Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 2, 143-154
June-July 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1810

Barium Ferrite-containing Polymer Composite Magnet: Magnetic and Mechanical Properties

Alireza Redaei[1*], Mohsen Hakimi[2], and Elham Hashemi Sarvestani[1]

1. Department of Polymer and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, 2. Department of Physics, Faculty of Science; Yazd University, Postal Code 8915818411, Yazd, Iran

Received: 25 November 2020, accepted: 2 June 2021

ABSTRACT

Hypothesis: In recent years, much attention has been paid to the use of $BaFe_{12}O_{19}$ barium ferrite magnetic material in the manufacture of polymer composite magnets. Hence, nitrile butadiene rubber-poly(vinyl chloride) (NBR-PVC) polymer composite magnets containing barium ferrite alloy powder $BaFe_{12}O_{19}$ with particles less than 5 microns were made with optimal properties.

Methods: The effect of different amounts of barium ferrite magnetic powder in the polymer substrate on the magnetic, morphological and mechanical properties of barium ferrite polymer magnets was investigated using SEM images and VSM diagrams and tensile test.

Findings: NBR-PVC/ $BaFe_{12}O_{19}$ composite magnets containing 70 wt% NBR and 30 wt% PVC with 100 units of base rubber (phr) including 2 units of sulfur as curing agent, 4 units of zinc oxide as activator, 3 units of stearic acid as lubricant, 2 units of tetramethyl thioram disulfide (TMTD) and 2 units of mercapto-benzythiazyl disulfide (MBTS) as accelerator and barium ferrite powder $BaFe_{12}O_{19}$ were fabricated with a particle size of less than 5 microns and a combination of different percentages as a magnetic agent. Among the samples made, N-P/F80 composite magnets with a ratio of 20:80 (powder:polymer) had the highest saturation magnetism (M_s) and the residual magnetization (M_r) and the lowest intrinsic coercivity (H_c). As expected, the best sample in terms of tensile strength was N-P/F20 with a powder:polymer ratio of 80:20, and finally, according to all the results related to the magnetic, morphological and mechanical properties of the samples, the most suitable one in terms of good particle dispersion in the polymer substrate and suitable tensile strength and appropriate magnetic properties of N-P/F50 with 50:50 (powder:polymer) ratio was selected.

Keywords:
composite magnet,
VSM diagram,
barium ferrite,
nitrile butadiene rubber,
poly(vinyl chloride)

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: Drredaei@yazd.ac.ir

Please cite this article using:
Redaei A, Hakimi M, and Hashemi Sarvestani1 E., Barium Ferrite-containing Polymer Composite Magnet: Magnetic and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 143-154, 2021.

مقاله پژوهشی

آهنربای کامپوزیتی پلیمری دارای باریم فریت: خواص مغناطیسی و مکانیکی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۲،
صفحه ۱۵۴-۱۴۳، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1810

علیرضا ردایی[1*]، محسن حکیمی[2]، الهام هاشمی سروستانی[1]

یزد دانشگاه یزد، کد پستی ۸۹۱۵۸۱۸۴۱۱:
۱- دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، ۲- دانشکده علوم، گروه فیزیک

دریافت: ۱۳۹۹/۹/۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۲

چکیده

فرضیه: در سال‌های اخیر، استفاده از ماده مغناطیسی باریم فریت $BaFe_{12}O_{19}$ در ساخت آهنرباهای کامپوزیتی پلیمری توجه بسیار زیادی را جلب کرده است. در این پژوهش، آهنرباهای کامپوزیتی پلیمری لاستیک نیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل کلرید) (NBR-PVC) دارای پودر آلیاژ باریم فریت $BaFe_{12}O_{19}$ با ذرات کوچک‌تر از ۵ μm، با خواص بهینه ساخته شدند.

روش‌ها: اثر مقدارهای مختلف پودر مغناطیسی باریم فریت در ماتریس پلیمری بر خواص مغناطیسی، شکل‌شناسی و مکانیکی آهنرباهای پلیمری باریم فریت با استفاده از عکس‌های SEM و نمودارهای VSM و آزمون کشش بررسی و مطالعه شد.

یافته‌ها: آهنرباهای کامپوزیتی NBR-PVC/$BaFe_{12}O_{19}$ شامل ۷۰٪ وزنی NBR و ۳۰٪ وزنی PVC ساخته شد که هر ۱۰۰ واحد لاستیک پایه (phr) دارای ۲ phr گوگرد، ۴ phr روی اکسید، ۳ phr استئاریک اسید، ۲ phr تترامتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) و ۲ phr مرکاپتوبنزیل‌تیازیل دی‌سولفید (MBTS) و پودر فریت باریم $BaFe_{12}O_{19}$ با اندازه ذرات کمتر از ۵ μm در ترکیب درصدهای مختلف به‌ترتیب به‌عنوان عامل پخت، فعال‌کننده، روان‌کننده، شتاب‌دهنده و عامل مغناطیسی بود. از میان نمونه‌های ساخته‌شده آهنرباهای کامپوزیتی N-P/F80 با نسبت ۲۰/۸۰ پودر-پلیمر دارای بیشترین مغناطش اشباع (M_s) و مغناطش باقی‌مانده (M_r) و کمترین مقدار وادارندگی ذاتی (H_c) بود. مطابق انتظار بهترین نمونه از لحاظ استحکام کششی نمونه N-P/F20 با نسبت (پودر-پلیمر) ۸۰/۲۰ بود و در نهایت با توجه به تمام نتایج مربوط به خواص مغناطیسی، شکل‌شناسی و مکانیکی نمونه‌ها، مناسب‌ترین نمونه از لحاظ پراکنش خوب ذرات در ماتریس پلیمری و استحکام کششی مناسب و خواص مغناطیسی مطلوب نمونه N-P/F50 با نسبت پودر-پلیمر ۵۰/۵۰ انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی

آهنربای کامپوزیتی،
نمودار VSM،
باریم فریت،
لاستیک نیتریل بوتادی‌ان،
پلی(وینیل کلرید)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
Drredaei@yazd.ac.ir

مقدمه

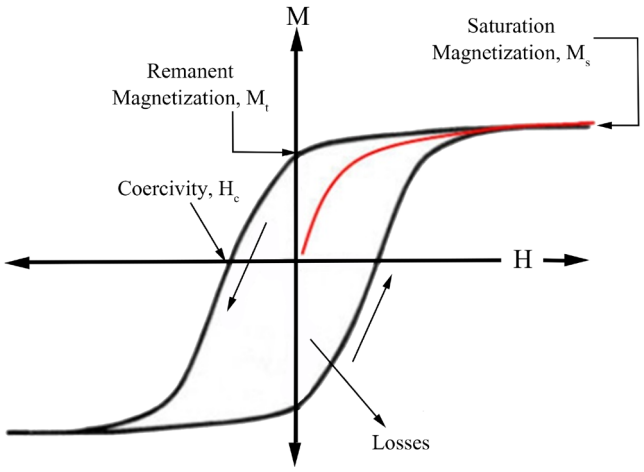
دسته‌ای از مغناطیس‌ها مواد کامپوزیتی هستند که در آن‌ها ذرات مغناطیسی به‌عنوان فاز پراکنده در ماتریس‌های مختلف غیرمغناطیسی یا حتی مغناطیسی پراکنده می‌شوند و آهنربای کامپوزیتی را به‌وجود می‌آورند که خواص مغناطیسی آن به خواص ذرات به‌کاررفته در آن و نوع ماتریس پلیمری بسیار وابسته است. اگر از ذرات مغناطیسی سخت استفاده شود، آهنربای کامپوزیتی دائمی حاصل می‌شود [۱].

