دانشکده مهندسی مواد

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد

سنتز نانو ذرات Zr_2Cu

دانشجو:
رضوان یاوری

استاد راهنما:
دکتر محمد تجلی
استاد مشاور:
دکتر علی حبیب الله زاده

بهمن ۱۳۹۲

دانشکده مهندسی مواد

صورتجلسه دفاعیه پایان نامه کارشناسی ارشد

پایان نامه آقای/خانم رضوان یاوری برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد-گرایش شناسایی و انتخاب مواد تحت عنوان"سنتز نانو ذرات Zr،Cu" در جلسه مورخ ۱۱ / ۱۲ / ۹۲ بررسی و با نمره

عدد : ۱۸

حروف: هجده

مورد تایید قرار گرفت.

اعضای هیئت داوران:

استاد راهنمای اول: امضاء:

استاد راهنمای دوم: امضاء:

استاد مشاور اول: امضاء:

استاد مشاور دوم: امضاء:

استاد داور: امضاء:

استاد داور: امضاء:

مدیر تحصیلات تکمیلی دانشکده:.....امضاء.....

دانشکده مهندسی مواد

اینجانب متعهد می‌شوم که محتوای علمی این نوشتار با عنوان " " که به عنوان پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش به دانشگاه ارائه شده است، دارای اصالت پژوهشی بوده و حاصل فعالیت‌های علمی اینجانب می‌باشد.

در صورتی که خلاف ادعای فوق در هر زمانی محرز شود، کلیه حقوق معنوی متعلق به این پایان نامه از اینجانب سلب شده و موارد قانونی مرتبط به آن نیز از طرف مراجع قابل پیگیری است.

نام و نام خانوادگی:

شماره دانشجویی:

امضاء

مجوز بهره‌برداری از پایان نامه

بهره‌برداری از این پایان نامه در چارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- بهره‌برداری از این پایان نامه برای همگان با ذکر مرجع بلا مانع است.
- بهره‌برداری از این پایان نامه با اخذ مجوز از استاد راهنما با ذکر مرجع بلا مانع است.
- بهره‌برداری از این پایان نامه تا تاریخ ..... ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما:

تاریخ:

امضاء:

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که کاستی‌هایم را می‌دانند و بازهم دوستم دارند. آنان که وجود مقدس و صبورشان همواره پشتیبانی محکم و استوار در سختی‌های راهم بوده است و محبت‌های بی دریغشان هرگز فروکش نمی‌کند.

تشکر و قدردانی:

با سپاس فراوان از راهنمایی‌ها و زحمات استاد محترم و گرانقدر جناب آقای دکتر تجلی که از ابتدای راه و در طی انجام این تحقیق، با راهنمایی‌های خود مرا در نگارش این اثر یاری نمودند همچنین قدردانی و تقدیر از استاد بزرگوار، جناب آقای دکتر حبیب الله زاده استاد محترم مشاور، با هدایت و حمایت‌های بی‌دریغشان یاری‌ام نمودند و نیز جناب آقای دکتر قاسمی و جناب آقای دکتر عبدالله پور که زحمت داوری این اثر را برعهده گرفتند.

