



## سنتز نانو کاربید آلومینیوم به روش مکانوشیمیایی

ابراهیم آقابابایی<sup>۱</sup>؛ محسن سبکتکین ریزی<sup>۲</sup>؛ رضا ابراهیمی<sup>۳</sup>؛ مسعود کثیری<sup>۴</sup>

<sup>۳,۴,۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

<sup>۲</sup> باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

### چکیده

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل دارا بودن وزن سبک و قابلیت شکل پذیری بالا کاربرد وسیعی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا، خودروسازی، الکترونیک و غیره دارد. اما از آنجایی که در برخی از کاربردهای مهندسی از استحکام مناسبی برخوردار نیستند لذا در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی جهت تولید کامپوزیت‌های زمینه آلومینیوم از طریق فرایندهای مختلف صورت گرفته است. یکی از روش‌های افزایش استحکام در کامپوزیت‌های فوق پخش نمودن ذرات ریز مقاوم به دمای بالا در زمینه می‌باشد به گونه‌ای که ذرات به صورت یکنواخت در ساختار فلز پایه آلومینیوم پراکنده گردند. در این تحقیق پارامترهای موثر بر سنتز نانو کاربید آلومینیوم به روش آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور پودر آلومینیوم خالص و گرافیت با نسبت استوکیومتری داخل دستگاه آسیاب سیاره‌ای شارژ و در زمان‌های گوناگون مورد فعال‌سازی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که بدون انجام عملیات حرارتی هیچ گونه واکنشی بین پودر آلومینیوم و کربن در حین آلیاژسازی مکانیکی رخ نداده و آلیاژسازی مکانیکی عامل ایجاد ساختار آمورف می‌باشد. بعد از عملیات آلیاژسازی به مدت 40 ساعت اندازه ذرات به شدت کاهش یافته و تغییر فرم بالای ذرات آلومینیوم، که ضمن فرایند آلیاژسازی مکانیکی حاصل می‌شود، منجر به افزایش انرژی داخلی ذرات گردیده و نهایتاً تشکیل شدن نانو ذرات  $Al_4C_3$  به اندازه 14 نانومتر در زمینه آلومینیوم را به همراه دارد.

واژگان کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، سنتز، نانو کاربید آلومینیوم

## synthesis of nano aluminum carbide via mechanochemical alloying

Aghababaei, ebrahim<sup>1</sup>; Saboktakin rizi, mohsen<sup>2</sup>; Ebrahimi, reza<sup>3</sup>; Kasiri, masoud<sup>4</sup>

<sup>1, 3, 4</sup> Department of material science and engineering, najafabad Branch, Islamic Azad University, Esfahan, Iran

<sup>2</sup> Young Researchers Club, najafabad Branch, Islamic Azad University, najafabad, Iran

### Abstract

*Guidelines Aluminum and its alloys due to the ease of formability and lightweight have a wide application in variety of industries including aerospace, automotive, electronics and so on. But because do not have enough strength in some engineering applications, many research has been on the production of aluminum composites by mechanical alloying process in recent years. In this study the effective parameter on the synthesis of aluminum carbide product whit mechanical alloying process has been studied. Phase formation and particle size identified by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis and determine the optimal grinding. The experimental results show that no chemical interaction occurred between Al powders and carbon black during mechanical alloying processing and mechanical alloying causing high deformation of powders, which results in the formation of amorphous structure. After the mechanical alloying for 40 hours, Particle size is reduced and Change the form of aluminum particles, which is the result of mechanical alloying process, resulting in increased internal energy of the particles and ultimately the of nano-sized particles of  $Al_4C_3$  with 14 nm dimension formed in aluminum filed.*

**Keywords:** Synthesis, Mechanical alloying, Powder metallurgy, nano Aluminum carbide



# اولین همایش ملی علوم و فناوری نانو باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز اردیبهشت ماه ۹۱



## مقدمه

و همچنین کلوخه شدن آنها می‌شود، بستگی خواهد داشت [6]. هدف از تحقیق حاضر بررسی پارامترهای موثر بر توزیع یکنواخت ذرات و همچنین اثر دمای آنیل بر سنتز کاربید آلومینیم به روش آلیاژسازی مکانیکی و تولید کامپوزیت زمینه آلومینومی جهت افزایش استحکام و مقاومت به سایش آلومینیم می‌باشد.

## مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در تحقیق حاضر پودرهای متمیزه شده آلومینوم خالص تجاری با درصد خلوص 99% و ماکزیمم سایز  $150\mu\text{m}$  و پودر کربن با خلوص 99% و دانه‌بندی  $2/4\mu\text{m}$  هر دو ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشند. با توجه به نسبت‌های استوکیومتری برای تولید کامپوزیت مورد نظر، با احتساب وزن هر گلوله 30 گرم و وجود 5 گلوله در محفظه آسیاب و وزن 150 گرمی کل گلوله‌ها، نسبت وزنی مواد به گلوله 1:20 و مقدار کل مواد لازم جهت انجام آزمایش 7/5 گرم تعیین و در زمان‌های 5، 10، 30 و 40 ساعت آسیابکاری گردید.

لازم به توضیح است که جهت جلوگیری از چسبیدن پودرهای آلومینوم به گلوله‌ها و دیواره‌های آسیاب از 0/2 گرم اسید استتاریک که به عنوان یک عامل بازدارنده محسوب می‌گردد، استفاده شد. جهت انجام آزمایش از آسیاب سیاره‌ای مدل EP2 با 600 دور در دقیقه و تحت اتمسفر آرگون جهت جلوگیری از اکسیداسیون پودرهای آلومینوم در حین فرایند آلیاژسازی استفاده شد. آنیل نمونه‌ها در کوره عملیات حرارتی تحت گاز خنثی در دمای  $550^\circ\text{C}$  انجام گرفت. آنالیز فازی نمونه‌ها توسط دیفراکتومتر اشعه X ساخت شرکت فیلیپس مدل X'pert صورت گرفت. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه 30 کیلو ولت و جریان اعمالی 30 میلی آمپر انتخاب گردید. جهت بررسی نوع فازهای تشکیل شده از اشعه ایکس با طول موج  $1/5405$  آنگستروم استفاده شد. نرخ روبش 0/05، اندازه گام روبش 0/05 درجه و محدوده روبش 0 تا 100 درجه انتخاب شد. جهت شناسایی فازها نیز از نرم افزار X'pert High Score استفاده شد. ساختار محصولات تولیدی بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS-2100 مجهز به آنالیز عنصری EDX مورد بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات نیز با استفاده از فرمول 1 محاسبه گردید:

منابع وسیعی از کانی‌های آلومینوم در جهان وجود دارد و آلومینوم به دلیل قابلیت شکل پذیری بالا و وزن پایین آن بعد از آهن بیشترین مصرف را در بین فلزات دارد [1]. از آنجایی که آلومینوم و آلیاژهای آن دارای مقاومت به سایش کم و استحکام پایین می‌باشد لذا تحقیقات وسیعی بر روی افزایش استحکام آنها انجام پذیرفته است. تحقیقات انجام گرفته شامل توزیع ذرات سخت شامل انواع کاربیدها، بوریدها، نیترات‌ها، اکسیدها، سیلیسیدها و غیره در زمینه آلومینوم و تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی می‌باشد [2].

کامپوزیت‌های زمینه آلومینوم به دلیل دارا بودن دانسیته کم، تافنس و مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش بالا، مدول الاستیک بالا، ضریب انبساط حرارتی کنترل شده و بهبود خواص خستگی به عنوان یک ماده مهندسی پیشرفته کاربر وسیعی در صنایع مختلف از جمله صنایع اتومبیل سازی، الکترونیک، صنایع دفاعی و حتی لوازم ورزشی پیدا کرده‌اند [3].

