

تولید و مطالعه خواص ساختاری و الکترومغناطیسی نانو ساختارهای هسته-پوسته آهن-کربن

امید خانی^{۱*}، مرتضی زرگروشتری^۱، منصور فرید^۱، محمدحسین شمس^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲پژوهشکده الکتروسرام، دانشگاه صنعتی مالک اشتر شاهین شهر، اصفهان، ایران

چکیده

در مقاله حاضر، نانوذرات هسته-پوسته آهن-کربن با استفاده از یک راکتور نیمه خودکار و به روش تخلیه قوس الکتریکی تولید شده‌اند. خصوصیات ساختاری ذرات تولیدشده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شدند. سازوکار تشکیل ذرات هسته-پوسته در فرآیند تخلیه قوس الکتریکی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در پلاسمای ایجاد شده در فرآیند تولید، ذرات حاوی ترکیب Fe-C در یک اتمسفر غنی از کربن شکل می‌گیرند. میزان کربن موجود در آلیاژ آهن در فاز مایع، بیش از حد انحلال‌پذیری جامد است. بنابراین، با کاهش دمای کاتد، کربن اضافی از آلیاژ پس‌رانده شده و ایجاد یک لایه کربنی در اطراف ذرات آهن می‌نماید. خصوصیات مغناطیسی استاتیکی و خواص الکترومغناطیسی دینامیک مواد تولیدشده در بازه فرکانسی ۱ تا ۱۸ گیگاهرتز مورد مطالعه قرار گرفته و قابلیت جذب امواج مایکروویو توسط آن‌ها بررسی شده است.

کلیدواژگان: ساختار هسته-پوسته آهن-کربن، نانو کپسول، روش تخلیه قوس الکتریکی، ویژگی‌های مایکروویو

مقدمه

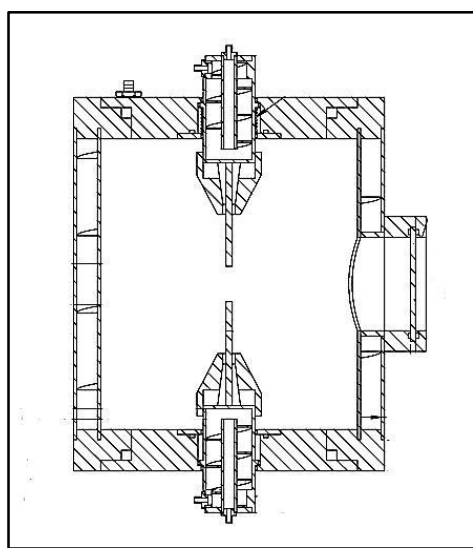
آلیاژهای آن به‌عنوان یک دسته از مواد جاذب امواج رادار استفاده می‌شود [۴]. آهن به دلیل مغناطش اشباع بالا و حد اسنوک زیاد می‌تواند در گستره فرکانس‌های مایکروویو، پارامترهای الکترومغناطیسی بزرگی را ایجاد نماید. اما بالا بودن جریان‌های گردابی در آهن، کاربرد این ماده را در فرکانس‌های بالا محدود می‌نماید. برای غلبه بر این مشکل، می‌بایست یک پوسته را بر روی آهن ایجاد کرد و از آن یک ترکیب هسته-پوسته ساخت.

در پژوهش حاضر، از میان روش‌های گوناگون، نظیر روش سل-ژل [۵]، رسوب ناهمگن [۶]، فرآیند استوبر

در سال‌های اخیر، ساختارهای هسته-پوسته مغناطیسی به دلیل امکان به‌کارگیری در گستره وسیعی از کاربردها نظیر ابزارهای اپتوالکترونیکی [۱]، تصویربرداری تشدید مغناطیسی [۲] و لایه‌های جاذب امواج مایکروویو [۳] توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده‌اند. کربن یکی از پرکاربردترین پوسته‌هایی است که در ساخت ترکیبات هسته-پوسته مورد استفاده قرار گرفته است.

