

# بهبود ریزساختار و خواص مغناطیسی فریت‌های لیتیم تولید شده به روش حالت جامد بوسیله افزودنی نانوسیلیکا

محمود محمودی<sup>۱\*</sup>، مجید کاوانلویی<sup>۲</sup>

۱- مربی، مرکز تحقیقات مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۲- دانشکده مهندسی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، گروه مواد، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

\* m.mahmoudi@iaumajlesi.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۰۸، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۲۵)

## چکیده

یکی از مشکلات اساسی در تولید فریت‌های لیتیم، اتلاف لیتیم در دماهای بالای تف‌جوشی می‌باشد که سبب افت خواص مغناطیسی و الکتریکی در این مواد می‌شود. در این تحقیق فریت لیتیم با روش متداول ساخت سرامیک‌ها یعنی سنتز در حالت جامد و با استفاده از مواد اولیه اکسید آهن و کربنات لیتیم تهیه شد. ساختار کریستالی و ریزساختار فریت تولید شده بوسیله XRD و SEM بررسی گردید. همچنین از افزودنی نانوسیلیکا به عنوان کمک سینتر در دماهای مختلف تف‌جوشی استفاده گردید. نتایج نشان داد که ذرات نانو  $\text{SiO}_2$  به دلیل سطح بالای ذرات، مکانیزم تف‌جوشی را از تف‌جوشی در حالت جامد به تف‌جوشی در حالت مذاب تغییر داده و سبب بهبود ریزساختار شده است. علاوه بر این، خواص مغناطیسی به دلیل افزایش اندازه دانه در دماهای پایین تف‌جوشی افزایش یافت. مقادیر بهینه خواص ( $B_{\text{max}}=380\text{mT}$ ,  $H_C=333\text{A/m}$ ) در مقدار یک درصد وزنی نانوسیلیکا که در دمای  $1050^\circ\text{C}$  تف‌جوشی شده است، حاصل شد.

## واژه‌های کلیدی:

فریت لیتیم، سنتز در حالت جامد، نانوسیلیکا، خواص مغناطیسی.

## ۱- مقدمه

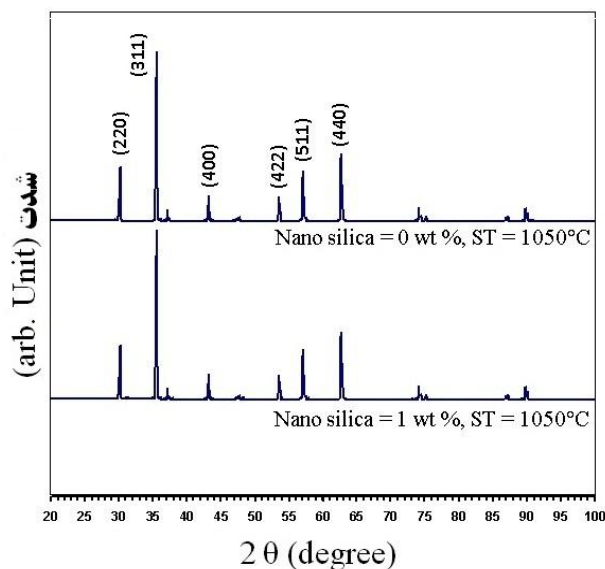
داشته و غیرصنعتی می‌باشند [۲-۴]. لذا در این پژوهش از روش متداول ساخت سرامیک‌ها که روش واکنش حالت جامد نیز گفته می‌شود، استفاده گردید. یکی از مشکلات این روش که همواره محققان با آن روبرو بوده‌اند، دانسیته پایین فریت تولید شده می‌باشد. دمای تف‌جوشی را به منظور بهبود دانسیته نمی‌توان از حدی بالاتر برد، زیرا باعث اتلاف لیتیم شده و خواص مغناطیسی به شدت افت می‌کند. در واقع اتلاف لیتیم سبب تغییر استوکیومتری شده و خواص الکترومغناطیسی را کاهش می‌دهد. علاوه بر این دمای تف‌جوشی بالا باعث تشکیل  $\text{Fe}^{2+}$  در ساختار

