

بررسی تحولات فازی نانو ذرات فریت کبالت تهیه شده به روش فعال سازی مکانیکی محدود و عملیات حرارتی در مقایسه با روش سنتی متالورژی پودر

راضیه ثانی^{۱*} و علی بیت اللهی^۲

چکیده

در این پژوهش، تحولات فازی نانو ذرات فریت کبالت تهیه شده به روش فعال سازی مکانیکی محدود و عملیات حرارتی، در مقایسه با روش سنتی متالورژی پودر (روش مخلوط اکسیدها)، بررسی گردید. مواد اولیه پودرهای هماتیت و کبالت فلزی بودند که با نسبت مولی یک به یک مخلوط شدند و در هر دو روش ذکر شده، مورد استفاده قرار گرفتند. فعال سازی مکانیکی بر روی مخلوط پودری به وسیله آسیای پر انرژی Spex 8000 به مدت ۱ ساعت صورت پذیرفت. نمونه‌های تهیه شده، به وسیله آنالیز اشعه X و آزمایش VSM، مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی تحولات فازی نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها و نمونه‌های تهیه شده از روش آلیاژسازی مکانیکی که هر دو در دماهای یکسان عملیات حرارتی شده‌اند، بیانگر این نکته بود که تشکیل فاز فریت کبالت برای نمونه‌های کار مکانیکی شده از دماهای پایین‌تر و با منحنی‌های پراش قوی‌تر شروع شده است. همچنین، افزایش دما، سبب تکمیل تشکیل فاز فریت کبالت گردیده است. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده از هر دو روش که در دمای 850°C عملیات حرارتی شده‌اند، افزایش خواص مغناطیسی برای نمونه کار مکانیکی شده نسبت به نمونه‌ی تهیه شده به روش سنتی متالورژی پودر را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: فعال سازی مکانیکی، فریت کبالت، مخلوط اکسیدها، تحولات فازی.

^۱ - استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، شیراز، ایران.

^۲ - استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

*- نویسنده مسئول مقاله: razieh.sani@yahoo.com

پیشگفتار

فریت کبالت (CoFe_2O_4)، یک ماده فری-مغناطیسی^۱ است که از نظر ساختاری، ساختار کریستالی اسپینل معکوس^۲ را دارد. این ماده، یک ماده بسیار مهم در کاربردهای تکنولوژیکی است. فریت کبالت، دارای ناهمسانگردی مغناطیسی کریستالین بالا^۳، وادارندگی مغناطیسی^۴ بالا و آهنربایی^۵ متوسط است. هم‌چنین دارای پایداری شیمیایی مطلوب، سختی مکانیکی و مقاومت به سایش قابل قبول می‌باشد [۷-۱]. نانو ذرات فریت کبالت دارای کاربردهای وسیعی می‌باشند. نمونه‌ای از موارد کاربرد این نانو ذرات، در نوارهای ضبط مغناطیسی، سیالات مغناطیسی، سنسورها و حتی بیو مواد است. از این رو پژوهش‌های زیادی بر این ماده، برای بهبود خواص مغناطیسی آن صورت گرفته است [۷-۱]. اخیراً روش‌های متعددی برای تهیه نانو ذرات فریت کبالت ارائه شده است. برخی از این روش‌ها که بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته است شامل، روش سل _ ژل [۹-۷]، روش رسوبدهی هم‌زمان [۱۲-۱۰]، روش هیدرترمال [۱۵-۱۳]، روش احتراقی [۲۰-۱۶] و روش آلیاژسازی مکانیکی [۴-۱] است.

همانگونه که ذکر گردید، سنتز نانو ذرات مغناطیسی فریت کبالت به‌وسیله فرآیند فعال سازی مکانیکی، به‌وسیله محققین زیادی بررسی شده است. در تمام پژوهش‌های انجام شده، به این نتیجه رسیده‌اند که باید بعد از فعال سازی مکانیکی در مدت زمان‌های نسبتاً زیاد، پودر در دمای مناسب، عملیات حرارتی شود تا اسپینل فریت کبالت تشکیل گردد [۴-۱]. انجام چنین فرآیندی منجر به مصرف انرژی زیاد می‌گردد. در هیچ یک از پژوهش‌های صورت گرفته بر تهیه نانو ذرات فریت کبالت، تاثیر فعال سازی مکانیکی به‌صورت محدود بر سرعت تشکیل فاز فریت کبالت بررسی نگردیده است. قابل ذکر است که تاثیر فرآیند فعال سازی مکانیکی بر

فرآیندهای گوناگون از جمله احیاء به‌وسیله محققین زیادی بررسی گردیده است [۲۲]. هدف از انجام این پژوهش، بررسی تحولات فازی نانو ذرات فریت کبالت تهیه شده به روش فعال سازی مکانیکی محدود و عملیات حرارتی، در مقایسه با روش سنتی متالورژی پودر می‌باشد.

