

مشخصه یابی و بررسی خواص مغناطیسی و رئولوژی نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) سنتز شده تحت گاز N_2 در دمای

اتاق

محمد رضا تحریریⁱ؛ سید محمد عترتی خسروشاهیⁱⁱ

چکیده

در این مقاله سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) با توزیع یکنواخت به روش هم رسوبی شیمیایی در دمای اتاق تحت عبور گاز N_2 انجام شد. پودرهای سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی فروسرخ (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (VSM)، آنالیز همزمان حرارتی (STA) و آنالیز اندازه گیری سطح ویژه (BET) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده کوچکترین ذرات با اندازه ۳۵ nm با استفاده از ۰/۹ M NaOH در دور ۷۵۰ rpm سنتز شد. آنالیز مغناطیسی VSM به ترتیب یک مغناطیس اشباع در محدوده ۸۲-۹۶ emu/g و یک وادارندگی در محدوده ۸۳-۱۱۹ Oe برای ذرات با اندازه های ۳۵-۹۶ nm نشان داد. همچنین بیشترین میزان سطح ویژه ۴۱ m²/g با استفاده از ۰/۹ M NaOH در دور ۷۵۰ rpm و کمترین مقدار ۱۵ m²/g با استفاده از ۱/۵ M NaOH در دور ۴۵۰ rpm از طریق آنالیز BET به دست آمد و در پایان خواص رئولوژی نانوذرات مگنتیت بررسی شد، که نتایج حاکی از رفتار Shear thinning سیال های حاوی این نانوذرات می باشد.

کلمات کلیدی : نانوذرات مگنتیت، سنتز، خواص مغناطیسی، خواص رئولوژی، هم رسوبی

Characterization and Evaluation of Magnetic and Rheological Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Synthesized under N_2 Gas at Room Temperature

M. Tahriri; M. E. Khosroshahi

ABSTRACT

In this study, magnetic (Fe_3O_4) nanoparticles were prepared by controlled chemical co-precipitation technique in alkine medium under N_2 gas at room temperature. The obtained powders were characterized by the commonly used bulk techniques of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infra-red (FTIR), X-ray diffraction (XRD), simultaneously analysis (STA), vibrating sample magnetometer (VSM) and BET analyses, Also the effect of some parameters on the size of Fe_3O_4 nanoparticles, such as stirring rate and concentration of NaOH was studied. The results indicated that smaller particles can be synthesized by increasing the stirring rate and decreasing the NaOH concentration, which in current case this corresponded to 35 nm using 0.9 M NaOH at 750 rpm. The VSM analysis showed a saturation magnetization range of (82-96 emu/g) and coercivity of (83-119 Oe) for particles between (35-96 nm), respectively. In addition, the highest specific area of 41 m²/g was obtained at 0.9 M NaOH at 750 rpm and the smallest value of 15 m²/g at 1.5 M of NaOH at 450 rpm using BET analysis. Eventually, the rheological properties of magnetite nanoparticles were examined and the results showed that nano-ferrofluid containing magnetite had a shear thinning behaviour.

KEYWORDS : Magnetite nanoparticles, Synthesis, Rheological properties, Coprecipitation

ⁱ دانشجوی دکتری دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی - بیومتریال: m-tahriri@aut.ac.ir

ⁱⁱ دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی - بیومتریال: khosro@aut.ac.ir

با توجه به خواص مزوسکوپی فیزیکی، حرارتی و مکانیکی، نانوذرات ابرپارامغناطیس یک پتانسیل بزرگ برای کاربردهای مختلفی در زمینه‌های گوناگون از قبیل فروسیال‌ها، تصویربرداری رنگی، تبرید مغناطیسی، سمیت زدایی از سیالهای بیولوژیکی، انتقال داروهای ضد سرطان از طریق انتقال کنترل شده مغناطیسی، افزایش تباین در روش تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و جدایش سلولهای مغناطیسی از خود نشان می‌دهد [۵-۱].

