

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز فروسیال فریت روی و بررسی خواص مغناطیسی و رئولوژیکی آن

فرشید مهدوی پادوک^۱، بابک هاشمی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد الکتروسرامیک، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، ایران.

۲- استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، ایران.

* hashemib@shirazu.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۳۰	در این پژوهش ابتدا با استفاده از روش همرسوبی و با اضافه کردن روی به فریت آهن در مقادیر مختلف نانوذرات فریت روی سنتز گردید. سپس نانوذرات سنتز شده با استفاده از اولئیک اسید و پلی اتیلن گلايکول عامل دار شده و با استفاده از سه سیال آب، روغن موتور و اتیلن گلايکول فرو سیال‌های متفاوت تهیه شد و خواص مغناطیسی و رئولوژیکی آن‌ها با یکدیگر مقایسه گردید. برای بررسی ساختاری و مورفولوژی ذرات سنتز شده از آنالیز اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. خواص مغناطیسی نانو ذرات و فروسیال‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری گردید. پیوند بین سطح ذرات و ترکیبات پایدارکننده سطحی به کمک روش طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) و پایداری سیال‌ها و رئولوژی آن‌ها به ترتیب به روش رسوب‌گذاری و رئومتر بررسی شدند. نتایج تحقیق نشان داد توزیع مجدد کاتیون‌های آهن و روی در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای باعث تغییر و افزایش مغناطش اشباع ^۱ شود. مغناطش اشباع نانوذرات فریت روی سنتز شده نسبت به فریت آهن (Fe ₃ O ₄) ۵۷ درصد افزایش را نشان دادند. نانوذرات دارای اندازه میانگین ۳۵ نانومتر بودند. فروسیال‌های با پایه روغن موتور و نانوذرات عامل دار شده توسط اولئیک اسید بیشترین پایداری و مقدار مغناطش اشباع را داشتند و در نتیجه برای بررسی خواص رئولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند. فرو سیال‌های مورد بررسی دارای رفتار غیر نیوتنی بودند و بیشترین تغییر رفتار از حالت نیوتنی مربوط به سیال با ۱۵ درصد حجمی از نانوذرات بود.
کلید واژگان:	
رئولوژی	
فروسیال	
فریت روی	
همرسوبی	
مغناطیس	

Synthesis of Zinc Ferrite Ferrofluid and Investigation of its Rheology and Magnetic Properties

Farshid Mahdavi Padouk¹, Babak Hashemi^{2*}

1- M. Sc. in Electroceramics, Materials Science Dept., Shiraz University, Iran.

2- Professor of Materials Science Dept., Shiraz University, Iran.

* hashemib@shirazu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

20.1001.1.24233226.1401.16.1.6.3

Keywords:

Coprecipitation

Ferrofluid

Rheology

Zinc Ferrite

Magnetic

Abstract

In this study, we first synthesized zinc ferrite nanoparticles by using co-precipitation method and adding zinc to iron ferrite in different amounts. Redistribution of Fe and Zn cations in tetrahedral and octahedral locations can significantly alter and increase saturation magnetization. The saturation magnetization of the synthesized ferrite nanoparticles was 57% higher than that of iron ferrite, and the nanoparticles had an average size of 35 nm. The synthesized nanoparticles were then functionalized using oleic acid and polyethylene glycol and three types of stable fluids based on water, engine oil and ethylene glycol were prepared. Optimal Ferro-fluid with the highest stability properties and amount of saturated magnetization was used to investigate the rheological properties. The non-Newtonian behavior of the fluid with different percentages of nanoparticles was investigated and the greatest change in behavior from the Newtonian state was related to the fluid with 15% by volume of nanoparticles.

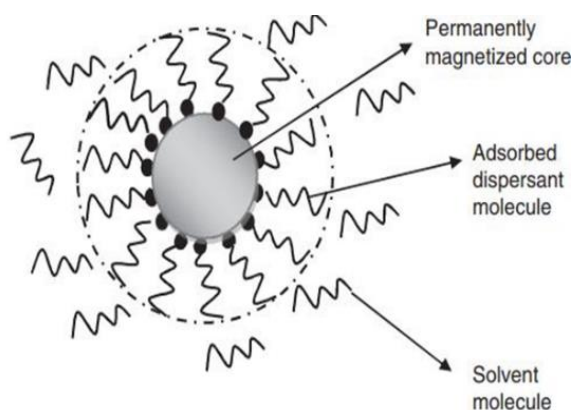
برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Farshid Mahdavi Padouk, Babak Hashemi, Synthesis of Zinc Ferrite Ferrofluid and Investigation of its Rheology and Magnetic Properties, New Process in Material Engineering, 2022, 16(1), 77-92.

۱- مقدمه

باشند. پایداری نانوذرات می‌تواند به وسیله نیروی دافعه‌ای که ذرات باردار شده به صورت متقابل به هم وارد می‌کنند، ایجاد شود و یا بواسطه ایجاد مانع فیزیکی از طریق موانع استریکی ناشی از مولکول‌های جذب شده روی سطح. اگر ذرات در یک محیط غیر قطبی مثل روغن پراکنده شوند، به تشکیل یک لایه خارجی هیدروفوبیک^۳ نیاز است. در این حالت سر قطبی پایدارکننده به سطح ذرات متصل می‌شود. از طرف دیگر اگر ذرات در یک محیط قطبی مانند آب پراکنده شوند، دو لایه خارجی هیدروفوبیک باید تشکیل شود. شکل (۱) جذب مولکول‌ها روی سطح و افزایش شعاع هیدرودینامیکی را نشان می‌دهد [۱].



شکل (۱): جذب مولکول‌های پایدارکننده روی سطح [۱]

پایدارکننده‌های سطحی می‌توانند به دو دسته آلی و غیرآلی تقسیم می‌شوند. پایدارکننده‌های آلی خود به دو گروه پلیمری و غیر پلیمری تقسیم می‌شوند. در جدول (۱) تعدادی از این ترکیبات نامبرده شده است. در صورتی که سیال پایه قطبی انتخاب شود، مواد پایدارکننده سطحی دارای سر آبدوست به عنوان پوشش‌دهنده نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرند و در غیر این صورت مواد پایدارکننده سطحی محلول در روغن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶].

در سال‌های اخیر استفاده از فروسیال‌ها و یا سیالات مغناطیسی به طور فزاینده‌ای در حوزه‌های صنعتی، علوم زیستی، صنایع غذایی، پزشکی و دارویی مورد استفاده قرار گرفته است. خواص منحصربه‌فرد فروسیال‌ها شامل انتقال جرم، هدایت حرارتی و ویسکوزیته بیشتر به نسبت سایر سوسپانسیون‌های معمول می‌باشد. کاربرد فروسیال‌ها در حوزه سرمایش و گرمایش و مباحث دارویی و پزشکی دارای اهمیت ویژه‌ای است [۱]. فروسیال‌ها همچنین در مباحث تبدیل و برداشت انرژی^۲ نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در چنین سیستم‌هایی برداشت انرژی الکتریکی از رفتار آشوبناک فروسیال متأثر از میدان مغناطیسی به واسطه لرزش اعمال شده به سیستم که سبب جابه‌جایی نانوذرات موجود در فروسیال می‌گردد صورت می‌گیرد [۲]. یکی از موضوعات مهم در خصوص فروسیال‌ها پراکنده‌سازی صحیح نانوذرات و جلوگیری از آگلومراسیون و رسوب نمودن آن‌ها در سیال پایه می‌باشد. ذرات معلق در سیال مغناطیسی، به خاطر وجود نیروهای واندروالسی و ممان مغناطیسی بین ذرات تمایل به تجمع و آگلومراسیون دارند. به همین دلیل از روش‌های شیمیایی و مکانیکی خاصی مانند پایدارسازی توسط کنترل pH، نوسان آلتراسونیک و به کارگیری پایدارکننده‌های سطحی استفاده شده است. انتخاب نوع روش پایدارسازی نانوذرات در سیال حامل متأثر از کاربرد سیال می‌باشد. همچنین انتخاب سیال حامل نیز وابسته به ترکیب شیمیایی پایدارکننده سطحی مورد استفاده می‌باشد [۳-۴].

فروسیال‌ها به دو روش تولید می‌شوند. (۱) روش دو مرحله‌ای که در این روش ابتدا نانوذرات تهیه می‌شوند و سپس به سیال حامل اضافه می‌شوند. در این روش پس از تهیه نانوذرات امکان چسبیدن و آگلومره شدن آن‌ها وجود دارد. (۲) روش یک مرحله‌ای که در این روش سیال با نانوذرات در حین تولید نانوذرات ترکیب می‌شوند [۳-۵].

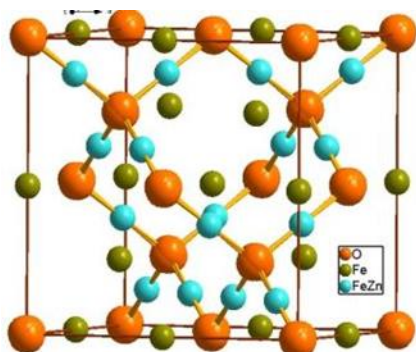
در سنتز فروسیال، ترکیبات پراکنده‌ساز باید به گونه‌ای انتخاب شوند که مطابق با خواص دی‌الکتریکی سیال حامل

جدول (۱): ترکیبات مورد استفاده در پایدارسازی نانوذرات

مغناطیسی [۷]

نوع ترکیب	مثال
غیر آلی	طلا، سیلیسیم، گالیوم
آلی غیر پلیمری	اسید اولئیک، اسید فولیک، اسید سیتریک، اسید استیک
آلی پلیمری	دکستران، اتیلن گلیکول، پلی وینیل الکل

فرومغناطیسی در نانوذرات فریت روی شود [۱۱-۱۲].



