

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

مسعود بداغی^۱، علیرضا میرحبیبی^۱، محمدرضا تحریری^۲ و فاطمه حضرتی^{۲*}

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۸/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۱۰/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۲/۲۷

چکیده

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 $\gamma \rightarrow \alpha$ 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 کلیدی: آسیاب مکانیکی، انتقالات فازی، آلفا آلومینا، گاما آلومینا.

۱- مقدمه

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 α -Al₂O₃، عملیات حرارتی پودر آلومیناهای انتقالی در درجه حرارت‌های نسبتاً بالا (۱۲۰۰-۱۰۰۰ °C)

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 ، δ ، ϵ ، ζ ، η ، θ و χ) و α

* عهده‌دار مکاتبات: فاطمه حضرتی

نشانی: تهران دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تلفن: ۰۲۱-۶۴۵۴۳۳۷۴، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۴۶۸۱۸۶، پست الکترونیکی: fa_hazrati@aut.ac.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 1200°C حرارت دهی و تا دمای محیط با استفاده از دستگاه Shimadzu DTA-50 سرد شد. سرعت گرمایش در هر دو حالت $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 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 ۱a-b مشاهده می‌شود که در ۲۰ ساعت اولیه آسیاب هیچ فاز α مشاهده نشده و فقط پیک‌های پهن‌شده‌ای از γ آلومینا مشاهده می‌شود که ناشی از کار مکانیکی بوده که باعث افزایش کرنش شبکه‌ای و ریزدانه‌گی پودر می‌شود. پودر گاما آلومینای آسیاب نشده تحت شرایط حرارتی که امکان هسته‌گذاری و رشد تشکیل فاز جدید $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را دارد در 1240°C می‌باشد [۱۹،۲۰].

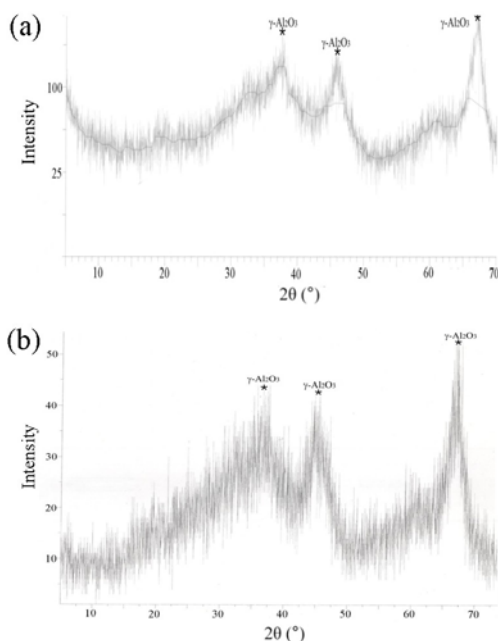
می‌باشد [۲،۱]. سینتر و رشد دانه همراه با انتقالات می‌باشد و در نتیجه کاهش سطح ویژه منجر به افت سینتر می‌شود. آسیاب مکانیکی به طور گسترده برای ایجاد فازهای غیرتعادلی شامل فلز نانوبلورین و مواد سرامیکی، آلیاژهای آمورف و غیره به کار می‌رود [۳-۶]. همچنین این روش، تکنیکی برای تولید مواد پیشرفته جامد در دمای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

برای مثال $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به Fe_3O_4 با آسیاب کردن در دستگاه SPEX 8000 به مدت ۷۰ ساعت انتقال می‌یابد [۹]. به طور مشابه، آسیاب TiO_2 که در نهایت انتقال فازی آناتاز به روتایل را در پی داشت، نشان داده شد [۱۰]. Kostic و همکارانش انتقال فازی گاما به آلفا آلومینا را با آسیاب ماهواره‌ای Pulverisette Fritsch اثبات نمودند [۱۱]. تحقیقات نشان می‌دهند که بعد از ۲ ساعت عملیات آسیاب، γ آلومینا شروع به انتقال به α آلومینا می‌کند و بعد از ۱۰ ساعت آسیاب، انتقال کامل می‌شود. همچنین انتقال فازی گاما آلومینا توسط محققین دیگر گزارش شده است [۱۲-۱۸]. در این مقاله نانوپودر آلفا آلومینا از پودر میکرونی گاما آلومینا به روش فعال‌سازی مکانیکی (Mechanical Alloying) سنتز و تحت بررسی‌های آزمایشگاهی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

