

سنتز و مشخصه‌یابی نانوپودر کامپوزیتی Co/VC به روش مکانوشیمیایی و بررسی رفتار ترمودینامیکی واکنش

حسن شریفی^{۱*}، سیدمحمد رضوی^۲، دانیال داودی^۳

^۱دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی و مهندسی، شهرکرد، ایران.

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

^۳باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۵/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۸/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۸/۲۳

چکیده در این پژوهش تولید نانوپودر کامپوزیتی Co/VC از مواد اولیه V_2O_5 ، Co_3O_4 و گرافیت با استفاده از پودر منیزیم به عنوان عامل احیا به روش مکانوشیمیایی بررسی شد. برای این منظور مخلوط پودری مواد طبق واکنش استوکیومتری در یک آسیا سیاره‌ای پرانرژی با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ تحت اتمسفر گاز آرگون در زمان‌های مختلف آسیا شدند. پس از ۱۰ دقیقه آسیاکاری احتراق صورت گرفته و با توجه به نتایج XRD، منیزیم توانسته اکسیدهای کبالت و وانادیم را احیا کرده و خود به اکسید منیزیم تبدیل شود و از طرفی گرافیت نیز با وانادیم فلزی، کاربید وانادیم تشکیل داده و واکنش به طور کامل انجام گرفته است. با توجه به دمای آدیاباتیک واکنش ($T_{ad} \sim 3932$)، این واکنش از نوع خود پیش‌رونده دما بالا یا MSR می‌باشد. اندازه بلورک‌های کاربید وانادیم و کبالت نیز از روش ویلیامسون-هال محاسبه گردید که به ترتیب ۵۰ و ۱۰ نانومتر گزارش شده است. در نهایت فاز اکسید منیزیم نیز توسط فرآیند اسیدشویی با اسید کلریدریک ۹ درصد از سیستم حذف گردید و پودر کامپوزیتی Co/VC تولید شد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، مکانوشیمیایی، کاربید وانادیم، FE-SEM، MSR.

Synthesis and Characterization of the Composite Co/VC Nano Powder by Mechanochemical Method and Investigating the Reaction Thermodynamic Behavior

Hassan Sharifi^{1*}, Seyed Mohammad Razavi², Danial Davoodi³

¹University of Shahrekord, Faculty of Engineering, Shahrekord, Iran.

²Advanced Materials Researcher Center, Faculty of Materials Engineering, NajafAbad Branche, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

³Young Reserchers and Elite Club, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad ,Isfahan, Iran.

Abstract In the present study, production of the composite nano powder of Co/VC by mechanochemical method from Co_3O_4 , V_2O_5 , and graphite as the starting materials with magnesium as the reduction agent was investigated. For this purpose, the materials powder mixture was milled in accordance with stoichiometric reaction in a high energy ball mill with the ball-to-powder ratio of 20:1 under argon atmosphere for different durations. After 10min of milling, combustion occurred and the XRD results indicated that magnesium has reduced vanadium and cobalt oxides (V_2O_5 and Co_3O_4) and has changed into magnesium oxide; also, graphite has reacted with the metallic vanadium to form vanadium carbide, which means that the reaction has been completed. Based on the adiabatic temperature of the reaction ($T_{ad} \sim 3932$), the reaction was identified as a mechanically inducted self-sustaining one or MSR. The crystallite sizes of vanadium carbide and cobalt calculated by the Williamson-Hall equation were 50 and 10nm, respectively. Finally, the magnesium oxide phase was deleted from the system via leaching process in 0.9% hydrochloric acid and the composite powder of Co/VC was obtained.

Keywords: Nanocomposite, Mechanochemical, Vanadium carbide, FE-SEM, MSR.