استفاده از پوسته کربن، پایداری شیمیایی هسته‌های مغناطیسی را بهبود بخشیده و از ایجاد لایه‌های اکسید بر روی این مواد جلوگیری می‌کند. از ذرات آهن و

آهن در درون بوته گرافیتی به حالت مذاب در آمده و یک «حوضچه مذاب» را ایجاد می‌کند و به دلیل بالاتر بودن دمای آند نسبت به کاتد در فرآیند قوس الکتریکی [۹]، ذرات آهن و بوته گرافیتی در برگیرنده آنها به طور هم‌زمان در پلاسمای به وجود آمده توسط یون‌های آرگون تبخیر شده و با استفاده از جریان همرفت به قسمت بالای راکتور حرکت و در آنجا به صورت یک پوشش سیاه رنگ رسوب می‌کنند. این پوشش سیاه رنگ جمع‌آوری و جهت انجام بررسی‌های ساختاری و مغناطیسی استفاده شد.



شکل ۱. طرح‌واره راکتور قوس طراحی شده.

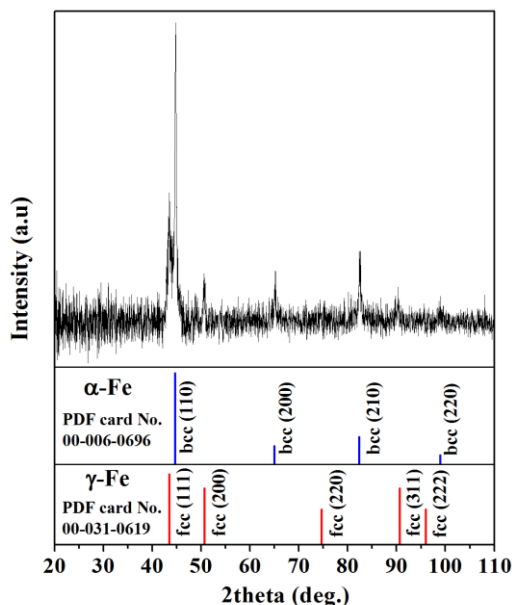
با توجه به مصرف تدریجی الکتروود آند، فاصله هوایی بین الکتروودها افزایش می‌یابد که جهت ثابت نگه‌داشتن ولتاژ و جریان دو سر الکتروودها، می‌بایست این فاصله هوایی مجدداً کاهش داده شود. تثبیت ولتاژ و جریان دو سر الکتروودها با استفاده از یک موتور DC و به صورت خودکار انجام شده است.

[۷] و قوس الکتریکی [۸]، روش تخلیه قوس الکتریکی برای ساخت ترکیبات هسته-پوسته مورد استفاده قرار گرفته است. امکان تولید انبوه ساختارهای هسته-پوسته، سادگی این روش در مقایسه با سایر روش‌های فیزیکی، امکان رشد بیش از یک پوسته در اطراف یک هسته مرکزی و قابلیت تولید ساختارهایی که برای تشکیل، نیاز به دماهای بالا دارند برخی علل این انتخاب بوده است.

در این مقاله، نانوساختارهای هسته-پوسته آهن-کربن تولید و ویژگی‌های ساختاری و خواص آنها در گستره امواج میکروویو مطالعه شده است. از سویی درباره سازوکار تشکیل این ساختارها در فرآیند قوس الکتریکی نیز بحث خواهد شد.

