

مطالعه تغییرات ساختاری اجزای مخلوط $Fe_2O_3 - C - Al$ بر اثر کار مکانیکی

مسعود پنجه پور، جلیل وحدتی خاکی، محمد شیخ شاب بافقی،
یوشی آکی کاشیویا و کونیوشی ایشی ای

چکیده: در این تحقیق اثر آلومینیم بر رفتار و تغییرات ساختاری اجزای مخلوط پودری هماتیت، گرافیت و آلومینیم در حین کار مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا درصدهای مختلفی از پودر آلومینیم (۰ تا ۱۰ درصد وزنی) به مخلوط پودری هماتیت و گرافیت (با نسبت $C/O = 1$ یا $18/40$ درصد وزنی گرافیت) اضافه گردید، سپس مخلوط‌های شامل هماتیت-گرافیت-آلومینیم در زمان‌های مختلف (۰ تا ۱۰ ساعت) تحت عملیات کارمکانیکی با آسیای گلوله‌ای قرار گرفت. نمونه‌های آماده شده جهت بررسی تأثیر مقدار آلومینیم و زمان آسیا بر مکانیزم فعال شدن مخلوط، تحت آزمایش‌های XRD و SEM قرار گرفتند. بطور کلی نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که حضور ذرات آلومینیم، بعنوان یک ماده شکل پذیر، در مخلوط ذرات ترد هماتیت و گرافیت می‌تواند بر شرایط میکروسکوپی (شامل اندازه و توزیع ذرات، سطوح تماس ذرات از لحاظ هندسی، وضعیت تماس ذرات از لحاظ فاصله بین اتمی و ساختار کریستالی ذرات) و در نتیجه بر نحوه و شدت فعال سازی مکانیکی مخلوط آنها تأثیر بسزایی گذارد.

واژه های کلیدی: هماتیت، گرافیت، آلومینیم، شرایط میکروسکوپی، فعال سازی مکانیکی مخلوط

۱. مقدمه

در دهه اخیر فرآیندهای مکانوشیمیایی (که طی آن از انرژی مکانیکی حاصل از آسیا کردن ذرات پودری برای فعال سازی واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود) مورد توجه تعدادی از محققین در زمینه‌های متالورژی استخراجی، آلیاژ سازی مواد، تولید نانوکریستالها و مواد بی شکل (آمورف) قرار گرفته اند [1-12]. بطور کلی انرژی مکانیکی حاصل از فرآیند آسیا کردن مخلوط پودری ذرات ممکن است منجر به پدیده‌هایی نظیر شکست، جوش خوردن ذرات به یکدیگر، کرنش شدید و تغییر شکل پلاستیک (از

حالت هم محور به حالت صفحه‌ای)، متراکم شدن و تشکیل کامپوزیت، بی شکل شدن ساختار کریستالی و در نهایت انجام واکنش شیمیایی در سطوح تماس ذرات شود. همچنین از آنجایی که طی این فرآیند انرژی زیادی به ذرات اعمال می‌شود، انرژی داخلی سیستم ذرات بر اثر فعال سازی مکانیکی به شدت افزایش می‌یابد. بعلاوه وجود کرنش شدید در ذرات بیانگر شدت حرکت نابجایی می‌باشد، که در نتیجه منجر به عیوب ساختاری نظیر نابجایی، جاهای خالی، نقص در چیده شدن، افزایش مرز دانه و ایجاد سطوح جدید می‌گردد [1, 2, 13].

بنابراین مهمترین ویژگی فرآیندهای مکانوشیمیایی، ناشی از تغییراتی است که به ویژه در شرایط میکروسکوپی مخلوط ذرات ایجاد می‌شود. محققین با بررسی این فرآیندها دریافته‌اند، که شرایط میکروسکوپی مخلوط می‌تواند در اثر کار مکانیکی به اندازه‌ای تغییر یابد، که حتی شرایط لازم جهت احیای بسیاری از اکسیدهای فلزی یا ناپایدار نمودن آنها، از لحاظ ترمودینامیکی در دمای محیط فراهم گردد [5-12]. بطور کلی شدت تغییرات ایجاد شده در مخلوط ذرات بستگی به خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مواد و همچنین پارامترهای آسیا کردن نظیر نوع آسیا، سرعت چرخش، اندازه و جنس گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله‌ها به مخلوط پودری، زمان آسیا کردن، میزان پر کردن محفظه آسیا، نوع

مقاله در تاریخ ۱۳۸۳/۴/۳ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۳/۱۰/۵ به تصویب نهایی رسیده است.

دکتر مسعود پنجه پور، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.
دکتر جلیل وحدتی خاکی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

محمد شیخ شاب بافقی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

یوشی آکی کاشیویا،

Graduate School of Engineering, Hokkaido University.

کونیوشی ایشی ای،

Graduate School of Engineering, Hokkaido University.

شده است. Tokumitsu و همکارانش [22] نیز در سال ۱۹۹۸ تحت شرایط مشابهی، احیای کامل هماتیت تا مرحله آهن فلزی را بوسیله گزارش کردند. همچنین گزارش‌های دیگری در مورد احیای هماتیت با Al و Mg توسط [23] Nasu، Sherif El-Eskandarany [24] و همکارانشان ارائه شده است. نکته‌ی حائز اهمیت اینکه واکنش احیای هماتیت با مواد احیا کننده مذکور، همگی از نوع واکنش‌های گرمازا می‌باشند. اما مطالعه‌ی احیای مکانوشیمیایی هماتیت بوسیله کربن در دمای محیط اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط Grohn و همکارانش [25] و سپس در سال ۱۹۹۱ توسط Matteazzi و LeCaer [15] گزارش شده است. نتایج حاصل از این تحقیقات نشان می‌دهد که هماتیت در حضور کربن بوسیله آسیا کردن پراثری مواد به فاز وستیت و نیز مقدار کمی مگنتیت نانوکریستالی احیا می‌گردد. Tokumitsu [26] نیز در سال ۱۹۹۷ با انجام آزمایش‌های مشابهی احیای هماتیت به مگنتیت را بدون مشاهده فاز وستیت گزارش نمود. نکته‌ی قابل توجه اینکه محققین در این سه تحقیق عدم احیای هماتیت بوسیله کربن را تا مرحله آهن فلزی در دمای محیط مورد تأکید قرار داده اند. این مسأله نشان می‌دهد که انرژی ذخیره شده ناشی از کار مکانیکی روی مخلوط مذکور (حتی برای زمان‌های طولانی) نیز قادر به تأمین انرژی لازم جهت احیای آنها تا مرحله فلزی شدن نمی‌باشد. عمده‌ترین علت این امر می‌تواند ناشی از شدت گرماگیر بودن واکنش‌های احیایی اکسید آهن با کربن باشد. بنابراین انجام احیای مکانوشیمیایی اکسید آهن تا مرحله آهن فلزی در دمای محیط شدیداً به نوع ماده‌ی احیا کننده و یا به عبارت دیگر به گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش‌های احیایی آن با ماده‌ی احیا کننده دارد.

بدین ترتیب با توجه به مطالب مذکور چنین استنباط می‌گردد، که موضوع تحقیقات در زمینه‌ی فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری هماتیت و کربن و نقش این فرآیند در احیای کربوترمی اکسید آهن در دماهای بالا، از دامنه‌ی وسیعی برخوردار خواهد بود. از اینرو با توجه به اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کامل اکسید آهن با آلومینیم (در دمای محیط) [3, 1]، در این تحقیق موضوع تأثیر آلومینیم (بعنوان یک ماده‌ی شکل پذیر و احیا کننده قوی) بر نحوه‌ی فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت در دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. روش آزمایش

در این آزمایش‌ها از پودرهای با خلوص بالا شامل هماتیت سینتر شده (با ابعاد کوچکتر از ۵۳ میکرون)، گرافیت (با ابعاد ۱۰۶-۷۵ میکرون) و آلومینیم (با متوسط ابعاد ۴۵ میکرون و حداکثر ابعاد ۷۵ میکرون) استفاده گردید. جهت تهیه‌ی مخلوط‌های پودری با مقادیر مختلف آلومینیم، ابتدا مخلوط هماتیت و گرافیت با نسبت مولی $C/O=1$ (۱۸/۴۰ درصد وزنی کربن) آماده گردید و سپس به این

اتمسفر محفظه آسیا، دمای آسیا و نوع مواد افزودنی دارد [9, 7, 1]. عبارات دیگر هرکدام از پارامترهای ذکر شده به نوعی می‌توانند در فرکانس برخورد گلوله‌های آسیا به ذرات مخلوط و در نتیجه بر انرژی منتقل شده حاصل از این برخورد تاثیر داشته باشند [14]. از اینرو با توجه به پیچیدگی و مشکلات موجود در زمینه‌ی احیای اکسید آهن، بویژه احیای آن با مواد کربنی، موضوع فرآیند فعال‌سازی مکانیکی اکسید آهن و مخلوط آن با مواد احیا کننده در دمای محیط، بعنوان یک موضوع جدید تحقیقاتی طی چند سال گذشته مطرح بوده و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد.

