

تأثیر میزان مولیبدن بر آمورف شدن نیکل با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی

محمدعلی اکبری^۱، زهره صادقیان^{*}، بهنام لطفی^۱

چکیده

در این پژوهش، نقش مولیبدن و میزان آن بر ایجاد ساختار آمورف در نیکل حین آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. به منظور آلیاژسازی مکانیکی از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پر انرژی استفاده شد. مخلوط پودرهای نیکل و مولیبدن خالص به عنوان مواد اولیه با دو سرعت آسیاب کاری متفاوت و با اندازه‌های متفاوت گلوله‌های آسیاب تحت فرایند آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفت. مقدار مولیبدن در مخلوط پودر با دو نسبت اتمی ۲۰ و ۳۵ درصد اتمی در نظر گرفته شد. به منظور بررسی تغییرات ساختار پودر در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. مورفولوژی و ذرات پودر نهایی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده گردید. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش سرعت آسیاب و کاهش اندازه گلوله‌ها در فرایند آلیاژسازی مکانیکی و در مقدار بهینه مولیبدن، آمورف شدن کامل نیکل با استفاده از فرایند آلیاژسازی مکانیکی امکان پذیر است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، آلیاژ نیکل-مولیبدن، نیکل آمورف.

^۱ - گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

^{*} - نویسنده مسوول مقاله: z.sadeghian@scu.ac.ir

پیشگفتار

یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی کشور در سال‌های اخیر آلودگی گوگرد ناشی از سوخت بنزین و دود کارخانه‌ها بویژه صنایع پالایشگاهی می‌باشد. در کشورهای صنعتی پیشرفته سطح گوگرد موجود در سوخت‌ها بویژه بنزین بوسیله استانداردهای محدود کننده‌ای کنترل می‌شود، بطور مثال در کشور ژاپن از سال ۱۹۹۷ میزان مجاز گوگرد در بنزین کمتر از ۰/۰۵ درصد وزنی تعیین شده است [۱]. برای حذف آلاینده‌ی گوگرد به کاتالیست‌های گوگرد زداکه سطح این ماده را در کمترین میزان ممکن پایین بیاورند توجه ویژه‌ای شده است. یکی از مهمترین فرایندها در پالایش نفت، عملیات تصفیه هیدروژنی است که در آن هترواتم‌هایی نظیر گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و اتم‌های فلزی از طریق واکنش‌های کاتالیستی حذف می‌شوند. کاتالیست‌های متعددی بر پایه فلزات انتقالی برای گوگرد زدایی و یا نیتروژن زدایی معرفی شده‌اند که کاتالیست‌های بر پایه نیکل یکی از مهمترین آنها می‌باشند [۲]. از آنجایی که عناصری مانند کبالت و مولیبدن نیز سولفیدهای پایداری ایجاد می‌کنند تأثیر وجود آنها و یا عناصر مشابه مورد توجه پژوهشگران بوده است [۳]. تغییر ترکیب و ساختار زیر لایه‌ای که کاتالیست بر روی سطح آن نشانده می‌شود، اضافه کردن یک یا چند نوع اتم دیگر به این نوع کاتالیست و یا افزایش تخلخل آن از جمله راهکارهای بهبود عملکرد کاتالیست‌ها می‌باشد [۴ و ۵]. گزارش شده است که افزودن مولیبدن به کاتالیست پایه نیکلی می‌تواند باعث افزایش طول عمر کاتالیست شود [۳]. روش‌های متعددی برای تولید آلیاژهای آمورف وجود دارد که از جمله می‌توان به انجماد سریع از حالت مذاب، رسوب بخار، روش پلاسما و یا پوشش‌دهی الکترولس اشاره کرد [۶-۸]. در تمام این روش‌ها ماده از حالت بخار یا مذاب سریعاً به حالت جامد تبدیل می‌شود. روش آلیاژسازی مکانیکی نیز از دیگر روش‌های تولید است که این مزیت را در مقایسه با روش‌های فوق دارد که ایجاد ساختار آمورف در حالت جامد و بدون نیاز به ذوب اجزا صورت می‌گیرد. علاوه بر محدوده وسیعتر ترکیب شیمیایی که در آن می‌توان ساختار آمورف بدست آورد،

روش آلیاژسازی مکانیکی نسبت به روش انجماد سریع ساده ترمی باشد [۶].

