تولید درجاي کامپوزیت نانو ساختار $Cu-Al_2O_3$ به روش مکانوشیمیایي

احسان محمدپور[1]- دکتر جلیل وحدتي خاکي[2]

دانشگاه فردوسي مشهد- دانشکده مهندسي

چکیده

در این تحقیق، کامپوزیت $Cu-Al_2O_3$ حاوي درصدهاي متفاوتي Al_2O_3 به روش مکانوشیمیایي و از مخلوط اولیه CuO ، Al وCu با استفاده از آسیاکاري کم انرژي تولید شد. استفاده از مس فلزي در مخلوط اولیه، امکان کنترل دماي آدیاباتیک، کنترل اندازه ذرات Al_2O_3 و میزان نهایي آن را در کامپوزیت تولیدي فراهم کرده است. مطالعات ریز ساختاري با میکروسکوپ SEM و بررسي الگوهاي پراش اشعه ایکس نمونه هاي آسیاکاري شده نشان داد در مرحله اول آسیاکاري آگلومره شدن ذرات اتفاق مي افتد وبا انحلال Al در شبکه مس محلول جامدي به شکل Cu(Al) تشکیل مي شود. در مرحله بعدي واکنش بین Al حل شده و CuO به تشکیل ذرات Al_2O_3 منجر شده و شکست ذرات باعث ریز شدن آنها مي شود. بررسي الگوهاي پراش اشعه ایکس حاکي از آن است که در کامپوزیت حاصل ذرات Al_2O_3 بسیار ریز بوده و مس زمینه داراي ساختار نانومتري مي باشد. به طوریکه پس از ۷۲ ساعت آسیاکاري اندازه کریستالیت هاي مس به کمتر از ۳۰ نانومتر کاهش مي یابد.

لغات کلیدي:

کامپوزیت، $Cu-Al_2O_3$ ، سنتز مکانوشیمیایي، نانوساختار

1دانشجوی کارشناسی ارشد

2استاد

توليد درجاي كامپوزيت نانو ساختار $Cu-Al_2O_3$ به روش مكانوشيميايي

احسان محمدپور[3]- دكتر جليل وحدتي خاكي[4]

دانشگاه فردوسي مشهد- دانشكده مهندسي

چكيده

در اين تحقيق، كامپوزيت $Cu-Al_2O_3$ حاوي درصدهاي متفاوتي Al_2O_3 به روش مكانوشيميايي و از مخلوط اوليه CuO ، Al وCu با استفاده از آسياكاري كم انرژي توليد شد. استفاده از مس فلزي در مخلوط اوليه، امكان كنترل دماي آدياباتيک، كنترل اندازه ذرات Al_2O_3 و ميزان نهايي آن را در كامپوزيت توليدي فراهم كرده است. مطالعات ريز ساختاري با ميكروسكوپ SEM و بررسي الگوهاي پراش اشعه ايكس نمونه هاي آسياكاري شده نشان داد در مرحله اول آسياكاري آگلومره شدن ذرات اتفاق مي افتد وبا انحلال Al در شبكه مس محلول جامدي به شكل Cu(Al) تشكيل مي شود. در مرحله بعدي واكنش بين Al حل شده و CuO به تشكيل ذرات Al_2O_3 منجر شده و شكست ذرات باعث ريز شدن آنها مي شود. بررسي الگوهاي پراش اشعه ايكس حاكي از آن است كه در كامپوزيت حاصل ذرات Al_2O_3 بسيار ريز بوده و مس زمينه داراي ساختار نانومتري مي باشد. به طوريكه پس از ۷۲ ساعت آسياكاري اندازه كريستاليت هاي مس به كمتر از ۳۰ نانومتر كاهش مي يابد.