از جمله این مطالعات می‌توان به بررسی‌های انجام شده در زمینه تغییرات فازی پودر هماتیت، ناشی از کار مکانیکی اشاره نمود. Matteazzi و LeCaer [15] با آسیا کردن پودر هماتیت در محیط نیتروژن موفق به ایجاد فاز مگنتیت با اندازه کریستالی حدود ۱۱ نانومتر شدند. همچنین تبدیل فاز هماتیت به مگنتیت در اثر آسیا کردن تحت اتمسفرهای هوا، اکسیژن و آرگون توسط Zdujic و همکارانش [16, 17] گزارش شده است. Linderoth و همکارانش [18] دریافتند که مکانیزم تبدیل هماتیت به مگنتیت در این فرآیند ناشی از شکسته شدن باندهای اکسیژن و آزاد شدن اتم‌های اکسیژن می‌باشد. Zdujic و همکارانش [16, 17] در این رابطه گزارش نمودند، که فشار جزئی اکسیژن در محفظه آسیا می‌تواند تأثیر مهمی بر سرعت استحاله فازی داشته باشد. بعلاوه جذب اکسیژن روی سطوح اتمی تمیز، حاصل از شکست ذرات، می‌تواند نقش قابل ملاحظه‌ای در واکنش‌های مکانوشیمیایی ایفا کند. همچنین اثر مورفولوژی ذرات اولیه هماتیت بر چگونگی احیای آن در آسیا، توسط Sorescu و همکارانش [19] گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۱ Matteazzi و LeCaer [20] برای اولین بار احیای مکانوشیمیایی هماتیت را در دمای محیط به کمک عناصری چون Cr, B, Al و Si مورد مطالعه قرار دادند. آنها موفق به احیای کامل هماتیت تا مرحله آهن شدند، بنحویکه محصولات همواره شامل کامپوزیتی از اکسیدها و آهن با اندازه کریستالی ۱۵-۱۰ نانومتر بودند. Basset و همکارانش [21] در سال ۱۹۹۴ آزمایش‌هایی را روی احیای مکانیکی مخلوط هماتیت و آلومینیم (با نسبت استوکیومتری) در دمای محیط و تحت محیط‌های هوا و نیتروژن انجام دادند. آنها با انجام آنالیز فازی توسط روش XRD روی نمونه‌های ۶ ساعت آسیا شده (در هر دو محیط) احیای کامل هماتیت تا مرحله آهن فلزی را گزارش نمودند. اندازه کریستالهای آهن بدست آمده حدود ۹ نانومتر و اکسید آلومینیم (فاز آلفا) حدود ۱۵ نانومتر گزارش شده است. اما نتایج آنالیز فازی آنها توسط روش اسپکتروسکوپی موسباور (Mossbauer) بر روی همان نمونه‌ها نشان داد، که علاوه بر مخلوط حاصل، آلیاژی از آهن و آلومینیم (شامل ۲ تا ۳ درصد اتمی آلومینیم) و اکسید آلومینیم آلفا به همراه خوشه‌های کوچک آهن (حاوی فاز $FeAl_2O_4$) نیز طی فرآیند تشکیل

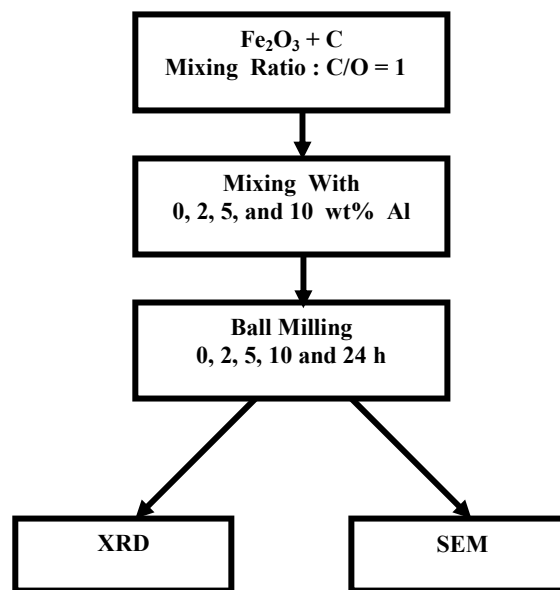
نمی‌گردد. نتایج گزارش شده توسط Kasai و همکارانش [28, 29] نیز دلالت بر همین مسأله دارد. اما مقایسه آن با نتایج گزارش شده توسط Grohn [25] و Matteazzi [15] و همکارانشان نشان می‌دهد، که شرایط لازم جهت احیای هماتیت به فازهای مگنتیت و یا وستیت در این آزمایش‌ها وجود نداشته است. زیرا این شرایط می‌تواند تابعی از انجام فرآیند آسیا در محیط هوا و مدت زمان آسیا کردن باشد. عبارت دیگر پدیده مذکور نشان می‌دهد که در این آزمایش‌ها انرژی ذخیره شده در مخلوط (ناشی از فعال‌سازی مکانیکی) در حد لازم جهت احیای هماتیت به مراحل بالاتر نبوده است. یکی از نکاتی که در شکل ۲ به خوبی می‌توان به آن اشاره نمود، کاهش شدت پیک‌ها و عریض شدن آنها در هر دو فاز هماتیت و گرافیت با افزایش زمان آسیا می‌باشد. اما با این تفاوت که با افزایش زمان آسیا، کاهش شدت پیک‌های هماتیت و عریض شدن آنها در مقایسه با پیک گرافیت از حساسیت کمتری برخوردار بوده است. بطور کلی کاهش شدت پیک‌ها در این آزمایش‌ها می‌تواند ناشی از انباشت انرژی درون ذرات مخلوط و تغییر ساختار کریستالی آنها باشد. همچنین مطابق رابطه شرر (Scherer) عریض شدن پیک‌ها دلالت بر کوچک شدن اندازه کریستالی ذرات دارد [30]. بعلاوه Kasai و همکارانش [28] کاهش شدت پیک‌های مذکور را با کوچک شدن ذرات مخلوط نیز در ارتباط دانسته‌اند. بنابراین علت اختلاف در رفتار هماتیت و گرافیت در حین آسیا، می‌تواند ناشی از تفاوت اساسی، میان ماهیت ساختارهای کریستالی گرافیت و هماتیت باشد. زیرا ساختار کریستالی گرافیت با انجام کار مکانیکی، براحتی تغییر شکل یافته و حتی می‌تواند به حالت بی‌شکل تبدیل گردد. همچنین با توجه به سختی کمتر گرافیت نسبت به هماتیت، طبق نظریه Schaffer و Forrester [14]، علت این پدیده می‌تواند ناشی از تمرکز بیشتر انرژی ایجاد شده، در اثر برخورد گلوله‌های آسیا، روی گرافیت باشد.

با مشاهده شکل ۳ نیز به خوبی می‌توان نتایج مشابهی را مانند نتایج حاصل شده از شکل ۲ استنتاج نمود. با این تفاوت که با افزوده شدن آلومینیم به مخلوط، کاهش شدت پیک‌ها و عریض شدن آنها در فازهای هماتیت و گرافیت افزایش یافته است. عبارتی حضور ذرات آلومینیم در مخلوط نه تنها باعث کاهش بیشتر شدت پیک‌های هماتیت (تا حدود ۵۰٪) گردیده، بلکه باعث شده تا در نمونه SHG10-10 پیک گرافیت کاملاً ناپدید گردد. این مسأله خود بیانگر ایجاد یک ساختار نانوکریستالی و یا تبدیل شدن ساختار کریستالی گرافیت به حالت بی‌شکل می‌باشد. زیرا لازمه بی‌شکل شدن ساختار گرافیت، عبور از مرحله ساختار نانوکریستالی در آن می‌باشد [31]. از طرفی همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود شدت پیک‌های مربوط به آلومینیم نیز با افزایش زمان آسیا، بشدت کاهش یافته و عریض تر گردیده‌اند.

مخلوط درصدهای مختلفی شامل ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد پودر آلومینیم اضافه گردید. در مرحله بعد مخلوط‌های پودری تهیه شده با درصدهای مختلف آلومینیم در یک آسیای ماهواره‌ای برای مدت زمانهای ۰، ۲، ۵ و ۱۰ ساعت تحت کار مکانیکی قرار گرفتند. در صورت نیاز به اطلاعات بیشتر در رابطه با مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق به مرجع [27] رجوع شود. بطور کلی در شکل ۱ شمایی از مراحل انجام آزمایش به صورت فلوچارت ارائه شده است.

۳. نتایج و بحث

لازم به ذکر است که نحوه نام‌گذاری نمونه‌ها با علائم اختصاری ویژه SHGn1-n2 به شرح زیر می‌باشد.
SH : مشخصه وجود هماتیت سینتر شده در مخلوط
G : مشخصه وجود گرافیت در مخلوط
n₁ : مشخصه درصد وزنی آلومینیم در مخلوط
n₂ : مشخصه زمان آسیا کردن مخلوط (برحسب ساعت)
به عنوان مثال نمونه SHG5-2 منظور مخلوطی است شامل ذرات هماتیت سینتر شده و گرافیت (با نسبت C/O=۱) و نیز ۵ درصد وزنی آلومینیم که به مدت ۲ ساعت آسیا شده است.



