-۲-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۷۶	۴-۱-۲-۴- خواص مغناطیسی .....
۷۸	۴-۱-۳- اثر نسبت مولی <i>MN/CA</i> .....
۷۸	۴-۱-۳-۱- مشاهدات تجربی .....
۷۹	۴-۱-۳-۲- آنالیز حرارتی (DTA/TG) .....
۸۲	۴-۱-۳-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۸۶	۴-۱-۴- اثر pH .....
۸۶	۴-۱-۴-۱- مشاهدات تجربی .....
۸۶	۴-۱-۴-۲- آنالیز حرارتی (DTA/TG) .....
۸۸	۴-۱-۴-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۹۰	۴-۲- فرآیند سل-ژل احتراقی با استفاده از هیدروکسید سدیم .....
۹۱	۴-۲-۱- اثر دمای کلسینه کردن .....
۹۱	۴-۲-۱-۱- مشاهدات تجربی .....
۹۳	۴-۲-۱-۲- آنالیز حرارتی (DTA/TG) .....
۹۴	۴-۲-۱-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۹۷	۴-۲-۱-۴- مورفولوژی ذرات .....



صفحه	عنوان
۱۰۰	۴-۲-۲- اثر نسبت مولی $Fe/Ba$ .....
۱۰۰	۴-۲-۲-۱- مشاهدات تجربی .....
۱۰۱	۴-۲-۲-۲- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۱۰۱	۴-۲-۲-۳- خواص مغناطیسی .....
	۴-۳- مقایسه روش سل - ژل احتراقی در دو حالت استفاده از آمونیاک و
۱۰۴	هیدروکسید سدیم .....
۱۰۴	۴-۳-۱- مشاهدات تجربی .....
۱۰۵	۴-۳-۲- آنالیز حرارتی DTA/TG .....
۱۰۶	۴-۳-۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۱۰۷	۴-۳-۴- خواص مغناطیسی .....
۱۰۸	۴-۳-۵- مورفولوژی ذرات .....
۱۰۹	۵- نتیجه گیری .....
۱۱۲	پیشنهادها .....
۱۱۴	مراجع .....



## فهرست جدولها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸	جدول ۲-۱ تقسیم‌بندی مواد بر اساس خواص مغناطیسی [۲].....
	جدول ۲-۲ فرمول شیمیایی و اجزاء تشکیل دهنده ترکیبات در سیستم $Fe_2O_3-MeO-BaO$
۲۲	[۴].....
	جدول ۲-۳ مشخصات بلوری و مغناطیسی زیر شبکه‌های مختلف حاوی یونهای $Fe^{3+}$ در سلول واحد هگزا فریت [۴].....
۲۲	.....
۴۵	جدول ۳-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده.....
۴۸	جدول ۳-۲ نسبت مولی مواد مصرفی و شرایط تهیه پودر هگزا فریت باریم.....
	جدول ۳-۳ علائم اختصاری استفاده شده برای هر یک از فازهای بلوری در الگوهای پراش اشعه ایکس.....
۴۹	.....
	جدول ۴-۱ مقادیر بدست آمده برای متوسط ضخامت (t) و قطر (D) و نسبت ضخامت به قطر (D/t) ذرات هگزا فریت باریم مربوط به نمونه N2 کلسینه شده در دماهای (T) مختلف ...
۶۷	.....
	جدول ۴-۲ خواص مغناطیسی بدست آمده از منحنی‌های و امگناطش نمونه N2 کلسینه شده در دماهای مختلف.....
۷۱	.....
	جدول ۴-۳ نتایج حاصل از منحنی‌های DTA/TG مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه‌های N1، N2 و N3.....
۷۳	.....
	جدول ۴-۴ خواص مغناطیسی بدست آمده از منحنی‌های و امگناطش برای نمونه‌های N1، N2 و N3 کلسینه شده در دمای $1000^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت.....
۷۸	.....
	جدول ۴-۵ نتایج حاصل از منحنی‌های DTA/TG مربوط به ژل نمونه‌های N5، N2، N4 و N6.....
۸۱	.....
	جدول ۴-۶ نتایج حاصل از منحنی‌های DTA/TG مربوط به ژل نمونه‌های N8، N2، N7، N4، N5 و N6.....
۸۸	.....



