

تولید درجای کامپوزیت نانو ساختار $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانوشیمیایی*احسان محمدپور⁽¹⁾جلیل وحدتی خاکی⁽²⁾

چکیده در این تحقیق، کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ حاوی درصد‌های متفاوتی Al_2O_3 به روش مکانوشیمیایی و از مخلوط اولیه Cu ، Al و CuO با آسیاکاری کم انرژی تولید شد. استفاده از مس فلزی در مخلوط اولیه، امکان کنترل دمای آدیاباتیک، کنترل اندازه ذرات Al_2O_3 و میزان نهایی آن را در کامپوزیت تولیدی فراهم کرده است. مطالعات ریز ساختاری با میکروسکوپ SEM و بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاکاری شده نشان داد که در مرحله اول آسیاکاری آگلومره شدن ذرات اتفاق می‌افتد و با انحلال Al در شبکه مس محلول جامدی به شکل $\text{Cu}(\text{Al})$ تشکیل می‌شود. در مرحله بعدی واکنش بین Al حل شده و CuO به تشکیل ذرات Al_2O_3 منجر شده و شکست ذرات باعث ریز شدن آنها می‌شود. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس حاکی از آن است که در کامپوزیت حاصل ذرات Al_2O_3 بسیار ریز بوده و مس زمینه دارای ساختار نانومتری می‌باشد؛ به طوری که پس از 72 ساعت آسیاکاری اندازه کریستالیت‌های مس به کمتر از 30 نانومتر کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت، $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ، سنتز مکانوشیمیایی، نانو ساختار.

In-situ Production of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite by using mechanochemical route

E. mohammadpour

j. vahdati khaki

Abstract $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite with different contents of Al_2O_3 has been successfully produced by using mechanochemical routs. This approach involves mechanical milling of Cu , Al , CuO in a low energy ball mill to produce $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ composite. Different amount of initial Cu contents has been used to control the adiabatic temperature, Al_2O_3 particles size and Al_2O_3 content in the final products. The results of micro structure analysis with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) studies showed that in the early stage of ball milling particles agglomeration occurred and subsequently a solid solution of Al in Cu , $\text{Cu}(\text{Al})$, formed. In next step reaction between soluted Al and CuO resulted in formation of fine Al_2O_3 particles and fracture of particles caused particles refinement. The results of X-ray diffraction showed that Al_2O_3 particles were very fine and Cu crystallines were smaller than 30 nm after 72 hours ball milling.

key Words Composite, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Mechanochemical Synthesis, Nanostructure.

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ 85/12/27 و نسخه نهایی آن در تاریخ 87/1/31 به دفتر نشریه رسیده است.

(1) دانش آموخته، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(2) استاد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

اگرچه کاربرد آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهایی از عناصر اولیه آنها بوده است، ولی گزارش‌های مختلف نشان می‌دهند که با کمک آلیاژسازی مکانیکی می‌توان محدوده وسیعی از واکنش‌های شیمیایی را نیز به انجام رساند. در همین راستا محققان بسیاری از آلیاژ سازی مکانیکی برای فعال سازی واکنش‌های اکسایش / احیا شامل یک اکسید و احیا کننده مناسب با موفقیت استفاده کرده اند [4]. تولید کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانو- شیمیایی بر مبنای واکنش زیر انجام می‌شود:



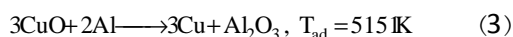
محصول واکنش فوق کامپوزیتی با زمینه مس و ذرات تقویت کننده پراکنده Al_2O_3 خواهد بود. با توجه به تفاوت بزرگ گرمای تشکیل اکسیدهای Al_2O_3 و CuO ، واکنش بین فلز فعال Al و CuO به شدت گرم‌تر خواهد بود و در گروه واکنش‌های خود پیش رونده SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) طبقه‌بندی می‌شود. گزارش‌های مختلف نشان می‌دهد که این واکنش احیایی در سیستم آلیاژ سازی مکانیکی در مواردی به صورت خودبخودی و احتراقی یا MSR (Mechanically induced Self-propagating Reaction) انجام شده است. بالا رفتن دما حین آسیابکاری تا نزدیک دمای آدیاباتیک واکنش باعث ذوب شدن و در نتیجه درشت شدن ذرات Al_2O_3 می‌شود که خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت را تحت تأثیر قرار می‌دهد [3,5]. از این رو، تحقیقات فراوانی در راستای شناخت مکانیزم‌های حاکم بر این واکنش [6,7] و دست یابی به روشی برای کنترل واکنش شیمیایی بین Al و CuO انجام شده است [3,8].

در سال‌های اخیر کامپوزیت‌های فلز-سرامیک به خاطر کاربرد فراوانشان در فرآوری مواد مهندسی مورد بررسی گسترده محققان قرار گرفته‌اند. کامپوزیت‌های فلز-اکسید فلز زیر شاخه‌ای از کامپوزیت‌های فلز-سرامیک محسوب می‌شوند. در تولید کامپوزیت‌های فلز-اکسید فلز، از Al_2O_3 به خاطر قیمت ارزان، پایداری شیمیایی بالا، مقاومت عالی در مقابل اکسیداسیون و مقاومت دمای بالای فوق العاده، به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ با داشتن زمینه فلزی از جنس مس که ذرات سخت Al_2O_3 در آن پخش شده‌اند، خواص هدایت حرارتی و الکتریکی عالی مس را به همراه استحکام و پایداری شیمیایی و حرارتی Al_2O_3 تماماً دارا می‌باشد. کامپوزیت یاد شده به دلیل استحکام فوق العاده در دماهای بالا، مقاومت سایشی و خواص الکتریکی مطلوب کاربرد وسیعی پیدا نموده است [1,2,3].

