مطالعه رفتار ترمودینامیکی و فیزیکی سرب در سیستم Al-Pb تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی*

محمد تقی حامد موسویان (۱) حامد سید حسین زاده (۲) جلیل وحدتی خاکی (۳)

To Study Thermodynamics and Physical Behavior of Pb in Al-Pb System Fabricated by Mechanical Alloying

M.T. Hamed Musavian

H. Seied Hossein Zadeh

J. Vahdati Khaki

Abstract In this research, Al and Pb powders (25 wt% Pb) were subjected to mechanical alloying, using a planetary ball mill. The ball milled mixture was studied by scanning electron microscope (SEM), equipped by EDS. To study thermal behavior, DSC experiments were performed and variation of melting temperature of Pb by ball milling was investigated. In addition, solid solubility of Pb in Al was studied during ball milling. Despite this fact that based on equilibrium phase diagram there is no solid solubility in Al-Pb system, formation of a non equilibrium solid solution of Pb in Al and also a reduction in melting point of Pb by ball milling could be observed. During heating-up of ball milled samples, very fine particles of solute Pb were precipitated at about 300 °C, which caused in lowering of melting point of Pb. Melting point of Pb decreased from 327.25 °C for un-milled to 316 °C in 48 hours milled sample and also the solved Pb in Al matrix increased from 0.65 wt% for 5 hours milled sample to 0.89 wt% in 48 hours milled sample.

Key Words Al-Pb system, Mechanical alloying, Thermal Analysis, Melting Point.

^{*} نسخهاولیه مقاله در تاریخ ۸۶/۲/۴ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۷/۱/۳۱ به دفتر نشریه رسیدهاست.

⁽۱) استادیار، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

⁽۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد

⁽۳) استاد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد

حالی است که در اثر آسیاکاری، طی یک فرآیند گرماگیر، سرب و آلومینیوم محلول جامد تشکیل میدهند. همچنین مطالعات در این زمینه نشان داده است که ضریب نفوذ سرب از آلومینیوم بیشتر میباشد [8].

احتمال گسترش حلالیت در سیستم Al-Pb با روش آلیاژسازی مکانیکی توسط Fang و همکارانش مورد تحقیق قرار گرفته است. نتایج آنها نشان داد که حد حلالیت سرب در آلومینیوم طے فرآیند آسیاکاری كمتر از ۱ درصد اتمى مىباشد. نتايج محاسبات تئورى، حلالیت سرب در زمینه آلومینیوم را حدود ۱۹/۰ درصد اتمی سرب برآورد میکند[9]. مقدار محاسبه شده گرمای انحلال سرب در زمینه آلومینیـوم در حـدود ۱/٦٠٩ الکترون ولت (۱۵۵ kJ/mol) گزارش شده است [9]. از طرفی گرمای ذوب سرب تودهای ۰/۰٤۹۷ الکترون ولت (٤/٨ kJ/mol) است. کاملاً مشاهده می شود که گرمای انحـ لال سـرب در آلومینیـوم ۳۲/۲۳ مرتبه بیشتر از گرمای ذوب سرب است. افزون بر ایـن، انحلال در حالت جامد برای سیستم Al-Pb کاملاً غیر تعادلي بوده و در صورت مناسب بودن شرايط سينيتكي، تمایل شدیدی برای تفکیک دو فاز از حالت محلول جامد به سرب و آلومینیـوم خـالص (فراینـدی گرمـازا) وجود دارد [9]. در این تحقیق، تغییرات ساختاری و رفتار ترمودینامیکی سرب، از جمله میزان حلالیت سرب در زمینه آلومینیوم و تغییرات نقطه ذوب آن ، در اثر انجام آسیاکاری بر روی مخلوط Al-Pb مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش تحقيق