شکل ۱. فلوچارت روش انجام آزمایش

۱-۳. بررسی اثر آلومینیم بر فعال‌سازی مکانیکی

مخلوط هماتیت و گرافیت توسط آزمایش XRD

در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نتایج آزمایش XRD نمونه‌های بدون آلومینیم و شامل ۱۰ wt% آلومینیم که برای مدت زمانهای ۰، ۲، ۵ و ۱۰ ساعت آسیا شده‌اند، نشان داده شده است. مطابق شکل ۲ مشاهده می‌شود که الگوی پیک‌های XRD بدست آمده، تنها معرف فازهای هماتیت و گرافیت می‌باشد و فاز دیگری شناسایی

آزمایش XRD این مخلوط (مطابق شکل ۷) نشان می‌دهد، که واکنش احیای هماتیت با آلومینیم بطور کامل تا مرحله تشکیل آهن فلزی پیش رفته است. بنابراین عدم وجود هرگونه اکسید آهن و مقایسه این نتیجه با نتایج حاصل شده از بررسی های Basset و همکارانش [21] نشان می‌دهد که واکنش میان اکسیژن هوای محفظه آسیا با آلومینیم قابل صرف نظر کردن می‌باشد.

همانطوریکه قبلاً اشاره شد (مطابق شکل ۳)، علت کاهش شدت پیک های آلومینیم و عریض تر شدن دامنه آنها با افزایش زمان آسیا، می تواند ناشی از شدت شکل گیری ساختار کامپوزیتی و متراکم شدن ساختار مخلوط باشد. زیرا با افزایش انباشت انرژی در مخلوط، شرایط لازم جهت فعالتر شدن مخلوط و همچنین انجام واکنش مکانوشیمیایی فراهم خواهد گردید. بنابراین پیش بینی می گردد، ذرات آلومینیم موجود در مخلوط، بتواند در اثر افزایش زمان آسیا تحت تغییرات زیر قرار گیرد:

- ریز شدن شدید ساختار کریستالی

- از بین رفتن ساختار کریستالی و ایجاد ساختار بی شکل

- انجام واکنش مکانوشیمیایی با سایر اجزای مخلوط

همچنین بر اساس نتایج Basset و همکارانش [21] می توان علت عدم تشخیص محصولات ایجاد شده از این واکنش ها را، ضمن آزمایش XRD، ناشی از ریز بودن شدید کریستال های آنها ذکر نمود.

۲-۳. بررسی اندازه کریستالهای ذرات براساس نتایج

XRD و رابطه شرر

جهت بررسی اثر آلومینیم بر فعال سازی مکانیکی مخلوط هماتیت و گرافیت، اندازه کریستالها بر اساس صفحات (۰۰۲) گرافیت، (۱۰۴) و (۱۱۰) هماتیت و (۱۱۱) و (۲۰۰) آلومینیم، از روی نتایج آزمایش XRD بوسیله رابطه شرر (رابطه ۲) [۳۰] محاسبه گردیده است. نتایج این محاسبات به ترتیب برای تمام نمونه ها در شکل های ۸، ۹ و ۱۰ ارائه شده‌اند.

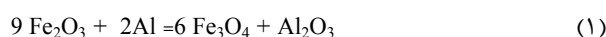
$$t = C\lambda / (B \cos \theta) \quad (2)$$

در رابطه فوق، t اندازه کریستال برحسب نانومتر، C عدد ثابتی است که معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود، λ طول موج اشعه ایکس (۱/۵۴۱۸ انگستروم)، B عرض پیک برحسب رادیان در قسمتی از پیک که شدت آن نصف شدت ماکزیمم است و θ زاویه براگ است.

همانگونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار آلومینیم و زمان آسیا همواره اندازه کریستالهای گرافیت کاهش یافته است، بطوریکه در نمونه ۱۰٪wt با ۱۰ ساعت کار مکانیکی (SHG10-10) اندازه کریستالهای گرافیت به حداقل اندازه نانومتر تقلیل می یابد. این مطلب بیانگر بی شکل شدن ساختار آن می‌باشد. در شکل ۹ اثر افزایش مقدار آلومینیم و زمان آسیا بر کاهش اندازه کریستالهای

نتایج بررسی های حاصل شده از تصاویر شکل های ۴ (مربوط به نمونه‌های SHG5-0, SHG5-10, SHG5-24) و ۵ (مربوط به نمونه‌های SHG2-0 و SHG2-10) نیز نشان می‌دهد که مقدار آلومینیم می‌تواند بر میزان تغییرات ایجاد شده روی پیک ها تأثیر گذار باشد. در شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیا حتی تا ۲۴ ساعت هنوز پیک گرافیت وجود دارد. در نتیجه این مسأله نشان می‌دهد که با کاهش میزان آلومینیم (از ۱۰ تا صفر درصد وزنی) به همان نسبت از شدت تغییرات مذکور کاسته خواهد شد. بنابراین حضور ذرات آلومینیم، بعنوان یک ماده شکل پذیر در مخلوط ذرات ترد هماتیت و گرافیت، می‌تواند بر نحوه فعال سازی مکانیکی مخلوط و شدت آن تأثیر گذارد. لذا مکانیزم این اثر می‌تواند از دو جنبه تشریح گردد. در سیستم هایی که مخلوط شامل ذرات شکل پذیر و ترد می‌باشند، در طی فرآیند آسیا، ابتدا ذرات شکل پذیر به شکل ورقه‌ای تبدیل شده و ذرات ترد شکسته خواهند شد، سپس ذرات ریز (ترد) درون ذرات شکل پذیر فرو رفته و حبس می‌گردند. با افزایش زمان آسیا، ذرات شکل پذیر کار سخت شده و در نتیجه ذرات حبس شده از فاز ترد، بطور یکنواخت در آن توزیع می‌گردند [32]. از اینرو وجود آلومینیم در مخلوط می‌تواند باعث شود تا ذرات گرافیت و هماتیت درون ذرات آلومینیم فرو رفته و حبس گردند. این امر در نهایت موجب خواهد شد تا انرژی بیشتری در اثر برخورد گلوله‌ها به این ذرات ترد منتقل شود. همچنین با توجه به اینکه پدیده سایس می‌تواند بعنوان یکی از مکانیزمهای فعال سازی مکانیکی مطرح باشد [32]، و نیز با توجه به خاصیت روانکاری گرافیت، حضور آلومینیم در مخلوط موجب شده تا اثر مکانیزم سایس افزایش یابد. این امر شدت فعال سازی مکانیکی مخلوط را افزایش می‌دهد.

جهت بررسی اثر آلومینیم در مکانیزم سایس، نمونه‌های فاقد گرافیت، شامل مخلوط هماتیت سینتر شده با ۵ درصد وزنی آلومینیم آسیاب شده‌اند. نتایج مربوط به آزمایش XRD این نمونه‌ها (SH5-0 و SH5-10) مطابق شکل ۶ نشان می‌دهد، که شدت پیک های هماتیت بطور قابل توجهی نسبت به نمونه های SHG5-24, SHG5-10 در شکل ۴ کاهش یافته و عریض تر شده‌اند. از طرف دیگر پیک های آلومینیم حذف شده و پیک‌های مگنتیت که نتیجه واکنش احیای بخشی از هماتیت با آلومینیم می‌باشد (مطابق واکنش ۱)، ظاهر گردیده است (با توجه به منطبق شدن پیک های اصلی فاز Al_2O_3 بر فاز هماتیت وجود این فاز نیز پیش‌بینی می‌گردد).



