



سنتز و مشخصهیابی نانوبلورکهای آلفا آلومینا (α-Al₂O₃) از پودر میکرونی گاما آلومینا (γ-Al₂O₃) با استفاده از روش آسیاب مکانیکی پرانرژی

مسعود بداغی'، علیرضا میرحبیبی'، محمدرضا تحریری' و فاطمه حضرتی'*

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ابران
 ۲- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه امیر کبیر، تهران، ایران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٨٩/٠٨/١٤، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٨٩/١٢/١٨، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٨٩/١٢/٢٧

چکیدہ

در این تحقیق، نتایج حاصل از انتقال فازی گاما آلومینا (γ-Al₂O₃) به آلفا آلومینا (α-Al₂O₃) در حین فعالسازی مکانیکی با آسیاب گلولهای پرانرژی ارائه میشود. نمونه پودری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه X و آنالیز حرارتی بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل شده از این آنالیزها، با توجه به شرایط آزمایشگاهی، انتقال فازی آلومینای α-(γ از طریق فازهای -δ و θ میتواند شروع شود. همچنین مشخص شد که فاز گاما آلومینای خالص پایداری زیادی دارد و هیچ انتقالی به فاز دیگر بعد از مدت زمان طولانی آسیاب (۳۰ ساعت) صورت نگرفت. به عبارت دیگر، گاما آلومینای حاوی مقدار کمی جوانهزای آلفا آلومینا، انتقال تدریجی فاز از گاما به آلفا در حین آسیاب را نشان داد. مکانیزم انتقال فازی در حین آسیاب، جوانهزنی و رشد میباشد.

واژههای كليدی: آسياب مكانيكی، انتقالات فازی، آلفا آلومينا، گاما آلومينا.

۱– مقدمه

تحقیقات وسیع بر روی آلومینا بخاطر محدوده وسیع کاربردهای آن در سالهای متمادی در زمینه سایندهها، کاتالیستها، جاذبها و مواد سرامیکی انجام شده است. آلومینا در هشت ساختار مختلف وجود دارد که هفت فاز آن از لحاظ حرارتی نیمه پایدار (γ، ۵، ۸، φ، ۹ و χ) و α

آلومینا پایدار میباشد. فازهای نیمه پایدار آلومینا در طبیعت به صورت نانوبلورین میباشند و به راحتی میتوانند با روشهای مختلف سنتز شوند. نوع بلوری تشکیل شده در حین کلسیناسیون به دما، اتمسفر و ناخالصیهای موجود در بوکسیت بستگی دارد. روش معمول سنتز Δ120-۵، عملیات حرارتی پودر آلومیناهای انتقالی در درجه حرارتهای نسبتا بالا (۲۰۰۰

نشانی: تهران دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر ۲۰۰۰ (۲۰۰۳ ه. ۲۰۰۳ ه. ۲۰۰۰ مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر ۲۰۰۰ تلفن: ۲۱۹-۶۴۵۴۲۳۷۴ مهندسی پزشکار: ۶۶۴۶۸۱۸۶ ۲۰۰۰ میست الکترونیکی: fa hazrati@aut.ac.ir

^{*} **عهدهدار مکاتبات**: فاطمه حضرتی

میباشد [۲،۱]. سینتر و رشد دانه همراه با انتقالات میباشد و در نتیجه کاهش سطح ویژه منجر به افت سینتر میشود. آسیاب مکانیکی به طور گسترده برای ایجاد فازهای غیرتعادلی شامل فلز نانوبلورین و مواد سرامیکی، آلیاژهای آمورف و غیره به کار میرود [۶–۳]. همچنین این روش، تکنیکی برای تولید مواد پیشرفته جامد در دمای پایینتر از حالت نرمال میباشد [۷،۸].

برای مثال $e^{-Fe_2O_3}$ به Fe_3O_4 با آسیاب کردن در دستگاه SPEX 8000 به مدت ۷۰ ساعت انتقال می یابد [۹]. به طور مشابه، آسیاب TiO_2 که در نهایت انتقال فازی آناتاز Kostic [۱۰]. که در نهایت انتقال فازی آناتاز همکارانش انتقال فازی گاما به آلف آلومینا را با آسیاب ماهوارهای Pulverisette Fritsch اثبات نموند [۱۱]. مصاهوارهای میدهند که بعد از ۲ ساعت عملیات آسیاب، γ آلومینا شروع به انتقال به α آلومینا می کند و بعد از ۱۰ ساعت آسیاب، انتقال کامل می شود. همچنین انتقال فازی گاما آلومینا توسط محققین دیگر گزارش شده است [۱۸–۱۲]. در این مقاله نانوپودر آلفا آلومینا از پودر میکرونی گاما آلومینا به روش فعالسازی مکانیکی میکرونی گاما آلومینا به روش فعالسازی مکانیکی آزمایشگاهی قرار گرفت.