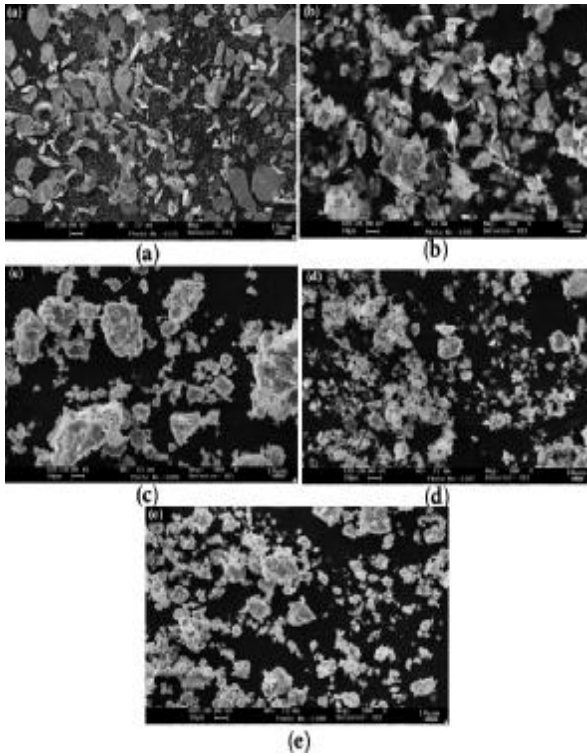
در حالت کلی کامپوزیت‌های زمینه فلزی می‌توانند از روش‌های متنوعی هم در حالت مذاب و هم در حالت جامد تولید شوند. در روش مذاب، ذرات قبل از ریخته‌گری در درون قالب اضافه شده و در نتیجه توزیع ذرات غیر هموزن می‌باشد. در حالت جامد فرایند متالورژی پودر مطرح می‌شود. یکی از فرایندهای تولید در حالت جامد برای ایجاد مواد هموزن و ترکیب فازهای تعادلی و غیر تعادلی از مواد تجاری، آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد [4].

مهمترین مزیت آلیاژسازی مکانیکی نسبت به سایر روش‌ها، سنتز و تولید مواد نوینی است که از طریق روش‌های معمول مانند ذوب و ریخته‌گری قابل ترکیب نمی‌باشند. عمده مزیت‌های دیگر این روش شامل توزیع ذرات ریز فاز ثانویه در زمینه، ایجاد ذرات با اندازه نانومتری، ایجاد فازهای آمورف، تشکیل فازهای کریستالی و نیمه کریستالی و امکان آلیاژسازی عناصری که آلیاژ کردن آنها به روش‌های دیگر مشکل است، می‌باشد [5]. تولید هر یک از خواص فوق به توزیع اندازه ذرات، نوع آسیاب مورد استفاده، زمان آسیابکاری و سرعت گردش آن و همچنین استفاده از مواد آلی که باعث فعال نمودن سطوح ذرات و مانع از جوش سرد مواد پودری

برابر مقدار اولیه رسیده و ترکیب ذرات در این مرحله شامل ساختمان لایه‌ای بوده که متفاوت از ساختمان اولیه می‌باشد [10 و 11].

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (1)$$

که در این فرمول  $\eta$  کرنش شبکه و  $d$  اندازه کریستالی می‌باشد.



شکل 1. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی نمونه‌های مورد آزمایش (a) 15 دقیقه (b) 5 ساعت (c) 10 ساعت (d) 30 ساعت و (e) 40 ساعت آسیابکاری

به منظور تشخیص تشکیل کاربید آلومینیوم و بررسی هرگونه تغییرات ساختمانی در ضمن آلیاژسازی مکانیکی از نمونه‌ها الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) تهیه گردید و از طریق پیک‌های حاصله، ابعاد و اندازه دانه‌ها بعد از آلیاژسازی مکانیکی تشخیص داده شد.