آهنرباهای کامپوزیتی دائمی در دو دسته ماتریس فلزی و پلیمری طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. استفاده از ماتریس‌های سرامیکی هیچ برتری نسبت به ماتریس پلیمری و فلزی ندارد، زیرا بسیار شکننده هستند. فقط دمای کاربری سرامیک‌ها بسیار زیاد است. اما، این برتری برای آهنربا چندان مورد توجه نیست. زیرا، دمای کاربری آهنربا به دمای بحرانی ذرات مغناطیسی محدود است که کمتر از دمای کاربری سرامیک‌هاست [۳]. برتری‌های استفاده از آهنرباهای پلیمری نسبت به نوع فلزی و سرامیکی عبارت از وزن کم، هزینه کم، مقاومت در برابر خوردگی، راحتی ماشین‌کاری و شکل‌گیری و قابلیت مقدار تولید زیاد آن‌هاست [۴].

اگر چه همیشه مناسب‌ترین فاز ماتریس به کاربرد آتی آهنربا و خواص فیزیکی و مکانیکی مدنظر وابسته است، اما غالباً ماتریس پلیمری انتخاب برتر است. پلیمرها به‌دلیل وزن مخصوص کم، مقاومت شیمیایی مناسب، قیمت کم و فراورش ساده‌ای که دارند، از سال ۱۹۷۰ به بعد به‌عنوان ماتریس مناسب استفاده شده‌اند. اولین نوع آهنرباهای دائمی از پودرهای فریت با پلیمر ساخته شدند و کاملاً انعطاف‌پذیر بودند [۵]. بسته به نوع ماتریسی که ذرات مغناطیسی را دربرمی‌گیرد، آهنربای حاصل انعطاف‌پذیر یا انعطاف‌ناپذیر و دارای خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت است [۶].

ماتریس‌های به‌کاررفته در آهنربای انعطاف‌پذیر، لاستیک‌هایی مانند لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان (NBR)، لاستیک استیرن بوتادی‌ان (SBR)، لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک بوتادی‌ان (BR) و اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) هستند. ماتریس‌های به‌کاررفته در آهنربای انعطاف‌ناپذیر شامل گرمانرم‌ها مانند پلی‌فنیلن سولفید (PPS)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی(وینیل کلرید) (PVC)، پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE)، پلی‌استر، نایلون (پلی‌آمید) و گرماسخت‌ها مانند رزین اپوکسی (ER) هستند [۷].

پژوهشگران در سال‌های گذشته مطالعات متنوعی را درباره جنبه‌های مختلف آهنرباهای فریتی و کامپوزیتی انجام دادند. Sagawa و همکاران [۸] در زمینه تقویت قدرت آهنرباهای آلیاژی با عناصر نادر خاکی و به‌طور ویژه اثر افزایش عنصر لانتانیدی نئودیمیم [۹] را بررسی کردند. در ادامه Herbst و همکاران [۱۰] اثر ساختار مواد بر قدرت مغناطیسی این آهنرباها را مورد توجه قرار دادند. Croat و همکاران [۱۱] نیز افزودن عنصر لانتانیدی پرازئودیمیم را با نئودیمیم مقایسه کردند. Hirosawa و همکاران [۱۲] آهنربای Nd-Fe-B را معرفی کردند و Cisar و Brooks [۱۳] نیز در زمینه روش تولید آهنرباهای آلیاژی پیوندی دستورکاری را ثبت کردند. تولید آهنربا با روش پودری را Tong و همکاران [۱۴] و استفاده از عملیات گرمایی یکنواخت‌سازی را McCallum و همکاران [۱۵] به ثبت رساندند. استفاده از مواد نانوساختاری در آهنرباها را Pelecky و Rieke [۱۶] مطرح کردند. همچنین Szabo و Vollath [۱۷] نانوکامپوزیت‌ها را معرفی کردند. Otaigbe و همکاران [۱۸] اثر اندازه ذرات، Ying و Mingjing [۱۹] اثر توزیع اندازه ذرات و Hono و Ping [۲۰] اثر ساختار اتمی ذرات را در آهنرباهای پلیمری Nd-Fe-B بررسی کردند. Shuxin و Hong [۲۱] آهنرباهای دائمی Nd-Fe-B را به‌طور کامل مطالعه کردند. کوکبی و همکاران [۲۲] آهنربای کامپوزیتی $Nd_2Fe_{14}B$ را معرفی کردند. خواص مکانیکی آهنربای کامپوزیتی استرانسیم فریت را Soloman و همکاران [۲۳] و خواص مکانیکی آهنربای کامپوزیتی فریت باریمی را Makled و همکاران [۲۴] ارزیابی کردند. همچنین، Puryanti و همکاران [۲۵] خواص گرمایی و Mokhtar و همکاران [۲۶] خواص ساختاری و مغناطیسی پرکننده‌های فریتی در آهنرباهای کامپوزیتی را بررسی کردند. اثر افزایش رزین اپوکسی به آهنربای Nd–Fe–B و استفاده از آن در میکرومولدها را Muljadia و همکاران [۲۷] مطرح کردند. Kruželák و همکاران [۲۸] آهنرباهای



شکل ۱- نمودار مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و پارامترهای مهم در آن [۳۷].

Fig. 1. Vibrating sample magnetometer (VSM) diagram and its important parameters [37].

کامپوزیتی لاستیکی را مطرح کردند و اثر ذرات فریت بر خواص مغناطیسی آهنرباهای کامپوزیتی را نیز Fulco و همکاران [۲۹] بررسی کردند. از سوی دیگر Kruželák و همکاران، آهنرباهای کامپوزیتی استرانسیم فریت [۳۰] و اثر نوع گوگرد [۳۱] و عملیات پخت گوگردی را بر خواص مغناطیسی [۳۲] این آهنربا ارزیابی کردند. Aziz و همکاران [۳۳] خواص ساختاری و مغناطیسی آهنرباهای کامپوزیتی فریتی را گزارش کردند و Kaidarova و همکاران [۳۴] کاربرد آهنرباهای کامپوزیتی را در صنایع دریایی مطرح کردند. Mirsafai و همکاران [۳۵] در زمینه خواص مکانیکی آهنرباهای کامپوزیتی $NBR/PVC/CuFe_2O_4$ نتایجی را منتشر کردند. Xu و همکاران [۳۶] نیز درباره بهبود خواص مکانیکی آهنرباهای کامپوزیتی با ماتریس‌های پلیمرهای طبیعی مطالعه کردند. در پژوهش حاضر خواص مغناطیسی، شکل‌شناسی و مکانیکی آهنرباهای کامپوزیتی $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ بررسی و نمونه مناسب با خواص بهینه انتخاب شد.

از جمله عوامل بررسی‌شده در مواد مغناطیسی مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و وادارندگی مغناطیسی هستند که از عوامل مهم ارزیابی مواد مغناطیسی به‌شمار می‌آیند. مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (vibrating sample magnetometer, VSM)، برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به‌کار گرفته می‌شود. وقتی به ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش ماده سریع افزایش می‌یابد، در حالی که با افزایش مقدار میدان اعمال‌شده، شتاب افزایش مغناطش کاهش می‌یابد. این کاهش شتاب ادامه می‌یابد تا مغناطش ماده به‌مقدار اشباع آن (M_s) برسد. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی هنگام کاهش میدان، از رفتار پیشین آن پیروی نمی‌کند، اندکی مقدار انرژی را در خود ذخیره می‌کنند. بنابراین، اگر میدان اعمال‌شده به ماده صفر شود، مغناطش در ماده صفر نمی‌شود، دارای مقدار ویژه‌ای است که به آن پسماند مغناطیسی یا مغناطش پسماند (M_r) گفته می‌شود. با کاهش بیشتر شدت میدان به مقادیر منفی، خاصیت مغناطیسی القاشده به‌تدریج کاهش می‌یابد و با رسیدن شدت میدان به مقداری منفی مغناطش ماده کاملاً از بین می‌رود. این میدان مغناطیس‌زدا را با H_c نشان می‌دهند و به نیروی ضدپسماند یا وادارندگی مغناطیسی معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می‌شود و در نهایت به مقادیر اشباع منفی آن، می‌رسد. افزایش دوباره شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را مطابق شکل ۱ کامل می‌کند [۳۷].