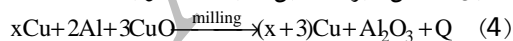
یکی از جنبه‌های مهم و اصلی در فرایند تولید این نوع کامپوزیت‌ها، ریز بودن ذرات اکسیدی تا حد ممکن و توزیع یکنواخت آنها در زمینه فلزی، می‌باشد. روش‌های متداول ذوب و ریخته‌گری توانایی بر آورده کردن این نیاز را به طور کامل ندارند. از این رو، از روش متالورژی پودر برای تولید این گونه کامپوزیت‌ها کمک گرفته می‌شود. اولین مرحله در تولید این گروه از کامپوزیت‌ها به روش متالورژی پودر، تهیه پودر کامپوزیتی است. پودرهای کامپوزیتی حاوی ذرات اکسیدی را می‌توان به روش اکسیداسیون داخلی تولید نمود. اما پودر کامپوزیتی $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ تولید شده از این روش یکنواخت نبوده و درصد حجمی Al_2O_3 نیز با محدودیت همراه خواهد بود. به همین دلیل روش‌های انجماد سریع و روش‌های مکانو- شیمیایی (Mechanochemical Synthesis) برای تولید این نوع پودرهای کامپوزیتی پیشنهاد شده اند [3,4].

واکنش‌ها از معیار مرزانوف ($T_{ad} > 1800 \text{ K}$) استفاده می‌شود که در اصل برای واکنش‌های SHS به کار می‌رود. با توجه به معیار مرزانوف واکنش‌هایی را می‌توان به روش MSR انجام داد که دمای آدیاباتیک آنها بیشتر از 1800 K باشد. خاطر نشان می‌سازد، معیار مشابهی نیز وجود دارد که شرط لازم برای انجام واکنش‌ها به فرم MSR را به شکل ساده‌تر $\frac{\Delta H_{298}}{C_{298}} > 2000 \text{ K}$ (آنتالپی واکنش (2) در دمای 298 کلوین، C_{298} : ظرفیت حرارتی اجزای واکنش (2) در دمای 298 کلوین) معرفی می‌نماید. در معیار دوم ظرفیت حرارتی دمای بالای اجزای واکنش در نظر گرفته نشده‌اند و این معیار دید کلی در باره لحظه شروع واکنش می‌دهد [9].

همانطور که اشاره شد واکنش احیای CuO توسط Al شدیداً گرمازا است:



نتایج تحقیقات بر روی سیستم CuO-Al با آسیای پر انرژی SPEX نشان می‌دهد که واکنش احتراقی، I تا 2 دقیقه بعد از شروع آسیا کاری انجام شده و گرمای آزاد شده به حدی است که به تبخیر مقداری از مس و ذوب Al_2O_3 منجر شده و کنترل واکنش را حین فرایند آسیا کاری مشکل می‌سازد [5]. برای رفع این مشکل، در سیستم مورد مطالعه در تحقیق حاضر، مقادیر متفاوتی از مس فلزی به عنوان رقیق کننده و کنترل کننده واکنش به ترکیب مواد اولیه اضافه شده و کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ مطابق واکنش زیر در حین آسیا کاری تولید شده است.

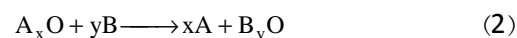


مس فلزی اضافه شده به سیستم فوق، با افزایش ظرفیت حرارتی ترکیب پودری افزایش دمای حاصل از انجام واکنش احتراقی را کاهش داده و با کاهش تماس‌های مستقیم بین ذرات CuO و Al، سرعت انجام واکنش را کنترل می‌کند. البته باید توجه داشت که

هدف از تحقیق حاضر بررسی امکان تولید چنین کامپوزیتی با استفاده از آسیای کم انرژی بوده و از معیار مرزانوف برای پیش‌بینی چگونگی انجام واکنش‌ها استفاده شده است. در این تحقیق از مخلوط Cu-CuO-Al استفاده شده و کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ حاوی درصد‌های حجمی متفاوت از ذرات Al_2O_3 (16-23 درصد) به روش مکانو-شیمیایی تولید شده است. استفاده از مقادیر مختلف مس فلزی در مخلوط فوق امکان کنترل دمای آدیاباتیک و در نتیجه کنترل اندازه ذرات اکسیدی را فراهم می‌نماید. افزون بر این، با استفاده از این روش، میزان فاز اکسیدی پخش شده در زمینه نیز قابل کنترل خواهد بود. مشخصات پودرهای کامپوزیتی تولید شده، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفته است.

بررسی ترمودینامیکی سیستم

واکنش‌های احیای جانشینی با فرم کلی:



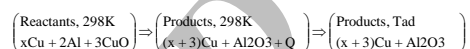
در تهیه مواد مهندسی و به خصوص در تهیه کامپوزیت‌های فلز-سرامیک کاربردهای فراوانی دارند. یکی از موارد مهم در این دسته واکنش‌ها، واکنش ترمیت است که طی آن اکسید یک فلز کمتر فعال با فلز Al احیا شده و Al_2O_3 تشکیل می‌دهد. در صورتیکه اکسید فلزی مورد نظر، اختلاف انتالپی تشکیل متوسط به بالایی با Al_2O_3 داشته باشد، واکنش احیای جانشینی گرمازا بوده و در گروه واکنش‌های SHS قرار می‌گیرد. اگر بتوان انرژی فعال سازی مورد نیاز برای رسیدن به دمای اشتعال (T_{ig}) که برای شروع واکنش لازم است را توسط آسیا کاری تأمین کرد، واکنش در گروه MSR طبقه بندی می‌شود. برای دسته بندی آسان تر این نوع