۱- مقدمه

زیرکونیوم، نانوپودر کاربرد زیرکونیوم را به روش مکانوشیمیایی با عامل احیای منیزیم بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری و بدون انجام عملیات حرارتی تولید کنند. همچنین آن‌ها اثر منیزیم را بر سرعت انجام واکنش بررسی کردند که نتایج حاکی از آن بود با افزایش منیزیم نه تنها واکنش سریع‌تر اتفاق نمی‌افتد بلکه واکنش اصلاً انجام نمی‌شود. در پژوهشی دیگر از این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۱۵ [۱۴] آن‌ها موفق شدند نانو پودر کاربرد و انادیم را به روش مکانوشیمیایی از نوع MSR در مدت زمان بسیار کم (۸۰ دقیقه) که در مقایسه با کار دیگر محققان، که در زمان‌های ۲۱۶۰ دقیقه [۱۵] و ۱۴۴۰ دقیقه [۱۶] صورت گرفته بود، تولید کنند. آن‌ها کاهش زمان واکنش را به دلیل استفاده از کربن فعال که دارای سطح ویژه بالایی می‌باشد، گزارش نمودند. در سال ۲۰۱۲ پژوهشگران توانستند [۱۷] به روش مکانوشیمیایی اکسید کبالت را با عامل احیایی آلومینیم بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری و با فرآیند تکمیلی عملیات حرارتی در دمای 1000°C احیا کنند. آن‌ها همچنین رفتار حرارتی این واکنش را بررسی نمودند که با توجه به نتایج آنالیز DTA^{\dagger} فعال‌سازی مکانیکی در مدت زمان ۴۵ دقیقه باعث کاهش دمای واکنش از 1041°C به 869°C می‌گردد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته تولید مواد به روش مکانوشیمیایی به دلیل بالا بودن زمان‌های آسیاکاری باعث ورود ناخالصی‌ها در اثر برخورد گلوله‌ها به جداره‌های محفظه شده که از کیفیت پودر تولیدی می‌کاهد از طرفی به لحاظ اقتصادی زمان‌های طولانی آسیاکاری نیز می‌تواند غیرقابل توجیه باشد [۸]. کبالت یک زمینه فلزی بسیار متداول می‌باشد که اغلب در کامپوزیت‌های Co/ZrC ، Co/WC ، Co/VC و... به کار می‌رود. این دسته از کامپوزیت‌ها از خانواده سرامت‌ها می‌باشند و به عنوان هارد متال معرفی می‌شوند، که به دلیل سختی و مقاومت به سایش بالا و همچنین پایداری این کاربیدها در دمای بالا به عنوان ابزار برش و تیغه‌های تراش، قالب‌های کشش و پوشش سطوحی که تحت تاثیر نیروهای سایشی هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸-۲۰]. طبق بررسی‌های صورت گرفته، تاکنون این پودرهای کامپوزیتی به روش مکانوشیمیایی تولید نشده‌اند. هدف از این پژوهش تولید سریع نانوپودر کامپوزیتی

سنتز مکانوشیمیایی MCS^1 یکی از مهم‌ترین کاربردهای آلیاژسازی مکانیکی است که قابلیت تولید بسیاری از مواد پیشرفته از جمله کاربیدها، نیتريد‌ها، بوراید‌ها و نانو کامپوزیت‌ها را دارد [۱]. آسیاکاری 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 پرانرژی از مواد واکنش دهنده، در تماس با یکدیگر بوده و فرآورده‌های واکنش مانعی برای پیشرفت نیست و سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۲-۳]. واکنش‌های مربوط به کاهش ترکیب‌های فلزی را می‌توان بر اساس آنتالپی واکنش و شرایط آسیاکاری به دو گروه کلی تقسیم کرد. الف) واکنش‌هایی که آنتالپی بالایی دارند و در حین آسیاکاری رخ می‌دهند ($T_{ad} > 1800\text{ K}$). البته این مقدار در بعضی از مقالات 2100 K گزارش شده است ب) واکنش‌هایی که آنتالپی کمی دارند و در حین انجام آسیاکاری به آسانی رخ نمی‌دهند و نیاز به عملیات بعدی و یا زمان‌های بسیار طولانی آسیاکاری 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 [۴-۵]. انجام واکنش‌های احتراقی در حین فرآیند آسیاکاری شرایط لازم برای سنتز محصول در کمترین زمان و به صورت ناگهانی را فراهم می‌آورد که منجر به سنتز مواد به روش در اصطلاح، سنتز خودپیش‌رونده دمای بالا به طور مکانیکی تحریک شده، می‌شوند که در این صورت با عبارت MSR^2 شناخته می‌گردند [۶-۷]. این روش را می‌توان ترکیبی از فرآیند های سنتز خودپیش‌رونده دما بالا SHS^3 و مکانوشیمیایی دانست [۸]. براساس دیاگرام فازی V-C کاربرد و انادیم دارای فازهای مختلفی از جمله VC، V_2C ، V_8C_7 ، V_3C_4 و V_6C_5 می‌باشد [۹]. کاربرد و انادیم دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی نظیر هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، سختی بالا، مقاومت به سایش عالی و استحکام دمای بالا می‌باشد [۱۰-۱۲]. گروهی از پژوهشگران در سال ۲۰۱۵ [۱۳] توانستند از اکسید

