

# مطالعه و آنالیز فازی پودر نانو کامپوزیت $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ساخته شده با روش ترموشیمیایی

زهرا سیدرئوفی<sup>۱</sup>، حسن ثقفیان<sup>۲</sup> و سعید شبستری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

zahrasedraoufi@iust.ac.ir

## چکیده

در مقاله حاضر فرآیند ساخت پودر نانو کامپوزیت  $\text{Cu-3wt\%Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cu-5wt\%Al}_2\text{O}_3$  به روش ترموشیمیایی، مطالعه شده است. فازهای تولید شده در مراحل مختلف عملیات حرارتی توسط آنالیز XRD، DTA-TGA، SEM و TEM شناسایی شدند. پودرهای نانو کامپوزیت از طریق مراحل زیر تولید شدند، آماده سازی محلول آبی نیترات مس و نیترات آلومینیوم برای دستیابی به ترکیب نهایی، حرارت دادن محلول آبی و ساخت پودر اولیه، عملیات حرارتی نمک زدایی، عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دماهای مختلف و احیای اکسید مس به مس در دماهای مختلف در اتمسفر هیدروژن. دمای بهینه برای تشکیل آلومینا و احیای پودرها، به ترتیب در ۸۵۰ و ۸۲۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. اندازه ذرات آلومینای تشکیل شده به روش ترموشیمیایی حدود ۵۰-۲۰ نانومتر بود.

## واژه‌های کلیدی:

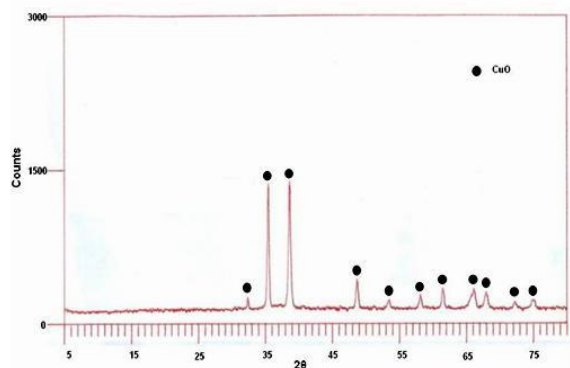
مس، آلومینا، نانو کامپوزیت، روش ترموشیمیایی، آنالیز فازی.

## ۱- مقدمه

نانو کامپوزیت‌های زمینه مس برای استحکام بالا و مقاومت سایشی بالا توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده نانو سائز است، به همین دلیل روش ساخت این نانو کامپوزیت‌ها برای دستیابی به توزیع یکنواخت و ذرات نانو سائز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۳].

برای ساخت این نانو کامپوزیت از تکنیک درجا استفاده می‌شود که در آن ذرات تقویت کننده در طی فرآیند ساخت نانو کامپوزیت از طریق واکنش‌های شیمیایی تشکیل می‌شوند و

مس می‌تواند با ادغام شدن با ذرات ریز سرامیکی که باعث کاهش نسبتاً کوچکی در هدایت الکتریکی مس می‌شوند مستحکم شود [۱]. کامپوزیت‌های زمینه فلزی مس با تقویت کننده آلومینا، هدایت الکتریکی بالای فلز مس، قابلیت شیمیایی و حرارتی بالا و استحکام بالای فاز آلومینا را ترکیب می‌کنند، بنابراین کامپوزیت‌های مس-آلومینا پتانسیل ارائه استحکام و هدایت الکتریکی بالا را دارند [۲]. نیاز عمده ساختار



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت.

بعد از عملیات حرارتی نمک زدایی، پودرها تحت آنالیز EDS، TEM، SEM، XRD، DTA-TGA قرار گرفتند. برای تشخیص بهتر فازها بعد از عملیات حرارتی در ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد، به پودرهای حاصل، محلول اسید نیتریک ۱۰ درصد اضافه شد تا اکسید مس موجود حل شده و مابقی ترکیبات شناسایی شوند.