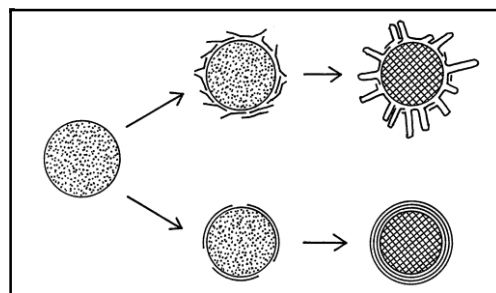
کارهای آزمایشگاهی

برای تولید ساختارهای ناهمگون آهن-کربن، یک راکتور تخلیه قوس الکتریکی طراحی و ساخته شد. شکل ۱ نقشه شماتیک راکتور فوق را نشان می‌دهد. به منظور افزایش بهره تولید ذرات و جلوگیری از آسیب قطعات نشسته دستگاه، در بدنه راکتور و پایه‌های نگه‌دارنده الکتروودهای آن، مسیرهای گردش آب در نظر گرفته شد. الکتروود آند، یک بوته گرافیتی با قطر داخلی ۸ mm و قطر خارجی ۱۱ mm بود که درون آن با پودر آهن خالص پر شد و از یک میله گرافیتی خالص با طول ۹ mm و قطر ۸ mm به عنوان کاتد استفاده گردید. پس از تخلیه هوای درون محفظه تا فشار 10^{-3} Torr، گاز آرگون تا فشار ۳۵۰ Torr به درون راکتور تزریق و در جریان ۶۰ A و ولتاژ ۲۵ V فرآیند قوس الکتریکی آغاز شد. در دمای بسیار بالای پلاسمای حاصل از قوس الکتریکی (دمایی در حد ۳۵۰۰ درجه سانتیگراد [۹])،



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس ساختارهای هسته-پوسته آهن-کربن تنها وجود فازهای آهن α و γ را تأیید می‌کند.

اگر سرعت سرد شدن بالا و مقدار کربن در ذرات آهن زیاد باشد، ذرات از کربن شدیداً فوق اشباع می‌شوند. طبق نظریه هسته‌سازی کلاسیک، فوق اشباع شدید باعث هسته‌سازی گرافیت در موقعیت‌های متعدد روی سطح ذرات می‌شود. چون تشکیل ورقه‌های گرافیتی یک‌باره روی می‌دهد، تعداد بسیار زیادی ورقه‌های گرافیتی که هر کدام از آنها احتمال دارد از چند ده اتم کربن تشکیل شده باشند، ایجاد می‌شوند. این فرآیند در مسیر بالا در شکل ۲ نشان داده شده است. تشکیل ورقه‌های گرافیتی، به قدری سریع صورت می‌گیرد که منجر به جهت‌گیری تصادفی ورقه‌ها شده و برخی از آنها عمود بر سطح ذرات شکل می‌گیرند. این ورقه‌ها حلقه شده و سپس انتهای باز آنها بسته می‌شود و به این ترتیب پیوندهای معلق اطراف آنها اشباع می‌شود. در این میان، جوانه اولیه نانولوله‌های تک دیواره می‌توانند رشد کنند. پس از تشکیل این جوانه‌ها، کربن

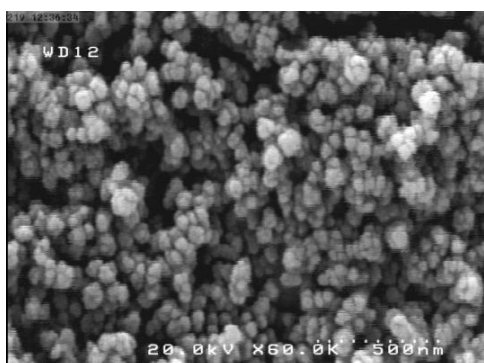
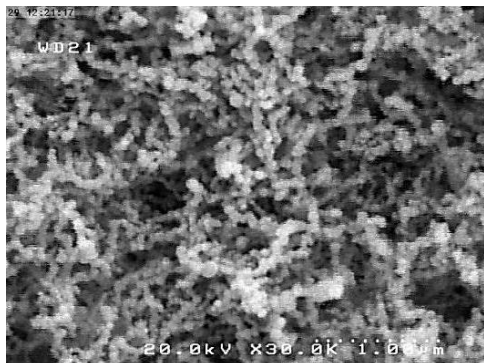


شکل ۲. طرح‌واره‌ای از سازوکار رشد ساختارهای هسته-پوسته در روش قوس الکتریکی [۱۰].

