مطالعه و آنالیز فازی پودر نانوکامپوزیت $Cu-Al_2O_3$ ساخته شده با روش ترموشیمیایی

زهرا سیدرئوفی[1]، حسن ثقفیان[2] و سعید شبستری[3]

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

zahraseyedraoufi@.iust.ac.ir

چکیده

در مقاله حاضر فرآیند ساخت پودر نانوکامپوزیت $Cu-5wt\%Al_2O_3$ و $Cu-3wt\%Al_2O_3$ به‌روش ترموشیمیایی، مطالعه شده‌است. فازهای تولید شده در مراحل مختلف عملیات حرارتی توسط آنالیز DTA-TGA، XRD، SEM و TEM شناسایی شدند. پودرهای نانوکامپوزیت از طریق مراحل زیر تولید شدند، آماده‌سازی محلول آبی نیترات مس و نیترات آلومینیوم برای دستیابی به‌ترکیب نهایی، حرارت دادن محلول آبی و ساخت پودر اولیه، عملیات حرارتی نمک‌زدایی، عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دماهای مختلف و احیای اکسید مس به‌مس در دماهای مختلف در اتمسفر هیدروژن. دمای بهینه برای تشکیل آلومینا و احیای پودرها، به‌ترتیب در ۸۵۰ و ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. اندازه ذرات آلومینای تشکیل شده به‌روش ترموشیمیایی حدود ۵۰-۲۰ نانومتر بود.

واژه‌های کلیدی:

مس، آلومینا، نانوکامپوزیت، روش ترموشیمیایی، آنالیز فازی.

۱- مقدمه

مس می‌تواند با ادغام شدن با ذرات ریز سرامیکی که باعث کاهش نسبتاً کوچکی در هدایت الکتریکی مس می‌شوند مستحکم شود [۱]. کامپوزیتهای زمینه فلزی مس با تقویت‌کننده آلومینا، هدایت الکتریکی بالای فلز مس، قابلیت شیمیایی و حرارتی بالا و استحکام بالای فاز آلومینا را ترکیب می‌کنند، بنابراین کامپوزیت‌های مس- آلومینا پتانسیل ارائه استحکام و هدایت الکتریکی بالا را دارند [۲]. نیاز عمده ساختار نانوکامپوزیت‌های زمینه مس برای استحکام بالا و مقاومت سایشی بالا توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده نانوسایز است، به‌همین دلیل روش ساخت این نانوکامپوزیت‌ها برای دستیابی به‌توزیع یکنواخت و ذرات نانوسایز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۳].

برای ساخت این نانوکامپوزیت از تکنیک درجا استفاده می‌شود که در آن ذرات تقویت‌کننده در طی فرآیند ساخت نانوکامپوزیت از طریق واکنش‌های شیمیایی تشکیل می‌شوند و

منجر به‌ایجاد ذرات با سایز بسیار کوچک و توزیع یکنواخت آنها می‌شود [۴ و ۵].

برای ساخت نانوکامپوزیت‌های زمینه مس روش‌های مختلفی مانند اکسیداسیون داخلی، آلیاژسازی مکانیکی، ترموشیمیایی وجود دارد. توزیع غیر یکنواخت ذرات اکسیدی از خواص الکتریکی و مکانیکی این نانوکامپوزیت می‌کاهد [۲]. تحقیقات صورت گرفته [۱، ۴، ۵ و ۶]، نشان می‌دهد که با روش ترموشیمیایی به‌توزیع یکنواخت‌تری از ذرات همراه با ساختار نانوسایز می‌توان دست یافت که باعث بهبود خواص الکتریکی و مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها خواهد شد.