شکل (۲): ساختار فریت روی [۹]

تهیه نانوذرات مغناطیسی از طریق روش‌های مختلفی همچون هم‌رسوبی شیمیایی، سل-ژل، هیدروترمال، میکروامولسیون، هیدرولیز و سونوشیمیایی انجام شده است. روش هم‌رسوبی از نقطه نظر سادگی و راحتی مراحل اجرا و هم از نقطه نظر هزینه‌های اقتصادی روشی به صرفه‌تر نسبت به سایر روش‌های سنتز می‌باشد. کنترل اندازه و توزیع اندازه ذرات از طریق کنترل سرعت نسبی هسته‌زایی و سرعت رشد ذرات در طول مدت زمان واکنش امکان‌پذیر است. در این روش می‌توان با افزایش سرعت هسته‌زایی نسبت به سرعت رشد، ذرات ریزتری سنتز کرد. تشکیل نانوذرات مغناطیسی به روش هم‌رسوبی در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول هیدروکسیدهای جامد فلزی طی فرایند هم‌رسوبی کاتیون‌های فلزی در محیط قلیایی سنتز می‌شوند و در مرحله دوم ذرات هیدروکسید فلزی با عملیات حرارتی مناسب به اکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند [۱۱-۱۳].

برای بررسی پایداری فروسیال‌ها روش‌های مختلفی همچون اعمال میدان تنشی خارجی، طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی^۴، آنالیز پتانسیل زتا و رسوب‌گذاری وجود دارد که روش آخر از هم ساده‌تر می‌باشد در این روش در زمان‌های متفاوت با بازه‌های زمانی مشخص از فروسیال عکس‌برداری می‌شود و میزان تشکیل رسوب و یا پایداری آن مشخص می‌شود [۴]. خصوصیات رئولوژیکی فروسیال‌ها تأثیر بسزایی بر کاربردهای آن‌ها دارند. ویسکوزیته یا گرانیوی مهم‌ترین موضوع در بحث رئولوژی فروسیال‌ها می‌باشد. عوامل بسیاری از جمله میزان نانوذرات اضافه شده به سیال،

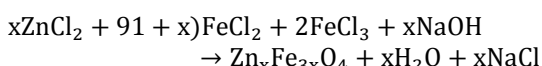
نانو ذرات مغناطیسی موجود در فروسیال‌ها می‌توانند خواص مغناطیسی متفاوتی داشته باشند. معمولاً در ساخت فروسیال‌ها از نانو ذرات مگنتایت یا فریت آهن (Fe_3O_4) که در دسته‌بندی مواد مغناطیسی نرم قرار می‌گیرد استفاده شده است [۲، ۹-۸]. در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی نانوذرات فریت روی و خواص پایه آن انجام شده است [۱۴-۱۰]. فریت روی دارای خواص مغناطیسی بهتری نسبت به فریت آهن (Fe_3O_4) می‌باشد. چگونگی توزیع کاتیون‌ها در ساختار اسپینلی فریت (شکل ۲) می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای باعث تغییر مغناطیس اشباع در حالت نانویی نسبت به حالت حجیم شود. فریت روی با فرمول شیمیایی $ZnFe_2O_4$ در حالت حجیم به صورت اسپینل نرمال دارای رفتار آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد که یون‌های روی در مکان‌های بین نشین چهاروجهی (A) و یون‌های آهن در مکان‌های بین نشین هشت وجهی (B) قرار می‌گیرند. در ساختار اسپینل بر همکنش‌های ابرتبادلی میان کاتیون‌های فلزی به صورت $A-O-A$ ، $B-O-B$ ، $A-O-B$ می‌باشد. افزایش فاصله بین یون‌های مغناطیسی و کاهش زاویه بین کاتیون‌های فلزی منجر به کاهش قدرت این برهمکنش‌ها، می‌شود. در بین این برهمکنش‌ها، برهمکنش $A-O-B$ بیشترین مقدار و $A-O-A$ کمترین مقدار را دارد. در فریت روی به دلیل اینکه کاتیون روی فاقد گشتاور مغناطیسی بوده و در مکان A نیز قرار دارد پس تنها دارای برهمکنش $A-O-A$ می‌باشد [۱۰]. با این حال ثابت شده است که اندازه بلورها در نانوذرات، تغییر در استکیومتری ترکیب و روش سنتز نانوذرات می‌تواند روی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت روی تأثیرگذار باشد. به طور مثال توزیع مجدد کاتیون‌های Fe و Zn در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی می‌تواند باعث تغییر رفتار از پارامغناطیسی به

فروسیال‌ها با تغییر در پارامترهایی همچون سرعت برش، درصد نانو ذرات فروسیال و دما مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق از موادی با خصوصیات گزارش شده در جدول (۲) برای سنتز نانوذرات فریت روی به روش هم رسوبی استفاده گردید. برای سنتز فریت روی ابتدا نمک‌های کلرید آهن شش آبه، کلرید روی و کلرید آهن چهار آبه با نسبت مولی‌های مشخص مطابق با جدول (۳) (بر طبق فرمول ۱) وزن شده و هر کدام به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شدند پس از آن محلول‌ها به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا محلولی‌هایی همگن ایجاد شود. سپس این سه محلول به ظرف واکنش منتقل شدند. ظرف واکنش در درون حمام روغنی با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت. با ترکیب شدن محلول‌ها، محلول حاصل به شدت اسیدی می‌شود و pH آن به زیر ۱ می‌رسد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا یک محلول یکنواخت و همگن به دست آید. سپس محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب‌گذاری، به صورت قطره قطره به این محلول اضافه شد. در حین اضافه کردن عامل رسوب‌گذار، رنگ محلول به تدریج از قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره تغییر می‌کند. اضافه کردن تدریجی هیدروکسید سدیم به محلول تا رسیدن به pH ۱۱، ادامه می‌یابد. انتخاب دما و pH بر اساس پژوهش‌های پیشین انجام گرفت [۱۱] و سرعت هم‌زن مغناطیسی ۴ RPM بود. بعد از گذشت حدود ۴۰ رسوبات از محلول جدا شده و چندین بار با آب مقطر شسته شدند.

رابطه (۱)



توزیع اندازه ذرات، مقدار pH، دما و ترکیب پایدار کننده ذرات بر گرانروی فروسیال‌ها تأثیر می‌گذارند [۱].

به هنگام بررسی تغییرات تنش برشی برحسب نرخ برش در سیال‌های مختلف، دو نوع رفتار مشاهده می‌شود: (۱) رفتار نیوتونی و (۲) رفتار غیرنیوتونی.

در سیالات نیوتونی، رابطه بین تغییرات تنش برشی و نرخ تنش اعمال شده به صورت خطی است و از مبدأ مختصات می‌گذرد (مانند آب) بنابراین گرانروی یک سیال نیوتنی مستقل از نیروی وارده بر آن است، اگر چه می‌تواند تابعی از دما، فشار و ترکیب شیمیایی باشد.

در سیالات غیر نیوتونی، رابطه خطی میان تغییرات تنش برشی و نرخ تنش اعمال شده برقرار نمی‌باشد و در این سیالات، مدت‌زمان اعمال تنش تأثیر زیادی بر تنش برشی دارد. رفتار غیر نیوتنی می‌تواند با تغییرات در ساختار و نوع آرایش ذرات معلق مرتبط باشد. برش ممکن است باعث شود تا ذرات در جهت جریان و گرادیان سرعت آرایش بگیرند و باعث شکسته شدن پیوندهای بین ذرات شده و جلوگیری از آگلومره شدن گردد. از این رو مقدار سیال ساکن را کاهش داده و باعث حرکت سیال و کاهش گرانروی ظاهری سیال شوند.

همان‌طور که قبلاً بیان شد بررسی تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که در سنتز فروسیال‌ها عمدتاً از ذرات مگنتایت استفاده شده است. در این پژوهش تلاش شده است با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی سنتز نانو ذرات فریت روی و همچنین پایدارسازی نانو ذرات در سیال‌های متفاوت [۱۰-

۲۱]، با اضافه کردن روی با نسبت‌های متفاوت به ترکیب فریت آهن و با استفاده از روش هم‌رسوبی، نانوذرات با اندازه و ریخت‌شناسی مناسب و مغناطش اشباع بالا سنتز گردد. سپس فروسیالی‌هایی بر مبنای این نانوذرات با روش اصلاح سطح توسط اولئیک اسید و پلی اتیلن گلایکول در سیال‌های پایه آب، اتیلن گلایکول و روغن موتور تهیه شود و در نهایت پایداری و رفتار سیال‌ها و تغییرات گرانروی

جدول (۲): مواد مصرفی و مشخصات آن‌ها

مواد اولیه	فرمول شیمیایی	خلوص	شرکت سازنده	کاربرد
کلرید روی	ZnCl ₂	>۹۹/۹	مرک	پیش ماده
کلرید آهن شش آبه	FeCl ₃ .6H ₂ O	>۹۹/۹	کیمیا اکسیر	پیش ماده
کلرید آهن چهار آبه	FeCl ₂ .4H ₂ O	>۹۹/۹	مرک	پیش ماده
سدیم هیدروکسید	NaOH	>۹۹/۹	کیمیا اکسیر	عامل رسوب‌گذار
روغن آفتابگردان حاوی اولئیک اسید	حاوی ۹۰٪ اولئیک اسید	—	—	عامل دار کردن سطح
پلی اتیلن گلیکول	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	>۹۹/۹	سیگما	عامل دار کردن سطح

جدول (۳): مقدار نمک‌های مورد استفاده در تهیه نانوذرات

نام نمونه	کلرید آهن شش آبه (mol)	کلرید آهن چهار آبه (mol)	کسر مولی روی (x)
S ₁	۰/۷۴	۰/۵۰	۰
S ₂	۰/۷۴	۰/۴۰	۰/۲
S ₃	۰/۷۴	۰/۳۳	۰/۴
S ₄	۰/۷۴	۰/۲۵	۰/۵
S ₅	۰/۷۴	۰/۲۰	۰/۶
S ₆	۰/۷۴	۰	۱

۱-۲- تهیه سیال مغناطیسی

(۱) پایدارسازی نانو ذرات

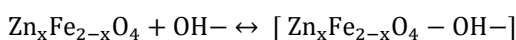
نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به دلیل برهمکنش‌های مغناطیسی و همچنین دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، به شدت آگلومره می‌شوند. برای جلوگیری از آگلومراسیون از روغن آفتابگردان با درصد بالای اولئیک اسید و همچنین پلی اتیلن گلیکول به عنوان عامل پایدارساز استفاده گردید.