صنعت تولید آهنربا حدود ۹۰ سال قدمت دارد. طی این بازه دست‌یابی به نسل‌های مختلف آهنرباهای ریخته‌گری، فریتی و در نهایت آهنرباهای نادر خاکی، تحولات اصلی این حوزه به‌شمار می‌آید. همراه با این پیشرفت‌ها نیاز به تولید آهنرباهایی که هم‌زمان با داشتن خواص مطلوب مغناطیسی از نظر سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نیاز بازار را برآورده کنند و نیز گسترش حجم و تنوع درخواست‌ها موجب شده است با تولید هر نسل از آهنرباها نه فقط نسل پیشین کنار گذاشته نشود، بلکه مطالعات درباره بهبود ویژگی‌های انواع آهنرباها به‌طور روزافزون پیگیری شود. با توجه به محدودبودن گستره ترکیبات آهنربایی، کسب بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی با تکیه بر این ترکیبات دست نیافتنی است. به‌ویژه در مواردی که نیاز به آهنربایی با ویژگی‌های مکانیکی خاص مانند انعطاف‌پذیری و نیز افزایش مقاومت الکتریکی و پایداری شیمیایی ترکیبات وجود دارد. بهترین راهبرد، ترکیب‌کردن مواد آهنربایی با سایر مواد از جمله پلیمرهاست. با وجود این، ترکیب‌کردن همیشه مشکلاتی نظیر کاهش در خاصیت مغناطیسی و پایداری آهنربا را به‌همراه دارد. بدین دلیل پژوهش‌های مختلفی در راستای تولید آهنرباهای کامپوزیتی با هدف حفظ خاصیت مغناطیسی هم‌زمان با بهبود سایر خواص در جریان است. همچنین، رویارویی دو فاز مغناطیسی و غیرمغناطیسی و مطالعه رخداد پدیده جدایی فاز در آهنرباهای پلیمری می‌تواند دست‌یابی به ساختارهای کامپوزیتی مطلوب را سرعت بخشد. از نوآوری‌های پژوهش حاضر، یافتن شرایط مناسب تولید آهنربای کامپوزیتی در ماتریس لاستیک نیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل کلرید) و ارائه نمودار تغییرات وادارندگی مغناطیسی نمونه‌های مختلف است.

تجربی

مواد

از آمیزه پلیمری لاستیک نیتریل بوتادی‌ان (NBR) و پلی(وینیل کلرید) (PVC) شامل ٪۷۰ وزنی NBR و ٪۳۰ وزنی PVC به‌همراه مواد افزودنی مطابق جدول ۱ و پودر باریم فریت $BaFe_{12}O_{19}$ با اندازه ذرات کمتر از ۵ μm به‌عنوان عامل مغناطیس‌شونده استفاده شد. آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ با ترکیب درصدهای متنوعی از پودر مغناطیسی باریم فریت ساخته شد. مشخصات آهنربای پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ و کد نمونه‌های ساخته‌شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها

از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Tesla BS 300 با دستگاه دیجیتالی Tescan مجهز به نرم‌افزار Wintip ساخت جمهوری چک برای

جدول ۱- مشخصات و کد نمونه آهنرباهای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$.

Table 1. Specifications and sample code of NBR-PVC/$BaFe_{12}O_{19}$ polymer composite magnets.

Sample code	Amount* (wt%)	Polymer blend compounds
$N\text{-}P/F_{20}$	20	70% NBR and 30% PVC with additives according to Table 2
$N\text{-}P/F_{40}$	40	
$N\text{-}P/F_{50}$	50	
$N\text{-}P/F_{60}$	60	
$N\text{-}P/F_{80}$	80	
F	100	

*Barium ferrite magnetic powder with particle size less than 5 µm compared to polymer blend.

مشاهده شکل‌شناسی سطح و ریزساختار کامپوزیت، تعیین اندازه ذرات و همگن‌بودن نمونه‌ها استفاده شد. خواص کششی کامپوزیت‌ها با دستگاه کشش Instron 4411، ساخت انگلستان با سرعت برش ۳۰۰ mm/min بر اساس ASTM D638 تعیین شد. مغناطیسی‌کردن نمونه‌ها با دستگاه الکترومگنت ۱ تسلا ساخت شرکت مولیان طوس مشهد و بررسی خواص مغناطیسی با مغناطیس‌سنج VSM ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان انجام شد.

روش‌ها

مرحله اول: تهیه آمیزه NBR-PVC

ابتدا ۵۰ g آمیزه پلیمری لاستیک نیتریل بوتادی‌ان (NBR) و پلی(وینیل کلرید) (PVC) شامل ۷۰٪ وزنی NBR و ۳۰٪ وزنی PVC به‌همراه مواد افزودنی مطابق جدول ۲ روی غلتک به‌مدت ۱ h با هم مخلوط شدند تا در اثر اصطکاک و فشار غلتک‌ها و حرارت ایجادشده ناشی از آن، انعطاف‌پذیر شود.

مرحله دوم: ساخت آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$

پودر مغناطیسی باریم فریت ($BaFe_{12}O_{19}$) با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۵ µm به‌عنوان عامل مغناطیس در پنج مرحله ۱۰ دقیقه‌ای و در مجموع به‌مدت ۵۰ min به‌آرامی با درصدهای مختلف به آمیزه افزوده شد تا اختلاط کامل پلیمر و پودر انجام شود. نمونه در مرحله آخر در دمای ۱۴۰°C و فشار ۱۰۰ bar به‌مدت ۴ min درون دستگاه پرس گرم پخت شد [۳۸].

جدول ۲ – افزودنی‌ها برای ۱۰۰ واحد لاستیک پایه (phr).

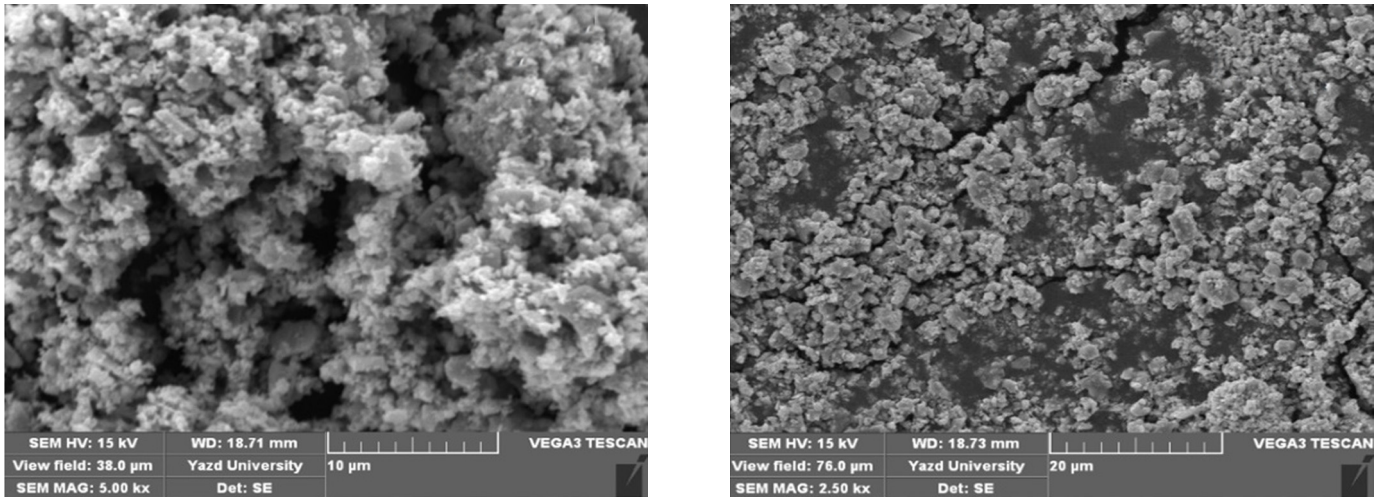
Table 2. Additives for 100 units of base rubber (phr).

