

بررسی احیای مکانوشیمیایی سیستم کامپوزیتی $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$

سالار ایل بیگی^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^{۲*}

۱ کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۰/۲۱

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۱/۱۴

چکیده

در این پژوهش تأثیر پارامترهای مختلفی همچون زمان آسیاکاری، اسیدشویی، مقادیر غیراستوکیومتری از منیزیم و کربن بر روی واکنش‌ها و فازها در سیستم پودری $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$ در فرآیند مکانوشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. پودرهای سنتز شده توسط آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، نقشه عنصری (X-Map)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه‌یابی شد. محاسبه دمای آدیباتیک واکنش ($T_{ad}=4259\text{ K}$) نشان می‌دهد، واکنش به صورت خود پیشرونده دمای بالا (SHS) انجام می‌شود. براساس الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده پس از ۳ دقیقه آسیاکاری مخلوط پودری مواد اولیه با یکدیگر وارد واکنش شده و فازهای اکسید منیزیم، کاربید وانادیم، کاربید کروم و کرومات منیزیم تولید می‌شوند. اعمال فرآیند اسیدشویی باعث حذف فاز MgO گردید. افزایش مقدار منیزیم باعث حذف فاز کرومات منیزیم شد. افزودن کربن منجر به افزایش شدت پیک‌های مربوط به فازهای کاربیدی شد.

فرآیند مکانوشیمیایی، نانوکامپوزیت، منیزیم، کربن، کاربید وانادیم، کاربید کروم

واژگان کلیدی

Investigation of mechanochemical reduction of $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$ composite system

S. Eilbeigi¹, S.A. Hassanzadeh Tabrizi^{2*}

1. MSc Student, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najaf Abad, Iran
2. Associate Professor, Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najaf Abad, Iran

Abstract

In this research, the effects of different parameters such as milling time, leaching, and amounts of magnesium and carbon on the reactions in the $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$ powder system were studied during mechanochemical process. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), elemental map (X-Map) and transmittance electron microscopy (TEM). Calculation of the adiabatic reaction temperature ($T_{ad} = 4259 \text{ K}$) indicates that the reaction is self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Based on the X-ray diffraction pattern obtained after 3 minutes of milling, the raw materials reacted together and magnesium oxide, vanadium carbide, chromium carbide and magnesium chromate were produced. The leaching process by hydrochloric acid (HCl) led to the removal of the MgO phase. Increasing the amount of magnesium resulted in the removal of magnesium chromate phase. The addition of carbon led to an increase in the peak intensity of the carbide phases.

Keywords

Mechanochemical process, Nanocomposite, Magnesium, Carbon, Vanadium carbide, Chromium carbide

۱- مقدمه

در سال های اخیر، کاربردهای فلزات انتقالی به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی از جمله: مقادیر سختی بالا (بین ۳۰-۱۸ GPa) نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی مطلوب، استحکام و مدول یانگ بالا در کاربردهای مختلفی همچون کاتالیست ها، ابزار برش، صنایع الکترونیک، متالوژی و مواد نسوز مورد استفاده قرار گرفته اند [۱]. در بین کاربردهای فلزات انتقالی می توان به کاربرد وانادیوم و کروم از گروه پنجم و ششم جدول تناوبی اشاره نمود کاربرد کروم دارای سه نوع ساختار Cr₂₃C₆ مکعبی، Cr₇C₃ هگزاگونال، Cr₃C₂ اورتورومبیک می باشند که در میان آن ها ساختار Cr₃C₂ به دلیل دارا بودن مجموعه ای از خواص همچون دانسیته کم، مقاومت شیمیایی، سختی و چقرمگی بالا در تولید پوشش های مقاوم به خوردگی و سایش مورد توجه ویژه ای قرار گرفته است [۲]. در خصوص کاربرد وانادیوم براساس دیگرام فاز V-C، فازهای گوناگونی از جمله VC، V₂C، V₈C₇، V₃C₄ و V₆C₅ مشاهده می شود این کاربردها نیز دارا خواص مکانیکی و فیزیکی مشابه دیگر کاربردهای فلزات انتقالی می باشند که سبب گسترش کاربردهای آن ها در صنایع گردیده است [۳].

سنتز کاربردها به روش های مختلفی همچون تخریب حرارتی، هم رسوبی، واکنش های منیزوترمی در دمای بالا، رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD)، آلیاژسازی از طریق القای امواج ماکروویو (MIA)، آلیاژسازی مکانیکی (MA) و غیره صورت پذیرفته است [۴]. در فرآیند آسیاکاری به دلیل برخورد بین ذرات پودر، گلوله ها و دیواره محفظه، مواد دچار تغییر شکل پلاستیک شده و شکست اتفاق می افتد و ذرات با سطوح جدید ایجاد و در تماس با یکدیگر قرار می گیرند افزایش سطوح در طی فرآیند سبب افزایش انرژی ذرات و در نتیجه فراهم شدن انرژی لازم جهت شروع واکنش های شیمیایی در فرآیند سنتز مکانوشیمیایی (MCS) می شود [۵،۶]. در واکنش هایی که آنتالپی کمی دارند جهت تولید محصول مورد نظر به زمان های طولانی آسیاکاری نیاز می باشند، اما اگر واکنش دارای آنتالپی بالایی باشد واکنش در کوتاه ترین زمان و به صورت احتراقی صورت می پذیرد و شرایط لازم جهت تولید ماده به روش سنتز مکانوشیمیایی خود پیشرونده (SHS) را فراهم می آورد. در این روش که به روش سنتز احتراقی خوش پیشرونده دما بالا از طریق فعال سازی مکانیکی (MASHS) معروف است می توان طیف وسیعی از مواد مهندسی را در زمان های کوتاه آسیاکاری و بدون نیاز به عملیات حرارتی ثانویه تولید نمود [۷-۹]. به عنوان مثال ادهمی و همکاران به بررسی تولید کاربرد تیتانیوم و بوراید تیتانیوم از طریق آسیاکاری مخلوط پودری TiO₂/Mg/C/B₂O₃ پرداختند و گزارش نمودند که زمان لازم جهت شروع واکنش ها ۳۴ دقیقه می باشد [۱۰]. تریای و همکاران نیز ذرات بوراید کروم CrB₂ را پس از ۴ ساعت فعال سازی مکانیکی سیستم Cr₂O₃-B₂O₃-Mg-C سنتز نمودند [۱۱]. همچنین حسن زاده و همکاران کاربرد وانادیوم و بوراید وانادیوم

