





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه نانوفیزیک

مطالعه روش های صنعتی سنتز نانوساختارهای فلزی

صمد امامی

استاد راهنما :

دکتر حمید هراتی زاده

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای صمد امامی

تحت عنوان مطالعه روش های صنعتی سنتز نانوساختارهای فلزی

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم بہ:

پدر نزر کو ارم

مادر مہربانم

محسن عزیزم

تقدیر و تشکر:

حمد و ستایش، خداوند تعلیم دهنده را که سفره الطاف بی کران و نعمات بی پایان اش پیوسته برای اهل علم و حکمت مفتوح است. خداوندی که ذره ای از علم و دانش بی تنهایش را بادیای جود و کرمش به من ارزانی فرمود، تا در کشف ذره ای از ذات بی کرانش به کار بگیرم و این نامه را به پایان برسانم.

سلام و درود بی پایان، محضر حضرت صاحب الزمان (عجل الله تعالی فرجه الشریف) قطب عالم امکان، که ذات عالم وجود، به یمن میمنت حضورش قوام و ثبات و پایداری یافته است.

درد و سلام و احترام بر ارواح طیبه شهیدانی که با خون خود، راه سرخ ایمان و آزادی را، برای ما نمایانند و برای همیشه ما را وام دار خویش ساختند.

و تقدیر و تشکر از پدر و مادر و دلسوز و مهربانم، که سجاده می دعایشان، همچون چشمه ای بی پایان و خروشان در نقطه نقطه های عمرم ساری و جاری بوده است. تا درخت وجودم را، برای فرا گرفتن بار علم و دانش، سیراب نمایند.

و به مسر عزیزم، که از نشانه های لطف خداوند کار در زندگی من بوده است. او که نمونه صبر و آرامش است و دگر می های همیشگی اش، به سان باران پر لطافت بهاری، مرا از خشکی های سرد زمستان زندگی ام ربایی می بخشد و در سایه مهربانی هایش مشکلات مسیر برایم سهل و آسان می گردد.

و برادران و خواهران مهربانم، که همیشه همراه و همدل و دودستدارم بوده اند. و تشکر و امتنان شایان، از استاد راهنمای فرزانه ام، استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده که راهنمای روشنی بخش راه و مشکل کشای سختی های کارم بودند. و همواره نگارنده را مورد الطاف و محبت های خویش قرار داده اند.

و نیز نکال پاکسزاری از بقیه اساتید محترم و دوستان عزیزم که مشفقانه و مصلحانه، بنده را در تأمین این پایان نامه یاری نموده اند، دارم.

تعهد نامه

اینجانب صمد امامی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه با عنوان مطالعه روش های صنعتی سنتز نانوساختارهای فلزی، تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده، متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این پایان نامه روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات فلزی با قابلیت کنترل فرایند و آهنگ سنتز آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. دو روش کلی شیمیایی و آسیاب کاری مکانیکی برای تولید نانوذرات فلزی از قبیل مس، روی، آهن، منیزیم و منگنز مورد استفاده قرار گرفت.

در روش شیمیایی که با استفاده از کاهش نمک سولفات مس پنج آبه با عامل کاهنده گلوکز با نسبت‌های مولی مختلف صورت گرفت، نانوذرات فلزی به صورت کلوئیدی سنتز شد. طیف سنجی UV-Visible نمونه‌ها دقایقی پس از اتمام واکنش، نشان دهنده سنتز موفق نانوذرات مس بود. بهترین نتیجه زمانی حاصل شد که نسبت مولی گلوکز به سولفات مس، ۱۰۰۰ به ۱ بود. از مهم‌ترین مزایای این روش تولید، می‌توان به قابلیت افزایش مقیاس تولید نانوذرات با ثابت نگه داشتن نسبت‌ها اما با افزایش مواد اولیه مورد استفاده به مقدار دلخواه اشاره کرد. ولی نانوذرات سنتز شده به این روش دارای پایداری کمی بوده و به سرعت بر روی هم انباشته شده و از بین می‌رود. برای حل این مشکل، اثر محیط‌های مختلف بر روی پایداری نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که از میان نمونه‌های مختلف، نمونه‌ای که برای جلوگیری از تابش طول موج‌های تشدیدی در محیطی تاریک نگه داری می‌شد، بیشترین پایداری را داشت.

در روش آسیاب کاری مکانیکی، از یک دستگاه سیاره‌ای پر انرژی برای سنتز نانوذرات استفاده شد. اثر عامل‌های مختلفی از قبیل سرعت آسیاب کاری، زمان آسیاب کاری، وزن گلوله‌ها و پودر در داخل قندانی، اتمسفر داخل قندانی، عامل کنترل فرآیند، جنس قندانی، اندازه و توزیع اندازه گلوله‌ها و... بررسی شد. اثر عوامل اشاره شده بر نتیجه به دست آمده به صورت زیر می‌باشد:

- درحالی که نانوذرات روی با سرعت آسیاب کاری ۱۸۰/۵۶۰ دور بر دقیقه در قندانی فلزی با اندازه

متوسط ۴۰ نانومتر سنتز شد، با افزایش سرعت آسیاب کاری و تغییر جنس قندانی به تفلون، نانورقه ها و ساختارهای درهم پیچیده دو بعدی به دست آمد.

- افزایش زمان آسیاب کاری فلز روی از ۴/۵ ساعت به ۸ ساعت، باعث افزایش اندازه نانوذرات شده است که احتمالاً به دلیل جوش سرد مابین نانوذرات سنتز شده می باشد.

- افزایش وزن گلوله ها و بنابراین افزایش وزن پودر، اثر نامطلوبی بر تشکیل نانوذرات می گذارد که به دلیل پر شدن بیش از حد مجاز محیط داخل قندانی و جلوگیری از انجام برخورد های پر انرژی در داخل آن می باشد.

- استفاده از اتمسفرهای آرگون و خلا در داخل قندانی باعث جلوگیری از تشکیل فازهای اکسید در تولید نانوذرات فلزی مس، روی، آهن، منیزیوم و منگنز شد.

- اثر عامل کنترل فرآیند به عنوان عاملی برای جلوگیری از انجام پدیده جوش سرد، به تنهایی و با ثابت نگه داشتن بقیه شرایط آزمایش در سنتز نانوذرات مس، روی و منیزیوم بررسی شد، نتایج نشان می دهد که در مورد مس، اندازه نانوذرات سنتز شده کوچک تر از حالتی است که در آن از عامل کنترل فرآیند استفاده نشده است.

کلمات کلیدی: نانوساختارهای فلزی، کاهش شیمیایی، آسیاب سیاره ای، مس، روی، آهن، منیزیوم، منگنز

فهرست مطالب

د	تقدیم اثر.....
ه	تقدیر و تشکر.....
و	تعهدنامه.....
ز	چکیده.....
ط	فهرست مطالب.....
م	فهرست شکل‌ها.....
ع	فهرست جدول‌ها.....

۱ فصل اول : اهمیت فلزات و تاریخچه استفاده از آنها..... ۱

۱-۱ مقدمه ۲

۲-۱ تاریخچه فلزات و علم متالورژی ۴

۳-۱ معرفی خصوصیات برخی فلزات ۶

۱-۳-۱ خصوصیات فلز مس ۶

۲-۳-۱ خصوصیات فلز روی ۸

۱-۲-۳-۱ روی به عنوان عنصر آلیاژی..... ۹

۳-۳-۱ خصوصیات فلز آهن ۱۰

۱-۳-۳-۱ خواص مکانیکی آهن..... ۱۱

۴-۳-۱ خصوصیات فلز منیزیم ۱۲

۵-۳-۱ خصوصیات فلز منگنز ۱۲

۱-۵-۳-۱ کاربردهای منگنز..... ۱۳

۲ فصل دوم : اهمیت و کاربرد نانوذرات فلزی ۱۵

۱-۲ نانو چیست؟ ۱۶

۱-۱-۲ تاریخچه نانو..... ۱۶

۲-۱-۲ انواع ساختارهای نانویی ۱۸

۱-۲-۱-۲ نانوساختارهای صفر بعدی ۱۸

۲-۲-۱-۲ نانوساختارهای تک بعدی ۱۹

۲۰.....	۳-۲-۱-۲ نانوساختارهای دو بعدی
۲۰.....	۴-۲-۱-۲ نانوساختارهای سه بعدی
۲۲.....	۲-۲ اهمیت نانوذرات فلزی
۲۵.....	۳-۲ کاربردهای نانوذرات فلزی
۲۶.....	۱-۳-۲ کاربردهای نانوذرات مس
۲۸.....	۲-۳-۲ کاربردهای نانوذرات آهن
۲۹.....	۱-۲-۳-۲ استفاده از نانوذرات آهن برای مقابله با سرطان پستان بدخیم
۳۰.....	۲-۲-۳-۲ تولید نانوالکتروود دارای ظرفیت بالا برای باتری های یون لیتیم
۳۰.....	۳-۳-۲ کاربردهای نانوذرات منیزیم
۳۰.....	۴-۳-۲ کاربردهای نانوذرات طلا
۳۱.....	۵-۳-۲ کاربردهای نانوذرات نقره
۳۲.....	۶-۳-۲ کاربردهای نانوذرات پالادیم
۳۳.....	۷-۳-۲ کاربردهای نانوذرات پلاتین
۳۳.....	۸-۳-۲ کاربردهای نانوذرات روتنیم، ایریدیم و رودیم
۳۳.....	۹-۳-۲ کاربردهای نانوذرات کبالت و نیکل

۳ فصل سوم: مروری بر روش های سنتز نانوساختارهای فلزی ۳۵.....

۳۶.....	۱-۳ مقدمه
۳۹.....	۲-۳ روش سنتز شیمیایی
۴۲.....	۱-۲-۳ سنتز نانوذرات طلا
۴۲.....	۲-۲-۳ سنتز نانوذرات نقره
۴۳.....	۳-۲-۳ سنتز نانوذرات مس
۴۳.....	۴-۲-۳ پایدارسازی سطح نانوذرات
۴۴.....	۳-۳ آسیاب کاری مکانیکی
۴۵.....	۱-۳-۳ معرفی کلی دستگاه آسیاب سیاره ای پرانرژی و طرز کار آن
۴۷.....	۲-۳-۳ ویژگی های منحصر به فرد دستگاه نسبت به دستگاه های مشابه
۴۸.....	۳-۳-۳ معرفی اجزای دستگاه

۵۰	 ۱-۳-۳-۳ سیستم الکتریکی
۵۰	 ۲-۳-۳-۳ موتور ها
۵۰	 ۳-۳-۳-۳ محور و دیسک چرخان اصلی
۵۱	 ۴-۳-۳-۳ سیستم کنترل لمسی
۵۱	 ۵-۳-۳-۳ محفظه های نگهدارنده قندانی ها
۵۱	 ۶-۳-۳-۳ قندانی ها
۵۱	 ۷-۳-۳-۳ گلوله ها
۵۲	 ۸-۳-۳-۳ پروانه های خنک کننده
۵۳	 ۹-۳-۳-۳ چرخ ها و پایه ها
۵۳	 ۴-۳-۳ پارامترهای قابل تغییر در آسیاب کاری
۵۴	 ۱-۴-۳-۳ سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی ها
۵۴	 ۲-۴-۳-۳ زمان آسیاب کاری
۵۵	 ۳-۴-۳-۳ نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۵۶	 ۴-۴-۳-۳ حجم گلوله ها و پودر در داخل قندانی ها
۵۶	 ۵-۴-۳-۳ جنس، تعداد، اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
۵۷	 ۶-۴-۳-۳ جنس و اندازه قندانی ها
۵۸	 ۷-۴-۳-۳ اتمسفرهای مختلف درون قندانی ها
۵۸	 ۸-۴-۳-۳ دمای آسیاب کاری
۵۹	 ۹-۴-۳-۳ عامل کنترل فرآیند
۶۰	 ۴-۳ روش چگالش از بخار
۶۱	 ۵-۳ روش تغییر شکل پلاستیک شدید
۶۱	 ۱-۵-۳ مفهوم تغییر شکل پلاستیک
۶۲	 ۲-۵-۳ مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید
۶۳	 ۳-۵-۳ روش های تغییر شکل پلاستیک شدید
۶۴	 ۱-۳-۵-۳ فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید مواد بالک

۴ فصل چهارم : نتایج کارهای انجام شده، بحث و نتیجه گیری ۷۰

۷۱	 ۱-۴ کاهش شیمیایی نمک فلزی
۷۲	 ۱-۱-۴ مراحل آزمایشگاهی و بحث
۷۲	 ۱-۱-۱-۴ روش اول
۷۶	 ۲-۱-۱-۴ روش دوم

۲-۴ خردایش مکانیکی با آسیاب سیاره ای پرانرژی	۷۷
۱-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای مس به روش آسیاب کاری	۸۰
۲-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای روی به روش آسیاب کاری	۸۸
۳-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای آهن به روش آسیاب کاری	۹۵
۴-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای منیزیم به روش آسیاب کاری	۹۹
۵-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای منگنز به روش آسیاب کاری	۱۰۳
۶-۲-۴ بررسی نتایج آسیاب کاری گرافیت	۱۰۷
۳-۴ نتیجه گیری و پیشنهادات	۱۰۹
منابع	۱۱۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: (الف) خط گالوانیزه ورق فولاد. (ب) محصولات نهایی (فولاد مبارکه اصفهان) عمده کاربردهای ورق گالوانیزه عبارتند از: پانل‌ها و تابلوهای برق، سینی کابل، برخی از قطعات لوازم خانگی و تجهیزات آشپزخانه، مخازن، مجراهای هوا و دودکش، ناودان‌ها و لوله‌ها، بدنه و سقف سوله‌ها و سالن‌ها [۴]..... ۹
- شکل ۱-۲: جام مشهور لیکرگوس مربوط به قرن پنجم میلادی. ویژگی جالب این جام این است که وقتی نور از بیرون به آن می‌تابد، به رنگ سبز و وقتی نور از داخل به آن می‌تابد به رنگ قرمز دیده می‌شود که به دلیل وجود نانوذرات نقره و طلا و مس می‌باشد. [۱۰]..... ۱۷
- شکل ۲-۲: تصویر SEM نانوذرات صفر بعدی [۸]..... ۱۹
- شکل ۳-۲: تصویر SEM نانوذرات تک بعدی (نانوسیم‌ها) [۸]..... ۱۹
- شکل ۴-۲: نانو ورق‌های سیلیکات نیکل که در تولید باتری‌های لیتیومی به کار می‌روند. [۸]..... ۲۰
- شکل ۵-۲: نانو ساختار سه بعدی اکسید آهن که شبیه به گل است [۸]..... ۲۱
- شکل ۱-۳: مقایسه روش بالا به پایین و پایین به بالا [۱۱]..... ۳۷
- شکل ۲-۳: عوامل پایدار کننده سطح نانوذرات [۱۱]..... ۴۴
- شکل ۳-۳: دستگاه آسیاب سیاره‌ای پرانرژی ساخت شرکت نانوشات موجود در دانشگاه شاهرود..... ۴۶
- شکل ۴-۳: دیسک چرخان اصلی و محفظه‌های نگهدارنده قندانی‌ها. فیلش‌ها، جهت‌های چرخش را نشان می‌دهند..... ۴۶
- شکل ۵-۳: مکانیزم عملکرد دستگاه [۲۸]..... ۴۶
- شکل ۶-۳: منوی اصلی کنترل کننده لمسی دستگاه..... ۴۸
- شکل ۷-۳..... ۴۸
- شکل ۸-۳..... ۴۸
- شکل ۹-۳..... ۴۹
- شکل ۱۰-۳..... ۴۹
- شکل ۱۱-۳..... ۴۹
- شکل ۱۲-۳: پروانه خنک کننده موتورهای و قندانی‌ها..... ۵۲
- شکل ۱۳-۳: کاهش اندازه دانه با افزایش زمان آسیاب کاری برای آهن، آلومینیوم و نیکل [۲۹]..... ۵۴
- شکل ۱۴-۳: نحوه کاهش اندازه ذرات فلز روی نسبت به زمان در دمای اتاق و دمای نیتروژن مایع [۳۰]..... ۵۸
- شکل ۱۵-۳: تجهیزات مربوط به روش IGC برای سنتز نانوذرات فلزی [۳۲]..... ۵۹
- شکل ۱۶-۳: نمودار شماتیک تنش-کرنش یک فلز در حالت الاستیک [۳۴]..... ۶۱
- شکل ۱۷-۳: دسته بندی کلی روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید بر اساس شکل محصول. [۱۱]..... ۶۳
- شکل ۱۸-۳: شکل شماتیک فرآیند ECAP با هندسه مکعبی (مقطع چهارگوش) و زاویه کانال ۹۰ درجه [۳۴]، [۳۸]..... ۶۴
- شکل ۱۹-۳: مسیرهای مختلف اصلی برای روش ECAP [۳۴]..... ۶۶

شکل ۳-۲۰: فرآیند ECAP برای ورق های ضخیم [۳۴].....	۶۶
شکل ۳-۲۱: فرآیند پیچش با فشار بالا، از سمت راست به ترتیب: با سنبه چرخان، با قالب چرخان، نمونه تحت فرآیند [۳۹] .	۶۷
شکل ۴-۱: طیف UV-Visible به دست آمده دقایقی پس از سنتز نانوذرات مس. پیک این طیف در حدود ۴۵۰ nm قرار دارد.	۷۳
شکل ۴-۲: از بین رفتن نانوذرات مس با گذشت زمان به دلیل کلوخه ای شدن.	۷۴
شکل ۴-۳: اثر محیط های مختلف بر پایداری نانوذرات مس	۷۵
شکل ۴-۴: طیف UV_Visible مربوط به روش دوم در زمان های مختلف.	۷۷
شکل ۴-۵: آنالیز XRD نمونه مس قبل از آسیاب کاری	۸۱
شکل ۴-۶: آنالیز XRD نمونه مس (الف)	۸۱
شکل ۴-۷: آنالیز XRD نمونه مس (ب)	۸۱
شکل ۴-۸: آنالیز XRD نمونه مس (ج)	۸۲
شکل ۴-۹: آنالیز XRD نمونه مس (د)	۸۲
شکل ۴-۱۰: آنالیز XRD نمونه مس (ه)	۸۲
شکل ۴-۱۱: آنالیز XRD نمونه مس (و)	۸۱
شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM نمونه مس (الف)	۸۱
شکل ۴-۱۳: تصویر FESEM نمونه مس (ب)	۸۴
شکل ۴-۱۴: تصاویر FESEM نمونه مس (ج)	۸۵
شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM نمونه مس (د)	۸۳
شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه مس (ه)	۸۴
شکل ۴-۱۷: تصویر FESEM نمونه مس (و)	۸۶
شکل ۴-۱۸: آنالیز XRD نمونه روی قبل از آسیاب کاری	۸۹
شکل ۴-۱۹: آنالیز XRD نمونه روی (الف)	۸۹
شکل ۴-۲۰: آنالیز XRD نمونه روی (ب)	۸۹
شکل ۴-۲۱: آنالیز XRD نمونه روی (ج)	۹۰
شکل ۴-۲۲: آنالیز XRD نمونه روی (د)	۹۰
شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه روی (الف)	۸۸
شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه روی (ب)	۹۰
شکل ۴-۲۵: تصاویر FESEM نمونه روی (ج)	۹۰
شکل ۴-۲۶: تصاویر FESEM نمونه روی (د)	۹۱
شکل ۴-۲۷: آنالیز XRD نمونه آهن قبل از آسیاب کاری	۹۴

شکل ۲۸-۴: آنالیز XRD نمونه آهن (الف).....	۹۶
شکل ۲۹-۴: آنالیز XRD نمونه آهن (ب).....	۹۷
شکل ۳۰-۴: تصاویر FESEM نمونه آهن (الف).....	۹۷
شکل ۳۱-۴: تصاویر FESEM نمونه آهن (ب).....	۹۵
شکل ۳۲-۴: آنالیز XRD نمونه منیزیوم قبل از آسیاب کاری.....	۱۰۰
شکل ۳۳-۴: آنالیز XRD نمونه منیزیوم (الف).....	۱۰۰
شکل ۳۴-۴: آنالیز XRD نمونه منیزیوم (ب).....	۱۰۰
شکل ۳۵-۴: تصاویر FESEM نمونه منیزیوم (ب).....	۹۹
شکل ۳۶-۴: تصاویر FESEM نمونه منیزیوم (الف).....	۹۹
شکل ۳۷-۴: آنالیز XRD نمونه منگنز قبل از آسیاب کاری.....	۱۰۲
شکل ۳۸-۴: آنالیز XRD نمونه منگنز (الف).....	۱۰۲
شکل ۳۹-۴: آنالیز XRD نمونه منگنز (ب).....	۱۰۳
شکل ۴۰-۴: تصاویر FESEM نمونه منگنز (الف).....	۱۰۳
شکل ۴۱-۴: تصاویر FESEM نمونه منگنز (ب).....	۱۰۴

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی مس [۳]..... ۷
- جدول ۱-۲: رابطه بین قطر (d) ذره طلا، تعداد کل اتم‌ها و درصد اتم‌های سطحی. توجه شود که این مقادیر فقط برای ساختارهای شبکه FCC استخراج شده است؛ بنابراین در مورد ساختارهای بلوری دیگر این مقادیر متفاوت خواهد بود. [۱۲]..... ۲۴
- جدول ۱-۳: دستورالعمل انتخاب عامل کاهنده و شرایط واکنش برای تولید نانوذرات طلا، نقره و مس [۲۷]..... ۴۱
- جدول ۱-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای مس با آسیاب سیاره‌ای پراترزی..... ۷۹
- جدول ۲-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای روی با آسیاب سیاره‌ای پراترزی..... ۸۷
- جدول ۳-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای آهن با آسیاب سیاره‌ای پراترزی..... ۹۴
- جدول ۴-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای منیزیم با آسیاب سیاره‌ای پراترزی..... ۹۸
- جدول ۵-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای منگنز با آسیاب سیاره‌ای پراترزی..... ۱۰۲

۱ فصل اول

اهمیت فلزات و تاریخچه استفاده از آنها

۱-۱ مقدمه

فلز ماده ای جامد است که معمولاً سخت و شفاف است و دارای هدایت الکتریکی و گرمایی خوبی است. فلزات معمولاً چکش خوارند، بدین معنی که می توانند بارها با چکش یا تحت فشار از شکل خود خارج شوند بدون آنکه دچار شکستگی یا ترک شده باشند. فلزات همچنین قابلیت ذوب شدن و ریخته گری دارند و می توان آنها را به صورت مفتول درآورد.

این خصوصیات به دلیل ساختار بلوری خاص با اتم هایی است که به صورت منظم بایکدیگر ارتباط دارند و به صورت صفحاتی بر روی هم قرار گرفته اند که به اتم ها اجازه می دهد هنگام اعمال نیرو، بر روی هم بلغزند. همین امکان لغزیدن است که فلز را چکش خوار می کند. رسانایی الکتریکی آنها نیز ناشی از ساختار اتمی آنهاست. چراکه فلزات دارای هسته هایی با بار مثبت اند که توسط دریای الکترون ها احاطه شده اند و این خصوصیت به آنها اجازه می دهد که جریان الکتریکی و گرما را هدایت کنند.

با توجه به اینکه بخش عمده ای از موضوع بحث این پژوهش مربوط به آسیاب کاری فلزات می باشد، در مورد مهم ترین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی که در آسیاب کاری فلزات از اهمیت برخوردار است بحث می کنیم:

۱- خاصیت چکش خواری^۱، توانایی کشیده شدن در همه جهت ها بدون شکستن به هنگام چکش کاری^۲ یا ورق کاری^۳ است. طلا چکش خوارترین فلزات است پس از آن نقره، آلومینیوم، مس، قلع، پلاتین، سرب، روی، آهن و نیکل قرار دارد.

۱ Malleability

۲ Hammering

۳ Lamination

۲- قابلیت مفتول شدن^۱ خاصیتی است که ارتباط ظرفیتی با چکش خواری دارد و به توانایی تغییر شکل فلز به منظور تبدیل به حالت مفتول یا طناب اطلاق می شود. طلا بیشترین قابلیت مفتول شدن را دارد و نقره، پلاتین، آهن، نیکل، مس، آلومینیوم، روی، قلع و سرب در مراحل بعدی قرار دارند.

۳- قابلیت ارتجاعی^۲ توانایی بازگرداندن شکل اولیه فلز پس از یک تغییر شکل آنی است که توسط یک ضربه به وجود آمده است.

۴- سختی^۳، مقاومتی است که فلز در مقابل خراشیده شدن از خود نشان می دهد. در صورت وجود هرگونه آلودگی، سختی فلز تغییر می یابد.

فلزات از بلورهایی به اسم دانه ها^۴ ساخته شده اند. وقتی ماده ای از حالت مایع به جامد تبدیل می شود، فرآیندی با عنوان بلورینگی^۵ اتفاق می افتد. اتم ها خود را در واحدهای جامد کوچکی به اسم بلور به شکل های مکعب، هشت وجهی و غیره در می آورند. با سرد شدن ماده، این بلورها رشد یافته و تا رسیدن به بلور مجاور امتداد می یابند و در محل تقاطع یک "مرز دانه"^۶ به وجود می آورند. ساختارهایی شبه به درخت^۷ که دندریت^۸ نامیده می شود، درون بلورهای در حال سرد شدن شکل می گیرد و در جهت های مختلف درون هر کدام از بلورها گسترش می یابند. اگر فرآیند سرد شدن به آرامی انجام شود، شاخه های ثانویه دندریت ها از هم بیشتر فاصله می گیرند و فلز شکننده^۹ تر می شود؛ در حالی که اگر فرآیند سرد شدن به سرعت انجام شود، شاخه ها به هم متصل شده و ضخیم تر می شوند و فلز سخت تر می شود.

۱ Ductility

۲ Elasticity

۳ Hardness

۴ Grains

۵ Crystallization

۶ Grain frontier

۷ Tree-shaped structures

۸ Dendrites

۹ Brittle

سه نوع ساختار اتم بلوری یا آرایش درون بلورها وجود دارد. طلا، نقره، مس، سرب، آلومینیوم و نیکل، شکل مکعبی مرکز سطحی^۱ تشکیل می دهند و بنابراین دارای خصوصیت های مشابهی هستند و می توانند در زمینه های مشابهی استفاده شوند[۱].

در بخش های دیگر این فصل، ابتدا پیشینه ای از اهمیت و کاربرد فلزات و مختصری در مورد تاریخچه علم متالورژی در زندگی گذشته و امروز بشر بیان می کنیم. سپس به طور خاص در مورد فلزات مس، روی، آهن، منیزیوم و منگنز که در این پژوهش مورد توجه بوده اند بحث خواهیم کرد.

۲-۱ تاریخچه فلزات و علم متالورژی

علم شناخت و استخراج فلزات و هنر کار روی آنها را متالورژی می نامند. این تعریف که متالورژی از قدیمی ترین هنرها و یکی از جدیدترین علوم است، به خوبی تاریخچه طولانی و جالب رشته متالورژی را بیان می کند. از زمانی که بشر فلز را شناخت، متالورژی را به عنوان یک هنر فرا گرفت. این علم، فرآوری مواد معدنی از کانه های آنها (جداسازی از سنگ معدن)، ذوب، تصفیه و تولید شمش، بهبود خواص و تهیه آلیاژها و فن کاربری فلزات و شکل دادن آنها را در بر می گیرد. صنعت متالورژی در جهان از دیرباز به عنوان صنعت مادر شناخته شده و با پیشرفت های روز افزون تکنولوژی، نقش آن آشکارتر می گردد. شواهد باستان شناسی نشان می دهد که ساکنین فلات ایران، جزو اولین اقوامی بوده اند که به کشف فلزات و استفاده از آن نائل گردیده اند[۲].

دوره فلزات پس از عصر سنگ بوده و از حدود ۶ تا ۷ هزار سال پیش از هجرت آغاز شده است. به نظر می رسد که مس اولین فلزی است که به طور خالص و طبیعی و جدا از مواد معدنی مورد استفاده بشر قرار گرفته است. با نگاهی به انواع سنگهای مس، می بینیم که آنها کم و بیش از ظاهری فلزی با رنگهای الوان،

^۱ Face-Centered Cube (FCC)

نظیر نیلی، لاجوردی، سبز، طلایی و رخ برخوردار می‌باشند. این امر می‌تواند یکی از علل عمده توجه بشر اولیه به ترکیبات حاوی مس باشد. از طرفی مس به صورت خالص در طبیعت یافت می‌شود و قابلیت شکل‌پذیری مناسبی دارد [۲].

عقیده بعضی از پژوهشگران نیز این است که نخستین بار ذرات براق طلا که در کف رودخانه‌ها پراکنده بوده است، به وسیله بشر شناسایی شدند. مصری‌ها و احتمالاً هندی‌ها بیش از دیگر ملت‌ها در استخراج طلا از سنگ‌های آن توفیق داشته‌اند. در ایران نیز از دوره هخامنشی، آثار گوناگونی از طلا و نقره به ویژه در حاشیه رود جیحون و نیز در شهر همدان کشف شده است [۲].

با گذشت زمان، قلع، نقره، سرب و آنیتموان (سنگ سرمه) نیز کشف شد. فلزکاران با استفاده از آتش، سرخ کردن و سپس ذوب فلزات، آمیختن آنها را تجربه کرده، به شناخت تجربی آلیاژها توفیق یافتند. از اختلاط قلع و مس، مفرغ پدید آمده، عصر مفرغ آغاز شد. مفرغ از هنر زیبایی با مس، طلا و نقره رقابت می‌کرد و سختی و دوامش از آنها بیشتر بود و نیازهای بشر را نیز برای ساخت ابزارهای مختلف تامین می‌کرد، لذا بشر تا مدت‌ها به فکر ساختن آلیاژ یا کشف فلز جدیدی نبود [۲].

به درستی معلوم نیست که انسان نخستین بار چگونه و از کجا سنگ آهن را کشف و ذوب نمود و فلز آهن را بدست آورد، اما از شواهد امر پیداست که از ۵۰۰۰ سال پیش انسان‌های نخستین آهن را به کار می‌گرفتند و تقریباً در نصف این مدت، آهن به عنوان وسیله ای زینتی و فلزی افسانه ای از توجه خاصی برخوردار بوده است. مصریان قدیم به آهن، با-ان-پتن یا فلز بهشتی می‌گفتند [۲].

به نظر می‌رسد که ابتدا شهاب‌های آسمانی که حاوی آهن و نیکل (۱۵-۶ درصد نیکل) بوده‌اند، توسط انسانهای نخستین به کار گرفته شده‌اند. اطلاق سنگ آسمانی و فلز ستارگان به آهن نیز موید همین است. آشوری‌ها، بابلی‌ها، کلدانی‌ها و عبری‌ها به علت گران بها بودن آهن از آن در ساختن زیور آلات استفاده

می‌کردند. در عهد حمورابی (۲۷۰۰ سال پیش از هجرت)، بهای آهن هشت برابر نقره و معادل سهریج بهای طلا بوده است [۲].

در ایران قدیم نیز در دوره هخامنشی به مرور مصالح آهنی جای مصالح مفرغی را گرفت، بطوری که در اواخر این دوره، اسلحه‌های آهنی جایگزین اسلحه‌های مفرغی شدند. پیشینیان، سنگ معدن آهن را با زغال چوب مخلوط کرده، مشتعل می‌نمودند. در دوران باستان، در ایران، بین النهرین، یونان و روم مجموعاً هفت فلز شناخته و به کار برده شده‌اند که شامل مس، طلا(زر)، نقره(سیم)، آهن، سرب(آبار)، قلع(ارزیز)، جیوه(سیماب) و پلاتین می‌باشند [۲].

۱-۳-۳ معرفی خصوصیات برخی فلزات

فلزات با وجود شباهت‌هایی که نسبت به یکدیگر دارند و آنها را از غیر فلزات جدا می‌کند، هر کدام دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند. در زیر خصوصیات فلزات مس، روی، آهن، منیزیم و منگنز را که در این پژوهش مورد توجه بوده‌اند، ذکر می‌کنیم.

۱-۳-۱-۱ خصوصیات فلز مس

مس اولین عنصر شناخته شده، فلزی نسبتاً قرمز رنگ، دارای قابلیت هدایت الکتریکی و حرارتی بالایی می‌باشد. مس از پر کاربردترین فلزات در صنعت است. در صنایعی از قبیل الکترونیک (سیم‌ها، لامپ‌های پرتو کاتدی، آی‌سی‌ها، لامپ‌های خلا، کلیدها و تقویت‌کننده‌های الکترونیکی) صنایع نظامی (ساخت اسلحه)، صنایع فلزی (تهیه آلیاژها و سکه‌ها)، وسایل آشپزخانه، تصفیه آب، به عنوان واکنش‌گر در صنایع شیمیایی، تهیه سموم کشاورزی و... کاربرد دارد [۳].

مس عنصری جامد، غیر قابل احتراق و به صورت خالص در طبیعت وجود دارد. مس معمولاً در کانی‌هایی مانند آزوریت، مالاکایت، بورنیت و کالکوپریت وجود دارد و دارای دو ایزوتوپ است [۳].

مس با عدد اتمی ۲۹، به عنوان یک فلز در جدول تناوبی عناصر طبقه بندی شده است. مس اولین عنصر در گروهی که شامل نقره و طلا است، می باشد، بنابراین از آن به عنوان یک فلز با ارزش ذکر می شود.

خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول زیر فهرست شده است.