پودرهای خالص سرب و آلومینیوم با خلوص ٪ ۹۹< با نسبت ۲۵ درصد وزنی سرب در آسیای ماهوارهای مورد آسیاکاری واقع شدند. ۲۰ گرم مخلوط پودری و ٤٠٠ گرم گلوله فولادی (نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰) با قطرهای مختلف ۲ تا ۱۰ میلیمتر در هر آزمایش مورد

C 1200

Temberature

1000 - 000.452°C

800

elesture

1000 000.45200

مقدمه

در سال ۱۹۵٤ برای نخستین بار Takagi نشان داد ک ذرات فوق العاده ریز پودر فلزات در دمای پایین تر از نقطه ذوب یک نمونه تودهای با همان ترکیب ذوب می شوند [1]. تعداد زیادی مدل ریاضی برای پیش بینی ایس رفتار توسط محققان ارائه شده است[2,6]. این مدل ها قادر به پیش گوئی کاهش نقطه ذوب برای مواد با ابعاد کوچک، چه فلزی و چه کریستال های معدنی، می باشند. یکی از این مدل ها رابطه زیر را پیشنهاد میکند [6]. (1)

که T_n نقطه ذوب نانو ذره، T₀ نقط ه ذوب توده ماده، N تعداد اتمها در سطح نانو ذره و n تعداد کل اتمهای نانو ذره هستند. فرض اصلی این مدل در نظر گرفتن رابطه خطی بین انرژی پیوند با دمای ذوب است. این مدل در عین سادگی قادر به بررسی اثر اندازه ذره و همچنین شکل آن بر روی تغییرات نقطه ذوب نانو ذره میباشد. همان طور که از رابطه فوق پیداست با افزایش زمان آسیاکاری و ریز شدن ذره، نسبت اتمهای سطح به اتمهای کل تشکیل دهنده نانو ذره افزایش یافته و از این رو، نقطه ذوب کاهش مییابد.

تحقیقاتی بر روی ناو ذرات In ، AI و همینطور نانو ذرات Pb محصور شده در زمینه Bi ر توسط محققان انجام شده است[2,5]. برای تهیه این نانو ذرات فلزی می توان از روش هایی مانند انجماد سریع، کاشت یونی، پاشش مذاب و آسیاکاری استفاده کرد. از این روش ها می توان برای تهیه ذرات فوق العاده ریز محصور شده در زمینه ماده دیگر نیز استفاده نمود [7]. اگر از روش آسیاکاری برای ریز کردن مخلوطی از پودرهای مختلف استفاده شود، در اثر کار مکانیکی احتمال انحلال عناصر در هم وجود دارد. در مورد سیستم AI-Pb که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته است، مطابق دیاگرام فازی تعادلی، دو عنصر در حالت جامد در هم هیچ حلالیتی ندارند، (شکل ۱). این در





شکل ۲ تصویر الکترون برگشتی از پودرهای سرب و آلومینیوم و آنالیز EDS پودرها قبل از آسیاکاری

استفاده قرار گرفت. آسیاکاری در دمای محیط انجام شد. برای مطالعه نمونهها، در زمانهای معین مقدار کمی

آلومینیوم را کاهش میدهد که این امر باعث کاهش در ارتفاع پیک آلومینیوم می شود [10]. این مسئله در شکل(٤) قابل مشاهده است. در این شکل آنالیز اشعه ایکس نمونه مرجع و نمونهای که ٤٨ ساعت آسیاکاری شده، آورده شده است. پهن شدن پیکهای سرب و آلومینیوم مشهود است که مربوط به ریز شدن ذرات مقدار برای آلومینیوم است که نشان دهنده بیشتر از این مقدار برای آلومینیوم است که نشان دهنده بیشتر ریز شدن ذرات سرب نسبت به آلومینیوم است. تغییری مربوط به تغییر در ثابت شبکه می باشد. این تغییر در ثابت شبکه نیز مربوط به تغییر شکل شبکه کریستالی در ثابت شبکه نیز مربوط به تغییر محلول جامد است.