را به ترتیب پس از ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه آسیاکاری بدون نیاز به عملیات حرارتی ثانویه تولید نمودند [۱۲،۱۳]. در این پژوهش به بررسی احیای مکانوشیمیایی سیستم اکسید کروم-اکسید وانادیوم-منیزیم-کربن و تشکیل محصولات ناشی از واکنش این سیستم چهارتایی به روش مکانوشیمیایی و بدون نیاز به عملیات حرارتی ثانویه پرداخته می شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ مواد و تجهیزات

در این پژوهش از پودر مواد اولیه شامل اکسید وانادیوم، اکسید کروم، منیزیم و گرافیت استفاده شده است. در جدول (۱) مشخصات مواد اولیه به صورت خلاصه ذکر گردیده است. جهت سنتز محصول مورد نظر از آسیا گلوله ای سیاره ای مدل FP4 با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ تحت اتمسفر گاز آرگون ساخت شرکت فراپژوهش اصفهان با جنس گلوله و محفظه فولاد پر کروم استفاده شد.

جهت فازیابی نمونه های سنتز شده در طول مراحل تحقیق از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل Xpert استفاده شد. ولتاژ کاری دستگاه ۴۰ کیلوولت و جریان آن ۳۰ میلی آمپر بود. برای تشکیل پرتو ایکس از لامپ کاتدی با جنس مس با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم استفاده شد. سرعت روبش ۱ و اندازه گام ۰/۰۵ در ۱ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه تصاویر میکروسکوپی، مقداری از نمونه های پودری روی نوار چسب گرافیتی ریخته شد و پوشش طلا روی آن اعمال گردید و در نهایت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شدند. دستگاه مورد استفاده ساخت شرکت TE-SCAN بود. برای تشخیص عناصر موجود در نمونه ها از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و به منظور بررسی توزیع عناصر آن ها از آنالیز نقشه پرتوی ایکس استفاده شد. برای مطالعه دقیق تر مورفولوژی، اندازه ذرات و توزیع آن ها در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips مدل CM120 استفاده شد.

۲-۲ روش انجام آزمایش

جهت تولید کامپوزیت مورد نظر مقادیر استوکیومتری از مواد اولیه توزین گردید. واکنش مورد انتظار برای سیستم چهارتایی در فرآیند آسیاکاری در رابطه (۱) و نیز در جدول (۲) مقادیر استوکیومتری مواد اولیه برای انجام واکنش ارائه شده است. سپس ابتدا برای فعال سازی و هموژن سازی مخلوط، پودرهای کربن، اکسید کروم و اکسید وانادیوم به مدت ۱۰ دقیقه تحت آسیاکاری قرار گرفت و بعد از آن منیزیم به آن افزوده شد و ادامه فرآیند صورت گرفت.

$$3CrO_3 + V_2O_5 + 14Mg + 4C \rightarrow 2VC + Cr_3C_2 + 14MgO \quad (1)$$
 در مرحله بعد فرآیند اسیدشویی صورت پذیرفت. بدین منظور پودر حاصل از انفجار با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ در زمان ۲۰ دقیقه

در شکل (۱) انرژی آزاد گیبس واکنش‌های ارائه شده در روابط (۳) و (۴) از حدود ۵۰۰ تا ۴۵۰۰ کلوین نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱) همان‌طور که از نمودارهای بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس واکنش‌های احیاء اکسید کروم و اکسید وانادیم مشاهده می‌شود انرژی آزاد گیبس برای احیاء اکسید وانادیم منفی‌تر (از لحاظ مقداری بزرگ‌تر) نسبت به انرژی آزاد گیبس برای احیاء اکسید کروم در تمام بازه دمایی فوق است. این موضوع بدین معنی است که سیستم از لحاظ ترمودینامیکی تمایل به تشکیل وانادیم فلزی خواهد داشت. اما با توجه به این نکته که مقدار منیزیم برای احیاء اکسید کروم نیز محاسبه شده بود پس می‌توان گفت که واکنش احیاء اکسید کروم نیز اتفاق خواهد افتاد. البته این نکته که کدام یک از دو واکنش فوق سریع‌تر اتفاق می‌افتد وابسته به سینتیک واکنش خواهد بود.

تاکنون واکنش‌های احیاء اکسیدهای فلزی از طریق واکنش منیزوترمی مورد بررسی قرار گرفت. بعد از انجام این واکنش‌ها مقدار زیادی انرژی آزاد خواهد شد که شرایط را برای انجام واکنش‌های دیگر مانند واکنش‌های کربوترمی بین وانادیم و کروم فلزی با کربن (با تامین انرژی فعال‌سازی) فراهم می‌کند. واکنش‌های محتمل تشکیل کاربید وانادیم و کاربید کروم به صورت روابط (۵) و (۶) خواهد بود:



$$\Delta H_{298}^0 = -100.83 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298}^0 = -98.14 \text{ kJ/mol}$$



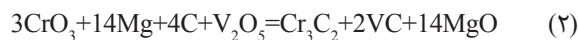
$$\Delta H_{298}^0 = -85.60 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298}^0 = -86.27 \text{ kJ/mol}$$

با توجه به روابط بالا و نیز شکل (۲) می‌توان دید واکنش تشکیل کاربید کروم و کاربید وانادیم دارای انرژی آزاد با مقداری منفی هستند. این موضوع نشان می‌دهد تمایل ترمودینامیکی سیستم به سمت تشکیل این فازهای کاربیدی خواهد بود. در دمای پایین انرژی آزاد گیبس تشکیل کاربید وانادیم پایین‌تر از انرژی آزاد گیبس تشکیل کاربید