جدول ۱-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی مس [۳]

عدد اتمی	۲۹
جرم اتمی	۶۳/۵۴۶
نقطه ذوب	۱۰۴۸ °C
نقطه جوش	۲۵۶۷ °C
شعاع اتمی	۱/۵۷ Å
ظرفیت	۱۰
حالت استاندارد	جامد
شماره گروه	۱۱
انرژی یونیزاسیون	۱۳/۰۵ KJ/mol
شکل الکترونی	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^1$
شعاع یونی	۰/۷۳ Å
الکترونگاتیوی	۱/۹
حالت اکسیداسیون	۱۰
چگالی	8.96 g/cm^3
گرمای فروپاشی	۱۳/۰۵ KJ/mol
گرمای تبخیر	۳۰۰/۳ KJ/mol
مقاومت الکتریکی	$0.168 \times 10^{-7} \text{ Ohm m}$
گرمای ویژه	۰/۳۸ J/g K
دوره تناوبی	۴
ساختار بلوری	FCC

برخی دیگر از خصوصیات مس به صورت زیر است [۳]:

- ♦ فلز درخشان و رنگ مایل به قرمز
- ♦ رسانایی گرمایی و حرارتی بالا
- ♦ غیرمغناطیس
- ♦ تمایل به آلیاژ شدن، هم به صورت موجود در محلول و هم به صورت حلال
- ♦ مقاومت به خوردگی و ماندگاری خوب
- ♦ شکل گیری یک لایه محافظ اکسید در هوا و آب بر روی سطح آن
- ♦ نرمی چکش خواری و شکل پذیری بالا
- ♦ قابلیت تراشکاری خوب
- ♦ به سهولت قابلیت آبکاری شدن دارد
- ♦ ماده غذایی ضروری برای انسان
- ♦ قابلیت بازیابی بالا

۱-۳-۲ خصوصیات فلز روی

روی فلزی است با چگالی ۷/۱ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه ذوب ۴۱۹ درجه سانتیگراد و نقطه جوش ۹۱۱ درجه سانتیگراد. فلز روی یکی از فلزات اصلی در دنیای امروز است. اگرچه فراوانی زیادی ندارد (۷۶ میلیونیم پوسته زمین)، تولید سالیانه ۸/۵ میلیون تن روی آن را بعد از آهن، آلومینیوم و مس در مقام چهارم قرار داده است. بیشترین کاربرد روی، به عنوان پوشش محافظ به منظور تأخیر در خوردگی و سخت کاری سطح فولاد است، اما روی در ساخت برنج و آلیاژهای ریختگی تحت فشار روی نیز استفاده می شود. روی امروز یک فلز کارآمد است، نقطه ذوب پایین، سختی کم و استحکام متوسط دارد. مزایای اصلی آن مقاومت در برابر خوردگی، قیمت پایین و قابلیت ریخته گری عالی است. روی خالص کاربرد بسیار کمی دارد و بیشتر به صورت آلیاژی استفاده می شود[۴].

روی در دمای اتاق واکنش کمی با هوای خشک دارد، اما بالای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به سرعت اکسید می‌شود. روی توسط بیشتر اسیدها و قلیاها مورد تهاجم قرار می‌گیرد. قیمت کم و نقطه ذوب پایین روی، باعث سهولت اعمال پوشش محافظ بر سطح فولاد و چدن می‌شود[۴].

نیمی از تولید جهانی روی به شکل پوشش سطحی فلزات آهنی مصرف می‌شود. فولاد با سطح تمیز شده درون حمام روی مذاب در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد فرو برده می‌شود (گالوانیزه غوطه وری گرم) و در نتیجه لایه سطحی چسبنده، سخت و مقاوم به سایش بر سطح فولاد تشکیل می‌شود (شکل ۱-۱). روی به صورت خالص و یا با افزودنی‌هایی از قبیل سیلیسیم و آلومینیوم برای کنترل شرایط لایه و افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش به کار می‌رود. علاوه بر روش غوطه وری گرم، روش آب‌کاری و پاشش حرارتی نیز برای پوشش روی بر سطح فولاد به کار می‌رود. گالوانیزه می‌تواند از تشکیل زنگ بر سطح فولادی که در معرض هوا قرار گرفته است برای بیش از ۲۰ سال ممانعت کند[۴].



ب



الف

شکل ۱-۱: (الف) خط گالوانیزه ورق فولاد. (ب) محصولات نهایی (فولاد مبارکه اصفهان) عمده کاربردهای ورق گالوانیزه عبارتند از: پانل‌ها و تابلوهای برق، سینی کابل، برخی از قطعات لوازم خانگی و تجهیزات آشپزخانه، مخازن، مجراهای هوا و دودکش، ناودان‌ها و لوله‌ها بدنه و سقف سوله‌ها و سالن‌ها[۴]

۱-۲-۳-۱ روی به عنوان عنصر آلیاژی

روی در برنج و آلیاژهای آلومینیوم به کار می‌رود. برنجه‌ها (آلیاژهای مس-روی) با محتوای روی از چند درصد تا نزدیک به ۵۰ درصد هستند. برنج اولین آلیاژ مورد استفاده بشر بوده و امروزه هم به دلیل

استحکام، شکل پذیری آسان، مقاومت در برابر خوردگی، رنگ جذاب و قیمت متوسط آن محبوبیت دارد . در حدود ۱۰ درصد تولید جهانی روی در تولید برنج مصرف می شود[۴].

افزودن روی به آلومینیوم باعث افزایش استحکام آن می گردد. آلیاژهای آلومینیوم -روی-منیزیم با محتوای تا ۶٪ وزنی روی بیشترین استحکام را در میان گروه های آلیاژی آلومینیوم دارند و به طور وسیع در صنایع هواپیما و خودروسازی استفاده می شود. روی به عنوان استحکام بخش مفید در آلیاژهای پایه منیزیم و در قلع، نقره، طلا و آلیاژهای لحیم نیز مطرح است[۴].

۳-۳-۱ خصوصیات فلز آهن

آهن با نماد شیمیایی Fe، نام یک عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۲۶ و چگالی 7.8 g/cm^3 است که در نخستین دوره فلزهای واسطه جای دارد. آهن از نظر جرمی، بزرگترین عنصر سازنده زمین است. این عنصر مهم ترین سازنده هسته بیرونی و درونی زمین و چهارمین عنصر مهم در پوسته است. فراوانی آهن در سیاره های زمین سان مانند کره زمین، به دلیل همجواری هسته ای در ستاره های بزرگ است[۵].

آهن دارای سطوح صاف و نقره ای براق مایل به رنگ خاکستری است اما وقتی در هوا با اکسیژن ترکیب می شود به رنگ قرمز یا قهوه ای در می آید که به آنها اکسید ترکیبات آهن یا زنگ گفته می شود. کریستال های خالص آهن نرمه (نرم تر از آلومینیوم) و با اضافه کردن مقدار کمی ناخالصی مانند کربن مقدار قابل توجهی تقویت می شود. مقادیر مناسب و کمی (تا چند درصد) از فلزات دیگر و کربن، تولید فولاد می کند که می تواند ۱۰۰۰ بار سخت تر از آهن خالص باشد[۵].

Fe_{۵۶} سنگین ترین ایزوتوپ پایدار است که با عناصر سنگین تر از آهن و نیکل برای تشکیل شان به سوپر نوا احتیاج دارند. آهن فراوان ترین عنصر در غول های قرمز است، و فراوان ترین فلز در شهاب سنگ ها و در هسته فلزی متراکم در سیاراتی مثل زمین است[۵].

آهن خالص فلز است، اما به ندرت در این شکل روی سطح زمین یافت می‌شود زیرا در حضور اکسیژن و رطوبت به آسانی اکسید می‌شود. به منظور به دست آوردن فلز آهن، اکسیژن باید از سنگ معدن‌های طبیعی توسط کاهش شیمیایی حذف شود. خواص آهن را می‌توان با تولید آلیاژهایی از آن با استفاده از فلزات گوناگون (و بعضی غیر فلزها به ویژه کربن و سیلیکون) اصلاح نمود و فولادها را ایجاد کرد. هسته اتم‌های آهن تقریباً دارای بالاترین انرژی‌های اتصال در هر نوکلئون است و تنها ایزوتوپ Ni^{62} دارای انرژی بیشتر از آن می‌باشد. هرچند فراوان‌ترین نوکلیدهای پایدار همان Fe^{56} می‌باشد، این آهن از طریق همجوشی هسته‌ای در ستاره‌ها شکل گرفته‌است اگرچه اندکی انرژی کمتر نیز از طریق سنتز کردن Ni^{62} استخراج می‌گردد. شرایط در ستارگان برای ایجاد این فرآیند مناسب نیست. توزیع عنصر آهن بر روی زمین بسیار بیشتر از نیکل است و احتمالاً در تولید عنصر از طریق سوپرنوا نیز همین‌طور است. آهن (Fe^{2+} ، یون فروس) عنصر ردیابی لازمی است که تقریباً تمام موجودات زنده از آن استفاده می‌کنند [۵].

۱-۳-۳-۱ خواص مکانیکی آهن

خواص مکانیکی و آلیاژهای آن با استفاده از آزمون‌های گوناگون مانند آزمون برنیل و راکول یا آزمایش‌های مقاومت کششی ارزیابی می‌شود، نتایج این قسمت‌ها به گونه‌ای با یکدیگر سازگارند که قسمت‌های آهن اغلب برای مرتبط نمودن نتایج یک تست با تست دیگر به کار می‌رود. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که خواص مکانیکی آهن عمدتاً بستگی به خلوص دارد به گونه‌ای که خالص‌ترین کریستال‌های تک آهن که برای مقاصد تحقیقاتی تولید شده‌اند از آلومینیوم نرم ترند، افزودن تنها ۱۰ قسمت در میلیون کربن مقاومتش را دو برابر می‌کند. سختی نیز به سرعت با افزایش مقدار کربن تا ۰/۲٪ و اشباع شده تقریباً در ۰/۶٪ به سرعت افزایش می‌یابد. خالص‌ترین آهن تولید شده صنعتی (تقریباً ۹۹/۹۹٪ خلوص) دارای سختی ۲۰-۳۰ برنیل است [۵].

۴-۳-۱ خصوصیات فلز منیزیم

منیزیم فلزی است سفید نقره ای با چگالی معادل $1/74 \text{ g/cm}^3$ که از این نظر سبک ترین فلز صنعتی می باشد. نقطه ذوب آن 651°C درجه سانتیگراد و نقطه جوش آن 1105°C درجه سانتیگراد است. یکی از مشخصات بسیار مهم این عنصر در صنایع ذوب، فشار بخار زیادی است که در شرایط ذوب و آلیاژسازی احتمال تصعید و تبخیر آن را زیاد می کند [۶].

منیزیم در گروه فلزات قلیایی خاکی قرار دارد. فلزات قلیایی بسیار فعال هستند. فلزات قلیایی سبک (شامل منیزیم و بریلیم) هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، چگالی کم و استحکام مناسب برای کاربردهای ساختمانی را نشان می دهند [۶].

اگر چه منیزیم از امتیاز جرم حجمی کمتر نسبت به آلومینیوم برخوردار است اما قیمت کمتر، مقاومت خوردگی بهتر، استحکام بالاتر و شکل پذیری بیشتر آلومینیوم سبب شده است تولید جهانی آلومینیوم چهل برابر بیشتر از تولید منیزیم باشد [۶].

منیزیم با کمترین جرم حجمی، سبک ترین عنصر فلزی با استحکام کافی و مقاومت خوردگی مناسب برای کاربردهای ساختمانی است. منابع منیزیم در مقادیر زیادی در پوسته زمین و اقیانوس ها وجود دارد. منیزیم به آسانی ریخته گری، ماشین کاری و جوشکاری می شود. منیزیم چکش خواری در دمای بالا، هدایت حرارتی خوب و قابلیت جذب بالایی برای صدا و ارتعاش دارد. فعالیت شیمیایی بالای منیزیم اغلب سبب استفاده آن برای احیاء ترکیبات و حفاظت از خوردگی سایر فلزات می شود [۶].

۵-۳-۱ خصوصیات فلز منگنز

منگنز فلزی است با چگالی $4/7 \text{ g/cm}^3$ که نقطه ذوب آن 1250°C درجه سانتی گراد است. با ابداع روش فولادسازی بسمر در 1860 ، منگنز به طور وسیعی برای حذف اکسیژن و گوگرد در فولاد به کار رفت.

منگنز مقام پنجم را در تولید سالیانه (پس از فولاد، آلومینیوم، مس، روی) دارد [۷].

منگنز فلزی سخت و ترد است و مقاومت الکتریکی بالایی دارد. با همه اسیدهای معدنی واکنش می دهد. ذرات بسیار ریز منگنز آتش گیر است و در واکنش با اکسیژن و نیتروژن هوا می سوزد. پودر فلز منگنز در الکترودهای جوشکاری و مواد کمک ذوب وجود دارد. منگنز عنصر آلیاژی برای فولاد، آلومینیوم، مس و منیزیم است. ترکیبات منگنز کاربردهای گسترده مهندسی در باتری های خشک، عامل اکسید کننده در فرایند شیمیایی، رنگدانه سرامیک، افزودنی های غذا، تصفیه آب و فاضلاب دارد [۷].

۱-۳-۵-۱ کاربردهای منگنز

هنگامی که منگنز به فولاد اضافه می شود، به طور ترجیحی با اکسیژن واکنش می دهد و از ایجاد تخلخل های گازی در فولاد جلوگیری می کند. منگنز همچنین با گوگرد تشکیل رسوبات پراکنده سولفید منگنز (MnS) می دهد و مانع از تشکیل سولفید آهن (FeS) می شود. سولفید آهن باعث تردی و شکست زود هنگام فولاد می گردد. در نتیجه منگنز سختی پذیری فولاد را افزایش و استحکام آن را بالا می برد. فولاد و چدن معمولاً شامل ۰/۳٪ تا ۱٪ منگنز است و با توجه به تولید بسیار زیاد فلزات آهنی (۹۰۰ میلیون تن در سال)، چندین میلیون تن منگنز هر ساله برای آلیاژسازی فولاد و چدن مصرف می شود. منگنز معمولاً به دو صورت به فولاد اضافه می شود: فرومنگنز (۸۰٪ منگنز و ۲۰٪ آهن) یا سیلیکو منگنز (۵۵٪ منگنز، ۲۵٪ سیلیسیوم و ۲۰٪ آهن) [۷].

فولاد هادفیلد فولاد کربن بالا- منگنز بالا است؛ ترکیب این فولاد ۱۲٪ منگنز و ۱/۱٪ کربن است که استحکام و چقرمگی بالا دارد و در اثر ضربه و نیروهای وارده به شدت سخت می شود. این فولاد برای دستگاه حفاری و لایروبی به کار می رود [۷].

۲ فصل دوم

اهمیت و کاربرد نانوذرات فلزی

۱-۲ نانو چیست؟

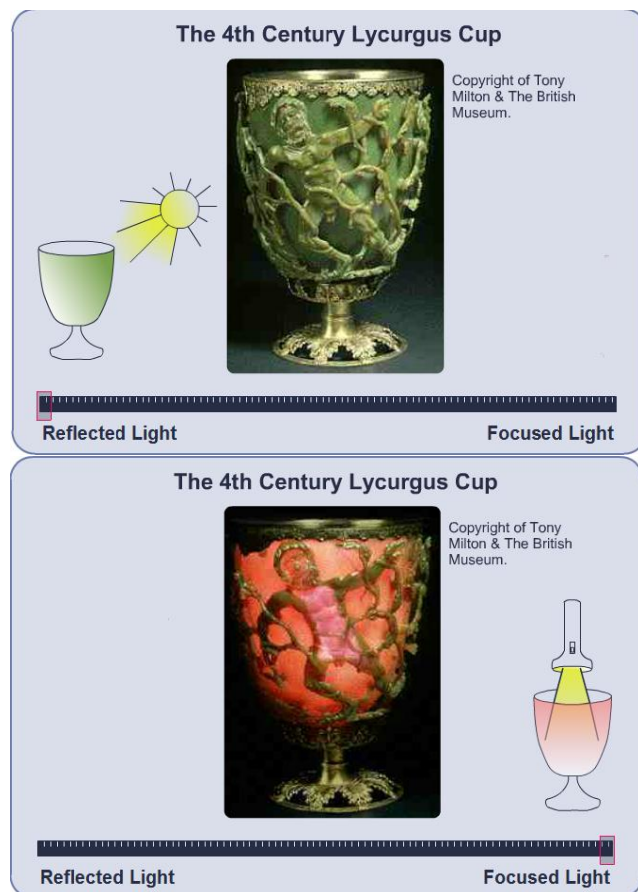
علم نانو به بیان ساده، مطالعه اصول اولیه مولکول ها و ساختارهایی با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. این ساختارها را نانومواد یا مواد نانوساختار^۱ می نامند [۸].

نانوتکنولوژی نیز، تولید کارآمد مواد، دستگاه ها و سیستم ها، با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر و همچنین بهره برداری از خواص و پدیده های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته اند. یکی از ویژگی های مهم نانوتکنولوژی، جنبه چند رشته ای آن است. این فناوری در علوم پزشکی، مهندسی، الکترونیک، زیست شناسی، شیمی، فیزیک، کنترل فرآیند و بسیاری از علوم دیگر کاربرد وسیعی دارد. اصل چند رشته ای بودن نانوتکنولوژی بیانگر این حقیقت است که این علم رشته جدیدی نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته هاست و تمام عرصه های مختلف علم و فناوری را دربرمی گیرد [۸].

۱-۱-۲ تاریخچه نانو

نانومواد قرن هاست که به طور ناخواسته مورد استفاده قرار می گیرند. با این حال، نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیست ها شیشه گران قرون وسطایی بوده اند که از قالب های قدیمی برای شکل دادن شیشه ها استفاده می کردند. البته این شیشه گران نمی دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه، رنگ آن تغییر می کند. در آن زمان برای ساخت شیشه های کلیساهای قرون وسطایی، از ذرات نانومتری طلا استفاده می شد و با این کار شیشه های رنگی بسیار جذابی به دست می آمد. این قبیل شیشه ها هم اکنون نیز، در بین شیشه های بسیار قدیمی یافته می شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه ها بر پایه این حقیقت است که خواص مواد در ابعاد نانو، با خواص آن مواد در ابعاد میکرون متفاوت است [۹].

برای ذکر نمونه ای از کاربرد نانوذرات فلزی، می توان از جام معروف لیکورگوس^۱ نام برد که مربوط به قرن پنجم میلادی است و اکنون در موزه بریتانیا نگهداری می شود. این جام در نورهای انعکاسی به رنگ سبز و در نورهای عبوری به رنگ قرمز و بنفش درمی آید. این ویژگی بر اثر توزیع ذرات کلوئیدی طلا در شیشه قلیایی و در نتیجه برهم کنش نور با نانو ذرات طلا، نقره و مس ایجاد می شود (شکل ۱-۲) [۹].



شکل ۱-۲: جام مشهور لیکورگوس مربوط به قرن پنجم میلادی. ویژگی جالب این جام این است که وقتی نور از بیرون به آن می تابد، به رنگ سبز و وقتی نور از داخل به آن می تابد به رنگ قرمز دیده می شود که به دلیل وجود نانوذرات نقره و طلا و مس می باشد [۱۰].

نمونه دیگری از کاربردهای پیشین نانومواد، شمشیرهای داماسکوس می باشد که ویژگی بارز آن ها، دارا بودن همزمان سختی و چقرمگی بالاست. این شمشیرها کامپوزیتی از نانولوله های کربن و نانو لوله های

^۱ Lycurgus

سمنتیت^۱، در یک زمینه فولادی هستند و به همین دلیل استحکام مکانیکی، انعطاف پذیری و تیزی مطلوبی دارند [۸].

اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال، ریچارد فاینمن طی یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده ای نزدیک می توانیم مولکول ها و اتم ها را به صورت مستقیم دست کاری کنیم. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که تیرانس ابعادی آنها در حد نانومتر می باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی اریک در کسلر در کتابی تحت عنوان "موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو" بازآفرینی و تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق تری در رساله ی دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانوسیستم ها، ماشین های مولکولی، چگونگی ساخت و محاسبات آنها" توسعه داد [۱۰].

۲-۱-۲ انواع ساختارهای نانویی

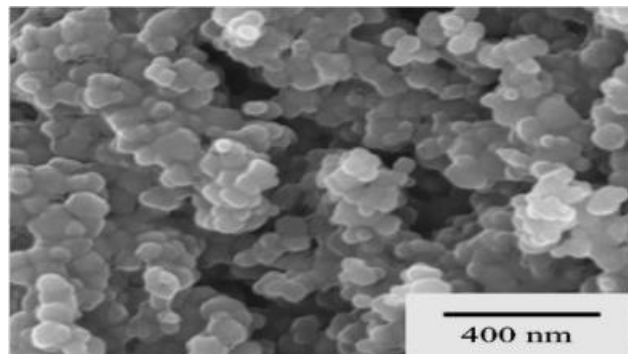
نانوساختارها را می توان در یک تقسیم بندی کلی به چهار گروه نانوساختارهای صفر بعدی، تک بعدی، دو بعدی و سه بعدی تقسیم کرد. در زیر در مورد هر کدام از این چهار نوع توضیحاتی ارائه می کنیم.

۱-۲-۱-۲ نانوساختارهای صفر بعدی

دسته اول مواد صفر بعدی هستند که شامل ذرات، نقطه های کوانتومی و نظایر آن ها با قطر کمتر از ۱۰۰ nm می باشند. نقاط کوانتومی، ذرات کوچک مواد نیمه هادی هستند. اگر این مواد به اندازه کافی کوچک شوند، تاثیرات کوانتومی ظاهر شده و میزان انرژی الکترون ها و حفره ها، می تواند کاهش یابد. از آنجایی که انرژی با طول موج ارتباط مستقیم دارد، در نتیجه خواص نوری مواد به صورت بسیار حساس،

^۱ Cementite (iron carbide)

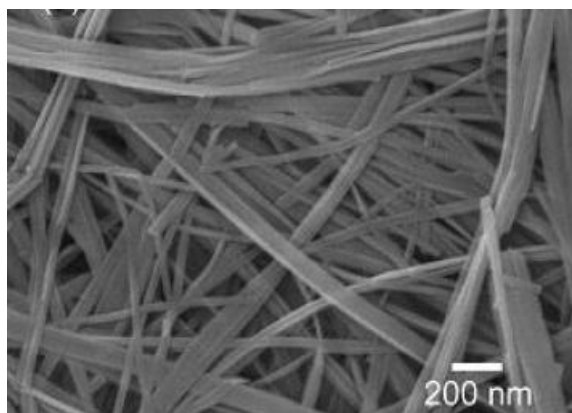
قابل تنظیم خواهد شد و می توان با کنترل ذرات، جذب یا دفع یک طول موج خاص را در یک ماده، امکان پذیر ساخت. شکل ۲-۲ نمونه ای از نانوذرات صفر بعدی را نشان می دهد [۹].



شکل ۲-۲: تصویر SEM نانوذرات صفر بعدی [۹].

۲-۲-۱-۲ نانوساختارهای تک بعدی

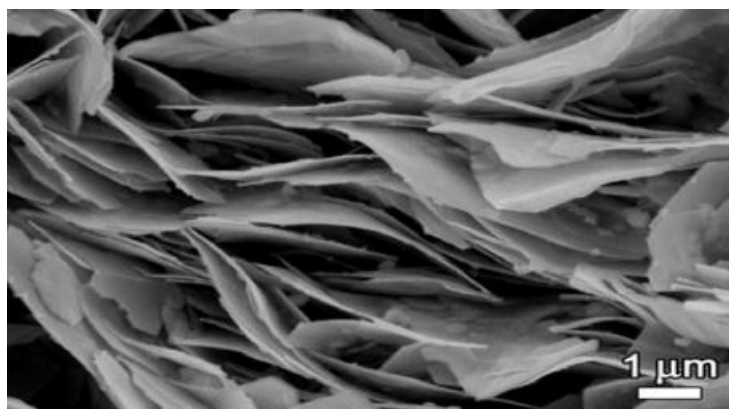
دسته دوم ساختارهای تک بعدی هستند که در دو بعد محدود بوده و در یک بعد توسعه می یابند. این ساختارها به دلیل وجود خواص ویژه مکانیکی و الکترونیکی توجه دانشمندان را به خود جلب کرده اند. نانولوله ها و نانوسیم ها در این دسته قرار می گیرند. شکل ۳-۲ نمونه ای از نانوسیم ها را نشان می دهد [۹].



شکل ۳-۲: تصویر SEM نانوذرات تک بعدی (نانوسیم ها) [۹].

۳-۲-۱-۲ نانوساختارهای دو بعدی

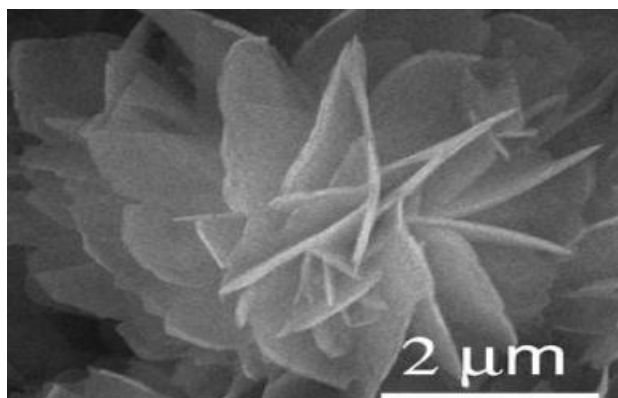
دسته سوم نانوساختارهای دوبعدی هستند که در یک بعد محدود بوده و در دو بعد دیگر گسترش می یابند. این دسته شامل لایه ها، فیلم های نازک و پوشش ها می شود که در ساخت قطعات الکتریکی، شیمیایی و مدارهای الکترونیکی ساده و مرکب کاربرد وسیعی دارند. امروزه کنترل ضخامت لایه ها تا اندازه یک اتم امکان پذیر است و ساختار این لایه ها حتی در مواد پیچیده ای مانند روان کارها شناخته شده است. تک لایه ها که قطر آنها به اندازه یک مولکول و یا یک اتم است، در علوم شیمی کاربرد وسیعی دارند. یکی از کاربردهای این لایه ها ساخت سطوحی است که خود را بازسازی کنند. شکل ۲-۴ نمونه ای از نانو ورق های سیلیکات نیکل را نشان می دهد که در تولید باتری های لیتیومی به کار می روند [۹].



شکل ۲-۴: نانو ورق های سیلیکات نیکل که در تولید باتری های لیتیومی به کار می روند [۹].

۴-۲-۱-۲ نانوساختارهای سه بعدی

دسته چهارم نانوساختارهای سه بعدی هستند که به شکل های خاصی ایجاد می شوند. در شکل ۲-۵ نمونه ای از نانوساختار سه بعدی اکسید آهن نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: نانو ساختار سه بعدی اکسید آهن که شبیه به گل است [۹].

نانومواد را گاهی اوقات وقتی که متراکم و فشرده نشده باشند، نانوپودر می نامند که اندازه دانه های آنها حداقل در یک بعد و یا معمولا در سه بعد، در محدوده $1-100 \text{ nm}$ می باشد. تحت شرایط معمولی این نانوپودرها بلورهایی را تشکیل می دهند که اندازه آنها به بزرگی 1 mm^3 است اما نشان داده شده است که این ریزدانه ها به عنوان نانوذرات، طولی کمتر از 100 nm دارند و بی شکل نیستند چرا که اتم ها در آرایشی از بلورهای مجزا، مرتب گردیده اند.

همانگونه که گفته شد، افزایش نسبت اتم های سطحی به اتم های درونی، در نانومواد باعث افزایش فعالیت شیمیایی آنها می شود اما برای حفظ خواص مطلوب این نانومواد و به منظور پیشگیری از واکنش های ناخواسته، از روش های مختلفی برای جلوگیری از واکنش اتم های سطحی با دیگر اتم ها از همان نوع، یا اتم های دیگر حاضر در محیط (مانند مولکول های هوا و...) باید از ارتباط موثر این اتم ها با یکدیگر جلوگیری به عمل آید. این کار معمولا با اضافه کردن یک پایدار کننده به منظور پوشش سطوح اتم های سطحی و یا استفاده از نانوکپسول ها و حتی استفاده از بارهای همانم سطحی بر روی اتم ها به منظور دفع الکترواستاتیکی آنها انجام می شود.

در فصل چهارم نشان خواهیم داد که چگونه استفاده از محیط آرگون در داخل محفظه آسیاب کاری، از

اکسید شدن نانوذرات فلزی جلوگیری می کند. همچنین برای جلوگیری از کلوخه ای شدن^۱ نانوذرات، از یک ماده آلی پایدار که عامل کنترل فرآیند نامیده می شود، برای پوشش سطوح تازه شکسته شده در داخل محفظه آسیاب کاری استفاده خواهیم کرد.

۲-۲ اهمیت نانوذرات فلزی

حال این سوال مطرح می شود که چرا فلزات کپه ای را به مقیاس نانو تبدیل می کنیم؟

در دهه اخیر نانوبلورهای فلزی به دلیل اندازه بی نهایت کوچک و پتانسیل مفیدشان در گستره وسیعی از صنعت و تکنولوژی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده اند. تغییر شکل نانوبلورهای فلزی می تواند خواص و کاربرد آنها را تغییر دهد. نانوذرات طلا وابسته به اندازه شان تشدید پلاسمون سطح^۲ مناسبی دارند و به طور کلی جذب SPR در ناحیه مرئی نشان می دهند. نانومیله های طلا، نانوقفس^۳ های طلا و نانوکره های تهی^۴ طلا جذب فروسرخ نزدیک^۵ دارند. نانوساختارهای نقره با گوشه و لبه های نوک تیز فعالیت پراکندگی رامان افزایش یافته با سطح^۶ مناسب و بیشتری نسبت به نانوذرات کروی (بدون لبه) نقره دارند [۱۱].

به طور معمول نانوذرات در مقیاس ۱-۱۰ نانومتر اثرهای الکترونیکی و نوری مناسبی به دلیل مسیر آزاد الکترون خواهند داشت. بنابراین با کنترل پارامترهای اساسی می توان پتانسیل های کاربردی آن ها را در زمینه های کاتالیست، الکترونیک، فوتونیک، حسگرها، علوم پزشکی و زمینه های مرتبط افزایش داد [۱۱].

آنچه باعث ظهور نانو تکنولوژی شده است، تفاوت قابل ملاحظه بین خواص فیزیکی و شیمیایی مواد توده ای

۱ Agglomeration

۲ Surface Plasmon Resonance (SPR)

۳ Nanocage

۴ Hollow Nanosphere

۵ Near infrared (NIR)

۶ Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

و نانو مواد است. این نکته زمینه تولید موادی با ویژگی های غیرمتعارف و در عین حال مطلوب را فراهم آورده و سبب شده است تا محققان به دنبال روش هایی برای کنترل اندازه، شکل، ساختار بلوری و خواص سطحی نانو مواد باشند [۸].

در مقیاس نانو، مواد شروع به تغییر رفتار می کنند و رفتار سطوح بر رفتار توده ای ماده غلبه می کند. در این مقیاس برخی روابط فیزیکی که برای مواد معمولی کاربرد دارد، تغییر می کند. دو ویژگی مهم نسبت سطح به حجم بالای مواد و تاثیرات کوانتومی نانومواد را از دیگر گروه ها متمایز می سازد. این دو عامل می تواند سبب ایجاد تغییراتی در واکنش ها، مقاومت مکانیکی و مشخصه های ویژه الکتریکی نانومواد و یا به وجود آمدن خواص جدیدی شود [۸].

همان گونه که اندازه این مواد کاهش می یابد، درصد بیشتری از اتم ها در سطح قرار می گیرد. برای مثال، اتم های موادی به اندازه ۳۰ نانومتر به میزان ۵ درصد، ۱۰ نانومتر به میزان ۲۵ درصد و ۳ نانومتر به میزان ۵۰ درصد، در سطح قرار دارد (جدول ۱-۲ مشاهده شود). در نتیجه نانومواد با ذرات کوچک تر، در مقایسه با نانومواد با ذرات بزرگ تر دارای سطح بیشتری در واحد حجم هستند. این ویژگی منجر به تغییرات عمده در شرایط شیمیایی، مکانیکی و الکترونیکی این مواد خواهد شد [۸].

غالباً این پدیده در فلزات باعث افزایش استحکام، سختی، مقاومت الکتریکی، ظرفیت گرمایی ویژه، بهبود انبساط حرارتی، خواص مغناطیسی و کاهش رسانایی گرمایی می گردد [۱۰].

از نظر شیمیایی، با توجه به بزرگ شدن نسبت سطح به حجم در این مواد، تماس ماده با سایر عناصر بیشتر شده و واکنش با آن ها افزایش می یابد [۸].

از جنبه مکانیکی نیز سطوح بین ذرات بلورها در بیشتر فلزات باعث تحمل فشارهای مکانیکی بر آنها می شود، که اگر این فلزات در مقیاس نانو ساخته شوند، با توجه به ازدیاد سطح بین کریستال ها، مقاومت

مکانیکی آن به شدت افزایش می یابد. مثلاً فلز نیکل در مقیاس نانو، مقاومت بیشتری نسبت به فولاد سخت شده دارد [۸].

به موازات تاثیر بزرگ شدن سطح، با کاهش اندازه مواد در مقیاس نانو، اثرات کوانتومی موجب تغییر در خواص نوری، الکتریکی و جاذبه ای این مواد می شود. موادی که تحت تاثیر این تغییرات قرار می گیرند، ذرات و لیزرهای کوانتومی هستند [۸].

جدول ۱-۲: رابطه بین قطر (d) ذره طلا، تعداد کل اتم ها و درصد اتم های سطحی. توجه شود که این مقادیر فقط برای ساختارهای شبکه FCC استخراج شده است؛ بنابراین در مورد ساختارهای بلوری دیگر این مقادیر متفاوت خواهد بود [۱۲].

Shell	Number of diameters	d, Au nm	Total atoms	Surface atoms	% Surface atoms
1	1d	^a 0.288	1	1	100
2	3d	0.864	13	12	92.3
3	5d	1.44	55	42	76.4
4	7d	2.01	147	92	62.6
5	9d	2.59	309	162	52.4
6	11d	3.16	561	252	44.9
7	13d	3.74	923	362	39.2
8	15d	4.32	1415	492	34.8
9	17d	4.89	2057	642	31.2
10	19d	5.47	2869	812	28.3
25	49d	14.1	4.9×10^4	5083	23.8
50	99d	28.5	4.04×10^5	2.40×10^4	5.9
100	199d	57.3	3.28×10^6	9.80×10^4	3.0

بایستی اذعان نمود که رفتارهای جدیدی که در مقیاس نانو مشاهده می گردند، لزوماً از رفتارهای مشاهده شده در اندازه های بزرگتر قابل پیش بینی نیستند. تغییرات مهم رفتاری عمدتاً ناشی از اثرات کوانتومی کاهش اندازه به علت نزدیکی و قابل مقایسه بودن اندازه ذرات و یا ریزساختارها با مقیاس طولی میانگین پدیده های فیزیکی و شیمیایی رخ می دهند.

۳-۲ کاربردهای نانوذرات فلزی

اصولا ذرات نانومتری یا به عنوان پیش سازنده برای تولید ساختارها و قطعات پیچیده به کار می روند و یا به عنوان بهبود دهنده پدیده های فیزیکی، شیمیایی و یا فرآیندهای بیولوژیکی عمل می کنند[۳].

نانوذرات فلزی نجیب^۱ با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، در کاتالیزورها، تجهیزات پلاسمونیک^۲، حسگرها و اسپکتروسکوپی استفاده می شوند. این کاربردها با کنترل نانو ساختارها و افزایش گزینش پذیری امکان پذیر است. همچنین برخی کاربردهای مهم و مفید NMNs در پیل های سوختی و حسگرهای مختلف شامل حسگرهای شیمیایی، رنگ سنجی^۳ و فلورسانس می باشد[۱۱].