۲- فعالیتهای تجربی

پودر گاما آلومینا از دو منبع مختلف تهیه شد. یکی گاما آلومینای خالص با اندازه ذرات μm ۵۰ از شرکت Merck و دیگری گاما آلومینای μ ۵۰ که حاوی مقدار کمی آلفا آلومینا بود. این پودرها در آسیاب ماهوارهای پر انرژی و فولادی ضد زنگ آسیاب شدند. دو عدد گلوله به قطر ۱۸ mm و نه عدد گلوله به قطر ۱۸ mستفاده شد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ بود. عملیات آسیاب و تخلیه پودر از قندان تحت اتمسفر آرگون صورت گرفت. در حین آسیاب، با فواصل زمانی معین مقدار کمی پودر نمونه برداری میشد و تحت آزمایش XRD (NRT (NRT) نمونه برداری میشد و تحت آزمایش ARD (استاس میگرفت. XRD (Rigaku با دیفرکتومتر انتقال فازی قرار میگرفت. CRT پودرها با دیفرکتومتر ایمروسکوپ

R.SID.ir

الکترونی روبشی مدل Philips 430 انجام شد. آنالیز حرارتی پودر قبل و بعد از آسیاب برای تعیین تکمیل شدن انتقال انجام شد. آنالیز تغییرات حرارتی با ۳۰ mg پودر گاما آلومینای حاوی جوانهزای آلفا آلومینا تحت اتمسفر آرگون تا دمای ۲۰۰۰ حرارت دهی و تا دمای محیط با استفاده از دستگاه Shimadzu DTA ۰50 سرد شد. سرعت گرمایش در هر دو حالت C.min-1 °00 بود. آنالیز تغییرات وزنی نیز تحت شرایط اشاره شده، بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

از نمونههای آسیاب شده در زمانهای مختلف آزمایش پراش پرتو ایکس برای تشخیص فازها، گرفته شد. با توجه به شکل ۱۵-۵ مشاهده می شود که در ۲۰ ساعت اولیه آسیاب هیچ فازی از α مشاهده نشده و فقط پیکهای پهن شدهای از γ آلومینا مشاهده می شود که ناشی از کار مکانیکی بوده که باعث افزایش کرنش شبکهای و ریزدانگی پودر می شود. پودر گاما آلومینای آسیاب نشده تحت شرایط حرارتی که امکان هسته گذاری و رشد تشکیل فاز جدید Ω -Al₂O₃.



b) بدون جوانهزا، آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت.

الگوی پراش پرتو ایکس حاصل از پودرهای آسیاب شده، اثر قابل توجه اعمال انرژی مکانیکی را ثابت میکند. مقدار انرژی، به طور غیر مستقیم با مقدار ماده موجود در آسیاب و زمان آسیاب کنترل می شود. در اینجا باید به دو نکته مهم توجه شود، اولا ییک مشخصه در ۲θ=۴۵/۹۱° برای(۴۰۰) و ۶۶/۹°=۲۵ برای(۴۴۰) که به طور پیوسته حتی بعد از ۲۰ ساعت نیز میباشد. ثانیا، در مقایسه با پیک پودر اولیه، شدت پیکها کاهش و پهنای پیکهای پراش با زمان آسیاب افزایش یافته است. ادعای اول به خاطر این میباشد که هیچ انتقال فازی بعد از ۲۰ ساعت آسیاب صورت نگرفته است. این نتیجه کاملاً مغایر با مقالاتی میباشند که نشان دادند کـه انتقـال فـازی α→α بعد از ۱۰ ساعت کامل می شود [۱۸-۱۱]. انتقالات پلی مورف از یک فاز به فاز دیگر در حالت جامد در پودرهای آسیاب شده میتواند به دلیل یک یا چند فاكتور باشد كه سه فاكتور اصلى عبارتند از: الف- آرايش مجدد اندازه دانه ب- دمای بالای ناشی از آسیاب ج- فشار بالای ناشی از آسیاب هر یک یا همه فاکتورهای فوق الذکر می توانند پایداری نسبی ترمودینامیکی فازهای مختلف را تغییر دهند و فازی در پودر آسیاب شده وجود خواهد داشت که پایین ترین انرژی آزاد گیبس را داشته باشد. از نقطه نظر ترمودینامیک، فاز گاما آلومینا میتواند در دمای اتاق با سطح ویژه بیش از ۱۲۵ m²/g به صورت نیمه پایدار وجود داشته باشد [۲۱]. با توجه به این ایده، اندازه بحرانی ذره باید زیر ۱۵ nm باشد تا فاز گاما آلومینا پایدار شود [۲۲،۲۳]. در این تحقیق، اندازه دانه بیشتر از ۱۵ nm است و بنابراین آلفاآلومینا باید فاز پایدار باشد. با این وجود، برای فرآیند هسته گذاری و رشد، نیاز به انرژی فعالسازی بحرانی برای حصول هسته پایدار میباشد. اندازه بحرانی هستههای آلف آلومینا، nm ۴ و انرژی مورد نیاز برای رسیدن به این اندازه در حین فرآیند آسیاب گلولهای خیلی بالا می باشد. در نتیجه فاز گاما هنوز بعد از آسیاب طولانی به مدت ۲۰ ساعت پایدار است.

