

XRD, XRF Study of Magnetic Phases of Fe-Ferrite Produced by Dry Reduction of Hematite

Zaker, A. M.

Department of Physics, Iran University of Technology, Tehran, Iran

Alavi, M.

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Key Words: *Magnetic Phase, Fe-Ferrite, Reduction of Hematite*

Abstract: produced iron - ferrite (Fe_3O_4) by methods of dry reduction of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are investigated on magnetic phases and properties with X-ray diffractometry and also measurements of magnetisation. The results show that the percentage and kind of reductive materials, the heating temperature and time have serious effects in production of Fe_3O_4 .

پژوهشی

بررسی فازهای ترکیبی در فریت آهن، تهیه شده از احیاء خشک هماتیت نامغناطیسی، با استفاده از پراش سنجی و فلوئورسانی پرتو X

عبدالمهدی ذاکر
دانشکده فیزیک - دانشگاه علم و صنعت ایران

مهدی علوی
گروه شیمی - دانشگاه اصفهان

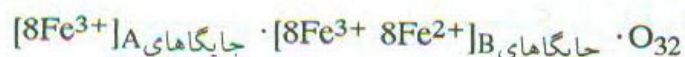
چکیده: برای آگاهی از تشکیل فاز اسپینل، Fe_3O_4 ، در فریت آهن که به روش احیاء خشک هماتیت نامغناطیسی تهیه شده بود نمونه‌هایی از آن را با استفاده از روش پراش سنجی پرتو X، مورد تحلیل کیفی و کمی قرار دادیم. نتایج به دست آمده نشان دادند که نسبت فاز Fe_3O_4 در آنها بین ۹۴ تا ۹۹ بوده است. مناسبترین در صد مواد احیاء کننده و دماهای پخت در ۵ دقیقه به ترتیب ده درصد نشاسته و $720^{\circ}C$ ، یا سی و پنج درصد کربن فعال و $740^{\circ}C$ تشخیص داده شد.

مقدمه

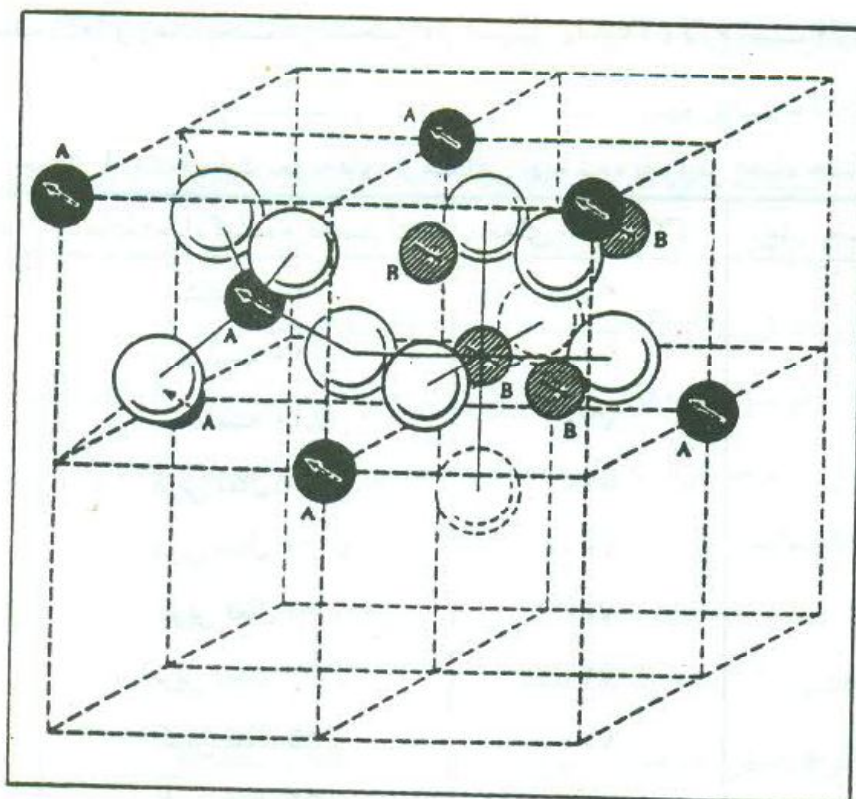
مواد فری مغناطیسی (فریتها) مانند مواد فرومغناطیسی دارای مغناطش خود بخودی‌اند، ولی مغناطش آنها حتی در دمای صفر مطلق با مجموع گشتاورهای مغناطیسی یونهای تشکیل دهنده آنها (مغناطش اشباعی) برابر نیست. فریتها که ترکیبات جامد اکسیدی هستند، رده مهمی از مواد مغناطیسی را تشکیل می‌دهند. در این مواد آهن سه ظرفیتی Fe^{3+} سهم زیادی دارد و از لحاظ ساختاری به سه دسته عمده، اسپینلی، گارتنی (نارسنگ)، و شش گوشه تقسیم می‌شوند [۱ و ۲]. رفتار مغناطیسی فریتها، برحسب

