

## سنتر مکانوشیمیایی ترکیب‌های نانوساختار مولیبدن کاربید با استفاده از سامانه $\text{MoS}_2/\text{CaO}/\text{C}$ در حضور پودر آلومینیم

نسرین فکری<sup>۱</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۲</sup>، مهشاد علائی<sup>۳\*</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۴</sup> و اکبر ورامش<sup>۵</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- استاد مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۳- استادیار شیمی معدنی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، ایران

۴- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، ایران

۵- کارشناس ارشد (مربی) شیمی آلی، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۱، بازنگری: خرداد ۱۳۹۱، پذیرش: خرداد ۱۳۹۱

**چکیده:** در پژوهش حاضر، سنتر مکانوشیمیایی ترکیب‌های نانوساختار مولیبدن کاربید از مولیبدنیت ( $\text{MoS}_2$ ) با استفاده از کربن و آهک بررسی شده است. این واکنش در حضور پودر آلومینیم انجام گرفت تا از گرمای آزاد شده از واکنش‌های آلومینوترمی در پیشبرد واکنش استفاده شود. مزیت این روش افزون بر عدم نیاز به گرمادهی، مهار گوگرد به صورت ترکیب جامد کلسیم سولفید و سنتر مستقیم پودر در ابعاد نانو و ریخت مناسب برای کاربردهای کاتالیستی است. در این پژوهش، پارامترهای متفاوتی از جمله زمان آسیاب‌کاری و مقادیر متفاوت پودر آلومینیم برای دستیابی به شرایط بهینه سنتر مطالعه شده است. نمونه‌های سنتر شده با پراش پرتو X ( $\text{XRD}$ )<sup>(۱)</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>(۲)</sup> شناسایی شده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** سنتر مکانوشیمیایی، مولیبدن کاربید نانوساختار، کاتالیست

### مقدمه

انجام واکنش کاهش با استفاده از فلزها، کاهش فلزترمی نامیده می‌شود. افزون بر کاهش فلزترمی، کاهش کربوترمی (کاهش به وسیله کربن) نیز در طول آسیاب‌کاری در دمای محیط می‌تواند انجام شود. از آنجا که کاهش کربوترمی فرایندی گرماگیر است، انرژی مکانیکی زیادی لازم دارد و وقوع آن در دمای محیط، تنها در زمان‌های طولانی آسیاب‌کاری و در شرایط ویژه امکان‌پذیر است. از طرف دیگر واکنش کاهش فلزترمی به شدت گرمازا است. بنابراین می‌توان از این فرایند به منظور تسریع واکنش کاهش کربوترمی استفاده کرد به طوری که همزمان با واکنش کاهش کربوترمی، کاهش متالوترمی فعال شده و آسیاب‌کاری در مدت زمان کوتاه‌تری انجام شود [۴]. تعداد زیادی از واکنش‌های

سنتر مکانوشیمیایی که یکی از مهمترین کاربردهای آلیاژسازی مکانیکی است [۱] بر مبنای تهیه مواد به کمک واکنش‌های شیمیایی است که با انرژی به‌دست آمده از آسیاب‌کاری انجام می‌گیرد و روش مناسبی برای سنتر انواع نانوکامپوزیت‌ها، ترکیب‌های آلی و غیر آلی و اکسیدهاست. در واقع آسیاب‌کاری تنها روشی است که منجر به ایجاد مکرر سطوح تازه در هر زمانی می‌شود و این سطوح تازه ایجاد شده، باعث تسریع واکنش‌های شیمیایی می‌شوند زیرا همواره سطوح جدیدی از مواد واکنش دهنده در تماس با یکدیگر هستند و فراورده‌های واکنش مانعی برای پیشرفت واکنش نیستند و سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۲ و ۳].

1. X-ray diffraction

2. Scanning electron microscope

سولفیدی و با افزودن مواد جانبی، می‌توان گوگرد را به صورت جامد مهار کرد تا از ورود این ترکیب‌های آلاینده به اتمسفر جلوگیری شود [۱۱].

در این پژوهش، با انجام عملیات مکانوشیمیایی در حضور پودر آلومینیم و در نتیجه وقوع همزمان واکنش‌های گرمازا (آلومینوترمی)، مخلوط پودری مولیبدنیت + آهنک + کربن به‌طور مستقیم به مولیبدن کاربید تبدیل شده و گوگرد آن نیز به صورت ترکیب جامد کلسیم سولفید مهار می‌شود. هدف اصلی در این پژوهش، اثبات امکان فعال‌سازی واکنش کاهش کربوترمی سولفیدهای فلزی در حضور واکنش کاهش آلومینوترمی است اما هدف‌های جزئی زیر نیز مدنظر بوده‌اند:

- ۱- بررسی دمای آدیاباتیک سامانه بر فعال‌سازی واکنش‌های کاهش در طول آسیاب‌کاری
- ۲- بررسی فشار و دمای داخل آسیاب برای بررسی چگونگی انجام واکنش در حین فرایند آسیاب‌کاری

### بخش تجربی

پودر مولیبدن دی سولفید به صورت کانی معدنی مولیبدنیت و به عنوان ماده اصلی از شرکت مس سرچشمه، با اندازه ذرات  $80-60 \mu\text{m}$  و شامل  $\text{S: } 39\%$ ،  $\text{Cu: } 1.1\%$  و  $\text{Mo: } 55.7\%$  تهیه شد. خلوص مولیبدنیت مس سرچشمه  $88.44\%$  درصد است. پودر  $\text{CaO}$  با مش ۲۰۰ میکرومتر، خلوص  $99.9\%$  و پودر گرافیت با اندازه ذرات کوچکتر از  $50$  میکرومتر، خلوص  $99.5\%$  و پودر  $\text{Al}$  با خلوص  $99.9\%$  همگی از شرکت مرک تهیه شدند. دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای ساخت شرکت Retche آلمان مدل  $100 \text{ pm}$  با آسیابی به حجم  $125$  میلی‌لیتر و گلوله‌های فولادی ضد زنگ با قطرهای  $1$  و  $3 \text{ cm}$  استفاده شد. این دستگاه دارای تجهیزاتی برای ثبت دما و فشار داخل آسیاب است. برای شناسایی مواد سنتز شده، از پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  (با طول موج  $0.154$  نانومتر) استفاده شد. ریخت شناسی نمونه‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی

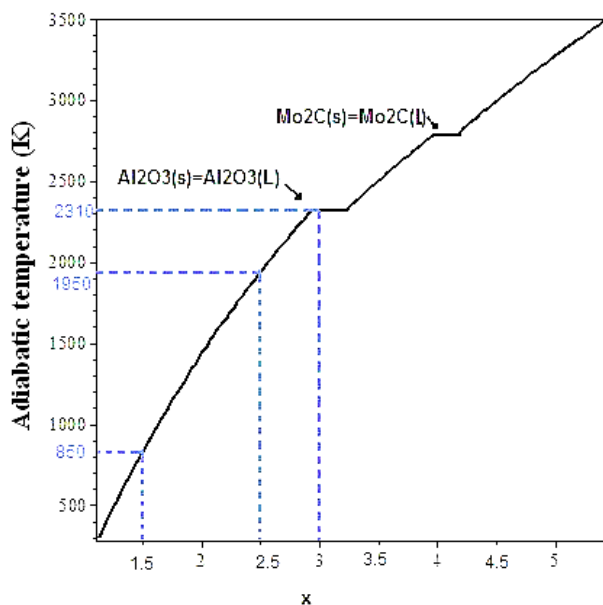
شیمیایی جامد- جامد و حتی جامد- مذاب را می‌توان به کمک آلیاژسازی مکانیکی انجام داد. این فرایند سنتز مکانوشیمیایی نامیده می‌شود [۵]. هم‌اکنون تعریف ارائه شده توسط Heinicke در سال ۱۹۸۴ به‌طور گسترده پذیرفته شده است یعنی مکانوشیمی شاخه‌ای از شیمی است که با واکنش‌های شیمیایی مواد با استفاده از انرژی مکانیکی ارتباط دارد [۶].

واکنش‌های مربوط به کاهش ترکیب‌های فلزی را می‌توان بر اساس آنتالپی واکنش و شرایط آسیاب‌کاری به دو گروه کلی تقسیم کرد [۷]:

الف: واکنش‌هایی که آنتالپی بالایی دارند و در حین انجام آسیاب‌کاری رخ می‌دهند ( $T_{ad} < 1300 \text{ K}$ ).  
 ب: واکنش‌هایی که آنتالپی کمی دارند و در حین انجام آسیاب‌کاری به آسانی رخ نمی‌دهند و نیاز به عملیات بعدی و یا زمان‌های بسیار طولانی آسیاب‌کاری دارند ( $T_{ad} < 1300 \text{ K}$ ).  
 واکنش‌های گروه اول به دو صورت تدریجی و احتراقی می‌توانند انجام شوند. اگر آنتالپی واکنش به اندازه کافی زیاد باشد، واکنش‌ها به صورت احتراقی انجام شده و در این صورت با عبارت MSR<sup>(۱)</sup> شناخته می‌شوند [۸].

برای شروع سنتز احتراقی، یک زمان بحرانی لازم است. اگر دمای ظرف در طول فرایند آسیاب‌کاری ثبت شود، مشاهده می‌شود که در ابتدا با گذشت زمان، دما به آهستگی افزایش یافته و پس از مدتی ناگهان زیاد می‌شود. در این زمان اشتعال رخ داده است. به دنبال آن دما با سرعت به نسبت کمی کاهش می‌یابد. ترکیب‌های مولیبدن کاربردهای متنوعی در صنعت از جمله صنایع دفاع، فولادسازی، نفت و گاز و... دارند. در حال حاضر تولید این ترکیب‌ها به‌طور عمده به صورت پیرومتالورژیکی [۹] صورت می‌گیرد که افزون‌بر اتلاف انرژی و بازده پایین، به دلیل آزاد شدن ترکیب‌های گازی گوگرددار، موجب آلودگی محیط زیست می‌شود [۱۰]. در پژوهش‌های جدید، سنتز نانوساختارهای ترکیب‌های فلزی در دمای محیط به روش‌های مکانوشیمیایی بررسی می‌شود که افزون‌بر صرفه جویی در مصرف انرژی، با استفاده از کانی‌های

1. Mechanically-induced self-propagating reaction



شکل ۱ تغییر دمای آدیباتیک سامانه بر حسب متغیر X و ترکیب و دمای آدیباتیک نمونه‌های مورد مطالعه

جدول ۱ ترکیب وزنی نمونه‌های تهیه شده و مدت آسیاب کاری

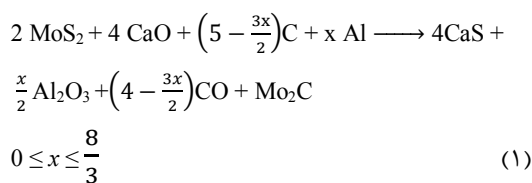
زمان آسیاب کاری (ساعت)	C(graphit) (g)	CaO (g)	Al (g)	MoS <sub>2</sub> (g)	نمونه
۰	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۰۰
۱۰	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۱۰
۲۴	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۲۴
۱۰	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۱۰
۲۴	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۲۴
۸۰	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۸۰
۱۰	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۱۰
۲۴	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۲۴
۸۰	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۸۰
۱۰۰	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۱۰۰
۵	۰.۲۰	۴.۷۳	۱.۲۸	۴.۳۰	M۳۰۰۵

### نتیجه‌ها و بحث

با توجه به شکل ۱ که نشان دهنده نمودار تغییرات دمای آدیباتیک سامانه بر حسب متغیر x است، مشاهده می‌شود که دمای آدیباتیک هر دو فرایند مشخص شده بیشتر از ۱۳۰۰K

پوشی (SEM) با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت بررسی شد. هدف اصلی در پژوهش حاضر، سنتز مکانوشیمیایی ترکیب‌های نانو ساختار مولیبدن کاربید از مولیبدنیت (MoS<sub>2</sub>) در حضور کربن و آهک (کاهش کربوترمی) است. این واکنش در حضور پودر آلومینیم انجام می‌گیرد تا از گرمای آزاد شده از واکنش‌های آلومینوترمی در پیشبرد واکنش استفاده شود.