- عامل دار کردن نانوذرات با اولئیک اسید

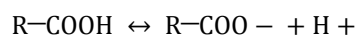
برای اصلاح سطح نانوذرات، ابتدا ۵ گرم از نانوذرات فریت روی درون ۵۰ میلی لیتر آب مقطر تحت همزن آلتراسونیک پروبی در مدت زمان یک ساعت قرار گرفتند سپس pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم به محدوده بین ۱۰ و ۱۱ رسید و پس از آن اولئیک اسید به صورت قطره قطره به محلول در حال هم زدن اضافه شد. اضافه کردن اولئیک اسید به محلول باعث تشکیل ترکیب یونی آمونیوم اولئات می‌شود که شامل دو بخش مثبت آمونیا و منفی اولئات می‌باشد. بعد از گذشت حدود ۲ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد همزدن متوقف می‌شود تا محلول سرد شود. در مرحله نهایی نانو ذرات با استفاده از یک قطعه آهنربا از ظرف واکنش جدا گردیدند و با آب مقطر شست و شو شدند.

مکانیزم عامل دار شدن نانو ذرات بدین صورت است که بر طبق واکنش (۱) نانو ذرات فریت روی در محیط بازی ابتدا توسط هیدروکسید عامل دار می‌شوند. از طرفی بر طبق واکنش (۲) گروه عاملی کربوکسیل، هیدروژن خود را از دست می‌دهد و به صورت یونی در محلول حل می‌شوند. سپس در ادامه طبق واکنش (۳) پیوند گروه کربوکسیل به سطح ذرات فریت روی انجام خواهد شد. در این حالت قرارگیری گروه‌های کربوکسیلی دارای بار منفی (-COO-) بر روی سطح ذرات باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات و به دنبال آن افزایش پایداری نانوذرات می‌شود.

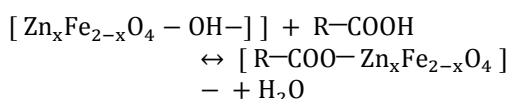
(۱)



(۲)



(۳)



- عامل دار کردن نانوذرات با پلی اتیلن گلیکول

استفاده از پایدارسازهای پلیمری باعث می‌شود تا زنجیره‌های پلیمری بر روی سطح ذرات قرار گیرند و به واسطه این زنجیره‌ها از تجمع و به هم چسبیدن نانوذرات

همان مراحل بر روی آن انجام می‌گیرد. سپس برای بررسی میزان پایداری و همچنین میزان خواص مغناطیسی، سیالات تهیه شده تحت آزمایش‌های بعدی قرار گرفتند.

۲-۲- آزمون‌های شناسایی و مشخصه یابی

به منظور بررسی ساختار بلوری نانوذرات و همچنین تعیین فاز و اندازه بلوری آن‌ها از آزمون پراش پرتوی ایکس، دستگاه مدل Bruke D8 Advance و توسط اشعه $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ استفاده گردید. آنالیز اندازه ذرات و ریخت شناسی آن‌ها توسط آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) Horiba مدل Sz-100، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan-Vega3 و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MIRA 3 انجام شد. مطالعه و بررسی ساختار شیمیایی و نوع پیوندها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز Bruker-Tensor II FTIR و مشخصه یابی مغناطیسی نانو ذرات فریت روی و همچنین فرو سیال‌های تهیه شده توسط مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل JDAW-2000D انجام گردید.

برای بررسی پایداری فروسیال‌های تهیه شده از روش رسوب‌دهی و عکس‌برداری از سیال پس از بازه‌های زمانی مختلف استفاده شد. عکس‌برداری از فروسیال‌های تهیه شده در سه نوبت پس از ۷۲ ساعت، یک هفته و دو ماه انجام شد. همچنین خواص رئولوژیکی سیال‌ها مانند بررسی منحنی تنش برشی برحسب نرخ برش و تغییرات گرانیوی برحسب سرعت برشی توسط دستگاه رئومتر مدل MCR-302 ساخت شرکت Anton Paar اتریش دارای سیستم استوانه‌های هم‌مرکز بررسی شد.

جدول (۴): مشخصات سیالات استفاده شده

نام نمونه	سیال حامل	*گرانروی (cP)	*دانسیته سیال (gr/cm^3)
FFW	آب	۰/۸۹	۱
FFM	روغن موتور	۱۷۲/۳	۰/۸۷
FFE	اتیلن گلیکول	۱/۶	۱/۱۲

*مشخصات گزارش شده در دمای اتاق می‌باشند.

جلوگیری شود [۲۲]. در این مرحله مشابه با عامل دار کردن نانوذرات با اولئیک اسید در ابتدا مقدار ۵ گرم نانوذره را به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و سپس با استفاده از همزن آلتراسونیک به مدت یک ساعت، نانوذرات در محلول به طور کامل پراکنده می‌شوند. سپس ۸ گرم از پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول را در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل کرده تا محلول همگنی به دست آید. مطابق با مطالعات انجام شده pH مربوط به محلول حاوی نانوذرات باید در محدوده ۶/۵ باشد تا اتصال به بهترین شکل ممکن بین نانوذرات و پلیمر اضافه شده به محلول رخ دهد. بعد از تنظیم pH محلول حاوی نانوذرات فریت روی، محلول پلیمری تهیه شده به ظرف واکنش اضافه می‌شود. سپس محلول در دمای محیط به مدت ۶ الی ۸ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت تا زنجیره‌های پلیمری به شکل مطلوب بر روی نانوذرات فریت روی قرار گیرند.

۲) آماده‌سازی سیال مغناطیسی و پراکنده‌سازی

نانوذرات در مایع حامل

در این پژوهش از سه نوع سیال پایه به عنوان فاز حامل نانوذرات استفاده شده است. سیال‌های استفاده شده شامل آب، روغن موتور، اتیلن گلیکول بودند. جدول (۴) مشخصات سیالات استفاده شده را نشان می‌دهد. در ابتدا به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی از نانوذرات فریت روی پوشش داده شده با اولئیک اسید را مطابق با فرمول (۲) در ده میلی‌لیتر از سیال حامل (آب و روغن موتور) پراکنده ساختیم.

$$\text{V\%} = \frac{V_{np}}{V_{bf}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این فرمول V درصد حجمی، V_{np} حجم نانوذرات و V_{bf} حجم سیال پایه است. بعد از اضافه کردن نانوذرات، سیال حاصل به مدت یک ساعت و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن آلتراسونیک قرار گرفت. برای تهیه سیال مغناطیسی حاوی نانوذرات پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول نیز نانوذرات در اتیلن گلیکول پراکنده و مشابه با سیال حاوی نانوذرات پوشش داده شده با اولئیک اسید

۳- نتایج و بحث

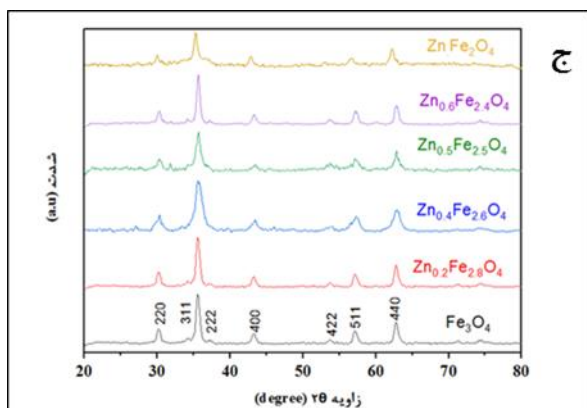
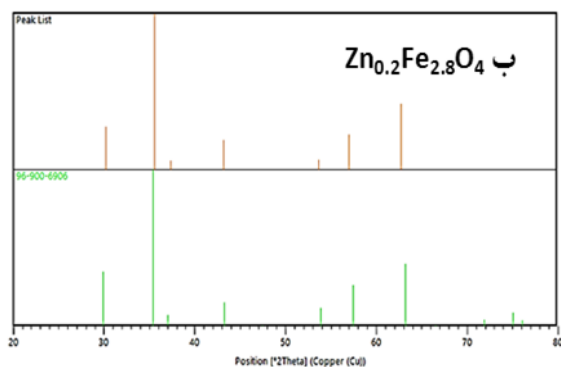
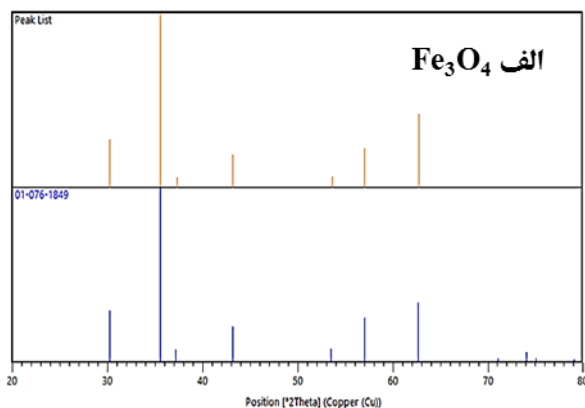
۳-۱- آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده

در شکل (۳) الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات سنتز شده و الگوهای مرجع نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس فریت‌های سنتز شده با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ و ساختار اسپینل مطابقت بسیار خوبی داشته و تشکیل ترکیبات مورد نظر را بدون وجود هیچگونه ناخالصی تأیید می‌کند.