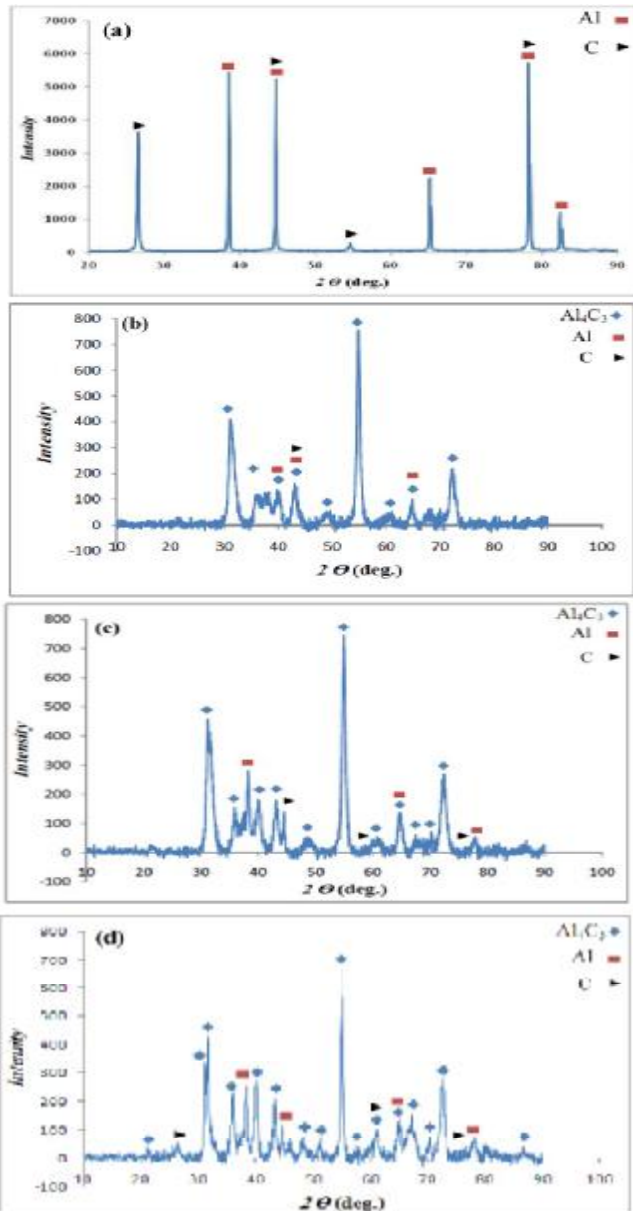
نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی ایکس که در شکل 3 گزارش شده است نشان می‌دهد که ضمن آلیاژسازی مکانیکی هیچگونه واکنش شیمیایی بین پودرهای گرافیت و آلومینیوم اتفاق نمی‌افتد، ضمن آلیاژسازی مکانیکی به دلیل تغییر فرم بسیار بالای پودرهای آلومینیوم، منجر به افزایش انرژی داخلی این پودرها شده است [16 و 17]، لذا جهت انجام واکنش بین گرافیت و آلومینیوم نیاز به آنیل کردن بلافاصله بعد از آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد، چرا که ذرات گرافیت بر روی سطح ذرات آلومینیوم تجمع کرده‌اند و جهت نفوذ به داخل این ذرات نیاز به یک اکتیواسیون حرارتی می‌باشد، از

## نتایج و بحث

شکل 1 نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از عملیات مخلوط کردن به مدت 15 دقیقه و همچنین آسیابکاری به ترتیب به مدت 5 ساعت و 10 ساعت، 30 ساعت و 40 ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش زمان آسیابکاری اندازه دانه‌ها ریزتر شده است. با توجه به این که در ابتدای عملیات آسیابکاری بدلیل اینکه فرایند جوش سرد بر شکست ترد غالب می‌باشد، یک افزایش نسبی در اندازه دانه‌ها را شاهد بوده که تقریباً اندازه دانه‌ها 3 برابر مقدار اولیه می‌باشد.

مطابق شکل 1 پودرهای نرم آلومینیوم که فقط به مدت 15 دقیقه مخلوط گردیده‌اند با زیاد شدن زمان آسیابکاری به ترتیب از حالت کروی شکل به سمت پوسته‌ای و سوزنی شکل رفته است. که این منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود که در بعضی از موارد، این افزایش اندازه ذرات پودر حتی تا 3 برابر نیز ثبت شده است ولی در نهایت با ریز شدن اندازه ذرات مواجه خواهیم بود علت افزایش اندازه ذرات در ابتدای مرحله فرایند آلیاژسازی را باید در این موضوع جستجو کرد که در فرایند آلیاژسازی مکانیکی دو فرایند جوش سرد و شکست ذرات حاکم می‌باشند، که با تعادل رسیدن این دو فرایند با یکدیگر، فرایند آلیاژسازی مکانیکی نیز تمام می‌شود [6 و 7] مطابق شکل 2 ضمن آسیابکاری ذرات پودر به طور مکرر شکسته و جوش می‌خورند. زمانی که دو گلوله به یکدیگر برخورد می‌کنند، مقداری پودر از بین آنها می‌ریزد، برای نمونه در حدود 1000 ذره در مجموعه‌ای با وزن تقریبی 0/2mg در هر برخورد. انرژی ضربه‌ای موجب تغییر فرم پلاستیکی ذرات پودر شده و منجر به کار سختی و شکست می‌شود [8 و 9]. سطوح جدید ایجاد شده قادر است ذرات را به یکدیگر جوش داده و موجب افزایش اندازه ذرات گردد، در حالی که در ابتدای مرحله آسیابکاری ذرات نرم بوده و به همین دلیل، تمایل آنها برای چسبیدن به یکدیگر و افزایش اندازه ذرات نیز بالا می‌باشد. به این طریق اندازه ذرات افزایش می‌یابد، به طوریکه این ابعاد در برخی از موارد به بزرگی سه

این لایه اکسیدی در سطح آلومینیوم شده و نهایتاً این ذرات به یکدیگر جوش خورده، شکسته شده و گرافیت به داخل ذرات آلومینیوم نفوذ می‌کند. به همین دلیل است که ذرات کاربید آلومینیوم ضمن عملیات حرارتی به جای شکل گیری بر روی سطوح در داخل



ذرات آلومینیوم شکل خواهند گرفت.