شکل ۳ تصویر SEM از نمونه ۴ ساعت آسیاکاری شده. تصویر چپ توسط الکترونهای برگشتی و تصویر راست توسط الکترون-های ثانویه گرفته شده است. ناحیهٔ روشن در تصویر سمت چپ مربوط به سرب می،اشد.

در اثر ٤ ساعت آسیاکاری، اندازه متوسط ذرات AI که در حدود ۲۰۰ میکرون در نمونه اولیه بوده، به کمتر از ٤٠ میکرون کاهش یافته است. در شکل (۳) در تصویر سمت چپ، برخی از ذرات خاکستری و برخی روشن تر هستند. در این تصویر تغییر رنگی از سفید تا خاکستری دیده می شود. آنالیز EDS این ذرات در از مخلوط پودر آسیاکاری شده از داخل ظرف برداشته شد. زمان آسیاکاری از ۱ ساعت تا ٤٨ ساعت متغیر بود. هر کدام از نمونهها برای بررسی خواص حرارتی، توسط دستگاه DSC مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، نمونهای از پودرهای سرب و آلومینیوم به طور دستی مخلوط شده و به عنوان نمونه مرجع مورد آزمایش قرار گرفت. برای مطالعه تغییرات مورفولوژی و ساختاری نمونهها در حین آسیاکاری، مطالعات میکروسکوپی با DSC نمونهها از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ثابت ۲۰۱۱ ° ۱۰ حرارت داده شدند. دقت دستگاه DSC مورد استفاده ۱/۵ ± درجه سانتیگراد بود. همچنین برای بررسی تغییرات فازی و ساختاری از آنالیز اشعه ایکس نیز استفاده شد.

نتايج و بحث

شکل (۲) تصویر SEM (الکترونهای برگشتی) و آنالیز EDS پودرها را قبل از شروع آلیاژسازی مکانیکی نشان ميدهد. در اين شکل طيف سمت چپ مربوط به ذرات سفید و طیف سمت راست مربوط به ذرات خاکستری می باشد. در خصوص مطالعه تغییرات مورفولوژی ذرات پودر در حین آسیاکاری، شکل (۳) تصویر SEM از نمونه ٤ ساعت آسیاکاری شده را نشان مىدهد. اين شكل كاهش قابل ملاحظه اندازه ذرات آلومینیوم و سرب را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود ذرات سرب بسیار ریزتر شده و سطح ذرات Al را پوشاندهاند. پوشانده شدن ذرات آلومینیوم توسط ذرات سرب به خوبي توسط أناليز اشعه ايكس تاييد می گردد. کاهش شدت پیکهای آلومینیوم و افـزایش آن برای سرب در آنالیز اشعه ایکس در اثر آسیاکاری مربوط به يوشيده شدن ذرات آلومينيوم با سـرب اسـت. لایه سربی که بر روی ذرات آلومینیوم ایجاد شده است با جذب اشعه ایکس، مقدار اشعه رسیده به ذرات

شکل (۵) نشان داده شده است. مناطقی کـه سـفیدترند سرب بیشتری دارند. به علاوه این تصویر نشان میدهد

که ذرات سرب خرد شده و روی ذرات آلومینیوم را پوشاندهاند و هیچ ذره سرب مجزایی مشاهده نمی شود. در این نمونههای آسیا شده، ذرات سرب و آلومینیوم از یکدیگر قابل تفکیک نیستند.



شکل ۴ مقایسه آنالیز اشعه ایکس نمونه مرجع و نمونهای که ۴۸ ساعت آسیاکاری شده است. الف) آنالیز نمونهای که ۴۸ ساعت آسیاکاری شده است. ب) این نمودار مربوط به آنالیز نمونه مرجع است.





شکل ۵ الف) تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیا شده ب) آنالیز EDS تصویر سمت چپ. ت) آنالیز EDS تصویر سمت راست. با مقایسه این دو آنالیز نشان داده می شود که مناطق سفید رنگ تر، سرب بیشتری دارند.