نانو ذرات فلزات جدید برای تسهیل واکنش شیمیایی بسیار سودمند می باشد. این دسته از نانو ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، عملکرد کاتالیستی مناسبی دارند. چنین نانوبلور هایی به عنوان کاتالیست واکنش های اکسایش، جفت شدن کربن-کربن، انتقال الکترون، هیدروژناسیون و ... کاربرد دارند. حتی در کاربردهای کاتالیتیکی در مقیاس صنعتی فلزاتی ویژه به کار گرفته شده اند. شایان ذکر است واکنش پذیری و گزینش پذیری این نوع از کاتالیست می تواند با شکل نانوبلور کنترل شود. شکل بلور، سطح بلور را شامل می شود. همچنین شکل، تعداد اتم های مستقر شده در لبه ها و گوشه ها را تعیین می کند و در کارایی کاتالیتیکی موثر است. بهینه سازی سطح، لبه و گوشه باید معیاری برای کاتالیست های ممتاز باشد. در این قسمت از نانوکاتالیست ها به پایداری نانوذرات و عامل های پوشش سطح آن ها توجه می شود. در موارد زیادی، سطح اتم های نانوکاتالیست ها خیلی فعال هستند که شکل، اندازه و عمر آن ها را طی واکنش کالیتیکی تغییر می دهد[۱۱].

۱ Nobel Metal Nanomaterials (NMNs)

۲ Plasmonic

۳ Colorimetry

بعضی نانوبلورهای فلزی مانند Ag (نانوسیم ها و نانوميله ها) به دلیل هدایت گرمایی و الکتریکی بالا کاربردهای الکترونیکی دارند. مقاومت و هدایت جریان برای مجموعه ای از نانوميله ها با طول و پهنای مختلف اندازه گیری شده و این نتیجه به دست آمده است که مقاومت نانوميله ای با قطر ۲۰ نانومتر، دو برابر توده نقره است و نانوميله های نقره علیرغم اندازه کوچک، هدایت الکتریکی بی نظیری را نسبت به توده محلول دارند. با توجه به این خواص الکترونیکی می توان از نانوبلورها در الکترودها استفاده کرد [۱۱].

نانوسیم های فلزی در نانوقطعات الکترونیکی و الکتریکی به عنوان اتصال دهنده نیز کاربرد دارند. این نانوساختارها همچنین می توانند به عنوان حافظه نیز عمل کنند [۱۰].

امروزه، نانوذرات فلزی در صنعت الکترونیک برای پوشش دادن سطوح خازن ها نیز استفاده می شوند [۱۳].

تغییر اندازه و شکل نانوبلور فلزی اثر زیادی روی خواص مغناطیسی بنیادی آن دارد. با کوچک شدن اندازه نانوبلورها خواص جدید بسیاری کشف شده اند. در یک بلور سوپرمغناطیس، انرژی گرمایی (KT) برای تغییر جهت اسپین مغناطیسی کافی است (مثلاً از اسپین بالا به اسپین پایین) [۱۱].

۱-۳-۲ کاربردهای نانوذرات مس

نانوذرات مس می توانند در واکنش های شیمیایی به عنوان کاتالیست به کار روند، همچنین به علت هدایت الکتریکی بالا در صنایع الکترونیک مورد استفاده قرار می گیرند. این ذرات در مهندسی مواد به عنوان آلیاژ فلزی و پوشش های ضد خوردگی و سایش حائز اهمیت می باشند و در ساخت گریس و روغن های جامد نیز کاربرد دارند. یکی از موارد کاربرد نانومس به عنوان کاتالیست استفاده در سنتز ۳،۲،۱ تری آزول هاست این مواد کاربردهای زیادی در داروسازی دارند [۱۴].

اثرات کاتالیستی نانومس در واکنش کوپل شدن فنیل یدید در حضور ذرات مس (۲۰ nm) بازده ۸۹ درصد دارد، در حالی که با ذرات مس معمولی این بازده ۳۵ درصد است. علاوه بر موارد بالا نانوذرات مس

به عنوان کاتالیست در واکنش‌های زیر به کار رفته اند [۱۴] :

اکسیداسیون فنول‌ها توسط اکسیژن مولکولی، اکسیداسیون الکان تیول‌ها، واکنش کوپل شدن اپوکسی الکلیل هالیدها و همچنین بررسی شده که این نانوذرات می‌توانند فعالیت کاتالیستی اکسید روی در واکنش هیدراسیون و دهیدراسیون را بهبود بخشند. از نانوپودر خالص مس حاصل از فرایند الکترولیز همراه با تنگستن کاربید و نیتريد آلومینیوم تحت شرایط سینترینگ و فشار بالا، می‌توان آلیاژهایی با سختی بیش از حد متعارف به دست آورد [۱۴].

وقتی نانوسیال اتیلن گلیکول حاوی ۳ درصد حجمی نانوذرات مس با قطری کمتر از ۱۰ nm به آب اضافه شود، هدایت گرمایی آب تا ۴۰ درصد افزایش پیدا می‌کند [۱۴].

اهمیت دیگر این ماده خاصیت مغناطیسی یون‌های مس (II) در محیط‌های متفاوت و دماهای بالا است که منجر به تولید سرامیک‌هایی با پایه CuO شده که خواص ابررسانایی دارند [۱۴].

در سیستم‌های خنک کننده از نانوپودر مس به عنوان افزودنی برای بهبود هدایت حرارتی ترکیب جاذب استفاده شده است. نتایج حاکی از تغییر ساختار ژل سیلیکا تحت تأثیر نانوپودر مس بوده است. سطح ویژه، حجم خلل و فرج، و اندازه متوسط این مواد با افزایش مقدار نانوپودر مس بیشتر می‌شود. همچنین مقاومت در برابر انتقال جرم نیز با حضور نانوپودر مس افزایش می‌یابد [۱۴].

بر اساس مطالعات صورت گرفته در مرکز فرانیهوفر آمریکا، افزودن مقدار بسیار جزئی نانوپودر مس مانند نانوذرات آن، باعث افزایش هدایت حرارتی سیالات هادی گرما (مانند: آب و یا اتیلن گلیکول) حتی تا ۵۰ درصد می‌شود. ویژگی این محلول‌ها معلق ماندن نانوپودر مس در آنها است. از این موضوع در زمینه های صنعتی مانند: مبدل‌های حرارتی و سیالات و عملیات حرارتی فلزات استفاده می‌شود [۱۴].

نانوپودر مس همچنین در بهبود هدایت حرارتی روغن‌های خنک کننده در صنایع برشکاری موثر است.

افزودن نانوپودر مس به روغن موتور اتومبیل سبب کاهش قابل توجه در سایش اجزای درگیر شده است. به سبب ابعاد نانومتری ذرات مس این ذرات قابلیت عبور از فیلتر روغن را دارند. از طرف دیگر با قرارگیری نانوذرات مس بین دو سطح درگیر، علاوه بر جلوگیری از تماس مستقیم آنها و کاهش پایداری تأثیرات برشی سطوح بر یکدیگر، رهاسازی سریع تنش‌های تماس را نیز موجب می‌شود [۱۴].

از دیگر کاربردهای نانوپودر مس با خلوص بالا صنایع میکروالکترونیک است، به عنوان مثال می‌توان به صنعت تولید خازن، الکتروود و ترمینال‌ها اشاره نمود. از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات مس، استفاده از آنها در ساخت کامپیوترها است که باعث افزایش سرعت کامپیوترها در حد گیگاهرتز شده است. همچنین اتصال دهنده‌های مسی در اندازه نانو در IC های حافظه و CPU کامپیوتر کاربرد دارد [۱۴].

۲-۳-۲ کاربردهای نانوذرات آهن

نانوذرات آهن با توجه به گستره کاربردی وسیعی که در صنعت آب و فاضلاب دارد، در حال حاضر یکی از پرکاربردترین نانو ذرات در صنعت آب است. از نانو ذرات آهن خنثی برای تصفیه درجا و غیر درجای آب های زیرزمینی استفاده می شود [۱۵].

با توجه به گستره آلاینده های زیست محیطی به ویژه حضور ترکیبات کلردار مثل تری کلرواتیلن، دی کلرواتیلن، پلی فنیل های کلرووره و ... ناشی از فعالیت های صنعتی می توان از نانوذرات آهن و نیز نانوذرات دوفلزی آهن - نیکل و آهن - پالادیوم جهت رفع این آلودگی ها استفاده نمود . نانوذرات می توانند به عنوان عامل احیاکننده و کاتالیزور در پاکسازی تعداد زیادی از آلاینده های محیط زیست، عمل کنند [۱۵].

از جمله موادی که برای اصلاح خاک‌های آلوده استفاده می شود پودرهای آهن صفر ظرفیتی (نانو ذرات آهن) است. پاکسازی مناطق آلوده با استفاده از نانوپودرهای آهن نسبت به روش‌های سنتی نه تنها کم

هزینه تر بوده بلکه با محیط‌زیست سازگارتر است. نانوپودرهای آهن صفر ظرفیتی قادرند به مدت طولانی در سوسپانسیون آبی باقی مانده و در این مدت محل آلوده را که می‌تواند شامل خاک‌های آلوده، رسوبات فرسایشی و ضایعات جامد باشد، از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش و یا جذب و رسوب کاملاً پاک‌سازی نمایند [۱۵].

نانوذرات آهن می‌توانند به عنوان عامل احیاکننده و کاتالیزور در سمیت‌زدایی تعداد زیادی از آلاینده‌های محیط‌زیست، مانند حلال‌ها، آفت‌کش‌های آلی کلردار و بی‌فنیل‌های پلی‌کلرید عمل کنند [۱۶].

از نانو ذرات آهن برای تولید نانوفرومغناطیس نیز استفاده می‌شود. این مواد، مایع‌هایی با خاصیت مغناطیسی هستند که کاربردهای فراوانی در الکترونیک دارند [۱۷].

نانوذرات مغناطیسی از جمله آهن، دارای کاربردهای پزشکی نیز می‌باشند که می‌توان به دارورسانی هدفمند و تصویر برداری‌های پزشکی اشاره کرد [۱۱].

۱-۲-۳-۲ استفاده از نانوذرات آهن برای مقابله با سرطان پستان بدخیم

در میان انواع سرطان‌های پستان، یک نوع آن موسوم به "منفی سه‌گانه" بسیار بدخیم بوده و درمان آن دشوار است. با استفاده از داروی شیمی‌درمانی می‌توان این نوع تومورها را تا حدی کوچک کرد اما در بسیاری از بیماران تومور مجدداً رشد کرده و نسبت به داروی شیمی‌درمانی مقاومت پیدا می‌کند [۱۰].

برای حل این مشکل محققان دارویی ساخته‌اند که در ساختار آن از نانوذرات حامل دروکسوبین و رشته‌های کوتاه از آر ان ای استفاده شده‌است. این رشته آر ان ای می‌تواند یکی از ژن‌های تومور را که مسئول ایجاد مقاومت در برابر دارو است، خاموش کند. با این کار تومور مقاومت خود را نسبت به دارو از دست داده و با استفاده از داروی شیمی‌درمانی می‌توان آن را از بین برد [۱۰].

این نانودارو از سه بخش تشکیل شده‌است: هسته اصلی که نانوذره آهن است، یک رشته آر ان ای که روی

نانوذره را پوشانده و یک لایه بیرونی که عمل حفاظت از نانودارو را به عهده دارد [۱۰].

۲-۲-۳-۲ تولید نانوالکتروود دارای ظرفیت بالا برای باتری‌های یون لیتیم

خودروهای برقی برای حفظ محیط‌زیست دارای مزایای بیشتری نسبت به خودروهای بنزین‌سوز هستند، اما در حال حاضر خودروهای بنزین‌سوز با یک باک پر، مسافت بیشتری نسبت به خودروهای برقی طی می‌کنند. برای حل این مشکل، محققان با استفاده از نانوذرات آهن الکتروود جدیدی را برای باتری‌های یون لیتیم ساختند که به این خودروها کمک می‌کند تا مسافت بیشتری را طی کنند [۱۰].

۳-۳-۲ کاربردهای نانوذرات منیزیم

نانو ذرات فریتهای مغناطیسی به دلیل کاربرد های فراوان در زمینه‌های مختلف مانند حسگرهای گازی [۱۸، ۱۹]. هدایت مغناطیسی دارو [۲۰]، ذخیره اطلاعات با چگالی زیاد [۲۱]، نیمه‌رساناها [۲۲، ۲۳]، کاتالیزورها [۲۴]، فروشاره‌ها، هسته‌های سیم پیچ‌های مغناطیسی و... همواره مورد توجه محققان بوده اند. از این میان فریت منیزیم با ساختار اسپینلی دارای خواص سوپرپارا مغناطیسی منحصر به فردی است که با توجه به امکان ساخت نانوذرات آن در اندازه‌های بسیار کوچک برای بسیاری از کاربردها مانند حسگر گازی، ذخیره اطلاعات با چگالی زیاد نسبت به دیگر فریت ها بسیار مناسب ترند [۲۴].

۴-۳-۲ کاربردهای نانوذرات طلا

نانومواد طلا به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر اکسایش و سازگاری خوب، کاربردهای وسیعی در زمینه های کاتالیز، الکترونیک، فوتونیک، حسگر، بیولوژیکی و نانوپزشکی دارد. مثلاً نانوذرات Au می توانند به آسانی مولکول های پروتئین را به سطح خود جذب کنند و باعث جابجایی قله تشدید پلاسمون سطحی LSPR نانوذرات شوند. همچنین این پدیده می تواند برای تعیین آنتی ژن ها روی سطح سلول استفاده شوند و عامل های درمانی را به طور گزینش پذیر آزاد کنند. خواص و مشخصات نانومواد طلا باعث تنوع آن ها با کنترل شکل می شود [۱۱].

در روشی که ساپنا تودوکا توسعه داده است، از تغییر ایجاد شده در رنگ محلولی از نانوذرات طلا برای شناسایی حضور DNA متعلق به بیماری مننژیت استفاده می‌شود [۲۵].

نانوذرات طلا و نانومواد معدنی می‌توانند به عنوان مواد الکترودی مفید در حسگر الکتروشیمیایی استفاده شوند [۱۱].

۵-۳-۲ کاربردهای نانوذرات نقره

در فناوری نانوذرات نقره^۱، یون های نقره به صورت کلوییدی در محلولی به حالت سوسپانسیون قرار دارند که خاصیت آنتی باکتریال (ضد باکتری)، آنتی فونگاس (ضد قارچ) و آنتی ویروس دارند. از نانو ذرات نقره به عنوان دارو می‌توان در درمان بیماریهای پوستی، جوش و...، انواع زخم ها و سوختگی ها، بیماری های باکتریایی و قارچی، بیماری های گوارشی، بیماری های جنسی و... استفاده کرد [۲۶].

نقره در ابعاد بزرگتر، فلزی با خاصیت واکنش دهی کم میباشد، ولی زمانی که به ابعاد کوچک در حد نانومتر تبدیل می‌شود خاصیت میکروب کشی آن بیش از ۹۹ درصد افزایش می‌یابد، به حدی که می‌توان از آن جهت بهبود جراحات و عفونت ها استفاده کرد. نقره در ابعاد نانو بر متابولیسم، تنفس و تولیدمثل میکروارگانیسم اثر می‌گذارد. تاکنون بیش از ۶۵۰ نوع باکتری شناخته شده را از بین برده است [۲۶].

دو مکانیسم عمده نانو نقره ها عبارتند از :

۱- مکانیسم کاتالیزی : تولید اکسیژن فعال توسط نقره، این مکانیسم بیشتر درمورد کامپوزیت های نانو نقره ای صدق می‌کند که روی پایه های نیمه هادی مانند TiO_2 یا SiO_2 قرار گرفته می‌شود. در این وضعیت ذره مانند یک پیل الکتروشیمیایی عمل می‌کند و با اکسید کردن اتم اکسیژن، یون اکسیژن و با

۱ Nano Silver

هیدرولیز کردن آب، یون OH- را تولید می کند که هر دو از بنیان های فعال و از قوی ترین عامل های ضد میکربی نیز می باشند [۲۶].

۲- مکانیسم یونی: دگرگون ساختن میکروارگانیسم به وسیله تبدیل پیوند های SH — به SAg — . در این مکانیسم، ذرات نانونقره فلزی به مرور زمان یون های نقره از خود ساطع می کنند. این یون ها طی واکنش جانشینی، باندهای SH- را در جداره میکروارگانیسم به باندهای SAg- تبدیل می کنند، که نتیجه این واکنش تلف شدن میکروارگانیسم است [۲۶].

۲-۳-۶ کاربردهای نانوذرات پالادیم

پالادیم به عنوان یکی از جذاب ترین عناصر برای جذب H_2 در دمای اتاق و فشار اتمسفر معرفی شده است. به همین علت بلور پالادیوم می تواند به عنوان یک کاتالیزور در واکنش های هیدروژناسیون، هیدروژن زدایی و کراکینگ نفت خام به کار گرفته می شود. همچنین برخی واکنش های آلی مانند جفت شدن هک^۱ یا سوزوکی^۲ که منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن می گردد با بکارگیری کاتالیست PdO تسهیل می شوند. اما امروزه شاید بزرگترین استفاده Pd در مبدل کاتالیتیکی است که بیشتر از ۹۰٪ گازهای مضر خارج شده از اگزور ماشین (هیدروکربن ها، CO و NO) را به مواد مانند CO_2 یا N_2 با زیان کمتر، تبدیل می کند. همه این کاربردها می توانند با استفاده از نانوبلورهای Pd با مساحت سطح مناسب افزایش داده شوند. بنابراین به دلیل خواص کاتالیتیکی آن ها سنتز کنترل شده نانو مواد Pd مفید است. شکل عمده نانوبلورهای Pd پلی هدرن ولف^۳ می باشد. ترکیب^۴ سنتزی، Na_2PdCl_4 به دلیل پایداری در هوا و حلالیت خوب در انواع حلال ها، به عنوان رایج ترین پیش ماده معرفی و استفاده شده است [۱۱].

^۱ Heck

^۲ Suzuki

^۳ Wulff's Polyhedron

^۴ Precursor

۷-۳-۲ کاربردهای نانوذرات پلاتین

پلاتین به علت خواص استثنایی و منحصر به فرد آن کاتالیستی مناسب برای اکسایش CO در مبدل کاتالیتیکی، واکنش O_2/H_2 در پیل‌های سوختی^۱، تولید اسید نیتریک و کراکینگ نفت خام می‌باشد. همچنین پلاتین ماده ای پایدار و ارزشمند به عنوان الکتروود فلزی است. به همین دلیل پژوهش برای کاهش اندازه کاتالیست های پلاتین و بزرگ کردن سطح آن انجام شده است [۱۱].

۸-۳-۲ کاربردهای نانوذرات روتنیم، ایریدیم و رودیم

این گروه از فلزات، کاتالیست های برجسته ای برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند تصفیه نفت خام و هیدروژناسیون ترکیبات سیر نشده هستند. در میان این سه عنصر تاکنون رودیم موفق ترین عنصری می‌باشد که علاوه بر شکل های نامنظم به صورت نانومکعب، تتراهدرن، نانومیله و چند لایه ای به دست آمده اند (شناخته شده ترین آنها نانومکعب و چندلایه ای می باشد) [۱۱].

۹-۳-۲ کاربردهای نانوذرات کبالت و نیکل

کبالت و نیکل به دلیل خواص فرومغناطیس شان مورد توجه زیادی هستند. با به کار بردن میدان مغناطیسی کل نانوبلور می تواند تغییر کند. در سنتز شیمیایی و در مقایسه با فلزات قبل، شکل حاصل از نانوبلورها می تواند تنها به وسیله مطابقت ماده، کنترل سرعت های تجزیه یا کاهش و انتخاب عامل پوشاننده کنترل شود [۱۱].

۳ فصل سوم

روش های نانویی کردن، مروری بر کار دیگران

۱-۳ مقدمه

به جرأت می‌توان توسعه حیرت انگیز علوم و فناوری‌های نانو در جهان امروز را، مدیون توسعه تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده در این زمینه دانست. تجهیزات مربوط به تولید مواد نانویی، لایه نشانی، مشخصه یابی و غیره، همیشه یک گام جلوتر از نانوساختارها گسترش یافته‌اند، به گونه‌ای که بدون توسعه آنها، پیشرفت‌های کنونی در زمینه علوم و فناوری‌های نانو نیز غیرممکن می‌نمود.

هم‌اکنون دستگاه‌ها و تجهیزات فراوانی با روش‌ها و زمینه‌های کاربرد کاملاً متفاوت برای تولید مواد نانویی مورد استفاده قرار می‌گیرند، که به یکی از دو روش کلی پایین به بالا و بالا به پایین، مواد در مقیاس نانو را تولید می‌کنند.

روش بالا به پایین عبارت از کندن اجزای تشکیل دهنده یک ماده کپه‌ای، و رساندن آن به مقیاس نانو می‌باشد، که به روش‌های مختلفی از جمله خردایش مکانیکی، خردایش لیزری، لیتوگرافی و غیره قابل انجام است.

روش پایین به بالا عبارت از مرتب کردن اتم‌ها یا مولکول‌های ماده اولیه در کنار هم و رسیدن به ساختار مورد نظر در مقیاس نانو است. از جمله روش‌های پایین به بالا می‌توان به سنتز شیمیایی، سل ژل، انباشت شیمیایی بخار^۱، انباشت فیزیکی بخار^۲ و... اشاره کرد.

در شکل ۱-۳، روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا با یکدیگر مقایسه شده است.

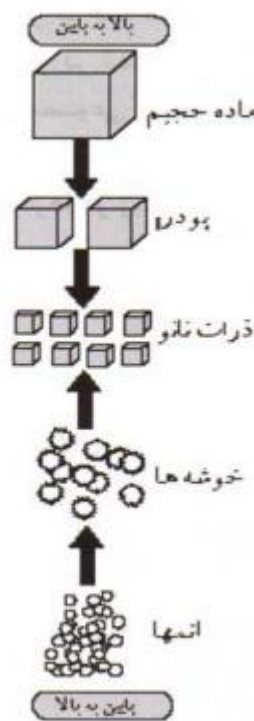
یکی از مهم‌ترین مسایل در روش‌های سنتز مختلف، تهیه نانوذرات تک‌سایز^۳ است. همچنین یک روند

^۱ Chemical Vapor Deposition (CVD)

^۲ Physical Vapor Deposition (PVD)

^۳ Monodisperse

سنتز زمانی ارزشمند است که تغییرات در اندازه^۱ ذرات محصول کمتر از ۵٪ باشد. نانوذراتی که توزیع اندازه محدود دارند، خصوصیات همگن و ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهند. تنها چنین نانوساختارهایی این قابلیت را دارند که به طور گسترده در محصولات صنعتی به کار روند. از این رو ارائه روش های سنتز نانومواد در مقیاس بالا^۲ که منجر به تولید ذرات تک‌پخش و همگن می‌شوند بسیار قابل توجه است [۱۱].



شکل ۳-۱: مقایسه روش بالا به پایین و پایین به بالا [۱۱].

مهم ترین روش‌هایی که در ساخت نانوذرات فلزی کاربرد دارند عبارتند از تخلیه قوس الکتریکی^۳، آسیاب کاری مکانیکی^۴، خردایش لیزری^۵، روش‌های شیمیایی^۶ و شیمی سبز^۷، چگالش از بخار^۱، سنتز

۱ Size Variation

۲ Large Scale

۳ Arc Discharge

۴ Mechanical Attrition

۵ Laser Ablation

۶ Chemical Method

۷ Green Chemistry

پلاسمایی^۲، تغییر شکل پلاستیکی شدید^۳، سل ژل^۴، اسپری پیرولیز^۵، تجزیه گرمایی^۶، سیم انفجاری^۷ و روش‌های زیستی.

به طور کلی انتخاب هریک از روش‌های فوق مبتنی بر تامین چند شرط و متناسب با [۳]:

الف) سایز ذرات مورد نظر، تک سایز بودن آنها، مورفولوژی، ترکیب (تک جزئی، چندین جزئی، خلوص، استوکیومتری)، بازده تولید محصول [۳].

ب) امکانات تولید ذرات یعنی میزان پیچیدگی امکانات مورد نیاز، شرایط کاری (دما، فشار، سمی بودن و غیره) و قیمت می باشد [۳].

در هر صورت سنتز نانوذرات و نانوساختارها با خواص مهندسی شده و فرآوری آنها به صورت مواد یکپارچه با کاربرد صنعتی، نیاز به داشتن اطلاعات و دانش جدید در یک سری از زمینه‌ها است که در نقطه تلاقی طیف وسیعی از علوم مختلف قرار دارد [۳].

در حال حاضر چالش‌های پژوهشی اساسی در عرصه نانوذرات به شرح ذیل می باشد [۳]:

- کنترل اندازه و توزیع اندازه نانوذرات
- مورفولوژی و خواص فیزیکی ذرات
- استفاده آنها برای یک هدف معین
- فرآوری نانوذرات و به کارگیری آنها در الکترونیک، بیوتکنولوژی، داروسازی، و حسگرها [۳].

۱ Inert Gas Condensation (IGC)

۲ Plasma Synthesis

۳ Severe plastic deformation

۴ Sol-Gel

۵ Spray pyrolysis

۶ Thermal Decomposition

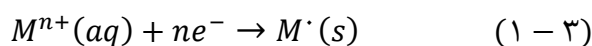
۷ Wire explosion

در ادامه برخی از روش های گفته شده را معرفی خواهیم کرد. اما با توجه به اینکه در این پژوهش، سنتز نانوذرات فلزی با استفاده از دو روش شیمیایی و آسیاب کاری مکانیکی با دستگاه آسیاب سیاره ای پرانرژی انجام شده است، این دو روش را با تفصیل بیشتری مورد بحث قرار می دهیم.

۲-۳ روش سنتز شیمیایی

سنتز شیمیایی نانوذرات در برگیرنده روش های ترسیب محصول از محلولی حاوی پیش ماده هاست. ترسیب محصول، بر پایه واکنش های رسوبی (جانشینی)، اکسایش-کاهش، گرماکافت، آب کافت، بسپارش و تراکم اتفاق می افتد [۱۱]. روش شیمیایی یک روش پایین به بالا برای سنتز نانوساختارها و از جمله نانوساختارهای فلزی است.

واکنش های اکسایش-کاهش با تغییر در عدد اکسایش اجزاء به کار رفته در واکنش همراه هستند. برای تهیه فرم نامحلول از یون فلزی در محیط آبی به طور معمول از واکنش کاهش^۱ استفاده می شود. نیم واکنش احیای فلز در زیر آورده شده است:



الکترون (ne^{-}) در معادله بالا می تواند از اکسیداسیون یک عامل کاهنده شیمیایی فراهم می شود. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی^۲، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می شوند. ترکیبی که اکسید می شود الکترون آزاد می کند و لذا عامل کاهنده^۳ نامیده می شود. در مقابل می توان گفت که ترکیب دوم (در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده) باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می شود. اینکه دو ماده در کنار یکدیگر در طی یک فرآیند اکسید و احیا نقش الکترون دهنده و

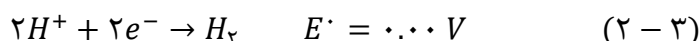
^۱ Reduction

^۲ Redox

^۳ Reducing Agent

الکترون گیرنده را بازی کنند، به پتانسیل استاندارد الکترودی^۱ مربوط است. این کمیت (E°) در اصل شاخصی از تمایل ترکیب شیمیایی جهت گرفتن و یا آزاد کردن الکترون است [۱۱].

گاز هیدروژن (H_2) همواره به عنوان یک عامل کاهنده استاندارد در شیمی شناخته می شود. مقدار E° برای نیم واکنش کاهش یون پروتون به هیدروژن صفر ولت است. واکنش مربوط در زیر آورده شده است:



برای ترکیباتی که مقادیر E° مثبت دارند، هیدروژن نقش یک کاهنده را بازی می کند. بسیاری از نمک های فلزی در محیط آبی از این دست اند [۱۱].

از دیگر ترکیبات کاهنده شیمیایی می توان به هیدرازین^۲ و نمک های بوروهیدرید با فرمول ABH_4 اشاره کرد. در یک ترکیب ABH_4 ، A بیانگر یک فلز قلیایی (معمولاً Na) است. مقدار E° برای هیدرازین و بوروهیدرید به ترتیب -2.30 و -4.80 میلی ولت می باشد. برای مثال یون $AuCl_4^-$ که معمولاً به عنوان فرم یونی محلول در آب از طلا مورد استفاده قرار می گیرد، با E° در حدود $+1$ ولت به عنوان یک اکسند قوی محسوب می شود [۱۱].

علاوه بر عوامل کاهنده فوق، بسیاری از ترکیبات دیگر توسط نمک طلا اکسید می شوند و از این رو می توانند نمک طلا را به طلای فلزی (Au^0) تبدیل کنند. بسیاری از اسیدهای آلی که با نام کربوکسیلیک اسیدها شناخته می شوند (یا در برخی موارد یون های کربوکسیلات مربوطه) و همچنین بسیاری از الکل ها می توانند نقش کاهنده را در مقابل یون طلا به عنوان یک عامل اکسند قوی بازی کنند. به عنوان یک

^۱ Standard Electrode Potential – E°

^۲ Hydrazine – N_2H_4

یون کربوکسیلاتی مرسوم، می‌توان از سدیم سیترات^۱ نام برد. علاوه بر نقش یک عامل کاهنده، سیترات همزمان نقش یک عامل پوشاننده (پایدارکننده) را نیز بازی می‌کند. یون‌های فلزی واسطه دیگر معمولاً E° مقادیر منفی‌تری دارد و لذا در خصوص انتخاب عامل کاهنده باید دقت بیشتری به‌کار گرفته شود [۱۱].

در حالت کلی واکنش‌های کاهش شیمیایی برای سنتز نانوذرات فلزی با عامل‌های کاهنده سروکار دارند که با یک نمک فلزی مطابق معادله شیمیایی زیر واکنش می‌دهد.



جدول ۱-۳ لیستی از واکنش‌گرهایی را که به‌طور معمول برای کاهش نمک‌های طلا، نقره و مس همراه با شرایط مناسب آنها نشان می‌دهد [۲۷].

جدول ۱-۳: دستورالعمل انتخاب عامل کاهنده و شرایط واکنش برای تولید نانوذرات طلا، نقره و مس

Metal species	E°/V	Reducing agent	Conditions	Rate
Au^{3+} Ag^+	$\geq +0.7$	Alcohol, polyols	$\geq 70^\circ C$	Slow
		Aldehydes, sugars	$< 50^\circ C$	Moderate
		Hydrazine, H_3PO_2	Ambient	Fast
		$NaBH_4$, boranes	Ambient	Very fast
		Citrate	$> 70^\circ C$	Moderate
Cu^{2+}	< 0.7 and ≥ 0	Polyols	$> 120^\circ C$	Slow
		Aldehydes, sugars	$70-100^\circ C$	Slow
		Hydrazine, hydrogen	$< 70^\circ C$	Moderate
		$NaBH_4$	Ambient	Fast

^۱ Sodium Citrate

۱-۲-۳ سنتز نانوذرات طلا

سنتز نانوذرات طلا با عامل های کاهنده ای از قبیل سدیم بوروهیدرید، اسید اسکوربیک در حضور سستیل تری متیل آمونیوم برمید^۱، شکرها (گلوکز، فراکتوز و ساکاروز) گزارش شده است. یک روش مرسوم برای سنتز نانوذرات طلا کاهش اسید هیدروکلوریک^۲ با سدیم سیترات^۳ است. نانوذرات طلای کروی شکل که با لایه ای از یون های AuCl_4^- یک بار منفی بر روی نانوذرات ایجاد می کند و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی از انباشته شدن نانوذرات ممانعت به عمل می آورد [۲۷].

۲-۲-۳ سنتز نانوذرات نقره

تا به حال بسیاری از روش های کاهش شیمیایی برای سنتز نانوذرات نقره از نمک نقره مورد مطالعه قرار گرفته است. واکنش هایی که در اینجا مطرح می شود، از نیترات نقره به عنوان ماده آغازین استفاده می کند. روش های کاهش شیمیایی که برای سنتز نانوذرات نقره از نیترات نقره مورد استفاده قرار می گیرد، در انتخاب نوع عامل کاهنده، مقادیر نسبی و غلظت واکنش گر ها، دما، سرعت به هم زدن و طول مدت واکنش متفاوت است. اندازه ذرات به دست آمده به شرایط واکنش بستگی دارد. محلول کلوئیدی زرد مایل به سبز (طول موج ۴۲۰ nm) با اندازه دانه ۶۰ - ۴۰ nm از کاهش با سدیم سیترات^۴ و جوشاندن به دست می آید. محلول های کلوئیدی نقره به رنگ مایل به قهوه ای یا زرد مایل به سبز، با جذب بیشینه در ۴۰۰ nm و اندازه دانه در حدود ۱۰ nm از کاهش با سدیم بوروهیدرید^۵ سرد شده با یخ و پس از آن جوشاندن به مدت یک ساعت به دست می آید. در یک روش با استفاده از هر دو عامل کاهنده سدیم سیترات و سدیم بوروهیدرید در حال جوش، یک محلول کلوئیدی با جذب در ۴۳۸ nm با اندازه دانه ۶۰ - ۸۰ nm به دست می آید. محلول کلوئیدی به رنگ زرد شفاف یا زرد مایل به سبز می تواند بسته به

۱ Cetyltrimethylammonium bromide

۲ Hydrochloroauric acid

۳ Sodium citrate

۴ Sodium citrate

۵ Sodium borohydride

طول مدت واکنش با سدیم بوروهیدرید سرد شده با یخ به دست آید [۲۷].

۳-۲-۳ سنتز نانوذرات مس

برخلاف فلزات نجیب دیگر مانند نقره و طلا، سنتز نانوذرات مس با چالش های زیادی مواجه است چرا که نانوذرات مس در حالت عادی در محلول آبی ناپایدار هستند. هر چند که، مس قیمت بسیار کمتری نسبت به نقره و طلا دارد و بنابراین از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. هنگامی که نانوذرات مس در معرض هوا قرار می گیرند، اکسایش سطحی اتفاق می افتد و در نتیجه در مدت زمان کوتاهی نانوذرات سنتز شده کلوخه ای^۱ می شوند [۲۷].

۴-۲-۳ پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت به هم چسبیدن و کلوخه ای شدن دارند. در مقابل در نانوفناوری، ما به محلول های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیازمندیم. در حالت کلی دو رویکرد برای پایدارسازی سطح نانوذرات و در نتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه فضایی^۲ بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه ای شدن اتفاق نمی افتد. جهت نیل به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت ها^۳، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می شود. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده^۴ نیز شناخته می شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان نانوذرات است. در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی^۵ یون هایی نظیر هیدروکسیل (OH^-) و پروتون (H^+) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می افتد.

