سنتز نانوپودر آلومینا با روش آلیاژسازی مکانیکی

مسعود بداغی[۱و۲] ، حسام ذوالفنون[۳]، علیرضا میرحبیبی[۱و۳]

[۱] پژوهشکده صنایع رنگ ایران [۲] پژوهشگاه مواد و انرژی [۳] دانشگاه علم و صنعت ایران

Mfd_bodaghi@yahoo.com

چکیده: *با توجه به اهمیت نانوذرات آلفا آلومینا در صنایع و مراکز تحقیقاتی در این مقاله سعی شده است روش‌های تولید این نانوذرات مورد بررسی قرار گیرد و معایب و مزایای این روش‌ها روشن گردد در این میان سنتز این مواد با روش مکانیکی به دلیل سهولت این فرآیند و هزینه پایین آن از اهمیت خاصی برخوردار بوده و در این مقاله بیشترین کار بر روی این روش متمرکز شده است و پارامترهای مختلف در این فرآیند از جمله نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان عملیات مکانیکی و دانسیته گلوله مورد آنالیز قرار گرفت. بررسی حاصله حاکی از آن است که با استفاده از گلوله‌های فولادی، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و مدت آسیاب حدود ۲ ساعت می‌توان نانو ذرات آلومینایی با اندازه زیر ۵۰ نانومتر سنتز نمود.*

کلمات کلیدی: *آلومینا، آلیاژهای مکانیکی.*

۱- مقدمه

نانوتکنولوژی به عنوان " علم بزرگ در مقیاس کوچک Little big science"، جنبشی برای انقلاب صنایع آینده می‌باشد. توانایی کار در مقیاس مولکولی، برای ایجاد ساختارهای بزرگ با خواص جدید و کار آمد، نیازمند کسب علم و تکنولوژی در مقیاس نانو می‌باشد [۱].

ادامه پیشرفت های اخیر در زمینه صنعت، نیازمند حضور مواد مهندسی با خواص برتر می باشد. برای تولید مواد مزبور از روش هایی همانند انجماد سریع، رسوب از بخار و آلیاژسازی مکانیکی استفاده می شود. ماشین‌هایی که در دماهای بالا کار می کنند نیازمند موادی با خواص سازگار با این دما می‌باشند. این مواد بایستی با افزایش دما، استحکام نسبی خود را از دست ندهند، وزن کمی داشته و در محیط های خورنده، مقاومت لازم را داشته باشند. در این میان مواد سرامیکی به دلیل خواص منحصر به فرد مانند نقطه ذوب و سختی بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی در شرایط خورنده وغیره از اهمیت زیادی برخوردارند. این ویژگی‌ها را که عمدتاً به پیوند قوی کووالانت سرامیک‌ها نسبت داده می‌شود به ندرت می‌توان در گروه‌های دیگر مواد یافت. یکی از روش های افزایش استحکام مواد، ساخت آنها بصورت نانوکریستال می باشد. با این وجود، سرامیک‌ها یک ضعف ذاتی دارند که آن هم ناشی از ماهیت باند کووالانت است. این ضعف تردی نام دارد. بعبارت دیگر اگر اندازه دانه‌های مواد مهندسی در ابعاد نانومتر باشد، این مواد دارای استحکام ویژه بسیار مطلوبی خواهند بود [۲].

سرامیک‌هایی با اندازه دانه نانومتری در یک دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. دانه با اندازه کوچک و میزان زیاد مرزدانه‌ها منجر به خواص ترمومکانیکی غیرمعمول می‌شود به عبارتی سختی و پلاستیسیته افزایش می‌یابد [۳].

در بین مواد سرامیکی آلومینا گستره کاربردی وسیعی در صنایع دما بالا دارد. از طرفی بدنه‌های سرامیکی متعدد و متنوعی از اکسیدآلومینیوم ساخته می‌شوند که خواصشان به شدت بستگی به اندازه ذره و شرایط فرآیند دارد [۴].

