



تولید و مشخصه‌یابی پودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیوم به روش مکانوشیمیایی و اسیدشویی

حسن شریفی^{۱*}، سلمان ربیعی فرادنبه^۲ و محمد حسین عنایتی^۳

۱- استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، موسسه آموزش عالی نقش جهان، بهارستان، اصفهان

۳- استاد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

*شهرکرد، ۳۴۱۴۱-۸۸۱۸۶، sharifi@eng.sku.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۹۵/۲/۱ پذیرش: ۹۵/۴/۲۷	در این پژوهش تولید نانو پودر کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیوم به روش مکانوشیمیایی به صورت درجا از مواد اولیه اکسیدی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به دمای آدیاباتیک (4482 K ~ T _{ad}) واکنش از نوع سنتز خودپیش‌رونده با دمای بالا یا MSR می‌باشد. مخلوط پودری مواد اولیه (Co ₃ O ₄ , V ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ و Mg) مطابق واکنش استوکیومتری به ترتیب با نسبت (۱:۱:۱:۱۲) در یک آسیا سیاره‌ای پرنرزی تحت آتمسفر گاز آرگون با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ در زمان‌های مختلف آسیا شدند. پودر کامپوزیتی تولید توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری احتراق در محفظه آسیا صورت گرفت و با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس فازهای Co-VB-MgO-VO ₂ -Mg ₃ (BO ₃) ₂ تولید شد. با افزایش زمان آسیاکاری مجدد، پس از احتراق به مدت زمان ۳۰ دقیقه فاز ناخواسته Mg ₃ (BO ₃) ₂ تجزیه شده و باقی‌مانده اکسید وانادیوم احیا شده و واکنش نهایی به‌طور کامل انجام شد. با توجه به نتایج XRD و آنالیز نقشه عنصری X-ray-map فاز MgO که به‌عنوان محصول جانبی این واکنش بوده و توسط اسید کلریدریک با غلظت ۹ درصد از پودر تولیدی به‌طور کامل حذف شد. با توجه تصویر TEM از پودر کامپوزیتی بعد از فرآیند اسیدشویی اندازه ذرات حدود ۲۰-۳۰ نانومتر به‌دست آمد.
کلیدواژگان: فرایند مکانوشیمیایی کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیوم سنتز خودپیش‌رونده	

Production and characterization of cobalt/vanadium boride composite powder by mechanochemical method and acid leaching

Hassan Sharifi^{1*}, Salman Rabiei Faradonbeh², Mohammad Hossein Enayati³

1- Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

2- Department of Materials Engineering, Naghshejahan Institute of Higher Education, Baharestan, Isfahan, Iran

3- Department of Materials Engineering, Esfahan University of technology, Isfahan, Iran

*P.O.B. 88186-34141, Shahrekord, Iran, sharifi@eng.sku.ac.ir

Keywords

Mechanochemical processing
 Composite
 Cobalt -Vanadium boride
 Self-progressive synthesis

Abstract

In this research, the production mechanism of VB-Co in situ nanocomposite powder from oxidized raw materials via mechanochemical method was studied. Regarding the adiabatic temperature of the chemical reaction, this reaction was occurred through self-progressive high-temperature synthesis or MSR. The mixed powder of raw materials (Co₃O₄, V₂O₅, B₂O₃ and Mg) were ground according to the stoichiometry reaction with the ratio (1:1:1:12) using a high-energy planetary ball mill in an argon atmosphere in different times where the weight ratio of powder to the bullet was 1:20. The produced composite powder was evaluated by the X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). After grinding for 15 minutes, a burning occurred in the mill and regarding the X-ray diffraction, the phases Co-VB-MgO-VO₂-Mg₃(BO₃)₂ were generated. Increasing the time of re-grinding and after burning for 30 minutes, the unwanted phase of Mg₃(BO₃)₂ was decomposed, the remaining vanadium oxide restored and the final reaction fully occurred. Regarding the results of XRD and the X-ray map analyses, MgO, which was the by-product of this reaction, was removed completely from the produced powder by hydrochloric acid at a concentration of 9. As the TEM image shows the composite powder after the pickling process, the size of particles is around 20- 30 nm.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Sharifi, H. Rabiei Faradonbeh, S. and Enayati, M. H., "Production and characterization of cobalt/vanadium boride composite powder by mechanochemical method and acid leaching", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 4, No. 1, pp. 75-82, 2017.

۱- مقدمه

نمودند. نتایج نشان داد فعال‌سازی مکانیکی در مدت زمان ۴۵ دقیقه باعث کاهش دمای واکنش از 1041°C به 869°C می‌شود [۱۷].
اغلب از فلز کبالت به‌عنوان زمینه فلزی در کامپوزیت‌هایی نظیر: Co/ZrB , Co/VC , Co/WC , Co/ZrC استفاده شده است. این گروه از کامپوزیت‌ها از خانواده سرامت‌ها بوده و به‌عنوان هارد متال معرفی شده‌اند. کامپوزیت‌های فوق دارای خواصی همچون سختی و مقاومت به سایش بالا و نیز پایداری فاز تقویت‌کننده در دمای بالا بوده و به همین دلیل از آن‌ها به‌عنوان ابزار برش و تیغه‌های تراش، قالب‌های کشش و پوشش سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳، ۴، ۱۸].

هدف از این پژوهش مطالعه رفتار ترمودینامیکی واکنش‌های مختلف در سیستم چهارتایی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ ^۸ و تولید نانو پودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیم به‌عنوان یک سرامت، از مواد اولیه اکسیدی با عامل احیای منیزیم به‌روش مکانوشیمیایی و بدون انجام عملیات حرارتی می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش از مواد اولیه تولید شده توسط کمپانی مرک استفاده شد. مشخصات مواد اولیه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه مصرفی

اندازه ذرات پودر (μm)	خلوص	شرکت سازنده	نماد شیمیایی	نام ماده
۱۸۰	٪۹۹/۵	Merck	Co_3O_4	اکسید کبالت
۲۵۰	٪۹۹/۷	Merck	V_2O_5	اکسید وانادیم
۲۰۰	٪۹۷	Merck	B_2O_3	اکسید بور
۳۰۰	٪۹۹/۸	Merck	Mg	منیزیم
-	٪۳۷	Merck	HCl	اسید کلریدریک

جهت فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری اکسید کبالت، اکسید وانادیم، اکسید بور و منیزیم طبق رابطه استوکیومتری به‌ترتیب با نسبت مولی (۱:۱:۱:۱۲) از یک آسیا سیاره‌ای پرانرژی تحت آتمسفر گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹٪) با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ استفاده شد. جدول ۲ جزئیات فرآیند آسیاکاری را نشان می‌دهد.