## صفحه

## عنوان

- جدول ۷-۴ مقادیر بدست آمده برای متوسط ضخامت (t)، قطر (D) و نسبت ضخامت به قطر ذرات هگزا فريت باریم مربوط به نمونه A2 کلسینه شده در دماهای مختلف ..... ۱۰۰
- جدول ۸-۴ خواص مغناطیسی بدست آمده برای نمونه‌های A1، A2 و A3 کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۱ ساعت ..... ۱۰۴
- جدول ۹-۴ نتایج حاصل از منحنی‌های DTA/TG مربوطه به ژل نمونه‌های A2، N2 ..... ۱۰۵
- جدول ۱۰-۴ نتایج حاصل از منحنی‌های DTA/TG مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه‌های A2، N2 ..... ۱۰۵
- جدول ۱۱-۴ نتایج آزمایشات XRD نمونه‌های N2، A2 کلسینه شده در دماهای (T) مختلف؛ فازهای بلوری بترتیب کاهش شدت پیکهای XRD مرتب شده‌اند (فازهای اصلی (>10٪) با علامت \* مشخص شده‌اند). ..... ۱۰۷
- جدول ۱۲-۴ نتایج حاصل از منحنی‌های و امگناطش مربوط به نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آمونیاک (A) و هیدروکسید سدیم (N) در نسبت‌های مولی Fe/Ba برابر با ۱۰، ۱۱ و ۱۲ و کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰°C ..... ۱۰۸
- جدول ۱۳-۴ نتایج بدست آمده برای ضخامت (t) قطر (D) و نسبت ضخامت به قطر (D/t) ذرات هگزا فريت باریم در نمونه‌های N2 و A2 کلسینه شده در دماهای مختلف ..... ۱۰۸



## فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۰	شکل ۲-۱ دیاگرام نمادین گشتاورهای مغناطیسی اتمی در چهار نوع از مواد مغناطیسی [۱].....
۱۰	شکل ۲-۲ تقسیم حوزه مغناطیسی برای کاهش انرژی دیواره حوزه [۱].....
۱۱	شکل ۲-۳ دیاگرام نمادین از دیواره حوزه و چرخش ۱۸۰ درجه در گشتاور مغناطیسی [۱].....
۱۲	شکل ۲-۴ تغییرات در ساختار حوزه مغناطیسی برحسب تابعی از میدان اعمال شده [۱].....
۱۳	شکل ۲-۵ منحنی وادارندگی مغناطیسی برحسب قطر ذرات [۱].....
۱۳	شکل ۲-۶ منبع ایجاد ناهمسانگردی شکلی [۶].....
۱۵	شکل ۲-۷ منحنی‌های مغناطش اولیه مواد برحسب مکانیزم وادارندگی مغناطیسی (الف) مکانیزم چرخش و حرکت دیواره حوزه (ب) جوانه‌زنی [۲].....
۱۶	شکل ۲-۸ مقایسه حلقه‌های پسماند مغناطیسی در مواد مغناطیسی نرم و سخت.....
۱۷	شکل ۲-۹ ساختار نمادین اسپینل [۶].....
۱۹	شکل ۲-۱۰ سلول واحد هگزا فريت باریم $BaFe_{12}O_{19}$ [۶].....
۲۰	شکل ۲-۱۱ ساختار واحدهای R و S در فریتهای هگزاگونال [۵].....
۲۰	شکل ۲-۱۲ دیاگرام نمادین از لایه‌های اتمی در ساختار هگزا فريت [۱].....
۲۱	شکل ۲-۱۳ مقطع ایزوترمال از دیاگرام فازی سه تایی سیستم $Fe_2O_3$ -MeO-BaO [۴].....
۲۳	شکل ۲-۱۴ مغناطش ویژه تک کریستال هگزا فريت سرب $(PbO.6Fe_2O_3)$ برحسب تابعی از میدان مغناطیسی بکار رفته در زوایای مختلف نسبت به محور C [۳].....
۲۶	شکل ۲-۱۵ فرآیند سنتز و ساخت هگزا فريتها بروش مرسوم [۲].....
۳۱	شکل ۲-۱۶ دیاگرام فاز شبه سه تایی $Fe_2O_3$ -BaO- $B_2O_3$ [۲].....