در محلول اسید هیدروکلریدریک اسیدشویی شد. اسیدشویی به این صورت انجام گرفت که ابتدا محلول اسید هیدروکلریدریک با غلظت ۳۷ درصد توسط آب مقطر رقیق گردیده و محلول غلظت ۱ مولار تهیه شد و روی همزن مغناطیسی دمای آن به ۷۰ درجه سانتیگراد رسانده شد. سپس پودر مورد نظر به آن اضافه و برای زمان مشخصی در محلول اسیدی با همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از طی زمان ۲۰ دقیقه پودر توسط سانتریفیوژ جدا و با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در نهایت توسط کاغذ صافی جدا گردید. به منظور بررسی اثر تغییرات منیزیم بر سیستم، میزان آن به ۵۰ درصد بیشتر از مقدار استوکیومتری در واکنش ۱ افزایش یافت (۴/۲۴ گرم). همچنین برای مشاهده‌ی تاثیر تغییرات میزان کربن نیز نمونه‌های با مقدار ۵۰ درصد کمتر از مقدار استوکیومتری (۰/۲ گرم) و ۵۰ درصد بیشتر از مقدار استوکیومتری (۰/۶ گرم) تهیه گردید.

۳- نتایج و بحث

یکی از مهم‌ترین موضوعات مطرح در فرآیندهای مکانوشیمیایی بررسی تمایل ترمودینامیکی سیستم در تشکیل فازهای احتمالی است. رابطه (۲) واکنش مورد نظر در این پژوهش را نشان می‌دهد. اطلاعات ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس و آنتالپی تشکیل استاندارد واکنش با استفاده از منابع موجود در این زمینه محاسبه شد [۱۴].



$$\Delta H_{298}^0 = -5413.31 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298}^0 = -5338.25 \text{ kJ/mol}$$

برای مطالعه واکنش کلی بیان شده در رابطه (۲)، می‌توان آن را به صورت مرحله‌ای بررسی نمود. مرحله اول واکنش احتمالاً احیاء اکسیدهای فلزی توسط منیزیم و انجام واکنش منیزوتومی می‌باشد که به ترتیب در رابطه (۳) و (۴) به صورت زیر بیان شده‌اند:



$$\Delta H_{298}^0 = -1456.94 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298}^0 = -1428.49 \text{ kJ/mol}$$



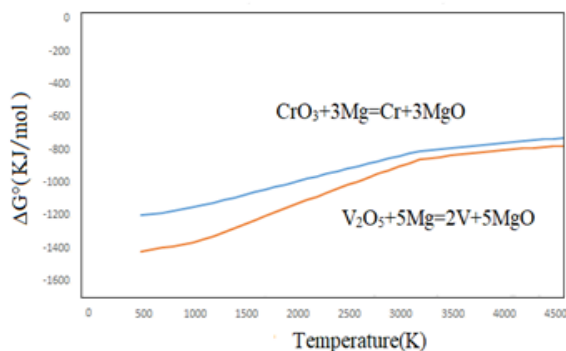
$$\Delta H_{298}^0 = -1223.17 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298}^0 = -1208.22 \text{ kJ/mol}$$

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ردیف	نام ماده اولیه	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	خالصی (%)	اندازه ذرات (μm)	شرکت سازنده
۱	اکسید کروم	CrO ₃	۹۹/۹۹	۹۹/۹۶	۲۰۰	Merck آلمان
۲	اکسید وانادیم	V ₂ O ₅	۱۸۱/۸۸	۹۹/۸	۲۵۰	Merck آلمان
۳	منیزیم	Mg	۲۴/۳۱	۹۹	۳۰۰	Merck آلمان
۴	گرافیت	C	۱۲	۹۵	<۵۰	Merck آلمان
۵	اسید هیدروکلریدریک	HCl	---	۳۷	---	Merck آلمان
۶	کربید سدیم	NaCl	۵۸/۴۴	۹۹/۵	<۱۵۰	CARLO ERBA ایتالیا
۷	گاز آرگون	Ar	۳۹/۹۵	۹۹/۹۹	---	اردستان

جدول ۲: مقادیر استوکیومتری محاسبه شده برای مواد اولیه‌ی آن

مقادیر مواد اولیه مورد استفاده (گرم)			
CrO ₃	V ₂ O ₅	Mg	C
۲/۲۷	۱/۳۸	۲/۸۳	۰/۲۹۶



شکل ۱: انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش‌های احیاء اکسید کروم و اکسید وانادیم توسط منیزیم بر حسب دما

که اگر دمای آدیباتیک بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین باشد واکنش به صورت خود پیش رونده انجام خواهد شد [۱۲,۱۶,۱۷]. در این تحقیق دمای آدیباتیک واکنش مورد نظر بین اکسید کروم، اکسید وانادیم، منیزیم و کربن با استفاده از اطلاعات مستخرج از منابع ترمودینامیکی که در جدول (۳) ارائه شده و جایگذاری آن‌ها در رابطه‌ی (۷) محاسبه شد.

$$\Delta Q = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_p} \sum C_p(Solid) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_p} \sum C_p(Liquid) dT = 0 \quad (7)$$

دمای آدیباتیک محاسبه شده برای رابطه (۲) ۴۲۵۹ کلوین بود. با توجه به بالاتر بودن دمای آدیباتیک به دست آمده از دمای ۱۸۰۰ کلوین می‌توان بیان نمود واکنش فوق به صورت خود پیش‌رونده (MSR) صورت می‌گیرد.

