

# تولید نانو پودر کامپوزیتی نیکل- کاربید وانادیم از مواد اولیه اکسیدی به روش مکانوشیمیایی

سید کمال حسینی<sup>۱</sup>، سیدامیرحسین امامی<sup>۲\*</sup>، دانیال داودی<sup>۳</sup>

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

۲- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- کارشناس ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

\*عهده دار مکاتبات: s\_a\_h\_emami@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۳)

**چکیده:** هدف از این پژوهش تولید نانو پودر کامپوزیت نیکل- کاربید وانادیم که به عنوان یک هارد متال شناخته می شود از مواد اولیه اکسیدی و عامل احیایی منیزیم به روش مکانوشیمیایی می باشد. با توجه به دمای آدیباتیک و اکنش ( $T=3964\text{ K}$ )، این واکنش از نوع سنتز خود پیشرونده یا MSR می باشد. مواد اولیه طبق واکنش استوکیومتری با نسبت (۱:۱:۶:۲) به ترتیب برای اکسید نیکل، اکسید وانادیم، منیزیم و گرافیت مخلوط شدند. آسیا کاری نمونه ها در یک آسیا سیاره ای پر انرژی با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ تحت آتمسفر گاز آرگون انجام شد. پس از ۴۰ دقیقه آسیا کاری احتراق در محفظه آسیا اتفاق افتاد. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس پس از احتراق محصولات مورد نظر یعنی نیکل، کاربید وانادیم و اکسید منیزیم که یک محصول جانبی و اکنش می باشد به طور کامل تولید شده است. جهت حذف فاز اکسید منیزیم از HCl با غلظت ۹٪ استفاده گردید. اندازه بلورک و کرنش از روش ویلیامسون- هال محاسبه و به ترتیب برای نیکل و کاربید وانادیم اندازه بلورک و کرنش شبکه ۴۰ نانومتر، ۰/۰۰۵۹۵ و ۵۴ نانومتر، ۰/۰۰۶۱۵ به دست آمد.

## واژه های کلیدی:

نانو کامپوزیت، نیکل، کاربید وانادیم، مکانوشیمیایی، سنتز خود پیشرونده.

## ۱- مقدمه

باید مقاومت حرارتی مناسب (نقطه ذوب بالا) و همچنین مقاومت خوب در مقابل خزش، که برای مواد سرامیکی معمول است، را داشته باشند و هم قابلیت هدایت حرارتی خوب فلزات و شکل پذیری آنها را دارا باشند [۱-۴]. فلزات سخت<sup>۲</sup> گروهی از سرامت های صنعتی هستند که از ترکیب کاربیدهای فلزات واسطه از گروه آهن (مانند ZrC، VC، NbC، WC، Mo<sub>2</sub>C،

سرامت ها<sup>۱</sup> مخلوطی از مواد سرامیکی و فلزی هستند که یکی از روش های تولید آن متالورژی پودر می باشد. جزء سرامیکی سرامت ها را عموماً مواد معدنی، ترکیبات غیر فلزی کریستالی و بیش از همه عملاً ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و کاربیدی تشکیل می دهند. سرامت ها خواص مشترک بین فلز و سرامیک را دارا می باشند. به طور مثال در راکتورهای اتمی مواد سوخت هسته ای

مطالعات صورت گرفته تاکنون نانو کامپوزیت نیکل-کاربید و انادیم به روش مکانوشیمیایی از مواد اولیه اکسیدی تولید نشده است. هدف از این پژوهش ابتدا بررسی رفتار ترمودینامیکی و پیش بینی نوع واکنش از لحاظ سنتز خود پیش‌رونده و یا نیاز داشتن به زمان‌های طولانی آسیا کاری و عملیات حرارتی و سپس تولید این نانو کامپوزیت به روش مکانوشیمیایی و بدون انجام عملیات حرارتی می‌باشد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از مواد اولیه اکسیدی به همراه منیزیم به عنوان عامل احیا و گرافیت به عنوان عامل کاربیدزا استفاده شد. جزییات مواد اولیه مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است. عملیات مکانوشیمیایی مخلوط پودری اکسید نیکل، اکسید و انادیم، منیزیم و گرافیت طبق واکنش استوکیومتری با نسبت مولی (۲:۱:۶:۱) در یک آسیا سیاره‌ای پرانرژی تحت آتمسفر گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹٪) با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ صورت گرفت. در جدول (۲) جزییات فرآیند آسیا کاری آورده شده است. جهت بررسی رفتار ترمودینامیکی و محاسبات مربوط به انرژی آزاد، آنتالپی تشکیل و دمای آدیاباتیک واکنش های صورت گرفته در سیستم، از نرم افزار HSC Chemistry<sup>5</sup> و معادله (۱) استفاده شد.

