

تولید آلیاژ برنج کامپوزیتی نانو ساختار پوسیدله احیا مکانوشیمیایی اکسید مس و مشخصه یابی

آن

عباس زلفی گسومنی^۱، علی سعیدی^۲، سید امیر حسین امامی^۲

abbaszolfi@yahoo.com, a.saidi@cc.iut.ac.ir, a_h_cmami@pmt.iaua.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق احیا مکانوشیمیایی اکسید مس به وسیله روی به منظور تشکیل برنج کامپوزیتی نانو ساختار و همچنین افزایش حد حلالیت مس در شبکه روی مورد بررسی قرار گرفته است. آسیاب کاری مخلوط پودرهای اکسید مس و روی به منظور تولید آلیاژ برنج با ۳۵ و ۵۰ درصد اتمی روی اضافه انجام شد. نتایج XRD نشان داد که آسیاب کاری مخلوط روی و اکسید مس با نسبت مولی ۱ به ۱ به مدت ۴۵ دقیقه منجر به احیا کامل اکسید مس شده و آسیاب کاری با نسبت های مولی روی بیشتر تا ۵ ساعت منجر به شکل گیری آلیاژ برنج می شود که ذرات اکسید روی به عنوان فاز تقویت کننده با توزیع یکنواخت در زمینه پخش می شود. با افزایش درصد مس تا ۶۵ درصد اتمی پارامتر شبکه برنج کاهش یافته است. که این امر بیانگر حل شدن روی در شبکه برنج $(\alpha+\beta)$ و تشکیل محلول برنج فوق اشباع روی در مس می باشد.

کاید واژه: احیا مکانوشیمیایی، اکسید مس، برنج کامپوزیتی نانو ساختار، محلول برنج فوق اشباع

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد
^۲ استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی اصفهان
^۳ استاد یار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

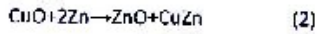
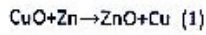
مقدمه:

فرآیند مکانوشیمیایی از راه های جدید سنتز مواد می باشد که برای تولید مواد نانو کریستالی استفاده می شود [1]. در این روش احیای اکسید ها در دمای محیط و توسط انرژی مکانیکی اعمال شده، امکان پذیر می شود [2,3]. مکانیزم فرآیند بدین صورت است که تحت برخورد های صورت گرفته بین گلوله ها و ذرات پودر و جداره در آسیاب گلوله ای ذرات پودر موجود دچار شکست و جوش سرد پی در پی شده و سطوح تازه به طور مداوم در معرض تماس با عامل احیا کننده قرار گرفته و احیا انجام می شود. همچنین بر اثر این برخورد ها محصول تولید شده دارای ساختار بلوری ریزی خواهد بود. با این روش امکان احیا شیمیایی اکسید فلزات با عامل احیا کننده مناسب وجود دارد [4]. برای اولین بار امکان احیا مکانوشیمیایی اکسید های فلزی در حضور عامل احیا کننده قوی توسط شافر و مک کورمیک اثبات شد، آنها توانستند اکسید مس (CuO) را به کمک کلسیم احیا کنند [5]. این روش احیا مکانیکی در حالت جامد (MSSR) نامیده شده است. همچنین سولفید و کلرید فلزات می توانند به این روش احیا شده و به فلز خالص تبدیل شوند [4]. احیا اکسید مس (CuO) توسط Ni, Al, Fe, Si, Mn, Ti نیز تا کنون مورد بررسی قرار گرفته است [6-7].