Additive	Effect	Amount (phr)
Sulfur	Curing agent	2
Zinc oxide	Activator	4
Stearic acid	Lubricant	3
Tetramethylthioram disulfide (TMTD)	Accelerator	2
Mercaptobenzythiazyl disulfide (MBTS)	Accelerator	2

نتایج و بحث

ابتدا، پیش از تهیه آهنربای کامپوزیتی پلیمری باریم فریت، برای ارزیابی شکل‌شناسی و اندازه ذرات پودر مغناطیسی باریم فریت عکس‌های SEM با دو بزرگ‌نمایی ۱۰ و ۲۰ µm گرفته شد. مطابق عکس‌های شکل ۲، ذرات با توزیع مناسب اندازه از ۱۰۰ nm تا حداکثر ۵ µm بودند. همچنین ذرات کلوخه‌ای و با توزیع یکنواخت بودند، تقریباً هر یک مانند آهنربا عمل می‌کردند و دارای برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی بودند، بدین ترتیب کیفیت اولیه پودر مغناطیسی باریم فریت، تأیید شد. نمودارهای VSM آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ بر اساس کد نمونه‌های ساخته‌شده در شکل ۳ نشان داده شده و پارامترهای مغناطیسی این نمونه‌ها شامل مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش باقی‌مانده (M_r) و وادارندگی ذاتی (H_c) نیز در جدول ۳ آمده است.

در شکل ۴ نیز نمودار ستونی تغییرات مغناطش اشباع نمونه‌ها برحسب درصد وزنی پودر مغناطیسی باریم فریت موجود در آن‌ها رسم شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار پودر مغناطیسی باریم فریت و در نتیجه آن با کاهش مقدار پلیمر، مغناطش اشباع (M_s) افزایش می‌یابد. در این نمودار افزایش مغناطش اشباع با افزایش درصد پودر مغناطیسی باریم فریت دیده می‌شود. در واقع، با افزایش درصد باریم فریت مقدار پودر مغناطیسی موجود در واحد جرم ماده افزایش یافته است. بنابراین نمونه‌ای که دارای ۲۰٪ پلیمر و ۸۰٪ پودر فریت است، بهترین خواص مغناطیسی از نظر مغناطش اشباع را دارد که در شکل ۴ (a) نیز دیده می‌شود. اما، مغناطش اشباع نمونه‌ای که ۸۰٪ پلیمر و ۲۰٪ پودر باریم فریت دارد، بسیار ضعیف بود، حتی زمانی که درون دستگاه آهنرباساز قرار گرفت،



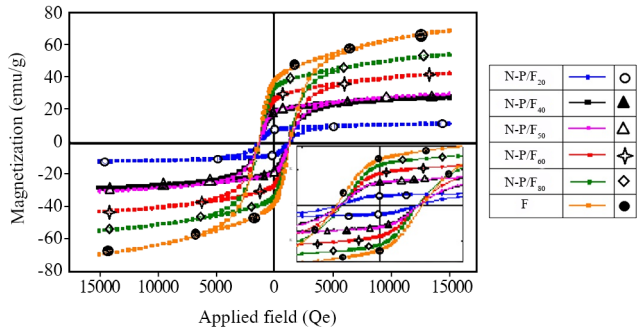
(a) (b)

شکل ۲- بررسی شکل‌شناسی و اندازه ذره پودر مغناطیسی باریم فریت با ذراتی کوچک‌تر از ۵ μm به‌کمک عکس‌های SEM با دو بزرگ‌نمایی مختلف: (a) ۱۰ μm و (b) ۲۰ μm.

Fig. 2. Evaluation of morphology and particle size of magnetic barium ferrite powder with particles smaller than 5 μm by SEM images in two different magnifications: (a) 10 μm and (b) 20 μm.

خاصیت مغناطیسی آن بهبود پیدا نکرد. شکل ۴ (b) نمودار ستونی تغییرات مغناطش باقی‌مانده (M_r) با افزایش درصد باریم فریت را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می شود، با افزایش مقدار باریم فریت در واقع مقدار پودر مغناطیسی موجود در واحد جرم آهنربای پلیمری و در پی آن مغناطش باقی‌مانده نیز افزایش یافت. این افزایش مشابه رفتار افزایشی مغناطش اشباع (M_s) است.

در شکل ۵ نیز نمودار ستونی تغییرات وادارندگی ذاتی نمونه‌های آهنربای پلیمری فریت باریم برحسب مقدار پودر فریت باریم نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار باریم فریت ابتدا وادارندگی افزایش می‌یابد و سپس روندی کاهشی را طی



شکل ۳-نمودار VSM آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$.

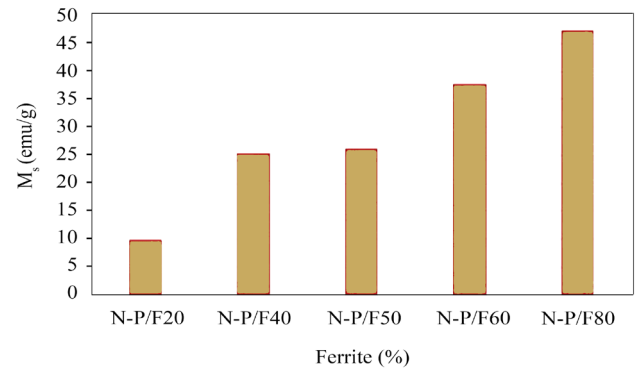
Fig 3. VSM diagram of $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ polymer composite magnet.

می‌کند. این تغییرات را می‌توان بر پایه دو عامل رقابتی دانست. عامل اول کاهش طبیعی مقدار وادارندگی با افزایش مقدار باریم فریت است و عامل دوم افزایش سطح تماس پلیمر و پودر باریم فریت و کاهش بی‌نظمی توزیع سطحی ذرات باریم فریت است که در درصدهای زیاد ماتریس پلیمری رخ می دهد و در عکس‌های SEM نیز

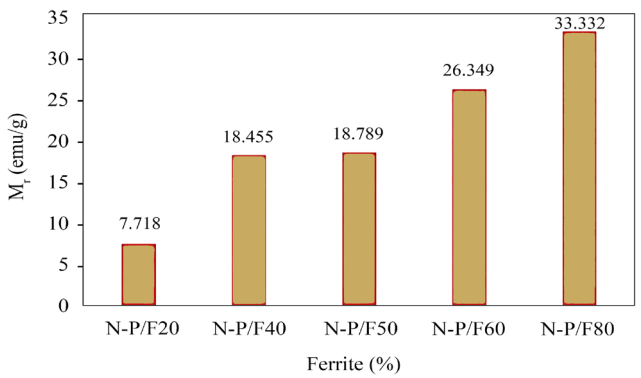
جدول ۳- پارامترهای مغناطیسی آهنربای کامپوزیتی پلیمری NBR-PVC/$BaFe_{12}O_{19}$ شامل مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش باقی‌مانده (M_r) و وادارندگی ذاتی (H_c) بر اساس کد نمونه.

Table 3. Magnetic parameters of NBR-PVC/$BaFe_{12}O_{19}$ polymer composite magnet including saturation magnetization (M_s), residual magnetization (M_r) and intrinsic coercivity (H_c) based on the sample code.

Sample code	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s/M_r
F	58.805	37	1377.4	0.64
N-P/F20	10.015	7.71	1265.4	0.77
N-P/F40	25.371	18.4	1275.4	0.73
N-P/F50	26.216	18.7	1272.9	0.72
N-P/F60	37.674	26.3	1256.7	0.70
N-/F80	47.363	3.3	1235.6	0.70



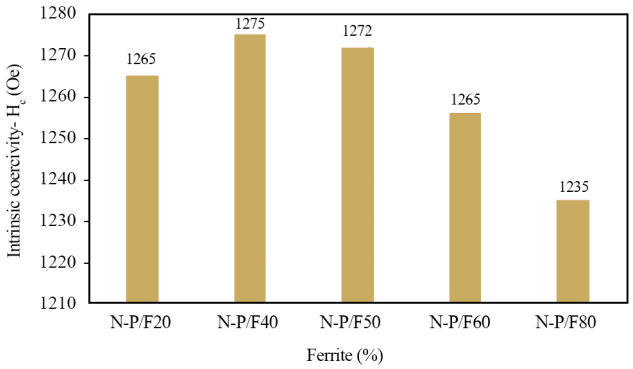
(a)



(b)

شکل ۴- تغییرات (a) مغناطش اشباع و (b) مغناطش باقی‌مانده با افزایش درصد وزنی پودر باریم فریت.

