

تهیه نانو پودر کامپوزیتی Co_3W/Cu به روش مکانیکی - شیمیایی

بهزاد کوزه‌گر کالچیⁱ؛ رسول صراف مأموریⁱⁱ

چکیده

در این تحقیق سنتز نانو پودر کامپوزیتی Co_3W/Cu با نسبت نهایی $Co_{50}W_{40}Cu_{10}$ بر اساس ترکیب بین فلزی Co_3W به روش مکانیکی - شیمیایی مورد بررسی گرفته است. این پودر با استفاده از آسیای پر انرژی ماهواره‌ای از مخلوط پودرهای Co_3O_4 ، WC و CuO با خلوص ۹۹/۹ درصد و احیای مخلوط پودرها در محیط هیدروژن ساخته شد. پودرها طی فرایند آسیا، در سرعت چرخشی ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ و در مدت زمان‌های ۱ تا ۴ ساعت شدند. در ادامه، عملیات احیای مخلوط پودرها در دماهای $850-1100^\circ C$ به مدت ۱ ساعت در کوره تیوبی، منجر به تولید نانو پودرهای کامپوزیتی Co_3W/Cu بر اساس ترکیب بین فلزی Co_3W با میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر شد.

کلمات کلیدی

نانو پودر کامپوزیتی، ترکیب بین فلزی Co_3W ، فرایند مکانیکی - شیمیایی، آسیای ماهواره‌ای، احیای هیدروژنی

Mechano-Chemical Synthesis of Co_3W/Cu Composite Nanopowders

B. Koozegar-Kaleji; R. Sarraf- Mamoory

ABSTRACT

In this research, mechano-chemical synthesis of Co_3W/Cu composite nanoparticles on Co_3W based intermetallic compound was investigated. Powder mixture of Co_3O_4 , WC and CuO (99/9 % purity) were first milled by high energy planetary ball mill and decline in hydrogen reduction system.

During ball mill, powder mixtures at 200rpm, ball to powder ratio (BPR) 15 and time 1 to 4 hours. Synthesis of composite nanopowders on Co_3W based intermetallic compound with mean particle size of 30 nm occurred during reduction process at $850-1100^\circ C$ in tube furnace for 1 hour.

KEYWORDS

Composite Nanopowder, Co_3W Intermetallic Compound, Mechano-Chemical Process (MCP), Planetary Mill and Hydrogen Reduction.

۱- مقدمه

روش‌های متداول سنتز نانو پودرهای کامپوزیتی و آلیاژی شامل چگالش در حضور گاز خنثی، انجماد سریع، فرایند پاشش، کریستاله شدن فاز آمورف، نشست الکترولیتی و فرایند آلیاژسازی مکانیکی است. از میان این روش‌ها، سنتز مکانیکی با استفاده از یک آسیای پر انرژی، به دلیل سادگی فرایند، همواره مورد توجه محققان بوده است. فرایندهایی از قبیل آلیاژسازی مکانیکی (MA)^۱، فرایند مکانیکی - شیمیایی (MCP)^۲ و فعال سازی مکانیکی از این دسته‌اند [۱]-[۳]. ولی ایجاد کرنش‌های داخلی و ایجاد ناخالصی

ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس: Email: bkaleji@yahoo.com

ⁱⁱ - عضو هیات علمی، دانشیار گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس: Email: rsarrafm@modares.ac.ir

در جریان آسیا و لزوم کنترل نمودن اتمسفر آسیا به سبب استفاده از مواد اولیه فلزی با خلوص بالا، استفاده از این روش را با محدودیت‌هایی مواجه کرده است [۳].