تا امروز اکسید آهن به دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق‌پذیری بیولوژیکی و نیز فرایند تولید ساده نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) پزشکی بیشترین توجه را به خود جلب کرده است [۸-۶]. مخلوط‌هایی از این دو نانوذره را می‌توان از طریق رسوب‌دهی آلکالین‌ها از نمک‌های یون‌های آهن (Fe^{2+}, Fe^{3+}) طی یک فرایند تک‌مرحله‌ای سنتز کرد. این فرایند بیشتر در یک محلول آبی از ماکرومولکول‌های خاص انجام می‌گیرد. ماکرومولکول‌ها؛ فرایند رشد هسته‌های ذرات مغناطیسی را از طریق ایجاد پوششی که قابلیت کنترل پراکندگی و به هم چسبیدن ذرات را دارد، کنترل می‌کنند. آزمون‌های عملی نشان می‌دهد که بازیابی ترکیبات اکسید آهن از چنین مخلوط‌هایی به طور طبیعی و منظم امکان پذیر است [۹-۱۰]. ترکیبات بدن انسان از قبیل پروتئین‌ها، فریتین‌ها، هموسیدرین‌ها، ترنسفریتین و هموگلوبین دارای سه تا چهار گرم آهن می‌باشند. هنگامی که نانوذرات مغناطیسی درون بدن، شروع به تجزیه شدن می‌کنند آهن‌های قابل حل وارد مخازن آهن موجود در بدن شده و در آنجا میزان آهن را تنظیم می‌کنند. دوزهای پزشکی برای بدن احتمالاً از چند میلی‌گرم کمتر است، این در حالی است که احتمال بالاتر بودن این دوز از این حد تقریباً محال می‌نماید. ذرات نانومتری Fe_3O_4 ، در دمای اتاق رفتاری ابرپارامغناطیسی (SPIO) از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، آنها تحت یک میدان مغناطیسی تا حد زیادی مغناطیده می‌شوند که این مغناطش دائمی نیست و با حذف میدان از بین می‌رود [۱۲-۱۰]. به کمک این رفتار مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن از طریق حمل عوامل‌های درمانی و تحت اعمال یک میدان مغناطیسی می‌توانند توانایی دارورسانی را بدون انحراف مسیر در بدن اصلاح کنند. سوئیچ on/off در این سیستم به معنای دور بودن احتمال چسبیدن ذرات به یکدیگر در حین فرایند ساخت بوده و یا اینکه این ذرات پس از حذف میدان مغناطیسی به راحتی قابل پراکندگی باشند [۱۳]. استفاده از نانوذرات مغناطیسی که می‌توانند به دارورسانی کمک کنند، هنوز فاصله زیادی تا

مراحل عملی دارد. با این وجود استفاده عملی از ترکیبات Fe_3O_4 فقط به استفاده از آنها به عنوان عوامل‌های مورد استفاده در تصویربرداری MRI منحصر می‌شود. این عوامل‌ها با تغییر در آهنگ هم‌جهت شدن پروتون‌های آب با میدان مغناطیسی اعمال شده (این میدان از طریق پالس‌هایی با فرکانس رادیویی RF ایجاد می‌گردند) به فرآیند تصویر برداری کمک می‌کنند [۱۴]. این عوامل اگر ذرات مجزای بزرگتر از ۵۰ نانومتر باشند، به صورت اکسیدهای آهن ابر پارامغناطیس رفتار می‌کنند و اگر دارای قطری کوچکتر از ۵۰ نانومتر باشند، ذرات اکسید آهن ابرپارامغناطیس فوق ریز هستند (USPIO). عوامل SPIO بیشتر در تصویربرداری ارگان‌های وابسته به سیستم‌های رتیکولواندوتلیال استفاده می‌شوند؛ در حالی که عوامل‌های کوچکتر (USPIO) به خاطر تمایل به جمع شدن در گره‌های لنفاوی، برای تصویربرداری سیستم‌های لنفاتیکی مناسب هستند. با این وجود می‌توان گفت که ذرات اکسید آهن می‌توانند توانایی تصویربرداری بر پایه MR در سیستم‌های سلولی را توسعه دهند. این کاربرد عملی تازه، حوزه کاربردهای ابزارهای MRI در تصویربرداری‌های پیشرفته از رفتارهای سلولی را توسعه می‌دهد [۱۵، ۱۶]. در این مطالعه، ذرات مگنتیت با استفاده از روش رسوب شیمیایی سنتز شد. در این فرآیند، از اتمسفر نیتروژن خشک برای محافظت نمک‌های آهن از اکسیداسیون استفاده شد. همچنین از پلی وینیل الکل (PVA) که زیست سازگاری خوبی دارد به عنوان پایدارکننده استفاده شد پس از سنتز، مشخصه‌یابی ذرات مگنتیت توسط روش‌های مختلف انجام شد.

۲- مواد و روش آزمایش

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوذرات مگنتیت در جدول (۱) آمده است.

جدول (۱) مواد مورد استفاده در فرایند سنتز نانوذرات مگنتیت

کد	فرمول شیمیایی	ماده
Merck (103943)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99%)	کلریک فریک ۶ آب
Merck (103861)	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (99%)	کلرید فروس ۴ آب
Merck (106498)	NaOH (99%0)	هیدروکسید سدیم
Merck (100317)	HCl (37%)	اسید کلریدریک

یک محلول شامل ۱/۲۸ مولار کلریک فریک ۶ آب و ۰/۶۴ مولار کلرید فروس ۴ آب و ۰/۴ مولار اسید کلریدریک به عنوان منبع آهن به وسیله حل کردن مواد یاد شده در جدول (۱) در آب دوبار تقطیر شده تحت هم زدن قوی بر روی همزن