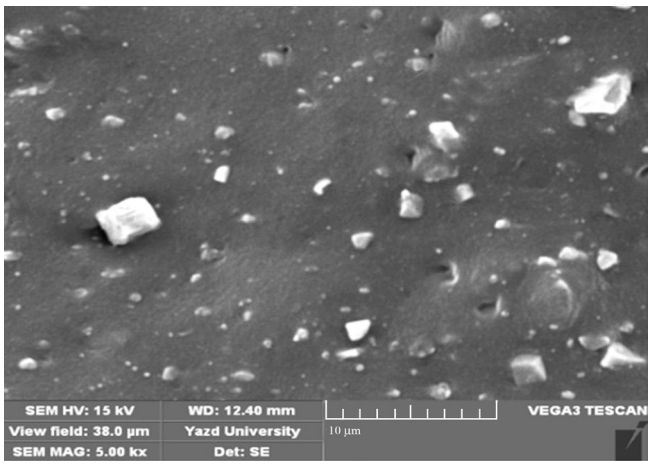
Fig. 4. Variation of (a) saturation magnetization and (b) residual magnetization with increasing weight percentage of barium ferrite powder.



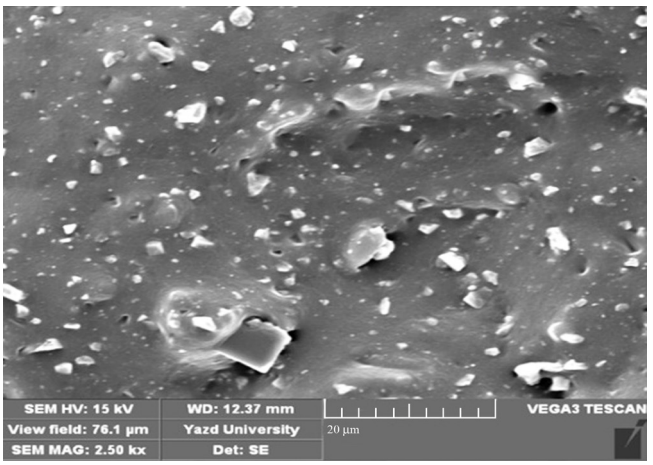
شکل ۵- تغییرات وادارندگی ذاتی با افزایش درصد وزنی پودر باریم فریت.

Fig. 5. Variations of intrinsic coercivity with increasing weight percentage of barium ferrite powder.

دیده می‌شود. تا زمانی که کلوخه‌شدن ذرات باریم فریت رخ ندهد، با افزایش باریم فریت در ماتریس پلیمری مقدار وادارندگی نیز افزایش می‌یابد، در این حالت برهم‌کنش تبادلی میان اتم‌های سطحی یک ذره با ذره مجاور شایان توجه است و می‌تواند باعث یکسان‌شدن جهت مغناطش دو ذره شود و برای حذف مغناطش این زوج‌ها به میدان معکوس نسبتاً قوی نیاز است و این باعث افزایش وادارندگی ذاتی می‌شود. اما با ایجاد کلوخه‌ها، روند کاهش طبیعی مقدار وادارندگی با افزایش درصد باریم فریت رخ می‌دهد. عکس‌های SEM نشان داده‌شده در شکل‌های ۶ تا ۱۰ نیز نمایانگر کلوخه‌شدن ذرات باریم فریت در مقادیر بیش از ٪۵۰ است. در این عکس‌ها توزیع یکنواخت و بدون تجمع و کلوخه ذرات باریم فریت در درصدهای کم دیده می‌شود و با افزایش باریم فریت ذرات کلوخه‌شده در ماتریس پلیمر



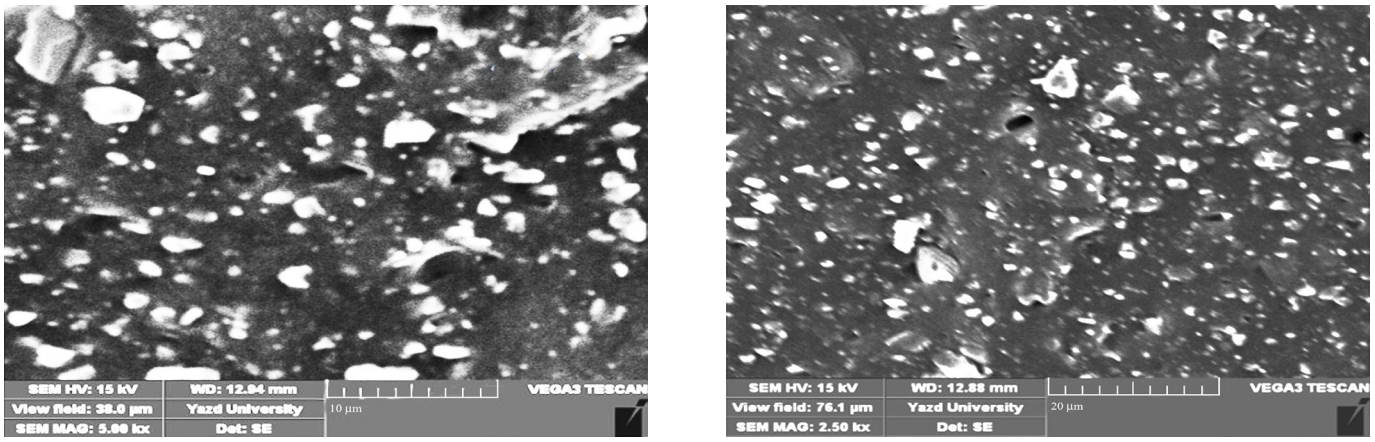
(a)



(b)

شکل ۶- عکس‌های SEM نمونه N-P/F20 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰ µm و (b) ۲۰ µm.

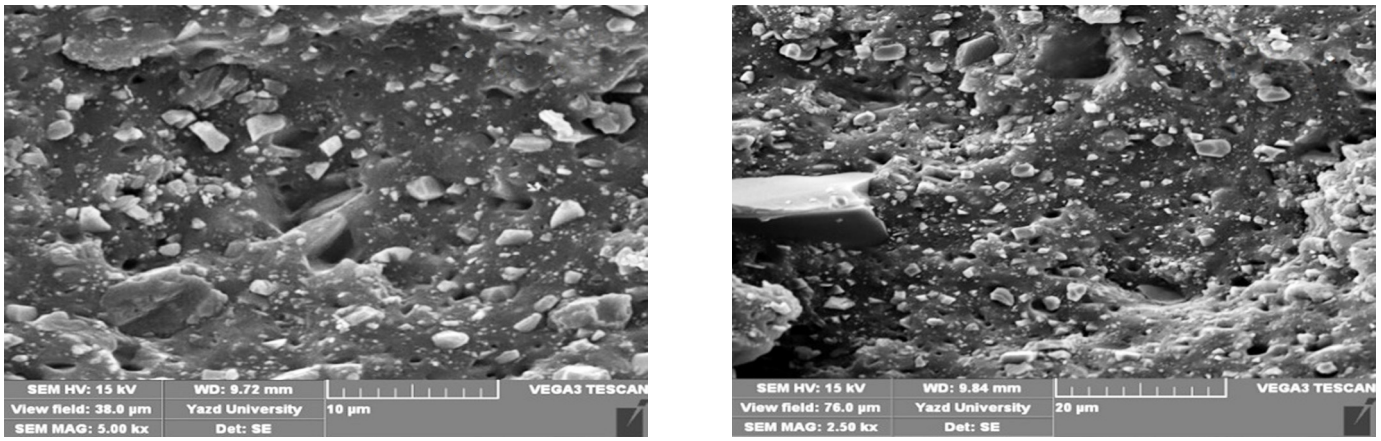
Fig. 6. SEM images of N-P/F20 sample in different magnifications: (a) 10 µm and (b) 20 µm.



