

## مشخصه‌یابی نانو پودر مولیبدن حاصل از فرآیندهای آسیاکاری و احیاسازی پودر $\text{MoO}_3$

زهرا اصغری<sup>۱\*</sup>، کریم زنگنه‌مدار<sup>۱</sup>، سعید برجی<sup>۲</sup>، حسن عباس‌زاده<sup>۳</sup> و شهرام سیدین<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۲</sup> دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> استادیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۴</sup> کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۵</sup> کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۸/۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۱/۱۰/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۵

**چکیده** در این تحقیق، نانو پودر Mo با استفاده از آسیاکاری و احیای هیدروژنی پودر  $\text{MoO}_3$  سنتز شد. برای این منظور، پودر  $\text{MoO}_3$  در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت تحت اتمسفر آرگون با سرعت ۴۰۰ rpm آسیا شد. پودر آسیا شده و پودر آسیا نشده در دماهای ۶۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت غیر ایزوترمال و نیز به صورت ایزوترمال احیا شدند. پودر آسیا / احیا شده (نانو) و پودر صرفاً احیا شده (میکرو)، در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تف‌جوشی شدند. مورفولوژی پودرهای حاصله توسط SEM بررسی شد. همچنین مطالعات فازی توسط XRD صورت گرفت. برای تعیین مساحت ویژه و توزیع اندازه ذرات به ترتیب از روش‌های BET و PSA استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد اندازه ذرات تحت شرایط ۲۰ ساعت آسیا و احیای پودر اکسید مولیبدن در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه، به کم‌تر از ۲۰۰ نانو متر می‌رسد. مساحت سطح ویژه حاصل از آزمون BET برای نانو پودر  $17.826 \text{ m}^2/\text{g}$  بدست آمد. نمونه‌های تف‌جوشی شده حاصل از پودر مولیبدن نانو و میکرو به ترتیب چگالی نسبی ۹۵٪ و ۷۵٪ چگالی تئوری از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: نانو پودر Mo، آسیاکاری، احیای هیدروژنی، تف‌جوشی، رفتار چگالش.

## Characterization of Mo nanopowder prepared by milling/reduction of $\text{MoO}_3$ powder

Z. Asghari<sup>1\*</sup>, K. Zanganemadar<sup>1</sup>, S. Borji<sup>2</sup>, H. Abbaszadeh<sup>3</sup> and Sh. Seyedein<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Malek Ashtar University, Tehran, Iran

**Abstract** In the present study, Mo nanopowder was synthesized by milling and subsequent hydrogen-reduction of  $\text{MoO}_3$  powder.  $\text{MoO}_3$  powder was high-energetically ball-milled at a milling speed of 400 rpm in an Ar atmosphere for 5, 10, and 20 hr. The ball-milled and unmilled  $\text{MoO}_3$  powders were reduced at temperatures of 600, 750 and 800 °C, isothermal as well as non-isothermal. The milled/reduced Mo powder as well as the unmilled/reduced Mo powder was sintered at 1400°C. Morphology and particles size of the products were examined by scanning electron microscope (SEM). Phase analysis was performed using X-ray diffraction (XRD) technique. The particle size, size distribution and Specific surface area were investigated by PSA and BET methods, respectively. It is found that average size is lower than 200 nm, after milling for 20 hr and reduction at 750 °C for 30 min. The Specific BET surface area of the Mo nanopowder was attained  $17.826 \text{ m}^2/\text{g}$ . The sintered samples prepared by Mo nanopowder and Mo micropowder showed relative density of 95% and 75%, respectively.

