

Mechanochemical reduction of cobalt oxide by aluminum and carbon and investigating the effect of milling parameters on the production of Co-Al₂O₃ composite powder

Hojjat Gheybat Khajeh¹, *Daruosh Javabvar², Hamed Abbasi³, Massoud Goodarzi⁴

- 1- M.Sc., School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2- Assistant Professor, Faculty of Aerospace Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Iran.
3- Ph.D. Student, Faculty of Aerospace Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Iran.
4- Associate professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Citation: Gheybat Khajeh H, Javabvar D, Abbasi H, Goodarzi M. Mechanochemical reduction of cobalt oxide by aluminum and carbon and investigating the effect of milling parameters on the production of Co-Al₂O₃ composite powder. Metallurgical Engineering 2020; 23(1): 28-37
<http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.108174.1248>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.108174.1248>

ABSTRACT

In this study, cobalt-alumina composite was prepared in-situ by mechanochemical process using cobalt oxide as a raw material in the presence of aluminum and carbon as reducing agents, for this purpose released heat from aluminothermic reaction was used in order to activate the carbothermic reaction. In this respect, milling the powder mixture of Co₃O₄-Al-C was done by a high energy ball milling device (fast mill) and also, the effect of different parameters such as speed, time, and ball-to-powder ratio on the final production was investigated. The milled powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). According to the results of XRD analysis and distribution map of elements after 12 hours of milling, the redox reaction completely occurred and as a result, the peaks corresponding to the cobalt and alumina phases appeared in the diffraction pattern. The increase in milling time from 12 to 36 resulted in a decrease in the crystallites size of the cobalt and alumina phases up to 9 and 20.3 nm, respectively. On the other hand, with an increase in the speed of 350 to 450 rpm, the particle size distribution has been uniformly and size of the agglomerates produced in the powder mixture has decreased. Also, according to SEM images, increasing the ball to powder ratio from 15:1 to 40:1 resulted in a reduction in the average particle size below 1 μm and a more uniform distribution of the alumina reinforce phase in the cobalt background.

Keywords: Cobalt-Alumina composite, milling, mechanochemical reduction, Carbothermic, Aluminothermic.

Received: 20 May 2019 | Accepted: 21 June 2020

■ ■

* **Corresponding Author:**

Daruosh Javabvar, PhD

Address: Faculty of Aerospace Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (9126019122)

E-mail: javabvar@ssau.ac.ir

احیاء مکانوشیمیایی اکسید کبالت با آلومینیوم و کربن و بررسی تأثیر پارامترهای آسیاکاری در تولید پودر کامپوزیتی $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$

حجت غیبت خواجه^۱، * داربوش جوابور^۲، حامد عباسی^۳، مسعود گودرزی^۴

- ۱- فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی هوا و فضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران.
- ۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی هوا و فضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران.
- ۴- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

در این پژوهش تولید کامپوزیت کبالت-آلومینا به صورت درجا و به کمک فرآیند احیاء مکانوشیمیایی از ماده اولیه اکسید کبالت در حضور عوامل احیاء کننده آلومینیوم و کربن مورد بررسی قرار گرفت، به طوری که از گرمای آزاد شده در طی واکنش آلومینوترمی جهت فعال‌سازی واکنش کربوترمی استفاده شد. در این راستا مخلوط پودری $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ در یک دستگاه آسیای گلوله‌ای پر انرژی (fast mill) تحت فرآیند آسیاکاری قرار گرفت و همچنین تأثیر پارامترهای مختلف از جمله سرعت، زمان و نسبت گلوله به پودر بر محصول تولیدی نهایی مورد بررسی قرار گرفت. پودرهای آسیاکاری شده تحت آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفتند. با توجه به نتایج آنالیز XRD و نقشه توزیع عناصر بعد از دوازده ساعت آسیاکاری واکنش احیاء به صورت کامل رخ داد و در نتیجه آن پیک‌های متناظر با فاز کبالت و آلومینا در الگوی پراش به دست آمده ظاهر و کامپوزیت $\text{Co-33 wt\% Al}_2\text{O}_3$ تولید شده است. افزایش زمان آسیاکاری از دوازده تا سی و شش ساعت منجر به کاهش اندازه کریستالیت‌های فاز کبالت و آلومینا به ترتیب تا ۹، ۳ و ۲۰ نانومتر شد. از سوی دیگر با افزایش سرعت آسیاکاری از ۳۵۰ تا ۴۵۰ دور بر دقیقه توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر شده و اندازه آگلومره‌های ایجاد شده در مخلوط پودری کاهش یافت. همچنین با توجه به تصاویر SEM، افزایش نسبت گلوله به پودر از ۱:۱۵ تا ۱:۴۰ منجر به کاهش متوسط اندازه ذرات به زیر یک میکرومتر و توزیع یکنواخت‌تر فاز تقویت کننده آلومینا در زمینه کبالت شده است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت کبالت-آلومینا، آسیاکاری، احیاء مکانوشیمیایی، کربوترمی، آلومینوترمی.

دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰ | پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۰۱

۱. مقدمه

پخش کند و در نتیجه منجر به بهبود چقرمگی مواد سرامیکی ترد گردد [۱]. امروزه مواد نانو کریستال به دلیل اصلاح ساختار و بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نظیر استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و اکسید شدن در دما و فشارهای بالا، هدایت الکتریکی و غیره مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. فرآیندهای مختلفی از جمله انجماد سریع^۱، چگالش گاز خنثی^۲ (IGC)، ریخته‌گری گردابی^۳ و آلیاژسازی مکانیکی^۴ جهت تولید ذرات پودری نانو ساختار در دسترس هستند [۳].