مدل دستگاه XRD استفاده شده، JEOL-JDX-8030 می باشد که در آن از اشعه  $K\alpha$  مس با طول موج  $1.54 \text{ \AA}$ ، جریان ۲۰ mA و ولتاژ ۳۰ KV استفاده می شود. دستگاه TEM که در این تحقیق استفاده شد، Zeiss با قدرت ۰/۳ نانومتر بود. مدل دستگاه DTA-TGA به کار رفته، Netzsch، STA 409 PC، ساخت کشور آلمان می باشد و دستگاه SEM ساخت شرکت Philips، مدل XL30 می باشد.

### ۳- نتایج و مباحث

پس از انجام عملیات حرارتی نمک زدایی (خروج رطوبت و ترکیبات فرار شامل نیترات ها)، آنالیز XRD روی پودرها صورت گرفت. شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهایی با ۵ درصد وزنی آلومینا را بعد از عملیات حرارتی نمک زدایی نشان می دهد.

با توجه به شکل (۱) مشاهده می شود که تنها پیک های مربوط به فاز اکسید مس حضور دارند. در این مرحله پیک های مربوط

منجر به ایجاد ذرات با سایز بسیار کوچک و توزیع یکنواخت آنها می شود [۴ و ۵].

برای ساخت نانو کامپوزیت های زمینه مس روش های مختلفی مانند اکسیداسیون داخلی، آلیاژسازی مکانیکی، ترموشیمیایی وجود دارد. توزیع غیر یکنواخت ذرات اکسیدی از خواص الکتریکی و مکانیکی این نانو کامپوزیت می کاهد [۲]. تحقیقات صورت گرفته [۱، ۴، ۵ و ۶]، نشان می دهد که با روش ترموشیمیایی به توزیع یکنواخت تری از ذرات همراه با ساختار نانو سایز می توان دست یافت که باعث بهبود خواص الکتریکی و مکانیکی این نانو کامپوزیت ها خواهد شد.

در این تحقیق، پودر نانو کامپوزیت  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا با روش ترموشیمیایی ساخته شد و فازهای تشکیل شده در مراحل مختلف عملیات حرارتی جهت سنتز پودر نانو کامپوزیت نهایی تحت بررسی و مطالعه قرار گرفت.

### ۲- مواد و روش تحقیق

فرآیند تولید پودر نانو کامپوزیت  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  شامل مراحل زیر می باشد:

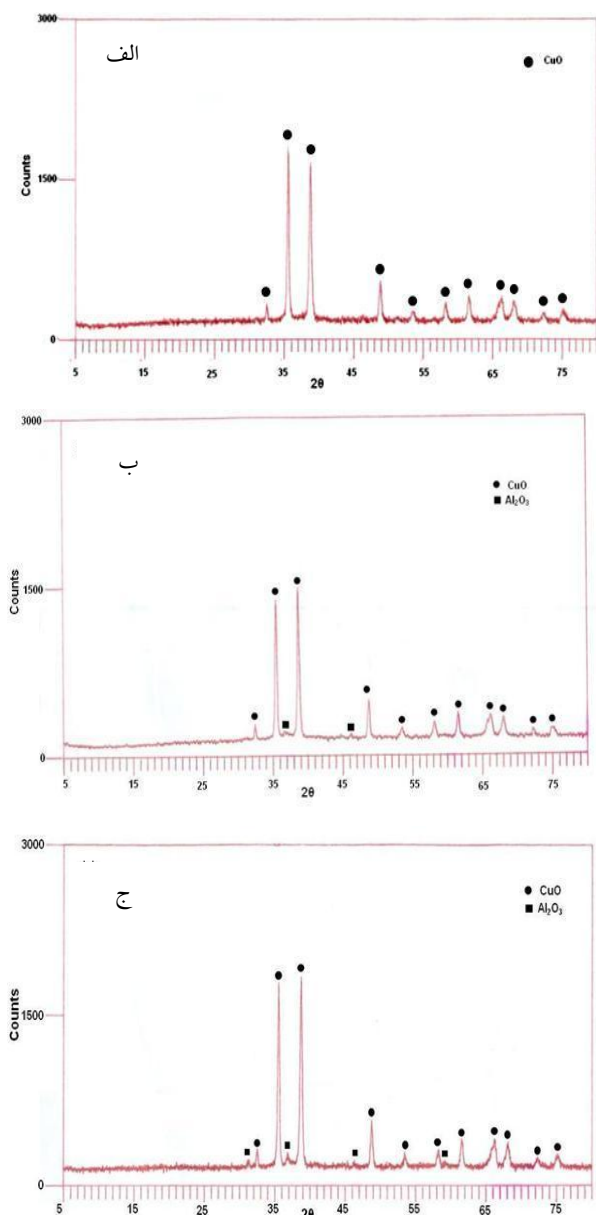
(۱) ساخت محلول آبی نیترات مس  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  و نیترات آلومینیوم  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  متناسب با ترکیب نهایی محصول (نانو کامپوزیت  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا).