یکی از سازوکارهای رشد پیشنهاد شده برای نانوکپسول‌های آهن-کربن در شکل ۲ نشان داده شده است. زمانی که در فرآیند قوس، آهن و کربن به صورت هم‌زمان بخار می‌شوند، ذرات آلیاژی آهن-کربن بر روی سطح کاتد تشکیل می‌شوند. در مرحله مقدماتی، ذرات آلیاژ به دلیل دمای بالای کاتد و کاهش یافتن دمای ذوب در اثر آلیاژ شدن، به صورت مایع هستند. بمباران یونی نیز می‌تواند به سیالیت ساختاری این مواد کمک کند. چون دوده‌های حاوی ترکیب Fe-C در یک اتمسفر غنی از کربن شکل گرفته‌اند، میزان کربن آلیاژ اولیه در فاز مایع بیش از حد انحلال‌پذیری جامد است. بنابراین با کاهش دمای کاتد، کربن اضافی از آلیاژ پس رانده می‌شود.

در حالتی که سرعت سرد شدن آلیاژ متوسط بوده و میزان کربن در آهن پایین باشد، کربن به صورت تدریجی جدا شده و لایه‌های گرافیتی را یکی بعد از دیگری بر روی سطح تشکیل می‌دهد (مسیر پایینی در شکل ۲). در این شرایط ذرات پوشیده از گرافیت تشکیل می‌شوند.

پس از پراکنده‌سازی در هگزان با استفاده از دستگاه TEM مدل Philips CM120 بررسی شدند.



شکل ۴. تصاویر FESEM ساختارهای تولید شده در روش قوس الکتریکی، تشکیل ذراتی با اندازه کمتر از ۱۰۰ nm را تأیید می‌کند.

یکی از تصویرهای تهیه‌شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود تصویر TEM، ایجاد ساختارهای هسته-پوسته را تأیید می‌کند. قطر بزرگترین ذرات مشاهده شده، حدود ۱۲۰ نانومتر بوده و پوسته کربنی در آن‌ها به وضوح قابل مشاهده است. ضخامت پوسته کربنی شکل گرفته بر روی این ذرات نیز حدود ۱۰ نانومتر دیده می‌شود. همچنین تصویر TEM، وجود ذراتی با قطرهای کمتر از ۲۰ نانومتر را در مواد تولیدشده نشان می‌دهد.

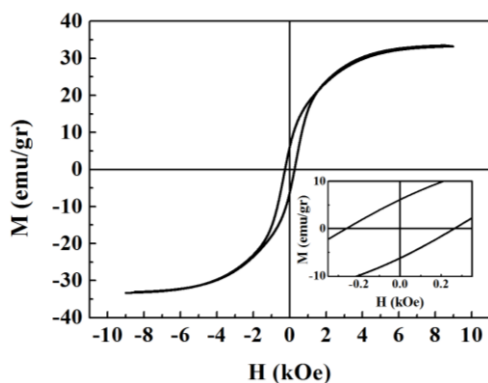
از ذرات فوق اشباع آهن به ریشه لوله‌های تک دیواره تزیق شده و لوله‌ها رشد می‌نمایند [۹].

نتیجه آنالیز XRD نمونه تولید شده، در شکل ۳ آمده است. همان‌گونه که قابل مشاهده است، تنها آهن با ساختارهای α -Fe bcc و γ -Fe fcc یا آستنیت در الگوهای XRD قابل مشاهده هستند و هیچ ناخالصی از نوع اکسید و یا کربید در الگوی پراش مواد تولیدشده دیده نمی‌شود. به منظور بررسی بهتر قله‌های موجود در الگوی پراش، بیشینه‌های مربوط به دو فاز شناسایی شده نیز در شکل نشان داده شده‌اند. بالا بودن میزان پس‌زمینه در الگوی پراش اشعه ایکس و عدم وجود قله‌های گرافیت در آن، می‌تواند نشانگر آمورف بودن کربن موجود در نانوساختارهای تولید شده باشد [۱۱]. دلیل دیگری که می‌توان برای مشاهده نشدن قله‌های گرافیت بیان نمود، کمتر بودن درصد جرمی این فاز بلوری، از میزان قابل شناسایی توسط آنالیز XRD (حدود ۰/۴ درصد جرمی) است [۲].

به منظور بررسی ریخت ذرات تولیدی، از آنالیز FESEM استفاده شد. تصویرهای نمونه تهیه‌شده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. نتایج حاکی از این هستند که محصول، از ذراتی کروی با قطرهای کمتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است. ساختارهای دیگری مانند نانولوله‌های کربنی (که عموماً در فرآیند قوس الکتریکی بین الکترودهای گرافیتی قابل مشاهده‌اند) در تصویرها دیده نمی‌شوند.