(a) (b)

شکل ۷- عکس‌های SEM نمونه N-P/F40 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰ µm و (b) ۲۰ µm.

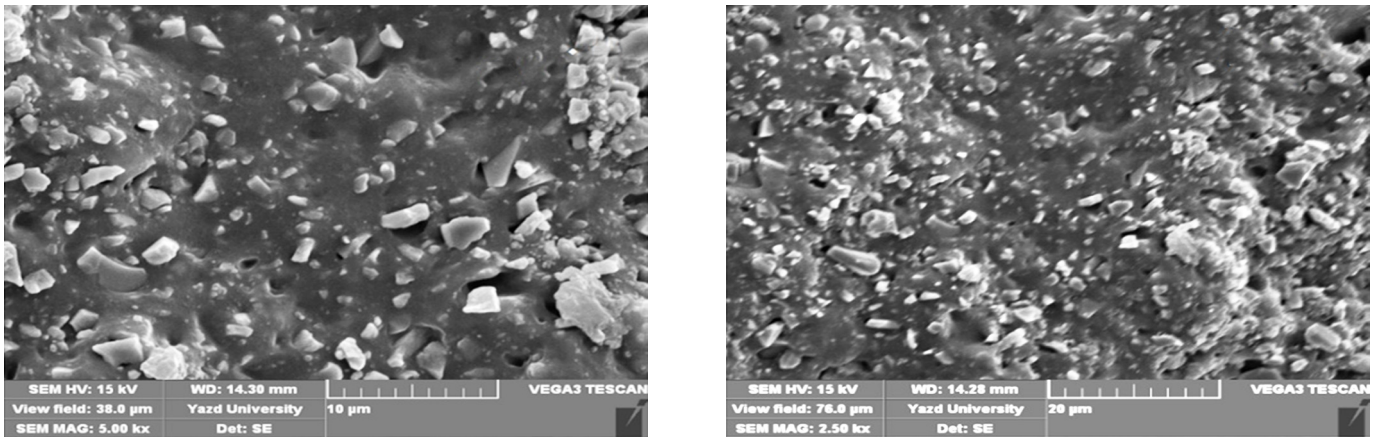
Fig. 7. SEM images of sample N-P/F40 in different magnifications: (a) 10 µm and (b) 20 µm.



(a) (b)

شکل ۸- عکس‌های SEM نمونه N-P/F50 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰ µm و (b) ۲۰ µm.

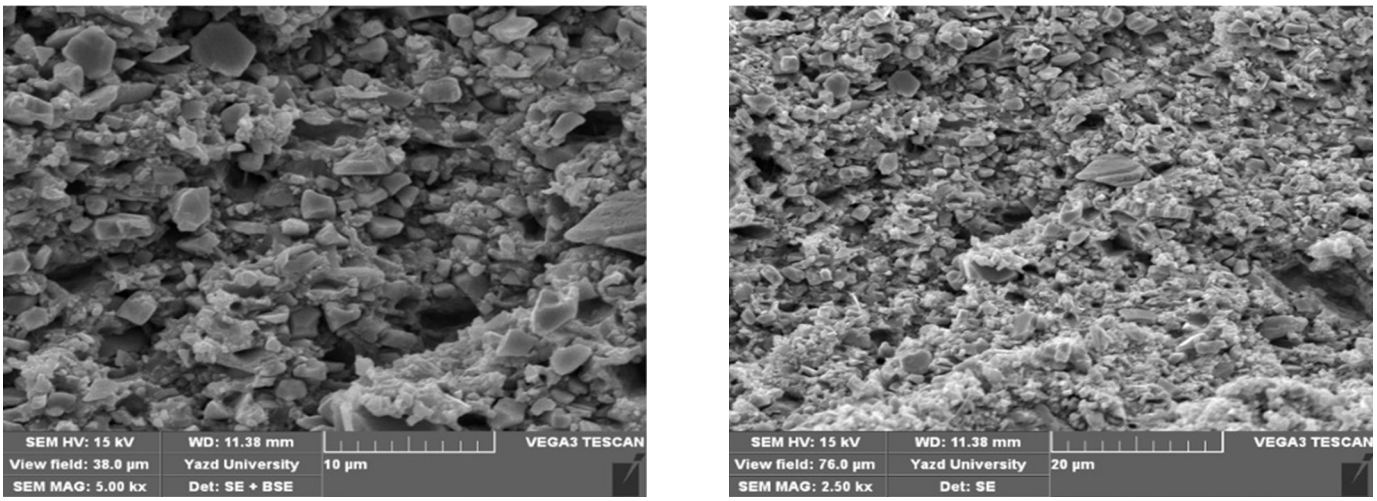
Fig. 8. SEM images of sample N-P/F50 in different magnifications: (a) 10 µm and (b) 20 µm.



(a) (b)

شکل ۹- عکس‌های SEM نمونه N-P/F60 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰ µm و (b) ۲۰ µm.

Fig. 9. SEM images of sample N-P/F60 in different magnifications: (a) 10 µm and (b) 20 µm.



(a) (b)

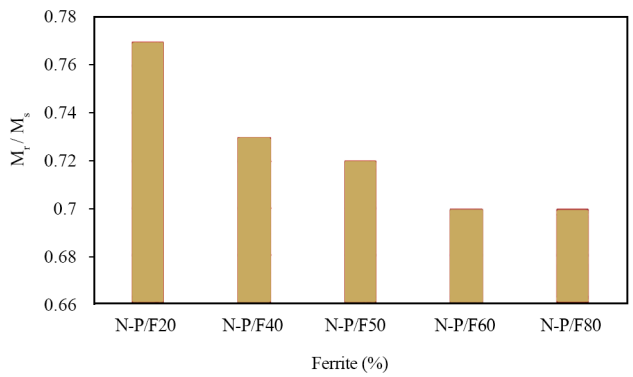
شکل ۱۰- عکس‌های SEM نمونه N-P/F80 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) ۱۰ µm و (b) ۲۰ µm.

Fig. 10. SEM images of sample N-P/F80 in different magnifications: (a) 10 µm and (b) 20 µm.

تشکیل می‌شوند. این کلوخه‌های باریم فریت می‌توانند اثر دو قطبی بر یکدیگر داشته باشند و ناهمسانگردی مغناطیسی را تشدید کنند.

شکل ۱۱ نمودار ستونی تغییرات M_r/M_s را با افزایش مقدار باریم فریت نشان می‌دهد، همان‌طور که پیش‌تر دیده شد، با افزایش مقدار فریت در ماتریس پلیمری آهنربا، M_r و M_s هر دو افزایش یافتند. بنابراین، شکل ۱۱ نمایانگر مقدار افزایش بیشتر M_s نسبت به M_r است که نتیجه آن کاهش مقدار M_r/M_s با افزایش مقدار باریم فریت است. با افزایش کلوخگی ذرات، ناشی از ازدیاد مقدار باریم فریت، مقدار M_r/M_s کاهش نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد، با افزایش مقدار فریت نسبت به ماتریس لاستیکی NBR-PVC تجمع ذرات درون ماتریس لاستیکی افزایش یافته و

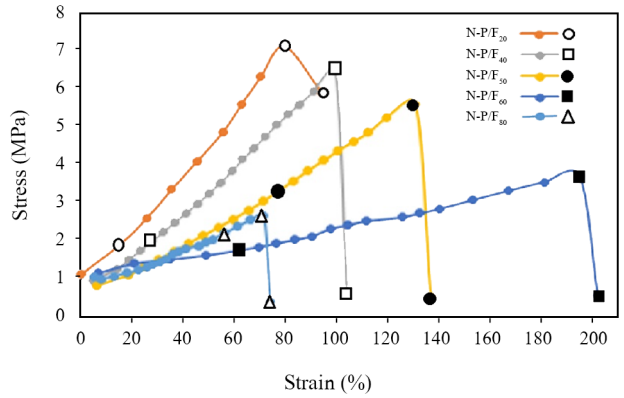


شکل ۱۱- تغییرات M_r/M_s با افزایش درصد وزنی پودر باریم فریت.