¹Mechanochemical Synthesis²Mechanically-induced self-propagating reaction³Self-propagation of high temperature synthesis⁴differential thermal analysis

مقدار کرنش شبکه، رابطه ویلیامسون- هال مطابق رابطه (۲) به کار گرفته شد. در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس برحسب نانومتر، d اندازه بلورک برحسب نانومتر، A ثابت است که در بیشتر مواقع برابر با ۱ می باشد. β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان)، ε کرنش شبکه و θ زاویه براگ می باشد [۱۳].

$$\beta \cos\theta = 0.98\lambda/d + 2A \varepsilon \sin\theta \quad (۲)$$

در نهایت جهت حذف فاز اکسید منیزیم که به عنوان یک محصول جانبی این واکنش محسوب می گردد، از محلول اسید کلریدریک با دو غلظت متفاوت ۱۸ و ۹ درصد در مدت زمان ۳۰ دقیقه و دمای 70°C استفاده شد.

جدول ۱. مشخصات مواد مصرفی.

اندازه ذرات پودر (μm)	خلوص	شرکت سازنده	نماد شیمیایی	نام ماده	ردیف
150	99.8%	Merck	Co_3O_4	اکسید کبالت	۱
250	99.7%	Merck	V_2O_5	اکسید وانادیم	۲
300	99.8%	Merck	Mg	منیزیم	۳
0.3	95%	Merck	C	گرافیت	۴

جدول ۲. جزئیات و مشخصات فرآیند آسیاکاری.

مدل دستگاه	FP2
سرعت چرخش آسیا (rpm)	۶۰۰
جنس محفظه آسیا	فولاد پر کروم
حجم محفظه (ml)	۱۲۵
جنس گلوله ها	فولاد پر کربن
تعداد گلوله ها	۵
قطر گلوله ها (mm)	۲۰
نسبت وزنی پودر به گلوله	۲۰:۱
وزن کل پودر (gr)	۶/۶
آتمسفر محیط آسیا کاری	Ar

Co/VC که به عنوان یک هاردمتال^۱ شناخته می شود، از مواد اولیه اکسیدی با عامل احیای منیزیم به روش مکانوشیمیایی و بدون انجام عملیات حرارتی می باشد.

۲- روش تحقیق

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) آورده شده است. مخلوط پودری اکسید کبالت، اکسید وانادیم، منیزیم و کربن با نسبت مولی (۱:۱:۹:۲) در یک آسیا سیاره ای پرنرزی تحت آتمسفر آرگون (خلوص ۹۹.۹۹٪) با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۲۰ ساخت شرکت فراپژوهش زاینده رود اصفهان صورت گرفت. در جدول (۲) جزئیات فرآیند آسیاکاری آورده شده است. جهت بررسی رفتار ترمودینامیکی و محاسبات مربوط به انرژی آزاد، آنتالپی تشکیل و دمای آدیباتیک واکنش های صورت گرفته در سیستم، از نرم افزار HSC Chemistry^۵ و مطابق رابطه (۱) استفاده گردید.

$$\Delta Q = -\Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_m} \sum C_p(\text{Solid}) \cdot dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} \sum C_p(\text{Liquid}) \cdot dT = 0 \quad (۱)$$

که در این رابطه C_p ، ΔH_{298}^0 ، ΔQ و ΔH_m به ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه، تغییر آنتالپی استاندارد تشکیل در دمای ۲۹۸ درجه کلوین واکنش، گرمای کلی واکنش و تغییرات گرمای نهان ذوب می باشد [۷ و ۲۱]. برای بررسی روند تغییرات فازی در زمان های مختلف آسیاکاری و بررسی میزان پیشرفت احیا از دستگاه پراش پرتوایکس مدل Philips-PW30-40 استفاده شد. ولتاژ مورد نیاز در دستگاه ۳۰ کیلووات و جریان اعمالی ۳۰ میلی آمپر بود. در کلیه آزمایش ها از اشعه ایکس تک موج $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱،۵۴۰۵ آنگسترم و برای شناسایی فازها نیز از نرم افزار X'Pert-MPD^۲ استفاده گردید. جهت بررسی ورود ناخالصی ها بر اثر فرآیند آسیاکاری و همچنین مورفولوژی پودر کامپوزیتی تولیدی از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی FE-SEM^۲ مدل Cam Scan MV2300 استفاده شد. همچنین برای به دست آوردن اندازه بلورکها و