HfC تولید می‌شوند. این مواد در مرز بین فلزات و سرامیک‌ها قرار دارند. از ویژگی های این مواد می‌توان به نقطه ذوب بالا و سختی و مقاومت به سایش عالی اشاره کرد، زیرا قسمتی از پیوندهای موجود در آن‌ها از نوع پیوند کووالانسی قوی می‌باشد [۵-۸]. روش‌های متنوعی از جمله هم رسوبی، کربوریزاسیون مستقیم بین اکسید فلزی و کربن و واکنش‌های شیمیایی متوالی برای تولید این مواد وجود دارد [۹-۱۱]. در اکثر روش‌های نام برده یک مرحله عملیات حرارتی روی ماده تولیدی صورت می‌گیرد که باعث رشد کریستال‌ها می‌شود. اندازه کریستال‌ها رابطه مستقیمی با خواص فیزیکی و مکانیکی ماده دارد و هرچه قدر که اندازه بلورک‌ها کوچکتر باشد، خواص مکانیکی نیز مطلوب تر می‌باشد [۱۲]. در سال‌های اخیر روش مکانوشیمیایی توجه بسیاری از محققین را جهت تولید این مواد به خود جلب نموده است. سنتز مکانوشیمیایی MCS<sup>3</sup> یکی از مهمترین کاربردهای آلیازسازی مکانیکی است که قابلیت تولید بسیاری از مواد پیشرفته از جمله کاربیدها، نیتrideها، بورایدها و نانو کامپوزیت‌ها را دارد [۱۳]. آسیا کاری تنها روشی است که منجر به ایجاد مکرر سطوح تازه در هر زمانی گردیده و سطوح تازه ایجاد شده باعث تسریع در واکنش‌های شیمیایی می‌شوند زیرا این سطوح جدید و پر انرژی از مواد واکنش دهنده، در تماس با یکدیگر بوده و فرآورده‌های واکنش، مانعی برای پیشرفت نبوده و سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۱۴]. با توجه به

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی

ردیف	نام ماده	نماد شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص	اندازه ذرات پودر (μm)
۱	اکسید نیکل	NiO	Merck	99.0%	200
۲	اکسید و انادیم	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Merck	99.7%	250
۳	منیزیم	Mg	Merck	99.8%	300
۴	گرافیت	C	Merck	95%	0.3
۵	اسید کلریدریک	HCl	Merck	37%	-

جدول (۲): جزئیات و مشخصات فرآیند آسیا کاری

مدل دستگاه	FP2
شرکت سازنده	فراپژوهش سپاهان
سرعت چرخش آسیا	۶۰۰ (rpm)
جنس محفظه آسیا	فولاد پر کروم
حجم محفظه (ml)	۱۲۵
جنس گلوله‌ها	فولاد پر کربن
تعداد گلوله‌ها	۵
قطر گلوله‌ها (mm)	۲۰
نسبت وزنی پودر به گلوله	۲۰:۱
وزن کل پودر (gt)	۶,۶
آتمسفر محیط آسیا کاری	Ar

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

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

در این رابطه  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر،  $d$  اندازه بلورک بر حسب نانومتر،  $A$  عدد ثابتی است که در بیشتر مواقع برابر با 1 می‌باشد.  $\beta$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان،  $\varepsilon$  کرنش شبکه و  $\theta$  زاویه براگ می‌باشد. 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<sup>۴</sup> به دست می‌آید [۱۷].

جهت بررسی حذف شدن اکسید منیزیم از نمونه تولیدی پس از فرآیند اسید شویی از تصویر SEM استفاده شد که به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 (شرکت سازنده TESCAN) انجام شد.

جهت بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات پودر کامپوزیتی از نمونه تولیدی پس از فرآیند اسید شویی تصویر TEM گرفته شد. این آنالیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM120 (شرکت سازنده Philips) انجام شد.

در این رابطه  $\Delta Q$ ،  $\Delta H_m$  به ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه، تغییر آنتالپی استاندارد تشکیل در دمای ۲۹۸ کلوین، گرمای کلی واکنش و تغییرات گرمای نهان ذوب می‌باشد [۱۵-۱۶].

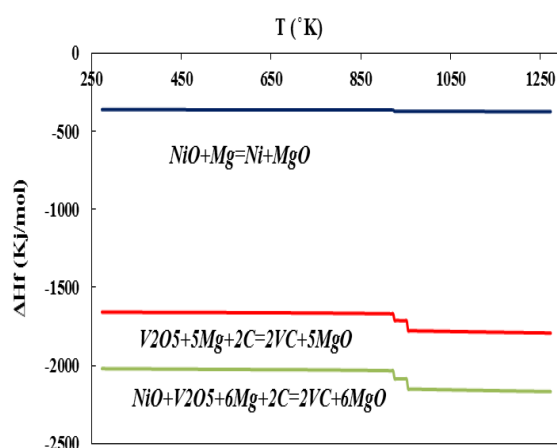
برای بررسی روند تغییرات فازی در زمان‌های مختلف آسیا کاری و بررسی میزان پیشروی احیا از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips- PW30-40 استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلو وات و جریان اعمالی ۳۰ میلی آمپر بود. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس تک موج  $CuK\alpha$  با طول موج ۱,۵۴۰۵ آنگسترم استفاده گردید. جهت شناسایی فازها از نرم-افزار X'Pert-MPD استفاده گردید. جهت حذف فاز اکسید منیزیم که به عنوان یک محصول جانبی این واکنش محسوب می‌گردد از محلول HCl با غلظت ۹٪ در مدت زمان ۳۰ دقیقه و دمای ۷۰ °C استفاده گردید. جهت بدست آوردن اندازه بلورک‌ها و همچنین مقدار کرنش شبکه از رابطه ویلیامسون- هال یعنی رابطه (۲) استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