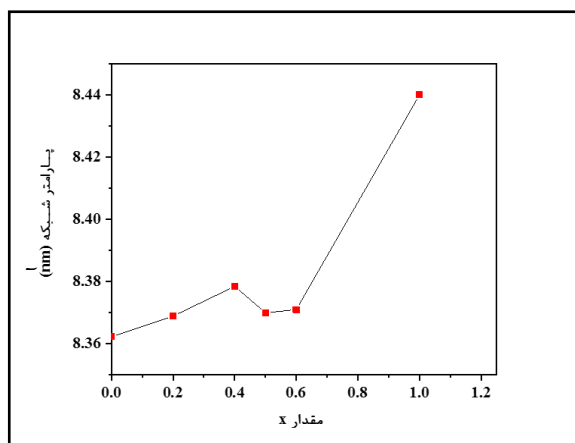
در شکل (۴) مشاهده می‌شود که به ازای مقادیر مختلف عنصر روی در ترکیب، پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) جابجا شده است این جابجایی بواسطه تغییرات در فواصل بین صفحه‌ای و یا پارامتر شبکه سلول واحد می‌باشد. با افزایش مقادیر روی ثابت شبکه از $8/36$ آنگستروم به $8/44$ آنگستروم، تغییر می‌کند و این تغییرات به دلیل تفاوت شعاع یون روی ($0/77$ آنگستروم) نسبت به شعاع یون Fe^{3+} ($0/64$ آنگستروم) و محل قرار گرفتن یون روی می‌باشد. در این حالت یون Zn^{2+} غیرمغناطیسی به دلیل تمایل به برقراری پیوند قوی و تقریباً کووالانسی با یون‌های اکسیژن ترجیح می‌دهد در مکان چهاروجهی به جای یون Fe^{3+} قرار گیرد.

در نتیجه افزایش پارامتر شبکه با افزایش مقدار عنصر روی به ترکیب رخ می‌دهد و از مقدار $0/6$ روی به تدریج ایجاد ساختار اسپینل طبیعی از ساختار اسپینل معکوس و جابجایی به سمت چپ رخ می‌دهد [۱۱]. جدول ۵ تغییرات پارامتر شبکه و سایر خصوصیات نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار روی به ترکیب فریت آهن، پارامتر شبکه و همزمان فاصله بین صفحات نیز در حال افزایش است تا زمانی که ساختار به فریت روی تغییر حالت پیدا - کند. در نمونه S_4 کاهش پارامتر شبکه و به تبع آن کاهش فاصله بین صفحات اتفاق می‌افتد که این موضوع می‌تواند به دلیل اعوجاج حاصل از تغییر شبکه بلوری باشد. در این حالت پتانسیل دافعه تغییر می‌کند و فواصل بین یونی دچار تغییر می‌شوند در نتیجه شاهد کاهش جزئی پارامتر شبکه هستیم. شکل (۵) تغییرات پارامتر شبکه برحسب مقدار روی اضافه شده به ترکیب را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده

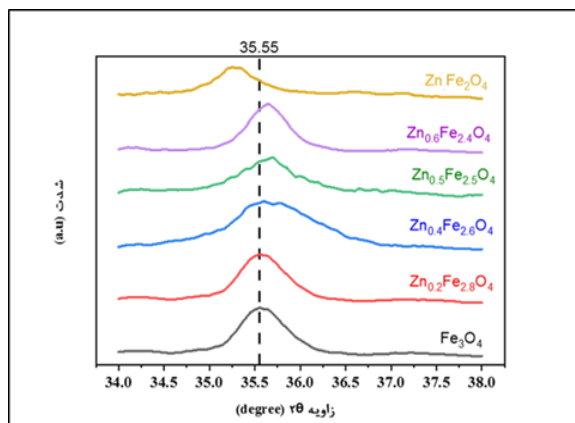
از آنالیز XRD مشابه با نتایج حاصل از تحقیقات پیشین توسط سایر محققان می‌باشد [۱۲-۱۰، ۲۳].



شکل (۳): الف) الگوی پراش نمونه سنتز شده Fe_3O_4 و مقایسه آن با الگوی پراش نمونه مرجع Fe_3O_4 ، ب) الگوی پراش نمونه سنتز شده $Zn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ مقایسه آن با الگوی پراش نمونه مرجع $Zn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ و ج) الگوی پراش نمونه‌های مختلف



شکل (۵): تغییرات پارامتر شبکه (آنگستروم) بر حسب مقدار روی اضافه شده به ترکیب فریت آهن



شکل (۴): موقعیت پیک (۳۱۱) برای نمونه‌های متفاوت $Zn_xFe_{3-x}O_4$

جدول (۵): تغییرات پارامترهای ساختاری به ازای مقادیر روی اضافه شده به ساختار

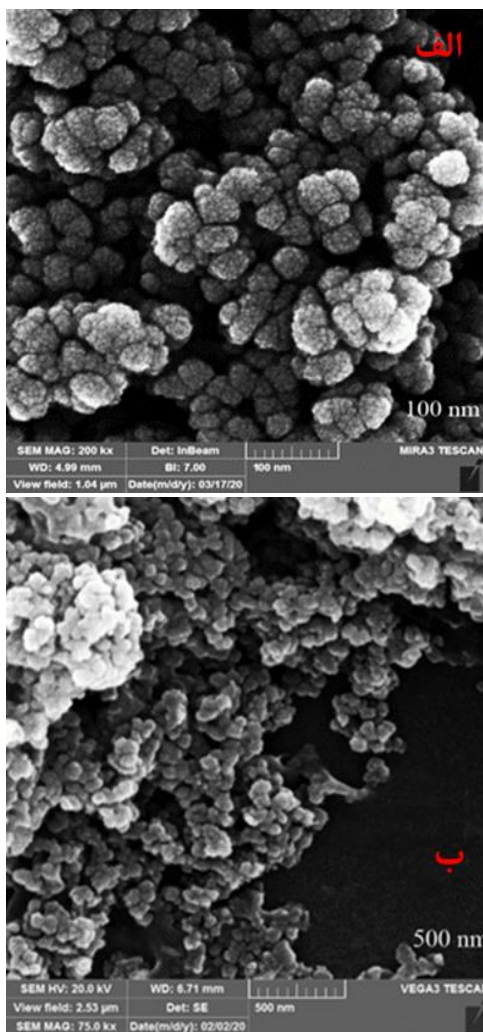
نمونه	مقدار x	پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک (Å)	موقعیت پیک (2θ) (A°)	فاصله بین صفحه (A°)
S ₁	X=0	۸/۳۶۲۳	۱۴	۳۵/۵۶۵	۲/۵۲۴۹
S ₂	X=0.2	۸/۳۶۹۱	۱۷	۳۵/۵۳۵	۲/۵۲۵۶
S ₃	X=0.4	۸/۳۷۸۵	۱۹	۳۵/۵۰۰	۲/۵۲۹۷
S ₄	X=0.5	۸/۳۷۰۰	۱۳/۳	۳۵/۵۲۵	۲/۵۲۷۰
S ₅	X=0.6	۸/۳۷۱۰	۹/۸	۳۵/۵۱۲	۲/۵۲۷۶
S ₆	X=1	۸/۴۴۰۰	۸	۳۵/۳۶۶	۲/۵۳۴۸

۳-۲- نتایج حاصل از آنالیز VSM نانوذرات فریت

روی

نتایج آنالیز VSM نمونه‌های فریت روی سنتز شده با درصد روی متفاوت در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود مقدار مغناطش باقی مانده^۵ در نمونه‌ها نسبت به مقدار مغناطش اشباع آن‌ها ناچیز بوده و مقدار میدان پسماندزدا^۶ نیز در تمامی نمونه‌ها کمتر از ۱۰۰ Oe می‌باشد که با افزایش درصد روی این مقدار به سمت صفر میل می‌نماید. گشتاور مغناطیسی در فریت آهن با ساختار اسپینل معکوس ناشی از Fe^{2+} در مکان‌های بین‌نشینی هشت وجهی می‌باشد. حاصل جمع گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن سه بار مثبت توزیع شده در مکان‌های چهاروجهی و هشت وجهی به دلیل آنکه به صورت پاد موازی قرار گرفته‌اند، صفر می‌باشد و سبب خاصیت مغناطیسی نمی‌شوند.

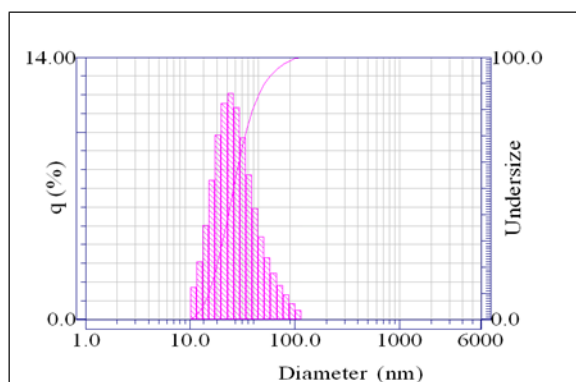
با اضافه کردن روی به ساختار فریت آهن، روی دوبار مثبت به جای آهن سه بار مثبت در مکان چهاروجهی قرار می‌گیرد. زمانی که مقدار روی اضافه شده برابر با ۰/۱۴ مول می‌باشد (نمونه S₂)، یون‌های Fe^{2+} که در مکان هشت وجهی قرار دارند جهت حفظ تعادل بار در سیستم به یون‌های Fe^{3+} تبدیل می‌شوند و تغییر تعداد یون‌های Fe^{2+} در مکان هشت وجهی باعث می‌شود برآیند اسپین یون‌های Fe^{3+} در مکان چهاروجهی و هشت وجهی نسبت به حالت اولیه افزایش یابد و در نتیجه اشباع مغناطیسی افزایش یابد. در نمونه S₃ با افزایش مقدار روی (۰/۲۹ مول) یون‌های Fe^{2+} بیشتری به یون Fe^{3+} تبدیل می‌شوند اما در این حالت گشتاورهای مغناطیسی Fe^{3+} در مکان هشت وجهی به صورت پاد موازی نسبت به هم قرار می‌گیرند که این رفتار می‌تواند باعث کاهش مقدار مغناطش اشباع شود. این اتفاق به واسطه برهمکنش‌های تبادلی بین یون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+} که در مکان هشت وجهی قرار دارند و توسط اکسیژن احاطه شده‌اند، رخ می‌دهد. با افزایش بیشتر مقدار روی به دلیل پاد موازی شدن جهت ممان یون‌های Fe^{3+} مستقر در موقعیت هشت وجهی و صفر بودن ممان مغناطیسی یون روی، مغناطش اشباع نمونه‌ها کاهش می‌یابد [۱۲ و ۲۳]. مقادیر میدان پسماندزدا^۶ مغناطیسی، مغناطش باقی مانده و مغناطش اشباع نمونه‌های مختلف در جدول ۶ آمده است. با توجه به این نتایج در ادامه از نمونه S₂ برای سایر مطالعات استفاده گردید.