2. rapid solidification
3. inert gas condensation
4. stir casting
5. mechanical alloying

برای حل مشکل شکنندگی مواد سرامیکی، چندین مکانیزم استحکام بخشی پیشنهاد شده است، از جمله چقرمگی در اثر استحاله فازی^۱ مانند سرامیک‌های چقرمه شده‌ی زیرکونیایی، چقرمگی فاز ثانویه، مکانیزم چقرمگی ناشی از ذرات تقویت کننده انعطاف‌پذیر، تکنولوژی تقویت کردن به کمک ذرات فیبر/ویسکر و مکانیزم‌های چندگانه. اثبات شده است که اتصال یک فاز انعطاف‌پذیر درون زمینه سرامیکی ترد مکانیزم مؤثری جهت چقرمگی سرامیک است. چون فاز انعطاف‌پذیر می‌تواند انرژی شروع و انتشار ترک را از طریق تغییر شکل پلاستیک

1. phase transformation toughening

* نویسنده مسئول:

دکتر داربوش جوابور

نشانی: تهران، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، دانشکده مهندسی هوا و فضا.
تلفن: (۹۱۲۶۰۱۹۱۲۲) ۹۸+

پست الکترونیکی: javabvar@ssau.ac.ir

(تولید شرکت merck آلمان با کد ۱۰۲۵۴۴)، پودر آلومینیوم (تولید شرکت CDH هند با کد ۰۲۴۰۶۴) و گرافیت با خلوص ۹۹٪ استفاده شد.

جهت فعال سازی مخلوط پودری اکسید کبالت، آلومینیوم و گرافیت که طبق واکنش کلی زیر با یکدیگر مخلوط شده بودند، از یک آسیای گلوله‌ای پراورزی (fast mill) تحت دما و اتمسفر محیط استفاده شد. جزئیات فرآیند آسیاکاری در جدول ۱ بیان شده است. لازم به ذکر است که نسبت مولی گرافیت به اکسید کبالت در مخلوط پودری ۲ به ۱ در نظر گرفته شد. ترکیب وزنی مورد آزمایش بر اساس واکنش (۱) در جدول ۲ بیان شده است.

جدول ۱. جزئیات و شرایط آسیاکاری

سرعت چرخش دستگاه (rpm)	300,350,400,450
جنس محفظه آسیاکاری	فولاد زنگ نزن سخت شده
حجم محفظه (cm^3)	125
جنس گلوله‌ها	فولاد زنگ نزن
ابعاد گلوله‌ها (mm)	20, 15, 10
نسبت گلوله به پودر (BPR)	40:1, 25:1, 15:1, 10:1
وزن کل پودر شارژی (گرم)	10

جدول ۲. مقدار مواد اولیه اضافه شده به مخلوط پودری (%.wt)

ماده	مقدار کل (%.wt)	مقدار اضافی (%.wt)
اکسید کبالت	75.537%	-
آلومینیوم	16.928%	-
گرافیت	7.536%	5.652%

به منظور بررسی و تحلیل رفتار ترمودینامیکی واکنش‌ها در سامانه مورد نظر و همچنین انجام محاسبات مربوط به انتالپی، انرژی آزاد انجام واکنش و دمای آدیباتیک از نرم‌افزار 6 HSC chemistry و معادله (۱) استفاده شد.

معادله (۱)

$$-\Delta H_{f,298}^{\circ} = \sum \int_{298}^{T_{mp}} C_p(\text{product.solid}) \cdot dT + \sum \Delta H_m + \sum \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} C_p(\text{product.liquid}) \cdot dT$$

در این رابطه $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ انتالپی استاندارد تشکیل محصولات در دمای ۲۹۸ کلوین، C_p ظرفیت حرارتی محصولات به صورت تابعی از درجه حرارت و ΔH_m گرمای نهان ذوب محصولات است. همچنین برای یک سامانه حرارتی آدیباتیک، تغییر انتالپی مجموعه سامانه برابر صفر است.

به منظور بررسی ساختار و آنالیز فازی نمونه‌های آسیاکاری شده، از دستگاه آنالیز اشعه ایکس مدل Philips-model PW1730

آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های فرآوری پودری است که در سال ۱۹۹۶ توسط جان بنجامین^۶ و همکاران در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکا^۷ در کمپانی بین‌المللی نیکل^۸ (INCO) معرفی گردید. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدت به منظور تولید سوپرآلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی بوده است. اساس این روش بر تعادل بین دو فرآیند جوش سرد و شکستن ذرات در کار سرد حین آسیاکاری است [۴].

گزارش شده است که آسیاکاری مکانیکی روش مؤثری جهت تولید پودرهای کامپوزیتی با زمینه فلزی است [۵]. مهم‌ترین مزیت در تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی به وسیله این روش، توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه است. علاوه بر این مزیت، قابلیت دستیابی به زمینه‌ای با ساختار نانو، قابلیت انجام پذیری در دمای محیط، هزینه پایین، کرنش سختی و اثر نانو ذرات که در اثر واکنش‌های جانبی تشکیل می‌شوند، از دیگر مزیت‌های این روش هستند [۴، ۶].

سنتز مکانوشیمیایی یکی از کاربردهای آلیاژسازی مکانیکی است که بر مبنای وقوع واکنش‌های شیمیایی حالت جامد در اثر فعال سازی مکانیکی در طول آسیاکاری بنا نهاده شده است [۸]. در حین سنتز مکانوشیمیایی واکنش‌های خاصی بین اکسید فلزی و عوامل کاهنده مانند Na، Mg، Ca، Al و C رخ می‌دهد که منجر به تولید مواد کامپوزیتی نانو کریستال و میکروکریستال به صورت درجا^۹ می‌گردد.

پژوهش‌های زیادی در زمینه سنتز نانو کامپوزیت‌های مختلف از جمله Al_2O_3/B_4C [۱۰]، Zn/Al_2O_3 [۹]، Cu/Al_2O_3 [۱۱]، $Cu-Cr-Al_2O_3$ [۱۴]، $MoSi_2-Al_2O_3$ [۱۳]، $NiO-Ni-Al_2O_3$ [۱۲]، $FeCo-Al_2O_3$ [۱۵] انجام شده است. همچنین در سال ۲۰۰۷ جیانگونگ لی^{۱۰} و همکاران [۱۶] موفق به تولید نانو کامپوزیت Co/Al_2O_3 از مواد اولیه CoO و Al شدند. علاوه بر این حسینی و همکاران نیز موفق به سنتز نانو کامپوزیت زمینه Al_2O_3 همراه با ذرات تقویت کننده Co از طریق واکنش مکانوشیمیایی مابین Al و Co_3O_4 شدند [۱۷]. اما سنتز نانو کامپوزیت زمینه Co با ذرات تقویت کننده Al_2O_3 از طریق واکنش مکانوشیمیایی بین Al ، Co_3O_4 و C گزارش نشده است. هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت کبالت-آلومینا از ماده اولیه اکسید کبالت با عوامل احیای کربن و آلومینیوم به روش احیاء مکانوشیمیایی به صورت درجا است.