ساختار و عناصر سازای آنها، متفاوت است و به دو گروه مغناطیس نرم و سخت دسته‌بندی می‌شوند. قدیمی‌ترین نمونه شناخته شده فریت‌های مغناطیسی، فریت آهن $\text{Fe}_3\text{O}_4 \equiv \text{FeOFe}_2\text{O}_3$ است که رفتار مغناطیسی آن از یونهای آهن دو ظرفیتی Fe^{2+} و سه ظرفیتی Fe^{3+} ناشی می‌شود.

ساختار بلوری Fe_3O_4 به صورت اسپینل وارون و با فرمول شیمیایی زیر است:



که در آن یونهای اکسیژن با شعاعی در حدود 0.13nm را به جایگاههای شبه fcc، و یونهای فلزی با شعاعی در حدود 0.07nm تا 0.08nm فضای بین آنها که جایگاههای چهاروجهی (A) و هشت وجهی (B) تشکیل می‌دهند، اشغال می‌کنند، شکل ۱ [۳]. برهم کنش تبادل میان یونهای مغناطیسی به صورت غیرمستقیم، از طریق یونهای دیامغناطیسی اکسیژن برقرار می‌شود (ابر برهم کنش) و نظم فری مغناطیسی پدید می‌آید [۴].



شکل ۱ آرایش اسپینی ساختار بلوری اسپینل Fe_3O_4

روش تهیه مواد و آزمایش

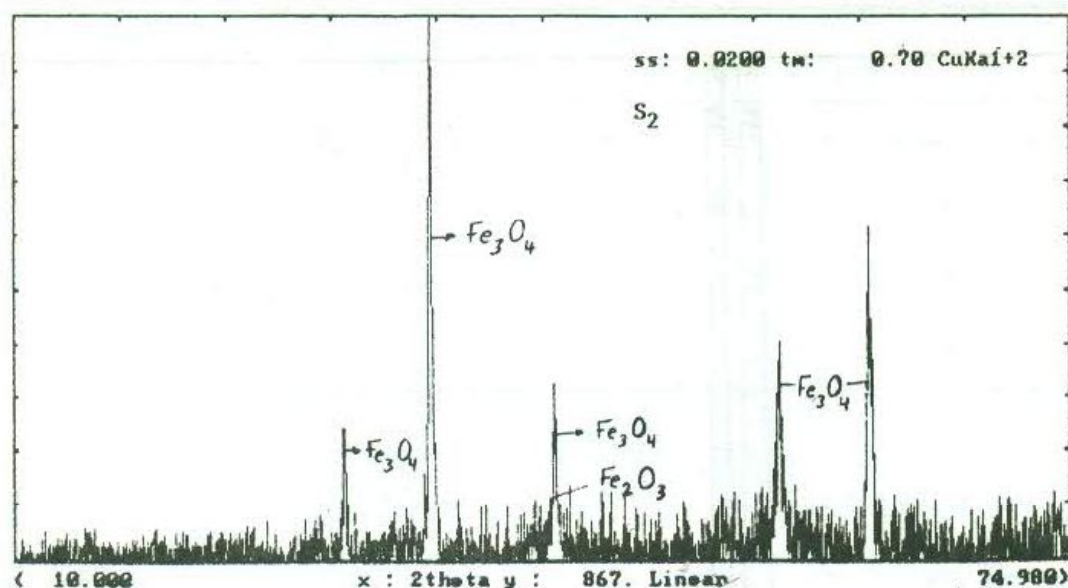
یکی از روشهای مرسوم برای تهیه فریت آهن روش گرمادادن خشک هماتیت نامغناطیسی $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ در فضای احیاء کننده است. در این روش فریت آهن از طریق کاهش اکسید آهن سه ظرفیتی در $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ در کوره‌ای با فضای احیاء کننده به دست می‌آید [۵].