به منظور بررسی واکنش احتمالی اکسیژن هوای محفظه آسیا با آلومینیم در این آزمایش ها، نمونه‌های فاقد گرافیت شامل مخلوط هماتیت سینتر شده و آلومینیم (SH25-10) با نسبت استوکیومتری $(2Al/Fe_2O_3)$ به مدت ۱۰ ساعت آسیا گردیده است. نتایج حاصل از

۳-۳. بررسی تغییرات مورفولوژی ذرات در حین آسیا

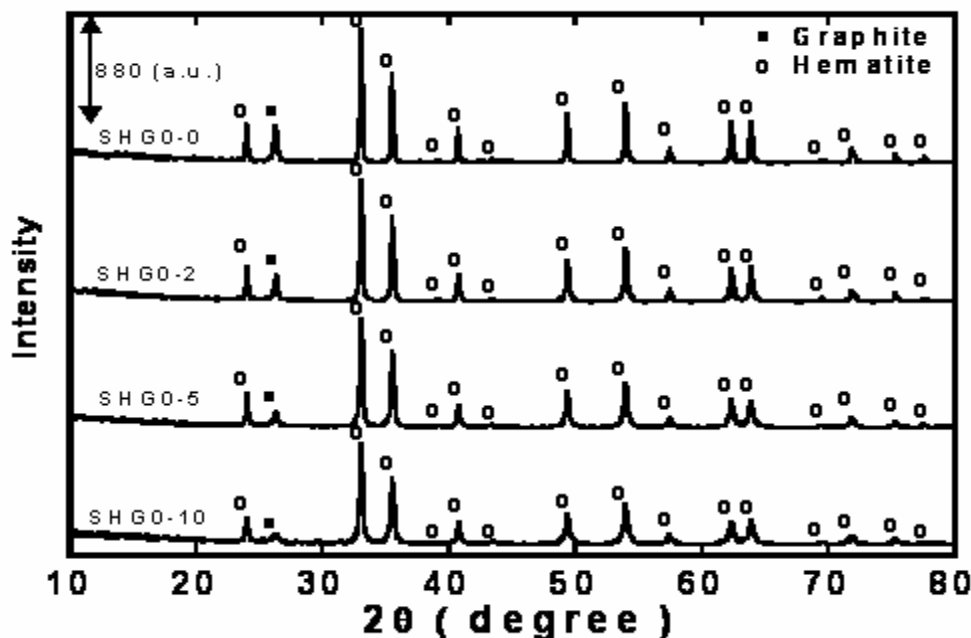
در شکل ۱۱ تصاویر SEM مربوط به مخلوط ذرات پیش از انجام کار مکانیکی، شامل هماتیت سینتر شده، گرافیت و آلومینیم (نمونه SHG10-0) در بزرگنمایی های مختلف نشان داده شده است. همچنین در شکل های ۱۲ تا ۱۵ به ترتیب تصاویر میکروسکوپی مربوط به نمونه های SHG10-2، SHG10-5، SHG10-10 و SHG0-0 در بزرگنمایی های مختلف ارائه شده اند.

بطور کلی وجود توده هایی از ذرات به هم جذب شده (آگلومره) در تصاویر این نمونه ها، که در تصاویر الف مشاهده می شود، ناشی از شکسته شدن ذرات و جذب سطوح تمیز آنها به یکدیگر می باشد.

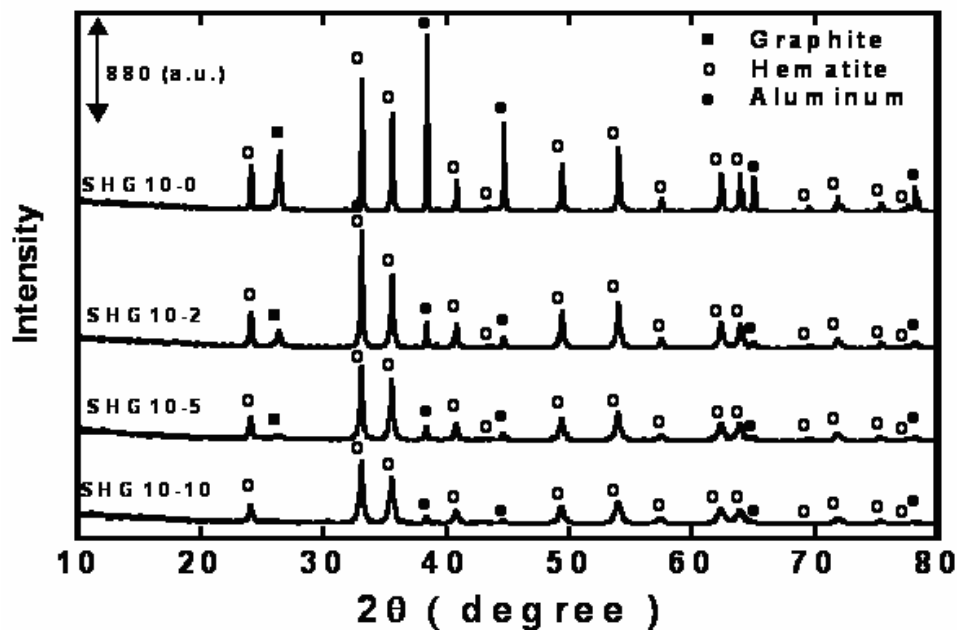
هدف اصلی از ارائه این تصاویر بررسی تاثیر افزایش زمان آسیا و مقدار آلومینیم بر تغییرات مورفولوژی ذرات و مراحل فعال سازی مکانیکی مخلوط هماتیت و گرافیت می باشد.

بطور کلی فعال سازی مکانیکی مخلوط پودری، یک فرآیند چهار مرحله ای است که در آن پارامترهای انرژی و مقدار انرژی ذخیره شده در ذرات مخلوط در هر مرحله متفاوت می باشد. این مراحل با یکدیگر همپوشانی داشته و به ترتیب شامل ایجاد بی نظمی ساختاری، ایجاد ترک و شکل گیری سطوح جدید، انباشت انرژی به همراه شکل گیری مخلوط کامپوزیتی و متراکم شدن ساختار مخلوط و مرحله نهایی که مخلوط مشخصات اولیه خود را کاملاً از دست داده، می باشد [2].

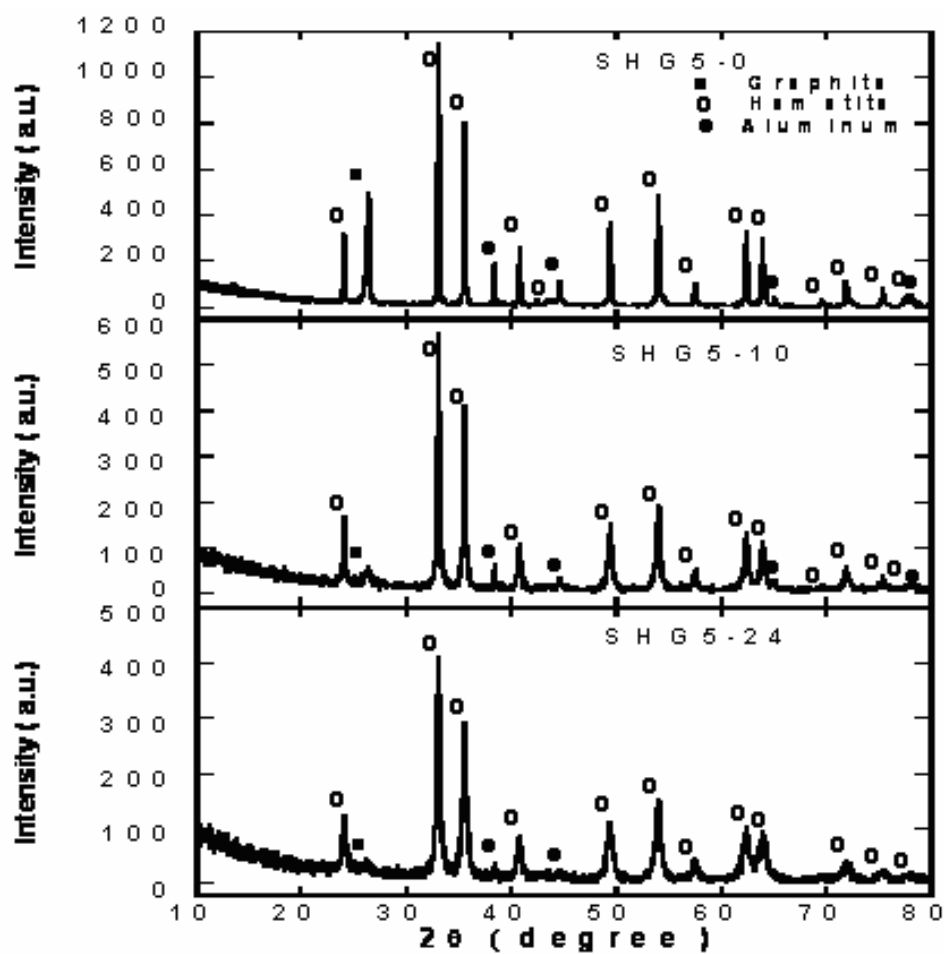
هماتیت نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر مشاهده می شود، اندازه کریستالهای هماتیت در اثر موارد مذکور، کاهش یافته است. ولی در مقایسه با گرافیت از شدت کمتری برخوردار می باشد. در شکل ۱۰ نیز اثر افزایش مقدار آلومینیم و زمان آسیا بر کاهش اندازه کریستال های آلومینیم نشان داده شده است، بطوریکه همواره با افزایش زمان آسیا اندازه کریستالهای آلومینیم کاهش یافته است. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، در مورد اثر آلومینیم، ابتدا تا مدت زمان ۲ ساعت کار مکانیکی، با افزایش مقدار آلومینیم شدت تغییرات اندازه کریستالهای آلومینیم، در مقایسه با نمونه های حاوی مقادیر کمتر، اندکی کاهش یافته است. اما با افزایش زمان آسیا از ۲ ساعت به بعد، با افزایش مقدار آلومینیم، همواره این شدت افزایش می یابد. علت این مسأله می تواند ناشی از آن باشد که در مراحل اولیه آسیا، تنها ذرات هماتیت و گرافیت شکسته شده و ریز می گردند. سپس در مراحل بعدی درون ذرات آلومینیم فرو رفته و در نتیجه ذرات آلومینیم بشدت کار سخت می گردند. بنابراین هر چقدر مقدار آلومینیم و زمان آسیا بیشتر باشد، شدت این کار سختی نیز بالاتر خواهد بود، که در نتیجه اندازه کریستالی آنها نیز کوچکتر خواهد شد. بطور کلی همانطور که در شکل های ۸، ۹ و ۱۰ مشاهده می گردد، با افزایش زمان آسیا ابتدا شدت تغییرات اندازه کریستالی زیاد بوده و سپس کاهش می یابد.