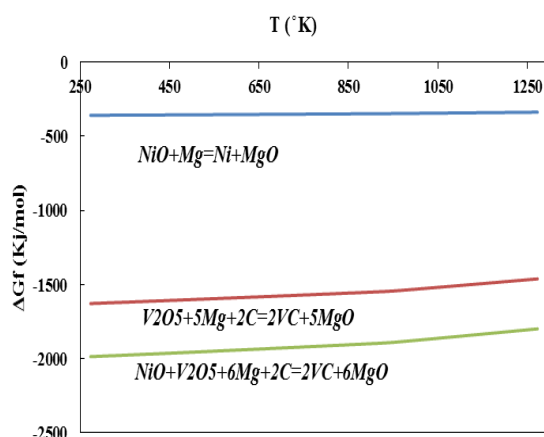
## ۱-۳- بررسی ترمودینامیکی سیستم

این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی به دلیل منفی بودن مقدار انرژی آزاد، شرایط مناسبی برای انجام شدن دارند و همچنین همراه با آزاد شدن گرمای زیادی می‌باشند. شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب نمودار تغییرات گرمای تشکیل و انرژی آزاد تشکیل واکنش‌های مختلف این سیستم را نشان می‌دهد. با توجه این نمودارها، مشاهده می‌شود که مقادیر تغییرات گرمای تشکیل و انرژی آزاد تشکیل واکنش تولید کامپوزیت نیکل-کاربید وانادیم در قسمت منفی‌تر نمودار قرار گرفته است. به همین دلیل از لحاظ ترمودینامیکی شرایط آن مناسب‌تر و مقدم‌تر نسبت به دو واکنش دیگر است.

از نظر ترمودینامیکی تولید نانو کامپوزیت Ni/VC توسط فرآیند مکانوشیمیایی از مواد اولیه اکسیدی را می‌توان شامل واکنش‌های ذیل دانست [۱۸]. البته می‌بایستی گفت که کلیه این واکنش‌ها در عمل در کسری از ثانیه به‌طور همزمان پس از اینکه احتراق در در محفظه آسیا رخ می‌دهد، صورت می‌پذیرد. ابتدا طی واکنش‌های (۱) و (۲) اکسید نیکل (NiO) و اکسید وانادیم ( $V_2O_5$ ) توسط منیزیم احیا شده و تولید نیکل و وانادیم فلزی می‌کند، که حاصل این واکنش‌ها آزاد شدن به ترتیب  $361900 \text{ j/mol}$  و  $1456998 \text{ j/mol}$  گرما می‌باشد.



شکل (۱): نمودار تغییرات گرمای تشکیل نسبت به تغییرات دما



شکل (۲): نمودار تغییرات انرژی آزاد تشکیل نسبت به تغییرات دما



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -361900 \text{ j/mol},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -357769 \text{ j/mol}$$



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -1456998 \text{ j/mol},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -1428200 \text{ j/mol}$$

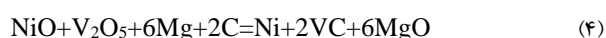
سپس طی واکنش (۳) وانادیم فلزی با گرافیتی که در محیط آسیا وجود دارد تولید فاز کاربید وانادیم می‌دهد. حاصل این واکنش آزاد شدن  $201668 \text{ j/mol}$  گرما می‌باشد.



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -201668 \text{ j/mol},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -196295 \text{ j/mol}$$

شکل کلی واکنش انجام شده در این فرآیند به صورت واکنش (۴) می‌باشد، که با آزاد شدن  $2020566 \text{ j/mol}$  گرما همراه است.



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -2020566 \text{ j/mol},$$

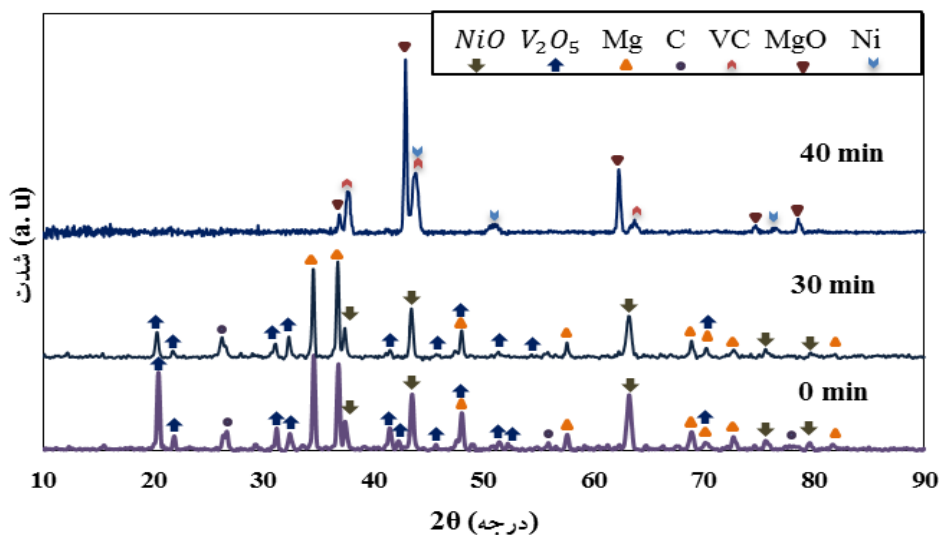
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -1982264 \text{ j/mol}$$

محصول در کمترین زمان و به صورت ناگهانی را فراهم می‌آورد که منجر به سنتز مواد به روش MSR می‌شود [۱۲، ۲۲]. این روش را می‌توان ترکیبی از فرآیندهای سنتز خود پیش‌رونده دما بالا<sup>۶</sup> SHS و مکانوشیمیایی دانست [۴].