(۲) حرارت دادن محلول آبی و ایجاد پودر اولیه.

(۳) عملیات حرارتی نمک زدایی پودرهای حاصل در هوا در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت.

(۴) عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دماهای مختلف ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در هوا.

(۵) عملیات حرارتی احیای اکسید مس در اتمسفر هیدروژن در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۸۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت برای تولید پودر نانو کامپوزیت.



شکل (۲): پراش XRD پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دماهای (الف) ۷۵۰، (ب) ۸۰۰ و (ج) ۸۵۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت.

به فاز آلومینا مشاهده نشد. بنابراین عملیات حرارتی دوم در هوا در دماهای بالاتر برای سنتز فاز آلومینای پایدار انجام شد. با توجه به نامشخص بودن دمای تشکیل فاز آلومینا، عملیات حرارتی دوم برای تشکیل آلومینا در هوا در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت بر روی پودرها انجام شد.

شکل (۲) پراش XRD مربوط به دماهای مختلف عملیات حرارتی در هوا برای تشکیل فاز آلومینا را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که از دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد فاز آلومینا شروع به ظاهر شدن کرد و در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد تشکیل این فاز کامل شد، بنابراین می‌توان گفت دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد می‌توانند به انرژی فعالسازی برای تشکیل در طی عملیات حرارتی در هوا غلبه کنند. با توجه به این که تشکیل فاز آلومینا در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد کامل شده است، بنابراین می‌توان گفت که دمای بهینه برای تشکیل فاز آلومینا، ۸۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.

شکل (۳) تصویر TEM پودر اکسیدی بعد از عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. فاز سیاه رنگ مربوط به اکسید مس و ذرات ریز کروی، فاز آلومینا را نشان می‌دهد. اندازه ذرات آلومینا حاصل از تصویر TEM حدود ۵۰-۲۰ نانومتر به دست آمد.

بعد از عملیات حرارتی نمک‌زدایی، آنالیز DTA-TGA بر روی پودرهای شامل ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا انجام شد. منحنی‌های DTA-TGA این پودرها در شکل (۴) به ترتیب نشان داده شده است.

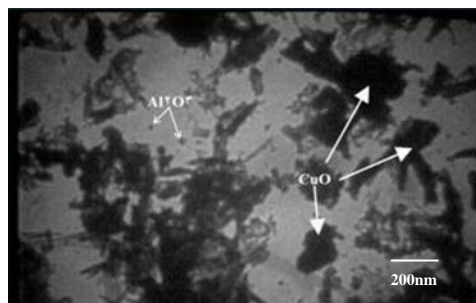
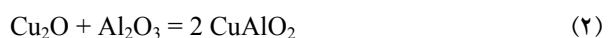
با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که منحنی‌های DTA-TGA پودرهایی با ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا مشابه می‌باشند. در تحقیقات صورت گرفته بیان شده است [۳] که تشکیل فاز آلومینا روی منحنی DTA به صورت پیک شارپ و مشخص خود را

۱۱۵۰ درجه سانتی گراد، روی هر دو منحنی TGA افزایش وزن حدود ۲ درصد مشاهده می شود که منطبق بر یک پیک گرمایگر در دمای حدود ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد روی هر دو منحنی DTA می باشد.