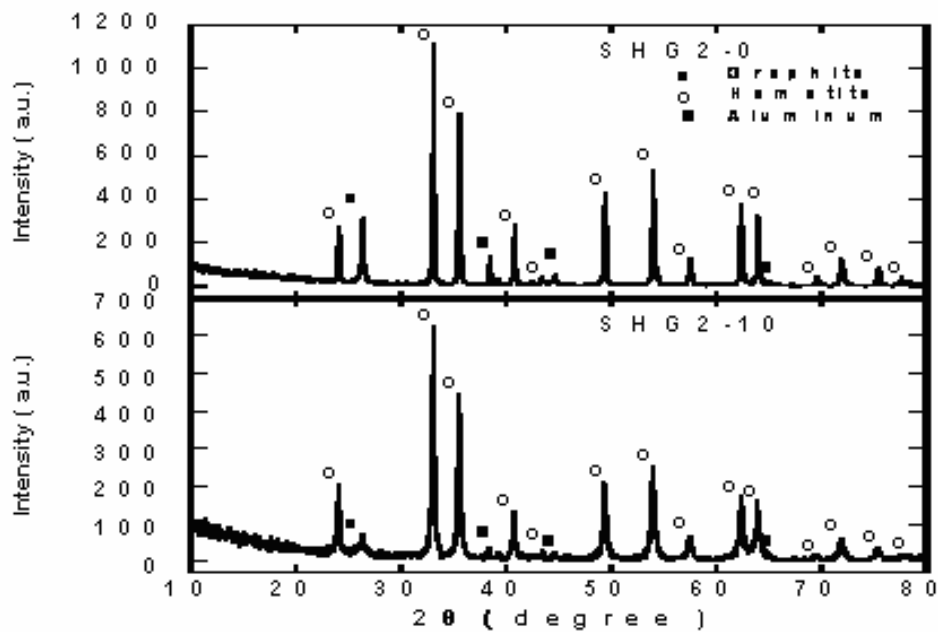
شکل ۲. الگوهای XRD مربوط به نمونه های SHG0-0، SHG0-2، SHG0-5 و SHG0-10



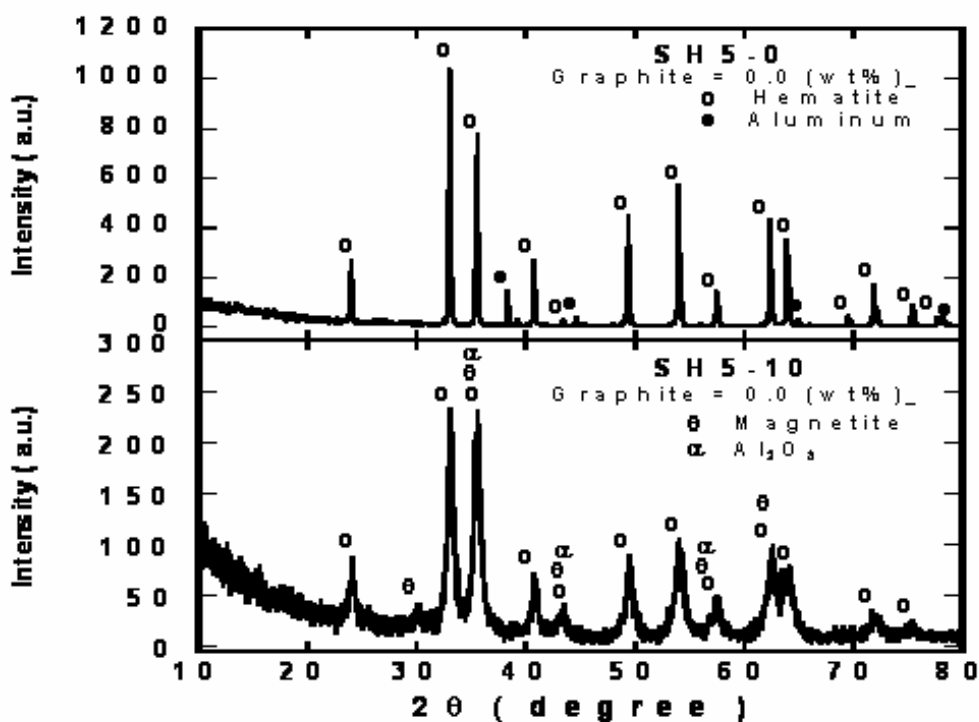
شکل ۳. الگوهای XRD مربوط به نمونه های SHG10-0 ، SHG10-2 ، SHG10-5 و SHG10-10 (پیش از آزمایش احیا)



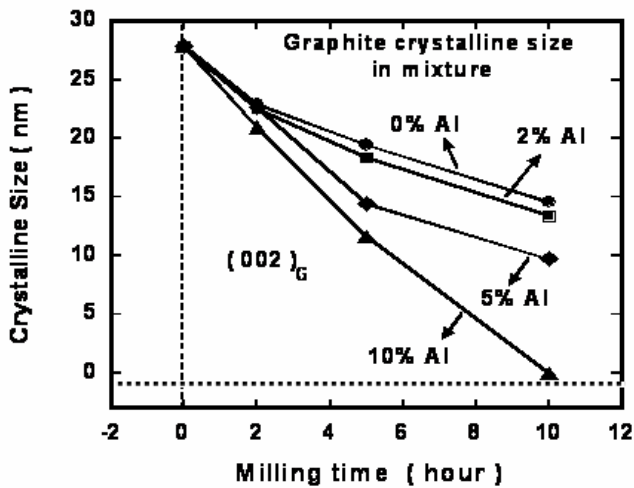
شکل ۴. الگوهای XRD مربوط به نمونه های SHG5-0 ، SHG5-10 و SHG5-24



شکل ۵. الگوهای XRD مربوط به نمونه های SHG2-0 و SHG2-10

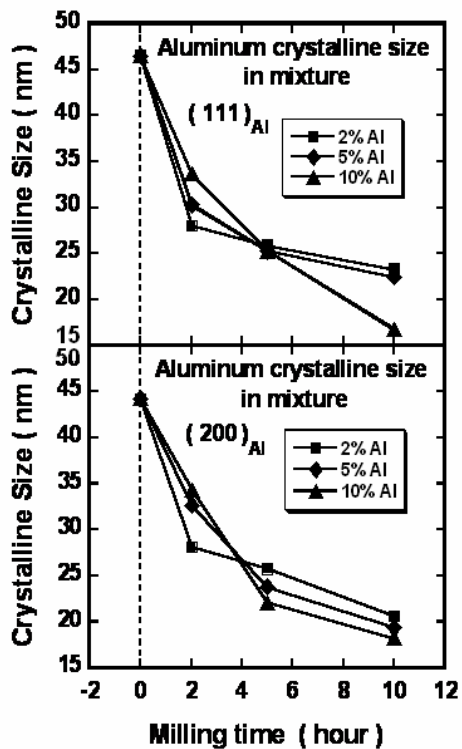


شکل ۶. الگوهای XRD مربوط به نمونه های SH5-0 و SH5-10

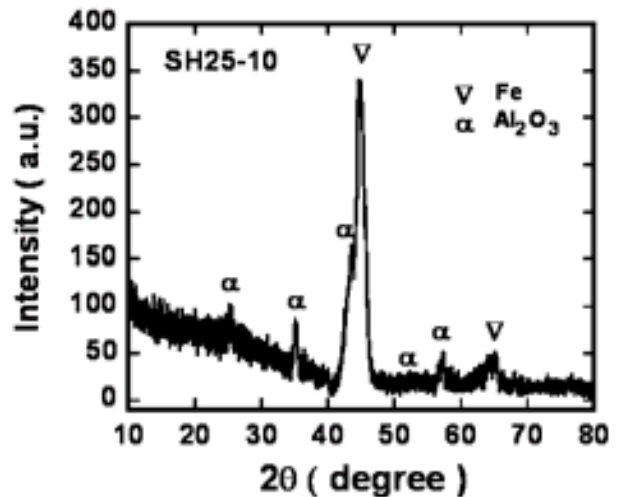


شکل ۸. اثر زمان آسیا و مقدار آلومینیم بر اندازه کریستالهای گرافیت در صفحه (۰۰۲)

مشخصه‌های مرحله دوم فعال‌سازی مکانیکی، می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه SHG10-2، با انجام ۲ ساعت کار مکانیکی روی مخلوط هماتیت و گرافیت با ۱۰٪wt آلومینیم، بخش عمده انرژی مکانیکی حاصل از آسیا، به انرژی سطحی در مخلوط آسیا شده تبدیل گردیده است.