فهرست مطالب صفحه

فصل اول: مقدمه ۱

فصل دوم: مروری بر منابع مطالعاتی ۴

۲-۱- آلیاژسازی مکانیکی ۵

۲-۲ عوامل مهم فرایند آلیاژسازی مکانیکی ۵

۲-۳ انواع آسیاب گلوله‌ای ۷

۲-۳-۱ آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای ۷

۲-۳-۲ آسیای گلوله‌ای لرزشی ۸

۲-۳-۳ آسیای سایشی ۹

۲-۳-۴ آسیای گلوله‌ای افقی ۹

۲-۳-۵ آسیای مغناطیسی ۱۰

۲-۴ مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی ۱۱

۲-۵ مزایا و معایب آلیاژسازی مکانیکی ۱۳

۲-۶ ترکیبات بین فلزی ۱۴

۲-۷ تولید مواد نانو ساختار ۱۶

۲-۸ مکانیزم تشکیل مواد نانو ساختار ۲۱

۲-۹ ترمودینامیک آلیاژسازی مکانیکی ۲۳

۲-۹-۱ تحلیل ترمودینامیکی ۲۳

۲-۹-۲ تغییر آنتروپی وضعیتی ۲۳

۲-۹-۳ تغییر آنتالپی ۲۶

۲-۹-۴ ارزیابی انرژی آزاد گیبس تشکیل محلول ۲۸

۲-۱۰ ترکیبات بین فلزی شکل پذیر مس و زیرکینوم ۳۲

۲-۱۱- روش‌های تولید ترکیب بین فلزی Zr_2Cu ۳۵

۲-۱۱-۱ بررسی نمونه‌های ساخته شده به روش آلیاژسازی مکانیکی ۳۵

۲-۱۱-۲-بررسی نمونه‌های ساخته شده به روش نورد سرد ۴۱

فصل سوم: روش تحقیق ۴۹

۳-۱- مقدمه ۵۰

۳-۲- روش آسیاکاری مکانیکی ۵۰
۳-۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز ۵۰
۳-۲-۲-روش آماده سازی مواد ۵۳
فصل چهارم: نتایج و تفسیر آنها ۵۶
۴-۱- مقدمه ۵۷
۴-۲- مشخصه‌یابی ساختاری ۵۷
۴-۲-۱- بررسی اثر زمان ۵۸
۴-۲-۲- بررسی اثر گاز محافظ ۶۳
۴-۲-۳- بررسی اثر تغییر نسبت گلوله به پودر ۶۵
۴-۳- تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه ۶۹
فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۷۳
مراجع ۷۶

فهرست اشکال **صفحه**

شکل ۲-۱. نمایی از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای و حرکت گلوله‌ها در آن ۸

شکل ۲-۲. آسیای گلوله‌ای ارتعاشی ۹

شکل ۲-۳. نمایش آسیای گلوله‌ای افقی ۱۰

شکل۲-۴. نمایش آسیای مغناطیس ۱۰

شکل۲-۵. به دام افتادن پودر بین گلوله‌های فولادی ۱۱

شکل ۲-۶. تغییرات اندازه ذرات پودر با زمان آلیاژ سازی مکانیکی که حاکی از جوش خوردن و سپس شکسته شدن ذرات می‌باشد ۱۲

شکل ۲-۷. توزیع اتم‌ها در مرز دانه‌ها الف) شماتیک یک نانو ساختار ب) آلیاژ Fe-Ni-Zr-B ۱۸

شکل ۲-۸. افزایش حد حلالیت آهن در مس در روش‌های مختلف ۱۸

شکل ۲-۹. روند تغییرات کسر حجمی اتم‌ها در نواحی مرز دانه‌ای و نقاط سه‌گانه با کاهش اندازه دانه ۱۹

شکل ۲-۱۰-الف) متوسط اندازه ذرات کریستال نیکل، ب) کرنش اندازه گرفته شده توسط اشعه ایکس بعد از آسیاب کردن ۲۲

شکل۲-۱۱.تاثیردمای ذوب بر حداقل اندازه دانه ۲۳

شکل ۲-۱۲. تغییر انرژی آزاد مولی گیبس. در دمای ۱۰۰۰ درجه کلوین برای یک آلیاژ دوتایی ۲۵

شکل ۲-۱۳. تبدیل مخلوط مکانیکی به محلول با کاهش اندازه دانه در فرایند آلیاژ سازی مکانیکی ۲۶

شکل۲-۱۴ منحنی‌های مربوط به انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی انحلال برای سیستم دوتایی ۲۹

شکل ۲-۱۵ . تغییر نوع فصل مشترک از حالت ناهمبسته به همبسته بر حسب اندازه دانه ۳۰

شکل ۲-۱۶. تغییر انرژی آزاد بر حسب تعداد اتم‌های هر ذره ۳۱

شکل ۲-۱۷. تاثیر دما بر انرژی آزاد انحلال برای اندازه معین ۱۰۰ اتم در هر ذره ۳۱

شکل ۲-۱۸- دیاگرام فازی مس- زیرکنیوم ۳۳

شکل(۲-۱۹): آنالیز XRD پودر آلیاژ با نسبت Cu:Zr=۲:۳ می‌باشد که در زمان‌های مختلف آسیاب می‌شوند ۳۷

شکل (۲-۲۰): آنالیز حرارتی DTA با ترکیب‌های مشخص ۳۸

شکل(۲-۲۱): آنالیز پراش اشعه ایکس پودرهای آلیاژسازی شده پس از آنیل در ۷۵۳ و ۸۱۳ کلوین در نمونه Zr۵۰Cu۵۰ ..... ۳۸

شکل(۲-۲۲): تصاویر میکروسکوپ نوری برای نمونه Cu۶۰Zr۴۰ آسیاب شده به ترتیب در ۰/۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ ساعت ۳۹