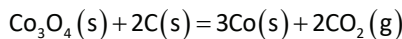
۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از اکسید کبالت با فرمول شیمیایی Co_3O_4

- John Benjamin
- Paul D. Merica
- International Nickel Company
- in-situ
- Jiangong Li

این واکنش کبالت فلزی (Co) و دی اکسید کربن (CO₂) تولید می‌شود؛ اما تغییرات انرژی آزاد در دمای اتاق مربوط به واکنش (۴) مقدار مثبتی می‌باشد، این بدان معنا است که مانع ترمودینامیکی بزرگی جهت انجام این واکنش وجود دارد.

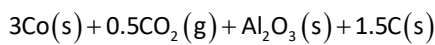
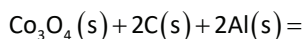
معادله (۴)



$$\Delta G_{298}^\circ = +6.232 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_{298}^\circ = +123.008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

با توجه به انرژی آزاد تشکیل بسیار منفی واکنش (۳)، انتظار می‌رود که ابتدا واکنش اکسید کبالت و آلومینیوم رخ دهد که یک واکنش بسیار گرمازا است و در مرحله بعد به سبب افزایش درجه حرارت، واکنش کربن و اکسید کبالت نیز اتفاق افتد و منجر به احیاء کامل کبالت بر اساس واکنش (۵) شود. از سوی دیگر کربن علاوه بر کمک فرآیند احیاء، به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند عمل می‌کند در نتیجه مانع چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود.

معادله (۵)



$$\Delta G_{298}^\circ = -962.424 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_{298}^\circ = -984.544 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب تغییرات انرژی آزاد و گرمای تشکیل واکنش‌های مختلف سامانه مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات انرژی آزاد و گرمای تشکیل برای واکنش (۵) در بازه دمای ۲۵۰ تا ۱۵۰۰ کلوین منفی بوده که این امر به ترتیب نشان دهنده انجام پذیری واکنش ($\Delta G < 0$) و به شدت گرمازا ($\Delta H < 0$) بودن آن است. از سوی دیگر میزان دمای آدیاباتیک T_{ad} برای واکنش (۱) با استفاده از رابطه (۱) و به کمک نرم‌افزار HSC در حدود ۳۱۸۳ کلوین محاسبه شد که بر اساس معیار مرزئاف (کلوین T_{ad} > 1500) وقوع سنتز دما بالای خود پیش‌رونده^{۱۲} (SHS) در این شرایط امکان‌پذیر است [۱۹].

احیاء اکسید کبالت به کمک آلومینیوم و گرافیت

تأثیر زمان آسیاکاری

در ابتدا ۶ ساعت آسیاکاری روی مخلوط پودری انجام گرفت که نتیجه آنالیز XRD آن در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تغییر فازی در مخلوط پودری رخ نداده است و تنها به علت کار مکانیکی انجام شده در طی آسیاکاری اندازه ذرات کاهش و کرنش شبکه افزایش یافته است. همچنین به علت افزایش مقدار فاز آمورف در مخلوط پودر نهایی، برخی از

استفاده شد و نتایج حاصل به کمک نرم‌افزار philips X'pert high score مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. همچنین جهت بررسی مورفولوژی، آنالیز عنصری، شکل و اندازه ذرات پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^{۱۱}) TESCAN مدل VEGA III، مجهز به دکتورهای SE، BSE و EDS استفاده گردید.

اندازه کریستالیت پودرهای آسیاکاری شده به کمک روش دبای شرر محاسبه شد:

معادله (۲)

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

به طوری که t اندازه کریستالی، λ طول موج پرتوی X به زاویه براگ و β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان که در پژوهش حاضر با استفاده از نرم‌افزار sigma plot به دست آمدند) است.

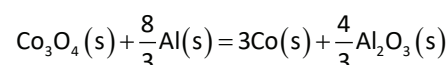
۳. نتایج و بحث

تحلیل ترمودینامیکی

اولین مرحله در این پژوهش، بررسی امکان سنتز کامپوزیت Co-Al₂O₃ در طی آسیاکاری Co₃O₄، Al و C بود. روابط (۳) تا (۵) شکل کلی واکنش‌های اتفاق افتاده در سامانه Al-Co₃O₄-C را نشان می‌دهند [۱۸]. برای درک بهتر واکنش‌هایی که در طی آسیاکاری رخ می‌دهند، ΔG تغییرات انرژی آزاد (انجام یا عدم انجام واکنش‌ها) و ΔH تغییرات انتالپی (گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش‌ها) هر یک از واکنش‌ها با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry 6 محاسبه و نمودارهای آن در دماهای مختلف رسم شده است. از لحاظ ترمودینامیکی روند کلی تولید کامپوزیت Co-Al₂O₃ به روش احیاء مکانوشیمیایی از مواد اولیه اکسید کبالت، آلومینیوم و گرافیت به شکل زیر است.

در مرحله اول احیاء، ابتدا واکنش اکسید کبالت (Co₃O₄) و آلومینیوم (Al) بر طبق واکنش شماره (۳) انجام شده و در نتیجه آن کبالت فلزی (Co) و اکسید آلومینا (Al₂O₃) تولید می‌گردد. در نتیجه انجام این واکنش ۱۳۲۳/۴۶۴ کیلو ژول بر مول گرما آزاد می‌شود.

معادله (۳)



$$\Delta G_{298}^\circ = -1314.231 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \Delta H_{298}^\circ = -1323.464 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

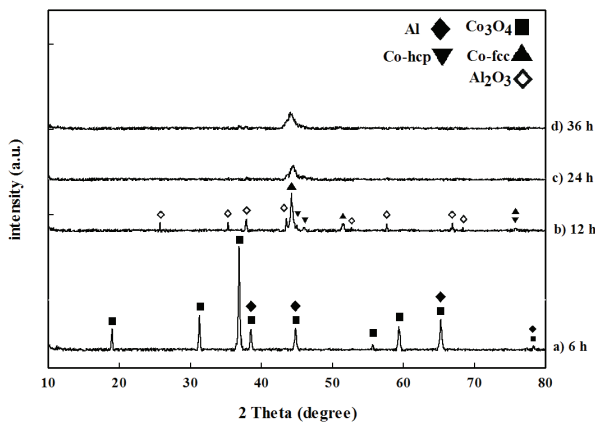
در مرحله دوم احیاء، واکنش اکسید کبالت (Co₃O₄) و گرافیت (C) بر اساس واکنش (۴) انجام می‌شود. در نتیجه

