

اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى مُحَمَّدٍ وَعَلَى آلِ مُحَمَّدٍ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی روش های ساخت نانوذرات مس و سرامیک برای کاربردهای مکانیکی

جواد محمدیان

استاد راهنما :

دکتر حمید هراتی زاده

بهمن ماه ۱۳۹۰

20110714 12:55:02

WD16

15.0kV X4.00k 7.50um



تقدیم به

پدر و مادرم

چشمه‌های جوشان زندگیم

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای سبحان را که توانایی و بضاعت انجام این پژوهش را به من عنایت کرد تا از این گذر برای کشف حقیقت، گوشه‌ای از هستی بیکران را برملا سازم و با یافته‌های نو، خود را در برابر عظمت حق تعالی کوچکتر احساس کنم و برای پرواز به سوی حقایق ناب‌تر گام بردارم.

سپاسگزار کسانی‌ام که سرآغاز من هستند. استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و مادری که تار مویی از او به پای من سیاه نماند و اما در این میانه فراموش نخواهم کرد گام‌های نخست را که به سوی دست‌های خسته پدر آغاز کردم.

ارج می‌نهم زحمات بی‌دریغ استاد راهنمای بزرگووارم، آقای دکتر حمید هراتی‌زاده، که بدون راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان این اثر به انجام نمی‌رسید. ایشان با داشتن پیشینه علمی غنی، نظرات و پیشنهادهای موثری در طول تحقیق به من ارائه نمودند. برای ایشان از پیشگاه پروردگار، سلامت و سعادت آرزومندم.

از کلیه اعضای خانواده گرامی و عزیزم، به سبب همکاری و یاری همیشگی‌شان بی‌نهایت سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر مجتبی قطعی و مهندس حامد قارونی که در جریان این پروژه کمک فراوانی به من نمودند تشکر می‌نمایم. همچنین از اساتید گرانمایه آقایان دکتر رحمانی و دکتر اردیانیان که زحمت داوری این پایان‌نامه را برعهده داشتند نهایت تشکر را دارم.

از دوست بزرگووارم آقای داوود دلیری که نهایت لطف را به بنده نمودند و در این پروژه بسیار مرا یاری کردند، سپاسگزارم.

همچنین از دوستان گرانقدرم آقایان یاسر ارجمند، امیر علیزاده، رضا رنجبر، علی آهنگری رستمی، مهدی فرهنگ و سعید اسعدی که همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند، تشکر فراوان دارم.

از تمام دوستان عزیزم در تیم تحقیقاتی، به خصوص آقایان میلاد خاکزاد، میثاق قزلو، وحید پارسا و خانم‌ها مریم برزگر و فاطمه باقری که من را در مراحل مختلف پایان‌نامه یاری رساندند و لحظاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند، کمال تشکر را دارم.

در پایان از تمامی عزیزانی که بر اثر غفلت، نامشان از قلم افتاده، صمیمانه پوزش می‌خواهم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

تعهدنامه

اینجانب جواد محمدیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: بررسی روش های ساخت نانوذرات مس و سرامیک برای کاربردهای مکانیکی تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی‌زاده متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق سنتز نانوذرات مس با روش آسیاب کاری مکانیکی بررسی شد. در این راستا تأثیر پارامترهایی نظیر زمان آسیاب کاری، سرعت چرخش آسیاب، افزودن اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند و اتمسفر آسیاب کاری مورد مطالعه قرار گرفت. سپس ساخت کامپوزیت مس-آلومینا مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر درصدهای وزنی مختلف آلومینا در اندازه‌های ۴۰ میکرومتر و ۶۰ نانومتر بر روی خواص مکانیکی و الکتریکی کامپوزیت بررسی گردید.

یافته‌های آزمایش در مورد آسیاب کاری مکانیکی مس نشان می‌دهد که ابتدا آسیاب کاری در سرعت ۶۰۰ rpm در مدت ۱۰ ساعت یک ساختار دندریت ایجاد می‌کند. با گذشت زمان یک ساختار لایه‌ای پولکی شکل می‌گیرد. با کاهش سرعت آسیاب کاری تا ۴۵۰ rpm امکان تولید نانو دندریت مس وجود ندارد و تا مدت زمان ۳۰ ساعت نیز با این سرعت به ساختار لایه‌ای شکل دست پیدا نکردیم. افزایش زمان آسیاب کاری تا حدود ۵۰ ساعت باعث تشکیل ساختاری لایه‌ای با اندازه‌ای یکنواخت می‌شود. با افزودن اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند در مدت زمان کوتاه‌تری به ساختاری پولکی شکل و یکنواخت دست می‌یابیم. آسیاب کاری در اتمسفر گاز آرگون باعث گردید تا فاز ناخواسته CuO که در آسیاب کاری مس در اتمسفر هوا ایجاد می‌شد، تشکیل نگردد.

همچنین در این پایان‌نامه به سنتز کامپوزیت مس-آلومینا به روش آسیاب کاری، پرس سرد و سینتر در حضور گاز آرگون پرداختیم. با انجام تست‌های مکانیکی و الکتریکی و مقایسه درصدهای مختلف وزنی آلومینا در کامپوزیت به این نتیجه رسیدیم که نانوکامپوزیت $\text{Cu}/3\% \text{wtAl}_2\text{O}_3$ دارای بیشترین چگالی و سختی و کمترین تخلخل بوده و از مقاومت الکتریکی پایینی بین نانوکامپوزیت‌های مس-آلومینای سنتز شده در این تحقیق برخوردار می‌باشد که گزینه مناسبی برای کاربردهای الکتریکی مانند الکترودهای جوش، رله‌ها، الکترومترها و ... که نیاز به سختی بالایی دارند، می‌باشد.

مقدمه

با مهندسی کنترل شده مواد در ابعاد نانو، می‌توان خواص و ویژگی‌های زیادی را در مورد مواد کشف و به کار برد که در حالت عادی و مرسوم آن وجود ندارد.

مواد کامپوزیتی ترکیبی از دو یا چند ماده جداگانه هستند که اگر آنها را به صورت جدا به کار ببریم، خواص مشابهی مشاهده نخواهد شد. به عبارت دیگر کامپوزیت ترکیب ماکروسکوپی دو یا چند ماده جهت ایجاد خاصیت مفید و جدید می‌باشد. حال اگر حداقل یکی از این مواد ترکیبی در اندازه نانو بوده باشند، ترکیب ایجاد شده را نانوکامپوزیت می‌نامیم.

در کامپوزیت‌های فلز-سرامیک خواص شیمیایی، مغناطیسی، الکتریکی، مکانیکی و اپتیکی طوری هستند که حاصل ترکیب دو فاز هستند. کاهش اندازه تا ابعاد نانو باعث بهبود خواص فوق شده و کاربردهای جدیدی را به ماده می‌دهد. اجزای نانوکامپوزیت‌های فلز-سرامیک بدلیل سفتی و سختی بیشتر حتی در دماهای بالا، کاربردهای متعددی دارند که از خواص مهم در انتخاب ماده محسوب می‌شود.

روش‌های زیادی جهت تولید نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد که یکی از آنها آلیاژسازی مکانیکی یا آسیاب-کاری مکانیکی است.

تغییر شکل مکانیکی تحت شرایط برشی و کرنشی زیاد منجر به تشکیل ساختارهایی با اندازه دانه‌های بلوری نانومتری در ذرات پودر، فویل‌های نازک و بر روی سطح فلزات و آلیاژهای تحت سایش می‌شود. در این راستا، آسیاب‌کاری و آلیاژسازی مکانیکی ذرات پودر نسبت به روش‌های دیگر فرآوری نانومواد از قابلیت بالایی در تولید برخوردار بوده، محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی و ساختارهای اتمی را در بر می‌گیرد. در این نوع فرآیندها با تشکیل نقایص شبکه‌ای، انرژی داخلی ذرات پودر اولیه که معمولاً قطری معادل ۵۰ میکرومتر دارد، افزایش می‌یابد. در حین تغییر شکل مکانیکی ایجاد و خودآرایی نابه‌جایی‌ها منجر به تولید مرزدانه‌ها و دانه‌های فرعی در ذرات پودر شده و این روند منجر به کاهش اندازه متوسط دانه‌ها می‌گردد. به دلیل کاهش اندازه دانه‌های بلوری، خواص شیمیایی، مکانیکی و ترمودینامیکی ساختار تغییر یافته و به

تدریج این خواص تحت کنترل توزیع اندازه دانه‌ها، ساختارهای اتمی و انرژی چسبندگی مرزهای دانه و یا مرزهای بین فازی درآید.

فرآیند آسیاب کاری روش سودمندی در تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. در این‌گونه موارد با کنترل اتمسفر محفظه آسیاب می‌توان امکان انجام یک واکنش مناسب بین مخلوط پودر و اتمسفر محیط را ایجاد نمود. با انتخاب مناسب یک گاز فعال (نظیر اکسیژن، نیتروژن و غیره) و یا یک سیال مناسب (سیال‌های آلی) و کنترل دقیق پارامترهای آسیاب کاری، امکان تولید کامپوزیت‌های فلز-سرامیک و یا سرامیک‌های نانو بلور (مثل یک نیتريت فلزی) وجود دارد.

در این پایان‌نامه نانوذرات مس خالص و همچنین کامپوزیت زمینه فلزی Cu-Alumina در درصدهای وزنی مختلف سنتز شده‌اند. سنتز نانوذرات مس به روش مکانیکی با آسیاب سیاره‌ای و سنتز کامپوزیت Cu-Alumina با دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی و کوره الکتریکی دو منطقه‌ای تحت خلاء انجام شده است. در این رساله مورفولوژی، خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی نانو ساختارهای رشد داده شده به روش آسیاب کاری و پرس سرد مورد بررسی قرار داده‌ایم. برای بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش اشعه X (XRD)، میکروسختی سنجی ویکرز و کاوه چهار سوزنی (four point probe) استفاده کردیم.

داده‌های تجربی حاصل از اندازه‌گیری‌های مختلف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و نتایج فیزیکی بدست آمده از تحلیل داده‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

فهرست مطالب

د	تقدیر و تشکر
ز	چکیده
ح	مقدمه
ن	فهرست شکل‌ها
ع	فهرست جداول

فصل اول - نانوذرات فلز-سرامیکی

۲	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ نانوذرات
۴	۳-۱ انواع نانوذرات
۴	۴-۱ معرفی روش‌های سنتز نانوذرات
۶	۱-۴-۱ قوس پلاسما
۷	۲-۴-۱ لایه نشانی بخار شیمیایی
۹	۳-۴-۱ روش سل - ژل
۱۱	۴-۴-۱ سایش از طریق آسیاب‌های گلوله‌ای، ساچمه‌ای یا فلزی
۱۳	۵-۱ نانو ساختارهای سرامیکی
۱۴	۶-۱ اتصال نفوذی

۱۴-۱ اثرات کاهش اندازه ذرات بر روی خواص فیزیکی مواد نانو ساختار -----

فصل دوم- مس فلزی قدیمی با کاربردهای جدید

۲۰-۱-۲ مقدمه -----

۲۲-۲-۲ آلیاژهای مس -----

۲۴-۳-۲ کامپوزیت‌های مس-سرامیک -----

۲۵-۴-۲ پودر مس -----

۲۶-۵-۲ پوسته های مسی -----

فصل سوم- آلیاژسازی مکانیکی

۲۸-۱-۳ مقدمه و تاریخچه -----

۳۰-۲-۳ آلیاژسازی مکانیکی (MA) -----

۳۱-۳-۳ مواد خام -----

۳۲-۴-۳ انواع آسیاب -----

۳۲-۱-۴-۳ آسیاب گلوله‌ای- ارتعاشی -----

۳۴-۲-۴-۳ آسیاب ساینده -----

۳۵-۳-۴-۳ آسیاب افقی غلتان گلوله‌ای -----

۳۷-۴-۴-۳ آسیاب سیاره‌ای -----

۳۹-۵-۳ متغیرهای فرآیند -----

- ۴۰-۳-۵-۱ نوع آسیاب -----
- ۴۰-۳-۵-۲ محفظه‌ی آسیاب‌کاری -----
- ۴۱-۳-۵-۳ سرعت آسیاب‌کاری -----
- ۴۲-۳-۵-۴ زمان آسیاب‌کاری -----
- ۴۲-۳-۵-۵ جنس، ابعاد و نحوه‌ی توزیع گلوله‌ها -----
- ۴۳-۳-۵-۶ نسبت وزنی گلوله به پودر -----
- ۴۴-۳-۵-۷ میزان پر شدن محفظه -----
- ۴۴-۳-۵-۸ اتمسفر آسیاب‌کاری -----
- ۴۵-۳-۵-۹ عوامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند -----
- ۴۶-۳-۵-۱۰ دمای آسیاب‌کاری -----
- ۴۷-۳-۶ مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی -----

فصل چهارم- مراحل آزمایشگاهی و آنالیز داده‌ها

- ۵۰-۴-۱ مقدمه -----
- ۵۰-۴-۲ دستگاه‌های مورد استفاده برای تهیه مواد -----
- ۵۰-۴-۲-۱ آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای -----
- ۵۲-۴-۲-۱-۱ مراحل طراحی و ساخت دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای -----
- ۵۵-۴-۲-۲ دستگاه آسیاب پروانه‌ای -----
- ۵۶-۴-۲-۳ کوره الکتریکی -----

- ۴-۲-۴ دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی ----- ۵۷
- ۴-۳-۴ مواد مصرفی ----- ۵۸
- ۴-۴ روش انجام آزمایش ----- ۵۹
- ۴-۴-۱ آسیاب‌کاری مس ----- ۵۹
- ۴-۴-۲ تهیه کامپوزیت مس-آلومینا ----- ۶۰
- ۴-۴-۳ سینتر کردن ----- ۶۱
- ۴-۵-۱ ارزیابی نمونه‌های سنتز شده ----- ۶۲
- ۴-۵-۱ بررسی تأثیر زمان و سرعت آسیاب‌کاری روی مورفولوژی سطح نانوساختارهای مس سنتز شده - ۶۲
- ۴-۵-۲ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های مس سنتز شده با آسیاب سیاره‌ای ----- ۶۵
- ۴-۵-۳ مطالعه خواص فیزیکی کامپوزیت مس/آلومینا ----- ۶۹
- ۴-۵-۳-۱ چگالی سنجی ----- ۶۹
- ۴-۵-۳-۲ رسانایی الکتریکی ----- ۷۳
- ۴-۵-۳-۳ سختی ----- ۷۴
- ۴-۶ نتیجه‌گیری ----- ۷۶
- منابع ----- ۷۷
- پیوست (الف) ----- ۸۰
- پیوست (ب) ----- ۸۸

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ روش قوس پلاسما ----- ۷
- شکل ۱-۲ مولکول‌های استوانه‌ای که در کنار هم از طریق لایه نشانی بخار شیمیایی گرد آمده‌اند. ----- ۹
- شکل ۱-۳ نحوه‌ی کار آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی و اجزای آن ----- ۳۳
- شکل ۲-۳ طرح شماتیک آسیاب ساینده به همراه بخش‌های مختلف آن ----- ۳۵
- شکل ۳-۳ شماتیک عملکرد آسیاب افقی غلتان گلوله‌ای ----- ۳۶
- شکل ۳-۴ طراحی جدید اعمال شده روی آسیاب افقی و محل قرارگیری آهنرباها در آسیاب ----- ۳۷
- شکل ۳-۵ طرح شماتیک عملکرد و نحوه‌ی حرکت اجزای آسیاب سیاره‌ای ----- ۳۹
- شکل ۱-۴ عملکرد آسیاب سیاره‌ای ----- ۵۱
- شکل ۲-۴ طرح شماتیک سیستم متحرک دستگاه ----- ۵۳
- شکل ۳-۴ آسیاب سیاره‌ای در وضعیت مونتاژ شده ----- ۵۴
- شکل ۴-۴ آسیاب پروانه‌ای در وضعیت مونتاژ شده ----- ۵۶
- شکل ۴-۵ کوره الکتریکی تحت خلا موجود در آزمایشگاه سنتز نانوساختارها دانشگاه صنعتی شاهرود -- ۵۶
- شکل ۴-۶ دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی ----- ۵۷
- شکل ۴-۷ قالب پرس موجود در آزمایشگاه سنتز نانوساختارهای دانشگاه صنعتی شاهرود ----- ۵۸
- شکل ۴-۸ طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سینتر نمونه‌ها ----- ۶۱
- شکل ۴-۹ تصاویر SEM نانوذرات مس سنتز شده ----- ۶۴
- شکل ۴-۱۰ طیف XRD نمونه‌های مس خالص سنتز شده به روش آسیاب‌کاری مکانیکی ----- ۶۷

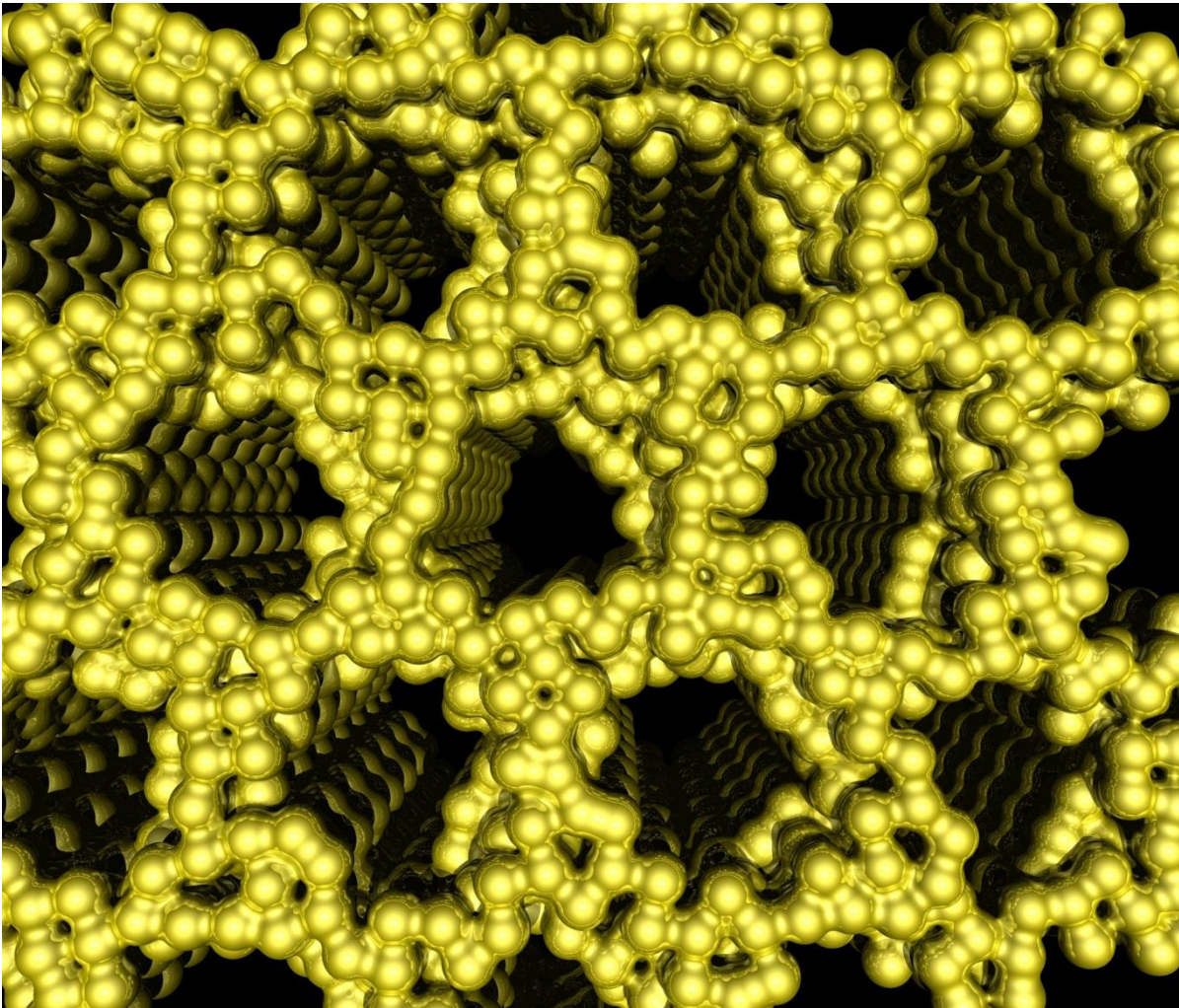
- شکل ۴-۱۱ چگالی نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینا در شرایط فشار و درصدهای وزنی مختلف ----- ۷۲
- شکل ۴-۱۲ تخلخل نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینا در شرایط فشار و درصدهای وزنی مختلف ----- ۷۲
- شکل ۴-۱۳ تخلخل نسبی کامپوزیت مس-آلومینا با ۴٪ وزنی آلومینا در دماهای 600°C و 900°C ----- ۷۳
- شکل ۴-۱۴ دستگاه Four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود ----- ۷۳
- شکل ۴-۱۵ نمودار سختی نمونه‌های پرس شده در فشار ۳۰۰ مگاپاسکال ----- ۷۵

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی مس ----- ۲۰
- جدول ۱-۴ شرایط تهیه نمونه‌های آسیاب‌کاری شده مس با سرعت ۶۰۰ rpm ----- ۶۰
- جدول ۲-۴ شرایط تهیه نمونه‌های آسیاب‌کاری شده مس با سرعت ۴۵۰ rpm ----- ۶۰
- جدول ۳-۴ مقادیر زاویه ای قله پراش، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه های مس در
زمان های مختلف با دو سرعت ۶۰۰ rpm و ۴۵۰ ----- ۶۸
- جدول ۴-۴ چگالی عملی و نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینای سنتز شده ----- ۷۱
- جدول ۵-۴ رسانایی الکتریکی کامپوزیت مس- آلومینای سنتز شده در این تحقیق ----- ۷۴

فصل اول

نانوذرات فلز - سرامیکی



۱-۱- مقدمه

نانوتکنولوژی تولید کارآمد مواد، دستگاه‌ها، قطعات و سیستم‌ها با کنترل ذرات تشکیل دهنده ماده در مقیاس نانومتر و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های جدیدی است که در مقیاس نانو (10^{-9} m) توسعه یافته‌اند. به علاوه این تکنولوژی قابلیت کار در مقیاس مولکولی و اتمی برای ایجاد ساختارهای بزرگ را که اساساً از سازماندهی مولکولی جدیدی نیز بهره‌مند خواهند شد را فراهم می‌نماید. این مواد و سیستم‌ها دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدید و بهتری خواهند بود. در حقیقت یکی از اهداف مهمی که در این تکنولوژی دنبال می‌شود، بهره‌برداری از این خواص براساس کنترل ساختارها و قطعات ساخته شده در سطح اتمی، مولکولی و ابرمولکولی می‌باشد. از اهداف دیگر می‌توان از مجتمع نمودن این نانوساختارها در مقیاس میکرونی و ماکروسکپی نام برد.

بایستی اذعان نمود که رفتارهای جدیدی که در مقیاس نانو مشاهده می‌گردند، لزوماً از رفتارهای مشاهده شده در اندازه‌های بزرگتر قابل پیش‌بینی نیستند. تغییرات مهم رفتاری عمدتاً ناشی از اثرات کوانتومی کاهش اندازه به علت نزدیکی و قابل مقایسه بودن اندازه ذرات و یا ریز ساختارها با مقیاس طولی میانگین پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی (مغناطیسی به لیزر، فتونیک و ... غیره) رخ می‌دهند.

۱-۲- نانوذرات

همانگونه که اشاره گردید خواص جدید معمولاً در مقیاس نانو ذره یا نانو کریستال رخ می‌دهد و به طور طبیعی نصب و چینش ذرات در کنار یکدیگر بحث پایه‌ای تری در دسترسی به مواد نانو ساختار می‌باشد. اصولاً ذرات نانومتری یا به عنوان پیش سازنده برای تولید ساختارها و یا قطعات پیچیده به کار می‌روند یا به عنوان بهبود دهنده پدیده‌های فیزیکی، شیمیایی و یا فرایندهای بیولوژیکی عمل می‌نمایند.

در این ارتباط با توجه به اهمیت بکارگیری نانوذرات و مواد نانوساختار و خواص بهینه ایجاد شده در ارتباط با کاربردهای مختلف به شرح روش‌های سنتز و خصوصیات ایجاد شده پرداخته خواهد شد.

همه نانومواد از ریزدانه‌هایی تشکیل شده‌اند که به نوبه خود از اتم‌های زیادی ساخته شده‌اند. مواد کپه-ای، حاوی دانه‌هایی هستند که اندازه آنها در هر عمقی و در هر جایی از نمونه ماده، از چند صد میکرون تا چند سانتی‌متر تغییر می‌کند. نانو مواد را گاهی اوقات، وقتی که متراکم و فشرده نشده باشند نانوپودر می‌نامند که اندازه دانه‌های آنها حداقل در یک بعد و یا معمولاً در سه بعد، در محدوده $1-100\text{nm}$ می‌باشد. تحت شرایط معمولی این نانوپودرها، بلورهایی را تشکیل می‌دهند که اندازه آنها به بزرگی 1mm^3 است، اما نشان داده شده است که این ریزدانه‌ها به عنوان نانوذرات، طولی کمتر از 100nm دارند و بی‌شکل نیستند چرا که اتمها در آرایشی از بلورهای مجزا، مرتب گردیده‌اند.

نانومواد، موضوع تازه‌ای نیست، اما در عین حال پی بردن به رموز تهیه و ساخت بعضی از انواع اکسیدها، فلزات، سرامیک‌ها و سایر مواد که نانومواد هستند، بسیار تازگی دارد و اخیراً درک شده است. یک سرامیک، ماده معدنی است که آن را می‌توان در اثر حرارت به قطعاتی سودمند با ساختار فوق‌العاده سخت مبدل کرد. با توسعه تکنیک‌های پیشرفته آنالیز میکروسکوپی نانومواد جدید، به شکل سیستماتیک و همراه با درک عمیق‌تری از آنها بسط و توسعه داده شد.

علاقمندی به نانو مواد، قبل از سخنرانی فیمنن یا کتاب درکسلر که عصر جدید نانتکنولوژی را توضیح داده است، مشخص و آشکار بود. در هر صورت در همین زمان بود که معلوم شد اندازه ذرات کربن سیاه و سیلیکای دودکننده، در حد نانومتر می‌باشد. در نوعی از نانو مواد اکثریت اتمها در سطح ذرات قرار گرفته‌اند در صورتی که در مواد کپه‌ای همان ذرات در توده و عمق نفوذ قرار گرفته‌اند، در نتیجه خواص ذاتی نانومواد از مواد کپه‌ای در محیط‌های مختلفی قرار گرفته‌اند. نانومواد تقریباً بالاترین سطح تماس را نسبت به مواد کپه‌ای از خود نشان می‌دهند.

مواد با سطح مقطع بالا، خواص شیمیایی، مکانیکی، نوری و مغناطیسی بهتری را از خود نشان می‌دهند و به همین دلیل کاربردهای ساختاری و غیرساختاری فراوانی دارند. نانو مواد به لحاظ شیمیایی بسیار فعال

می‌باشند زیرا تعداد ملکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها با ملکول‌های موجود در توده نمونه بسیار زیاد است. در بعضی از مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آنها اضافه کرد که آنها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند اما این مقاومت از طریق بعضی از انواع مکانیزم‌های حفاظت عملی می‌گردد.

۱-۳- انواع نانوذرات

باتوجه به ترکیب شیمیایی، این ذرات به انواع فلزی، سرامیکی، پلیمری و نیمه‌هادی تقسیم می‌شوند. علاوه بر این نانوذرات ترکیبی نظیر ساختارهای هسته لایه را نیز در بر می‌گیرند. همچنین نانوکره‌ها، نانومیله‌ها، و نانوفنجان‌ها تنها اشکالی از نانوذرات در نظر گرفته می‌شوند. نانوذرات در اندازه‌های پایین نانوخوشه به حساب می‌آیند. نانوبلورها و نقاط کوانتومی نیمه هادی نیز زیرمجموعه نانوذرات هستند.

۱-۴- معرفی روش‌های سنتز نانوذرات

اصول و مبانی سنتز نانوذرات از چندین دهه گذشته پایه‌گذاری شده است. برای مثال روش‌های پلیمریزاسیون ذرات سال‌ها قبل از اینکه تکنولوژی نانو عرضه شود، پایه‌گذاری شده بود و یا همین مثال را می‌توان در مورد فرایند پایرولیزیز در مورد دوده و یا بسیاری موارد دیگر نام برد. اصولاً روش‌های تولید نانوذرات متعدد می‌باشد. اما برخی از مهمترین روش‌ها شامل موارد زیر هستند.

۱- روش‌های مبتنی بر رسوب‌دهی از محلول

۲- روش سل-ژل

۳- روش چگالش گاز

۴- روش پلاسما

۵- روش احتراق

۶- روش اسپری پایرولیز

۷- روش آسیاب کاری مکانیکی

۸- استفاده از نانوذرات طبیعی

به طور کلی انتخاب هر یک از روش‌های فوق مبتنی بر تامین چند شرط و متناسب با:

الف - سایز ذرات مورد نظر، تک سایز بودن آنها، مورفولوژی، ترکیب (تک جزئی، چندین جزئی، خلوص،

استوکیومتری)، راندمان تولید محصول

ب - امکانات تولید ذرات یعنی میزان پیچیدگی امکانات مورد نیاز، شرایط کاری (دما، فشار، سمی بودن

و غیره) و قیمت می‌باشد.

در هر صورت سنتز نانوذرات و نانوساختارها با خواص مهندسی شده و فرآوری آنها به صورت مواد

یکپارچه با کاربرد صنعتی طراحی شده نیاز به داشتن اطلاعات و دانش جدید در یک سری از زمینه‌ها که در

نقطه تلاقی طیف وسیعی از علوم مختلف قرار دارد، می‌باشد.

در حال حاضر چالش‌های پژوهشی اساسی در عرصه نانوذرات به شرح ذیل می‌باشد.

- کنترل سایز نانوذرات

- مورفولوژی و خواص فیزیکی ذرات

- استفاده آنها برای یک هدف معین

- فرآوری نانوذرات و بکارگیری آنها در الکترونیک، بیوتکنولوژی، داروسازی و حسگرهای پیشرفته.