^۱ Aggregation

^۲ Steric Repulsion

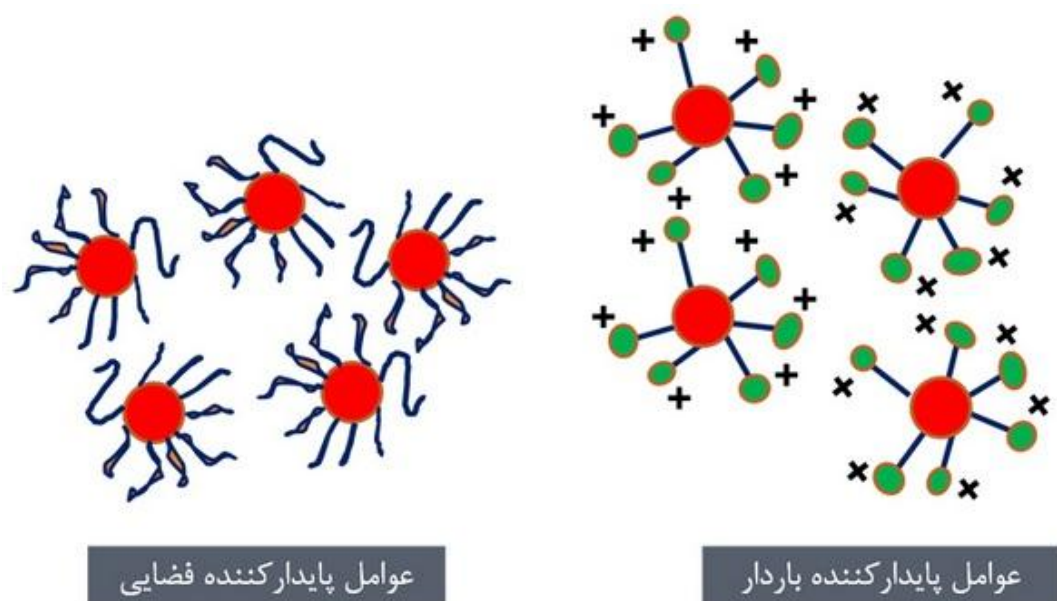
^۳ Surfactants

^۴ Capping Agents

^۵ Chemisorption

لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار بوده و یک‌دیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسیل یا پروتون در pH های بسیار بالا یا پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد. شمایی از هر دو رویکرد در شکل ۲-۳ آورده شده است. گاه نیز عامل پایدار کننده می‌تواند هر دو نقش را به‌صورت هم‌زمان ایفا نماید [۱۱].

برای جلوگیری از اکسید شدن، واکنش‌های کاهشی معمولاً تحت یک اتمسفر (آرگون یا نیتروژن)، حلال‌های آلی یا سیستم‌های میکرو امولوسیون و در حضور پلیمرهای محافظت‌کننده نیز انجام می‌شود [۲۷].



شکل ۲-۳ : عوامل پایدار کننده سطح نانوذرات [۱۱].

۳-۳ آسیاب‌کاری مکانیکی

خردایش مکانیکی می‌تواند با دستگاه آسیاب سیاره‌ای پرانرژی به عنوان یکی از انواع چهارگانه متداول دستگاه‌های آسیاب، که برای تولید نانوپودرها به روش مکانیکی یا مکانوشیمیایی، و آلیاژسازی مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، انجام شود. از مهم‌ترین مزایای تولید نانوپودرها به روش آسیاب‌کاری می‌توان به قابلیت صنعتی شدن تولید، امکان دستیابی به اندازه دلخواه برای نانوذرات، تولید نانوذرات با توزیع

اندازه یکسان، تولید نانوپودر برای طیف وسیعی از مواد و... اشاره کرد.

۳-۳-۱ معرفی کلی دستگاه آسیاب سیاره ای پرانرژی و طرز کار آن

دستگاه آسیاب سیاره ای (شکل ۳-۳) پرانرژی همانگونه که از عنوانش پیداست، مطابق شکل ۳-۴، از یک دیسک چرخان اصلی و دو قندانی چرخان که بر روی این دیسک و در خلاف جهت چرخش آن می-چرخند (مانند حرکت سیاره ها در منظومه شمسی)، تشکیل شده است؛ بنابراین هرکدام از قندانی ها دارای یک حرکت انتقالی ناشی از چرخش دیسک اصلی و یک حرکت وضعی ناشی از چرخش محفظه های نگهدارنده قندانی ها هستند. سه موتور مجزا، دیسک اصلی و هرکدام از قندانی ها را می چرخانند. تعدادی گلوله که جنس، اندازه، تعداد و توزیع اندازه ی آنها را می توان با توجه به شرایط کار انتخاب کرد، در داخل هر کدام از قندانی ها قرار داده می شود.

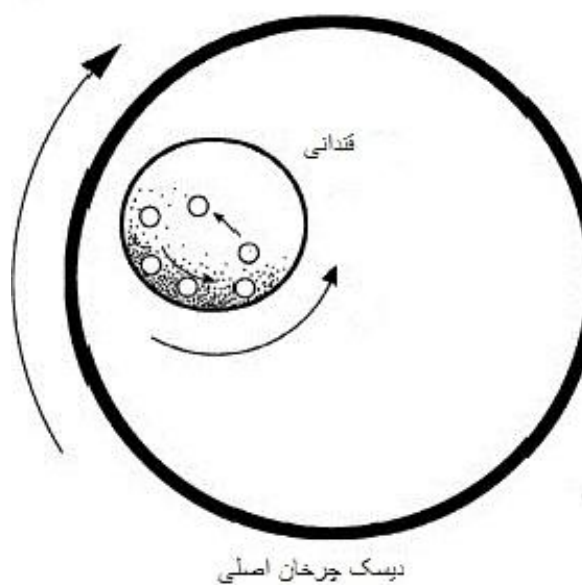


شکل ۳-۳: دستگاه آسیاب سیاره ای پرانرژی موجود در دانشگاه شاهرود



شکل ۳-۴: دیسک چرخان اصلی و محفظه های نگهدارنده قندانی ها. فلش ها، جهت های چرخش را نشان می دهند.

طرز کار دستگاه بدین گونه است که ماده اولیه به صورت پودر درون قندانی ها ریخته می شود و با چرخش دیسک اصلی و قندانی ها، گلوله های موجود در داخل آنها به پودر ضربه وارد می کنند (شکل ۳-۵).



شکل ۳-۵: مکانیزم عملکرد دستگاه [۲۸].

در هر لحظه مقدار کمی از پودر مابین گلوله‌ها، و یا گلوله‌ها و دیواره‌ی قندانی قرار گرفته و بسته به سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی‌ها، انرژی نسبتاً زیادی به آن وارد می‌شود که باعث شکستن پیوندها می‌شود.

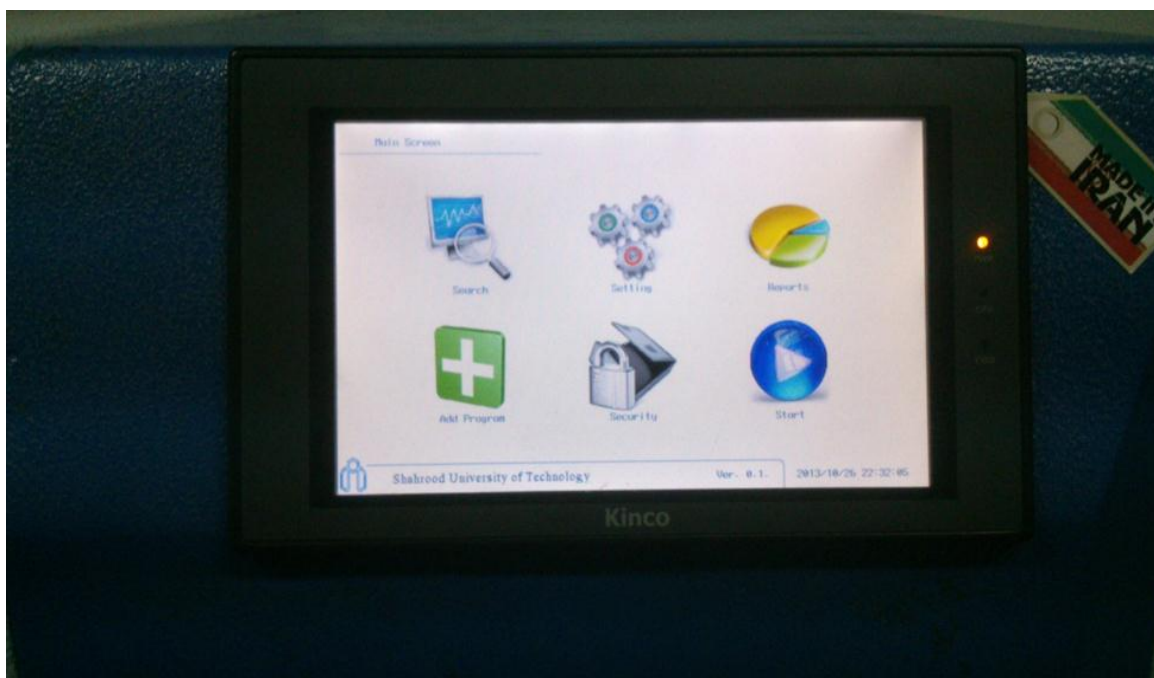
روند آسیاب‌کاری می‌تواند چندین ساعت تا چندین روز ادامه داشته باشد تا ساختار مورد نظر به دست آید. زمان بهینه‌ی آسیاب‌کاری، زمانی است که دو فرآیند خرد شدن و جوش سرد^۱، به تعادل برسند. پس از پایان زمان آسیاب‌کاری، دستگاه، خاموش شده و پودر از داخل قندانی‌ها خارج می‌شود. این دستگاه در دانشگاه شاهرود موجود می‌باشد.

۳-۳-۲ ویژگی‌های منحصر به فرد دستگاه نسبت به دستگاه‌های مشابه

برخلاف دستگاه‌های آسیاب سیاره‌ای موجود، دستگاه حاضر با دارا بودن یک موتور برای چرخش دیسک اصلی، و دو موتور دیگر برای چرخاندن هرکدام از قندانی‌ها، این امکان را فراهم می‌کند که نسبت دور چرخش دیسک اصلی به دور چرخش قندانی‌ها به صورت دلخواه تعیین گردد؛ در صورتی که دستگاه‌های آسیاب سیاره‌ای موجود، دارای یک موتور می‌باشند که دیسک اصلی را می‌چرخاند و نیروی آن توسط تسمه یا چرخ‌دنده یا غیره به قندانی‌ها نیز منتقل می‌شود، و بنابراین علاوه بر اتلاف مقدار قابل توجهی از انرژی موتور و ایجاد آلودگی صوتی در محیط کار، نسبت دور دیسک اصلی به قندانی‌ها، مقداری ثابت و غیر قابل تغییر است.

این دستگاه همچنین با استفاده از یک صفحه‌ی لمسی، کنترل و برنامه‌ریزی می‌شود (شکل ۳-۶). از امکانات این کنترل کننده لمسی، می‌توان به قابلیت ذخیره هشت برنامه در حافظه آن، و تنظیم زمان روشن و خاموش شدن دستگاه به صورت دلخواه اشاره کرد.

^۱ Cold Welding



شکل ۳-۶: منوی اصلی کنترل کننده لمسی دستگاه

۳-۳-۳ معرفی اجزای دستگاه

در شکل‌های ۳-۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ اجزای دستگاه به صورت کلی نشان داده شده است.



شکل ۳-۸



شکل ۳-۷



شکل ۱۰-۳



شکل ۱۱-۳



شکل ۹-۳

۱) دریچه مربوط به سیستم الکتریکی (۲) کلید اصلی روشن و خاموش کردن دستگاه (۳) صفحه لمسی کنترل کننده (۴) درب دستگاه (۵) دستگیره (۶) کشوی لوازم یدکی (۷) پایه‌ها (۸) دیسک چرخان اصلی (۹) محور اصلی (۱۰) دیسک پایینی نگهدارنده قندانی (۱۱) دیسک بالایی نگهدارنده قندانی (۱۲) میله‌های نگهدارنده قندانی (۱۳) قندانی (۱۴) پروانه خنک کننده موتورها و قندانی‌ها (۱۵) جک برای باز و بسته کردن درب دستگاه (۱۶) موتور چرخاننده یکی از قندانی‌ها که از زیر بر روی دیسک چرخان اصلی سوار شده است (۱۷) نمونه‌های مختلفی از قندانی‌ها (۱۸) گلوله‌ها در داخل قندانی

در زیر، توضیحاتی در مورد اجزای دستگاه ارائه می‌شود.

۱-۳-۳-۳ سیستم الکتریکی

سیستم الکتریکی این دستگاه در سمت چپ دستگاه و در داخل بدنه آن تعبیه شده است. نیروی محرکه کل دستگاه، با وصل کردن دوشاخه آن به برق سه فاز تامین می‌شود. سیم و بقیه اجزای الکتریکی دستگاه، به گونه‌ای انتخاب شده است که بتواند بدون گرم شدن، جریان مورد نیاز دستگاه را از درون خود عبور دهد.

۲-۳-۳-۳ موتورها

همانگونه که اشاره شد، دستگاه دارای یک موتور مجزا (موتور اول)، برای چرخاندن دیسک اصلی است که در زیر آن قرار گرفته است؛ و دو موتور دیگر (موتور دوم و سوم) که از زیر به دیسک چرخان اصلی متصل شده و خود، توسط نیروی موتور اول به همراه دیسک اصلی می‌چرخند، باعث چرخش هر کدام از قندانی‌ها می‌شوند.

هر کدام از موتورها می‌توانند به صورت چپگرد یا راستگرد چرخش کنند. اما باید توجه شود که در آسیاب‌کاری سیاره‌ای، باید جهت چرخش موتور اول با موتورهای دوم و سوم در خلاف جهت هم باشد تا آسیاب‌کاری به صورت موثر انجام شود.

۳-۳-۳-۳ محور و دیسک چرخان اصلی

دیسک چرخان اصلی دستگاه، توسط موتور اول به صورت راستگرد یا چپگرد می‌چرخد. محفظه‌های نگهدارنده قندانی‌ها، بر روی دیسک چرخان اصلی قرار گرفته است.

محور اصلی دستگاه نیز، دیسک چرخان اصلی را به بدنه متصل می‌کند.

۴-۳-۳-۳ سیستم کنترل لمسی

هرگونه کنترل و برنامه‌ریزی موتورهای دستگاه، توسط این سیستم انجام می‌شود.

از امکانات این سیستم می‌توان به امکان جستجو در میان عملیات آسیاب کاری انجام شده، امکان تنظیمات کاربرد صفحه لمسی، ارائه گزارش کارهای انجام شده، امکان افزودن برنامه به حافظه سیستم، و امکان تعبیه قفل الکترونیکی توسط کاربر، اشاره کرد.

۵-۳-۳-۳ محفظه های نگهدارنده قندانی ها

محفظه‌های نگهدارنده قندانی‌ها، از دیسک‌های نگهدارنده پایینی و بالایی و میله‌های نگهدارنده تشکیل شده است. قندانی بر روی دیسک نگهدارنده پایینی و مابین میله‌ها قرار می‌گیرد و دیسک نگهدارنده بالایی بر روی قندانی بسته می‌شود تا آن را در جای خود سفت نگه دارد.

۶-۳-۳-۳ قندانی ها

قندانی‌ها، محفظه‌هایی استوانه‌ای شکل با جنس و ابعاد متفاوتند که گلوله‌ها و پودر مورد نظر، درون آنها ریخته شده و بر روی دستگاه آسیاب بسته می‌شود (شکل ۱۱، ۱۰-۳).

جنس و ابعاد قندانی‌ها می‌تواند بسته به پودری که قرار است آسیاب بشود، انتخاب شود. قندانی‌ها باید در مقابل سایش گلوله‌ها مقاوم باشند. قندانی‌های موجود، معمولاً از جنس استیل یا تفلون پلی‌آمید هستند. درب قندانی‌ها دارای لاستیک‌های مخصوصی است که از ورود و خروج مواد یا گاز جلوگیری می‌کند. برخی از قندانی‌ها دارای شیرهای ورودی و خروجی است و می‌توان در داخل آنها گاز تزریق کرد و یا خلا ایجاد کرد.

۷-۳-۳-۳ گلوله ها

گلوله‌های کروی شکل، به همراه پودر در داخل قندانی‌ها ریخته می‌شود. با چرخش دیسک چرخان اصلی و قندانی‌ها، گلوله‌ها به پودر ضربه می‌زنند. در حقیقت انرژی ناشی از چرخش موتورها، توسط گلوله‌ها به پودر وارد می‌شود.

جنس گلوله‌ها، باید به اندازه‌ای سخت باشد که در حین آسیاب‌کاری دچار تغییر شکل یا خردشدگی نشود، در غیر این‌صورت، باعث ورود آلودگی به داخل پودر خواهد شد؛ برای همین منظور، جنس گلوله‌ها معمولاً از استیل انتخاب می‌شود. گلوله‌ها می‌توانند دارای قطره‌های متفاوتی باشند.

۸-۳-۳-۳ پروانه های خنک کننده

دو پروانه خنک کننده برای خنک نگه داشتن سیستم الکتریکی و موتورهای دستگاه در نظر گرفته شده است؛ که به محض روشن کردن دستگاه، شروع به کار کرده و هوا را از داخل دستگاه به طرف بیرون هدایت می‌کنند (شکل ۳-۱۲).



شکل ۳-۱۲ : پروانه خنک کننده موتورها و قندانی‌ها

۹-۳-۳-۳ چرخ ها و پایه ها

چرخ‌هایی در زیر دستگاه وجود دارد که حمل و نقل دستگاه را در مکان‌های صاف، به راحتی ممکن می‌سازد.

همچنین پایه‌هایی برای ثابت کردن دستگاه در زیر آن وجود دارد که با چرخاندن پیچ‌شان، بر روی زمین قرار می‌گیرند و چرخ‌های دستگاه از روی زمین جدا می‌شود.

۴-۳-۳ پارامترهای قابل تغییر در آسیاب کاری

پارامترهای مختلفی در ساختار پودر حاصل از آسیاب کاری موثر است، که در زیر شرح داده می‌شود:

۱-۴-۳-۳ سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی ها

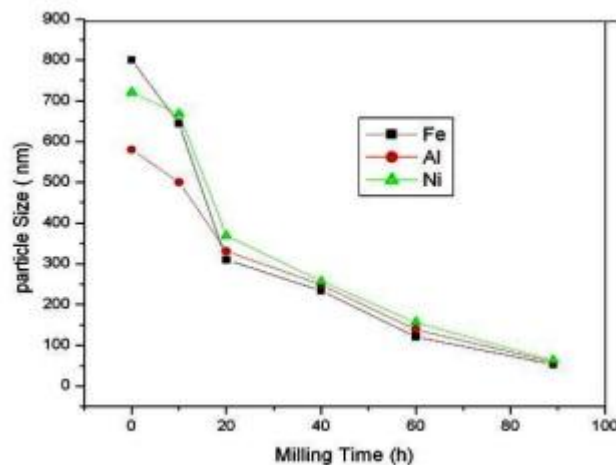
میزان انرژی وارد شده به پودر و تعداد ضربات در واحد زمان، به سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی‌ها بستگی دارد. اگر سرعت چرخش از یک مقدار کمینه‌ی معین کمتر باشد، گلوله‌ها، انرژی لازم برای ضربه زدن به پودر را ندارند؛ در این صورت هرچقدر هم که زمان آسیاب‌کاری افزایش یابد، پودر به صورت مناسب خرد نخواهد شد. با افزایش سرعت چرخش از این مقدار کمینه تا یک مقدار بیشینه معین (بازه سرعت چرخش موثر)، گلوله‌ها به صورت موثر به پودر ضربه وارد می‌کنند؛ اما بسته به اینکه سرعت آسیاب‌کاری در این بازه چقدر باشد، ساختارهای متفاوتی برای پودر آسیاب شده به دست خواهد آمد. بازه سرعت چرخش موثر، به بقیه پارامترها بستگی دارد و ممکن است در آسیاب‌کاری‌های مختلف متفاوت باشد. اگر سرعت چرخش، از مقدار بیشینه در بازه سرعت چرخش موثر بیشتر باشد، گلوله‌ها به دلیل نیروی گریز از مرکز به دیواره قندانی چسبیده و به صورت موثر به پودر ضربه نمی‌زنند و بنابراین عمل آسیاب‌کاری به صورت موثر انجام نمی‌شود.

نسبت سرعت چرخش قندانی‌ها به دیسک اصلی نیز می‌تواند در ساختار نهایی به دست آمده موثر باشد. در دستگاه‌های آسیاب سیاره‌ای موجود، نسبت سرعت چرخش قندانی‌ها به دیسک اصلی، ثابت و معمولاً

۱/۸ به ۱ می‌باشد. در این دستگاه این نسبت توسط کاربر تنظیم می‌شود.

۲-۴-۳-۳ زمان آسیاب کاری

به محض شروع به کار دستگاه آسیاب، عمل خرد شدن پودر شروع می‌شود و پیوندهای بین اتم‌ها یا مولکول‌های پودر، شکسته می‌شوند. زمان‌های آسیاب کاری مختلف، می‌تواند باعث تشکیل اندازه دانه‌ها و ساختارهای متفاوت شود. در شکل ۳-۱۳ نحوه کاهش اندازه دانه، با افزایش زمان آسیاب کاری برای سه فلز آهن، آلومینیوم و نیکل مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۱۳: کاهش اندازه دانه با افزایش زمان آسیاب کاری برای آهن، آلومینیوم و نیکل [۲۹]

همزمان با شکستن پیوندها، عمل جوش سرد نیز اتفاق می‌افتد که باعث جلوگیری از کاهش اندازه بلور می‌شود؛ پس از مدتی به دلیل به تعادل رسیدن این دو فرآیند، افزایش زمان آسیاب کاری تاثیری بر کاهش اندازه بلور ندارد که به این زمان، زمان بهینه آسیاب کاری گفته می‌شود؛ اگر زمان آسیاب کاری بیش از این مدت ادامه یابد، نه تنها تاثیری بر کاهش اندازه بلور ندارد، بلکه امکان ورود آلودگی به پودر و همچنین کلوخه ای شدن نانوذرات تشکیل شده را افزایش می‌دهد.

زمان بهینه، به جنس پودری که آسیاب می‌شود و همچنین بقیه پارامترها که در آسیاب کاری موثر هستند، بستگی دارد.

۳-۴-۳-۳ نسبت وزنی گلوله ها به پودر^۱

این نسبت با تقسیم کردن وزن کل گلوله ها به وزن کل پودری که در داخل قندانی قرار می گیرد، محاسبه می شود. اگر نسبت وزنی گلوله ها به پودر مناسب باشد، عمل آسیاب کاری در زمان کمتری به نتیجه می رسد و ساختار به دست آمده یکنواختی بیشتری خواهد داشت؛ زیرا انرژی گلوله ها باید به مقدار کم پودر وارد شود. اگر این نسبت کمتر از یک مقدار بهینه باشد، انرژی گلوله ها باید بین مقدار زیاد پودر تقسیم شود و این کار از خرد شدن مناسب پودر جلوگیری می کند و ضمن اینکه زمان آسیاب کاری افزایش می یابد، ساختار به دست آمده، دارای یکنواختی کمتری در اندازه بلورک ها خواهد بود. همچنین اگر این نسبت بیشتر از یک مقدار بهینه باشد، با توجه به اینکه مقداری از پودر پس از آسیاب کاری به گلوله ها و دیواره قندانی می چسبد، مقدار پودر حاصل، ناچیز خواهد بود.

در آسیاب کاری سیاره ای این نسبت معمولاً ۲۰ به ۱ انتخاب می شود؛ اما بسته به میزان شکنندگی و چکش خواری پودر و با توجه به پارامترهای دیگر، می توان آن را تغییر داد.

۴-۴-۳-۳ حجم گلوله ها و پودر در داخل قندانی ها

حجم داخل قندانی ها نباید بیش از حد با گلوله ها و پودر پر شود؛ زیرا در این صورت گلوله ها امکان حرکت آزادانه و ضربه زدن به پودر را نخواهند داشت. بهتر است حدود ۸۰٪ حجم قندانی برای حرکت گلوله ها خالی باشد و فقط ۲۰٪ آن با گلوله ها و پودر پر شود. اما تغییر اندکی در این نسبت ها، باعث تولید ساختارهای متفاوتی خواهد شد.

۵-۴-۳-۳ جنس، تعداد، اندازه و توزیع اندازه گلوله ها

همانگونه که اشاره شد، جنس گلوله ها باید به اندازه کافی سخت باشد تا تحمل ضربات شدید را داشته باشد و دچار خرد شدگی و تغییر شکل نشود؛ در غیر این صورت، پودر دچار آلودگی شده و آسیاب کاری به

^۱ Ball to Powder Weight Ratio

صورت موثر انجام نمی‌شود. جنس گلوله‌ها را می‌توان از استیل یا هر ماده مقاوم دیگر انتخاب کرد.

اگر تعداد گلوله‌ها زیاد باشد، تعداد ضربات وارد شده به پودر در واحد زمان نیز زیاد است اما انرژی ضربات کم خواهد بود؛ زیرا گلوله‌ها به همدیگر برخورد می‌کنند و سرعت آنها قبل از برخورد به پودر کاسته می‌شود. اگر تعداد گلوله‌ها کم باشد، نتیجه برعکس قابل انتظار است؛ یعنی تعداد ضربات در واحد زمان، کم، و انرژی ضربات زیاد خواهد بود. در حالت کلی، تعداد گلوله‌ها باید با حجم قندانی متناسب باشد. در برخی از کارهای گزارش شده، حتی از یک گلوله در داخل قندانی نیز استفاده می‌کنند؛ اما آنچه که مسلم است این است که تعداد گلوله‌ها در داخل قندانی، بر ساختار به دست آمده تاثیر دارد.

اگر اندازه گلوله‌ها زیاد باشد، بسته به سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی‌ها، انرژی منتقل شده به پودر در هر برخورد نیز زیاد خواهد بود. کوچک بودن تعداد گلوله‌ها نیز نتیجه برعکسی در پی دارد. اما با توجه به حجم محدود قندانی، اگر اندازه گلوله‌ها زیاد باشد، باید تعداد آنها کم باشد که در این صورت تعداد ضربات در واحد زمان نیز کم خواهد بود؛ و اگر اندازه گلوله‌ها کم باشد، تعداد آنها می‌تواند زیاد باشد. اندازه گلوله‌ها نیز از عواملی است که در ساختار نهایی به دست آمده موثر است.

توزیع اندازه گلوله‌ها می‌تواند یکسان (همه گلوله‌ها به یک اندازه) و یا متفاوت (دو، سه یا چهار نوع قطر مختلف) باشد. در صورت یکسان بودن اندازه گلوله‌ها، انرژی ضربات وارد شده به پودر در هر ضربه تقریباً یکسان است.

۳-۴-۶ جنس و اندازه قندانی‌ها

جنس قندانی‌ها نیز همانند گلوله‌ها باید سخت و در برابر ضربات مقاوم باشد، در غیر این صورت، آلودگی وارد پودر می‌شود. جنس قندانی‌ها به صورت مرسوم از تفلون پلی آمید و یا استیل انتخاب می‌شود؛ اما از هر ماده مقاوم دیگر نیز می‌توان برای ساختن قندانی استفاده کرد. قندانی‌های مختلف، با توجه به میزان

سختی و مقدار آلودگی که وارد پودر می‌کنند، می‌توانند در ساختار نهایی پودر موثر باشند.

اگر اندازه قندانی‌ها با ثابت نگه داشتن اندازه، تعداد و توزیع اندازه گلوله‌ها افزایش یابد، گلوله‌ها آزادی بیشتری برای حرکت در داخل قندانی به دست می‌آورند. بنابراین با ثابت بودن سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی‌ها، انرژی وارد شده از طرف گلوله‌ها به پودر افزایش می‌یابد اما تعداد ضربات در واحد زمان کاهش خواهد یافت، که این عامل نیز در ساختار نهایی به دست آمده، تاثیرگذار خواهد بود. کاهش اندازه قندانی، با ثابت نگه داشتن پارمترهای دیگر، نتیجه برعکس را در پی خواهد داشت.

۷-۴-۳-۳ اتمسفرهای مختلف درون قندانی‌ها

در حالت کلی به دو دلیل از گازهای مختلف در محیط داخل قندانی استفاده می‌شود.

یا اینکه گاز فعالی وارد محیط داخل قندانی می‌شود تا در حین انجام عمل آسیاب‌کاری، با پودر داخل قندانی وارد واکنش شده و در طی یک فرآیند مکانوشیمیایی، محصول دیگری تولید شود.

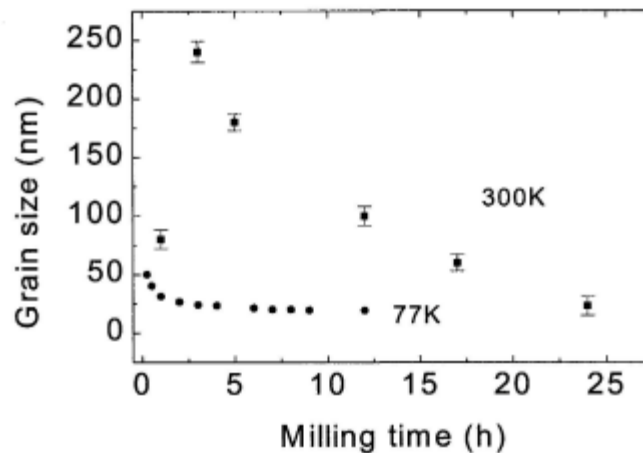
و یا اینکه به منظور حذف اکسیژن هوا از محیط داخل قندانی و جلوگیری از واکنش آن با پودر، گاز بی اثری مانند آرگون یا نیتروژن وارد محیط قندانی می‌شود (به عنوان مثال، در آسیاب‌کاری فلزات خالص، برای جلوگیری از تشکیل فازهای اکسید فلزی). همچنین برای حذف اکسیژن هوا می‌توان در محیط داخل قندانی خلا ایجاد کرد.

بنابراین اتمسفر داخل قندانی نیز در ساختار محصول نهایی موثر خواهد بود.

۸-۴-۳-۳ دمای آسیاب‌کاری

به هنگام چرخش دستگاه و در اثر برخوردهای پرانرژی بین گلوله‌ها با دیواره و بین خود گلوله‌ها، دمای داخل محفظه قندانی افزایش می‌یابد. این افزایش دما در برخی از عملیات آسیاب‌کاری از قبیل آلیاژسازی مکانیکی و یا عملیات مکانوشیمیایی، مفید و حتی ضروری می‌باشد.

از طرف دیگر با کاهش دما، شکنندگی مواد افزایش می‌یابد و فرآیند جوش سرد نیز به کندی صورت می‌گیرد. بنابراین کاهش دما باعث می‌شود که در زمان کمتری به اندازه‌های کوچک‌تر دست پیدا کنیم. اثر کاهش دما در کاهش اندازه ذرات برای فلز روی در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۴: نحوه کاهش اندازه ذرات فلز روی نسبت به زمان در دمای اتاق و دمای نیتروژن مایع [۳۰]

۳-۴-۳-۹ عامل کنترل فرآیند^۱

در موادی که قابلیت چکش‌خواری بالایی دارند، پدیده جوش سرد به قدری زیاد است که حتی با افزایش زمان آسیاب‌کاری، از کاهش اندازه ذرات جلوگیری می‌کند. برای رفع این مشکل، سطح تازه شکسته شده که تمایل زیادی به ایجاد دوباره پیوند با ذرات دیگر و یا با اجزای آسیاب دارد، به وسیله یک ماده آلی پوشش داده شده و مانع ایجاد پیوند می‌شود. این ماده آلی که به آن عامل کنترل فرآیند گفته می‌شود، باید از لحاظ شیمیایی پایدار بوده و هیچ گونه واکنشی بین آن و ذرات پودر رخ ندهد. انتخاب عامل کنترل فرآیند به نوع پودر و دیگر پارامترهای آسیاب‌کاری بستگی دارد و نوع انتخاب، می‌تواند در ساختار نهایی به دست آمده اثرگذار باشد. اسید استئاریک^۲، اتیلن بیس استئارامید^۳ و... نمونه هایی از عامل‌های کنترل فرآیند می‌باشد [۳۱].

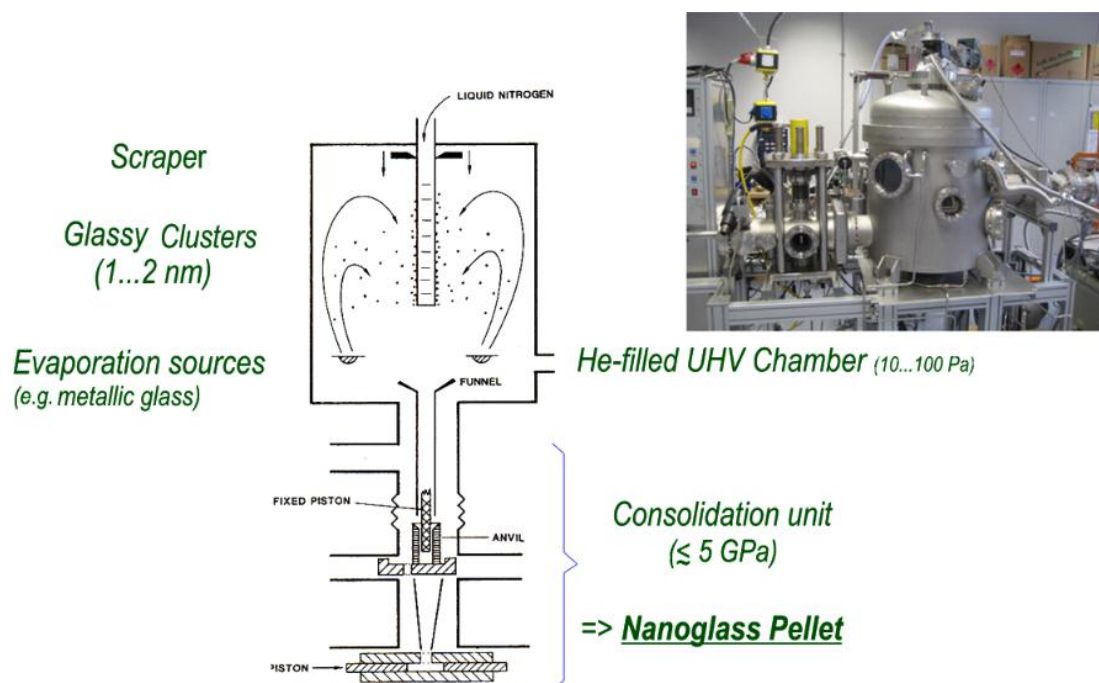
^۱ Process Control Agent (PCA)

^۲ Stearic Acid (SA)

^۳ Ethylene Bis-Stearamide (EBS)

۳-۴ روش چگالش از بخار

در این روش، فلز یا ترکیبی از فلزات درون محفظه ای که تا حد بسیار بالایی خلا شده است^۱، بخار می شود و سپس با یک گاز بی اثر مثل آرگون یا هلیوم با فشار نسبتاً کمی پر می شود. برای تبخیر فلز از یک بوته استفاده می شود. گرمای مورد نیاز برای ذوب کردن فلز توسط المنت مقاومتی تامین می شود. جریانی از گاز بی اثر نانوذرات تبخیر شده را به طرف سطح تجمع ذرات می برد که با چرخش نیتروژن مایع یا آب، خنک می شود. نانوذرات فلزی تبخیر شده در اثر برخوردهای بین اتمی با اتم های گاز بی اثر، انرژی جنبشی خود را از دست داده و به صورت گازی متراکم شده و نانوذرات فلزی در فاز گاز را تشکیل می دهند. نانوذرات تشکیل شده توسط یک خراشنده^۲ از سطح تجمع خراشیده می شود. در برخی موارد، نانوذرات تشکیل شده تحت خلا بسیار بالا به صورت قرص^۳ در آورده می شود. شکل (۳-۱۵) [۳۲].