اثبات شکل‌گیری ترکیبات هسته-پوسته با استفاده از تصویر TEM انجام می‌شود. از این‌رو، مواد تولید شده

مقدار نسبتاً قابل توجه میدان پسماندزدا حاکی از آن است که ذرات در دمای اتاق در حالت ابرپارامغناطیس قرار ندارند. برای مطالعه تغییر فاز احتمالی، بررسی نمودارهای پسماند در دماهای پایین‌تر مورد نیاز است.



شکل ۶. منحنی پسماند مغناطیسی ساختارهای هسته-پوسته آهن-کربن.

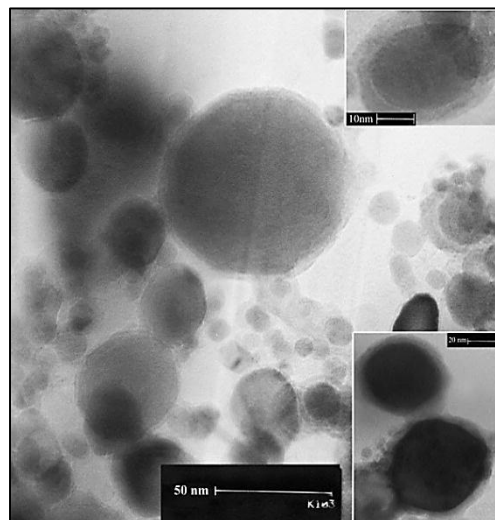
ساختارهای هسته-پوسته، قابلیت اتلاف امواج میکروویو را در گستره کار رادارها (بازه فرکانسی ۱۸-۲ GHz) دارا هستند [۱۳-۱۵]. فرآیند جذب امواج الکترومغناطیسی، فرآیندی است که در آن انرژی موج الکترومغناطیسی تقلیل یافته و به سایر اشکال انرژی نظیر انرژی حرارتی تبدیل می‌شود، به گونه‌ای که موج نتواند انعکاس پیدا کرده یا از ماده عبور کند. قابلیت جذب امواج الکترومغناطیسی اغلب با شاخصی موسوم به تلفات انعکاسی یا R.L^۲ بیان می‌شود [۱۶]:

$$R.L = -20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \cdot \tanh \left(i \frac{2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \right)$$

که Z_{in} ، μ_r ، ϵ_r ، d ، f و c به ترتیب نشان‌دهنده امپدانس نسبی محیط موج ورودی، تراوایی مغناطیسی نسبی مختلط، گذردهی الکتریکی نسبی مختلط، فرکانس موج

این ذرات به دلیل به هم چسبیدن و وضوح پایین دستگاه، در تصاویرهای FESEM به خوبی از هم قابل تفکیک نبوده‌اند.



شکل ۵. تصویر TEM ساختارهای هسته-پوسته تولید شده به روش تخلیه قوس الکتریکی.

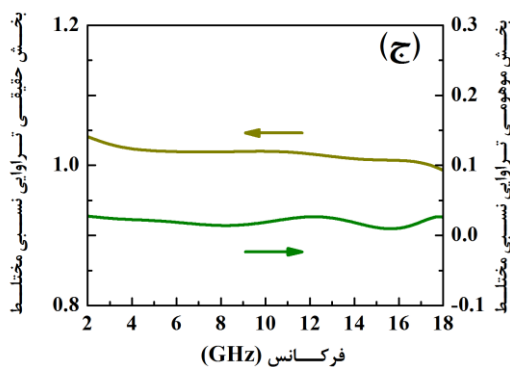
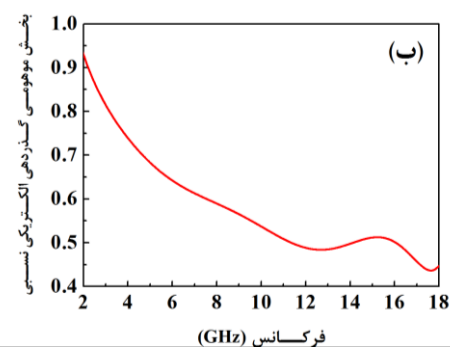
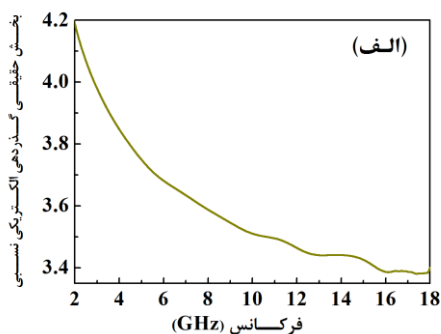
جهت بررسی خصوصیات مغناطیسی نانو ساختارهای تولید شده از دستگاه AGFM^۱ ساخت ایران استفاده شد. منحنی پسماند این مواد در دمای اتاق در شکل ۶ به تصویر کشیده شده است.