شکل(۲-۲۳): آنالیز پراش اشعه ایکس برای ترکیب Cu۶۰Zr۴۰ و در زمان‌های مختلف آسیاب ۴۰

شکل(۲-۲۴): نتایج حاصل بعد از آنالیز حرارتی ترکیب‌های مختلف آلیاژ CuxZr۱۰۰-x ۴۱

شکل(۲-۲۵): تصویر شماتیک از ورق‌های نوردی. ۴۲

شکل ۲-۲۶: آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های نوردی در ۱ و ۱۰ پاس نورد ۴۳
شکل ۲-۲۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های نورد در a) ۱ پاس b) ۵پاس c) ۷پاس d) ۱۰ پاس ۴۴
شکل (۲-۲۸): دو نمودار تنش و کرنش در دمای اتاق مربوط به ترکیبات $(Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5})_{93}Ti_7$ و $(Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5})_{90}Ti_{10}$ ۴۵
شکل(۲-۲۹): اثر افزودن عنصر Al بر روی سختی آلیاژ ۴۶
شکل ۲-۳۰. آنالیز XRD برای نمونه‌های $Zr_{66.7-x}Cu_{33.3}O_x (x=0.14 , 0.82$ ۴۷
شکل(۲-۳۱): آنالیز XRD پس از انجام آنیل آلیاژ $Zr_{66.7-x}Cu_{33.3}O_x (x=0.14 , 0.82$ ۴۸
شکل(۲-۳۲): شماتیکی از اتفاقات در حین آنیل و بدست آمدن ساختار کریستالی از ساختار آمورف ۴۸
شکل ۳-۱. دستگاه گلاوباکس ۵۱
شکل ۳-۲. دستگاه آسیاب مکانیکی سیاره‌ای ۵۲
شکل ۳-۳. ترازوی دیجیتال با دقت دو رقم اعشار ۵۲
شکل (۴-۱). XRD مربوط به پودرهای خالص مس و زیرکنیوم ۵۷
شکل (۴-۲). XRDمربوط به نمونه ۵ ساعت بالمیل شده، بدون استفاده از گلاوباکس ۵۸
شکل (۴-۳). ۲ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۲:۱ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۵۹
شکل (۴-۴). ۴ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۲:۱ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۵۹
شکل (۴-۵). ۸ و ۱۲ ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu ۲:۱ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۰
شکل (۴-۶). ۲ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۱
شکل (۴-۷). ۴ ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۱
شکل (۴-۸). ۸ و ۱۲ ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۲
شکل (۴-۹). مقایسه نتایج مربوط به نمونه الف)۲ ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu ۲:۱ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر نیتروژن ب) ۲ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu ۲:۱ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۳
شکل (۴-۱۰). مقایسه نتایج مربوط به نمونه الف)۲ ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu ۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر نیتروژن ب) ۲ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu ۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ ، اتمسفر آرگون ۶۴
شکل (۴-۱۱). ۲ساعت بالمیل نسبت Zr:Cu۳:۲ ، نسبت گلوله به پودر ۶۴:۱، اتمسفر آرگون ۶۵
شکل ۴-۱۲ الگوی XRD مربوط به Zr۲Cu ۶۶
شکل (۴-۱۳). آنالیز حرارتی مربوط به نمونه Zr:Cu۲:۱ ..... ۶۷
شکل (۴-۱۴). آنالیز حرارتی مربوط به نمونه Zr:Cu۳:۲ ..... ۶۷
شکل(۴-۱۵). پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه متبلور شده در کوره بدون محافظت گاز خنثی ۶۸

شکل ۴-۱۶. پراش اشعه ایکس نمونه آنیل شده در کوره تحت اتمسفر ۶۸
شکل ۴-۱۷. اندازه کرسیتالیت پودرهای آسیاکاری شده بعد از ۸ و ۱۲ ساعت..... ۷۰
شکل ۴-۱۸.کرنش شبکه مربوط به پودرهای آسیاکاری شده بعد از ۸ و ۱۲ ساعت ۷۱
شکل ۴-۱۹. تصاویر $FESEM$ مربوط به الف) ۸ساعت آسیاکاری ب)۱۲ ساعت آسیاکاری..... ۷۲