لغات كليدي:

كامپوزيت، $Cu-Al_2O_3$ ، سنتز مكانوشيميايي، نانوساختار

3دانشجوی کارشناسی ارشد

4استاد

۱- مقدمه

در سالهاي اخير كامپوزيت هاي فلز- سراميک به علت كاربردهاي فراوان در مواد مهندسي مورد بررسي گسترده محققين قرار گرفته اند. كامپوزيت هاي فلز-اكسيد فلز نيز زير شاخه اي از كامپوزيت هاي فلز- سراميک محسوب مي شوند. در توليد كامپوزيت هاي فلز- اكسيد فلز از Al_2O_3 به دليل قيمت ارزان ، پايداري شيميايي بالا، مقاومت عالي در مقابل اكسيداسيون و مقاومت دماي بالاي فوق العاده به طور گسترده اي استفاده مي شود كه كامپوزيت $Cu\text{-}Al_2O_3$ يكي از آنها است. اين كامپوزيت با داشتن زمينه فلزي از جنس مس كه ذرات سخت Al_2O_3 در آن پخش شده اند، تواما خواص هدايت حرارتي و الكتريكي عالي مس را به همراه استحكام و پايداري شيميايي و حرارتي Al_2O_3 دارا مي باشد. كامپوزيت $Cu\text{-}Al_2O_3$ به دليل استحكام فوق العاده در دماهاي بالا، مقاومت سايشي وخواص الكتريكي مطلوب كاربرد وسيعي پيدا نموده است [۱و۲و۳].

يكي از جنبه هاي مهم و اصلي در فرايند توليد اين نوع كامپوزيت ها، ريز بودن ذرات اكسيدي تا حد ممكن وتوزيع يكنواخت آنها در زمينه فلزي مي باشد. روش هاي متداول ذوب و ريخته گري توانايي بر آورده كردن اين نياز را به طور كامل ندارند. از اين رو از روش متالورژي پودر براي توليد اين كامپوزيت ها كمک گرفته مي شود. اولين مرحله در توليد اين گروه از كامپوزيت ها به روش متالورژي پودر، تهيه پودر كامپوزيتي است. پودرهاي كامپوزيتي حاوي ذرات اكسيدي را مي توان به روش اكسيداسيون داخلي توليد نمود. اما پودر كامپوزيتي $Cu\text{-}Al_2O_3$ توليد شده از اين روش يكنواخت نبوده و درصد حجمي Al_2O_3 نيز با محدوديت همراه خواهد بود. به همين دليل روش هاي انجماد سريع و روش هاي مكانو-شيميايي (Mechanochemical Synthesis) براي توليد اين نوع پودرهاي كامپوزيتي پيشنهاد شده اند [۳و۴].

اگرچه كاربرد كلاسيک آلياژ سازي مكانيكي براي توليد آلياژهايي از عناصر اوليه بوده است ولي گزارش هاي مختلف متعدد نشان مي دهد كه با كمک آلياژ سازي مكانيكي مي توان محدوده وسيعي از واكنش هاي شيميايي را به انجام رساند. در همين راستا محققان بسياري نيز از آلياژ سازي مكانيكي براي فعال سازي واكنش هاي اكسايش/احيا شامل يک اكسيد و احيا كننده مناسب با موفقيت استفاده كرده اند[۴]. توليد كامپوزيت $Cu\text{-}Al_2O_3$ به روش مكانو-شيميايي بر مبناي واكنش زير انجام مي شود:

$$3CuO + 2Al \xrightarrow{milling} 3Cu + Al_2O_3 \quad (1)$$

محصول واکنش فوق کامپوزيتي با زمينه مس و ذرات تقويت کننده پراکنده Al_2O_3 خواهد بود. با توجه به تفاوت بزرگ گرماي تشکيل اکسيدهاي Al_2O_3 و CuO ، واکنش بين فلز فعال Al و CuO به شدت گرمازا بوده و در گروه واکنش هاي خود پيش رونده (Self-propagating High-temperature Synthesis) SHS طبقه بندي مي شود. گزارش هاي مختلف نشان مي دهد که اين واکنش احيايي در سيستم آلياژ سازي مکانيکي در مواردي بصورت خودبخودي و احتراقي يا MSR (Mechanically induced Self-propagating Reaction) انجام شده است. بالا رفتن دما حين آسياکاري تا نزديک دماي آديباتيک واکنش باعث ذوب شدن و در نتيجه درشت شدن ذرات Al_2O_3 مي شود که خواص مکانيکي و فيزيکي کامپوزيت را تحت تاثير قرار مي دهد[۵و۳]. از اين رو تحقيقات فراواني در راستاي شناخت مکانيزمهاي حاکم بر اين واکنش[۶و۷] و دست يابي به روشي براي کنترل واکنش شيميايي بين Al وCuO انجام شده است[۳ و۸].