Fig. 11. Variations of M_r/M_s with increasing weight percentage of barium ferrite powder.

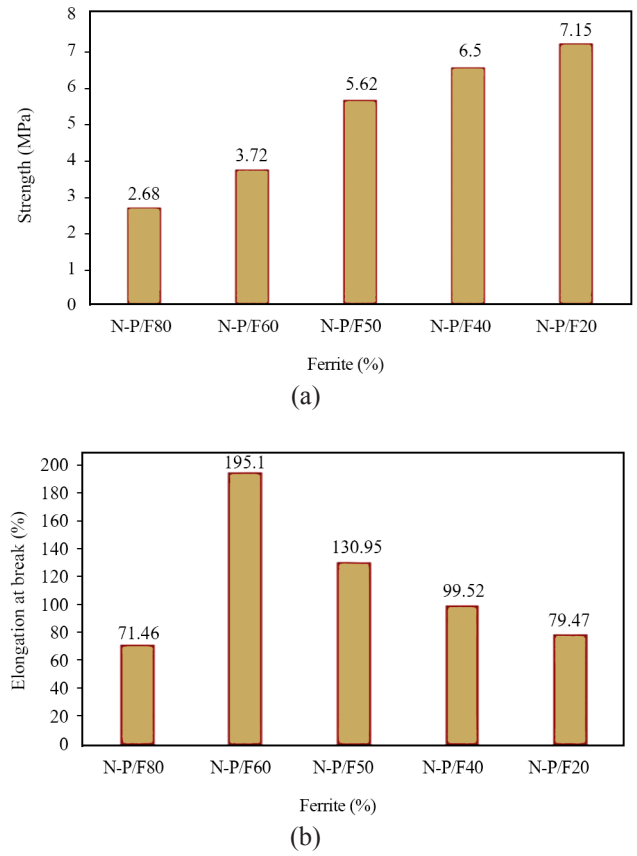
این عامل سبب کاهش خواص مکانیکی مانند استحکام کششی شده است، از طرفی افزایش ذرات مغناطیسی درون ماتریس لاستیکی موجب افزایش خواص مغناطیسی شده است. مقایسه شکل‌شناسی در ترکیب درصدهای مختلف وضعیت توزیع ذرات را در این نمونه‌ها نشان داد. با توجه به اینکه هدف، دست‌یابی به کامپوزیتی با خواص مطلوب مکانیکی و مغناطیسی است، بنابراین باید تا حد امکان مقدار پودر مغناطیسی افزایش یابد. از طرفی افزایش بیش از حد ذرات مغناطیسی به تضعیف ویژگی‌های مکانیکی از جمله تغییر طول در نقطه شکست منجر می‌شود. برای یافتن حد مناسب، عکس‌های SEM می‌تواند راهگشا باشد. همان‌طور که در عکس‌های SEM دیده شد، در نمونه N-P/F50 حجم مناطق تجمعی ذرات ناچیز است. اما، با بیشترشدن مقدار پودر مغناطیسی، مقدار کلوخه‌ها در نمونه‌ها افزایش یافته است. این بدان معناست که احتمالاً بهترین توزیع اندازه ذرات و پراکندگی به ساختار کامپوزیتی با نسبت وزنی ۵۰-۵۰ برای نمونه N-P/F50 مربوط است. در ترکیب درصدهای کمتر فریت، خواص مغناطیسی مطلوب نیست. همچنین در ترکیب درصدهای زیاد به‌دلیل کاهش سهم پلیمر در ساختار کامپوزیت و تمایل ذرات به تجمع، خواص مکانیکی مطلوبی به‌دست نیامده است، زیرا افزایش تمرکز تنش در این مناطق سبب شکست زودهنگام شده است. بنابراین، از نظر خواص مغناطیسی و شکل‌شناسی، N-P/F50 به‌عنوان بهترین نمونه انتخاب شد.

شکل ۱۲ خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش نمونه‌های مختلف آهنربای کامپوزیتی پلیمری NBR-PVC/$BaFe_{12}O_{19}$ را نشان



شکل ۱۲- خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$.

Fig. 12. Mechanical properties of $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ polymer composite magnet tensile test.



شکل ۱۳- تغییرات (a) تنش تسلیم و (b) کرنش نمونه‌ها برحسب درصد باریم فریت.

Fig. 13. Variations of (a) yield stress and (b) strain of samples versus the percentage of barium ferrite.

می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه‌ها تا N-P/F60 دارای انعطاف‌پذیری و کرنش مناسبی هستند. اما، استحکام و تنش تسلیم آن‌ها شروع به کاهش می‌کند. به‌ویژه نمونه N-P/F80 به‌دلیل از هم‌گسیختگی ماتریس پلیمری NBR-PVC انعطاف‌پذیری و کرنش خود را نیز از دست می‌دهد. نمودار ستونی مقدار تنش تسلیم و کرنش برحسب مقدار باریم فریت که در شکل ۱۳ آمده است، به‌خوبی این تغییرات را نشان می‌دهد. در مجموع با توجه به داده‌های مختلف مغناطیسی و مکانیکی می‌توان نمونه N-P/F50 را به‌عنوان آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ مناسب درنظر گرفت، زیرا دارای خواص مغناطیسی نسبتاً خوب و نیز خواص مکانیکی قابل قبولی است.

نتیجه‌گیری

با توجه به تمام نتایج آزمون‌های مختلف مغناطیسی، مکانیکی و بررسی شکل‌شناسی، آهنربای کامپوزیتی پلیمری $NBR\text{-}PVC/BaFe_{12}O_{19}$ با استفاده از آمیزه پلیمری لاستیک نیتریل بوتادی‌ان (NBR) و پلی(وینیل کلرید) (PVC) شامل ٪۷۰ وزنی NBR و ٪۳۰ وزنی PVC ساخته شد. هر ۱۰۰ واحد لاستیک پایه (phr) دارای ۲ phr گوگرد، ۴ phr روی اکسید، ۳ phr استئاریک اسید، ۲ phr تترامتیل‌تیورام دی‌سولفید (TMTD) و ۲ phr مرکاپتوبنزتیازیل دی‌سولفید (MBTS) و پودر باریم فریت ($BaFe_{12}O_{19}$) با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۵ µm در ترکیب درصدهای مختلف به‌ترتیب به‌عنوان عامل پخت، فعال‌کننده، روان‌کننده، شتاب‌دهنده و عامل مغناطیس بود. نتایج نشان داد، با ازدیاد مقدار پودر مغناطیسی باریم فریت و در پی آن با کاهش مقدار پلیمر، مغناطش اشباع (M_s) افزایش یافت. وادارندگی نیز ابتدا (H_c) افزایش و سپس روند کاهشی را طی کرد و مغناطش باقی‌مانده (M_r) افزایش یافت. از سوی دیگر، مقدار افزایش M_s نسبت به افزایش M_r بیشتر بود که نتیجه آن کاهش مقدار M_r/M_s شد. بنابراین، از میان نمونه‌های ساخته‌شده آهنرباهای کامپوزیتی N-P/F80 با نسبت ۲۰/۸۰ (پودر-پلیمر) دارای بیشترین مغناطش اشباع (M_s) و مغناطش باقی‌مانده (M_r) و کمترین مقدار وادارندگی ذاتی (H_c) بود. مطابق انتظار، N-P/F20 بهترین نمونه از لحاظ استحکام کششی با نسبت پودر-پلیمر ۸۰/۲۰ بود. در نهایت، نمونه N-P/F50 با نسبت پودر-پلیمر ۵۰/۵۰ با NBR-PVC با توجه به تمام خواص مغناطیسی، شکل‌شناسی و مکانیکی به‌عنوان نمونه مناسب از لحاظ پراکندگی خوب ذرات با هم و استحکام کششی مناسب و خواص مغناطیسی مطلوب انتخاب شد.