در نتیجه:

$$\begin{aligned}
 -\Delta H_{298}^{\circ} = & \{(3+x) \left(\int_{298}^{1358} C_p^{Cu(sol)} dT + \right. \\
 & \Delta H_f^{Cu} + \int_{1358}^{T_{ad}} C_p^{Cu(liq)} dT + m(\Delta H_b^{Cu} + \\
 & \left. \int_{2868}^{T_{ad}} C_p^{Cu(gas)} dT) \right) + \left(\int_{298}^{2325} C_p^{Al_2O_3(sol)} dT + \right. \\
 & \left. \Delta H_f^{Al_2O_3} + \int_{2325}^{T_{ad}} C_p^{Al_2O_3(liq)} dT \right) \}
 \end{aligned}
 \quad (6)$$

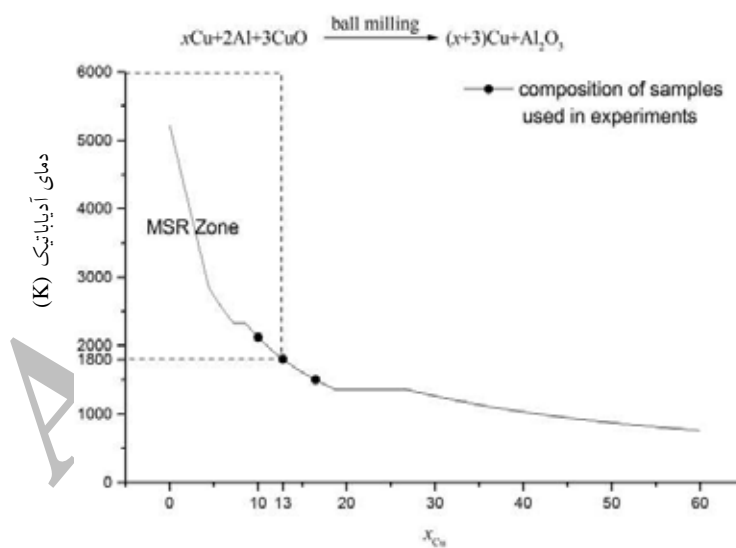
در رابطه (6)، m کسری از مس است که حین انجام واکنش تبخیر می‌شود. خاطر نشان می‌سازد در مواردی که T_{ad} به دمای تبخیر مس نرسیده، مقدار m برابر با صفر در نظر گرفته شده است. شکل (1) مقادیر محاسبه شده دمای آدیباتیک را بر حسب مول اضافی مس نشان می‌دهد. در این شکل محدوده‌ای از ترکیب مخلوط اولیه که امکان انجام فرایند را به طریق MSR فراهم می‌سازد، با هاشور مشخص شده است.

اضافه کردن بیش از حد مس، تمایل سیستم به MSR را کاهش می‌دهد. برای بررسی این اثر اضافه کردن مس، دمای آدیباتیک سیستم برای مقادیر مختلف مس اضافی مطابق زیر محاسبه شده و بر اساس معیار مرزانوف حد مرزی واکنش MSR مشخص گردیده است. محاسبه دمای آدیباتیک سیستم مطابق مسیر نشان داده شده زیر انجام گرفته است.

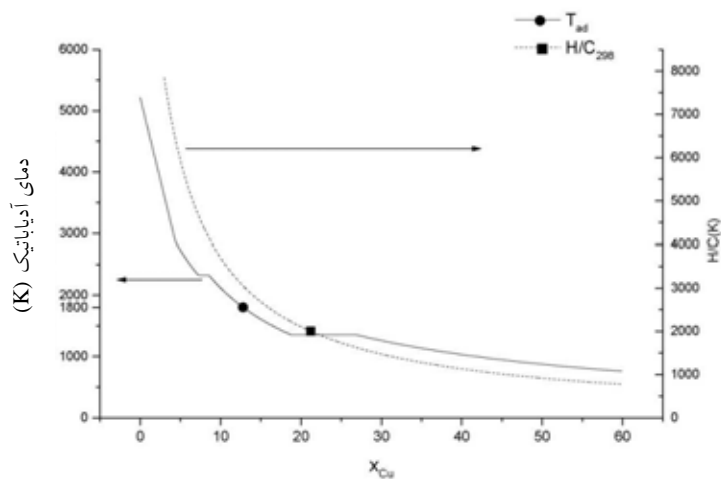


از آنجا که واکنش آدیباتیک فرض شده است، می‌توان نوشت:

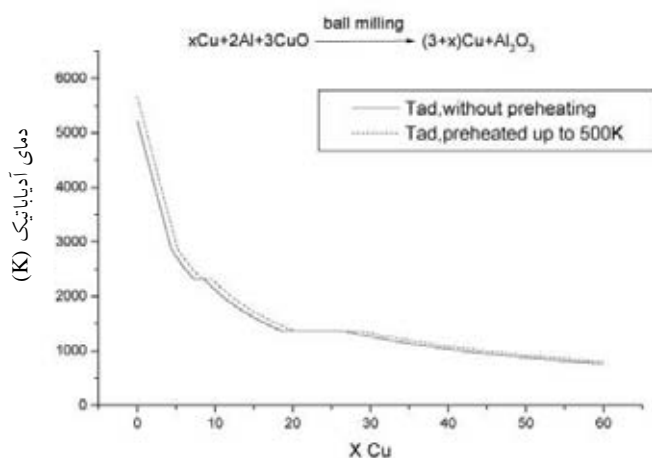
$$\Delta Q = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{reaction}) + \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{products}) dT = 0
 \quad (5)$$



شکل 1 محاسبه T_{ad} واکنش بر حسب مول اضافی مس برای واکنش شماره 4



شکل 2 مقایسه معیارهای $\frac{\Delta H_{298}}{C_{298}} > 2000K$ و $T_{ad} > 1800 K$ برای واکنش شماره 4



شکل 3 اثر پیش گرم مواد اولیه بر روی دمای آدیاباتیک واکنش شماره 4

داده شده است.