- شکل ۱۷-۲ کاربرد هگزافریتهای ناهمسانگرد در ساختمان یک بلندگو [۶]..... ۴۲
- شکل ۱۸-۲ استفاده از ذرات فریت در یک موتور DC [۶]..... ۴۲
- شکل ۱۹-۲ (الف) نحوه ثبت اطلاعات بصورت دیجیتال در یک نوار کاست. (ب) و (ج) نحوه خواندن اطلاعات دیجیتال. (بردارهای ضخیم جهت مغناطش را نشان می‌دهند.) [۱]... ۴۳
- شکل ۱-۳ نمای شماتیک تهیه پودر هگزافریت باریم بروش سل - ژل احتراقی..... ۴۷
- شکل ۱-۴ بترتیب تصاویر مربوط به سل، ژل، شروع احتراق، پیشروی و تکمیل آن در ژل نیترات - سترات حاوی آمونیاک و خاکستر حاصل از احتراق مربوط به نمونه N2..... ۵۲
- شکل ۲-۴ نمودارهای آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به ژل نمونه N2..... ۵۵
- شکل ۳-۴ نمودارهای آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه N2..... ۵۵
- شکل ۴-۴ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به ژل، خاکستر حاصل از احتراق و پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف به مدت ۱ ساعت، مربوط به نمونه N2..... ۵۹
- شکل ۵-۴ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه N2 کلسینه شده در  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت، همراه با پیشگرم و بدون پیشگرم..... ۶۳
- شکل ۶-۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه N2 پیشگرم شده در  $450^{\circ}\text{C}$  ب مدت ۴ ساعت و کلسینه شده در  $850^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت..... ۶۳
- شکل ۷-۴ تصویر SEM مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه N2..... ۶۵
- شکل ۸-۴ تصویر SEM مربوطه به نمونه N2 کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت..... ۶۵
- شکل ۹-۴ تصاویر SEM مربوطه به نمونه N2 کلسینه شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت..... ۶۶
- شکل ۱۰-۴ تصویر SEM مربوطه به نمونه N2 کلسینه شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت..... ۶۷



شکل ۱۱-۴	منحنی‌های و امگناطش نمونه‌های N2 کلسینه شده در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C	۶۹
شکل ۱۲-۴	منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه‌های N1، N2 و N3	۷۲
شکل ۱۳-۴	الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های N1، N2 و N3 کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱ ساعت	۷۵
شکل ۱۴-۴	منحنی‌های و امگناطش مربوط به نمونه‌های N1، N2 و N3 کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۱ ساعت	۷۶
شکل ۱۵-۴	منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به ژل نمونه‌های N4، N2، N5 و N6	۸۰
شکل ۱۶-۴	الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه‌های N2، N4 و N5	۸۴
شکل ۱۷-۴	الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های N4، N2 و N5 کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱ ساعت	۸۵
شکل ۱۸-۴	الگوی پراش اشعه ایکس نمونه N4 کلسینه شده در ۸۵۰°C به مدت ۱ ساعت	۸۶
شکل ۱۹-۴	منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به ژل نمونه‌های N2، N7 و N8	۸۷
شکل ۲۰-۴	الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های N2، N7 و N8 کلسینه شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۱ ساعت	۸۹
شکل ۲۱-۴	بترتیب تصاویر مربوط به سل، ژل، انجام احتراق، پیشروی و تکمیل آن در ژل نیترات - سیترات حاوی آمونیاک و خاکستر حاصل از احتراق مربوط به نمونه A2	۹۲
شکل ۲۲-۴	منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به ژل نمونه A2	۹۳
شکل ۲۳-۴	منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به خاکستر حاصل از احتراق نمونه A2	۹۳