**Keywords** Nanopowder, milling, Hydrogen-reduction, Sintering, Densification Behavior.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تلفن: -، دورنگار: -، پیام‌نگار: asqaryzahra.88@yahoo.com

## ۱- مقدمه

مولیبدن با نقطه‌ی ذوب ۲۶۱۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار کریستالی مکعبی مرکزدار (BCC) و چگالی  $10/22 \text{g/cm}^3$  جزء فلزات دیرگداز است که فرآوری آنها از طریق متالورژی پودر صورت می‌گیرد. استحکام دما بالای خوب، مقاومت خزشی مطلوب، ضریب انبساط حرارتی کم و هدایت حرارتی بالا سبب شده که آلیاژهای مولیبدن انتخاب مناسبی برای کاربردهای دما بالا باشند [۵-۱]. برای فلز مولیبدن، تفجوشی معمولاً در محدوده‌ی دمایی ۱۸۰۰-۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد طی زمان‌های طولانی گرمایش انجام می‌شود. این شرایط سبب حصول چگالی معادل ۹۰٪ چگالی تنوری می‌گردد. دو روش جهت کاهش دمای تفجوشی مولیبدن وجود دارد: ۱- تفجوشی فعال شده، و ۲- استفاده از نانو ذرات. در روش اول که به کمک فلزاتی مثل نیکل، پلاتین و کبالت انجام می‌شود، حضور مقدار کمی از این فلزات انرژی فعال‌سازی تفجوشی را شدیداً کاهش می‌دهد. اگرچه این روش بر افزایش قابلیت تفجوشی پودر مولیبدن موثر است اما خواص الکتریکی و حرارتی مولیبدن را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

در روش دوم که با استفاده از ذرات بسیار ریز (نانو ذرات) پودر مولیبدن انجام می‌شود، بکارگیری پودر نانو می‌تواند دمای تفجوشی را تا ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش دهد که علت آن افزایش قابلیت تراکم‌پذیری پودر، به دلیل کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح موثر پودر است [۶،۷].

مورفولوژی، اندازه و خلوص پودر مولیبدن از پارامترهای مهم برای تولید قطعات مولیبدنی به روش متالورژی پودر، محسوب می‌شود. در صورت حضور ناخالصی اکسیژن در پودر، عیوبی مثل ترک‌ها یا حباب‌ها پس از تفجوشی حاصل می‌شود. وجود اکسیژن در مرزدانه‌های مولیبدن سبب تردی و کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

احیای  $\text{MoO}_3$  با هیدروژن یکی از روش‌های تولید مولیبدن فلزی با خلوص بالا است. استخراج صنعتی پودر مولیبدن فلزی فرآیندی چند مرحله‌ای است. معمولاً مرحله‌ی

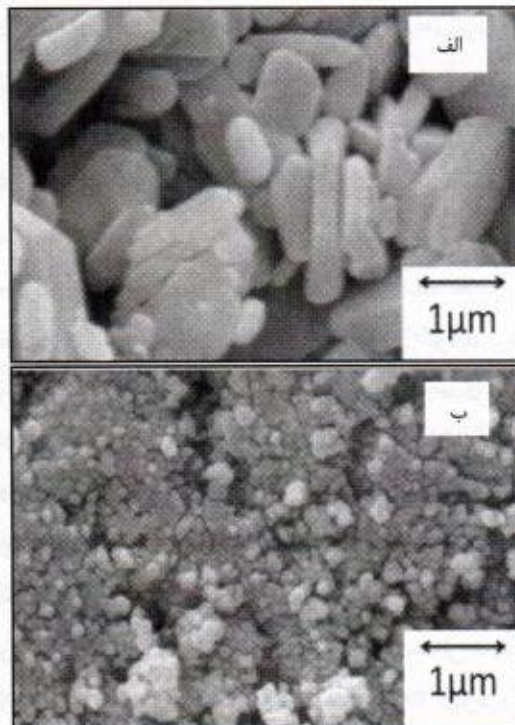
اول واکنش احیا  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  در دمای ۵۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده و مرحله‌ی دوم در دمای ۸۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با انجام واکنش  $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$  ادامه می‌یابد.