واکنشهای شیمیای (توپوشیمیایی) به روش احیاء خشک، برپایه واکنش جامد و گاز است، که در آن سرعت واکنش در شرایط یکسان ترمودینامیکی در مکانهای مختلف، گونه‌گون است. از این رو روش احیاء خشک درصد ماده احیاء کننده، زمان و دمای پخت در تشکیل فاز مورد نظر یعنی اسپنیل Fe_3O_4 ، بسیار موثرند.

با استفاده از روش احیاء $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ در دماهای مختلف و زمان پخت مناسب، نمونه‌هایی از فریت آهن تهیه شد. ماده احیاء کننده و درصد آن، دما و زمان پخت نمونه‌های مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده‌اند. برای تشخیص مقدار مناسب ماده احیاء کننده، دما و زمان پخت در تشکیل فاز اسپنیل Fe_3O_4 ، لازم است فازهای ترکیب

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های فریت آهن تهیه شده به روش احیاء خشک

نمونه	ماده احیاء کننده و درصد آن	دمای احیاء (°C)	زمان پخت (دقیقه)
S ₁	نشاسته ۲۰٪	۶۸۰	۵
S ₂	نشاسته ۱۰٪	۷۲۰	۵
S ₃	نشاسته ۱۰٪	۷۴۰	۵
S ₄	کربن فعال ۱۰۰٪	۷۴۰	۵
S ₅	کربن فعال ۱۲۰٪	۷۶۰	۵
S ₆	کربن فعال ۳۵٪	۷۶۰	۵
S ₇	کربن فعال ۱۲۰٪	۷۴۰	۵
S ₈	کربن فعال ۳۵٪	۷۴۰	۵
S ₉	کربن فعال ۳۵٪	۷۸۰	۵