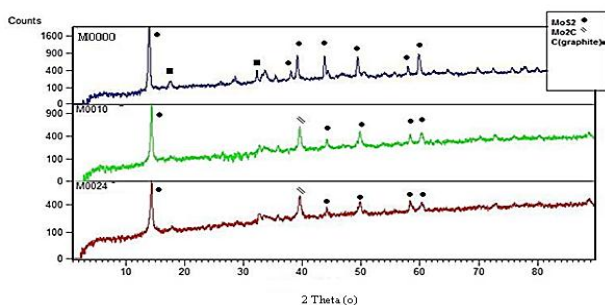
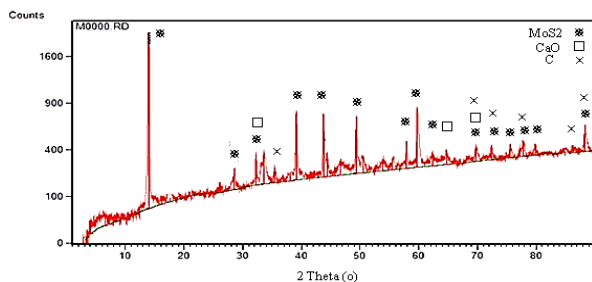
با توجه به قابل تغییر بودن مقدار آلومینیم و کربن، واکنش کلی ۱ نوشته شده و دمای آدیباتیک این واکنش بر حسب متغیر X به کمک رابطه ۲ محاسبه شده است.



$$-\Delta H_{298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{\text{ad}}} \sum C_p (\text{Product}) dT \quad (2)$$

لازم به ذکر است رابطه ۲ وقتی صادق است که دمای آدیباتیک کمتر از دمای ذوب یا تبخیر فرآورده‌ها باشد. در صورتی که دمای آدیباتیک برابر یا بزرگتر از دمای ذوب و یا تبخیر فرآورده‌ها باشد، بایستی  $\Delta H$  تغییر فاز فرآورده نیز در نظر گرفته شود. به منظور رسم تغییرات دمای آدیباتیک نسبت به x بر اساس واکنش کلی (۱)، اطلاعات ترمودینامیکی از منبع [۱۲] به دست آمده و به کمک این اطلاعات و بر اساس رابطه (۲)، می‌توان معادله مربوط به تغییرات دمای آدیباتیک و واکنش نسبت به x را به دست آورد. با جایگذاری مقادیر، نمودار مربوطه به کمک نرم افزار Maple رسم شد (شکل ۱). برای تهیه نمونه‌ها، واکنشگرهای پودری به نسبت استوکیومتری مربوط به Xهای متفاوت با یکدیگر مخلوط و پس از یک ساعت خشک شدن در داخل آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، در داخل آسیاب ریخته شدند. عملیات آسیاب کاری با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و در زمان‌های متفاوت انجام شد. لازم به ذکر است که برای تأمین عوامل سینتیکی مؤثر در واکنش، مقدار گرافیت و آهک دو برابر مقدار استوکیومتری در نظر گرفته شد. ترکیب وزنی این نمونه‌ها در جدول ۱ داده شده است.

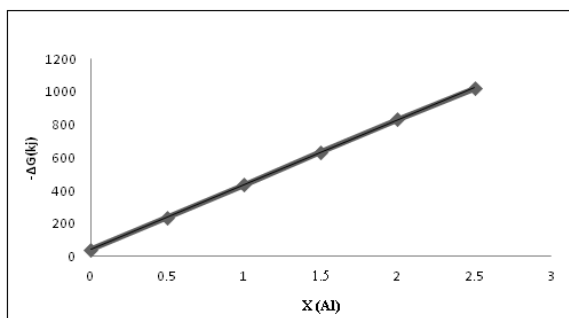
که با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۲۴ ساعت و بدون حضور آلومینیم، واکنش کاهش کربوترمی انجام نشده است و تنها افزایش عرض پیک‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۳). پژوهشگران زیاد شدن عرض پیک‌ها را مربوط به کاهش میانگین اندازه ذرات در اثر آسیاب‌کاری دانسته‌اند [۱].



شکل ۳ بررسی اثر زمان در سه نمونه آسیاب‌کاری نشده (M۰۰۰۰) - ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری شده (M۰۰۱۰) - ۲۴ ساعت آسیاب‌کاری شده (M۰۰۲۴) با  $x = 0$

می‌باشد و چون واکنش‌هایی که آنتالپی بالایی دارند در حین انجام آسیاب‌کاری رخ می‌دهند ( $T_{ad} < 1300 \text{ K}$ )، فرایندهای مورد نظر نیز در طی انجام آسیاب‌کاری انجام خواهند شد.

با توجه به نمودار ارایه شده در شکل ۲ که رابطه  $\Delta G_{298}^0$  واکنش (۱) بر حسب مقدار X را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پودر آلومینیم، انجام واکنش از نظر ترمودینامیکی تسهیل می‌شود. یعنی از نظر ترمودینامیکی با افزایش مقدار آلومینیم در ترکیب نمونه‌ها،  $\Delta G_{298}^0$  واکنش منفی‌تر می‌شود. همچنین با توجه به نمودار دمای آدیباتیک (شکل ۱)، با افزایش مقدار آلومینیم دمای آدیباتیک افزایش می‌یابد. برای بررسی چگونگی تأثیر پودر آلومینیم، واکنش با مقادیر متفاوت پودر آلومینیم انجام و نتیجه‌های به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفت:



شکل ۲ نمودار  $\Delta G_{298}^0$  واکنش (۱) بر حسب X

در این پژوهش، پیشرفت واکنش همراه با تولید گاز CO است و با اندازه‌گیری فشار داخل آسیاب می‌توان به پیشرفت واکنش پی برد در شکل ۴ نمودار دما و فشار داخل آسیاب در حین آسیاب‌کاری نیز عدم انجام واکنش در طی ۲۴ ساعت را تأیید می‌کند. در نمودار شکل ۴ مشاهده می‌شود که ابتدا فشار داخل آسیاب کم شده است و سپس به مقدار ثابت و خطی رسیده است. به نظر می‌رسد این کاهش جزئی فشار ناشی از ترکیب واکنشگرها با اکسیژن هوا و تولید فراورده‌های جامد باشد. پس از حدود ۲۳ ساعت آسیاب‌کاری، فشار داخل آسیاب ثابت مانده است که نشان می‌دهد واکنش فعال نشده است.