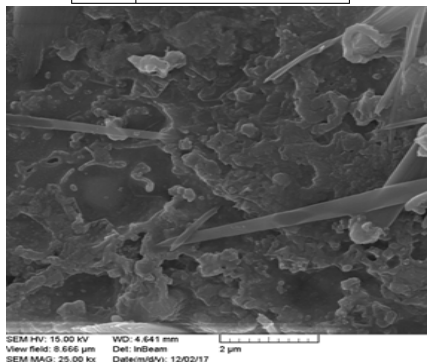
شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس مواد اولیه، پودر تولید شده پس از واکنش و همچنین بعد از ۲۰ دقیقه اسیدشویی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ را نشان می‌دهد. الگوی XRD مواد اولیه حضور فازهای منیزیم، اکسید وانادیم (V₂O₅) و اکسید کروم (CrO₃) را نشان می‌دهد. عدم حضور پیک‌های فاز کربن بیانگر ماهیت آمورف آن است. پس از ۳ دقیقه آسیابکاری، واکنش گرمای خود احتراقی صورت می‌پذیرد که سبب حذف تمامی پیک‌های مواد اولیه شده و همچنین پیک‌های مربوط به فازهای کاربید کروم، کاربید وانادیم، اکسید منیزیم و کرومات منیزیم ظاهر گردید. بر طبق مراجع علمی به نظر می‌رسد که واکنش در مخلوط چهارتایی CrO₃-V₂O₅-Mg-C به صورت خود پیش‌رونده دمای بالا با فعال‌سازی مکانیکی می‌باشد. در این فرآیند گرمای زیاد آزاد شده ناشی از واکنش احتراقی بین مواد اولیه، واکنش‌هایی که سبب

کروم می‌باشد. اما با افزایش دما و عبور از دمای حدود ۸۷۳ کلوین انرژی آزاد تشکیل کاربید کروم مقداری پایین‌تر خواهد بود. یعنی در دماهای پایین‌تر سیستم تمایل بیشتری به تشکیل کاربید وانادیم داشته و با افزایش دما تمایل سیستم به تشکیل کاربید کروم بیشتر خواهد بود. البته به دلیل این‌که مقدار کربن با توجه به مقدار استوکیومتری آن انتخاب شده، با توجه به دما و تمایل سیستم برای کاهش انرژی آزاد خود، احتمال تشکیل هر دو فاز در کنار هم وجود خواهد داشت. با توجه به اطلاعات به دست آمده، مقادیر انرژی آزاد شده از واکنش‌های منیزیم‌تری می‌تواند انرژی لازم برای فعال‌سازی واکنش‌های دیگر را فراهم آورد. این موضوع در مورد واکنش‌های دیگر در زمینه‌ی تشکیل کاربیدها در تحقیقات دیگران گزارش شده است [۴,۵,۱۰].

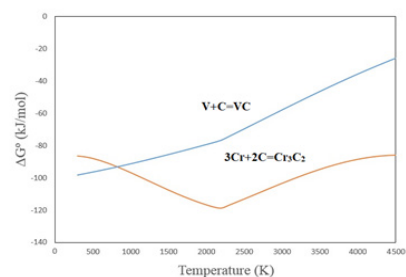
انرژی فعال‌سازی به منظور شروع واکنش در این تحقیق با استفاده از روش مکانوشیمیایی تامین می‌شود. در این روش انرژی ایجاد شده در اثر برخورد و سایش بین گلوله‌ها و نیز بین گلوله‌ها و دیواره محفظه به ذرات پودر اولیه منتقل می‌شود. بعد از کسب انرژی فعال‌سازی در تمامی اجزاء، واکنش می‌تواند به یکباره و یا به صورت تدریجی صورت پذیرد [۱۵]. افزایش سطح انرژی مواد سبب بالا رفتن دمای سیستم می‌گردد و به دلیل بسته بودن سیستم هیچ انرژی به بیرون منتقل نخواهد شد (به صورت ایده‌آل) و در نهایت واکنش رخ می‌دهد. یکی از عوامل مهم در تعیین طبیعت واکنش سیستم‌های بسته، دمای آدیباتیک واکنش است. دمای آدیباتیک تعیین کننده خودبه‌خودی بودن یا نبودن انجام واکنش می‌باشد. منابع متعددی اشاره به این موضوع داشته‌اند

جدول ۳: اطلاعات ترمودینامیکی ترکیبات [۱۸]

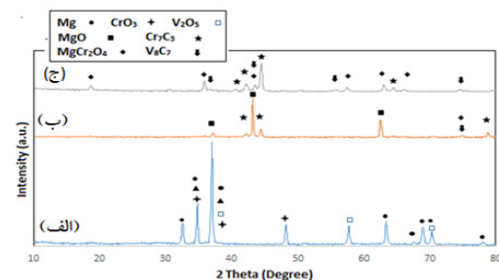
Phase	C _p (J/mol.k)
Cr ₂ C ₂ (s)	123.26+25.9*10 ⁻³ T-28.24*10 ⁵ T ⁻²
VC(s)	36.36+13.31*10 ⁻³ T-0.71*10 ⁻⁵ T ²
MgO(s)	48.99+3.43*10 ⁻³ T-11.34*10 ⁵ T ⁻²
MgO(l)	60.67



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ قبل از اسیدشویی



شکل ۲: انرژی آزاد گیبس در سیستم کربن - وانادیم - کروم برحسب دما



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب CrO₃-V₂O₅-Mg-C: (الف) مواد اولیه (ب) بعد از واکنش (ج) بعد از ۲۰ دقیقه اسیدشویی.

تجمع ذرات با شکل خاص در یک نقطه مشاهده نمی‌شود. در شکل (۵) نقشه‌های عنصری پرتو ایکس تهیه شده به همراه تصویر منطقه تحت آنالیز نشان داده شده است.

آنالیز نقشه عنصری پرتو ایکس پودر قبل از اسیدشویی نیز نشان دهنده‌ی توزیع یکنواخت عناصر موجود در این پودر می‌باشد. در مراجع مربوط به آسیاکاری گزارش شده است که در این فرآیند، ناخالصی آهن از محفظه و گلوله‌ها در اثر ضربه و سایش وارد ترکیبات پودر می‌شود. اما در این تحقیق هیچ‌گونه ناخالصی آهن دیده نمی‌شود. عدم حضور ناخالصی آهن در پودر سنتز شده در طی آسیاکاری را می‌توان به زمان اندک لازم برای انجام واکنش در محفظه‌ی آسیاکاری نسبت داد. شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به پودر آسیاکاری شده بعد از اسیدشویی برای مدت زمان ۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد.