فهرست جداول

صفحه

جدول ۲-۱ خواص فیزیکی و مکانیکی عنصر زیرکنیوم ۳۴

جدول ۲-۲ بررسی خواص مکانیکی آلیاژهای پایه زیرکنیوم ۳۴

جدول ۲-۳. آنتالپی و آنتروپی ذوب ترکیبات بین فلزی در سیستم Zr-Cu ۳۵

جدول (۲-۴). نتایج حاصله از آنالیز DSC آلیاژ $Zr_{۶۶.۷ - x}Cu_{۳۳.۳}O_x$ ۴۷

جدول (۳-۱)- فهرستی از مواد مورد استفاده ۵۰

جدول (۳-۲)- فهرستی از تجهیزات آمایشگاهی مورد استفاده ۵۱

جدول۴-۱.اندازه کریستالیت و کرنش شبکه در نمونه‌های آسیاکاری شده ۶۹

چکیده:

ترکیبات بین فلزی، بویژه Zr_2Cu، بعلت نقطه ذوب بالا، خواص مکانیکی مطلوب و مقاومت در برابر اکسیداسیون توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانو ذرات Zr_2Cu را می‌توان به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه کرد که یکی از متداول‌ترین روش‌ها در تولید ترکیبات بین فلزی می‌باشد. در این تحقیق پودرهای بسیار خالص مس و زیرکنیوم در اتمسفر خنثی و در زمان‌های مختلف، تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. نانو پودر تولید شده توسط پراش اشعه ایکس و همچنین آنالیز حرارتی افتراقی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از این بود که زمان بهینه، بهترین نسبت گلوله به پودر و نیز بهترین ترکیب مس و زیرکنیوم برای تولید این ترکیب بین فلزی به ترتیب عبارتند از ۱۵ ساعت، ۶۴:۱ و ۳:۲. در پایان با استفاده از آنالیز $FESEM$ ملاحظه شد که پودرهای بدست آمده در این تحقیق از مقیاس میکرون به نانو رسیده‌اند.

کلمات کلیدی: نانو پودر Zr_2Cu، ترکیب بین فلزی، آلیاژ سازی مکانیکی، سنتز.

فصل اول

مقدمه

مقدمه

ترکیب‌های بین فلزی عنوانی مختصر و کوتاه برای ترکیب‌ها و فازهای بین‌فلزی است. این مواد از ترکیب فلزات مختلف بدست می‌آیند و طبقه متنوع و بسیار بزرگی از مواد را تشکیل می‌دهند[۱].

طبق یک تعریف ساده ترکیب‌های بین‌فلزی، ترکیب‌هایی از فلزات هستند که ساختارهای بلوری آن‌ها با فلزات تشکیل دهنده‌شان متفاوت است که در نتیجه فازهای بین‌فلزی و آلیاژهای منظم را شامل می‌شوند. طی ده سال اخیر این ترکیب‌ها به دلیل کاربردهایشان در دمای بالا، در علم و تکنولوژی مواد بسیار مورد توجه بوده‌اند. انتظار می‌رود گروه جدیدی از مواد سازه‌ای براساس ترکیبات بین‌فلزی بوجود آید. ترکیبات بین فلزی گاهی به طور مختصر به صورت IMCs نشان داده می‌شوند. خواص و ویژگی‌های ترکیبات بین‌فلزی عموما با اجزای سازنده فلز تفاوت دارد، به طوریکه دانسیته، داکتیلیتی و رسانایی کاهش یافته دارند و کمتر فلزی هستند[۱].

آلیاژهای رقیق و رسوب سخت $Zr\text{-}Cu$ به علت ویژگی‌های جالب توجه که در دمای اتاق و دماهای بالا از خود نشان می‌دهند بسیار مورد توجه می‌باشند *[۲]*. آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند نسبت به انجماد سریع، محلول جامد غنی‌تر و همگن‌تری را در اثر برخوردهای پر انرژی حین آسیاب کاری ایجاد نماید. از طرفی سهولت کار، انجام عملیات آلیاژسازی درحالت جامد و امکان ساخت انواع مختلف مواد با این روش، باعث گسترش روز به روز آلیاژسازی مکانیکی شده است[۳] .

در سیستم مس –زیرکنیوم، در محدوده وسیعی از ترکیب شیمیایی رسوبات مختلف غنی از زیرکنیوم تشکیل می شوند و با اندازه، مورفولوژی و میزان همدوسی متفاوت، سطح استحکام حاصل را تغییر می‌دهند[۴].

بنا به تحقیقات گذشته [۵و۶و۷و۸و۹-۱۹]، مشخص شده است، رسوبات زیرکنیوم در زمینه مسی به صورت ترکیب بین فلزی است و در محدوده غنی از مس، ترکیبات بین فلزی با استوکیومتری‌های مختلف به صورت $ZrCu_3$

[۷] و $ZrCu_4$ [۶و۷و۹و۱۸و۱۹]و $ZrCu_5$ [۸و۱۰-۱۵و۱۹] و Zr_2Cu_9 [۹و۱۶و۱۷]توسط محققین مختلف گزارش شده است.