جدول ۲ جزئیات و مشخصات فرآیند آسیاکاری

مدل دستگاه	FP2
سرعت چرخش آسیا (rpm)	۶۰۰
جنس محفظه قالب	فولاد پرکرم
حجم محفظه (ml)	۱۲۵
جنس گلوله‌ها	فولاد پرکرم
قطر گلوله‌ها (mm)	۲۰
نسبت وزنی پودر به گلوله	۱:۲۰
وزن کل پودر (g)	۶/۶
اتمسفر گازی درون آسیا	Ar

به‌منظور بررسی و تحلیل رفتار ترمودینامیکی و محاسبات مربوط به آنتالپی، انرژی آزاد انجام واکنش در دماهای مختلف و نیز دمای آدیاباتیک^۹ واکنش‌ها در سیستم، از نرم‌افزار HSC Chemistry 5 و معادله (۱) استفاده شد.

کامپوزیت‌های زمینه فلزی مانند سایر کامپوزیت‌ها، شامل دو بخش مجزای زمینه فلزی و تقویت‌کننده است. زمینه در این گروه از کامپوزیت‌ها می‌تواند شامل انواع فلزات و آلیاژهای آن‌ها نظیر آلومینیم، منیزیم، مس، کبالت، آهن، نیکل، تیتانیوم و غیره باشد. فاز تقویت‌کننده نیز در این کامپوزیت‌ها می‌تواند شامل انواع اکسیدها، کاربیدها، بوریدها، نیتريد‌ها، سیلیسیدها، کربونیتريد‌ها، ترکیبات بین فلزی و غیره باشد [۱]. کاربیدها و نیتريد‌ها به دلیل نقطه ذوب بالا، مقاومت به سایش، هدایت حرارتی بالا، سختی زیاد و پایداری شیمیایی نقش مهمی در ساخت مواد مقاوم به سایش دارند. بزرگ‌ترین محدودیت سرامیک‌ها نسبت به فلزات، چقرمگی پایین آن‌هاست. بنابراین با تلفیق مواد سرامیکی در یک زمینه نرم فلزی مانند Cu , Fe , Ni , Co , Al می‌توان باعث افزایش چقرمگی شد. این گروه از کامپوزیت‌ها مناسب برای ساخت قطعات مقاوم به سایش مثل ابزارهای برش، مته، فلاویز، قالب‌های اکستروژن و غیره می‌باشند [۲-۴].

در سال‌های اخیر فرآیند مکانوشیمیایی توجه بسیاری از محققین را در جهت تولید مواد کامپوزیتی به خود جلب نموده است [۵-۷]. سنتز مکانوشیمیایی^۱ MCS یکی از مهم‌ترین کاربردهای آلیاژسازی مکانیکی است که قابلیت تولید بسیاری از مواد پیشرفته از جمله کاربیدها، نیتريد‌ها، بوراید‌ها و نانو کامپوزیت‌ها را دارا می‌باشد [۸]. آسیاکاری تنها روشی است که منجر به ایجاد مکرر سطوح تازه ناشی از فرآیند در هر زمان شده و سطوح تازه ایجاد شده باعث تسریع در واکنش‌های شیمیایی می‌شوند. سطوح جدید و پرنرژی از مواد واکنش دهنده، در تماس با یکدیگر بوده و فرآورده‌های واکنش، مانعی برای پیشرفت نبوده بنابراین سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۱]. با عنایت به اینکه سنتز مکانوشیمیایی به‌عنوان یک تکنیک بسیار کارآمد برای فرآوری نانومواد به حساب می‌آید، محدودیت‌های تئوریک در توجیه اصول انجام آن نیز به‌ششم می‌خورد. از جمله مهم‌ترین معضلات موجود، ابهام در مکانیزم انجام واکنش و ارزیابی فعال‌سازی مکانیکی به همراه مشخصه‌یابی مناسب انجام واکنش‌ها می‌باشد. تئوری‌ها و مدل‌های مختلفی در میحث مکانوشیمیایی بیان شده است که مهم‌ترین آن‌ها شامل تئوری نقاط داغ^۲ [۹، ۱۰]، مدل ماگما- پلاسما^۳ [۱۱-۱۳]، تئوری فونون و نابجایی^۴ [۹]، مدل سینتیک^۵ [۹]، مدل ضربه‌ای^۶ [۹]، تئوری بالانس انرژی^۷ [۱۴]، مدل کروی [۹، ۱۵] است.

لازم به ذکر است که بوراید وانادیم و کبالت به‌صورت جداگانه توسط فرآیندهای مکانوشیمیایی توسط محققان سنتز شده است ولی تاکنون به‌صورت درجا و کامپوزیتی تولید نشده است. در پژوهشی محققان توانستند نانو ذرات بوراید وانادیم را به‌روش مکانوشیمیایی همراه با احتراق از مواد اولیه اکسیدی شامل اکسید وانادیم و اکسید بور با عامل احیای منیزیم پس از ۱۰۰ دقیقه آسیاکاری در آسیا سیاره‌ای پرانرژی بدون انجام عملیات حرارتی تولید کنند [۱۶]. در پژوهشی دیگر پژوهشگران موفق شدند که با روش مکانوشیمیایی اکسید کبالت را بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری و با فرآیند تکمیلی عملیات حرارتی در دمای 1000°C توسط آلومینیم احیا کرده و کبالت استخراج شد. آن‌ها هم‌چنین رفتار حرارتی این واکنش را بررسی

1. Mechanochemical Synthesis
2. Hot Spot
3. Magma-Plasma Model
4. Dislocation and Phonon Theory
5. Kinetic Model
6. Impulse Model
7. Theory of the Energy Balance

8. Quaternary
9. adiabatic temperature

پیک به همراه برخی پارامترهای آماری نظیر Rsqr (ضریب برازش) به دست می‌آید. فرمول عمومی تابع گاوسین چهار متغیره به صورت رابطه (۳) می‌باشد که در آن a, b, x_0, y_0 مقادیر ثابت‌اند.

$$y = y_0 + a \exp \left[-0.5 \left(\frac{x - x_0}{b} \right)^2 \right] \quad (3)$$

در این رابطه پارامتر b معیاری از پهنای پیک است. برای تعیین اندازه بلورک نیاز به داشتن پهنای پیک در نیمه ارتفاع، یعنی پهنای در ارتفاع $y = y_0 + \frac{a}{2}$ است که اگر این رابطه را در رابطه (۳) قرار داده، دو مقدار برای x به دست خواهد آمد که نسبت به خط $x = x_0$ متقارن‌اند. اگر این دو مقدار را x_1 و x_2 نامیده شوند، بنابراین می‌توان رابطه (۴) را نوشت.

$$x_1 = x_0 + b\sqrt{2\ln 2}, \quad x_2 = x_0 - b\sqrt{2\ln 2} \quad (4)$$

اختلاف این دو مقدار پهنای در نیمه ارتفاع پیک می‌باشد، که البته واحد آن بر حسب درجه است. به دلیل این که اطلاعات مربوط به زوایای تابش پرتو ایکس به نمونه بر حسب درجه به نرم‌افزار داده شده است، با تبدیل این مقدار به رادیان، پهنای پیک در نیمه ارتفاع بر حسب رادیان (β) (مطابق با رابطه (۵)) به دست خواهد آمد.

$$\beta = \frac{\pi}{180} (x_1 - x_2) = \frac{\pi}{180} \times 2b\sqrt{2\ln 2} = 0.0411 \times b \quad (5)$$

بنابراین برای تعیین پهنای پیک پس از رسم پیک با نرم‌افزار Sigma Plot و برازش آن با تابع Gaussian چهار متغیره، مقداری که برای b گزارش شده در عدد 0.0411 ضرب شده تا پهنای در نیمه ارتفاع پیک بر حسب رادیان به دست آید.