12. Self-propagating high-temperature synthesis

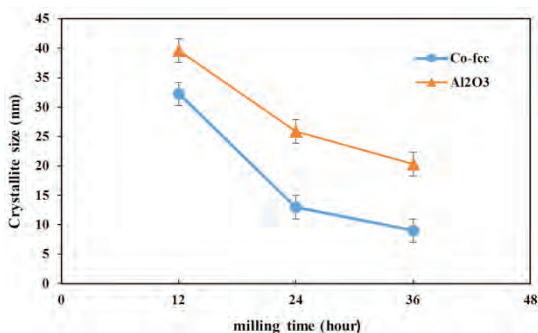
11. Scanning electron microscope

گردیده‌اند. همچنین پیک‌های مربوط به گرافیت در الگوی پراش قابل‌رؤیت نیستند. در ادامه با افزایش زمان آسیابکاری به ۲۴ و ۳۶ ساعت مشاهده شد که شدت پیک‌ها به صورت چشم‌گیری کاهش و پهنای آن‌ها افزایش یافته است، و از سوی دیگر پیک‌های مربوط به فاز Co-hcp از الگوی XRD به دست آمده حذف گردیده‌اند. لازم به ذکر است که کبالت حاصل از واکنش احیای مکانوشیمیایی، نقش زمینه را در مخلوط کامپوزیتی نهایی بر عهده دارد.

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیابکاری اندازه کریستالیت‌های فاز کبالت و آلومینا به ترتیب در بازه‌ی حدود ۳۲٫۴ - ۹ و ۳۹٫۶ - ۲۰٫۳ نانومتر تغییر می‌کند.

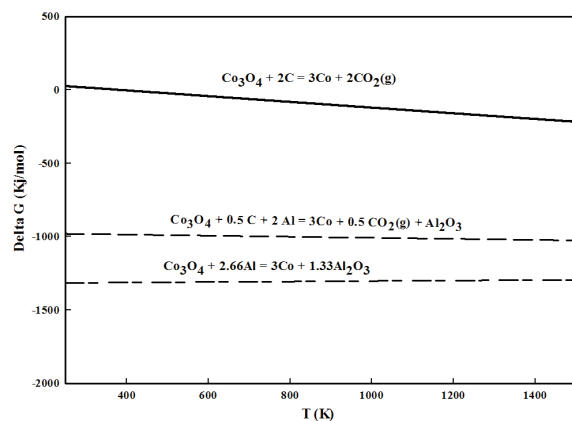


شکل ۳. الگوی XRD نمونه آسیابکاری شده به مدت (a) ۶، (b) ۱۲، (c) ۲۴ و (d) ۳۶ ساعت با BPR 15:1 و سرعت 400 rpm

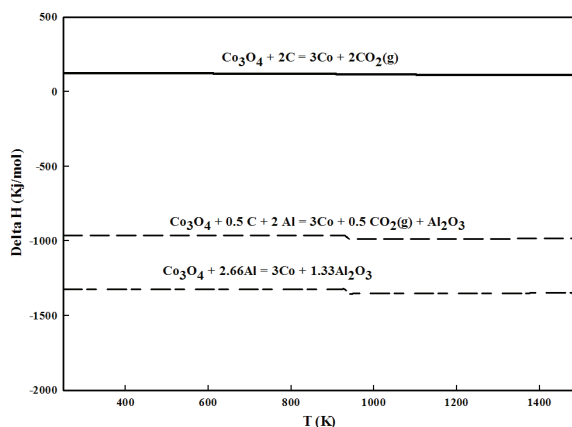


شکل ۴. تغییرات اندازه کریستالیت‌های فاز کبالت و آلومینا در نمونه آسیابکاری شده به مدت ۱۲، ۲۴ و ۳۶ ساعت با BPR 15:1 و سرعت 400 rpm

آنالیز EDS نمونه آسیابکاری شده به مدت ۱۲ ساعت در شکل ۵ قابل مشاهده است. با توجه به این که دمای T_{ad} بیش از ۱۸۰۰ کلوین می‌باشد، واکنش آلومینوترمیک بین اکسید کبالت و آلومینیوم رخ داده و در نتیجه گرمای آزاد شده طی آن واکنش کربوترمیک نیز فعال شده است و منجر تشکیل ذرات آلومینا و کبالت شده است. با توجه به آنالیز



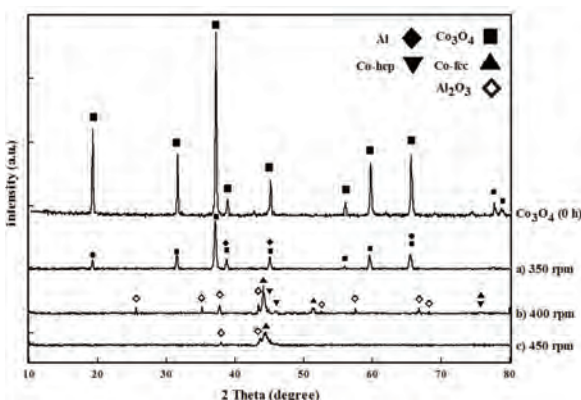
شکل ۱. تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش‌ها نسبت به درجه حرارت



شکل ۲. تغییرات گرمای تشکیل واکنش‌ها نسبت به درجه حرارت

پیک‌های مواد اولیه از الگوی پراش اشعه ایکس حذف شده‌اند. با توجه به الگوی XRD، شدت پیک‌های مربوط به گرافیت با سرعت بیشتری کاهش یافته و بعد از ۱۲ ساعت آسیابکاری از بین رفته است. عنوان شده است که در هنگام آسیابکاری چند نوع پودر مختلف، فازی که پایین‌ترین استحکام تسلیم را نسبت به بقیه فازها دارد بیشترین تغییر شکل را تحمل می‌کند، در نتیجه از بین رفتن پیک‌های مربوط به کربن به‌طور کامل بعد از ۱۲ ساعت آسیابکاری دور از انتظار نمی‌باشد. اعتقاد بر این است پس از آسیابکاری، کربن به سرعت ساختار کریستالی خود را از دست داده و آمورف می‌شود [۲۰] [۲۱]. از سوی دیگر پیک‌های مربوط به آلومینیوم خالص نیز در الگوی پراش اشعه ایکس به دست آمده قابل رؤیت می‌باشند. در نتیجه می‌توان عنوان کرد که واکنش آلومینوترمی در مخلوط پودری در مدت‌زمان ۶ ساعت آسیابکاری رخ نداده است. با افزایش زمان آسیابکاری به ۱۲ ساعت، احیاء مکانوشیمیایی اکسید کبالت در حضور آلومینیوم و گرافیت رخ داده است و پیک‌های مربوط به مواد اولیه به‌طور کامل حذف و پیک‌های مربوط به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF# 42-1468, R-3c, Rhombohedral) و Co-hcp (PDF# 15-0806, Fm-3m, fcc) و Co-fcc