مواد و روش‌ها

الف) تهیه نمونه به روش آلیاژسازی مکانیکی

در این قسمت از پودرهای هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و کبالت که هر دو دارای خلوص ۹۹/۹٪ و اندازه دانه کمتر از $1\mu\text{m}$ بودند استفاده شده است. این پودرها با نسبت مولی یک به یک ($\text{Co:Fe}_2\text{O}_3=1:1$) وزن شده و روی آنها کار مکانیکی به مدت زمان ۱ ساعت در اتمسفر هوا انجام گردیده است. نسبت وزنی گلوله به پودر، ثابت و برابر با ۱۰ به ۱ بوده است. آسیای استفاده شده، آسیای پر انرژی Spex 8000 می‌باشد.

ب) تهیه نمونه به روش مخلوط کردن اکسیدها

در این قسمت، مشابه با روش آلیاژسازی مکانیکی از پودرهای هماتیت و کبالت (با خلوص یکسان با روش آلیاژسازی مکانیکی) استفاده شده است. پودرهای ذکر شده با نسبت مولی یک به یک، وزن شدند و همراه با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا به قطر ۱۰ میلیمتر و وزن ۲/۹۵ گرم، در یک ظرف آسیا از جنس پلی اتیلن قرار گرفته‌اند. نسبت وزنی گلوله به پودر، ثابت و برابر با ۱۰ به ۱ بوده است. بعد از این مرحله، مایع سیکلوهاگزان در محفظه ریخته شده، در محفظه بسته و عملیات مخلوط شدن به مدت زمان ۱۲ ساعت، انجام گردید. بعد از مخلوط شدن کامل پودرهای اولیه، مخلوط پودری بدست آمده از محفظه پلی اتیلنی خارج شده و پودر در محفظه خشک کن، قرار داده شد. پودر بدست آمده بعد از مرحله خشک کردن، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

بر روی نمونه‌های تهیه شده از هر دو روش ذکر شده، عملیات حرارتی در دماهای 600°C ، 650°C ، 750°C ، 850°C به مدت زمان ۱ ساعت در اتمسفر هوا انجام گردید. بر روی نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، بررسی تحولات فاز، به‌وسیله پراش پرتو X صورت گرفت. پارامتر شبکه، با استفاده از روش

¹ - Ferrimagnetism

² - Inverse Spinel

³ - Magnetocrystalline Anisotropy

⁴ - Coercivity

⁵ - Magnetization

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، CoFe_2O_4 ، Co_3O_4 و CoO می-باشند (شماره کارت JCPDS مربوط به Co_3O_4 ، 761802 و CoO با شماره کارت JCPDS 431004 تطابق دارد). در این دما، پیک‌های مشخصه فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Co_3O_4 و CoO دارای شدت‌های زیادی نبودند و پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 بالاترین شدت را نسبت به فازهای دیگر داشت. انجام عملیات حرارتی در دمای 650°C ، سبب تولید فازهایی مشابه با دمای 600°C گردید. در این دما شدت پیک‌های مشخصه فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Co_3O_4 و CoO کاهش و شدت پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 نسبت به دمای 600°C افزایش یافته است. از سوی دیگر پیک‌های مشخصه فاز فریت کبالت تا حدود زیادی باریک شده‌اند که دلیل آن، احتمالاً افزایش اندازه کریستالیت‌های فاز فریت کبالت و تشکیل بیش‌تر این فاز با افزایش دما می-باشد.

پیک‌های XRD مربوط به دماهای 750°C و 850°C تقریباً فازهای یکسانی را نشان دادند. در هر دو نمونه فازهای موجود در سیستم، فازهای CoFe_2O_4 ، هماتیت و Co_3O_4 بود و اثری از فاز CoO یافت نشد. چون در دمای 700°C - 600°C ، CoO اکسید می-شود و به Co_3O_4 با ساختار اسپینل تبدیل می‌گردد. واکنش‌ها بیانگر این تحولات است [۲۴].



با توجه به افزایش شدت پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 ، می‌توان بیان کرد که افزایش دما سبب تکمیل تشکیل فاز CoFe_2O_4 گردیده است. از سوی دیگر بدلیل باریک شدن پیک‌های XRD، احتمالاً رشد کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 نیز رخ داده است. با توجه به نتایج XRD، بررسی‌های دیگری مانند محاسبه اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 و پارامتر شبکه این فاز قابل بررسی است.

