

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

نسرین فکری^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، مهشاد علائی^{۳*}، علیمراد رشیدی^۴ و اکبر ورامش^۵

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

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

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

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

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

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

چکیده: در پژوهش حاضر، سنتر مکانوشیمیایی ترکیب‌های نانوساختار مولیبدن کاربید از مولیبدنیت (MoS_2) با استفاده از کربن و آهک بررسی شده است. این واکنش در حضور پودر آلومینیم انجام گرفت تا از گرمای آزاد شده از واکنش‌های آلومینوترمی در پیشبرد واکنش استفاده شود. مزیت این روش افزون بر عدم نیاز به گرمادهی، مهار گوگرد به صورت ترکیب جامد کلسیم سولفید و سنتر مستقیم پودر در ابعاد نانو و ریخت مناسب برای کاربردهای کاتالیستی است. در این پژوهش، پارامترهای متفاوتی از جمله زمان آسیاب‌کاری و مقادیر متفاوت پودر آلومینیم برای دستیابی به شرایط بهینه سنتر مطالعه شده است. نمونه‌های سنتر شده با پراش پرتو X (XRD)^(۱) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^(۲) شناسایی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: سنتر مکانوشیمیایی، مولیبدن کاربید نانوساختار، کاتالیست

مقدمه

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

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

1. X-ray diffraction

2. Scanning electron microscope

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

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

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

بخش تجربی

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

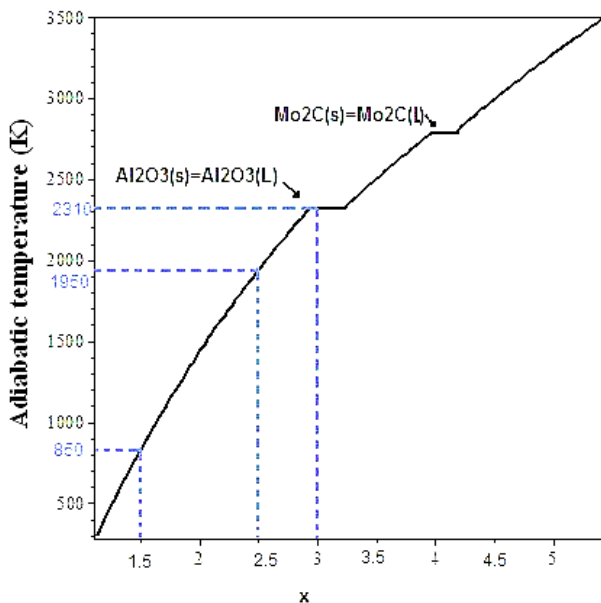
شیمیایی جامد- جامد و حتی جامد- مذاب را می‌توان به کمک آلیاژسازی مکانیکی انجام داد. این فرایند سنتز مکانوشیمیایی نامیده می‌شود [۵]. هم‌اکنون تعریف ارائه شده توسط Heinicke در سال 1984 به‌طور گسترده پذیرفته شده است یعنی مکانوشیمی شاخه‌ای از شیمی است که با واکنش‌های شیمیایی مواد با استفاده از انرژی مکانیکی ارتباط دارد [۶].

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

- الف: واکنش‌هایی که آنتالپی بالایی دارند و در حین انجام آسیاب‌کاری رخ می‌دهند ($T_{ad} < 1300 \text{ K}$).
- ب: واکنش‌هایی که آنتالپی کمی دارند و در حین انجام آسیاب‌کاری به آسانی رخ نمی‌دهند و نیاز به عملیات بعدی و یا زمان‌های بسیار طولانی آسیاب‌کاری دارند ($T_{ad} < 1300 \text{ K}$). واکنش‌های گروه اول به دو صورت تدریجی و احتراقی می‌توانند انجام شوند. اگر آنتالپی واکنش به اندازه کافی زیاد باشد، واکنش‌ها به صورت احتراقی انجام شده و در این صورت با عبارت $\text{MSR}^{(1)}$ شناخته می‌شوند [۸].