برای اجتناب از این محدودیت‌ها در حین فرایند اشاره شده، استفاده از روش جدیدی به نام روش مکانیکی- شیمیایی ضروری است. این روش به خاطر استفاده از نمک‌ها و اکسیدهای پایدار به عنوان مواد اولیه و احیای هیدروژنی مخلوط آسیا شده آنها، جایگزینی مناسب برای فرایند آلیاژسازی مکانیکی است. قابلیت بالای این روش در اختلاط همگن پودرهای اولیه در جریان آسیای پر انرژی، بی‌نیاز از کنترل اتمسفر آسیا به علت استفاده از نمک‌ها، اکسیدها و کاربیدهای پایدار اولیه در مرحله آسیا، هزینه کم و مدت زمان بسیار کمتر آسیا در مقایسه با روش آلیاژسازی مکانیکی، سبب استفاده روز افزون از این روش شده است. سهولت ایجاد محیط هیدروژنی و بازده بالای آن در احیای ترکیبات اکسیدی و کاربیدی پایدار اولیه و پیشرفت نفوذ با کمترین میزان آگلومره شدن، از دیگر مزایای این روش به شمار می‌رود [۴]، [۵].

به علت توانایی مغناطیس شونده‌گی بالای کبالت، این خاصیت در آلیاژها و کامپوزیت‌های دوگانه کبالت- مس و کبالت- تنگستن نیز مشاهده می‌شود. همچنین مقاومت در برابر سایش بالای آلیاژهای پایه کبالت و پایه کبالت- تنگستن قابل توجه است [۶].

احیای هیدروژنی اکسیدهای فلزی، یکی از روش‌های قابل قبول برای تولید مواد کامپوزیتی است. همچنین احیای هیدروژنی یکی از روش‌های تولید مستقیم پودرهای کامپوزیتی فلزی با ترکیب یکنواخت گزارش شده است.

در این تحقیق سعی شده است که به روش مکانیکی- شیمیایی پودر آلیاژی $\text{Co}_3\text{W}/\text{Cu}$ بر پایه ترکیب بین فلزی Co_3W در اندازه نانومتری در کشور تولید گردد. این پودر می‌تواند در ساخت سیم‌های برش الماسه جهت برش سنگ معادن مورد استفاده قرار گیرد.

۲- مراحل آزمایشگاهی

اکسید کبالت ($\text{Co}_3\text{O}_4 < 1/91 \mu\text{m}$)، اکسید مس (μm) $\text{CuO} < 1/54$) با خلوص بالاتر از ۹۹/۹ درصد تولید شده توسط شرکت مرک و کاربید تنگستن ($\text{WC} < 0/83 \mu\text{m}$) تهیه شده از شرکت الماسه ساز با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان مواد اولیه به کار برده شد.

به منظور تولید نانو پودرهای کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{W}/\text{Cu}$ از روش

مکانیکی - شیمیایی دو مرحله‌ای استفاده شده است. در مرحله اول، مخلوط پودرها در یک آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای (Planetary Ball Mill) ساخت شرکت Fritch آلمان آسیا شد. فرایند آسیا کردن در یک ظرف از جنس فولاد ضد زنگ به همراه گلوله‌های فولادی با قطرهای ۱، ۲ سانتیمتر، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ و سرعت چرخشی ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ ساعت انجام شد. به منظور بررسی روند خرد شدن پودرها، نمونه برداری برای تعیین اندازه ذرات در دوره‌های زمانی ۱ ساعت از درون ظرف انجام شد و توسط دستگاه اندازه‌گیری توزیع اندازه ذره لیزری (LPSA) ساخت شرکت Fritch آلمان مدل Analysette 22، میانگین اندازه ذرات (d_{50}) اندازه‌گیری شد.