جدول ۱، تغییرات پارامتر شبکه و اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 با افزایش دما، برای نمونه‌های کار مکانیکی شده پس از عملیات حرارتی در

Nelson-Riely (N-R) و میانگین اندازه کریستالیت‌ها، با استفاده از روش Williamson-Hall بررسی گردید [۲۳]. اندازه‌گیری مغناطیسی (برای نمونه‌های تهیه شده از هر دو روش که در دمای 850°C عملیات حرارتی شده است) در دمای اتاق، با استفاده از دستگاه $V.S.M^1$ در ماکزیمم میدان $1/5\text{ T}$ انجام شد.

نتایج و بحث

الف) نمونه‌های کار مکانیکی شده

شکل ۱ الگوی تفرق اشعه X که از نمونه کار مکانیکی شده به مدت زمان یک ساعت بدست آمده است را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود، قبل از شروع کار مکانیکی (نمونه صفر ساعت)، پیک‌های تیز و با شدت بالا مربوط به عنصر Co و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (مواد اولیه) دیده شد. الگوهای پراش این نمونه در تطابق نزدیک با کارت-های 011278 JCPDS و 871164 JCPDS به ترتیب مربوط به عنصر کبالت و هماتیت بود.

بعد از انجام کار مکانیکی به مدت زمان ۱ ساعت، تقریباً تمام پیک‌های تیز مشاهده شده از قبل ناپدید گردید و تا حدودی پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 (221086 ; JCPDS) همراه با Co و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ آشکار گردیدند. هم‌چنین اثری از فازهای Co_3O_4 و یا CoO یافت نگردید. همانگونه که از شکل ۱ می‌توان

فهمید، علاوه بر کاهش شدت پیک‌های تیز اولیه مربوط به کبالت فلزی و هماتیت تمامی پیک‌ها بصورت پهن و عریض شده ظاهر گردیدند، که این مطلب می‌تواند احتمالاً دلیلی بر ریز شدن ذرات پودری، کاهش اندازه کریستالیت‌های تشکیل شده، تشکیل محلول‌های جامد و افزایش غلظت عیوب در شبکه باشد [۴-۲].

شکل ۲، الگوهای تفرق اشعه X نمونه‌های کار مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت با نسبت مولی $(\text{Co}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1)$ که در دماهای گوناگون به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲، فازهای مشاهده شده در دمای 600°C شامل

¹ -Vibrating Sample Magnetometer

۴۳۱۰۰۴ تطابق دارند). در این دما اثری از وجود کبالت فلزی ملاحظه نگردید. همچنین پیک‌های مشخصه فاز CoO دارای شدت‌های بسیار کمی نسبت به دیگر فازهای موجود در سیستم بودند. در این دما تنها پیک‌های پراش قوی مربوط به فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 می‌باشند.

قابل ذکر است که افزایش دمای عملیات حرارتی به 650°C ، سبب ایجاد فازهای جدید نگردید و تنها فازهای موجود در این دما، مشابه با دمای 600°C شامل فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 و CoO بودند. البته این افزایش دما، منجر به افزایش شدت پیک‌های پراش فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 گردید. دلیل این امر می‌تواند مربوط به افزایش درصد تشکیل فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 با افزایش دمای عملیات حرارتی، باشد. افزایش درصد تشکیل اکسید کبالت ناشی از توسعه اکسیداسیون عنصر فلزی کبالت، در ماده اولیه مصرفی می‌باشد. به گونه کلی در دمای بالاتر از 600°C فاز CoO به فاز Co_3O_4 تبدیل می‌گردد [۲۴]. از اینرو شدت الگوهای تفرق مربوط به فاز CoO کم و شدت الگوهای تفرق مربوط به فاز Co_3O_4 زیاد است.

فازهای ایجاد شده در دمای 750°C تا حدودی با دماهای 650°C و 600°C متفاوت بودند. در این دو دما علاوه بر فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 و CoO اثراتی از فاز CoFe_2O_4 یافت می‌شد و شدت پیک‌های تفرق مربوط به فاز CoO نیز بسیار کم بود. در دمای 750°C شدت پیک‌های مشخصه فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 تا حدودی از شدت پیک‌های مشخصه مربوط به این فازها در دمای 600°C و 650°C کمتر بودند.

عملیات حرارتی در دمای 850°C ، سبب افزایش شدت پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 گردید. در این نمونه، علاوه بر فاز CoFe_2O_4 ، اثراتی از وجود فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 وجود داشت اما شدت این دو فاز، نسبت به شدت آنها در دماهای 750°C و 650°C یا 750°C تا حدود زیادی کمتر شده بود. فاز CoO نیز با شدت بسیار پایین در الگوی تفرق اشعه X مربوط به این دما دیده می‌شد.