### ۳-۲- بررسی روند تغییرات فازی

شکل (۳) تغییرات پراش پرتو ایکس مخلوط پودری مواد اولیه و نیز مخلوط پودری آسیا شده، قبل و بعد از انجام واکنش را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس در زمان ۳۰ دقیقه هیچ محصولی تولید نشده و همچنان مواد اولیه به صورت اکسیدی می‌باشند و تنها از شدت پیک‌های مواد اولیه کاسته شده و پهنای پیک‌ها به دلیل فرآیند آسیا کاری افزایش یافته است. دلیل این امر آن است که در حین فرآیند آسیا کاری به دلیل برخورد مکرر گلوله‌ها به ذرات پودر، 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 [۱۴].

با استفاده از معادله (۱) دمای آدیاباتیک واکنش (۴) برابر با  $T_{ad} = 3100.6 \text{ K}$  محاسبه گردید. با استفاده از این دمای آدیاباتیک و همچنین مقدار گرمای آزاد شده، می‌توان پیش بینی کرد که این واکنش‌ها به صورت<sup>۵</sup> MSR (سنتز خود پیش‌رونده دمای بالا به‌طور مکانیکی تحریک شده) بوده و همراه با احتراق صورت می‌گیرد [۱۹]. اصولاً واکنش‌های مکانوشیمیایی را می‌توان بر اساس آنتالپی واکنش و دمای آدیاباتیک به دو گروه کلی تقسیم کرد. الف) واکنش‌هایی که آنتالپی بالایی دارند و در حین انجام آسیا کاری رخ می‌دهند ( $T_{ad} > 1800 \text{ K}$ ). البته این مقدار در بعضی از مقالات  $2100 \text{ K}$  گزارش شده است. ب) واکنش‌هایی که آنتالپی کمی دارند و در حین انجام آسیا کاری به آسانی رخ نمی‌دهند و نیاز به عملیات بعدی و یا زمان‌های بسیار طولانی آسیا کاری دارند ( $T_{ad} < 1800 \text{ K}$ ). 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 می‌شوند [۲۰-۲۱]. انجام واکنش‌های احتراقی در حین فرآیند آسیا کاری شرایط لازم برای سنتز



شکل (۳): تغییرات پراش پرتو ایکس مخلوط پودری NiO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mg/C در زمان‌های مختلف آسیا کاری

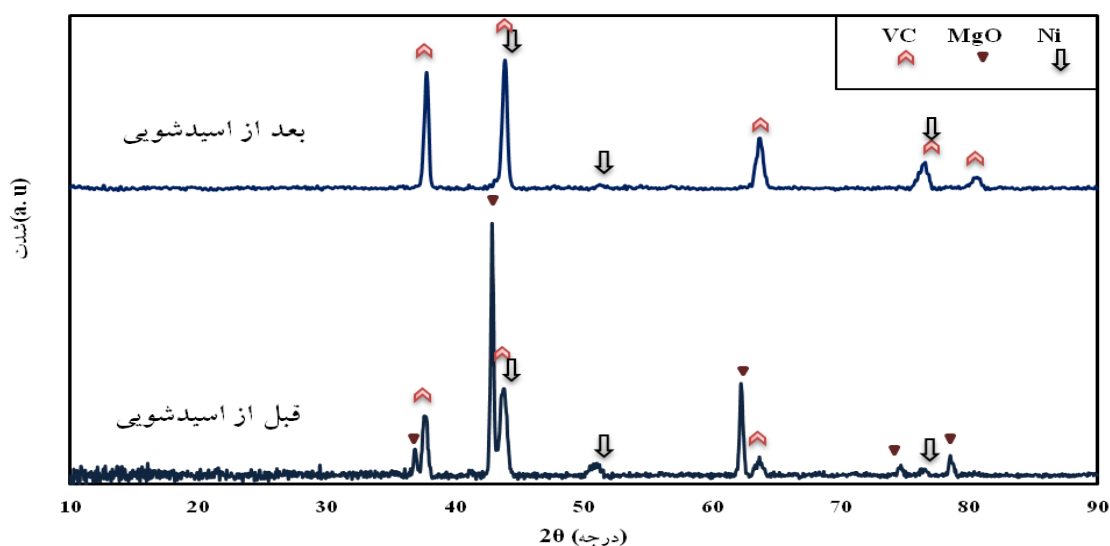
شود. این مسئله باعث می‌گردد بر اثر برخورد گلوله به ذرات پودری، شکست مرز دانه‌ای اتفاق افتاده و اندازه بلورک‌ها

افزایش این عیوب از جمله نابجایی‌ها، باعث می‌شود که این عیوب در یکدیگر قفل شده و اصطلاحاً پودر دچار کار سختی

گرمای بالای آزاد شده ناشی از واکنش صورت گرفته، باعث احتراق در محفظه شده و این موج احتراق باعث احیاء شدن ذرات مجاور در کسری از زمان می‌گردد که همراه با تولید صدای انفجار، ناشی از سنتز صورت می‌پذیرد [۱۹].