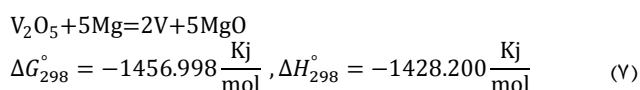
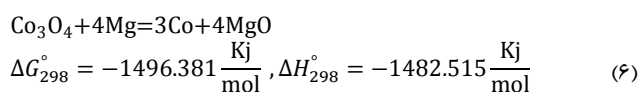
در ادامه جهت بررسی اندازه ذرات از نمونه پس از فرآیند اسیدشویی تصویر TEM گرفته شد. این آنالیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل CM120 (شرکت سازنده Philips) انجام شد.

۲- نتایج و بررسی

۲-۱- تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌ها

قبل از انجام مراحل آزمایشگاهی این پژوهش با کمک نرم‌افزار HSC Chemistry 5 پارامتر ΔG مربوط به انجام شدن و یا نشدن واکنش‌ها و فاکتور ΔH مربوط به گرمازا و یا گرماگیر بودن واکنش‌ها که در تولید نانو کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیم رخ می‌دهد محاسبه و نمودارهای آن در دماهای مختلف رسم شد. در حالت کلی روند تئوریک تولید نانوکامپوزیت Co/VB توسط فرآیند مکانوشیمیایی از مواد اولیه اکسیدی را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود [۲۰].

در مرحله اول از فرآیند، ابتدا اکسید کبالت (Co_3O_4)، اکسید وانادیم (V_2O_5) و اکسید بور (B_2O_3) به ترتیب مطابق با واکنش‌های (۶)، (۷) و (۸) توسط منیزیم احیا شده و کبالت، وانادیم و بور فلزی تولید می‌شود. که حاصل این واکنش‌ها آزاد شدن گرما به ترتیب 1482.515 KJ/mol، 1456.998 KJ/mol و 1428.200 KJ/mol می‌باشد.



اطلاعات ترمودینامیکی مورد نیاز جهت محاسبه دمای آدیاباتیک در دمای ۲۹۸ کلون در جدول شماره ۳ آورده شده است.

$$\Delta Q = -\Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_m} \sum C_p(\text{Solid}) \cdot dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} \sum C_p(\text{Liquid}) \cdot dT = 0 \quad (1)$$

در این رابطه C_p ، ΔH_{298}° و ΔQ به ترتیب نشان دهنده ظرفیت گرمایی ویژه، تغییر آنتالپی استاندارد تشکیل در دمای ۲۹۸ کلون واکنش، گرمای کلی واکنش و تغییرات گرمای نهان ذوب می‌باشد [۷].

جدول ۳ داده‌های ترمودینامیکی جهت محاسبه دمای آدیاباتیک

ماده	T(K)	Cp (J/mol.K)
Co	۲۹۸	$18/12 + 23/14 \times 10^{-3} T + 0.42 \times 10^{-5} T^2 - 0.08 \times 10^{-6} T^3$
V	۲۹۸	$26/81 + 0.13 \times 10^{-3} T - 0.19 \times 10^{-6} T^2 + 3/64 \times 10^{-9} T^3$
B	۲۹۸	$19/82 + 0.57 \times 10^{-3} T - 0.92 \times 10^{-6} T^2$
VB	۲۹۸	$45/68 + 8/04 \times 10^{-3} T - 1/12 \times 10^{-6} T^2 + 2/28 \times 10^{-9} T^3$
MgO	۲۹۸	$48/99 + 3/14 \times 10^{-3} T - 11/72 \times 10^{-5} T^2$

به منظور بررسی روند تغییرات فازی در زمان‌های مختلف آسیاکاری و بررسی میزان پیشروی احیا از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips-PW30-40 استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلووات و جریان عملی ۳۰ میلی‌آمپر بود. در تمامی آزمایش‌ها از اشعه ایکس تک موج $Cu_{K\alpha}$ با طول موج 1.5405 آنگسترم استفاده شد. جهت شناسایی فازها از نرم‌افزار X'Pert-MPD استفاده شد. برای بررسی دقیق حذف فاز اکسید منیزیم در مرحله اسیدشویی و نیز یکنواختی توزیع فازهای کبالت و بوراید وانادیم در یکدیگر که بحث مهم در تولید کامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید [۸، ۱]، از پودر تولید شده قبل و بعد از فرآیند اسیدشویی آنالیز نقشه عنصری X-Ray-Map گرفته شد. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) مدل Cam Scan MV2300 استفاده شد.

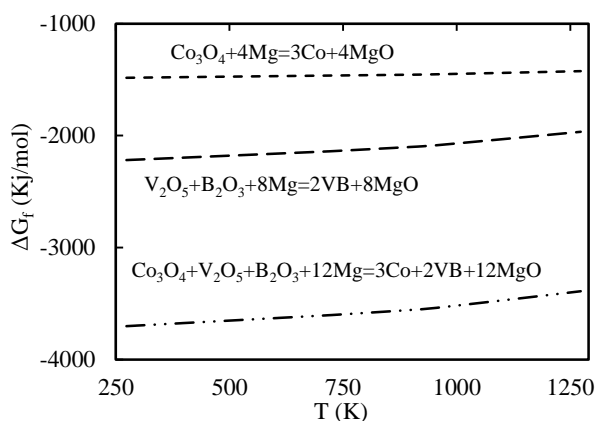
جهت حذف فاز اکسید منیزیم که به عنوان یک محصول جانبی این واکنش محسوب می‌شود از محلول اسید کلریدریک با غلظت ۹٪ در مدت زمان ۳۰ دقیقه و دمای $70^\circ C$ استفاده شد. برای به دست آوردن اندازه بلورک‌ها و نیز مقدار کرنش شبکه از رابطه (۲) موسوم به ویلیامسون- هال استفاده شد.

$$\beta \cos \theta = \frac{0.98\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، d اندازه بلورک بر حسب نانومتر، A عدد ثابتی است که در بیشتر مواقع برابر با ۱ می‌باشد. همچنین β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان، ϵ کرنش شبکه و θ زاویه براگ را نشان می‌دهد. با رسم نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای پیک‌های مختلف، از روی شیب خط ترسیمی از نقاط، کرنش شبکه و با استفاده از عرض از مبدا آن اندازه بلورک^۱ به دست می‌آید [۱۹].