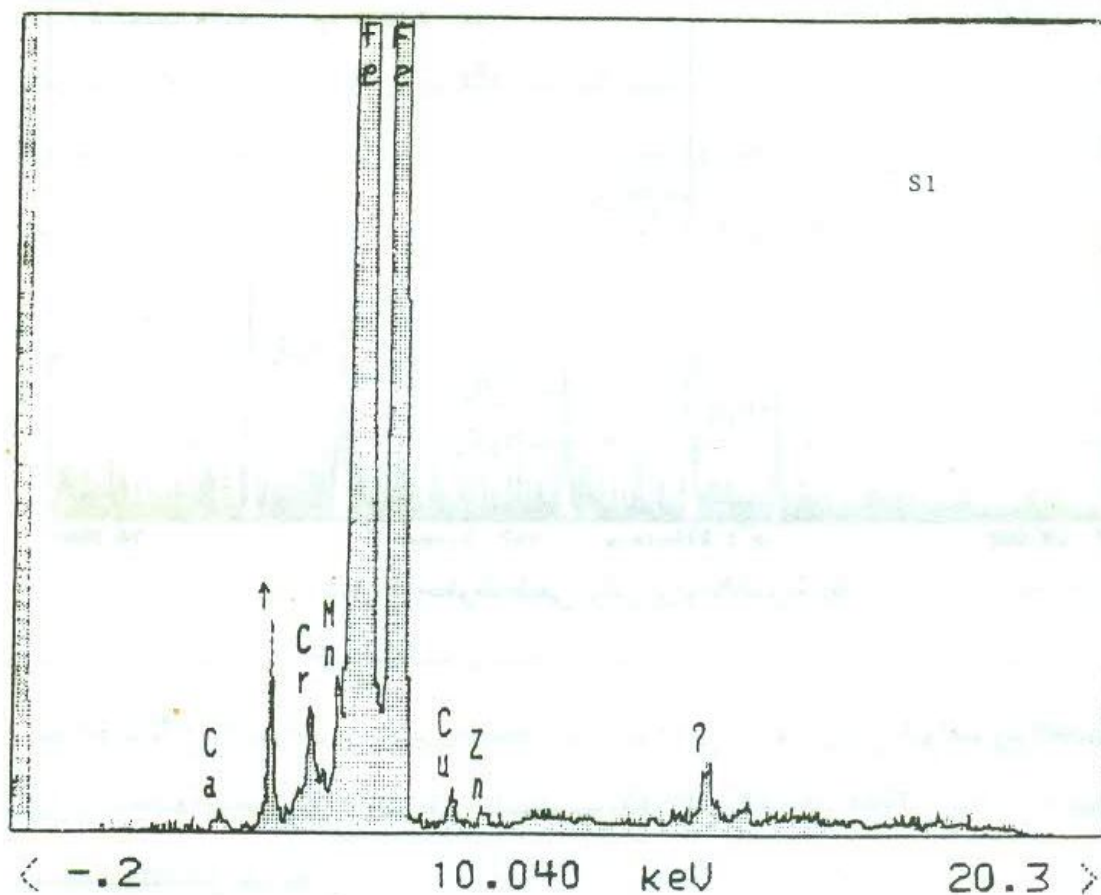
شکل ۲ خطوط طیفی پراش پرتو X نمونه S1

که احتمالاً در گستره‌های دمایی مختلف به وجود می‌آیند، بررسی شوند، زیرا احتمال دارد که فازهای مطلوب، مخلوط، و نامطلوب Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، FeO و Fe در دماهای مختلف تشکیل شوند.

یکی از شاخصهای مهم در شناسایی فازهای ترکیبی، قله‌های پراش پرتو X صفحه‌های بلورین است که برای فازهای FeO ، Fe_3O_4 ، $\alpha - Fe_2O_3$ و Fe به ترتیب عبارتند از صفحه‌های (۱۰۴)، (۳۱۱)، (۲۰۰) و (۱۱۰). از این رو برای تجزیه کیفی و کمی فازها در نمونه‌های Fe_3O_4 تهیه شده در دماهای مختلف از روش پراش پرتو X و برای تعیین درجه خلوص نمونه‌های پودری از روش فلئوئورسانی پرتو X استفاده شد. خطوط طیفی حاصل از پراش پرتو X و نیز فلئوئورسانی پرتو X برای بهترین نمونه‌ها در شکل ۲ و ۳ تصویر شده‌اند.

بحث و برداشت

مقایسه خطوط طیفی حاصل از پراش پرتو X نمونه‌ها با یکدیگر نشان داد که بیشینه شدت پراش تقریباً در زاویه $2\theta = 26.3^\circ$ قرار دارد که با مراجعه به کارتهای ASTM،



شکل ۳ خطوط طیفی فلورسان پرتو X نمونه S1

معلوم شد که باید به فاز Fe_3O_4 مربوط باشد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که در تمام نمونه های مورد بررسی، فاز Fe_3O_4 تشکیل شده است. در خطوط طیفی همه نمونه ها نیز قله های ضعیفی وابسته به فاز Fe_2O_3 دیده می شوند که ضعیف ترین آنها مربوط به نمونه های S2، S8 است. در شکل ۲ قله های وابسته به فازهای Fe_2O_3 و Fe_3O_4 در نمونه S2 مشخص شده اند.

برای بررسی ناخالصی در نمونه ها، سه نمونه S1، S5، S7 انتخاب و مورد آزمایش فلورسانسی پرتو X، XRF، قرار گرفتند. با شناسایی قله های وابسته به خطوط $K\alpha$ و مقایسه شدت آنها، ناخالصیها و نسبت آنها تعیین شدند، که مهمترین آنها با ذکر درصد در جدول ۲ گرد آورده و خطوط طیفی XRF نمونه S1 در شکل ۳ نشان داده ایم.