شکل 3. الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های (a) آسیابکاری شده بدون عملیات حرارتی (b,c,d) به ترتیب 10، 30، 40 ساعت آسیابکاری و آنیل شده به مدت 2 ساعت در دمای 550 °C

آنجایی که انرژی داخلی پودرهای آلومینیوم در اثر آلیاژسازی مکانیکی بسیار بالا می‌باشد، این انرژی داخلی نیز می‌تواند به عنوان یک نیروی محرکه جهت انجام واکنش بکار گرفته شود [18]، به هر حال مقایسه بین پیک‌های حاصل از پراش پرتوی ایکس، پودرهای آلیاژسازی شده و پودرهای عناصر پیش از آلیاژسازی، نشان می‌دهد که آلیاژسازی مکانیکی عامل تغییر فرم بسیار بالای پودرها بوده و هرچه این زمان بالاتر رود ساختار کریستالی آلومینیوم به سمت حالت آمورف پیش می‌رود.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد عامل دیگری که می‌تواند بر روی تغییر ساختار کریستالی و سوق دادن به سمت ساختار آمورف مؤثر باشد، بالا بودن نسبت گلوله به پودر است، هرچه این نسبت بالاتر رود این گذار از حالت کریستالی به آمورف سریعتر اتفاق می‌افتد [19]. اندازه گیری ابعاد پودرها بعد از آلیاژسازی مکانیکی که از طریق فرمول (1) محاسبه گردید نشان می‌دهد که با افزایش زمان آلیاژسازی به مدت 40 ساعت ابعاد ذرات به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش خواهد یافت به طوری که اندازه ذرات 230، 500 و 14 نانومتر به ترتیب برای مدت 10، 30 و 40 ساعت آسیابکاری بدست آمد.

بر اساس این نمودار اگرچه اختلاف اندازه ذرات در دو نمونه 30 و 40 ساعت آسیاب کاری شده چندان زیاد نمی‌باشد ولی این موضوع حاکی از آن است که فرآیند شکست ذرات در این مرحله از آسیاب کاری به عنوان فرآیند حاکم به شمار می‌رود، مورد دیگری را که در مقایسه ی بین دو الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده شده در شکل 3 می‌توان مورد بررسی قرار داد مقدار کرنش شبکه می‌باشد که در نمونه ی 40 ساعت آسیاب کاری شده بدلیل بالا بودن زمان آسیاب کاری انرژی بیشتری به ذرات وارد شده و انرژی کرنشی شبکه بالاتر می‌باشد.

هم چنین رابطه بین اندازه ذرات و تشکیل کاربید را می‌توان اینگونه توجیه کرد که در زمان‌های کمتر آلیاژسازی مکانیکی، اندازه ذرات پودر به حد کافی کوچک نبوده و سطوح آنها محتوی یک لایه اکسیدی می‌باشد که این لایه اکسیدی واکنش بین آلومینیوم و گرافیت را کاهش داده و مانع از تشکیل فاز کاربید آلومینیوم می‌شود. ادامه فرایند آلیاژسازی در زمان‌های طولانی‌تر منجر به شکسته شدن





اولین همایش ملی علوم و فناوری نانو  
باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز  
اردیبهشت ماه ۹۱



*Advanced Mater processes*, **10**, (1990) 43-50.