در این تحقیق، پودر نانوکامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا با روش ترموشیمیایی ساخته شد و فازهای تشکیل شده در مراحل مختلف عملیات حرارتی جهت سنتز پودر نانوکامپوزیت نهایی تحت بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

فرآیند تولید پودر نانوکامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ شامل مراحل زیر می‌باشد:

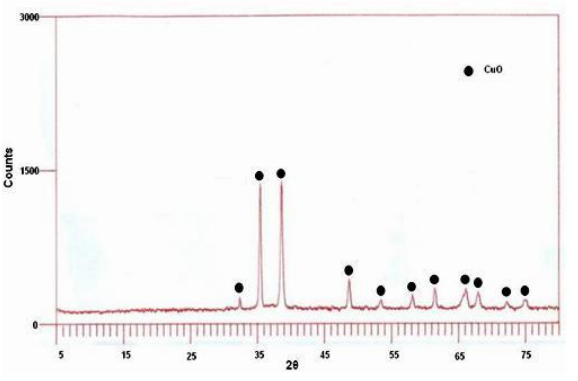
۱) ساخت محلول آبی نیترات مس ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) و نیترات آلومینیوم ($Al(NO_3)_6.9H_2O$) متناسب با ترکیب نهایی محصول (نانوکامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا).

۲) حرارت دادن محلول آبی و ایجاد پودر اولیه.

۳) عملیات حرارتی نمک‌زدایی پودرهای حاصل در هوا در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۳ ساعت.

۴) عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دماهای مختلف ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت در هوا.

۵) عملیات حرارتی احیای اکسید مس در اتمسفر هیدروژن در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت برای تولید پودر نانوکامپوزیت.



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت.

بعد از عملیات حرارتی نمک‌زدایی، پودرها تحت آنالیز DTA-TGA، XRD، SEM، TEM و EDS قرار گرفتند. برای تشخیص بهتر فازها بعد از عملیات حرارتی در ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، به‌پودرهای حاصل، محلول اسید نیتریک ۱۰ درصد اضافه شد تا اکسید مس موجود حل شده و مابقی ترکیبات شناسایی شوند.

مدل دستگاه XRD استفاده شده، JEOL-JDX-8030 می‌باشد که در آن از اشعه Kα مس با طول موج ۱/۵۴ A°، جریان ۲۰ mA و ولتاژ ۳۰ KV استفاده می‌شود. دستگاه TEM که در این تحقیق استفاده شد، Zeiss با قدرت ۰/۳ نانومتر بود. مدل دستگاه DTA-TGA به‌کار رفته، Netzsch، STA 409 PC ساخت کشور آلمان می‌باشد و دستگاه SEM ساخت شرکت Philips، مدل XL30 می‌باشد.

۳- نتایج و مباحث

پس از انجام عملیات حرارتی نمک‌زدایی (خروج رطوبت و ترکیبات فرار شامل نیترات‌ها)، آنالیز XRD روی پودرها صورت گرفت. شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهایی با ۵ درصد وزنی آلومینا را بعد از عملیات حرارتی نمک‌زدایی نشان می‌دهد.

با توجه به‌شکل (۱) مشاهده می‌شود که تنها پیک‌های مربوط به‌فاز اکسید مس حضور دارند. در این مرحله پیک‌های مربوط

