

PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN FERIT $Mn_xZn_{0,935-x}Fe_{2,065}O_4$ BẰNG KHỐI PHỔ KÝ

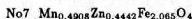
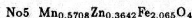
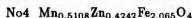
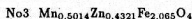
Nguyễn Châu, Đặng Lê Minh
Khoa Vật lý, ĐHTH Hà Nội

MỞ ĐẦU

Các ferit được tạo thành từ phản ứng pha rắn. Thành phần sau khi thiêu kết không chỉ phụ thuộc vào độ sạch của nguyên liệu, lượng và loại tạp chất, phối liệu ban đầu mà còn phụ thuộc vào chế độ công nghệ (đặc biệt là khâu nghiền, nung sơ bộ, thiêu kết) mà còn phụ thuộc môi trường tổng hợp vật liệu. Mặt khác, vì ferit được chế tạo theo phương pháp gốm, thành phần mẫu có thể bất đồng nhất từ chỗ này sang chỗ khác. Vật liệu chất lượng cao đòi hỏi phải có được thành phần định trước một cách chính xác và độ đồng nhất cao. Bài này đã sử dụng khối phổ ký SNMS (secondary neutral mass spectrometer - khối phổ ký trung hòa thứ cấp) để phân tích thành phần cơ bản của một số ferit Mn-Zn cũng như các tạp chất chủ yếu có trong nó. Nguyên tắc của phối phổ ký dựa vào sự tách các nguyên tử và phân tử ion hóa của vật chất với tỷ số m/e (m -khối lượng, e -điện tích ion) khác nhau [1]. Mặt khác cũng đã sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning electron microscope) để chụp ảnh bề mặt mẫu sau khi được đánh bóng và ăn mòn, đồng thời đã sử dụng SEM để tiến hành vi phân tích (Microsonde). Việc phân tích định lượng dựa trên nguyên tắc so sánh cường độ đỉnh của nguyên tố cần xác định trong mẫu với cường độ đỉnh của nguyên tố có hàm lượng đã biết trong mẫu chuẩn [2]. Vì việc tụ tiêu của chùm e trong SEM là lớn nên ta có thể phân tích thành phần hóa học của vật liệu trên những điện tích rất nhỏ. Điều đó rất quan trọng vì ta có thể thu nhận hình ảnh sự phân bố các nguyên tố hóa học trên một điện tích hoặc theo một đường thẳng trên bề mặt mẫu hoặc phân tích định lượng các nguyên tố tại giữa hạt ferit cũng như tại biên hạt. Trên cơ sở đó ta có thể điều chỉnh thành phần nguyên liệu hoặc công nghệ để vật liệu đạt phẩm chất cao.

THỰC NGHIỆM

Các mẫu phân tích được chế tạo theo phương pháp gốm thông thường [3] và có các thành phần sau:



Bên cạnh nguyên liệu $MnCO_3$ và ZnO [PA] ôxyt sắt được dùng từ Fe_3O_4 Trại Cau sau khi đã được nghiền và tuyển từ [4].

Thành phần định lượng của các mẫu được phân tích trên thiết bị SNMS. Khi phân tích kết quả thực nghiệm, cần lưu ý các đỉnh xuất hiện do các nguyên tố có trong mẫu, do thành phần khí còn dư trong buồng mẫu (Ar36-38-40, C12, O16, N14, Cl35-37) cũng như do chính vật liệu của ô phân tích làm từ gốm thủy tinh và thép không rỉ (chứa B 10-11, Na23, Ng24 Al27, Si 28-29-30,

Cr52, Fe 54-56-57-58). Cường độ vạch Fe như nguyên tố chính trong mẫu 200.000 đến 300.000. Trong quá trình đo, không chỉ xuất hiện các nguyên tố riêng biệt và các ion riêng biệt mà cả các cụm cluster O₂32, O₃48, FeO 70-72-73, MnO71, ZnO80). Tất nhiên không loại trừ mẫu chứa cả S32 lẫn Ti48.

Để xác định chính xác nồng độ các nguyên tố cần biết hệ số nhạy cho từng nguyên tố. Có thể xác định chúng riêng rẽ hoặc bằng cách xác định với mẫu có hàm lượng nguyên tố đã biết (mẫu chuẩn).

KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Hình 1 cho giản đồ khối phổ ký của mẫu No3 trên toàn dải khối lượng và hình 2 trình bày sự tách phổ và phân tích định tính thành phần của ferit No3.

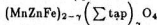
Kết quả đo với các mẫu còn lại cho các phổ tương tự về mặt định tính, sự khác nhau định lượng là không nhiều.

Nếu xem hệ số nhạy của các nguyên tố cơ bản trong mẫu là đã biết (ví dụ nếu xem thành phần của mẫu No3 sau thiếu kết trùng với thành phần phối liệu) thì thừa số nhạy với các nguyên tố cơ bản trong ferit là Fe: 1,0 Zn: 3,225, Mn: 0,903. Khi đó dựa vào thành phần mẫu No3 ta tính được thành phần ferit No5 là:

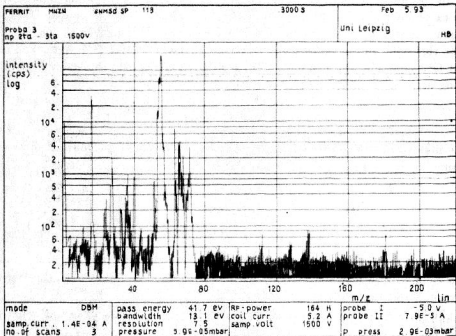


Như vậy trong phạm vi sai số 1% thành phần tìm được của ferit No5 trùng với thành phần phối liệu.

Cần lưu ý rằng trong điều kiện của thiết bị phân tích các mẫu có thành phần:

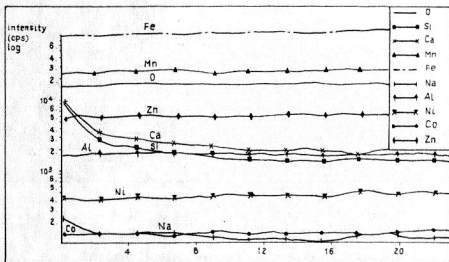


ở đây $\gamma \leq 2\%$ có lẽ chủ yếu xuất hiện từ Fe₃O₄ Trại Cau [4]. Bằng thiết bị SNMS này rất khó xác định lượng O có trong mẫu cũng như lượng nhỏ Fe.



Hình 1. Khối phổ ký của mẫu No3

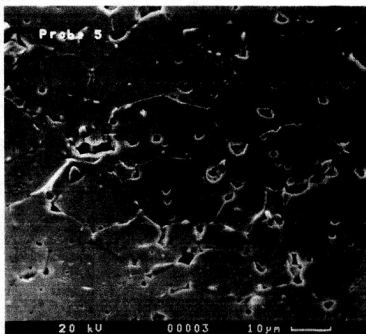
Khi thiêu kết ferit Mn-Zn ở nhiệt độ cao, một câu hỏi thường đặt ra là liệu có sự bay hơi của Zn không? Mặt khác thành phần ferit có đồng nhất dọc theo bề mặt và chiều dày mẫu không. Hình 3 cho kết quả phân tích 10 nguyên tố cơ bản trong mẫu No7 từ bề mặt mẫu đến độ sâu 20 μm .



Hình 3. Phân tích thành phần mẫu No7 từ bề mặt đến độ sâu 20 μm

Ta thấy nồng độ các nguyên tố chính tạo nên ferit là Fe, Mn, O và kể cả Zn là lớn và không đổi trong chiều dày phân tích. Các nguyên tố Al, Ni Co có trong mẫu với hàm lượng nhỏ, có lẽ xuất phát từ nguyên liệu ban đầu. Đặc biệt Si, Ca, Na là các nguyên tố thường có trong Fe_3O_4 Trại Cau [4] như các tạp chủ yếu, chúng thường tạo trong ferit các hợp chất euctecti "nổi" lên bề mặt mẫu với hàm lượng lớn hơn và giảm dần khi đi sâu vào trong mẫu và đạt các hàm lượng không đổi phía trong mẫu.

Bằng kính hiển vi điện tử quét Camscan 44 (CS44 - England - 1992) với năng suất phân giải cao $\Delta\alpha = (2-4) \text{ \AA}$ đã tiến hành chụp ảnh bề mặt mẫu (hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM của một đoạn mặt mẫu No5

Từ đó lựa chọn để rọi chùm electron vào các vị trí hạt tinh thể, biên các hạt và vào các hố đen để tìm hiểu khả năng thay đổi thành phần mẫu.

Dưới đây vài số liệu phân tích hàm lượng các nguyên tố Fe, Mn, Zn, Al và Si có trong ferit tại hạt và biên hạt.

Bảng 2. Hàm lượng Fe, Mn, Zn, AL và Si có trong mẫu No4

DIETZM PR.4 GRENZE

Standardless Analysis

20.0 kV 35.0 Degrees

Chi-sqd = 1.85

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Zn-L	0.04646 +/- 0.00360	1264 +/- 98
Al-K	0.00131 +/- 0.00058	431 +/- 193
Si-K	0.00188 +/- 0.00053	845 +/- 237
Mn-K	0.14745 +/- 0.00202	34910 +/- 478
Fe-K	0.68207 +/- 0.00362	146339 +/- 777
Zn-K	0.12083 +/- 0.00302	13329 +/- 333

ZAF Correction 20.00 kV 35.00 deg.

No.of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Mn-K	0.155	1.014	1.008	0.993	1.015	16.24	15.70
Fe-K	0.715	0.994	1.002	0.989	0.985	71.72	70.45
Zn-K	0.127	1.020	1.071	1.000	1.093	12.04	13.85
						Total =	100.00%

Kết quả xác định với 8 vị trí khác nhau trên mẫu No5 cho ở bảng 3:

Bảng 3. Kết quả phân tích Microsonde bằng SEM CS=44 tại các điểm khác nhau trên mẫu No5

Điểm	1	2	3	4	5	6	7	8	mol%
Mn	15,59	18,55	18,06	18,01	17,99	18,10	18,30	18,26	18,17 ± 0,38
Fe	71,16	70,97	71,38	71,53	71,31	71,50	71,14	71,04	71,25 ± 0,28
Zn	10,76	10,47	10,55	10,47	10,40	10,56	10,70	10,70	10,58 ± 0,18

Trong phạm vi sai số của phép phân tích, thành phần cuối cùng của ferit gần trùng với thành phần phối liệu ban đầu.

Tại các vị trí khác nhau trên mặt mẫu hàm lượng SiO₂ thay đổi từ 0.3 đến 0.8%. Chính sự tồn tại của hàm lượng SiO₂ không nhỏ này (chủ yếu từ Fe₃O₄ Trại Cau) hạn chế cơ bản tính từ mềm cao của ferit Mn-Zn.

KẾT LUẬN

1. Bảng khối phổ ký đã cho phép phân tích định tính và định lượng thành phần ferit với độ chính xác tới 1%.
2. Đã xác định được sự thay đổi của hàm lượng một số tạp chất dễ nóng chảy từ bề mặt vào trong lòng mẫu.
3. Vi phân tích bằng SEM cho kết quả tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng khối phổ kế đồng thời xác định được sự thăng giáng thành phần của ferit tại các điểm khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Dr Borner về thực nghiệm khối phổ ký và Dr Lenjner về vi phân tích trên SEM tại Khoa Toán Lý Trường đại học Tổng hợp Leibsig - CHLB Đức. Chúng tôi cũng xin cảm ơn các chương trình Khoa học cấp Nhà nước KC-05 và KC-04 về sự tài trợ để hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Robertson A. J. B. Mass Spectrometry, L. New York., 1954
2. Siegel B. M. Modern developements in electron microscopy L. New York, 1964.
3. Đặng Lê Minh, Ngô Thu Hương, Phạm Anh Tuấn, Nguyễn Châu: Nghiên cứu cấu trúc tinh thể, vi cấu trúc và phổ tán sắc của ferit Mn-Zn. (Tuyển tập Báo cáo HNVL TQ lần IV 1993 trang 240)
4. Đặng Lê Minh, Ngô Thu Hương, Phạm Anh Tuấn, Nguyễn Châu. Ảnh hưởng của nguyên liệu và chế độ công nghệ đến tính chất của ferit Mn-Zn (Tuyển tập Báo cáo HNVT-ĐT TQ lần IV 10/1992 trang 78 tập I).

VNU, H Journal of science, Nat. sci. t.XI, n°1, 1995

THE COMPOSITION ANALYSIS OF $Mn_xZn_{0,935-x}Fe_{2,065}O_4$ Ferrites BY THE MASS SPECTROMETER

Nguyen Chau, Dang Le Minh
Faculty of Physics - University of Hanoi

Mass spectrometer is used for qualitatively and quantitatively analyses of chemical composition of several Mn-Zn ferrites which exceed Fe content with stoichiometry compound with accuracy of 1%. After sintering, the compositions of samples are nearly with the expected compositions.

The concentration of elements from the sample surface to the depth of $20\mu m$ of the samples are determined. In general, the Mn, Zn and Fe contents are constant, but the contents of impurities like Si, Ca, Na, Cu are decreased

The microsonde analysis carried out by SEM gives the same results.

The SiO_2 content is changed from 0.3 wt% to 0.8 wt% at different points on the surface of sample.

It shows that the high content of SiO_2 impurity led to low permeability (μ_i) of Mn-Zn ferrites.