آلفا آلومینا خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری فوق‌العاده دارد و به طور گسترده‌ای در ساینده‌ها، پلاسما اسپری، مواد نوری و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلفا آلومینا سخت‌ترین و چگال‌ترین شکل اکسید آلومینیوم

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

است و از حرارت پلی‌مرف‌های دیگر آلومینا یا هیدرات آلومینا در دمای بالا به دست می‌آید. آلفا آلومینا بیشتر از فرآیند ذوب حاصل می‌شود که در آن هیدرات آلومینا تا بیش از ۲۰۰۰°C حرارت داده می‌شود و سپس سرد و خرد می‌شود. این حرارت بالا باعث می‌شود که بلورهای آلفا آلومینا تا ده ها میکرومتر رشد کنند و به یکدیگر چسبیده و ماده‌ای بسیار سخت را ایجاد کند. سختی و چگالی بالای آلومینای حاصل از این روش، فرآیند خرد کردن آن را بسیار دشوار می‌سازد. برای دستیابی به ذرات ریز، باید پیوندهای بین ذرات را شکست و حتی اگر بخواهیم به ابعادی در حد میکرون یا کمتر دست یابیم، باید بلورهای اولیه را نیز خرد کنیم. بدیهی است این امر بسیار مشکل و نیازمند صرف انرژی زیادی است. اخیراً پودرهای نانومتری با روش‌هایی مانند آلیاژسازی مکانیکی، سل ـ ژل، این مشکلات را برطرف کرده است و خواص قطعات ساخته شده را بهبود بخشیده‌اند[۵].

در این مقاله روش‌های مختلف ساخت نانوپودر آلومینایی با تکیه بر روش آلیاژسازی مکانیکی و تحقیقات صورت گرفته بر روی سنتز آلومینا با این روش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش‌های سنتز نانوپودر آلومینا

آلومینا یک ماده اولیه سرامیکی است که ضمن داشتن خواص بسیار منحصر به فرد، نسبتاً فراوان و ارزان است. دلیل دیگر اهمیت آلومینا ناشی از پایین بودن دمای سینترینگ آن نسبت به سرامیک‌های مهندسی دیگر است که کاربرد صنعتی آن را مقرون به صرفه‌تر از سرامیک‌ها مهندسی دیگر می‌سازد. به دلایل فوق کاربرد آن در صنایع مختلف بی شمار است، لذا شاید اغراق نباشد اگر بگوییم آلومینا برای سرامیست‌ها همانقدر اهمیت دارد که فولاد برای متالورژیست‌ها (جدول ۱). در ضمن به همین دلیل آلومینا بیش از دیگر سرامیک‌های مهندسی مورد بررسی تئوری قرار گرفته است و خواص مختلف آن (از جمله سینترپذیری) به عنوان یک ماده کلاسیک مدل‌سازی شده است[۶].

جدول ۱- روش‌های عمومی سنتز پودرهای سرامیکی[۶]

روش تولید پودر	مزایا	معایب
مکانیکی: ۱- آسیاب ۲- سنتز مکانیکی شیمیایی	کاربرد وسیع به علت ارزان و اقتصادی بودن غیر اکسیدی‌ها، روش دما پایین	خلوص کم، هموژینتی کم، اندازه ذرات بزرگ خلوص کم، هموژینتی کم
شیمیایی: ۱- واکنش‌های تجزیه‌ای حالت جامد، واکنش میان جامدها	دستگاههای ساده، ارزان	تولید پودرهای آلگومره شده، هموژینتی کم، برای پودرهای چند جزئی
۲- رسوب محلول مایع یا هم رسوبی: تبخیر حلال spraydrying ،spray pyrolysis، freeze drying واکنش مایع غیر آبی	خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک، سهولت کنترل ترکیب، هموژینتی خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک	گران، عدم استفاده برای غیر اکسیدی ها، تولید پودرهای آلگومره شده عموماً یک مشکل این روش است. محدود به غیر اکسیدی‌ها
۳- واکنش فاز بخار واکنش های گاز- جامد	عموماً برای تولید پودرهایی با اندازه ذرات بزرگ، ارزان	عموماً دارای خلوص کم هستند. برای تولید پودرهایی با اندازه کوچک ذرات ، گران هستند.
واکنش های گاز – مایع	خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک	گران، محدودیت در کاربرد
واکنش میان گازها	خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک، ارزان برای اکسیدی ها	گران برای غیر اکسیدی‌ها، آلگومره شدن مشکل عمومی این روش است

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

امروزه مطالعات و تحقیقات برای دستیابی به مواد سرامیکی با نرمی و سختی قابل توجه در دمای پایین به سمت سنتز پودر با اندازه دانه‌ای تا حد ممکن پایین هدایت می‌شوند [۷]. از زمانهای خیلی دور، همه تلاشها در مورد مواد آلومینایی ، رسیدن به مواد نانوکریستالین با اندازه حدود ۱۰۰nm بوده است [۸].