^۱ Hard metal

^۲ Field emission scanning electron microscopy

۳- بحث و نتایج

جدول ۳. دمای آدیباتیک واکنش‌های صورت گرفته در سیستم کامپوزیتی Co/VC

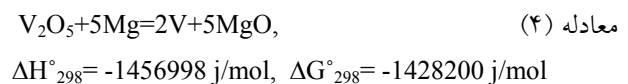
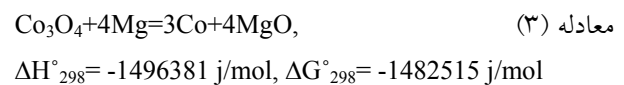
No	Reactions	T _{ad} (K)
۳	Co ₃ O ₄ +4Mg=3Co+4MgO	۳۸۷۸
۴	V ₂ O ₅ +5Mg=2V+5MgO	۴۱۸۹
۵	2V+2C=2VC	۲۲۱۵
۶	Co ₃ O ₄ +V ₂ O ₅ +9Mg+2C=3Co+2VC+9MgO	۳۹۳۲

۳-۲- بررسی روند تغییرات فازی

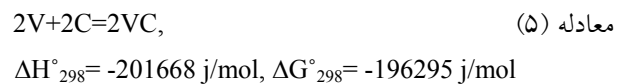
شکل (۱) تغییرات پراش پرتو ایکس مخلوط پودری مواد اولیه را با افزایش زمان آسیاکاری نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در زمان ۵ دقیقه هیچ محصولی تولید نشده و همچنان مواد اولیه به صورت اکسیدی می‌باشند. اما با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۰ دقیقه، واکنش احتراقی (انفجار) در درون محفظه آسیا اتفاق افتاده و منیزیم طبق واکنش‌های (۳ و ۴) توانسته کبالت و وانادیم را احیا و خود به اکسید منیزیم تبدیل شود و از طرفی گرافیت نیز با وانادیم فلزی طبق واکنش (۵) فاز کاربید وانادیم را تولید کند و محصولات مورد نظر یعنی کبالت، کاربید وانادیم و اکسید منیزیم به طور کامل تولید شوند. یکی از مشکلات فرآیند مکانوشیمیایی ورود ناخالصی‌ها بر اثر برخورد مکرر گلوله‌ها به جداره محفظه می‌باشد. از طرفی هرچه قدر که زمان آسیاکاری طول بکشد ورود این ناخالصی به پودر در حال تولید بیشتر می‌شود. حال با توجه به کوتاه بودن زمان تولید این کامپوزیت (حدود ۱۰ دقیقه) می‌توان گفت که از کمترین مقدار ناخالصی ناشی از برخورد گلوله‌ها به جداره محفظه برخوردار است [۸]. از طرفی آنالیز EDX که در شکل (۲) آمده صحت این حرف را تایید می‌کند. جدول (۴) مشخصات مواد اولیه و مواد تولید شده را در مرکز بین‌المللی داده‌های پراش (ICDD) نشان می‌دهد.

۳-۱- بررسی رفتار ترمودینامیک سیستم

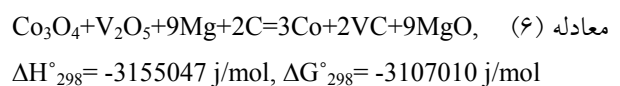
مکانیزم تولید کامپوزیت Co/VC توسط فرآیند مکانوشیمیایی را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود. در اولین مرحله ابتدا اکسید کبالت (Co₃O₄) مطابق واکنش (۳) و اکسید وانادیم (V₂O₅) مطابق واکنش (۴) توسط منیزیم احیا شده و تولید کبالت و وانادیم فلزی می‌دهد که حاصل این واکنش‌ها آزاد شدن به ترتیب 1496381 j/mol و 1456998 j/mol گرما می‌باشد.



در مرحله بعد (واکنش ۵) وانادیم فلزی احیا شده با گرافیتی که در محیط آسیا وجود دارد تولید فاز کاربید وانادیم می‌دهد. حاصل این واکنش آزاد شدن 201668 j/mol گرما می‌باشد.