از منحنی پسماند، مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و میدان پسماندزدا (H_c) نمونه به ترتیب 33 emu/g و 260 Oe به دست آمد. میزان مغناطش اشباع برای پودر آهن خالص، 209 emu/g گزارش شده است [۱۲]. پایین بودن مقدار مغناطش اشباع در مقایسه با آهن خالص، می‌تواند بدان دلیل باشد که هم کربن و هم آهن با فاز آستنیت ($\gamma\text{-Fe}$) غیرمغناطیسی هستند. از این رو وجود آن‌ها در ترکیب ماده تولید شده، باعث کاهش مغناطش اشباع خالص نمونه شده است. از سویی،

^۲ Reflection Loss

^۱ Alternating Gradient Force Magnetometer

مغناطیسی ذرات آهن دارای پوسته درمقایسه با آهن خالص، که در نمودار پسماند مشاهده شد، نسبت داد.



شکل ۷ الف) وابستگی فرکانسی بخش حقیقی گذردهی الکتریکی (ب) بخش موهومی گذردهی الکتریکی و ج) قسمت‌های حقیقی و موهومی تراوایی مغناطیسی مختلط.

الکترومغناطیس، ضخامت ماده و سرعت نور هستند. به منظور بررسی میزان جذب امواج میکروویو در نمونه‌های تولیدی، باید خصوصیات الکترومغناطیسی دینامیک این مواد را تعیین نمود. بدین منظور مواد تولید شده با نسبت وزنی ۱۰ درصد در پارافین مذاب پخش شدند. پس از سرد شدن پارافین از ترکیب فوق یک حلقه با قطر داخلی ۳ و قطر خارجی ۷ میلی‌متر ساخته شد که از آن برای تعیین گذردهی الکتریکی و تراوایی مغناطیسی مختلط در بازه فرکانسی ۲-۱۸ گیگاهرتز استفاده گردید. برای تعیین این پارامترها از یک دستگاه تحلیل‌گر برداری شبکه^۳ مدل Agilent N5222 استفاده شد. نتایج در شکل‌های ۷ الف تا ج نشان داده شده‌اند. ایجاد لایه کربن آمورف در اطراف ذرات آهن مقدار گذردهی الکتریکی را این ذرات را کاهش داده است. این نتیجه در شکل‌های ۷ الف و ۷ ب قابل مشاهده است. می‌توان بیشینه مشاهده شده در بخش موهومی گذردهی الکتریکی را که در فرکانس ۱۵٫۵ گیگاهرتز اتفاق می‌افتد، به وقوع فرآیندهای واهلش دی‌الکتریک وابسته دانست. این نوع فرآیند در اثر ایجاد قطبش‌های فصل مشترکی میان هسته‌های آهن و پوسته‌های کربن ایجاد می‌شود. وقوع این نوع فرآیندهای واهلشی در طیف گذردهی الکتریکی، یکی از مشخصه‌های ساختارهای هسته-پوسته است. مقادیر مشاهده شده برای تراوایی مغناطیسی مختلط نیز در شکل ۷ ج نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل قابل مشاهده است، پارامترهای مغناطیسی مواد تولید شده تنها اندکی با پارامترهای مربوط به خلأ تفاوت دارند. علت این امر را می‌توان اولاً به کم بودن نسبت حجمی مواد فعال در مقایسه با پارافین (حدود ۲۰ درصد حجمی) که یک ماده غیرمغناطیسی است و ثانیاً به کم شدن خواص

³ Vector Network Analyzer

[4] X. Ni, Z. Zheng, X. Hu, X. Xiao, Silica-coated iron nanocubes: Preparation, characterization and application in microwave absorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 18-22.