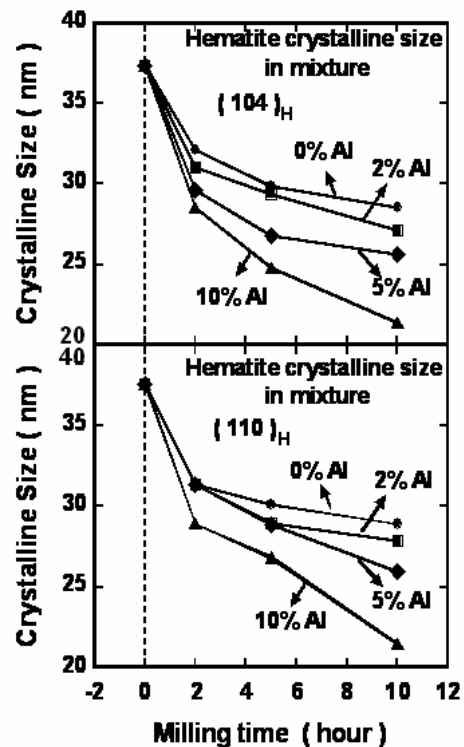


شکل ۱۰. اثر زمان آسیا و مقدار آلومینیم بر اندازه کریستالهای آلومینیم در صفحه های (۱۱۱) و (۲۰۰)



شکل ۷. الگوی XRD مربوط به نمونه SH25-10

از اینرو با مقایسه تصاویر شکل ۱۲، مربوط به نمونه SHG10-2، و تصاویر شکل ۱۱ مربوط به نمونه SHG10-0، مشاهده می‌گردد که ذرات شکسته شده و ریز گردیده‌اند. عبارتی در تصاویر شکل ۱۲ با مشاهده مواردی نظیر وجود ترکها و سطوح شکست لایه ای روی ذرات، ریز شدن اندازه ذرات، عدم ایجاد ساختار کامپوزیتی و عدم متراکم شدن ساختار مخلوط، و نیز اشتراک این موارد با

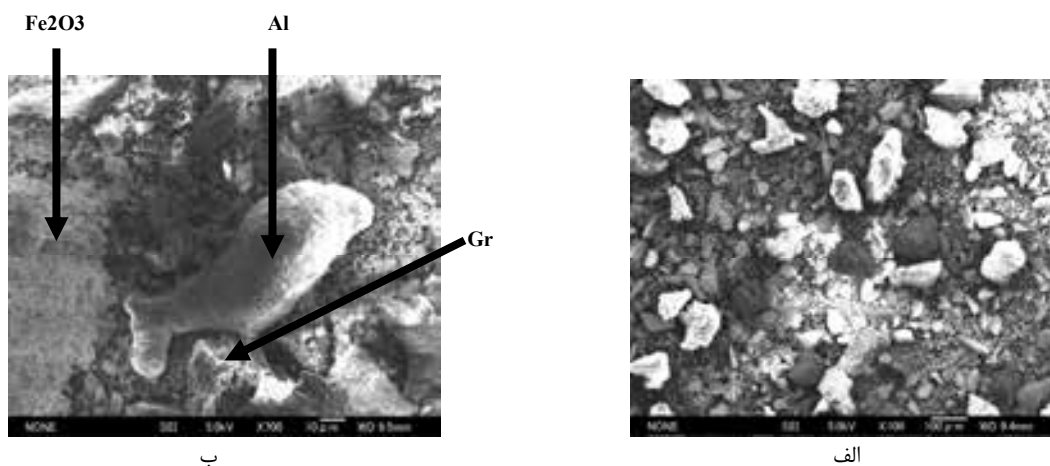


شکل ۹. اثر زمان آسیا و مقدار آلومینیم بر اندازه کریستالهای هماتیت در صفحه های (۱۰۴) و (۱۱۰)

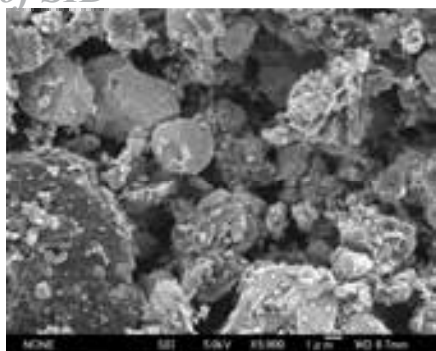
ساعت) اندازه ذرات کوچک شده، ولی شدت شکل‌گیری مخلوط کامپوزیتی و متراکم شدن ساختار مخلوط (مرحله سوم فعال سازی مکانیکی و بعد از آن) با کاهش آلومینیم به تأخیر افتاده است. عبارت دیگر در میان نمونه‌های بدون آلومینیم، مشخصه‌های مرحله سوم فعال سازی مکانیکی تنها در نمونه ۱۰ ساعت آسیا شده (SHG0-10) مشاهده گردیده است.

مطابق شکل ۱۵ مربوط به نمونه SHG0-10، اثرات کامپوزیت شدن ذرات با یکدیگر و متراکم شدن ساختار مخلوط مشاهده می‌شود. مقایسه این تصاویر با تصاویر شکل‌های ۱۳ و ۱۴، مربوط به نمونه‌های SHG10-5 و SHG10-10، بخوبی می‌تواند بیانگر اثر آلومینیم بر شدت فعال سازی مکانیکی مخلوط هماتیت و گرافیت باشد. همچنین در این آزمایش‌ها بمنظور بررسی دقیق‌تر از نحوه توزیع عناصر موجود در مخلوط (نظیر O ، Fe و Al)، تفکیک ذرات از یکدیگر و نیز سطوح تماس آنها با یکدیگر در مخلوط‌های آسیا شده، از آزمایش آنالیز سطحی (X-ray map) استفاده شده است. از اینرو مطابق شکل ۱۶ مربوط به نمونه SHG10-10، می‌توان با وضوح بیشتری تشکیل ساختار کامپوزیتی ذرات مخلوط را مشاهده نمود (یادآوری می‌گردد که در هر یک از تصاویر میکروسکوپی شکل ۱۶ میزان غلظت نسبی توزیع هر یک از عناصر Al و Fe ، O ، C براساس تغییر رنگ‌های ایجاد شده تعیین گردیده است. بدین منظور در هر تصویر رنگ‌های سفید، قرمز، زرد، سبز، آبی کم رنگ، آبی تیره و سیاه به ترتیب مشخص‌کننده موقعیت بیشترین تا کمترین شدت توزیع هر عنصر در آن تصویر می‌باشد).

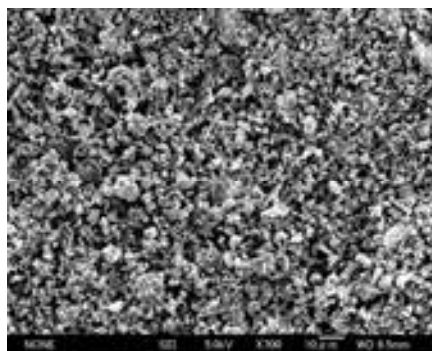
تصاویر ارائه شده در شکل ۱۳ (مربوط به نمونه SHG10-5) نیز نشان می‌دهد که علاوه بر شکل‌گیری سطوح جدید (ناشی از شکسته شدن و ریز شدن ذرات)، تشکیل ساختار کامپوزیتی (فرو رفتن ذرات سخت ترد درون ذرات نرم‌تر) و متراکم شدن ساختار مخلوط (به نحویکه تفکیک ذرات از یکدیگر بسیار دشوار شده است)، که مبین انباشت انرژی (بویژه در لایه‌های سطحی) در مخلوط است، صورت گرفته است. پدید آمدن این مسأله تنها محدود به حالتی می‌شود که دیگر کاهش بیشتر اندازه ذره در حین آسیا غیر ممکن بوده و در نتیجه با متراکم شدن ساختار، ذرات سخت‌تر در داخل ذرات نرم‌تر قرار گرفته و در نهایت درون آنها محبوس خواهند شد. بنابراین مطابق تصاویر شکل ۱۳ و اثبات وجود مشخصه‌های مرحله سوم فعال‌سازی مکانیکی در نمونه SHG10-5 می‌توان دریافت که انرژی مکانیکی حاصل از ۵ ساعت آسیا روی مخلوط هماتیت و گرافیت با ۱۰٪ wt آلومینیم، باعث شده تا علاوه بر ایجاد سطوح جدید، با انباشت انرژی، بویژه در لایه‌های سطحی، روی خواص ترمودینامیکی ماده تاثیر گذاشته و در ساختار و خواص ذرات مخلوط تغییرات قابل توجهی ایجاد نماید [2]. همچنین تصاویر ارائه شده در شکل ۱۴ مربوط به نمونه SHG10-10، نشان می‌دهد که (ضمن دارا بودن مشخصه‌های مرحله سوم فعال‌سازی مکانیکی) ساختار مخلوط نسبت به نمونه SHG10-5 بشدت متراکم‌تر گردیده است و دیگر اثری از وجود ترکها در ذرات مشاهده نمی‌گردد. اما بررسی‌های میکروسکوپی بر روی نمونه‌های با مقادیر آلومینیم کمتر از ۱۰٪ wt و فاقد آلومینیم (SHG0-0, SHG0-2, SHG0-5) و SHG0-10 نشان می‌دهد، که همواره با افزایش زمان آسیا (تا ۱۰