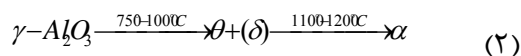
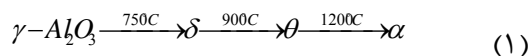
پودر گاما آلومینا از دو منبع مختلف تهیه شد. یکی گاما آلومینای خالص با اندازه ذرات $50\ \mu\text{m}$ از شرکت Merck و دیگری گاما آلومینای $50\ \mu\text{m}$ که حاوی مقدار کمی آلفا آلومینا بود. این پودرها در آسیاب ماهواره‌ای پر انرژی Pulversette 7 در دمای اتاق با استفاده از گلوله‌ها و ظرف فولادی ضد زنگ آسیاب شدند. دو عدد گلوله به قطر $18\ \text{mm}$ و نه عدد گلوله به قطر $15\ \text{mm}$ استفاده 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 (X-ray diffraction) برای بررسی چگونگی انتقال فازی قرار می‌گرفت. XRD پودرها با دیفرکتومتر Rigaku با تابش $\text{CuK}\alpha$ انجام شد. بررسی مورفولوژی ذرات با میکروسکوپ



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X پودر اولیه (a) بدون جوانه‌زا و (b) بدون جوانه‌زا، آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت.

Al₂O₃ تنها بالای دمای ۱۲۰۰ °C پایدار است. Kostic و همکارانش افزایش دمای داخل آسیاب را ۱۰۰۰ °C تخمین زدند [۱۱]. اما این دما پایین تر از دمای مورد نیاز برای انتقال فازی α→γ در بررسی حاضر می باشد.



فاکتور آخر افزایش فشار در حین آسیاب می باشد. تخمین زده شده است که فشار تولید شده در حین آسیاب مکانیکی ۶ GPa است [۲۵،۲۴]. Liao و همکارانش گزارش کردند که انتقال فازی α→γ در ۴۶۰ °C وقتی که فشار اعمالی ۸ GPa باشد صورت می گیرد [۲۶]. اما دما در مطالعه حاضر به طور قابل توجهی پایین بود و انتقالی مشاهده نشد. تعدادی از محققین افزودن جوانه زای α-Al₂O₃ در حین سینتر پودر γ-Al₂O₃ را بررسی نموده اند. جوانه زای α-Al₂O₃ به شدت دمای انتقال فازی α→γ و انرژی فعال سازی را کاهش می دهد [۲۷،۲۸]. برای بررسی چنین اثری در حین آسیاب مکانیکی γ-Al₂O₃، ما پودر صنعتی α-Al₂O₃ میکرونیزه را به عنوان جوانه زای پودر γ-Al₂O₃ در بررسی حاضر اضافه نمودیم.

اشکال ۲a-c الگوی پراش پرتو ایکس پودر γ-Al₂O₃ آسیاب شده حاوی جوانه زای α-Al₂O₃ را نشان می دهند. جالب توجه است که قبل از انتقال فازی، پیک ها پهن تر و شدتشان با زمان آسیاب کاهش می یابد که اصولاً به خاطر ایجاد کرنش شبکه ای ایجاد شده در پودر می باشد. با این وجود، بعد از این که انتقال فازی شروع می شود، شدت پیک های α-Al₂O₃ افزایش و γ-Al₂O₃ کاهش می یابد. در حین این فرآیند، پهن شدگی پیک α-Al₂O₃ مشاهده نشد، که تعیین کننده این می باشد که اندازه دانه α-Al₂O₃ یا ثابت مانده یا کمی در حین انتقال فازی افزایش یافته است. این فرضیه با تحقیق Ferkel که نشان داد اندازه ذرات آلفا آلومینا در حین انتقال فازی کمی افزایش می یابد، مطابقت دارد [۲۹]. در مطالعه ما انتقال فازی بعد از ۳۰ ساعت کامل شد.

الگوی پراش پرتو ایکس حاصل از پودرهای آسیاب شده، اثر قابل توجه اعمال انرژی مکانیکی را ثابت می کند. 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، اولاً پیک مشخصه در ۲θ=۴۵/۹۱° برای (۴۰۰) و ۲θ=۶۶/۹° برای (۴۰۰) که به طور پیوسته حتی بعد از ۲۰ ساعت نیز می باشد. ثانیاً، در مقایسه با پیک پودر اولیه، شدت پیک ها کاهش و پهنای پیک های پراش با زمان آسیاب افزایش یافته است. ادعای اول به خاطر این می باشد که هیچ انتقال فازی بعد از ۲۰ ساعت آسیاب صورت نگرفته است. این نتیجه کاملاً مغایر با مقالاتی می باشند که نشان دادند که انتقال فازی α→γ بعد از ۱۰ ساعت کامل می شود [۱۱-۱۸].