هدف از تحقيق حاضر بررسي امکان توليد چنين کامپوزيتي با استفاده از آسياي کم انرژي بوده و از معيار مرزانوف جهت پيش بيني چگونگي انجام واکنش ها استفاده شده است. در اين تحقيق از مخلوط Cu-CuO-Al استفاده شده و کامپوزيت $Cu-Al_2O_3$ حاوي درصد هاي حجمي متفاوت از ذرات Al_2O_3 (۱۶-۲۳ درصد) به روش مکانو- شيميايي توليد شده است. استفاده ازمقادير مختلف مس فلزي در مخلوط فوق امکان کنترل دماي آديباتيک و در نتيجه کنترل اندازه ذرات اکسيدي را فراهم مي نمايد. بعلاوه با استفاده از اين روش، ميزان فاز اکسيدي پخش شده در زمينه نيز قابل کنترل خواهد بود. مشخصات پودرهاي کامپوزيتي توليد شده، به وسيله ميکروسکوپ الکتروني روبشي (SEM) و آناليز پراش اشعه ايکس (XRD) مورد بررسي قرار گرفته است.

۲- بررسي ترموديناميکي سيستم

واکنش هاي احياي جانشيني با فرم کلي :

$$A_xO + yB \longrightarrow xA + B_yO \quad (2)$$

در تهيه مواد مهندسي و به خصوص در تهيه کامپوزيت هاي فلز- سراميک کاربردهاي فراواني دارند. يکي از موارد مهم در اين دسته واکنش ها، واکنش ترميت است که طي آن اکسيد يک فلز کمتر فعال با فلز Al احيا شده و Al_2O_3 تشکيل مي دهد. در صورتيکه اکسيد فلزي مورد نظر، اختلاف انتالپي تشکيل متوسط به بالايي با Al_2O_3 داشته باشد، واکنش احياي جانشيني گرمازا بوده و در گروه واکنش هاي SHS قرار مي گيرد. اگر بتوان انرژي فعال سازي مورد نياز براي رسيدن به دماي اشتعال (T_{ig}) که براي شروع واکنش لازم است را توسط آسيا کاري تامين کرد، واکنش در گروه MSR طبقه بندي مي شود. براي دسته بندي آسان تر اين نوع واکنش ها از معيار مرزانوف (T_{ad}>1800 K) استفاده مي شود که در اصل براي واکنش هاي SHS به کار مي رود. با توجه به معيار مرزانوف واکنشي هايي را مي

توان به روش MSR انجام داد که دماي آدياباتيک آنها بيشتر از ۱۸۰۰ K باشد. لازم به ذکر است که معيار مشابهي نيز وجود دارد که شرط لازم براي انجام واکنش ها به فرم MSR را به شکل ساده‌تر $\frac{\Delta H_{298}}{C_{298}} > 2000K$ [5] معرفي مي نمايد. در معيار دوم ظرفيت حرارتي دماي بالاي اجزاي واکنش در نظر گرفته نشده‌اند، اين معيار ديد کلي در باره احظه شروع واکنش مي‌دهد [۹].

همانطور که اشاره شد واکنش احياي CuO توسط Al شديدا گرمازا است :

$$3CuO + 2Al \longrightarrow 3Cu + Al_2O_3, T_{ad} = 5151K \quad (3)$$

نتايج تحقيقات بر روي سيستم CuO-Al با آسياي پر انرژي SPEX نشان مي دهد که واکنش احتراقي، ۱ تا ۲ دقيقه بعد از شروع آسيا کاري انجام شده و گرماي آزاد شده به حدي است که به تبخير مقداري از مس و ذوب Al_2O_3 منجر شده و کنترل واکنش را حين فرايند آسيا کاري مشکل مي سازد [۵]. براي رفع اين مشکل، در سيستم مورد مطالعه در تحقيق حاضر، مقادير متفاوتي از مس فلزي به عنوان رقيق کننده و کنترل کننده واکنش به ترکيب مواد اوليه اضافه شده و کامپوزيت $Cu\text{-}Al_2O_3$ مطابق واکنش زير در حين آسيا کاري توليد شده است.