مراجع

1. Overshott K.J., Magnetism: It Is Permanent, *IEE Sci. Edu. Tech. J.,* **138**, 22-30, 1991.
2. Sugimoto M., The Past, Present, and Future of Ferrites, *J. Am. Ceram. Soc.,* **82**, 269-280, 1999.
3. Luborsky F.E., Permanent Magnets in Use Today, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1091-1094, 1966.
4. Coey J.M.D., Permanent Magnet Applications, *J. Magnetism Magnetic Mater.,* **248**, 441-456, 2002.
5. Osawa Z., Kawauchi K., Iwata M., and Harada H., Effect of Polymer Matrices on Magnetic Properties of Plastic Magnets, *J. Mater. Sci.,* **23**, 2637-2644, 1988.
6. Valko L., Bucek P., Dosoudil R., and Usakova M., Magnetic Properties of Ferrite-Polymer Composites, *J. Elect. Eng.,* **54**, 100-103, 2003.
7. Ormerod J. and Constantinides S., Bonded Permanent Magnets: Current Status and Future Opportunities, *J. Appl. Phys.,* **81**, 4816-4820, 1997.
8. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., and Hiraga K., Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds, *IEEE Trans. Magnet.,* **20**, 1584-1589, 1984.
9. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., and Matsuura Y., New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083-2087, 1984.
10. Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., and Yelon W.B., Relationships between Crystal Structure and Magnetic Properties in $Nd_2Fe_{14}B$, *Phys. Rev. B,* **29**, 4176-4178, 1984.
11. Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., and Pinkerton F.E., Pr-Fe and Nd-Fe-based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets, *J. Appl. Phys.,* **55**, 2078-2082, 1984.
12. Sagawa M., Hirosawa S., and Yamamoto H., Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **26**, 785-789, 1987.
13. Cisar A.J. and Brooks C.F., Method for Producing Metal Bonded Magnets, *US Pat. 4931092*, 1990.
14. Tong M., Xiong J., and Geng X., Rare Earth Magnetic Alloy Powder and Its Preparation, *US Pat. 5466307*, 1995.
15. McCallum R.W., Dennis K.W., Lograsso B.K., and Anderson I.E., Method of Making Bonded or Sintered Permanent Magnets, *US Pat. 5470401,* 1995.
16. Pelecky D.L.L. and Rieke R.D., Magnetic Properties of Nanostructured Material, *Chem. Mater.,* **8**, 1770-1778, 1996.
17. Szabo D.V. and Vollath D., Nonocomposites from Coated Nanoparticles, *Adva. Mater.,* **11**, 1313-1316, 1999.
18. Otaigbe J.U., Kim H.S., and Xiao J., Effect of Coupling Agent and Filler Particle Size on Melt Rheology of Polymer-Bonded Nd-Fe-B Magnets, *J. Polym. Compos.,* **20**, 697-704, 1999.
19. Ying L. and Mingjing T., Effect of Particle Size and Distribution of Rapidly Quenched NdFeB Powder on Magnetic Properties of Polymer Bonded NdFeB Magnet, *J. Chin. Rare Earth Soci.,* **4**, 1999.
20. Hono K. and Ping D.H., Atom Probe Studies of Microstructural Evolution in Nd–Fe–B-based Nanocomposite Magnets, *Mater. Sci. Eng. A,* **304**, 81-87, 2001.
21. Shuxin L.L.B. and Hong Z., Bonded NdFeB Permanent Magnet, *J. Meta. Fun. Mater.,* **5**, 2002.
22. Kokabi M., Arabgol F., and Manteghian M., $Nd_2Fe_{14}B$ Permanent Polymeric Composite Magnets, *Iran. Polym. J.,* **14**, 71-79, 2005.
23. Soloman M.A., Kurian P., Anantharaman M.R., and Joy P.A., Evaluation of the Magnetic and Mechanical Properties of Rubber Ferrite Composites Containing Strontium Ferrit, *Polym. Plast. Technol. Eng.,* **43**, 1013-1028, 2004.
24. Makled M.H., Matsui T., Tsuda H., and Mabuchi H., Magnetic and Dynamic Mechanical Properties of Barium Ferrite–Natural Rubber Composites, *J. Mater.*, **160**, 229-233, 2005.
25. Puryanti D., Ahmad S.H., Abdullah M.H., and Yusoff A.N.H., Effect of Nickel–Cobalt–Zinc Ferrite Filler on Magnetic and Thermal Properties of Thermoplastic Natural Rubber Composites, *Int. J. Polym. Mater.,* **56**, 327-338, 2007.
26. Mokhtar N., Abdullah M.H., and Ahmad S.H., Structural and Magnetic Properties of Type-M Barium Ferrite–Thermoplastic Natural Rubber Nanocomposites, *Sains Malaysiana J.,* **41**, 1125-1131, 2012.
27. Muljadia P. and Suprapedia S., Preparation and Characterization of 5 wt% Epoxy Resin Bonded Magnet NdFeB for Micro Generator Application, *Energy Procedia-2nd International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application (ICSEEA) 2014 Sustainable Energy for Green Mobility*, **68**, 282-287, 2015.

28. Kruželák J., Sýkora R., Dosoudil R., and Hudec I., Rubber Composites Based on Polar Elastomers with Incorporated Modified and Unmodified Magnetic Filler, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2016.
29. Fulco A.P.P., Melo J.D.D., Paskocimas C.A., Medeiros S.N., Machado F.L.A., and Rodrigues A.R., Magnetic Properties of Polymer Matrix Composites with Embedded Ferrite Particles, *NDT E Inter.,* **77**, 42-48. 2016.
30. Kruželák J., Sýkora R., Dosoudil R., and Hudec I., Magnetic Composites Prepared by Incorporation of Strontium Ferrite into Polar and Non-Polar Rubber Matrices, *J. Polym. Compos*., **38**, 2480-2487, 2017.
31. Kruželák J., Sýkora R., Dosoudil R., and Hudec I., Relationship between the Cross-link Structure and Properties of Peroxide and Sulfur-cured Magnetic Composites Based on NR and NBR, *J. Elast. Plast.,* **49**, 459-48, 2017.
32. Kruželák J., Chodák I., Mošková D.J., Dosoudil R., and Hudec I., Cross-linking and Properties of Rubber Magnetic Composites Cured with Different Curing Systems, *Polym. Adv. Technol.,* **29**, 216-225, 2018.
33. Aziz B., Shakoor A., Qureshi A.K., Ali K., Niaz N.A., Farid M.T., and Ali I., Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Ferrite–Polymer Composites, *J. Electron. Mater.*, **47**, 6437-644, 2018.
34. Kaidarova A., Khan M.A., Amara S., Geraldi N.R., Karimi M.A., Shamim A., Wilson R.P., Duarte C.M., and Kosel J., Tunable Flexible Composite Magnets for Marine Monitoring Applications, *J. Mod. Eng. Mater.,* **20**,1800229, 2018.
35. Mirsafai S., Torabi K., Ashrafi M., and Hamadanian M., Tensile Strength and Elongation of NBR/PVC/$CuFe_2O_4$ Magnetic Nanocomposites: A Response Surface Methodology Optimization, *Bull. Mater. Sci. J.,* **43**, 101, 2020 .
36. Xu C., Lin M., Wang X., Shen Q., Zheng Z., Lin B., and Fu L., Fabrication of High-Performance Magnetic Elastomers by Using Natural Polymer as Auxiliary Dispersant of Fe_3O_4 Nanoparticles, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac. J.,* **140**, 106158, 2021.
37. Johar F. and Behzadi F., Introduction to Magnetic Properties Measuring Device (Vibrating Sample Magnetometer, VSM), http://edu.nano.ir/paper/255, Available in 25 April 2021.
38. Bakhshandeh G.R., Shokri A., and Darestani Farahani T., Effect of Mixing Procedures and Conditions on Mechanical and Rheometrical Properties of NBR/PVC Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **19**, 185-193, 2006.