همچنین تشکیل اکسید بین فلزی  $\text{Mo}_5\text{O}_{11}$  در طی مرحله اول احیا، امکان‌پذیر است. مکانیزم احیا با مدل واکنش گاز-جامد توصیف می‌شود. یکی از این مدل‌ها، مدل هسته منقبض (Shrinking Core Model) است که با لایه‌ی رشد یافته‌ای از محصول در طی واکنش ذره جامد با گاز توصیف می‌شود. مدل دیگر، مدل هسته شکسته (Crackling Core Model) می‌باشد که طبق آن استحاله در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، ترک از سطح به مرکز ذره اشاعه یافته و پودر متخلخل تولید می‌شود و سپس با مکانیزم SCM ادامه می‌یابد. بر اساس مدل SCM دو مسیر برای استحاله ذرات پودر وجود دارد: الف) استحاله هم‌شکلی (Pseudomorphic) که فصل مشترک احیا از سطح به مرکز ذره حرکت می‌کند و شکل محصول مشابه ماده اولیه باقی می‌ماند و ب) استحاله CVT (chemical vapor transport) که تجزیه با تشکیل فاز گازی میانی شروع شده و سپس این فاز بر روی هسته‌های محصول رسوب می‌کند [۸،۹].

در مقاله حاضر، اثر زمان آسیاکاری و شرایط احیای پودر اکسید مولیبدن بر روی مشخصه‌های پودر مولیبدن و نمونه‌های تفجوشی شده مولیبدن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- روش آزمایش

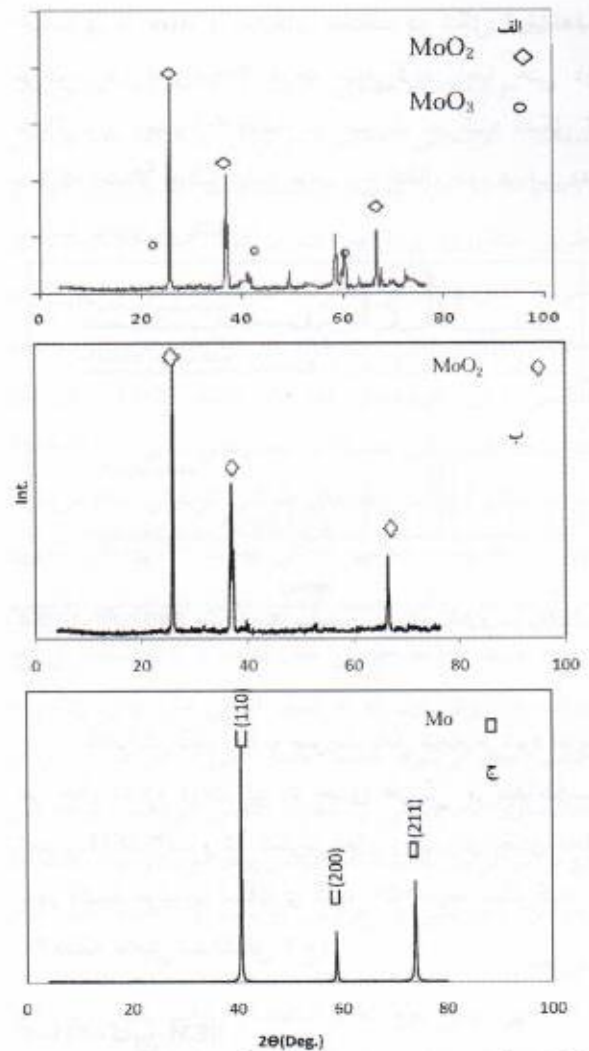
پودر اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) با اندازه ذرات حداکثر ۱۵ میکرون به عنوان پودر اولیه استفاده شد و به مدت زمان‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت با سرعت محفظه ۴۰۰ rpm توسط آسیا سیاره‌ای (Germany 400 PM) تحت اتمسفر آرگون آسیاکاری شد. جنس ساچمه‌ها و محفظه‌ی آسیا از فولاد زنگ نزن، قطر ساچمه‌ها ۱۰ mm و نسبت وزنی ساچمه به پودر ۱۰ به ۱ انتخاب شد. پودر حاصل از آسیاکاری و نیز پودر آسیا نشده، به طور جداگانه در کوره‌ی هیدروژنی احیا شدند. احیا در دماهای ۶۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به دو صورت غیر ایزوترمال و ایزوترمال به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام شد. پودر



شکل ۳. تصویر SEM پودر مولیبدن (الف) آسیا نشده، (ب) ۲۰ ساعت آسیاکاری شده

انرژی سطحی بالا در حفرات، نیرو محرکه نفوذ اتم‌های مولیبدن از درون ذرات به سطح ذرات است. این امر منجر به حذف تخلخل‌ها در دماهای بالاتر می‌شود. دلیل دیگر وقوع این پدیده، تمایل ذرات برای رسیدن به کمترین سطح انرژی می‌باشد.