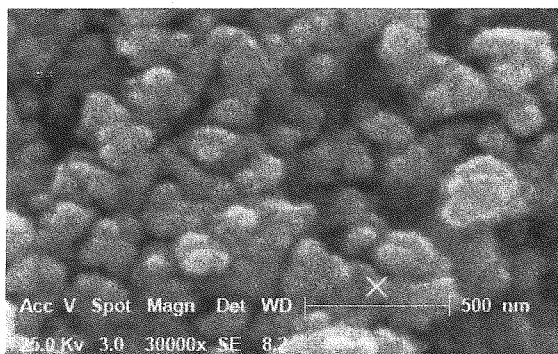
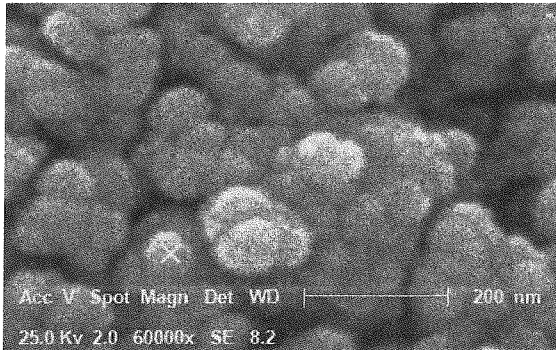
در ادامه، عملیات احیای مخلوط پودرها در یک کوره تیوبی 1200°C با محیط هیدروژنی با نرخ جریان ۲ لیتر بر دقیقه به همراه گاز حامل آرگون به انجام رسید. به منظور بررسی روند احیا شدن پودرها، عملیات احیا در سه دمای 850°C ، 900°C و 1100°C صورت گرفت.

از دستگاه‌های تفرق اشعه ایکس (XRD) فلیپس مدل MPD- XPERT ($\lambda = 0/154 \text{nm}$)، Cuka) برای تعیین میزان اکسید باقیمانده، عمق نفوذ احیا و فازهای کریستالی تشکیل شده در طی فرایند احیا استفاده شد. همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سیستم فلیپس مدل XL30 SERIES برای بررسی مورفولوژی ذرات و TEM مدل JEOL 1200 EX برای تعیین اندازه و شکل واقعی ذرات مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

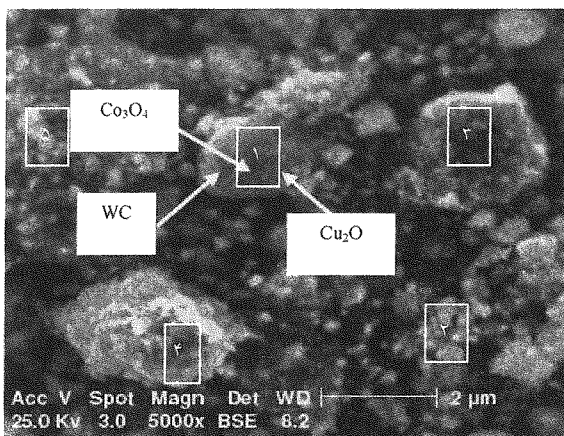
شکل (۱) الگوی خرد شدن مخلوط پودرها توسط LPSA را در شرایط آسیای ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ نشان می‌دهد. مطابق نمودار با افزایش زمان آسیا، ذرات ریزتر می‌شوند و میانگین اندازه ذرات (d_{50}) کاهش می‌یابد. تا زمانی که نیروی ضربه‌ای وارد شده از طرف گلوله‌ها به پودر بیشتر از مقاومت شکست ذرات باشد، روند خرد شدن ذرات ادامه می‌یابد. ولی زمانی که مقاومت شکست ذرات بر نیروی ضربه‌ای وارده از طرف گلوله‌ها غلبه کند، فرایند خرد شدن متوقف و ذرات بر اثر آگلومره شدن و چسبندگی ناشی از نیروهای واندروالس درشت می‌شوند. با توجه به شکل (۱) مخلوط پودرها در مدت زمان ۳ ساعت آسیا کمترین مقدار (d_{50}) را دارد.