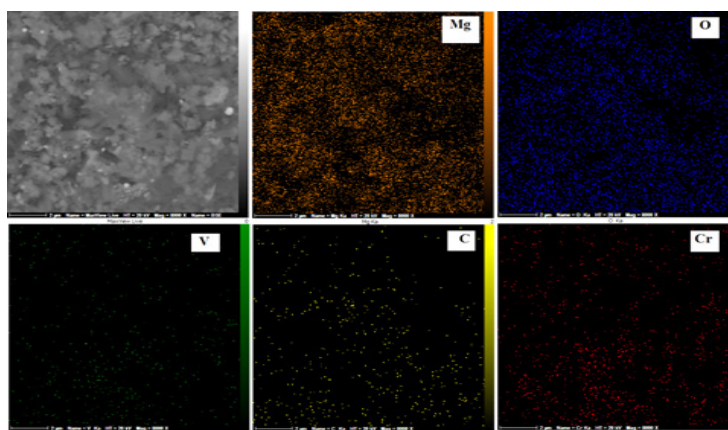
همان‌طور که مشاهده می‌شود، پودر بسیار آگلومره و البته بسیار متخلخل است. تخلخل‌ها و حفرات به وجود آمده احتمالاً مرتبط به جایگاه فازهای حذف شده در طی فرآیند اسیدشویی می‌باشد. همان‌طور که در بررسی الگوی پراش پرتو ایکس متعلق به این نمونه دیده شد فاز اکسید منیزیم بعد از ۲۰ دقیقه اسیدشویی به طور کامل حذف می‌شود. این حفرات می‌توانند از حذف ذرات اکسید منیزیم حاصل باشند. اما در الگوی پراش پرتو ایکس دیده شد که شدت پیک‌های کرومات منیزیم نیز کاهش داشته است که نشان از حذف مقداری از آن توسط اسیدشویی می‌باشد. حذف این عناصر نیز در تشکیل حفرات می‌تواند نقش داشته باشد. نقشه‌های عنصری پرتو ایکس مربوط به این نمونه در شکل (۷) دیده می‌شود که نشان دهنده‌ی توزیع یکنواخت عناصر موجود در پودر می‌باشد و هیچ‌گونه تجمع خاصی در تصاویر دیده نمی‌شود.

آسیاکاری یک پودر با انرژی بالا می‌تواند باعث تغییرات در سیستم شود. این تغییرات می‌تواند از نظر اندازه ذرات و یا دانه‌ها بوده و

تولید محصول نهایی می‌شود را تسهیل می‌بخشد [۱۹،۸]. اغلب روش‌های سنتز نیاز به یک مرحله کلسیناسیون در دمای زیاد دارد، برای مثال ژائو و همکاران کاربرد کروم را به روش گرمادهی با امواج ماکروویو از مواد اولیه اکسید کروم و کربن سیاه تولید نمودند [۲۰]. آن‌ها گزارش کردند که نانوپودر کاربرد کروم پس از یک ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C سنتز شد. مزیت اصلی روش منیزیترومی در این پژوهش، انجام تمامی واکنش‌ها در طی فرآیند آسیاکاری در زمان بسیار کوتاه و بدون نیاز به عملیات حرارتی ثانویه می‌باشد. پس از انجام فرآیند آسیاکاری و انجام واکنش به منظور حذف فازهای نامطلوب مانند اکسید منیزیم، اسیدشویی در محلول اسید هیدروکلریدریک (۱ مولار) انجام شد. با اسیدشویی پودر به دست آمده بعد از احتراق به مدت ۲۰ دقیقه (شکل ۳-ج) در اسید هیدروکلریدریک پیک اکسید منیزیم حذف شده و پیک فاز کرومات منیزیم دیده می‌شود. این موضوع می‌تواند به مقاومت فاز کرومات منیزیم در برابر اسید کلریدریک باشد. بدین صورت که فاز اکسید منیزیم در اسید حل شده اما کرومات منیزیم به مقدار کمتری حل شده و بعد از زمان ۲۰ دقیقه پیک‌های آن قابل مشاهده است همچنین با حذف اکسید منیزیم، پیک‌های مربوط به فاز کاربیدی با شدت بیشتری نمایان شده است.

برای بررسی بیشتر اثر اسیدشویی بر پودر حاصل از واکنش احتراقی در فرآیند مکانوشیمیایی، از پودر حاصل از آسیاکاری بعد از انجام واکنش (قبل از اسیدشویی) و بعد از اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه تصاویر میکروسکوپی به همراه نقشه عنصری پرتو ایکس تهیه شد. در شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه قبل از اسیدشویی دیده می‌شود.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ذرات پودر دارای مورفولوژی‌های متفاوتی مانند اشکال سوزنی، ذرات کروی و نیز اشکال بی‌شکل هستند. توزیع ذرات به صورت یکنواخت بوده و

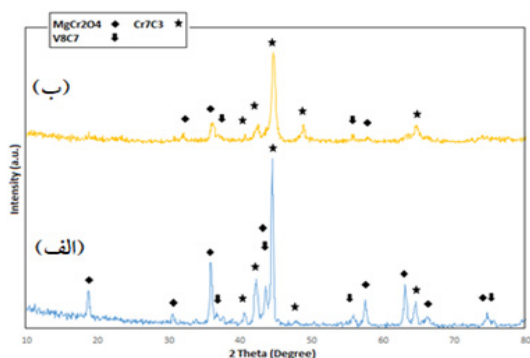


شکل ۵: آنالیز نقشه عنصری پرتو ایکس پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ قبل از اسیدشویی