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت با ۱۰ درصد وزنی آلومینیم پیش از آسیا (SHG10-0) در بزرگنمایی‌های مختلف



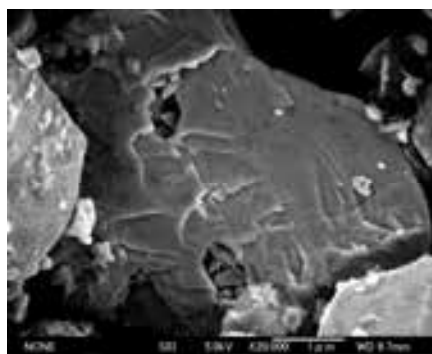
ب



الف

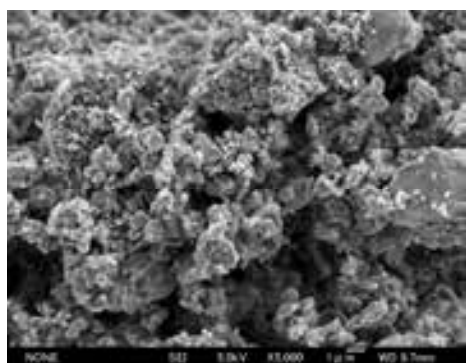


ت

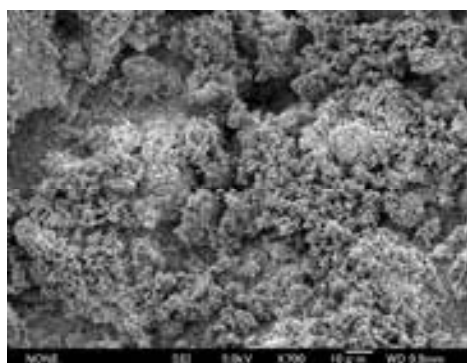


پ

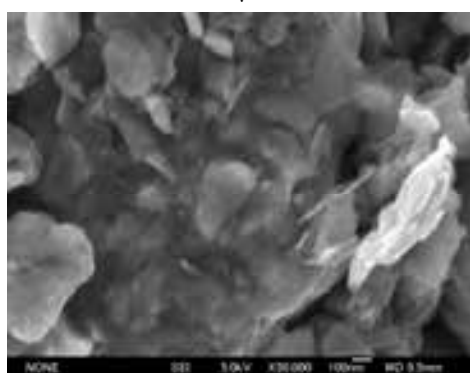
شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت با ۱۰ درصد وزنی آلومینیم پس از ۲ ساعت آسیا (SHG10-2) در بزرگنمایی های مختلف



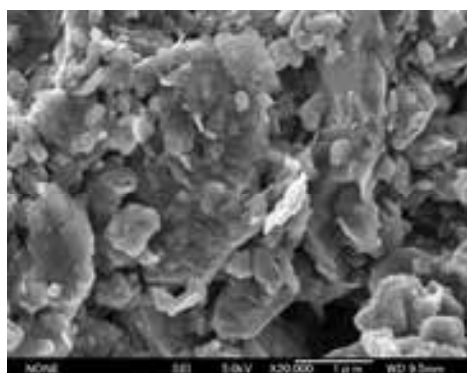
ب



الف

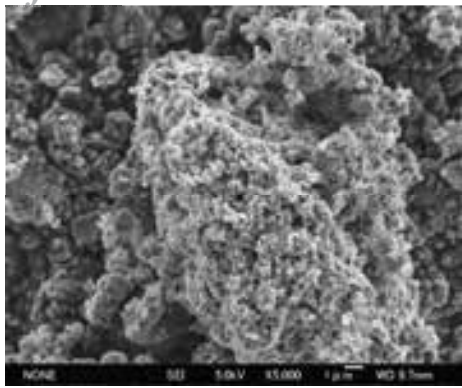


ت

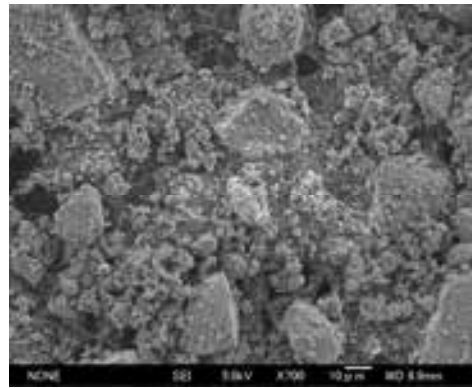


پ

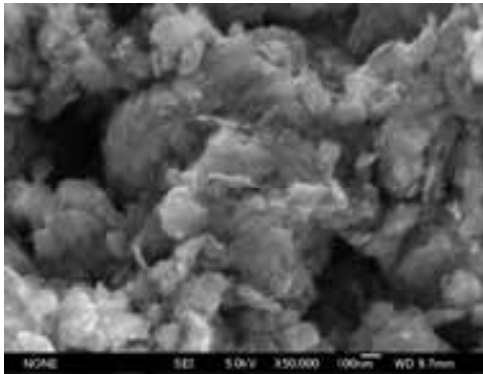
شکل ۱۳. تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت با ۱۰ درصد وزنی آلومینیم پس از ۵ ساعت آسیا (SHG10-5) در بزرگنمایی های مختلف



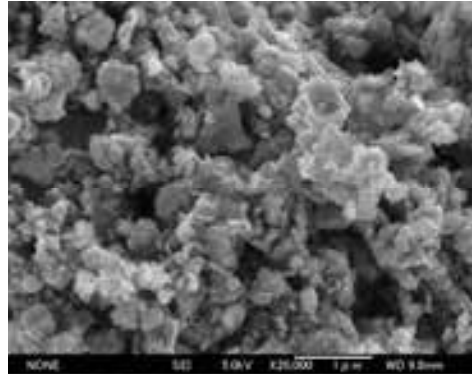
ب



الف

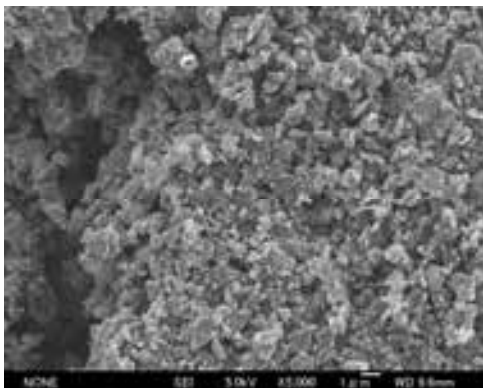


ت

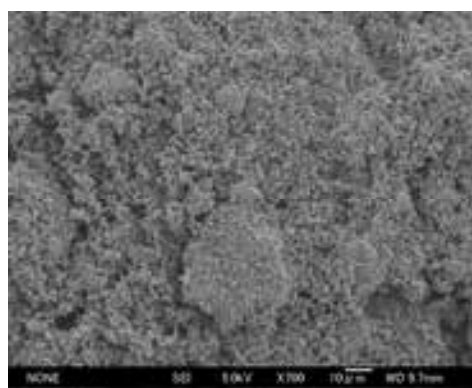


پ

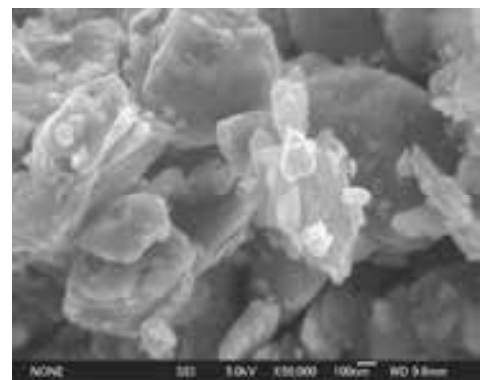
شکل ۱۴. تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت با ۱۰ درصد وزنی آلومینیم پس از ۱۰ ساعت آسیا (SHG10-10) در بزرگنمایی های مختلف