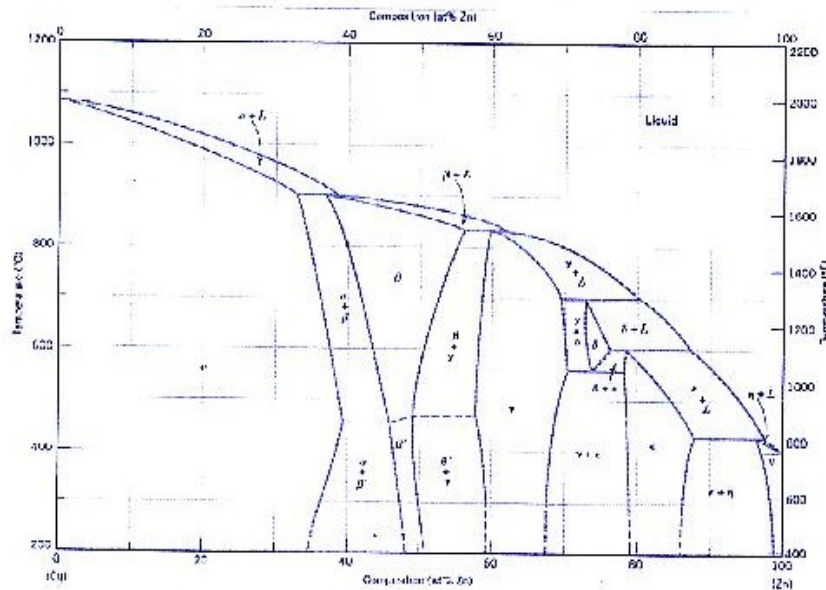
مواد و روش آزمایش:

مواد اولیه مورد مصرف در این تحقیق شامل پودر اکسید مس (با خلوص ۹۹٪، کمپانیمرک) و پودر فلز روی (با خلوص ۹۵٪، کمپانی مرک) هر دو با میانگین اندازه ذرات ۴۵μm بوده است.

در قسمت اول آزمایش مواد اولیه با نسبت های استوکیومتری بر اساس شو واکنش کلی زیر با هم مخلوط شدند تا زمان لازم برای احیا اکسید مس و همچنین تولید برنج نانو ساختار تعیین شود.

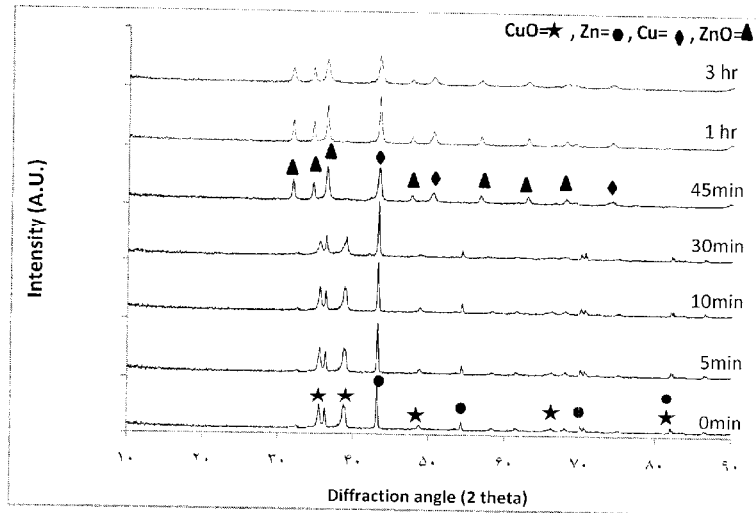


در قسمت دوم به منظور بررسی افزایش حد حلالیت مس در آلپاز برنج ترکیبی با Zn-65Cu که مطابق شکل ۱ در ناحیه دو فازي α+β قرار دارد به روش مکانوشیمیایی تهیه شد و نتایج حاصل با نتایج مربوط به Zn-50Cu مقایسه شد. شرایط آسیاب کاری مطابق آزمایشات پیشین بر قرار شد.