از بین روش‌های بیان شده در بالا شش روش شناخته شده گسترده برای تولید نانومواد وجود دارند که

عبارتند از: قوس پلاسما، لایه نشانی بخار شیمیایی، رسوب گذاری الکتریکی، سنتز از طریق سل-ژل، آسیاب

کردن و سایش با حرکت گلوله‌ها و استفاده از نانو ذرات طبیعی. در دو روش اول، ملکول‌ها و اتم‌ها از طریق

فرآیند تبخیر از هم جداسازی می‌شوند و سپس این امکان فراهم می‌شود که تحت کنترل دقیق و در یک

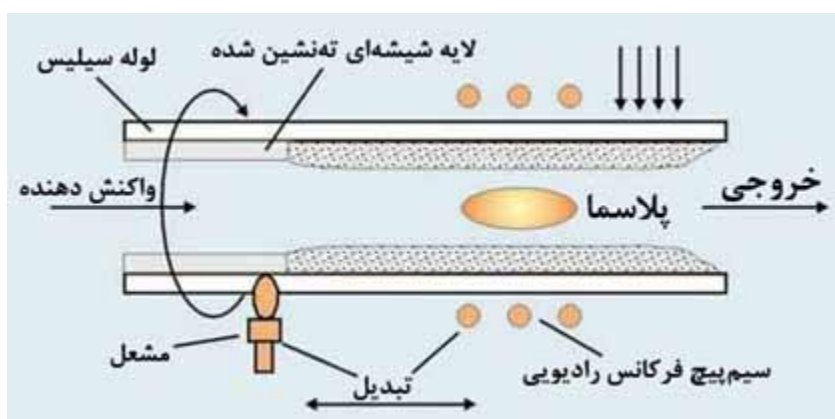
آرایش منظم نانوذرات را پدید آورند و بر روی یک سطح ته نشین گردند. در روش سوم، یعنی رسوب گذاری الکتریکی فرآیند مشابهی انجام می‌گردد چرا که نمونه‌های منفرد از محلول جدا شده و بر روی سطح می‌نشینند. در فرآیند چهارم یعنی سنتز از طریق سل-ژل قبل از رسوب گذاری بر روی سطح، منظم شدن قبلی انجام می‌شود. در سایش از طریق آسیاب‌های گلوله‌ای، معلوم شده است که ساختارهای درشت بلوری به ساختارهای نانوبلوری شکسته و خرد می‌گردند ولی تمامیت و ماهیت اصلی و اولیه ماده تغییری نمی‌کند. در هر صورت، نانوذرات را می‌توان به مواد جدید، دوباره تغییر شکل داد که مستلزم شکستن پیوندهای بلوری اولیه است. در اثر عملیات شیمیایی گوناگون، نانومواد مختلف با خواص متفاوت را می‌توان به وجود آورد. به اختصار برخی از روش‌های تهیه نانومواد مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۱-۴-۱- قوس پلاسما

پلاسما گازی است که به یون تبدیل شده است. با اعمال یک اختلاف پتانسیل الکتریکی میان دو الکترود در محیطی که گاز در آن جریان دارد، گازها، الکترونهاشان را از دست داده و یونیزه می‌شوند و در نتیجه امکان هدایت الکتریکی گاز فراهم می‌گردد. در اثر گرمای تولید شده، الکترودها و یا حتی سایر مواد را می‌توان تبخیر و یونیزه کرد. قوس پلاسما در تشکیل نانوتیوب‌های کربنی، تکنیک بسیار مهمی بوده است. نوعی از دستگاه قوس پلاسما شامل دو الکترود می‌باشد. یک قوس الکتریکی از یک الکترود به سوی الکترود دیگر عبور می‌کند. نخستین الکترود (آند) همانطور که الکترون‌ها در اثر اختلاف پتانسیل اعمال شده، از آن کنده شده و جدا می‌شوند و تبخیر می‌گردد. برای ساختن نانوتیوب‌های کربنی، از الکترودهای کربن استفاده می‌شود. کاتیون‌های کربن اتمی تولید می‌شوند و این یون‌های دارای بار مثبت به طرف الکترود دیگر حرکت می‌نمایند، الکترون‌ها را می‌گیرند و بر روی سطح رسوب گذاری نموده و ته نشین می‌شوند و بدین ترتیب نانوتیوب‌ها را پدید می‌آورند.

الکترودها را می‌توان از مواد دیگری ساخت اما آنها بایستی بتوانند الکتریسیته را به خوبی از خود عبور دهند. یک تغییر جالب این است که الکترودها را از مخلوطی از مواد هدایت کننده و غیر هدایت کننده

(عایق) بسازیم. در حین حرارت دهی، ماده عایق تبخیر شده و سپس یونیزه می‌گردد به طوری که به بخشی از قوس پلاسما مبدل شده و انتقال داده می‌شوند و در نهایت بر روی کاتد رسوب‌گذاری می‌گردند. یک تغییر به عمل آمده در قوس پلاسما، یونیزاسیون در شعله است. هر گاه ماده‌ای تحت تاثیر دماهای فوق‌العاده بالا به صورت ذرات بسیار کوچک به درون شعله پاشیده شود، یونها پدید می‌آیند که آنها را می‌توان جمع‌آوری نمود و به شکل نانوبلور بر روی سطحی رسوب‌گذاری نمود.



شکل ۱-۱- روش قوس پلاسما

۱-۴-۲- لایه نشانی بخار شیمیایی

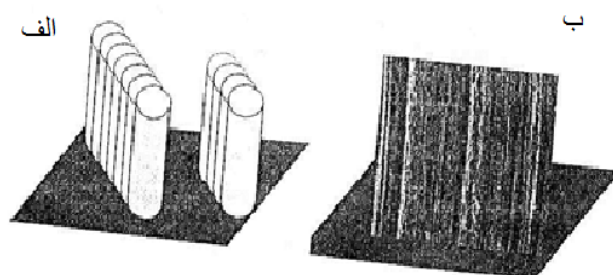
این روش مستلزم رسوب‌گذاری ماده شامل نانوذرات از فاز گازی است. ماده آنقدر گرم می‌شود تا به صورت گاز درآید و سپس به صورت یک ماده جامد بر روی یک سطح، معمولاً تحت خلاء رسوب‌گذاری می‌گردد. ممکن است رسوب‌گذاری مستقیم یا رسوب‌گذاری از طریق واکنش شیمیایی محصول تازه‌ای را به وجود آورد که با ماده تبخیر شده تفاوت زیادی داشته باشد. این فرآیند به آسانی نانوپودرهایی از اکسیدها و کاربیدهای فلزات را پدید می‌آورد مشروط بر اینکه بخارات کربن یا اکسیژن همراه با فلز در محیط وجود داشته باشد.

لایه نشانی بخار شیمیایی، را همچنین می‌توان برای رشد سطوح مورد استفاده قرار داد. جسمی که قرار است پوشش داده شود در مجاورت با بخار شیمیایی قرار داده می‌شود. نخستین لایه از ملکول‌ها یا اتم‌ها ممکن است با سطح واکنش دهد یا واکنش ندهد. در هر صورت، این گونه‌های در حال رسوب‌گذاری که برای اولین بار تشکیل شده‌اند، به عنوان بستری که ماده بر روی آن می‌توان رشد کند، عمل می‌کنند. ساختارهای پدید آمده این مواد، اغلب در یک ردیف در کنار هم به خط می‌شوند. زیرا مسیری که اتم‌ها و ملکول‌ها در طی آن رسوب‌گذاری گردیده‌اند، تحت تاثیر ملکول‌ها یا اتم‌ها همسایه آنها قرار می‌گیرد. اگر بستر یا سطح پایه میزبان که رسوب‌گذاری بر روی آن انجام شده است فوق العاده مسطح باشد، رشد سطحی به بهترین وجه انجام می‌شود. در حین رسوب‌گذاری، مکانی برای بلوری شدن در امتداد محور رسوب‌گذاری ممکن است تشکیل شود، به طوری که ساختار منظم شده و به خط شده به شکل عمودی رشد می‌کند. این موضوع به صورت طرحی در شکل ۱-۲-الف نشان داده شده است و با یک ساختار واقعی تشکیل شده از نانوتیوب‌های کربنی در شکل ۱-۲-ب مقایسه شده است. پس این مثالی از خود به هم پیوستگی، خود انباشتگی یا خودآرایی است.

از شکل‌های ۱-۲-الف و ۱-۲-ب می‌توان دید که خواص سطح در طول محور Z نسبت به صفحه y,x بسیار متفاوت خواهد بود. این باعث می‌شود که ویژگی‌های سطح منحصر بفرد و بی‌نظیر باشد.

لایه نشانی بخار شیمیایی زمانی مفید است که مکان‌هایی در ابعاد نانو از ابتدا بر روی سطح پدید آمده باشد و ماده در این مکان‌ها، جای گرفته باشد. این کار عموماً از طریق لیتوگرافی الکترونی یا تغییر و اصلاح شیمیایی ساختار سطح انجام شده است. ماده بر روی سطح پوشش داده می‌شود و سپس بخش‌هایی از پوشش با استفاده از یک پرتو الکترونی قوی و پراورژی و یا به وسیله مواد شیمیایی تبخیر شده و از سطح برداشت می‌شود. در شکل‌های متنوع خاص، پرتو الکترونی را برای پلیمریز کردن بعضی از ترکیبات همانند ترکیبات با پیوند سه گانه می‌توان مورد استفاده قرار داد که بدان وسیله مناطق غیریکنواخت بر روی سطح پدید می‌آید. این روش را می‌توان برای ساختن چنین سطوحی (شکل ۱-۲-الف) به کار برد، بنابراین هم در محدوده میکرو و هم در محدوده نانو چنین ساختاری وجود دارد (شکل ۱-۲-ب). یک نوع تغییر در چنین

حالتی عبارت است از استتار کردن یا پوشاندن سطح. در استتار سطح، لایه‌ای بر روی سطح در بالای ساختارهایی که ما نمی‌خواهیم برداشته شوند و یا زدوده شوند قرار می‌گیرد که ساختار مورد نظر را محافظت می‌کند و پس از عملیات سطحی، این لایه پوشاننده برداشته می‌شود.



شکل ۱-۲- مولکول‌های استوانه‌ای که در کنار هم از طریق لایه نشانی بخار شیمیایی گرد آمده‌اند.

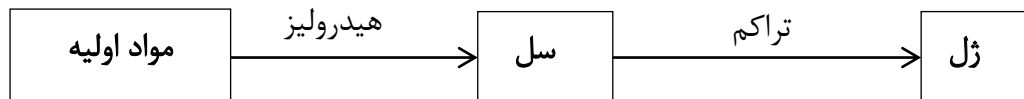
۱-۴-۳- روش سل - ژل

فرآیند سل - ژل شامل یک سری واکنش‌های شیمیایی تغییرناپذیر است که در حقیقت این واکنش‌ها باعث تبدیل مولکول‌های محلول یکنواخت اولیه به عنوان سل به یک مولکول نامحدود سنگین سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می‌شوند، در حقیقت ژل به وجود آمده باعث پر شدن حجم محلول موجود می‌شود. بطور نمونه می‌توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن به وسیله پلیمرزاسیون یک انقباض رخ داده و محصول نهایی بدست آمده را در نظر گرفت.

برای مثال:



با مخلوط کردن نمک‌های اولیه مورد استفاده همچنین می‌توان سیستم‌های دوتائی و یا سیستم‌های سه تائی تولید نمود. هر مولکول از نمک‌های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش بستگی به شرایطی چون PH، غلظت، حلال و دما دارد.



شکل ۱-۳- فرآیند سل - ژل

ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی ایجاد شده که این امر باعث بهم پیوستن حفرات به هم شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض ایجاد یک جامد صلب محکم می‌کنند. می‌توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می‌توان بصورتی طراحی کرد که باعث بهم پیوستن تخلخل‌های نانوسایز بهم شده و در نتیجه سطح ویژه بالایی را خواهیم داشت.

در فرآیند سل - ژل انتقال سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر PH و یا تغییر غلظت محلول به دست می‌آید. منفعت و استفاده اصلی فرآیند سل - ژل در تولید محصولی با خلوص بالا و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل - ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی کاربرد داشته و استفاده می‌شود. این فرآیند معمولاً در بر گیرنده تغییر فرم به حالت ژل با استفاده از تکنیک‌های مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک نمودن آهسته و ملایم به همراه برداشتن حلال استفاده می‌شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در فرآیند سل - ژل اغلب باید در طول فرآیند خشک کردن نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت ریخته‌گری را دارد و می‌توان با استفاده از آن قطعات پیش شکل را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت، که از این قطعه به عنوان فیلتر استفاده می‌شود. همچنین می‌توان با انجام فرآیندهای پوشش‌دهی چرخشی و یا غوطه‌وری لایه‌های نازکی به ضخامت ۵۰-۵۰۰ nm را بر روی یک زیر لایه تولید نمود. این لایه‌های نازک تولید شده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند، همچنین بر روی خواص اپتیکی نیز می‌تواند تأثیرگذار باشند.

تخلخل‌های پیوسته در مقیاس نانو می‌توانند به عنوان محلی جهت پراش شدن مواد ثانویه باشند که این عمل با استفاده از تکنیک‌هایی نظیر فیلتراسیون در فاز مذاب و یا واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد این گونه مواد را در دسته نانوکامپوزیت‌ها طبقه‌بندی می‌کنند.

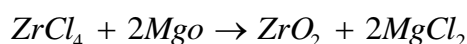
ژل‌های دو فازی جهت آماده‌سازی گروه‌های ژل اولیه برای ایجاد یک ترکیب دو فازی به وسیله فرآیند سل - ژل مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از فرآیند سینترینگ استفاده نمود که برای این امر باید دما را افزایش داد. سطح تماس زیاد باعث افزایش سرعت تراکم می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ مسئله رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت.

۱-۴-۴- سایش از طریق آسیاب‌های گلوله‌ای، ساچمه‌ای یا فلزی

یک صد سال است که معلوم شده است ساختار پودرهای متشکل از ذرات خیلی ریز و نرم با رنوشته‌ها یا برگردان‌های درشت بلورین‌شان کاملاً متفاوت است، اما اخیراً به علت این اختلاف پی برده‌ایم. این نانومواد جدید از طریق یک روش ساده‌ای به نام سایش گلوله‌ای که بهتر است آن را خرد شدن مکانیکی بنامیم، ساخته شده‌اند. در این فرآیند، گلوله‌های کوچک در درون یک محفظه استوانه‌ای می‌چرخند و با نیروی برخورد به ماده جامد درون محفظه نیرو وارد می‌کنند. سایش از طریق آسیاب شدن گلوله‌ای ساختار ماده جامد را تا حد نانوبلورها، می‌شکند و بسیار ریز می‌کند. مهمترین مزیت این روش، عبارتست از اینکه، آن را می‌توان به آسانی در مقیاس صنعتی، اجرا و تجاری نمود. این روش برای تهیه انواع نانوتیوب‌ها، همانند نانوتیوب‌های نیتريد بور و نیز محدوده گسترده‌ای از پودرهای عنصری و اکسیدی، مفید است. به عنوان مثال، پودر آهن با اندازه ذرات و ریزدانه‌های با ابعاد ۳۰-۱۳ nm را می‌توان تهیه کرد. بلورهای دیگری مانند نیتريد‌های آهن را نیز می‌توان با استفاده از گاز آمونیاک ساخت. دامنه‌ای از ترکیبات میان فلزی را بر پایه نیکل و آلومینیوم می‌توان با فرمول تجربی Ni_xAl_{100-x} به دست آورد [۱].

آسیاب گلوله‌ای، برای تهیه اکسیدهای فلزی بهترین روش انتخابی به شمار می‌رود. از کاربردهای مهم اکسیدهای فلزی می‌توان به رنگدانه‌ها، خازن‌ها، پوشش‌ها و انواع جوهرها اشاره نمود. همه این کاربردها بر نسبت مساحت سطح مقطع به مساحت توده بالا و افزایش یافته آنها مبتنی است که خواص شیمیایی اکسید فلزی را تغییر می‌دهد.

برای تهیه موفقیت‌آمیز اکسیدهای فلزی، بایستی مراقب باشیم که بلورکها وارد واکنش نشوند و درکی از انرژی جنبشی مبادله شده در حین خرد شدن داشته باشیم. در هر صورت، یک محصول جانبی گاهی اوقات می‌تواند مفید باشد. برای تولید زیرکونیای نانوکریستالی (ZrO_2)، زیرکونیم کلرید با اکسید منیزیم در حین سایش و آسیاب شدن با هم وارد واکنش می‌شوند تا زیرکونیا و کلرید منیزیم تشکیل شوند:



محصول جانبی تشکیل شده در اینجا یعنی منیزیم کلرید، طوری عمل می‌کند که از به هم چسبیدن، انباشته شدن و تراکم ذرات منفرد نانوبلورک‌های زیرکونیا، ممانعت بعمل آورد. در پایان واکنش محصول شسته می‌شود و مواد قابل حل در حلال حل شده و جدا می‌شوند. بدین ترتیب ناخالصی‌ها جدا شده و محصول خالص‌تر می‌گردد [۲].

روش‌های سایش گلوله‌ای را می‌توان با استفاده از اطلاعات بیشتری درباره میزان انرژی مورد نیاز در فرآیند، بهینه کرد. لازم است تا انرژی دقیق آزاد شدن هر بلور تعیین شود و روش‌ها جهت اطمینان خاطر از اینکه همه کریستال‌ها انرژی یکسانی را دریافت می‌کنند بهبود و توسعه داده شوند تا اینکه فقط فرآیند را به صورت "پخت و پز و نگاه کردن" به نتیجه آن هدایت نموده و بر آن پایه استوار کنیم.

۱-۵- نانساختارهای سرامیکی

فرآیند ساخت بدنه‌های سرامیکی نانساختار شامل فشردن ذرات و شکل دادن قطعه خام و در نهایت سینتر قطعه در دمای مناسب می‌باشد. به علت آگلومره^۱ شدن (تجمع و به هم چسبیدن ذرات) شدید ذرات نانومتری و باقی ماندن حفرات بین آگلومره‌ای در میان آنها در فشارهای عادی نمی‌توان به یک چگالی خام (چگالی قطعه قبل از فرآیند سینترینگ) بالا دست یافت. به علاوه قابلیت سینترپذیری بالای این ذرات فوق‌العاده ریز در اعمال دماهای بالا باعث خواهد گردید که از یک طرف ساختار نانومتری تبدیل به یک میکرومتری گردد و از طرف دیگر به علت وجود این آگلومره‌ها، امکان دستیابی به یک ریز ساختار همگن میسر نخواهد گردید.

از مسائل مهم دیگر در مورد سینتر پودرهای نانومتری سرعت گرمایش در برنامه سینتر می‌باشد. این موضوع در حقیقت به سرعت‌های بالای چگال شدن مواد نانوکریستالین بر می‌گردد. هنگامی که یک نمونه نانوکریستال تحت گرادیان‌های حرارتی ایجاد شده در اثر سرعت‌های گرمایش بالا قرار می‌گیرد، قسمت بیرونی و سراسر سطح نمونه سریع‌تر چگال می‌شود لذا پوسته چگال و مستحکم ایجاد شده قسمت‌های درونی را حتی در صورت یکسان شدن دمای درونی و بیرونی، اجازه انقباض نمی‌دهد. در صورتیکه در مورد پودرهای زیر میکرونی، سرعت چگالش کمتر، که قابل مقایسه با سرعت انتقال حرارت به نمونه می‌باشد از بروز این موضوع جلوگیری می‌نماید.

یکی از راه‌حل‌های موثر جهت افزایش سینترپذیری سرامیک‌های نانوکریستال، حذف حفرات بین آگلومره‌ای و یا کاهش سایز آنها می‌باشد. در این صورت بدست آوردن یک نرخ چگالش بالاتر در مقایسه با نرخ رشد دانه‌ها میسر خواهد گردید.

برخی از راه‌حل‌های ذیل در مورد بهبود چگالی بعد از پخت ذرات نانومتری ارائه شده است.

الف - سینتر با سرعت کنترل شده

ب - سینتر تحت شرایط تخلیه الکتریکی

i-agglomeration

ج - استفاده از ممانعت کننده‌های سینتر

د - فورج گرم (روشی برای شکل‌دهی قطعات فلزی است. در این فرآیند، فلز با چکش‌خواری یا پرس کردن به شکل مطلوب در می‌آید) و دیگر تکنیک‌های فشار و دمای بالا نظیر Hot Isostatic Press (HIP) و Hot press(HP)

۱-۶- اتصال نفوذیⁱ

یکی دیگر از قابلیت‌های قابل توجه برای مواد سرامیکی نانو کریستال، امکان اتصال نفوذ آنها می‌باشد. در این فرایند دو قطعه سرامیکی به طور مستقیم به یکدیگر اتصال می‌یابند و با اعمال دمای نه چندان بالا، تحت تاثیر یک فشار به منظور فراهم شدن امکان نفوذ بین دو قطعه در طول محل اتصال قرار می‌گیرند. این فرایند در مورد سرامیک‌های با ریزساختار میکرونی چندان موفق نیست، اما برای ریزساختارهای نانومتری موفقیت چشمگیری حاصل می‌گردد. حضور مرزخانه‌ها بیشتر در سرامیک‌های نانو ساختار که باعث افزایش جریان نفوذ در طول خط اتصال می‌گردد و رفتار ابر پلاستیکی به صورت مضاعف به پر شدن کامل ناحیه اتصال منجر می‌شود. مطالعات انجام شده در مورد زیر کونیای نانو ساختار حاکی از موفقیت در انجام این اتصال در دماها و فشارهای بسیار پائین بوده است.

۱-۷- اثرات کاهش اندازه ذرات بر روی خواص فیزیکی مواد نانو ساختار

ماده نانو ساختار جامدی است که در آن نظم اتمی، اندازه بلورکهای تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در سراسر بدنه در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشد. خواص فیزیکی مختلفی در دهه گذشته در مواد نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در حقیقت این مواد متشکل از بلورک‌ها یا دانه‌های نانومتری هستند

i-diffusion

که هر کدام از آن‌ها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، راستهای بلوری و یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند. به علاوه این دانه‌ها یا بلورک‌ها وابسته به ساختار اتمی و ترکیب شیمیایی دانه‌های همسایگان همجوار می‌توانند هم سیما و یا غیر هم سیما باشند و یک ریزساختار ناهمگن را از خود نمایش دهند که در این صورت آنها را از موادی نظیر شیشه‌ها و یا ژل‌ها که دارای ساختاری همگن هستند، مجزا می‌نماید. وجود ساختار ناهمگن بسیاری از خواص را تحت تاثیر قرار می‌دهد که به همین علت روش‌های سنتز و ساخت بدنه‌های نانو ساختار شدیداً مورد توجه بوده‌اند.

دو عامل مهم سایز بلورک‌های تشکیل دهنده و تغییرات در ساختار اتمی در کنترل خواص مواد نانو ساختار نقش تعیین کننده‌ای دارند. عامل اول یعنی سایز بلورک‌های تشکیل دهنده ماده در صورت تقلیل آنها به اندازه برهمکنش پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی (نظیر میانگین طول پویش آزاد الکترون‌ها، فونون‌ها، طول مؤثر میان کنش مغناطیسی و ... غیره) نمود می‌یابد. در مورد عامل موثر دیگر می‌توان به تغییرات در ساختار اتمی در حالیکه چگالی عیوب ساختاری قابل مقایسه با حجم بلورک‌ها باشد (اندازه بلورک‌ها حدود چند نانومتر) اشاره نمود. اگر حجم قابل توجهی از فصول مشترک غیر هم‌سیما یا عیوب شبکه‌ای دیگر نظیر نابجائی‌ها، مکان‌های خالی، ... و غیره حضور داشته باشند، تغییرات در ساختار اتمی خواهیم داشت. در چنین حالتی هسته‌های مراکز عیوب شبکه تحت تنش خواهند بود که از لحاظ ساختاری با بلورک‌هایی که در این حالت قرار ندارند، متفاوت خواهد بود. به علاوه به علت عدم انطباق صحیح دو بلور هم جوار، امکان این که ساختار اتمی (همسایه‌های مجاور و یا چگالی اتمی میانگین) در نواحی مرز دانه‌ها در مقایسه با حالت ایده‌آل متفاوت باشد نیز وجود دارد. در صورتیکه چگالی عیوب بالا باشد نسبت حجمی هسته‌های عیوب با نسبت حجمی کریستال‌ها قابل مقایسه می‌گردد. چنین وضعیتی را هنگامی می‌توان مفروض دانست که قطر بلورها یا دانه‌ها قابل مقایسه با ضخامت مرز دانه‌ها گردد یعنی اندازه دانه‌ها حدود چند نانومتر باشد. این حالت وضعیتی است که اغلب در ساختارهای نانو مواجه هستیم.

مواد نانو ساختار غیرتعادلی موادی هستند که بلورهای نانومتری آن‌ها به طور ذاتی غیرهمگن هستند. اقسام مختلف مواد نانو ساختار غیرتعادلی بر مبنای ویژگی‌های خصیصه‌ای بلوک‌های سازنده آن‌ها یعنی

بلورهای با ترکیب شیمیایی یکسان و یا متفاوت، با ساختار اتمی یکسان و یا متفاوت، با اندازه دانه‌ها و یا شکل مشابه و یا متفاوت از یکدیگر تمیز داده می‌شوند. اگر چه اندازه، ساختار و بلوک‌های سازنده تنها خصیصه تمیز دهنده انواع آن‌ها نیست. در حقیقت، نواحی مرزی بین آن‌ها نیز همین نقش را می‌تواند بازی کند. در این ارتباط تأثیر ترکیب شیمیایی، ضخامت مرز دانه‌ها و ساختار اتمی هم بر روی خواص مواد نانو ساختار به صورت یکسان اهمیت می‌یابد. اگر بلورهای دو ماده نانو ساختار دارای یک اندازه و یک ترکیب شیمیایی یکسان باشند، ممکن است در صورتیکه ساختار بین مرزی آن‌ها متفاوت باشد از خواص کاملاً متفاوت برخوردار گردند.

همچنین نشان داده شده است که اعمال روش‌های سنتز متفاوت برای تهیه یک ترکیب می‌تواند منجر به ساختارهای بین مرزی متفاوت گردد. لذا از نقطه نظر تولید محصولات نانو ساختار، به طور طبیعی شناسایی دقیق و کنترل ریز ساختار و ارتباط آن با خواص، برای تولید محصولات قابل تکرار بسیار ضروری است. انواع مواد نانو ساختار می‌توانند براساس ترکیب شیمیایی بلورها یا مرز دانه‌ها و شکل بلورها دسته‌بندی گردد. البته انواع بدنه‌های نانو ساختار دیگری نیز وجود دارند که در آنها یکی یا تمام اجزاء تشکیل دهنده آنها به صورت غیربلوری باشند. همچنین بدنه‌های نانو ساختار می‌توانند متشکل از فازهای بلوری در یک ماتریس آمورف باشند. در این ارتباط می‌توان به آلیاژهای نانو کامپوزیتی خانواده آلومینیم - عناصر کمیاب خاکی - گروه انتقالی (Al-RE-TR) و یا (Mg-RE-TR) با خواص مکانیکی بسیار عالی در مقایسه با بهترین آلیاژهای رسوب سختی شده اشاره نمود که به روش‌های نظیر شکل دادن پاششی تهیه می‌گردند. خواص مکانیکی برجسته در تمام این مثال‌ها به کوچک بودن اندازه بلورهای نانومتری پراکنده شده در ماتریس آمورف بر می‌گردد، که در آنها امکان تشکیل نابجائی‌ها بسیار محدود می‌گردد. از مواد دیگر می‌توان به شیشه سرامیک‌ها به عنوان یک ماده نانو ساختار اشاره نمود که معمولاً بعد از ذوب شیشه و فرایند جوانه‌زنی و رشد بلورهای نانومتری پراکنده در یک ماتریس شیشه‌ای (آمورف) ایجاد می‌گردند. در چند سال اخیر در این ارتباط شیشه سرامیک‌های مغناطیسی و شیشه سرامیک‌های الکتروپتیکی شدیداً مورد توجه بوده‌اند.

مطالعات انجام شده بر روی مواد نانوساختار حاکی از آن است که مواد نانوساختار صرفاً بس بلورهای با اندازه دانه‌های کوچک‌تر شده نیستند و با کاهش اندازه بلورها و مرز دانه‌ها به سمت اندازه قابل مقایسه با طول عملکرد پدیده‌های فیزیکی، رفتار و خواص کاملاً جدید بر پا می‌گردد. مطالعه دقیق ساختار مرز دانه‌ها توسط تکنیک‌هایی نظیر TEM در مواد نانوساختار به علت پدیده استراحت^۱ در سطوح دشوار می‌باشد. نتایج به دست آمده توسط TEM های با قدرت تفکیک بسیار بالا بایستی با احتیاط تفسیر شود زیرا اولاً، بررسی ریزساختار عمدتاً تحت شرایطی با خلأهای فوق‌العاده بالا (UHV) انجام می‌پذیرد که احتمال تأثیر ناخالصی‌ها را به هنگام مطالعه افزایش می‌دهد. به علاوه تأثیر شدت پرتو الکترونی با انرژی بالا بر روی شکل و پایداری ریزساختار نانومتری هنوز بایستی تعیین گردد. همچنین از آنجائیکه برای مطالعه نمونه‌ها با TEM با قدرت تفکیک بسیار بالا نیاز به تهیه نمونه‌های بسیار نازک می‌باشد، با مشکل تبدیل نظم کریستالی سه بعدی یک بدنه نانو کریستالین به نظم دو بعدی مواجه خواهیم گردید. این فرایند ممکن است منجر به تغییر در ساختار مرز دانه گردد، زیرا در حقیقت باعث تغییر در نیروهای بین کریستال‌های همسایه گشته و نیروهای جدیدی را در اثر انرژی آزاد سطحی بر پا می‌نماید. لذا، روش تهیه نمونه ورقه نازک برای TEM، ممکن است تنش‌های داخلی و از آنجا انرژی آزاد کل سیستم را تغییر دهد. مطالعات انجام شده توسط تکنیک‌های میکروسکوپی STM و AFM نشان داده است که ساختار مواد نانوساختار در اثر اعمال این روش تغییر می‌نماید. همچنین ملاحظه شده است که مرز دانه‌ها در مواد نانو کریستالین حتی در دماهای بسیار کمتر از دماهای ذوب نمونه شدیداً متحرک بوده که منجر به یک نظم مجدد برای ساختار خواهد گردید. به علاوه به علت قابلیت نفوذ بالا در مواد نانو ساختار، اتم‌ها ممکن است در دماهای محیطی در زمان‌های کمتر از زمان لازم برای تهیه نمونه از سطوح آزاد یک نمونه نازک به مرز دانه‌ها نفوذ نماید و از آنجا منجر به تغییر ساختار مرز دانه گردند. در مجموع بایستی اذعان نمود که اغلب مطالعات انجام شده، نشان داده است که به علت اندازه‌های بسیار کوچک دانه‌ها در یک ماده نانوساختار، مواجه با رفتارهای عمدتاً بهینه فیزیکی هستیم که آنها را کاملاً از مواد با ریزساختارهای درشت دانه تفکیک می‌نماید. این رفتارها شامل استحکام/ سختی

بالتر، قابلیت نفوذ بالتر، شکل‌پذیری / چقرمگیⁱ بالتر، چگالی کمتر، مدول کشسانی کمتر، مقاومت ویژه الکتریکی بالتر، گرمایی ویژه بالتر، ضریب انبساط حرارتی بالتر، هدایت حرارتی کمتر در مقایسه با مواد دانه درشت‌تر می‌باشد. در این ارتباط، قابلیت نفوذ و سینترپذیری بالا در اثر وجود سهم بزرگی از اتمها در مرز دانه‌ها و وجود فصل مشترک بسیار بالا می‌باشد. این افزایش در قابلیت نفوذ می‌تواند تأثیرات مهمی نیز بر روی خواص مکانیکی نظیر خزش و ابر پلاستیکی داشته باشد. به علاوه امکان ناخالص کردن ترکیبات و آلیاژهای مختلف در دماهای پائین‌تر نیز از دیگر اثرات می‌باشد. به علت افزایش درصد مرز دانه‌ها مقاومت ویژه الکتریکی مواد نانوساختار شدیداً افزایش می‌یابد. در حقیقت اگر اندازه بلورکها کوچکتر از میانگین طول پویش آزاد الکترون‌ها گردد، پراکندگی الکترون‌ها در مرز دانه‌ها شدیداً افزایش می‌یابد که از آنجا می‌توان انتظار افزایش مقاومت الکتریکی آن را داشت

ⁱمقاومت مواد در برابر شکست در اثر اعمال تنش

فصل دوم

مس فلزی قدیمی با کاربردهای جدید



۲-۱- مقدمه

مس اولین عنصر شناخته شده است و فلزی نسبتاً قرمز رنگ است و قابلیت هدایت الکتریکی و حرارتی بالایی دارد. مس از پرکاربردترین فلزات در صنعت است. مس در صنایعی از قبیل الکترونیک (در سیم ها، لامپهای پرتو کاتدی، در IC، لامپهای خلاء، کلیدها و تقویت کننده های الکترونیکی)، صنایع نظامی (تهیه اسلحه)، صنایع فلزی (تهیه آلیاژها و تهیه سکه ها)، وسایل آشپزخانه، در تصفیه آب، به عنوان واکنشگر در شیمی، در تهیه سموم کشاورزی و ... کاربرد دارد.