با مقایسه فازهای موجود در نمونه‌های تهیه شده از

دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. داده‌های جدول ۱ بیانگر این است که افزایش دمای عملیات حرارتی، سبب تغییر در پارامتر شبکه فاز CoFe_2O_4 شده است. تغییر در پارامتر شبکه به نحوه اشغال مکان‌های اتمی به‌وسیله یون-ها ارتباط مستقیم دارد. بنابراین، با افزایش دما نحوه اشغال مکان‌های اتمی به‌وسیله یون‌ها تغییر کرده است. همچنین افزایش دمای عملیات حرارتی با توجه به داده‌های این جدول، سبب افزایش اندازه کریستالیت‌های فاز فریت کبالت گردیده است. بنابراین، افزایش درجه حرارت منجر به رشد کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 شده است. باریک شدن پرتوهای تفرق یافته اشعه X با افزایش دما (شکل ۲)، نیز این مطلب را اثبات می‌کند. با توجه به شکل ۲، می‌توان بیان کرد که در دمای 850°C بیش‌ترین مقدار فاز فریت کبالت تشکیل شده است. مقدار پارامتر شبکه برای این نمونه، $8/3903 \text{ \AA}$ بدست آمده که بسیار نزدیک به پارامتر شبکه فاز فریت کبالت ($a_0=8/395 \text{ \AA}$) به صورت توده‌ای است [۲۱]. برای این نمونه خواص مغناطیسی بررسی گردید.

شکل ۳، تغییرات آهنربایش با میدان مغناطیسی اعمالی (میدان $1/\delta T$)، برای نمونه کار مکانیکی شده به مدت زمان یک ساعت که در دمای 850°C به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی هیستریز مقادیر آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی بترتیب حدود 79 emu/g و 0.9 kOe بدست آمد. مقدار آهنربایش اشباع این نمونه، در مقایسه با مقدار آهنربایش اشباع فریت کبالت به حالت توده‌ای ($M_S=80/8 \text{ emu/g}$)، مقدار بسیار خوبی است [۲۵].

ب) نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها

شکل ۴، الگوهای تفرق اشعه X مربوط به نمونه‌های تهیه شده از روش سنتی متالورژی پودر (مخلوط اکسیدها) که در دماهای گوناگون عملیات حرارتی شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴، در دمای 600°C فازهای مشاهده شده عبارت از $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 و CoO بودند ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Co_3O_4 و CoO بترتیب با کارتهای JCPDS به شماره‌های ۸۷۱۱۶۴ و ۷۶۱۸۰۲ و

پارامتر شبکه و اندازه کریستالیت‌های فاز فریت کبالت مورد نظر قرار گرفته است. جدول ۲، تغییرات پارامتر شبکه و اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 با دمای عملیات حرارتی در نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول نیز مشخص شده، با افزایش دمای عملیات حرارتی، پارامتر شبکه تغییرات فوق العاده زیادی نداشته است. اما پارامتر شبکه این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده از کار مکانیکی که در دمای یکسان عملیات حرارتی شده‌اند (جدول ۱)، افزایش نشان می‌دهند. همان‌گونه که قبلاً نیز بیان شد تغییرات در پارامتر شبکه به نحوه‌ی اشغال مکان‌های اتمی به‌وسیله یون‌ها ارتباط دارد. بنابراین، احتمالاً روش تهیه بر نحوه قرار گرفتن یون‌ها در محل‌های اتمی تأثیر خواهد داشت. این نتایج در تشابه با گزارش‌های دیگران می‌باشد [۲۹]. هم‌چنین همان‌گونه که داده‌های مربوط به جدول ۲ نشان می‌دهد با افزایش دمای عملیات حرارتی، اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 افزایش یافته است. بنابراین، در این مورد نیز افزایش دما سبب رشد اندازه کریستالیت‌های فاز فریت کبالت شده است.

شکل ۵، تغییرات آهنربایش با میدان مغناطیسی اعمالی (میدان $1/5\text{T}$)، برای نمونه تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها که در دمای 850°C به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵، مقدار آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی برای نمونه‌ای که در دمای 850°C به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است بترتیب معادل 30 emu/g و 0.5 kOe است. اگر این مقادیر با مقادیر آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی مربوط به نمونه کار مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت که در همین دما عملیات حرارتی شده است (79 emu/g و 0.9 kOe) مقایسه شود، کاملاً معلوم می‌گردد که آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی نمونه کار مکانیکی شده دارای مقدار بسیار بالاتری نسبت به نمونه تهیه شده به روش مخلوط اکسیدها است.