مواد و روش تحقیق

مواد استفاده شده در این تحقیق از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه شده است و شامل پودر مس با خلوص 99/78 درصد، پودر آلومینیوم با خلوص 99/15 درصد و پودر اکسید مس با خلوص بیشتر از 99 درصد می‌باشد. وزن کل مخلوط پودری شامل Cu-

در شکل (2) نیز دو معیار موجود در این مورد با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همزمان با اضافه کردن مس به مخلوط اولیه، می‌توان با پیش گرم کردن مخلوط اولیه، دمای آدیاباتیک را افزایش داد. به این ترتیب اگر واکنشی در محدوده MSR ($T_{ad} > 1800K$) قرار نگیرد، می‌توان با پیش گرم کردن ترکیب اولیه امکان انجام فرایند به صورت MSR را فراهم آورد. در شکل (3) اثر پیش گرم کردن اولیه بر دمای آدیاباتیک سیستم نشان

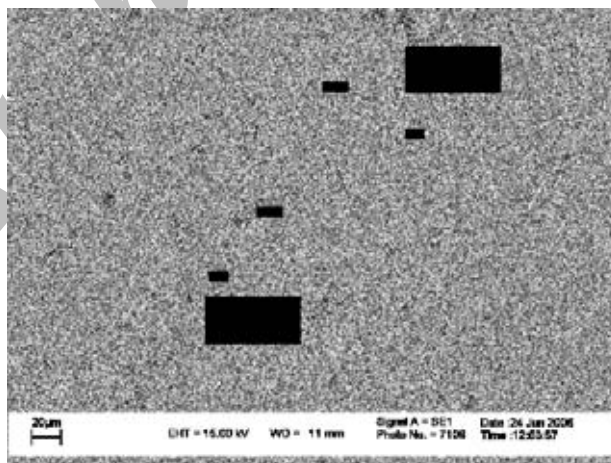
نتایج و بحث

تصاویر SEM از پودرهای اولیه مس و آلومینیوم مورد استفاده، در شکل‌های (4 و 5) نشان داده شده است. همان گونه که در این تصاویر مشاهده می‌شود، ذرات پودر Al ساختار گرد و غیر کروی با اندازه متوسط 25 میکرون داشته و ذرات پودر مس ساختار کروی در رنج اندازه 3/5-20 میکرون دارند. تصاویر SEM از مخلوط پودری با ترکیب C₂ قبل و بعد از زمان‌های مختلف آسیاکاری در شکل (6) نشان داده شده‌اند. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که در زمان‌های اولیه آسیاکاری، جوش سرد به وقوع پیوسته و باعث به هم چسبیدن ذرات و درشت شدن آنها شده است؛ به طوری که اندازه ذرات اگلومره شده پس از 5 ساعت آسیاکاری (شکل 6-b) در محدوده 20-50 میکرون افزایش می‌یابد.

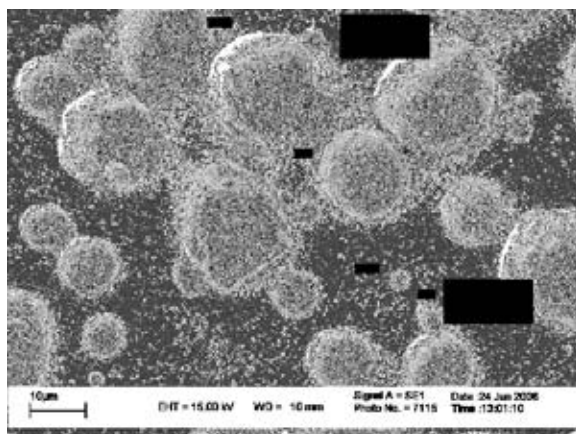
Al-CuO در هر آزمایش 9/84 گرم بوده است. از سه ترکیب انتخاب شده برای انجام آزمایش‌ها، یکی در مرز معیار مرزائف، یکی در محدوده MSR و ترکیب سوم در خارج از این محدوده واقع شده اند. آسیاکاری با تعداد 24 گلوله فولاد زنگ نزن با قطر 10mm در محفظه آسیای فولادی در بسته انجام شده است. نسبت وزنی گلوله به پودر 1:10 بوده و آسیاکاری در آسیایی کم انرژی و بدون توقف انجام شده است. زمان آسیاکاری از 1 تا 72 ساعت متغیر بوده است. نمونه‌ها بعد از آسیاکاری با میکروسکوپ SEM مجهز به EDX و آنالیز فازی XRD مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در جدول (1) ترکیب مخلوط اولیه و ترکیب محصول نهایی پس از تکمیل واکنش در نمونه‌های مورد آزمایش نشان داده شده است.

جدول 1 ترکیب شیمیایی نمونه‌های آسیاکاری شده

نمونه‌ها	واکنش دهنده‌ها: (xCu+3CuO+2Al)			محصولات: ((3+x)Cu-Al ₂ O ₃)		T _{ad} (K)
	X Cu	Wt% CuO	Wt% Al	Vol% Al ₂ O ₃	Wt% Al ₂ O ₃	
C ₁	10	25.71	5.81	22.53	10.92	2107.4
C ₂	12.8	21.57	4.87	19.32	9.16	1803.9
C ₃	16.5	17.79	4.02	16.24	7.55	1499