تکنیک‌های جدید تولید پودر به چندین علت توسعه داده شده‌اند که عبارتند از:

- خلوص بالاتر
- اندازه ذرات یکسان وکوچک
- شکل اندازه ذرات کنترل شده
- ترکیبات جدید

روش‌های مختلفی برای سنتز پودرهای سرامیکی وجود دارد ولی به طور کلی دو روش برای سنتز پودر وجود دارد:

- روش‌های مکانیکی
- روش‌های شیمیایی

روش‌های مکانیکی معمولاً برای سنتز پودرهای سرامیکهای سنتی از مواد اولیه طبیعی استفاده می‌شوند.

جدول ۱ خلاصه‌ای از روش‌های معمول سنتز پودر را نشان می‌دهد[۶].

تکنیک‌های متفاوت ساخت نانوذرات آلومینا ممکن شامل فرآیندهای متفاوتی از قبیل فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی یا ترکیب تعدادی از این فرآیندها می‌باشد. در اینجا تعدادی از روش‌های سنتز نانوذرات آلومینا به صورت خلاصه توضیح داده می‌شود [۱].

جدول ۲–نمونه‌هایی از مواد سرامیکی سنتزشده به روش فعال‌سازی مکانیکی[۱۲]

سرامیک‌های نانوکریستالی	محدوده اندازه ذرات
α-Al_2O_3, $TiAl_3$, Fe_4Al_{13}	5-15μm
α-Al_2O_3/TiN	10nm<
γ- Al_2O_3	10-20nm
Al_2TiO_5	50nm~
$BaFe_{12}O_{19}$	50nm~
$BaTiO_3$	10-15nm (اندازه کریستالیت)
	16-20nm
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	30nm
$CaTiO_3$	20nm

۲-۱- فرآیند مکانیکی شیمیایی

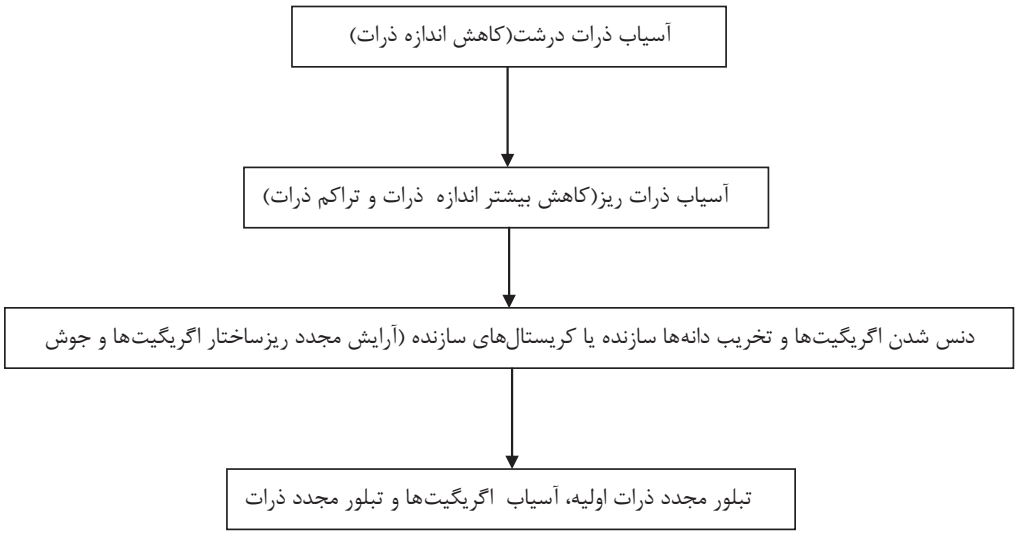
فرآیند مکانیکی شیمیایی به عنوان توسعه طبیعی فرآیند مکانیکی در نظر گرفته می‌شود. این فرایند، نه فقط شامل کاهش فیزیکی در اندازه ماده می‌شود بلکه از انرژی آسیاب کردن این فرآیند برای واکنش شیمیایی اولیه بین موادی که آسیاب می‌شوند استفاده می‌شود. برای انجام این واکنشها محیط آسیاب شامل دو یا چند واکنشگر می‌باشد. انرژی حرارتی تولید شده در حین آلیاژسازی مکانیکی موجب سادگی انجام واکنش‌های شیمیایی و منجر به تشکیل اجزاء می‌شود[۱]. اغلب اکسیدها با معرفی احیاء کننده فلز جامد از طریق واکنش احتراقی غیرپایدار که مشابه آن در طبیعت، سنتز دما بالای خود به خودی احتراقی می‌باشد، احیاء می‌شوند[۹و۱۰].در مقایسه با واکنش‌های حالت جامد در روش‌های متداول سرامیکی در دمای بالا، فعال‌سازی مکانیکی منجر به تشکیل اندازه ذراتی در مقیاس نانو می‌شود [۱۱]. تعداد زیادی از اکسیدهای ساده، نمونه‌هایی از آنها شامل:Al_2O_3، Fe_2O_3، CeO_2 ، Gd_2O_3،SnO_2، ZnO،Cr_2O_3، TiO_2 ، توسط فعال سازی مکانیکی سنتز شده‌اند. در این فرآیند با یک نمک غیرآلی مانند کلراید، اکسید می‌تواند تحت واکنش جایگزینی در حین فعال‌سازی مکانیکی آزاد شود و بعد از عمل آسیاب، عملیات حرارتی در محدوده