به منظور افزایش دقت و کاهش خطا در اندازه‌گیری پهنای پیک‌ها، از نرم‌افزار سیگما پلات^۲ که یک نرم‌افزار پیشرفته برای رسم نمودار و برازش منحنی است استفاده شد. با استفاده از این نرم‌افزار، پیک‌ها با تابع گاوسین چهار متغیره که شبیه‌ترین تابع به شکل پیک می‌باشد برازش و فرمول ریاضی

1. Crystallite
2. Sigma Plot

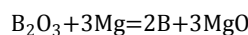


شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی آزاد تشکیل نسبت به تغییرات درجه حرارت

واکنش‌های مربوط به کاهش ترکیب‌های فلزی را می‌توان بر اساس آنتالپی واکنش و شرایط آسیاکاری به دو گروه کلی تقسیم کرد. الف) واکنش‌هایی که از آنتالپی بالایی برخوردار بوده و در حین انجام آسیاکاری رخ می‌دهند ($T_{ad} > 1800$ °K). ب) واکنش‌هایی که آنتالپی کمی برخوردار بوده و در حین انجام آسیاکاری به آسانی رخ نمی‌دهند و نیاز به عملیات بعدی و یا زمان‌های بسیار طولانی آسیاکاری دارند ($T_{ad} < 1800$ °K). واکنش‌های گروه اول قادرند به دو صورت تدریجی و احتراقی انجام شوند. اگر آنتالپی واکنش به اندازه کافی زیاد باشد واکنش‌ها به صورت احتراقی انجام می‌شوند [۲۱]. انجام واکنش‌های احتراقی در حین فرآیند آسیاکاری شرایط لازم برای سنتز محصول در کمترین زمان و به صورت ناگهانی را فراهم می‌آورد که منجر به سنتز مواد به روش در اصطلاح، سنتز خودپیش‌رونده دمای بالا به‌طور مکانیکی تحریک شده می‌شود که در این صورت با عبارت MSR شناخته می‌شوند [۲۲]. این روش را می‌توان ترکیبی از فرآیندهای سنتز خودپیش‌رونده دامبالا SHS^۲ و مکانوشیمیایی دانست [۲۱].

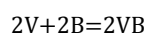
۳-۲- بررسی روند تغییرات فازی

شکل ۳ تغییرات پراش پرتو ایکس مخلوط پودری مواد اولیه را در زمان‌های (صفر و ۱۲ دقیقه) آسیاکاری را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل در زمان ۱۲ دقیقه آسیاکاری هیچ‌گونه محصول جدیدی تولید نشده و تنها از شدت پیک‌های مواد اولیه کاسته شده و پهنای پیک‌ها نیز به دلیل فرآیند آسیاکاری افزایش یافته است. جهت بررسی دقیق‌تر این موضوع با استفاده از شکل ۴، دو عدد از پیک‌های اولیه فازهای اکسید وانادیم و اکسید کبالت به‌عنوان نمونه در زمان صفر و ۱۲ دقیقه آسیاکاری مورد بررسی دقیق‌تر قرار گرفتند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود آسیاکاری در مدت زمان ۱۲ دقیقه موجب شده که شدت پیک‌ها کاهش و پهنای پیک افزایش پیدا کند. می‌توان اظهار داشت که در حین فرآیند آسیاکاری به دلیل برخوردهای مکرر گلوله‌ها با ذرات پودری و به دلیل تغییر فرم پلاستیک و انجام کار سرد چگالی نواقص کریستالی در ساختار افزایش می‌یابد. این نواقص می‌تواند شامل نابجایی‌ها، جاهای خالی و مرز دانه‌ها باشد [۱]. افزایش عیوب از جمله نابجایی‌ها، موجب قفل شدن آن‌ها در یکدیگر و ایجاد کار سختی در پودر خواهد شد. این مسئله باعث می‌شود بر اثر برخورد گلوله به ذرات پودری، شکست مرز دانه‌ای رخ داده و انداز بلورک‌ها کاهش پیدا کند و در نتیجه سطوح جدیدی به‌وجود آید، که در پراش پرتو ایکس به‌صورت کاهش در شدت و پهن شدن پیک خود را نشان می‌دهد.

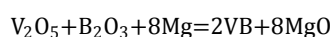


$$\Delta G_{298}^{\circ} = -513.74 \frac{KJ}{mol}, \Delta H_{298}^{\circ} = -531.300 \frac{KJ}{mol} \quad (8)$$

در ادامه مطابق با واکنش (۹)، وانادیم فلزی احیا شده با بور واکنش داده و برای وانادیم تشکیل می‌شود. حاصل این واکنش آزاد شدن $276/981$ KJ/mol گرما است. با عنایت به واکنش‌های ۸-۶، می‌توان شکل کلی واکنش تولید برای وانادیم را مطابق با واکنش (۱۰) بیان نمود که حاصل این واکنش آزاد شدن $2265/278$ KJ/mol گرما می‌باشد.

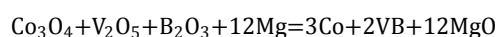


$$\Delta G_{298}^{\circ} = -272.510 \frac{KJ}{mol}, \Delta H_{298}^{\circ} = -276.981 \frac{KJ}{mol} \quad (9)$$



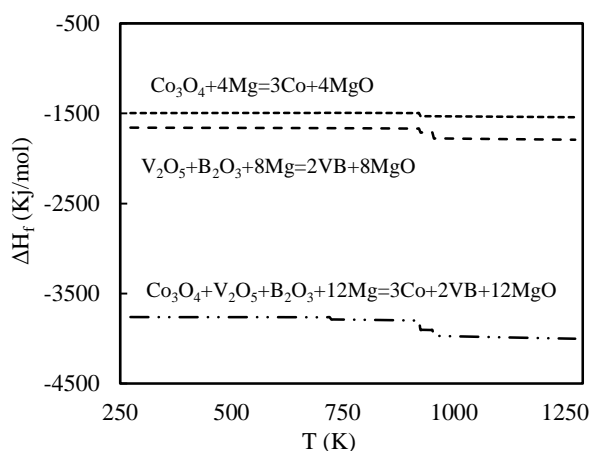
$$\Delta G_{298}^{\circ} = -2214.450 \frac{KJ}{mol}, \Delta H_{298}^{\circ} = -2265.278 \frac{KJ}{mol} \quad (10)$$

در ادامه شکل کلی واکنش‌های ارائه شده در بالا به‌صورت واکنش (۱۱) بوده، که با آزاد شدن $3761/659$ KJ/mol گرما همراه است.