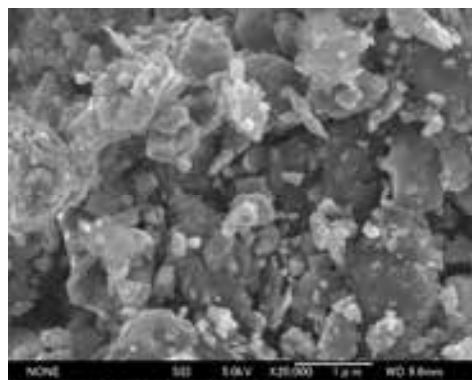
ب



الف

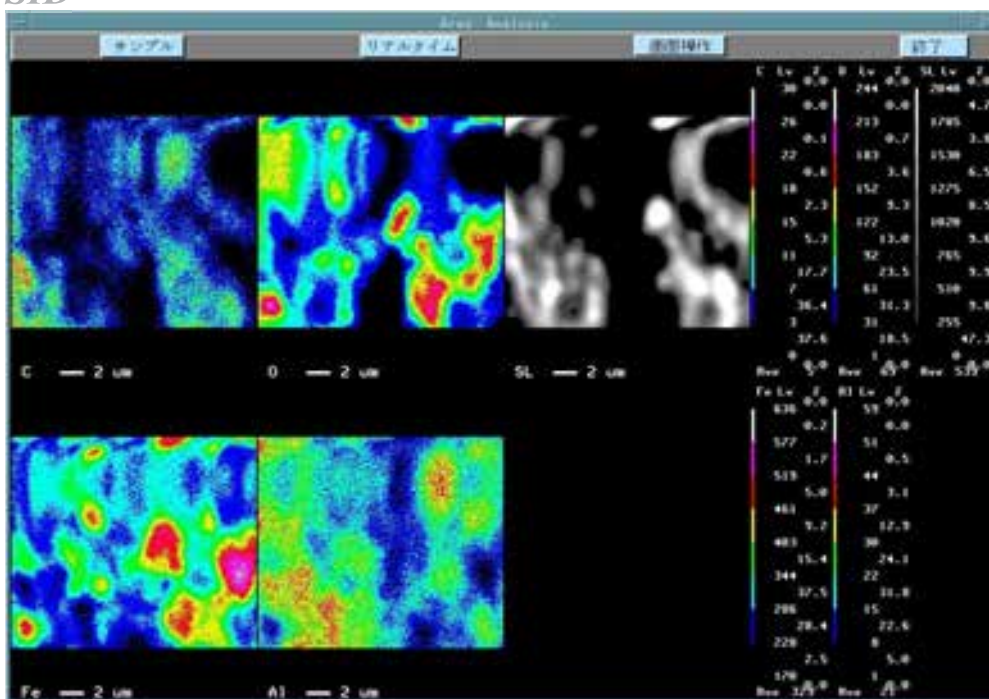


ت



پ

شکل ۱۵. تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری هماتیت و گرافیت بدون آلومینیم پس از ۱۰ ساعت آسیا (SHG0-10) در بزرگنمایی های مختلف



شکل ۱۶. تصویر میکروسکوپی مربوط به آنالیز سطحی (X-ray map) عناصر C، O، Fe و Al در نمونه SHG10-10

۵- حضور گرافیت در مخلوط (بدلیل جذب انرژی مکانیکی) باعث خواهد شد تا طی فرآیند آسیا، شدت انجام واکنش مکانوشیمیایی میان هماتیت و آلومینیم، طی فرآیند کار مکانیکی کاهش یابد.

مراجع

- [1] Lu, L., Lai. M. O., *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publisher, Boston, 1998.
- [2] Balaz, P., *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [3] Weeber, A. W., Bajjer, H., J. Less - Common Met, Vol. 141, 1998, pp. 93-102.
- [4] Fecht, H. J., Hellstem, E., Fu, Z., Johnson, W. L., *Metall. Trans A*, Vol. 21 A, 1990, pp. 2333-2337.
- [5] Butyagin, P. J., *Mater. Sys Pro.*, Vol. 8, 2000, pp. 205-211.
- [6] Boldyrev, V. V., *Solid state Ionics*, Vol. 63-65, 1993, pp. 537-543.
- [7] McCormick, P. G., Froes, F. H., *JOM*, Nov. 1998, pp. 61-65.
- [8] Schaffer, G. B., McCormick, P. G., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, 1989, pp. 45-46.
- [9] Mc Cormick, P. G., *Mater. Trans. JIM*, Vol. 36, 1995, pp. 161-169.
- [10] Suryanarayana, C., *Progress in Mater. Sci.*, Vol. 46, 2001, pp. 1-184.

۴. نتیجه گیری

بطور کلی خلاصه نتایج حاصل از این تحقیق را می توان بصورت موارد زیر مطرح نمود:

۱- در اثر انجام فرآیند آسیا، اندازه های کریستالی و ذره ای کلیه اجزای تشکیل دهنده مخلوط کاهش می یابد. این در حالی است که همواره با اضافه شدن آلومینیم به مخلوط، شدت این کاهش افزایش خواهد یافت.

۲- با افزایش زمان آسیا و مقدار آلومینیم، سرعت شکل گیری ساختار کامپوزیتی و متراکم شدن ساختار مخلوط افزایش می یابد. شکل گیری ساختار کامپوزیتی می تواند نتیجه فرو رفتن ذرات سخت هماتیت در لایه های سطحی ذرات نرمتر همچون آلومینیم و گرافیت (پس از مرحله خرد شدن ذرات) باشد. این مسأله نیز می تواند در مورد فرو رفتن ذرات گرافیت در ذرات آلومینیم صادق باشد.

۳- افزایش مقدار آلومینیم در مخلوط آسیا شده می تواند باعث تسریع در دگرگونی ساختار کریستالی گرافیت به ساختار بی شکل گردد. این در حالی است که در مخلوط ۱۰ درصد وزنی آلومینیم پس از ۱۰ ساعت آسیا شدن، ساختار کریستالی گرافیت بطور کامل از بین خواهد رفت.

۴- با انجام کار مکانیکی همواره بخشی از آلومینیم در اثر انجام واکنش مکانوشیمیایی طی فرآیند آسیا مصرف خواهد شد، ضمن آنکه با افزایش زمان آسیا این مقدار زیاد می گردد.

[24] Sherif El-Eskandarany, M., El-Bahnasawym H. N., EL-Bahnasawy, H. N., Ahmed, H. A., Eissa, N. A., J. Alloys and Compounds, Vol. 314, 2001, pp. 286-295.

[25] Grohn, V. H., Paudert, R., Friedrch, H., *Zeitschrift fur anorganische and adallgemeine Chemie*, Band. 384, 1966, pp. 21-29.

[26] Tokumitsu, K., Solid State Ionics, Vol. 101-103, 1997, pp. 25-31.

[27] Vahdati Khaki, J., Panjehpour, M., Kashiwaya, Y., Ishii, K., Sheikh Shab Bafghi, M., Steel research int. 75, No. 3, 2003, pp. 169-177.

[28] Kasai, E., Mae K., Saito, F., ISIJ Intern., Vol. 35, 1995, pp. 1444-1451.

[29] Kasai, E., Ramos, M. V., Saito, F., Otomo, T., Proc. Of 2nd Intern. Particle Technology Forum Track 1, Vol. V. , 1996, pp. 202-207.

[30] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley, 1978.

[31] Welham, N. J., Willams, J. S., Carbon, Vol. 36, No. 9, 1998, pp. 1309 – 1315.

[32] Davis, R. M., McDermott, B., Koch, C. C., Metall. Trans. A, Vol. 19A, 1988, pp. 807 – 28701.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری آقای حسین مهرجو کارشناس محترم آزمایشگاه هیدرو و پیرو متالورژی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران تشکر و قدردانی می نمایم.

[11] Schaffer G. B., Mc Cormick, P. G., Metall. Trans. A, Vol. 22A, 1991, pp. 3019-3024.

[12] Schaffer G. B., McCormick, P. G., Metall. Trans. A, Vo. 21A, 1990, pp. 2789-2794.

[13] Maurice, D. R., Courtney, T. H., Metall. Trans. A., Vol. 21A, 1990, pp. 289- 302.

[14] Schaffer G. B., Forrester, J. S., J. Mater. Sci., Vol. 32, 1997, pp. 3157 – 3162.

[15] Matteazi, P., LeCaer, G., Mater. Sci. Eng.A, Vol.A149, 1991, pp.135-142.

[16] Zdjic, M., Jovalekic, C., Karanovic Lj., Mitric, M., Poletti, D., Skala, D., Mater. Sci. Eng. A, Vol. A245, 1998, pp. 109-117.

[17] Zdujic, M., Jovalekic, C., Karanovice, Lj., Mitric, M., Mater. Sci. Eng. A, Vol. A262, 1999, pp. 204-213.

[18] Linderoth, S., Jiang, J. Z., Mørup, S., Mater. Sci. Forum, Vol. 235-238, 1997, pp. 205-210.

[19] Sorescu, M., Tarabsanu - Mihaila, D., Diamandescu, L., J. Mater. Syn. Proc., Vol. 7, 1999, pp. 167-173.

[20] Matteazzi, P., LeCaer, G., Hyperfine Interactions, Vol. 63, 1991, pp. 177-180.

[21] Basset, D., Matteazzi, P., Miani, F., LeCaer, G., Hyperfine Interactions, Vol.94, 1994, pp.2235-2238.

[22] Tokumitsu, K., Nasu, T., Suzuki, K., Greer, A. L., Mater. Sci. Forum, Vol. 269- 272, 1998, pp. 181-186.

[23] Nasu, T., Tokumitsu, K., Miyazawa, K., Greer, A. L., Suzuki, K., J. Metastable and Nanocrystalline Mater., Vol. 2-6, 1999, pp. 185-190.