شکل 4 تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر آلومینیوم اولیه



شکل 5 تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر مس اولیه

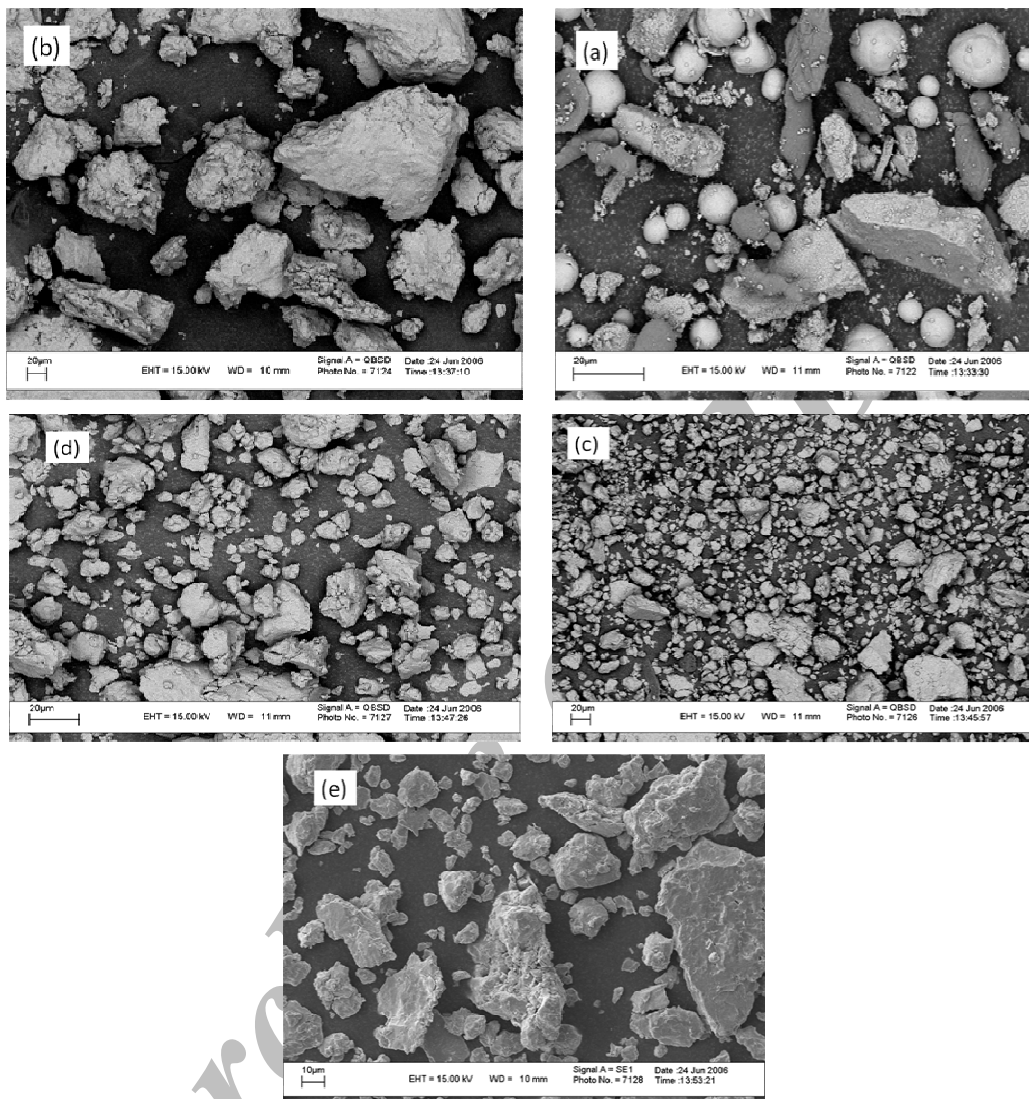
کاهش اندازه ذرات می باشد. پدیده قابل توجه دیگر حرکت پیکهای مس طی آسیاکاری است. این جابه جایی به سمت زوایای کوچکتر تا 24 ساعت آسیاکاری ادامه می یابد و در نمونه 72 ساعت به محل مس خالص بر می گردد. پدیده جابه جایی پیکهای مربوط به مس را می توان به انحلال آلومینیوم در مس نسبت داد. زیرا همان طور که در دیگرام فازی تعادلی Cu-Al می توان مشاهده نمود، آلومینیوم تا حدود 8 درصد اتمی در شبکه مس به صورت محلول جامد قابل حل است [12]. دلیل افزایش ثابت شبکه مس، اعوجاجی است که اتمهای Al با شعاع اتمی بزرگتر نسبت به مس حین انحلال جانشینی به سلول واحد مس تحمیل می کنند و ثابت شبکه را افزایش می دهند. بنابراین حل شدن Al به صورت محلول جامد در شبکه Cu را می توان با اندازه گیری جابه جایی پیکهای مس تحقیق نمود [13 و 14]. افزایش ثابت شبکه را می توان از روی اندازه گیری فاصله بین لایه ای d و استفاده از ارتباط بین d و ثابت شبکه (a) با کمک روابط (7) و (8) از روی الگوی پراش اشعه ایکس اندازه گیری نمود [15].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

با ادامه آسیاکاری و تغییر شکل مداوم و گسترده ذرات کار سختی اتفاق می افتد که به شکست و ریز شدن ذرات می انجامد. کاهش قابل ملاحظه اندازه ذرات دلیلی بر این مدعا است [10] و در نمونه 24 ساعت آسیاکاری شده (شکل 6-c,d,e) اندازه ذرات کمتر از 20 میکرون بوده و مخلوط پودری حاصل حاوی مقادیر قابل ملاحظه ای از ذرات ریزتر از 10 میکرون می باشد.