افزایش آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی نمونه کار مکانیکی شده نسبت به نمونه تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها که هر دو در دمای 850°C به مدت

روش مخلوط اکسیدها و نمونه‌های تهیه شده از روش آلیاژسازی مکانیکی که هر دو در دماها و زمان‌های یکسان عملیات حرارتی شده‌اند نتایج زیر را می‌توان عنوان کرد:

الف) در نمونه‌های کار مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت، حتی در دمای 600°C نیز فاز فریت کبالت ملاحظه گردید. الگوی تفرق این فاز نسبت به الگوهای تفرق فازهای دیگر (فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4) دارای بالاترین شدت بود (شکل ۲). الگوی تفرق اشعه X مربوط به نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها، حضور فاز فریت کبالت را تأیید نمود و اولین نشانه‌های تشکیل فاز CoFe_2O_4 در دمای 750°C پدیدار گردید. شایان ذکر است که حتی در این دما نیز شدت پیک‌های مشخصه فاز CoFe_2O_4 در مقایسه با نمونه تهیه شده از روش کار مکانیکی که در همین دما عملیات حرارتی شده بود بسیار پایین بود.

ب) با افزایش دمای عملیات حرارتی در نمونه‌های آلیاژسازی مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت، روند تشکیل فاز فریت کبالت از سرعت بیش‌تری برخوردار گردید. به‌طوریکه در دماهای 750°C شدت پیک‌های مشخصه فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بسیار کم و شدت پیک‌های مشخصه فاز فریت کبالت بسیار زیاد بودند. اگر این تغییرات برای نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها در نظر گرفته شود (شکل ۴)، کاملاً مشخص می‌شود که حتی در دمای 850°C نیز فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Co_3O_4 با شدت پیک‌های مشخصه بسیار زیاد خود نسبت به فاز فریت کبالت، هنوز وجود دارند. با توجه به نتایج ارائه شده می‌توان بیان کرد که حتی یک ساعت کار مکانیکی سبب تسهیل تشکیل فاز CoFe_2O_4 شده است.

پ) با توجه به نتایج بدست آمده، برای نمونه‌های سنتز شده بدون بهره‌گیری از عملیات فعال سازی مکانیکی، می‌توان بیان کرد که تشکیل اکسیدهای پیچیده با ساختار اسپینل با استفاده از واکنش‌هایی حالت جامد که بین اکسیدها رخ می‌دهد بسیار کند بوده و نیاز به نگهداری در زمان‌ها و دماهای بالاتر برای تکمیل واکنش وجود دارد. این مطلب در منابع دیگر نیز گزارش شده است [۲۶-۲۸].

در این مورد نیز برای بررسی دقیق‌تر، تغییرات

2. Y. Shi, j. Ding, and H. Yin, "CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by the Mechanochemical Method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 308, pp. 290-295, 2000.
3. J. Ding, P.G. McCormick and R. Street, "Magnetic Properties of Mechanically Alloyed CoFe₂O₄", Solid State Communications, Vol. 95, No. 1, pp.31-33, 1995.
4. J. Ding, X.Y. Liu, J. Wang, and Y. Shi, "Ultrafine Ferrite Particles Prepared by Coprecipitation/Mechanical Milling", Materials Letters, Vol. 44, pp. 19-22, 2000.
5. P.C. Rajath Varma, Rudra Sekhar Manna, D. Banerjee, Manoj Raama Varma, K.G. Suresh and A.K. Nigam, "Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Ferrite Synthesized by Solid State, Citrate Precursor and Polymerized Complex Methods: A Comparative Study", J. Alloys Compounds, Vol. 453, pp. 298-303, 2008.
6. O. Carp, L. Patron, and A. Reller, "Coordination Compounds Containing Urea as Precursors for Oxides-A New Route of Obtaining Nanosized CoFe₂O₄", Materials Chemistry and Physics, Vol. 101, pp. 142-147, 2007.
7. T Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, and G. Markovich, "Synthesis and Assembly of High-Quality Cobalt Ferrite Nanocrystals Prepared by a Modified Sol-Gel Technique", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 292, pp. 11-16, 2005.
8. C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, "CoFe₂O₄ Nanocrystalline Powders Prepared by Citrate-Gel Methods: Synthesis, Structure and Magnetic Properties", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 8, pp. 255-267, 2006.
9. P. Lavela, and J.L. Tirado, "CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ Synthesized by Sol-Gel Procedures for Their Use as Anode Materials for Li ion Batteries", Journal of Power Sources, Vol. 172, pp. 379-387, 2007.
10. Yuqiu Qu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang Zhu, Guangtian Zou, "The Effect of Reaction Temperature

زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند، دلیلی بر تأثیر بسیار قابل توجه عملیات فعال سازی مکانیکی بر افزایش راندمان تشکیل فریت کبالت می‌باشد. افزایش قابل توجه تشکیل فاز فریت کبالت در اثر اعمال کار مکانیکی برای یک ساعت بر این نمونه، به وسیله تکنیک XRD نیز تأیید شده بود.