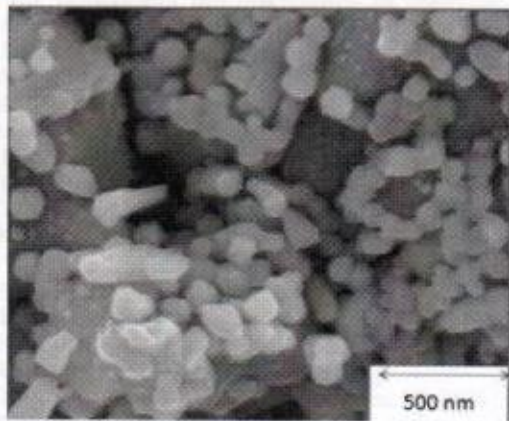
شکل ۴ تصاویر SEM پودرهای احیا شده از پودر  $\text{MoO}_3$  آسیا نشده را در دماها و زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. در پودرهای احیا شده در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و غیر ایزوترمال (شکل ۴ الف) ترک و تخلخل تقریباً در همه ذرات دیده می‌شود. شکل ۴ ب) تصویر با بزرگ‌نمایی بالاتر را نشان می‌دهد که ترک و تخلخل در ذرات از سطح به مرکز ذرات به وضوح مشاهده می‌شود. این تصاویر وقوع مکانیزم هسته شکسته (CCM) را تایید می‌کنند. ترک‌ها در نتیجه فشار ناشی از حذف اکسیژن و کاهش حجم ایجاد می‌شوند [۱۲].



شکل ۲. آنالیز XRD پودر اکسید مولیبدن آسیاکاری شده و احیا شده در (الف) دمای ۶۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه، (ب) دمای ۶۰۰°C به مدت ۶۰ دقیقه و (ج) دمای ۷۵۰°C به مدت ۳۰ دقیقه.

در شرایط احیا در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، صفحاتی با مورفولوژی پودر  $\text{MoO}_3$  اولیه دیده می‌شود (شکل ۴ ج). ذرات مولیبدن کاملاً کروی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه (شکل ۴ د) حاصل می‌شوند.

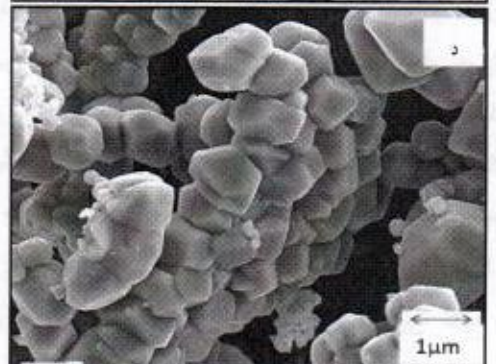
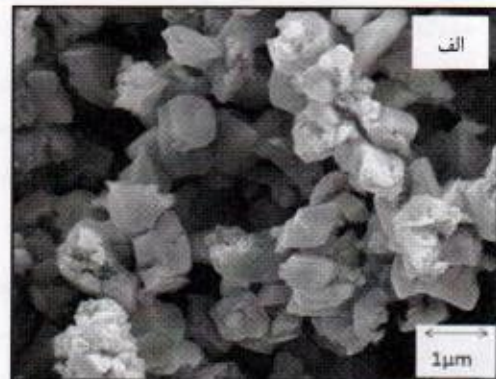
آورده شده است. آسیاکاری پودر سبب کاهش زمان احیاء آن می‌گردد. گزارش شده است که مراحل احیای  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}$  از طریق مسیر CVT<sup>۱</sup> انجام می‌شود [۱۲] که این فرآیند به ذرات گاز و رطوبت موضعی وابسته است. رطوبت موضعی با اندازه ذرات و تخلخل در کلوخه‌های ذرات پودر  $\text{MoO}_3$  تغییر می‌کند. بنابراین با آسیاکاری، به دلیل سرعت گرفتن فرآیند CVT در ذرات ریز پودر، زمان احیا کاهش می‌یابد.