خطوط طیفی حاصل از پراش پرتو X نمونه های بالا نیز وجود این ناخالصیها را تایید می کند. نفوذ ناخالصی در نمونه ها را می توان عمدتاً از بدنه قایقکهایی که هماتیت در آن

جدول ۲ ناخالصی ها و درصد آن در نمونه های S_7 , S_5 , S_1

Al	Si	Zn	Ca	Mn	Cr	نمونه ↓ % ناخالصی ←
-	-	۰٫۲	۰٫۲	۱	۱	S_1
۲	۰٫۵	-	۰٫۵	-	۰٫۲	S_5
-	۱	-	۱	۰٫۵	۰٫۵	S_7

قرار داده می شود و نیز اتمسفر کوره دانست. از آنجائیکه شرایط آزمایشگاهی و مواد اولیه سایر نمونه ها یکسان بوده است، می توان نتیجه گرفت که ناخالصی در بقیه نمونه ها کم و بیش مشابه بوده و از حدود ۳ درصد تجاوز نمی کند. بنابراین تاثیر ناخالصی بر خواص مغناطیسی نمونه ها تقریباً یک اندازه است.

در مجموع از نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نمونه ها می توان نتیجه گرفت که در اثر احیای هماتیت، $\alpha - Fe_3O_4$ ، هنگام گرمادهی، پیوندهای موجود در شبکه چارگوشی شکسته و در نتیجه تعدادی از یونهای اکسیژن موفق به فرار از شبکه می شوند. بدین ترتیب فرصتی مناسب برای ایجاد ساختار شبکه اسپنیل فراهم می شود. واکنش جامد با گاز سبب می شود که نخست اکسیژن های موجود در سطح ماده هماتیت به وسیله ماده احیاء کننده جذب شود، و سپس اکسیژن های درون شبکه ماده به سوی سطح حرکت کنند. نیروی رانشی، که لازمه چنین حرکتی است، از انرژی گرمایی کوره تامین می شود، که این امر خود باعث افزایش ارتعاشات شبکه چارگوشی در هماتیت خواهد شد و در نتیجه در فروریختن پیوندهای شبکه موثر واقع می شود. تشکیل فازهای مخلوط Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 و FeO را نیز می توان نتیجه تشکیل لایه های سطحی و ایجاد پوشش های اکسیدی با درجه اکسایش بالا پیرامون دانه های جامد دانست.

تجزیه و تحلیل نتایج پراش پرتو X نمونه ها مشخص می کند که نسبت فاز Fe_3O_4 در آنها در حدود ۹۴ تا ۹۹ درصد است و مابقی عمدتاً شامل Fe_2O_3 است. مناسب ترین

درصد مادهٔ احیاء کننده و دمای پخت در ۵ دقیقه به ترتیب ده درصد نشاسته و 720°C یا سی و پنج درصد کربن فعال و 740°C تشخیص داده شد که به نمونه‌های S_2 و S_8 مربوط می‌شوند. در این نمونه‌ها نسبت فاز Fe_3O_4 به ترتیب برابر ۹۹ درصد و ۹۷ درصد تعیین شد. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری مغناطش جرمی نمونه‌ها نیز مؤید این امر است، زیرا که در دو نمونه S_2 و S_8 بیشترین مغناطش جرمی مشاهده شده است [۶].

مراجع

- 1- Parker, R.J. (1990), *Advances in permanent Magnetism* John wiley
- 2- Hibst, H., (1982) *Angew. Chem.* **94**, 283.
- 3- *Encyclopedia of chemical technology* vol,9, (1988)
- 4- Kittel, C. (1986) *Introduction to Solid State Physice*, 6th, ed wiley & Sons
- ۵- مهدی علوی و جمشید عمیقیان، ۱۳۶۸، چکیده مقالات کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه تهران.
- ۶- سید ابراهیم موسوی، ۱۳۷۲، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان.