همایش ملی مهندسی مواد ، متالورژی و ریخته گری ایران
انجمن مهندسین متالورژی ایران
انجمن علمی ریخته گری ایران
دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

سنتز مكانوشيميايي كامپوزيت نانوساختار برنج – آلومينا از طريق احياء همزمان اكسيدهاي مس و روي بوسيله آلومينيوم و كربن

مريم السادات مرعشي[1]، جليل وحدتي خاكي [2]

چكيده
در پژوهش حاضر امكان احياء اكسيدهاي مس و روي به روش مكانوشيميايي به طور همزمان با استفاده از آلومينيوم و گرافيت و تهيه كامپوزيت نانوساختار برنج – آلومينا مورد بررسي قرار گرفته است. مخلوط پودرهاي اكسيد مس و اكسيد روي با نسبت ۷۰-۳۰ به همراه نسبت هاي مختلفي از آلومينيوم و گرافيت آسياكاري شده اند. با تغيير نسبت آلومينيوم به كربن و در نتيجه تغييرآنتالپي و دماي آدياباتيك واكنش، امكان وقوع واكنش ها در دو دماي آدياباتيك متفاوت مورد بررسي قرار گرفته است. در مرحله نهايي با استفاده از دستگاه پراش اشعه ايكس (XRD) و ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) نتايج حاصل بررسي شده اند. نتايج نشان داد كه با افزايش ميزان Al ، با انجام واكنش گرمازاي آلومينوترمي احياء اكسيدها، گرماي لازم جهت انجام واكنش هاي گرماگير كربوترمي فراهم مي شود. بالا بردن دماي آدياباتيک سيستم باعث تسريع واكنش كربوترمي شده و احياء كامل اكسيدهادر حين آسياكاري به وقوع مي پيوندد. به كمك تصاوير TEM و همچنين روش شرر اندازه دانه هادر حد نانومتر تعيين شده است.

واژه هاي كليدي: روش مكانوشيميايي, كامپوزيت نانوساختار برنج _آلومينا, واكنش هاي آلومينوترمي و كربوترمي

۱- دانشجوي كارشناسي ارشد مهندسي مواد دانشگاه فردوسي مشهد ma_marashi_81@yahoo.com
۲- استاد دانشگا ه فردوسي مشهد vahdati@um.ac.ir
مشهد، ميدان آزادي، پرديس دانشگاه فردوسي, دانشكده مهندسي, دفتر گروه مهندسي مواد, دكتر وحدتي خاكي

سنتز مكانوشيميايي كامپوزيت نانوساختار برنج – آلومينا از طريق احياء همزمان اكسيدهاي مس و روي بوسيله آلومينيوم و كربن

مريم السادات مرعشي[1]، جليل وحدتي خاكي [2]

چكيده
در پژوهش حاضر امكان احياء اكسيدهاي مس و روي به روش مكانوشيميايي به طور همزمان با استفاده از آلومينيوم و گرافيت و تهيه كامپوزيت نانوساختار برنج – آلومينا مورد بررسي قرار گرفته است. مخلوط پودرهاي اكسيد مس و اكسيد روي با نسبت ۳۰-۷۰ به همراه نسبت هاي مختلفي از آلومينيوم و گرافيت آسياكاري شده اند. با تغيير نسبت آلومينيوم به كربن و در نتيجه تغييرآنتالپي و دماي آدياباتيك واكنش، امكان وقوع واكنش ها در دو دماي آدياباتيك متفاوت مورد بررسي قرار گرفته است. در مرحله نهايي با استفاده از دستگاه پراش اشعه ايكس (XRD) و ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) نتايج حاصل بررسي شده اند. نتايج نشان داد كه با افزايش ميزان Al ، با انجام واكنش گرمازاي آلومينوترمي احياء اكسيدها، گرماي لازم جهت انجام واكنش هاي گرماگير كربوترمي فراهم مي شود. بالا بردن دماي آدياباتيک سيستم باعث تسريع واكنش كربوترمي شده و احياء كامل اكسيدهادر حين آسياكاري به وقوع مي پيوندد. به كمك تصاوير TEM و همچنين روش شرر اندازه دانه هادر حد نانومتر تعيين شده است.

واژه هاي كليدي: روش مكانوشيميايي, كامپوزيت نانوساختار برنج _آلومينا, واكنش هاي آلومينوترمي و كربوترمي

۱- دانشجوي كارشناسي ارشد مهندسي مواد دانشگاه فردوسي مشهد ma_marashi_81@yahoo.com
۲- استاد دانشگا ه فردوسي مشهد vahdati@um.ac.ir
مشهد، ميدان آزادي، پرديس دانشگاه فردوسي, دانشكده مهندسي, دفتر گروه مهندسي مواد, دكتر وحدتي خاكي

مقدمه

سنتز مکانوشيميايي[1](MS) روش جديد سنتز مواد از طريق وقوع واکنش شيميايي به کمک فعال سازي مکانيکي مي باشد[1] . براي اولين بار امکان احياء مکانوشيميايي اکسيدهاي فلزي در حضور عامل احياء کننده قوي توسط شافر و مک کورميک اثبات شد. آنها توانستند اکسيد مس (CuO) را به کمک کلسيم [2] يا منيزيم [3] احياء کنند. اين روش احياء مکانيکي در حالت جامد[2] (MSSR) ناميده شده است. مکانيزم فرآيند بدين صورت است که تحت برخوردهاي صورت گرفته بين گلوله ها و ذرات پودر و جداره در آسياي گلوله اي ذرات پودر موجود دچار شکست و جوش سرد پي درپي شده و سطوح تازه به طور مداوم در معرض تماس با عامل احيا کننده قرار گرفته و احيا انجام مي شود . همچنين بر اثر اين برخوردها محصول توليد شده داراي ساختار بلوري بسيار ريزي خواهد بود. با اين روش امکان فراهم نمودن شرايطي به منظور احياي شيميايي اکسيد فلزات با عامل احياکننده مناسب وجود دارد. همچنين سولفيد و کلريد فلزات مي توانند به اين روش احيا شده و به فلز خالص تبديل شوند[4]. احياء کسيد مس (CuO) توسط Mn, Si, Fe, Al, Ni و Ti [5-6] نيز تاکنون مورد بررسي قرار گرفته است. همچنين شافر و مک کورميک توانستند اکسيدهاي مس و روي را بطور همزمان به کمک Ca احياء کنند [2]. علاوه بر احياء متالوترمي احياء کربوترمي نيز در طول آسياکاري مي تواند به وقوع بپيوندد. يانگ و همکارانش[7]، شيباني و همکارانش[8] و تکوميتسو [9] امکان احياء اکسيد مس توسط کربن را گزارش کرده اند. از آنجا که احياء کربوترمي اکسيدها فرايندي گرماگير است زمان آسياکاري طولاني تري نسبت به احياء متالوترمي نياز دارد. به عنوان مثال شيباني و همکارانش پس از ۱۰۰ ساعت آسياکاري توانستند اکسيد مس را توسط کربن احياء کنند [8].

در اين تحقيق، به منظور تسريع احياء کربوترمي از احياء متالوترمي استفاده شد. بدين منظور مخلوط پودرهاي CuO و ZnO به عنوان مواد اوليه و C و Al به عنوان عوامل احياء کننده در شرايط مشخصي آسياکاري شدند و تاثير واکنش آلومينوترمي بر واکنش کربوترمي در احياء همزمان اکسيدهاي ذکر شده و تهيه کامپوزيت برنج-آلومينا مورد بررسي قرار گرفت.

[1] Mechanochemical synthesis
[2] Mechanical solid state reduction

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه شامل پودر اکسید مس (CuO,Merck,96%) و اکسید روي (ZnO,Fluka,99%) مـی باشند. همچنـین از پودرهـای آلومینیـوم(Al,99.5%) و گرافیـت (C,99.5%) تهیـه شـده از شـرکت متالورژی پودر مشهد به عنوان عوامل احیاء کننده استفاده شده است که به نـسبت هـاي اسـتوکیومتري بـر اساس واکنش کلي زیر با هم مخلوط شده اند:

$$0.3ZnO+0.7CuO+(1-3x)C+2xAl\rightarrow 0.3Zn+0.7Cu+(1-3x)CO+xAl2O3 \quad (۱)$$

در این واکنش x متغیریست که با تغییر آن سهم Al و C در احیاء اکسیدهاي مس و روي تغییـر کـرده و در نتیجه T_{ad} واکنش کلي احیاء نیز تغییر مي کند. در این تحقیق بـه منظـور بررسـي تـاثیر واکـنش احیـاء آلومینوترمي بر پیشرفت واکنش احیاء کربوترمي دو حالت در نظر گرفته شـده اسـت. در حالـت اول T_{ad} واکنش کلي برابر با ۱۳۰۰K است و طبـق معیـار مرزانـف ($T_{ad} < 1800K$) واکـنش کلـي بـه صـورت تدریجي اتفاق مي افتد و در حالت دوم T_{ad} واکنش برابر با ۲۳۰۰K اسـت و واکـنش کلـي بـه صـورت ناگهاني اتفاق مي افتد. با کمک روابط ترمودینامیک x مربوط به ایـن دو حالـت و میـزان Al و C مـورد نیاز محاسبه شده و در جدول ۱ بیان شده است. لازم به ذکر است به منظور جبران اتـلاف Al و C ناشـي از اکسیداسیون و جابجایي پودرها مقدار این دو عنصر ۱۰% بیـشتر از مقـدار اسـتوکیومتري در نظـر گرفتـه شده است.

جدول ۱: شرایط مربوط به نمونه هاي مورد استفاده در آزمایش، بدست آمده از معادله (۱)

شماره نمونه	دماي آدیاباتیک	x	درصد وزنيAl اولیه	درصد وزني C اولیه
۱	۱۳۰۰	۰,۱۵۵	%۸,۸۱	%۶,۷۷
۲	۲۳۰۰	۰,۲۱۵	%۱۲,۰۹	%۴,۴۴

آلیاژسازي مکانیکي توسط آسیاي سیاره اي در دماي اتاق، تحت اتمسفر آرگـون و بـا سـرعت ۲۶۰rpm انجام شد. گلوله هاي مورد استفاده از جنس فولاد ابزار و با قطرهاي ۱۰ و ۱۲mm بودند که با نسبت وزني گلوله به پودر ۴۰:۱ با پودر مورد نظر مخلوط شدند. در هر آزمایش از ۷,۵gr پـودر اولیـه اسـتفاده شـده است.

بـه منظـور بررسـي تغییـرات فـازي و بررسـي میـزان پیـشروي فراینـد احیـاء از دسـتگاه پـراش اشـعه ایکس(XRD) با پرتويCuK$_\alpha$ و طول موج ۱,۵۴۰۵ آنگـستروم اسـتفاده شـد. مطالعـات ریـز سـاختار و

مورفولوژي محصول توسط ميكروسكوپ الكتروني عبوري(TEM) انجام شد. اندازه متوسط دانه ها بر اساس نتايج XRD و به كمک رابطه شرر محاسبه شد:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \qquad (۱)$$

در اين رابطه d اندازه متوسط دانه، λ طول موج اشعه ايكس (۱,۵۴۰۵)، B عرض پيک در نصف ارتفاع ماكزييم و θ زاويه براگ است.