همه نمونه های آسیاکاری شده از ۱ تا ۴۸ ساعت انجام گرفته و نقطه ذوب سرب در هر مورد اندازه گیری شد. تغییرات نقطه ذوب سرب با زمان آسیاکاری در شکل (۸) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان میدهند که در زمانهای اولیه آسیاکاری افت شدیدی در نقطه ذوب سرب مشاهده می شود و با افزایش زمان، دمای ذوب تقریباً در یک مقدار مشخص ثابت می شود. نقطه ذوب سرب از ۲۲۷/۱۵ درجه سانتیگراد در نمونه آسیا نشده به ۲۱۶ درجه سانتیگراد در نمونه ۴۸ ساعت آسیاکاری شده کاهش می یابد. مطابق مدل ریاضی ارائه شده در معادله ۱، دمای ذوب ۶۱۳ درجه سانتیگراد متعلق به ذرات نانومتری سرب با ابعاد ۴۵ نانومتری می باشد. در شکل (٦) تصاویر SEM نمونه ۱۰ ساعت آسیا شده نیز نمایش داده شده که پراکندگی کامل سرب را روی سطح ذرات آلومینیوم نشان میدهد. بعد از بررسیهای انجام شده توسط SEM و EDS، تمامی نمونهها توسط آنالیز گرمایی DSC مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۷) آنالیز به دست آمده از DSC مخلوط اولیه پودرهای سرب و آلومینیوم قبل از آسیاکاری (نمونه مرجع) را نشان میدهد. نقطه ذوب سرب ۳۲۷/۲۵ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. در مراجع این مقدار ۲۲۷/۶ درجه سانتیگراد گزارش شده است[11].

همانطور که در شکل (۷) مشاهده مـیشـود در منحنـی DSC تنها یک پیک گرماگیر که مربـوط بـه ذوب شـدن ذرات سرب است، دیده میشود. آزمایش DSC بر روی



شکل ۶ تصاویر SEM از نمونه ۱۰ ساعت آسیا کاری شده الف) تصویر سمت چپ توسط الکترونهای برگشتی و تصویر سمت راست توسط الکترونهای ثانویه گرفته شده است. ب و پ) تصویر الکترونهای برگشتی در بزرگ نمایی بیشتر. نواحی سفید مربوط به سرب و نواحی خاکستری مربوط به آلومینیوم میباشد.



شکل ۷ آنالیز DSC مخلوط اولیه پودرهای سرب و آلومیینوم قبل از آسیاکاری



شکل ۸ تغییرات نقطه ذوب سرب با زمان آسیاکاری

یرای تفکیک دو فاز از حالت محلول جامد به سـرب و آلومینیوم خالص (فرایندی گرمازا) وجود دارد، لـذا مـی-توان این گونه استنباط نمود که در حین حرارتدهمی نمونههای آسیاکاری شده، طبی فرآیندی گرمازا سرب حل شده در زمینه Al در اثر آسیاکاری قبل از ذوب شدن از انحلال خارج می شود. در اثر این پدیده، اندازه ذرات سرب خارج شده از انحلال بسیار ریز بوده و لـذا نقطه ذوب سرب كاهش مييابد. همانطور كه نتايج DSC نشان میدهد، انحلال سرب در آلومینیـوم در اثـر آسیاکاری بسیار ناچیز بوده (۱۸۹ درصد وزنبی) و از این رو، در حین حرارتدهمی نمونیه آسیاکاری شده، اتمهای خارج شده از شبکه آلومینیوم فرصت رشد زیادی پیدا نکرده و به صورت ذرات بسیار ریز سرب در مخلوط (روى ذرات ألومينيوم) توزيع مى شوند. لذا ذرات سرب خارج شده از انحلال بسیار ریز بوده و نقطه ذوبی كمتر از نقطه ذوب تعادلي سرب خواهند داشت.