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در نتایج



شکل (۲): تصاویر SEM از مخلوط

پودرها بعد از ۳ ساعت آسیا



شکل (۳): تصویر SEM-BSE از مخلوط پودرهای آسیا شده به مدت

۳ ساعت، سرعت چرخشی ۲۰۰ و BPR=۱۵

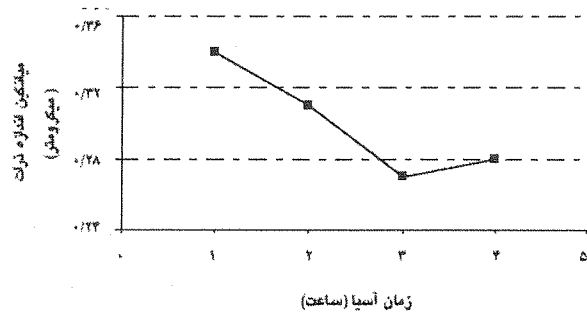
شکل (۴) الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) مخلوط پودرهای اولیه تهیه شده پس از آسیا به مدت ۳ ساعت، سرعت آسیای ۲۰۰ دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به همراه الگوی تفرق نمونه‌های احیاء شده در سه دمای ۸۵۰°C، ۹۰۰°C و ۱۱۰۰°C در مدت زمان ۱ ساعت در کوره تیوبی را نشان می‌دهد.

حاصل از دستگاه اندازه‌گیری توزیع اندازه ذره لیزری، آگلومره-های تشکیل شده از چند ذره به عنوان یک ذره مستقل شناسایی می‌شود، اندازه واقعی ذرات کوچکتر از اعداد گزارش شده در شکل (۱) است. به عبارت دیگر، میانگین اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر متغیر است.

شکل (۳) نشان دهنده تصویر SEM در حالت الکترون برگشتی^۴ است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری اشعه ایکس (EDX)^۵ از ۵ ناحیه مختلف از این تصویر در جدول (۱) آورده شده است.

همان گونه که در جدول مشاهده می‌شود، توزیع مواد اولیه در نواحی مختلف، بر اساس نسبت وزنی خواسته شده است و از هموزنیته خوبی برخوردار است. به عبارتی سه ماده اولیه به طور یکنواخت در تمامی نقاط بعد از ۳ ساعت آسیا، توزیع شده‌اند.

$$\text{rpm} = 200, \text{BPR} = 15$$



شکل (۱): الگوی خرد شدن مخلوط پودرها توسط LPSA

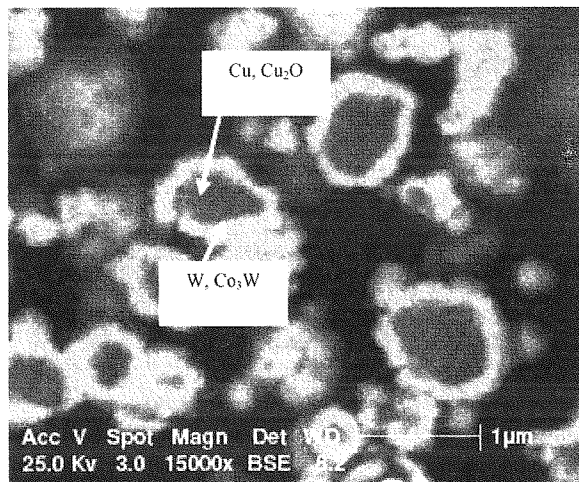
چون مواد اولیه این تحقیق از ۳ ماده اکسید کبالت، کاربرد تنگستن و اکسید مس تشکیل شده بود، هر یک از مواد عنصری آنالیز شده به وسیله EDX به صورت اکسیدی و کاربیدی و با توجه به نسبت استوکیومتری، محاسبه و در جدول گزارش شد.