یکی از مهمترین انواع فریت‌های نرم، فریت‌های لیتیم می‌باشند. فریت‌های لیتیم برای وسایل میکروویو در ناحیه فرکانس رادیویی بسیار مناسب هستند و به دلیل هزینه پایین تر جایگزین گارنت‌ها شده‌اند. فریت لیتیم- روی علاوه بر خواص مغناطیسی، خواص الکتریکی مناسبی نیز دارد [۱-۲]. این فریت‌ها به روشهای مختلفی ساخته می‌شوند که شامل روشهای تر و خشک می‌شوند. در روشهای تر مانند سل ژل و هیدروترمال به دلیل کنترل دقیق استوکیومتری، خواص مناسب‌تری نسبت به روشهای متداول ساخت سرامیک‌ها بدست می‌آید اما این روشها غالباً هزینه بالایی

ارشمیدس استفاده گردید. تغییرات فازی بوسیله تفرق اشعه ایکس (Bruker D8-Advance with CuK $\alpha$ tube)، و مورفولوژی و ریزساختار سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی بررسی گردید. برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌ها نیز از دستگاه هیستوگراف (Brockhaus Messtechnik MP) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های کلسینه شده و تف‌جوشی شده در دماهای مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که از الگوی پراش مشخص است فریت تک فاز اسپینلی می‌باشد و هیچ گونه فاز ثانویه در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. میزان نانوسیلیکای افزوده شده، پایین است و توسط پراش اشعه ایکس قابل تشخیص نمی‌باشد.



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های حاوی نانوسیلیکا تف‌جوشی شده در دماهای مختلف

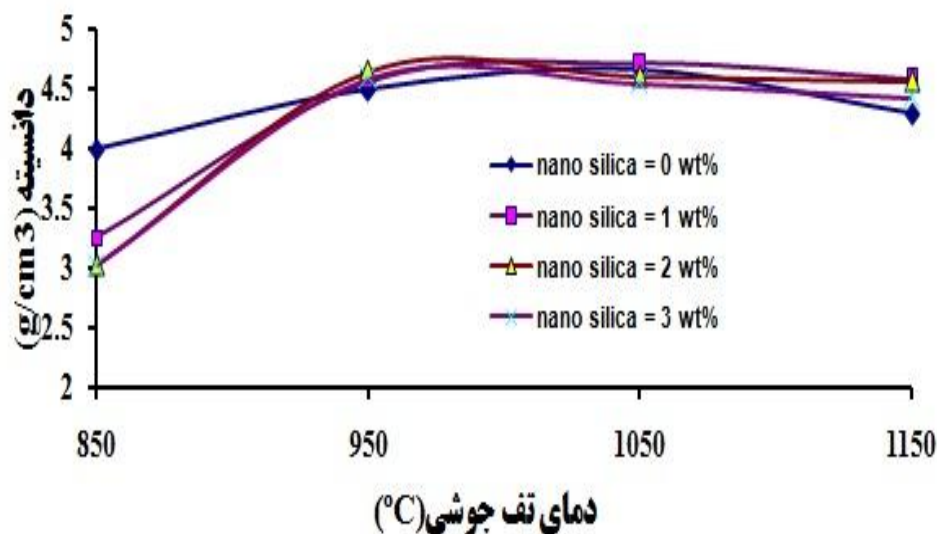
شده که به دلیل پدیده جهش الکترونی هدایت را بالا می‌برد و سبب افزایش اتلاف مغناطیسی و الکتریکی خواهد شد [۵-۶]. برای حل این مشکل راه‌حل‌های مختلفی ارائه شده است. در حال حاضر روش‌های متعددی برای بهبود دانسیته نظیر Hot Press و SPS (Spark Plasma Sintering) وجود دارند، اما استفاده از این روش‌ها در مقایسه با روش متداول هزینه بالاتری دارد. روش دیگری که کاربردی و اقتصادی می‌باشد، استفاده از افزودنی‌ها و کمک سینتر می‌باشد [۷].