نتیجه گیری

بررسی تحولات فازی نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها و نمونه‌های تهیه شده از روش آلیاژسازی مکانیکی که هر دو در دماهای یکسان عملیات حرارتی شده‌اند، بیانگر این نکته بود که تشکیل فاز فریت کبالت برای نمونه‌های کار مکانیکی شده از دماهای کمتر و با منحنی‌های پراش قوی‌تر شروع شده است. هم‌چنین، افزایش دما سبب تکمیل تشکیل فاز فریت کبالت گردیده است.

بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده از هر دو روش که در دمای ۸۵۰ °C عملیات حرارتی شده‌اند افزایش وادارندگی مغناطیس و آهنربایش اشباع را برای نمونه کار مکانیکی شده نسبت به نمونه تهیه شده به روش سنتی متالورژی پودر را نشان داد. افزایش آهنربایش اشباع و وادارندگی مغناطیسی نمونه کار مکانیکی شده نسبت به نمونه تهیه شده به روش مخلوط اکسیدها به دلیل تکمیل تشکیل فاز فریت کبالت و تغییر در نحوه جاگیری کاتیون-ها در مکان‌های بین‌نشین می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسنده اصلی مقاله بر خود لازم می‌داند از حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز در حین انجام پژوهش تشکر نماید.

References

1. M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.I.M. Martinez, J.S. Munoz, and M. Mikhov, "Magnetic Properties and Mossbauer Spectra of Nanosized CoFe₂O₄ Powders", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 183, pp. 163-172, 1998.

- Fernandes, and C. Larica, "Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles Using Combustion Waves Solid State Communications, Vol. 144, pp. 15-17, 2007.
20. Z. Xu, F. Cheng, B. Zhou, C. Liao, and C. Yan, "Combustion Synthesis and Magnetic Investigation of Nanosized CoFe_2O_4 ", Chinese Science Bulletin, Vol. 46, pp. 384-387, 2001.
21. E. J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B. G. Lee, K. S. Baek, and H. N. Oak, "Superparamagnetic Relaxation in CoFe_2O_4 Nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 262, pp. L198-L202, 2003.
۲۲. نادر ستوده، محمدعلی عسکری زمانی، عباس محصل، "تاثیر فرآیند آسیا کاری بر احیا کربوترمیک زیرکن"، فصل نامه علمی پژوهشی مواد نوین، دوره سوم، شماره سیزدهم، بهار ۱۳۹۲.
23. B. D. Cullity, Elements of X – Ray Diffraction, Second Edition, Addison – Wesley Publishing Company, Inc.(1998)
24. N. Greenwood, "Chemistry of the Elements", pp. 1117–1119, 1997 ISBN 0080379419
25. T.A.S. Ferreria, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonca, M.R. Nunes, and F.M. Costa, "Structural and Morphological Characterization of CoFe_2O_4 and FeCo_2O_4 Spinel Prepared by Coprecipitation Method", Solid State Science, Vol. 5, pp. 383-392, 2003.
26. V. Sepelak and K.D. Becker, "Mossbauer Studies in the Mechanochemistry of Spinel Ferrite", Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 8, pp.155-166, 2000.
27. V. Sepelak, U. Steinike, D.Chr. Uecker, S. Wibman, and K.D. Becker, "Structural Disorder in Mechanochemical Zinc Ferrite", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 135, pp. 52-58, 1998.
28. I. Bergmann, V. Sepelak, and K.D. Becker, "Preparation of Nanoscale MgFe_2O_4 Via non-Conventional Mechanochemical Route", Solid State Ionics, Vol. 177, pp.1865-1868, 2006.
- 29- J. Wang, H. Y. Wu, C. Q. Yang, and Y. L. Lin, "Room Temperature Mossbauer Characterization of Ferrites with Spinel on the Particle Size, Structure and Magnetic Properties of Coprecipitated CoFe_2O_4 Nanoparticles", Materials Letters, Vol. 60, pp. 3548-3552, 2006.
11. Y. Cedeno-Mattei, O. Perales-Perez, R. Singhal, M.S. Tomar, F. Roman, "Optimization of Magnetic Properties in Cobalt Ferrite Nanocrystals, 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show-NSTI Nanotech. 2007, Technical Proceedings, Vol. 4, pp. 281-284, 2007.
12. Yeong Il Kim, Don Kim, Choong Sub Lee, "Synthesis and Characterization of CoFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles Prepared by Temperature-Controlled Coprecipitation Method", Physica B, Vol. 337, pp. 42-51, 2003.
13. G.B. Ji, S.L. Tang, S.K. Ren, F.M. Zhang, B.X. Gu and Y.W. Du, "Simplified Synthesis of Single-Crystalline Magnetic CoFe_2O_4 Nanorods by a Surfactant-Assisted Hydrothermal Process", Journal of Crystal Growth, Vol. 270, pp. 156-161, 2004.
14. Linda J. Cote, Aryn S. Teja, Angus P. Wilkinson, Z. John Zhang, "Continuous Hydrothermal Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles", Fluid Phase Equilibria, Vol. 210, pp. 307-317, 2003.
15. D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, "Study on Supercritical Hydrothermal Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles", J. of Supercritical Fluids, Vol. 42, pp. 226-233, 2007.
16. Adolfo Franco Junior, Emilia Celma de Oliveir Lima, Miguel A. Novak, Paulo R. Wells Jr, "Synthesis of Nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ by Combustion Reaction Method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 308, pp. 198-202, 2007.
17. Shun Hua Xiao, Wei Fen Jiang, Long Yu Li, Xin Jian Li, "Low-Temperature Auto-Combustion Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanopowder", Materials Chemistry and Physics, Vol. 106, pp. 82-87, 2007.
18. S.D. Bham, P.A. Joy, "Enhanced Magnetostrictive Properties of CoFe_2O_4 Synthesized by an Autocombustion Method", Sensors and Actuators A, Vol. 137, pp. 256-261, 2007.
19. R.S. de Biasi, A.B.S. Figueiredo, A.A.R.