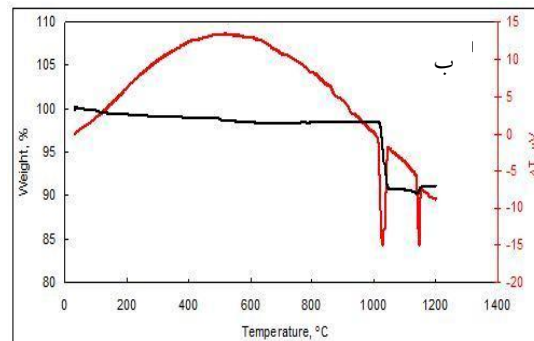
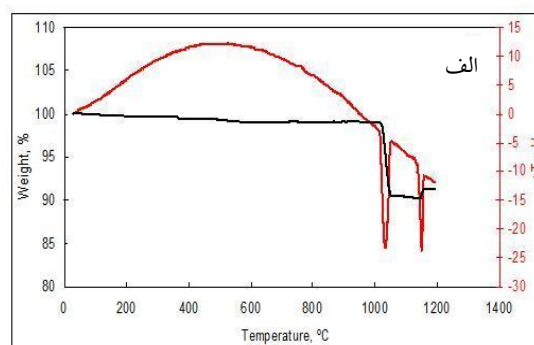
برای تعیین فازهای تشکیل شده در این دو دما، پودرها در دو دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد در هوا به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند و بر روی پودرهای حاصل آنالیز XRD انجام شد.

شکل (۵) الگوی پراش اشعه ایکس پودرها در دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. با توجه به شکل (۵-الف) ملاحظه می شود که علاوه بر پیک های مربوط به فازهای اکسید مس و آلومینا، پیک های مربوط به فاز  $CuAl_2O_4$  نیز حضور دارند، بنابراین می توان گفت پیک گرمایگر در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد روی منحنی DTA نشان دهنده تشکیل فاز  $CuAl_2O_4$  می باشد.

شکل (۵-ب) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای حاصل از انحلال در محلول اسید نیتریک را نشان می دهد. با توجه به شکل مشاهده می شود که در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد علاوه بر پیک های فاز آلومینا و  $CuAl_2O_4$ ، پیک های مربوط به فاز  $CuAlO_2$  نیز مشاهده می شود. بنابراین با توجه به نتایج XRD پودرهای عملیات حرارتی شده در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد می توان گفت که دو پیک گرمایگر روی منحنی DTA پودرها به ترتیب مربوط به تشکیل فازهای  $CuAl_2O_4$  و  $CuAlO_2$  می باشد. در تحقیقات صورت گرفته بیان شده است [۱] که پس از تشکیل اکسید مس و آلومینا در اثر نفوذ متقابل  $CuO$  و  $Al_2O_3$  فاز آلومینا تبدیل به فاز  $Cu_xAl_yO_z$  می شود. در بعضی از تحقیقات نیز بیان شده است [۷] که این ترکیبات می توانند در اثر واکنش های زیر ایجاد شوند:

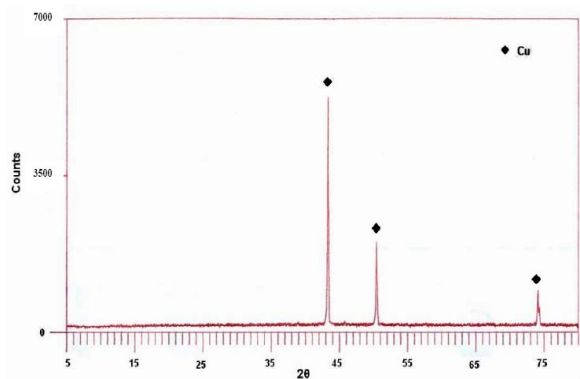


شکل (۳): تصویر TEM پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت.