دلیل دوم برای انتقال ف∟زی α→γ افـزایش دمـا در حـین آسیاب میباشد. با توجـه بـه معـادلات (۱) و (۲) ، فـاز -α

Kostic تنها بالای دمای $^{\circ}$ ۱۲۰۰ پایدار است. Kostic و همکارانش افزایش دمای داخل آسیاب را $^{\circ}$ ۲۰۰۰ تخمین زدند [۱۱]. اما این دما پایین تر از دمای مورد نیاز برای انتقال فازی $\alpha \rightarrow \gamma$ در بررسی حاضر میباشد.

$$\gamma - A_{2}O_{3} \xrightarrow{750C} \rightarrow \delta \xrightarrow{900C} \rightarrow \theta \xrightarrow{1200C} \rightarrow \alpha \tag{1}$$

$$\gamma - A\underline{i}\underline{O}_{3} \xrightarrow{750 \pm 0.00} \mathcal{H} + (\delta) \xrightarrow{1100 \pm 2.00} \mathcal{H}$$
(Y)

فاکتور آخر افزایش فشار در حین آسیاب میباشد. تخمین زده شده است که فشار تولید شده در حین آسیاب مکانیکی GPa β است [۲۵،۲۴]. مقال و همکارانش گزارش کردند که انتقال فازی $\alpha \leftarrow \gamma$ در $2^{\circ} \epsilon \beta$ وقتی که فشار اعمالی GPa ۸ باشد صورت می گیرد [۲۶]. اما دما در مطالعه حاضر به طور قابل توجهی پایین بود و انتقالی مشاهده نشد. تعدادی از محققین افزودن جوانهزای - α میاهده نشد. تعدادی از محققین افزودن جوانهزای - α ماهده نشد. تعدادی از محققین افزودن جوانهزای - α ماهده نشد. تعدادی از محققین افزودن جوانه وانه مراح در حین سینتر پودر درای - γ را بررسی نموده اند. انرژی فعال سازی را کاهش میدهد [۲۷،۲۸]. برای بررسی چنین اثری در حین آسیاب مکانیکی (۲۷،۲۵]. برای بررسی منعتی دای 20] میکرونیزه را به عنوان جوانهزا در پودر - γ میکرونیزه را به عنوان جوانهزا در پودر - α

 γ -Al₂O₃ الگوی پراش پرتو ایکس پودر ۲a-cl₂O₃ آسیاب شده حاوی جوانهزای α -Al₂O₃ را نشان می دهند. جالب توجه است که قبل از انتقال فازی، پیکها پهنتر و شدتشان با زمان آسیاب کاهش می یابد که اصولا به خاطر ایجاد کرنش شبکهای ایجاد شده در پودر می باشد. با این وجود، بعد از این که انتقال فازی شروع می شود، شدت پیکهای α -Al₂O₃ مازی شروع می شود، شدت پیکهای α -Al₂O₅ مازیش و γ -Al₂O₅ کاهش می یابد. در حین این فرآیند، پهن شدگی پیک α -Al₂O₅ مشاهده نشد، که تعیین کننده این می باشد که اندازه دانه α -Al₂O₅ یا تابت مانده یا کمی در حین انتقال فازی افزایش یافته شابت مانده یا کمی در حین انتقال فازی افزایش یافته نابت مانده یا کمی در حین انتقال فازی افزایش یافته می یابد، مطابقت دارد [۲۹]. در مطالعه ما انتقال فازی بعد از ۳۰ ساعت کامل شد.