منحنی DSC نمونه های ۱ تا ۴۸ ساعت آسیاکاری شده نیز در شکل (۹) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، در دماهای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد، یک پیک گرمازا مشاهده می شود. این پیک در زمان های اولیه آسیاکاری مشاهده نمی شود و با افزایش زمان آسیاکاری در نمودار آنالیز حرارتی DSC ظاهر می شود و بر شدت آن نیز اضافه می گردد.

Pb ارتباط این پیک گرمازا با اکسید شدن AI و یا Pb منتفی میباشد. زیرا اگر این پیک مربوط به اکسید شدن نمونه باشد باید در نمونههای زمانهای کمتر آسیاکاری شده نیز دیده میشد، چون سیکل گرم شدن تمامی نمونهها در آزمایش DSC یکسان است. از طرفی همانطور که در مقدمه اشاره شد، در اثر کار مکانیکی، سرب طی یک فرآیند گرماگیر در زمینه آلومینیوم حل میشود. افزون بر این، انحلال در حالت جامد برای سیستم AI-Pb کاملا غیر تعادلی بوده و تمایل شدیدی



شکل ۹ آنالیز DSC مخلوط پودر Al و Pb در زمانهای مختلف آسیاکاری.





همانطور که در شکل (۹) دیده می شود این پیک گرمازا قبل از ذوب سرب ظاهر شده و در زمانهای بيشتر آسياكاري واضحتر ميباشد؛ زيرا با افزايش زمان آسیاکاری میزان سرب حل شده به صورت غیر تعادلی در آلومینیوم افزایش یافته است. بعداً در آزمایش DSC و ضمن حرارت دادن، این سرب از حلالیت خارج شده و پیک گرمازا در منحنیDSC ایجاد می نماید. از طرفے مقدار محاسبه شده گرمای انحلال سرب در زمینه آلومینیوم در حدود ۱/۶۰۹ الکترون ولت برای یک اتـم (۱۵۵ kJ/mol) گزارش شده است [۹]. با داشتن میزان گرمای آزاد شده برای هر کدام از نمونهها در اثر این فرآيند گرمازاي به دست آمده از آناليز DSC، مي توان درصد انحلال اتمهای سرب را در اثر آسیاکاری محاسبه کرد. تغییرات در صد وزنی سرب حل شده در زمینه آلومینیوم در اثر کار مکانیکی بر حسب زمان آسیاکاری محاسبه شده ودر شکل (۱۰) نشان داده شده است. بـا افزایش زمان، میزان سرب حل شده در زمینه آلومینیوم از ۰/۶۵ درصد وزنی سرب در اثر ۵ ساعت آسیاکاری به ۰/۸۹ درصد وزنی سرب در اثر ۴۸ ساعت آسیاکاری رسیده است. تغییرات در صد اتمی سرب نیز درسمت چپ شکل ۱۰ نشان داده شده است که از ۱۰۹ تا

۱۴۹/۰ به ترتیب برای زمانهای ۵ ساعت و ۴۸ ساعت آسیاکاری می باشد.

نتيجه گيرى

در آلیاژسازی مکانیکی Al-Pb توسط آسیاکاری، نقطه ذوب سرب با افزایش زمان آسیاکاری کاهش مییابد. میزان این افت دما در نقطه ذوب سرب با توان آسیا محدود میشود. بیشترین میزان افت دمای ذوب سرب در اثر آسیاکاری از ۳۲۷/۲۵ درجه سانتیگراد، در حدود ۲۱ درجه سانتیگراد اندازهگیری شد. این میزان افت دما در زمانهای آسیاکاری بیشتر از ۱۰ ساعت مشاهده شد. خاطر نشان میسازد که تغییر نقطه ذوب سرب با افزایش زمان آسیاکاری (بیشتر از ۱۰ ساعت) به مقدار ثابتی در حدود ۳۱۵ درجه سانتیگراد رسید.