شکل ۵. تصویر SEM پودر آسیا شده احیا شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه.

### ۳-۱-۳-۳- نتایج BET و PSA

شکل ۶ توزیع اندازه ذرات پودرهای آسیا شده و آسیا نشده را پس از احیاسازی نشان می‌دهد. چنانچه مشهود است پودر آسیا نشده دارای توزیع گسترده‌تر و نیز اندازه ذرات بزرگ‌تری می‌باشد. مساحت سطح ویژه حاصل از آزمون BET برای نانو پودر  $17/826 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  بدست آمد. با استفاده از معادله (۱) اندازه ذرت پودر به روش BET برابر با  $200 \text{ nm}$  بدست می‌آید. گارگ [۱۱] مساحت سطح ویژه برای پودر با اندازه ذرات ۵-۶ میکرو را حدوداً  $0/482 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  گزارش کرد.

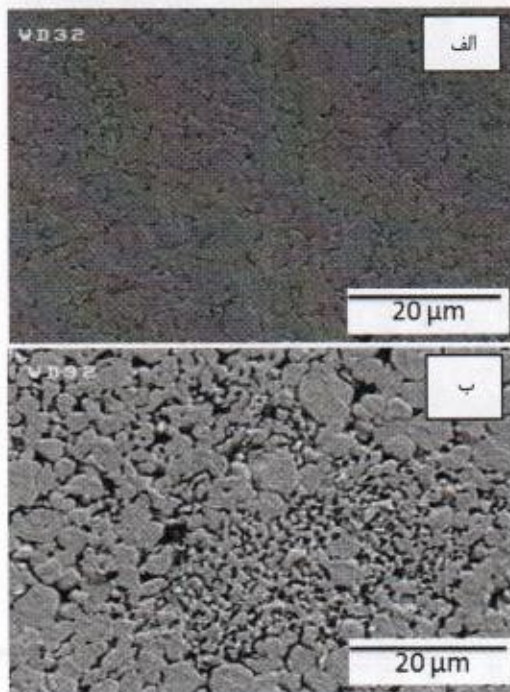


شکل ۴. تصویر SEM پودر آسیا نشده اکسید مولیبدن احیا شده در (الف) دمای  $750^\circ\text{C}$  غیرایزوترمال، (ب) دمای  $750^\circ\text{C}$  غیرایزوترمال با بزرگ‌نمایی بالاتر، (ج) دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه، (د) دمای  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه.

ریزساختار همگن و کروی پودر آسیا شده احیا شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در شکل ۵

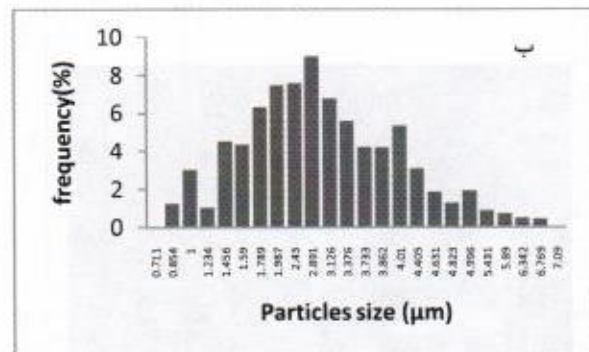
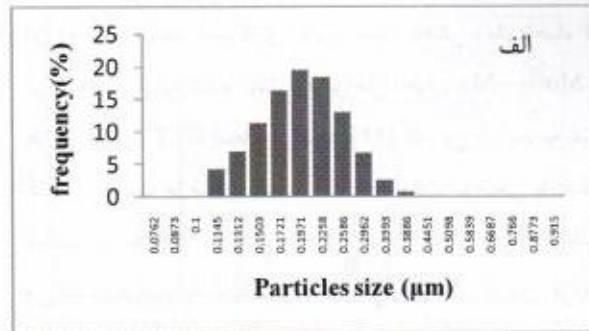
<sup>۱</sup> تجزیه‌ی ماده‌ی اولیه با تشکیل یک فاز حامل گازی میانی ادامه می‌یابد. فاز حامل بر روی هسته‌های محصول نه‌نشین می‌شود. در این شیوه مورفولوژی محصول کاملاً جدید است.