از آنجا که فاز MgO یک محصول جانبی مواد تولیدی است و هدف تولید نانو پودر کامپوزیتی Ni/VC می‌باشد، جهت حذف این فاز، از محلول اسید کلریدریک (HCl) [۱۲، ۲۰] با غلظت ۹٪ استفاده گردید. شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس پودر تولیدی قبل و بعد از فرآیند اسید شویی را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود طی فرآیند اسید شویی پیک‌های مربوط به اکسید منیزیم به طور کامل حذف شده و بیانگر این است که اسید کلریدریک توانسته فاز اکسید منیزیم را در خود حل کند و در نتیجه اسید شویی با موفقیت انجام شده است. در نهایت با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس بعد از فرآیند اسید شویی پودر کامپوزیتی نیکل-کاربید وانادیم در سیستم باقی بماند.

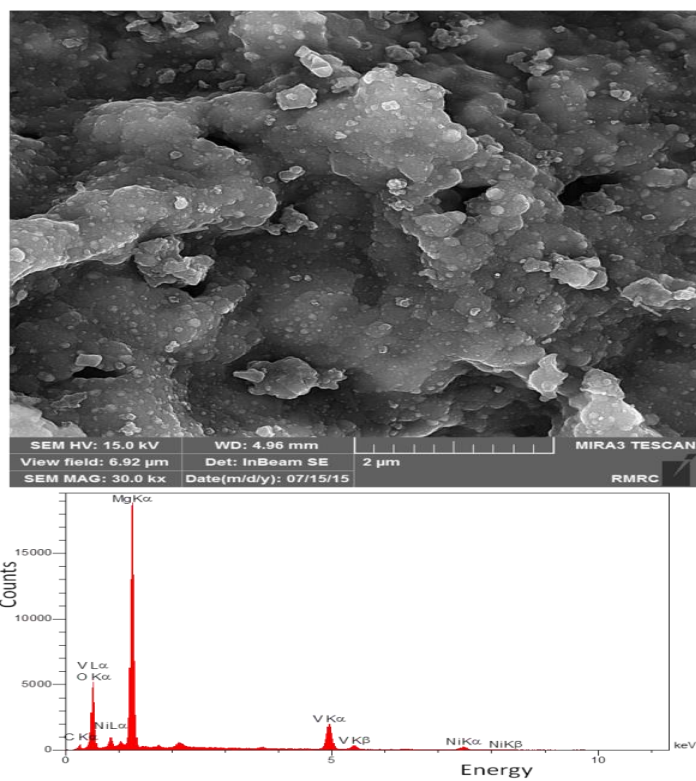
کاهش پیدا کند و سطوح جدیدی به وجود آید که در پراش پرتو ایکس به صورت کاهش در شدت و پهن شدگی پیک خود را نشان می‌دهد. با افزایش زمان آسیا کاری سطوح جدیدی همچنان در حال تولید بوده و باعث می‌گردد که دائماً سطح تماس عامل احیا (منیزیم) با مواد اولیه اکسیدی ( $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) افزایش یابد. تمامی نواقص به وجود آمده ناشی از آسیا کاری از ساختار بازتری برخوردار بوده و همچنین این نواقص باعث ایجاد فصل مشترک‌هایی جدید در ساختار می‌شوند و بنابراین باعث کاهش مسافت‌های نفوذ می‌شود [۱۳]. از آنجایی که در فصل مشترک‌ها، اتم‌ها از حالت تعادل انحراف دارند و برای خارج کردن اتم‌ها از حالت تعادل انرژی مصرف می‌شود لذا فصل مشترک‌ها از سطح انرژی بالاتری برخوردار هستند. از طرفی از لحاظ ترمودینامیکی هر سیستم تمایل دارد به حداقل انرژی آزاد خود برسد، با توجه به مهیا بودن شرایط احیا و حضور منیزیم در سیستم در زمان ۴۰ دقیقه آسیا کاری واکنش جابجایی بین اکسیدها ( $\text{NiO}$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) و عامل احیا (Mg) صورت می‌پذیرد و



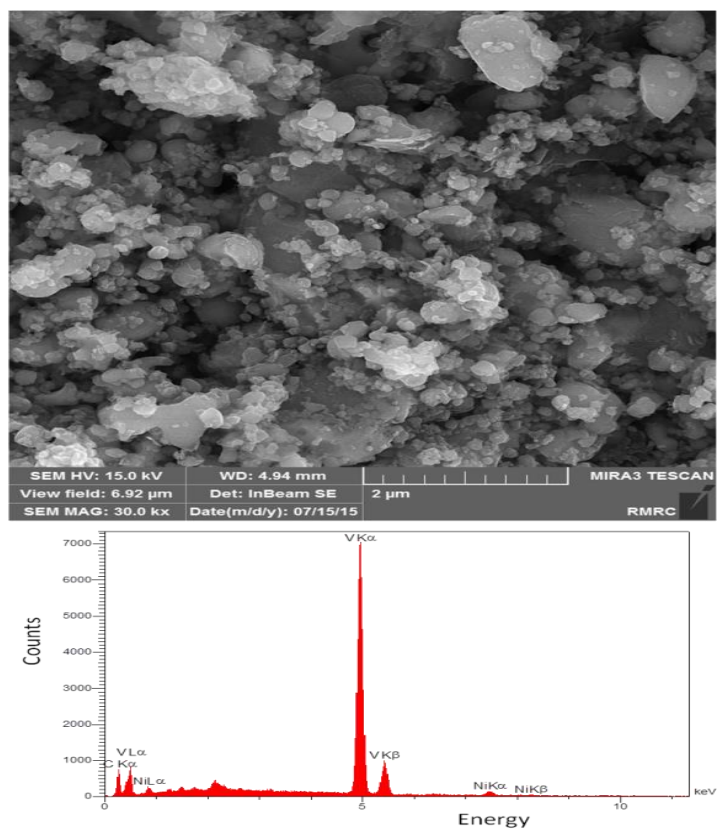
شکل (۴): الگوی پراش پرتو ایکس بعد از ۴۰ دقیقه آسیا کاری، قبل از اسید شویی و بعد از اسید شویی با غلظت ۹٪

تاییدی می‌باشد بر حذف کامل اکسید منیزیم از نمونه پس از لیچینگ.