شکل ۳-۱۵: تجهیزات مربوط به روش چگالش از بخار برای سنتز نانوذرات فلزی [۳۳]

۱ Ultra High Vacuum (UHV)

۲ Scraper

۳ Pellet

۳-۵ روش تغییر شکل پلاستیک شدید

دنیای نانو مواد را از یک دیدگاه می توان به دو دسته اصلی مواد نانو اندازه و مواد نانوساختار دسته بندی نمود. مواد نانو اندازه به این معنی است که ماده مورد نظر دارای ابعاد نانومتری است که می تواند به صورت نانوذرات (مانند نانولوله های کربنی و یا نانو ذرات سیلیس) و یا نانو الیاف^۱ (مانند نانو فیبرهای کربنی) و یا نانو ورق ها^۲ (مانند نانو ورق های میکا یا نانورق های خاک رس) باشد [۱۱].

در سمت دیگر، مواد نانوساختار قرار دارند. مواد نانوساختار به موادی گفته می شود که ابعاد ظاهری آنها به صورت حجمی است، ولی ساختار تشکیل دهنده آنها در ابعاد نانو قرار دارد [۱۱].

روش های تغییر شکل پلاستیک شدید، از جمله روش های تولید مواد نانوساختار در ابعاد حجمی به روش بالا به پایین است که در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این فرآیندها که با توجه به شکل محصول آن دسته بندی می شوند، در اثر اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید به فلز، باعث تغییرات ریزساختاری در آن شده و ساختار ماده را تا حد نانومتری تغییر می دهند [۱۱].

۳-۵-۱ مفهوم تغییر شکل پلاستیک

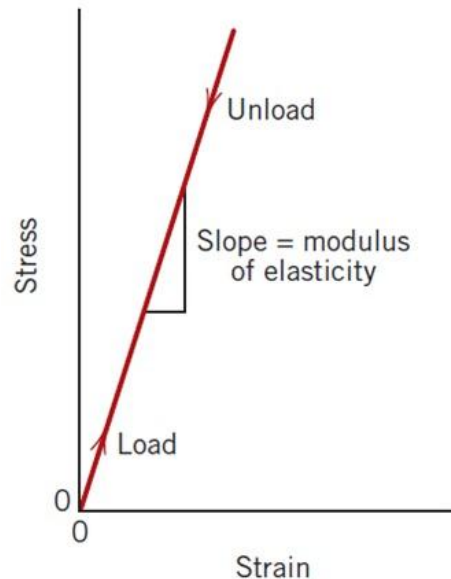
هنگامی که یک فلز تغییر شکل می دهد، بسته به مقدار نیروی وارد شده، این تغییر می تواند به دو صورت در فلز اتفاق بیافتد؛ «تغییر شکل الاستیک» و یا «تغییر شکل الاستیک به اضافه تغییر شکل پلاستیک».

تغییر شکل الاستیک آن قسمت از تغییر شکل است که قابل بازگشت می باشد و حالت فنری داشته و در صورتی که بار اعمالی برداشته شود، فلز تغییر شکل یافته به حالت اول باز می گردد. در این نوع تغییر شکل، کرنشی که به فلز وارد می شود، متناسب با مقدار تنش وارد شده است، به این معنی که رابطه بین

^۱ Nano-fibers

^۲ Nano-plates

تنش و کرنش اعمالی به صورت خطی است که به شیب این خط، مدول الاستیک (E) گفته می شود [۳۴]. (شکل ۳-۱۶). این رابطه را می توان با قانون فنر (یا همان قانون هوک) معادل در نظر گرفت.



شکل ۳-۱۶: نمودار شماتیک تنش-کرنش یک فلز در حالت الاستیک [۳۴].

هنگامی که تنش اعمالی به فلز، از حد محدوده الاستیک فراتر رود، فرآیند تغییر شکل وارد محدوده پلاستیک می شود [۳۵]. تغییر شکل پلاستیک که در ادامه تغییر شکل الاستیک می آید، یک فرآیند غیر قابل بازگشت است و تغییر شکل دائمی محسوب می شود.

۳-۵-۲ مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید

هنگامی که یک فلز در دماهای نه چندان بالا، تحت تغییر شکل پلاستیک قرار می گیرد، ساختار درونی فلز شروع به مقاومت در برابر تغییر شکل بیشتر می کند؛ در نتیجه برای ادامه تغییر شکل، باید مقدار تنش بیشتری اعمال نمود. به این حالت ایجاد شده در فلز، کار سختی^۱ یا کرنش سختی^۲ گفته می شود. در واقع، کار سختی باعث افزایش استحکام و سختی فلز در اثر تغییر شکل می شود [۳۶]. در مقابل این

^۱ Work Hardening

^۲ Strain Hardening

افزایش استحکام، فلز قابلیت مفتول شدن^۱ خود را از دست می دهد و قابلیت تغییر شکل آن پایین می آید. بنابراین این محدودیت باعث می شود که افزایش استحکام بیشتر فلز توسط اعمال کار مکانیکی محدود شود، چرا که باعث شکست ماده خواهد شد. بسیاری از فرآیندهای شکل دهی صنعتی که بر روی فلزات انجام می گیرد، به خاطر این محدودیت فلزات، امکان افزایش استحکام فلز را تا مقدار مورد نظر ندارند [۳۷]. در روش های مرسوم، در برخی موارد هم محدودیت ابزار وجود دارد، به این معنی که اعمال کرنش بالاتر به ماده باعث خرابی دستگاه و ابزار آلات می شود [۳۸].

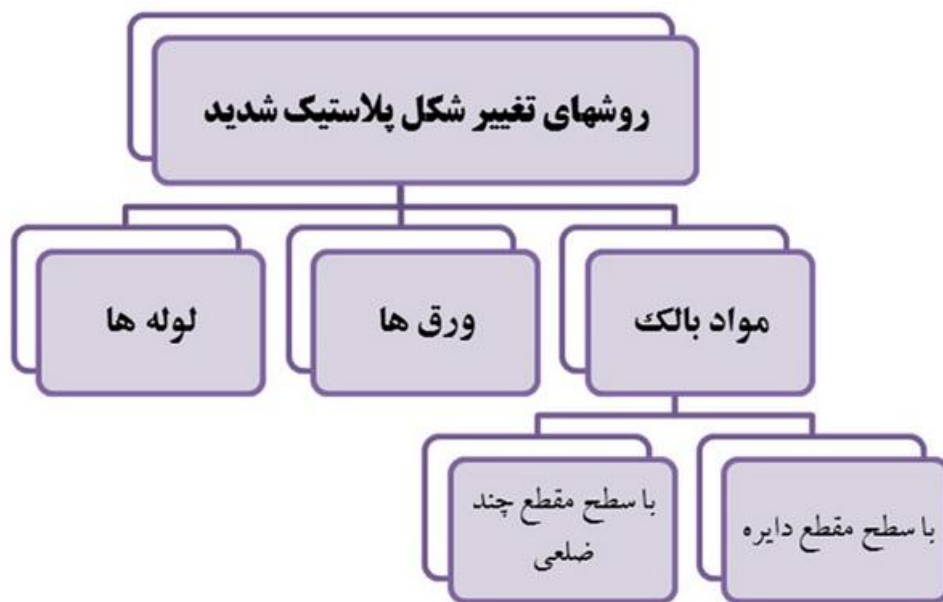
تغییر شکل شدید، در واقع مجموعه روش هایی است که طی آن می توان کار مکانیکی نسبتاً زیادی را به فلز اعمال نمود، بدون اینکه فلز دچار شکست و ترک خوردگی شود. واژه «شدید» به این خاطر اطلاق می شود که با توجه به تمهیداتی که در این روش ها انجام می گیرد، تغییر شکل شدیدی را می توان به فلز در مقایسه با سایر روش های معمولی شکل دادن فلزات اعمال نمود.

نکته جالب توجه در روش تغییر شکل پلاستیک شدید این است که نه تنها موجب افزایش استحکام فلز می شود، بلکه در بسیاری از اوقات افت قابلیت مفتول شدن حذف شده و گاهی افزایش نرمی نیز مشاهده می شود. این موضوع دقیقاً وجه تمایز این روش با سایر روش های تغییر شکل پلاستیک است که علت این ویژگی خاص را باید در ساختار نانو ایجاد شده در فلز توسط روش تغییر شکل پلاستیک شدید جستجو نمود.

۳-۵-۳ روش های تغییر شکل پلاستیک شدید

روش های تغییر شکل شدید پلاستیک را با توجه به هندسه محصول این فرآیند، می توان به سه دسته اصلی تقسیم کرد. این سه دسته شامل تغییر شکل شدید مواد حجمی، ورق و تغییر شکل شدید لوله ها می باشد. شکل ۳-۱۷، دسته بندی کلی از روش های تغییر شکل پلاستیک شدید را نشان می دهد [۱۱].

^۱ Ductility



شکل ۳-۱۷۱۲: دسته بندی کلی روش های تغییر شکل پلاستیک شدید بر اساس شکل محصول [۱۱].

اگرچه این فرآیندها از نظر ماهیت تغییرات ریزساختاری تفاوت چندانی با همدیگر ندارند و همگی دچار تغییر شکل پلاستیک شدید می شوند، اما از نظر نحوه توزیع میدان های تنش و کرنش در فلز تحت تغییر شکل متفاوت خواهند بود. در ادامه به معرفی دو نمونه از مهمترین و پرکاربردترین این روش ها پرداخته می شود [۱۱]. روش های دیگری نیز وجود دارد که از ذکر آنها به دلیل اهمیت کمترشان صرفنظر می کنیم.

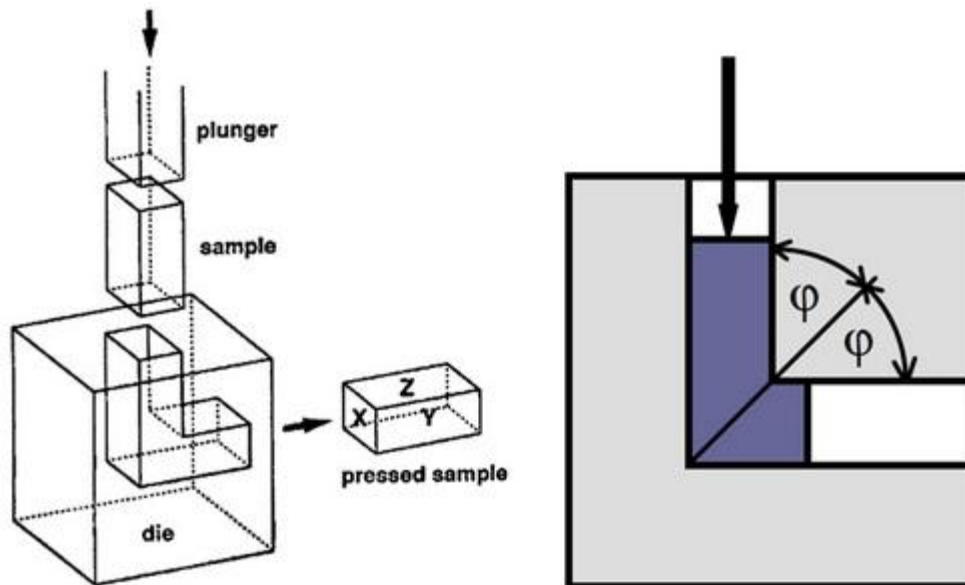
۳-۵-۱ فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید مواد حجمی

الف) فرآیند پرس در کانال زاویه دار^۱:

این روش که اکستروژن در کانال زاویه دار^۲ نیز نامیده می شود، به نوعی مادر روش های SPD محسوب می گردد. قالب این روش، دارای یک کانال برای ورود قطعه مورد نظر است که در وسط مسیر کانال، دارای یک تغییر زاویه است. شکل شماتیک این روش در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است [۳۸].

^۱ Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

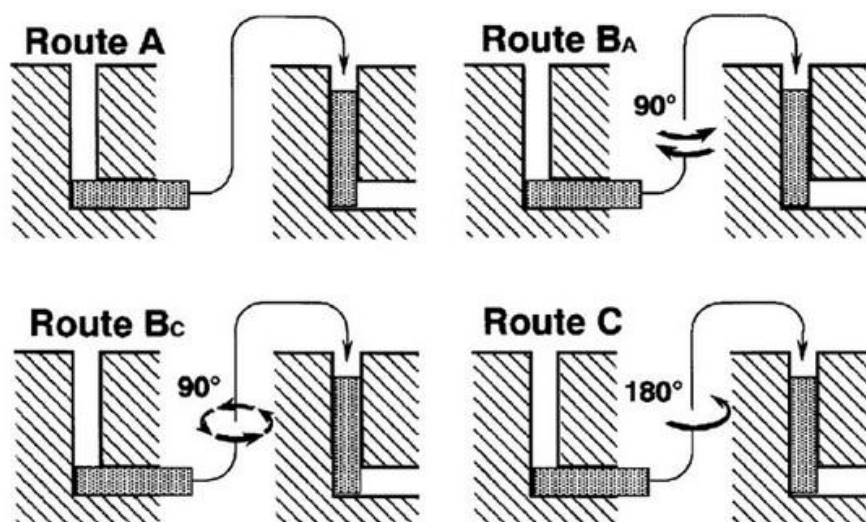
^۲ Equal Channel Angular Extrusion (ECAE)



شکل ۳-۱۸: شکل شماتیک فرآیند ECAP با هندسه مکعبی (مقطع چهارگوش) و زاویه کانال ۹۰ درجه [۳۴], [۳۸]

در این روش، فلزی که قرار است تحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار بگیرد، در کانال قرار گرفته و از بالا توسط یک سنبه به داخل کانال، فشرده می شود. قطعه فلزی حین عبور از کانال، با رسیدن به محل تغییر زاویه، شروع به خم و سپس بازخم می کند. در اثر این تغییر شکل سرتاسری که در قطعه اتفاق می افتد، کل قطعه به شدت تغییر شکل یافته و از انتهای دیگر قالب خارج می شود. شدت تغییر شکل به زاویه کانال بستگی داشته و همچنین شعاع گوشه ها و انحنای رئوس کانال در محل تغییر زاویه نیز از جمله پارامترهای کنترلی این فرآیند است. در اینجا باید توجه شود که چون قطعه فلزی تحت فرآیند، درون قالب مقید است و تحت تنش هیدرواستاتیک فشاری بالایی قرار دارد، امکان ترک خوردن و شکست قطعه وجود ندارد که این موضوع، همان وجه تمایز روش های تغییر شکل پلاستیک شدید با روش های مرسوم شکل دهی است.

با توجه به سطح مقطع نمونه ی تحت ECAP، می توان مسیرهای^۱ مختلفی برای این فرآیند انتخاب نمود. این مسیرها می تواند شامل چرخاندن نمونه برای پاس بعدی به میزان ۱۸۰ درجه حول محور اصلی نمونه و یا ۹۰ درجه (در صورت وجود تقارن) و همچنین شامل سروته کردن نمونه باشد. برخی از این مسیرها تنها برای نمونه های با مقطع چند ضلعی قابل اعمال است. شکل ۳-۱۹ نمونه ای از این مسیرها را که به عنوان مسیرهای اصلی هستند، مشخص کرده است. هر کدام از این مسیرها، میدان های تنش های متفاوتی در نمونه ها ایجاد می کند.

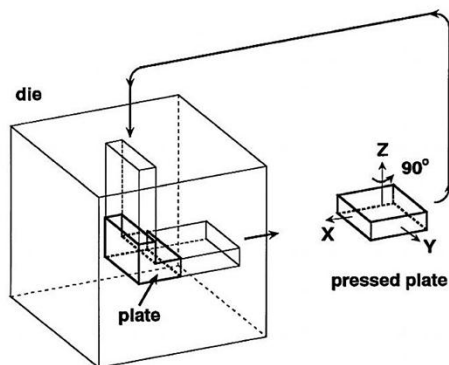


شکل ۳-۱۹: مسیرهای مختلف اصلی برای روش ECAP [۳۴].

روش ECAP قابلیت اعمال بر روی ورق های ضخیم^۲ را هم دارد که در این حالت، مسئله مسیرهای مختلف، بیشتر خود را نشان می دهد (شکل ۳-۲۰).

^۱ Route

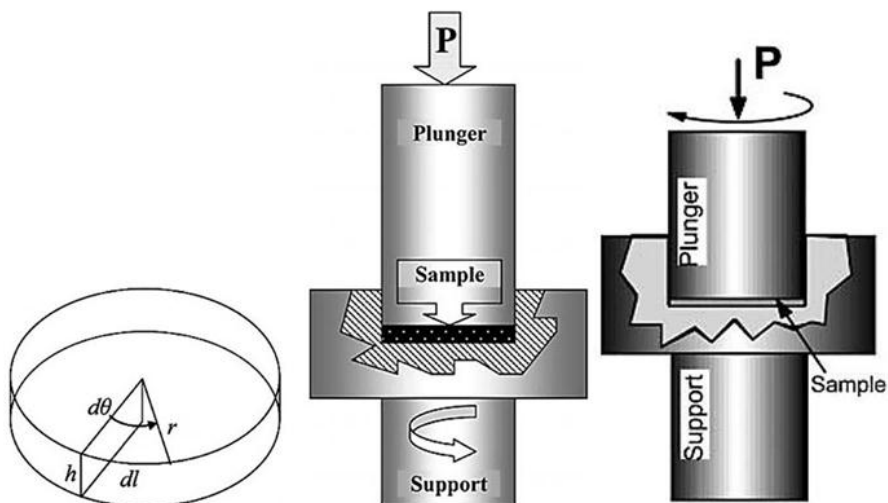
^۲ Plate



شکل ۳-۲۰: فرآیند ECAP برای ورق های ضخیم [۳۴].

(ب) پیچش با فشار بالا^۱:

در این روش که شکل شماتیک آن در شکل ۳-۲۱ آمده است، یک قطعه دیسکی شکل، همزمان تحت فشار عمودی و نیروی پیچشی قرار می گیرد. به این صورت که ابتدا دیسک فلزی درون قالب قرار گرفته، سپس یک سنبه وارد قالب شده و بر روی دیسک فشار مشخصی را وارد می کند، سپس همزمان و در حالی که فشار در حال اعمال شدن به دیسک فلزی است، سنبه شروع به چرخش خواهد نمود. البته در برخی حالت ها، پس از اعمال فشار، سنبه ثابت بوده و در عوض، قالب می چرخد.



شکل ۳-۲۱۱۴: فرآیند پیچش با فشار بالا، از سمت راست به ترتیب: با سنبه چرخان، با قالب چرخان، نمونه تحت

^۱ High Pressure Torsion (HPT)

فرآیند [۳۹]

این فرآیند نیاز به نیروهای نسبتاً بالایی دارد. پارامترهای کنترلی اصلی در اینجا، یکی مقدار فشار اعمالی است و دیگری مقدار زاویه دوران. در اینجا باید توجه کرد که در این فرآیند، مقدار تغییر شکلی که به ماده دیسکی شکل اعمال می شود، با حرکت از لبه ها به سمت مرکز دیسک کاهش می یابد؛ به طوری که مرکز دیسک تقریباً کرنشی را متحمل نمی شود. بنابراین باعث می شود که از نظر توزیع کرنش، به جای یکنواختی، شیب کرنشی در راستای شعاعی وجود داشته باشد [۳۹].

۴ فصل چهارم

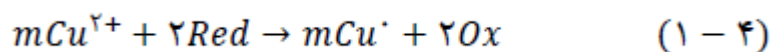
نتایج کارهای انجام شده، بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش از دو روش کلی برای سنتز نانوساختارهای فلزی استفاده شده است

۴-۱ کاهش شیمیایی نمک فلزی

هدف از انجام این پروژه، بهبود سنتز نانوذرات مس به روش شیمیایی بوده است. هزینه سنتز نانوذرات مس نسبت به دیگر فلزات نجیب کمتر است و باتوجه به کاربردهای مشابهی که می‌توان از نانوذرات فلزات نجیب انتظار داشت، سنتز این نانوذرات صرفه اقتصادی زیادی دارد. به عنوان مثال استفاده از گلوکز که یک ماده ارزان قیمت و در دسترس است به عنوان عامل کاهنده برای کاهش شیمیایی سولفات مس پنج آبه، منجر به تولید نانوذرات مس شد. همچنین امکان تولید در حجم‌های بزرگتر نیز از مزایای این روش است. با این وجود، نانوذرات مس به راحتی اکسید می‌شوند و به دلیل انرژی سطحی زیادشان، میل به تجمع و کلوخه ای شدن دارند. بنابراین تولید نانوذرات مس پایدار در مقایسه با نانوذرات نقره و طلا مشکل تر است.

نانوذرات مس با کاهش نمک مس(II) در محلول آبی با عامل کاهنده و تحت اتمسفر هوا طبق واکنش زیر سنتز شدند.



تولید نانوذرات مس با پیدایش رنگی در محلول مشخص می‌شود که به دلیل تشدید پلاسмон سطحی است و بسته به اندازه و شکل نانوذرات تشکیل شده، در طول موج خاصی بیشینه است.

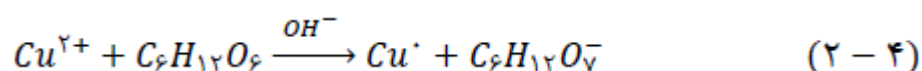
نانوذرات سنتز شده، مدت زمان محدودی پایدار می‌مانند. برخی عوامل از قبیل غلظت واکنش دهنده‌ها، مقادیر نسبی عامل کاهنده و نمک مس، دمای واکنش و مواد افزودنی دیگر بر روی پایداری نانوذرات سنتز شده اثرگذار است.

قبل از شروع عملیات واکنش، تمام ظروف شیشه ای مورد استفاده در آزمایش به طریق زیر تمیزکاری شدند:

۵۰ گرم اتانول ۹۵٪ و ۶ گرم KOH در ۶ میلی لیتر آب مقطر حل شده و خوب به هم زده می شود. این واکنش گرمازا بوده و پس از اتمام واکنش تمام ظروف شیشه ای با این محلول تمیزکاری می شود.

کاهش خلوص نمک مس از ۹۹/۹۹٪ به ۹۹/۹۹۵٪ یا ۹۹/۹۹٪ یا حتی ۹۸٪، تاثیری بر جذب پلاسمونی و پایداری نانوذرات مس ندارد [۲۷].

سنتز نانوذرات مس با استفاده از گلوکز به عنوان عامل کاهنده انجام شد. گلوکز، یون مس را به مس عنصری تبدیل می کند. این واکنش را می توان به صورت معادله زیر خلاصه کرد که در آن گلوکز اکسید شده و اسید گلوکونیک $C_6H_{12}O_7H$ تولید می کند که در حضور NaOH به یون گلوکونات $C_6H_{12}O_7^-$ تبدیل می شود (مایع حلال، آب مقطر می باشد).



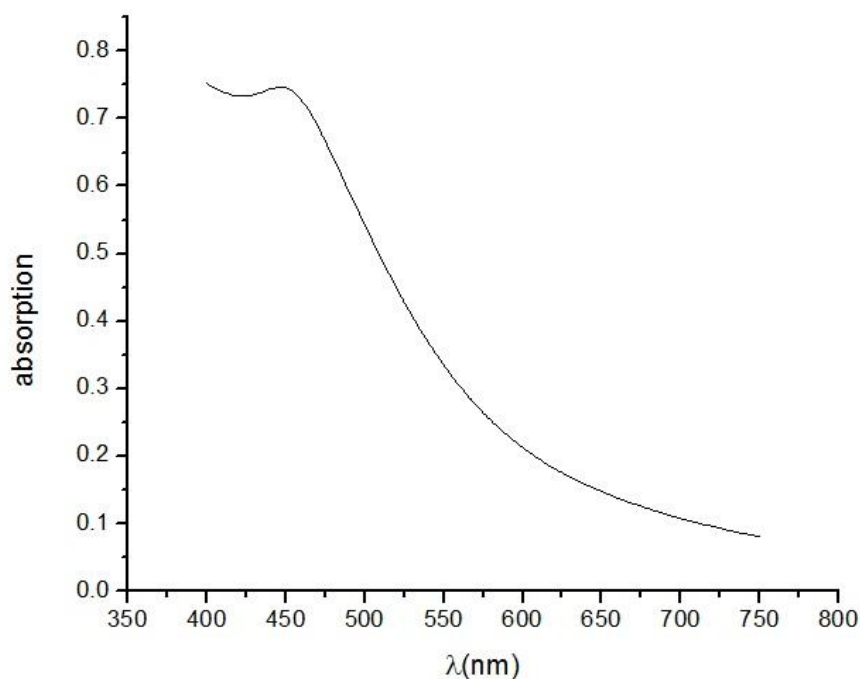
جذب سطحی گلوکونات با بار منفی در سطح نانوذرات در حال رشد مس، یک بار سطحی منفی بر روی آن ایجاد می کند. نانوذرات به صورت معلق در آب و به دور از هم قرار می گیرند که در اثر دافعه الکترواستاتیکی است. بلافاصله با تشکیل نانوذرات مس، محلول به رنگ زرد کمرنگ با جذب پلاسمونی در ۴۵۰ نانومتر درمی آید.

۱-۱-۴ مراحل آزمایشگاهی و بحث

۱-۱-۱-۴ روش اول

۰/۴ گرم گلوکز (جرم مولی گلوکز ۱۸۰/۱۶) را در ۵ میلی لیتر آب حل کرده و سپس ۳۰ میکرولیتر محلول NaOH یک مولار به آن اضافه می کنیم و محلول حاصل را روی هات پلیت تا دمای ۵۰ درجه

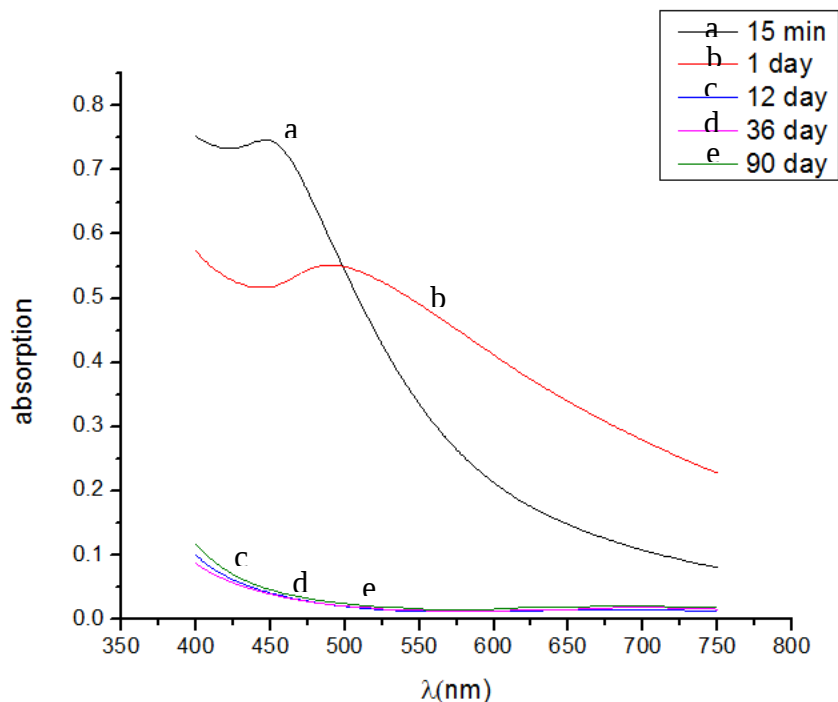
سانتگراد حرارت می دهیم. حال ۰/۲ میلی لیتر محلول $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ۰/۰۱ مولار به آن اضافه می کنیم و ۳ الی ۵ دقیقه در همان دمای ۵۰ درجه حرارت می دهیم در نهایت محلولی به رنگ زرد به دست می آید. طیف UV-Visible از محلول به دست آمده دقایقی پس از اتمام و اکشن گرفته شد که در شکل ۴-۱ مشاهده می شود.



شکل ۴-۱: طیف UV-Visible به دست آمده دقایقی پس از سنتز نانوذرات مس. قله این طیف در حدود ۴۵۰ nm قرار دارد.

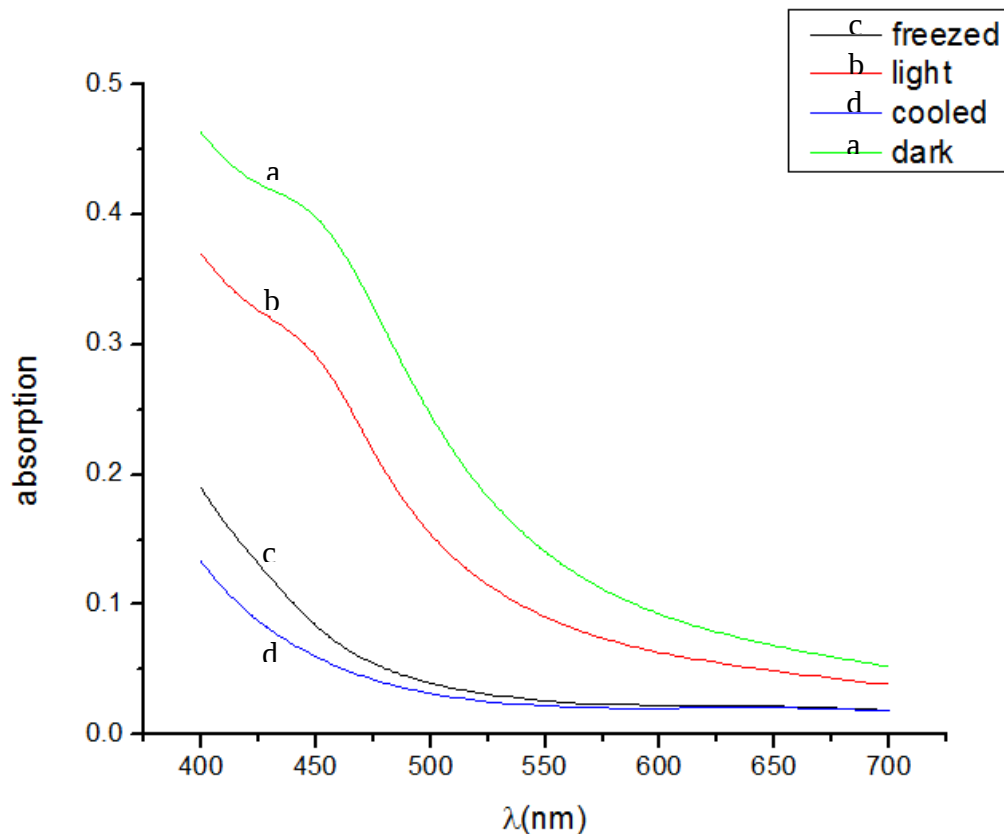
اما طیف UV-Visible همین نمونه با گذشت زمان نشان می دهد که نانوذرات سنتز شده دچار انباشت شده و به هم می چسبند و از بین می روند [۲۷]. شکل ۴-۲ طیف های UV-Visible این نمونه را با گذشت زمان های ۱ روز، ۱۲ روز، ۳۶ روز و ۹۰ روز نشان می دهد. مشاهده می شود که قله طیف UV-Visible پس از ۱۲ روز کاملاً از بین رفته است. همچنین مشاهده می شود که با گذشت یک روز، قله به طرف طول موج های بزرگتر جابجا شده است که ناشی از افزایش اندازه نانوذرات است [۲۷]. کاهش شدت قله پس از گذشت یک روز نیز نشان دهنده کاهش تعداد ذراتی است که در آن طول موج دچار تشدید

پلاسمون سطحی می شوند. از نکات گفته شده چنین برمی آید که نانوذرات کوچکتر به همدیگر چسبیده اند و در نتیجه اندازه آنها افزایش و تعدادشان کاهش یافته است.



شکل ۴-۲: از بین رفتن نانوذرات مس با گذشت زمان به دلیل کلوخه ای شدن.

برای رفع مشکل ناپایداری نانوذرات مس، آنها را پس از سنتز به روش فوق به چهار قسمت تقسیم کرده و در چهار محیط مختلف نگهداری کردیم. نمونه (الف) در داخل فریزر و در دمای زیر صفر درجه سانتیگراد، نمونه (ب)، در داخل یخچال و در دمای بالای صفر درجه سانتیگراد، نمونه (ج) در دمای اتاق و در معرض تابش نور آفتاب و نمونه (د) در دمای اتاق و به دور از نور آفتاب نگهداری شد. طیف UV-Visible این نمونه ها نشان می دهد که نانوذرات موجود در نمونه (د) دارای بیشترین پایداری می باشند (شکل ۴-۳). اما نمونه های (الف) و (ب) هیچ گونه پایداری نداشته اند. پایداری نمونه (ج) نیز نسبت به نمونه (د) کمتر اما نسبت به نمونه های (الف) و (ب) بیشتر است.



شکل ۴-۳: اثر محیط های مختلف بر پایداری نانوذرات مس

مشاهدات فوق را می توان به صورت زیر توجیه کرد:

در نمونه (د) با جلوگیری از تابش نورهای در محدوده طول موج آبی، تشدید پلاسمون سطحی کمتری اتفاق افتاده و بارهای سطحی موجود در سطح خارجی نانوذرات کمتر دچار نوسان شده و بنابراین بر روی نانوذرات باقی مانده اند و با ایجاد دافعه الکترواستاتیکی، از کلوخه ای شدن نانوذرات جلوگیری کرده اند.

اما در نمونه (ج) تابش نور مخصوصا در طول موج هایی که در آنها تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات اتفاق می افتد، باعث می شود که بارهای سطحی بر روی نانوذرات دچار عدم تعادل شده و از روی آنها کنده شوند و در نتیجه کلوخه ای شدن نانوذرات اتفاق می افتد.