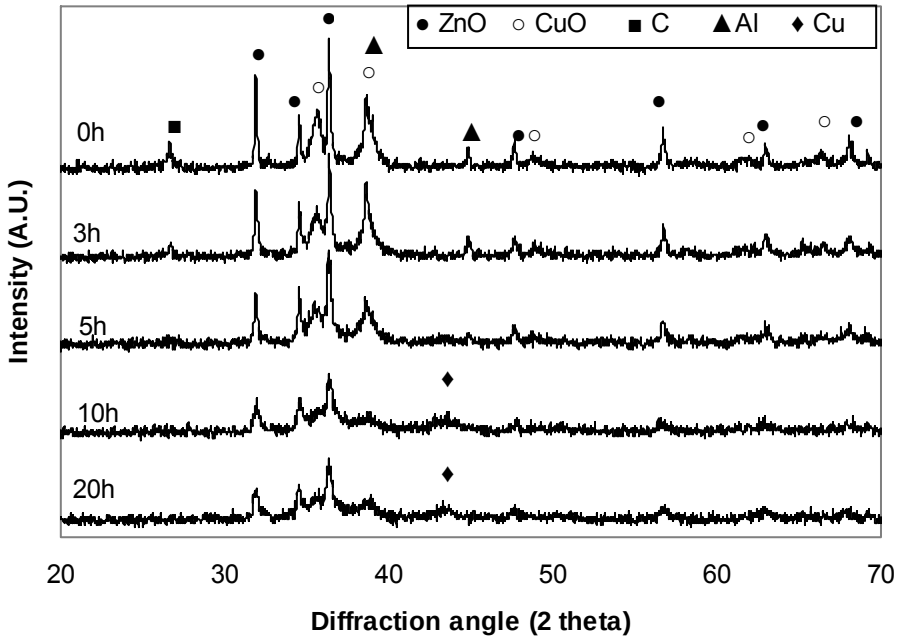
يافته ها و بحث

در ابتداي كار به منظور بررسي امكان وقوع واكنش احياء در شرايطي كه دماي آدياباتيك واكنش كلي برابر ۱۳۰۰ كلوين است و ۴۶,۵% احيا توسط آلومينيوم انجام مي شود نمونه شماره ۱ در زمان هاي مختلف آسياكاري شد. شكل ۱ نتايج XRD مربوط به اين نمونه را نشان مي دهد.

همانطور كه در اين شكل مشاهده مي شود، با گذشت ۲۰ ساعت از زمان آسياكاري پيك Al به تدريج حذف شده و پيك Cu ظاهر مي شود. همچنين شدت پيك هاي CuO بسيار كم مي شود. اين امر بيانگر احياء تدريجي بخشي از CuO توسط Al موجود است. از آنجا كه در اين نمونه دماي آدياباتيك كمتر از ۱۸۰۰ كلوين است، طبق معيار مرزانف واكنش احيا به صورت تدريجي اتفاق مي افتد و حرارت ناشي از واكنش آلومينوترمي براي فعال سازي واكنش كربوترمي كافي نبوده و احياء كربوترمي انجام نمي گيرد. طبق دياگرام الينگهام ZnO نسبت به CuO اكسيد پايدارتري است، بنابراين Al موجود صرف احياء CuO مي شود و تنها تغييري كه در پيك هاي ZnO مشاهده مي شود پهن شدگي و كاهش شدت پيك ها به دليل كاهش اندازه بلورها و ايجاد كرنش در شبكه كريستالي اكسيد است. حتی اگر قسمتی از ZnO احياء شده باشد از آنجا كه اتم های روی به صورت محلول جامد وارد شبكه مس می شوند باز هم در گراف XRD پيک مشخصی مربوط به روی مشاهده نخواهد شد و تنها تغييری كه ممكن است مشاهده شود مربوط به جابجايی مختصر پيک های مس در اثر تغيير پارامتر شبكه آن می باشد.

پيک كربن در ۵ ساعت اوليه آسياكاری به طور كامل حذف می شود. از آنجا كه پيک مربوط به محصولات اوليه در گراف های مربوط به اين زمان و قبل از آن مشاهده نمی شود بنابراين نمی توان ادعا كرد كه واكنش احياء كربوترمي رخ داده است. دليل حذف پيك C را مي توان به تغيير شكل نسبتا زياد آن در حين آسياكاري نسبت داد، در سيستم هاي چند فازی معمولا در ساختار كريستالی فاز نرم تر نسبت به فاز سخت تر تخريب بيشتری بوجود می آيد به طوري كه شدت پيك مربوط به C به تدريج كم شده

تا حدي كه بعد از ۵ ساعت آسياكاري به طور كامل ناپديد مي شود، در اين حالت ذرات C به صورت آمورف در آمده اند[14-10].