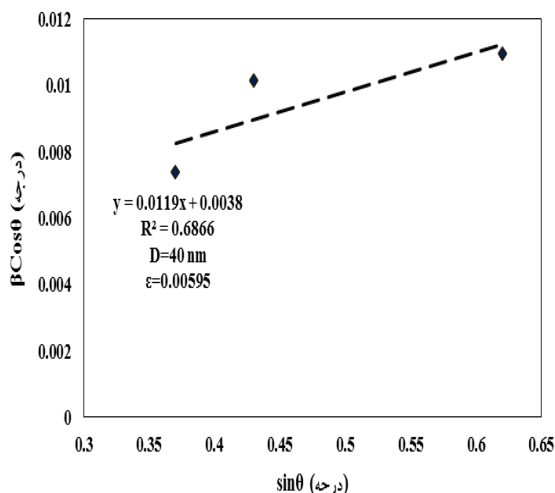
همچنین شکل های (۵) و (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDAX نمونه وار آن را نشان می‌دهد که مجدداً



شکل (۵): تصویر SEM از نمونه قبل از اسیدشویی و EDAX نمونه وار مربوط به آن



شکل (۶): تصویر SEM از نمونه بعد از اسیدشویی و EDAX نمونه وار مربوط به آن



شکل (۹): نمودار  $\beta \cos\theta$  بر حسب  $\sin\theta$  برای پودر نیکل

برای کاربید وانادیم اندازه بلورک ۵۴ نانومتر و کرنش شبکه ۰/۰۰۶۱۵ و برای نیکل اندازه بلورک ۴۰ نانومتر و کرنش شبکه ۰/۰۰۵۹۵ به دست آمد. با توجه به اینکه اندازه بلورکها زیر ۱۰۰ نانومتر است، پودر کامپوزیتی تولیدی نانو ساختار می باشد.

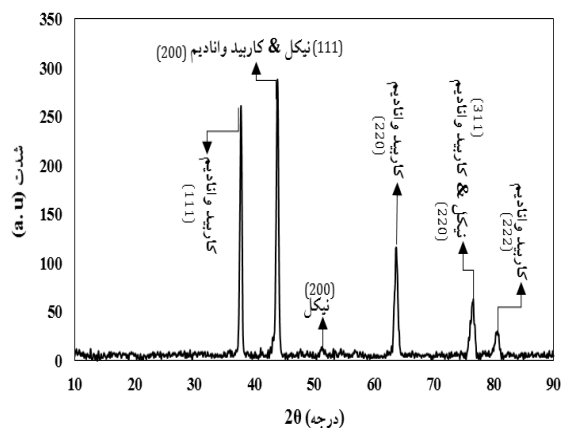
### ۳-۴- بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر کامپوزیتی بعد از فرآیند اسید شویی را نشان می دهد. با توجه به تصویر می توان گفت مورفولوژی ذرات به سمت کروی شدن میل پیدا کرده اند که در تحقیقات قبلی هم این نتیجه مشاهده شده است [۲۳]. از طرفی میانگین اندازه ذرات حدود ۴۲ نانومتر می باشد که بیانگر نانو ذره بودن پودر کامپوزیتی تولیدی می باشد.

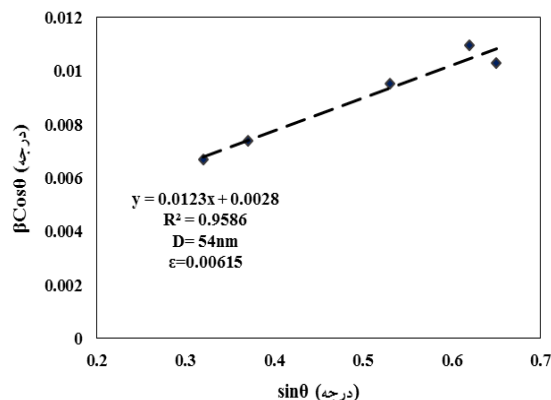
### ۳-۳- محاسبه اندازه بلورک پودر نانو کامپوزیت

#### Ni/VC

شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس نانو پودر کامپوزیتی Ni/VC بعد از اسید شویی را با مشخصات کامل پیکها نشان می دهد. رابطه ویلیامسون- هال و نرم افزار Sigma Plot 12 دادهای  $\beta \cos\theta$  بر حسب  $\sin\theta$  برای پیکهای مختلف کاربید وانادیم و نیکل مطابق شکل های (۸) و (۹) رسم گردید و با استفاده از معادله خط رسم شده برای هر کدام، به ترتیب از روی شیب خط و عرض از مبدا، کرنش شبکه و اندازه متوسط بلورکها محاسبه گردید.