انتقالات پلی مورف از یک فاز به فاز دیگر در حالت جامد در پودرهای آسیاب شده می تواند به دلیل یک یا چند فاکتور باشد که سه فاکتور اصلی عبارتند از:

الف- آرایش مجدد اندازه دانه

ب- دمای بالای ناشی از آسیاب

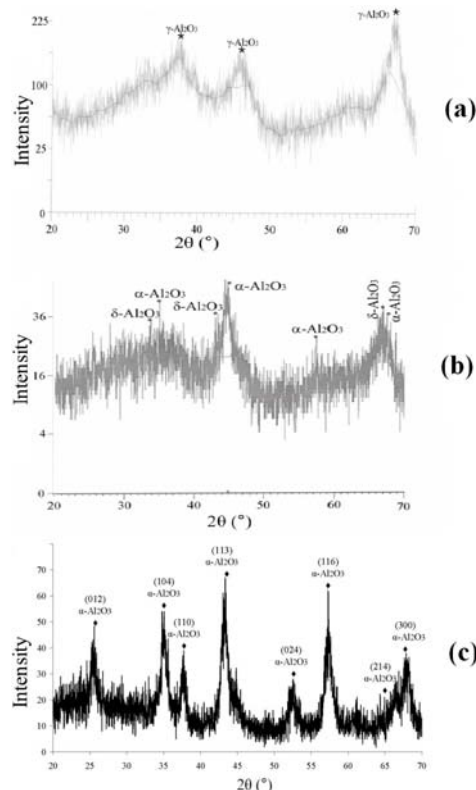
ج- فشار بالای ناشی از آسیاب

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 می تواند 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 آلفا آلومینا باید فاز پایدار باشد. با این وجود، برای فرآیند هسته گذاری و رشد، نیاز به انرژی فعال سازی بحرانی برای حصول هسته پایدار می باشد. اندازه بحرانی هسته های آلفا آلومینا، ۴ nm و انرژی مورد نیاز برای رسیدن به این اندازه در حین فرآیند آسیاب گلوله ای خیلی بالا می باشد. در نتیجه فاز گاما هنوز بعد از آسیاب طولانی به مدت ۲۰ ساعت پایدار است.

دلیل دوم برای انتقال فازی α→γ افزایش دما در حین آسیاب می باشد. با توجه به معادلات (۱) و (۲)، فاز α-

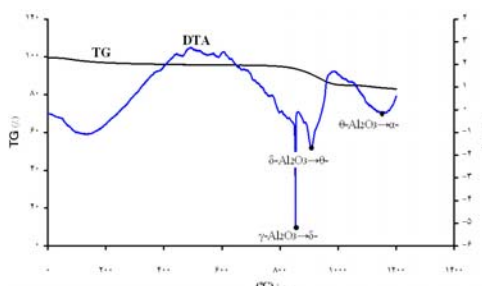
حاصل از کار مکانیکی ۰/۱۲٪ محاسبه شد. برای بررسی انتقال فازی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ آزمایش‌های آنالیز حرارتی به صورت زیر بررسی شد:

اشکال (۳)، (۴) و (۵) منحنی آنالیز حرارتی DTA و TGA را نشان می‌دهند. در مورد منحنی TGA هیچ تغییر جرمی قبل و بعد از واکنش مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده حالت جامد بودن واکنش می‌باشد [۳۰]. در منحنی آنالیز حرارتی DTA نمونه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ آسیاب شده به مدت ۵ ساعت در دماهای ۸۵۰ و ۹۶۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد پیک‌های گرماگیر مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده انتقالات فازی فازهای نیمه‌پایدار بدون اعمال انرژی مکانیکی می‌باشد. در مورد نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت پیک‌های گرماگیر در دماهای یاد شده نیز مشاهده می‌شود. در مقایسه با نمونه آسیاب شده، شدت پیک‌ها 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 می‌یابد. در نمونه‌ای که به طور کامل به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل شده هیچ پیک اگزوترمیک یا اندوترمیک مشاهده نشد که نشان از کامل بودن واکنش می‌باشد.

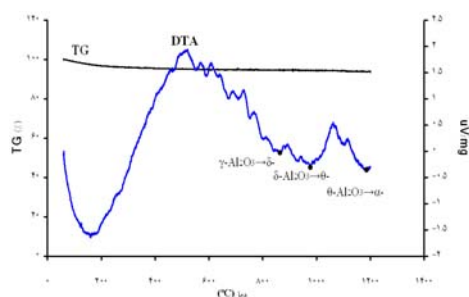


شکل ۲: الگوی پراش اشعه X پودر آسیاب شده به همراه جوانه‌زای آلفا آلومینا (a) ۵ ساعت، (b) ۲۰ ساعت و (c) ۳۰ ساعت.