شکل (۷): الف) تصویر SEM از نانوذرات فریت روی

(Zn_{0.2}Fe_{2.8}O₄) در مقیاس ۱۰۰ نانومتر ب) تصویر FESEM از

نانوذرات فریت روی (Zn_{0.2}Fe_{2.8}O₄) در مقیاس ۵۰۰ نانومتر

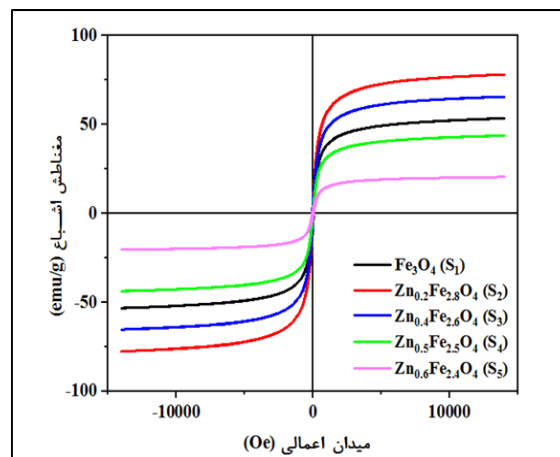


شکل (۸): توزیع اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات پوشش داده شده

فریت روی نمونه S₂

۴-۳ - نتایج حاصل از آنالیز FTIR

نتایج مربوط به این آنالیز برای نانوذرات عامل دار شده با اولئیک اسید در شکل (۹) مشاهده می شود. در این شکل دو



شکل (۶): تغییرات مغناطش اشباع بر حسب شدت میدان اعمالی برای نمونه های مختلف

جدول (۶): مغناطش اشباع، مغناطش باقی مانده و میدان پسماندزای

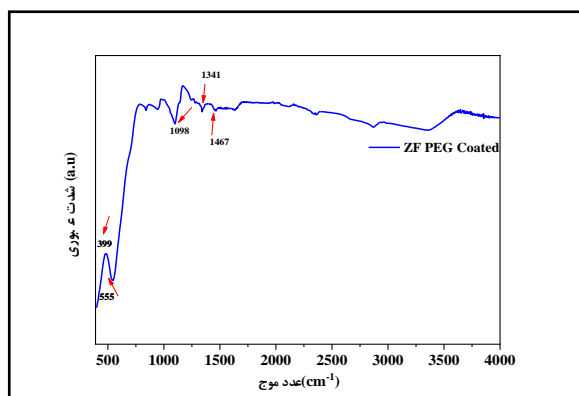
مغناطیسی برای نمونه های مختلف

نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقی مانده (emu/g)	میدان پسماندزای مغناطیسی (Oe)
S ₁	۵۲/۲۰۵	۲/۷	۱۴
S ₂	۸۰/۶	۱/۰۷	۲۲
S ₃	۶۵/۰۵	۰/۷۰	۱۷
S ₄	۴۳/۷	۰/۴۲	۱۰/۱۶
S ₅	۳۶/۸۳	۰/۲۹	۸/۲۷
S ₆	۸/۵۷	۰/۰۷	۲/۱۹

۳-۳ - نتایج حاصل از مشاهدات SEM

FESEM و آنالیز DLS

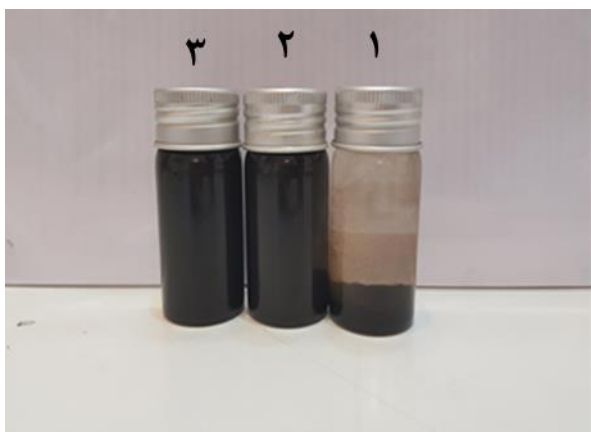
شکل (۷) تصاویر به دست آمده از آنالیزهای SEM و FESEM برای نمونه S₂ را نشان می دهد. با توجه به تصویر به وضوح مشخص است که شکل ذرات به صورت کروی است. آنالیز پراکنندگی دینامیکی نور بر روی نانوذرات پوشش داده شده جهت به دست آوردن توزیع اندازه ذرات در شکل (۸) نشان داده شده است. میانگین اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات در این آنالیز ۳۵nm محاسبه شد.



شکل (۱۰): الگوی FTIR مربوط به نانوذرات عامل دار شده با پلی اتیلن گلیکول

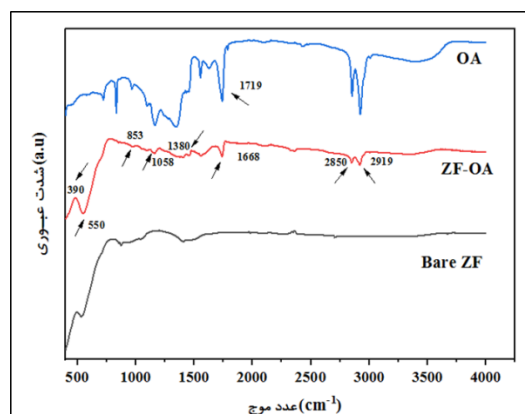
۳-۵- بررسی پایداری فروسیال های تهیه شده

شکل (۱۱) فروسیال پایه آب حاوی نانو ذرات بعد از دو ساعت را نشان می دهد. ذرات پوشش داده نشده بعد از گذشت دو ساعت کاملاً رسوب نموده اند. در حالی که نمونه های پوشش داده شده با اولئیک اسید و اتیلن گلیکول پایداری خود را حفظ کرده اند. شکل های (۱۲) الی (۱۵) پایداری فروسیال های مختلف پس از گذشت زمان های متفاوت را نشان می دهند. فروسیال های پایه آب و روغن موتور حاوی نانوذرات پوشش داده شده با اولئیک اسید و فروسیال اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول است.



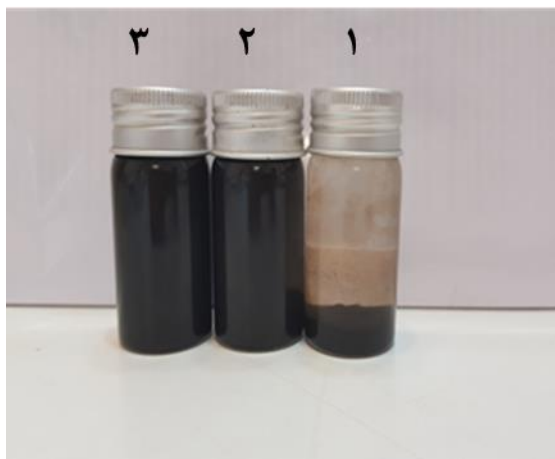
شکل (۱۱): مقایسه پایداری نانوذرات در آب (۱) قبل از عامل دار شدن (۲) نانوذرات عامل دار شده با اولئیک اسید (۳) نانوذرات پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول

حالت کششی ارتعاشی مربوط به مکان های تتراهدرال و اکتاهدرال در عدد موج 390 cm^{-1} و 550 cm^{-1} است. پیک های ظاهر شده در 2919 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} مربوط به باند ارتعاشی کششی CH_3 است. پیک های ظاهر شده در 1668 cm^{-1} و 1380 cm^{-1} مربوط به حالت کششی ارتعاشی نامتقارن و متقارن COO^- می باشد. گروه های کربوکسیلی مربوط به اولئیک اسید در باندهای COO^- حضور دارند. پیک های موجود در 1058 cm^{-1} و 853 cm^{-1} نیز مربوط به حالت ارتعاشی کششی باند C-O است [۲۴-۲۵]. این مشاهدات نشان می دهد که گروه های کربوکسیلی و مولکول های کربوکسیلی بر روی سطوح نانوذرات حضور دارند که تأیید کننده اتصال اولئیک اسید بر روی نانوذرات فریت روی است. نتایج حاصل از پوشش دهی نانوذرات فریت روی توسط پلی اتیلن گلیکول در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در این شکل پیک قرار گرفته در 399 cm^{-1} مربوط به باند ارتعاشی Zn-O در مکان تتراهدرال است و پیک 555 cm^{-1} مربوط به باند کششی ارتعاشی Fe-O می باشد. پیک ظاهر شده در 1098 cm^{-1} و 1467 cm^{-1} به ترتیب مربوط به باند ارتعاشی C-C و باند کششی C-O می باشد. همچنین پیک ظاهر شده در 1341 cm^{-1} مربوط به پیوند دو گانه O=H است [۲۶-۲۷]. پیک های ظاهر شده اتصال پلی اتیلن گلیکول به سطح نانوذرات را تأیید می کند.