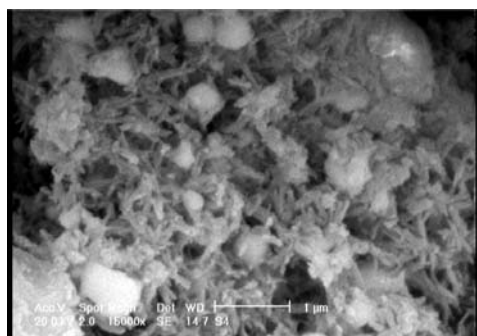


شکل (۴): منحنی های DTA-TGA پودر (الف)  $Cu-3wt\%Al_2O_3$  و (ب)  $Cu-5wt\%Al_2O_3$  حاصل از روش ترموشیمیایی.

نشان نمی دهد، اما نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که شروع تشکیل فاز آلومینا از دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد می باشد. روی منحنی TGA نیز تا دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تغییر وزن قابل توجهی رخ نمی دهد. در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد روی هر دو منحنی TGA کاهش وزن حدود ۱۰ درصدی قابل مشاهده می باشد و روی منحنی DTA آن ها نیز یک پیک گرمایگر مشاهده می شود. همچنین در دمای حدود



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و احیا شده در اتمسفر هیدروژن در دمای ۸۲۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت.

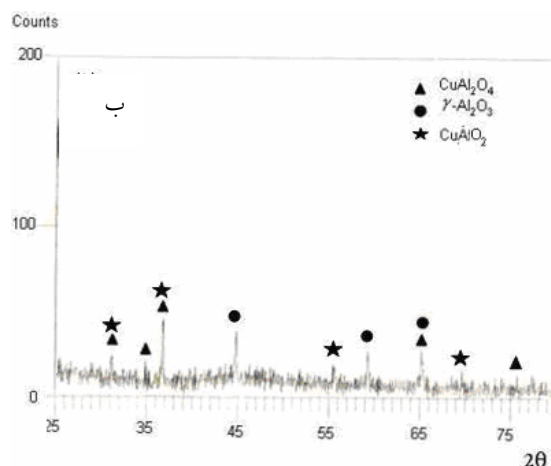
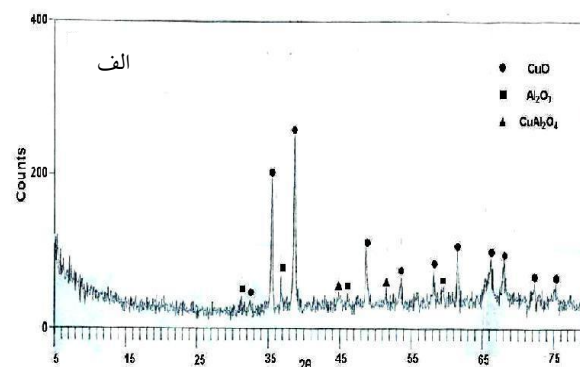


شکل (۷): تصویر SEM پودرهای نانوکامپوزیتی  $\text{Cu-5wt\%Al}_2\text{O}_3$  بعد از عملیات احیا.

به فاز آلومینا حضور ندارند. در واقع احتمال می رود توزیع یکنواخت ذرات آلومینا در زمینه مس، ذرات نانومتری آلومینا و میزان کم آن‌ها در زمینه مس باعث عدم حضور پیک‌های آلومینا پس از عملیات احیا شده است.

شکل (۷) تصویر SEM پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا را پس از عملیات احیا نشان می دهد. ذرات تیغه‌ای، فاز آلومینا و ذرات کروی آگلومره شده، فاز مس می باشد.

شکل (۸) منحنی مربوط به آنالیز EDS پودرهای  $\text{Cu-5wt\% Al}_2\text{O}_3$  را بعد از عملیات احیا نشان می دهد. روی این پودرها آنالیز انجام گرفت و نتایج نشان داد که این نمونه حاوی ۴/۹۲ درصد آلومینا بوده و مابقی پودرها، مس می باشند.