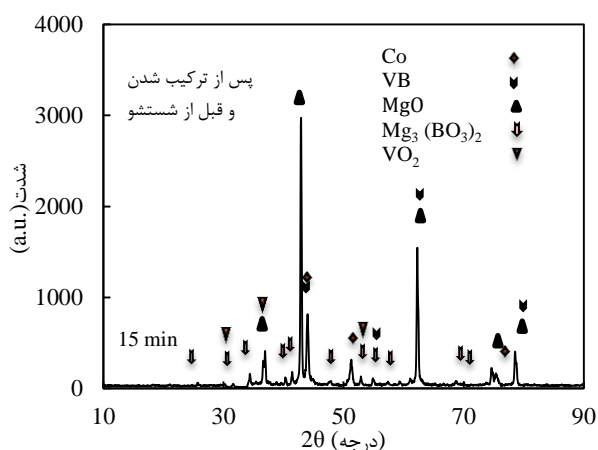
$$\Delta G_{298}^{\circ} = -3696.965 \frac{KJ}{mol}, \Delta H_{298}^{\circ} = -3761.659 \frac{KJ}{mol} \quad (11)$$

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب نمودار تغییرات گرمایی و انرژی آزاد تشکیل واکنش‌های مختلف سیستم مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقادیر تغییرات گرمایی و انرژی آزاد واکنش‌ها در محدوده دمایی $250-1250$ °K منفی بوده که این امر نشان دهنده انجام‌پذیری واکنش‌ها ($\Delta G < 0$) و نیز به شدت گرمازا بودن ($\Delta H < 0$) آن‌ها می‌باشد. از طرفی تولید درجا کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیم مطابق با واکنش (۱۱) در بخش منفی‌تر نمودار قرار گرفته است. به همین دلیل از لحاظ ترمودینامیکی شرایطی مناسب‌تر و مقدم‌تر نسبت به دو واکنش (۶) و (۱۰) دارا می‌باشد. همچنین با استفاده از معادله (۱) دمای آدیاباتیک واکنش‌های انجام شده، محاسبه و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به دمای آدیاباتیک و نیز گرمای آزاد شده، نشان می‌دهد که این واکنش‌ها به‌صورت سنتز خودپیش‌رونده MSR^۱ بوده و پیش‌بینی می‌شود همراه با احتراق انجام شود [۹، ۱۸].

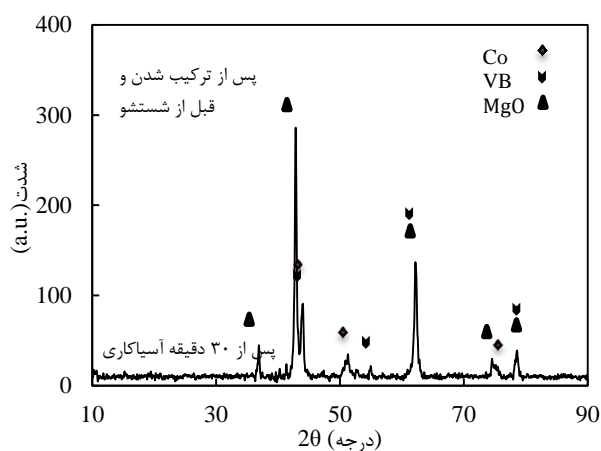


شکل ۱ نمودار تغییرات گرمایی تشکیل نسبت به تغییرات درجه حرارت

با همان شرایط آسیاکاری قبلی به مدت ۳۰ دقیقه آسیاشده [۲۴، ۲۳] و از پودر آسیا شده الگوی پراش پرتو ایکس مطابق با شکل ۶ گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری پیک‌های مربوط به فاز ناخواسته $Mg_3(BO_3)_2$ تجزیه شده و باقی مانده اکسید وانادیم نیز احیا شده است و واکنش (۱۱) به طور کامل انجام شده و محصولات نهایی یعنی $Co-VB-MgO$ تولید می‌شود. در جدول ۴ مشخصات مواد اولیه و فازهای تولید شده در مرکز بین المللی داده‌های پراش را (ICDD) نشان می‌دهد.



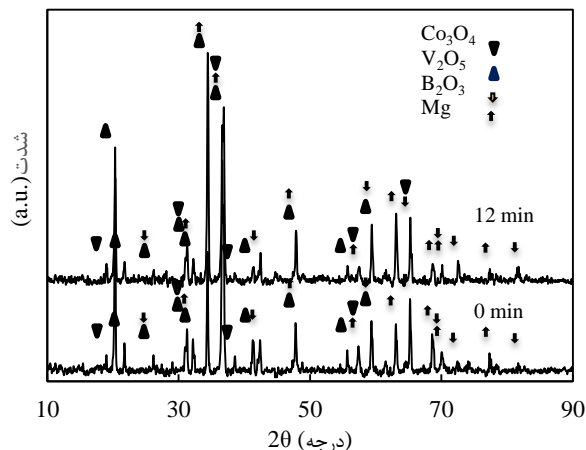
شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط مواد اولیه $Co_3O_4/V_2O_5/Mg/B_2O_3$ پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری و احتراق



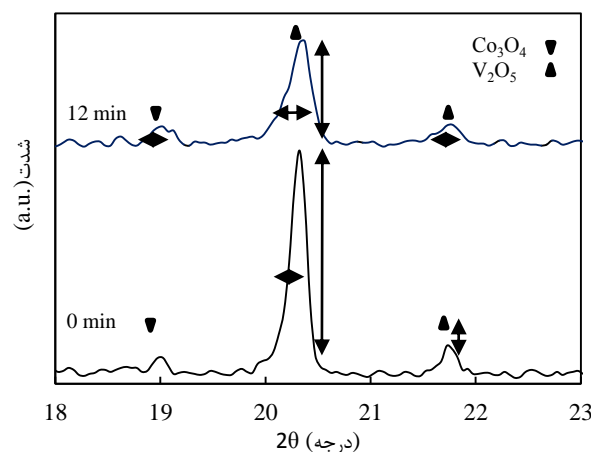
شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط مواد اولیه $Co_3O_4/V_2O_5/Mg/B_2O_3$ پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری مجدد بعد از احتراق

۳-۳- فرآیند اسیدشویی

در واکنش‌های منیزوترمیک مهم‌ترین مشکل وجود ترکیب MgO در پودر تولیدی است که به‌عنوان محصول جانبی واکنش محسوب می‌شود. فاز مذکور را می‌توان توسط فرآیند اسیدشویی از محصول نهایی حذف کرد. در این پژوهش جهت حذف این فاز، از محلول اسید کلریدریک (HCl) با غلظت ۹٪ استفاده شد. شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس پودر تولیدی قبل و پس از فرآیند اسیدشویی را نشان می‌دهد.