کمک سینترها به دلیل تشکیل فاز مذاب دمای تف‌جوشی را کاهش داده و سبب کاهش اتلاف عناصر قلیایی و در نتیجه افزایش خواص مغناطیسی در دماهای پایین‌تر می‌شوند [۸]. در این مقاله اثر افزودنی نانو  $\text{SiO}_2$  به عنوان کمک سینتر بر ریزساختار و خواص مغناطیسی فریت لیتیم- روی بررسی شده است.

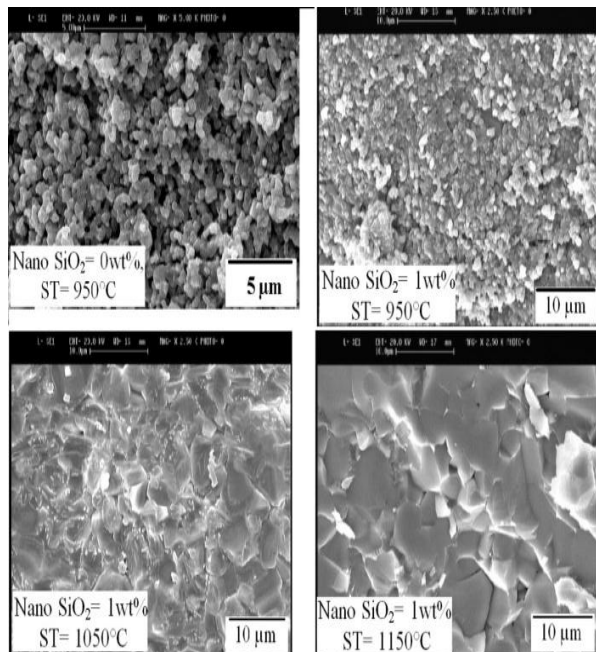
### ۲- روش تحقیق

در این پژوهش ابتدا فریت مورد نظر طبق استوکیومتری  $\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$  به روش سنتز در حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه شامل اکسید آهن، اکسید روی و کربنات لیتیم طبق استوکیومتری توزین و سپس در محیط استون آسیاب شده و در دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند. از ۱/۵ درصد پلی وینیل پیوترال (PVB) به عنوان بایندر استفاده شد. نانوسیلیکا (کمتر از ۲۰ نانومتر، نانو آمور) با استفاده از PVB به خوبی در استن توزیع شد. مقدار ۱/۵ درصد وزنی PVB به همراه پودر فریت و مقدار مورد نیاز از نانوسیلیکا به مدت ۲ ساعت آسیاب شدند. پس از تبخیر استن در دمای  $50^\circ\text{C}$ ، مخلوط از غربال با مش ۳۰ عبور داده شد و نهایتاً به صورت نمونه‌های حلقه‌ای شکل (قطر خارجی و داخلی به ترتیب ۴۵ و ۳۵ سانتیمتر) شکل‌دهی شدند.

نمونه‌ها پس از شکل‌دهی برای رسیدن به حداکثر دانسیته و بررسی خواص در دماهای  $850-1150^\circ\text{C}$  به مدت سه ساعت تف‌جوشی شدند. برای اندازه‌گیری دانسیته از روش استاندارد



شکل (۲): اثر افزودنی نانوسیلیکا و دمای تف‌جوشی بر دانسیته فریت لیتیم-روی



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های حاوی نانوسیلیکا تف‌جوشی شده در دماهای مختلف