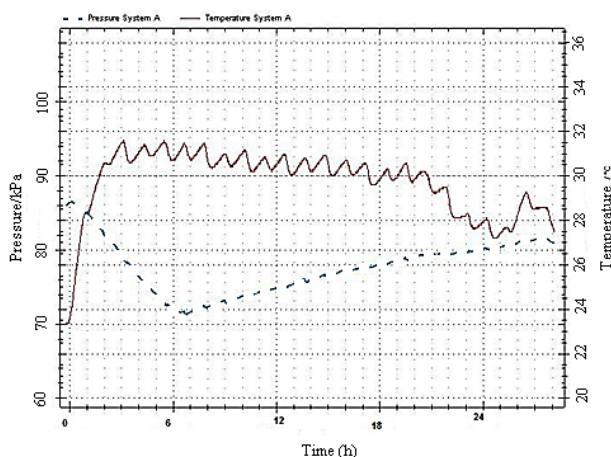
بررسی تأثیر واکنش آلومینوترمی بر انجام واکنش کاهش کربوترمی مولیبدنیت

برای بررسی امکان انجام واکنش کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، سه گروه نمونه با چهار درصد وزنی متفاوت از آلومینیم در نظر گرفته شده است:

**الف-نمونه‌های بدون پودر آلومینیم:** نمونه‌های (M ۰۰۰۰)، (M ۰۰۱۰)، (M ۰۰۲۴). در این سه نمونه از آلومینیم استفاده نشده است.

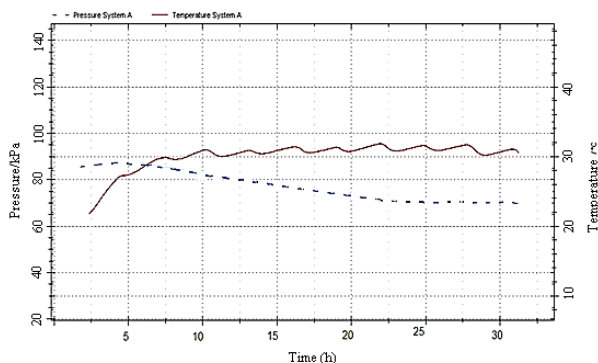
الگوهای XRD نمونه آسیاب‌کاری نشده (M ۰۰۰۰) و مقایسه آن با الگوهای نمونه‌های (M ۰۰۱۰) و (M ۰۰۲۴) نشان می‌دهد

از مقایسه شکل‌های ۴ و ۶ نیز مشخص است که افزایش فشار در نمونه‌ی M ۱۵۲۴ که دارای حدود ۵ درصد وزنی آلومینیم است، پس از حدود ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری شروع شده و تا پایان زمان آسیاب‌کاری ادامه دارد. در صورتی که در نمونه (M ۰۰۲۴) که آلومینیم ندارد، پس از ۲۴ ساعت آسیاب‌کاری هم افزایش فشار مشاهده نمی‌شود که این مسأله بیانگر تأثیر حضور آلومینیم در پیشبرد واکنش کربوترمی است. اما با توجه به معیار مرزاف [۴] پیشبردی و واکنش کربوترمی است. اما با توجه به معیار مرزاف [۴] پیشبردی و واکنش کربوترمی است. اما با توجه به معیار مرزاف [۴] پیشبردی و واکنش کربوترمی است. اما با توجه به معیار مرزاف [۴] پیشبردی و واکنش کربوترمی است.



شکل ۶ نمودار دما و فشار داخل آسیاب بر حسب زمان آسیاب‌کاری نمونه‌ی M ۱۵۲۴

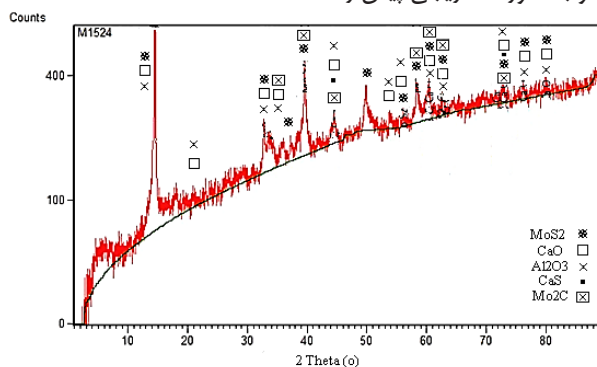
ج- نمونه‌های دارای ۷٫۱۲ درصد وزنی آلومینیم: چهار نمونه‌ی M ۲۵۱۰، M ۲۵۲۴، M ۲۵۸۰ و M ۲۵۱۰۰ با مقدار استوکیومتری آلومینیم یکسان (۷٫۱۲ درصد وزنی،  $X = ۲٫۵$ ) و زمان‌های متفاوت آسیاب‌کاری در نظر گرفته شد. به طور محاسباتی، دمای آدیباتیک این واکنش‌ها حدود ۱۹۵۰ کلوین است. براساس معیار مرزاف انتظار می‌رود که واکنش کاهش آلومینوترمی به صورت ناگهانی فعال شده و انرژی لازم برای واکنش کاهش کربوترمی را فراهم کند.



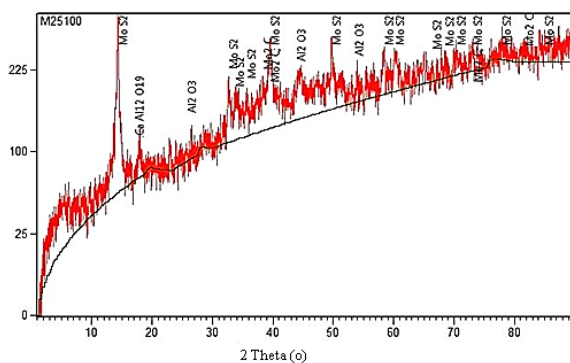
شکل ۴ نمودار دما و فشار داخل آسیاب نمونه بدون آلومینیم پس از ۲۴ ساعت آسیاب‌کاری