شکل ۲: الگوی پراش اشعه X پودر آسیاب شده به همراه جوانهزای آلفا آلومینا a) ۵ ساعت، b ساعت و c) ۳۰ ساعت.

نتایج بالا مشخص می کند که فرآیند رشد و هسته گذاری مکانیزمی برای انتقال فازی α→γ میتواند به شمار رود. در حین انتقال فازی، اندازه بحرانی هسته برای انتقال نیاز است. افزودن جوانه α-Al₂O₃ بطور قابل توجهی میتواند انرژی لازم برای تشکیل هسته گذاری بحرانی را پایین بیاورد. قبل از انجام انتقال فازی، پودر در معرض تغییر شکل شدید، اتصال سرد و جدایش میباشد که این عوامل منجر به ایجاد دانسیته بالایی از عیوب مختلف می شود. با افزایش دانسیته عیوب ایجاد شده در این ذرات، دیفوزیـون اتمها به طور فعال با پایین آمدن انرژی دیفوزیون افـزایش خواهد یافت. بنابراین، α-Al₂O₃ جدید میتواند بر روی جوانهزا با مصرف γ-Al₂O₃ حتی در دماهای پایینتر رشد کند. این موضوع می تواند دلیل انتقال فازی $lpha
ightarrow \gamma
ightarrow lpha$ با حضور جوانهزای α-Al₂O₃ باشد. انـدازه بلـورک بـرای نمونـه ۳۰ ساعت آسياب شده از رابطـه ويليامسـون – هـال محاسـبه شد. اندازه بلورک برای آلفا آلومینا ۷/۹۶nm و مقدار کرنش

انتقال فازی γ-Al₂O₃ به α-Al₂O₃ آزمایش های آنالیز حرارتی به صورت زیر بررسی شد: اشـكال (۳) ، (۴) و (۵) منحني أناليز حرارتي DTA و TGA را نشان میدهند. در مورد منحنیTGA هیچ تغییر جرمی قبل و بعد از واکنش مشاهده نمی شود که نشان دهنده حالت جامد بودن واکنش می باشد [۳۰]. در منحنی آنالیز حرارتی DTA نمونه γ-Al₂O₃ آسیاب شده به مدت ۵ ساعت در دماهای ۸۵۰ و ۹۶۰ و ۱۱۵۰ درجهسانتیگراد پیکهای گرماگیر مشاهده میشود، که نشاندهنده انتقالات فازى فازهاى نيمه يايدار بدون اعمال انرژى مکانیکی میباشد. در مورد نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت پیکهای گرماگیر در دماهای یاد شده نیز مشاهده می شود. در مقایسه با نمونه آسیاب شده، شـدت پیـکهـا کمتر میباشد. علت این امر، دلیل بر کار مکانیکی دارد، به طوری که کار مکانیکی اعمال شده موجب افزایش انرژی سیستم شده که در نهایت میزان گرمای مورد نیاز برای این انتقال به طور قابل توجهی کاهش می یابد. در نمونهای که به طور کامل به α-Al₂O₃ تبدیل شده هیچ پیک اگزوترمیک یا اندوترمیکی مشاهده نشد که نشان از کامل بودن واكنش ميباشد.

حاصل از کار مکانیکی ۰/۱۲ ٪ محاسبه شد. برای بررسی







شکل ۴: آنالیز حرارتی نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت.



شکل ۵: آنالیز حرارتی نمونه آسیاب شده به مدت ۳۰ ساعت.

تصویر SEM مربوط به گاما-آلومینای خالص خریداری شده از شرکت مرک آلمان در شکل (۶) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، مورفولوژی این ذرات شبیه به تکه سنگهای کوچک می باشد.



شکل ۶: تصویر SEM مربوط به گاما آلومینای خالص.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت.

اشکال (۷) و (۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونههای آسیاب شده به مدت ۲۰ و ۳۰ ساعت را نشان میدهد. تصاویر گویای اثر قابل توجه کار مکانیکی بر روی ذرات میباشند، به طوری که پودر اولیه با اندازه اولیه ۵۰ میکرون به پودر با ذرات زیر میکرون تبدیل میشود و از طرفی توزیع یکنواختی از ذرات مشاهده میشود. با مقایسه

دو نمونه آسیاب شده در دو دوره زمانی متفاوت مشاهده می شود در نمونه مربوط به ۳۰ ساعت ذرات حالت برفکی دارند که نشان دهنده توزیع یکنواخت و ریزدانه تر شدن ذرات می باشد.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آسیاب شده به مدت ۳۰ ساعت.