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

1. Mechanically-induced self-propagating reaction



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

جدول ۱ ترکیب وزنی نمونه‌های تهیه شده و مدت آسیاب کاری

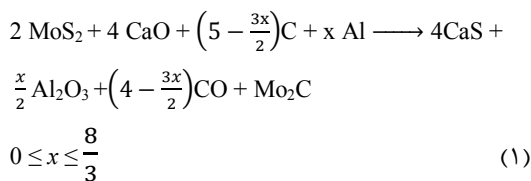
زمان آسیاب کاری (ساعت)	C(graphit) (g)	CaO (g)	Al (g)	MoS ₂ (g)	نمونه
۰	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۰۰
۱۰	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۱۰
۲۴	۰.۵۰	۲.۳۰	-	۳.۰۰	M۰۰۲۴
۱۰	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۱۰
۲۴	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۲۴
۸۰	۰.۶۴	۲.۳۰	۰.۳۲	۲.۸۹	M۱۵۸۰
۱۰	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۱۰
۲۴	۰.۲۴	۳.۵۰	۰.۵۴	۳.۳۰	M۲۵۲۴
۸۰	۰.۲۴	۳.۵۰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

نتیجه‌ها و بحث

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

پوشی (SEM)^(۳) با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت بررسی شد. هدف اصلی در پژوهش حاضر، سنتز مکانوشیمیایی ترکیب‌های نانو ساختار مولیبدن کاربید از مولیبدنیت (MoS₂) در حضور کربن و آهک (کاهش کربوترمی) است. این واکنش در حضور پودر آلومینیم انجام می‌گیرد تا از گرمای آزاد شده از واکنش‌های آلومینوترمی در پیشبرد واکنش استفاده شود.

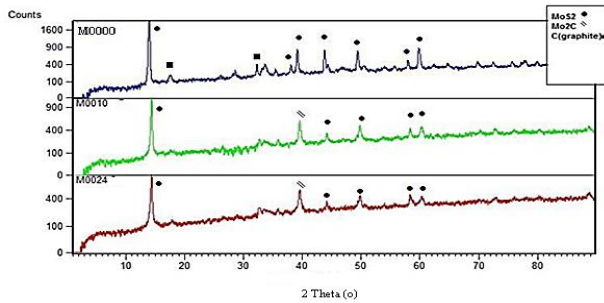
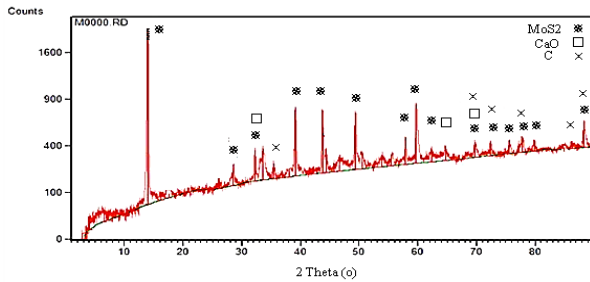
با توجه به قابل تغییر بودن مقدار آلومینیم و کربن، واکنش کلی ۱ نوشته شده و دمای آدیباتیک این واکنش بر حسب متغیر X به کمک رابطه ۲ محاسبه شده است.



$$-\Delta H_{298}^\circ = \int_{298}^{T_{\text{ad}}} \sum C_p (\text{Product}) dT \quad (۲)$$

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

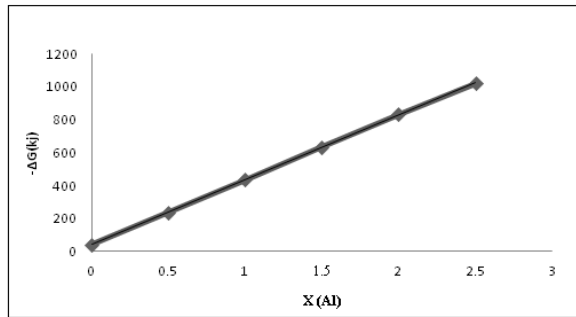
که با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۲۴ ساعت و بدون حضور آلومینیوم، واکنش کاهش کربوترمی انجام نشده است و تنها افزایش عرض پیک‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۳). پژوهشگران زیاد شدن عرض پیک‌ها را مربوط به کاهش میانگین اندازه ذرات در اثر آسیاب‌کاری دانسته‌اند [۱].