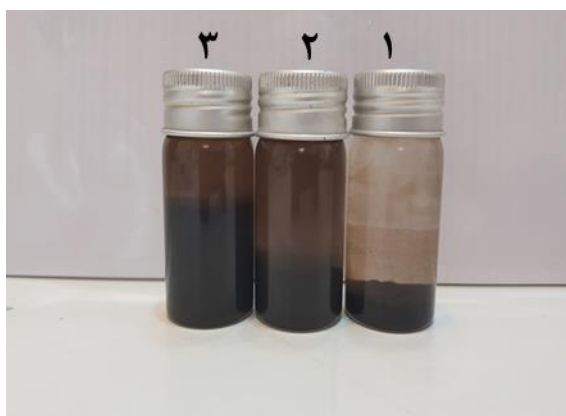


شکل (۹): الگوی FTIR مربوط به نانوذرات عامل دار شده با اولئیک اسید

گذشت دو ماه فروسیالات پایه روغن و اتیلن گلیکول به مقدار کمی ته نشین شده‌اند که بعد از قرارگیری تحت همزن آلتراسونیک مجدداً به حالت پایدار قبل برمی گردند.



شکل (۱۴): مقایسه پایداری نانوذرات در سیالات مختلف بعد از گذشت دو هفته (۱ فروسیال پایه آب ۲ فروسیال پایه روغن ۳ فروسیال پایه اتیلن گلیکول)

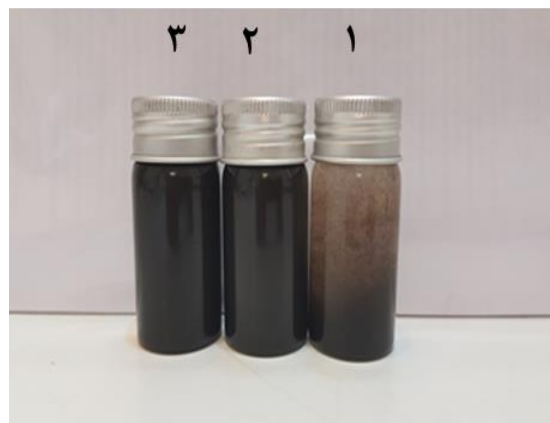


شکل (۱۵): مقایسه پایداری نانوذرات در سیالات مختلف بعد از گذشت دو ماه (۱ فروسیال پایه آب ۲ فروسیال پایه روغن ۳ فروسیال پایه اتیلن گلیکول)

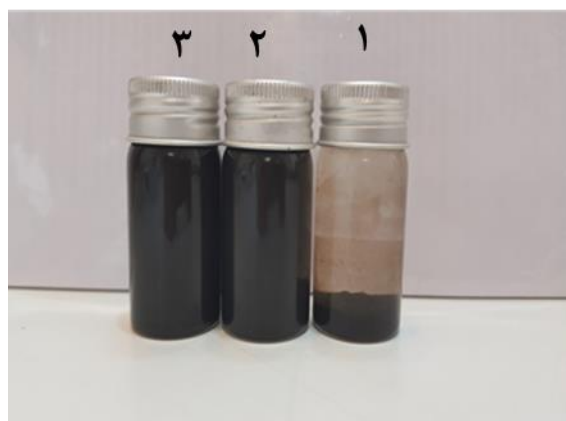
۳-۶- رفتار مغناطیسی فروسیال‌ها

مغناطش نانو ذرات فریت روی عامل دار شده با اولئیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی در شکل (۱۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، مغناطش اشباع در هر دو نمونه عامل دار شده نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از وجود لایه‌های اولئیک اسید یا پلیمری متصل شده بر روی سطوح نانوذرات باشد. واضح است که در نمونه عامل دار

شکل (۱۲) نشان می‌دهد که بعد از گذشته ۷۲ ساعت فروسیال پایه آب، روغن و اتیلن گلیکول همچنان به صورت پایدار باقی مانده‌اند و ته نشینی در آن‌ها دیده نمی‌شود. بعد از گذشت یک هفته شکل (۱۳) نشان می‌دهد فروسیال پایه آب دچار ته نشینی شده است ولی فروسیال‌های پایه روغن و اتیلن گلیکول پایداری خود را حفظ کرده و دچار ته نشینی نشده‌اند



شکل (۱۲): مقایسه پایداری نانوذرات در سیالات مختلف بعد از گذشت ۷۲ ساعت (۱ فروسیال پایه آب ۲ فروسیال پایه روغن ۳ فروسیال پایه اتیلن گلیکول)



شکل (۱۳): مقایسه پایداری نانوذرات در سیالات مختلف بعد از گذشت یک هفته (۱ فروسیال پایه آب ۲ فروسیال پایه روغن ۳ فروسیال پایه اتیلن گلیکول)

در شکل (۱۴) تصویر از فروسیال‌ها بعد از مدت دو هفته نشان می‌دهد که همچنان فروسیال‌های پایه روغن موتور و اتیلن گلیکول پایداری خود را حفظ کرده‌اند. شکل (۱۵) تصویر بعد از دو ماه فروسیال‌ها را نشان می‌دهد. بعد از

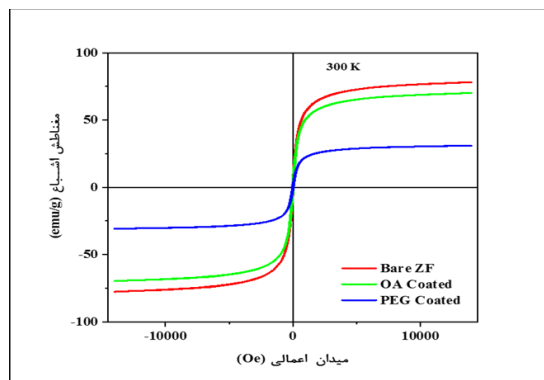
با توجه به نتایج حاصل از بررسی پایداری فروسیالات تهیه شده و همچنین نتایج حاصل از بررسی مغناطش اشباع فروسیال‌های تهیه شده، فروسیال بر پایه روغن موتور حاوی نانوذرات عامل‌دار شده با اولینک اسید به عنوان فروسیال بهینه انتخاب شد. فروسیال بر پایه روغن موتور در درصد‌های حجمی ۵، ۱۰ و ۱۵ از نانوذرات عامل‌دار شده با اولینک اسید تهیه شد و در مراحل بعدی خواص رئولوژیکی آن بررسی شد.

۷-۳- نتایج بررسی خواص رئولوژیکی فرو

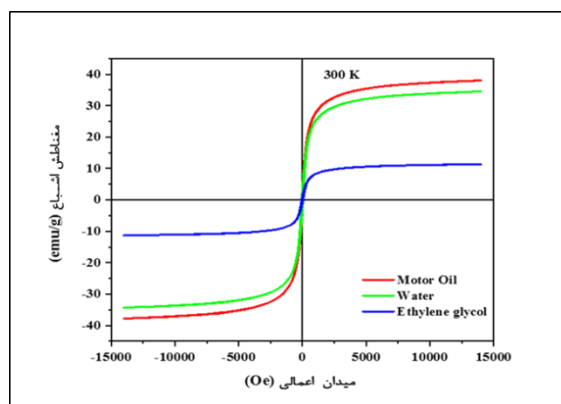
سیال‌ها

شکل (۱۸) مقایسه نرخ برش برحسب تنش برشی برای فروسیال‌های دارای درصد‌های حجمی مختلف نانو ذرات را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش نرخ برش، تنش برشی نیز برای نمونه‌ها افزایش می‌یابد. برای سیال روغن موتور بدون نانوذرات، نمودار تنش برشی برحسب نرخ برش از مبدأ عبور می‌کند و به عبارتی عرض از مبدأ نمودار در نقطه مبدأ و صفر می‌باشد. این رفتار سیال کاملاً مشابه با سیال نیوتنی است. با افزودن نانوذرات نقطه عرض از مبدأ نمودار روی محور عمودی تنش برشی قرار می‌گیرد که این نشان‌دهنده ایجاد تنش تسلیم در سیال می‌باشد. با افزایش غلظت نانوذرات در سیال حامل، مقدار عرض از مبدأ یا تنش تسلیم افزایش می‌یابد و انحراف از رفتار نیوتنی در سیال افزایش می‌یابد. در مقدار ۱۵ درصد حجمی که بیشترین غلظت نانوذرات می‌باشد انحراف از رفتار نیوتنی بیشترین مقدار را دارد. این رفتار می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های بین ذرات و نیروهای بین‌ذره‌ای و کاهش فاصله بین ذرات در سیال حامل باشد. به عبارتی با افزودن نانوذرات به سیال پایه، بروز برهم‌کنش‌های بین آن‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه انحراف از رفتار نیوتنی در سیال بیشتر می‌شود. نتایج به دست آمده مشابه با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی در این زمینه می‌باشد [۲۸-۳۰]. شکل (۱۹) تغییرات تنش برشی برحسب غلظت نانوذرات اضافه شده به سیال پایه را در نرخ برش ۱ برحسب (1/s) نشان می‌دهد. شکل (۲۰) تغییرات گرانروی سیال‌های

شده توسط پلی اتیلن گلیکول نسبت به نمونه عامل‌دار شده با اولینک اسید شاهد کاهش بیشتری در مقدار مغناطش اشباع باشیم که این موضوع می‌تواند به دلیل وجود لایه‌های نسبتاً ضخیم‌تر پلیمری بر روی سطح نانوذرات فریت روی باشد. شکل (۱۷) مقایسه نمودار VSM فروسیال‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. کاهش مقدار اشباع مغناطیسی برای سیال بر پایه آب حاوی نانوذرات عامل‌دار شده با اولینک اسید نسبت به سیال بر پایه روغن می‌تواند به دلیل رسوب ذرات در سیال پایه آب و به دنبال آن کاهش مقدار غلظت ذرات در سیال تحت آنالیز باشد. در سیال بر پایه اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات عامل‌دار شده با پلی اتیلن گلیکول نیز به دلیل کم بودن مقدار مغناطش اشباع نانوذرات پراکنده شده در فاز حامل، دارای مغناطش بسیار کمتری نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد.