ب- نمونه‌های دارای ۵ درصد وزنی آلومینیم: برای بررسی نقش آلومینیم در فعال‌سازی واکنش کاهش کربوترمی، دو نمونه‌ی M ۱۵۲۴ و M ۱۵۸۰ با مقدار پودر آلومینیم یکسان (۵ درصد وزنی) و زمان‌های متفاوت (۲۴ و ۸۰ ساعت) آسیاب‌کاری در نظر گرفته شد. به طور محاسباتی، دمای آدیباتیک این نمونه‌ها ۸۵۰ کلوین به دست آمد. بنابراین، انتظار می‌رود برای وقوع واکنش‌های کاهش، انرژی فعال‌سازی زیادی لازم باشد و واکنش‌ها به راحتی در زمان‌های کوتاه انجام نشوند.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در الگوی پراش پرتو X نمونه M ۱۵۲۴ پیک‌های ضعیف مربوط به CaS قابل مشاهده است. در این الگو، پیک‌های شدید  $Mo_2C$  و  $MoS_2$  با یکدیگر همپوشانی دارند. از این رو شناسایی فازهای مربوط به این مواد را مشکل می‌سازد ولی با توجه به نمودار دما و فشار این نمونه (شکل ۶)، می‌توان گفت که واکنش کاهش کربوترمی به مقدار کم و به صورت تدریجی پیش رفته است.

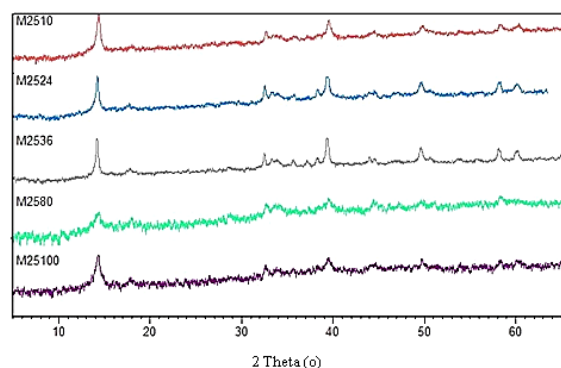


شکل ۵ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی M ۱۵۲۴

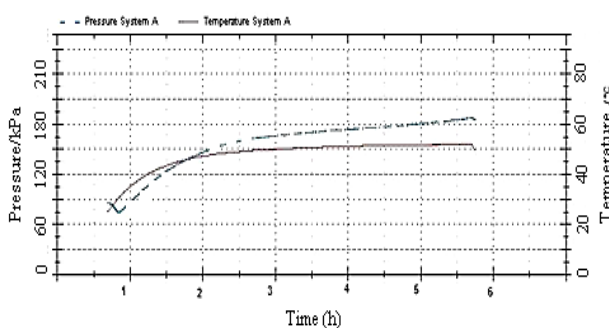


شکل ۸ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی M 25100

این نمونه‌ها همانند شرایط قبل، به مدت ۱۰، ۲۴، ۸۰ و ۱۰۰ ساعت آسیاب‌کاری شده‌اند. الگوهای پراش پرتو X این نمونه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷ مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های M 2510، M 2524، M 2536، M 2580، M 25100 و M 2580



شکل ۹ نمودار دما و فشار بر حسب زمان آسیاب‌کاری نمونه‌ی M 3005

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، افزایش مقدار ۷٫۱۲ درصد وزنی آلومینیم هم باعث پیشرفت کامل واکنش‌های کاهش کربوترمی در حضور واکنش آلومینوترمی نشده و پیک‌های شاخص در این نمودار هم مشابه پیک‌های مولیبدنیت است. این گروه از نمونه‌ها هم پیک‌های مولیبدنیت به صورت تیز دیده می‌شود. افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۱۰۰ ساعت هم کمکی به انجام کامل واکنش کاهش کربوترمی نکرده است و واکنش کاهش آلومینوترمی به صورت ناگهانی فعال نشده و واکنش بر خلاف انتظار به صورت تدریجی پیشرفته است. همان طور که اشاره شد پیک‌های مولیبدنیت و مولیبدن کاربید به طور کامل همپوشانی داشته و مولیبدن کاربید به صورت مستقل قابل شناسایی نیست. در این پژوهش با استفاده از نرم افزار X'pert و با بررسی دقیق تر جزئیات الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی M 25100 می‌توان پیشرفت واکنش را نشان داد (شکل ۸).

**د- نمونه‌های دارای ۱۲ درصد وزنی آلومینیم:** با توجه به نمودار دمای آدیباتیک بر حسب x، دمای آدیباتیک نمونه با

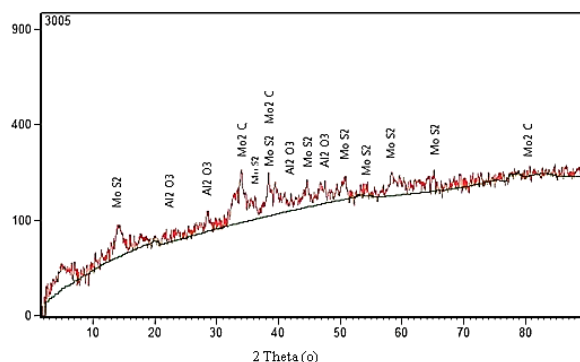


قرار می‌دهد.

شایان ذکر است در مورد نمونه‌های دارای ۷٫۱۲ درصد وزنی آلومینیم، به طور محاسباتی دمای آدیاباتیک واکنش‌ها حدود ۱۹۵۰ کلوین به دست آمد. براساس معیار مرزاف انتظار می‌رود که واکنش کاهش آلومینوترمی به صورت ناگهانی فعال شده و انرژی لازم برای واکنش کاهش کربوترمی را فراهم نماید. در مورد نمونه‌های دارای ۱۲ درصد وزنی آلومینیم نیز با توجه به نمودار دمای آدیاباتیک بر حسب X، دمای آدیاباتیک نمونه با  $X=3$  حدود ۲۳۱۰ کلوین است. بنابراین، انتظار می‌رود واکنش آلومینوترمی در این نمونه‌ها سریعتر پیش رود ولی در عمل هیچ یک از واکنش‌های مورد نظر به صورت احتراقی انجام نشده و به صورت تدریجی پیش رفته است. برای توجیه این مسأله می‌توان گفت که مطابق با گزارش Chakurov و همکارانش [۱۴]، تشکیل انباشته‌ها در حین آسیاب‌کاری که شامل ترکیب‌های کوچکی از فازهای واکنش‌گرها هستند، شرط لازم برای شروع واکنش خود پیش‌رونده یا احتراقی (MSR) است زیرا این مناطق باعث می‌شوند که واکنش‌ها در یک فصل مشترک کوچک شروع شده و گرمای لازم برای تکثیر واکنش در مناطق همجوار را ایجاد کنند و سرانجام منجر به احتراق یکپارچه در سراسر نمونه شوند. با توجه به این توضیحات، آغاز واکنش در مناطقی که ارتباط سستی بین ذرات انباشته وجود دارد بسیار مشکل است. در سامانه آلومینیم و مولیبدنیت، مناطق انباشته که در واکنش‌های خود پیش‌رونده بسیار مهم هستند، قبل از اینکه به درجه‌ای از فعال‌سازی مکانیکی که برای واکنش خود پیش‌رونده (MSR) مورد نیاز است برسند، شروع به تفکیک می‌کنند زیرا پراکندگی ذرات مولیبدنیت (به عنوان روان کننده) چسبندگی بین ذرات را کم می‌کند. این نتیجه‌ها اهمیت تشکیل انباشته‌های فشرده را نشان می‌دهد. در این مناطق، فراوانی فصل مشترک‌ها و انتقال بهتر گرما اجازه می‌دهد که واکنش‌ها به طور خود پیش‌رونده انجام شوند.