- [7] R.M. German, "Powder metallurgy Science. ", New Jersey Metal Powder. Ind. Fed, (1984).
- [8] J.H. Tweed, "Manufacture of 2014 aluminum reinforced with SiC particulate by vacuum hot pressing", *Journal of Mater Science Engineering* **35** (1991) 73-76.
- [9] G. Jangg, M. Slesar, M. Besterci, "Influence of heat treatment during manufacturing of Al- Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Materials on Microstructure and properties", *Journal of Mater Science Engineering*, **21** (1989) 25-30.
- [10] R.F. Singer, W.C. Oliver, W.D. Nix, "Identification of dispersoid phases created in aluminum during mechanical alloying", *Journal Metal Trans* **11**, (1980) 1895-1901.
- [11] J.A. Rodriguez, J.M. Gallardo, E.J. Herrera, " Structure and properties of a attrition-milled aluminum powder", *Journal of Material Science*, **32**, (1997) 3535-3539.
- [12] C. Suryanarayana, "Bibliography on mechanical alloying and milling", Cambridge international Sci, (1995).
- [13] P.S. Gilman, W.D. Nix, "The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying", *Journal of Metal Trans A*, **12A**, (1981) 813-823.
- [14] H.S. Kim, D. Kum, S. Hanada, " Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25 at.% Al alloy", *Journal of Mater. Science*, **33**, 2000, 235-239.
- [15] M. Zhu, X.Z. Chw, Z.X. Li, " Mechanical alloying of immiscible pb-Al binary system by high energy ball milling", *Journal of Mater. Science* **33**, (1998) 5873-5881.
- [16] Z.G. Liu, J.T. Guo, L.Z. Zhou, "Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary Ni-Al-Fe alloys", *Journal of Mater. Science*, **32** (1997) 4857-4864.
- [17] C.E. Wen, K. Kobayashi. A. Sugiyama, "Synthesis of nonocrystallite by mechanical alloying and in situ observation of their combustion phase transformation in Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>", *Journal of Mater. Science*, **35**, (2000) 2099-2105.
- [18] Z.A Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by self- propagating Combustion Methods", *Journal of AM. Ceram. Soc. Bull*, **67**, (1988) 342-349.
- [19] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling", *Journal of Progress in Material Science*, **46**, (2001) 25.
- [20] M. H. Enayati, A. Sonboli, " Development of Fe<sub>3</sub>C, SiC and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> compounds during mechanical alloying", *Journal of Material Science*, **42**, (2007) 5911-5214.

نتیجه گیری

1- الگوهای پراش پرتو ایکس در نمونه‌های آسیابکاری شده در زمان‌های مختلف نشان داد که کاربرد آلومینیوم حتی در زمان‌های طولانی آلیاژسازی مکانیکی تشکیل نخواهد شد و لازم است که پس از هر مرحله آسیابکاری عملیات حرارتی مناسب نیز انجام شود، دمای بهینه و مناسب جهت انجام این عملیات حرارتی دماهای زیر نقطه‌ی ذوب آلومینیوم می‌باشد.

2- در زمان‌های زیر 10 ساعت آلیاژسازی مکانیکی هیچگونه فاز کاربرد آلومینیوم تشکیل نخواهد شد.

3- با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی، مورفولوژی ذرات پودر از حالت کروی به ساختار لایه‌ای تبدیل و باعث کاهش در ابعاد ذرات خواهد شد.

4- تغییر فرم بالای ذرات آلومینیوم که ضمن آلیاژسازی مکانیکی حاصل می‌شود، باعث افزایش انرژی داخلی این ذرات شده و این انرژی داخلی می‌تواند همچون یک نیروی محرکه جهت تشکیل نانو کاربرد آلومینیوم ضمن عملیات حرارتی پس از آلیاژسازی مکانیکی عمل کند و هر چه این تغییر فرم بالاتر باشد مقدار کاربرد آلومینیوم تشکیل شده بیشتر خواهد شد.

منابع

- [1] H. Arik, M. Turker, S. Saritas; " Investigation of the mechanical properties of in situ Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reinforced aluminum based composites by mechanical alloying technique ", *Journal of Power Metallurgy* **25** (2000) 543-549.
- [2] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavemi, " Particulate reinforced metal matrix composite ", *Journal of Mater Science*, **26** (1991) 1137-1156.
- [3] Y.X. Lu, X.M. Meng, C.S. Lee, " Microstructure and mechanical behavior of a SiC particles reinforced Al-5Cu composite under dynamic loading ", *Journal of Mater Processing Technology*, **94** (1999) 175-178.
- [4] J.S. Benjamin, E. Artz, C. Schultz, " *New Materials by mechanical alloying techniques* ", Colw-Hirson (FRG), (1998) 3-19.
- [5] J.S. Benjamin, T.E. Volin, " The Mechanism of mechanical alloying ", *Journal of Metal Trans*, **5** (1974) 1929-1933.
- [6] J.J. Fischer, J.H. Weber, " Mechanical alloying ", *Journal of*



اولین همایش ملی علوم و فناوری نانو  
باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز  
اردیبهشت ماه ۹۱