$$xCu + 2Al + 3CuO \xrightarrow{milling} (x+3)Cu + Al_2O_3 + Q \quad (4)$$

مس فلزي اضافه شده به سيستم فوق، با افزايش ظرفيت حرارتي ترکيب پودري افزايش دماي حاصل از انجام واکنش احتراقي را کاهش داده و با کاهش تماس هاي مستقيم بين ذرات CuO و Al، سرعت انجام واکنش را کنترل مي کند. البته بايد توجه داشت که اضافه کردن بيش از حد مس، تمايل سيستم به MSR را کاهش مي‌دهد. جهت بررسي اين اثر اضافه کردن مس، دماي آدياباتيک سيستم براي مقاديرمختلف مس اضافي مطابق زير محاسبه شده و بر اساس معيار مرزانوف حد مرزي واکنش MSR مشخص گرديده است. محاسبه دماي آدياباتيک سيستم مطابق مسير نشان داده شده زير انجام گرفته است.

$$\begin{pmatrix}\text{Reactants, 298K}\\ \text{xCu + 2Al + 3CuO}\end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix}\text{Products, 298K}\\ \text{(x + 3)Cu + Al2O3 + Q}\end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix}\text{Products, Tad}\\ \text{(x + 3)Cu + Al2O3}\end{pmatrix}$$

از آنجا که واکنش آدياباتيک فرض شده است، مي‌توان نوشت:

[5] ΔH_{298} : آنتالپی واکنش (۲) در دمای ۲۹۸ کلوین

C_{298} : ظرفیت حرارتی اجزای واکنش (۲) در دمای ۲۹۸ کلوین

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

در نتيجه:

$$-\Delta H^{\circ}_{298} = \{(3+x)(\int_{298}^{1358} C_p^{Cu(sol)}.dT + \Delta H_f^{Cu} + \int_{1358}^{T_{ad}} C_p^{Cu(liq)}.dT + m(\Delta H_b^{Cu} + \int_{2868}^{T_{ad}} C_p^{Cu(gas)}.dT)) + (\int_{298}^{2325} C_p^{Al2O3(sol)}.dT + \Delta H_f^{Al2O3} + \int_{2325}^{T_{ad}} C_p^{Al2O3(liq)}.dT)\}$$

(6)

در رابطه (۶)، m كسري از مس است كه حين انجام واكنش تبخير مي‌شود.لازم به ذكر است، در مواردي كه T_{ad} به دماي تبخير مس نرسيده، مقدار m برابر صفر در نظر گرفته شده است. شكل ۱ مقادير محاسبه شده دماي آديباتيک را بر حسب مول اضافي مس نشان مي‌دهد. در اين شكل محدوده اي از تركيب مخلوط اوليه كه امكان انجام فرايند را به طريق MSR فراهم مي سازد با هاشور مشخص شده است. در شكل ۲ نيز دو معيار موجود در اين مورد با يكديگر مقايسه شده اند. همزمان با اضافه كردن مس به مخلوط اوليه، مي توان با پيش گرم كردن مخلوط اوليه، دماي آديباتيک را افزايش داد. به اين ترتيب اگر واكنشي در محدوده (MSR T_{ad}>1800K) قرار نگيرد، مي‌توان با پيش گرم كردن تركيب اوليه امكان انجام فرايند به صورت MSR را فراهم آورد. در شكل ۳ اثر پيش گرم كردن اوليه بر دماي آديباتيک سيستم نشان داده شده است.

۳- مواد و روش تحقيق

مواد استفاده شده در اين تحقيق از شركت متالورژي پودرخراسان تهيه شده و شامل پودر مس با خلوص ۹۹/۷۸ درصد، پودر آلومينيوم با خلوص ۹۹/۱۵ درصد و پودر اكسيد مس با خلوص بيشتر از ۹۹% مي‌باشد. وزن كل مخلوط پودري شامل Cu-Al-CuO در هر آزمايش ۹/۸۴ گرم بوده است. از سه تركيب انتخاب شده براي انجام آزمايش‌ها، يكي در مرز معيار مرزانف، يكي در محدوده MSR و تركيب سوم درخارج از اين محدوده واقع شده اند. آسيا كاري با تعداد ۲۴ گلوله فولاد زنگ نزن با قطر ۱۰mm در محفظه آسياي فولادي در بسته انجام شده است. نسبت وزني گلوله به پودر ۱۰:۱ بوده و آسيا كاري در آسيايي كم انرژي و بدون توقف انجام شده است. زمان آسيا كاري از ۱ تا ۷۲ ساعت متغير بوده است. نمونه ها بعد از آسيا كاري با ميكروسكوپ SEM مجهز به EDX و آناليز فازي XRD مورد بررسي قرار گرفته‌اند. در جدول ۱ تركيب مخلوط اوليه و تركيب محصول نهايي پس از تكميل واكنش در نمونه‌هاي مورد آزمايش نشان داده شده است.