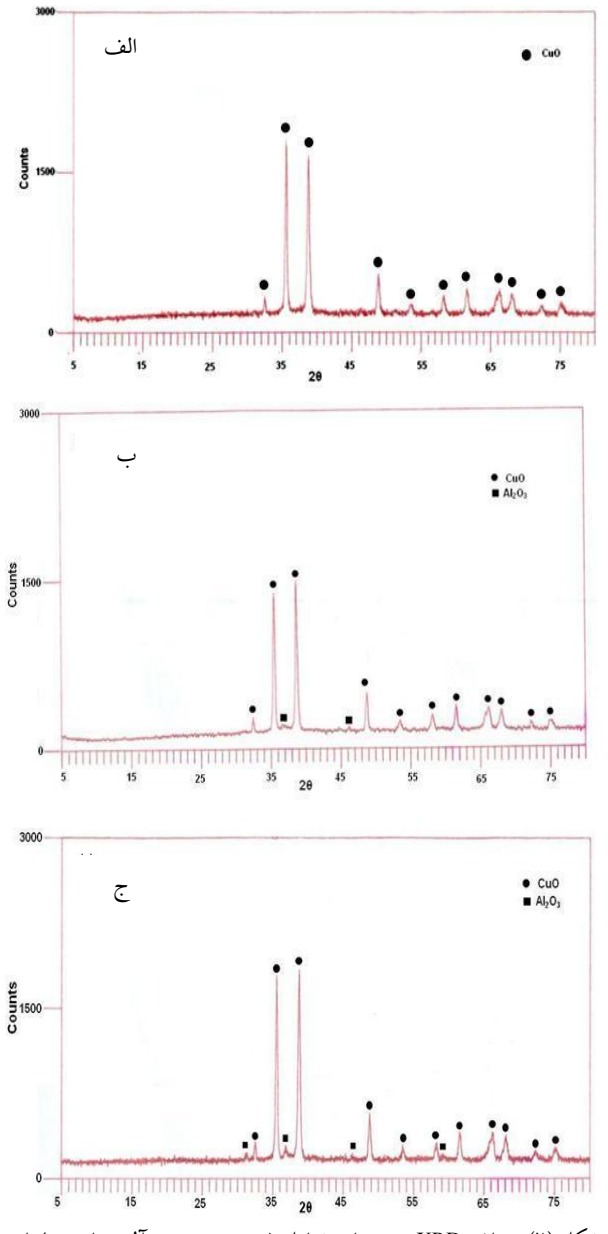
به‌فاز آلومینا مشاهده نشد. بنابراین عملیات حرارتی دوم در هوا در دماهای بالاتر برای سنتز فاز آلومینای پایدار انجام شد. با توجه به‌نامشخص بودن دمای تشکیل فاز آلومینا، عملیات حرارتی دوم برای تشکیل آلومینا در هوا در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت بر روی پودرها انجام شد.

شکل (۲) پراش XRD مربوط به‌دماهای مختلف عملیات حرارتی در هوا برای تشکیل فاز آلومینا را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که از دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز آلومینا شروع به‌ظاهر شدن کرد و در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل این فاز کامل شد، بنابراین می‌توان گفت دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌توانند به‌انرژی فعالسازی برای تشکیل در طی عملیات حرارتی در هوا غلبه کنند. با توجه به‌این که تشکیل فاز آلومینا در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کامل شده‌است، بنابراین می‌توان گفت که دمای بهینه برای تشکیل فاز آلومینا، ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

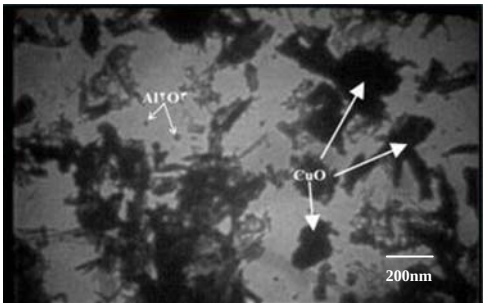
شکل (۳) تصویر TEM پودر اکسیدی بعد از عملیات حرارتی برای تشکیل آلومینا در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. فاز سیاه رنگ مربوط به‌اکسید مس و ذرات ریز کروی، فاز آلومینا را نشان می‌دهد. اندازه ذرات آلومینا حاصل از تصویر TEM حدود ۵۰–۲۰ نانومتر به‌دست آمد.

بعد از عملیات حرارتی نمک‌زدایی، آنالیز DTA-TGA بر روی پودرهای شامل ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا انجام شد. منحنی‌های DTA-TGA این پودرها در شکل (۴) به‌ترتیب نشان داده شده‌است.

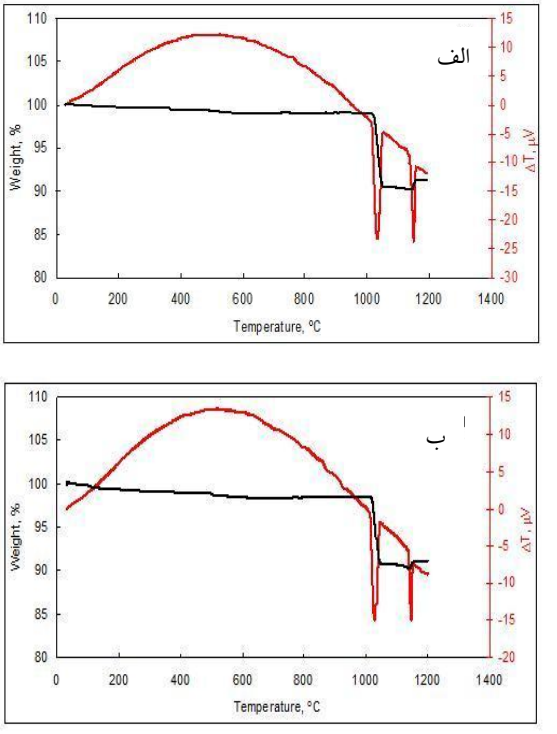
با توجه به‌شکل‌ها مشاهده می‌شود که منحنی‌های DTA-TGA پودرهایی با ۳ و ۵ درصد وزنی آلومینا مشابه می‌باشد. در تحقیقات صورت گرفته بیان شده‌است [۳] که تشکیل فاز آلومینا روی منحنی DTA به‌صورت پیک شارپ و مشخص خود را