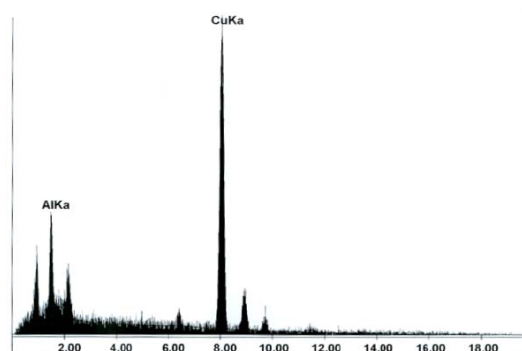
شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای (الف) ۱۰۰۰ و (ب) ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت.

آزمایشات صورت گرفته نشان داد که دمای لازم برای احیای اکسید مس به مس عنصری و خالص، دمای ۸۲۰ درجه سانتی گراد می باشد و نتایج نشان داد که در دماهای پایین تر از ۸۲۰ درجه سانتی گراد احیای کامل اکسید مس به مس امکان پذیر نمی باشد.

شکل (۶) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن در دمای ۸۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت را نشان می دهد. با توجه به شکل مشاهده می شود که در این دما تنها پیک‌های فاز مس حضور دارند و احیای کامل اکسید مس به مس انجام شده است. قابل ذکر است که در دمای احیای ۸۲۰ درجه سانتی گراد، پیک‌های مربوط

## ۵- مراجع

- [1] D. W. Lee and B. K. Kim, "Nanostructured Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Produced by Thermochemical Process for Electrode Application", *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 378-383, 2004.
- [2] D. W. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim, "Synthesis of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Composite Powder", *Scripta Mater*, Vol. 44, pp. 2137-2140, 2001.
- [3] D. Y. Ying and D. L. Zhang, "Processing of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metal Matrix Nanocomposite Materials by Using High Energy Ball Milling", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 286, pp. 152-156, 2000.
- [4] P. K. Islamgaliev, W. Buchgraber and Y. R. Kolobov, "Deformation Behavior of Cu-Based Nanocomposite Processed by Severe Plastic Deformation", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 319-321, pp. 872-876, 2001.
- [5] P. K. Jena, E. A. Brocchi and M. S. Motta, "In Situ Formation of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Scale Composites by Chemical Routes and Studies on Their Microstructures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 313, pp. 180-186, 2001.
- [6] M. KORACI, Z. ANĐIĆ and M. TASIĆ, "Sintering of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Composite Powders Produced by a Thermochemical Route", *J. Serb. Chem. Soc*, Vol. 72, No. 11, pp. 1115-1125, 2007.
- [7] P. K. Jena and E. A. Brocchi, "Identification of a Third Phase in Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites Prepared by Chemical Routes", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 371, pp. 72-78, 2004.



شکل (۸): منحنی آنالیز EDS پودرهای نانو کامپوزیت Cu-5wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بعد از عملیات احیا.

## ۴- نتیجه گیری

- ۱- پودر نانو کامپوزیت Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با موفقیت توسط روش ترموشیمیایی با توزیع یکنواخت ذرات آلومینا در زمینه مس ساخته شد.
- ۲- دمای بهینه برای تشکیل فاز آلومینا در نانو کامپوزیت حاصل، ۸۵۰ درجه سانتی گراد به دست آمد.
- ۳- از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به بالا، فازهای CuAlO<sub>2</sub> و CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تشکیل می شوند که این ترکیبات باعث کاهش خواص الکتریکی نانو کامپوزیت های زمینه مس می شود.
- ۴- بنابر نتایج، در دماهای پایین تر از ۸۲۰ درجه سانتی گراد، احیای کامل اکسید مس به مس امکان پذیر نمی باشد.
- ۵- در پودر نانو کامپوزیت نهایی، اندازه ذرات آلومینا حدود ۲۰-۵۰ نانومتر به دست آمد.