و نهایتاً شکل کلی واکنش‌های ارائه شده در بالا به صورت (واکنش ۶) می‌باشد که با آزاد شدن 3155047 j/mol گرما همراه می‌باشد.

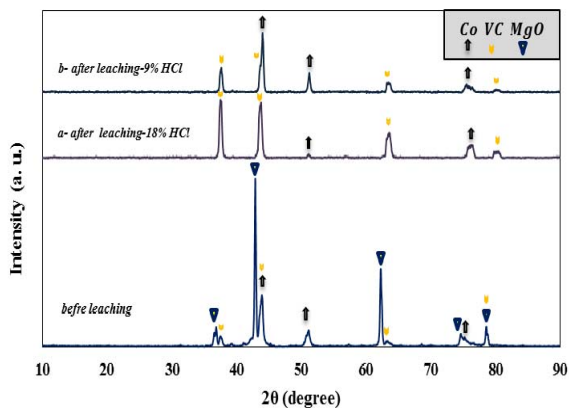


با توجه به واکنش‌های بالا و محاسبات انجام شده، این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی انجام شدنی هستند و همراه با آزاد شدن گرمای زیادی می‌باشند. همچنین با استفاده از معادله (۱) دمای آدیباتیک واکنش‌های (۳-۶) محاسبه گردید که نتایج در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به دمای آدیباتیک و همچنین گرمای آزاد شده، نشان می‌دهد که این واکنش‌ها به صورت MSR بوده و همراه با احتراق صورت می‌گیرد [۲].

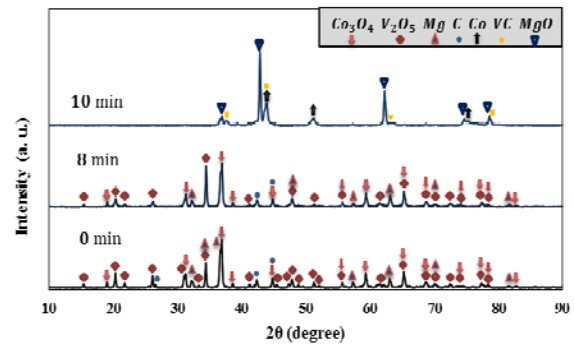
پراش پرتو ایکس پودر تولیدی قبل و بعد از اسیدشویی در دو غلظت متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (۲a) ملاحظه می‌شود، اسیدشویی پودر کامپوزیتی با غلظت ۱۸٪ باعث حذف کامل فاز اکسید منیزیم گردیده اما بخش زیادی از کبالت نیز در درون اسید حل شده است. این موضوع را می‌توان از کاهش شدت پیک‌های مربوط به کبالت فهمید. برای رفع این مشکل با کاهش غلظت اسید از ۱۸٪ به ۹٪ عملیات اسیدشویی مجدد انجام شد که با توجه به شکل (۳b) و آنالیز EDX از پودر تولیدی بعد از فرآیند اسیدشویی شکل (۴) مشاهده می‌شود که فاز اکسید منیزیم به طور کامل حذف و پیک‌های مربوط به پودر کامپوزیتی Co/VC به طور کامل ظاهر شده است.

جدول ۴. مشخصات مواد مصرفی و فازهای تولید شده در مرکز بین‌المللی داده‌های پراش (ICDD).