زیادی حذف شده‌اند و تنها پیک کوچکی در حدود زاویه‌ی ۳۶ درجه از آن مشاهده می‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل ریز شدن اندازه کریستال‌های آن‌ها باشد. ریز شدن اندازه کریستال‌ها و ذرات آن‌ها از دو جهت می‌تواند باعث کاهش شدت پیک‌ها شود. یکی این‌که با کاهش اندازه ذرات واکنش آن‌ها با اسید افزایش یافته و راحت‌تر فازها در آن حل شده و حذف شده‌اند و دیگر این‌که کاهش اندازه کریستال سبب کاهش شدت پیک‌های مربوط به آن‌ها شده است. همین موضوع می‌تواند در مورد فاز کاربید وانادیم صادق باشد چرا که با آسیاکاری بعد از انجام واکنش پیک‌های مربوط به آن حذف شده است

در شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه تولید شده بدون آسیاکاری ثانویه و نمونه آسیاکاری شده در زمان ۳ ساعت بعد از انجام واکنش و بعد از اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه نشان داده شده است.

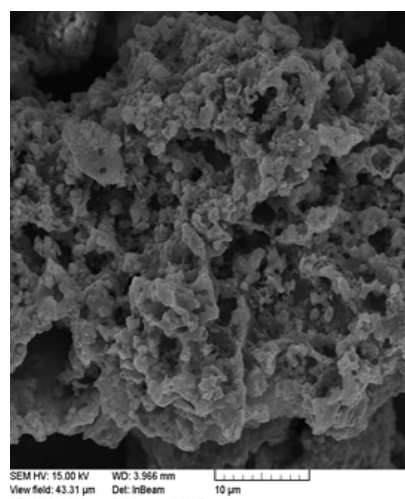
همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود اندازه ذرات به شدت کاهش داشته و ذرات با اندازه‌های بزرگ و به هم چسبیده به ذرات آگلومره‌های کوچک‌تر تبدیل شده‌اند. این موضوع نشان دهنده تاثیر بسیار زیاد آسیاکاری بر اندازه ذرات و اندازه کریستال‌ها دارد.



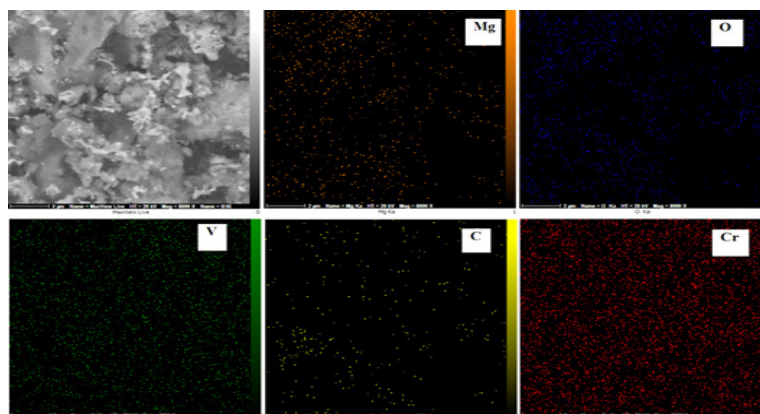
شکل ۸: الگوی پراش پرتو ایکس پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و ۲۰ دقیقه اسیدشویی. (الف) بعد از انفجار ۳ ساعت آسیاکاری ثانویه

یا در آن‌ها کرنش ایجاد کند. همچنین می‌تواند باعث تغییرات در فازهای به وجود آمده شود. برای بررسی این موضوع در تحقیق حاضر پودر آسیاکاری شده با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ بعد از انجام واکنش برای مدت زمان سه ساعت در ادامه آسیاکاری شدند. سپس بعد از اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه از آن الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شد. در شکل (۸) الگوی پراش پرتو ایکس پودر آسیاکاری شده بعد از واکنش نشان داده شده است.

شدت پیک‌های نشان دهنده فازهای موجود در الگوی پراش با اعمال سه ساعت آسیاکاری کاهش یافته است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بعد از انفجار پیک‌های مربوط به فازهای کاربید وانادیم، کاربید کروم و کرومات منیزیم دیده می‌شوند. با انجام فرآیند آسیاکاری بعد از انجام واکنش مشاهده می‌شود که از شدت پیک‌ها کاسته شده و مقداری پهن شدگی در آن‌ها به وجود آمده است. کاهش شدت پیک و پهن شدگی آن‌ها نشان از کاهش اندازه کریستال‌های مربوط به آن دارد. در زمان آسیاکاری ۳ ساعت بعد از انجام واکنش مشاهده می‌شود پیک‌های کرومات منیزیم به مقدار

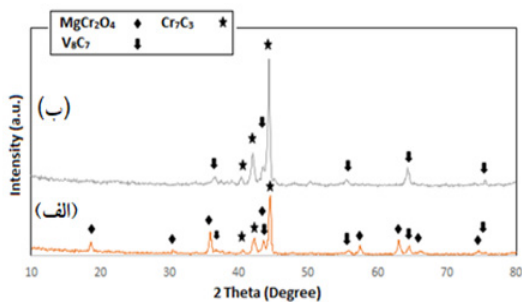


شکل ۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ بعد از اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه

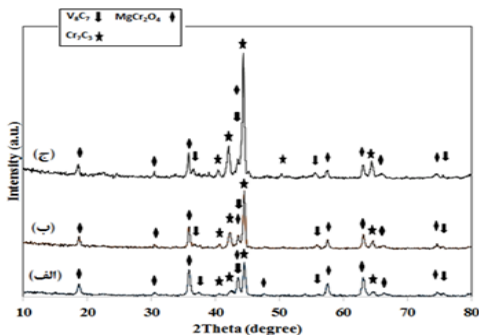


شکل ۱۰: آنالیز نقشه عنصری پرتو ایکس پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ بعد از اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه

آگلومره می‌باشند که ناشی از انرژی سطحی بالای ذرات آن است. به منظور بررسی تاثیر مقادیر غیر استوکیومتری از مواد اولیه در حین واکنش بر فازهای تشکیل شده، مقدار منیزیم به ۵۰ درصد بیشتر از مقدار استوکیومتری آن تغییر یافت. شکل (۱۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه آسیاکاری شده با مقادیر مختلف از منیزیم نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱۱-ب) مشاهده می‌شود، افزایش منیزیم سبب احیای فاز کرومات منیزیم گردیده و متعاقباً حذف پیک‌های این فاز را شاهد هستیم و در نتیجه تشکیل میزان بیشتری از فاز کاربید کروم را منجر می‌شود که با افزایش شدت پیک‌های کاربید کروم در این نمونه قابل استنتاج می‌باشد. در شکل (۱۲) نیز الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با مقادیر غیراستوکیومتری کربن نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به فازهای تشکیل شده در این الگو نشان دهنده تشکیل فازهای کرومات منیزیم، کاربید کروم و کاربید وانادیم می‌باشند. در الگوی نمونه‌ی با کاهش درصد کربن، پیک‌های کرومات منیزیم افزایش شدت را داشته‌اند که نشان دهنده افزایش مقدار آن‌ها است. همچنین پیک‌های کوچکی از کاربید وانادیم و کاربید کروم نیز دیده می‌شود که با مقدار کمتر کربن تشکیل شده‌اند. تشکیل فاز کرومات منیزیم در این شرایط نشان دهنده‌ی این موضوع است که مواد اکسیدی اولیه احیا شده‌اند اما با کاهش مقدار کربن، مقادیر فازهای کاربید وانادیم و کاربید کروم کمتری تشکیل گردیده است.



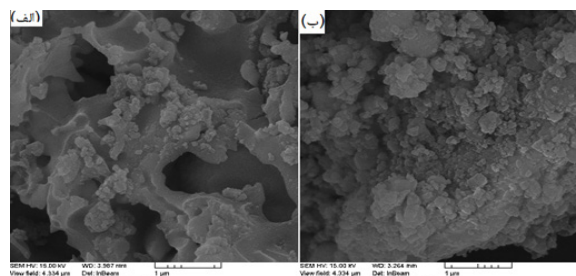
شکل ۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس پودر آسیاکاری شده با (الف) مقدار استوکیومتری از منیزیم (ب) ۵۰ درصد افزایش منیزیم و سپس اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه



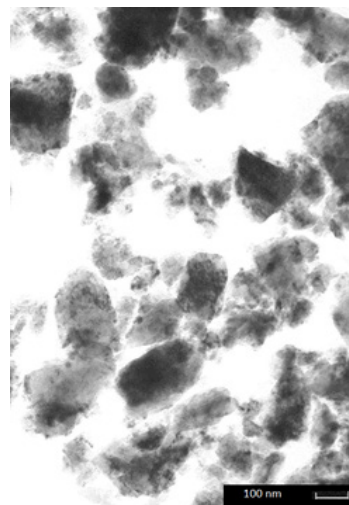
شکل ۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس پودر آسیاکاری شده با (الف) ۵۰ درصد مقدار استوکیومتری از کربن، (ب) مقدار استوکیومتری و (ج) با ۵۰ درصد کربن اضافی و سپس اسیدشویی شده به مدت ۲۰ دقیقه

با آسیاکاری ذرات سنتز شده و در اثر برخورد و سایش گلوله‌ها با هم و با دیواره محفظه آسیاکاری نیروها و تنش زیادی بر مواد تحت آسیاکاری وارد می‌شود. این انرژی منتقل شده می‌تواند باعث شکستن ذرات و کاهش اندازه‌های آن‌ها شود. همچنین با کاهش اندازه‌های آن‌ها سطح ویژه پودر افزایش خواهد داشت. اما با افزایش هرچه بیشتر سطح ویژه انرژی سطحی ذرات افزایش می‌یابد. سیستم متشکل از ذرات پودر برای کاهش انرژی سطحی خود تمایل به آگلومراسیون خواهد داشت. آگلومراسیون ذرات کوچک مشاهده شده می‌تواند ناشی از این عامل نیز باشد چرا که با توجه به شکل هر یک از ذرات از تعداد زیادی ذرات بسیار کوچک‌تر تشکیل شده است.

به منظور بررسی بیشتر مورفولوژی ذرات تشکیل شده بعد از زمان ۳ ساعت آسیاکاری از آن تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه گردید (شکل ۱۰). می‌توان دید پودر از ذرات با مورفولوژی‌های متفاوتی تشکیل شده است که مربوط به فازهای مختلف می‌باشد. اما به طور کلی می‌توان گفت دارای مورفولوژی خاصی نیستند. توزیع اندازه ذرات آن بسیار وسیع بوده و ذراتی در حدود ۴۰ تا ۲۵۰ نانومتر در آن دیده می‌شود. همچنین ذرات تشکیل شده تقریباً



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و اسیدشویی به مدت ۲۰ دقیقه (الف) بدون آسیاکاری ثانویه (ب) بعد از ۳ ساعت آسیاکاری اضافی.



شکل ۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از روبشی پودر حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ بعد از ۳ ساعت آسیاکاری اضافی