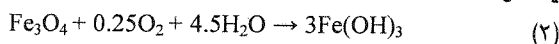
سنتز شده، از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان Polymer Laboratories PL-STA 1640 ساخت انگلستان استفاده گردید. نمونه‌ها با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا 1200°C در بوت‌های آلومینایی حرارت داده شدند. برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوپودرهای سنتز شده از دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (VSM-PAR 155) با حساسیت 10^{-2} emu و شدت میدان مغناطیسی (H) تا 20 KOe استفاده شد. خصوصیات مغناطیسی نمونه‌ها از قبیل وادارندگی (coercivity)، مغناطش اشباع (saturation magnetization) در دمای اتاق (300°K) اندازه‌گیری شد. بررسی رئولوژی توسط دستگاه رئومتر مدل MCR300 که مجهز به یک سیستم اعمال میدان مغناطیسی تا یک تسلا بود، انجام گرفت. تعیین سطح ویژه نانوذرات از روش BET توسط دستگاه BET-Quantasorb انجام شد.

۴- نتایج و بحث

سازوکار تشکیل مگنتیت سنتز شده با استفاده از روش شیمیایی تر بدین صورت است که به طور رایج مگنتیت با افزودن باز به یک مخلوط آبی از کلریدهای Fe^{3+} و Fe^{2+} در نسبت‌های ۲:۱ مولی به دست می‌آید. مگنتیت حاصل رنگ سیاه دارد. واکنش شیمیایی رسوب Fe_3O_4 در شکل (۱) آورده شده است. کل واکنش را می‌توان به صورت واکنش (۱) نوشت:

$$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

بر اساس ترمودینامیک‌های این واکنش، در محدوده pH بین ۹ تا ۱۴ با رعایت نسبت ۱:۲ و تحت شرایط غیراکسیدنی اکسیژن هوای آزاد، می‌توان رسوب کاملی از Fe_3O_4 را انتظار داشت. در غیر این صورت Fe_3O_4 می‌تواند طبق واکنش (۲) اکسید شود:



برای کنترل سینتیک‌های واکنش که خیلی زیاد به اکسیداسیون ذرات اکسید آهن بستگی دارد، سنتز ذرات باید با عبور دادن گاز N_2 در محیط عاری از اکسیژن انجام شود.



شکل (۱) شماتیک نمایش مکانیسم تشکیل ذرات مگنتیت از یک مخلوط آبی کلریدهای آهن فرو و فریک با افزودن یک باز

مغناطیسی تهیه گردید. در همین راستا هیدروکسید سدیم با غلظت‌های $1/5$ – $1/9$ مولار به عنوان منبع قلیایی آماده گردید. 25 ml از منبع آهن به صورت قطره‌ای به 250 ml منبع قلیایی بر روی همزن مغناطیسی با دورهای 750 و 450 rpm اضافه گردید و عمل هم زدن به مدت 30 دقیقه به طول انجامید. در جدول (۲) میزان غلظت NaOH برای نمونه‌های مختلف سنتز آورده شده است.

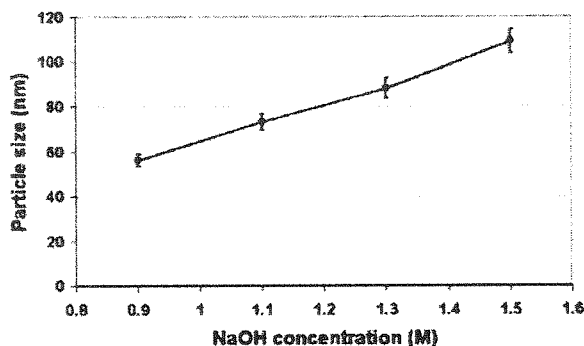
جدول (۲) غلظت هیدروکسید سدیم برای نمونه‌های سنتز شده

نمونه‌ها	rpm	pH	NaOH (M)
S1	450 و 750	9	0.9
S2	450 و 750	9	1.8
S3	450 و 750	9	2.7
S4	450 و 750	9	4.5

پودر حاصل به وسیله اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌ربا) از محلول مجزا شده و مایع فوقانی نیز با بیرون ریختن آن از پودر رسوبی جدا گردید. سپس پودر حاصل با آب مقطر دوبار تقطیر شده شستشو داده شد و به مدت 15 min در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت. فرایند شستشو و سانتریفیوژ دو بار صورت گرفت. در پایان نمونه‌ها وارد خشک‌کن انجامادی شدند تا پودر حاصل مشکی رنگ به صورت جامد به دست آید. پس از خشک کردن، نمونه‌ها به مدت 30 ساعت در دمای 200°C قرار داده شد تا آنیل گردند و همچنین بلورینگی آنها بهبود یابد.