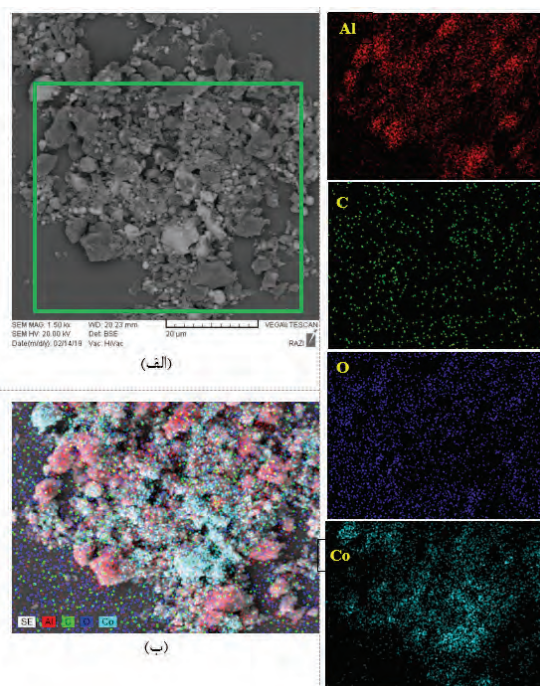
انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد. در سرعت‌های پایین، مکانیزم غلتیدن و اصطکاک غالب است، که در نتیجه پهن شدن ذرات اتفاق می‌افتد. از طرفی در سرعت‌های بالا، برخورد مکانیزم غالب است، و در این صورت ذرات انرژی بیشتری دریافت نموده و پس از جوش سرد مرحله شکستن را تجربه خواهند کرد [۲۳]. اما در این شرایط با توجه الگوی XRD به دست آمده برای سرعت ۳۵۰ rpm مشاهده می‌شود که واکنش احیاء مکانوشیمیایی در مدت ۱۲ ساعت رخ نداده است (شکل ۶) و احتمالاً نیاز به زمان‌های بیشتر آسیابکاری دارد. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که هنوز انرژی لازم جهت شروع واکنش مکانوشیمیایی به اندازه کافی نرسیده است.



شکل ۶. الگوی XRD نمونه آسیابکاری شده با سرعت‌های (a) ۳۵۰، (b) ۴۰۰، (c) ۴۵۰ rpm به مدت ۱۲ ساعت با BPR 15:1

در ادامه با افزایش سرعت آسیابکاری به ۴۰۰ و ۴۵۰ دور بر دقیقه (شکل ۶- b و c) مشاهده می‌شود که واکنش احیاء به صورت کامل رخ داده و در نتیجه آن پیک‌های مربوط به مواد اولیه به صورت کامل حذف گردیده‌اند. و با افزایش بیشتر سرعت آسیابکاری شدت پیک‌های فاز کبالت و آلومینا کاهش و پهنای آن‌ها افزایش پیدا کرده است که دلیل این امر را می‌توان افزایش کرنش شبکه و ریزتر شدن اندازه ذرات دانست. شکل ۷ تغییرات اندازه کریستالیت‌های Co-fcc و Al_2O_3 را نشان داده شده است. مطابق بررسی‌های صورت گرفته افزایش سرعت آسیابکاری موجب شده تا انرژی بیشتری به پودر وارد گردد و شدت آسیابکاری بالا رود که نظیر این پدیده در مراجع [۲۵، ۲۴] در خصوص مواد دیگر (Ni، Cu، Pd) هم مشاهده شده است. در واقع با افزایش سرعت آسیابکاری تغییر شکل مکانیکی و عیوب کریستالی خصوصاً نابجایی‌ها و جاهای خالی اتمی تشدید می‌شود و به همین سبب میزان تغییر شکل پلاستیک افزایش می‌یابد، در نتیجه پدیده شکست و ریزتر شدن با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. شکل ۸ تصاویر SEM مربوط به نمونه آسیابکاری شده در سرعت‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که

EDS و تحقیقات صورت گرفته توسط وون-پیل^{۱۳} و همکاران [۲۲] می‌توان عنوان کرد که نقاط سفید و تیره‌رنگ موجود در تصاویر SEM به ترتیب بیانگر ذرات کبالت و $\alpha-Al_2O_3$ می‌باشند. آنالیز شیمیایی پودر حاصل حضور عناصر Al، Co، C و O را مورد تأیید قرار می‌دهد. همان طور که از نقشه توزیع عناصر مشاهده می‌شود، در نقاطی که کبالت در آن موجود می‌باشد میزان اکسیژن بسیار ناچیز است و بالعکس در مناطقی که تجمع آلومینیوم در آن زیاد است میزان اکسیژن زیاد می‌باشد که می‌تواند به دلیل تشکیل ذرات آلومینا باشد. همچنین آلودگی Fe، که ناشی از سایش محفظه آسیابکاری و گلوله‌هاست، به دلیل کم بودن درصد وزنی آهن در نمونه آسیابکاری شده، در طیف XRD و EDS حاصل قابل‌رویت نمی‌باشد.