Structure”, Materials Characterization, Vol. 59, pp. 1716-1720, 2008.

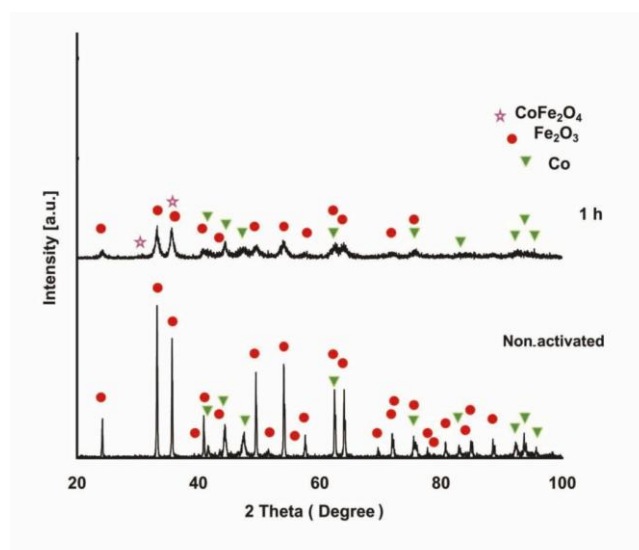
پیوست‌ها

جدول ۱- تغییرات پارامتر شبکه و اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 پس از عملیات حرارتی، در نمونه‌های کار مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت.

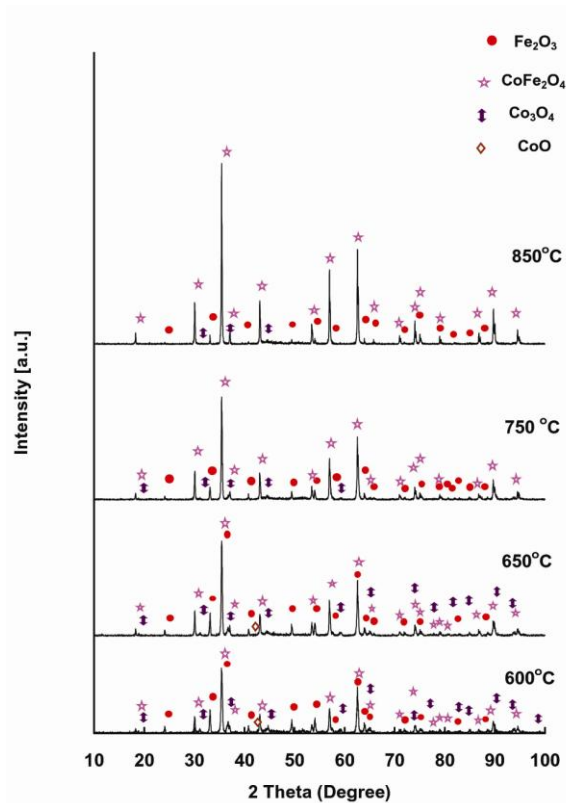
دمای عملیات حرارتی (°C)	اندازه کریستالیت فاز CoFe_2O_4 (nm)	پارامتر شبکه فاز CoFe_2O_4 (Å)
۶۰۰	۲۹/۸	۸/۳۸۹
۶۵۰	۳۷/۴	۸/۳۸۹۱
۷۵۰	۴۵/۷	۸/۳۹۹۷
۸۵۰	۵۱/۴	۸/۳۹۰۳

جدول ۲- تغییرات پارامتر شبکه و اندازه کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 با دمای عملیات حرارتی در نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها.