مس عنصری جامد، غیر قابل احتراق و به صورت خالص در طبیعت وجود دارد. مس معمولاً در کانی هایی مانند آزوریت، مالکالیت، بورنیت و کالکوپریت وجود دارد و دارای دو ایزوتوپ است. مس با عدد اتمی ۲۹، به عنوان یک فلز در جدول تناوبی عناصر طبقه بندی شده است. مس اولین عنصر در گروهی که شامل نقره و طلا است، می باشد، بنابراین از آن به عنوان یک فلز با ارزش ذکر می شود.

جدول ۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس

۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۴۶	جرم اتمی
۱۰۴۸°C	نقطه ذوب
۲۵۶۷°C	نقطه جوش
۱/۵۷Å	شعاع اتمی
۱،۲	ظرفیت
جامد	حالت استاندارد
۱۱	نام گروه
۰/۷۲۶Kj/mol	انرژی یونیزاسیون

شکل الکترونی	$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^9, 4S^2$
شعاع یونی	0.73 \AA
الکترون گاتیوی	1/9
حالت اکسیداسیون	1, 2
دانسیته:	8.92 g/cm^3
گرمای فروپاشی	$13/0.5 \text{ KJ/mol}$
گرمای تبخیر	$300/3 \text{ KJ/mol}$
مقاومت الکتریکی	$0.168 \times 10^{-7} \text{ Ohm m}$
گرمای ویژه	0.38 J/g K
دوره تناوبی	4
ساختار بلوری	مرکز وجهی (FCC)

- فلز درخشنده و رنگ مایل به قرمز
- رسانایی گرمایی و حرارتی بالا
- غیر مغناطیس
- تمایل به آلیاژ شدن، هم به صورت موجود در محلول (حل شده) و هم به صورت حلال
- مقاومت به خوردگی و ماندگاری خوب
- شکل گیری یک لایه محافظ اکسید در هوا و آب بر روی سطح آن
- نرمی، چکش خواری و شکل پذیری بالا
- قابلیت تراشکاری خوب
- به سهولت قابلیت آبکاری شدن
- ماده غذایی ضروری برای زندگی
- قابلیت بازیابی بسیار بالا

این خصوصیات منحصر به فرد مس دلیل موجهی برای استفاده گسترده و طولانی مدت آن در صنعت

می باشد.

۲-۲- آلیاژهای مس

آلیاژهای مس به طور وسیع برای کاربردهای زیادی مثل سیم‌های برق و اتصالات ابزارهای موسیقی، لوله‌کشی‌های خانگی، کلیدها، دستگیره در، قفل‌ها، نرده‌های ساختمان و ... استفاده می‌شود.

خصوصیات آلیاژهای مس که در دیگر ترکیبات آلیاژی پیدا نمی‌شود، شامل رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا، دارا بودن گستره وسیعی از استحکام برای کاربردهای متفاوت، سختی و چکش‌خواری عالی و همچنین مقاومت به خوردگی بالا در بسیاری از محیط‌های مختلف می‌باشد.

آلیاژهای مس خصوصیات و ویژگی‌های مهمی را از خود نشان می‌دهند که شامل موارد زیر می‌باشد:

▪ مقاومت به خوردگی بالا:

- که باعث ماندگاری بالای منجر به کارایی طولانی مدت آن می‌شود

▪ خصوصیات مکانیکی مطلوب

استفاده از مس خالص، که نرم و شکل‌پذیر است، برای دیگر آلیاژها مثل برنز منگنز که می‌تواند با خصوصیات مکانیکی استیل گرمادیده و سخت‌شده رقابت کند. علاوه بر این، تقریباً تمام آلیاژهای مس خصوصیت مکانیکی مقاومت به ضربه در دماهای پایین را حفظ می‌کنند.

▪ رسانندگی گرمایی و الکتریکی بالا:

مس بعد از نقره بیشترین میزان رسانایی را در بین فلزات دارا می‌باشد. وقتی مس آلیاژ می‌شود رسانایی آن افت پیدا می‌کند. هرچند، رسانایی آلیاژهای مس، با کم‌شدن رسانایی الکتریکی و گرمایی‌شان، خیلی بهتر از رسانایی مواد مقاوم به خوردگی مثل تیتانیوم، آلومینیوم و فولاد ضدزنگ می‌باشد.

▪ مقاومت در برابر آلودگی‌های زیستی

مس از رشد موجودات زنده دریایی مثل جلبک‌ها و خزها جلوگیری می‌کند. این خصوصیت بی‌نظیر در مس وقتی آلیاژ می‌شود کم می‌شود. اگرچه این مقدار در یک سطح (میزان) مفید در آلیاژهای مس باقی می‌ماند. مثل آلیاژ نیکل-مس که به صورت رایج در کاربردهای دریایی استفاده می‌شود.

▪ فعالیت ضد میکروبی

داروهای مس به طور تاریخی در باکتری‌کشی، جلبک‌کشی و قارچ‌کشی استفاده می‌شده است. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که وقتی باکتری‌ها در سطح آلیاژهای مس در دمای اتاق قرار می‌گیرند می‌میرند.

▪ نرخ سایش و پوسیدگی پایین

آلیاژهای مس از قبیل برنز قلع سرب دار که در روکش یاتاقان‌ها ریخته‌گری شده‌اند، نرخ سایش کمتر در برابر استیل نشان می‌دهند. آلیاژهای نیکل-برنز و قلع-برنز به صورت صنعتی برای دنده‌های مارپیچ و حلزونی که نرخ سایش کم در آن اهمیت دارد استاندارد شده‌اند.

▪ قابلیت قالب‌گیری خوب

بسیاری از آلیاژهای مس می‌توانند به طور ثابت با پرس قالب‌ریزی شوند و با دقت ریخته‌گری شوند.

▪ تولیدپذیری بالا

آلیاژهای مس به آسانی به صورت داغ از داخل قالب به شکل نورد خارج می‌شوند یا ریخته‌گری می‌شوند. آنها سپس می‌توانند به صورت سرد در ضخامت‌های مختلف نورد شوند.

▪ قابلیت تراش بالا

▪ آسانی فرآیندهای ثانویه

بسیاری از آلیاژهای مس، بویژه آنهایی که باید با یک رنگ خوشایند مثل آلیاژ برنج زرد عرضه شوند، به طور مداوم برای درخشندگی زیاد صیقل داده می‌شوند. همچنین آبکاری، لحیم‌کاری و جوش برنج از دیگر فرآیندهای ثانویه می‌باشد که بر روی آلیاژهای مس انجام می‌گیرد.

▪ در دسترس بودن یک گستره از آلیاژ

برای یک کاربرد خاص، وابسته به نوع عملکرد و خوردندگی محیط هر یک از چندین آلیاژ مس ممکن است کاندیدای مناسبی باشد.

▪ هزینه معقول

بازده بالای فرآوردن و قیمت پایین ماشینی کردن، آلیاژهای مس را خیلی اقتصادی کرده است. علاوه بر این، آلیاژهای مس به پوشش سطح مثل رنگ‌ها نیازی ندارند و اجتناب از پوشش سطح قیمت اولیه را کاهش می‌دهد. علاوه بر این وقتی به پایان عمر مفید خود رسیدند به آسانی قابل بازیافت هستند.

۲-۳- کامپوزیت‌های مس - سرامیک

به طور کلی، کامپوزیت‌های مس-سرامیک مقاومت بسیار خوبی به سایش و فرسایش به همراه رسانندگی حرارتی بالا از خود بروز می‌دهند. این مواد کاربردهای وسیعی در زمینه الکترونیک و مهندسی برق مثل مواد با رسانندگی بالا که در دماهای بالا کار می‌کنند، الکترودهای جوش نقطه‌ای، مواد رسانای مختلف، انواع کلید برق، رساننده‌های الکتریکی و حرارتی، لوله‌های میکروموج، چکش برق برای استارت موتور هلی‌کوپتر، رله‌ها، کاتالیزورهایی با درجه بالایی از تبدیل، پوشش با تخلخل کم و چسبندگی بالا و ... دارند [۳]. همچنین کامپوزیت‌های مس-سرامیک برای ساخت الکترومترها، کلیدهای با قدرت بالا، مواد فلزی مقاوم به سایش و اصطکاک برای موتورهای با سرعت بالا مثل قسمت‌های خنک‌کننده توربین‌های گازی به کار می‌روند [۴]. در این پایان‌نامه کامپوزیت مس با تقویت‌کننده آلومینا مورد سنتز و مطالعه ساختاری و مکانیکی قرار گرفته است. این خانواده از کامپوزیت‌ها بخاطر رسانندگی حرارتی و الکتریکی بالای مس و مقاومت به سایش مکانیکی و فرسایش الکتریکی آلومینا سودمند هستند. ذرات آلومینا بخاطر خصوصیات استثنایی‌اش مثل نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی عالی بعنوان ذرات تقویت‌کننده در این تحقیق انتخاب شده است. آلومینا می‌تواند با وصل کردن مرزدانه‌ها و زیر دانه‌های ماتریس مس و جلوگیری از حرکت دررفتگی‌ها باعث شود تا در دماهای بالا کامپوزیت استحکام عالی از خود نشان دهد [۵، ۶، ۷].

کامپوزیت‌های مس پایه سرامیک به طور عمومی بوسیله مخلوط کردن اجزاء ترکیب، پرس سرد و در نهایت سینتر کردن در دمای بالا ساخته می‌شود [۴]. تقویت کننده استفاده شده در کامپوزیت‌های مس وابسته به نیاز و احتیاجات و کاربرد نهایی آن است. در کاربردهایی که استحکام بالا به همراه رسانندگی الکتریکی بالا مطلوب است، سیم‌ها یا میله‌های استیل برای تقویت ماتریس نرم مس استفاده شده است. کامپوزیت مس تقویت شده با گرافیت به طور معمول برای کاربردهایی که خاصیت ضد اصطکاکی گرافیت مطلوب است به کار می‌روند. کامپوزیت‌های مس تقویت شده با سرامیک که از ذرات سخت مثل تنگستن، تنگستن کارباید، آلومینا و سیلیکون کارباید بعنوان تقویت کننده در ماتریس نرم مس استفاده شده است برای کاربردهایی که مقاومت سایشی یا فرسایشی بالا بدون جبران افت رسانایی الکتریکی مد نظر است مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸ و ۴].

۲-۴- پودر مس

به طور کلی، پودرهای مس می‌توانند به وسیله روش‌های گوناگون که وابسته به یکی از سه روش کلی زیر است تولید شوند. روش "بالا به پایین" شامل کاهش اندازه فلز حجیم به ابعاد مورد نظر بوسیله فراهم کردن انرژی لازم برای افزایش سطح مقطع سیستم می‌باشد. روش "تغییر فاز" روی تبدیل عالی یا ریز ترکیبات تقسیم شده فلز به ذرات فلزی با تجزیه حرارتی (اسپری پایرولیز) یا کاهش شیمیایی تکیه دارد. سرانجام، در روش "پایین به بالا" ذرات فلزی از اتم‌های فلزی از فاز گاز در دمای بالا (PVD یا CVD) یا از فاز مایع (رسوب شیمیایی) شکل داده می‌شود. از نظر هزینه تولید روش اول (آسیاب کاری و بمباران اتمی) از دو روش دیگر بیشتر استفاده می‌شود. پودرهای فلزی استفاده شده در الکترونیک بیشتر بوسیله دو روش آخر تولید شده‌اند.

جایگزینی فلزات گرانبها با فلزات رسانای ارزانتر یک تکنولوژی مهم را که نقش اساسی در تکامل صنعت الکترونیک در دهه‌های اخیر ایفا نموده ارائه کرده است. در لیست عناصری که رسانایی الکتریکی خوبی از

خود نشان می‌دهند، فلز مس که رسانایی الکتریکی آن فقط از نقره کمتر است بخاطر قیمت پایین‌تر از نقره بیشتر مورد توجه است. در نتیجه یک انگیزه قوی در صنعت الکترونیک ایجاد شده است تا از مس به عنوان ماده‌ای در ساخت ساختارهای رساننده نظیر اتصال‌دهنده‌های گذرگاه^۱، سدی در برابر تداخل امواج الکترومغناطیس و عنصر ساختاری قطعات الکترونیک استفاده شود.

۲-۵- پوسته های مسی

منطقی است که بخاطر ارزانتر بودن و مقاومت به اکسایش پوسته‌های مسی با خصوصیات فیزیکی مشابه به نقره باعث شود تا از آن بعنوان فلز پایه در کاربردهایی که نقره در دسترس است استفاده شود. پوسته های فلزی اغلب فقط به بوسیله صاف کردن ذرات فلزی هم اندازه یا ذرات به هم چسبیده اولیه بواسطه فرآیند آسیاب‌کاری تولید می‌شود. به طور کلی مشخص شده است که بواسطه انتخاب درست پارامترهای آسیاب‌کاری (تجهیزات آسیاب‌کاری، اندازه محفظه و گلوله‌های آسیاب‌کاری، زمان آسیاب‌کاری، خصوصیات پودر) ممکن است تا اندازه، شکل، یکنواختی و خصوصیات سطح پوسته‌های نتیجه شده را کنترل کنیم. پوسته-های مسی با مقاومت به اکسیداسیون بالا در دمای اتاق و دماهای بالا می‌توانند کاربردهای مفید زیادی داشته باشند.

فصل سوم

آلیاژسازی مکانیکی



۳-۱- مقدمه و تاریخچه

خواص الکتریکی ترکیبات مس به دلیل ویژگی‌ها و کاربردهای گسترده‌ی آنها بسیار پراهمیت می‌باشند. لذا ساخت سریع و آسان این ترکیبات از اهداف مهم به شمار می‌رود. در ساخت مس و ترکیبات آن روش‌های متداولی وجود دارد که روش واکنش حالت جامد به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش آلیاژسازی مکانیکی که بر پایه‌ی آسیاب مواد جهت ساخت ترکیب است اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش واکنش حالت جامد عمومی‌ترین روش ساخت نانوپودرهای فلزی، سرامیکی، نانوکامپوزیت‌ها و ... می‌باشد. در این بخش روش آلیاژسازی/آسیاب‌کاری مکانیکی را به طور کامل بررسی می‌کنیم.

تحقیقات و بررسی‌های انجام شده در زمینه علم مواد به طور پیوسته به سمت بهبود خواص و کارایی مواد بوده است. در همین راستا تغییرات قابل توجهی در خواص مکانیکی، شیمیایی، فیزیکی با اصلاح ترکیب شیمیایی و به کمک فرآیندهای معمولی حرارتی، مکانیکی، و ترمودینامیکی حاصل شده است. با این وجود تقاضای رو به رشد برای مواد سبک‌تر، مستحکم‌تر، سخت‌تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر منجر به ارائه و طراحی مواد پیشرفته شده است. بر اساس ملاحظات صورت گرفته، ساختار مواد پیشرفته با فرآوری تحت شرایط غیر تعادلی (یا دور از حالت تعادل) از قابلیت کنترل بهتری برخوردار است. در بین چنین فرآیندهایی مواردی چون انجماد سریع از حالت مذاب، آلیاژسازی مکانیکی، فرآوری به روش پلاسما و تشکیل رسوب از فاز بخار توجه زیادی را در بین محققین به خود جلب نموده است.

آلیاژسازی مکانیکی یکی از روشهای فرآوری پودری است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودراولیه را فراهم می‌کند. جان بنجامین و همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی paul D. merica که وابسته به شرکت نیکل (INCO) بود حدود سال ۱۹۶۶ این فرآیند را بسط و توسعه دادند. این تکنیک نتیجه تحقیقات دراز مدت به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل برای کاربرد در توربین گاز بود [۹].

بنجامین تصمیم گرفت ذرات مرکب پودر را با توجه به موارد زیر تولید نماید:

▪ استفاده از یک آسیاب با انرژی بالا و مناسب برای تغییر شکل مورد نیاز به منظور جوش سرد و

کاهش زمان فرآیند.

- استفاده از مخلوط پودرهای عنصری و آلیاژی اولیه و یا مادر (مورد دوم برای کاهش دادن اکتیویته عناصر است زیرا اکتیویته در یک آلیاژ یا یک ترکیب می تواند دهها برابر کمتر از فلز خالص باشد).
 - حذف استفاده از واکنشگرهای فعال - سطحی که پودرهای آتشنزای ریز و هم چنین آلودگی پودر را به وجود می آورد.
 - با اتکا به اثر متقابل مداوم بین جوش و شکست برای رسیدن به ساختار ریز، علاوه بر تولید انواع پودرهای خیلی ریز نرمال، شاهد انواع ذرات که نسبتاً درشت و بنابراین پایدار، نیز هستیم.
- تولید آلیاژهای استحکام یافته با ذرات اکسیدی (ODS¹) ابتدا با یک آسیاب مخلوط کن پرسرعت کوچک و سپس در یک آسیاب گلوله‌ای با حجم یک گالنی، ادامه یافت و این شروع روش آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهای پر استحکام با پراکنده نمودن ذرات اکسیدی در مقیاس صنعتی بود.
- این فرآیند همانطوری که توسط بنجامین توسعه پیدا کرد به عنوان فرآیند آسیاب کاری/ مخلوط سازی نامیده شد اما آقای ایوان سی مک کوین به عنوان نماینده حقوقی، عبارت آلیاژسازی مکانیکی را به صورت پتنت، برای INCO ثبت کرد. و این عبارت اکنون در نوشته ها و مقالات جای خود را باز کرده است.
- آلیاژسازی مکانیکی یک روش آسیاب کاری گلوله ای با انرژی بالا و خشک است که به منظور تولید انواع مواد جالب علمی و مفید تجاری به کار گرفته می شود. تشکیل فاز آمورف با سایش مکانیکی ترکیب بین فلزی Y-CO در سال ۱۹۸۱ [۱۰] و آسیاب کاری گلوله ای مخلوط پودر عناصر در سیستم Ni-Nb در سال ۱۹۸۳ [۱۱] منجر به رسمیت بخشیدن و پا بر جا شدن این که MA یک فرآیند غیرتعادلی توانمند است گردید.
- علاوه بر این، امکان تسریع واکنش های شیمیایی با تحریک مکانیکی مخلوط پودرها مورد توجه قرار گرفته است. این واکنش های مکانیکی-شیمیایی در درجه حرارت های خیلی کمتری نسبت به آن چه

i- oxide dispersion strengthened

برای تولید فلزات خالص، نانوکامپوزیت ها و بسیاری از مواد مفید تجاری نیاز است، می تواند انجام گیرد [۱۲ و ۱۳].

در ذیل کارایی های برآمده از فرآیند آورده شده است:

- تولید ذرات فاز دوم به صورت پراکنده و خیلی ریز (معمولاً اکسید)
- بسط و افزایش قابلیت انحلال جامد
- کاهش اندازه دانه ها به یک رنج نانومتری
- تلفیق و ساخت فازهای بلوری و شبه بلوری
- توسعه فازهای بی شکل (شیشه ای)
- بی نظم کردن بین فلزی های منظم شده
- امکان آلیاژسازی از عناصری که به سختی قابلیت آلیاژی شدن را دارند
- امکان ایجاد واکنش شیمیایی (جاننشینی) در دماهای پایین
- فرآیندی قابل اندازه گیری

۳-۲- آلیاژسازی مکانیکی (MA^i)

عملیات آسیاب کاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی به شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز اطلاق می شود. عبارت آلیاژسازی مکانیکی نوعی فرآیند آسیاب کاری است که در آن مخلوطی از پودرها با نسبت مناسب در داخل محفظه ی آسیاب با گلوله های متوسط (معمولاً گلوله های فلزی) قرار داده می شود و این مخلوط تحت تأثیر برخوردهای پرانرژی بین اجزای آسیاب (گلوله ها و محفظه) قرار می گیرد. عملیات آسیاب تا زمان رسیدن به یک حالت پایدار از مواد اولیه انجام می شود، سپس پودر آسیاب شده را

i- Mechanical Alloying

می‌توان به صورت ترکیب انبوهه در نظر گرفت و عملیات حرارتی روی آن انجام داد تا به ساختار و خصوصیات مورد نظر دست پیدا کرد. آلیاژسازی مکانیکی به طور معمول در اتمسفر خنثی انجام شده و برای تهیه ی پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد کاربرد دارد. جوش سرد و شکست دو پدیده‌ی عمده در آلیاژسازی مکانیکی هستند. فرآیند آلیاژسازی تنها تا زمانی ادامه می‌یابد که نرخ جوش خوردن با شکست، در تعادل باشد. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می‌شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه‌ی ذوب پایین و بالا را فراهم نموده است. آسیاب کاری در دو حالت انجام می‌شود، گاهی اوقات پودری از فلز با یک مایع واسطه آسیاب می‌شود؛ که به این روش آسیاب کاری مرطوب گفته می‌شود. اگر آسیاب کاری بدون وجود مایع واسطه باشد، به آن آسیاب کاری خشک می‌گویند. روش آسیاب کاری مرطوب روش بسیار مناسب‌تری از آسیاب کاری خشک برای به دست آوردن محصولات پایه‌ای رقیق می‌باشد، زیرا مولکول‌های حلال روی سطوح ساخته شده‌ی جدید از ذرات به صورت سطحی جذب می‌شوند و سطوح انرژی آنها پایین می‌رود. همچنین شرایط جوش و جمع شدن ذرات پودر در شرایط مرطوب کم‌تر است، همچنین آهنگ آمورف شدگی در آسیاب کاری مرطوب سریع‌تر از آسیاب کاری خشک می‌باشد. یک اشکال در آسیاب کاری مرطوب افزایش آلودگی در پودر می‌باشد. بنابراین بیشتر فرآیندهای آلیاژسازی مکانیکی به صورت خشک انجام می‌شود. در مجموع آسیاب کاری خشک بازده بیشتری از آسیاب کاری مرطوب دارد.

بنابراین اصول مهم در فرآیند MA، مواد خام، آسیاب و متغیرهای فرآیند هستند.

اکنون در مورد پارامترهای لحاظ شده در انتخاب مواد خام، انواع آسیاب و متغیرهای فرآیند بحث خواهیم کرد.

۳-۳- مواد خام

مواد خام مورد استفاده در MA انواع پودرهای خالص تجاری موجود هستند که دارای اندازه ذراتی در حدود $1-200 \mu\text{m}$ باشند. البته اندازه ذرات پودر خیلی مهم نبوده و فقط باید در نظر داشت که اندازه ذرات

از اندازه گلوله‌های ساینده کوچکتر باشد. زیرا اندازه ذرات پودر به طور نمایی با زمان کاهش می‌یابد و بعد از تنها چند دقیقه آسیاب‌کاری به چند میکرون می‌رسد. پودرهای خام در دسته‌های کلی: فلزات خالص، آلیاژهای مادر (اولیه)، پودرهای پیش آلیاژسازی شده و ترکیبات نسوز قرار می‌گیرند.

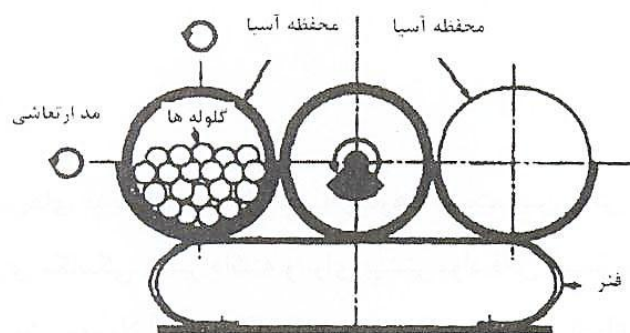
۳-۴- انواع آسیاب

آسیاب‌های پر انرژی فراوانی برای آلیاژسازی مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور کلی انواع مختلفی از آسیاب‌ها وجود دارند، که از لحاظ ظرفیت، بازدهی و تجهیزات اضافی جهت گرم و سرد کردن با یکدیگر متفاوت هستند. اما باوجود وجود این تفاوت‌ها، اصول عملیات در همه‌ی آنها یکسان است. در آلیاژسازی مکانیکی ذرات پودر به طور مداوم تحت جوش سرد و خردایش قرار می‌گیرند و مقدار آنها تحت تأثیر سیستم آلیاژی و شرایط آسیاب کاری است. بنابراین انتخاب نوع آسیاب و آگاهی از ویژگی‌های مربوط به آن از اولین مراحل فرآیند آسیاب کاری آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌گردد. این موضوع بیانگر اهمیت مطالعه و شناسایی انواع آسیاب‌های موجود و قابلیت‌های آنها است. در این قسمت انواع آسیاب‌های مورد استفاده در صنایع و مراکز تحقیقاتی را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۳-۴-۱- آسیاب گلوله‌ای- ارتعاشی

یکی از انواع آسیاب‌های پر انرژی، آسیاب گلوله‌ای- ارتعاشی است. حجم محفظه در این نوع آسیاب بسیار کم (۱۰ میلی لیتر) بوده و محتویات آن (پودر و گلوله) در سه جهت عمود بر هم با سرعت بسیار بالا حدود ۱۲۰۰ دور در دقیقه نوسان می‌کنند. شکل ۳-۱ به صورت شماتیک نحوه‌ی کار این نوع آسیاب را نشان می‌دهد.

نوع دیگری از آسیاب‌های گلوله‌ای- ارتعاشی دارای محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن است که به منظور افزایش مقاومت به سایش گلوله‌ی فولادی مورد استفاده قرار می‌گیرد و قسمت تحتانی محفظه سخت شده است. این نوع آسیاب بیشتر برای آلیاژسازی مکانیکی فلزات فعال مانند فلزات خاکی نادر به کار می‌رود و معمولاً جهت جلوگیری از آلودگی ذرات پودر با اتمسفر هوا از خلاء 10^{-6} تور استفاده می‌شود.



شکل ۳-۱- نحوه‌ی کار آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی و اجزای آن

آسیاب SPEX8000 معروف‌ترین آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی مورد استفاده در تحقیقات آزمایشگاهی است که به طور معمول ظرفیت آسیاب‌کاری ۱۰ تا ۲۰ گرم پودر را در هر دوره دارد. این نوع آسیاب شامل یک محفظه حاوی نمونه و گلوله است که در یک گیره قرار گرفته و این مجموعه تقریباً ۱۰۰ بار در دقیقه به جلو و عقب حرکت می‌کند. همزمان با حرکت جلو و عقب این مجموعه، انتهای محفظه نیز دارای حرکت جانبی است. حرکت محفظه سبب برخورد پودر و گلوله شده و در نهایت آسیاب‌کاری و مخلوط شدن صورت می‌گیرد. به علت دامنه‌ی حرکتی در حدود ۵ سانتی متر و سرعت چرخشی ۱۲۰۰ دور در دقیقه، سرعت خطی گلوله‌ها بالا بوده (در حدود ۵ m/s) و بنابراین انرژی ناشی از برخورد گلوله‌ها زیاد است. این موضوع باعث قرارگرفتن این نوع آسیاب در گروه آسیاب‌های پرنرژی شده است. در طراحی جدید، به منظور افزایش ظرفیت این نوع آسیاب به طور همزمان از دو محفظه جهت آسیاب‌کاری پودر استفاده می‌شود. محفظه‌ی

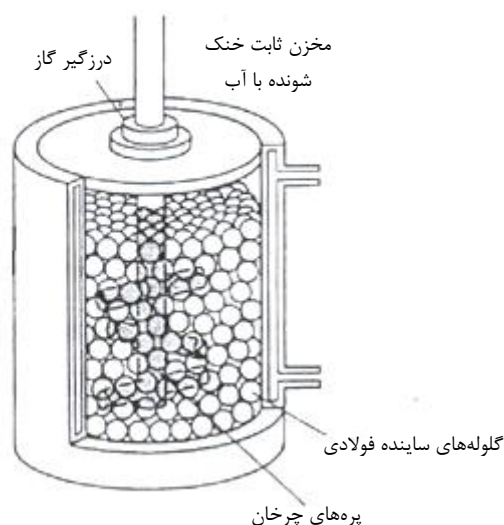
مورد استفاده در این آسیاب از جنس فولادهای سخت شده، اکسید آلومینیوم، کاربید تنگستن، اکسید زیرکنیم، فولاد زنگ نزن، نیتريد سيليكون، پلاستيك، عقيق و متاكربليت است [۱۴].

۳-۴-۲- آسیاب ساینده

آسیاب ساینده در سال ۱۹۲۲ به منظور دستیابی به توزیع همگن از گوگرد برای پخت لاستیک طراحی شد. این آسیاب در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، این آسیاب شامل یک محفظه و همزن است. همزن (محور عمودی) دارای حرکت دورانی بوده و تعدادی پره به آن متصل شده است. حرکت پره‌ها انرژی لازم را به گلوله‌ها داده و کاهش اندازه‌ی ذرات پودر در اثر برخورد بین گلوله‌ها، گلوله و جداره‌ی محفظه، محور مرکزی و پره‌ها با گلوله‌ها روی می‌دهد. سرعت دوران محور مرکزی این آسیاب حدود ۲۵۰ دور در دقیقه (۴/۲ هرترز) است که در برخی موارد به حدود ۵۰۰ دور در دقیقه نیز می‌رسد. ظرفیت این آسیاب بین ۰/۵ تا ۴۰ کیلوگرم بوده و برای فرآوری محدوده‌ی وسیعی از مواد از جمله ترکیبات بین فلزی، سرامیک‌ها، مواد غیر بلوری و کامپوزیت‌ها کاربرد دارد.