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

۱۵۰تا۶۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. جدول۲ نمونه‌هایی از مواد سرامیکی نانوکریستالین سنتز شده به روش فعال‌سازی مکانیکی را نشان می‌دهد [۱۲].

امروزه فرآیندهای مکانیکی در انواع مختلف ماشین‌های آسیاب (آسیاب گلوله‌ای، ماهواره‌ای، لرزشی وغیره) انجام می‌شود که در آن انرژی مکانیکی توسط ظرف آسیاب به ماده منتقل می‌شود که در نمودار ۱ شرح داده می‌شود [۲].



شکل ۱- فلوچارت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی[۲]

۲-۲-سنتزنانو ذرات آلومینا به روش فعال‌سازی مکانیکی

مواد سرامیکی به صورت سنتی توسط واکنش‌های حالت جامد اجزای اولیه (مانند اکسیدها، غیراکسیدی‌ها، کربناتی‌ها و مواد اولیه) در دماهای بالا سنتز می‌شوند. با این وجود توسط فرآیندهای متداول ساخت سرامیک رسیدن به نانوکریستال‌ها مشکل می‌باشد چرا که دمای بالای کلسیناسیون منجر به رشد دانه و کلوخه شدن ذرات ریز سرامیکی می‌شود. به طور مشابه، اغلب روش‌های فرآوری بر پایه شیمی تر برای رسیدن به ساختارهای نانوکریستالین سرامیکی ناموفق بوده است، که به خاطر حضور ذرات ناخواسته و کریستالیت‌های درشت واگریگیت‌ها در دمای کلسیناسیون می‌باشد، با این وجود مرحله کلسیناسیون مرحله غیر قابل اجتناب می‌باشد. در یک روش کاملاً متفاوت، تشکیل فاز در فعال‌سازی مکانیکی در دمای اتاق به کمک یک یا چند واکنش شیمیایی در اثر عملیات مکانیکی، هسته‌گذاری و رشد از حالت آمورف، تجزیه و انتقالات فازی، وابسته به نوع ماده سرامیکی انجام می‌شود. طی ۱۰ سال گذشته پیشرفت کمی در سنتز مواد سرامیکی با فعال‌سازی مکانیکی با توجه به پتانسیل این تکنیک سنتز صورت گرفته است، اگرچه آلیاژسازی مکانیکی فلزات وبین‌فلزی‌ها بیش از ۳۰ سال پیش اختراع شد. در ۵۰ سال گذشته، شتاب فوق‌العاده‌ای برای بکارگیری فعال سازی مکانیکی در تولید انواع مختلفی از مواد سرامیکی نانوکریستالی شامل اکسیدهای سرامیکی، اکسیدهای پروسکایت کمپلس، ساختارهای لایه‌ای و اسپینلی، غیراکسیدی‌ها، سرامیک‌های مغناطیسی، الکتروسرامیک‌ها و نانوکامپوزیت‌ها سرامیکی شده است [۱۲].