جدول (۱): نتایج حاصل از EDX از ۵ ناحیه مختلف از شکل (۳)

مواد اولیه	ناحیه ۱	ناحیه ۲	ناحیه ۳	ناحیه ۴	ناحیه ۵
Co ₃ O ₄	۵۵	۵۴	۵۷	۵۷	۵۶
WC	۴۰	۳۷	۳۲	۳۳	۳۴
Cu ₂ O	۹	۱۰	۱۰	۱۰	۹

طور که انتظار می‌رفت، اکثر قله‌ها مربوط به ترکیب بین فلزی Cu_2O و Cu با ساختار هگزاگونال به همراه چند قله Cu_2O است. در این دما همه قله‌های مربوط به CoWO_4 در یکدیگر ترکیب و بر شدت قله‌های Co_3W افزوده می‌شود. با توجه به حلالیت بسیار ناچیز Cu و W در این محدوده دمایی، قله‌های مربوط به Cu و Cu_2O نیز مشاهده می‌شود.

شکل (۵) تصویر SEM-BSE مربوط به نمونه احیا شده در دمای 900°C را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، ذرات از دو فاز کریستالی مجزا در کنار هم و یا به صورت تداخل یافته‌اند. با توجه به آنالیز EDX، مغز ذرات که به رنگ تیره است، مربوط به مس و اکسیدهای احیا نشده مس است. لایه خارجی که به رنگ سفید است، ترکیبات تنگستن و Co_3W دارد.



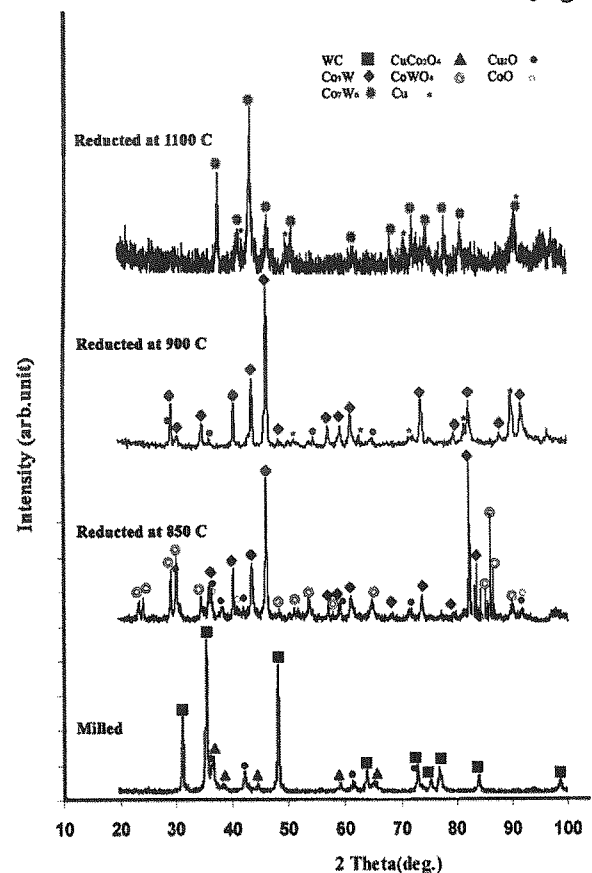
شکل (۵): تصویر SEM-BSE از نمونه احیا شده در 900°C

در دمای 1100°C با توجه به نتایج XRD مشاهده می‌شود که مواد از حالت کریستالی منظم خارج و احتمال حضور فازهای بی-نظم (disordered) زیاد می‌شود، بنابراین بهترین شرایط احیا با توجه به نتایج XRD در مدت زمان ۱ ساعت و دمای 900°C صورت گرفته است. دماهای پایین‌تر از 850°C به دلیل تجزیه نشدن WC و احتمال حضور قله‌های کربن در نتایج و همچنین دماهای بالاتر از 900°C به دلیل ذوب سطحی ذرات مس و احتمال سینترینگ فاز مایع با حضور ذرات مس و تشکیل فازهای ناخواسته از W-Co مثل Co_7W_6 ، مورد استفاده قرار نگرفته است.

شکل (۶) تصویر SEM از نمونه احیا شده در دمای 900°C را

الگوی به دست آمده از آنالیز XRD مخلوط پودرها در مدت زمان ۲ ساعت، نشان دهنده حضور قله‌های کاربید تنگستن، اکسید مختلط CuCo_2O_4 به همراه قله‌های تک ظرفیتی اکسید مس به صورت Cu_2O است. قله‌های اکسید مختلط فوق در زوایای نزدیک به موقعیت قله‌های اکسید کبالت قرار دارند.