شکل (۷): الگوی پراش پرتو ایکس پودر کامپوزیتی Ni/VC شسته شده با اسید کلریدریک با غلظت ۹٪



شکل (۸): نمودار  $\beta \cos\theta$  بر حسب  $\sin\theta$  برای پودر کاربید وانادیم



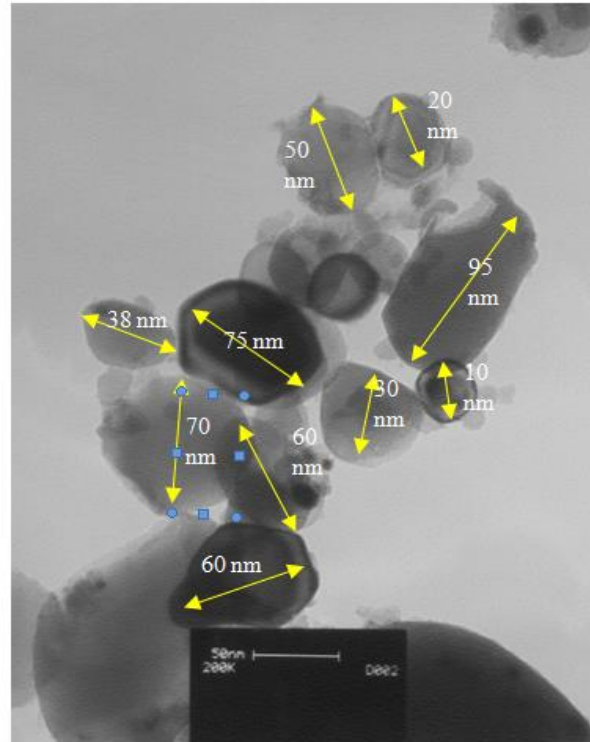
۵- میانگین اندازه ذرات پودر کامپوزیتی نیکل- کاربید وانادیم با توجه به تصویر TEM حدود ۴۲ نانومتر می باشد که نشان دهنده نانو ذره بودن پودر می باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش در مرکز تحقیقات و مواد پیشرفته دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد و با همکاری جناب آقای مهندس اکبر جمی، کارشناس ارشد مهندسی مواد صورت گرفت.

#### ۶- مراجع

- [1] Q. Xu, J. Zhao, X. Ai, W. Qin, D. Wang & W. Huang, "Effect of Mo<sub>2</sub>C/(Mo<sub>2</sub>C + WC) weight ratio on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermet tool materials", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, pp. 885-890, 2015.
- [2] X. Chen, J. Xu & Q. Xiao, "Cutting performance and wear characteristics of Ti (C, N)-based cermet tool in machining hardened steel", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 52, pp. 143-150, 2015.
- [3] S. Zhou, C. Luo, XX. Wu, L. Zhu & J. Tan, "Preparation of Ni-Mo-C/Ti(C,N) coated powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets", Ceramics International, Vol. 41, pp. 9259- 9264, 2015.
- [4] J. Xu, B. Zou, S. Zhao, Y. Hui, W. Huang, X. Zhou, Y. Wang, X. Cai & X. Cao, "Fabrication and properties of ZrC-ZrB<sub>2</sub>/Ni cermet coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying of SHS powders", Ceramics International, Vol. 40, pp. 15537-15544, 2014.
- [5] K. Mandel, M. Radajewski & L. Krüger, "Strain-rate dependence of the compressive strength of WC-Co hard metals", Materials Science and Engineering: A, Vol. 612, pp. 115-122, 2014.
- [6] S. Sinan Akkaya, E. Sireli, B. Alkan, M. Kursat Kazmanli & M. Ürgen, "Effect of cathodic arc plasma treatment on the properties of WC-Co



شکل (۱۰): تصویر TEM از نانو پودر کامپوزیتی نیکل- کاربید وانادیم بعد از فرآیند اسید شویی

#### ۴- نتیجه گیری

- ۱- با توجه به انتالپی منفی ( $\Delta H_{298}^{\circ} = -2020566 \text{ j/mol}$ ) و دمای آدیاباتیک محاسبه شده ( $T=3964 \text{ K}$ ) و همچنین مشاهدات آزمایشگاهی، واکنش تشکیل کامپوزیت Ni/VC از مواد اولیه اکسیدی، این واکنش از نوع MSR و همراه با احتراق می باشد.
- ۲- نانو پودر کامپوزیتی نیکل- کاربید وانادیم به روش مکانوشیمیایی بعد از گذشت ۴۰ دقیقه آسیا کاری و پس از احتراق در محفظه آسیا، تولید گردید.
- ۳- حذف فاز اکسید منیزیم که به عنوان محصول جانبی این واکنش می باشد با موفقیت توسط فرآیند اسید شویی با اسید کلریدریک با غلظت ۹٪ صورت گرفت.
- ۴- اندازه بلورکها و کرنش شبکه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال به ترتیب برای نیکل و کاربید وانادیم ۴۰ نانومتر، ۰/۰۰۵۹۵ و ۵۴ نانومتر، ۰/۰۰۶۱۵ به دست آمد که نشان دهنده نانو ساختار بودن پودر تولیدی می باشد.