تا به حال آزمایشات بسیاری در مورد سنتز نانو پودر آلومینا به روش آلیاژسازی مکانیکی انجام شده است. به طور مختصر برخی از این پژوهش‌ها و تحقیقات در این بخش آورده شده است.

A.V.Somers آلومینای راکتیو را با نسبت وزنی گلوله فولادی به پودر ۳۲ به ۱ به مدت ۵ ساعت، سرعت ۵۰ rpm و ۴ کیلوگرم گلوله ۱ اینچی در آسیاب ۱/۳ گالونی بدست آورد [۱۳].

Poluboyarinov وKirshenbaum نشان دادند که آسیاب خشک آلومینای بایر با گلوله‌هاای فولادی

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

سریعتر از گلوله‌هاای چینی صورت می‌گیرد. چرا که انجام آسیاب با گلوله‌هاای فولادی نیازمند آسیاب ۴تا۶ ساعته می‌باشد در حالی که با گلوله‌هاای چینی نیازمند ۱۰تا۱۵ ساعت آسیاب می‌باشد. میزان ورود آهن خیلی ناچیز و اثری بر کیفیت نهایی محصول ندارد. آلومینای کلسینه شده می‌تواند به واحدهای کریستالیتی در مدت ۱/۴ ساعت در آسیاب آزمایشگاهی با سرعت۷۰ rpm در حضور ۱۲ کیلوگرم گلوله فولادیin ۱/۴ و ۱ کیلوگرم آلومینا، تبدیل شود [۱۳].

Poluboyarinov و Ershova (۱۹۴۹) دریافتند که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌هاای چینی، تا دمای ۱۷۵۰ درجه سانتیگراد به شرایط زینترینگ نرسیده است در حالی که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌هاای فولادی (لیچ شده باHCl) به شرایط زینترینگ در دمای ۱۶۰۰ درجه‌سانتیگراد تحت شرایط یکسان می‌رسد [۱۳].

Yiguan Wang و همکارانش نانوذرات آلفا آلومینا را از گاما آلومینا بدست آوردند. آنها پودر گاما آلومینا را از دو منبع مختلف تهیه کردند. یکی گاما آلومینای خالص با اندازه ذرات 50nm تهیه شده از Dalin Luming Nanometr Mater Ltd و دیگری گاما آلومینای 50nm حاوی مقدار کمی آلفا آلومینا تهیه شده از Buehler Ltd بود. این پودرها در آسیاب ماهواره‌ای مدل SPEX 8000D در دمای اتاق با استفاده از گلوله‌هاا و ظرف فولادی ضد زنگ آسیاب شدند. گلوله‌هاایی به قطر ۱/۲ و ۱/۴ اینچ استفاده شدند و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ بود [۱۴].

در تحقیقی مشابه E.Kostic وهمکارانش توسط آسیاب لرزشی Pulverisett 9(Fritsch) ذرات گاما آلومینا را به آلفاآلومینا تبدیل کردند. در این پژوهش پودر گاما آلومینای با مشخصات ارائه شده در جدول در بچهای ۱۰، ۲۰، ۶۰ گرمی در رنج زمانی ۲ تا ۶۰۰ دقیقه تحت عمل آسیاب قرار گرفتند. پودرهای فعال شده و بدون عملیات توسط اندازه‌گیری سطح ویژه BET(S_P) و مشاهده مورفولوژی آگلومره توسط SEM مشخصه بندی شدند. آنالیز XRD میزان آلفا آلومینا را توسط مقایسه شدت داخلی پیک‌های پراش تعیین می‌کند [۱۵].