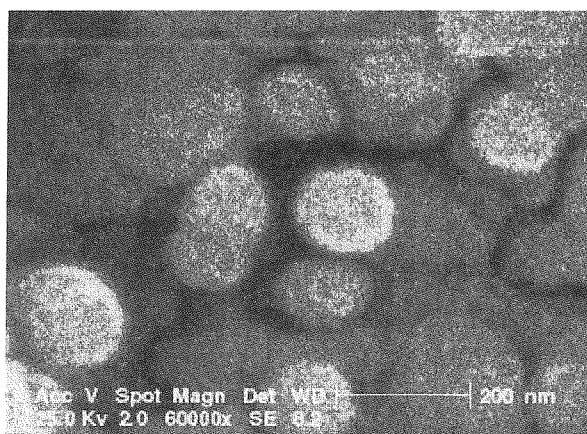
نمونه احیا شده در دمای 850°C شامل Co_3W ، CoWO_4 ، Cu_2O و CoO است. با توجه به نتایج XRD در این دما، اکثر ترکیبات هنوز به صورت اکسیدی وجود دارند و احیا به طور کامل اجرا نشده است. دلیل این امر شاید حضور کاربید تنگستن در ترکیب مخلوط پودرهاست، زیرا کاربید تنگستن در دماهای نزدیک 850°C به طور کامل تجزیه شده، کربن‌های آزاد شده به علت فعالیت بالاتر و تماس مستقیم با هیدروژن، بلادرنگ با آن واکنش می‌دهند و به صورت متان (CH_4) از کوره احیا خارج می‌شوند.



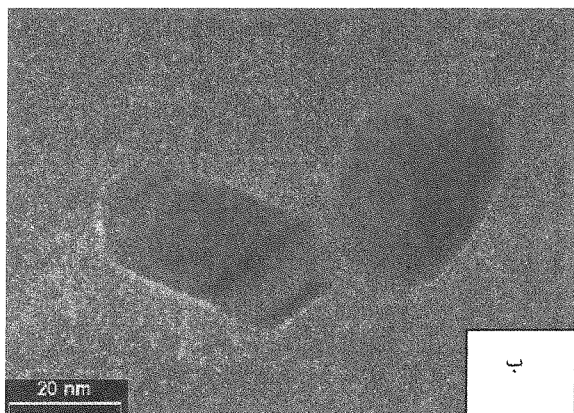
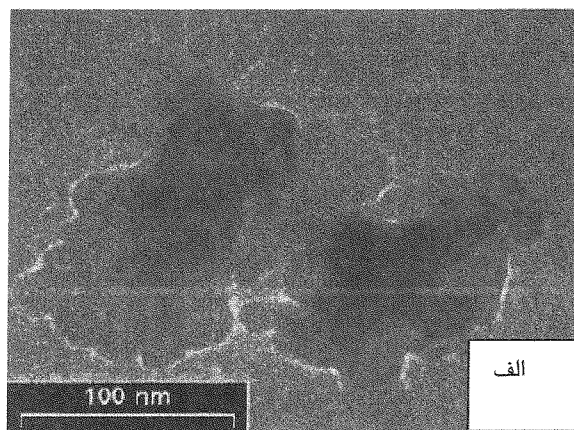
شکل (۴): الگوی XRD نمونه‌های مخلوط و احیا شده

در دمای 900°C ، با توجه به دیگرام دوتایی Co-W، همان

نشان می‌دهد. ذرات به دست آمده نشان دهنده توده‌های آگلومره از نمونه احیا شده، اما با ابعادی در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. توده‌های آگلومره تشکیل شده پس از فرایند احیا از نوع آگلومره‌های ضعیف ناشی از نیروی واندروالس بوده که در طی فرایند احیا به دلیل سطح ویژه بالای نانوپودر، به هم چسبیده‌اند.