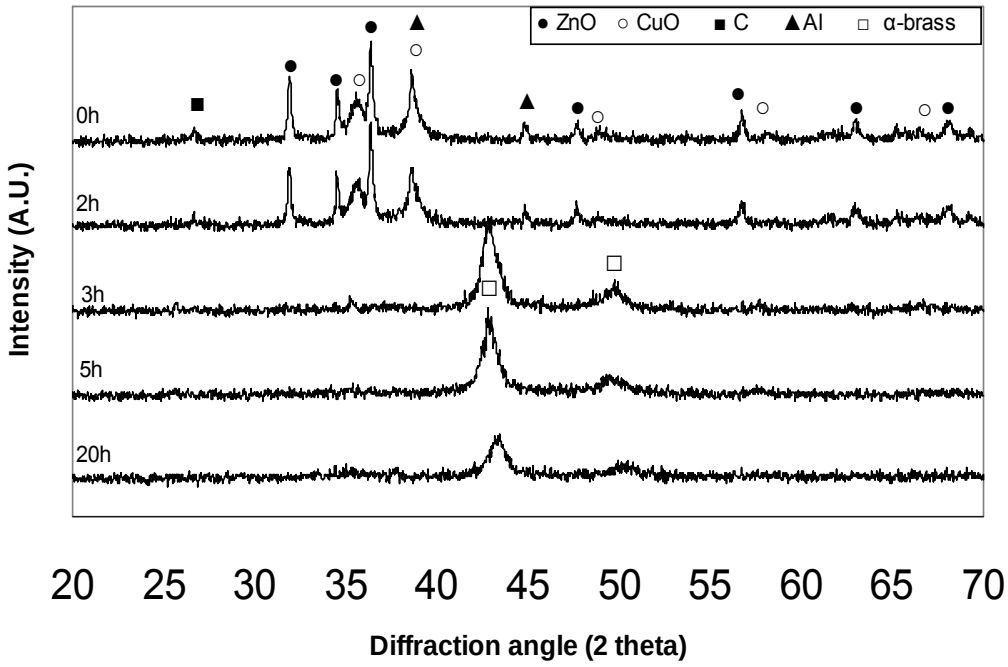


شكل۱: نتايج **XRD** نمونه شماره ۱ آسياكاري شده در زمان هاي مختلف

در شكل ۲ نتايج XRD مربوط به نمونه شماره ۲ مشاهده مي شود. در اين نمونه در صورت كامل شدن واكنش ها، ۶۴,۵% احياء توسط آلومينيوم انجام مي شود و دماي آديباتيك واكنش برابر با ۲۳۰۰ كلوين است. همان طور كه مشاهده مي شود تا ۲ ساعت اوليه آسياكاري پيك جديدي مبني بر انجام واكنش شيميايي ظاهر نمي شود، اما در ساعت سوم آسياكاري پيك هاي مربوط به مواد اوليه حذف شده و پيك مربوط به برنج آلفا ظاهر مي شود. اين امر بيانگر وقوع واكنش به صورت سنتز احتراقي و فعال شدن واكنش كربوترمي در اثر حرارت ناشي از واكنش آلومينوترمي مي باشد. عدم حضور پيك هاي Al_2O_3 را مي توان به ريز بودن اين ذرات و حبس شدن آن ها در زمينه چگال مس نسبت داد، چنين نتيجه ای توسط Ying وZhang [15] و Hwang و Lee [16] نيز گزارش شده است.