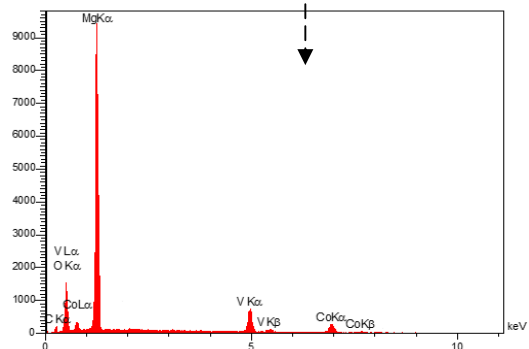
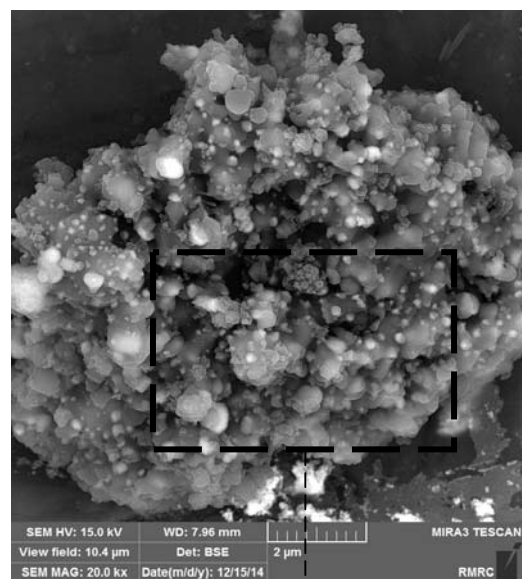
ردیف	نوع فاز	ICDD
۱	V ₂ O ₅	ICDD PDF #041-1426
۲	Co ₃ O ₄	ICDD PDF #074-2120
۳	Mg	ICDD PDF #004-0770
۴	C	ICDD PDF #025-0284
۵	Co	ICDD PDF #015-0806
۶	VC	ICDD PDF #073-0476
۷	MgO	ICDD PDF #087-0651



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس بعد از ۱۰ دقیقه آسیابکاری، قبل از اسیدشویی، (a) بعد از اسیدشویی با غلظت ۱۸٪ (b) بعد از اسیدشویی با غلظت ۹٪.



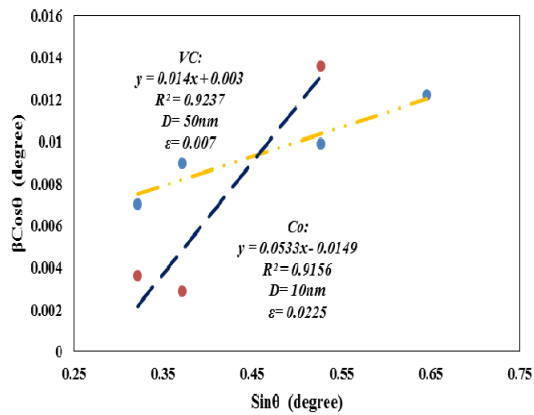
شکل ۱. تغییرات پراش پرتو ایکس مخلوط پودری Co₃O₄/V₂O₅/Mg/C در زمان‌های مختلف آسیابکاری.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی قبل از فرآیند اسیدشویی به همراه نمودار آنالیز EDAX از منطقه مشخص شده.

از آنجا که فاز MgO یک محصول جانبی مواد تولیدی است و هدف تولید پودر کامپوزیتی Co/VC می‌باشد، جهت حذف این فاز از محلول اسید کلریدریک (HCl) [۱۳-۱۴] در دو غلظت متفاوت ۱۸٪ و ۹٪ استفاده گردید. شکل (۲) الگوی

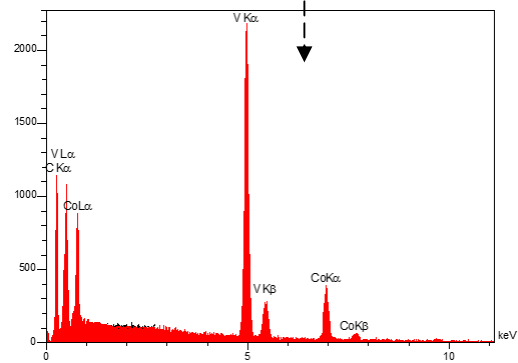
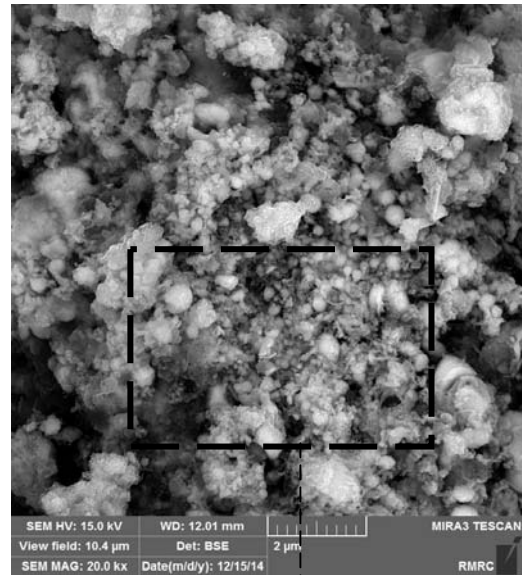
به اینکه اندازه بلورکها زیر ۱۰۰ نانومتر است، پودر کامپوزیتی تولیدی نانو ساختار می باشد.