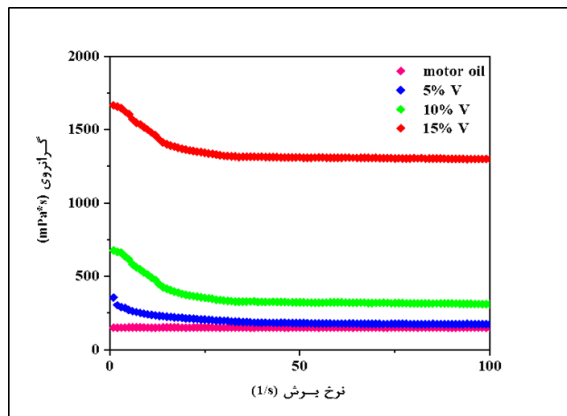


شکل (۱۶): مقایسه مغناطش برحسب میدان برای نانوذرات عامل‌دار شده توسط اولینک اسید و پلی اتیلن گلیکول و نانوذرات خام

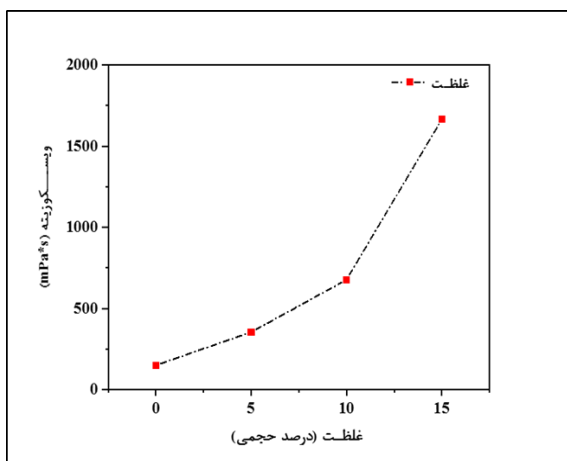


شکل (۱۷): مقایسه مغناطش اشباع فروسیال‌های سنتز شده بر پایه آب، روغن و پلی اتیلن گلیکول

این اتفاق باعث کاهش تحرک نانوذرات و افزایش برخورد بین آن‌ها در سیال شده و در نتیجه گرانیوی افزایش می‌یابد [۲۸-۳۰]. شکل (۲۱) تغییرات گرانیوی در نرخ برش ۱ برحسب (1/s) برای فروسیال‌های با غلظت‌های مختلف نانوذرات را نشان می‌دهد.



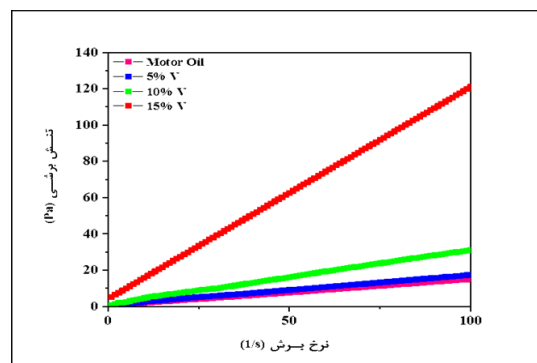
شکل (۲۰): تغییرات گرانیوی برحسب نرخ برش در سیال‌های با درصد‌های حجمی مختلف نانو ذرات



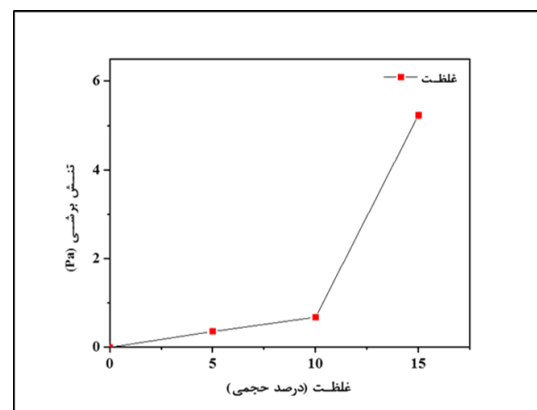
شکل (۲۱): تغییرات گرانیوی برحسب غلظت نانوذرات در نرخ برش ۱ (1/s)

وابستگی گرانیوی فروسیال‌ها در نرخ برش ۱ برحسب (1/s) با دما در شکل (۲۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل روند گرانیوی نسبت به دما کاهشی است که دلیل آن ضعیف شدن نیروهای بین نانوذرات و قابلیت تحرک بیشتر آن‌ها با افزایش دمای سیال پایه می‌باشد [۲۸-۲۹]. شکل (۲۳) تغییرات تنش برشی برحسب دما را برای سیال‌های مختلف نشان می‌دهد. مطابق انتظار با افزایش دمای سیال و

مختلف برحسب نرخ برش را نشان می‌دهد در سیال بدون نانو ذرات با افزایش نرخ برش، گرانیوی سیال پایه ثابت می‌باشد. این نشان‌دهنده رفتار نیوتنی سیال حامل بدون حضور نانوذرات می‌باشد. با افزودن نانوذرات در درصد‌های حجمی مختلف مشاهده می‌شود که تغییرات گرانیوی وابسته به نرخ برش می‌شود و با افزایش نرخ برش گرانیوی کاهش می‌یابد. این رفتار نازک کننده برشی نام دارد. در رفتار نازک کننده برشی گرانیوی سیال بر اساس نرخ برش به تدریج کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به شکل (۲۰) مشاهده می‌شود که گرانیوی فروسیال‌ها با افزایش غلظت نانوذرات افزایش می‌یابد. افزایش گرانیوی در سیال با ۱۵ درصد حجمی نانوذرات نسبت به سایر فروسیال‌ها بیشتر است که بیانگر اثر غلظت نانوذرات بر انحراف از رفتار نیوتنی سیال می‌باشد. هنگامی که درصد حجمی نانوذرات در سیال پایه افزایش می‌یابد، فاصله بین ذرات کاهش می‌یابد.



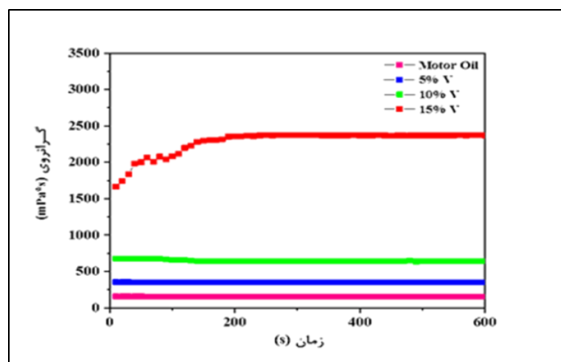
شکل (۱۸): تغییرات تنش برشی برحسب نرخ برش در سیال‌های درصد‌های حجمی مختلف نانو ذرات



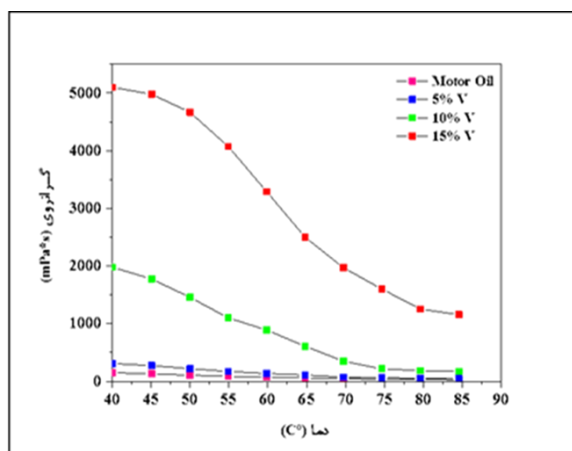
شکل (۱۹): تغییرات تنش برشی برحسب غلظت نانوذرات در نرخ برش ۱ (1/s)

[۳۱]

کاهش گرانیوی سیال، تنش برشی نیز به تبع آن کاهش می‌یابد.



شکل (۲۴): تغییرات گرانیوی برحسب زمان برای سیال تهیه شده با درصد‌های حجمی مختلف در نرخ برش (1 S^{-1})



شکل (۲۲): تغییرات گرانیوی برحسب دما برای سیال تهیه شده با درصد‌های حجمی مختلف نانو ذرات در نرخ برش 1 (1/s)

۴- نتیجه گیری

نانوذرات فریت روی به روش هم‌رسوبی و با اضافه کردن روی به ترکیب فریت آهن سنتز شد و سپس با استفاده از آن فروسیال‌های مختلف با تفاوت در سیال پایه تهیه گردید بررسی‌های انجام شده در این تحقیق نشان داد:

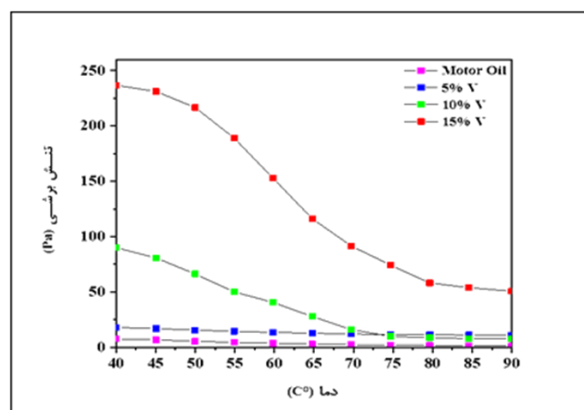
۱- ترکیب $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ (S_2) به دلیل اشغال شدن فضای تتراهدرال توسط یون روی و اندرکنشی تبدیلی مناسب بین ممان‌های مغناطیسی بیشینه مغناطش اشباع را در بین نمونه‌های، سنتز شده دارا می‌باشد.