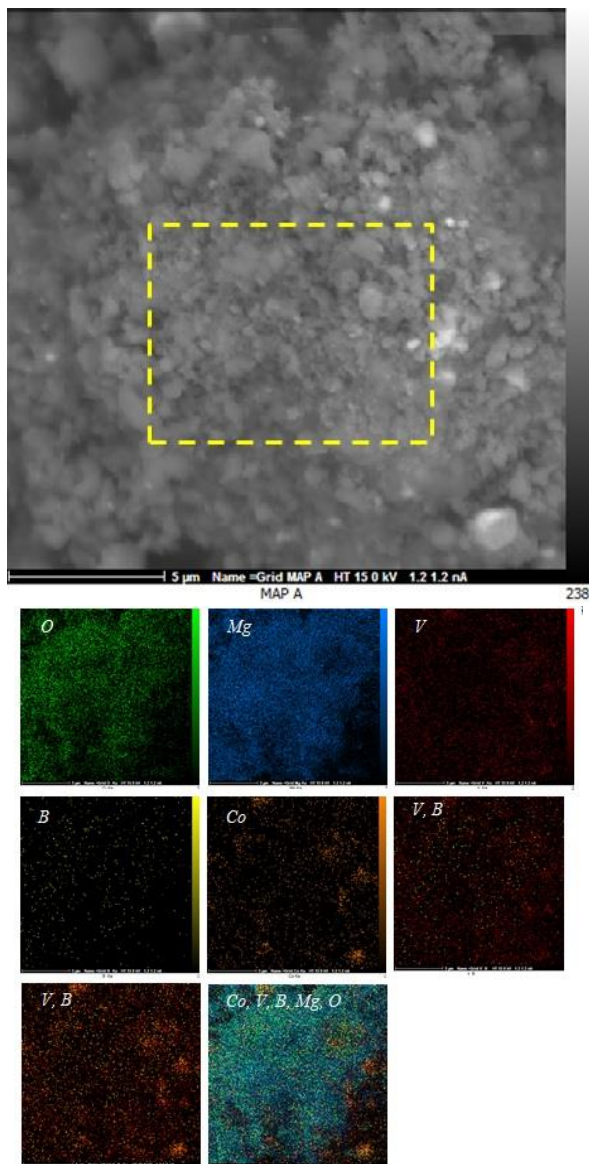
شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس از مخلوط استوکیومتری پودر $Co_3O_4/V_2O_5/B_2O_3/Mg$ آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف



شکل ۴ تغییرات در شدت پیک‌های اولیه اکسید وانادیم و اکسید کبات در زمان‌های مختلف آسیاکاری

با افزایش زمان آسیاکاری سطوح جدید همچنان در حال تولید بوده و دائماً سطح تماس منیزیم (عامل احیا) با مواد اولیه اکسیدی افزایش می‌یابد. تمامی نواقص به وجود آمده ناشی از آسیاکاری با ساختار بازتری برخوردار بوده و همچنین نواقص موجب ایجاد فصل مشترک‌هایی جدید در ساختار می‌شوند و باعث کاهش مسافت‌های نفوذ می‌شود. از آنجایی که در فصل مشترک‌ها اتم‌ها از حالت تعادل انحراف داشته و برای خارج کردن اتم‌ها از حالت تعادل انرژی مصرف می‌شود لذا فصل مشترک‌ها از سطح انرژی بالاتری برخوردارند. از طرفی، از لحاظ ترمودینامیکی هر سیستم تمایل به حداقل انرژی آزاد خود را داشته و با توجه به مهیا بودن شرایط احیا و حضور منیزیم در سیستم در زمان ۱۵ دقیقه آسیاکاری (شکل ۵) واکنش جابجایی بین اکسیدها و عامل احیا (Mg) صورت می‌پذیرد و گرمای بالای آزاد شده ناشی از واکنش صورت گرفته، باعث احتراق در محفظه شده و این موج احتراق باعث احیای ذرات مجاور در کسری از زمان می‌شود که همراه با تولید صدای انفجار، ناشی از احتراق می‌باشد [۱۶]. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۵ علاوه بر فازهای مورد نظر یعنی Co ، VB و فاز MgO (محصول جانبی واکنش)، فاز ناخواسته $Mg_3(BO_3)_2$ نیز تشکیل شده است. همچنین اکسید وانادیم ۵ ظرفیتی به اکسید وانادیم ۲ ظرفیتی کاهش تبدیل شده است. جهت حذف این فاز پس از احتراق در زمان ۱۵ دقیقه مجدداً پودر تولید شده

توجه به این که هر نقطه رنگی در این تصاویر نماینده حضور عنصر مورد نظر در آن منطقه مشخص شده می‌باشد (به عنوان مثال عنصر بور و وانادیم نشان دهنده فاز بوراید وانادیم است) می‌توان اظهار داشت که ذرات تقویت‌کننده بوراید وانادیم در قبل و بعد از اسیدشویی به‌طور یکنواختی در زمینه کبالت توزیع شده‌اند که این مهم یکی از مزیت‌های تولید نانو کامپوزیت‌ها به‌روش درجا توسط فرآیند مکانوشیمیایی است [۷، ۸].



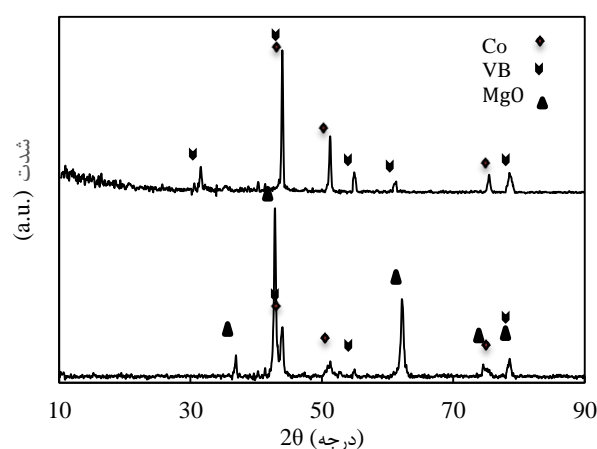
شکل ۸ تصویر SEM آنالیز نقشه عنصری پودر در ۴۵ دقیقه آسیاکاری قبل از اسیدشویی

۳-۵- محاسبه اندازه بلورک پودر نانو کامپوزیت Co/VB

برای به‌دست آوردن اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه، با کمک رابطه ویلیامسون- هال و نرم‌افزار Sigma Plot 12، داده‌های $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ برای پیک‌های مختلف بوراید وانادیم و کبالت مطابق شکل‌های ۱۰ و ۱۱ رسم شد و با استفاده از معادله خط رسم شده برای هر کدام، به‌ترتیب از روی شیب خط و عرض از مبدا، کرنش شبکه و اندازه متوسط بلورک‌ها محاسبه شد.

جدول ۴ مشخصات مواد مصرفی و فازهای تولید شده در مرکز بین‌المللی داده‌های

پراش (ICDD)		
ردیف	نوع فاز	ICDD
۱	V ₂ O ₅	ICDD PDF #001-0359
۲	Co ₃ O ₄	ICDD PDF #043-1003
۳	Mg	ICDD PDF #035-0821
۴	B ₂ O ₃	ICDD PDF #073-2100
۵	Mg ₃ (BO ₃) ₂	ICDD PDF #075-1807
۶	VO ₂	ICDD PDF #009-0142
۷	VB	ICDD PDF #030-1416
۸	Co	ICDD PDF #015-0806
۹	MgO	ICDD PDF #004-0829



شکل ۷ الگوی پراش ایکس نمونه ۴۵ دقیقه آسیاکاری شده (الف) قبل از اسیدشویی و (ب) پس از اسیدشویی

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، پس از فرآیند اسیدشویی پیک‌های مربوط به اکسید منیزیم به‌طور کامل حذف شده است. بنابراین اسید کلریدریک قادر به حل کردن فاز اکسید منیزیم را در خود بوده و آن را از محصول نهایی حذف کرده است. در نهایت با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس بعد از فرآیند اسیدشویی پودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیم در سیستم باقی مانده است.