۳- مشخصه یابی پودرها

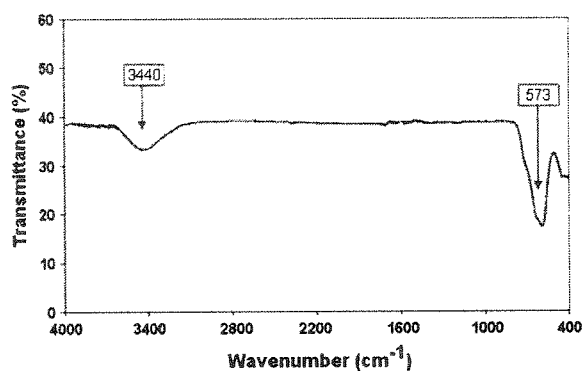
به منظور شناسایی فاز مگنتیت (Fe_3O_4) پودرها توسط پراش پرتوی ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ (FTIR) مورد آنالیز قرار گرفتند. برای مطالعات طیف سنجی فرو سرخ از دستگاه FTIR مدل BOMEM-MB100 ساخت آلمان در محدوده عدد موج 4000 – 400 cm^{-1} در حالت عبوری استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ 30 kV و جریان 25 mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام 0.02 درجه و محدوده روبش بین 10 تا 70 درجه انتخاب گردید. همچنین اندازه متوسط دانه‌ها توسط روش XRD با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد. برای بررسی مورفولوژی ذرات پودر از میکروسکوپ الکترونی عبوری CM200-FEG-Philips و میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vega 2XMU استفاده شد. به منظور بررسی رفتار حرارتی ترکیبات



شکل (۳) میزان تغییرات اندازه ذرات مگنتیت بر حسب میزان NaOH در دور ۴۵۰ rpm

همانطور که پیشتر توضیح داده شد با افزایش میزان NaOH در فرآیند سنتز، اندازه ذرات نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند.

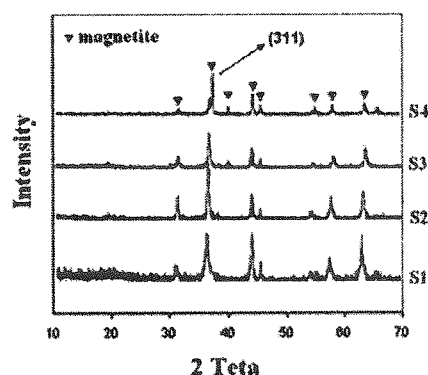
طیف IR نمونه S1 با مد عبوری در شکل (۴) نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود طیف IR مربوط به نمونه S1 (Fe_3O_4) طیف ساده می‌باشد که در آن دو باند جذبی دیده می‌شود. اولین باند جذبی در محدوده عدد موج 2440 cm^{-1} می‌باشد که ناشی از ارتعاش کششی قوی ناشی از پیوند هیدروژنی ایجاد شده توسط گروه‌های هیدروکسیل (OH) است که توسط نمونه از محیط جذب شده است. دومین باند جذبی در محدوده عدد موج 573 cm^{-1} دیده می‌شود، ناشی از باند ارتعاشی Fe-O موجود در Fe_3O_4 است. شایان ذکر است که آنالیز FTIR نیز وجود مگنتیت را در نمونه‌ها تایید می‌کند.



شکل (۴) طیف IR نمونه S1

شکل (۵) تصاویر مربوط به SEM نمونه‌های سنتز شده در دور ۴۵۰ rpm را نشان می‌دهد.

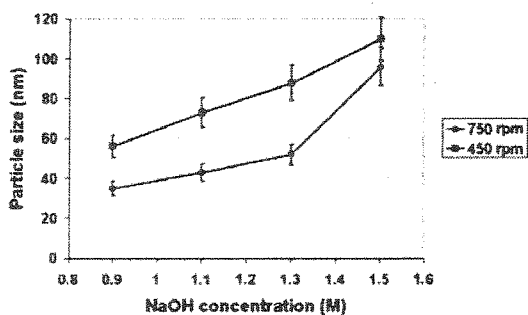
پیدایش ذرات در محلول تحت شرایط بهینه از طریق تشکیل یک لایه نازک بلورین در یک محیط فوق اشباع انجام و سپس با رشد بلورها ادامه پیدا می‌کند. فرآیند بعدی با انتقال جرم و با تعادل افزوده شدن و خروج مونومرهای اولیه در سطح یعنی اتمها، مولکولها و یونها کنترل می‌شود. به این ترتیب نیروی محرک برای خروج مونومر (انحلال) با کاهش اندازه ذره کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر ذرات درشت به خرج ذرات ریز رشد می‌کنند. این سازوکار آسوالد ریپنینگ (Ostwald ripening) نامیده می‌شود و در حالت کل راه اصلی رشد بلور می‌باشد. الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌های پودری S1-S4 را که در دور ۴۵۰ rpm سنتز شدند در شکل (۲) نشان داده شده است. این الگوها نشان می‌دهند که Fe_3O_4 فاز غالب در تمام نمونه‌ها است. البته گفتنی است که الگوهای فازهای مگنتیت و مگنتیت بسیار شبیه به هم می‌باشند و تمایز آنها تنها با روش XRD از هم بسیار مشکل است. این نتیجه در برخی مراجع هم مورد تاکید قرار گرفته است [۲۱-۱۷]. نکته قابل توجه دیگر آن است که با توجه به شکل ۲، با پیش روی از نمونه S1 به سمت نمونه S4 با میزان NaOH بیشتر در فرآیند سنتز، پهنای قله‌های اصلی شروع به کاهش می‌کند که این امر با توجه به رابطه دبی-شرر بیانگر افزایش اندازه بلورکها می‌باشد.