- [17] G. K. Whlliamson & W. H. Hall, "X-ray broadening from field aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1. pp. 22-31, 1953.
- [18] O. Kubaschewski, C. B. Alcock & P. J. Spencer, "Materials Thermochemistry", Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [19] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, D. Davoodi, A. A. Beykzadeh & A. Chami, "Fast synthesis of VC and V<sub>2</sub>C nanopowders by mechanochemical combustion method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 51, pp. 1-5, 2015.
- [20] O. Torabi, R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. H. Golabgir, H. Tajizadegan & A. Jamshidi, "Reaction chemistry in the Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> system reactive mixtures", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 48, pp. 102-107, 2014.
- [21] O. Torabi, M. H. Golabgir, H. Tajizadegan & H. Torabi, "A study on mechanochemical behavior of MoO<sub>3</sub>-Mg-C to synthesize molybdenum carbide", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 47, pp. 18-24, 2014.
- [۲۲] ع. زلفی گسمنوی، ع. سعیدی و س. ا. ح. امامی، "بررسی تاثیر همزمان کربن و روی بر فرآیند احیای مکانوشیمیایی اکسید مس"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۹، شماره ۴، ۱۳۹۴.
- [۲۳] د. داودی، س. ا. ح. امامی و ع. سعیدی، "تولید و بررسی خواص مکانیکی پودر نانوکامپوزیت آلومینیوم ۷۰۱۴/آلومینا به روش آلیاژسازی مکانیکی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۹، شماره ۴، ۱۳۹۴.
- based hard metals", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 1759-1764, 2014.
- [7] I. Sugiyama, Y. Mizumukai, T. Taniuchi, K. Okada, F. Shirase, T. Tanase, Y. Ikuhara & T. Yamamoto, "Three-dimensional morphology of (W, V) C<sub>x</sub> in VC-doped WC-Co hard metals", *Scripta Materialia*, Vol. 69, No. 6, pp. 473-476.
- [8] S. Norgren, J. García, A. Blomqvist & L. Yin, "Trends in the P/M hard metal industry", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 48, pp. 31-45, 2015.
- [9] M. D. Sacks, C. A. Wang, Z. H. Yang & A. Jain, "Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors", *Journal Materials Science*, Vol. 60, pp. 75-66, 2004.
- [10] X. G. Wang, J. X. Liu, Y. M. Kan & G. J. Zhang, "Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M =V, Nb, and Ta) additions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 1795-1802, 2012.
- [11] J. Zhihong, L. Ye, T. Xueyu, H. Li, W. Qiu, T. Cai, Y. Jiang & T. Zhao, "Synthesis of ordered mesoporous ZrC/C nanocomposite via magnesiothermic reduction at low temperature", *Materials Letters*, Vol. 71, pp. 88-90, 2012.
- [12] D. Davoodi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, A. H. Emami & S. Salahshour, "A low temperature mechanochemical synthesis of nanostructured ZrC powder by a magnesiothermic reaction", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 8397- 8401, 2015.
- [13] C. Suryanarayana, "Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 229-234, 2011.
- [14] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress Materials Science*, No. 46, pp. 1-184, 2001.
- [15] P. Balaz, "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering", 1st ed. Springer Berlin, Heidelberg, Germany, 2008.
- [16] L. Takacs, "Self-sustaining reactions induced by ball milling: an overview", *International Journal SHS*, No. 18, pp. 276-282, 2009.

## ۷- پی نوشت

- [1] Cermets
- [2] Hard metals
- [3] Mechanochemical Synthesis
- [4] Crystallite
- [5] Mechanically induced Self-sustaining Reactions
- [6] Self-propagation of High temperature Synthesis

## Fabrication of Ni-VC Nano composite powder from oxide reactants by mechanochemical method

Seyed Kamal Hosseini<sup>1</sup>, Seyed Amir Hossein Emami<sup>2</sup> \*, Danial Davoodi<sup>3</sup>

1- M.Sc. Student, Advanced Materials Research Center, Materials Engineering Department, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2- Assistant professor, Advanced Materials Research Center, Materials Engineering Department, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3- Young Researchers and Elite Club, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

\*Corresponding author: s\_a\_h\_emami@pmt.iaun.ac.ir

---

### Abstract

This research aims to produce Ni-Vanadium Carbide composite nano powder, known as a hard metal, from oxide raw materials and magnesium as a reductant, using mechano-chemical method. With regard to the adiabatic temperature ( $T=3964$  K), this reaction is a mechanically induced Self-sustaining (MSR) type. Raw materials were mixed according to stoichiometry reaction with a ratio of (1:1:6:2) for Nickel oxide, Vanadium oxide, Magnesium and graphite respectively. Milling was carried out in a planetary ball mill with a powder to ball ratio of 1:20 under argon gas atmosphere. After 40min of milling, combustion occurred out in the mill chamber. With regard to the results of X-ray diffraction after the combustion, the intended products; that are, Nickel, Vanadium Carbide and Magnesium Oxide which is by-product of the reaction, were completely produced. HCl with a concentration of 9% was used to remove the magnesium oxide phase. The crystallite size and lattice strain were calculated using Williamson-Hall method, and the crystallite size and lattice strain of Ni and Vanadium Carbide were obtained 40nm, 0.00595, 54nm, 0.00615, respectively.

### Keywords:

Nano Composite, Nickel, Vanadium Carbide, Mechanochemical, Mechanically Induced Self-Sustaining.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Seyed Kamal Hosseini, Seyed Amir Hossein Emami, Danial Davoodi, Fabrication of Ni-VC Nano composite powder from oxide reactants by mechanochemical method, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 29-39.