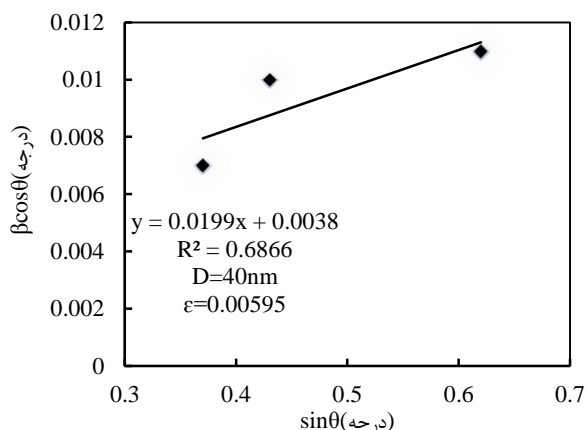
۳-۴- آنالیز نقشه عنصری

یکی از مباحث مهم در بحث تولید کامپوزیت‌ها توزیع یکنواخت فاز تقویت‌کننده در زمینه می‌باشد. جهت بررسی چگونگی توزیع فازهای کبالت و بوراید وانادیم در یکدیگر و نیز بررسی دقیق فرآیند اسیدشویی و اطمینان از حذف کامل اکسید منیزیم از نمونه‌های قبل و پس از اسیدشویی آنالیز نقشه عنصری X-Ray map تهیه شد. شکل‌های ۸ و ۹ به‌ترتیب آنالیز نقشه عنصری پودر سنتز شده قبل و پس از اسیدشویی از سطح مشخص شده را نشان می‌دهد.

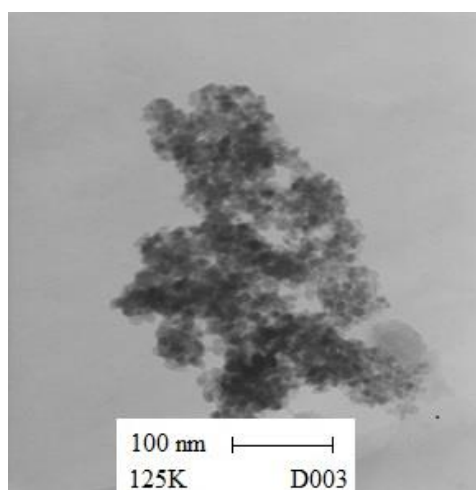
با توجه به شکل ۸، آنالیز نقشه‌های عنصری منیزیم و اکسیژن نشان دهنده حضور فاز اکسید منیزیم در ترکیب می‌باشد، اما در شکل ۹ این عناصر مشاهده نمی‌شود. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس بعد از فرآیند اسیدشویی توسط اسید کلریدریک ۹٪ و نیز آنالیز نقشه عنصری می‌توان ادعا داشت که فاز اکسید منیزیم به‌طور کامل حذف شده است. از طرفی با

۳-۶- بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیم پس از فرآیند اسیدشویی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر می‌توان گفت مورفولوژی ذرات به سمت کروی شدن میل پیدا کرده است. از طرفی میانگین اندازه ذرات حدود ۲۰-۳۰ نانومتر می‌باشد که بیان‌گر نانوذره بودن پودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیم است.



شکل ۱۱ نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای پودر کبالت

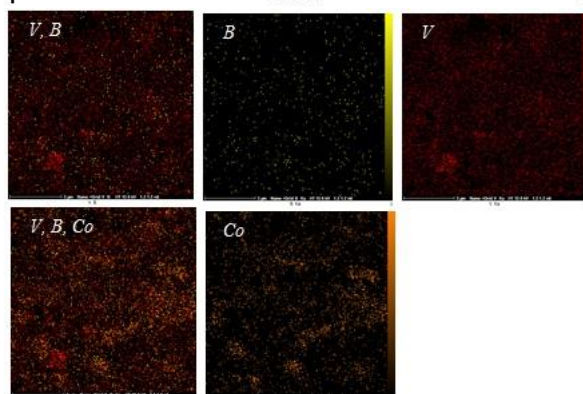
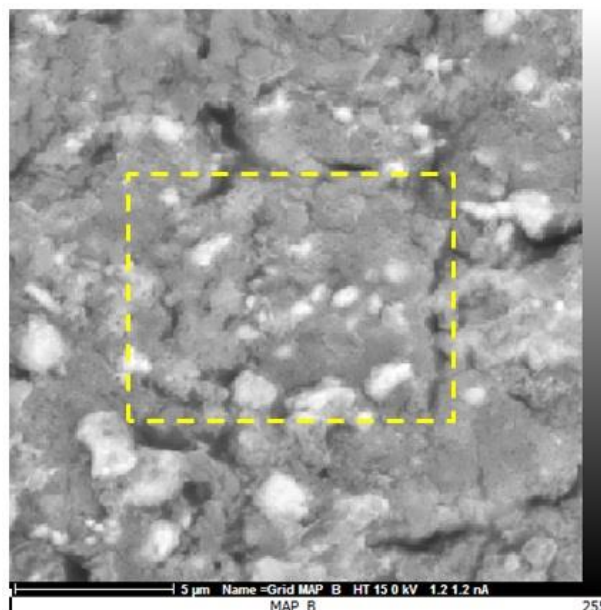


شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر کامپوزیتی پس از فرآیند اسیدشویی در اسید کلریدریک ۹٪

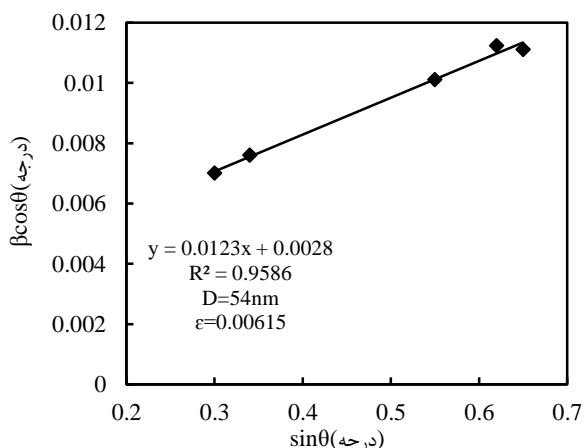
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تولید نانوپودر کامپوزیتی کبالت- بوراید وانادیم به صورت درجا و با روش مکانوشیمیایی توسط واکنش منیزیتروترمیک انجام شد و نتایج زیر به دست آمد:

- با توجه به دمای آدیاباتیک واکنش ($T_{ad} \sim 4482 \text{ K}$)، می‌توان کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیم را از طریق فرآیند سنتز خودپیش‌رونده دمای بالا (MSR) تولید کرد.
- با عنایت به نمودارهای ترمودینامیکی مربوط به تغییرات گرمای واکنش و تغییرات انرژی آزاد بر حسب دما، تولید درجای کامپوزیت کبالت- بوراید وانادیم شرایط مساعدتری نسبت به تولید کبالت و بوراید وانادیم به صورت جداگانه دارد.