شکل (۲) الگوهای پراش اشعه X برای نمونه‌های S1-S4

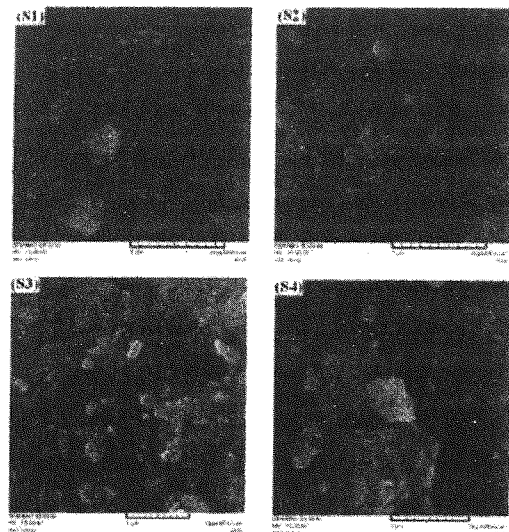
در شکل (۳) میزان تغییرات اندازه ذرات مگنتیت بر حسب میزان NaOH (که از رابطه دبی-شرر محاسبه شده است) آمده است.

همان طور که دیده می‌شود، این ذرات تقریباً به صورت ذرات مجزای کامل دیده می‌شوند. همان طور که بیان شد با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم ذرات افزایش یافته و در نتیجه نیروی جاذبه بین ذرات افزایش می‌یابد که حاصل آن ایجاد آگلومره‌های شدیدی است که آنها به صورت خوشه‌ای عمل می‌کند که افزایش این آگلومرها باعث افزایش دمای blocking temperature ذرات می‌گردد [۱۷-۱۹]. یک نکته جالب در تصاویر TEM نمونه‌ها آن است که مورفولوژی آنها بر خلاف سایر مقالات به صورت کروی نمی‌باشد بلکه به صورت هشت‌وجهی (Octahedral) است که در نوع خود جالب و کم‌نظیر است. شایان ذکر است که در تصاویر TEM نیز، افزایش ذرات سنتز شده با افزایش میزان NaOH قابل مشاهده است که این موضوع پیشتر توسط آنالیزهای XRD و SEM در دور rpm ۴۵۰ ثابت شده بود. نمودار شکل (۷) میزان تغییرات اندازه ذرات در دور rpm ۷۵۰ با میزان NaOH را با نمونه‌های سنتز شده در دور rpm ۴۵۰ نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشخص است، هرچه ذرات در دور بالاتر سنتز شوند دارای ذرات ریزتری خواهند بود، یعنی در این تحقیق ذرات سنتز شده در rpm ۷۵۰ دارای ذرات ریزتری نسبت به ذرات سنتز شده در دور rpm ۴۵۰ می‌باشند.



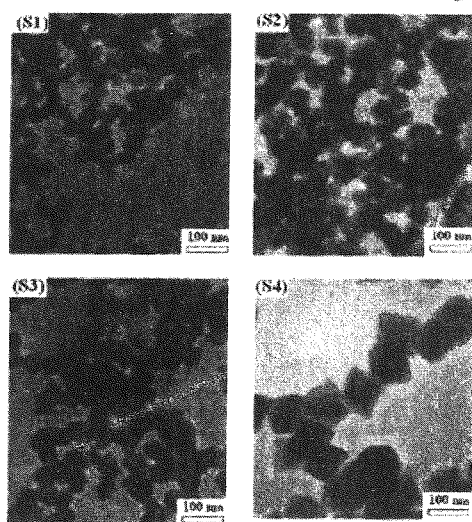
شکل (۷) مقایسه تغییرات اندازه ذرات سنتز شده در دورهای rpm ۴۵۰ و ۷۵۰

تغییرات سطح ویژه نانوذرات سنتز شده در دورهای rpm ۴۵۰ و ۷۵۰ بر حسب غلظت NaOH در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طور که پیشتر نیز نشان داده شد با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم و یا به عبارت دیگر افزایش اندازه ذرات سطح ویژه آنها کاهش می‌یابد که این موضوع یک امر بدیهی است.