نتایج بالا مشخص می‌کند که فرآیند رشد و هسته‌گذاری مکانیزمی برای انتقال فازی $\gamma \rightarrow \alpha$ می‌تواند به شمار رود. در حین انتقال فازی، اندازه بحرانی هسته برای انتقال نیاز است. افزودن جوانه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بطور قابل توجهی می‌تواند انرژی لازم برای تشکیل هسته‌گذاری 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 عیوب بالای از عیوب مختلف می‌شود. با افزایش دانسیته عیوب ایجاد شده در این ذرات، دیفوزیون اتم‌ها به طور فعال با پایین آمدن انرژی دیفوزیون افزایش خواهد یافت. بنابراین، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ جدید می‌تواند بر روی جوانه‌ها با مصرف $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ حتی در دماهای پایین‌تر رشد کند. این موضوع می‌تواند دلیل انتقال فازی $\gamma \rightarrow \alpha$ با حضور جوانه‌زای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ باشد. اندازه بلورک برای نمونه ۳۰ ساعت آسیاب شده از رابطه ویلیامسون - هال محاسبه شد. اندازه بلورک برای آلفا آلومینا ۷/۹۶nm و مقدار کرنش

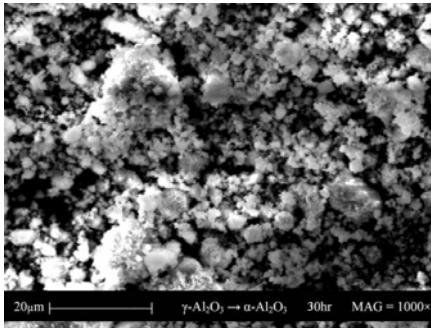


شکل ۳: آنالیز حرارتی نمونه آسیاب شده به مدت ۵ ساعت.

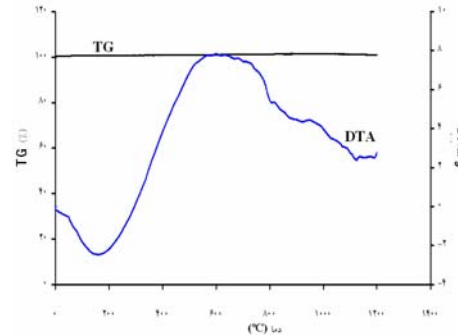


شکل ۴: آنالیز حرارتی نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت.

دو نمونه آسیاب شده در دو دوره زمانی متفاوت مشاهده می‌شود در نمونه مربوط به ۳۰ ساعت ذرات حالت برفکی دارند که نشان دهنده توزیع یکنواخت و ریزدانه‌تر شدن ذرات می‌باشد.

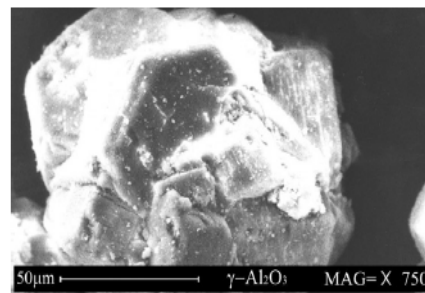


شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه آسیاب شده به مدت ۳۰ ساعت.

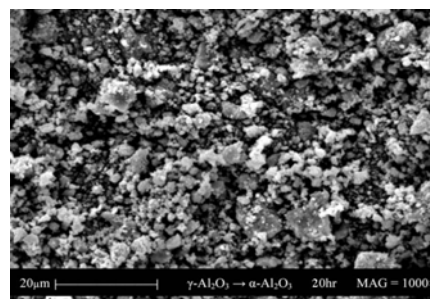


شکل ۵: آنالیز حرارتی نمونه آسیاب شده به مدت ۳۰ ساعت.

تصویر SEM مربوط به گاما-آلمینای خالص خریداری شده از شرکت مرک آلمان در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی این ذرات شبیه به تکه سنگ‌های کوچک می‌باشد.



شکل ۶: تصویر SEM مربوط به گاما آلمینای خالص.



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

۴- نتیجه‌گیری

امکان انتقال فاز گاما به فاز آلفا با افزایش دما در حین آسیاب می‌باشد. البته این فاکتور نمی‌تواند منجر به انتقال گاما آلمینا به آلفا آلمینا در مطالعه حاضر شود. قبل از اینکه انتقال فازی اتفاق بیفتد، 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 آلمینای جدید بروی آلفا آلمینایی که از قبل در پودر به عنوان جوانه‌زا موجود است می‌تواند با مصرف گاما آلمینا در دمای پایین‌تر رشد کند. این می‌تواند دلیلی برای انتقال گاما آلمینا به آلفا آلمینا در حضور جوانه‌زای آلفا آلمینا 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.

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

- [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.