[5] X.J. Wei, J.T. Jiang, L. Zhen, Y.X. Gong, W.Z. Shao, C.Y. Xu, Synthesis of Fe/SiO₂ composite particles and their superior electromagnetic properties in microwave band, *Materials Letters* 64 (2010) 57-60.

[6] X.-F. Meng, X.-Q. Shen, W. Liu, Synthesis and characterization of Co/cenosphere core-shell structure composites, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2627-2631.

[7] X. Lu, G. Liang, Y. Zhang, Structure and magnetic properties of FeCo-SiO₂ nanocomposite synthesized by a novel wet chemical method, *Materials Letters* 61 (2007) 4928-4931.

[8] X. Zhang, P. Guan, X. Dong, Multidielectric polarizations in the core/shell Co/graphite nanoparticles, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 223111.

[9] Y. Murooka, K.R. Hearne, Measurement of Arc Electrode Temperatures and Reignition Characteristics, *Journal of Applied Physics* 43 (1972) 2656-2663.

[10] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, Single-Wall Carbon Nanotubes Growing Radially from Ni Fine Particles Formed by Arc Evaporation, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) 526-529.

[11] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, Filling the carbon nanocages, *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 2097-2104.

بحث و نتیجه‌گیری

با به‌کارگیری روش تخلیه قوس الکتریکی و بدون انجام هیچ فرآیند اضافی، نانوساختارهای آهن پوشیده از کربن تولید شدند. گستره اندازه ذرات تولید شده و اثبات تشکیل این مواد با استفاده از آنالیزهای FESEM و TEM انجام شد. آزمون خواص مغناطیسی در حالت ایستا نشان داد که مغناطش اشباع ذرات هسته-پوسته تولیدی نسبت به آهن کمتر است. از سویی بیشینه‌ای در نمودارهای گذردهی الکتریکی مشاهده شد که به‌وقوع قطبش در فصل مشترک میان ذرات آهن و پوسته کربن مربوط است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت مالی از این کار پژوهشی کمال قدردانی را دارند.

مراجع

[1] Y.L. Chueh, C.H. Hsieh, M.T. Chang, L.J. Chou, C.S. Lao, J.H. Song, J.Y. Gan, Z.L. Wang, RuO₂ nanowires and RuO₂/TiO₂ core/shell nanowires: from synthesis to mechanical, optical, electrical, and photoconductive properties, *Advanced Materials* 19 (2007) 143-149.

[2] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical Reviews* 112 (2011) 2373-2433.

[3] C. Wang, R. Lv, Z. Huang, F. Kang, J. Gu, Synthesis and microwave absorbing properties of FeCo alloy particles/graphite nanoflake composites, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 494-498.

[12] M.A. Abshinova, Z. Li, Effect of milling time on dynamic permeability values of reduced carbonyl iron filled composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 369 (2014) 147-154.

[13] H. Meng, K.P. Song, H. Wang, J.J. Jiang, D. Li, Z. Han, Z.D. Zhang, Dielectric response of carbon coated TiC nanocubes at 2 – 18 GHz frequencies, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 490-493.

[14] H. Huang, X.-F. Zhang, B. Lv, F.-H. Xue, A. Shah, L. Su, J.-G. Yan, M. Yao, X.-L. Dong, Manipulated electromagnetic losses by integrating chemically heterogeneous components in Fe-based core/shell architecture, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 084312.

[15] R. Che, C. Liang, H. Shi, X. Zhou, Electron energy-loss spectroscopy characterization and microwave absorption of iron-filled carbon-nitrogen nanotubes, *Nanotechnology* 18 (2007) 355705.

[16] D.M. Pozar, Microwave engineering, John Wiley & Sons (2005).