شکل (۲): پراش XRD پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دماهای (الف) ۷۵۰، (ب) ۸۰۰ و (ج) ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت.



شکل (۳): تصویر TEM پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت.



شکل (۴): منحنی‌های DTA-TGA پودر (الف) $Cu-3wt\%Al_2O_3$ و (ب) $Cu-5wt\%Al_2O_3$ حاصل از روش ترموشیمیایی.

نشان نمی‌دهد، اما نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که شروع تشکیل فاز آلومینا از دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. روی منحنی TGA نیز تا دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر وزن قابل توجهی رخ نمی‌دهد. در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد روی هر دو منحنی TGA کاهش وزن حدود ۱۰ درصدی قابل مشاهده می‌باشد و روی منحنی DTA آن‌ها نیز یک پیک گرماگیر مشاهده می‌شود. همچنین در دمای حدود ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، روی هر دو منحنی TGA افزایش وزن حدود ۲ درصد مشاهده می‌شود که منطبق بر یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد روی هر دو منحنی DTA می‌باشد.

برای تعیین فازهای تشکیل شده در این دو دما، پودرها در دو دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در هوا به‌مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند و بر روی پودرهای حاصل آنالیز XRD انجام شد.

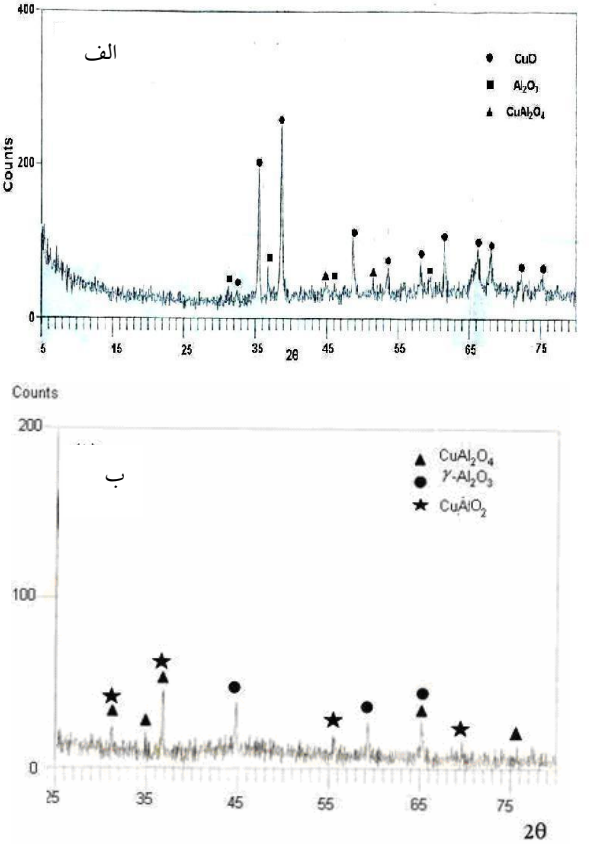
شکل (۵) الگوی پراش اشعه ایکس پودرها در دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با توجه به‌شکل (۵- الف) ملاحظه می‌شود که علاوه بر پیک‌های مربوط به‌فازهای اکسید مس و آلومینا، پیک‌های مربوط به‌فاز سوم $CuAl_2O_4$ نیز حضور دارند، بنابراین می‌توان گفت پیک گرماگیر در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد روی منحنی DTA نشان‌دهنده تشکیل فاز $CuAl_2O_4$ می‌باشد.