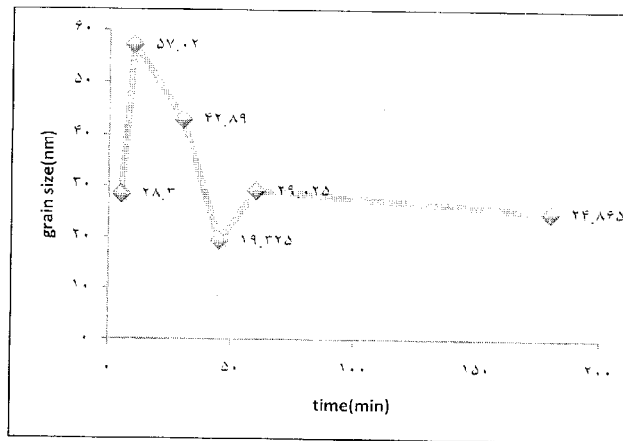
شکل ۱ نمودار فازی Cu-Zn

آلیاژی مکانیکی توسط آسیاب گلوله ای شماره ای در دمای اتاق، تحت اتمسفر آرگون و با سرعت ۶۰۰ rpm انجام شد. گلوله های مورد استفاده از جنس فولاد مقاوم به سایش با قطر ۲۰mm بودند. آزمایش ها با نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ انجام شد و در هر آزمایش ۶g پودر اولیه استفاده شده است.



شکل ۲- نتایج XRD نمونه ۱ آسیاب شده در زمان های مختلف

همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می شود افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳ ساعت تغییری جز کاهش شدت پیک ها و پهن شدن آنها نداشته است که دلیل آن را نیز می توان کاهش اندازه بلورها و ایجاد کرنش در شبکه کریستالی مس و اکسید روی دانست. با استفاده از رابطه شرر اندازه دانه های اکسید مس قبل از احیا و اندازه دانه های مس فلزی بعد از احیا تعیین شد و حدود ۲۵ نانومتر بدست آمد (شکل ۳).



شکل ۳- اندازه دانه های اکسید مس و مس فلزی قبل و بعد از احیا در زمان های مختلف بر اساس رابطه شرر

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده حین آلیاژسازی مکانیکی و تعیین اندازه دانه، آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. آزمایش ها با دستگاه فیلیپس، مدل PW1800، ولتاژ 40KV و جریان 40 mA صورت گرفت. در تمام آزمایش ها از اشعه Cuka با طول موج 1/541 آنگستروم استفاده شد. در تمام آزمایش های XRD اندازه گام 0.05 و زمان گام 1 ثانیه در نظر گرفته شد.

اندازه و مورفولوژی ذرات پودر با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) VEGA مدل TESCAN بررسی شد.

اندازه متوسط دانه ها بر اساس نتایج XRD و به کمک رابطه شرر محاسبه می شود.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

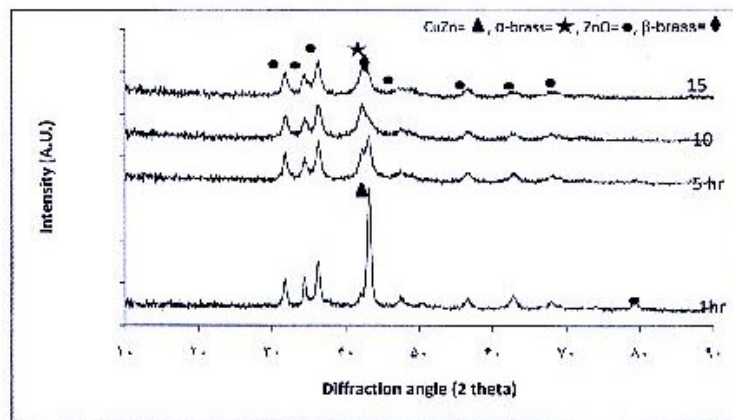
در این رابطه d اندازه متوسط دانه ها، λ طول موج اشعه ایکس (1.5405)، β عرض پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ است.

نتایج و بحث:

در ابتدا به منظور بررسی زمان مورد نیاز برای احیا مخلوط روی و اکسید مس با نسبت مولی مساوی در زمان های مختلف آسیاب شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به این نمونه ها در شکل ۲ آمده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، پس از ۳۰ دقیقه آسیاب کاری هیچ گونه واکنشی مینی بر احیا اکسید مس توسط روی صورت نگرفته است ولی با گذشت ۴۵ دقیقه از عملیات آسیاب کاری واکنش احیا اکسید مس توسط روی به طور کامل انجام شده است و اکسید مس به مس خالص و روی به اکسید روی تبدیل شده است. انجام واکنش در فاصله زمانی کمتر از ۱۵ دقیقه نشان می دهد که واکنش به صورت احتراقی انجام شده است.