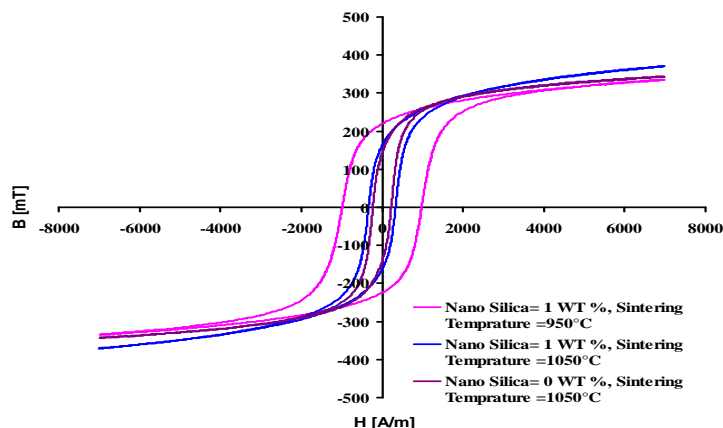
ریزساختار نمونه حاوی یک درصد نانوسیلیکا تف‌جوشی شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  نیز مانند نمونه بدون افزودنی بوده و متخلخل است، با این تفاوت که برخی دانه‌ها شکل گرفته‌اند اما هنوز غالب ساختار از دانه‌های کروی شکل تشکیل شده و میزان

مواد نانو، ذرات سطح بیشتری نسبت به مواد میکرونی یا سیلیکای معمولی دارند، لذا انتظار می‌رود این مواد بازدهی بیشتری داشته باشند. با افزودن ۲ درصد نانوسیلیکا، دانسیته در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  از  $4/5\text{g/cm}^3$  به  $4/57\text{g/cm}^3$  افزایش می‌یابد. با افزودن ۴ درصد افزودنی در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، دانسیته تقریباً معادل دانسیته نمونه بدون افزودنی تف‌جوشی شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  ( $4/7\text{g/cm}^3$ ) می‌شود. اما برای افزایش بیشتر دانسیته و تشکیل کامل فاز مذاب نیاز به ۲ درصد افزودنی در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. در دماهای بالاتر از  $1200^{\circ}\text{C}$ ، به دلیل افزایش اتلاف لیتیم از ساختار و پدیده (Swelling) کاهش دانسیته مشاهده می‌شود. نتایج مشابه توسط کونگ [۵] و همکارانش گزارش شده است.

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های تف‌جوشی در دماهای متفاوت حاوی مقادیر مختلف نانوسیلیکا را نشان می‌دهد. همچنانکه در تصاویر نیز مشخص است نمونه بدون افزودنی کاملاً متخلخل بوده و از دانه‌های کروی شکل تشکیل شده است. اندازه دانه‌ها کمتر از یک میکرومتر می‌باشد و برخی دانه‌ها به دلیل ذوب سطحی ذرات به یکدیگر متصل شده‌اند.

مهمترین این عوامل اندازه دانه و میزان تخلخل می‌باشند [۳]. نوع تخلخل نیز بر خواص بسیار اثرگذار است. از دیگر نتایجی که می‌توان از تصاویر SEM دریافت این است که در نمونه‌های خالص و نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای پایین، تخلخل‌ها از نوع تخلخل‌های باز می‌باشند در حالی که در نمونه‌های حاوی افزودنی و تف‌جوشی شده در دمای بالا از نوع تخلخل‌های بسته می‌باشند. بطور کلی وجود تخلخل سبب افت شدید خواص مغناطیسی خواهد شد. منحنی پسماند نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف نانوسیلیکا که در دماهای مختلف تف‌جوشی شده‌اند در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود افزودن ماده نانو و دمای تف‌جوشی تأثیر بسزایی در خواص مغناطیسی فریت داشته است. عوامل زیادی بر خواص مغناطیسی یک ماده مغناطیسی اثرگذار هستند که از آن جمله می‌توان به ریزساختار، اندازه دانه، تخلخل و میزان ناخالصی اشاره نمود. خلاصه‌ای از پارامترهای مغناطیسی مربوط به این نمونه‌ها در جدول (۱) گزارش شده است. از جمله نکات این جدول بهبود خواص مغناطیسی به دلیل افزودنی نانوسیلیکا است. نمونه دارای یک درصد افزودنی که در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  تف‌جوشی شده است مغناطش اشباع و القای باقیمانده مغناطیسی بالاتری نسبت به نمونه بدون افزودنی که در همین دما تف‌جوشی شده است دارد. افزودن نانوسیلیکا با رشد دانه و افزایش دانسیته سبب بهبود خواص مغناطیسی شده است.