نتایج بدست آمده از این پژوهش به شرح ذیل می‌باشد:

فازهای کریستالین پودر فعال‌شده در جدول ۳ به صورت تابعی از زمان آسیاب و میزان پودر موجود در آسیاب ارائه شده است

جدول ۳- وجود فازهای Al_2O_3 در حین آسیاب بچهای مختلف[۱۵]

زمان آسیاب (دقیقه)	10g	20g	50g
۰	γ	γ	γ
۲	γ+δ+α	γ+δ+α	γ+δ
۵	δ+α	γ+δ+α	γ+δ
۷	δ+α+θ	δ+α	γ+δ
۱۵	α+θ	δ+α+θ	γ+δ
۳۰	α+θ	α+θ	γ+δ
۵۰	α	α+θ	γ+δ
۹۰		α+θ	γ+δ
۱۲۰		α	γ+δ
۶۰۰			γ+δ+θ

G.R.Karagedov و همکارانش از آلفا آلومینای زیر میکرون به عنوان ماده اولیه برای رسیدن به نانوآلومینا استفاده کردند. آنها از آلومینایی با خلوص ۹۹درصد با درجه صنعتی استفاده کردند. عملیات مکانیکی پودر با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای AGO-2 انجام شد. گلوله‌هاای فولادیmm ۱۰ با دانسیته بین ۴ تا ۸ گرم بر سانتیمترمکعب برای این فرآیند استفاده شدند. سطح ویژه پودر بعد از خشک کردن تحت جریان آرگون در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از روش BET اندازه‌گیری شد. آزمایشات SEM و XRD را نیز بر

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

روی نمونه‌ها انجام دادند. نتایج حاصل از کار این پژوهشگر و همکارانش به صورت جداول ۴ و۵ ارائـه شـده است [۲].

جدول ۴- رابطه بین مدت زمان عملیات مکانیکی و اندازه ذرات آلومینا[۲]

مدت آسیاب(دقیقه)	اندازه کریستالیت(nm)	سطح ویژه(m^2/g)
۰	۱۹۵	۶/۴
۵	۱۰۰	–
۱۰	۶۵	۱۲
۲۰	۶۳	۱۱

جدول ۵- اثر دانسیته گلوله بر روی آسیاب ۲۰گرم Al_2O_3[۲]

مدت آسیاب	جنس گلوله	دانسیته گلوله (g/cm^3)	سطح ویژه(m^2/g)	اندازه کریستال(nm)
۲۰(min)	Al_2O_3	۳/۹	۱۲	۶۳
15(min)	فولادی	۳/۹	۱۱	۵۱
15(min)	فولادی	۵/۴	۱۷/۵	–
15(min)	فولادی	۸	۸	۴۵
15(min)	WC	۱۷-۱۶	–	۶۶
15(min)	WC	۱۷-۱۶	–	۳۹/۵

Roberto Tomasi و همکارانش آلومینای آسیاب شده با آسیاب‌های پرانرژی را تحت بررسی قرار دادنـد. در این پژوهش، پیش ماده استفاده شده آلومینای A1000 ساخت شرکت Alcoa بود. فرآینـد آسـیاب پرانـرژی پودر خشک در آسیاب گلوله‌ای لرزشی پرانرژی (Spex 8000mixer/mill) با استفاده از ظرف وگلوله فـولاد ضد زنگ تحت اتمسفر هوا انجام شد. پودرها تحت شرایط نسبت جرمـی گلولـه بـه پـودر متفـاوت و تحـت زمان‌های آسیاب مختلف آسیاب شدند. بعد از اینکه نمونه‌ها آسیاب شدند در محلول اسید هیدروکلرویک برای خروج آهن و سپس با آب مقطر شستشو شدند. سـپس نمونـه‌هـا تحـت آزمایـشات SEM و XRD و BET بررسی شدند. نتایج آزمایش نشان داد که آسیاب پر انرژی قادر به تولید نانو ذرات پودر سرامیک ترد است. بـا این وجود، تشکیل آگلومره‌های سخت در این روش شدیدتر است و نیاز به یک آگلومره زدایی قبل از کـاربرد پودر می‌باشد [۱۶].