بررسی تغییرات میانگین اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب‌کاری به منظور تعیین میانگین اندازه ذرات بلوری  $\text{MoS}_2$  در طول

که واکنش به خوبی پیشرفت کرده است اما پیشرفت واکنش به صورت تدریجی است. الگوی پراش پرتو X این نمونه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰ الگوی XRD نمونه‌ی M ۳۰۰۵

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این نمودار با نمودار دما و فشار هماهنگ بوده و نشان می‌دهد که واکنش تا حد زیادی پیشرفت کرده است و پیک‌های مولیبدن کاربرد در نمودار به طور واضح دیده می‌شود. با توجه به این نمودار، می‌توان گفت که در نمونه با ۱۲ درصد وزنی آلومینیم و دمای آدیاباتیک ۲۳۱۰ کلوین، طی زمان‌های کوتاه‌تر آسیاب‌کاری، می‌توان به مولیبدن کاربرد دست یافت اما این واکنش نیز به صورت ناگهانی و احتراقی انجام نشده و به صورت تدریجی اما با سرعت بیشتری نسبت به نمونه‌های قبلی پیش می‌رود.

نتیجه‌های به دست آمده با گزارش L. Takacs و همکارانش [۱۳] هماهنگی دارد. در این گزارش ذکر شده با آن که  $\Delta H/C$  (دمای آدیاباتیک) برای کاهش مولیبدنیت با آلومینیم حدود ۲۰۹۳ کلوین است و در دماهای بالاتر از ۲۰۰۰ کلوین با این معیار باید واکنش سنتز احتراقی رخ دهد ولی در شرایط متفاوت آسیاب‌کاری واکنش به صورت خود پیش‌رونده یا احتراقی (MSR) اتفاق نمی‌افتد و واکنش کاهش در حضور پودر آلومینیم همواره به صورت تدریجی پیش می‌رود زیرا با آن که میزان گرمازا بودن واکنش در واکنش‌های مکانوشیمیایی معیار پیشرفت واکنش است اما این تنها فاکتوری نیست که سینتیک واکنش را تحت تأثیر

اندازه ذرات این گروه از نمونه‌ها که دارای ۵ درصد وزنی آلومینیم هستند کمتر است. دلیل این امر، افزایش دمای موضعی در حین آسیاب‌کاری به دلیل حرارت ناشی از واکنش آلومینوترمی در حین آسیاب‌کاری و فعال شدن مکانیسم بازیابی و رشد دانه‌هاست [۱۶]. در این نمونه‌ها به دلیل انجام موضعی واکنش آلومینوترمی، دمای پودر بالا رفته و این دما باعث رشد دانه‌ها شده است.

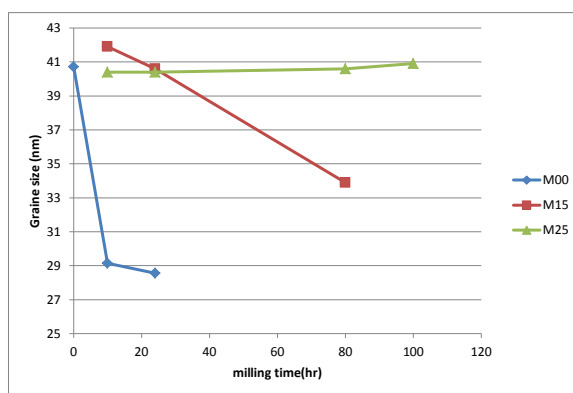
در نمونه‌های M ۲۵ میانگین اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت آسیاب‌کاری حدود ۰/۵ نانومتر افزایش نشان داده است. بنابراین با خطای کمی می‌توان گفت که میانگین اندازه ذرات به تقریب ثابت بوده است. با مقایسه دو نمونه قبلی می‌توان گفت که با افزایش مقدار آلومینیم در نمونه‌ها، میانگین اندازه ذرات افزایش پیدا کرده است که این نتیجه گیری مطابق نتیجه‌های قبلی در مورد تأثیر گرمای به‌دست آمده از آلومینوترمی در مورد رشد میانگین اندازه ذرات نمونه‌ها است.

#### بررسی تصویرهای SEM نمونه‌ها

در شکل ۱۲، تصویر a مربوط به نمونه گروه پژوهشی L. Takacs و همکارانش [۱۳] می‌باشد و جهت مقایسه ارائه شده است. تصویرهای SEM نمونه‌های M۱۵۲۴، M۲۵۲۴، M۲۵۱۰۰ در شکل ۱۲ ارائه شده‌اند. در تصویر a به خوبی قابل مشاهده است که ذرات مولیبدنیت به صورت پراکنده بین ذرات آلومینیم قرار گرفته و باعث شده‌اند که پیوند بین ذرات در انباشته‌ها بسیار سست و ضعیف باشد [۱۳]. تصویر b که متعلق به نمونه M ۱۵۲۴ است نیز مشابه نمونه a است. ذرات در این نمونه حالت کروی دارند. مقدار پیشرفت واکنش در این نمونه در حدی نیست که مولیبدن کاربرد یا سایر فرآورده‌های واکنش در تصویرها قابل مشاهده باشد.