۲- روغن آفتاب‌گردان با درصد بالای اولئیک اسید و پلیمر پلی اتیلن گلیکول با عامل دار کردن سطح نانو ذرات باعث پایداری آن‌ها به ترتیب در سیال‌های روغن موتور و پلی اتیلن گلیکول گردیدند.

۳- بزرگی زنجیره مولکولی پلی اتیلن گلیکول سبب شد تا فرو سیال بر پایه پلی اتیلن گلیکول مغناطش اشباع کمتری نسبت به فرو سیال بر پایه روغن موتور داشته باشد.

۴- خواص رئولوژیکی فروسیال بر پایه روغن موتور مشخص نمود که با افزودن نانو ذرات به سیال پایه رفتار سیال به دلیل برهم‌کنش بین نانو ذرات از نیوتنی به غیر نیوتنی تغییر حالت می‌دهد.

۵- منحنی تنش برشی برحسب نرخ برش برای سیال‌های با درصد‌های مختلف نانو ذرات نشان داد که با افزودن نانو ذرات به سیال پایه، تنش تسلیم در سیال ایجاد می‌شود و



شکل (۲۳): تغییرات تنش برشی برحسب دما برای سیال‌های با درصد‌های حجمی مختلف نانو ذرات در نرخ برش 1 (1/s)

شکل (۲۴) تغییرات گرانیوی برحسب زمان برای سیال‌های مختلف در نرخ برش پایین (1 S^{-1}) را نشان می‌دهد. در سیال پایه و سیال‌های با غلظت‌های پایین نانو ذرات مشاهده می‌شود که گرانیوی نسبت به زمان هیچگونه تغییری ندارد و به عبارتی وابستگی به زمان ندارد. با افزایش غلظت نانو ذرات در سیال حامل گرانیوی نسبت به زمان دچار تغییرات می‌شود. با افزایش غلظت نانو ذرات فاصله بین ذرات کاهش می‌یابد و برهم‌کنش بین ذرات در سیال نیز افزایش می‌یابد این می‌تواند باعث ایجاد میکروساختارهای زنجیره‌ای در سیال شود و بدین ترتیب باعث ایجاد تغییرات در گرانیوی نسبت به زمان در غلظت بالای نانو ذرات شود

- [8] A. Taufiq, R. E. Saputro, H. Susanto & N. Hidayat, (2020) "Synthesis of Fe₃O₄/Ag nanohybrid ferrofluids and their applications as antimicrobial and antifibrotic agents", *Heliyon* vol. 6, pp. e05813, 2020.
- [9] M. S. Iqbal, F. Malik & I. Mustafa, "Impact of induced magnetic field on thermal enhancement in gravity driven Fe₃O₄ ferrofluid flow through vertical non-isothermal surface", *Results in Physics*, vol. 19, pp. 103472, 2020.
- [10] M. Roy, & H. Verma, "Magnetization anomalies of nanosize zinc ferrite particles prepared using electrodeposition," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 30, no. 1, pp. 98-102, 2006.
- [11] R. R. Shahraki, M. Ebrahimi, S. S. Ebrahimi & S. Masoudpanah, "Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 22, pp. 3762-3765, 2012.
- [12] X. Li, E. Liu, Z. Zhang, Z. Xu & F. Xu, "Solvothermal synthesis, characterization and magnetic properties of nearly superparamagnetic Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 4, pp. 3177-3185, 2019.
- [13] D. D. Andhare, S. A. Jadhav & M. V. Khedkar, "Structural and chemical properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by chemical Co-Precipitation technique", *Journal of Physics: Conference series*, vol. 1644, pp. 012014, 2020.
- [14] J. A. Gomes, G. M. Azevedo & J. Depuyrot, "ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 1203-1206, 2011.
- [15] I. Sharifi, H. Shokrollahi & S. Amiri, "Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of magnetism and magnetic materials*", vol. 324, no. 6, pp. 903-915, 2012.
- [16] M. Khairul, E. Doroodchi, R. Azizian & B. Moghtaderi, "Advanced applications of tunable ferrofluids in energy systems and energy harvesters: A critical review", *Energy Conversion and Management*, vol. 149, pp. 660-674, 2017.
- با افزایش درصد نانوذرات مقدار تنش تسلیم در سیال افزایش یافته و سیال رفتاری مشابه با سیال بینگهام از خود نشان می‌دهد.
- ۶- منحنی تغییرات گرانروی برحسب نرخ برش نیز بیانگر آن بود که در سیال پایه بدون نانوذرات، تغییرات گرانروی مستقل از نرخ برش است و با افزودن نانوذرات به سیال حامل، تغییرات گرانروی وابسته به نرخ برش شده که این نشان‌دهنده رفتار نازک برشی سیال حامل نانوذرات می‌باشد. همچنین بررسی تغییرات گرانروی و تنش برشی نسبت به دما نیز دلالت بر آن داشت که با افزایش دما گرانروی و تنش برشی در سیال کاهش پیدا می‌کند.

۵- منابع

- [1] S. Genc & B. Derin, "Synthesis and rheology of ferrofluids: a review", *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 118-124, 2014.
- [2] Asnaashari, M. "Synthesis of Fe₃O₄ Ferrofluid and its Application in Vibration Energy Harvesting", in *Materials Science and Engineering- Electroceramic*, 2018.
- [3] Y. Li, et al. "A review on development of nanofluid preparation and characterization", *Powder technology*, vol. 196, no. 2, pp. 89-101, 2009.
- [4] A. Ghadimi, R. Saidur & H. Metselaar, "A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions", *International journal of heat and mass transfer*, vol. 54, no. 17-18, pp. 4051-4068, 2011.
- [5] G. Paul, et al. "Synthesis, characterization, and thermal property measurement of nano-Al₉Zn₀₅ dispersed nanofluid prepared by a two-step process", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, no. 15-16, pp. 3783-3788, 2011.
- [6] W. Yu & H. Xie, "A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications", *Journal of nanomaterials*, 2012.
- [7] Y. Sahoo et al. "Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 9, pp. 3879-3885, 2005.

- [27] S. O. Aisida, P. A. Akpa, I. Ahmad, M. Maaza & F. I. Ezema. "Influence of PVA, PVP and PEG doping on the optical, structural, morphological and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles produced by thermal method", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 571, pp. 130-136, 2019.
- [28] M. Abareshi, S. H. Sajjadi, S. M. Zebarjad & E. K. Goharshadi, "Fabrication, characterization, and measurement of viscosity of α -Fe₂O₃-glycerol nanofluids", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 163, no. 1, 27-32, 2011.
- [29] S. Aberoumand & A. Jafarimoghaddam, A. Experimental study on synthesis, stability, thermal conductivity and viscosity of Cu-engine oil nanofluid", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 71, pp. 315-322, 2017.
- [30] J. K. Han, W. J. Han, C. Y. Gao, Y. Z. Dong & H. J. Choi, "Synthesis and Viscoelastic Behavior of Non-Stoichiometric Spinel Ferrite Particle Suspension", *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 54, no. 11, pp. 1-4, 2018.
- [31] L. Vafajoo, E. Ghasemi & B. H. Salman, "Magnetoviscous effect in a paraffin-based γ -Fe₂O₃ ferrofluid", 3th International Conference on Sustainable energy Engineering and Application (ICSEEA 2015), 5-7 October, Bandung, Indonesia, 2015.
- [17] A. Taufiq, D. Yuliantika, N. Hidayat, M. Diantoro, M. Mujamilah & S. Sunaryono, "Nanopowder and Magnetic Fluid Synthesis of Zn_{0.2}Fe_{2.8}O₄ Particles and Their Structural and Magnetic Behaviors", in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, pp. 1-9, 2018.
- [18] G. Reimers & S. Khalafalla, "Production of magnetic fluids by peptization techniques," ed: Google Patents, 1974.
- [19] D. S. Bae, K. S. Han, S. B. Cho & S. H. Choi, "Synthesis of ultrafine Fe₃O₄ powder by glycothermal process", *Materials letters*, vol. 37, no. 4-5, pp. 255-258, 1998.
- [20] N. Kallay & E. Matijevic, "Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite", *Langmuir*, vol. 1, no. 2, pp. 195-201, 1985.
- [21] E. Ghasemi, A. Mirhabibi & M. Edrissi, "Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 21, pp. 2635-2639, 2008.
- [22] I. Chinya, A. Pal & S. Sen, "Polyglycolated zinc ferrite incorporated poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites with enhanced piezoelectric response", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722, pp. 829-838, 2017.
- [23] J. Liu, Y. Bin & M. Matsuo. Magnetic behavior of Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles estimated in terms of crystal domain size". *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 134-143, 2012.
- [24] P. B. Kharat, S. B. Somvanshi, P. P. Khirade & K. M. Jadhav. "Induction Heating Analysis of Surface-Functionalized Nanoscale CoFe₂O₄ for Magnetic Fluid Hyperthermia toward Noninvasive Cancer Treatment", *ACS omega*, vol. 5, no. 36, 23378-23384, 2020.
- [25] T. Kaewmanee, S. Wannapop, A. Phuruangrat, T. Thongtem, O. Wiranwetchayan & Thongtem, S. "Effect of oleic acid content on manganese-zinc ferrite properties", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 103, pp. 87-9, 2019.
- [26] I. Chinya, A. Pal & S. Sen, "Polyglycolated zinc ferrite incorporated poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites with enhanced piezoelectric response", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722, pp. 829-838, 2017.

۶- پی نوشت

- [1] Saturation Magnetization
- [2] Energy Harvesting
- [3] Hydrophobe
- [4] Uv-vis Spectrophotometry
- [5] Remnant magnetization
- [6] Cohesive field
- [7] Shear Thinning