

# سنتز نانوپودر آلومینا با روش آلیاژسازی مکانیکی

مسعود بداعی<sup>۱</sup>، حسام ذوالفنون<sup>۳</sup>، علیرضا میرحیابی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده صنایع رنگ ایران<sup>۲</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی<sup>۳</sup> دانشگاه علم و صنعت ایران

Mfd\_bodaghi@yahoo.com

**چکیده:** با توجه به اهمیت نانوذرات 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 نانوذرات 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 پیشرفت‌های اخیر در زمینه صنعت، نیازمند حضور مواد مهندسی با خواص برتر می‌باشد. برای تولید مواد مزبور از روش‌هایی همانند انجماد سریع، رسوب از بخار و آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. ماشین‌هایی که در دماهای بالا کار می‌کنند 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 محیط‌های 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 و غیره 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 روش‌های افزایش استحکام مواد، ساخت آنها بصورت نانو کریستال می‌باشد. 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 اکسید آلومینیوم 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، پلازما اسپری، مواد نوری و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلفا آلومینا سخت‌ترین و چگال‌ترین شکل اکسید آلومینیوم



است و از حرارت پلی مرف‌های 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  $2000^{\circ}\text{C}$  حرارت داده می‌شود و سپس سرد و خرد می‌شود. این حرارت بالا باعث می‌شود که بلورهای آلفا آلومینا تا ده‌ها 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 - 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]

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

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 و کوچک
- 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 سنتز شده به روش فعال‌سازی مکانیکی [۱۲]

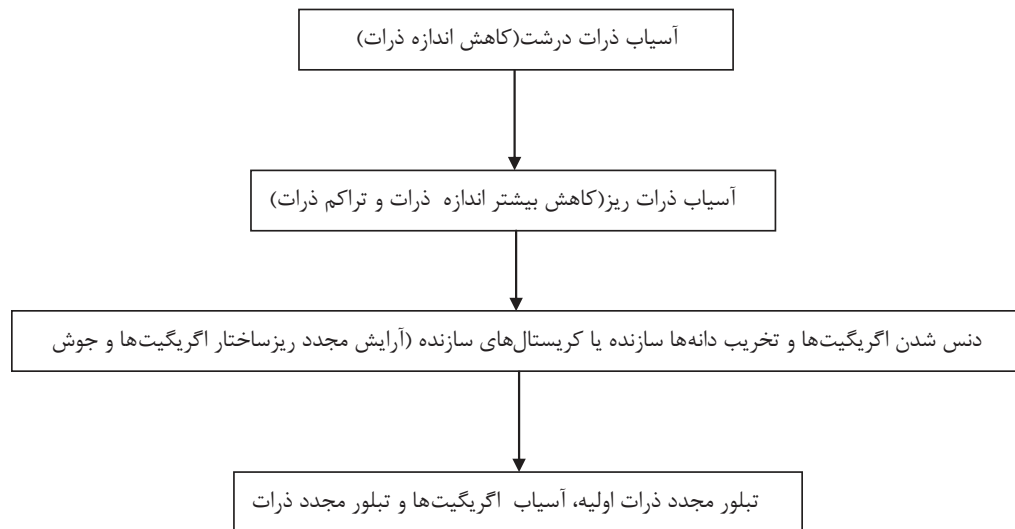
| سرامیک‌های نانوکریستالی  | محدوده اندازه ذرات         |
|--|----------------------------|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiAl}_3$ , $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ | 5-15 $\mu\text{m}$         |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$                                      | 10nm<                      |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   | 10-20nm                    |
| $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  | 50nm~                      |
| $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  | 50nm~                      |
| $\text{BaTiO}_3$   | 10-15nm (اندازه کریستالیت) |
|  | 16-20nm                    |
| $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  | 30nm                       |
| $\text{CaTiO}_3$   | 20nm                       |

## ۲-۱- فرآیند مکانیکی شیمیایی

فرآیند مکانیکی شیمیایی به عنوان توسعه طبیعی فرآیند مکانیکی در نظر گرفته می‌شود. این فرآیند، 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 [۹ و ۱۰]. 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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ، توسط فعال‌سازی 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

۶۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. جدول ۲ 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 و غیره) انجام می‌شود که در آن انرژی مکانیکی توسط ظرف آسیاب به ماده منتقل می‌شود که در نمودار ۱ شرح داده می‌شود [۲].



شکل ۱- فلوجارت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی [۲]

## ۲-۲- سنتز نانو 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 و آگریگیت‌ها 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 و بین‌فلزی‌ها بیش از ۳۰ سال پیش اختراع شد. در ۵۰ سال گذشته، شتاب فوق‌العاده‌ای برای بکارگیری فعال‌سازی مکانیکی در تولید انواع مختلفی از مواد سرامیکی نانوکریستالی شامل اکسیدهای سرامیکی، اکسیدهای پروسکایت کمپلس، ساختارهای لایه‌ای و اسپینلی، غیراکسیدی‌ها، سرامیک‌های مغناطیسی، الکتروسرامیک‌ها و نانو کامپوزیت‌ها 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 rpm ۵۰ و ۴ کیلوگرم گلوله ۱ اینچی در آسیاب ۱/۳ گالونی بدست آورد [۱۳].

Kirshenbaum و Poluboyarinov نشان دادند که آسیاب خشک آلومینای بایر با گلوله‌های فولادی

سریعتر از گلوله‌های چینی صورت می‌گیرد. چرا که انجام آسیاب با گلوله‌های فولادی نیازمند آسیاب ۴ تا ۶ ساعته می‌باشد در حالی که با گلوله‌های چینی نیازمند ۱۰ تا ۱۵ 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 سرعت ۷۰ rpm در حضور ۱۲ کیلوگرم گلوله فولادی ۱/۴ و ۱ کیلوگرم آلومینا، تبدیل شود [۱۳].

Poluboyarinov و Ershova (۱۹۴۹) دریافتند که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌های چینی، تا دمای ۱۷۵۰ درجه سانتیگراد به شرایط زینترینگ نرسیده است در حالی که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌های فولادی (لیج شده با HCl) به شرایط زینترینگ در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد 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 گلوله‌ها و ظرف فولادی ضد زنگ آسیاب شدند. گلوله‌هایی 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 و همکارانش توسط آسیاب لרزشی (Pulverisett 9 (Fritsch) ذرات گاما آلومینا را به آلفا آلومینا 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 (Sp) BET 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 فعال شده 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]

| 50g                    | 20g                    | 10g                    | زمان آسیاب ( دقیقه ) |
|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| $\gamma$               | $\gamma$               | $\gamma$               | ۰                    |
| $\gamma+\delta$        | $\gamma+\delta+\alpha$ | $\gamma+\delta+\alpha$ | ۲                    |
| $\gamma+\delta$        | $\gamma+\delta+\alpha$ | $\delta+\alpha$        | ۵                    |
| $\gamma+\delta$        | $\delta+\alpha$        | $\delta+\alpha+\theta$ | ۷                    |
| $\gamma+\delta$        | $\delta+\alpha+\theta$ | $\alpha+\theta$        | ۱۵                   |
| $\gamma+\delta$        | $\alpha+\theta$        | $\alpha+\theta$        | ۳۰                   |
| $\gamma+\delta$        | $\alpha+\theta$        | $\alpha$               | ۵۰                   |
| $\gamma+\delta$        | $\alpha+\theta$        |                        | ۹۰                   |
| $\gamma+\delta$        | $\alpha$               |                        | ۱۲۰                  |
| $\gamma+\delta+\theta$ |                        |                        | ۶۰۰                  |

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 ۹۹ درصد با درجه صنعتی استفاده کردند. عملیات مکانیکی پودر با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای AGO-2 انجام شد. گلوله‌های فولادی ۱۰ mm با دانسیته بین ۴ تا ۸ گرم بر سانتیمتر مکعب 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

روی نمونه‌ها انجام دادند. نتایج حاصل از کار این پژوهشگر و همکارانش به صورت جدول ۴ و ۵ ارائه شده است [۲].

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

| مدت آسیاب (دقیقه) | اندازه کریستالیت (nm) | سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|-----------------------|------------------------------|
| ۰                 | ۱۹۵                   | ۶/۴                          |
| ۵                 | ۱۰۰                   | -                            |
| ۱۰                | ۶۵                    | ۱۲                           |
| ۲۰                | ۶۳                    | ۱۱                           |