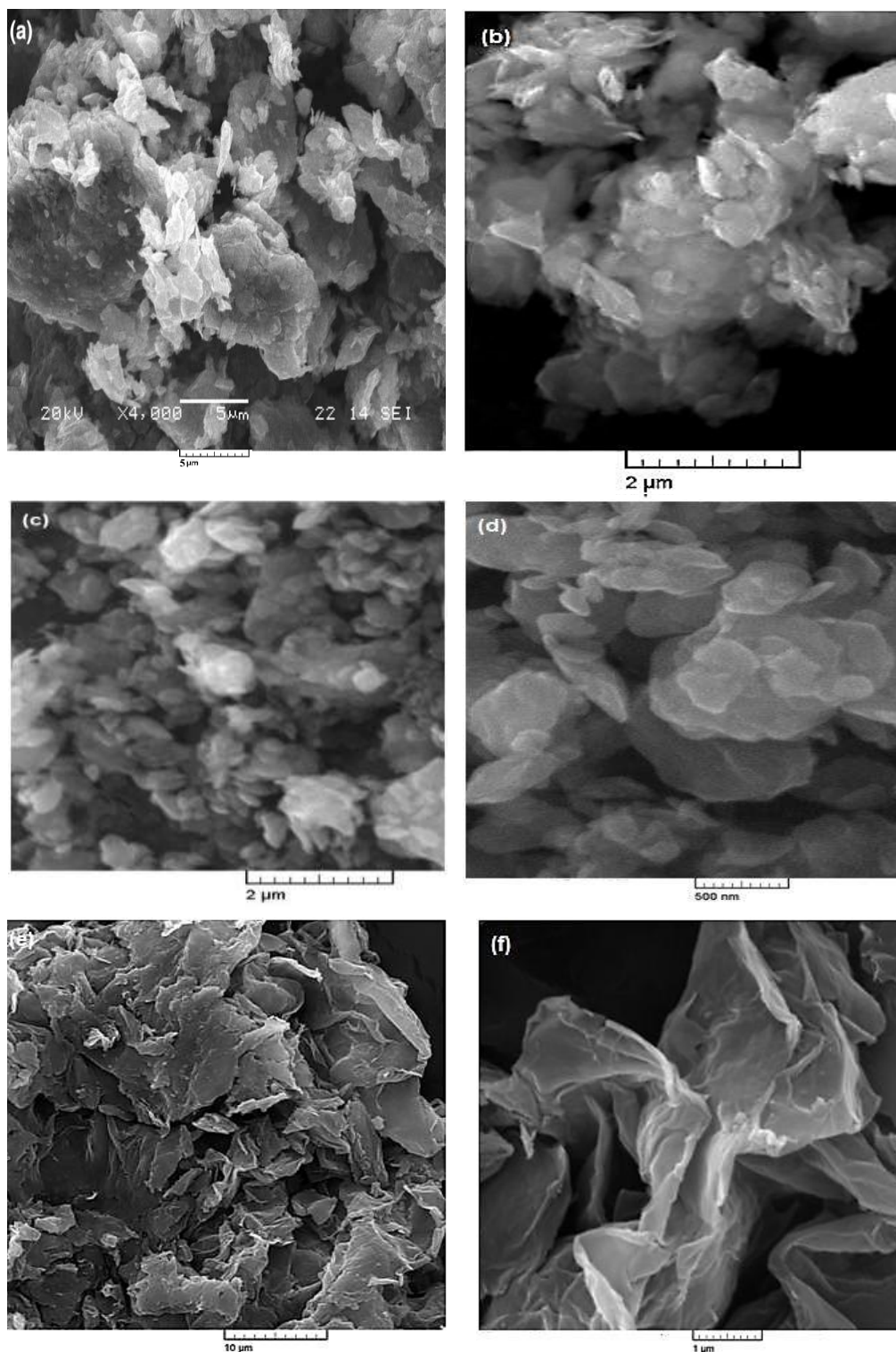
در تصویرهای c و d که مربوط به نمونه M ۲۵۲۴ است مشاهده می‌شود که ذرات مواد واکنشگر و فرآورده‌ها ریزتر شده‌اند ولی ورقه‌های مولیبدنیت در میان سایر مواد دیده می‌شود. تصویر به خوبی این ورقه‌ها را که ضخامت نانومتری دارند را نشان می‌دهد. در تصویرهای e و f که مربوط به نمونه M ۲۵۱۰۰ است آثار کار

آسیاب‌کاری و تأثیر زمان آسیاب‌کاری بر اندازه دانه براساس الگوهای XRD، از رابطه دبی-شرر<sup>(۱)</sup> استفاده شده است [۱۵]. نمودار اندازه دانه بر حسب زمان آسیاب‌کاری برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آسیاب‌کاری میانگین اندازه ذرات، نمونه‌های M ۰۰ کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که ابتدا شدت تغییرات اندازه ذرات زیاد بوده و سپس کم می‌شود و پس از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. این مشاهده‌ها نتیجه تأثیر همزمان چندین مکانیسم است که در طول آسیاب‌کاری فعال می‌شوند. در مراحل اولیه آسیاب‌کاری، تغییر فرم‌های پلاستیک شدید منجر به تشکیل عیوب جدید به‌ویژه در نواحی دارای نقص‌های ساختاری می‌شود. با ادامه آسیاب‌کاری، این نواحی‌ها در امتداد یکدیگر قرار می‌گیرند و مرزهای با زاویه کم را درون دانه به وجود می‌آورند که این پدیده منجر به کاهش اندازه دانه‌ها در حد نانومتر می‌شود. به تدریج با افزایش زمان آسیاب‌کاری، به دلیل افزایش دمای موضعی و مقدار انرژی ذخیره شده ناشی از تغییر فرم پلاستیک شدید، مکانیسم‌های بازیابی و تبلور مجدد که باعث افزایش اندازه دانه می‌شوند نیز فعال می‌شوند. در نهایت اندازه دانه به حالتی پایدار رسیده و بین این مکانیسم‌ها تعادل برقرار می‌شود [۱].