شکل ۵. الف) تصویر SEM نمونه آسیابکاری شده به مدت ۱۲ ساعت و مطابق با آن ب) نقشه توزیع عناصر

تأثیر سرعت آسیابکاری

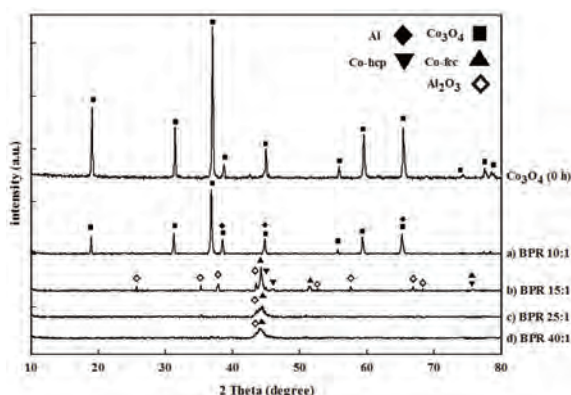
در هنگام آسیابکاری با سرعت ۳۰۰ rpm مشکل چسبیدن مواد به محفظه به وجود آمد که افزودن ۱ تا ۳ درصد وزنی پودر اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند نیز مشکل را رفع نکرد. بنابراین استنباط می‌شود که دلیل اصلی این امر، عامل کنترل‌کننده فرآیند (PCA) نیست، بلکه به نظر می‌رسد که انرژی حاصل از سرعت چرخش جهت جلوگیری از چسبیدن مواد به دیواره محفظه ناکافی باشد. با افزایش سرعت از ۳۰۰ rpm به ۳۵۰ rpm مشکل چسبیدن مواد به دیواره محفظه رفع گردید، زیرا با افزایش سرعت چرخش،

13. Weon-pil

مشاهده می‌شود مخلوط پودری شامل ذرات ریز (زیر ۱۰۰ نانومتر) و آگلومره‌های درشت در حد میکرومتر است. تصاویر پودرهای حاصل نشان می‌دهند که اندازه ذرات با افزایش سرعت آسیاکاری از ۳۵۰ rpm تا ۴۵۰ rpm کاهش می‌یابد و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر می‌گردد.

تأثیر نسبت گلوله به پودر

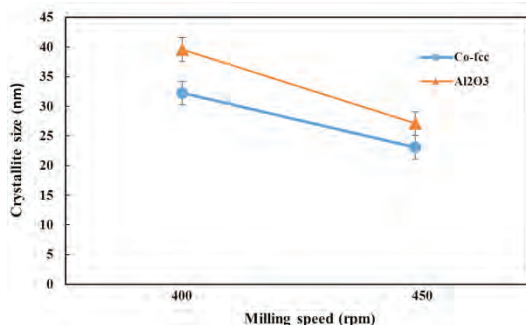
در ابتدا آسیاکاری روی نمونه با BPR ۱:۱۰ انجام شد، نتایج آنالیز XRD نشان داد که در این شرایط واکنش احیاء مکانوشیمیایی رخ نداده است و پیک‌های متناظر با اکسید کبالت و آلومینیوم به وضوح در الگوی پراش به دست آمده قابل رؤیت می‌باشند (شکل ۹) و تنها شدت پیک‌های مربوط به آن‌ها کاهش و پهنای آن‌ها افزایش پیدا کرده است. دلیل این امر را می‌توان کم بودن انرژی وارده به مخلوط پودری دانست.



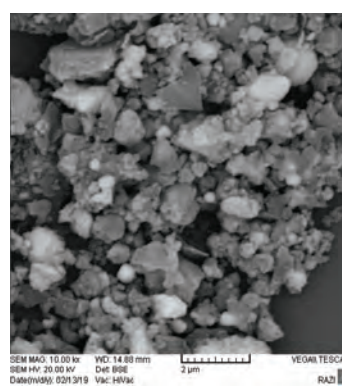
شکل ۹. الگوی XRD نمونه آسیاکاری شده با BPR (a) 10:1، (b) 15:1، (c) 25:1 و (d) 40:1 به مدت ۱۲ ساعت با سرعت 400 rpm

سپس با افزایش مقدار BPR از ۱:۱۰ به ۱:۱۵ مشاهده گردید که واکنش احیاء مکانوشیمیایی اکسید کبالت در حضور آلومینیوم و گرافیت به صورت کامل انجام شده است به طوری که پیک‌های مربوط به مواد اولیه از الگوی پراش حذف گردیده و پیک مربوط با Co-fcc، Co-hcp، و Al_2O_3 ظاهر گردیده‌اند.

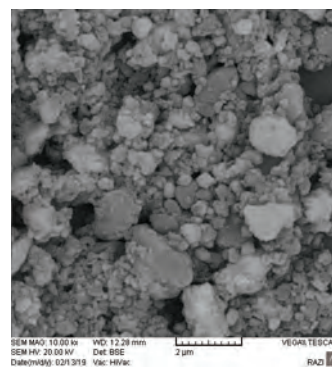
در ادامه با افزایش مقدار BPR به ۱:۲۵ و ۱:۴۰ مشاهده می‌شود که تغییر چندانی در ترکیب فازی ایجاد شده اتفاق نمی‌افتد و تنها موجب افزایش پهنای پیک‌ها و کاهش شدت آن‌ها می‌شود. پهن‌شدگی شدید و حذف برخی از پیک‌های فاز Co و Al_2O_3 در الگوی XRD (شکل ۹) بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری احتمالاً بیانگر این است که فازهای حاصل شده در ترکیب پودر نهایی دارای ساختاری با ابعاد نانو هستند. تغییرات اندازه کریستالیت‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است، همان طور که مشاهده می‌شود اندازه کریستالیت‌های فاز Co-fcc و Al_2O_3 در مقدار BPR ۱:۲۵ و ۱:۴۰ به کمک روش دبای شرر رابطه (۲) به ترتیب ۱۵٫۵۷ nm، ۲۵٫۸۷ nm و ۱۳ nm، ۲۱٫۲۰ nm محاسبه شد.