شکل ۹ تصویر SEM آنالیز نقشه عنصری پودر در ۴۵ دقیقه آسیاکاری پس از ۳۰ دقیقه اسیدشویی



شکل ۱۰ نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای پودر بوراید وانادیم

بدین منظور برای بوراید وانادیم اندازه بلورک ۵۴ نانومتر و کرنش شبکه ۰/۰۰۶۱۵ و برای کبالت اندازه بلورک ۴۰ نانومتر و کرنش شبکه ۰/۰۰۵۹۵ به دست آمد. با توجه به اینکه اندازه بلورک‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است، بنابراین پودر کامپوزیتی تولید شده از نوع نانو ساختار می‌باشد.

- [19] Williamson, G.K. and Hall, W.H., "X-Ray Broadening from Field Aluminium and Wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [20] Kubaschewski, O. Alcock, C.B. and Spencer, P.J., "Materials Thermochemistry," Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [21] Xu, J. Zou, B. Zhao, S. Hui, Y. Huang, W. Zhou, X. Wang, Y. Cai, X. and Cao, X., "Fabrication and Properties of ZrC-ZrB₂/Ni Cermet Coatings on a Magnesium Alloy by Atmospheric Plasma Spraying of SHS Powders," *Ceramics International*, Vol. 40, No. 10, pp. 15537-15544, 2014.
- [22] Takacs, L., "Self-Sustaining Reactions Induced by Ball Milling", *Progress Materials Science*; Vol. 47, No. 4, pp. 355-414, 2002.
- [23] Bilgi, E. Çamurlu, H.E. Akgün, B. Topkaya, Y.A. and Sevinc, N., "Formation of TiB₂ by Volume Combustion and Mechanochemical Process," *Materials Research Bulletin*; Vol. 43, No.4, pp. 873-881, 2007.
- [24] Baris Akgün H., Erdem Çamurlu Y.T. and Naci S., "Mechanochemical and Volume Combustion Synthesis of ZrB₂," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 29, No. 5, pp. 601-607, 2011.
- آسیاکاری به مدت زمان ۱۵ دقیقه باعث می‌شود احتراق در محفظه آسیا صورت گرفته و با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس فازهای Co-VB-MgO-VO₂-Mg₃(BO₃)₂ تشکیل شده و با افزایش زمان آسیاکاری به مدت ۳۰ دقیقه، موجب تجزیه فازهای ناخواسته شده و محصول مورد نظر (Co-VB-MgO) به‌طور کامل تولید شود.
- فاز MgO به عنوان محصول جانبی واکنش بوده و توسط اسیدکلریدریک ۹ درصد از پودر کامپوزیتی Co-VB به‌طور کامل حذف می‌شود.
- اندازه بلورک‌های کبالت و بوراید وانادیم پس از اسیدشویی به ترتیب ۴۰ و ۵۴ نانومتر گزارش شد.
- با توجه به تصویر TEM از پودر کامپوزیتی پس از فرآیند اسیدشویی، میانگین اندازه ذرات حدود ۳۰-۲۰ نانومتر می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] Suryanarayana, C. and Al-Aqeeli, N., "Mechanically Alloyed Nano Composites," *Progress in Materials Science*, Vol. 58, pp. 383-502, 2012.
- [2] Xiong, Z. Shao, G. Shi, X. Duan, X. and Yan, L., "Ultrafine Hardmetals Prepared by WC-10 wt.%Co Composite Powder," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 26, No. 3, pp. 242-250, 2008.
- [3] Konyashin, I. Hlawatschek, S. Ries, B. Lachmann, F. and Vukovic, M., "Cobalt Capping on WC-Co Hard Metals. Part II: A Technology for Fabrication of Co Coated Articles During Sintering," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 42, pp. 136-141, 2014.
- [4] Mandel, K. Radajewski, M. and Kruger, L., "Strain-Rate Dependence of the Compressive Strength of WC-Co Hard Metals," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 612, pp. 115-122, 2014.
- [5] Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Davoodi, D. Beykzadeh, A.A. and Chami, A., "Fast Synthesis of VC and V₂C Nanopowders by the Mechanochemical Combustion Method," *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 51, pp. 1-5, 2015.
- [6] Torabi, O. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Golabgir, M.H. Tajzadegan, H. and Jamshidi, A., "Reaction Chemistry in the Mg-B₂O₃-MoO₃ System Reactive Mixtures," *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, No. 48, pp. 102-107, 2014.
- [7] Ebrahimi-Kahrizangi, R. Kalani-Mahabadi, M. and Torabi, O., "An Investigation on the Mechanochemical Behavior of the Ca-Cu₂O-WO₃ Quaternary System to Synthesize the Cu-WC Nanocomposite Powder," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 54, pp.75-81, 2016.
- [8] Suryanarayana, C. and Ivanov, E., "Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Metal Powders," *Advances in Powder Metallurgy*, pp. 42-68, 2013.
- [9] Balaz, P., "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering," 1st ed. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [10] Bowden, F. and Yoffe, A., "Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids," Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [11] Thiessen, K.P., "On the Origin of Increased Activity in Mechanochemistry of Solids," *Journal De Chimie Physique*, Vol. 83, No. 11-12, pp.717-724, 1986.
- [12] Hu, H. Chen, Q. Yin, Z. Zhang, P. Zou, J. and Che, H., "Study on Kinetics of Thermal Decomposition of Mechanically Activated Pyrites," *Thermochimi. Acta.*, Vol. 389, pp.79-83, 2002.
- [13] Nakayama, K. and Nevshupa, R.A., "Plasma Generation in a Gap around a Sliding Contact," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 35, pp. 53-56, 2002.
- [14] Heegn, H., "On the Connection between Ultrafine Grinding and Mechanical Activation of Minerals," *Aufbereitungs-Technik*, Vol. 30, pp. 635-642, 1989.
- [15] Heinicke, G., "Recent Advances in Tribochemistry," In: *Proceedings of the International Symposium on Powder Technology*, Kyoto, Vol. 81, pp. 354-364, 1981.
- [16] Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Davoodi, D. Beykzadeh, A.A. and Salahshour, S., "Fast Mechanochemical Combustion Synthesis of Nanostructured Vanadium Boride by a Magnesiothermic Reaction," *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 1812-1816, 2016.
- [17] Hosseini, S.N. Karimzadeh, F. and Enayati, M.H., "Mechanochemical Synthesis of Al₂O₃/Co Nanocomposite by Aluminothermic Reaction," *Journal of Advanced Powder Technology*, Vol. 23, pp. 334-337, 2012.
- [18] Davoodi, D. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Emami, A.H. and Salahshour, S., "A Low Temperature Mechanochemical Synthesis of Nanostructured ZrC Powder by a Magnesiothermic Reaction," *Ceramics International*, Vol. 41, No. 7, pp. 8397-8401, 2015.