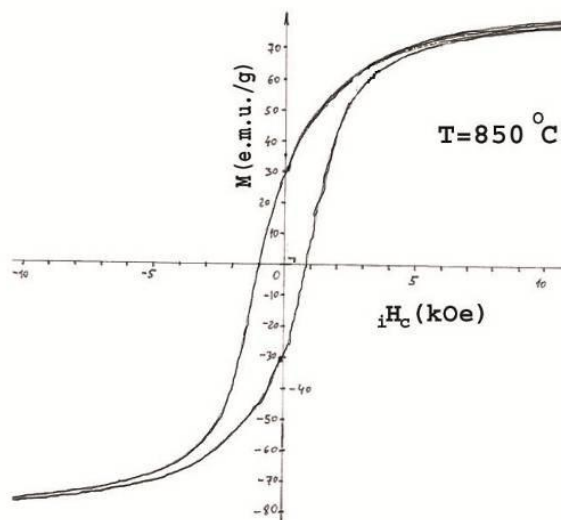
دمای عملیات حرارتی (°C)	اندازه کریستالیت فاز CoFe_2O_4 (nm)	پارامتر شبکه فاز CoFe_2O_4 (Å)
۷۵۰	۳۷/۴	۸/۴۰۵۴
۸۵۰	۴۵/۷	۸/۴۰۸۱



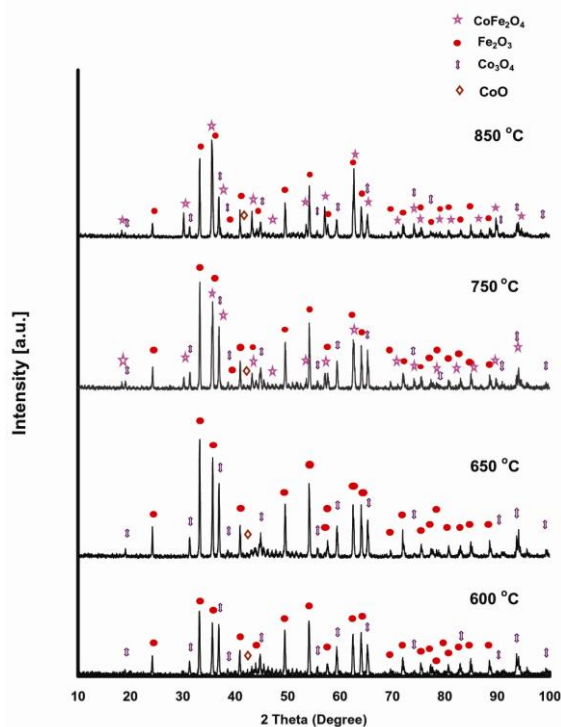
شکل ۱- الگوهای تفرق اشعه X برای نسبت مولی $\text{Co:Fe}_2\text{O}_3=1:1$ در زمان‌های گوناگون.



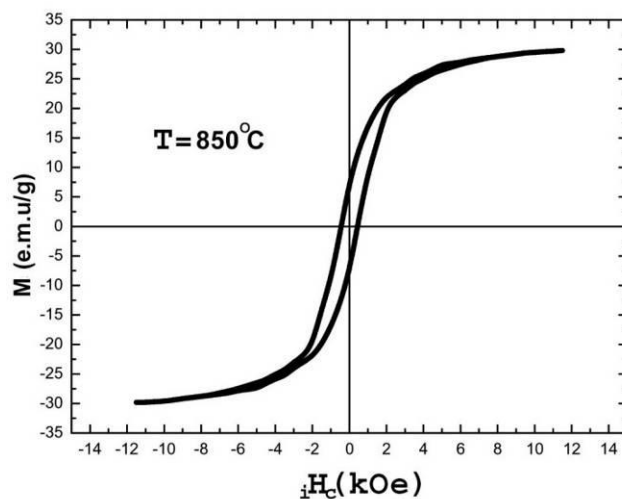
شکل ۲- الگوهای تفرق اشعه X نمونه‌های کار مکانیکی شده به مدت زمان ۱ ساعت با نسبت مولی (Co:Fe₂O₃=۱:۱) که در دماهای گوناگون به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند.



شکل ۳- تغییرات آهنربایش (M) با میدان مغناطیسی اعمالی (در میدان T ۱/۵) برای نمونه کار مکانیکی شده به مدت زمان یک ساعت که در دمای ۸۵۰°C به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است.



شکل ۴- الگوهای تفرق اشعه X مربوط به نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها که در دماهای گوناگون عملیات حرارتی شده‌اند (نسبت مولی ۱:۱:۱ Co:Fe₂O₃).



شکل ۵- تغییرات آهنربایی با میدان مغناطیسی اعمالی (میدان $1/5T$)، برای نمونه‌های تهیه شده از روش مخلوط اکسیدها که در دمای ۸۵۰ °C به مدت زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است.