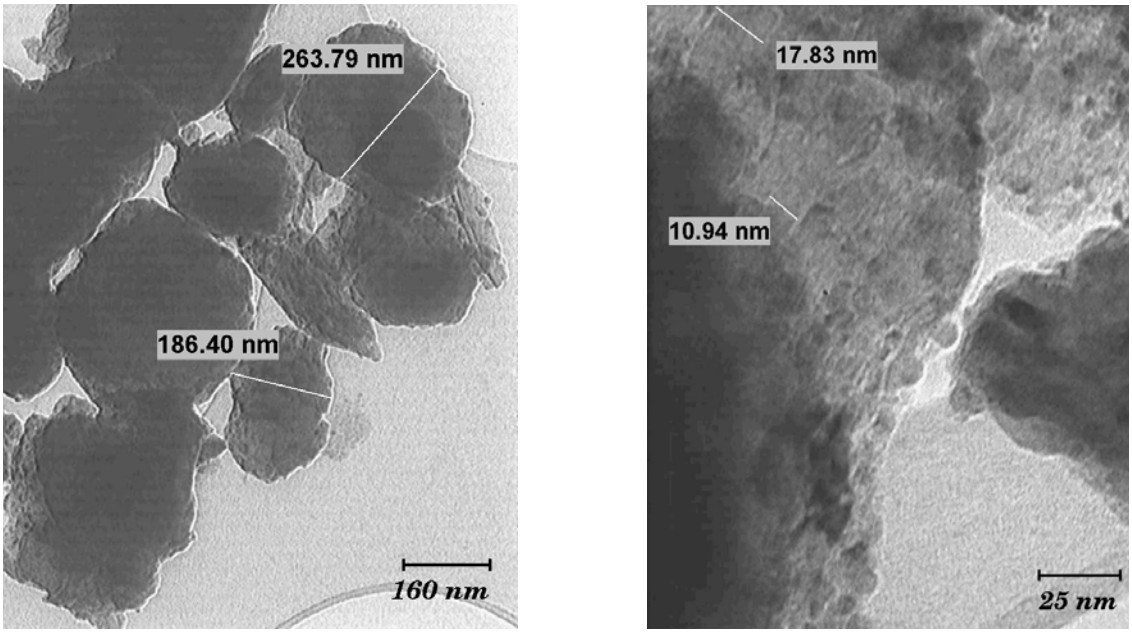
مشاهده مي شود كه با افزايش زمان آسياكاري پيك هاي برنج تک فاز آلفا به زواياي بالاتر منتقل مي شوند. از آنجا كه در حين فرايند آسياكاري، در اثر اعمال نيرو از طرف گلوله ها و جداره ظرف به ذرات پودر نفوذ متقابل عناصر در يكديگر انجام مي شود، با افزايش زمان آسياكاري اتمهاي بيشتري از روي

وارد شبکه مس مي شوند. با توجه به اینکه شعاع اتمي روي (r_{Zn}=1.53Å) کمتر از مس (r_{Cu}=1.57Å) است، لذا نفوذ بیشتري از روي در مس منجر به انقباض شبکه شده و پیك ها به زواياي بیشتري منتقل مي شوند.



شکل۲: نتایج **XRD** نمونه شماره۲ آسیاکاري شده در زمان هاي مختلف

به منظور مطالعه ریز ساختار و اندازه دانه آلیاژ برنج تهیه شده از میکروسکوپ الکتروني عبوري (TEM) استفاده شده است. شکل ۳ تصویر زمینه روشن مربوط به نمونه شماره ۲ که تا ۲۰ ساعت آسیاکاري شده است را نشان مي دهد. همان طور که در شکل۳ الف مشاهده مي شود اندازه متوسط دانه ها حدود ۱۴ نانومتر است در حالي که با استفاده از روش شرر و نتایج XRD اندازه متوسط دانه ها در حدود ۱۰ نانومتر بدست آمده است. دلیل این اختلاف را می توان به خطاي روش شرر نسبت داد. از آنجا که در روش شرر افزایش عرض پیك در اثر کرنش هاي ایجاد شده در شبکه کریستالي در نظر گرفته نمي شود عدد بدست آمده کمتر از مقدار حقیقي اندازه دانه است. در شکل۳ ب مشاهده مي شود که ذرات مورفولوژي یکسان و مشخصي ندارند و اندازه متوسط ذرات در حدود ۲۰۰ نانومتر است.



ب الف

شکل ۳: تصاویر **TEM** مربوط به نمونه شماره ۲ آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت
(الف) تعیین اندازه دانه ها (ب) تعیین اندازه ذرات

نتیجه گیري

در این تحقیق احیاء همزمان اکسیدهای مس و روی در حضور کربن و آلومینیوم بـه روش مکانوشـیمیایی بررسی گردید و نتایج زیر بدست آمد:

۱. با افزایش نسبت Al به C دمـای آدیاباتیـک واکـنش کلـی تغییـر مـی کنـد و واکـنش هـا از مـد تدریجی به مد ناگهانی تغییر حالت می دهند.
۲. در شرایطی که واکنش ها به صورت تدریجی رخ مـی دهنـد امکـان فعـال شـدن واکـنش احیـاء کربوترمي در زمان های کوتاه وجود ندارد و احیاء تنها توسط Al انجام می شود.
۳. در شرایطی که واکنش ها به صورت ناگهانی رخ می دهنـد واکـنش کربـوترمي در اثـر حـرارت ناشي از واکنش آلومینـوترمي فعـال شـده و در شـرایط آسـیاکاری ذکـر شـده پـس از ۳ سـاعت واکنش احیاء کامل مي شود.
۴. پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری برنج بدست آمده نانوساختار می باشد.