شکل (۵) تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های S1-S4 در rpm ۴۵۰

همان طور که از تصاویر مشخص است، ذرات به شدت آگلومره شده‌اند. در حقیقت با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم ذرات افزایش یافته و در نتیجه نیروی جاذبه بین آنها افزایش پیدا می‌کند که حاصل آن ایجاد آگلومره‌های شدیدی می‌باشد، که این آگلومرها می‌تواند دلیلی بر کوچکی زیاد ذرات سنتز شده باشد. پس در نتیجه همان طور که گفته شد این آگلومرها از تجمع ذرات بسیار ریزی تشکیل شده‌اند که در اصطلاح با یکدیگر جوش سرد (Cold welded) خورده‌اند. گفتنی است در تصاویر اندازه برخی ذرات مشخص گشته‌اند که اندازه ذرات به دست آمده از تصاویر SEM نتایج به دست آمده از آنالیز XRD را که با افزایش میزان NaOH اندازه ذرات سنتز شده افزایش پیدا می‌کند را، تایید می‌نماید. شکل (۶) تصاویر مربوط به TEM نمونه‌های سنتز شده در دور rpm ۷۵۰ را نشان می‌دهد.



شکل (۶) تصاویر TEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده در rpm ۷۵۰

نتایج نشان می‌دهد که وادارندگی به میزان بسیار زیادی به اندازه ذرات وابسته است. ثابت شده است که دو عامل شکل ذرات و خلوص مواد بر وادارندگی تاثیر می‌گذارد. اثر شکل ذرات که به آنیزوتروپی شکلی معروف است، در نتیجه میدان مغناطیسی خارجی بر ذرات مغناطیسی است. گفته می‌شود که ذرات کروی آنیزوتروپی شکلی ندارند. همچنین وجود ناخالصی می‌تواند به عنوان مانعی در برابر چرخش حوزه‌ها عمل کند و سختی مغناطیسی را افزایش دهد که به آن پینینگ مغناطیسی (pinning) گفته می‌شود. در نمونه‌هایی که اندازه ذرات مگنتیت بیشتر از پهنای دیواره دیواره باشد در نتیجه پدیده کاهش وادارندگی با افزایش اندازه ذرات به علت حرکت دیواره حوزه‌ها می‌باشد. وقتی دیواره‌های حوزه‌ها در طول نمونه شروع به حرکت می‌کند، این حوزه‌ها می‌توانند در مرزخانه‌ها قفل شوند. در نتیجه انرژی اضافه تری نیاز است تا این دومین‌ها را به حرکت درآورد. قفل‌شدگی یکی از منابع اصلی وادارندگی می‌باشد. از آنجا که وادارندگی با اندازه ذرات رابطه دارد و با توجه به اندازه ذرات، از معادلات مختلفی استفاده می‌شود، با استفاده از رابطه (۳) اندازه ذرات به دست می‌آید:

$$d_{ex} = \sqrt{A/K} \quad (3)$$

که در رابطه ۳، A به سفتی تبدیلی مربوط می‌گردد، K ثابت ناهمسانگردی موثر می‌باشد و d_{ex} اندازه ذرات می‌باشد.

با توجه به پارامترهای مربوط به مگنتیت که در این تحقیق به کار رفته است یعنی

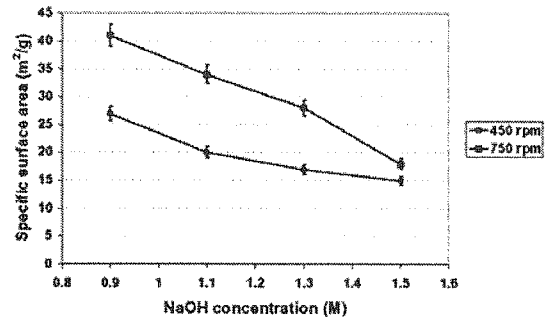
$$K = 1.35 \times 10^4 \text{ J/m}^3, A = 10^{-11} \text{ J/m}$$

در نتیجه با جایگذاری اعداد یاد شده در رابطه (۳) این مقدار برای مگنتیت در نزدیک به ۲۷ nm محاسبه می‌گردد. زیر این مگنتیت با چنین اندازه‌های دیگر خاصیت فرومغناطیس نداشته و تبدیل به سوپر پارامغناطیس می‌شود و در نتیجه برای محاسبه وادارندگی آنها از رابطه (۴) استفاده شد [۲۲].

$$H_C = P \frac{K^4 d^6}{2 J_S A} \propto d^6 \quad (4)$$

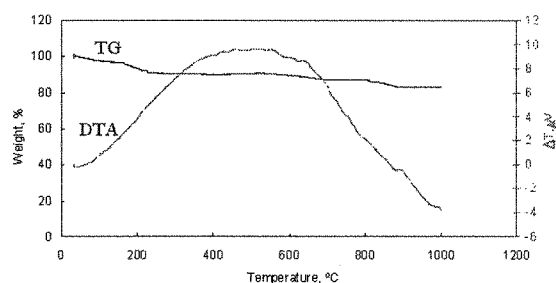
J_S چگالی انرژی تبدیلی و P_2 فاکتور ثابت می‌باشد.