شکل ۱۱ نمودار اندازه دانه بر حسب زمان آسیاب‌کاری برای نمونه‌های مورد مطالعه در مورد نمونه‌های M ۱۵ نیز کاهش اندازه دانه مشاهده می‌شود. در مقایسه با نمودار نمونه‌های بدون آلومینیم، میانگین





شکل ۱۲ تصاویرهای SEM نمونه‌ها: (a) مخلوط آلومینیم و مولیبدنیت که به مدت ۳۰ دقیقه آسیاب کاری شده است [۱۳]، (b) نمونه M ۱۵۲۴  
(c, d) مربوط به نمونه‌ی M ۲۵۲۴ و (e, f) مربوط به نمونه‌ی M ۲۵۱۰۰

است.

۳- گوگرد آزاد شده در اثر پیشرفت واکنش، به صورت ترکیب جامد کلسیم سولفید مهار می‌شود و در مقایسه با روش‌های دیگر، آلودگی زیست محیطی ایجاد نمی‌کند. این روش در مقایسه با سایر روش‌هایی که در حال حاضر برای تولید کاربرد مولیبدن استفاده می‌شود بسیار مقرون به صرفه است زیرا همزمان با پیشرفت واکنش شیمیایی، نانو شدن و افزایش سطح دانه‌ها نیز اتفاق می‌افتد و پودر به‌دست آمده دارای شکل و مساحت سطح مناسب برای استفاده کاتالیستی است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش نمونه‌های به دست آمده نشان داد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری و نیز پودر آلومینیم به مقادیر بهینه، واکنش تشکیل مولیبدن کاربرد به خوبی پیشرفت خواهد کرد. افزایش زمان آسیاب‌کاری ابتدا موجب ریزتر شدن میانگین اندازه ذرات می‌شود و پس از رسیدن به حد بهینه، تأثیری نخواهد داشت. شایان ذکر است که از مولیبدن کاربرد نانوساختار به عنوان نانوکاتالیست واکنش‌های رفورمینگ گازهای طبیعی و در صنایع فولادسازی و دفاع برای ساخت آلیاژهای ویژه استفاده می‌شود [۱۷ و ۱۸].

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از پژوهشگاه صنعت نفت اعلام می‌دارند، کلیه مراحل انجام این کار پژوهشی با استفاده از امکانات و حمایت مادی و معنوی این پژوهشگاه انجام گرفته است.

سختی در دانه‌ها آشکار است، افزون بر این که ذرات دچار شکست شده‌اند، انباشته‌های فشرده‌تر با پیوندهای محکم‌تر قابل مشاهده است، همچنین به دلیل انجام واکنش، ورقه‌های مولیبدنیت کمتر شده است. تصویر f مولیبدن کاربرد را نشان می‌دهد که به صورت ورقه‌ای با ضخامت نانو تشکیل می‌شود که به صورت ورقه‌هایی با سطح مقطع زیاد و ضخامت نانومتری در تصویر مشخص است. در برخی از پژوهش‌ها به شکل استوانه‌ای یا حتی در تصویرهای TEM به صورت نانولوله مشاهده شده است [۱۶].

از بررسی الگوی SEM مشخص است که هر چه زمان آسیاب‌کاری بیشتر می‌شود، ریخت شناسی ذرات از پولکی (مولیبدنیت) به سمت تشکیل صفحات با ابعاد نانو (مولیبدن کاربرد) پیش می‌رود.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، مولیبدن کاربرد نانوساختار (به شکل نانو ورقه) با روش مکانوشیمیایی تهیه شده است. از جمله مزیت‌های این روش، می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- استفاده از کنسانتره معدنی مولیبدنیت به عنوان منبع  $MoS_2$  است که منبع ارزان قیمتی بوده و به وفور در ایران یافت می‌شود. این کنسانتره معدنی به‌طور معمول به شکل کنسانتره خام صادر می‌شود و در صورت انجام عملیات ثانوی دارای ارزش افزوده زیادی خواهد بود.

۲- واکنش در حضور پودر آلومینیم انجام می‌گیرد که گرمای ناشی از واکنش‌های آلومینوترمی در پیشرفت واکنش بسیار مؤثر

### مراجع

- [1] Suryanarayana, C.; J. Prog. Mater. Sci. 46, 1-184, 2001.
- [2] Sherif, M.; Eskandarany, El.; Al Azhar University. Egypt. 2001.
- [3] عطایی، ابوالقاسم؛ "آلیاژ سازی مکانیکی و فناوری تهیه نانو مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، ایران، ۱۳۸۵.
- [4] Takacs, L.; J. Prog. Mater. Sci. 47, 355 414, 2002.
- [5] Marashi, M.S.; Vahdati Khaki, J.; Powder Metallurgy, 2009.
- [6] McCormick, P.G.; Froes, F.H.; JOM 61-65; 1998.
- [7] Reddy, B.S.B.; Karabi, Das; Pabi, S.K.; Siddhartha, Das; J. Mater. Sci. Eng. A; 445 446, 341 346, 2007.
- [8] Suryanarayana, C.; Ivanov, E.; Boldyrev, V.V.; Materials Science and Engineering A, 304, 151-158, 2001.

- [9] Wu, J.M.; Li, Z.Z.; J. Alloys Compd. 299, 9-16, 2000.
- [10] Suryaprakash P.; Prasad, P.M.; Materials Transaction, 34, 1229-1233, 1993.
- [11] Zakeri, M.; Yazdani-Rad, R.; Enayati, M.H.; Rahimipour, M.R.; Mobasherpour, I.; J. Alloys Compd. 430, 170-174, 2007.
- [۱۲] گسگل، دیوید؛ "مقدمه ای بر ترمودینامیک مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی، واحد اصفهان، جلد ۱، ۱۳۸۱.
- [13] Takacs, L. ; Bala'z, P.; Torosyan, A.R.; J Mater Sci. 41, 7033-7039, 2006.
- [14] Chakurov, C.h.r.; Rusanov, V.; Koichev, J.; J. Sol. State. Chem. 71, 522, 1987.
- [15] Taylor, A.; "An introduction to X-ray metallography", London, 1945.
- [16] Takacs, L.; Materials Science; 47, 355-414, 2002.
- [17] Ruisong, Y.; Lishan, C.; Yanjun, Z.; Xiang, C.; Materials Letters. 61, 4815-4817, 2007.
- [18] Patel, M.; Subrahmanyam, J.; Materials Research Bulletin. 43, 2036-2041, 2008.