J.M.Wu آلومینای آمورف نانوسایز را با آسیاب گلوله‌ای و ترکیب پودر Al و ZnO سنتز کرد. در این مطالعـه، پودر ZnO (خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات ۱۰-۲۰ میکرون) و Al (خلوص۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات زیر ۱۵۰ میکرون) به طور استوکیومتری مخلوط شدند و در قندان فولادی ضد زنگ سخت شده آسیاب شدند. قطر گلوله‌هاا برای عمل سایش ۹/۵ میلیمتر می‌باشد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ بود. میـزان کل ترکیب پودری استفاده شده ۱۵ گرم بود. عمل سایش در آسیاب ماهواره‌ای QM-ISP با سرعت چرخشی ۲۳۰ rpm تحت اتمسفر آرگون با خلوص بالا انجام شد. ترکیبات پودری با استفاده از XRD و میکروسـکوپ الکترونی روبشی JEM-100CX تحت آزمایش و بررسی قرار گرفتند. همچنین بر روی نمونـه‌هـا آزمایـشات DTA و TEM نیز انجام شد. J.M.Wu نتیجه گرفت که واکنش احیایی حالت جامد ترکیب پودر ZnO و Al با آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته و ذرات آلومینای آمورف با اندازه۱۰-۵۰ نانومتر و روی کریستالی تشکیل شده است. او همچنین نشان داد که اکسیدروی با آلومینیـوم توسـط مکانیـسم دیفوزیـون کنتـرل‌شـده احیـا می‌شود. واکنش احیا در دمای نسبتاً پایین صورت می‌گیرد که برای تشکیل آلومینـای آمـورف مناسـب اسـت [۱۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

G.R.Karagedov و N.Z.Lyakhov نانوپودر آلفا آلومینا را به روش مکانیکی سنتز کردند. در این مطالعه آنها از اکسیدآلومینیوم با خلوص آزمایشگاهی که ترکیبی از گاما و آلفا بود استفاده کردند. قبل از شروع آزمایش، پودر به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه‌سانتیگراد کلسینه شد. عملیات مکانیکی پودر با استفاده از آسیاب ماهواره‌های AGO-2 با قندان و گلوله‌هاای فولادضدزنگ انجام شد. نمونه‌ها تحت آزمایشات SEM و XRD و BET بررسی شدند. با این روش آنها پودرآلفا آلومینایی با اندازه ۲۰–۲۵ نانومتر بدست آوردند [۶].

Jun Ding و همکارانش توسط فرآیند مکانیکی– شیمیایی نانوذرات آلومینا را سنتز کردند. در این کار، مواد استفاده شده $AlCl_3$ (98%, Fluka, 100 mesh>) و CaO (98%, Ajax Chemical, 100 mesh>) بودند. مخلوط پودر با ترکیب $2AlCl_3 + 3CaO$ به طور مکانیکی با آسیاب لرزشی(Spex 8000mixer/mill) به مدت ۲۴ ساعت آسیاب شدند. قطر گلوله ۹/۵ میلیمتر و نسبت جرمی گلوله به پودر ۸ به ۱ بود. پودرها به مدت ۳۰ دقیقه بین دمای ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه‌سانتیگراد عملیات حرارتی شدند.

آنها نتیجه گرفتند که تشکیل آلومینا با واکنش $2AlCl_3 + 3CaO \rightarrow Al_2O_3 + CaCl_2$ در حین آسیاب مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. عملیات حرارتی در ۱۵۰–۲۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل $AlCaCl_5$ می‌شود. $CaCl_2$ بعد از عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰درجه سانتیگراد یا بالاتر ظاهر می‌شود.که این نشان دهنده تشکیل Al_2O_3 می‌باشد. بعد از شستشو برای خروج $CaCl_2$، نمونه‌ها به صورت گاما آلومینا با اندازه ذرات ۱۰–۲۰ نانومتر می‌باشند که بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد به آلفا آلومینا تبدیل شدند [۱۸].

۳- نتیجه‌گیری

در فعال‌سازی مکانیکی، تشکیل فاز توسط اعمال نیروی محرکه مکانیکی به جای نیروی محرکه حرارتی (عملیات حرارتی در دماهای بالا) حاصل می‌شود.

فعال‌سازی مکانیکی در دمای پایین‌تر (دمای اتاق) از دمایی که برای روش‌های مرسوم سرامیک یا روش‌های سنتز شیمیایی نیاز می‌باشد انجام می‌شود.