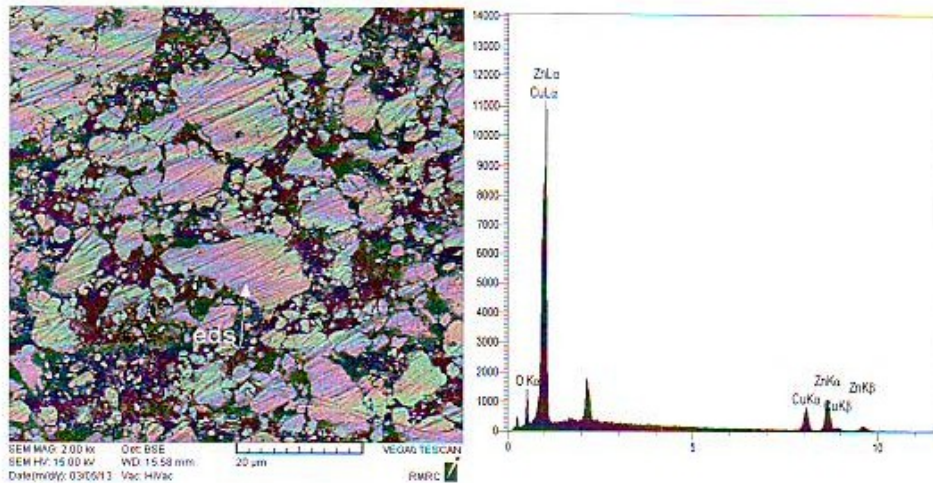
در شکل ۳ مشاهده می شود که در زمان های اولیه آسیاب کاری مکاتیزم جوش سرد بر مکانیزم شکست غلبه دارد لذا اندازه دانه ها افزایش یافته است و بعد از ۳۰ دقیقه به دلیل افزایش انرژی وارده بر ذرات پودر، دانسیته نواقص و نابجایی ها افزایش یافته و فرآیند شکست غلبه یافته است و اندازه دانه ها کاهش می یابد که در نتیجه آن سطوح تازه تشکیل شده ذرات اکسید من در تماس بیشتری با عامل احیا کننده روی قرار گرفته تا در نهایت پس از ۴۵ دقیقه احیا به صورت کامل و انفجاری انجام شده است و پس از احیا اندکی افزایش در اندازه دانه مشاهده شد که این می تواند ناشی از احتراق باشد که باعث ذوب سطوح و چسبیدن ذرات به یکدیگر شود ولی با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه دانه ها کاهش یافته است.

در ادامه به منظور بررسی امکان تولید برنج، نمونه شماره ۲ (مخلوط Zn و CuO به نسبت ۲ به ۱) در زمان های مختلف آسیاب کاری شد و نتایج آن توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۴ مشاهده می شود.



شکل ۴- نتایج XRD نمونه شماره ۲ آسیاب شده در زمان های مختلف

ملاحظه می شود که با گذشت ۱ ساعت از زمان آسیاب کاری محلول جامد CuZn شکل گرفته است، ولی اولین پیک مربوط به آلفا برنج پس از ۵ ساعت آسیاب کاری پدید می آید و تا ۱۰ ساعت آسیاب کاری فاز برنج شکل گرفته به صورت برنج آلفا می باشد که با توجه به دیاگرام فازی تعادلی من- روی (شکل ۱) برنج تولید شده باید دارای فاز بتا باشد که با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۱۵ ساعت علاوه بر حضور فاز آلفا، فاز بتا نیز شکل گرفته است. شکل ۵ تصویر FDS تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۱۰ ساعت آسیاب شده را نشان می دهد و نتایج کمی آن در جدول ۱ نشان داده شده است.