شکل ۵. نمودار $\beta \text{Cos}\theta$ برحسب $\text{Sin}\theta$ برای پودر کامپوزیتی Co/VC شسته شده با اسید ۹٪.

۳-۴- بررسی مورفولوژی نانو پودر کامپوزیتی Co/VC

شکل (۶) تصاویر FE-SEM پودر کامپوزیتی قبل (a) و بعد از اسیدشویی (b) با اسید کلریدریک ۹٪ را نشان می دهد. از مقایسه این دو تصویر می توان تغییر در مورفولوژی ذرات را مشاهده کرد که از دلایل حذف فاز اکسید منیزیم بعد از اسیدشویی می باشد. همچنین تصویر بعد از اسیدشویی با توجه به اینکه فاز کاربید وانادیم، یک فاز سرامیکی است و ماهیت ترد دارد، ذرات آن به سمت کروی شدن میل پیدا نموده اند [۱۴] کبات که به عنوان یک فاز نرم شناخته می شود ذرات آن به سمت مورفولوژی ورقه ای میل پیدا کرده اند. از طرفی می توان به طور نسبی یکنواختی پراکندگی ذرات کاربید وانادیم در زمینه کبات را که یکی از مزیت های تولید کامپوزیت ها به روش مکانوشیمیایی [۱] می باشد، مشاهده نمود. همچنین اندازه ذرات پودر با توجه به تصویر پس از اسیدشویی زیر ۱۰۰ نانومتر می باشد که نشان دهنده نانو ذره بودن پودر کامپوزیتی می باشد.



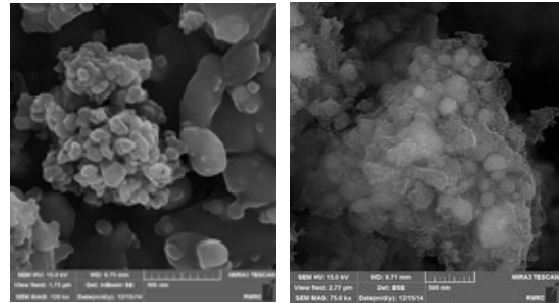
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی بعد از فرآیند اسیدشویی به همراه نمودار آنالیز EDAX از منطقه مشخص شده.

۳-۳- محاسبه اندازه بلورک کامپوزیت Co/VC

با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال و به کمک نرم افزار Sigma Plot12 [۲۲] که یک نرم افزار پیشرفته رسم نمودار و برازش منحنی است، جهت بالا بردن دقت و حذف خطا در اندازه گیری پهنای پیک ها، اندازه بلورک و کرنش شبکه کبات و کاربید وانادیم که الگوی پراش آن در شکل (۳) ملاحظه می شود، محاسبه گردید. برای به دست آوردن اندازه بلورک ها، داده های $\beta \text{Cos}\theta$ برحسب $\text{Sin}\theta$ برای پیک های مختلف کاربید وانادیم و کبات مطابق شکل (۵) رسم گردید. سپس از طریق معادله خط رسم شده برای هر کدام به ترتیب از روی شیب خط و عرض از مبدا، کرنش شبکه و اندازه متوسط بلورک ها محاسبه گردید که برای کبات اندازه بلورک ۱۰ نانومتر و کرنش شبکه ۰,۰۲۲۵ و برای کاربید وانادیم اندازه بلورک ۵۰ نانومتر و کرنش شبکه ۰,۰۰۷ گزارش شد. با توجه

International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 48, 102-107, 2014.