با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شد که ذرات سرب و آلومینیوم در اثر آسیاکاری خرد شده و از طرفی ذرات سرب بر روی ذرات AI می چسبند. اندازه متوسط ذرات آلومینیوم که کمتر از ۲۰۰ میکرون قبل از آسیاکاری بوده، به کمتر از ۴۰ میکرون در اثر ۱۰ ساعت آسیاکاری کاهش یافته است. از طرفی چسبیدن ذرات سرب بر روی ذرات آسیاکاری شده به ۸۹/۰ درصد وزنی سرب در نمونه ۴۸ ساعت آسیاکاری شدہ رسیدہ است. بے طور کلی می توان نتیجه گرفت که در اثر آسیاکاری مخلوط سرب و در آنالیز DSC یک پیک گرمازا در دماهای کمتـر آلومینیوم، سرب به صورت غیر تعادلی در آلومینیوم حل شده ، ابتدا سرب در محدوده دمایی ۳۰۰ درجه سانتیگراد از انحلال خارج شده و در ادامه ذرات بسیار تعادلي ذوب مي شوند.

آلومینیوم با آنالیز اشعه ایکس تأیید گردید. همچنین بـا آنالیز اشعه ایکس نشان داده شد که ذرات سـرب بیشـتر از آلومینیوم ریز شدهاند.

از ۳۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که با بررسی ارتباط می شود. سیس در حین حرارت دهی نمونه آسیاکاری ایس پیک با خراج شدن اتسمهای سرب از زمینه آلومینیوم، نشان داده شد که با افزایش زمـان آسـیاکاری بر روی مخلوط پودرهای آلومینیوم و سرب (۲۵ درصد 🦳 ریز سرب رسوبی در دمایی پایین تر از نقطه ذوب وزنی سرب)، میزان سرب حل شده در زمینه آلومینیـوم از ۰/۶۵ درصد وزنی سرب برای نمونه ۵ ساعت

مراجع

- 1. Jiang, Q., Zhang, Z. and Wang, Y.W., "Thermal stability of low dimensional crystals", Mat. Sci. Eng. A, 286, pp. 139-143, (2000).
- 2. Lai, S. L., Carlsson, J. R. A. and Allen, L. H., "Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements", Appl. Phys. Lett., 72(9), pp. 1098-1100 (1998).
- 3. Zhao, M. and Jiang, Q., "Melting and surface melting of low-dimensional In crystals", Solid State Commun., 130, pp. 37–39, (2004).
- 4. Liang, L. H., Li, J. C. and Jiang, Q., "Size-dependent melting depression and lattice contraction of Bi nanocrystals", Phys. B, 334, pp. 49-53, (2003).
- 5. Goswami, R., Chattopadhyay, K. and Ryder, P. L., "Melting of Pb particles embedded in Cu-Zn matrices", Acta mater., 46(12), pp. 4257-4271, (1998).
- 6. Qi, W. H., "Size effect on melting temperature of nanosolids", Phys. B, 368, pp. 46–50, (2005).
- 7. Sheng, H. W., Hu, Z. Q. and Lu, K., "Melting and freezing behaviors of Pb nanoparticles embedded in Al matrix", NanoStr. Mater., 9, pp. 661-664, (1997).
- 8. Fang, F., Zhu, M., Deng, H. Q., Shu, X. L. and Hu, W. Y., "Self-diffusion of Al and Pb atoms in Al-Pb immiscible alloy system", Mat. Sci. Eng. B, 108, pp. 253–257, (2004).
- 9. Fang, F., Zeng, M. Q., Che, X. Z. and Zhu, M., "Embedded atom potential calculation of the Al-Pb immiscible alloy system", J. Alloys Compd., 340, pp. 252-255, (2002).
- 10. Zhu, M., Che, X. Z., Li, Z. X., Lai, J. K. L. and Qi, M., "Mechanical alloying of immiscible Pb-Al binary system by high energy ball milling", J. Mate. Sci., 33, pp. 5873 – 5881, (1998).
- 11. Dictionary of science and technology, Vol. 2, Chambers LTD, Edinburg (1982).