شکل (۶): تصویر SEM نمونه احیا شده در دمای ۹۰۰°C و زمان ۱ ساعت



شکل (۷): تصاویر TEM (الف-ب) به همراه الگوی تفرق (ج) از نمونه احیا شده در دمای ۹۰۰°C

در شکل (۷-ج) الگوی تفرق نمونه احیا شده، دیده می‌شود. قسمت مرکزی الگوی تفرق (منطقه روشن) نشان دهنده اشعه‌های عبوری بیم الکترونی است که منجر به ایجاد تصویر می‌گردند و حلقه‌های روشن دور تا دور (Rings) نیز نشان دهنده صفحات کریستالی موازی‌اند که حاصل از پراش اشعه‌های برخورد کرده

شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نمونه احیا شده در دمای ۹۰۰°C را نشان می‌دهد. ذرات به دست آمده در شکل (۷-الف) به صورت توده آگلومره بوده، اندازه واقعی ذرات در محدوده ۱۰ تا ۵۰ نانومتر است. پودرهای سنتز شده بر پایه ترکیب بین فلزی Co_3W هستند که ساختار هگزاگونالی دارند. تصویر TEM شکل (۷-ب)، شکل تقریباً شش وجهی دو تا از این دانه‌ها را نشان می‌دهد. میانگین اندازه واقعی ذرات با توجه به تصاویر TEM در حدود ۳۰ نانومتر است و با استفاده از فرمول شرر^۷ عدد ۳۳ نانومتر به دست می‌آید که این دو تطابق خوبی دارند. فرمول شرر چنین است:

$$d = k\lambda / B \cos \theta$$

که در آن:

d = میانگین اندازه ذرات

λ = طول موج (۰/۱۵۴ nm)

B = پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (۰/۲۶۵ رادیان)

θ = زاویه تفرق (۲۳/۳۳°)

به کریستال هستند. این الگو نشان دهنده یک ساختار کریستالی است که با نتایج حاصل از XRD مطابقت دارد.

ع- نتیجه

۱- نانو پودر کامپوزیتی $\text{Co}_3\text{W}/\text{Cu}$ بر پایه ترکیب بین فلزی Co_3W به طور موفقیت آمیزی با روش MCP با استفاده از یک آسیای پر انرژی ماهواره‌ای طی ۳ ساعت آسیا و احیا

۵- مراجع

مخلوط پودرها در دمای 900°C به مدت ۱ ساعت در کوره تیوبی تولید شد.

۲- میانگین اندازه ذرات با استفاده از تصاویر TEM در حدود ۳۰ نانومتر و از فرمول شرر حدود ۲۳ نانومتر به دست آمد.

Baek-Hee Lee and Bong Su Ahn et al, microstructure and magnetic properties of nanosized Fe-Co alloy powders synthesized by mechanochemical and mechanical alloying process, *Materials Letters* 57, 2003, 1103-110.

Kari Korpiola, ph. D. Thesis, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy, 2004.

S. Hong, Fabrication of W-20 wt % Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity, *Materials Letters* 57 (2003) 2761-2767.

[۱] T. Raghu, Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001) 438-441.

[۲] C. Suryanarayana, 'Mechanical alloying and milling', *Progress in Materials Science*, 46, 2001, 1-184.

[۳] Baek-Hee Lee and Young Jung Lee et al., Synthesis of nano-sized Fe-Co alloy powders by chemical solution mixing of metal salts and hydrogen reduction, *Materials Letters*, 59, 2005, 3156-3159.

۶- زیر نویس ها

- ۱ Mechanical Alloying
- 2 Mechano-Chemical process
- 3 Laser Particle Size Analyzes
- 4 Back Scattered Electron
- 5 Energy Dispersive X-Ray
- 6 Transmission Electron Microscopy
- 7 Scherer Formulas