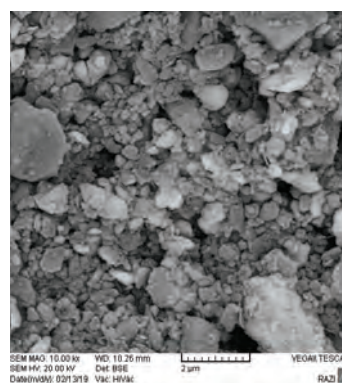
شکل ۷. تغییرات اندازه کریستالیت‌ها مربوط به فازهای کبالت و آلومینا در نمونه آسیاکاری با سرعت‌های ۴۰۰ و ۴۵۰ rpm به مدت ۱۲ ساعت با BPR ۱:۱۵



(a)

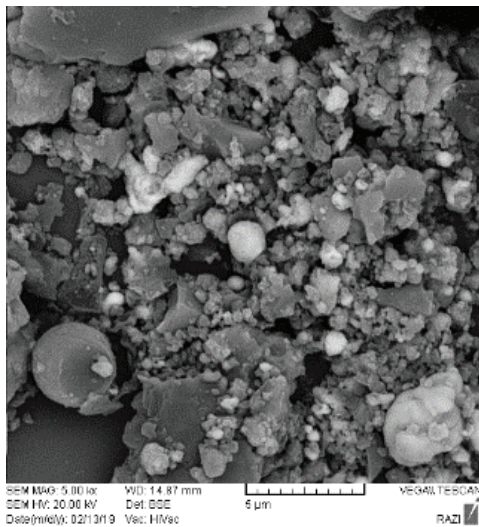


(b)

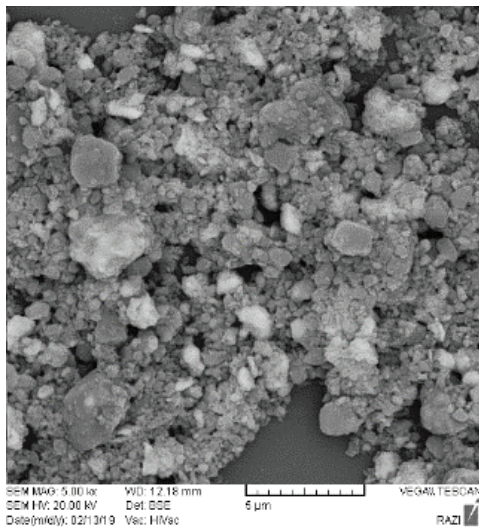


(c)

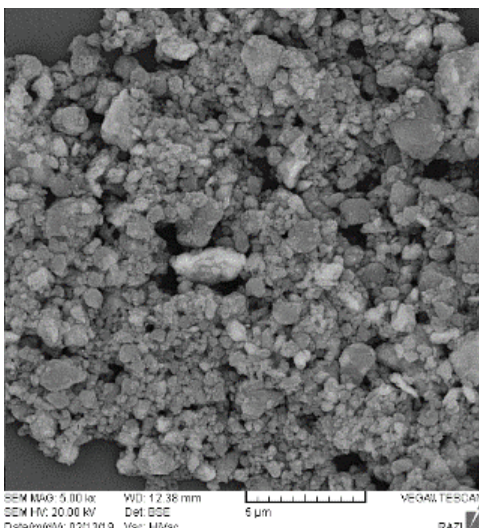
شکل ۸. تصویر SEM نمونه آسیاکاری شده با سرعت‌های (a) ۳۵۰ rpm، (b) ۴۰۰ rpm، (c) ۴۵۰ rpm به مدت ۱۲ ساعت با BPR 15:1



(a)

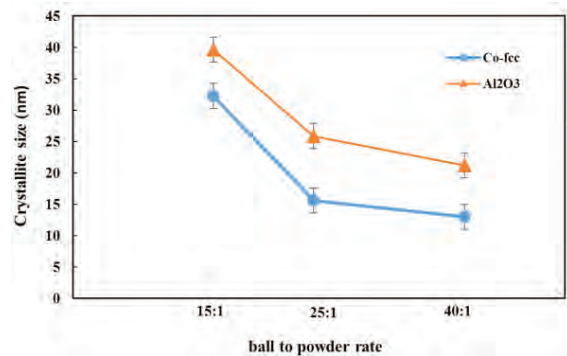


(b)



(c)

شکل ۱۱. تصویر SEM نمونه آسیاکاری شده با BPR الف (15:1، ب) 25:1، ج) 40:1 به مدت ۱۲ ساعت با سرعت 400 rpm



شکل ۱۰. تغییرات اندازه کریستالیت با افزایش مقدار BPR

شکل ۱۱ تأثیر BPR روی مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودرهای آسیاکاری شده به مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. توزیعی از آگلومره‌های بزرگ و ذرات ریز در پودر آسیاکاری شده به مدت ۱۲ ساعت با BPR ۱:۱۵ وجود دارد (شکل ۱۱-ا). متوسط اندازه ذرات در این نمونه می‌تواند به ۳ میکرومتر برسد. با افزایش BPR به ۱:۲۵ اندازه ذرات کاهش می‌یابد. در این نمونه، متوسط اندازه ذرات می‌تواند در حدود ۱٫۵ میکرومتر تعیین گردد. همچنین میزان آگلومره‌های ایجاد شده در این حالت نسبت به BPR ۱:۱۵ کمتر است (شکل ۱۱-ب). در BPR ۱:۴۰ اندازه آگلومره‌های ایجاد شده کاهش یافته و از سوی دیگر توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر شده است. همچنین در این شرایط متوسط اندازه ذرات به زیر ۱ میکرومتر کاهش پیدا کرده است (شکل ۱۱-ج). با توجه به شکل، ذرات بسیار ریز در حد نانومتر در پودر آسیاکاری شده حاصل قابل تشخیص است. زیرا با افزایش BPR میزان انرژی وارده به پودر آسیاکاری شده افزایش می‌یابد که این پدیده منجر به تولید نواقص ساختاری بیشتر مانند مرز دانه می‌گردد [۲۶].

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش تولید کامپوزیت کبالت-آلومینا به صورت درجا و به کمک فرآیند مکانوشیمیایی توسط واکنش‌های آلومینوترمی و کربوترمی انجام شد و در ادامه تأثیر پارامترهای مختلف آسیاکاری از جمله زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری و نسبت گلوله به پودر مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج زیر به دست آمدند:

۱- با توجه به این که واکنش آلومینوترمی یک واکنش شدیداً گرمازا است همان‌گونه که انتظار می‌رفت گرمای آزاد شده طی انجام این واکنش منجر به فعال شدن واکنش کربوترمی گردید.

۲- با توجه به دمای آدیاباتیک محاسبه شده (۳۱۸۳ کلوین T_{ad}) برای سامانه $Al-C-Co_3O_4$ ، می‌توان کامپوزیت کبالت-آلومینا را از طریق فرآیند سنتز دمای بالا خود پیش رونده تولید کرد.