جدول ۵- اثر دانسیته گلوله بر روی آسیاب ۲۰ گرم Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۲]

| مدت آسیاب (min) | جنس گلوله                      | دانسیته گلوله (g/cm <sup>3</sup> ) | سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g) | اندازه کریستال (nm) |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| ۲۰ (min)        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 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 دادند. در این پژوهش، پیش ماده استفاده شده آلومینای A1000 ساخت شرکت Alcoa بود. فرآیند آسیاب پرانرژی پودر خشک در آسیاب گلوله‌ای لرزشی پرانرژی ( Spex 8000 mixer/mill ) با استفاده از ظرف و گلوله فولاد ضد زنگ تحت اتمسفر هوا انجام شد. پودرها تحت شرایط نسبت جرمی گلوله به پودر متفاوت و تحت 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. سپس نمونه‌ها تحت آزمایشات SEM و XRD و BET بررسی شدند. نتایج آزمایش نشان داد که آسیاب پر انرژی قادر به تولید نانو ذرات پودر سرامیک ترد است. با این وجود، تشکیل آگلومره‌های سخت در این روش شدیدتر است و نیاز به یک آگلومره زدایی قبل از کاربرد پودر می‌باشد [۱۶].

J.M.Wu آلومینای آمورف نانو سائز را با آسیاب گلوله‌ای و ترکیب پودر Al و ZnO سنتز کرد. در این مطالعه، پودر ZnO ( خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات ۱۰-۲۰ میکرون ) و Al ( خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات زیر ۱۵۰ میکرون ) به طور استوکیومتری مخلوط شدند و در قندان فولادی ضد زنگ سخت شده آسیاب شدند. قطر گلوله‌ها برای عمل سایش ۹/۵ میلی‌متر می‌باشد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ بود. میزان 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 میکروسکوپ الکترونی روبشی JEM-100CX تحت آزمایش و بررسی قرار گرفتند. همچنین بر روی نمونه‌ها آزمایشات DTA و TEM نیز انجام شد. J.M.Wu نتیجه گرفت که واکنش احیایی حالت جامد ترکیب پودر Al و ZnO با آلیاژی مکانیکی صورت گرفته و ذرات آلومینای آمورف با اندازه ۱۰-۵۰ نانومتر و روی کریستالی تشکیل شده است. او همچنین نشان داد که اکسیدروی با آلومینیوم توسط مکانیسم دیفوزیون کنترل شده احیا می‌شود. واکنش احیا در دمای نسبتاً پایین صورت می‌گیرد که برای تشکیل آلومینای آمورف مناسب است [۱۷].



G.R.Karagedov و N.Z.Lyakhov نانوپودر آلفا آلومینا را به روش مکانیکی سنتز کردند. در این مطالعه آنها از اکسید آلومینیوم با خلوص آزمایشگاهی که ترکیبی از گاما و آلفا بود استفاده کردند. قبل از شروع آزمایش، پودر به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. عملیات مکانیکی پودر با استفاده از آسیاب ماهواره‌های AGO-2 با قندان و گلوله‌های فولاد ضدزنگ انجام شد. نمونه‌ها تحت آزمایشات SEM و XRD و BET بررسی شدند. با این روش آنها پودر آلفا 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  $\text{CaO}$  (<100 mesh, Ajax Chemical, 98%) و  $\text{AlCl}_3$  (<100 mesh, Fluka, 98%) بودند. مخلوط پودر با ترکیب  $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CaO}$  به طور مکانیکی با آسیاب لرزشی (Spex 8000 mixer/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 درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شدند.

آنها نتیجه گرفتند که تشکیل آلومینا با واکنش  $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CaO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2$  در حین آسیاب مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. عملیات حرارتی در ۱۵۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل  $\text{AlCaCl}_5$  می‌شود.  $\text{CaCl}_2$  بعد از عملیات حرارتی در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر ظاهر می‌شود. که این نشان دهنده تشکیل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد. بعد از شستشو برای خروج  $\text{CaCl}_2$ ، 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 و کریستال‌هایی در مقیاس نانو به همراه مینیمم آگلومراسیون ذرات به علت اعمال نیروی مکانیکی و انجام واکنش‌های حالت جامد را خواهند داشت. فعال‌سازی 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 Nanoparticle 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 Materials 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Nanophase by Sol-freeze Drying Method" Key Engineering Materials Vols 189-

- 191 (2001) pp.16-20.
- 6- G. R. Karagedov and N. Z. Lyakhobv, " Preparation and Sintering of nanosized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder" Materials Letters 44 2000 299-303.
  - 8- Jiang Li, Yubai Pan, Changshu Xiang, Qiming Ge, Jingkun Guo , " Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 milled alumina powders" Cerâmica Vol.44 n.289 Sãopaulo 1998.
  - 17- J. M. Wu," Nano-Sized amorphous alumina particelles 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).