۴- نتايج و بحث

تصاوير SEM ازپودرهاي اوليه مس و آلومينيوم مورد استفاده، در شكلهاي ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان گونه كه در اين تصاوير مشاهده مي‌شود، ذرات پودر Al ساختار گرد و غير كروي با اندازه متوسط ۲۵ ميكرون داشته و ذرات پودر مس ساختار كروي در رنج اندازه ۳/۵-۲۰ميكرون دارند. تصاوير SEM از مخلوط پودري با تركيب C_2 قبل و بعد از زمان هاي مختلف آسيا كاري در شكل ۶ نشان داده شده‌اند. بررسي اين تصاوير نشان مي‌دهد كه در زمانهاي اوليه آسيا كاري، جوش سرد به وقوع پيوسته و باعث به هم چسبيدن ذرات و درشت شدن آنها مي‌شود. به طوري كه اندازه ذرات اگلومره شده پس از ۵ ساعت آسياكاري (شكل ۶-b) در محدوده ۲۰ -۵۰ ميكرون افزايش مي‌يابد. با ادامه آسياكاري وتغييرفرم مداوم و گسترده ذرات كار سختي اتفاق افتاده و به شكست و ريز شدن ذرات مي‌انجامد. كاهش قابل ملاحظه اندازه ذرات دليلي بر اين مدعا است [۱۰] و در نمونه ۲۴ ساعت آسياكاري شده (شكل ۶-c,d,e) اندازه ذرات كمتر از ۲۰ ميكرون بوده و مخلوط پودري حاصل حاوي مقادير قابل ملاحظه‌اي از ذرات ريزتر از ۱۰ ميكرون مي باشد.

الگوهاي پراش اشعه ايكس نمونه C_2 كه براي مدت زمانهاي متفاوت آسياكاري شده، در شكل ۷ نشان داده شده است. براي نمونه ۱ ساعت آسياكاري شده، تغييري در تركيب فازها ديده نمي‌شود و تنها پديده قابل ملاحظه، كوتاه شدن پيک هاي CuO، Al و Cu در اثر كار مكانيكي است. پيكهاي Al در نمونه ۵ ساعت آسيا شده ناپديد مي‌شوند. ناپديد شدن پيک هاي Al در مراحل اوليه آسياكاري را مي توان ناشي از كوچک بودن عدد اتمي آن نسبت به فلز مس با درصد وزني بالا در تركيب نمونه دانست [۱۱]. با ادامه آسياكاري پيک هاي CuO و Cu_2O به تدريج ضعيف شده و در نمونه ۲۴ ساعت كاملا محو مي‌شوند. پيكهاي Cu{111} و Cu{200} هنگام آسياكاري عريض و كوتاه شده‌اند كه در اثر ذخيره شدن كرنش در ساختار و كاهش اندازه ذرات اتفاق مي‌افتد.

پديده قابل توجه ديگر حركت پيكهاي مس طي آسياكاري است. اين جابجايي به سمت زواياي كوچكتر تا ۲۴ ساعت آسياكاري ادامه مي‌يابد و در نمونه ۷۲ ساعت به محل مس خالص بر مي‌گردد. پديده جابجايي پيكهاي مربوط به مس را مي‌توان به انحلال آلومينيوم در مس نسبت داد. زيرا همان طور كه در دياگرام فازي تعادلي Cu-Al مي‌توان مشاهده نمود، آلومينيوم تا حدود ۸ درصد اتمي در شبكه مس به صورت محلول جامد قابل حل است [۱۲]. دليل افزايش ثابت شبكه مس، اعوجاجي است كه اتم هاي Al با شعاع اتمي بزرگتر نسبت به مس حين انحلال جانشيني به سلول واحد مس تحميل مي كنند و ثابت شبكه را افزايش مي دهند. بنابراين حل شدن Al به صورت محلول جامد در شبكه Cu را مي توان با اندازه گيري جابجايي پيک هاي مس تحقيق نمود[۱۳و۱۴]. افزايش ثابت شبكه را مي توان از روي اندازه گيري