References

- ۳- آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت منجر به انجام واکنش احیاء می‌شود، به طوری پیک‌های مربوط به مواد اولیه به طور کلی از الگوی پراش اشعه ایکس محو شده و پیک‌های متناظر با فازهای کبالت و آلومینا ظاهر می‌گردند و در نتیجه کامپوزیت با ترکیب Co-33 wt% Al₂O₃ تولید می‌گردد و افزایش زمان آسیاکاری تا ۳۶ ساعت باعث کاهش اندازه و توزیع یکنواخت‌تر ذرات می‌شود.
- ۴- افزایش سرعت آسیاکاری منجر به توزیع یکنواخت‌تر ذرات، کاهش اندازه ذرات و آگلومره‌های ایجاد شده در مخلوط پودری می‌شود به طوری که اندازه کریستالیت‌های فاز کبالت و آلومینا به ترتیب بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری با سرعت ۴۵۰ rpm و نسبت گلوله به پودر ۱:۱۵ به ۲۳ و ۲۷ نانومتر کاهش می‌یابد.
- ۵- افزایش نسبت گلوله به پودر از ۱:۱۵ تا ۱:۴۰ منجر به کاهش اندازه آگلومره‌های ایجاد شده در طی آسیاکاری مخلوط پودری، توزیع یکنواخت‌تر ذرات و فاز تقویت کننده آلومینا در مخلوط پودری می‌شود. اندازه کریستالیت‌های فاز کبالت و آلومینا پس از آسیاکاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۴۰ به ترتیب ۱۳ و ۲۱٫۲۰ نانومتر رسیدند.
- [1] Sigl, L. S., Mataga, P. A., Dalgleish, B. J., McMeeking, R. M., & Evans, A. G. "ON THE TOUGHNESS OF BRITTLE MATERIALS REINFORCED WITH A DUCTILE PHASE," *Acta Metall.*, vol. 36, no. 4, pp. 945-953, 1988.
- [2] Froes, F. S., Senkov, O. N., & Baburaj, E. G., "Synthesis of nanocrystalline materials – an overview," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 301, no. 1, pp. 44-53, 2001.
- [3] Nath, L., Saha, G. C., & Brüning, R., "Nanocrystalline Al₂O₃-Ni(Cr) particle synthesis by high-energy mechanical alloying method," *J. Alloys Compd.*, vol. 758, pp. 224-236, 2018.
- [4] Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184, 2001.
- [5] Yeo, W. S., & Yaacob, I. I., "Mechanical Alloying of Al₂O₃-Co Powders Mixture," *Key Eng. Mater.*, vol. 308, pp. 1109-1114, 2006.
- [6] El-Eskandarany, M. S., *Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials*. William Andrew. 2001.
- [7] Lü, L., & Lai, M. O., *Mechanical Alloying*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] McCormick, P. G., & Froes, F. H., "The Fundamentals of Mechanochemical Processing," *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 50, no. 11, pp. 61-65, 1998.
- [9] Hwang, S. J. and Lee, J., "Mechanochemical synthesis of Cu-Al₂O₃ nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 405, no. May, pp. 140-146, 2005.
- [10] Karimzadeh, F., Enayati, M. H., & Tavoosi, M., "Synthesis and characterization of Zn/Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 486, no. 1-2, pp. 45-48, 2008.
- [11] Gokmese, H., Bostan, B., & Baris, M., "Fabrication and characterization of nanoceramic particle Al₂O₃/B₄C composite by mechanochemical approach," *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 47, no. 3, pp. 416-422, 2017.
- [12] Padhan, A. M., Sathish, M., Saravanan, P., & Perumal, A., "prepared by chemical reduction Mechanical activation on aluminothermic reduction and magnetic properties of NiO powders," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 21, 2017.
- [13] Zakeri, M., Yazdani-Rad, R., Enayati, M. H., & Rahimipoor, M., "Synthesis of MoSi₂-Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1-2, pp. 185-188, 2006.
- [14] Heidary, M., Goodarzi, M., "Preparation of copper-chromium-alumina composite by mechanical activation of aluminothermic process," In persian, MSc Thesis, Iran University of science and Technology, Tehran, Iran, 2007.
- [15] Younes, A., Dirmi, N., & Bouamer, A. (2020). Effect of thermal spray process on chemical composition, magnetic behaviour, structure and mechanical properties of coatings based on milled Fe, Co and Al₂O₃ powd " *Bulletin of Materials Science* 43, no. 1, 2020
- [16] Li, J., Ni, X., & Wang, G., "Microstructure and magnetic properties of Co/Al₂O₃ nanocomposite powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 440, pp. 349-356, 2007.

- [17] Hosseini, S. N., Karimzadeh, F., & Enayati, M. H., "Mechanochemical synthesis of Al₂O₃/Co nanocomposite by aluminothermic reaction," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 334-337, 2012.
- [18] Kubaschewski, O., Alcock, C. B., and Spencer, P. J., *Materials Thermochemistry*. Oxford OX30BW, 1993.
- [19] Yi, H. C., & Moore, J. J., "Review (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 1159-1168, 1990.
- [20] Tai, W. P., Kim, Y. S., & Kim, J. G., "Fabrication and magnetic properties of Al₂O₃/Co nanocomposites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 2, pp. 396-400, 2003.
- [21] E. Gaffet and M. Harmelin, "Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon," *J. Less Common Met.*, vol. 157, no. 2, pp. 201-222, 1990.
- [22] B. Gomez, E. Gordo, and J.M. Torralba, "Influence of milling time on the processing of Fe - TiCN composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1-2, pp. 59-63, 2006.
- [23] Sheibani, S., Ataei, A., Hashmati Manesh, S., khayyati, Gh., "Investigating of the effect o type of mill and weight ball to powder ratio on mechanoical-chemical reduction of copper oxide," In persian, The 6th materials science and Engineering Conference, Tehran, Iran University of science and Technology, pp. 265-272, 2006.
- [24] Farahbakhsh, I., Zakeri, A., Manikandan, P., Tanaka, S., & Hokamoto, K., "Effect of Mechanical Alloying Parameters on the Formation of Ni-Cu Solid Solution Coating on the Ni Balls," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 1S2, 2011.
- [25] Eckert, J., Holzer, J. C., Krill, C. E., & Johnson, W. L. "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 7, pp. 1751-1761, 1992.
- [26] Abbasi, B. J., Zakeri, M., & Tayebifard, S. A., "Mechanochemical synthesis of Al₂O₃-ZrB₂-ZrO₂ nanocomposite powder," *Mater. Res. Bull.*, vol. 49, pp. 672-676, 2014.