جنس محفظه‌ی این نوع آسیاب معمولاً از فولاد زنگ نزن یا فولاد زنگ نرنی است که با اکسید آلومینیوم، کاربید سيليكون، نیتريد سيليكون، اکسید زیرکنیوم، لاستیک و پلی اورتان پوشش داده شده است. با استفاده از پمپ خلاء یا وارد کردن جریان مداوم گاز آرگون مقدار آلودگی ناشی از اکسیژن در این نوع آسیاب کاهش می‌یابد. در ضمن با استفاده از محفظه‌های دو جداره و گردش آب در پوسته‌ی خارجی دمای محفظه نیز قابل کنترل است. حداکثر افزایش دما در این آسیاب حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد است [۱۵].

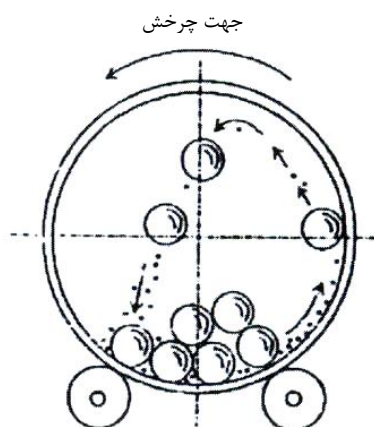


شکل ۳-۲- طرح شماتیک آسیاب ساینده به همراه بخش‌های مختلف آن

۳-۴-۳- آسیاب افقی غلتان گلوله‌ای

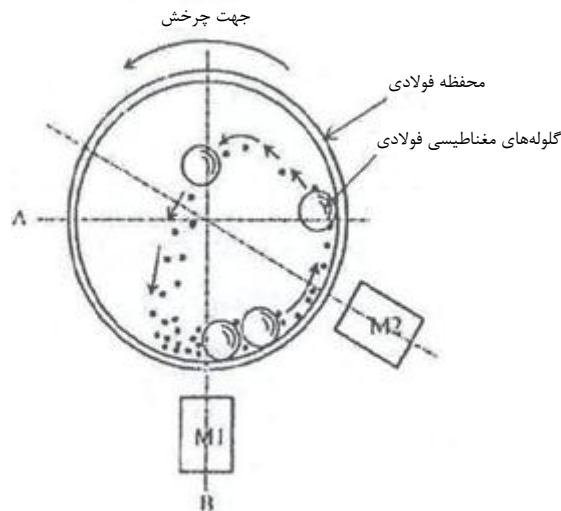
در این نوع آسیاب از گلوله‌های فولادی و یا کاربرد تنگستن به عنوان اجزای ساینده استفاده می‌شود. ظرفیت این نوع آسیاب‌ها به عوامل مختلفی نظیر نسبت طول به قطر آسیاب، سرعت چرخش آسیاب، اندازه-ی گلوله‌ها و اندازه‌ی ذرات بستگی دارد. علی‌رغم اینکه استفاده از این نوع آسیاب‌های کم انرژی زمان آسیاب‌کاری را طولانی می‌کند، اما پودر تهیه شده در این روش همگن‌تر و یکنواخت‌تر است. علاوه بر این راه اندازی این نوع آسیاب ساده‌تر بوده هزینه‌های خرید و نگهداری کمتری دارد.

در این نوع آسیاب پس از قرارگیری پودر و گلوله در یک محفظه‌ی استوانه‌ای شکل، محفظه حول محور مرکزی خود دوران می‌کند. معمولاً قطر محفظه بیشتر از یک متر است. همزمان با دوران محفظه گلوله‌ها روی ذرات پودر ریخته و آنها را خرد می‌کنند. با افزایش سرعت دوران نرخ آسیاب‌کاری هم افزایش می‌یابد، اما در سرعت‌های بالا نیروی گریز از مرکز وارد بر گلوله‌ها بر نیروی وزن آنها غلبه کرده و لذا گلوله‌ها به جداره محفظه می‌چسبند، در این حالت فرآیند آسیاب‌کاری متوقف می‌شود. شکل ۳-۳ عملکرد این آسیاب را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳- شماتیک عملکرد آسیاب افقی غلتان گلوله‌ای

از اصلاحات صورت گرفته روی این نوع آسیاب استفاده از میدان‌های مغناطیسی جهت کنترل حرکت گلوله‌ها است. این مورد در شکل ۳-۴ به صورت شماتیک نشان داده شده است. بسته به فاصله آهنرباها و گلوله‌ها، انرژی ضربه‌ی ناشی از برخورد قابل کنترل بوده و برای هر نوع ماده یک انرژی مشخص انتخاب می‌شود. در این صورت با یک میدان مغناطیسی تنظیم شده جرم مؤثر گلوله‌ها تا حدود ۸۰ برابر افزایش می‌یابد. بر اساس موقعیت آهنرباها، بزرگی میدان مغناطیسی میزان انرژی منتقل شده به ذرات پودر تغییر می‌کند. مطابق شکل، انرژی اصطکاکی توسط تغییر شدت میدان آهنربای M_1 عوض می‌شود. در حالی که آهنربای M_2 جهت افزایش انرژی جنبشی گلوله‌ها به کار می‌رود. حالت پر انرژی برای آسیاب با انتخاب مکان مناسب این آهنرباها حاصل می‌شود.



شکل ۳-۴- طراحی جدید اعمال شده روی آسیاب افقی و محل قرارگیری آهنرباها در آسیاب

به دلیل سرعت پایین این نوع آسیاب، گرمای ناچیزی حین آسیاب‌کاری تولید می‌شود. این مسأله در آلیاژسازی مواد غیر بلوری و واکنش‌های با گرمایی بالا دارای اهمیت است. علاوه بر این سرعت پایین اجزاء امکان کنترل فشار (از خلاء تا فشار 500 kpa) و دما (از دمای محیط تا 473 کلوین) را فراهم می‌کند [۱۶].

۳-۴-۴- آسیاب سیاره‌ای

یکی دیگر از انواع آسیاب‌های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، آسیاب سیاره‌ای است که در آنها تنها چند صد گرم پودر در یک مرحله آسیاب می‌شوند و برای تحقیقات آزمایشگاهی مناسب است. حجم محفظه این نوع آسیاب بین 45 تا 500 میلی لیتر است. این آسیاب شامل یک صفحه‌ی دوار به همراه چهار، دو و یا یک محفظه است.

در این آسیاب صفحه‌ی دوار در یک جهت چرخیده و محفظه براساس مکانیزمی در جهت خلاف حرکت صفحه دوار، حرکت دورانی انجام می‌دهد. چرخش محفظه و صفحه‌ی دوار به دور یک محور، باعث ایجاد نیروی گریز از مرکز می‌شود که بزرگی این نیرو می‌تواند تا 20 برابر شتاب جاذبه‌ی زمین نیز برسد. شماتیک حرکت گلوله‌ها و ذرات پودر در اثر اعمال این نیروی گریز از مرکز در شکل ۳-۵ نشان داده شده‌است. بر این

اساس گلوله و پودر به صورت متناوب روی دیواره‌ی داخلی غلتیده و ساییده می‌شوند. سپس با سرعت زیاد (حدود ۲۵۰ دور در دقیقه) از جداره محفظه جدا شده و به جداره روبه روی برخورد می‌کنند. در این حالت ذرات پودر تحت انرژی ضربه بالا به صورت مداوم جوش خورده و خرد می‌شوند. مزیت این نوع آسیاب گلوله‌ای تنها انرژی بالای ضربه نیست، بلکه فرکانس بالای ضربه است که امکان کاهش زمان فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را فراهم می‌کند. باید توجه داشت که ضربات با فرکانس بالا باعث افزایش دمای محفظه تا ۳۹۳ کلوین طی زمان ۳۰ تا ۶۰ دقیقه می‌شوند. لازم به ذکر است که در بعضی موارد دمای بالا جهت انجام واکنش ضروری است. با وجود آنکه در آسیاب سیاره‌ای سرعت خطی گلوله‌ها بیشتر از آسیاب SPEX8000 است، اما به علت بالاتر بودن فرکانس برخورد در آسیاب SPEX8000 آسیاب سیاره‌ای، انرژی کم‌تری تولید می‌کند. همچنین انرژی ضربه‌ی گلوله‌های آسیاب با تغییر سرعت گردش صفحه‌ی دوار، تغییر می‌کند.

برای این نوع آسیاب از مواد مختلفی برای ساخت محفظه‌ی آسیاب استفاده می‌شود که معمول‌ترین آنها فولاد کروم سخت شده، فولاد زنگ نزن، کاربید تنگستن و محفظه‌های سرامیکی از جنس کوراندوم، نیتريد سیلیسیم و اکسید زیرکونیوم هستند. در آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا محفظه‌های فولادی مناسب هستند، زیرا تردی محفظه‌ی سرامیکی باعث آلودگی ناشی از ایجاد تراشه‌های ریز یا ذرات خرد شده‌ی گلوله‌ها می‌شود. به طور کلی در آلیاژسازی مکانیکی محفظه و گلوله‌ها از یک جنس انتخاب می‌شوند. از آنجا که آلیاژسازی مکانیکی فرآیند پیچیده‌ای است، بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر فرآیند به منظور تهیه‌ی فاز و یا ساختار مورد نظر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به طور کلی عوامل مؤثر بر ترکیب و ساختار نهایی محصول را می‌توان به صورت نوع آسیاب، محفظه‌ی آسیاب، سرعت آسیاب‌کاری، زمان آسیاب‌کاری؛ جنس، ابعاد و نحوه‌ی توزیع گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، میزان پر شدن محفظه، اتمسفر آسیاب‌کاری، عوامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند و دمای آسیاب‌کاری تقسیم بندی نمود. البته این متغیرها به طور کامل از یکدیگر مستقل نیستند. به عنوان مثال بهینه‌ی آسیاب‌کاری خود وابسته به نوع آسیاب، ابعاد گلوله‌ها، دمای آسیاب‌کاری و نسبت وزنی گلوله به پودر است.



شکل ۳-۵- طرح شماتیک عملکرد و نحوه حرکت اجزای آسیاب سیاره‌ای

۳-۵- متغیرهای فرآیند

آلیاژسازی مکانیکی یک فرآیند پیچیده است که شامل بهینه‌سازی شماری از متغیرهای فرآیند برای رسیدن به ساختار یا خصوصیات مطلوب محصول می‌باشد.

برخی از متغیرهایی که اثر مهمی روی ساختمان نهایی پودر آسیاب شده دارند عبارتند از: نوع آسیاب؛ محفظه آسیابکاری؛ انرژی/سرعت آسیابکاری؛ زمان آسیابکاری؛ نوع، اندازه و توزیع اندازه گلوله‌های آسیابکاری؛ نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR^i)؛ میزان پر شدن محفظه؛ اتمسفر آسیابکاری؛ عامل کنترل فرآیند (PCA^{ii})؛ و دمای آسیابکاری.

متغیرهای فرآیند به طور کامل مستقل از یکدیگر نیستند. برای مثال؛ زمان آسیابکاری وابسته به نوع آسیاب، اندازه گلوله‌ها، دمای آسیابکاری، BPR و غیره می‌باشد. علاوه بر این، انرژی بیشتر می‌تواند بوسیله افزایش BPR برای یک زمان طولانی به پودر آسیاب شده داده شود. در ادامه به بررسی میزان و نحوه تاثیر گذاری این عوامل بر مشخصات محصول نهایی پرداخته می‌شود.

i- Ball to Powder weight Ratio
ii- Process Control Agent

۳-۵-۱- نوع آسیاب

همان‌طور که در بخش قبل ملاحظه شد، از آسیاب‌های مختلف به منظور انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. این آسیاب‌ها از نظر ظرفیت، سرعت عملیات، کنترل دما، میزان انرژی انتقال یافته به پودر و میزان آلودگی پودر تفاوت دارند و بسته به نوع پودر، مقدار پودر و ترکیب نهایی مورد نیاز، انتخاب می‌شوند.

۳-۵-۲- محفظه‌ی آسیاب‌کاری

انتخاب جنس محفظه اهمیت بسیار زیادی دارد. زیرا در اثر برخورد گلوله‌ها با جداره‌ی داخلی ظرف، امکان سایش و فرسایش جداره و ورود آلودگی به مخلوط پودر وجود دارد. این مسأله منجر به آلودگی و یا تغییر ترکیب شیمیایی پودر می‌شود. بدیهی است در صورت یکسان نبودن جنس محفظه و پودر، فرآیند سایش باعث آلودگی می‌شود. اما در غیر این‌صورت ترکیب شیمیایی پودر تغییر می‌کند. جنس محفظه به طور معمول از فولادهای سخت شده، فولاد ابزار، فولاد کروم دار سخت شده، فولادهای تمپر شده (حرارت دیده)، فولاد زنگ نزن و یا کاربید تنگستن است [۱۷].

البته شکل محفظه هم مهم به نظر می‌رسد. مثلاً کف محفظه در مورد آسیاب SPEX8000 هم به صورت صاف و هم به صورت انحنا دار طراحی شده است. آلیاژسازی در نوع صاف با نرخ بالاتری نسبت به نوع انحنا دار انجام می‌شود [۱۸]. به عنوان مثال زمان لازم برای رسیدن به یک شدت ثابت از پیک (۱۱۱) در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) برای مخلوط پودری Si-Ge در محفظه‌ی با کف صاف ۹ ساعت و برای نوع انحنا دار در حدود ۱۵ ساعت گزارش شده است. علاوه بر این وجود انحنا باعث ممانعت از ایجاد منطقه‌ی مرده در گوشه‌های محفظه شده و تقریباً تمام پودر موجود در آن تحت آسیاب کاری قرار می‌گیرد [۱۴].

۳-۵-۳- سرعت آسیاب کاری

به طور کلی با افزایش سرعت چرخش آسیاب، انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد، اما بسته به نوع آسیاب محدودیتهایی در انتخاب حداکثر سرعت وجود دارد. برای مثال چرخش آسیاب در آسیاب‌های افقی با سرعتی بیش از حد بحرانی باعث شده گلوله‌ها به دیواره‌ی محفظه چسبیده و از انتقال انرژی گلوله‌ها به پودر جلوگیری شود. لذا بایستی انتخاب حداکثر سرعت چرخش در حدی باشد که از یک طرف کمتر از این مقدار بحرانی بوده و از طرف دیگر گلوله‌ها از بالاترین ارتفاع ممکن سقوط کرده تا حداکثر انرژی برخورد تولید شود.

محدودیت دیگر استفاده از سرعت بالا افزایش دمای محفظه است. البته این مسأله در مواردی که جهت همگن سازی و یا آلیاژسازی به نفوذ نیاز است، مفید به نظر می‌رسد. از طرف دیگر با افزایش دما امکان آلودگی پودر نیز بیشتر می‌شود. همچنین افزایش دما باعث تسریع فرآیندهای تغییر فاز شده و در نتیجه تجزیه‌ی محلول‌های جامد فوق اشباع یا دیگر فازهای شبه پایدار را به دنبال دارد. گزارش شده است که به کارگیری سرعت بالا در آسیاب کاری منجر به افزایش اندازه‌ی بلوری پودر نهایی شده و مقدار کرنش داخلی بلورها به علت پدیده‌ی تبلور مجدد کاهش می‌یابد [۱۹].

با بررسی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در آسیاب سیاره‌ای مشخص شد که آسیاب کاری شامل دو مکانیزم غلتیدن نسبی همراه با اصطکاک بین گلوله‌ها و جداره‌ی ظرف و یا برخورد بین گلوله‌ها و بین گلوله‌ها و جداره‌ی ظرف است. نسبت میزان غلتیدن و اصطکاک به میزان برخورد تابعی از سرعت چرخش است. به طوری که در سرعت‌های پایین مکانیزم غلتیدن و اصطکاک غالب بوده و در این حالت پهن شدن ذرات اتفاق می‌افتد. در حالی که در سرعت‌های بالا برخورد، مکانیزم غالب حین آسیاب کاری است. در این حالت ذرات پودر به آسانی به یکدیگر جوش سرد خورده و فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به سرعت انجام می‌شود. البته حین آلیاژسازی مکانیکی مواد نرم، امکان چسبیدن پودر به گلوله‌ها و جداره نیز وجود دارد؛ که استفاده از سرعت‌های دو گانه (آسیاب کاری مرحله‌ای) باعث کاهش جوش سرد و ریز شدن ذرات می‌شود [۲۰].

۳-۵-۴- زمان آسیاب کاری

زمان آسیاب کاری از پارامترهای مهم آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شود. اگر مخلوط پودری بیش از حد مورد نیاز، آسیاب شود از یک طرف میزان آلودگی افزایش یافته و از طرف دیگر امکان تشکیل فازهای ناخواسته وجود دارد. بنابراین بهتر است که زمان آسیاب کاری از زمان مورد نیاز طولانی‌تر نشود. معمولاً زمان بهینه مربوط به حالتی است که بین دو پدیده‌ی شکست و جوش سرد حالتی پایا پدید آمده و یا ترکیب نهایی مورد نظر تشکیل شده باشد. این زمان خود به نوع آسیاب مورد استفاده، شدت آسیاب کاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاب کاری وابسته است [۲۱].

۳-۵-۵- جنس، ابعاد و نحوه‌ی توزیع گلوله‌ها

جنس گلوله‌ها، مشابه جنس محفظه بوده و به طور معمول از فولاد سخت شده، فولاد ابزار، فولاد کروم دار سخت شده، فولاد تمپر شده (حرارت دیده)، فولاد زنگ نزن است. البته چگالی گلوله‌ها باید به گونه‌ای باشد که حین برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر انرژی کافی به آنها منتقل شود. همانطور که در مورد محفظه نیز ذکر شد در کاربردهای خاص ممکن است جنس گلوله‌ها از مواد ویژه انتخاب شود. اما به طور معمول انتخاب گلوله و محفظه از یک جنس جهت کاهش آلودگی ناشی از سایش مناسب‌تر است.

ابعاد گلوله‌ها نیز بر راندمان فرآیند آسیاب کاری مؤثر است. به طور کلی انتخاب گلوله‌ی بزرگ و یا با چگالی بیشتر مناسب‌تر است. زیرا با افزایش وزن گلوله‌ها میزان انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد. در همین راستا دیده شده‌است که ترکیب نهایی پودر به ابعاد گلوله بستگی دارد. مثلاً وقتی برای آسیاب کاری مخلوط پودری Ti-Al از گلوله‌هایی به قطر ۱۵ میلی‌متر استفاده می‌شود، محصول به صورت محلول جامد آلومینیوم در تیتانیوم است. اما استفاده از گلوله‌هایی با قطر ۲۰ و ۲۵ میلی‌متر سبب تشکیل مخلوطی از تیتانیوم و آلومینیوم شده که با افزایش زمان آسیاب کاری تغییری نمی‌کند [۲۲، ۲۳].

بسیاری از محققین در آزمایش‌های خود از گلوله‌های با اندازه‌ی یکسان استفاده می‌کنند، اما استفاده از گلوله‌های با قطرهای مختلف نیز گزارش شده است. پیش‌بینی می‌شود که استفاده از گلوله با قطرهای مختلف افزایش انرژی ناشی از برخورد را به دنبال دارد. پدیده‌ی رایج حین مراحل اولیه‌ی آسیاب کاری امکان چسبیدن پودر به سطح گلوله‌ها و ایجاد پوشش روی آنها از طریق جوش سرد است. این مسأله مزایایی به دنبال دارد، به طور مثال از سایش بیشتر گلوله‌ها جلوگیری کرده و لذا آلودگی پودر را کاهش می‌دهد. البته ضخامت این لایه بایستی کم باشد تا از تشکیل محصول نهایی غیر یکنواخت جلوگیری شود. از طرف دیگر عیب ناشی از این پدیده مشکل بودن جداسازی ذرات پودر بوده که باعث کاهش حجم نهایی پودر می‌شود. بر اساس مطالعات انجام شده در صورت استفاده از گلوله‌های با ابعاد مختلف به علت فراهم شدن نیروی برشی لازم جهت جداسازی پودر از سطح گلوله‌ها میزان جوش سرد و چسبیدن پودر روی سطح گلوله‌ها کاهش می‌یابد [۲۴].

۳-۵-۶- نسبت وزنی گلوله به پودر

نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR^i) که برخی به آن نسبت شارژ (CR^{ii}) نیز می‌گویند از جمله عوامل مهم در فرآیند آسیاب کاری است. دیده شده است که این نسبت از ۱ به ۱ تا ۲۲۰ به ۱ تغییر می‌کند. معمولاً هنگام استفاده از آسیاب‌های با ظرفیت کمتر مانند SPEX8000 از نسبت ۱۰ به ۱ استفاده می‌شود، در حالی که در آسیاب‌های با ظرفیت بالاتر، مانند آسیاب‌های ساینده مقدار BPR به حدود ۵۰ به ۱ و یا حتی ۱۰۰ به ۱ نیز می‌رسد. در مورد آسیاب‌های سیاره‌ای مقدار این نسبت معمولاً ۲۰ به ۱ انتخاب می‌شود. اهمیت مقدار BPR به علت تأثیر آن بر زمان لازم برای تشکیل فاز مشخص است که با افزایش مقدار BPR زمان لازم برای انجام فرآیند کاهش می‌یابد [۲۵].

i- Ball to Powder weight Ratio
ii- Charge Ratio

۳-۵-۷- میزان پر شدن محفظه

از آنجا که آلیاژسازی در اثر نیروی حاصل از برخورد گلوله‌ها با ذرات صورت می‌گیرد، بایستی فضای کافی برای حرکت آزاد گلوله‌ها و ذرات پودر در محفظه‌ی آسیاب وجود داشته باشد. بنابراین میزان پر شدن ظرف با پودر و گلوله‌ها مهم است. اگر تعداد گلوله‌ها و مقدار پودر کم باشد، نرخ تولید هم بسیار کم خواهد بود. از طرف دیگر با افزایش میزان پر شدن محفظه، فضای کافی جهت حرکت گلوله‌ها وجود نداشته و لذا انرژی ضربه‌ای کمتری توسط گلوله‌ها به ذرات پودر منتقل می‌شود. از اینرو معمولاً ۵۰ درصد حجم ظرف را برای حرکت آزاد گلوله‌ها در نظر می‌گیرند.

۳-۵-۸- اتمسفر آسیاب کاری

مهم‌ترین اثر اتمسفر آسیاب کاری بر روی آلودگی پودر است. بنابراین جهت کاهش میزان آلودگی پودر، آسیاب کاری تحت شرایط خلاء و یا گازهای خنثی مانند آرگون و هلیوم انجام می‌گیرد. همچنین اتمسفر نیتروژن نیز از اکسیداسیون جلوگیری کرده، اما استفاده از آن به علت واکنش‌پذیری با مخلوط پودری چندان مطلوب نیست، مگر در مواردی که نیاز به تولید ترکیبات نیتریدی می‌باشد. به طور مثال این گاز برای آسیاب کاری پودر فلزات فعال مانند تیتانیوم و آلیاژهای آن کاربرد ندارد. در بیشتر تحقیقات از آرگون با خلوص بالا به عنوان اتمسفر آسیاب کاری جهت جلوگیری از اکسیداسیون و یا آلودگی پودر استفاده می‌شود. در برخی موارد نیز اتمسفرهای خاص کاربرد دارند. به عنوان مثال می‌توان به استفاده از اتمسفر نیتروژن و گاز آمونیاک جهت تولید نیتریدها و هیدروژن جهت تولید هیدریدها اشاره نمود. همچنین از اتمسفر هوا برای تولید پودرهای اکسیدی و نیتریدی استفاده شده‌است، البته در صورتی که مخلوط پودری قابلیت واکنش با هوا را داشته باشد.

معمولاً نوع اتمسفر بر ماهیت محصول نهایی مؤثر است. به عنوان مثال حین آسیاب‌کاری مخلوط پودر Cr-Fe تحت اتمسفر آرگون، فاز غیر بلوری تشکیل شده قله‌های مربوط به کروم در الگوی XRD مشاهده

می‌شوند. اما با آسیاب همین مخلوط پودری در محیط حاوی آرگون و نیتروژن، محصول کاملاً غیر بلوری تشکیل می‌شود [۲۶].

۳-۵-۹- عوامل کنترل کننده‌ی فرآیند

در آلیاژسازی مکانیکی دو پدیده‌ی جوش سرد و شکست ذرات پودر، تحت تأثیر برخوردهای با انرژی بالا تکرار می‌شوند. طی این فرآیند به طور مداوم ذرات پودر حاوی سطوح تمیز در تماس با یکدیگر قرار گرفته و فاصله‌ی نفوذی کاهش می‌یابد. شرایط اصلی برای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با راندمان بالا در صورت دستیابی تعادل بین جوش سرد و شکست به دست می‌آید. با این وجود در اغلب موارد (حین استفاده از مواد نرم) شرایط تعادلی مذکور به تنهایی با فرآیند آسیاب کاری قابل دستیابی نیست. در این موارد جوش سرد بین خود ذرات (رشد ذرات بر اثر آگلومره شدن) و بین ذرات پودری و اجزای آسیاب (گلوله و محفظه) یک مشکل جدی محسوب می‌شود. میزان جوش سرد به انعطاف پذیری و جوش پذیری ذرات وابسته است. جوش خوردن بیش از حد ذرات از تأثیر پدیده‌ی شکست می‌کاهد. بنابراین تعادل بحرانی بین جوش سرد و شکست که برای کارایی مناسب فرآیند لازم است، به دست نمی‌آید.

به طور کلی از دو روش برای کاهش تمایل به جوش سرد بیش از اندازه و ترغیب پدیده‌ی شکست استفاده می‌شود. روش اول آن است که سطح ذرات تغییر شکل داده شده را به وسیله مواد آلی مناسب اصلاح نمود، تا از تماس سطوح تمییز ذرات فلز با یکدیگر (شرط لازم برای جوش سرد) جلوگیری شود. روش دوم آن است که نوع تغییر شکل ذرات پودری به نحوی اصلاح شود تا پیش از آنکه در اثر کرنش‌های فشاری زیاد به حالت صفحه‌ای درآمد و جوش بخورند، شکست صورت گیرد. این روش به آسیاب کاری تبریدی معروف است. از دو روش بالا، روش اول کاربرد بیشتری دارد. عوامل سطحی و روان کار به عنوان عوامل کنترل کننده‌ی فرآیند شناخته شده و اغلب به منظور خنثی سازی نیروی محرکه‌ی جوش سرد حین آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شوند. با جذب این عوامل روی سطح ذرات به علت کاهش تنش سطحی مواد

جامد، از جوش سرد بیش از حد و آگلومره شدن ممانعت می‌شود. از آنجا که انرژی لازم برای آسیاب کاری تابعی از تغییر شکل پلاستیک ذرات و حاصل ضرب سطح جدید ایجاد شده در تنش سطحی است، بنابراین کاهش در تنش سطحی باعث ریزش ذرات پودر و کاهش زمان آسیاب کاری می‌گردد. از اینرو استفاده از عوامل کنترل کننده فرآیند برای دستیابی به محصولات ریزتر در مورد برخی مواد ضروری به نظر می‌رسد.

این عوامل به صورت جامد، مایع و یا گاز هستند. انتخاب آنها نیز به نوع پودر و خواص محصول نهایی بستگی دارد. نوع این عوامل حین آسیاب کاری، اندازه‌ی ذرات و درصد بازیابی محصول پودری به دست آمده را تعیین می‌کند. اگر درصد بازیابی پودر بالا باشد به مفهوم اثر گذار بودن عامل کنترل کننده فرآیند است. در غیر این صورت نوع و یا مقدار عامل کنترل کننده به طور مناسب انتخاب شده است. تأثیرگذاری عوامل کنترل کننده به واکنش پذیری آن با فلزی که آسیاب شده بستگی دارد.

انتخاب عامل کنترل کننده فرآیند بایستی به نحوی باشد که هیچ واکنشی بین ذرات پودر و عامل کنترل کننده صورت نگیرد. به همین علت استفاده از ترکیبات آلی پایدار مناسب‌تر است. از طرف دیگر عامل کنترل کننده بایستی قابلیت تجزیه در دماهای نسبتاً پایین را پس از تکمیل فرآیند داشته باشد. به طور کلی انتخاب مقدار عامل کنترل کننده به سه پارامتر قابلیت جوش سرد ذرات، پایداری حرارتی و شیمیایی عامل کنترل کننده فرآیند، مقدار پودر، ابعاد محفظه و تعداد گلوله‌های مورد استفاده وابسته است.

۳-۵-۱۰- دمای آسیاب کاری

دمای آسیاب کاری از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ترکیب محصول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است. از آنجا که فرآیند نفوذ، مؤثر بر تشکیل محصول نهایی بین فلزی و یا غیر بلوری با ساختار نانومتری، خود متأثر از دماست، در تحقیقات انجام شده در این زمینه اثر دمای آسیاب کاری بر محدوده‌ی حلالیت در حالت

جامد یا تشکیل فازهای با ساختار نانومتری بررسی شده است. حین تشکیل ترکیبات با ساختار نانومتری با افزایش دما میزان کرنش کمتر و اندازه‌ی دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود.

در مورد تأثیر دمای آسیاب‌کاری بر تشکیل فاز غیر بلوری گزارشهای ضد و نقیضی وجود دارد. مثلاً از آسیاب مخلوط پودر Cu-37at%Ag در دمای اتاق، مخلوطی از فازهای آمورف و بلوری به دست می‌آید در حالیکه با آسیاب‌کاری پودر در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، تنها یک محلول جامد Cu-8at%Ag حاصل می‌شود [۲۷]. کخ و همکارانش کاهش سینتیک آمورف‌سازی را با دما در طول آسیاب‌کاری Ni-Ti گزارش کردند [۲۸]. آنها نشان دادند که آمورف‌سازی در نیتروژن مایع ۲ ساعت وقت می‌گیرد در حالیکه در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۸ ساعت زمان نیاز است. در مورد مخلوط پودری Ni-Zr وقتی پودر در نیتروژن مایع به مدت ۱۵ ساعت آسیاب گردید هیچ‌گونه فاز آمورفی مشاهده نشد. از طرف دیگر در همان دوره زمانی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل منجر به تولید فاز آمورف گردید. در دمای اتاق نیز فاز آمورف کمی تولید شد [۲۹].

غیر بلوری شدن حین آلیاژسازی مکانیکی شامل تشکیل زوج‌های نفوذی در حد میکرومتری از مواد اولیه و به دنبال آن واکنش‌های غیر بلوری شدن در حالت جامد است. به طور کلی تحقیقات صورت گرفته به منظور بررسی اثر دما و تغییر دمای آسیاب‌کاری بسیار محدود است. مثلاً در برخی مواد از نیتروژن مایع برای کاهش دما و یا از روش الکتریکی برای گرم کردن محیط آسیاب کاری استفاده می‌شود.