شکل (۵- ب) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای حاصل از انحلال در محلول اسید نیتریک را نشان می‌دهد. با توجه به‌شکل مشاهده می‌شود که در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد علاوه بر پیک‌های فاز آلومینا و $CuAl_2O_4$، پیک‌های مربوط به‌فاز $CuAlO_2$ نیز مشاهده می‌شود. بنابراین با توجه به‌نتایج XRD پودرهای عملیات حرارتی شده در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان گفت که دو پیک گرماگیر روی منحنی DTA پودرها به‌ترتیب مربوط به‌تشکیل فازهای $CuAl_2O_4$ و $CuAlO_2$ می‌باشد. در تحقیقات صورت گرفته بیان شده‌است [۱] که پس از تشکیل اکسید مس و آلومینا دراثر نفوذ متقابل CuO و Al_2O_3 فاز آلومینا تبدیل به‌فاز CuxAlyOz می‌شود. در بعضی از تحقیقات نیز بیان شده‌است [۷] که این ترکیبات می‌توانند در اثر واکنش‌های زیر ایجاد شوند:

$$Cu_2O + ½\ O_2 = 2\ CuO \quad (۱)$$

$$Cu_2O + Al_2O_3 = 2\ CuAlO_2 \quad (۲)$$

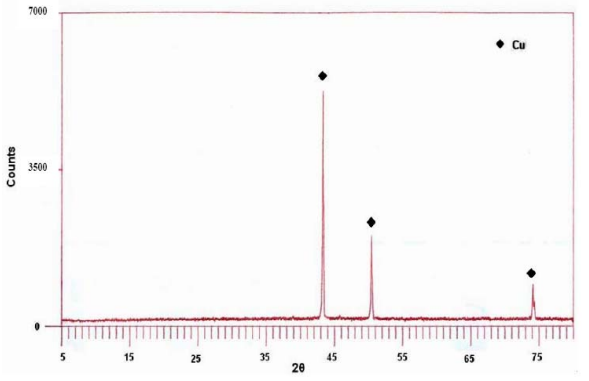
$$CuO + Al_2O_3 = CuAl_2O_4 \quad (۳)$$



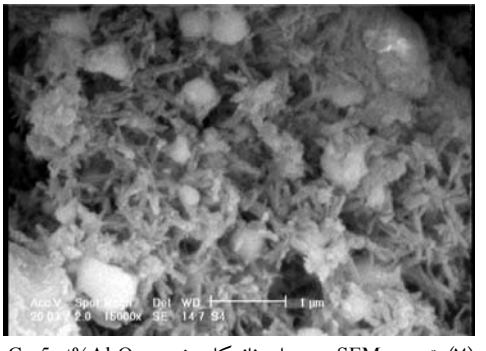
شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و عملیات حرارتی شده در دمای (الف) ۱۰۰۰ و (ب) ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت.

آزمایشات صورت گرفته نشان داد که دمای لازم برای احیای اکسید مس به‌مس عنصری و خالص، دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و نتایج نشان داد که در دماهای پایین‌تر از ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد احیای کامل اکسید مس به‌مس امکان‌پذیر نمی‌باشد.

شکل (۶) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن در دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به‌شکل مشاهده می‌شود که در این دما تنها پیک‌های فاز مس حضور دارند و احیای کامل اکسید مس به‌مس انجام شده‌است. قابل ذکر است که در دمای احیای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌های مربوط



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا و احیا شده در اتمسفر هیدروژن در دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت.

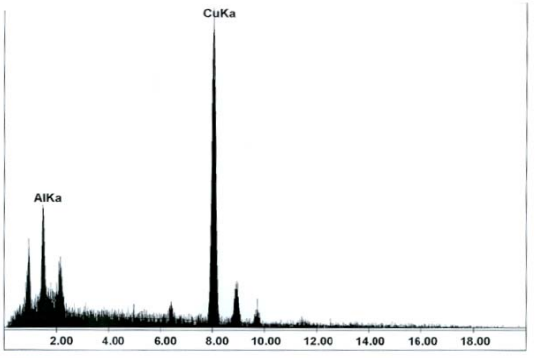


شکل (۷): تصویر SEM پودرهای نانوکامپوزیتی $Cu-5wt\%Al_2O_3$ بعد از عملیات احیا.