فاصله بين لايه‌اي d و استفاده از ارتباط بين d و ثابت شبكه(a) با كمک روابط (۷) و(۸) از روي الگوي پراش اشعه ايكس اندازه گيري نمود [۱۵].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (۷)$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (۸)$$

از روابط ۷و۸ مي توان اين چنين نتيجه گيري كرد كه افزايش ثابت شبكه منجر به جابجايي پيک به سمت زواياي كوچكتر خواهد شد. با توجه به تصاوير پراش اشعه ايكس در شكل ۷، موقعيت پيک $Cu\{111\}$ از $2\theta=43.32$ براي نمونه آسيا نشده به $2\theta=43.12$ بعد از ۲۴ ساعت آسياكاري تغيير نموده است. اين وضعيت نشان دهنده تغيير ثابت شبكه از 3.614 به 3.630 براي نمونه ۲۴ ساعت آسياكاري شده مي‌باشد. افزايش ثابت شبكه به ميزان 0.45% براي نمونه ۲۴ ساعت آسياكاري شده، دليلي است مبني بر اينكه Al در شبكه Cu حل شده و محلول جامد جانشيني تشكيل شده است. در مقابل برگشتن موقعيت پيک $Cu\{111\}$ در نمونه ۷۲ ساعت آسياكاري شده به $2\theta=43.33$ نشان دهنده خارج شدن Al از شبكه Cu و بازگشت ثابت شبكه به مقدار اوليه مي‌باشد.

با توجه به نتايج حاصل از بررسي پراش اشعه ايكس نمونه هاي آسياكاري شده و در نظر گرفتن جابجايي پيک هاي Cu و ناپديد شدن پيک هاي مربوط به Al ، CuO و Cu_2O مي توان چنين نتيجه گرفت كه در ۲۴ ساعت اوليه آسياكاري، Al در شبكه مس به صورت جانشيني حل مي شود و محلول جامد Cu(Al) شكل مي گيرد و به موازات آن خرد شدن و شكست ذرات اكسيدي باعث ضعيف شدن پيک هاي مربوطه مي‌شود. ادامه آلياژ سازي مكانيكي ريز شدن ذرات و تجمع عيوب ساختاري را به دنبال دارد كه انرژي سيستم را به مرور افزايش مي‌دهند. در اين مرحله يعني بعد از ۲۴ ساعت آسيا با مهيا شدن شرايط ترموديناميكي واكنش احياي جانشيني شروع مي‌شود و ذرات بسيار ريز Al_2O_3 تشكيل مي-شوند. به اين صورت كه اتم هاي Al از شبكه Cu خارج شده و با اكسيد مس وارد واكنش مي شوند. با انجام واكنش احيايي بين آلومينوم اتمي و مس، پيكهاي مس به محل پيكهاي مس خالص باز مي گردند. با توجه به مكانيزم ارائه شده براي واكنش، Al_2O_3 تشكيل شده بسيار ريز خواهد بود و در الگوهاي پراش اشعه ايكس قابل رديابي نيست. عدم حضور پيک هاي Al_2O_3 در نمونه نهايي به دلايل مشابه قابل توجيه است [۳و۸].