۳-۶- مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی

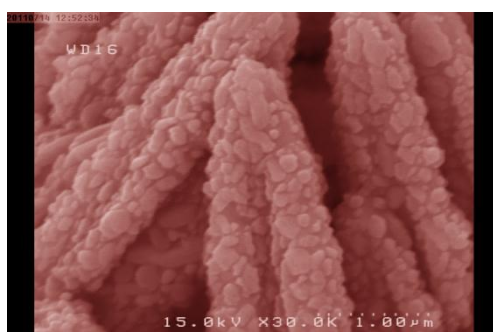
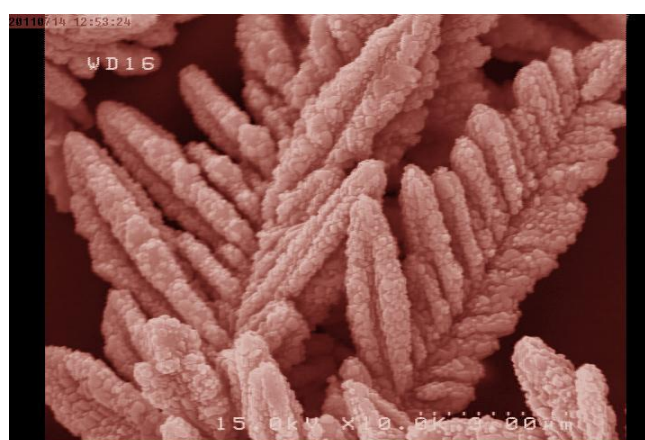
حین استفاده از آسیاب پر انرژی برای آسیاب کاری، ذرات پودر به طور متناوب تحت فرآیندهای پهن شدن، جوش سرد و شکست قرار می‌گیرند. طی برخورد دو گلوله با یکدیگر مقداری از پودر بین آنها حبس می‌شود. نیروی ضربه باعث می‌شود تا ذرات تحت تغییر شکل پلاستیک قرار گرفته و دچار خستگی و شکست شوند. از طرفی جوش خوردن سطوح جدید تولید شده در ذرات با یکدیگر، افزایش اندازه‌ی ذرات را

در پی دارد. از آنجا که در مراحل اولیه‌ی آسیاب‌کاری، ذرات نرم هستند، تمایل آنها به جوش خوردن بیشتر بوده و ذرات درشت تشکیل می‌شوند. در این مرحله محدودی وسیعی از اندازه‌ی ذرات ایجاد می‌گردد، به طوری که اندازه‌ی برخی از ذرات به سه برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد. ساختار ذرات در این حالت به صورت لایه لایه و شامل اجزای مختلف مواد اولیه است. با ادامه تغییر شکل، ذرات کار سخت شده و ورقه‌ها در اثر فرآیندهای خستگی و یا شکست، خرد می‌شوند. بنابراین در غیاب نیروی محرکه‌ی لازم برای آگلومره شدن (جوش خوردن سطوح جدید تولید شده با یکدیگر) اندازه‌ی ذرات تولید شده کاهش می‌یابد. به علت برخورد مداوم گلوله‌ها، ذرات به طور پیوسته و یکنواخت ریز می‌شوند در نتیجه فواصل بین لایه‌ای کاهش یافته و تعداد لایه‌ها در ذره افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که راندمان کاهش اندازه‌ی ذرات بسیار کم است. به عنوان مثال این مقدار در آسیاب گلوله‌ای معمولی حدود ۰/۱ درصد است اما در آسیاب پر انرژی مقدار بیشتری دارد. با این وجود مقدار زیر یک درصد است.

کسر بزرگی از انرژی برخورد به شکل حرارت هدر رفته و بخش کمی از آن نیز صرف تغییر شکل کاشان و پلاستیک ذرات پودر می‌شود. در این حالت ذرات کوچک‌تر قابلیت تغییر شکل بدون شکست را داشته در حالی که ذرات بزرگ‌تر تمایل به جوش خوردن دارند. بنابراین تمایل کلی ذرات بسیار ریز و بسیار درشت آن است که به سمت ذراتی با اندازه‌ی میانی پیش روند در این مرحله هر ذره شامل همه‌ی اجزای تشکیل دهنده با نسبت اختلاط اولیه بوده و به علت انباشتگی انرژی کرنشی در ذرات سختی به حد اشباع رسیده است. علاوه بر این توزیع اندازه‌ی ذرات در این مرحله از آسیاب‌کاری در محدوده‌ی باریکی قرار دارد، زیرا نرخ کاهش اندازه‌ی ذرات بزرگ‌تر از مقدار متوسط برابر نرخ رشد ذرات ریزتر از مقدار متوسط (به وسیله‌ی آگلومره شدن ذرات ریز) است [۳۰].

فصل ۴

مراحل آزمایشگاهی و آنالیز داده‌ها



۴-۱- مقدمه

رشد نانوساختارها به دو روش پایین به بالا و بالا به پایین صورت می‌گیرد. در این پایان‌نامه با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود، موفق به سنتز نانوذرات مس با روش بالا به پایین شده‌ایم. سنتز این نانوذرات در شرایط زمانی مختلف، مقدار BPR متفاوت، تأثیر اسید استئاریک به عنوان عامل کنترل فرآیند و اتمسفر گاز آرگون انجام شده است. نانوذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی و پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفته است.

همچنین در این پایان‌نامه کامپوزیت مس-آلومینا در شرایط مختلف اندازه (میکرونی و نانویی) و ترکیب وزنی متفاوت با کمک آسیاب پروانه‌ای سنتز شده و جهت انجام آنالیزها و تست‌های مختلف با استفاده از پرس برقی ۱۵۰ تنی دانشگاه صنعتی شاهرود در شرایط مختلف، که در همین فصل این شرایط توضیح داده خواهد شد، به قرص تبدیل شده است.

برای انجام تحقیقات پایان‌نامه وسایلی همچون آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، دستگاه پرس الکتریکی، آسیاب پروانه‌ای و کوره الکتریکی به کار برده شده است.

۴-۲- دستگاه‌های مورد استفاده برای تهیه مواد

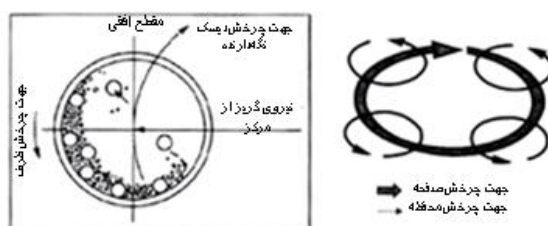
۴-۲-۱- آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

به منظور سنتز نانوذرات خالص مس از دستگاه آسیاب سیاره‌ای، که طراحی و ساخت آن در دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت، استفاده شده است که شرح کامل مراحل ساخت دستگاه در ادامه آورده شد.

به این خاطر به این نام گفته می‌شود که محفظه آن حرکتی مانند سیاره دارد. محفظه‌ای که فرآیند آسیاب‌کاری در آن انجام می‌شود بر روی یک دیسک چرخان قرار گرفته است. یک موتور الکتریکی باعث می‌شود تا دیسک به دور خود بچرخد. محفظه آسیاب‌کاری دارای دو حرکت می‌باشد که محفظه بر روی دیسک به دور محور خود می‌چرخد (چرخش وضعی) و همچنین حرکت دیسک به دور محورش باعث حرکت مجموعه محفظه آسیاب‌کاری به دور مرکز جرمش می‌شود (چرخش انتقالی). نیروی گریز از مرکز تولید شده بوسیله حرکت محفظه آسیاب‌کاری به دور محور خودش و چرخش دیسک نگاه‌دارنده محفظه بر روی محتوای محفظه آسیاب‌کاری که شامل مواد و گلوله‌های آسیاب می‌باشد، عمل می‌کند.

هنگامیکه محفظه و دیسک در خلاف جهت یکدیگر می‌چرخند، نیروی گریز از مرکز در جهات موافق و مخالف عمل می‌کنند. که باعث می‌شود گلوله‌ها وقتی به دیوارها چسبیده‌اند و همراه محفظه می‌چرخند بر روی مواد اثر اصطکاکی داشته باشند و هنگامیکه نیروی گریز از مرکز ناشی از حرکت محفظه و دیسک در خلاف جهت یکدیگر عمل می‌کنند گلوله‌ها از دیواره محفظه جدا شده و در داخل آن حرکت آزادانه انجام می‌دهند و به دیواره روبه‌رو برخورد می‌کنند و اثر ضربه‌ای دارند (شکل ۴-۱). برخورد گلوله‌ها با یکدیگر به طور قابل ملاحظه‌ای اثر برخورد را تشدید می‌کند.

گلوله‌ها در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای انرژی بیشتری نسبت به آسیاب‌های گرانشی و گریز از مرکز کسب می‌کنند. انرژی برخورد به سرعت آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای وابسته است. وقتی که سرعت کم می‌شود گلوله‌ها انرژی‌شان کاهش می‌یابد و وقتی که انرژی به اندازه کافی کم شد عمل خردایش مواد انجام نمی‌شود و فقط عمل مخلوط شدن اتفاق می‌افتد.



شکل ۴-۱- عملکرد آسیاب سیاره‌ای

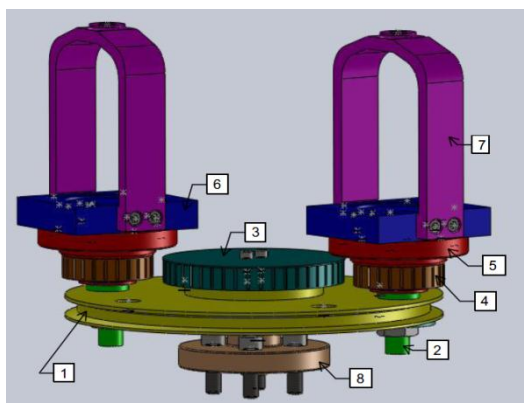
۴-۲-۱-۱- ساخت دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

از آنجاییکه در انجام تحقیقات آزمایشگاهی این پروژه به دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای نیاز بود و چونکه در آزمایشگاه‌های دانشگاه این دستگاه موجود نبود و با توجه به محدودیت‌های زمانی و مالی با کمک و راهنمایی استاد راهنما و جمعی از دانشجویان به طراحی و ساخت این دستگاه پرداختیم.

دستگاه مورد نظر از نوع آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای دو قندانی می‌باشد. سیستم انتقال قدرت برای حرکت چرخشی انتقالی سیستم پولی و تسمه و برای حرکت وضعی سیستم استفاده از چرخ‌دنده می‌باشد. برای مجموعه یک موتور 1800 rpm با توان $1/5$ اسب بخار در نظر گرفته شده است. نیروی این موتور بوسیله یک سیستم تسمه و پولی ۷ شکل باعث چرخاندن پولی آلومینیومی بزرگ موجود در مجموعه می‌شود. کلیه گشتاورهای لازم برای حرکت چرخشی مجموعه از همین پولی ۷ شکل آلومینیومی گرفته می‌شود. نسبت ۵ به ۱ قطر پولی بزرگ مجموعه به پولی کوچک متحرک سر موتور باعث کاهش دور موتور و ایجاد حداکثر دور 400 rpm در پولی بزرگ آلومینیومی می‌شود. برای حرکت چرخشی مجموعه، دو شافت اصلی در نظر گرفته شده‌اند که درون پولی ۷ شکل بزرگ جا زده شده‌اند.

برای ایجاد حرکت سیاره‌ای مجموعه، از سیستم چرخ‌دنده استفاده شده است. به این صورت که با در نظر گرفتن یک چرخ‌دنده بزرگ در وسط مجموعه که با پایه سیستم متحرک دستگاه صلب شده و دارای هیچ حرکتی نیست و در نظر گرفتن دو چرخ‌دنده کوچک که در قسمت پایین پوسته جا خورده‌اند و با استفاده از خار ناخنی با پوسته کوپل شده‌اند و حرکت خود را از چرخ‌دنده بزرگ می‌گیرند، می‌توان حرکت سیاره‌ای مجموعه را حول چرخ‌دنده بزرگ ایجاد کرد. نسبت قطر چرخ‌دنده بزرگ به کوچک ۳ به ۲ است، بنابراین چرخ‌دنده‌های کوچک با سرعتی $1/5$ برابر سرعت مجموعه حول محور خود دوران می‌کند. با این سیستم می‌توانیم برای هر قندانی به دور حداکثر 600 rpm حول محور خود (چرخش وضعی) و 400 rpm حول مرکز جزم رسید (چرخش انتقالی).

در طرح اولیه آسیاب از سیستم پولی و تسمه تایم به جای چرخ دنده برای گرفتن نیرو از موتور استفاده شده بود. به دلیل اینکه در حین کار دستگاه احتمال پاره شدن تسمه و ایجاد اختلال در سیستم وجود داشت چرخ دنده جایگزین تسمه شد. همچنین در آینده قصد داریم برای چرخش هر قندانی و صفحه بزرگ یک موتور به طور جداگانه استفاده کنیم تا علاوه بر حذف صدای دستگاه در حین کار بتوانیم نسبت و جهت چرخش قندانی به صفحه‌ای که روی آن قرار دارد (به عنوان یکی از متغیرهای موثر در فرآیند آسیاب کاری) را تنظیم کنیم.



شکل ۴-۲ طرح شماتیک سیستم متحرک دستگاه شامل:

۳- پولی V شکل، ۲- شافت، ۳- چرخ دنده بزرگ، ۴- چرخ دنده کوچک، ۵- پوسته، ۶- پایه قندانی، ۷- نگهدارنده قندانی
۸- پایه سیستم متحرک

در قسمت بالای پوسته یک پایه مربعی به همراه حفره‌ای به منظور مهار قندانی از قسمت پایین آنها در نظر گرفته شده است. این پایه از یک طرف با پوسته پایین توسط پیچ و از سمت دیگر با نگهدارنده قندانی به منظور ایجاد کلمپ از سمت بالای قندانی‌ها یکپارچه شده‌اند. با در نظر گرفتن پیچ و مهره در قسمت بالای نگه دارنده، قندانی‌ها هم از قسمت بالا و هم از قسمت پایین به طور کامل مهار شده است و گشتاور وارده از طرف پوسته و پایه مربعی به طور کامل به آن منتقل می‌شود و از هرگونه حرکت نسبی بین قندانی و پایه جلوگیری می‌کند.

مجموعه مورد نظر توسط دو بلبرینگ روی یک شافت سوار شده و خود شافت توسط پایه به روی یک صفحه مسطح که موتور هم روی آن نصب شده، پیچ شده است. برای حرکت ارتعاشی با تناوب کم به منظور عدم انباشتگی مواد در کنج قندانی‌ها، صفحه مسطح اصلی که مجموعه روی آن سوار شده، بر روی ۴ فنر قرار گرفته است تا این حرکت ارتعاشی را ایجاد کند.

یک صفحه دایروی بزرگ به منظور پوشش قسمت‌های مکانیکی دستگاه، ایجاد زیبایی و ایمنی بر روی پولی ۷ شکل آلومینیومی کوپل شده است. یک محفظه برای موتور به منظور خنک‌سازی و ایمنی بیشتر و یک محفظه هم برای کل مجموعه در نظر گرفته شده است.



شکل ۳-۴ آسیاب سیاره‌ای در وضعیت مونتاژ شده

پولی ۷ شکل این مجموعه از جنس آلومینیوم و قسمت نگه‌دارنده آن از جنس فولاد ضدزنگ می‌باشد. قندانی‌ها از جنس SPK ساخته شده‌اند که برای مقاومت در مقابل ضربه و سایش ساچمه‌ها، سخت‌کاری سطحی شده‌اند. ماده مورد نظر استفاده برای مابقی قطعات دستگاه از جنس فولاد C₄₅ انتخاب شده‌اند.

دور موتور دستگاه توسط یک inverter (مبدل جریان DC به AC) قابل تنظیم است. همچنین سیستم مجهز به یک تایمر به منظور قطع کار دستگاه در زمان مورد نظر می‌باشد.

۴-۲-۲- دستگاه آسیاب پروانه‌ای

در یک آسیاب متداول گلوله‌ای، محفظه‌ای استوانه‌ای شکل افقی که تا نیمه از گلوله‌های فولادی کوچک پر شده است، می‌چرخد. در این حالت گلوله‌ها به پودر برخورد کرده و عمل خردشدن انجام می‌گردد و با افزایش سرعت چرخش محفظه، سرعت خرد شدن زیادتر می‌شود اما اگر سرعت چرخش از یک حدی بیشتر شود نیروی گریز از مرکز بر نیروی گرانش زمین غلبه کرده و گلوله‌ها بر دیواره‌ی داخلی محفظه می‌چسبند که با به وجود آمدن این وضعیت خردشدن متوقف می‌شود. یک آسیاب پروانه‌ای (یک آسیاب گلوله‌ای که قادر به تولید انرژی بیشتر است) متشکل از یک محفظه‌ی عمودی با پره‌هایی داخل آن می‌باشد. این پره‌ها که در زاویه ۹۰ درجه به صورت سری نسبت به هم قرار گرفته‌اند وظیفه انتقال انرژی به گلوله‌ها را دارند. کاهش اندازه ذرات پودر به دلیل برخورد بین گلوله‌ها، گلوله‌ها و دیواره محفظه و بین گلوله‌ها و محور پروانه و همچنین گلوله‌ها و ذره است. به نظر می‌رسد که کاهش اندازه ذره‌ها می‌تواند به دلیل برخورد بین خود ذره‌ها و لغزش گلوله‌ها (عمل ساییدن) نیز باشد.

جهت آسیاب و در همان زمان مخلوط کردن کامپوزیت مس-آلومینا از دستگاه آسیاب پروانه‌ای استفاده گردید که طراحی و ساخت آن در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. یک موتور با قدرت ۱/۵ اسب بخار پروانه را می‌چرخاند که موجب بهم زدن گلوله‌ها در محفظه می‌شود. محفظه یا قندانی ساینده از جنس تفلون پلی‌آمید، پروانه آسیاب از جنس فولاد که سخت کاری سطحی شده است و گلوله‌ها از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. قسمت کنترل دستگاه به صورت صفحه لمسی قابل برنامه‌ریزی طراحی شده است که از طریق آن می‌توان حرکت دستگاه را برنامه‌ریزی کرد.

۴-۲-۳- کوره الکتریکی

به منظور انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌ها از یک کوره الکتریکی دو منطقه‌ای با تیوپ کوارتز که قابلیت خلاء شدن، ورود گاز و بیشینه دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد را دارد استفاده گردید. همچنین برای خلاء سازی کوره الکتریکی از یک پمپ روتاری استفاده شد.



شکل ۴-۴ آسیاب پروانه‌ای در وضعیت مونتاژ شده



شکل ۴-۵ کوره الکتریکی تحت خلا موجود در آزمایشگاه سنتز نانوساختارها دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۲-۴- دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی

به منظور فشرده‌سازی نمونه‌ها و تهیه قرص جهت انجام تست‌های مکانیکی و الکتریکی از دستگاه پرس الکتریکی ۱۵۰ تنی دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید (شکل ۴-۶). جهت انجام پرس از یک قالب استوانه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ که سخت‌کاری شده بود (شکل ۴-۷) استفاده گردید که قطر داخلی محفظه استوانه ۲/۵ سانتی متر بود. برای انجام پرس داغ یک ژاکت از جنس المنت‌های سرامیکی طراحی شد که دور قالب قرار می‌گرفت و قالب و پودر ریخته شده در آن را تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌کرد. همچنین یک میکروکنترلر دمای قالب را برای انجام پرس داغ تنظیم می‌کرد.



شکل ۴-۶- دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی



شکل ۴-۷ قالب پرس موجود در آزمایشگاه سنتز نانوساختارهای دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۳- مواد مصرفی

برای آسیاب کاری از مس با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخت شرکت مرک آلمان با اندازه اولیه تقریبی کمتر از ۶۳ میکرومتر استفاده گردید.

برای ساخت کامپوزیت مس-آلومینا از مس صنعتی ساخت کشور آمریکا با خلوص ۹۸ درصد با اندازه ۴۵ میکرومتر و آلومینای ساخت کشور آمریکا با اندازه تقریبی ۴۰ میکرومتر و ۶۰ نانومتر استفاده گردید. در حین فرآیند آسیاب کاری مس از اسید استتاریک ساخت ایران بعنوان عامل کنترل فرآیند در آسیاب کاری مس خالص استفاده شد.

در انجام فرآیند فشرده سازی پودر از چسب PVA و آب مقطر استفاده شد.

۴-۴- روش انجام آزمایش

۴-۴-۱- آسیاب کاری مس

به منظور انجام آزمایش و تهیه نمونه ابتدا برای حذف آلودگی‌های ممکن محفظه و گلوله‌های آسیاب- کاری را با آب مقطر و استون شسته و با سشوار خشک می‌کنیم. سپس گلوله‌های آسیاب کاری خشک و تمیز شده را به میزان مورد نیاز آزمایش وزن می‌کنیم. در مرحله بعد، پودر مس را با توجه به نسبت وزنی گلوله به پودر هر آزمایش وزن کرده و بعد از آن گلوله‌ها و پودر مس وزن شده را در داخل قندانی آسیاب- کاری می‌ریزیم و درب آن را بسته و پیچ‌های روی درب قندانی را برای هوابندی داخل محفظه محکم می‌بندیم.

در انجام آسیاب کاری مس، برای تمامی نمونه‌ها از قندانی از جنس تفلون پلی‌آمید و گلوله‌های فولادی استفاده شد.

برای برخی از نمونه‌ها که آسیاب کاری آن در اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت از شیر ورودی گاز، که بر روی درب قندانی قرار دارد، گاز آرگون را وارد محفظه قندانی می‌کردیم.

قندانی را که از پودر مس و گلوله‌های فولادی پر شده است بر روی نگه‌دارنده محفظه دستگاه آسیاب- کاری قرار داده و بست آنرا محکم می‌بندیم تا در حین عملیات آسیاب کاری قندانی از روی نگه‌دارنده جدا نشود. سپس درب آسیاب را بسته و دستگاه را روشن کرده و پس از دادن برنامه زمانی و سرعت چرخش آسیاب به قسمت الکترونیکی دستگاه، آنرا استارت کرده تا عملیات آسیاب کاری آغاز گردد.

توضیحات شرایط مختلف آسیاب کاری مس در جدول ۴-۱ و ۴-۲ آورده و برچسب گذاری شده است.

جدول ۴-۱- شرایط تهیه نمونه‌های آسیاب کاری شده مس با سرعت ۶۰۰ rpm

علامت نمونه	زمان (ساعت)	سرعت (rpm)	گلوله‌ها		اتم‌سفر	BPR	PCA
			وزن	تعداد			
A1	۱۰	۶۰۰	۹۶/۷۷	۷	هوا	۲۰	—
B1	۲۰	۶۰۰	۹۶/۷۷	۷	هوا	۲۰	—
C1	۳۰	۶۰۰	۹۶/۷۷	۷	آرگون	۲۰	—

جدول ۴-۲- شرایط تهیه نمونه‌های آسیاب کاری شده مس با سرعت ۴۵۰ rpm

علامت نمونه	زمان (ساعت)	سرعت (rpm)	گلوله‌ها		اتم‌سفر	BPR	PCA
			وزن	تعداد			
A2	۱۰	۴۵۰	۱۰۰/۴	۱۴ (در دو اندازه)	آرگون	۲۰	—
B2	۱۰	۴۵۰	۱۰۰/۴	۱۴ (در دو اندازه)	آرگون	۲۰	استناریک اسید (۱٪)
C2	۳۰	۴۵۰	۱۰۰/۴	۱۴ (در دو اندازه)	آرگون	۲۰	—
D2	۵۰	۴۵۰	۱۰۰/۴	۱۴ (در دو اندازه)	آرگون	۲۰	—

۴-۴-۲- تهیه کامپوزیت مس-آلومینا

در قسمت دوم کار پایان‌نامه به ساخت کامپوزیت مس-آلومینا پرداختیم. برای این منظور برای اینکه به تأثیر اندازه ذرات بر خواص کامپوزیت مس-آلومینا پی ببریم ابتدا از پودر مس و آلومینا در ابعاد میکرومتری و در نهایت در ابعاد نانومتری استفاده کردیم.

برای تهیه کامپوزیت، مخلوط پودری مس و آلومینا با درصد وزنی و نسبت وزنی گلوله به پودر مشخص در قندانی آسیاب پروانه‌ای ریخته شد. به منظور پخش یکنواخت ذرات آلومینا در شبکه مس آسیاب کاری در

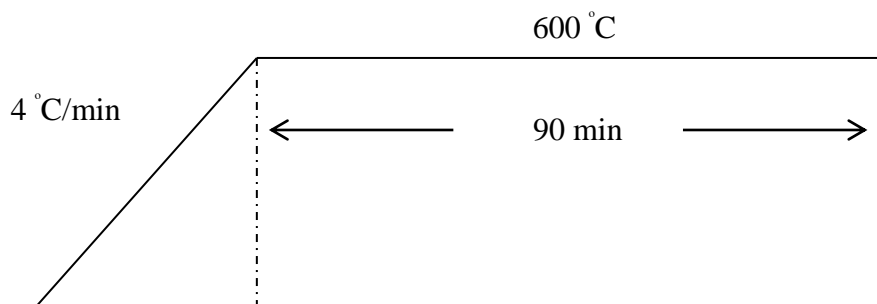
محیط مرطوب و در حضور اتانول انجام گرفت. به دلیل اینکه ممکن بود با افزایش زمان آسیاب کاری اتانول با پودر وارد واکنش شود و فاز نهایی را تغییر دهد، آسیاب کاری را در مدت زمان ۳۰ الی ۴۵ دقیقه انجام دادیم. پس از آسیاب کاری اتانول با استفاده از سشوار خشک و حذف شد.

در مرحله دوم تولید کامپوزیت، برای چسبندگی بیشتر ذرات پودر در حین عملیات پرس از چسب PVA استفاده کردیم. بدین منظور به دلیل اینکه PVA با اتانول واکنش داده و کارایی خود را از دست می-دهد، پس از حذف اتانول مقدار کمی PVA را به پودر اضافه کرده و با کمک آب مقطر آنرا در شبکه کامپوزیت پخش می کنیم و دوباره با کمک سشوار پودر را خشک می کنیم.

پس از آماده سازی پودر کامپوزیت، آنرا با استفاده از دستگاه پرس برقی ۱۵۰ تنی دانشگاه صنعتی شاهرود به قرص تبدیل کردیم. برای اینکار از یک قالب استوانه‌ای با قطر سطح مقطع ۲/۵ سانتی متری که سخت کاری سطحی نیز شده بود استفاده کردیم. پرس و قرص شدن پودرها در فشارهای متفاوت انجام گرفت.

۳-۴-۴- سینتر کردن

پس از انجام پرس کامپوزیت مس-آلومینا، قرص‌های تولید شده جهت سینترینگ در درون کوره ۱۲۰۰ درجه دو منطقه‌ای قرار گرفته است. در این پروژه برای تمامی نمونه‌ها، دمای سینترینگ ۶۰۰ درجه سانتی گراد و نرخ رشد دمایی ۴ درجه بر دقیقه در نظر گرفته شده است.



شکل ۴-۸ طرح شماتیک برنامه دمایی کوره برای سینتر نمونه‌ها

با اتمام عملیات سینترینگ، نمونه‌ها آماده انجام آنالیزهای چگالی‌سنجی، سختی سنجی و هدایت الکتریکی شده‌اند.

۴-۵- ارزیابی نمونه‌های سنتز شده

مقدمه

در این فصل مورفولوژی، خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی نانوساختارهای مس خالص و کامپوزیت مس-آلومینا تهیه شده به روش آسیاب‌کاری مکانیکی و پرس سرد و گرم را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) انجام شده است. برای بررسی ساختار نمونه‌های آماده شده و تغییرات ایجاد شده در ساختار داخلی ذرات پودر، از اندازه‌گیری XRD استفاده شد. لازم به ذکر است که در پروژه اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس فیلیپس مدل Advance-8 با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $1/5405$ آنگستروم در بازه زاویه‌ای $2\theta=20-70$ انجام شده است. برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه four point probe استفاده شده است. همچنین برای سنجش سختی مکانیکی قرص‌های تولید شده از دستگاه سختی سنجی ویکرز استفاده شده است.