به‌فاز آلومینا حضور ندارند. در واقع احتمال می‌رود توزیع یکنواخت ذرات آلومینا در زمینه مس، ذرات نانومتری آلومینا و میزان کم آن‌ها در زمینه مس باعث عدم حضور پیک‌های آلومینا پس از عملیات احیا شده‌است.

شکل (۷) تصویر SEM پودرهای شامل ۵ درصد وزنی آلومینا را پس ازعملیات احیا نشان می‌دهد. ذرات تیغه‌ای، فاز آلومینا و ذرات کروی آگلومره شده، فاز مس می‌باشد.

شکل (۸) منحنی مربوط به‌آنالیز EDS پودرهای $Cu-5wt\%\ Al_2O_3$ را بعد از عملیات احیا نشان می‌دهد. روی این پودرها آنالیز انجام گرفت و نتایج نشان داد که این نمونه حاوی ۴/۹۲ درصد آلومینا بوده و مابقی پودرها، مس می‌باشند.



شکل (۸): منحنی آنالیز EDS پودرهای نانوکامپوزیت $Cu\text{-}5wt\%Al_2O_3$ بعد از عملیات احیا.

٤- نتیجه‌گیری

۱- پودر نانوکامپوزیت $Cu\text{-}Al_2O_3$ با موفقیت توسط روش ترموشیمیایی با توزیع یکنواخت ذرات آلومینا در زمینه مس ساخته شد.

۲- دمای بهینه برای تشکیل فاز آلومینا در نانوکامپوزیت حاصل، ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد.

۳- از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌بالا، فازهای $CuAlO_2$ و $CuAl_2O_4$ تشکیل می‌شوند که این ترکیبات باعث کاهش خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های زمینه مس می‌شود.

۴- بنابر نتایج، در دماهای پایین‌تر از ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد، احیای کامل اکسید مس به‌مس امکان‌پذیر نمی‌باشد.

۵- در پودر نانوکامپوزیت نهایی، اندازه ذرات آلومینا حدود ۵۰-۲۰ نانومتر به‌دست آمد.

۵- مراجع

[1] D. W. Lee and B. K. Kim, "Nanostructured $Cu\text{-}Al_2O_3$ Composite Produced by Thermochemical Process for Electrode Application", Materials Letters, Vol. 58, pp. 378-383, 2004.

[2] D. W. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim, "Synthesis of $Cu\text{-}Al_2O_3$ Nano Composite Powder", Scripta Mater, Vol. 44, pp. 2137-2140, 2001.

[3] D. Y. Ying and D. L. Zhang, "Processing of $Cu\text{-}Al_2O_3$ Metal Matrix Nanocomposite Materials by Using High Energy Ball Milling", Materials Science and Engineering A, Vol. 286, pp. 152-156, 2000.

[4] P. K. Islamgaliev, W. Buchgraber and Y. R. Kolobov, "Deformation Behavior of Cu-Based Nanocomposite Processed by Severe Plastic Deformation", Materials Science and Engineering A, Vol. 319-321, pp. 872-876, 2001.

[5] P. K. Jena, E. A. Brocchi and M. S. Motta, "In Situ Formation of $Cu\text{-}Al_2O_3$ Nano-Scale Composites by Chemical Routes and Studies on Their Microstructures", Materials Science and Engineering A, Vol. 313, pp. 180-186, 2001.

[6] M. KORAĆ1, Z. ANĐIĆ and M. TASIĆ, "Sintering of $Cu\text{-}Al_2O_3$ Nano-Composite Powders Produced by a Thermochemical Route", J. Serb. Chem. Soc, Vol. 72, No. 11, pp. 1115-1125, 2007.

[7] P. K. Jena and E. A. Brocchi, "Identification of a Third Phase in $Cu\text{-}Al_2O_3$ Nanocomposites Preapared by Chemical Routes", Materials Science and Engineering A, Vol. 371, pp. 72-78, 2004.