منابع

[1] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, 'Combustion synthesis by mechanical alloying', Scripta Metall., 23, 1989, 835–838.

[2] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, 'Reduction of metal oxides by mechamical alloying', Appl. Phys. Lett. 55, 1989, 45.

[3] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, 'Displacement reaction during mechanical alloying' Met. Trans. A 21, 1990, 2789-94.

[4] C. Suryanarayana, 'Mechanical alloying and milling', Progress in Materials Science 46, 2001, 1-184.

[5] P.G. McCormick, G.B. Schaffer, 'Combustion and resultant powder temperature during mechanical alloying', Mater Sci Lett, 9, 1990, 1014-6.

[6] J.M. Wu, Z.Z. Li, 'Nanostructured composite obtained by mechanically driven reduction reaction of CuO and Al powder mixture', Journal of Alloys and Compounds, 299, 2000, 9–16.

[7] H Yang, G Nguyen, PG.McCormick, 'Mechanochemical reduction of CuO by graphite' Scripta Metall Mater 32 ,1995, 681-4.

[۸] سعید شیبانی، ابوالقاسم عطائی، سید حشمتی منش، غلام رضا خیاطی، "سنتز مکانیکی- شیمیایی نانو پودر مس از اکسید مس (CuO) وبررسی تاثیر متغیرهای فرایند بر مشخصات محصول"، دهمین کنگره سالانه ی انجمن مهندسین متالورژی ایران، آبان ماه ۸۵.

[9] Kazuto Tokumitsu, 'Reduction of metal oxides by mechanical alloying method', Solid State Ionics 101-103,1997, 25-31.

[10] Gaffet,E.,Harmelin,M., 'Crystal-amorphous phase transition induced by ball milling in silicon'. Less-Common Met.157, 1990,201–222.

[11] Koch,C.C., 'Amorphization by mechanical alloying', Non-Cryst.Solids117–118, 1990,670–678.

[12] Shen,T.D.,Koch,C.C.,McCormick,T.L.,Nemanich,R.J.,Huang,J.Y.,Huang,J.G., 'The structure and property characteristics of amorphous nanocrystalline silicon produced by ball milling'..Mater.Res.10(1), 1995,139–148.

[13] A.W. Weeber, H. Bakker, 'Amorphisation by ball milling: a review', Physica B, 153, 1988, 93–122.

[14] N. J. Welham, 'Activation of carbothermic reduction of manganese ore', Int. J. Miner. Process. 67, 2002, 187–198.

[15] D.Y. Ying, D.L. Zhang, 'Processing of Cu-Al_2O_3 metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling', Mater. Sci. Eng. A286, 2000, 152–156.

[16] Seung J. Hwang, Jin-hyung Lee, ' Mechanochemical synthesis of Cu–Al2O3 nanocomposites', Materials Science and Engineering A 405, 2005, 140–146

Mechanochemical synthesis of brass/alumina nanostructured composite via simultaneous reduction of CuO and ZnO by C and Al

Maryam sadat Marashi[1], Jalil Vahdati Khaki[2]
1- ma_marashi_81@yaho.com, 2- vahdati@um.ac.ir

In this research, simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO by C and Al and preparation of brass/alumina nanostructured composite was studied. Powder mixtures of CuO and ZnO with different ratio of Al and C were milled by high energy planetary ball mill. By changing of Al to C ratio resulting the change in enthalpy and adiabatic temperature, possibility of reactions was investigated. The characteristics of powder were analyzed by x-ray diffraction (XRD) and transition electron microscopy (TEM). Results show that, with increase in the amount of Al, aluminothermic reduction reaction of oxides takes place and provides required heat for carbothermic reduction reactions. Increasing in adiabatic temperature accelerates the carbothermic reduction and results in thorough reduction of oxides during ball milling. TEM images and scherre equation confirmed that average grain size was in nanometer range.

Keywords:Mechanochemical reduction, Brass/alumina nanostructured composite, Aluminothermic and carbothermic reactions

1 – M.Sc. Student in Materials Engineering, Ferdowsi university of mashhad
2- Professor, Materials Engineering Dept. Ferdowsi university of mashhad