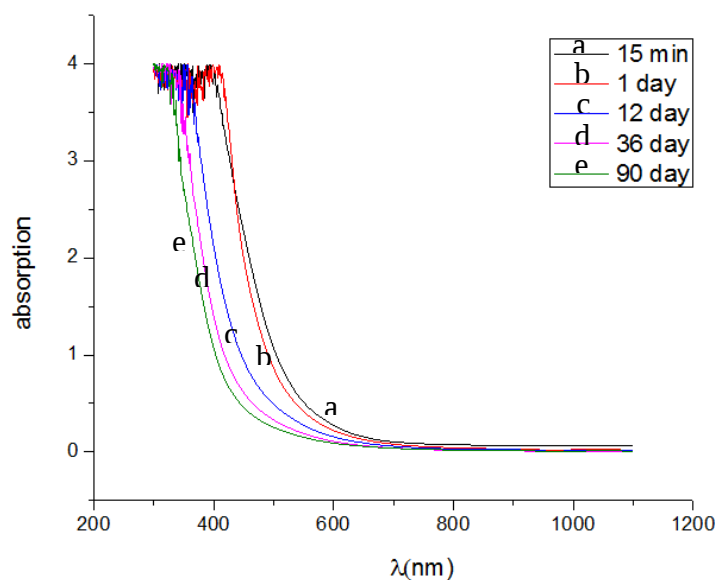
در نمونه های (الف) و (ب) با اینکه هر دو نمونه در محیط تاریک نیز قرار داشته اند، اما پدیده دیگری

باعث شده است که نانوذرات از بین بروند. به نظر می رسد که با کاهش دمای محلول تا ۴ درجه سانتیگراد، تعداد پیوندهای هیدروژنی در مولکول های آب که نوعاً پیوندهای ضعیف الکترواستاتیکی هستند افزایش یافته و این پیوندها تعادل بار در محلول را از بین می برند، و این عدم تعادل بار باعث کنده شدن بارهای سطحی موجود بر روی نانوذرات می شود که نتیجه آن کلوخه ای شدن و به هم چسبیدن نانوذرات می باشد.

۲-۱-۱-۴ روش دوم

در این روش ۰/۲ گرم گلوکز را در ۳/۹ میلی لیتر آب حل می کنیم و سپس ۰/۱ میلی لیتر از نمک $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ۰/۰۱ مولار به آن اضافه می کنیم. محلول حاصل را به مدت ۲ ساعت در داخل حمام آب در دمای ۷۰ الی ۷۵ درجه سانتیگراد قرار می دهیم تا یک محلول قرمز مایل به قهوه ای به دست آید. حال دوباره به محلول به دست آمده ۴ میلی لیتر آب مقطر اضافه می کنیم و آن را برای توزیع یکنواخت ذرات درون دستگاه اولتراسونیک قرار می دهیم.

با این روش نانوذرات طلا، نقره، پلاتین و پالادیوم به صورت موفق سنتز شده است [۴۰]. اما طیف UV-Visible در زمان های مختلف پس از سنتز، نشان می دهد که در مورد نانوذرات مس عملاً بی فایده بود و احتمالاً دمای بیش از حد پس از سنتز نانوذرات، باعث از بین رفتن آنها شده است (شکل ۴-۴).



شکل ۴-۴: طیف UV-Visible مربوط به روش دوم در زمان های مختلف.

۲-۴ خردایش مکانیکی با آسیاب سیاره ای پر انرژی

روش آسیاب کاری با آسیاب سیاره ای پرانرژی به صورت کامل در فصل سوم معرفی شد. در این فصل به تحلیل داده های به دست آمده برای نمونه های مختلف که در شرایط کار متفاوتی تولید شده اند می پردازیم. سنتز نانوذرات فلزی برای پنج فلز مس، روی، آهن، منیزیوم و منگنز انجام شده و اثر پارامترهای مختلف بر روی آنها بررسی شده است.

در این پژوهش نمونه های زیادی با شرایط تولید کاملاً متفاوت به روش آسیاب کاری تولید شده است اما در این بخش نتایج مربوط به نمونه هایی را که بهترین نتیجه را از لحاظ کیفیت ساختاری و میزات تولید روزانه در پی داشته اند ارائه می کنیم.

اقداماتی که قبل از شروع آسیاب کاری نیاز است به آنها توجه شود به صورت زیر است:

تمیز کاری قندانی ها و گلوله ها :

باید تا حد امکان، هرگونه آلودگی ماکروسکوپی و میکروسکوپی قندانی ها و گلوله های داخل آنها، از بین برود؛ برای این منظور گلوله ها را در داخل قندانی ها قرار می دهیم، مقداری استون، اتانول، مایع ظرفشویی و آب مقطر به آن اضافه می کنیم، درب قندانی ها را بسته و آنها را بر روی دستگاه آسیاب می بندیم، و آسیاب را با سرعت متوسط به مدت چند دقیقه به کار می اندازیم تا قندانی ها و گلوله ها شسته شود؛ در صورت نیاز این عمل را تکرار می کنیم. در نهایت قندانی ها و گلوله ها را چندین بار با آب مقطر شستشو می دهیم و آنها را با گاز ازت یا سشوار خشک می کنیم.

در صورتی که با انجام اعمال فوق، داخل قندانی ها به طور کامل تمیز نشود، باید یک لایه نازک از دیواره داخلی قندانی ها را تراشکاری نمود تا سطح تمیز و صیقلی قندانی ظاهر شود؛ حال در صورت نیاز، عملیات شستشوی فوق را نیز انجام می دهیم.

تزریق گاز یا ایجاد خلا در داخل قندانی ها :

در صورت نیاز به تزریق گاز یا ایجاد خلا در داخل قندانی، از قندانی های با درب های شیردار استفاده می کنیم. برای تزریق گاز، گام های زیر را دنبال می کنیم:

۱- پودر و گلوله های مورد نظر را درون قندانی می ریزیم. باید از سالم بودن لاستیک قندانی و عدم نشت اتصالات، اطمینان حاصل نماییم.

۲- در خروجی شیر، از توری های فلزی مخصوص استفاده می کنیم تا هنگام جریان گاز در داخل قندانی، پودر داخل آن، خارج نشود.

۳- درب قندانی را بر روی آن قرار می دهیم و آن را به وسیله پیچ های موجود، به بدنه قندانی می بندیم،

به گونه‌ای که درب قندانی بر روی آن کاملاً کیپ شده و هیچ گونه امکان ورود یا خروج گاز ممکن نباشد.

۴- هردو شیر را باز می‌کنیم و گاز را با شار کم به یکی از شیرها وصل می‌کنیم تا از شیر دیگر خارج شود.

۵- وقتی که از تخلیه هوای داخل قندانی اطمینان حاصل کردیم، هردو شیر را به طور همزمان می‌بندیم تا گاز مورد نظر در محیط داخل قندانی، سه گام ابتدایی مرحله قبلی را انجام داده و سپس گام های زیر را دنبال می‌کنیم:

۴- یکی از شیرها را باز و دیگری را بسته نگه می‌داریم.

۵- شیر باز را به پمپ خلا وصل می‌کنیم و هوای داخل آن را تخلیه می‌نماییم.

۶- پس از حصول خلا مورد نظر در داخل قندانی، شیر آن را می‌بندیم.

همچنین اگر در حین عمل آسیاب کاری گازی در داخل قندانی تولید می‌شود که باید از آن خارج شود، از قندانی های با درب شیردار استفاده می‌کنیم. در خروجی شیر از توری فلزی استفاده می‌کنیم و شیر قندانی را باز نگه می‌داریم.

در صورتی که نیازی به تزریق گاز یا ایجاد خلا در داخل قندانی نباشد، از قندانی های با درب های معمولی استفاده می‌کنیم. گلوله ها و پودر مورد نظر را داخل قندانی ریخته، درب آن را می‌گذاریم و قندانی ها را روی دستگاه سوار می‌کنیم.

۱-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای مس به روش آسیاب کاری

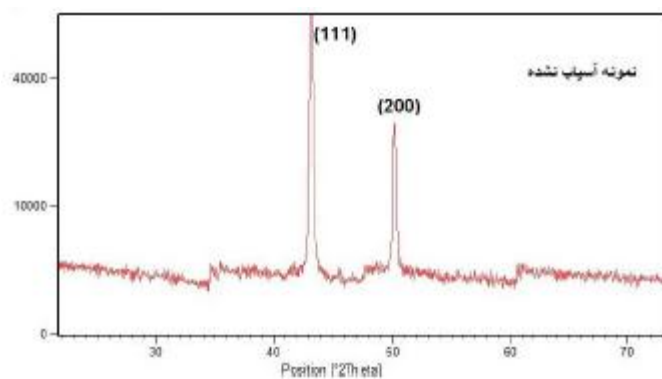
مشخصات مربوط به سنتز نمونه های مختلف مس، در جدول زیر به طور کامل مشاهده می شود.

جدول ۱-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای مس با آسیاب سیاره ای پراترزی

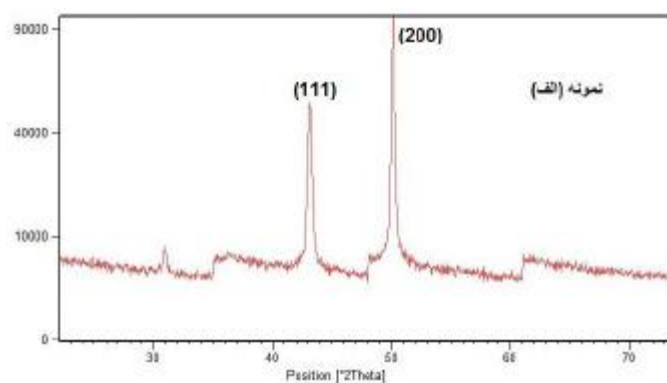
الف	ب	ج	د	هـ	و	
یودر مس صنعتی	یودر مس صنعتی	یودر مس صنعتی	یودر مس صنعتی	یودر مس صنعتی	یودر مس صنعتی	مدء اولیه
۶۰۰/۳۰۰ دور بر دقیقه	۸۰۰/۴۰۰ دور بر دقیقه	۸۰۰/۴۰۰ دور بر دقیقه	۸۰۰/۴۰۰ دور بر دقیقه	۵۶۰/۱۸۰ دور بر دقیقه	۶۰۰/۱۸۰ دور بر دقیقه	سرعت جرخش (دیسک/قندانی)
۸ ساعت	۸ ساعت	۸ ساعت	۷ ساعت	۸ ساعت	۸ ساعت	زمان آسیاب- کاری
۱۵ به ۱	۱۵ به ۱	۱۵ به ۱	۲۰ به ۱	۲۰ به ۱	۲۰ به ۱	نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	وزن کل گلوله ها
۸/۸۷ گرم	۸/۸۷ گرم	۸/۸۷ گرم	۶/۶۵ گرم	۶/۶۵ گرم	۶/۶۵ گرم	وزن پودر اولیه
استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	جنس و تعداد گلوله ها
۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
تقون پلی امید	تقون پلی امید	تقون پلی امید	تقون پلی امید	تقون پلی امید	تقون پلی امید	جنس قندانی
۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	ارتفاع قندانی
۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	قطر دهانه قندانی
هوا	هوا	ارگون	خلاء	ارگون	ارگون	اتمسفر درون قندانی
دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای آسیاب کاری
اسید استناریک ۲% جرم پودر	ندارد	اسید استناریک ۲% جرم پودر	اسید استناریک ۲% جرم پودر	اسید استناریک ۲% جرم پودر	ندارد	عامل کنترل فرآیند
۵۳/۲۲ گرم	۵۳/۲۲ گرم	۵۳/۲۲ گرم	۴۵/۶ گرم	۳۹/۹ گرم	۳۹/۹ گرم	امکان تولید روزانه

اندازه اولیه پودر در همه نمونه ها در بازه ۰/۰۱ تا ۱ میلی متر بوده است.

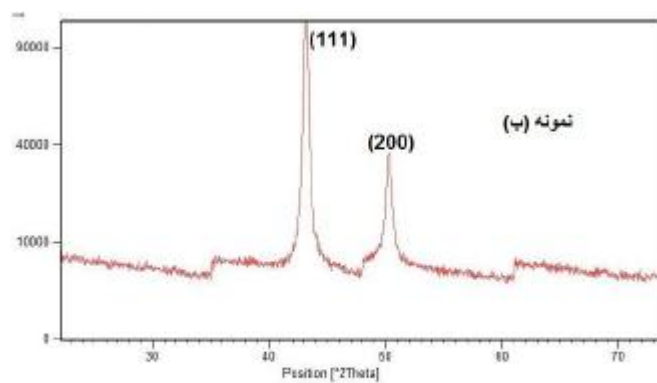
در شکل ۴-۵ تا ۴-۱۷ آنالیز XRD و SEM نمونه ها نشان داده شده است.



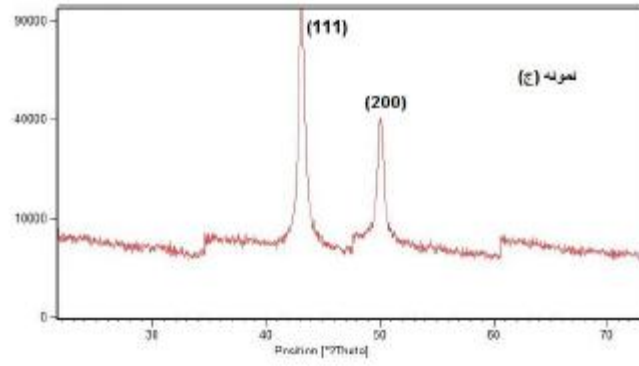
شکل ۴-۵: آنالیز XRD نمونه مس قبل از آسیاب کاری



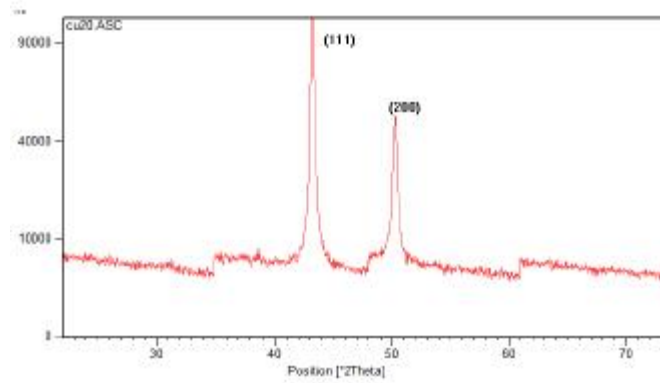
شکل ۴-۶: آنالیز XRD نمونه مس (الف)



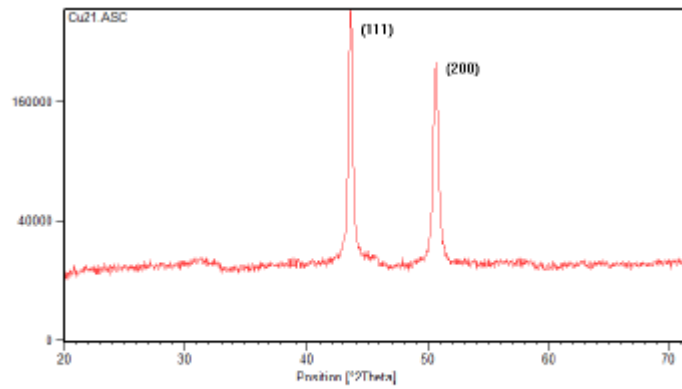
شکل ۴-۷: آنالیز XRD نمونه مس (ب)



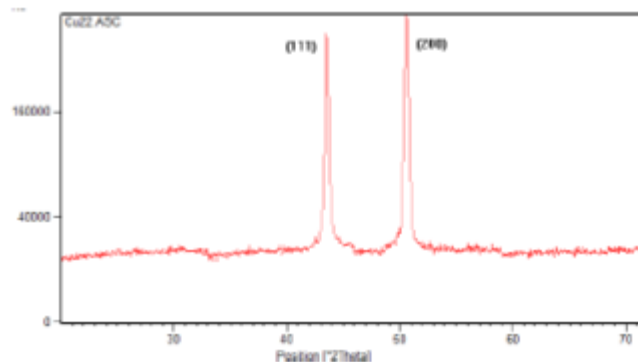
شکل ۸-۴: آنالیز XRD نمونه مس (ج)



شکل ۹-۴: آنالیز XRD نمونه مس (د)



شکل ۱۰-۴: آنالیز XRD نمونه مس (ه)



شکل ۱۱-۴: آنالیز XRD نمونه مس (و)

با استفاده از رابطه دبای-شرر اندازه دانه ها را به صورت زیر به دست می آوریم:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad , \quad \lambda = 0.154 \text{ nm} \quad (۳ - ۴)$$

$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 993 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (الف) :}$$

$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = 149 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (ب) :}$$

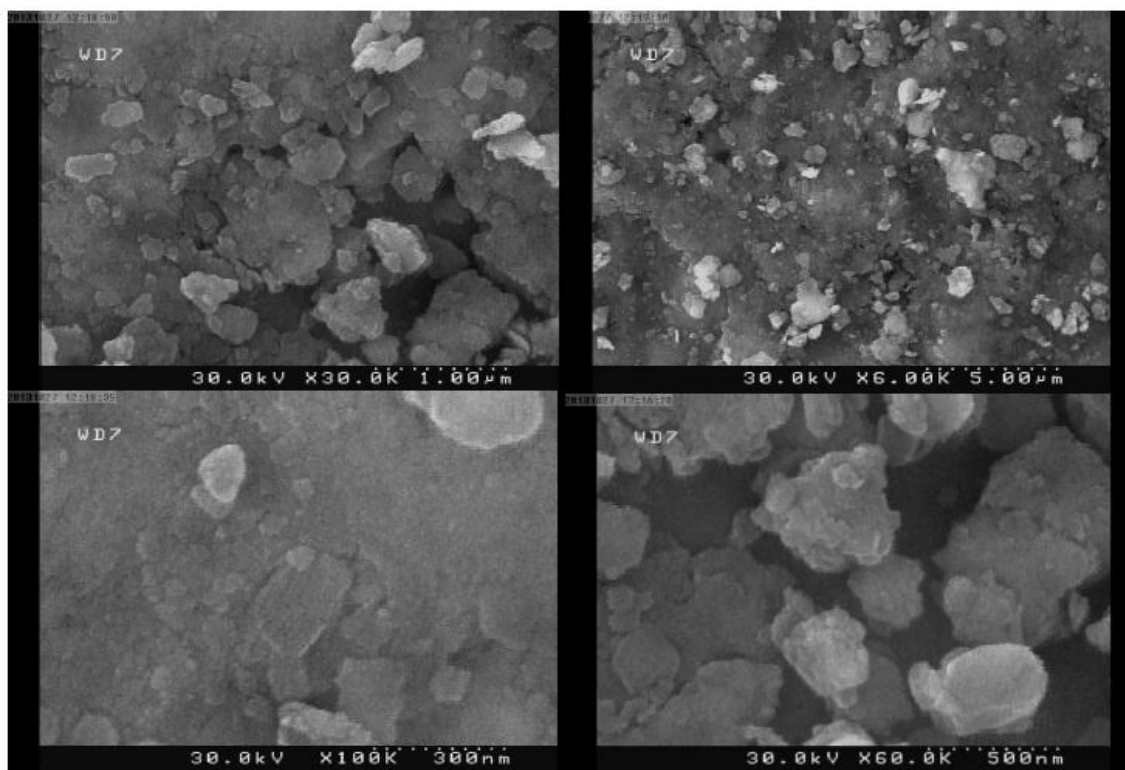
$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = 248 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (ج) :}$$

$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = 338 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (د) :}$$

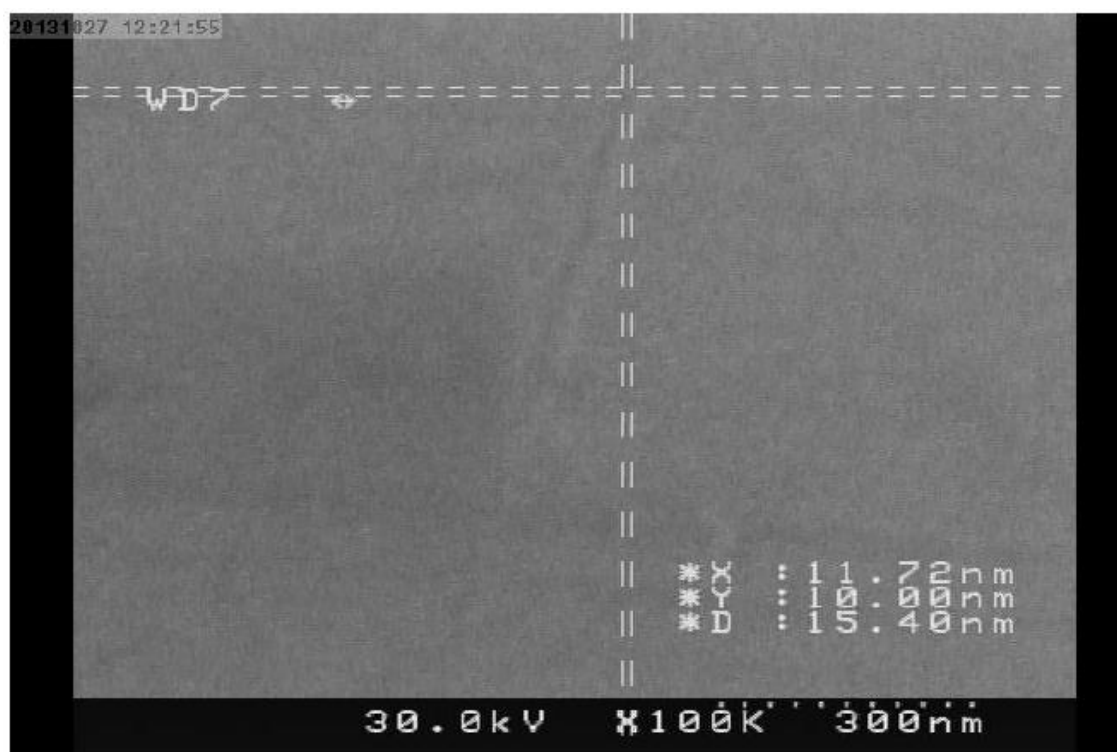
$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = 191 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (ه) :}$$

$$d = \frac{0.357 \times 0.154}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = 513 \text{ nm} \quad \text{برای نمونه (و) :}$$

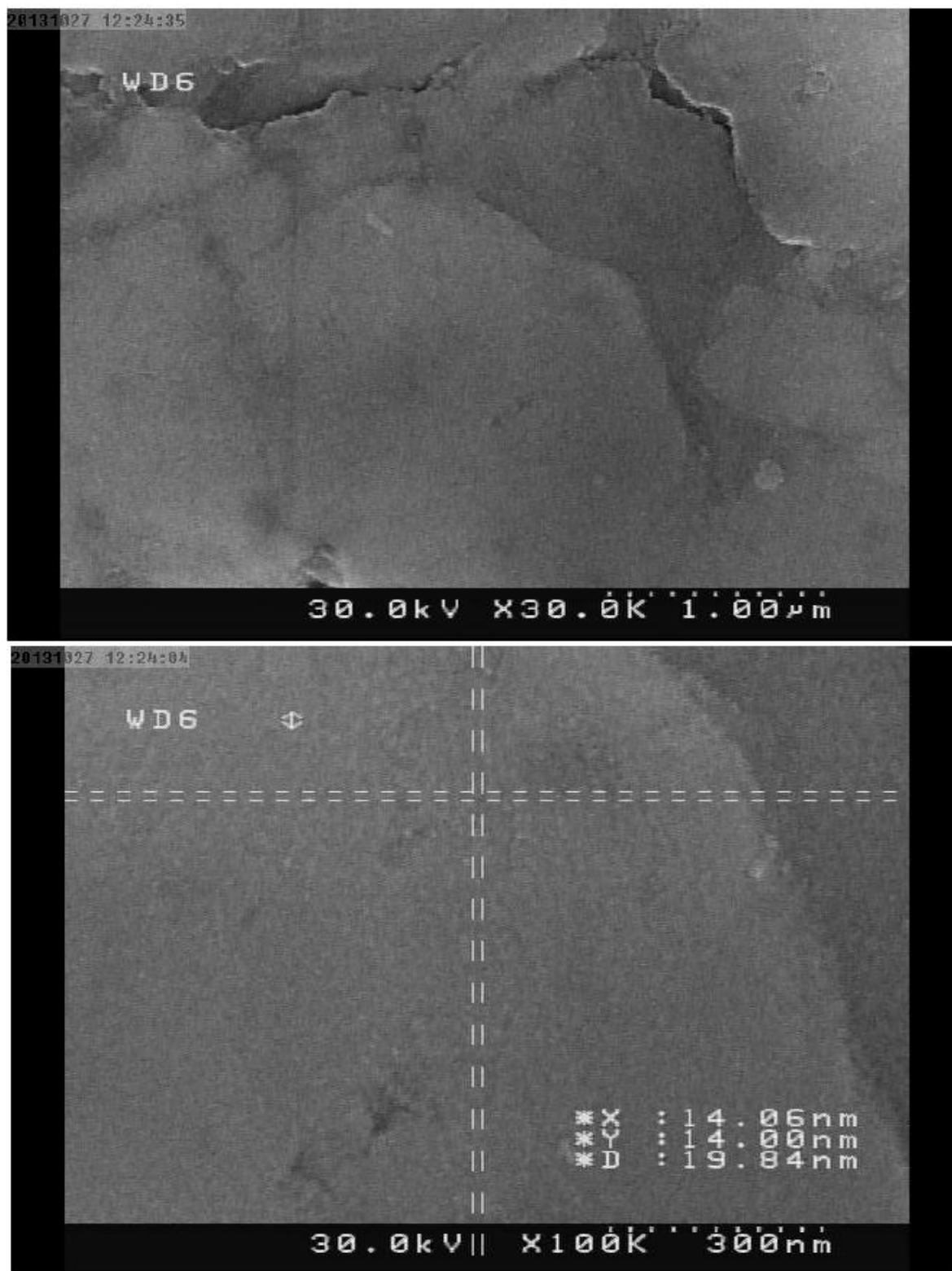
که همگی برای جهت گیری های (۱۱۱) محاسبه شده است.



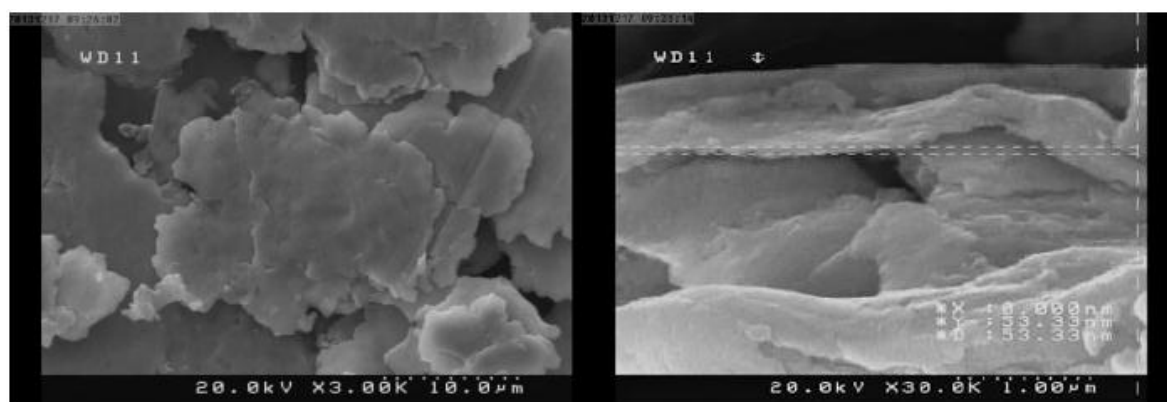
شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM نمونه مس (الف)



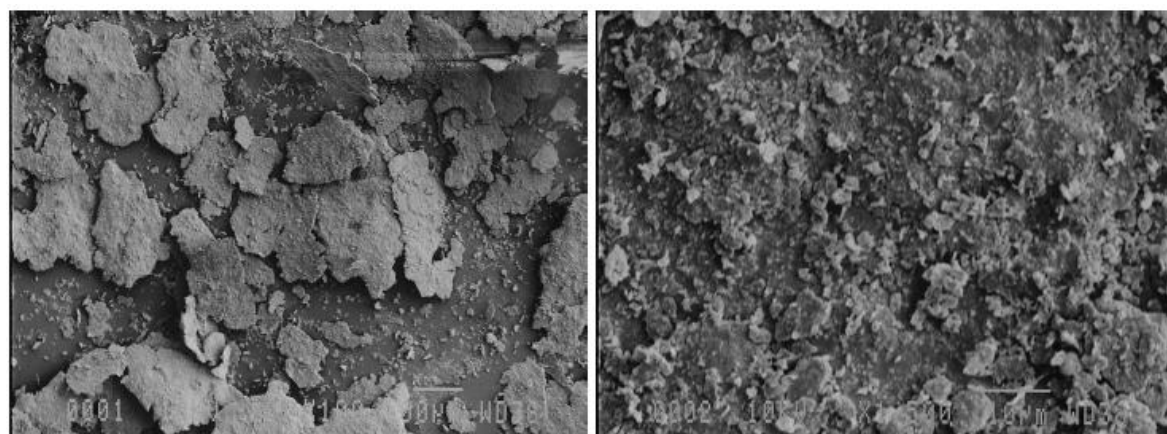
شکل ۴-۱۱: تصویر FESEM نمونه مس (ب)



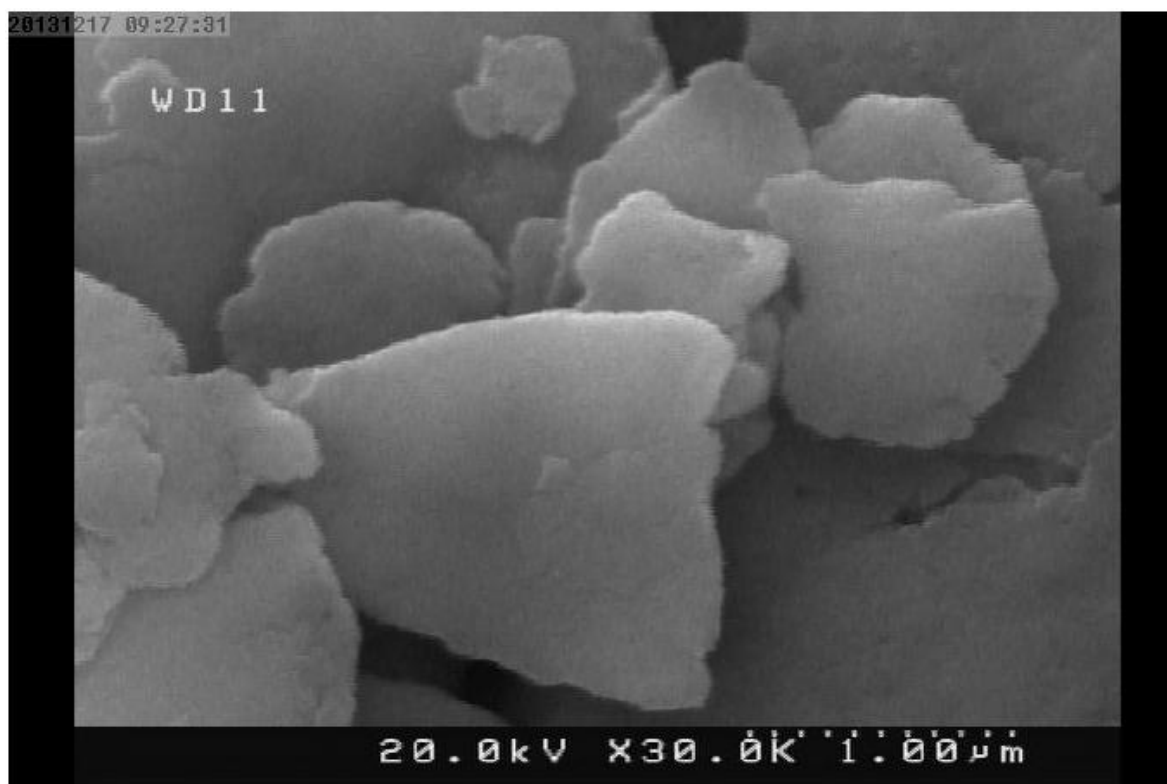
شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM نمونه مس (ج)



شکل ۴-۱۳: تصاویر FESEM نمونه مس (د)



شکل ۴-۱۴: تصاویر SEM نمونه مس (ه)



شکل ۴-۱۵: تصویر FESEM نمونه مس (و)

مقایسه آنالیز XRD نمونه ها با نمونه آسیاب نشده نشان می دهد که در نمونه های (الف) و (و) که با سرعت کمتری آسیاب کاری شده اند، جهت گیری ترجیحی صفحات از (۱۱۱) به (۲۰۰) تغییر کرده است در حالی که تغییر در پهنای قله آنها چندان قابل ملاحظه نیست که نشان دهنده کاهش جزئی در اندازه بلورک ها است. اما مقایسه نمونه های (ب)، (ج) و (د) با نمونه آسیاب نشده نشان می دهد که در سرعت های آسیاب کاری بالاتر، جهت گیری ترجیحی صفحات همان (۱۱۱) است در حالی که پهنای قله ها در نصف ماکزیمم، افزایش چشم گیری داشته است که ناشی از کاهش چشم گیر اندازه بلورک ها است.

دلیل این مساله را می توان اینگونه بیان کرد که اولاً جهت گیری (۲۰۰) یک حالت میانی و ناپایدار و دارای تنش ها کرنش های زیادی است در حالی که با افزایش انرژی وارد شده به پودر، این تنش ها و کرنش های داخلی از بین می روند و حالت پایدارتر (۱۱۱) جهت گیری ترجیحی صفحات است. ثانیاً این که در سرعت های آسیاب کاری کمتر، انرژی لازم برای کاهش اندازه بلورک ها تامین نمی شود اما با افزایش انرژی آسیاب، اندازه بلورک ها کاهش می یابد.

تصاویر SEM نیز کاهش اندازه بلورک ها را با افزایش انرژی آسیاب کاری در نمونه های (ب) و (ج) نسبت به نمونه (الف) نشان می دهد. همچنین در نمونه های (د)، (ه) و (و) تشکیل نانورقه های مس مشخص است که ضخامت این نانورقه ها در حد نانومتر است. علت تشکیل نانورقه ها این است که مس، فلزی با چکش خواری بالا است بنابراین در مقابل ضربات به جای خرد شدن، له می شود و به صورت ورقه ورقه در می آید. یکی از روش های کاهش چکش خواری مس این است که عملیات آسیاب کاری در دماهای پایین تر (مثلاً در دمای ازت مایع) انجام می شود.