الگوي پراش اشعه ايكس مربوط به نمونه هاي با تركيب اوليه C_3 و C_1 پس از زمان هاي مختلف آسياكاري در شكلهاي ۸ و۹ نشان داده شده است. با مقايسه شكلهاي ۷، ۸ و ۹، تفاوت چنداني در نحوه پيشرفت واكنش در نمونه‌هاي داراي تركيب متفاوت مشاهده نمي‌شود. در هر سه نمونه با درصدهاي متفاوت مس اضافي، به نظر مي سد كه روند انجام واكنش به صورت تدريجي بوده و حتي در نمونه C_3 با دماي آدياباتيک ۲۱۰۷ درجه كلوين نيز اثري از انجام

واکنش به طور ناگهاني و به فرم MSR قابل تشخيص نمي‌باشد. اين نتايج نشان مي‌دهد كه درپيش بيني رفتار سيستم و تعيين مكانيزم انجام واكنشها درحين آسياكاري، كه داراي پيچيده گيهاي ذاتي بوده و متغيرهاي زيادي در آن دخيل هستند، نمي‌توان به سادگي بر اساس معيارمرزانف (T_{ad}>1800 K) قضاوت نمود و اين معيار فقط شرطي لازم براي وقوع يک واكنش گرمازا به شكل MSR است. اين تفاوت در رفتار، هنگام اضافه كردن جزء اضافي و رقيق كننده به سيستم با وضوح بيشتري قابل مشاهده مي‌باشد و گزارشهاي متعددي در مورد پيچيدگيهاي سيستم MSR شامل يک فاز خنثي اين حقيقت را تاييد مي‌كند[۹] . در تحقيق پيش رو، حضور مس اضافي در تركيب اوليه كه به منظور كاهش تمايل سيستم به واكنش احتراقي اضافه شده بود، علاوه بر تاييد پيش بيني ها در مورد افزايش زمان لازم براي رسيدن به T_{ig} ، مانع از انجام واكنش به فرم احتراقي شد(نمونه C_1). دلايل اين امر را مي توان اينگونه توجيه كرد كه اولا مس با ظرفيت حرارتي زياد خود باعث افزايش ظرفيت حرارتي سيستم و كاهش T_{ad}و نسبت $\frac{\Delta H}{C}$ مي شود. ثانيا حضور ذرات مس در تركيب مواد اوليه از تماس مستقيم ذرات CuO و Al كاسته و با قرار گرفتن بين پودر هاي واكنش كننده از سرعت انجام واكنش مي كاهد. به طور كلي اضافه كردن ماده رقيق كننده به مواد اوليه، بر نحوه برخورد و تماس ذرات پودر با گلوله ها و ديواره محفظه آسيا، ظرفيت حرارتي و ... تاثير مي گذارد. لذا، گرچه استفاده از رقيق كننده امكان كنترل تركيب شيميايي را در محصول نهايي فراهم مي نمايد ولي از طرفي باعث مي شود كه واكنش از فرم MSR خارج شده و به صورت تدريجي انجام شود.

تغييرات اندازه دانه (كريستاليت) مس در نمونه‌هاي آسياكاري شده از روي پهناي پيكهاي Cu(111) و به كمک روابط شرر (۹) و ويليام-هال (۱۰) تخمين زده شده است:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B.\cos\theta} \quad (۹)$$

$$B.\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta.\sin\theta \quad (۱۰)$$

جدول ۲ ميزان پهن شدگي پيک هاي Cu(111) را در نمونه هاي آسيا شدهC_2 به مدت زمان هاي متفاوت نشان مي-دهد. در اين رابطه‌ها، d اندازه كريستال ، λ طول موج اشعه ايكس ، B پهناي پيک در نصف ارتفاع و θ زاويه براگ پيک و η ميزان كرنش شبكه است. نكته قابل توجه در مورد فرمول شرر اين است كه طبق اين فرمول تمامي پهن شدگي پيک به ريز شدن كريستال ها مربوط مي شود. در صورتي كه در فرآيند آسياكاري كه برخوردهاي مكانيكي تاثير زيادي بر خواص پودر دارند، كرنش ايجاد شده در ذرات پودر نقش مهمي در پهن شدگي پيكها ايفا خواهد كرد. ملاحظات انجام شده نشان مي‌دهند كه تركيبي از دو عامل بالا يعني ريز شدن ذرات و كريستاليتها و كرنش ذرات ناشي از كار سرد حين آسيا، نقش اساسي در پهن شدگي پيكها در تصاوير پراش اشعه ايكس دارند[۱۵]. حال اگر $B.\cos\theta$ بر