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه C₂ برای مدت زمانهای متفاوت آسیاکاری شده، در شکل (7) نشان داده شده اند. برای نمونه 1 ساعت آسیاکاری شده، تغییری در ترکیب فازها دیده نمی شود و تنها پدیده قابل ملاحظه، کوتاه شدن پیکهای Al, CuO و Cu در اثر کار مکانیکی است. پیکهای Al در نمونه 5 ساعت آسیا شده ناپدید می شوند. ناپدید شدن پیکهای Al در مراحل اولیه آسیاکاری را می توان ناشی از کوچک بودن عدد اتمی آن نسبت به فلز مس با درصد وزنی بالا در ترکیب نمونه دانست [11]. با ادامه آسیاکاری پیکهای CuO و Cu₂O به تدریج ضعیف شده و در نمونه 24 ساعت آسیا کاری شده کاملاً محو می شوند. پیکهای Cu{111} و Cu{200} هنگام آسیاکاری عریض و کوتاه شده اند که در اثر ذخیره شدن کرنش در ساختار و

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (8)$$



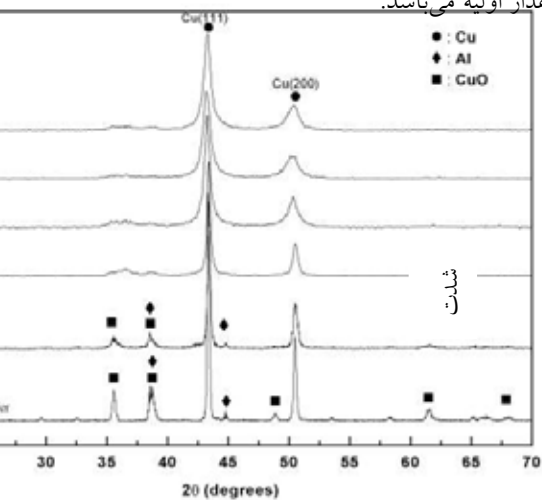
شکل 6 تصاویر SEM. (a) نمونه آسیا نشده، (b) نمونه 5 ساعت آسیا شده، (c) و (d) نمونه 24 ساعت آسیا شده در بزرگنمایی‌های متفاوت،

(e) تصویر الکترون‌های برگشتی از نمونه 24 ساعت آسیا شده

ساعت آسیاکاری تغییر نموده است. این وضعیت نشان دهنده تغییر ثابت شبکه از 3.614 به 3.630 برای نمونه 24 ساعت آسیاکاری شده می‌باشد. افزایش ثابت شبکه به میزان 0.45% برای نمونه 24 ساعت آسیاکاری شده، دلیلی است بر اینکه Al در شبکه Cu حل شده و محلول جامد

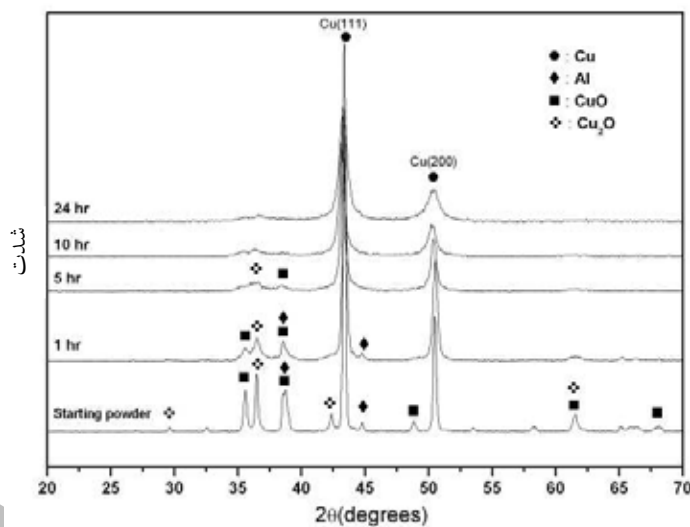
از روابط (7 و 8) می‌توان این چنین نتیجه‌گیری کرد که افزایش ثابت شبکه منجر به جابه‌جایی پیک به سمت زوایای کوچکتر خواهد شد. با توجه به تصاویر پراش اشعه ایکس در شکل (7)، موقعیت پیک {111} Cu از $2\theta=43.32$ برای نمونه آسیا نشده به $2\theta=43.12$ بعد از 24

بازگشت ثابت شبکه به مقدار اولیه می‌باشد.



جانمایی تشکیل شده است. در مقابل برگشتن موقعیت پیک {111} Cu در نمونه 72 ساعت آسیاکاری شده به $2\theta=43.33$ نشان دهنده خارج شدن Al از شبکه Cu و

شکل 7 تصاویر پراش اشعه ایکس نمونه C_2 برای زمان‌های مختلف آسیاکاری



شکل 8 الگوی پراش اشعه ایکس نمونه C_3 برای زمان‌های مختلف آسیاکاری

در 24 ساعت اولیه آسیاکاری، Al در شبکه مس به صورت جانمایی حل می‌شود و محلول جامد Cu(Al) شکل می‌گیرد و به موازات آن خرد شدن و شکست ذرات اکسیدی باعث ضعیف شدن پیک‌های مربوطه

با توجه به نتایج حاصل از بررسی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاکاری شده و در نظر گرفتن جابه‌جایی پیک‌های Cu و ناپدید شدن پیک‌های مربوط به Al، Cu_2O و CuO می‌توان چنین نتیجه گرفت که

MSR شامل یک فاز ختشی این حقیقت را تأیید می‌کند [9]. در تحقیق پیش رو، حضور مس اضافی در ترکیب اولیه که به منظور کاهش تمایل سیستم به واکنش احتراقی اضافه شده بود، علاوه بر تأیید پیش‌بینی‌ها در مورد افزایش زمان لازم برای رسیدن به T_{ig} ، مانع از انجام واکنش به فرم احتراقی شد، (نمونه C_1). دلایل این امر را می‌توان این گونه توجیه کرد که اولاً مس با ظرفیت حرارتی زیاد خود باعث افزایش ظرفیت حرارتی سیستم و کاهش T_{ad} و نسبت $\frac{\Delta H}{C}$ می‌شود. ثانیاً حضور ذرات مس در ترکیب مواد اولیه از تماس مستقیم ذرات CuO و Al کاسته و با قرار گرفتن بین پودرهای واکنش کننده از سرعت انجام واکنش می‌کاهد. به طور کلی اضافه کردن ماده رقیق کننده به مواد اولیه، بر نحوه برخورد و تماس ذرات پودر با گلوله‌ها و دیواره محفظه آسیا، ظرفیت حرارتی و ... تأثیر می‌گذارد. لذا، گرچه استفاده از رقیق کننده امکان کنترل ترکیب شیمیایی را در محصول نهایی فراهم می‌نماید ولی از طرفی باعث می‌شود که واکنش از فرم MSR خارج شده و به صورت تدریجی انجام شود.