- Torabi, O., Golabgir, M. H., Tajizadegan, H., Torabi, H., "A study on mechanochemical behavior of MoO₃-Mg-C to synthesize molybdenum carbide". *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 47, 18-24, 2014.
- Mossino, P., "Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis", *Ceramics International*, 30, 311-332, 2004.
- Bandyopadhyay, D. K., Das, T. K., "Review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites", *Journal of Materials Science*, No. 37, 3881-3892, 2002.
- Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mater. Sci.*, 46, 1-184, 2001.
- Balaz, P., "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering", 1st ed. Springer Berlin, Heidelberg, Germany, 2008.
- Grigorieva, T., Korchagin, M., Lyakhov, N., "Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies", *KONA*, 20, 144-158, 2002.
- Lipatnikov, V.N., Gusev, A.I., Ettmayer, P., Lengauer, W., "Phase transformations in non-Stoichiometric vanadium carbide", *J. Phys. Condens. Matter.*, 11, 163-184, 1999.
- Oelerich, W., Klassen, T., Bormann, R., "Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg", *Journal Alloys Compd*, 322, L5-L9, 2001.
- Toth, L. E., "Transition Metal Carbides and Nitrides", *Academic Press*, New York, 1971.
- Pierson, H.O., "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides", *Noyes Publications*, Westwood, 1996.
- Davoodi, D., Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Emami, A. H., Salahshour, S., "A low temperature mechanochemical synthesis of nanostructure ZrC powder by amagnesiothermic reaction", *Ceramics International*, 7, 8397-8401, 2015.
- Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Davoodi, D., Beykzadeh, A. Chami, A., "Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical Combustion method", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 51, 1-5, 2015.
- Zhang, B., Li, Z. Q., "Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying", *J. Alloys Compd.* 392, 183-186, 2005.
- Hosseini-Zadeh, Razavi, M., Safa, M., Abdollahi, A., Mirzaee, O., "Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nano scale during mechanical alloying", *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.010> (in press).
- Hosseini, S. N., Karimzadeh, F., Enayati, M. H., "Mechanochemical synthesis of Al₂O₃/Co nanocomposite by aluminothermic reaction", *Journal of Advanced Shao, G., Shi, X., Duan, X., Yan, L., "Ultrafine hardmetals prepared by WC-10 wt.%Co composite powder", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26, 242-250, 2007.
- Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., Lachmann, F., Vukovic, M., "Cobalt capping on WC-Co hard metals. Part II: A technology for fabrication of Co coated articles during sintering", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 42, 136-141, 2014.
- Mandel, K., Radajewski, M., Kruger, L., "Strain-rate dependence of the compressive strength of WC-Co hard



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی در مقیاس ۵۰۰ نانومتر (a) قبل از فرآیند اسید شویی (b) بعد از فرآیند اسید شویی در اسید کلریدریک ۹٪.

۴- نتیجه گیری

۱. نانو پودر کامپوزیتی Co/VC از مواد اولیه اکسیدی به روش مکانوشیمیایی در کمترین زمان ممکن و برابر با ۱۰ دقیقه تولید شد.
۲. اکسید منیزیم که محصول جانبی واکنش می باشد به طور کامل با اسید کلریدریک غلظت ۹٪ از سیستم حذف گردید.
۳. دمای آدیاباتیک واکنش ۳۹۳۲ K می باشد که نشان دهنده واکنش از نوع MSR می باشد و با توجه به آنتالپی بالای واکنش (-3155047 j/mol) سنتز به طور احتراقی صورت گرفت.
۴. اندازه بلورک های کبالت و کاربید وانادیم پس از اسیدشویی به ترتیب ۵۰ و ۱۰ نانومتر گزارش گردید که نشان می دهد پودر کامپوزیتی تولید شده نانو ساختار می باشد.
۵. با توجه به تصاویر FE-SEM مورفولوژی ذرات کاربید وانادیم به سمت کروی میل پیدا کرده و به صورت یکنواخت در زمینه کبالت پراکنده شده اند و مورفولوژی کبالت به صورت ورقه ای می باشد. همچنین اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر بوده که نشان می دهد پودر کامپوزیتی علاوه بر نانساختار بودن، نانو ذره نیز می باشد.

مراجع

- Suryanarayana, C., "Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, S229-S234, 2011.
- Torabi, O., Ebrahimi-Kahrizangi, R., Golabgir, M. H., Tajizadegan, H., Jamshidi, A., "Reaction chemistry in the Mg-B₂O₃-MoO₃ system reactive mixtures".

۲۲. د. داودی، ا. ح. امامی و ع. سعیدی، "تولید و مشخصه یابی نانو ساختار آلومینیوم 7014 به روش آلیاژسازی مکانیکی"، مجله مواد و فناوریهای پیشرفته، شماره ۳، ۷۹-۸۷، ۱۳۹۳.
- metals", *Materials Science and Engineering: A*, 612, 115-122, 2014.
20. Takacs, L., "Self-sustaining reactions induced by ball milling: an overview", *International Journal SHS*, 18, 276-282, 2009.
21. Kubaschewski, O., Alcock, C. B., Spencer, P. J., *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1993.