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

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

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



شکل ۲ نمودار ΔG_{298}^0 واکنش (۱) بر حسب X

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

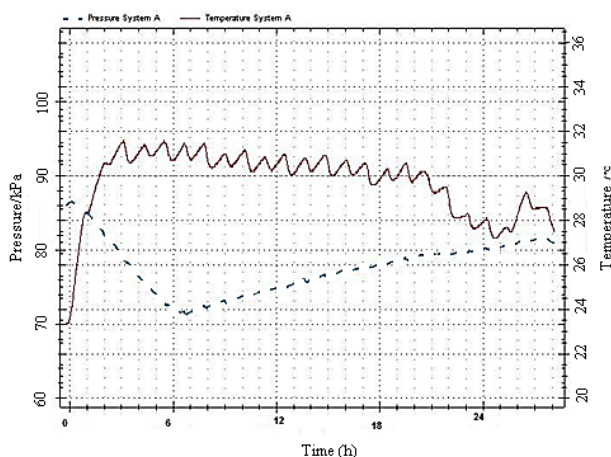
بررسی تأثیر واکنش آلومینوترمی بر انجام واکنش کاهش کربوترمی مولیبدنیت

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

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

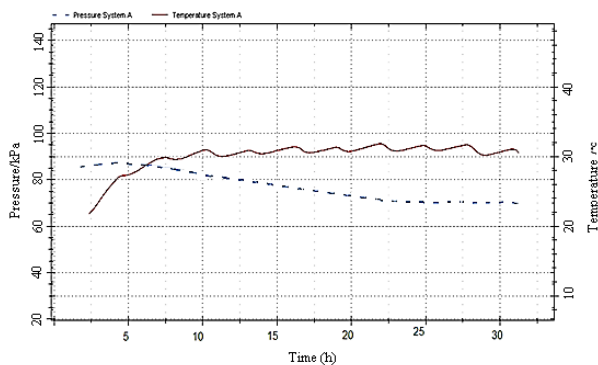
الگوهای XRD نمونه آسیاب‌کاری نشده (M ۰۰۰۰) و مقایسه آن با الگوهای نمونه‌های (M ۰۰۱۰) و (M ۰۰۲۴) نشان می‌دهد

از مقایسه شکل‌های ۴ و ۶ نیز مشخص است که افزایش فشار در نمونه‌ی M ۱۵۲۴ که دارای حدود ۵ درصد وزنی آلومینیم است، پس از حدود ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری شروع شده و تا پایان زمان آسیاب‌کاری ادامه دارد. در صورتی که در نمونه (M ۰۰۲۴) که آلومینیم ندارد، پس از ۲۴ ساعت آسیاب‌کاری هم افزایش فشار مشاهده نمی‌شود که این مسأله بیانگر تأثیر حضور آلومینیم در پیشبرد واکنش کربوترمی است. اما با توجه به معیار مرزاف [۴] برای آن که واکنش به صورت ناگهانی پیش برود، باید دمای آدیباتیک بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین باشد. با توجه به اینکه دمای آدیباتیک این نمونه ۸۵۰ کلوین است، افزایش دمای ناگهانی در سامانه مشاهده نمی‌شود و می‌توان نتیجه گرفت که واکنش به صورت تدریجی و بسیار آهسته پیش می‌رود.



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

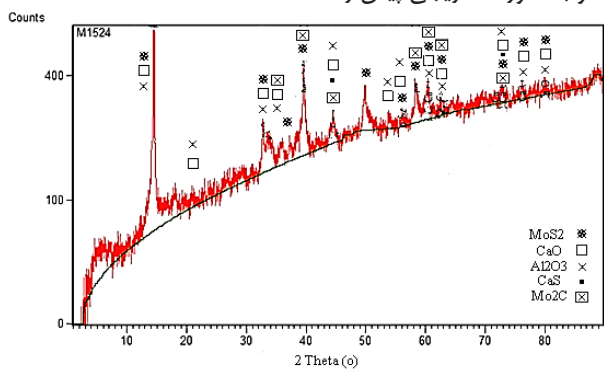
ج- نمونه‌های دارای ۷٫۱۲ درصد وزنی آلومینیم: چهار نمونه‌ی M ۲۵۱۰، M ۲۵۲۴، M ۲۵۸۰ و M ۲۵۱۰۰ با مقدار استوکیومتری آلومینیم یکسان (۷٫۱۲ درصد وزنی، $X = ۲٫۵$) و زمان‌های متفاوت آسیاب‌کاری در نظر گرفته شد. به طور محاسباتی، دمای آدیباتیک این واکنش‌ها حدود ۱۹۵۰ کلوین است. براساس معیار مرزاف انتظار می‌رود که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