۲-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای روی به روش آسیاب کاری

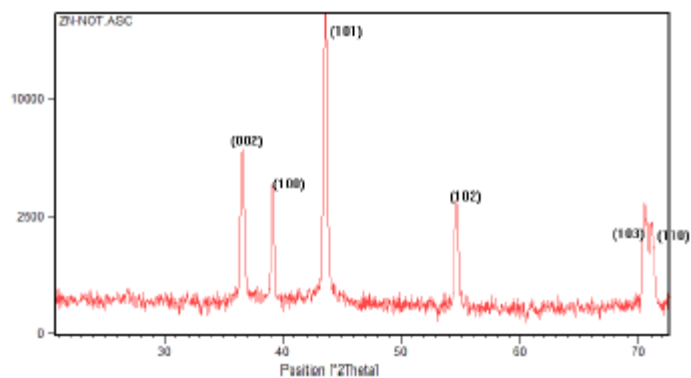
مشخصات مربوط به سنتز نمونه های مختلف روی، در جدول زیر به طور کامل مشاهده می شود.

جدول ۲-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای روی با آسیاب سیاره ای پراترزی

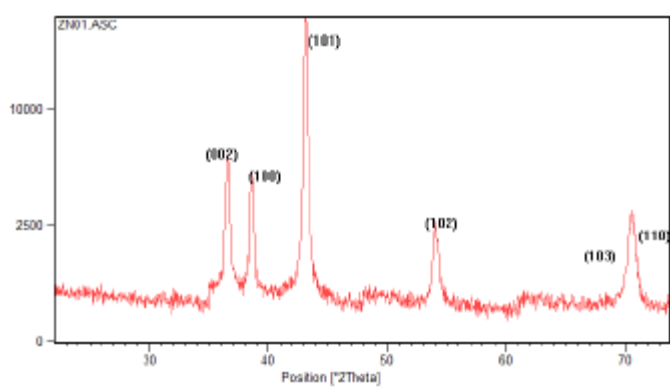
الف	ب	ج	د	ماده اولیه
پودر روی Merck	پودر روی Merck	پودر روی Merck	پودر روی Merck	
۵۶۰/۱۸۰	۵۶۰/۱۸۰	۶۰۰/۲۴۰	۸۰۰/۱۸۰	سرعت چرخش (دیسک/قندان)
دور بر دقیقه	دور بر دقیقه	دور بر دقیقه	دور بر دقیقه	
۱۰ ساعت	۴/۵ ساعت	۸ ساعت	۸ ساعت	زمان آسیابکاری
۲۰ به ۱	۲۰ به ۱	۱۵ به ۱	۱۵ به ۱	نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۱۵۴/۳ گرم	۵۹/۱۲ گرم	۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	وزن کل گلوله ها
۷/۷۱۵ گرم	۳ گرم	۸/۸۵ گرم	۸/۸۵ گرم	وزن پودر اولیه
استیل	استیل	استیل	استیل	جنس و تعداد گلوله ها
---	۲۵ عدد	۲۵ عدد	۲۵ عدد	
---	۱ عدد با قطر ۱۴/۳، ۶ عدد با قطر ۱۰، ۶ عدد با قطر ۹ و ۱۲ عدد با قطر ۶ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
فلزی	تفلون پلی امید	تفلون پلی امید	تفلون پلی امید	جنس قندان
۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	ارتفاع قندان
۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	قطر دهانه قندان
هوا	ارگون	ارگون	ارگون	اتمسفر درون قندان
دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای اتاق	دمای آسیاب کاری
ندارد	ندارد	ندارد	اسید استناریک ۲% جرم پودر	عامل کنترل فرآیند
۳۷ گرم	۳۲ گرم	۵۴/۱ گرم	۵۴/۱ گرم	امکان تولید روزانه

اندازه اولیه پودر در همه نمونه ها ۶۰ میکرومتر بوده است.

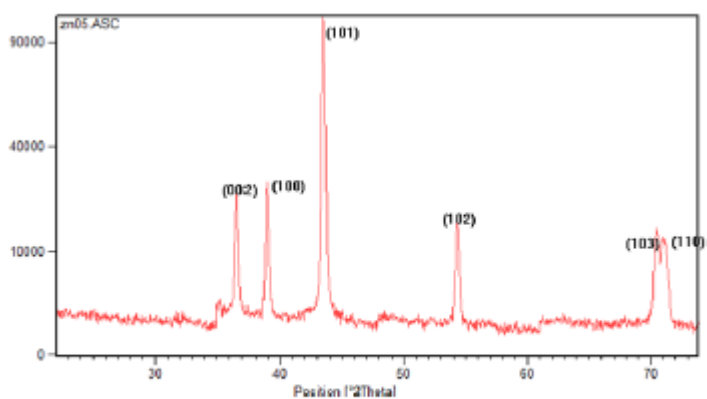
در شکل ۴-۱۸ تا ۴-۲۶ آنالیز XRD و SEM نمونه ها نشان داده شده است.



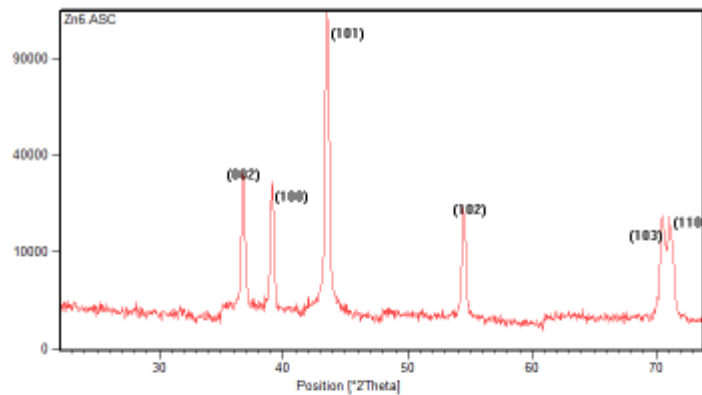
شکل ۴-۱۶: آنالیز XRD نمونه روی قبل از آسیاب کاری



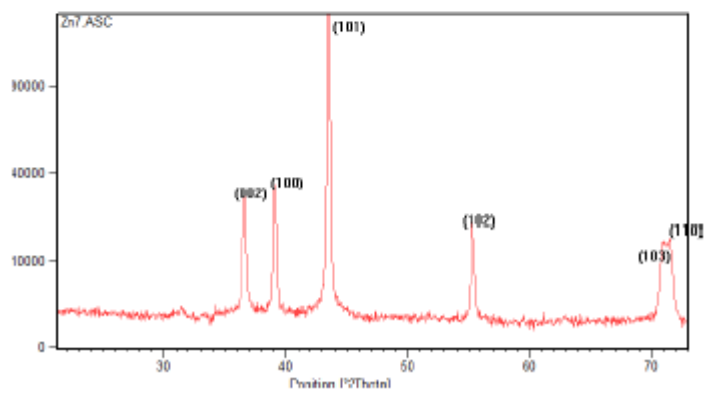
شکل ۴-۱۷: آنالیز XRD نمونه روی (الف)



شکل ۴-۱۸: آنالیز XRD نمونه روی (ب)



شکل ۴-۱۹: آنالیز XRD نمونه روی (ج)



شکل ۴-۲۰: آنالیز XRD نمونه روی (د)

با استفاده از رابطه دبی-شرر اندازه دانه ها را به صورت زیر به دست می آوریم:

$$d = \frac{a}{\beta \cos \theta} \quad , \quad \lambda = 0.154 \text{ nm} \quad (4-4)$$

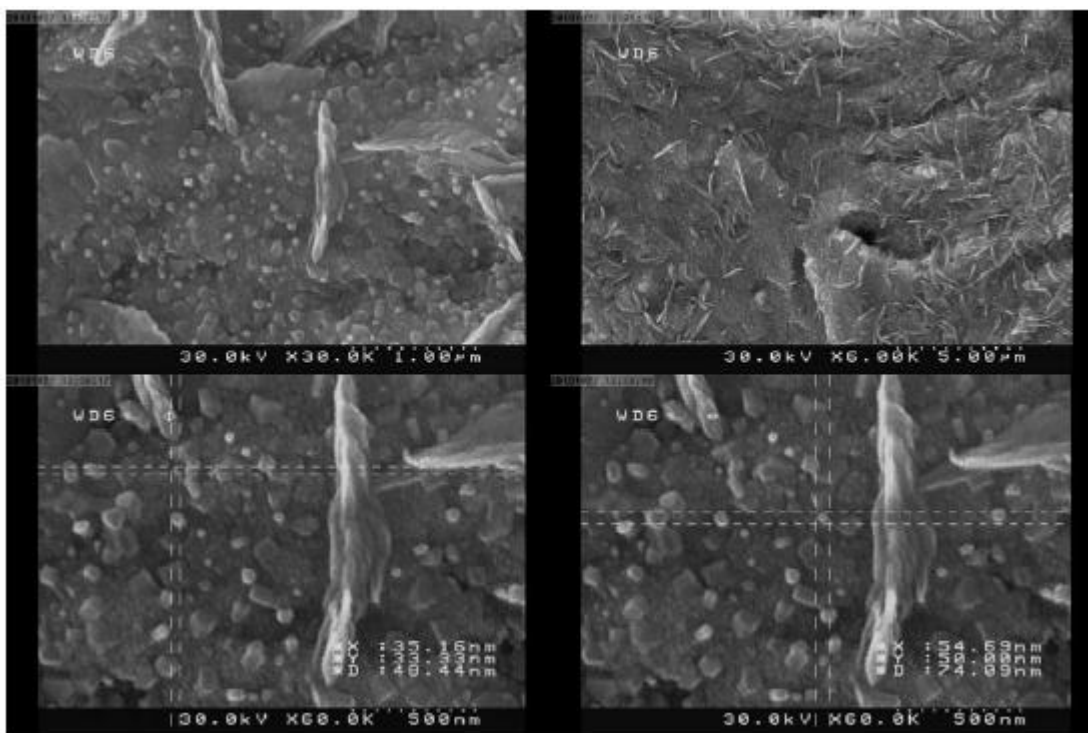
$$d = \frac{0.154}{0.27 \times 0.93} = 55/2 \text{ nm} : \text{ برای نمونه (الف)}$$

$$d = \frac{0.154}{0.55 \times 0.93} = 27/1 \text{ nm} : \text{ برای نمونه (ب)}$$

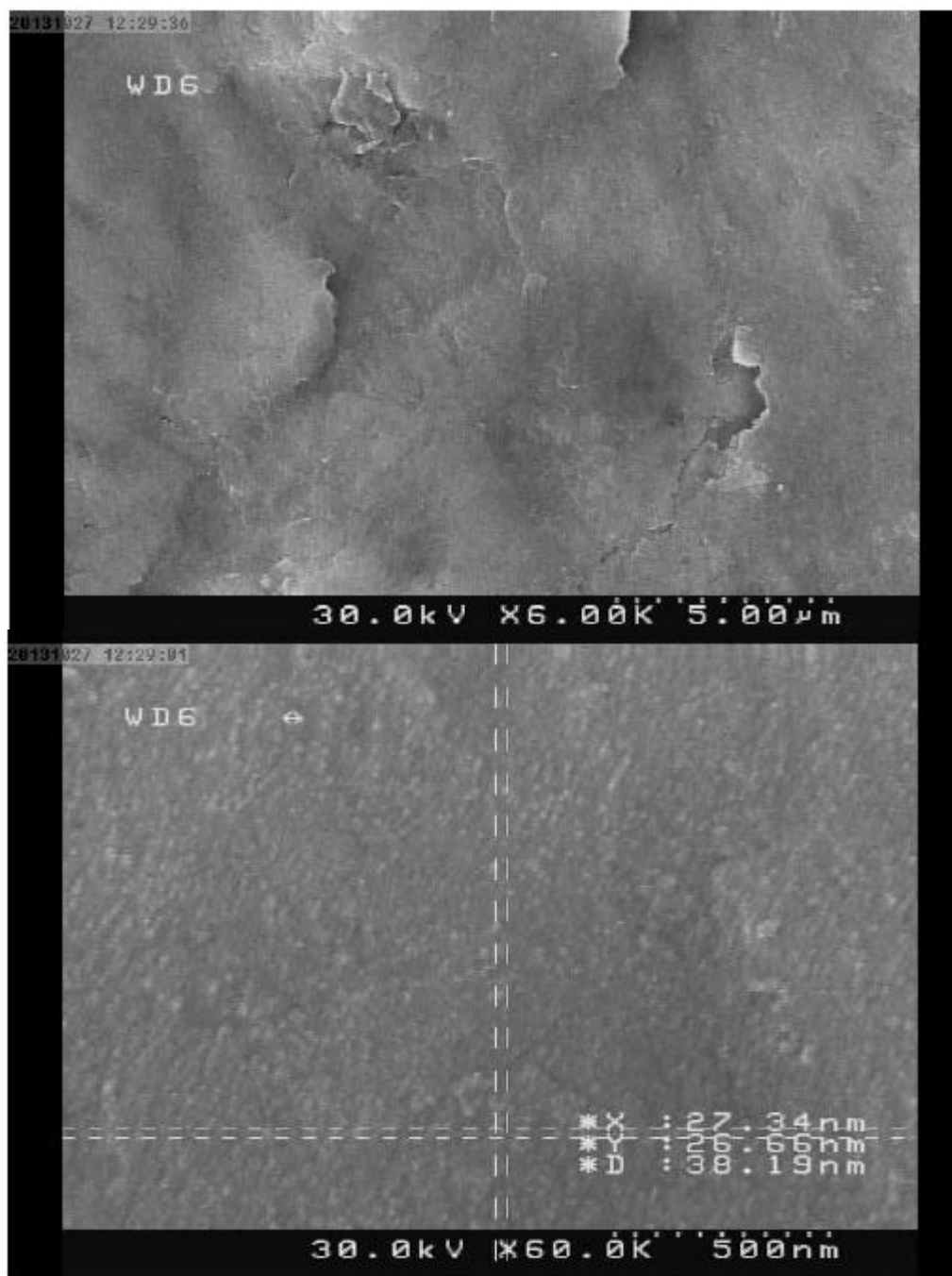
$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.0015 \times 0.93} = 99/4 \text{ nm} : \text{ج) برای نمونه}$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.0004 \times 0.93} = 372/6 \text{ nm} : \text{د) برای نمونه}$$

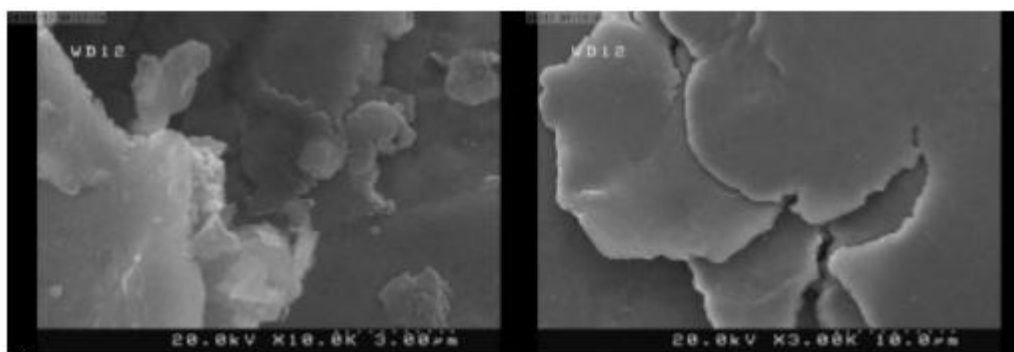
که همگی برای جهت گیری های (۱۰۱) که بیشترین شدت را دارد، محاسبه شده است.



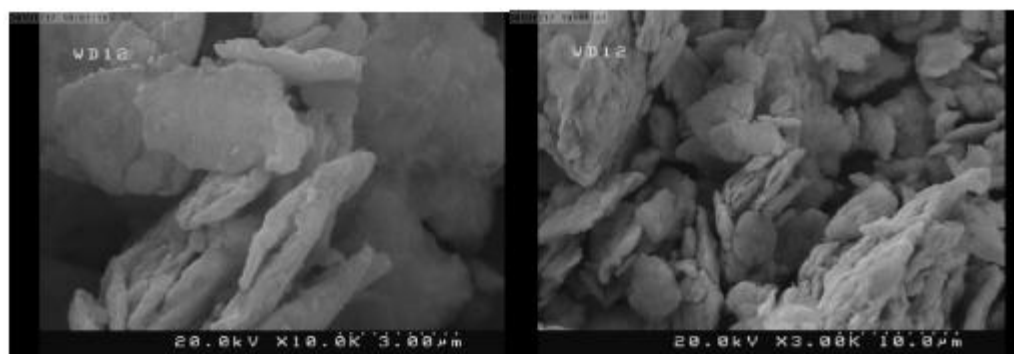
شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه روی (الف)



شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM نمونه روی (ب)



شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه روی (ج)



شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه روی (د)

آنالیز XRD نمونه ها نشان می دهد که اولاً جهت گیری های ترجیحی صفحات در نمونه های آسیاب شده نسبت به نمونه آسیاب نشده تفاوت چندانی نداشته است به غیر از اینکه جهت گیری (۱۱۰) در نمونه (الف) از بین رفته است. ثانیاً پهنای قله ها در نصف ماکزیمم در نمونه های (الف)، (ب) و (ج) افزایش یافته است ولی این افزایش پهنای در نمونه (د) چندان قابل ملاحظه نیست. در هر چهار نمونه دو قله (۱۰۳) و (۱۱۰) تقریباً به هم متصل شده اند که نشان از افزایش پهنای آنها دارد و این خود به این معنی است که اندازه بلورهایی که جهت گیری صفحات آنها (۱۰۳) و (۱۱۰) بوده است، کوچک تر شده است.

تصاویر FESEM نمونه (الف) نشان می دهد که نانوذراتی با اندازه متوسط ۳۵ الی ۵۰ نانومتر تشکیل

شده است. همچنین ساختارهای به هم پیچیده ای شبیه به ساختارهای نانویی دو بعدی نیز مشاهده می شود. در نمونه (ب) در مدت زمان ۴/۵ ساعت، نانوذراتی با اندازه متوسط ۳۰ نانومتر و توزیع اندازه یکسان به دست آمده است و هیچ گونه ساختار پیچیده ای مانند نمونه (الف) نیز در آن مشاهده نمی شود. علت تشکیل چنین ساختار منظم در نمونه (ب) را می توان ناشی از کم بودن وزن گلوله ها و پودر (با ثابت ماندن نسبت وزنی شان در مقایسه با نمونه الف) دانست که باعث شده است انرژی گلوله ها زیاد بوده و این مقدار زیاد انرژی در بین مقدار کمتر پودر توزیع شود که در نتیجه، همه اجزای پودر به طور یکسان انرژی دریافت کرده و نانوذراتی با توزیع اندازه یکنواخت تشکیل شده است. در نمونه های (ج) و (د) از این امکان منحصر به فرد دستگاه که سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی ها می تواند به صورت مستقل از همدیگر تنظیم گردد، استفاده شده است. در نمونه (ج) نسبت سرعت چرخش قندانی به دیسک اصلی ۲/۵ و در نمونه (د) ۴/۴ بوده است. در نمونه های (الف) و (ب) با اینکه این نسبت ۳/۱۱ بوده است اما سرعت چرخش هرکدام از دیسک اصلی و قندانی نسبت به نمونه های (ج) و (د) کمتر بوده است. به طور کلی دستگاه های آسیاب سیاره ای به گونه ای تنظیم می شوند که این نسبت ثابت و به اندازه ۱/۸ باشد. شرایط سنتز نمونه های (ج) و (د) تنها در پارامترهای ۱-سرعت چرخش دیسک اصلی و قندانی ۲-نسبت سرعت چرخش قندانی به دیسک اصلی و ۳-عامل کنترل فرآیند، از یکدیگر متفاوت است. اما تصاویر FESEM این دو نمونه نشان می دهد که نمونه (ج) به صورت ورقه ورقه و نمونه (د) به صورت ساختارهای به هم پیچیده ای هستند که در نمونه (الف) نیز مقداری از این ساختارها تشکیل شده بود.

۳-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای آهن به روش آسیاب کاری

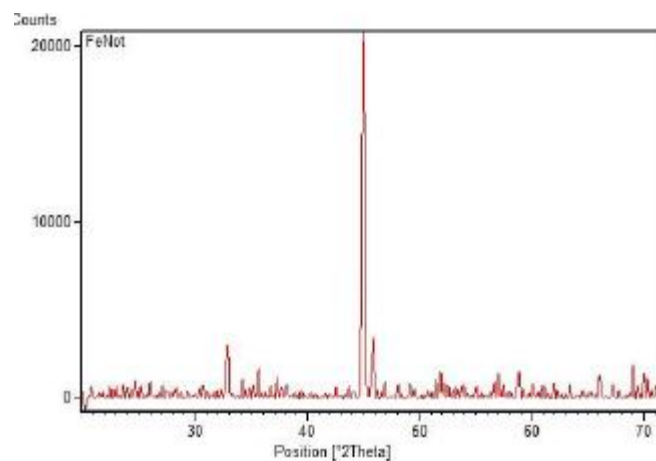
مشخصات مربوط به سنتز نمونه های مختلف آهن، در جدول زیر به طور کامل مشاهده می شود.

جدول ۳-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای آهن با آسیاب سیاره ای پراترزی

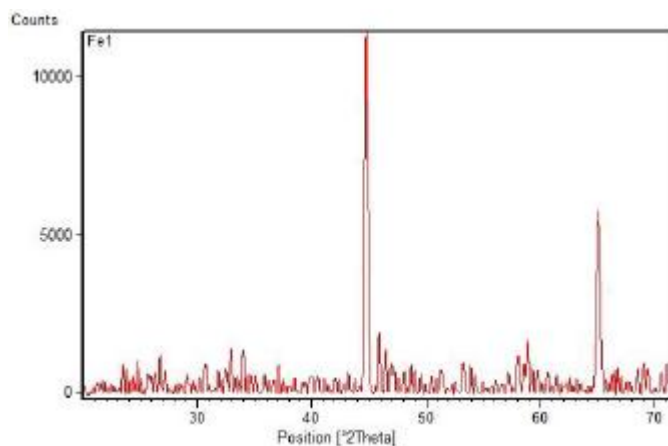
الف	ب	
پودر آهن Merck	پودر آهن Merck	ماده اولیه
۹۳۳/۲۴۰ دور بر دقیقه	۹۳۳/۲۴۰ دور بر دقیقه	سرعت چرخش (نیسک/قندانی)
۸ ساعت	۸ ساعت	زمان آسیاب- کاری
۱۵ به ۱	۱۵ به ۱	نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۱۳۵ گرم	۱۳۳ گرم	وزن کل گلوله ها
۹ گرم	۸/۸۵ گرم	وزن پودر اولیه
استیل عدد ۱۰	استیل عدد ۲۵	جنس و تعداد گلوله ها
۱۰ عدد با قطر ۱۵ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
نقلون پلی امید	نقلون پلی امید	جنس قندانی
۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	ارتفاع قندانی
۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	قطر دهانه قندانی
ارگون	ارگون	اتمسفر درون قندانی
دمای اتاق	دمای اتاق	دمای آسیاب کاری
اسید استناریک ۲٪ جرم پودر	اسید استناریک ۲٪ جرم پودر	عامل کنترل فرآیند
۵۴ گرم	۵۳/۱ گرم	اسکان تولید روزانه

اندازه اولیه پودر در همه نمونه ها ۰/۳ الی ۰/۰۶ میلی متر بوده است.

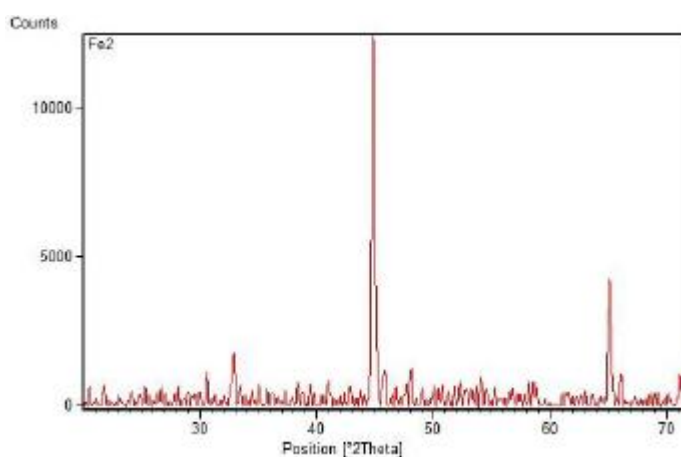
در شکل ۴-۲۵ تا ۴-۲۹ آنالیز XRD و SEM نمونه ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۵: آنالیز XRD نمونه آهن قبل از آسیاب کاری



شکل ۴-۲۶: آنالیز XRD نمونه آهن (الف)



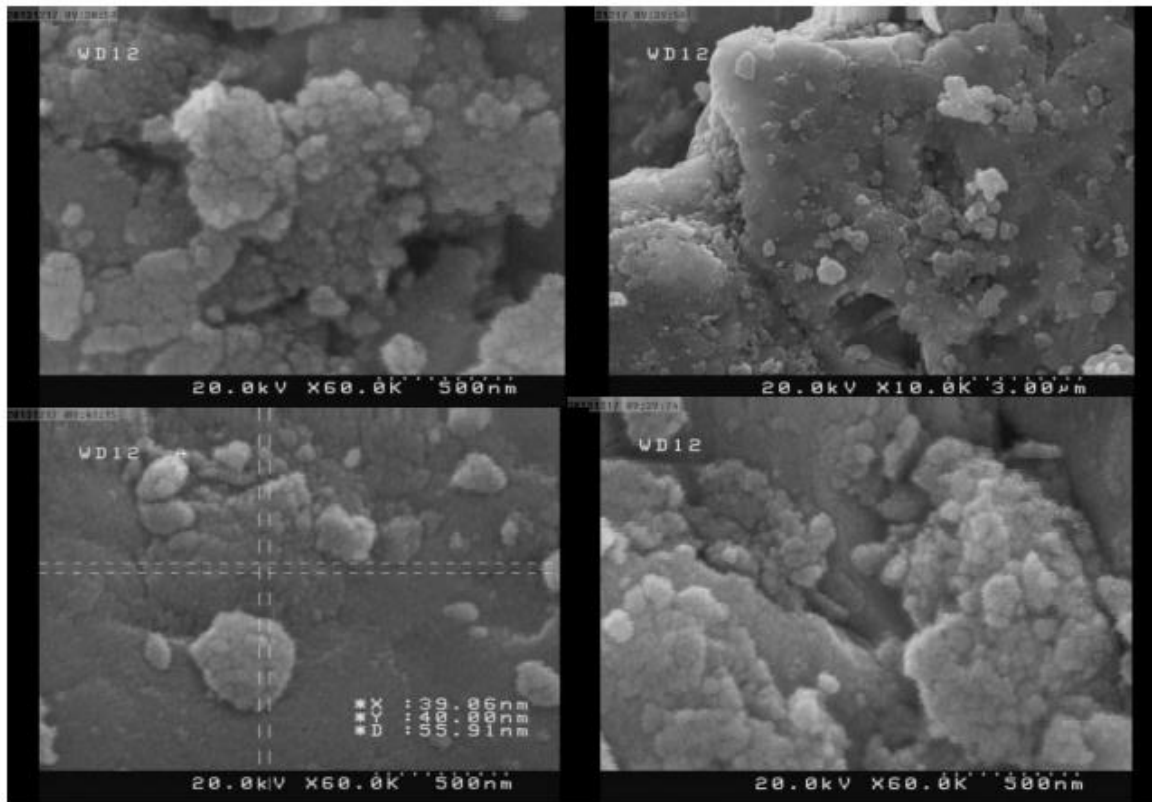
شکل ۴-۲۷: آنالیز XRD نمونه آهن (ب)

با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۴-۴) اندازه دانه ها را به صورت زیر به دست می آوریم:

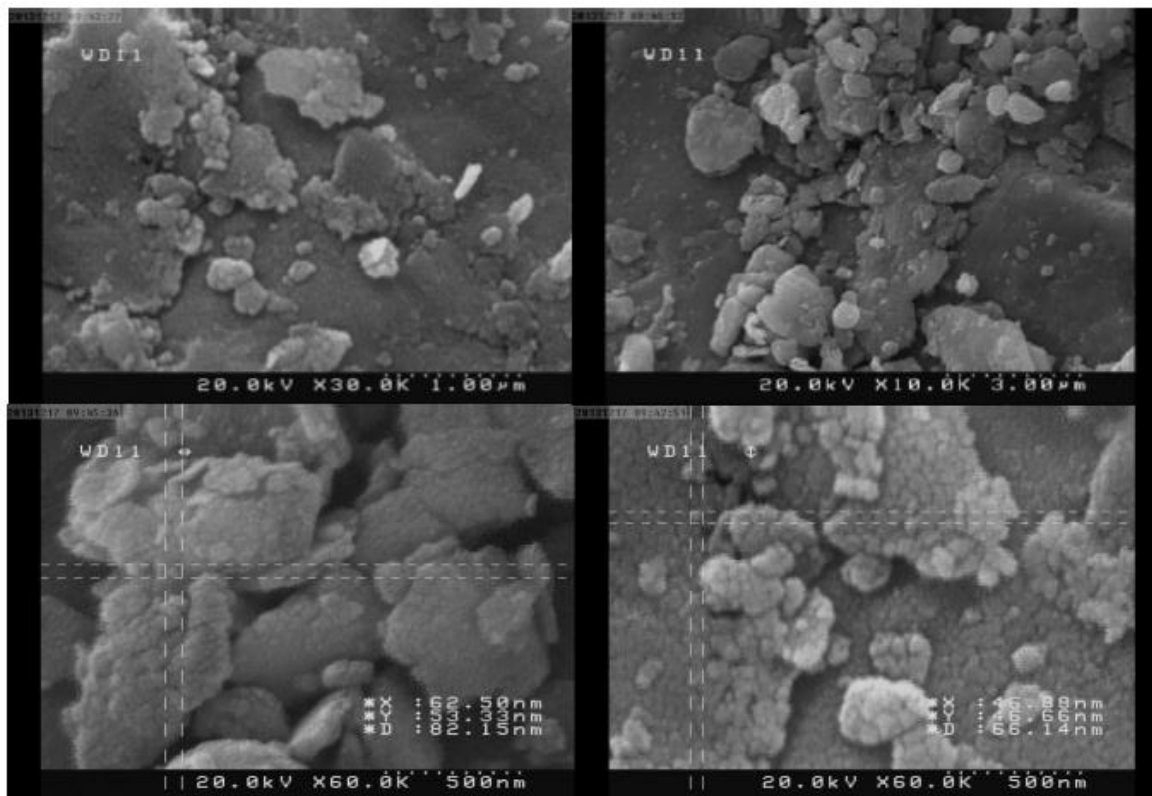
$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.0038 \times 0.93} = 39/2 \text{ nm} \text{ : (الف) برای نمونه}$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.0025 \times 0.93} = 59/6 \text{ nm} \text{ : (ب) برای نمونه}$$

که برای قله واقع در موقعیت ۴۶ درجه حساب شده است.



شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM نمونه آهن (الف)



شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM نمونه آهن (ب)

دو نمونه (الف) و (ب) تنها در اندازه و توزیع اندازه گلوله های آسیاب تفاوت دارند اما وزن کل گلوله ها نیز با وجود اختلاف اندازه شان در هر دو نمونه یکسان بوده است. آنالیز XRD نمونه ها نشان می دهد که پس از آسیاب کاری، میزان بلورک ها در جهتی که پیک آنها در نمونه آسیاب نشده در ۴۶ درجه قرار دارد، کاهش یافته و در عوض جهت گیری های دیگری که پیک آنها در ۶۵ درجه قرار دارد ظاهر شده است. این تغییر جهت گیری بلورک ها را می توان ناشی از آسیاب کاری با سرعت بسیار بالا دانست که در نتیجه آن، بلورک هایی با جهت گیری خاص که دارای فاصله بین صفحات بیشتری هستند تشکیل شده است و چگالی ماده کاهش یافته است.

تصاویر FESEM، تشکیل نانوساختارهای متراکم و تقریباً یکسانی را در هر دو نمونه نشان می دهد.

۴-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای منیزیم به روش آسیاب کاری

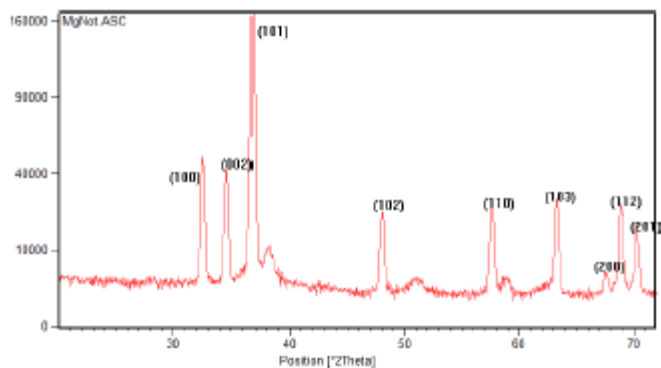
مشخصات مربوط به سنتز نمونه های مختلف منیزیم، در جدول زیر به طور کامل مشاهده می شود.

جدول ۴-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای منیزیم با آسیاب سیاره ای پراترزی

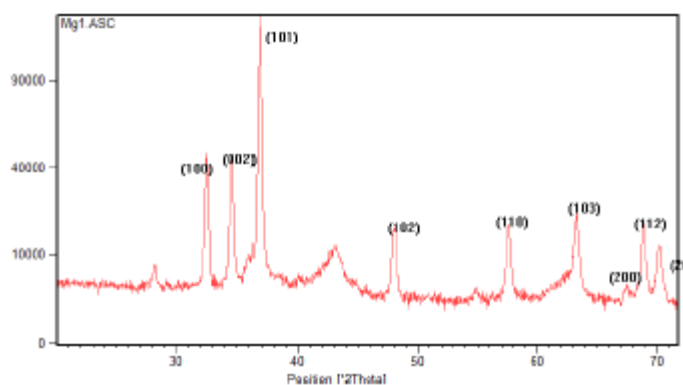
الف	ب	
پودر منیزیم Merck	پودر منیزیم Merck	ماده اولیه
۶۰۰/۱۸۰ دور بر دقیقه	۶۰۰/۳۰۰ دور بر دقیقه	سرعت چرخش (دیسک/قنادی)
۸ ساعت	۸ ساعت	زمان آسیاب کاری
۲۰ به ۱	۲۰ به ۱	نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	وزن کل گلوله ها
۶/۶۵ گرم	۶/۶۵ گرم	وزن پودر اولیه
استیل ۲۵ عدد	استیل ۲۵ عدد	جنس و تعداد گلوله ها
۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
نظون پلی امید	نظون پلی امید	جنس قنادی
۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	ارتفاع قنادی
۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	قطر دهانه قنادی
ارگون	ارگون	اتمسفر درون قنادی
دمای اتاق	دمای اتاق	دمای آسیاب کاری
ندارد	ندارد	عامل کنترل فرآیند
۳۹/۹ گرم	۳۹/۹ گرم	امکان تولید روزانه

اندازه اولیه پودر در همه نمونه ها ۰/۳ الی ۰/۰۶ میلی متر بوده است.