فازهای سرامیکی حاصل از فعال‌سازی مکانیکی، اندازه ذرات وکریستال‌هایی در مقیاس نانو به همراه مینیمم آگلومراسیون ذرات به علت اعمال نیروی مکانیکی و انجام واکنش‌های حالت جامد را خواهند داشت.

فعال سازی مکانیکی عموماً برای دسترسی به مواد اولیه سرامیکی اکسیدی و غیراکسیدی قابل کاربرد است، و همزمان با کلسیناسیون فاز تشکیلی به دلیل واکنش حالت جامد ، آسیاب بعد از کلسیناسیون به علت خردایش نیز صورت می‌گیرد که منجر به پایین آمدن هزینه نسبت به فرآیندهای متداول سرامیکی یا روش‌های سنتز شیمیایی می‌شود.

مراجع

1- Micheal Z. HU and Xiangdong Feng," Ceramic Nanoparticel Synthesis" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 1: pages (687-726) 2004.
2- G. R. Karagedov and N. Z. Lyakhobv," Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides" Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry Russia NO. 21 (2003).
3- R. Vaben and D.Stöver" Processing and Properties of Nanophase Ceramics" Journal of Matterials Processing Technology 92-93 (1999).
4- W. B. White, "Handbooks of Advanced Ceramics" Volume I , 12-14, 2001.
5- Wenming Zeng, Adriano A.Rabelo and Roberto Tomasi," Synthesis of α-Al_2O_3 Nanophase by Sol-freeze Drying Method" Key Engineering Materials Vols 189-

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]

191 (2001) pp.16-20.
6- G. R. Karagedov and N. Z. Lyakhobv, " Preparation and Sintering of nanosized α-Al_2O_3 Powder" Nanostructured Materials, VOL.11, pp. 559-572, 1999.
7- Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray, Panchanan Pramanik, "A novel chemical route for the synthesis of nanocrystalline α-Al_2O_3 powder" Materials Letters 44 2000 299–303.
8- Jiang Li, Yubai Pan, Changshu Xiang, Qiming Ge, Jingkun Guo ," Low temperature synthesis of ultrafine a-Al2O3 powder by a simple aqueous sol–gel process" Ceramics International xxx (2005) xxx–xxx.
9- R. Sarathi, S. R. Chakravathy and C. Venkata Shaiah," Studies on Generation and Characterization of Nano Alumina Powder Using Wire Explosion Technique" International Journal of NanoScience Vol.3, No.6 (2004) 819-827.
10- L. C. Pathak, T. B. Singh, S. Das, A. K. Verma, P. Ramachandrarao," the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder" Materials Letters 57 (2002) 380–385.
11- D. W. Johnson," Ceramic Powder Preparation" American Ceramic Society. 71 [1], C-26-28 (1998).
12- J. M. Xue, Z. H. Zhou, J. Wang," Nanocrystalline Ceramics by mechanical activation" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 6: pages (417-433) 2004.
13- M. Berg," Grinding of Aluminas" Ceramic processing before firing pp.103.1978.
14- Yiguang Wang, Csuryanarayana and Linan An," Phase Transformation in Nanometer Sized γ- Al_2O_3 by Mechanical Milling" J. Am. Ceram. Soc, 88[3] 780-783 (2005).
15- E. Kostic, S. J. Kiss, S. Zec and S. Boskovic," Transition of γ- Al_2O_3 into α-Al_2O_3 during Vibromilling" Powder Technology 107 (2000) 48-53.
16- Roberto Tomasi, Adriano A. Rabelo, Adiana S. A.Chinelatto, Laudo Reis and J. Botta F, "Characterization of high-energy millied alumina powders" Cerâmica Vol.44 n.289 Sãopaulo 1998.
17- J. M. Wu," Nano-Sized amorphous alumina particeles obtained by ball milling ZnO and Al powder mixture" Matterials Letters 48(2001) 324-330.
18- Junding, Takuya Tsuzuki and Paul G.Mc Cormick, "Ultrafine Alumina Particels Prepared by Mechanochemical / Thermal Processing" J. Am.Ceram.Soc 79 (11) 2956-58 (1996).

[Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1385.2.1.4.0]