شده با آسیاکاری تقویت می‌شود.



شکل ۷. تصاویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده حاصل از پودر مولیدن: (الف) نانو، (ب) میکرو.

نانو پودر مولیدن حاصله به صورت خوشه‌هایی با اندازه کم‌تر از ۲۰۰ نانومتر، شامل مقدار زیادی مساحت سطحی شامل سطح مشترک‌ها و مرزخانه‌ها می‌باشد. با شروع تفجوشی، سطح مشترک بین دانه‌های کوچک خوشه‌ها با نفوذ سطحی به مرزخانه‌ها منتقل می‌شوند. این مرزخانه‌ها مسیرهای اصلی نفوذ برای مرحله اول تفجوشی می‌باشند. بنابراین تاثیر نانو پودر بر تفجوشی به وضوح در مرحله اول تفجوشی دیده می‌شود. کیم و همکارانش [۱۳] ثابت کرده‌اند که در مرحله اول تفجوشی نانو پودر، نفوذ مرز دانه‌ای با انرژی اکتیواسیون کم (۱۸۰ کیلوژول در مقایسه با ۳۴۵ کیلوژول برای پودر میکرو) غالب است. این نتایج نشان می‌دهد که نانو پودر به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به پودر میکرو فعال است. با بیان دقیق‌تر، سطح تماس بیشتر در ذرات نانو، تفجوشی را با تغییر مکانیزم حاکم از نفوذ حجمی به نفوذ مرزخانه‌ای بهبود می‌دهد. نفوذ حجمی اساساً به تعداد جاهای خالی تعادلی وابسته است که با دما افزایش می‌یابد اما نفوذ مرزخانه‌ای با کسر مرزخانه‌ها کنترل می‌شود.



شکل ۶. نتایج آنالیز PSA برای (الف) پودر آسیا شده احیا شده (ب) پودر آسیا نشده احیا شده.

### ۲-۳- بررسی نمونه‌های تفجوشی شده

شکل ۷ تصویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده حاصل از پودرهای مولیدن نانو (آسیا/احیا شده) و میکرو (آسیا نشده/احیا شده) را نشان می‌دهد. اندازه دانه در نمونه حاصل از تفجوشی نانو پودر ۱/۵ میکرومتر و چگالی نمونه‌ها ۹۵٪ و ۷۵٪ اندازه‌گیری شد. دمای تفجوشی با کاهش اندازه ذرات از رابطه ۲ محاسبه می‌شود که در آن انرژی اکتیواسیون، K ثابت گاز و m ثابتی است که به نوع فرآیند انتقال ذرات وابسته است.  $D_1$  و  $D_2$  اندازه ذرات در دمای  $T_1$  و  $T_2$  می‌باشد [۶].

$$T_2 = \frac{1}{\left[ \left( \frac{1}{T_1} \right) - \left( k_n / Q \ln \left( \frac{D_2}{D_1} \right) \right) \right]} \quad \text{رابطه (۲)}$$

اگر  $D_2$  کم‌تر از  $D_1$  باشد بر اساس رابطه ۲ دمای تفجوشی  $T_2$  نیز کم‌تر از دمای تفجوشی  $T_1$  خواهد بود. در نتیجه دمای تفجوشی نانو پودر به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. بنابراین قابلیت تفجوشی نانو پودر مولیدن تولید

می شوند.

۵. در نمونه های تفجوشی شده حاصل از پودرهای مولیبدن نانو (آسیا/احیا شده) و میکرو (آسیا نشده احیا شده) به ترتیب چگالی ۹۵٪ و ۷۵٪ بدست آمد.