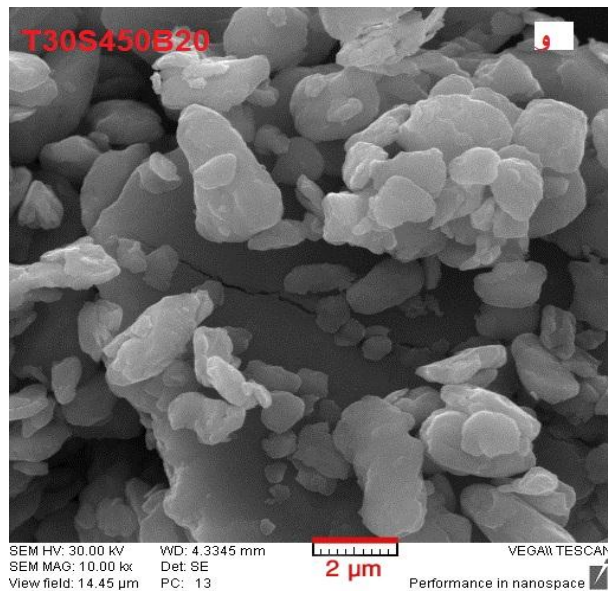
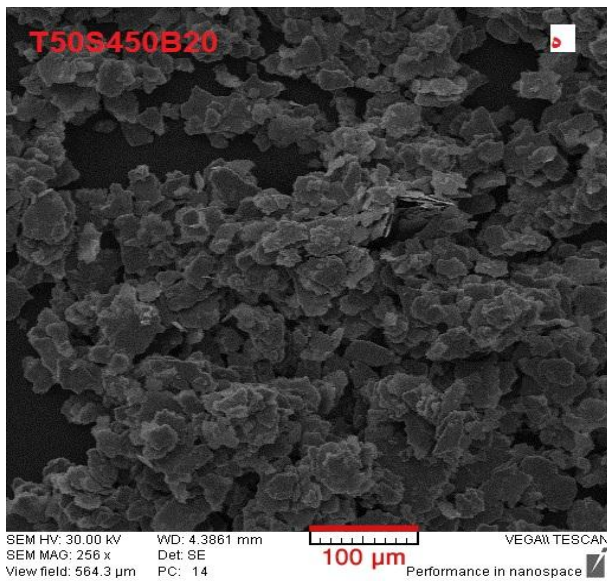
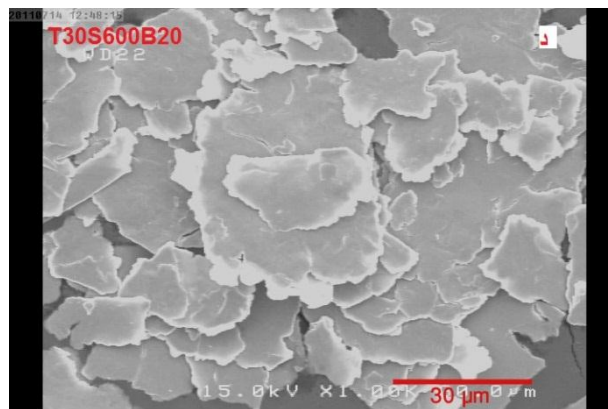
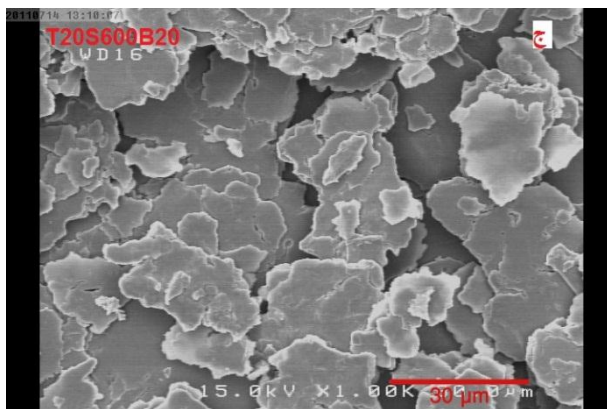
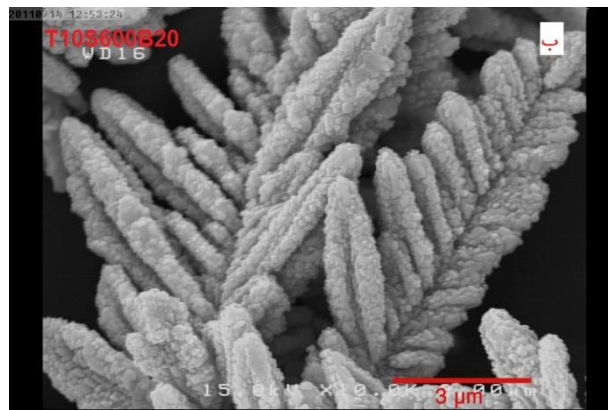
۴-۵-۱- بررسی تأثیر زمان و سرعت آسیاب‌کاری روی مورفولوژی سطح نانوساختارهای مس

سنتز شده

زمان آسیاب‌کاری مکانیکی یکی از مهمترین پارامترهای آسیاب‌کاری پودرها می‌باشد. معمولاً زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار بین شکست ذرات و جوش سرد بین آنها انتخاب شده است. زمان وابسته به عوامل مختلفی مانند نوع آسیاب، شدت آسیاب‌کاری، BPR و دمای آسیاب‌کاری می‌باشد که با توجه به هر ترکیبی از این پارامترها و خصوصیات پودر باید تنظیم شود. باید این را هم در نظر بگیریم که اگر پودر

بیشتر از زمان مورد نیاز آسیاب کاری شود میزان آلودگی پودر افزایش می‌یابد و برخی فازهای ناخواسته بویژه برای فلزهای واکنش‌پذیر مانن تیتانیوم و زیرکونیوم شکل می‌گیرد [۲۱].

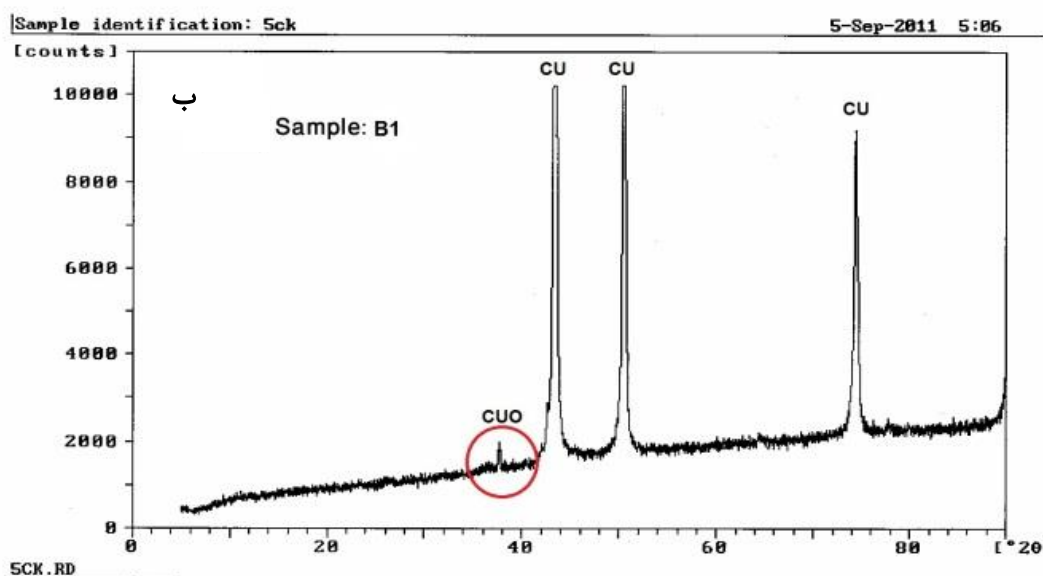
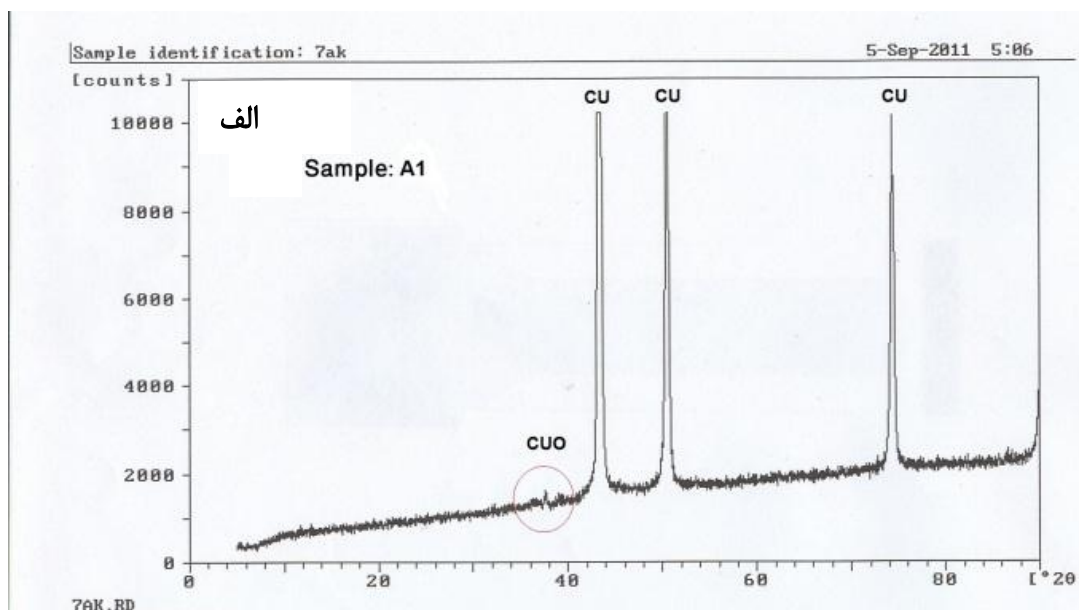
با توجه به اهمیت مورفولوژی سطح در نمونه‌های نانوساختار ابتدا به بررسی این ویژگی در نانوذرات تهیه شده در زمان‌های مختلف می‌پردازیم. شکل ۴-۹ تصاویر مربوط به هر کدام از نمونه‌ها را با بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل ۴-۹(الف) و ۴-۹(ب) (نمونه A1) وضعیت شکل‌گیری نانوذرات مس، در بازه ۱۰۰-۳۰ nm را در زمان ۱۰ ساعت تأیید می‌کند. شکل‌های ۴-۹(ج) (نمونه B1) و ۴-۹(د) (نمونه C1) تشکیل نانوذرات مس به صورت پولکی شکل را به ترتیب در زمان‌های ۲۰ و ۳۰ ساعت با سرعت ۶۰۰ rpm تأیید می‌کند. همانطوریکه در شکل ۴-۹(ه) (نمونه D2) مشخص است با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۵۰ ساعت در سرعت ۴۵۰ rpm مشاهده شده است که ذرات پولکی شکل با ابعاد کوچکتر و یکنواخت‌تری سنتز شده است. شکل ۴-۹(و) (نمونه C2) نانوذرات مس در شرایط ۳۰ ساعت آسیاب کاری و سرعت ۴۵۰ rpm را نشان می‌دهد. همانطوریکه در شکل پیداست، در مقایسه با شکل ۴-۹(د) (نمونه C1) که در ۳۰ ساعت آسیاب کاری و با سرعت ۶۰۰ rpm سنتز شده است، نانوذرات مس برای اینکه در سرعت ۴۵۰ rpm به شکل پولکی در بیابند به زمان بیشتری از ۳۰ ساعت نیاز دارند. این تصاویر گویای این حقیقت است که مورفولوژی سطح ساختارهای رشد یافته از حساسیت زیادی نسبت به زمان و سرعت آسیاب کاری برخوردارند.

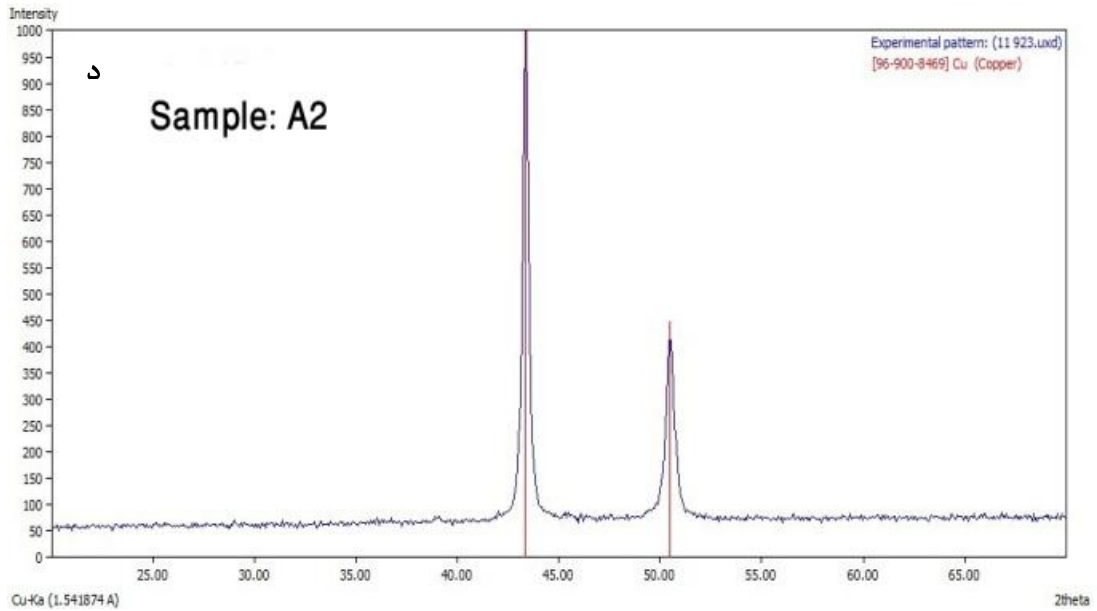
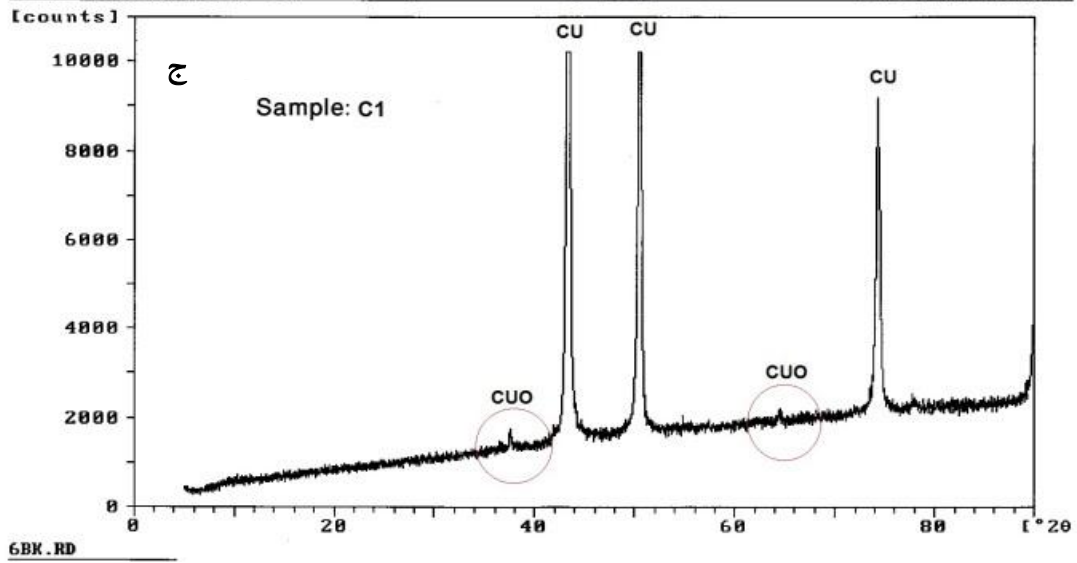


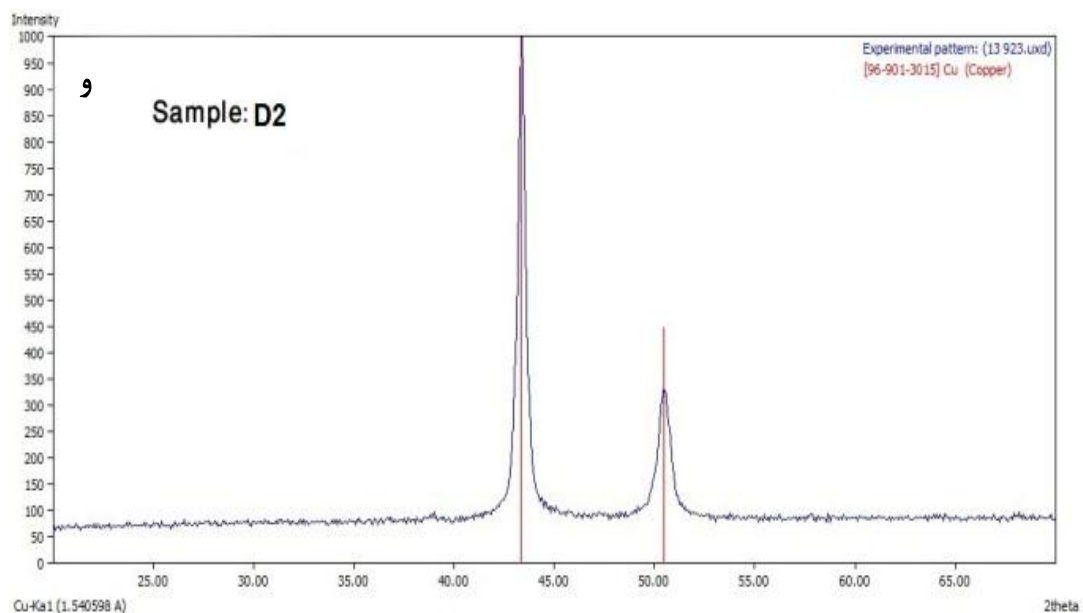
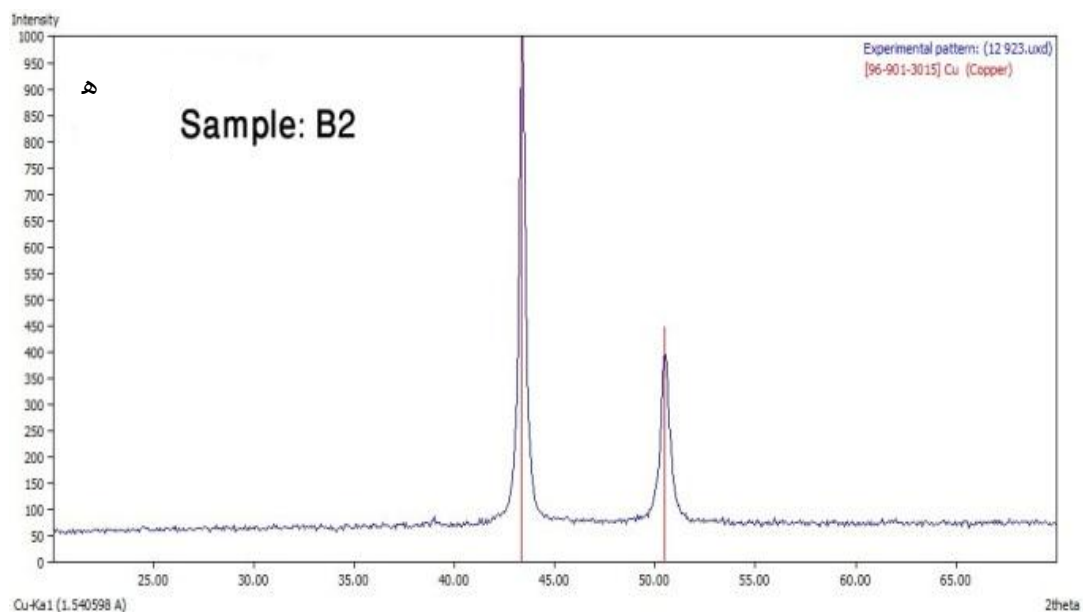
شکل ۴-۹ تصاویر SEM نانوذرات مس سنتز شده

۴-۵-۲- مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های مس سنتز شده با آسیاب سیاره‌ای

شکل ۴-۱۰ طیف XRD مربوط به نمونه‌های آسیاب شده را نشان می‌دهد که موقعیت این قله‌ها متناظر با قله‌های پراش مربوط به مس با ساختار مکعبی است.







شکل ۴-۱۰ طیف XRD نمونه‌های مس خالص سنتز شده به روش آسیاب کاری مکانیکی

در شکل‌های ۴-۱۰-الف)، (ب) و (ج) مشاهده می‌شود که با انجام آسیاب کاری در اتمسفر هوا مس با اکسیژن موجود در اتمسفر آسیاب کاری وارد واکنش شده و فاز CuO تشکیل می‌شود، در صورتیکه وقتی آسیاب کاری در اتمسفر گاز آرگون انجام می‌شود پیک CuO در طیف XRD ظاهر نشده است. همچنین در شکل‌های ۴-۱۰-الف)، (ب) و (ج) با افزایش زمان آسیاب کاری، تعداد و شدت پیک‌های CuO زیاد می‌شود

که این می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری اندازه دانه‌ها کوچکتر و سطح تماس بیشتر شده و در نتیجه میزان واکنش‌پذیری پودر افزایش یافته است که باعث شده اکسیژن محیط با مس وارد واکنش شده و فاز CuO تشکیل گردد.

با استفاده از رابطه شرر (معادله ۴-۱) اندازه دانه‌ها را می‌توان محاسبه کرد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-4)$$

در این فرمول λ طول موج پرتو X و β تمام پهنا در نیمه بیشینه ($FWHM^i$) قله پراش در زاویه 2θ است. مقادیر زاویه پراش، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ($FWHM$) (β در رابطه شرر) و اندازه دانه‌ها در نمونه های مورد بررسی در جدول (۴-۳) نشان داده شده است.

در رابطه شرر، β بر حسب رادیان می‌باشد.

جدول ۴-۳- مقادیر زاویه ای قله پراش، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک‌ها برای نمونه های مس در زمان های مختلف با دو سرعت ۶۰۰ rpm و ۴۵۰

نمونه	(2θ)(drgree)	β(drgree)	D (nm)
A1	۴۳/۵۶۵	۰/۳۸	۲۲/۵
B1	۴۳/۲۳	۰/۳۸۹	۲۰/۴۲
C1	۴۳/۵۴	۰/۴۱۷	۱۹/۰۵
A2	۴۳/۳۶۹	۰/۳۷۳	۲۳
B2	۴۳/۳۸۳	۰/۳۹۳	۲۱/۸
D2	۴۳/۳۸۳	۰/۴۶۶	۱۸/۴

i- Full Width of Half Maximum (FWHM)

با مقایسه اندازه دانه‌ها مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان آسیاب‌کاری در یک سرعت معین اندازه دانه‌ها کوچکتر می‌شود، زیرا با افزایش زمان، انرژی بیشتری از گلوله‌ها به پودر منتقل می‌شود و در نتیجه اندازه ذرات کاهش می‌یابد. همچنین با مقایسه نمونه‌های A2 و B2 با یکدیگر مشاهده می‌شود که وقتی از ۱ درصد اسید استتاریک به عنوان PCA در آسیاب‌کاری نمونه B2 استفاده شد اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. زیرا اسید استتاریک روی سطح پودر نشسته و باعث شده تا به یکدیگر جوش نخورند و در نتیجه فرآیند شکست ذرات زودتر اتفاق افتاده و در زمان مشابه نسبت به نمونه A2 اندازه دانه‌ها کوچکتر گردد.

۴-۵-۳- مطالعه خواص فیزیکی کامپوزیت مس/آلومینا

۴-۵-۳-۱- چگالی سنجی

پس از انجام عملیات سینترینگ، قطر و ارتفاع قرص‌های تولید شده اندازه‌گیری شد و چگالی آنها با کمک رابطه $\rho = \frac{m}{v}$ اندازه‌گیری شد و با مقدار تئوری آن که با استفاده از رابطه ۴-۲ محاسبه شده است، مقایسه شد.

$$\rho_{\text{تئوری}} = \frac{\rho_{\text{ALO}}\rho_{\text{Cu}}}{w_{\text{ALO}}\rho_{\text{Cu}} + w_{\text{Cu}}\rho_{\text{ALO}}} \quad (۲-۴)$$

که w_{ALO} درصد وزنی آلومینا، w_{Cu} درصد وزنی مس، ρ_{Cu} چگالی مس و ρ_{ALO} چگالی آلومینا می‌باشد. مقادیر محاسبه شده در جدول ۴-۴ آورده شده است.

مقدار چگالی گزارش شده برای هر نمونه مقدار چگالی میانگین دو و یا تعداد بیشتری نمونه در شرایط یکسان می‌باشد. با داشتن چگالی اندازه‌گیری شده و چگالی تئوری کامپوزیت می‌توان میزان تخلخل هر کامپوزیت را با کمک فرمول‌های زیر محاسبه کرد [۳۱].

$$\rho_c = V_{\text{ALO}} \rho_{\text{ALO}} + (1 - V_{\text{ALO}} - X) \rho_{\text{Cu}} \quad (۳-۴)$$

که X حجم تخلخل، ρ_{ALO} چگالی آلومینا، V_{ALO} درصد حجمی آلومینا در کامپوزیت و ρ_{cu} چگالی مس می‌باشد. با تخلخل صفر، چگالی تئوری کامپوزیت، $\rho_{c,th}$

$$\rho_{c,th} = V_{ALO} \rho_{ALO} + (1 - V_{ALO}) \rho_{cu} \quad (4-4)$$

می‌باشد.

با مقایسه روابط (۳-۴) و (۴-۴) داریم:

$$.X = \frac{\rho_{th} - \rho_c}{\rho_{cu}} \quad (5-4)$$

در این پایان‌نامه، برای انجام محاسبات چگالی مس خالص 8.92 g/cm^3 ، آلومینای میکرومتری 4 g/cm^3 و آلومینای نانومتری 2.7 g/cm^3 در نظر گرفته شده است.

با توجه به شکل ۴-۱۱ در کامپوزیت مس-آلومینا با افزایش فشار پرس، چگالی آنها نیز افزایش می‌یابد و متناظر با آن مطابق شکل ۴-۱۲ تخلخل نمونه‌ها کم می‌شود. همانطوریکه در شکل ۴-۱۱ پیداست هنگامیکه فشار به ۴۰۰ مگاپاسکال می‌رسد نسبت به فشارهای کمتر تأثیر درصد‌های وزنی آلومینا در میزان چگالی کامپوزیت نمایان می‌شود به طوریکه کامپوزیت $\text{Cu}/4\text{wtAl}_2\text{O}_3$ کمترین چگالی و نانوکامپوزیت $\text{Cu}/3\text{wtAl}_2\text{O}_3$ بیشترین مقدار چگالی را دارد.

برای اینکه تأثیر دمای سینتر کردن را بر روی چگالی نمونه‌ها بررسی کنیم نمونه‌هایی که با ۴ درصد آلومینا تهیه شده بودند را در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون برای مدت مشابه با نمونه‌های قبلی سینتر کردیم. همانطور که در شکل ۴-۱۳ مشاهده می‌کنیم با افزایش دمای سینتر در یک فشار یکسان میزان تخلخل نمونه‌ها هم برای کامپوزیت نانومتری و هم کامپوزیت میکرومتری کاهش و در نتیجه چگالی آنها افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دمای سینترینگ پدیده نفوذ بهتر و زودتر اتفاق افتاده و هوای به دام افتاده در کامپوزیت خارج شده و مس ملتهب (بسیار داغ) شده جای آن را می‌گیرد و به انجام عملیات نفوذ کمک می‌کند [۳۲].

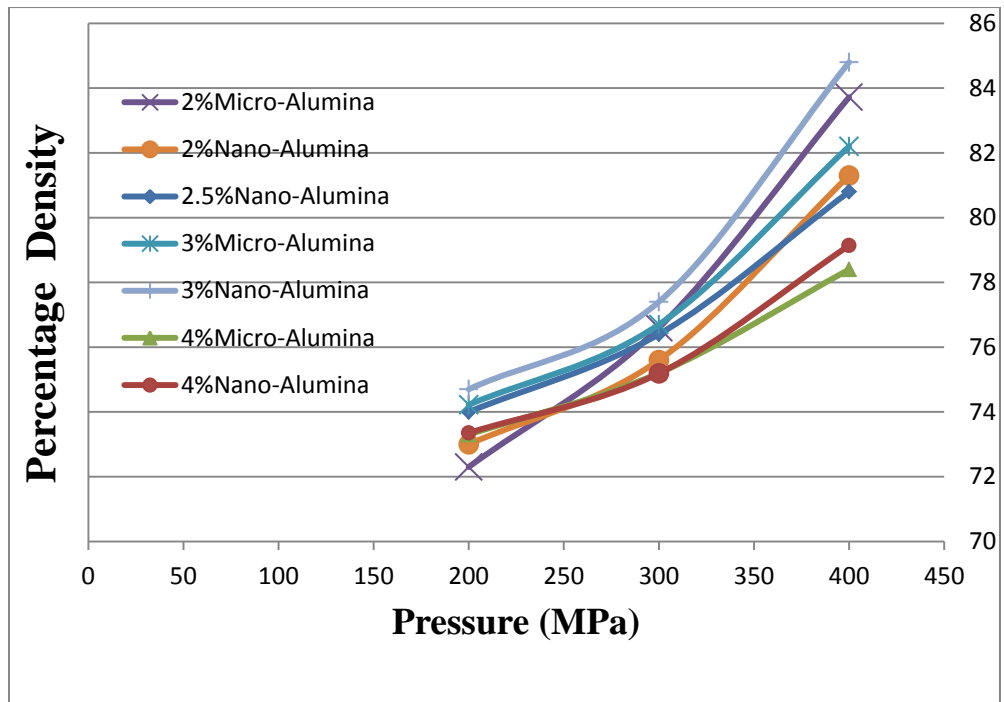
جدول ۴-۴ - چگالی عملی و نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینای سنتز شده

تخلخل %	چگالی عملی % چگالی تنوری	چگالی عملی (g/cm ³)	درصد آلومینا- فشار پرس	تخلخل %	چگالی عملی % چگالی تنوری	چگالی عملی (g/cm ³)	درصد آلومینا- فشار پرس
۲۵/۸۸	٪ ۷۳	۶/۲۳	2%N-200 Mpa	۲۶/۱	٪ ۷۴	۶/۶	0%-200 Mpa
۲۳/۲۹	٪ ۷۵/۶	۶/۴۶	2%N-300 Mpa	۲۳/۱۴	٪ ۷۶/۸۶	۶/۸۶	0%-300 Mpa
۱۷/۹۲	٪ ۸۱/۳	۶/۹۴	2%N-400 Mpa	۱۷	٪ ۸۳	۷/۴۱۴	0%-400 Mpa
۲۴/۶۷	٪ ۷۴	۶/۲۴	2.5%N- 200Mpa	۲۷/۰۱	٪ ۷۲/۳	۶/۳	2%M ⁱ - 200Mpa
۲۲/۳۱	٪ ۷۶/۴	۶/۴۵	2.5%N- 300Mpa	۲۲/۸۴	٪ ۷۶/۶	۶/۶۸	2%M-300 Mpa
۱۸/۱۷	٪ ۸۰/۸	۶/۸۲	2.5%N- 400Mpa	۲۰/۷۲	٪ ۷۸/۷۸	۶/۸۷	2%M-400 Mpa
۱۵/۱۲	٪ ۸۴	۷/۰۸۲	2.5%N- 500Mpa	۲۴/۸۶	٪ ۷۴/۲۲	۶/۳۹	3%M- 200Mpa
۲۳/۶۳	٪ ۷۴/۷	۶/۲۴	3%N-200Mpa	۲۲/۵۱	٪ ۷۶/۷	۶/۶	3%M-300 Mpa
۲۱/۱۳	٪ ۷۷/۴	۶/۱۳	3%N-300Mpa	۱۷/۱۳	٪ ۸۲/۲	۷/۰۸	3%M-400 Mpa
۱۴/۲۲	٪ ۸۴/۸	۷/۰۸	3%N-400Mpa	۲۵/۴۲	٪ ۷۳/۳	۶/۲۴	4%M- 200Mpa
۲۳/۸۲	٪ ۷۴	۶/۰۵	*4%N-200Mpa	۲۳/۶۳	٪ ۷۵/۲	۶/۴	4%M-300 Mpa
۱۵/۵۶	٪ ۷۵/۷	۶/۷۹	*4%N-300Mpa	۲۰/۱۶	٪ ۷۸/۴	۶/۶۷	4%M-400 Mpa
۱۲/۸۸	٪ ۸۶	۷/۰۳	*4%N-400Mpa	۲۴/۸۵	٪ ۷۳/۳۵	۶	4%N ⁱⁱ - 200Mpa
۱۹/۱۱	٪ ۷۹/۱۴	۶/۴۷	4%N-400Mpa	۲۲/۷۳	٪ ۷۵/۱۹	۶/۱۵	4%N-300Mpa

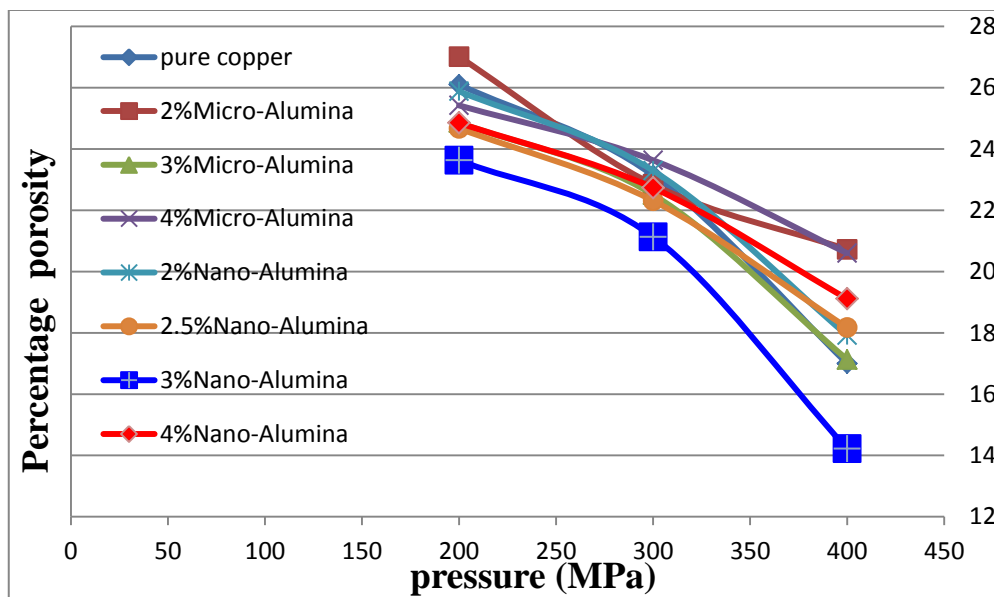
i- MicroMetric Size

ii- NanoMetric Size

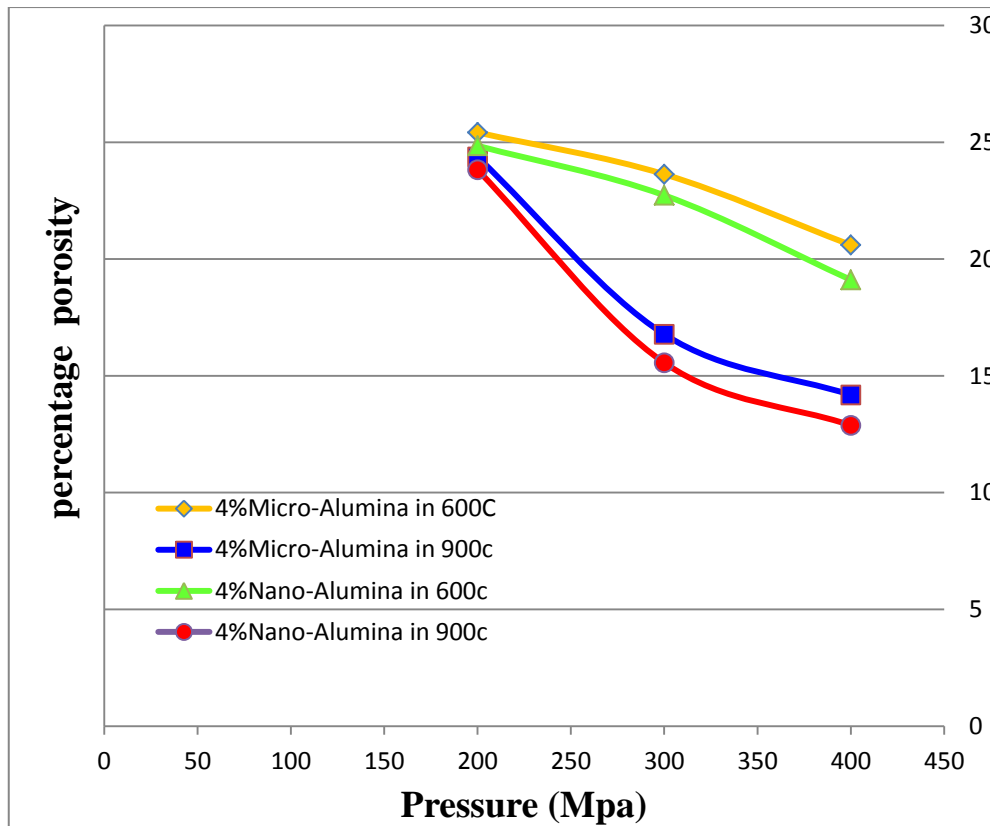
* نمونه‌های سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۴-۱۴ چگالی نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینا در شرایط فشار و درصدهای وزنی مختلف



شکل ۴-۵ تخلخل نسبی کامپوزیت‌های مس-آلومینا در شرایط فشار و درصدهای وزنی مختلف



شکل ۴-۶ تخلخل نسبی کامپوزیت مس-آلومینا با ۴٪ وزنی آلومینا در دماهای ۶۰۰ °C و ۹۰۰ °C

۴-۵-۳-۲- رسانایی الکتریکی

رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های مس-آلومینا اندازه‌گیری شد که در جدول ۴-۵ لیست شده است.