در نمودار شکل (۱۱) رابطه اندازه ذرات با میزان مغناطش اشباع نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود، با افزایش اندازه ذرات، میزان مغناطش اشباع (M_S) افزایش کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که مغناطش اشباع به میزان بسیار زیادی به اندازه ذرات وابسته است. مغناطش اشباع در دمای اتاق با کاهش اندازه ذرات (d) به شدت کاهش می‌یابد.



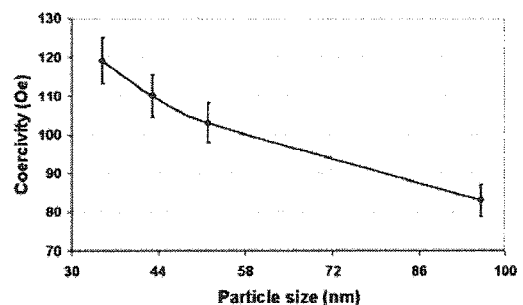
شکل (۸) تغییرات سطح ویژه ذرات در دوره‌های مختلف برحسب میزان NaOH

شکل (۹) نمودار مربوط به آنالیز حرارتی نمونه S1 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل دو ناحیه تغییرات وجود دارد. اولین تغییر در ناحیه دمایی در محدوده ۱۸۰-۱۵۰ °C می‌باشد که ناشی از تبخیر آب جذب شده توسط نانوذرات است که از محیط جذب کرده‌اند. دومین ناحیه در محدوده دمایی ۹۰۰-۸۲۰ °C است که دارای مقداری شیب در نمودار TG می‌باشد که مربوط به دمای کوری (T_C) ذرات مگنتیت است [۱۸]. همچنین از آنجا که آنالیز حرارتی نمونه مگنتیت در اتمسفر گاز آرگون صورت گرفت، در نتیجه قله‌هایی در محدوده‌های دمایی به ترتیب ۳۰۰-۲۵۰ °C ناشی از تبدیل مگنتیت به هماتیت (α - Fe_2O_3) (خود یک ماده آنتی فری مغناطیس است)، دیده نمی‌شود.



شکل (۹) نمودار مربوط به آنالیز حرارتی نمونه S1

شکل (۱۰) رابطه اندازه ذرات با میزان وادارندگی را بیان می‌کند. همان طور که از شکل مشخص است با افزایش اندازه ذرات میزان وادارندگی کاهش می‌یابد.



شکل (۱۰) رابطه وادارندگی با اندازه ذرات

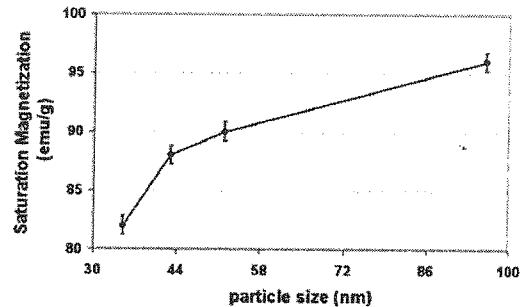
همان طور که در شکل مشخص است، تنش برشی دینامیک یک رابطه نزدیک به خطی با سرعت کرنش برشی در سرعت‌های برشی پایین‌تر دارد، که این پدیده می‌تواند به وسیله معادله بینگهام بیان شود. تنش برشی به طور پیوسته با افزایش سرعت برشی افزایش می‌یابد. گفتنی است که در سرعت‌های برشی بالاتر انحراف از رابطه خطی یاد شده دیده شد که این موضوع به علت رفتار فروسیال‌ها است. ویسکوزیته پایدار فروسیال‌ها که از شیب نمودار تنش-کرنش محاسبه می‌گردد، با افزایش سرعت برشی شروع به کاهش می‌کند. این یک مشخصه سیالاتی است که از خود رفتار نشان می‌دهد.

۵- نتیجه

در این تحقیق سنتز نانوذرات فرومغناطیس مگنتیت به روش هم‌رسوبی شیمیایی با موفقیت انجام شد. نانو ذرات سنتز شده توسط روش‌های مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج نشان دادند که با افزایش میزان NaOH و همچنین با افزایش میزان دور در فرایند سنتز، نانوذرات به دست آمده دارای اندازه‌های بزرگتری می‌باشند. با افزایش اندازه ذرات خواص مغناطیسی نمونه‌ها شامل وادارندگی و مغناطش اشباع به ترتیب کاهش و افزایش داشتند. و در پایان نمونه‌ها در سرعت‌های برشی بالاتر رفتار shear thinning از خود نشان دادند.