## مراجع

1. T.S. Srivatsan, B.G. Ravi, M. Petraroli, T.S. Sudarshan, "The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating nanopowders by plasma pressure compaction", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 20 (2002).
2. S.M. Tuominen, "Preparation and Sintering of Fine Molybdenum Powder" *Powder Technol.* 30 (1981) 73.
3. S. Majumdar, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava and I.G. Sharma, "Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM", *Acta Materialia* 57 (2009) 4158-4168.
4. K. Manukyan, D. Davtyan, J. Bossert, S. Kharatyan, "Direct Reduction of Ammonium Molybdate to Elemental Molybdenum by Combustion Reaction", *Chemical Engineering Journal*, Vol.168, No.2, (2011), pp 925-930.
5. *Specific Metals and Alloys*, ASM Handbook, ASM International, (1993), pp.558-584.
6. G. Kim, Y. J. Lee, D. G. Kim, Y. D. Kim, "Consolidation behavior of Mo powder fabricated from milled Mo oxide by hydrogen-reduction", *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008) 327-330.
7. G. Kim, H. G. Kim, "Densification behavior of Mo nanopowders prepared by mechanochemical processing", *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 401-405.
8. J. Orchotsky and M. Kaczynski, "The Kinetics of the Hydrogen Reduction of MoO<sub>3</sub> Powder", *Materials Science and Engineering*, 40 (1979) 245 - 250.
9. E. Lalik, "Kinetic analysis of reduction of MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub>", *Catalysis Today*, 169 (2011) 85-92.
10. R. Kapoor, S. Majumdar, I.G. Sharma, "A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo-TZM alloy", *Journal of Nuclear Materials* 385 (2009) 545-551.
11. P. Garg, S. J. Park and R. M. German, "Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007) 16-24.
12. V. Werner, M. Ortner, "Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 261-269.
13. S. H. Kim, D. G. Kim, M. S. Park, and Y. D. Kim, "Sintering Kinetics Analysis of Molybdenum Nanopowder in a Non-Isothermal Process", *Met. Mater. Int.* Vol. 17, No. 1 (2011), pp. 63-66.
14. Y. Kim, M.H. Hong, S.H. Lee, E.P. Kim, S. Lee, J.W. Noh, "The Effect of Yttrium Oxide on the Sintering Behavior and Hardness of Tungsten" *Met. Mat. Int.* 12 (2006) 245

جدول ۱ نتایج حاصل از سختی نمونه های تفجوشی شده را نشان می دهد. کیم و همکارانش [۶] با انجام تفجوشی پودر نانو و میکرو در دماهای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت به ترتیب سختی حدود ۲۳۴ VHN و ۱۸۷ را گزارش کردند.

اندازه ذرات کوچکتر و در نتیجه مرز دانه های بیشتر در نمونه تفجوشی شده از نانو پودر طبق رابطه هال پیچ سبب افزایش سختی می شود. همچنین افزایش چگالی نمونه تفجوشی شده حاصل از پودر نانو نسبت به نمونه حاصل از تفجوشی پودر میکرو سبب افزایش سختی می شود.

جدول ۱. نتایج حاصل از سختی سنجی نمونه ها.

پودر تفجوشی شده	چگالی نسبی (درصد)	سختی (ویکرز)
میکرو	۷۵	۱۵۰
نانو	۹۵	۲۰۶

## ۴- نتیجه گیری

با بررسی پودر MoO<sub>3</sub> قبل و پس از مراحل آسیابکاری و احیاء هیدروژنی نتایج زیر بدست آمد:

۱. اندازه پودر اکسید مولیبدن با افزایش زمان آسیاب کاهش می یابد. به طوریکه طی ۲۰ ساعت آسیاب مکانیکی با سرعت ۴۰۰ rpm از ۱۵ میکرون به کمتر از ۱۰۰ نانو متر کاهش می یابد.

۲. شرایط بهینه برای احیای نانو پودر مولیبدن، دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه و دبی گاز ۱ لیتر بر دقیقه و برای پودر میکرو در شرایط مشابه و زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد.

۳. تصاویر SEM از ذرات احیا شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه تقریباً در همه ذرات ترک و تخلخل نشان می دهد که باید کننده مدل هسته شکسته حاکم بر واکنش احیا می باشد.

۴. ذرات پودر میکرو مولیبدن تمایل به کروی شدن را با افزایش دمای احیا نشان می دهند. در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه ذرات به طور کامل کروی