۵- مراجع

- [1] عبادزاده، ت، ابراهیمی، م. ا. و ذریه سیدی س.م، "کاربیدها (فرآیندهای ساخت، خواص و کاربردها)"، انتشارات دانش پویان جوان، چاپ اول، تهران، ۱۳۸۹.
- [2] P. Hugh, Handbook of refractory Carbides and Nitrids, New Jersey, pp. 100-17, 1996.
- [3] V. Lipatnikov, A. Gusev, P. Etmayer, and W. Lengauer, "Phase transformations in non-stoichiometric vanadium carbide," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 11, no. 1, p. 163, 1999.
- [4] H. Sharifi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, D. Davoodi, and S. M. Razavi, "Investigation on mechanochemical combustion behavior of $\text{Mg-V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ reactive system to synthesize VC-Co nanocomposite powder", Ceramics International, vol. 42, pp. 7210-7215, 2016.
- [5] O. Torabi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. H. Golabgir, H. Tajizadegan, and A. Jamshidi, "Reaction chemistry in the $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system reactive mixtures", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 48, pp. 102-107, 2015.
- [6] Torabi, O., Golabgi, M. H., ajizadegan, H., Torabi, H., "A study on mechanochemical behavior of $\text{MoO}_3\text{-Mg-C}$ to synthesize molybdenum carbide". International Journal of refractory Metals and Hard Materials, 47, 18-24, 2014.
- [7] Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Prog. Mater. Sci, 46, 1-184, 2001.
- [8] Balaz, P., "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering", 1sted. SpringerBerlin, Heidelberg, Germany, 2008.
- [9] Grigorieva, T., Korchagin, M., Lyakhov, N., "Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies", KONA, 20, 144-158, 202.
- [10] T. Adhami, B. Nasiri-Tabrizi, and R. Ebrahimi-Kahrizsangi, "Characterization of mechanically alloyed nanocomposites in $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg-C}$ quaternary system", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 43, pp. 227-235, 2014.
- [11] O. Torabi, M. Golabgir, H. Tajizadegan, and A. Jamshidi, "Investigating mechanochemical behavior of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg-C}$ quaternary system", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 64, pp. 200-204, 2016.
- [12] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, D. Davoodi, A. A. Beykzadeh, and A. Chami, "Fast synthesis of VC and V2C nanopowders by the mechanochemical combustion method", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 51, pp. 1-5, 2015.
- [13] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, D. Davoodi, A. A. Beykzadeh, and S. Salahshour, "Fast mechanochemical combustion synthesis of nanostructured vanadium boride by a magnesiothermic reaction", Ceramics International, vol. 42, pp. 1812-1816, 2016.
- [14] Gaskell, David R. "Introduction to the Thermodynamics of Materials, 2003."
- [15] Y. Jin, F. Ye, B. Huang, and R. Yang, "Synthesis of VC-Cr3C2

اما در مورد تشکیل فاز کرومات منیزیم نیز احتمالاً شرایط سیستم به گونه ای بوده که تمایل به تشکیل کرومات منیزیم در آن بیشتر می باشد. دیده شد که از لحاظ ترمودینامیکی سیستم تمایل بیشتری به تشکیل فاز کاربید کروم نسبت به کاربید وانادیم دارد. از نظر دیگر این که انرژی آزاد شده با تشکیل فاز کرومات منیزیم، انرژی آزاد سیستم را بیش از تشکیل فاز کاربید کروم کاهش می دهد، بدین ترتیب تشکیل فاز کرومات منیزیم در این سیستم ارجح بوده است. قابل مشاهده است با افزایش مقدار کربن به طور کلی شدت پیک های فازهای کاربیدی بیشتر گردیده است. این موضوع نشان دهنده تشکیل مقدار بیشتری از فازهای کاربیدی می باشد. کربن خود می تواند در شرایطی نقش احیاء کننده را داشته باشد. در شرایط آسیاکاری کربن نیز می تواند اکسیژن را به خود جذب کرده و تبدیل به گازهای مونواکسید کربن و یا دی اکسید کربن شود. با افزایش مقدار کربن و کسب انرژی از واکنش منیزیوترمی، احتمالاً مقداری واکنش احیا نیز توسط کربن انجام می شود. این عامل باعث کاهش فاز اکسیدی کرومات منیزیم شده و مابقی کربن توانسته با واکنش با کروم و وانادیم احیاء شده، فازهای کاربیدی بیشتری تشکیل دهد.

۴- نتیجه گیری

نانو پودر کامپوزیتی $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ به وسیله ی آلیاژسازی مکانیکی و احیای مکانوشیمیایی از $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$ در کمترین زمان ممکن پس از ۳ دقیقه تولید گردید و همچنین کرومات منیزیم نیز به عنوان فاز ناخواسته تشکیل شد که با افزایش میزان منیزیم حذف گردید. بررسی ترمودینامیک سیستم $\text{CrO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg-C}$ نشان داد در حین آسیاکاری، سیستم تمایل به تشکیل کاربید وانادیم و کاربید کروم دارد. این تمایل به علت مقدار انرژی آزاد گیبس بالای آن (منفی) است. همچنین نتایج نشان داد انرژی آزاد شده توسط واکنش اکسیداسیون منیزیم انرژی لازم برای فعال سازی واکنش تولید کاربید را فراهم می کند و برطبق محاسبات ترمودینامیکی دمای آدیاباتیک برای سیستم فوق ۴۲۵۹ کلوین بدست آمد که بیانگر وقوع واکنش خودپیشرونده دمای بالا با فعال سازی مکانیکی (MSR) می باشد. آسیاکاری بعد از انجام واکنش باعث ریز شدن اندازه ذرات شد. در نتیجه ریزتر شدن دانه ها باعث حذف راحت تر اکسید منیزیم و کرومات منیزیم گردید. افزایش منیزیم نیز سبب حذف فاز کرومات منیزیم و افزایش شدت پیک کاربید کروم شد. همچنین با کاهش مقدار کربن شدت پیک های مربوط به فازهای کاربیدی کاهش داشت اما افزایش کربن موجب افزایش شدت آن ها شده بود.

Nanocomposite Powders by Carbothermal Reduction”, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, vol. 4, pp. 1028-1030, 2012.

[16] P. Schwarzkopf and R. Kieffer, *Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides, and silicides; the basic constituents of cemented hard metals and their use as high-temperature materials*: Macmillan, 1953.

[17] P. Mossino, “Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis”, *Ceramics International*, vol. 30, pp. 311-332, 2004.

[18] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, and P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*: Pergamon Press, 1993.

[19] C. Suryanarayana, “Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. S229-S234, 2011.

[20] Z. Zhao, F. Chen, M. Wang, and H. Zheng, “Synthesis of chromium carbide nanopowders via a microwave heating method”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 51, pp. 212-215, 2015