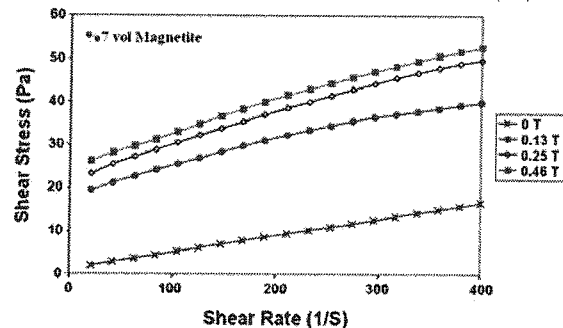
۶- قدردانی

نویسندگان مقاله حاضر بر خود لازم می‌دانند که از تلاش‌های بی دریغ و کمک‌های مفید آقای مهندس حسین اسلامی تشکر نمایند.



شکل (۱۱) رابطه مغناطش اشباع با اندازه ذرات

بررسی خصوصیات فروسیال‌ها تحت جریان برشی و میدان مغناطیسی، یک افزایش ویسکوزیته را با افزایش شدت میدان مغناطیسی از خود نشان می‌دهد (اثر مگنتوویسکوز) و همچنین یک کاهش در ویسکوزیته با افزایش سرعت برشی را نیز از خود نشان می‌دهند (Shear thinning) [23]. علت پدید آمدن این نتایج به نظر می‌رسد که ایجاد ساختارهایی در فروسیال با افزایش شدت میدان مغناطیسی و شکسته شدن این ساختارها در سرعت‌های برشی بالا باشد. نتایج نشان داد که ویسکوزیته فروسیال‌ها تابعی از شدت میدان مغناطیسی است. تغییرات تنش برشی با سرعت برشی (رئولوژی) نمونه S1 در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



شکل (۱۲) تغییرات تنش برشی با سرعت برشی نمونه S1

۷- مراجع

- [۱] X. Ni, X. Su, H. Zheng, D. Zhang, D. Yang, Q. Zhao, J. Cryst. Growth 275 (2005) 548.
- [۲] H. Kind, H.Q. Yan, B. Messer, M. Law, P.D. Yang, Adv. Mater. 14 (2002) 158.
- [۳] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 12798.
- [۴] R.S. Molday, D. Mackenzie, J. Immunol. Meth. 52 (1982) 353.
- [۵] Y.J. Lee, J.W. Lee, C.J. Bae, J.G. Park, H.J. Noh, J.H. Park, T. Hyeon, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 503.
- [۶] L. Levy, Y. Sahoo, K.S. Kim, E.J. Bergey, P.N. Prasad, Chem. Mater 14 (2002) 3715.
- [۷] S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, Solid State Commun. 129 (2004) 485.
- [۸] V.S. Zaitsev, D.S. Filimonov, I.A. Presnyakov, R.J. Gambino, B. Chu, J. Colloid Interface Sci. 212 (1999) 49.
- [۹] S. Lian, Z. Kanga, E. Wang, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, Solid State Commun. 127 (2003) 605.
- [۱۰] Y.K. Sun, M. Ma, Y. Zhang, N. Gu, Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite, Colloid Surfact. A 245 (2004) 15.
- [۱۱] P. Todd, R. Cooper, J. Doyle, S. Dunn, J. Vellinger, M. Deuser, J. Magn. Magn. Mater. 255 (2001) 294.
- [۱۲] S. Chen, J. Feng, X. Guo, J. Hong, W. Ding, Mater. Letter 59 (2005) 985.
- [۱۳] D.S. Bae, K.S. Han, S.B. Cho, S.H. Choi, Mater. Letter 37 (1998) 255.
- [۱۴] W. Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, S. Ishio, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2375.

- Y.Wengguang.T.Zhang, J. Zhang, Mat.Lett., 60 (2006)2998. [۲۰]
- I.Martinz-Mera, M.Espinosa, R.Perez- Hernandez, Mat.Lett., 20(2007)364. [۲۱]
- S. Dutz, R. Hergt, J. Murbe, R. Muller, M. Zeisberger, W. Andra, J. Topfer, M.E. Bellemann, J. Magn. Mater. 308 (2007) 305. [۲۲]
- J.C. Bacri, R. Perzynski, D.S.V. Cabuil, R. Massart, J. Magn. Mater. 85 (1990) 27. [۲۳]
- J. Mürbe, A. Rechtenbach, J. Topfer, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 426. [۱۵]
- D.H. Kim, S.H. Lee, K.H. Im, K.N. Kim, K.M. Kim, I.B. Shim, M.H. Lee, Y. Lee, Current Appl. Phys. 6 (2006) e242. [۱۶]
- M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu. J. Mag. Mater. 268 (2004) 33. [۱۷]
- S. Lian, Z. Kanga, E. Wang, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, Solid State Commun. 127 (2003) 605. [۱۸]
- D.Kim, Y. Zhang, W.voit, J.Mag.Mat.225(2001)30. [۱۹]