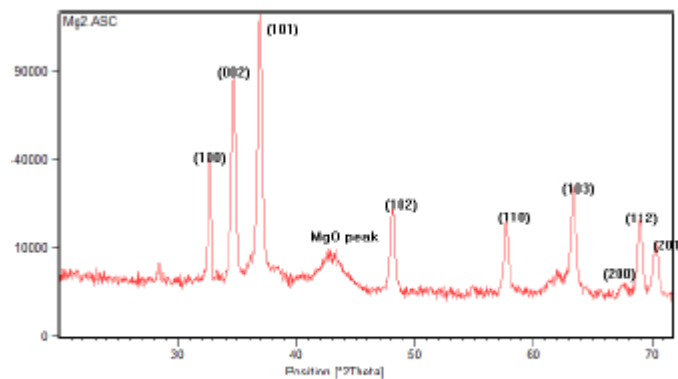
در شکل ۴-۳۰ تا ۴-۳۳ آنالیز XRD و SEM نمونه ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: آنالیز XRD نمونه منیزیم قبل از آسیاب کاری



شکل ۴-۳: آنالیز XRD نمونه منیزیم (الف)



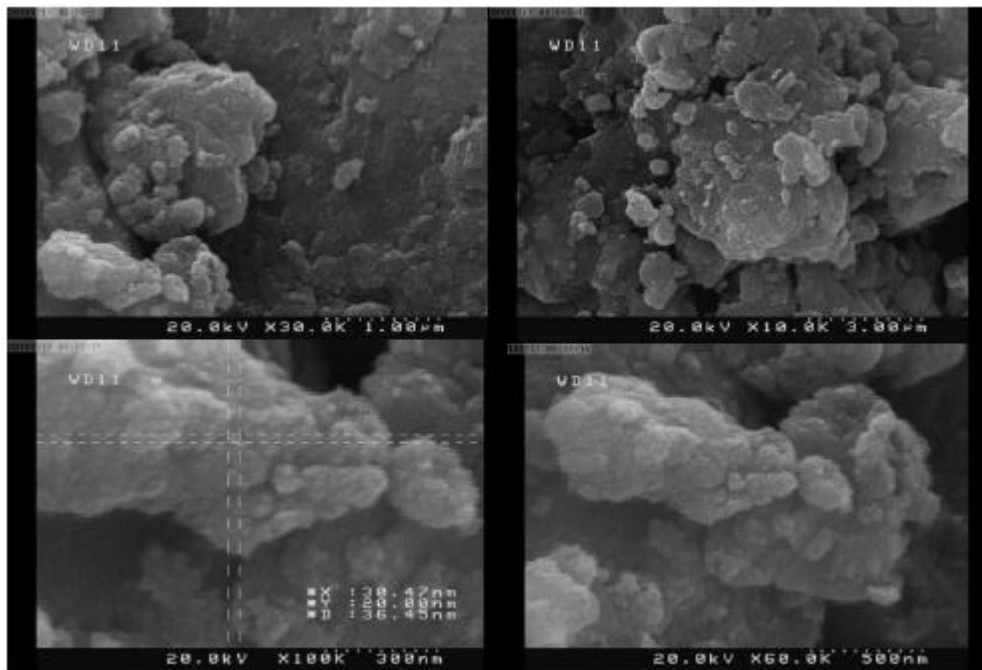
شکل ۴-۳: آنالیز XRD نمونه منیزیم (ب)

با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۴-۴) اندازه دانه ها را به صورت زیر به دست می آوریم:

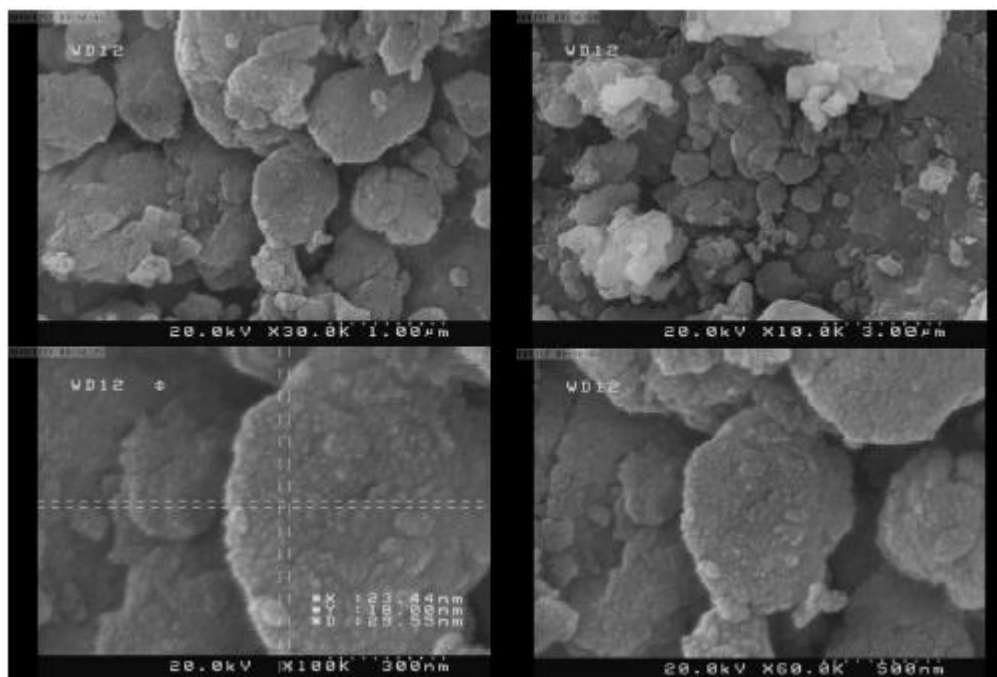
$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.042 \times 0.95} = 34.7 \text{ nm} : \text{ (الف) برای نمونه}$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.073 \times 0.95} = 19.98 \text{ nm} : \text{ برای نمونه (ب) :}$$

که برای قله (۱۰۱) محاسبه شده است.



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه منیزیم (الف)



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه منیزیم (ب)

در آسیاب کاری منیزیوم اثر سرعت چرخش دیسک اصلی و نسبت چرخش قندانی به دیسک اصلی بررسی شده است، این در حالی است که سرعت چرخش قندانی در هر دو نمونه یکسان بوده است. نسبت چرخش قندانی به دیسک اصلی در نمونه (الف)، ۳/۳۳ و در نمونه (ب)، ۲ می باشد. ذکر این نکته می تواند جالب توجه باشد که پس از انجام عملیات آسیاب کاری و باز کردن درب قندانی، نمونه منیزیوم به صورت خودبه خود با اکسیژن هوا واکنش داده و آتش می گیرد. این اتفاق در عین ناخوشایند بودن اما بیانگر این واقعیت است که ساختارها پس از آسیاب کاری به قدری کوچک تر شده و نسبت تعداد اتم های سطحی به غیر سطحی شان افزایش یافته است که به راحتی با اکسیژن هوا واکنش می دهد و این خود یکی از نشانه های کاهش اندازه ذرات می تواند باشد. اما به صورت دقیق تر، مقایسه آنالیز XRD نمونه های (الف) و (ب) با یکدیگر و با نمونه آسیاب نشده نشان می دهد که اولاً پهنای قله ها در نمونه (الف) و (ب) افزایش یافته است که به معنی کاهش اندازه بلورک هاست. دوم اینکه با وجود آسیاب کاری نمونه ها در اتمسفر آرگون و همچنین جلوگیری از آتش گرفتن نمونه پس از آسیاب کاری، اما هنوز هم قله های مربوط به اکسید منیزیوم (MgO) با جهت گیری (۲۰۰) و در زاویه ۴۴ درجه در هر دو نمونه رویت می شود که البته این قله در نمونه آسیاب نشده وجود ندارد. نکته دیگر در مورد آنالیز XRD نمونه (ب) این است که شدت پیک مربوط به جهت گیری (۰۰۲) نسبت به نمونه آسیاب نشده و نمونه (الف) افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش تعداد بلورک هایی است که به این صورت جهت گیری کرده اند.

تصاویر FESEM هر دو نمونه نشان دهنده تشکیل ساختارهایی با اندازه تقریبی ۳۰ نانومتر می باشد. و هیچ تفاوت قابل ملاحظه ای هم در ساختار این دو نمونه قابل مشاهده نیست.

۵-۲-۴ بررسی نتایج سنتز نانوساختارهای منگنز به روش آسیاب کاری

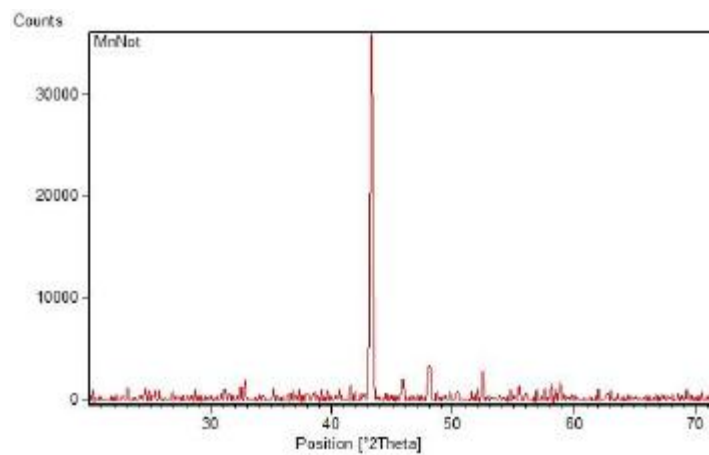
مشخصات مربوط به سنتز نمونه های مختلف منگنز، در جدول زیر به طور کامل مشاهده می شود.

جدول ۵-۴: مشخصات کامل تولید نانوساختارهای منگنز با آسیاب سیاره ای پراترزی

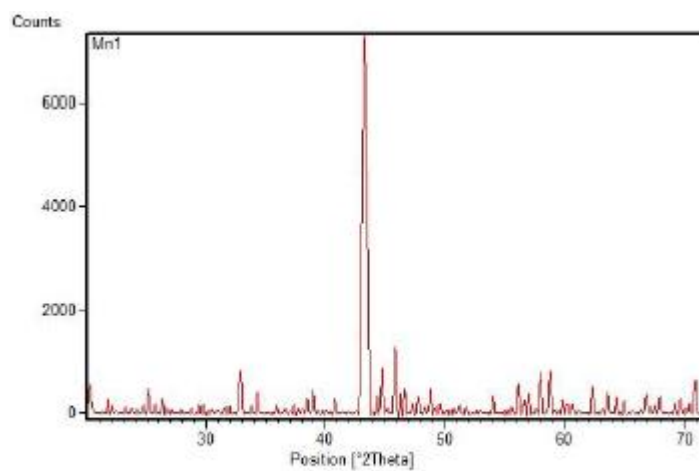
الف	ب	
پودر منگنز Merck	پودر منگنز Merck	ماده اولیه
۶۰۰/۲۴۰ دور بر دقیقه	۸۰۰/۳۰۰ دور بر دقیقه	سرعت چرخش (نیسک/قندانی)
۸ ساعت	۸ ساعت	زمان آسیاب- کاری
۱۵ به ۱	۱۵ به ۱	نسبت وزنی گلوله ها به پودر
۱۳۳ گرم	۱۳۳ گرم	وزن کل گلوله ها
۸/۸۵ گرم	۸/۸۵ گرم	وزن پودر اولیه
استیل عدد ۲۵	استیل عدد ۲۵	جنس و تعداد گلوله ها
۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	۷ عدد با قطر ۱۵ و ۱۸ عدد با قطر ۸ میلی متر	اندازه و توزیع اندازه گلوله ها
نظون پلی امید	نظون پلی امید	جنس قندانی
۷۱ میلی متر	۷۱ میلی متر	ارتفاع قندانی
۶۰ میلی متر	۶۰ میلی متر	قطر دهانه قندانی
ارگون	ارگون	اتمسفر درون قندانی
دمای اتاق	دمای اتاق	دمای آسیاب کاری
ندارد	ندارد	عامل کنترل فرآیند
۵۳/۱ گرم	۵۳/۱ گرم	امکان تولید روزانه

اندازه اولیه پودر در همه نمونه ها ۶۰ میکرومتر بوده است.

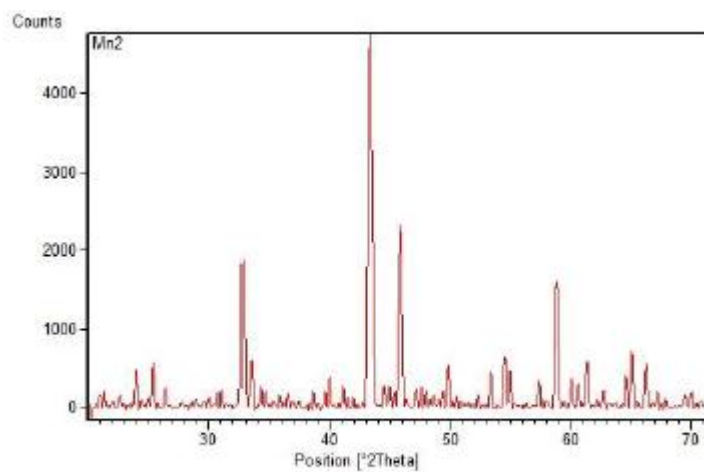
در شکل ۴-۳۵ تا ۴-۳۹ آنالیز XRD و SEM نمونه ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۳۵: آنالیز XRD نمونه منگنز قبل از آسیاب کاری



شکل ۴-۳۶: آنالیز XRD نمونه منگنز (الف)



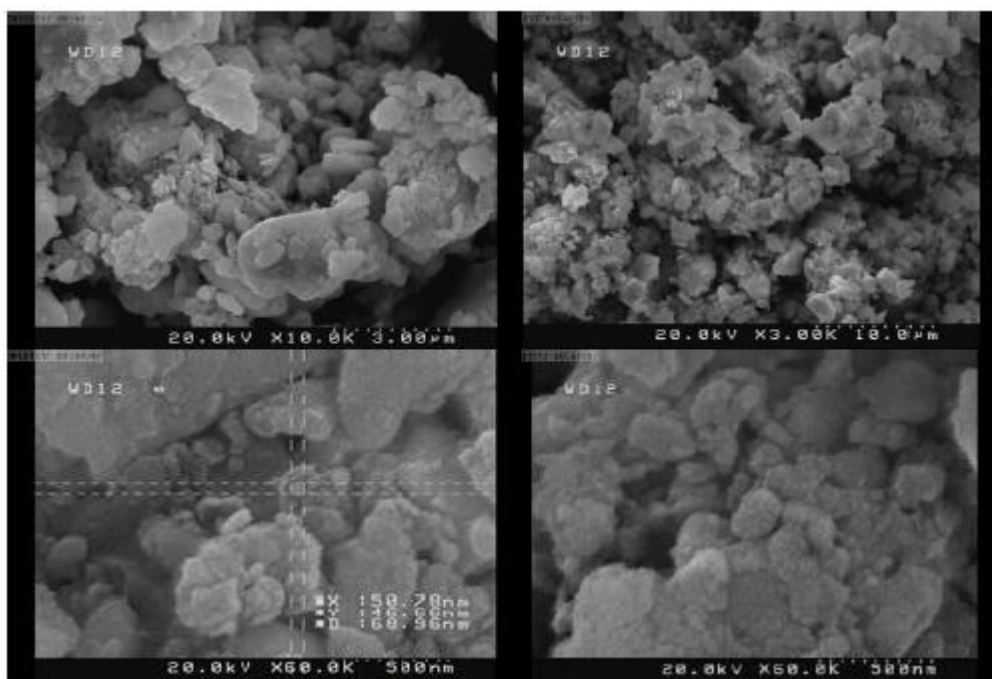
شکل ۴-۳۷: آنالیز XRD نمونه منگنز (ب)

با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۴-۴) اندازه دانه ها را به صورت زیر به دست می آوریم:

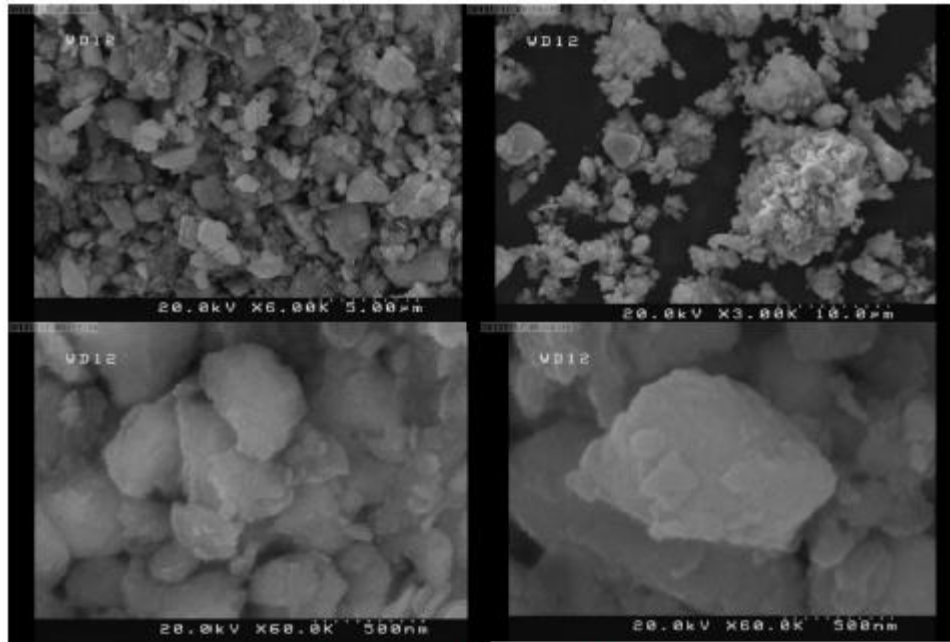
$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.003 \times 0.93} = 49.7 \text{ nm} \text{ : (الف) برای نمونه}$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154}{0.0029 \times 0.93} = 51.3/9 \text{ nm} \text{ : (ب) برای نمونه}$$

که برای قله واقع در موقعیت ۴۳/۵ محاسبه شده است.



شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM نمونه منگنز (الف)



شکل ۴-۳۹: تصاویر FESEM نمونه منگنز (ب)

تنها عاملی که در تولید نمونه های (الف) و (ب) تغییر کرده است، سرعت های چرخش مختلف آسیاب است. از آنالیز XRD نمونه ها مشخص می شود که جهت گیری های دیگر به غیر از قله اصلی مشاهده شده در نمونه آسیاب نشده در نمونه (الف) شدت چندانی ندارند و این نشان دهنده تشکیل بلورک هایی با جهات مختلف اما به تعداد بسیار کم می باشد و این که پهنای قله اصلی مشاهده شده در نمونه آسیاب نشده به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. اما در نمونه (ب) شدت قله هایی که بعداً تشکیل شده است بسیار بیشتر است و بدین معنی است که انرژی وارد شده به پودر به جای اینکه صرف کاهش اندازه بلورک ها شود، صرف تشکیل ساختارهای دیگر با جهت های مختلف شده است. همچنین قابل ذکر است که نمونه منگنز نیز پس از آسیاب کاری و باز کردن درب قندانی، آتش می گیرد که نشان دهنده کاهش اندازه بلورک هاست. با وجود جلوگیری از آتش گرفتن پودر پس از آسیاب کاری اما بازهم همانند منیزیم، قله های اکسید نیز در آنالیز XRD نمونه ها قابل مشاهده است.

نکته جالب توجهی که در تصاویر FESEM نمونه ها مشاهده می شود این است که در نمونه (الف)

ساختارهایی در ابعاد نانو و با اندازه تقریبی ۵۰ نانومتر تشکیل شده است اما در نمونه (ب) به دلیل اینکه سرعت آسیاب کاری از یک مقدار بهینه بیشتر بوده است، گلوله ها در داخل دستگاه آسیاب در اثر نیروی گریز از مرکز بیش از حدی که به آنها وارد شده است، به دیواره قندانی چسبیده و عملیات آسیاب کاری به صورت موثری انجام نشده است. بنابراین همانطور که از تصاویر FESEM نمونه (ب) مشاهده می شود، هیچ گونه ساختاری در مقیاس نانو قابل مشاهده نیست. قابل تذکر است که در حین انجام عملیات آسیاب کاری برای نمونه (الف)، صدای برخورد گلوله ها به خوبی شنیده می شد اما در مورد نمونه (ب) فقط صدای لغزیدن گلوله ها بر روی دیواره قندانی قابل شنیدن بود.

۴-۳ نتیجه گیری و پیشنهادات

ما در این پژوهش از دو روش کلی شیمیایی و آسیاب کاری مکانیکی برای سنتز نانوساختارهای فلزی استفاده کردیم. سنتز نانوذرات مس با کاهش نمک سولفات مس پنج آبه به وسیله گلوکز در محیط آبی انجام شد. همچنین اثر محیط های مختلف بر روی پایداری نانوذرات بررسی شد. نتایج به دست آمده به صورت زیر خلاصه می شود:

۱- روش شیمیایی برای سنتز نانوساختارهای فلزی، در عین سادگی آن، صرفه اقتصادی بالایی دارد و با توجه به اینکه می توان مقادیر مواد اولیه را با ثابت نگه داشتن نسبت شان افزایش داد، امکان سنتز این نانوساختارها در مقیاس صنعتی میسر است.

۲- مشاهده شد که استفاده از مقادیر بیشتر از حد نیاز گلوکز برای کاهش کامل سولفات مس، به دلیل ایجاد گلوکونات با بار منفی و چسبیدن این بارهای منفی بر سطوح نانوساختارها، باعث جلوگیری از چسبیدن این نانوساختارها به یکدیگر می شود. مقدار بهینه مورد نظر در نسبت مولی ۱۰۰۰ به ۱ به دست آمد.

۳- با این وجود، در اثر تحرک مولکول های حلال و خود نانوساختارها، نانوذرات به مرور زمان بار سطحی خود را از دست داده و به یکدیگر می چسبند. قرار دادن محلول کلئیدی در محیط تاریک و جلوگیری از تابش طول موج هایی که باعث تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی می شوند، روشی است که باعث افزایش طول عمر نانوذرات شد.

۴- در روش دوم، واکنش در دمای حدود ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام شد. اما نتایج نشان داد که به دلیل دمای بالا، نانوذرات مس پس از سنتز، از بین رفته و به هم چسبیده اند. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که سنتز نانوساختارهایی که دارای پایداری کمی هستند، باید تا حد امکان در دماهای

پایین انجام پذیرد.

همچنین نانوساختارهای مس، روی، آهن، منیزیوم و منگنز به روش آسیاب کاری سنتز شد و اثر عوامل مختلفی از قبیل زمان آسیاب کاری، سرعت چرخش، نوع محفظه آسیاب کاری، عامل کنترل فرآیند، نسبت های وزنی مختلف گلوله به پودر، اندازه و توزیع اندازه گلوله ها، میزان پر شدن محفظه و اتمسفرهای مختلف درون قندانی در تشکیل ساختارهای مختلف بررسی شد. نتایج به صورت زیر ارائه می گردد:

۱- در سنتز نانوساختارهای مس، صرف نظر از اینکه بقیه پارامتر های آسیاب کاری چقدر باشد، نسبت وزنی گلوله ها به پودر در تشکیل ساختار نهایی تعیین کننده است. نمونه هایی که این نسبت در آنها ۲۰ به ۱ بوده است، ساختارهایی به صورت ورقه ورقه (نانوورقه) تشکیل شده است که ضخامت این ورقه ها در حد نانومتر است. اما در نمونه هایی که این مقدار ۱۵ به ۱ بوده، بیشتر به صورت نانوذر در آمده است. اینکه مس تمایل به تشکیل نانوورقه دارد، به دلیل نرمی و چکش خواری بالای آن است.

۲- در سنتز نانوساختارهای روی، آسیاب کاری به مدت ده ساعت باعث تشکیل نانوساختارهایی شده است که اندازه آنها از نانوساختارهای حاصل از آسیاب کاری به مدت چهارونیم ساعت بیشتر است، که می تواند اولاً به دلیل پر شدن بیشتر نمونه اولی در داخل قندانی و همچنین افزایش جوش سرد در بین ذرات با افزایش زمان آسیاب کاری اشاره کرد. علاوه بر این با اندکی افزایش سرعت آسیاب کاری، نانوورقه های روی به دست آمد.

۳- در سنتز نانوساختارهای آهن، اثر اندازه و توزیع اندازه گلوله ها با ثابت نگه داشتن وزن کل آنها بررسی شد اما در هر دو حالت نانوذرات یکسانی با اندازه متوسط ۵۰ نانومتر سنتز شد که به صورت متراکم تشکیل شده اند.

۴- در سنتز نانوساختارهای منیزیوم، با وجود آسیاب کاری در اتمسفر آرگون، قله ضعیفی از اکسید منیزیوم نیز در طیف XRD مشاهده می شود که اولاً به دلیل تمایل بیش از حد منیزیوم به واکنش با اکسیژن و سوختن خودبخودی آن است و ثانیاً به دلیل تشکیل ساختار نانویی می باشد. همچنین فقط با افزایش سرعت چرخش دیسک اصلی، نانوذراتی با ابعاد اندکی کوچکتر به دست آمده است.

۵- در سنتز نانوساختارهای منگنز، درحالی که در سرعت آسیاب کاری پایین، نانو ذرات منگنز با ابعاد متوسط ۵۰ نانومتر سنتز شده است، اما با افزایش سرعت آسیاب کاری، گلوله ها به دیواره قندانی چسبیده و عملیات آسیاب کاری به صورت موثر انجام نشده و ساختاری در مقیاس نانو تشکیل نشده است.

در آینده می توان اثر عوامل کاهنده دیگر بر کاهش سولفات مس پنج آبه، استفاده از نمک های مس دیگر از قبیل نیترات مس و همچنین به طور کلی استفاده از عوامل کاهنده دیگر بر روی نمک های فلزی مختلف و پایداری نانوذرات سنتز شده مورد مطالعه قرار داد.

همچنین در عملیات آسیاب کاری، می توان اثر عوامل ذکر شده بر روی سنتز نانوساختارهای فلزی دیگر را بررسی کرد. با کاهش دمای آسیاب کاری می توان در زمان های کم آسیاب کاری به ساختار نانویی مورد نظر دست یافت که به عنوان ادامه این پژوهش پیشنهاد می شود.

منابع

- [1] Suryanarayana, C. (2004) "pre-hispanic metallurgy" Marcel Dekker, New York, NY, U.S.A.; 35-57.
- [2] G. E. Dieter, (1986) "Mechanical Metallurgy", 2nd Edition. USA: McGraw Hill.
- [۳] محمدیان ج، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "بررسی روش های ساخت نانوذرات مس و سرامیک برای کاربردهای مکانیکی" دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود
- [۴] خلیج غ، ریاحی الف، (۱۳۸۹) "شناخت فلزات" چاپ اول، شرکت چاپ و نشر کتابهای درسی ایران، تهران، ص ۱۳۰
- [۵] دانشنامه آزاد ویکی پدیا، آهن <http://fa.wikipedia.org/wiki/>
- [۶] خلیج غ، ریاحی الف، (۱۳۸۹) "شناخت فلزات" چاپ اول، شرکت چاپ و نشر کتابهای درسی ایران، تهران، ص ۱۳۹
- [۷] خلیج غ، ریاحی الف، (۱۳۸۹) "شناخت فلزات" چاپ اول، شرکت چاپ و نشر کتابهای درسی ایران، تهران، ص ۱۴۸
- [۸] دادار ه، محمدی م، (۱۳۹۰) "رشد نانوساختار تک بعدی دی اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال" دانشکده مهندسی و علوم مواد دانشگاه صنعتی شریف
- [۹] اکبرزاده ع، (۱۳۹۱) "رشد نانوساختارهای اکسید فلزی برای کاربردهای حسگری رطوبت و هیدروژن" دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود
- [۱۰] سایت ستاد ویژه توسعه فناوری نانو www.nano.ir
- [۱۱] سیستم جامع آموزش فناوری نانو www.edu.nano.ir
- [12] Poole, C. P., and Owens, F. J. (2003) "Introduction to Nanotechnology", Wiley Interscience: New Jersey pp 13-14.
- [۱۳] خلیج غ، ریاحی الف، (۱۳۸۹) "شناخت فلزات" چاپ اول، شرکت چاپ و نشر کتابهای درسی ایران، تهران، ص ۱۸۸
- [14] Gusmano G, Montesperelli G, Nunziante P, Traversa E (1993) J Mater Sci .28:6195
- [۱۵] عامری ش، میرعباس زاده ک، فلسفی ف، (۱۳۸۷) "کاربرد نانوذرات آهن، آهن-نیکل و آهن-پالادیوم در پاکسازی آلاینده های زیست محیطی آب های زیرزمینی" دومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست
- [۱۶] عابر س، مهری زاده ج، (۱۳۹۲) "مروری بر کاربردهای نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف آلاینده های محیط زیست" نشریه مهندسی شیمی ایران، سال دوازدهم، شماره شصت و هفتم، ص ۷۴
- [۱۷] کاظم پور ع، (۱۳۹۰)، "نانوذرات" نشریه اطلاعات علمی شماره ۸
- [18] Gusmano G, Montesperelli G, Nunziante P, Traversa E (1993) J Mater Sci .28:6195
- [19] Liu Y-L, Liu Z-M, Yang Y, Yang H-F, Shen G-L, Yu R-Q (2005) Sens Actuators B .107:600
- [20] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D: Appl .Phys. 36(2003) .167
- [21] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 126(2004) .6164
- [22] Reddy PV, Satyanarayana R, Rao TS (1984) J Mater Sci Lett .3:847
- [23] Benko FA, Koffyberg EP (1986) Mater Res Bull 21:1183
- [24] Lee YH, Lee GD, Park SS, Hong SS (2005) React Kinet Catal Lett .84:311
- [25] Suryanarayana, C. (2004) "pre-hispanic metallurgy" Marcel Dekker, New York, NY, U.S.A.; 35-57.
- [26] G. E. Dieter, (1986) "Mechanical Metallurgy", 1st Edition. USA: McGraw Hill.
- [27] Bahadori M. (2008) Phd thesis: "Synthesis of Noble Metal Nanoparticles" Chemistry Dep. Drexel Uni.
- [28] Suryanarayana, C. (2004) "Mechanical Alloying and Milling" Marcel Dekker, New York, NY, U.S.A.;

35-57.

- [29] X. Zhang, H. Wang, C. C. Koch: Rev. Adv. Mater. Sci. Vol. 6 (2004) p. 53.
- [30] C. C. Koch, K. M. Youssef, and R. O Scattergood,(2008),”Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials Produced by in situ Consolidation Ball Milling”, Materials Science Forum Vol. 579 pp 15-28
- [31]] G.R. Khayati, K. Janghorban, An investigation on the application of process control agents in the preparation and con-solidation behavior of nanocrystalline silver by mechanochemical method, Advanced Powder Technology (2012), doi:10.1016/j.appt.2011.11.001
- [32] Raffi M. (2007) Phd thesis: “Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles” Department of Chemical and Materials Engineering, Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences
- [33] <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/single/articleFullText.htm?publicId=2190-4286-4-61>
- [34] W. D. Callister, (2007) “Materials Science and Engineering: An Introduction”, 7th Edition, USA: Wiley,
- [35] G. E. Dieter,(1986) “Mechanical Metallurgy”, 3rd Edition. USA: McGraw Hill
- [36] W. F. Hosford, R. M. Caddell,(2011) “Metal Forming: Mechanics and Metallurgy”, 4th Edition. USA: Cambridge University Press
- [37] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, “Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, (2000)” Progress in Materials Science, vol. 45, pp. 103–189,
- [38] A. Rosochowski, “Processing Metals by Severe Plastic Deformation,” Solid State Phenomena, vol.101–102, pp. 13–22,(2005)
- [39] T. Lowe, R. Valiev, (2004) “The use of severe plastic deformation techniques in grain refinement,” JOM, vol. 56, pp. 64–77,
- [40] Sudipa Panigrahi, Subrata Kundu, Sujit Kumar Ghosh, Sudip Nath and Tarasankar Pal, (2004) “General method of synthesis for metal nanoparticles” Journal of Nanoparticle Research 6: 411–414,

Abstract

In this thesis, several methods for the synthesis of metal nanoparticles with capability of control of process and their synthesis rate, has been investigated. Two general methods of chemical and mechanical milling were used for the synthesis of metal nanoparticles such as copper, zinc, iron, magnesium and manganese.

In chemical method which done with reduction of copper sulfate by glucose as reducing agent and with various mole ratios, colloidal metal nanoparticles were synthesized. UV-Visible spectrometry of samples was taken several minutes after reaction which indicates successful synthesis of copper nanoparticles. The best result took place when mole ratio of glucose to copper sulfate was 1000 to 1. Most important advantages of this synthesis method is possibility of synthesis of nanoparticles in large scales by increase of reagents but keeping of their ratio fixed. Nanoparticles synthesized by this method are unstable and agglomerate very soon after synthesis and form larger particles. To overcome this problem, effect of various atmospheres on stability of nanoparticles was investigated. Results showed that sample which was held in a dark place to prevent radiation of resonance wavelengths is much stable than others.

In the mechanical alloying method, a planetary ball mill was used for the synthesis of nanoparticles. Effect of various factors such as milling speed, milling time, weight of balls and powder in bowl, atmosphere inside the bowl, process control agent, material of bowl, size and size distribution of balls etc was investigated. Effect of these factors on the final result, are as below:

- Although zinc nanoparticles were synthesized at milling speed of 180/560 rpm in a metal grinding bowl, but by increase of milling speed and change of bowl material to teflon, nanosheets and complicated two dimensional nanostructures was formed.
- Increase of milling time of zinc powder from 4.5 hours to 8 hours, lead to larger nanoparticles which maybe is due to cold welding between primarily synthesized nanoparticles.
- Increase of weight of balls and so of powder, has an undesirable effect on the synthesis of nanostructures which is due to prevention of high energy collisions

- Use of Argon and vacuum atmospheres inside the bowl, prevented from formation of oxide phases at the synthesis of copper, zinc, iron, magnesium and manganese nanoparticles
- Effect of process control agent as a factor for the prevention of cold welding by keeping other factors fixed, was investigated in the synthesis of copper, zinc and magnesium nanoparticles. Results indicated that in case of copper, size of nanoparticles become smaller.

Key Words: metal nanostructures, chemical reduction, planetary ball mill, copper, zinc, iron, magnesium, manganese



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

Master of Science Thesis

**Study of industrial methods for the synthesis
of metal nanostructures**

Samad Emami

Supervisor:

Dr. H. Haratizadeh

February – 2014