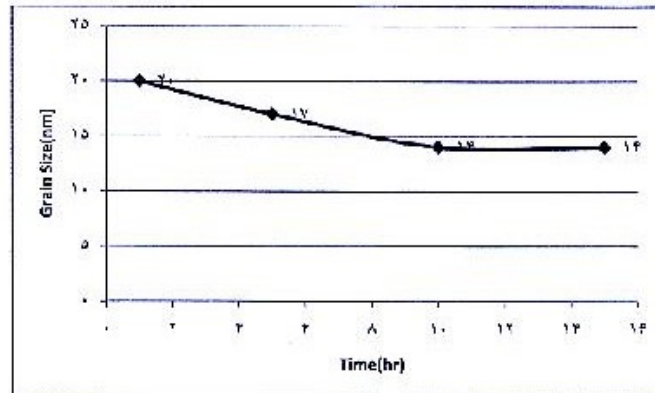
شکل ۵- نمونه شماره ۲ آسیاب شده در زمان ۱۰ ساعت

جدول ۱- درصد اتمی ذرات آنالیز شده

Element	At %
O	26.47
Cu	23.85
Zn	49.68

با توجه به اینکه مقدار روی فلزی اولیه استفاده شده به میزان ۵۰ درصد استوکیومتری بیشتر است، پیش بینی می شود که برنج تولیدی Cu-50Zn باشد. با توجه به اعداد جدول ۴-۲، اگر به همان میزان درصد اتمی اکسیژن از درصد اتمی عنصر روی کم کنیم، درصد اتمی روی باقی مانده (۲۳/۲۱) تقریباً با درصد اتمی مس (۲۳/۸۵) برابر است و تشکیل برنج Cu-50Zn را تایید می کند. هر چند که درصد اتمی روی باقی مانده اندکی از درصد اتمی مس کمتر است و این می تواند ناشی از خطای دستگاه باشد.

به دلیل رسانا نبودن فاز اکسید بر روی سطح نمونه پوششی از طلا داده شد که پیک نام گذاری نشده در تصویر EDS مربوط به این پوشش می باشد. از تصویر SEM می توانیم در باسیم که ذرات تولید شده دارای شکل منظم و خاصیت نیتروسیلندولیبیاستفاده از فرمول شراندا زهدانه پها در زمان های آسیاب کاری مختلف تعیین شد (شکل ۶).



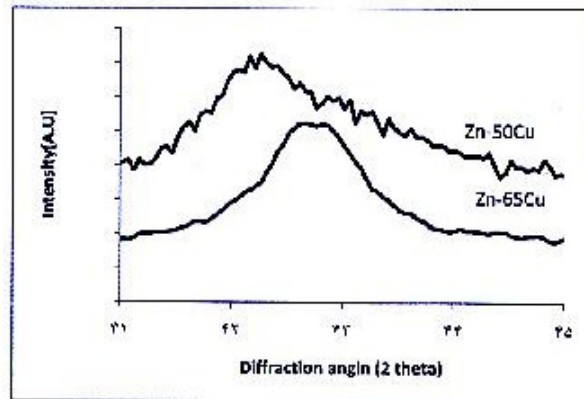
شکل ۶- روند کاهش اندازه دانه های برنج با زمان آسیاکاری

ملاحظه شد که با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه دانه ها با افزایش زمان کاهش یافته و از ۱۰ تا ۱۵ ساعت اندازه دانه ها ثابت و حدود ۱۴ نانومتر بوده است که دو دلیل را می توان برای این پدیده بیان کرد:

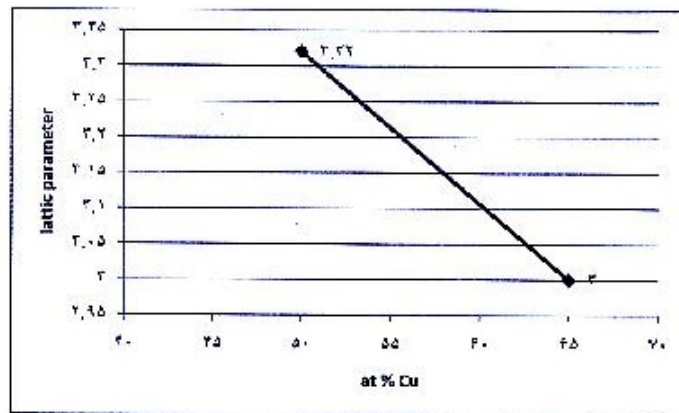
۱. با افزایش زمان به دلیل برقراری تعادل بین مکانیزم های جوش سرد و شکست های مکرر اندازه دانه به مقدار ثابتی رسیده است.
۲. اثر حرارتی در حین آسیاب آلایوسازی مکانیکی منجر به بازپایی اندازه دانه ها به اندازه ای پایدار می شود.