تخلخل نسبت به نمونه خالص کمتر می‌باشد. با افزایش دمای تف‌جوشی به  $1050^{\circ}\text{C}$ ، تخلخل‌ها کاهش یافته است که با نتایج حاصل از اندازه‌گیری دانسیته تطابق دارد. علاوه بر این در این نمونه، دانه‌ها کاملاً شکل یافته‌اند و لایه‌ای شیشه‌ای شکل سبب بهبود فرایند تف‌جوشی و چسبیدن ذرات به یکدیگر شده است. در واقع افزایش درصد مواد نانو در دماهای پایین تف‌جوشی سبب افزایش تخلخل شده است. با افزایش دما، نانوسیلیکا با تشکیل فاز مذاب سبب افزایش دانسیته می‌شود. با افزودن یک درصد وزنی نانوسیلیکا، دانسیته در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  از  $4/66\text{g/cm}^3$  به  $4/71\text{g/cm}^3$  افزایش می‌یابد. در دماهای تف‌جوشی بالا ( $1150^{\circ}\text{C}$ )، کاهش دانسیته به دلیل رشد غیر عادی دانه‌ها رخ می‌دهد. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز مشاهده می‌شود، میزان تخلخل‌ها در این نمونه نسبت به نمونه تف‌جوشی شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  کمتر شده اما اندازه آنها افزایش یافته است. علاوه بر این نوع شکست از بین دانه‌ای در نمونه‌های خالص تف‌جوشی شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به شکست درون دانه‌ای در نمونه‌های دوپ شده تغییر یافته است (شکل (۳)). وجود فاز شیشه‌ای و لایه مذاب در حین تف‌جوشی سبب افزایش استحکام مرزدانه شده و شکست از درون دانه‌ها رخ می‌دهد. نتایج مشابه توسط سایرین گزارش شده است [۴-۸]. عوامل بسیاری بر خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت‌ها تأثیر گذارند که از جمله آنها می‌توان اندازه دانه، تخلخل، میزان ناخالصی و ترکیب شیمیایی را نام برد که از



شکل (۴): منحنی پسماند نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف نانوسیلیکا تف‌جوشی شده در دماهای مختلف

جدول (۱): پارامترهای مغناطیسی مربوط به نمونه‌های دارای افزودنی

نانوسیلیکا

پسماند مغناطیسی	H <sub>C</sub> (A/m)	B <sub>r</sub>	B <sub>max</sub>	دمای تفجوشی (°C)	نانوسیلیکا (Wt%)
۲۷۰	۹۵۰	۲۲۰	۳۴۰	۹۵۰	۱
۵۶	۲۲۸	۱۴۱	۳۵۲	۱۰۵۰	۰
۷۶	۳۳۳	۱۶۳	۳۸۰	۱۰۵۰	۱

همچنین دمای تفجوشی بر ریزساختار و خواص مغناطیسی این فریت بررسی گردید که نتایج زیر حاصل شد:

۱- با افزایش دمای تفجوشی در نمونه‌های بدون افزودنی نانوسیلیکا، دانسیته ابتدا افزایش و در دماهای بالا ۱۲۰۰°C کاهش یافت.

۲- نتایج نشان داد که مقدار یک درصد از SiO<sub>2</sub> در دمای ۱۰۵۰°C به دلیل تشکیل فاز مذاب سبب بهبود ریزساختار گردیده، و دانسیته و به تبع آن خواص مغناطیسی بهبود می‌یابد. در دماهای پایین‌تر، افزودن ماده نانو سبب افت شدید خواص به دلیل افزایش تخلخل می‌شود. در دماهای بالاتر افزایش غیرعادی رشد دانه و تخلخل مشاهده شد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

مقاله حاضر حاصل از نتایج اجرای طرح پژوهشی در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی می‌باشد. بدینوسیله از این واحد دانشگاهی بویژه معاونت پژوهشی واحد تقدیر و تشکر می‌گردد.