تغییرات اندازه دانه (کریستالیت) مس در نمونه‌های آسیاکاری شده از روی پهنای پیک‌های $Cu(111)$ و به کمک روابط شرر (9) و ویلیام-هال (10) تخمین زده شده است:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (9)$$

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (10)$$

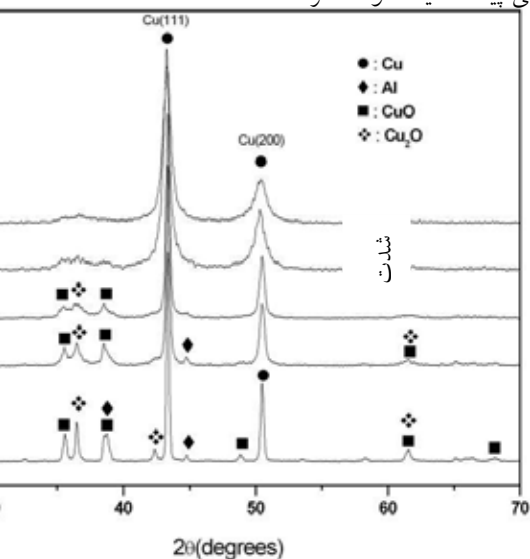
جدول (2) میزان پهن شدگی پیک‌های $Cu(111)$ را در نمونه‌های آسیا شده C_2 به مدت زمان‌های متفاوت نشان می‌دهد. در این رابطه‌ها، d اندازه کریستال، λ طول موج اشعه ایکس، B پهنای پیک در نصف ارتفاع و θ زاویه براگ پیک و η میزان کرنش شبکه است. نکته قابل توجه در مورد فرمول شرر این است که طبق این فرمول تمامی پهن شدگی پیک به ریز شدن

می‌شود. ادامه آلیاژ سازی مکانیکی ریز شدن ذرات و تجمع عیوب ساختاری را به دنبال دارد که باعث می‌شود انرژی سیستم به مرور افزایش یابد. در این مرحله یعنی بعد از 24 ساعت آسیا با مهیا شدن شرایط ترمودینامیکی واکنش احیای جانیشینی شروع می‌شود و ذرات بسیار ریز Al_2O_3 تشکیل می‌شوند. به این صورت که اتم‌های Al از شبکه Cu خارج شده و با اکسید مس وارد واکنش می‌شوند. با انجام واکنش احیایی بین آلومینیوم اتمی و مس، پیک‌های مس به محل پیک‌های مس خالص باز می‌گردند. با توجه به مکانیزم ارائه شده برای واکنش، Al_2O_3 تشکیل شده بسیار ریز خواهد بود و در الگوهای پراش اشعه ایکس قابل ردیابی نیست. عدم حضور پیک‌های Al_2O_3 در نمونه نهایی به دلایلی مشابه قابل توجیه است [3,8].

الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های با ترکیب اولیه C_3 و C_1 پس از زمان‌های مختلف آسیاکاری در شکل‌های (8 و 9) نشان داده شده است. با مقایسه شکل‌های (7، 8 و 9)، تفاوت چندانی در نحوه پیشرفت واکنش در نمونه‌های دارای ترکیب متفاوت مشاهده نمی‌شود. در هر سه نمونه با درصد‌های متفاوت مس اضافی، به نظر می‌سد که روند انجام واکنش به صورت تدریجی بوده و حتی در نمونه C_3 با دمای آدیاباتیک 2107 درجه کلوین نیز اثری از انجام واکنش به طور ناگهانی و به صورت MSR قابل تشخیص نمی‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که درپیش بینی رفتار سیستم و تعیین مکانیزم انجام واکنش‌ها درحین آسیاکاری، که دارای پیچیدگی‌های ذاتی بوده و متغیرهای زیادی در آن دخیل هستند، نمی‌توان به سادگی بر اساس معیارمرزائف ($T_{ad} > 1800 K$) قضاوت نمود و این معیار فقط شرطی لازم برای وقوع یک واکنش گرمازا به شکل MSR است. این تفاوت در رفتار، هنگام اضافه کردن جزء اضافی و رقیق کننده به سیستم با وضوح بیشتری قابل مشاهده می‌باشد و گزارش‌های متعددی در مورد پیچیدگی‌های سیستم

خواص پودر دارند، کرنش ایجاد شده در ذرات پودر نقش مهمی در پهن شدگی پیک‌ها ایفا خواهد کرد.