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

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

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



شکل ۵ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی M ۱۵۲۴

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

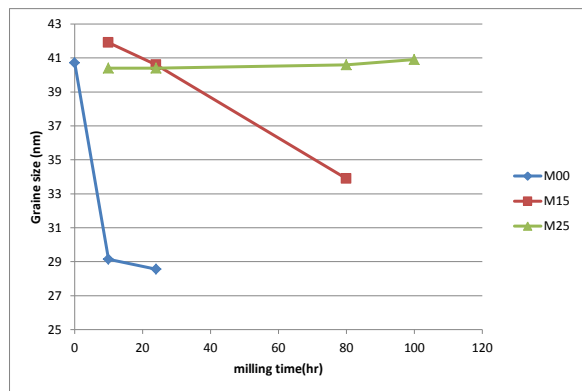
در نمونه‌های M ۲۵ میانگین اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت آسیاب‌کاری حدود ۰/۵ نانومتر افزایش نشان داده است. بنابراین با خطای کمی می‌توان گفت که میانگین اندازه ذرات به تقریب ثابت بوده است. با مقایسه دو نمونه قبلی می‌توان گفت که با افزایش مقدار آلومینیم در نمونه‌ها، میانگین اندازه ذرات افزایش پیدا کرده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

بررسی تصویرهای SEM نمونه‌ها

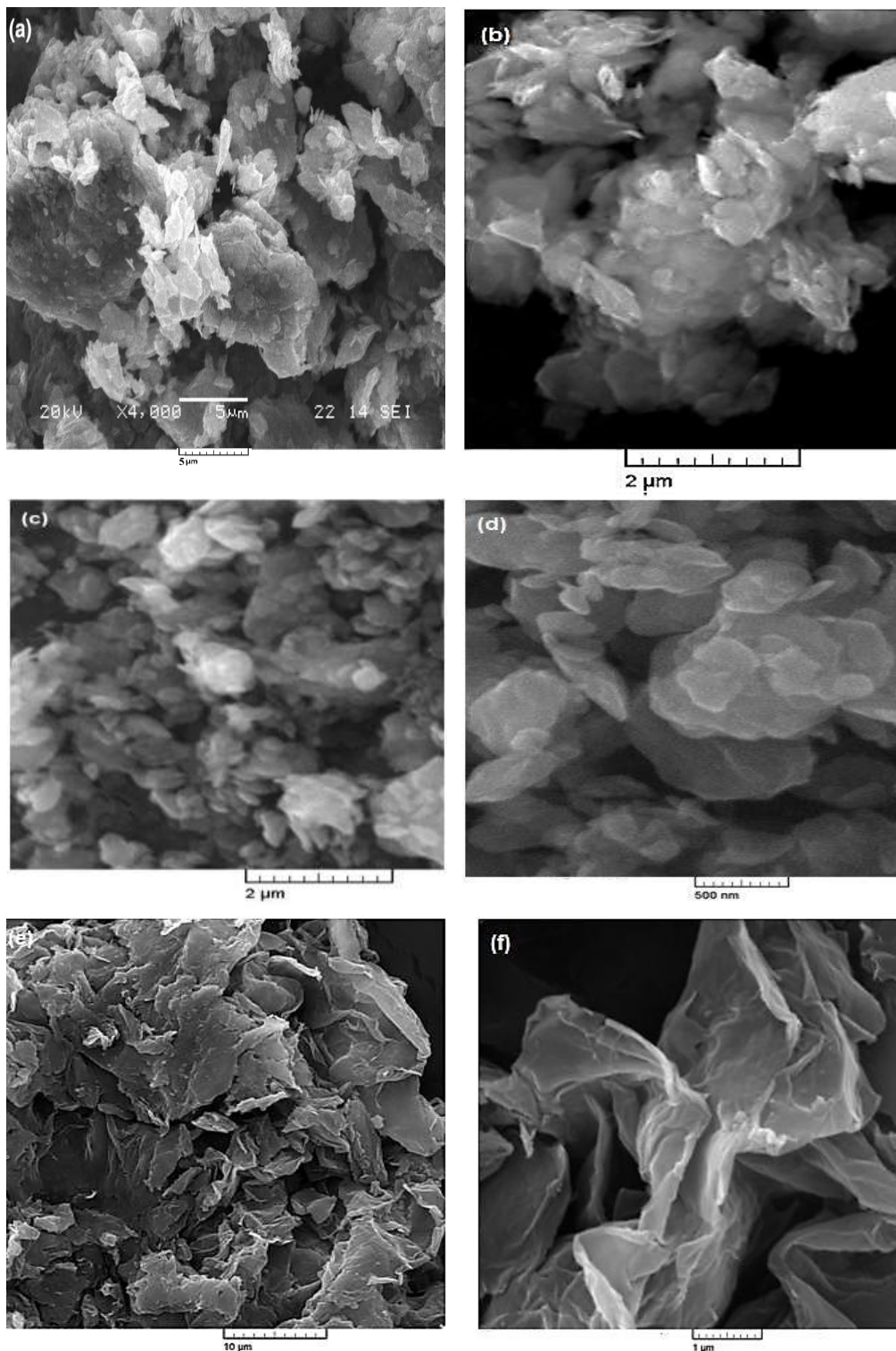
در شکل ۱۲، تصویر a مربوط به نمونه گروه پژوهشی L. Takacs و همکارانش [۱۳] می‌باشد و جهت مقایسه ارائه شده است. تصویرهای SEM نمونه‌های M_{۱۵۲۴}، M_{۲۵۲۴}، M_{۲۵۱۰۰} در شکل ۱۲ ارائه شده‌اند. در تصویر a به خوبی قابل مشاهده است که ذرات مولیبدنیت به صورت پراکنده بین ذرات آلومینیم قرار گرفته و باعث شده‌اند که پیوند بین ذرات در انباشته‌ها بسیار سست و ضعیف باشد [۱۳]. تصویر b که متعلق به نمونه M_{۱۵۲۴} است نیز مشابه نمونه a است. ذرات در این نمونه حالت کروی دارند. مقدار پیشرفت واکنش در این نمونه در حدی نیست که مولیبدن کاربرد یا سایر فرآورده‌های واکنش در تصویرها قابل مشاهده باشد.

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

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



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



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

است.

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

سپاسگزاری

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

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

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

نتیجه گیری

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

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

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

مراجع

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

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

Mechanochemical synthesis of nano-structured molybdenum carbide with MoS₂/CaO/C system in the presence of aluminum powder

N. Fekri¹, J. Vahdati-Khaki², M. Alaei^{3,*}, A.M. Rashidi⁴ and A. Varamesh⁵

1. M.Sc. in Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran
2. Prof. of Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Iran
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Catalysis and Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalysis and Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
5. M.Sc in Organic Chemistry, Division of Polymer Science and Technology, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: April 2012, Revised: May 2012, Accepted: May 2012

Abstract: We have been successfully prepared molybdenum carbide nanostructures by mechanochemical method from molybdenite in the presence of aluminum powder, lime and carbon. The heat released from aluminothermy reaction assisted the reaction progress. Therefore, the reaction was performed in the presence of aluminum powder.

The reaction was done without heating, and the sulfur that released during reaction progress was removed as calcium sulfide that was a solid composition without any environmental pollution. Various parameters such as milling time and different amounts of aluminum powder have been considered to achieve optimum conditions.

The as-prepared samples were identified with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Mechanochemical synthesis, Nanostructure Mo₂C, Catalyst