#### ۶- مراجع

- [1] M. F. Al-Hilli, 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.
- [2] P. Baba, R. C. Ampex Corporation, Calif, G. C. Argentina, W. Dionne, G. Temme, D. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 8, pp. 83-940, 1972.
- [3] B. H. Kingery W. D. Uhlman, D. R. Introduction to Ceramics, Wiley- Interscience, New Yourk, 1976.
- [4] F. Fan & F. Sale, "Influence of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Production of Pure", Gel-Processed Mn-Zn Ferrites, in, HAL - CCSD, 1997.
- [5] 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: II. DC

در واقع همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است افزودن ماده نانوسیلیکا به دلیل تشکیل فاز مذاب و تغییر مکانیزم تفجوشی از حالت جامد به تفجوشی به کمک فاز مذاب، سبب بهبود ریزساختار شده است. از عوامل مؤثر بر مغناطش اشباع می‌توان میزان تخلخل و اندازه دانه را نام برد که اثر اندازه دانه بیشتر می‌باشد [۹]. نمونه حاوی یک درصد افزودنی که در دمای ۹۵۰°C تفجوشی شده میدان پسماندزدای بالایی دارد. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی (شکل (۳)) می‌توان دریافت که این نمونه درصد تخلخل بالایی دارد. از آنجا که میدان پسماندزدای با قابلیت حرکت دیواره‌های مغناطیسی رابطه مستقیم دارد [۱۰]، و عواملی چون مرزدانه، تخلخل و عیوب مانع حرکت دیواره‌های مغناطیسی می‌شوند، می‌توان انتظار داشت که این نمونه میدان پسماندزدای بالایی نیز داشته باشد. با توجه به این که اغلب ناخالصی‌ها و عیوب در مرز دانه می‌نشینند، مرزدانه‌ها حاوی تنش می‌باشند. با بهبود مرزدانه‌ها می‌توان خواص مغناطیسی را افزایش داد. تفجوشی از طریق فاز مذاب بواسطه بهبود ریزساختار و رشد دانه، سبب بهبود خواص مغناطیسی می‌شود. درافنیک و همکاران وجود مرزهای کوچکی در مرزدانه‌ها را که از نابجایی‌ها تشکیل شده است یکی از دلایل کاهش خواص مغناطیسی فریت‌ها ذکر کرده‌اند [۱۰].

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق فریت لیتیم به روش واکنش حالت جامد تهیه گردید و اثر افزودنی سیلیکا با اندازه نانو به عنوان کمک زینتر و

- “Effectsof  $B_2O_3$  Addition on the Dielectric and Ferroelectric Properties of  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 83, pp. 1145-1148, 2000.
- [9] K. S. Yuksel, B. Ozkan TO, E. Acikalin, H. Erkalfa, “The effect of  $B_2O_3$  addition to the microstructureand magnetic properties of  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  ferrite”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, pp. 714-718, 2008.
- [10]M. Drogenik, A. Znidarsic & D. Makovec, “Influence of the Addition of  $Bi_2O_3$  on the Grain Growth and Magnetic Permeability of MnZn Ferrites”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81, pp.2841-2848, 1998.
- resistivity and complex relative permittivity”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 459, pp. 567-575, 2008.
- [6] M. Kavanloui & B. Hashemi, “Effect of  $B_2O_3$  on the densification and magnetic properties of Li–Zn ferrite”, Materials & Design, Vol. 32, pp. 4257-64, 2011.
- [7] H. Shokrollahi & K. Janghorban, “Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites”, Materials Science and Engineering: B, Vol. 141, pp. 91-107, 2007.
- [8] S. M. Rhim, S. Hong, H. Bak & O. K. Kim,