حسب $\sin\theta$ رسم شود ، یک خط مستقیم به دست مي آید که شیب خط برابر کرنش شبکه و عرض از مبدا آن $\frac{0.9\lambda}{d}$ خواهد بود. به این ترتیب مي‌توان میزان کرنش شبکه را از تغییرات اندازه کریستالها جدا کرد [۱۱]. تغییرات اندازه دانه و میزان کرنش بر حسب زمان آسیا براي نمونه C_2 با استفاده از رابطه (۱۰) در جدول ۲ محاسبه شده است. اثر آلیاژ سازي مکانیکي بر روي ریز ساختار و کاهش اندازه کریستالیتها ، همچنین اثر آسیاکاري بر پدیده تغییر فرم و کارسختي ذرات که منجر به کرنش شبکه مي شود در نتایج جدول ۲ به خوبي مشاهده مي شود. با افزایش زمان آسیاکاري از ۱ تا ۷۲ ساعت، اندازه کریستالیتها از ۲۷۷ تا ۲۹ نانومتر کاهش و میزان کرنش شبکه از ۰/۰۲۷ تا ۰/۱۵۸ افزایش یافته است. به این ترتیب پس از ۱۰ ساعت آسیاکاري اندازه کریستالیتهاي مس نانومتري شده و در نتیجه کامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ ساختار نانومتري خواهد داشت.

۵- نتایج

در تحقیق حاضر، تولید کامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ به روش مکانوشیمیایي با استفاده از مخلوط Cu، CuO، Al و به کار گیري آسیاي کم انرژي مورد بررسي قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان مي‌دهد که :

۱. در مراحل اولیه آسیاکاري پدیده جوش سرد و آگلومراسیون ذرات اولیه و همچنین انحلال Al در شبکه مس فلزي اتفاق مي افتد.

۲. در ادامه آسیاکاري، واکنش احیاي CuO توسط Al حل شده در شبکه مس اتفاق افتاده و ذرات بسیار ریز Al_2O_3 در زمینه تشکیل مي شوند. همچنین پدیده کار سختي و ریز شدن مجدد ذرات مشاهده مي شود.

۳. کریستالیتهاي مس پس از پایان آسیاکاري ساختار نانومتري دارند به طوري که اندازه آنها پس از ۷۲ ساعت آسیاکاري به کمتر از ۳۰ نانومتر مي رسد.

۴. گرچه معیار مرزانوف شرط لازم براي انجام واکنش به فرم MSR را ارائه مي‌دهد، اما کافي نیست. در سیستم Cu- Al– CuO که داراي پیچیدگي بوده، علي رغم آنکه ترکیب طوري انتخاب شده است که شرط مرزانوف را ارضاء نماید، واکنش به فرم تدریجي در حین آسیاکاري اتفاق مي افتد.

۵. با استفاده از مس فلزي به عنوان رقیق کننده در مخلوط اولیه مي توان علاوه بر پیش گیري از وقوع MSR، درصد حجمي Al_2O_3 در محصول نهایي را کنترل نمود.

منابع

1. M.S. Motta et al. ,Materials Science and Engineering C 15(2001)175–177
2. P.K. Jena et al. , Materials Science and Engineering A313 (2001) 180–186
3. D.Y. Ying, D.L. Zhang : Materials Science and Engineering A286 (2000) 152–156
4. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 24 edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring © 1997 Elsevier Science B. g All rights reserved
5. Zhang DL, Richmond JJ. J, Mater Sci 1999;34:701.
6. D.Y. Ying, D.L. Zhang , Materials Science and Engineering A361 (2003) 321–330
7. X. Shengqi et al. , Journal of Alloys and Compounds 268 (1998) 211 –214
8. S.J. Hwang, J. Lee , Materials Science and Engineering A 405 (2005) 140–146
9. L. Takacs , Progress in Materials Science 47 (2002) 355–414
10. J.B. Fogagnolo et al. , Materials Science and Engineering A342 (2003) 131 _,143
11. C. Suryanarayana , Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184
12. X. J. Liu et al. , Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 201 –208
13. D. Das, P.P. Chatterjee, I. Manna and S.K. Pabi, Scripta Materialia, Vol. 41, No. 8, pp. 861–866
14. .Y. Ying, D.L. Zhang , Journal of Alloys and Compounds 311 (2000) 275 –282
15. B. D. Cullity, Element of X-Ray Diffraction, second edition, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science University of Notre Dame