در این تحقیق سنتز نانو ذرات Zr_2Cu به روش آسیاکاری مکانیکی به همراه پارامترهای موثر بررسی شد.

یکی از اهداف این تحقیق کاربرد ترکیب بین فلزی Zr_2Cu در تولید کامپوزیت *W-ZrC* می‌باشد که به دلیل چگالی کمتر و مقاومت به سایش بهتر جایگزین کامپوزیت‌های *W-Cu* در قطعات مورد استفاده در محیط‌های سخت کاری شده‌اند. از جمله کاربردهای این کامپوزیت، کاربردهای دما بالا نیز می‌باشد.

برای ساخت این کامپوزیت‌ها به روش فلزخورانی باید Zr_2Cu را در پریفرم *WC* رخنه‌دهی و فلزخورانی نمود تا کامپوزیت به جای نیاز به دمای تولید بالا در دمای حدود ۱۲۰۰ ساخته شود. در واقع کاربرد Zr_2Cu در این کامپوزیت، کاهش دمای تولید می‌باشد.

از اصلی‌ترین ناخالصی‌هایی که در این ترکیب بین فلزی تاثیر منفی می‌گذارد، حضور گاز مخرب اکسیژن است، به همین منظور تمامی مراحل ساخت می‌بایست در شرایط خلا و یا در اتمسفر کنترل شده (در حضور گازهای خنثی مثل آرگون) صورت پذیرد.

در پایان می‌توان ساختار فصول پایان نامه را به شرح زیر بیان کرد:

فصل دو به تشریح تئوری پژوهش‌های انجام گرفته توسط سایر محققین می‌پردازد.

در فصل سه مراحل آزمایشگاهی مختلف انجام تحقیق (آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز حرارتی) آورده شده است.

فصل چهار به بحث و بررسی نتایج بدست آمده از آزمایشات اختصاص دارد، سپس تست‌های مختلف به ترتیب تحلیل شده‌اند.

فصل پنج فصلی در رابطه با جمع بندی نتایج و ارائه پیشنهادات و راهکارهای ادامه و بهتر شدن پژوهش می‌باشد.

فصل دوم

مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- آلیاژسازی مکانیکی:

آلیاژسازی مکانیکی در سال ۱۹۶۶ در شرکت INCO توسط John Benjamin ابداع گردید[۲۰]. این فرایند با مخلوط کردن نسبت صحیحی از پودرها و بارگذاری مخلوط پودری در یک آسیاب آغاز می‌شود. مخلوط تا زمانیکه به حالت پایدار برسد یعنی ترکیب هر ذره از پودر، همان نسبت عناصر در مخلوط پودریی آغازین باشد، آسیاب می‌شود. پس از آسیا کردن، پودر زینتر شده و سپس برای دست یابی به ریز ساختار و خواص مناسب عملیات حرارتی می‌شود[۲۱,۲۲]. عمدتا از این روش برای کاهش اندازه ذرات استفاده می‌شود ولی می‌توان از آن برای تولید فازهای جدید یا یک ماده مهندسی جدید استفاده کرد[۲۶-۲۳].

آلیاژسازی مکانیکی کاربرد وسیعی در زمینه تولید مواد پیشرفته نظیر نانو ساختار، آلیاژهای آمورف، نانو مغناطیس-ها، نانو کامپوزیت‌ها، نانو ذرات، ابر آلیاژهای تقویت شده با فاز دوم، ترکیبات بین فلزی، محلول‌های جامد فوق اشباع و ..... دارد[۲۷].

۲-۲ عوامل مهم فرایند آلیاژسازی مکانیکی:

- **مواد اولیه**: برای آلیاژسازی مکانیکی در اکثر موارد پودرهای خالص که ذرات آن‌ها ۱-۲۰۰ میکرومتر است استفاده می‌شود.
- **محفظه آسیا**: نوع ماده استفاده شده برای محفظه آسیا به دلیل اصابت واسطه خرد کننده به جداره محفظه مهم است. در اثر اصابت واسطه خرد کننده به جداره محفظه، تدریجا مقداری از جداره محفظه کنده شده و وارد پودر می‌شود که می‌تواند پودر را آلوده کرده یا ترکیب پودر را تغییر دهد. فولاد سخت