رسانایی الکتریکی با دستگاه کاوه چهار سوزنی (four point probe) مدل JANDEL در آزمایشگاه STM

دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد.



شکل ۴-۷ دستگاه Four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود

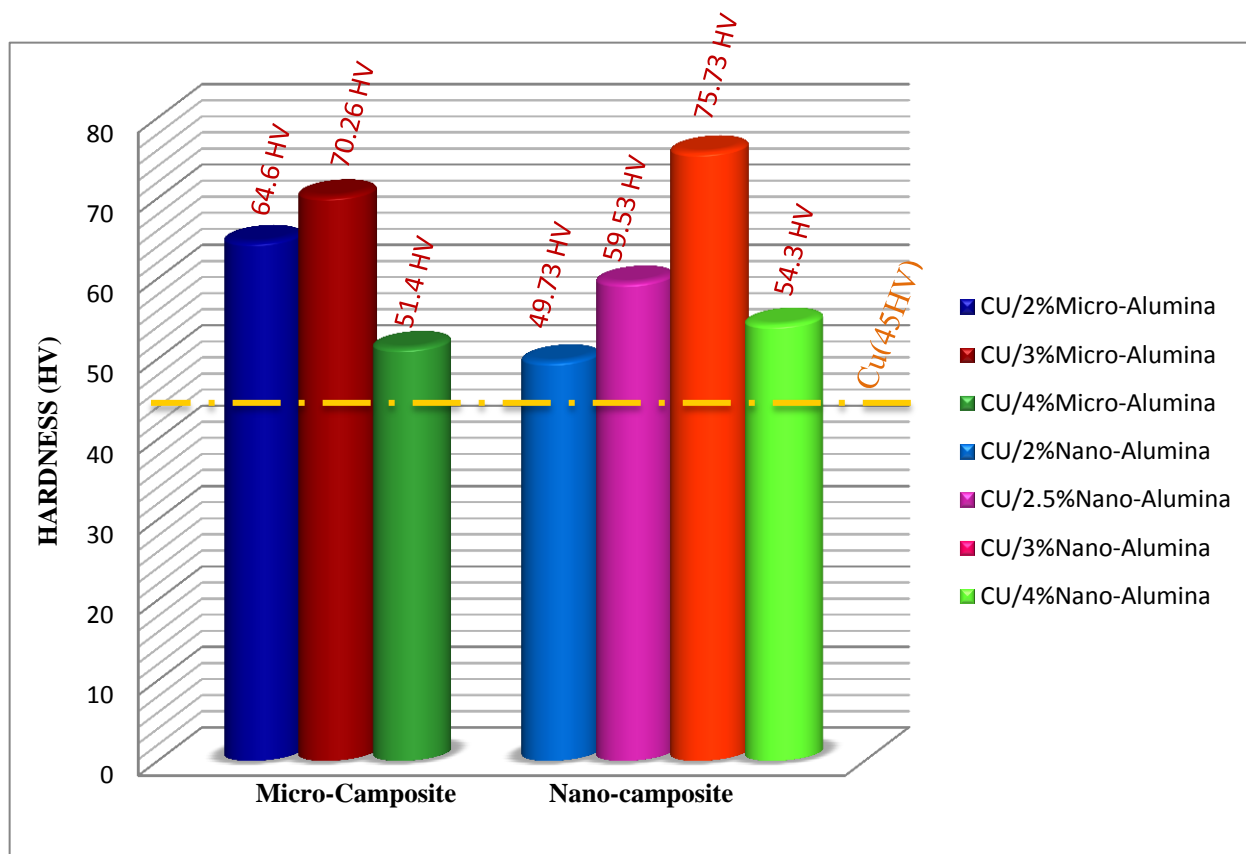
با توجه به جدول ۴-۵ مشاهده می‌شود هنگامیکه در یک درصد مشابه از آلومینا با اندازه‌های متفاوت استفاده شد در ابعاد نانو مقاومت الکتریکی نمونه‌ها افزایش یافت. زیرا با کاهش اندازه آلومینا، سطح فصل مشترک‌ها زیاد شده و با افزایش آن پراکندگی الکترون زیاد شده است، در نتیجه رسانایی الکتریکی کاهش یافته است. همچنین در این تحقیق وقتی درصد آلومینای کامپوزیت زیاد شد، رسانایی الکتریکی کاهش یافت. رسانایی الکتریکی Al_2O_3 بسیار کمتر از مس می‌باشد و با افزایش مقدار Al_2O_3 در کامپوزیت، رسانایی الکتریکی کاهش می‌یابد. در این تحقیق کامپوزیت میکرومتری مس-آلومینا با ۲ درصد Al_2O_3 بیشترین رسانایی الکتریکی را دارد [۳۳].

جدول ۴-۵- رسانایی الکتریکی کامپوزیت مس-آلومینای سنتز شده در این تحقیق

درصد آلومینا	اندازه ذرات	مقاومت الکتریکی	درصد آلومینا	اندازه ذرات	مقاومت الکتریکی
۲	$40 \mu m$	$24 m\Omega\text{-cm}$	۲	$60 nm$	$28 m\Omega\text{-cm}$
۳	$40 \mu m$	$26/5 m\Omega\text{-cm}$	۳	$60 nm$	$27/8 m\Omega\text{-cm}$
۴	$40 \mu m$	$29 m\Omega\text{-cm}$	۴	$60 nm$	$29/75 m\Omega\text{-cm}$

۴-۵-۳-۳- سختی

سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تست سختی ویکرز اندازه‌گیری شد. سختی هر نمونه سه بار اندازه‌گیری شد و مقدار میانگین اندازه‌گیری‌ها بعنوان سختی نمونه‌ها ثبت شد. سختی نمونه‌ها در محدوده HV ۴۵-۷۶ بود که در نمودار زیر آورده شده است. بعنوان مرجع مقایسات، سختی مس خالص HV ۴۵ می‌باشد.



شکل ۴-۸ نمودار سختی نمونه‌های پرس شده در فشار ۳۰۰ مگاپاسکال

با توجه به شکل ۴-۱۵ مشاهده می‌شود که در کامپوزیت‌های سنتز شده سختی نانوکامپوزیت‌ها از ۲ درصد وزنی آلومینا تا ۳ درصد افزایش می‌یابد و در ۴ درصد افت می‌کند. همچنین در میکروکامپوزیت‌ها با افزایش درصد آلومینا از ۲ به ۳ درصد سختی افزایش و در ۴ درصد کاهش می‌یابد.

در بین نمونه‌های سنتز شده نانوکامپوزیت $CU/3\%wtAl_2O_3$ با سختی $75.73 HV$ از بیشترین سختی در بین نمونه‌ها برخوردار است.

۴-۶- نتیجه‌گیری

با توجه به مباحث انجام شده در بخش‌های قبل و نتایج تجربی آنالیزهای انجام شده روی نمونه‌های سنتز شده را به صورت زیر خلاصه می‌کنیم:

۱- نانوذرات مس با موفقیت سنتز شدند و توانستیم به ساختارهای نانودندریته‌های مس و نانوپوسته‌های مسی با ضخامت چند ده نانومتر برسیم.

۲- نانو پوسته‌های مسی از مقاومت بسیار خوبی در برابر اکسید شدن از خود نشان می‌دهند و گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهایی که امکان اکسید شدن مس در آن وجود دارد می‌باشد.

۳- آسیاب‌کاری مس در اتمسفر گاز آرگون باعث عدم تشکیل فازهای ناخواسته مثل CUO به دلیل واکنش اتمسفر آسیاب‌کاری با پودر مس می‌شود.

۴- کامپوزیت مس-آلومینا با درصدهای وزنی مختلف در فشارهای متفاوت پرس و سینتر شد که نانوکامپوزیت $CU/3\%wtAl_2O_3$ در بین کامپوزیت‌های سنتز شده از بیشترین چگالی و سختی (با ۶۸ درصد افزایش نسبت به مس خالص) و کمترین تخلخل برخوردار بوده که می‌تواند بهترین درصد ترکیبی برای این نوع کامپوزیت مس جهت کاربردهای مختلف باشد.

۵- امکان تولید نیمه صنعتی این محصولات با توجه به آسانی روش ساخت و هزینه پایین تولید و نیز گستره وسیع کاربردهای آن در صنایع مختلف وجود دارد.

- [1] M. Abbasi, S.A. Sajjadi, M. Azadbeh. *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010) 171–175.
- [2] A.C. Dodd, K. Raviprasad, P.G. McCormick, *Scr. Mater.* 44 (2001) 689.
- [3] D. W. Lee, B. K. Kim, “Nanostructured Cu–Al₂O₃ composite produced by thermochemical process for electrode application”, *Mater. Lett.* 58(3-4) (2004) 378-383
- [4] W.F. Wang, “Effect of Particle Size and Copper Content on W-Cu Electrodes”, *Powder metallurgy*, vol.40, no. 4, 1997, pp.295-300.
- [5] S. Lianga, Z. Fana, L. Xua, L. Fangb, “Kinetic analysis on Al₂O₃/Cu composite prepared by mechanical activation and internal oxidation”, *Composites A* 35(12) (2004) 1441-1446.
- [6] P. K. Jena, E. A. Brocchi, I. G. Solorzano, M. S. “Identification of a third phase in Cu–Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes”, *Motta, Mater. Sci. Eng. A* 371 (2004) 72-78.
- [7] V. Rajkovic, D. Bozic, M. Jovanovic, “Properties of copper matrix reinforced with nano- and micro-sized Al₂O₃ particles”, *J. Alloys Compounds* 459(1-2) (2008) 177-184
- [8] A. Mortensen, “Solidification of Metal Matrix Composites”, P. Rohatgi (ed), TMS, 1990, pp. 1.
- [9] Benjamin, J. S. (1990). *Metal Powder Rep.* 45:122-127.
- [10] Eermakov, A. E., Yurchikov, E. E., Barinov, V. A. (1981). *Phys. Met. Metallogr.* 52(6):50-58.
- [11] Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., Scarbrough, J. O. (1983). *Appl. Phys. Lett.* 43:1017-1019.
- [12] Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Berlin: Akademie Verlag.
- [13] McCormick, P. G. (1995). *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals* 36:161-169.

- [14] Takacs, L. (1996). In: Suryanarayana, C., et al., eds. Processing and Properties of Nanocrystalline Materials. Warrendale, PA: TMS, pp. 453–464.
- [15] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical Alloying and Milling. 4: 41-44.
- [16] Yamada, K., Koch, C. C. (1993). J. Mater. Res. 8:1317-1326.
- [17] Di, L. M., Bakker, H. “Phase transformation of the compound V₃Ga induced by mechanical grinding”, J. Phys. C: Condens. Matter. (1991) 3:3427-3432.
- [18] Haringa, J. L., Cook, B. A., Beaudry, B. J. “Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si-Ge”, J. Mater. Sci. (1992) 27:801-804.
- [19] Kaloshkin, S. D., Tomlin, I. A., Andrianov, G. A., Baldokhin, U. V., Shelekhov, E. 35-238:565-570. (1997). Mater. Sci. or. V.
- [20] Pochet, P., Tominez, E., Chaffron, L., Martin, G. (1995). Phys. Rev. B52:4006-4016.
- [21] Suryanarayana, C. (1995). Intermetallics 3:153-160.
- [22] Guo, W., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S., Padella, F. (1994). J. Mater. Sci. 29:2436-2444.
- [23] Park, Y.-H., Hashimoto, H., Watanabe, R. (1992). Mater. Sci. For. 88-90:59-66.
- [24] Gavrilov, D., Vinogradov, O., Shaw, W. J. D. (1995). Poursartip, A., Street, K., eds., Proc. Int. Conf. on Composite Materials, ICCM-10. Vol. 3. Cambridge, UK: Woodhead, p. 11.
- [25] Sa Lisboa, R. D., Perdigão, M. N. R. V., Kiminami, C. S., Botta F, W. J. (2002). Mater. Sci. for. 386-88:59-64
- [26] Ogino, Y., Yamasaki, T., Maruyama, S., Sakai, R. “Non-equilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys”. (1990). J. Non-Cryst. Solids 117-118: 737-740.
- [27] Qin Y, Chen L, Shen H. J Alloys and Compounds 1997;256:230-233.

- [28] Koch, C. C., Pathak, D., Yamada, K. (1993). In: deBarbadillo, J. J., et al., eds. Mechanical Alloying for Structural Applications. Materials Park, OH: ASM International, pp. 205-212.
- [29] Lee, C. H., Mori, M., Fukunaga, T., Mizutani, U. (1990). Jpn. J. Appl. Phys. 29: 540-544.
- [31] Pranav K. Deshpande. "Wear Resistance and Electrical Property of Infrared Processed Copper/Tungsten Carbide Composites". A Phd thesis in Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati. P:45.
- [30] Suryanarayana, C. (2004). Mechanical Alloying and Milling. 6: 83-94.
- [32] E.A. Brandes and G.B. Brook, General physical properties, Oxford; Boston: Butterworth- einemann, 1992, pp. 146-147.
- [33] Akhtar F, Askari SJ, Shah KA, Duac X, Guo S. "Mater Charac 60 (2009) p. 327.

پیوست الف

سختی

سختی (Hardness) بعنوان مقاومت یک ماده در مقابل تغییر شکل پلاستیکی و یا فرو رفتن ماده سخت‌تر دیگری در آن تعریف شده است.

سختی یک خاصیت تعریف شده فیزیکی و استاندارد نیست. زیرا به وسیله عددی که از طریق یکی از روش‌های بکار برده شده بدست می‌آید تعیین می‌شود.

سختی معمولاً حاکی از مقاومت در برابر تغییر شکل است و این خاصیت در فلزات برای مهندسان طراح، غالباً یک کمیت معین و از نظر اندازه گیری ساده است که اطلاعاتی از استحکام و عملیات حرارتی فلز را ارائه می‌دهد.

بسته به نحوه اجرای آزمایش سختی، بطورکل، سه نوع مقیاس عمومی سختی وجود دارد:

۱- سختی خراش

۲- سختی فرورفتگی

۳- سختی برگشت یا انعکاس

در مورد فلزات فقط سختی فرورفتگی اهمیت مهندسی عمده‌ای دارد.

سختی خراش معمولاً برای معدن شناسان اهمیت درجه اولی دارد. کانیهای مختلف و سایر مواد با این مقیاس سختی و بر حسب قابلیت خراش دادن یکدیگر طبقه بندی می‌شوند و واحد آن نیز موس است. به عنوان مثال الماس دارای سختی ده موس است.

استانداردها

DIN50150: تبدیل مقادیر سختی به واحدهای دیگر (استاندارد اروپا)

EN10003: آزمایش سختی به روش برنیل (استاندارد اروپا)

ASTM E110: تبدیل مقادیر سختی به واحدهای دیگر (استاندارد آمریکا)

ASTM E92: آزمایش سختی به روش ویکرز (استاندارد آمریکا)

ASTM E18: آزمایش سختی به روش راکول (استاندارد آمریکا)

شرایطی که یک نمونه آزمایش سختی باید دارا باشد تا سختی با دقت زیاد بدست آید

- ۱- نمونه‌های تهیه شده می‌تواند شکل‌های منظم و یا نامنظمی داشته باشد. مشکلی در مورد شکل‌های منظم برای ثابت کردن آن بر روی میز دستگاه وجود ندارد. ولی در مورد شکل‌های نامنظم می‌بایستی از گیره‌های مخصوص استفاده کرد.
- ۲- دو مقطع نمونه کاملاً مسطح و موازی باشد.
- ۳- سطح بالایی نمونه که با نگه دارنده تماس دارد می‌بایستی توسط سمباده صیقلی شود.
- ۴- نقاطی که بعنوان محل سختی سنجی استفاده می‌شود زیاد به لبه خارجی نمونه نزدیک نباشد که امکان تغییر شکل دادن آن نقطه وجود دارد.
- ۵- نقاطی که برای سختی سنج استفاده می‌شوند حداقل ۳ تا ۵ برابر قطر اثر فرو رونده یا Indentor با یکدیگر فاصله داشته باشند.
- ۶- ضخامت نمونه مورد آزمایش کمتر از ۵ تا ۱۰ برابر عمق اثر نباشد.

مدلی برای سختی مواد

پیش بینی سختی اجسام از روی ساختار اتمی مولکولی آنها کار خیلی سختی است. به نظر می‌آید یکی از خاصیت‌های پیوندهای اتمی بنام یونیدگی (ionicity)، با سختی مواد در ارتباط باشد. "سختی" یعنی توانایی مقاومت کردن مواد در برابر خراشیده شدن یا تو رفتگی بوسیله‌ی چیزی دیگر. یونیدگی به مقاومت پیوندهای اتمی برای تشکیل مولکول ربط دارد. در یک ماده‌ی اصطلاحاً هم ظرفیت کووالانسی (Covalent)

مثل الماس، ژرمانیوم یا سیلیکن، هر کدام از جفتهای اتمی یک جفت الکترون به اشتراک می‌گذارند تا پیوند اتمی تشکیل دهند. در مواد هم ظرفیت قطبی کووالانس (polar covalent) بی تقارنی‌هایی مشاهده می‌شود و اتمهایی ممکن است نفوذ و سهم بیشتری از الکترونها را پیوندی داشته باشند. در حالت نهایی، یعنی در ماده‌ی یونیده یک اتم یک الکترون از اتم مجاور خود می‌گیرد و این دو اتم به هم پیوند می‌خورند. این جاذبه‌ی الکتروستاتیکی که "پیوند یونی" نامیده می‌شود بیشترین درجه‌ی بخشش را نمایش می‌دهد و به همین دلیل بسیار شل و ول هستند. در پیوند هم ظرفیت (کووالانس) کمترین بخشش مشاهده می‌شود و هر دو سهم یکسانی از بخشش را دارند و به همین دلیل این پیوند سفت است.

سختی برنیل

این روش سختی سنجی عبارت است از ایجاد فرورفتگی در سطح فلز بوسیله یک گلوله فولادی به قطر ۱۰ میلی‌متر با نیروی معمول 3000 kg برای فلزات نرم که تا 500 kg کاهش می‌یابد تا از عمیق شدن زیاد اثر فرورفتگی اجتناب شود. بار در زمان استاندارد که معمولاً ۳۰ ثانیه است وارد شده و قطر فرورفتگی پس از برداشتن بار با یک میکروسکوپ معمولی / کم قدرت قابل اندازه‌گیری می‌باشد. میانگین قطرهای عمود بر هم در اثر فرورفتگی را باید به دست آورد. سطحی که فرورفتگی روی آن ایجاد می‌شود باید نسبتاً صاف و بدون جرم و گرد و غبار باشد.

عدد سختی برنیل (HB) برحسب بار تقسیم بر مساحت داخلی فرورفتگی بیان می‌شود. این روش معمولاً برای فلزات آهن و غیر آهن با سختی پائین یا متوسط به کار می‌رود. پس در آزمایش برینل از یک ساچمه فولادی سخت شده به قطر D بعنوان فرورونده استفاده می‌شود که با نیروی F به آرامی و بطور یکنواخت (بدون ضربه) بر سطح صیقلی شده‌ی قطعه مورد آزمایش بطور عمودی فشار داده خواهد شد.

پس از حذف نیرو و برداشتن ساچمه از روی قطعه ابتدا مقدار تغییر شکل کشسانی باز گشت نموده و تغییر شکل پلاستیکی بصورت حفره‌ای به قطر d و عمق t در سطح قطعه ایجاد می‌شود.

قطر اثر ایجاد شده توسط میکرومتر اندازه گیری می شود و سپس عدد سختی برینل (BHN) از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$\text{BHN} = \frac{F}{A} = \frac{F}{\pi Dt}$$

برای بدست آوردن عمق H از دو رابطه ی هندسی زیر استفاده می نمائیم:

$$\text{tg } \theta = \frac{d/2}{D-t} \quad \text{و} \quad \text{tg } \theta = \frac{t}{d/2}$$

چون یک طرف دو رابطه ی فوق با هم برابر است پس طرفین دوم آنها نیز با هم برابر است:

$$\frac{t}{d/2} = \frac{d/2}{D-t}$$

$$4t^2 - 4Dt + d^2 = 0$$

$$t = \frac{1}{2} (D \pm \sqrt{D^2 - d^2})$$

بنابراین سختی برینل از رابطه زیر بدست می آید:

$$\text{BHN} = \frac{2F}{\pi D \left[D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]}$$

ولی در عمل برای صرفه جویی در وقت و سهولت از فرمول بالا محاسبه نمی کنند. بلکه با اندازه گیری قطر اثر عدد سختی برینل را مستقیماً از جداولی که همراه دستگاه اندازه گیری است تعیین می نمایند.

سختی برینل با تغییر قطر ساچمه و مقدار نیرو تغییر می کند. مقدار نیرویی را که وارد می کنیم با توجه به فرمول بدست آمده میتوان بصورت $F = XD^2$ نوشت که $X = \frac{F}{D^2}$ را "درجه نیرو" می نامند. درجه نیرو

و قطر ساچمه را نسبت به جنس نمونه مورد آزمایش و ضخامت آن باید طوری انتخاب نمائیم که پس از برداشت نیرو از روی نمونه قطر اثر ساچمه (d) بین ۰/۲ تا ۰/۷ قطر ساچمه (D) باشد. چنانچه قطر (d) کوچکتر از ۰/۲D باشد محیط یا لبه فرو رفتگی بخوبی نمایان نمی گردد. لذا برای اینکه سختی های بدست

آمده برای مواد مختلف قابل مقایسه باشد لازم است با یک فرورونده ثابت از نیروهای مختلف استفاده شود بطوری که نسبت $\frac{F}{D^2}$ برای هر فلز مقدار ثابتی باشد. این نسبت برای فولاد و چدن ۳۰ در صد و برای آلیاژهای مس ۱۰ در صد و برای آلیاژهای آلومینیوم ۵ درصد و برای آلیاژهای سرب ۲/۵ درصد می باشد.

معایب روش برینل

- ۳- این روش برای مواد بسیار نرم و بسیار سخت مناسب نیست.
 - ۲- محدودیت در ضخامت نمونه؛ بطوریکه ضخامت آن نباید کمتر از ۲/۵ میلی متر باشد و یا به عبارتی دیگر نباید کمتر از ده برابر عمق فرورفتگی باشد.
 - ۳- لبه فرورفتگی را همیشه نمی توان به راحتی دید و تشخیص آن در مورد برخی از فلزات که دارای رنگ خاصی هستند دشوار است.
- با وجود این معایب روش برینل بسیار ساده است و امتیاز آن در این است که سطح اثر فرورفتگی نسبتاً بزرگ است بطوریکه در اندازه گیری سختی، غیر یکنواختی های بسیار جزئی در نتیجه آزمایش تاثیری ندارند.
- و دیگری اینکه به کمک روابط تقریبی داده شده میتوان حد تسلیم و یا استحکام کششی را تعیین نمود.

سختی ویکرز

سختی ویکرز (Vickers hardness) یکی از معیارهای سختی است که بر اساس مقاومت مواد در برابر فرورونده هرمی شکل از جنس الماس سختی آنها را تعیین می کند. سختی سنجی به این روش اولین بار در سال ۱۹۲۲ توسط اسمیت و ساندلند در ویکرز لیمیتد به عنوان جایگزینی برای سختی برینل توسعه یافت.

در این روش از یک هرم مربع القاعده از جنس الماس به عنوان سمبه (نازل فرورونده) استفاده می‌شود، زاویه بین وجوه مقابل هرم ۱۳۶ درجه است. دلیل انتخاب این زاویه نیز این بوده که با مطلوبترین نسبت قطر فرورفتگی به قطر گلوله در آزمایش سختی برنیل نزدیک است.

عدد سختی ویکرز (HV) بصورت بار مستقیم بر مساحت فرورفتگی تعیین می‌شود. در عمل این مساحت از مقادیر میکروسکوپی و قطرهای اثر محاسبه می‌گردد. در این آزمایش با بدست آوردن دو قطر، می‌توانیم میانگین آنها را محاسبه کنیم و با استفاده از جداول موجود، سختی قطعه را استخراج می‌کنیم.

آزمایش سختی به روش ویکرز(بدلیل دقت بالا) معمولاً برای کارهای تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

آزمایش سختی ویکرز

در این آزمایش از نفوذ یک هرم مربع القاعده و قائم استفاده می‌گردد که جنس آن از الماس مصنوعی است و زاویه رأس آن ۱۳۶ درجه است. این آزمایش اثر کوچکتی روی فلزات باقی گذاشته و ضمناً برای فلزات نرم مناسب‌تر می‌باشد. در آزمایش برنیل چون اثر نیروی وارده شکل گلوله نیز بطور الاستیک تغییر می‌نمود لذا شکل ایجاد شده به نیروی وارده وابسته بود. اما چون در این آزمایش هرم کوچک الماس تغییر شکل نمی‌دهد و شکل ایجاد شده در نمونه آزمایشی به نیروی وارده بستگی نداشته و از این رو جواب‌های بدست آمده دقیق‌تر و قابل تشخیص‌تر است. مثلاً سختی ویکرز ۶۰۰ دو برابر سختی ویکرز ۳۰۰ است ولی در آزمایش برنیل این مقیاس و تناسب برقرار نیست.

فرمول سختی ویکرز

$$VHN = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin 22}{d^2} = \frac{1.8544F}{d^2}$$

F بر حسب کیلو گرم نیرو (و یا نیوتن) و d بر حسب میلی متر می‌باشد. در نتیجه H بر حسب Kgf/mm^2 و یا N/mm^2 بدست می‌آید.

ولی در عمل برای تعیین سختی ویکرز از جداولی که سختی نسبت به قطر اندازه گیری شده‌ی اثر هرم و همچنین نیروی وارد بر آن داده شده تعیین می‌گردد. این روش برای کارهای تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مزایای روش ویکرز

سختی سنج ویکرز برای اندازه گیری سخت ترین مواد تحت بارهای متغیر بسیار دقیق و مناسب است. برای تعیین سختی لایه های بسیار نازک مانند لایه های سطحی گالوانیزه شده و لایه های سطحی آب داده و سخت شده و همچنین سطح مقطع های بسیار نازک بعنوان میکروسختی سنج به کار می‌رود.

معایب روش ویکرز

گرانی دستگاه و حساسیت فرو شونده آن و صرف وقت زیاد برای تهیه نمونه و اندازه گیری قطر اثر آن از معایب این روش می‌باشد.

مقدار نیرو در آزمایش ویکرز

مقدار نیرو در آزمایش ویکرز کمتر از نیروی مورد استفاده در آزمایش برنیل بوده و با سخت بودن نمونه مورد آزمایش افزایش می‌یابد، این نیرو معمولاً بین ۵ تا ۳۰ کیلوگرم بوده و نیروهای زیاد مثلاً بالای ۱۲۵ کیلوگرم باید دقت شود تا به الماس دستگاه لطمه نزنند.