کریستال‌ها مربوط می‌شود. در صورتی که در فرآیند آسیاکاری که برخوردهای مکانیکی تأثیر زیادی بر



شکل 9 الگوی پراش نمونه C₁ برای زمان‌های مختلف آسیاکاری

جدول 2 تغییرات اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه مس حین آسیاکاری نمونه C₂

زمان آسیاکاری	پهنای پیک مس (rad)	اندازه کریستال‌های مس (nm)	کرنش شبکه مس
1 hr	0.0048	277.30	0.027
5 hr	0.004782	231.09	0.029
10 hr	0.008727	106.65	0.058
24 hr	0.012968	42.01	0.123
72 hr	0.011502	29.50	0.158

محاسبه شده است. اثر آلیاژ سازی مکانیکی بر روی ریز ساختار و کاهش اندازه کریستالیت‌ها، همچنین اثر آسیاکاری بر پدیده تغییر شکل و کارسختی ذرات که منجر به کرنش شبکه می‌شود، در نتایج جدول (2) به خوبی مشاهده می‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری از 1 تا 72 ساعت، اندازه کریستالیت‌ها از 277 تا 29 نانومتر کاهش و میزان کرنش شبکه از 0/027 تا 0/158 افزایش یافته است. به این ترتیب پس از 10 ساعت آسیاکاری اندازه کریستالیت‌های مس نانومتری شده است و در نتیجه کامپوزیت Cu-Al₂O₃ ساختار نانومتری خواهد داشت.

ملاحظات انجام شده نشان می‌دهند که ترکیبی از دو عامل بالا یعنی ریز شدن ذرات و کریستالیت‌ها و کرنش ذرات ناشی از کار سرد حین آسیاکاری، نقش اساسی در پهن شدگی پیک‌ها در تصاویر پراش اشعه ایکس دارند [15]. حال اگر $B \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود، یک خط مستقیم به دست می‌آید که شیب خط برابر کرنش شبکه و عرض از مبدا آن $\frac{0.9\lambda}{d}$ خواهد بود. به این ترتیب می‌توان میزان کرنش شبکه را از تغییرات اندازه کریستال‌ها جدا کرد [11]. تغییرات اندازه دانه و میزان کرنش بر حسب زمان آسیاکاری برای نمونه C₂ با استفاده از رابطه (10) در جدول (2)

3- کریستالیت‌های مس پس از پایان آسیاکاری ساختار نانومتری دارند به طوری که اندازه آنها پس از 72 ساعت آسیاکاری به کمتر از 30 نانومتر می‌رسد.

4- اگرچه معیار مرزانوف شرط لازم برای انجام واکنش به فرم MSR را ارائه می‌دهد، اما کافی نیست. در سیستم Cu-Al-CuO که دارای پیچیدگی بوده، علی‌رغم آنکه ترکیب طوری انتخاب شده است که شرط مرزانوف را ارضاء نماید، ولی حین آسیاکاری واکنش به صورت تدریجی اتفاق می‌افتد.

5- با استفاده از مس فلزی به عنوان رقیق کننده در مخلوط اولیه، می‌توان افزون بر پیش‌گیری از وقوع MSR، درصد حجمی Al_2O_3 را در محصول نهایی کنترل نمود.

نتایج

در تحقیق حاضر، تولید کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانوشیمیایی با استفاده از مخلوط Cu ، CuO ، Al و به کارگیری آسیای کم انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که:

1- در مراحل اولیه آسیاکاری پدیده جوش سرد و آگومراسیون ذرات اولیه و همچنین انحلال Al در شبکه مس فلزی اتفاق می‌افتد.

2- در ادامه آسیاکاری، واکنش احیای CuO توسط Al حل شده در شبکه مس اتفاق افتاده و ذرات بسیار ریز Al_2O_3 در زمینه تشکیل می‌شوند. همچنین پدیده کار سختی و ریز شدن مجدد ذرات مشاهده می‌شود.

مراجع

1. Motta, M.S., Jena, P.K., Brocchi, E.A., Solorzano, I.G., "Characterization of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nano-scale composites synthesized by in situ reduction", *Materials Science and Engineering C*, 15, pp. 175-177, (2001).
2. Jena, P.K., Brocchi, E.A., Motta, M.S., "In-situ formation of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures", *Materials Science and Engineering A*, 313, pp. 180-186, (2001).
3. Ying, D.Y., Zhang, D.L., "Processing of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling", *Materials Science and Engineering A*, 286, pp. 152-156, (2000).
4. McCormick, R., "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 24, Elsevier Science B, pp. 47, 78, (1997).
5. Zhang, D.L., Richmond, J. J., "Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry", *Mater Sci*, 34, pp.70-78, (1999).
6. Ying, D.Y., Zhang, D.L., "Solid state reactions between CuO and Cu(Al) or Cu_9Al_4 in mechanically milled composite powders", *Materials Science and Engineering A*, 361, pp. 321-330, (2003).

7. Shengqi, X., Xiaoyan, Q., Mingliang, M., Jingen, Z., Xiulin, Z., Xiaotian, W., "Solid-state reaction of Al/CuO couple by high-energy ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 268, pp. 211 – 214, (1998).
8. Hwang, S.J., Lee, J., "Mechanochemical synthesis of Cu–Al₂O₃ nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, 405, pp. 140–146, (2005).
9. Takacs, L., "Self-sustaining reactions induced by ball milling", *Progress in Materials Science*, 47, pp. 355–414, (2002).
10. Fogagnolo, J.B., Velasco, F., Robert, M.H., Torralba, J.M., "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders", *Materials Science and Engineering A*, 342, pp. 131–143, (2003).
11. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46, pp. 1-184, (2001).
12. Liu, X.J., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K., "Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system", *Journal of Alloys and Compounds*, 264, pp. 201 –208, (1998).
13. Das, D., Chatterjee, P.P., Manna I., Pabi, S.K., "A measure of enhanced diffusion kinetics in mechanical alloying of Cu-18 at.% Al by planetary ball milling", *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 8, pp. 861–866, (1999).
14. Ying, D.Y., Zhang, D.L., "Solid-state reactions between Cu and Al during mechanical alloying and heat treatment", *Journal of Alloys and Compounds*, 311, pp. 275 –282, (2000).
15. Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd edition, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Notre Dame, pp. 106-167, (1978).

Archive of SID