افزایش حد حلالیت مس در آلیاژ برنج

به منظور بررسی افزایش حد حلالیت مس در شبکه برنج $\alpha+\beta$ ترکیب Zn-0.65Cu که به طور تعادلی در دیگرام فازی در ناحیه $\alpha+\beta$ قرار دارد به روش مکانوشیمیایی تهیه شد و نتایج XRD آن با نتایج مربوط به نمونه Zn-50Cu در شکل ۷ مقایسه گردید. مشاهده می شود که با افزایش مس در شبکه برنج پیک های مربوط به این فاز در نمونه Zn-0.65Cu به زوایای بالاتر منتقل شده است. به منظور بررسی دقیق تر تغییرات صورت گرفته در اثر افزایش میزان مس موجود در آلیاژ برنج نانو ساختار، پارامتر شبکه برنج بر اساس زاویه پیک مربوط به صفحه (۱۱۰) محاسبه گردید (شکل ۸). همان طور که در این شکل مشاهده می شود با افزایش درصد مس تا ۶۵ درصد اتمی پارامتر شبکه برنج کاهش یافته است. با افزایش میزان روی پارامتر شبکه برنج افزایش یافته و نتیجه آن تشکیل محلول برنج فوق اشباع روی در مس می باشد.



شکل ۷- موقعیت پیک (۱۱۰) در نو برنج



شکل ۸- تغییرات پارامتر شبکه نسبت به تغییرات درصد اتمی مس بر اساس پیک (۱۱۰)

نتیجه گیری:

۱. احیا مکانیکی- شیمیایی اکسید مس به وسیله روی پس از ۲۵ دقیقه بصورت سنتز احتراقی انجام می شود و اندازه دانه های مس تولید شده به این روش پس از ۳ ساعت آسیاب کاری به حدود ۲۵ نانومتر می رسد.
۲. آلیاژ برنج پس از ۵ ساعت آسیاب کاری تولید و پس از ۱۵ ساعت به اندازه دانه حدود ۱۴ نانومتر می رسد.

۳. با افزایش درصد مس در آلیاژ برنج پیک های مربوط به این فاز به زوایای بالاتر منتقل شده و پلاستر شبکه نیز کاهش می یابد.

منابع:

- [1] Godolkov.E, Balaz.P, BoldizArov.E, Mechanochemical reduction of lead sulphide by elemental iron, Journal of materials science, Vol. 39, PP. 5353-5355, 2004.
- [2] Mushove.T, Chikwanda.H.K, Machio.C and Ndlovu.S, Ti-Mg Alloy powder synthesis via direct reduction of TiO_2 , 4th International Light Metals Technology Conference, 2009.
- [3] Che. J, Yao. X, Wan. X, Jiang. H. Q, "Synthesis of ZnSenanocrystalline powders by mechanochemical reaction", J Electroceram, PP.729-732, 2008.
- [4]Suryanarayana.C, "Mechanical alloying and milling",Progress in Materials Science, PP.1-184, 2001.
- [5] McCormick. P. G, "Application of mechanical alloying to chemical refining", materials Transactions, JIM, Vol. 36, PP.161-169, 1995.
- [6] Schaffer.G.B., McCormick.P.G, "Displacement reactions during mechanical alloying", Metallurgical Transactions A, Vol.21A, PP.2789-2794, 1990.
- [7]Schaffer. G. B., McCormick. P. G, "Reduction of metals oxide by mechanical alloying", Appl. Phys. Lett.55,1989, 45.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.