پیوست (ب)

مقالات

طراحی و ساخت آسیاب سیاره ای جهت سنتز نانوذرات فلز-سرامیکی

محمدیان، جواد^۱؛ باقری، فاطمه^۱؛ قارونی، حامد^۲؛ شریعتی، محمود^۲؛ هراتی زاده، حمید^۱

^۱ دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، بلوار دانشگاه، شاهرود، ۳۶۱۹۹۵۱۶۱

^۲ دانشکده مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود، بلوار دانشگاه، شاهرود، ۳۶۱۹۹۵۱۶۱

چکیده

در این مقاله مراحل مختلف طراحی و ساخت آسیاب سیاره ای پرنرژتی جهت سنتز نانو ذرات فلزی-سرامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. در طراحی و ساخت این آسیاب سعی شده است که علاوه بر امکانات معمول در آسیاب های مشابه، ایجاد حرکت ارتعاشی جهت جلوگیری از ایجاد مناطق مرده در کنج داخل قندانی های آسیاب پیش بینی شود. از جمله کاربردهای این سیستم علاوه بر آسیاب کاری مکانیکی، ایجاد فرآیندهای مکانوشیمیایی جهت سنتز نانوذرات می باشد. جهت سنجش کارایی دستگاه ساخته شده نمونه هایی از ترکیب فلز-سرامیکی Al-SiC در بازه های زمانی مختلف و با نسبت وزنی گلوله به پودر متفاوت آسیاب کاری شده اند، و تصاویر SEM حاصل از نمونه های آسیاب کاری شده، دستیابی به سایز ۳۲nm را برای این نانوذرات فلز-سرامیکی تأیید می نماید.

Design and make the planetary ball mill for synthesis of metal-ceramic nanoparticles

Mohammadian, Javad¹; Bagheri, Fatemeh¹; Gharooni, Hamed²; Shariati, Mahmood²; Haratizadeh, Hamid¹

¹ Department of Physics, shahrood university of technology, shahrood

² Department of mechanics, shahrood university of technology, shahrood

Abstract

In this paper the design and make the planetary ball mill for synthesis of metal-ceramic nanoparticles has been reported. In addition of the regular equipments such as speed controller, timer, cooling system and ... a vibration system has been added to the planetary ball mill to prevent the formation of dead regions. High energy planetary ball mill can be used not only for the grinding process but also for the mechanochemical process. The manufactured system has been tested by the grinding of a number of Al-SiC samples for different BRP ratios and different grinding times. SEM images confirm to reach to 32 nm particles size for the metal-ceramic nanoparticles.

PACS No.81

مقدمه

قندانی، زمان آسیاب‌کاری، نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR)، اتمسفر آسیاب‌کاری، مکانیزم آسیاب‌کاری و...

در این مقاله ابتدا مراحل مختلف طراحی و ساخت آسیاب سیاره‌ای پر انرژی جهت سنتز نانو ذرات فلزی-سرامیکی مورد بررسی قرار گرفته و سپس نتایج حاصل از آسیاب‌کاری آلومینیوم و سیلیکون کاربید با سیستم ساخته شده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مراحل طراحی و ساخت دستگاه

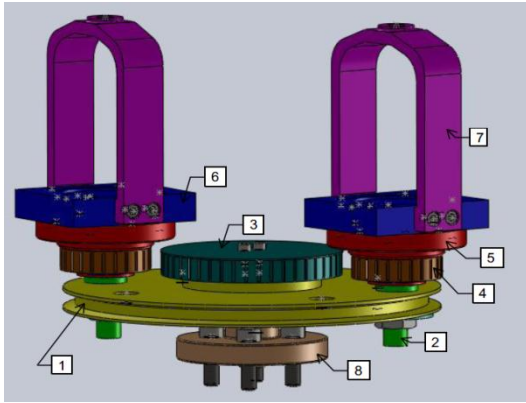
دستگاه مورد نظر از نوع آسیاب سیاره‌ای دو قندانی می‌باشد. سیستم انتقال قدرت استفاده شده برای هر دو حرکت چرخشی انتقالی و وضعی، سیستم پولی و تسمه می‌باشد. برای مجموعه یک موتور ۱۸۰۰ rpm با توان ۱.۵ اسب در نظر گرفته شده است. نیروی این موتور به وسیله یک سیستم پولی و تسمه V شکل باعث چرخاندن پولی آلومینیومی بزرگ موجود در مجموعه می‌شود. کلیه گشتاورهای لازم برای حرکت چرخشی مجموعه از همین پولی V شکل آلومینیومی گرفته می‌شود. نسبت ۵ به ۱ قطر پولی بزرگ مجموعه به پولی کوچک متحرک سر موتور، باعث کاهش دور موتور و ایجاد دور حداکثر rpm ۴۰۰ در پولی بزرگ آلومینیومی می‌شود. برای حرکت چرخشی مجموعه، دو شافت اصلی در نظر گرفته شده اند که درون پولی V شکل بزرگ جا زده شده اند. که به

اخیرا پیشرفت قابل توجهی در روش‌های تولید و تجاری‌سازی نانوذرات فلز-سرامیکی صورت گرفته‌است. فرآیندهای به کار گرفته شده جهت سنتز نانو ساختارهای فوق بر پایه حالت جامد، مایع، گاز یا ترکیبی از آنها می‌باشد. فرآیند آسیاب‌کاری مکانیکی روشی مبتنی بر پایه حالت جامد است که به طور گسترده برای تولید مواد متنوعی مانند آلیاژهای آمورف، نانوذرات فلزی و سرامیکی، مواد بین فلزی، کامپوزیت‌ها و... به کار می‌رود [۱-۳].

در روش آسیاب‌کاری مکانیکی از آسیاب‌هایی با مکانیزم عملکرد متفاوت مانند آسیاب‌های پروانه‌ای، سیاره‌ای، غلتشی، مغناطیسی و... استفاده می‌شود.

آسیاب‌های سیاره‌ای به دلیل مکانیزم عملکردشان که فرآیند آسیاب‌کاری را با انرژی بالا انجام می‌دهد برای تولید نانوذرات فلزی و سرامیکی گزینه مناسبی است. از این آسیاب جهت انجام واکنش‌های مکانوشیمیایی در سنتز نانو ساختارهای مختلف نیز می‌توان استفاده کرد. دلیل نام‌گذاری این آسیاب، حرکت سیاره‌ای مانند قندانی آن است. که علاوه بر حرکت چرخشی انتقالی دارای حرکت وضعی نیز می‌باشد [۴].

پارامترهای موثر در فرآیند آسیاب‌کاری عبارتند از: سرعت چرخش قندانی‌ها، شعاع چرخش گلوله‌های درون



شکل ۱: طرح شماتیک سیستم متحرک دستگاه شامل: ۱- پولی V شکل، ۲- شافت، ۳- پولی تایمینگ بزرگ، ۴- پولی تایمینگ کوچک، ۵- پوسته، ۶- پایه قندانی، ۷- نگهدارنده قندانی ۸- پایه سیستم متحرک

در قسمت بالایی پوسته یک پایه مربعی (شکل ۱، شماره ۶) به همراه حفره‌ای به منظور مهار قندانی از قسمت پایین آنها در نظر گرفته شده است. این پایه از یک طرف با پوسته پایین توسط پیچ و از سمت دیگر با نگهدارنده قندانی (شکل ۱، شماره ۷) به منظور ایجاد کلمپ از سمت بالای قندانی‌ها، یکپارچه شده‌اند. با در نظر گرفتن پیچ و مهره در قسمت بالای نگهدارنده، قندانی‌ها هم از قسمت پایین و هم از قسمت بالا به طور کامل مهار شده است و گشتاور وارده از طرف پوسته و پایه مربعی به طور کامل به آن منتقل می‌شود و از هرگونه حرکت نسبی بین قندانی و پایه جلوگیری می‌کند.

منظور امکان رگلاژ تسمه تایم، به صورت خروج از مرکز طراحی شده‌اند.

برای ایجاد حرکت سیاره‌ای مجموعه، از سیستم پولی و تسمه تایم استفاده شده است. به این صورت که با در نظر گرفتن یک پولی تایمینگ بزرگ ثابت (شکل ۱، شماره ۳) در وسط مجموعه که با پایه سیستم متحرک دستگاه (شکل ۱، شماره ۸) صلب شده و دارای هیچ حرکتی نیست و در نظر گرفتن دو پولی تایمینگ کوچک (شکل ۱، شماره ۴) که در قسمت پایین پوسته (شکل ۱، شماره ۵) جا خورده‌اند و با استفاده از خار ناخنی با پوسته کوپل شده‌اند، می‌توان حرکت سیاره‌ای مجموعه را حول تسمه تایم ثابت مرکزی ایجاد کرد.

نسبت قطر پولی تایمینگ بزرگ ثابت به پولی‌های کوچک ۲ به ۱ است، بنابراین پولی‌های کوچک به دلیل ثابت بودن پولی مرکزی، با سرعتی دو برابر سرعت مجموعه حول محور خود دوران می‌کند. با این سیستم، می‌توانیم برای هر قندانی به دور حداکثر 800 rpm حول محور خود (چرخشی وضعی) و 400 rpm حول مرکز جرم (چرخشی انتقالی) رسید.

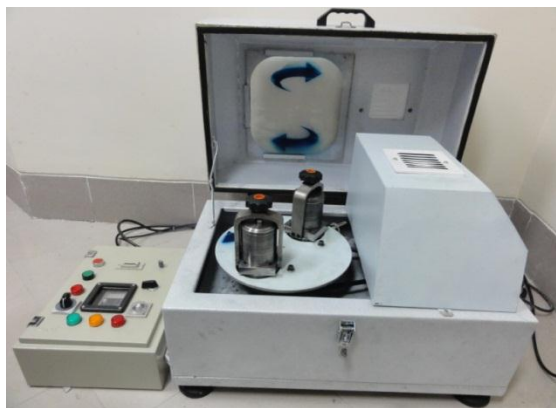
شکل ۳: طرح شماتیک حرکت گلوله‌ها در داخل قندانی آسیاب سیاره‌ای [۵].

پولی V شکل این مجموعه از جنس آلومینیوم و قسمت نگهدارنده آن از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. قندانی‌ها از جنس SPK ساخته شده‌اند که برای مقاومت در مقابل ضربه و سایش ساچمه‌ها، سخت‌کاری سطحی شده‌اند. ماده مورد استفاده برای مابقی قطعات دستگاه از جنس فولاد C_R45 انتخاب شده‌اند.

دور موتور توسط یک inverter قابل تنظیم است. همچنین سیستم مجهز به یک تایمر به منظور قطع کار دستگاه در زمان مورد نظر و یک شمارنده دور به منظور نمایش دور کاری مجموعه می‌باشد.

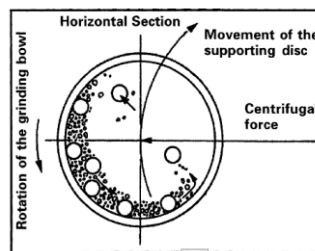
پارامترهای موثر در فرآیند آسیاب کاری

درفرآیند آلیاژسازی برای رسیدن به فاز و یا ساختار مطلوب، بهینه‌سازی تعداد زیادی از متغیرها لازم است. پارامترهای مختلفی مانند مکانیزم آسیاب‌کاری، سرعت آسیاب‌کاری، زمان آسیاب‌کاری، نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR)، اتمسفر آسیاب‌کاری، انتخاب گلوله‌ها، دمای آسیاب کاری و ... بر روی ساختار نهایی پودر تأثیر می‌گذارد. همه این عوامل کاملاً از یکدیگر مستقل نیستند. در ادامه تأثیر چند پارامتر به طور خلاصه شرح داده شده است.



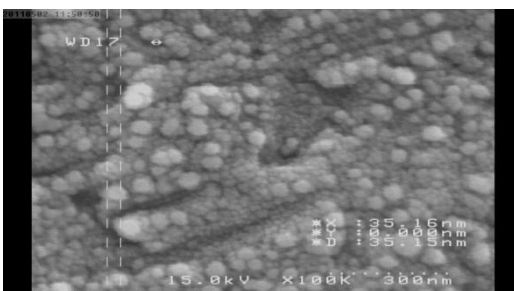
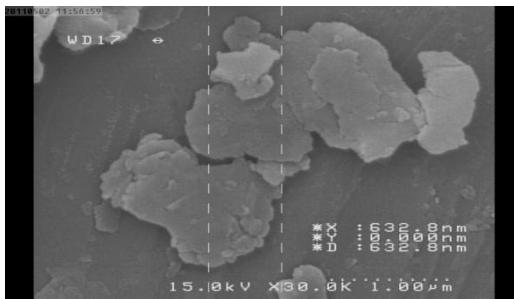
شکل ۲: آسیاب سیاره‌ای در وضعیت مونتاژ شده

مجموعه مورد نظر توسط دو بلبرینگ روی یک شافت سوار شده و خود شافت توسط پایه به روی یک صفحه مسطح که موتور هم روی آن نصب شده، پیچ شده‌است. برای ایجاد حرکتی ارتعاشی با تناوب کم به منظور عدم انباشتگی مواد در کنج قندانی‌ها، صفحه مسطح اصلی که مجموعه روی آن سوار شده، بر روی چهار فنر قرار گرفته‌است تا این حرکت ارتعاشی را ایجاد کند. یک صفحه دایروی بزرگ به منظور پوشش قسمت‌های مکانیکی دستگاه، ایجاد زیبایی و ایمنی بر روی پولی V آلومینیومی کوپل شده‌است. یک محفظه برای موتور به منظور خنک‌سازی و ایمنی بیشتر و یک محفظه هم برای کل مجموعه در نظر گرفته شده‌است (شکل ۲).



سرعت آسیاب کاری:

نسبت وزن گلوله به پودر به عنوان یک متغیر در آسیاب کاری از ۱:۱ تا ۱:۲۲۰ تغییر می کند. این نسبت تأثیر زیادی روی زمان لازم برای رسیدن به یک فاز ویژه در آسیاب کاری پودر دارد. نسبت وزنی گلوله به پودر بالا منجر به کاهش زمان لازم می شود. در یک نسبت وزنی گلوله به پودر بالا به خاطر افزایش در سهم وزنی گلوله ها، تعداد برخوردها در واحد زمان افزایش یافته و در نتیجه انرژی بیشتری به پودر منتقل می گردد که نتیجه آن سریع تر شدن آلیاژی سازی است. آسیاب کاری با BPR بالا زمان کمتری نیاز دارد. در BPR بالا به خاطر افزایش در نسبت وزن گلوله ها مسافت آزاد میانگین کاهش می یابد و تعداد برخوردها در واحد زمان افزایش می یابد و در نتیجه انرژی بیشتری به ذرات پودر انتقال می یابد [۵].



شکل ۵: بالا- SEM تصویر نمونه آسیاب شده با آسیاب کم انرژی پروانه ای. جوش خوردگی پودر آلومینیوم و تبدیل آن به ورقه-هایی با سایز ۶۳۲ nm.

مشخص است که وقتی آسیاب با سرعت بیشتر می-چرخد، انرژی بیشتری به پودر وارد می شود. اگرچه سرعت به نوع آسیاب بستگی دارد اما یک سری محدودیت ها برای سرعت وجود دارد. برای مثال افزایش سرعت چرخش آسیاب سرعت گلوله ها را افزایش می دهد و در یک سرعت بحرانی گلوله ها به دیواره داخلی می چسبند و پایین نمی افتند و هیچ نیروی ضربه ای را به مواد درون قندانی وارد نمی کنند. بنابراین سرعت ماکزیمم باید از این سرعت بحرانی کمتر باشد. از طرف دیگر در سرعت های بالا ممکن است دمای ظرف و گلوله بالا برود که با توجه به نوع پودر این افزایش می تواند مضر و یا مفید باشد. بحث مفصلی در خصوص نیروهای وارد بر گلوله های داخل قندانی در مرجع [۵] انجام شده است (شکل ۳).

زمان آسیاب کاری:

زمان آسیاب کاری مهم ترین پارامتر می باشد. فرآیند آلیاژی سازی شامل تکرار جوش سرد، شکست و جوش دوباره می باشد. معمولاً زمان به گونه ای انتخاب می شود که حالتی پایدار بین شکست و جوش پایدار به وجود آید. زمان مطلوب با توجه به عواملی چون نوع آسیاب، شدت آسیاب کاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاب کاری تغییر می کند [۶].

نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR):

پایین-تصویر SEM نمونه سنتز شده آسیاب شده با آسیاب سیاره ای پر انرژی به مدت ۱۷ ساعت و با BPR ۱:۱۵، نانو ذراتی با سایز حدودی ۳۵ nm.

نتیجه گیری:

طراحی و ساخت آسیاب سیاره ای پر انرژی با موفقیت به انجام رسید. در این آسیاب با امکان تغییر دور در حرکت انتقالی، نسبت حرکت وضعی به انتقالی دورانی قندانی ها ۱ به ۲ پیش بینی شده است. در این سیستم کنترل الکترونیکی دور موتور (حرکت انتقالی و حرکت وضعی قندانی ها)، تایمر الکترونیکی، سیستم خنک کننده، سیستم ارتعاشی صفحه دوار حامل قندانی ها در نظر گرفته شده است. نتایج آسیاب کاری ترکیب Al-SiC نشان می دهد که سیستم فوق دارای عملکرد بسیار مطلوب می باشد و در کمتر از ۱۷ ساعت آسیاب کاری نانو ذراتی با سایز ۳۵nm بدست آمد.

مراجع:

- [1] K.B. Lee, H.S. Sim, S.W. Heo, H.R. Yoo, S. Y. Cho, H. Kwon, *Compos., Part A* 33 (2002) 709.
- [2] C.C. Koch, *Nanostruct. Mater.* 2 (1993) 109.
- [3] G. Chen, G.X. Sun, Z.G. Zhu, *Mater. Sci. Eng., A* 265 (1999) 197.
- [4] Suryanarayana, C. (1998). In: *Powder Metal Technologies and Applications*. ASM Handbook, Vol. 7. Materials Park, OH: ASM International, pp. 80-90.
- [5] Suryanarayana, C. *Mechanical Alloying and Milling*; Marcel Dekker, New York, NY, U.S.A., 2004; 35-57.
- [6] Kaloshkin, S. D., Tomlin, I. A., Andrianov, G. A., Baldokhin, U. V., Shelekhov, E. V. (1997). *Mater. Sci. For.* 235-238:565-570.

بررسی نمونه های فلز-سرامیکی آسیاب کاری

شده

جهت سنجش عملکرد دستگاه، نمونه های فلزی و سرامیکی از جنس آلومینیوم و سیلیکون کاربرد با نسبت های مختلف وزنی گلوله به پودر در زمان های مختلف آسیاب کاری شدند. در نمونه های فوق نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR) ۱:۵ تا ۱:۲۰ و زمان آسیاب کاری تا ۱۷ ساعت متغیر در نظر گرفته شد. سرعت چرخشی وضعی قندانی ها ۳۶۰ rpm انتخاب شد. تصاویر SEM نمونه ها نشان می دهند که در حالت آسیاب کاری با انرژی کم (آسیاب پروانه ای) ترکیب پودر آلومینیوم و سیلیکون کاربرد بدلیل جوش خوردگی ذرات به ورقه های کوچک تبدیل شده اند (شکل ۴- بالا) در حالی که با آسیاب کاری با انرژی بالا توسط آسیاب ساخته شده نانو ذراتی با سایز ۳۲nm و ۳۵nm به ازاء زمان آسیاب کاری ۱۷ ساعت و نسبت BPR به ترتیب ۱:۲۰ و ۱:۱۵ با موفقیت سنتز شده است (شکل ۴- پایین).



Synthesis and Investigation of Mechanical Properties of the Hybrid Al/(Al₂O_{3p}+SiC_p) Nanocomposite Prepared by Two Methods high energy ball milling and Polymer Impregnation

F. Bagheri^a, M. Ghatee^b, H. Haratizadeh^{a*}, J. Mohammadian^a (10 regular)

^a Department of Physics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Iran

^b Department of Mechanics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Iran

[*hamid.haratizadeh@gmail.com](mailto:hamid.haratizadeh@gmail.com)

Abstract: Aluminum matrix nanocomposites are one of the advanced engineering materials that have been developed for weight reduction for critical applications in the aerospace, and more recently in the automotive industries due to their excellent combination of high specific strength and good wear resistance. There are different parameters that have important effects on the physical and mechanical behavior of composites like type, size and distribution of reinforcement. In this study, synthesis and characterization of the nanocomposites of Al/(SiC_p-Al₂O_{3p}) by two different method, high energy ball milling and polymer impregnation were compared and investigated. Different weight fractions of reinforcement in Al/SiC-Al₂O₃ were prepared. The samples were sintering 500°C. The microstructure and phases of the prepared nanocomposites were investigated by using XRD, SEM and particle size analyzer. The mechanical properties like strength, hardness and wear resistance were investigated by ring on ring, Vickers microhardness and pin on disk methods respectively. The results showed that nanocomposites improve mechanical properties. It was also found that polymer impregnation is a novel method for the synthesis of metal matrix nanocomposite with more homogeneous phase assemblage and improved mechanical properties compare to conventional ball milling methods.

Keywords: hybrid nanocomposite; high energy ball milling; impregnation; metal matrix nanocomposite

Introduction

In recent years, aluminum metal matrix composites (MMCs) used for tribological components have attracted

more and more interests. They are widely used as in the automotive and aerospace industries, like high speed rotating or reciprocating mass items such as pistons, connecting rods, drive shafts, brake rotors, cylinder bores and Compared with the corresponding monolithic alloys, aluminum matrix composites are attractive because of their improved strength, stiffness, creep behavior, wear resistance and low thermal expansion [1-7]. Recently, more and more evidence shows that the mechanical properties of metal matrix composites can be enhanced significantly by adding nano-sized ceramic particle[8]. Their mechanical properties, i.e. tensile, wear and fatigue, depend on some micro-structural parameters such as reinforcement particle distribution, size, volume fraction and orientation. agglomeration or inhomogenous distribution of reinforcement can lead to lower

ductility, strength, and toughness of the composites.[9]

Because of, the method of producing and amount of components are vital challenges of researchers in this field. MMCs can be produced by dispersing hard particles such as carbides, oxides or nitrides into the aluminum matrix either by solid or liquid techniques. mechanical alloying (MA) is a simple and useful technique to synthesize both equilibrium and nonequilibrium material from initial powder [8]. Mechanical alloying (MA), which is generally achieved through high-energy ball milling has been widely utilized for producing metal or ceramic based composite powders with fine microstructures [10,11]. In this study, synthesis hybrid nanocomposite Al/Al₂O_{3p}+SiC_p by two method high energy ball milling and impregnation investigated and compared. The most common reinforcements for aluminum are silicon carbide (SiC) and alumina (Al₂O₃), due to high availability, low cost and overall good properties.

hybrid composites has better mechanical properties than single reinforced composites.

Gurcan and Baker, who examined the dry sliding and abrasive wear behaviour of Al/SiCp, Al/Al₂O₃f and Al/(Al₂O₃f+SiCp) hybrid composites, stated better wear resistance of hybrid composites than that of single SiCp or Al₂O₃f reinforced composites.[12]

Experimental

Aluminum, alumina and SiC powders with average particle size of 40-50 μm were milled with different weight percents by high energy ball milling. The ball milling was performed at rotation speed 450 rpm in argon atmosphere with a ball to powder ratio (BPR) of 40:1 and at different time (0.5h, 20h, 30h, 40h). In order to prepare Al/Al₂O₃+SiC composites by impregnation method, at first Aluminum and SiC powders were milled with different weight percents (table 2) by high energy ball milling under the same milling condition. The ball milling was performed at rotation speed 450 rpm in argon atmosphere with a ball to powder ratio (BPR) of 40:1 and at different time (0.5h, 20, 30 and 40h). Then Al/(SiCp+Al₂O₃) powders were compacted at 200 MPa.

Impregnation

The resulting powder were formed into cylindrical pellets using uniaxial forming under the pressure of and 120 MPa. The pellets were then immersed in solution of aluminum nitrate (9.4 g) and ethanol (100 cc) for 8 min time, then was vacuumed for 4 min to impregnate the polymer solution into pores of the porous pellets. In order to decompose of polymer solution and reduction to oxide particles, samples was put in furnace under temperature 350 °C and temperature rate 111 °C/h for 1h.

Sintering

All samples were sintered under argon atmosphere, temperature of 500 °C and temperature rate of 5 °C/min for 2h. The microstructure of samples were studied using SEM methods and the resulting phases were analyzed using XRD (Bruker D8) method over 2θ range of 20-80 °. The mechanical strength of samples was investigated using ring on ring method. Vickers microhardness test was used to study the hardness under load of 50gf and 15s, and the fracture toughness of samples was calculated using anstis formula []. The wear properties of samples was performed by pin on disk method.

Results and Discussion

In this study, hybrid nanocomposite Al/Al₂O₃+SiCp were synthesis by two method high energy ball milling and impregnation.

The SEM technique was used to describe the characteristics of the powders during the several stages of ball milling. The morphology and size of alloyed Al/SiC powders after a selected ball milling duration was investigated. For example, as shown in Fig. 1, particles size Al/(10%wt SiC) was 32 nm under milling condition 20h milling, BPR 20:1 and rotation speed of 450 rpm.

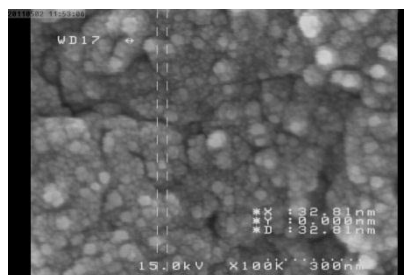


Fig 2. SEM image of AL/SiC ball milled for 20 h

Table.1 and table.2 Reports the weight percentage composition of the various samples. Samples (table 1 and table 2) were milled by high energy ball milling at rotation speed 450 rpm with a ball to powder ratio (BPR) of 40:1 and for 0.5h.

Table1. samples whit ball milling method

material	SiC	Al ₂ O ₃
Weight percentage no.1	10% wt	5% wt
Weight percentage no.2	7.5% wt	7.5% wt

Table 2. samples with impregnation method

material	SiC
Weight percentage no.3	10% wt
Weight percentage no.4	7.5% wt
Weight percentage no.5	5% wt

In method impregnation a porous perform of initial materials prepared, then polymer solution of second phase with pressure absorbed in to initial perform. In order to decompose of polymer solution and reduction to oxide particles, samples was put in furnace. In this study, the pellets of Al/SiC (table 2), under conditions that were

explained experimental section. XRD results is shown in Fig. 2, was indicated existence alumina in samples that synthesis by method impregnation, it means by impregnation method, Al₂O₃ particles were dispersed in pellets of Al/SiC homogenously.

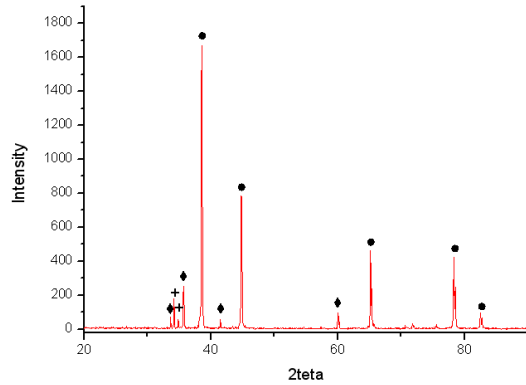


Fig2. XRD, Al/(SiC-Al₂O₃) composite (synthesis by method)

Table 3 is shown the results of hardness test of various samples. As can be seen, the addition of Al₂O₃ improves hardness of the samples, at constant total weight percent of the hard phase. In addition composite samples prepared by polymer impregnation method shows better mechanical properties than composite samples prepared by conventional ball milling method. It was also found that the increase of SiC content of samples, reduce the amount of Al₂O₃ phase in impregnated samples. This can be related to the fact that the reduction in SiC phase content of samples decreases the hardness of composites and indeed higher green densities can be obtained. The higher green density of these samples cause lower pore content which as a results reduce the amount of the Al₂O₃ phase.

Table 3. hardness test of various samples

sample	Microhardness Vickers
No. 1	70.1
No. 2	110
No. 3	96.16
No. 4	66.16
No. 5	67.7

Conclusions

The high energy ball milling decreasing particle size of Al/SiC powders to 35 nm. polymer impregnation is a novel method for the synthesis of metal matrix nanocomposite with more homogeneous phase assemblage and improved mechanical properties like hardness compare to conventional ball milling methods. the addition of Al₂O₃ improves hardness of the samples, at constant total weight percent of the hard phase.

References

- [1] M. Kok, *Journal of Materials Processing Technology* 161 (2005) 381–387.
- [2] Y. Sahin, M. Kok, H. Celik, *Journal of Materials Processing Technology* 128 (2002) 280–291.
- [3] Y. Iwai, T. Honda, T. Miyajima, Y. Iwasaki, M.K. Surappa, J.F. Xu, *Composites Science and Technology* 60 (2000) 1781–1789.
- [4] G.E. Kiourtsidis, S.M. Skolianos, *Wear* 253 (2002) 946–956.
- [5] R.S. Mishra, Z.Y. Ma, I. Charit, *Materials Science and Engineering A* 341 (2003) 307–310.
- [6] P. Cavaliere, *Composites: Part A* 36 (2005) 1657–1665.
- [7] R.S. Mishra, Z.Y. Ma, *Materials Science and Engineering R* 50 (2005) 1–78.
- [8] GU Wan-li/Trans. *Nonferrous Met. SOCC. hina* 16(2006)
- [9] Samuel, A.M., Gotmare, A., Samuel, F.H., 1995Compos. Sci. Technol. 53, 301–315.
- [10] D.Y. Ying, D.L. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 286 (2000) 152.
- [11] D.L. Zhang, G. Adam, *Mater. Sci. Forum* 386–388 (2002) 293.
- [12] H. Ahlatci et al. / *Tribology International* 39 (2006) 213–220

Abstract

In this project copper nanoparticles and Cu-Al₂O₃ Nano-composites have been synthesized by mechanical milling method. Effect of many parameters such as milling time, speed, adding stearic acid as PCA, milling atmosphere and so on have been studied and the rule of Al₂O₃ weight ratio on the mechanical and electrical properties has been investigated for micro and nano sized composites. Experimental results show formation of copper dendrite structures by milling speed at 600 rpm during 10 hours. Increasing the milling time up to 30 hours formed flake structure which have been formed more quickly by adding stearic acid as PCA. By decreasing speed down to 450 rpm copper nano dendrite structures no further exist.

Experimental results exhibit that Cu/3%wt Al₂O₃ Nano-composite show good mechanical and electrical properties for many industrial applications.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics
Nanophysics

Master of Science Thesis

**Investigation of Copper and Ceramics Nano-particles
Fabrication Method for Mechanical Applications**

Javad Mohammadian

Supervisor

Dr. Hamid Haratizadeh

Jan. 2012