۴- نتیجهگیری

امکان انتقال فاز گاما به فاز آلفا بافزایش دما در حین آسیاب میباشد. البته این فاکتور نمیتواند منجر به انتقال گاما آلومینا به آلفا آلومینا در مطالعه حاضر شود. قبل از اینکه انتقال فازی اتفاق بیافتد، پودر در معرض تغییر شکل مستمر، جوشکاری سرد و جدایش میباشد که این فاکتورها دانسیته بالایی از عیوب متفاوت را در پودر ایجاد میکند. با افزایش دانسیته عیوب ذرات، دیفوزیون اتمها افزایش مییابد. بنابراین فاز آلفا آلومینای جدید بروی آلفا آلومینایی که از قبل در پودر به عنوان جوانهزا موجود است میتواند با مصرف گاما آلومینا در دمای پایین تر رشد کند. این میتواند دلیلی برای انتقال گاما آلومینا به آلفا آلومینا در حضور جوانهزای آلفا آلومینا باشد.

مراجع

- [1] R.S. Zhou, R.L. Snyder, *Acta Crystallography B*, **47**, 1991, 617.
- [2] H.S. Santos; P.S. Santos, Materials Letters, 13, 1992, 175.
- [3] C.C. Koch; Nanostruct. Mater., 2, 1993, 109.
- [4] C. Suryanarayana; "*Bibliography on Mechanical Alloying and Milling*" Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, 1995.
- [5] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci., 46, 2001, 1.
- [6] C. Suryanarayana, "*Mechanical Alloying and Milling*" Marcel Dekker, New York, 2004.
- [7] P.G. McCormick, Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals, 36, 1995, 161.



[20] J.E. Bailey, Trans. J. British Ceram. Soc., 71, 1972, 25.

[21] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science*, **277**, 1997, 788.

[22] M. Toriyama, A. Ravaglioli, A. Krajewski, G. Celloti, A. Piancastelli. J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, 429.

[23] Y. Qin, L. Chen, H. Shen, J. Alloys Compounds, 256, 1997, 230.

[24] R. Maurice, T.H. Courtney, *Metall. Trans. A*, **21**, 1990, 289.

[25] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Metal. Trans. A, 19, 1998, 2867.

[26] S. Liao, Y. Chen, B.H. Hear, W.E. Mayo, *NanoStruct. Mater*, **10**, 1998, 1063.

[27] S. Nordahl, G.L. Messing, *Thermochim. Acta*, **318**, 1998, 187.

[28] Y. Yoshizawa;K. Hirao, S. Kanzaki, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 325.

[29] H. Ferkel, R.J. Hellming, Nanostruct. Mater., 11, 1999, 617.

[30] Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Phys.Rev.Lett.*, **68**, 1992, 3749.

- [8] L. Takacs, Prog. Mater. Sci., 47, 2002, 355.
- [9] M. Sorescu, J.Mater. Sci. Lett., 13, 1998, 1059.
- [10] P. Millet, T. Hwang; J. Mater. Sci., vol., 31, 1996, 351.
- [11] E. Kostic, S. Kiss, S. Boskovic; S. Zec; *Powder Technol.*, 91, 1997, 49.
- [12] P.A. Zielinski, R. Schulz, S. Kaliaguine, A. VanNeste, J. Mater. Res., 8, 1993, 2985.

[13] A. Tonejc, M. Stubicar, A.M. Tonejc, K. Kosanovic; B. Subotic; I. Smit, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1994, 519.

[14] C. Kosanovic, M. Stubicar, A.M. Tonejc, B. Subotic, I. Smit, J. Alloys Compounds, 204, 1994, L1.

[15] A.M. Tonejc, D. Bagovic, C. Kosanovic, *Mater. Sci. Eng.*,

A181/182, 1994, 1227.

[16] M.L. Panchula, J.Y. Ying, Nanostruct. Mater., 9, 1997, 161.

[17] G.D. Zhan; J. Kuntz, J. Wan, J. Garay, A.K. Mukherjee, J. Am. Ceram. Soc., 86, 2003, 200.

[18] Z.J. Jiang, S, Morup, S. Linderoth, *Mater. Sci. Forum.*, **225**, 1996, 489.

[19] B. Bokhonov, I.G. Konstanchuk, V. Boldyrev, J. Alloys Compounds, 218, 1995, 190.