تولید آلیاژهای کاتالیستی نانو ساختار و آمورف نیکل - مولیبدن به دلیل افزایش مرزدانه‌ها و فصل مشترک‌ها و در نتیجه افزایش سطوح فعال، انجام واکنش‌ها و متعاقباً افزایش فعالیت‌های الکتروکاتالیستی آنها حائز اهمیت است. طبق مدل‌های ارائه شده برای وقوع پدیده آمورف شدن نسبت اندازه اتم ناخالصی به اتم شبکه مادر، انتالپی مخلوط شدن منفی اجزا (DH) و هم‌چنین ترکیب شیمیایی عوامل تعیین کننده هستند [۹]. بر اساس تحقیقات انجام شده، برای سیستم نیکل-مولیبدن انتالپی مخلوط شدن عدد منفی کوچکی بوده و نسبت ابعادی اتم مولیبدن به نیکل نیز از مقدار حداقل لازم کمتر است [۱۰ و ۱۱]. در شرایط تعادل ترمودینامیکی، حد انحلال مولیبدن در نیکل در دمای اتاق حدود ۱۷ درصد اتمی است این حد انحلال را می‌توان بوسیله آلیاژسازی مکانیکی به حدود ۲۷ تا ۳۰ درصد اتمی افزایش داد [۳].

بنابراین برای دستیابی به ساختار آمورف در شرایط آلیاژسازی مکانیکی در سیستم نیکل-مولیبدن باید مقدار بهینه‌ای از مولیبدن در ترکیب اولیه پودر اضافه شود [۳]. در تحقیقات پیشین آمورف سازی نیکل با افزودن مولیبدن و بور [۱۲] و یا با استفاده از کسر اتمی یکسان نیکل و مولیبدن ($Ni_{50}Mo_{50}$) گزارش شده است [۱۳ و ۱۴].

مواد و روش تحقیق

پودرهای نیکل و مولیبدن جهت آلیاژسازی مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. پودر نیکل ($<40\ \mu m$ ، ۹۹٪) و پودر مولیبدن ($<50\ \mu m$ ، ۹۹/۵٪) ساخت شرکت MERCK آلمان تهیه شد. مخلوط‌های پودر نیکل حاوی ۲۰ و ۳۵ درصد اتمی مولیبدن تحت آلیاژسازی مکانیکی

مکانیکی پیک‌های نیکل تغییر مکان بیش‌تری نشان داده- اند و پیک‌های مربوط به هر دو عنصر نیکل و مولیبدن پهن‌تر شده است. از سوی دیگر پیک‌های مربوط به مولیبدن بدون تغییر مکان در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شوند. آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{80}Mo_{20}$ با افزایش سرعت آسیاب کاری به 600 rpm تکرار شد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی پیک‌های مربوط به نیکل و مولیبدن افزایش پهنای و کاهش ارتفاع نشان داده‌اند و پیک‌های نیکل به زوایای کمتر تغییر مکان داشته‌اند. در این شرایط آلیاژسازی مکانیکی پس از ۲۰ ساعت آسیابکاری کاهش ارتفاع پیک‌های مولیبدن بیش‌تر از نمونه آلیاژسازی مکانیکی شده با سرعت 400 rpm بوده است که این پدیده را می‌توان بدلیل افزایش میزان انحلال مولیبدن در نیکل بدلیل انرژی بالاتر آسیاب دانست.

پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی از بین پیک- های مربوط به مولیبدن تنها شدیدترین پیک آن در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شود و سایر پیک‌های مربوط به مولیبدن ناپدید شده است. از سوی دیگر اثری از هاله آمورف واضح در اطراف بلندترین پیک نیکل مشاهده نمی- شود. نسبت اندازه اتم ناخالصی به اتم شبکه مادر برای ساختمان کریستالی fcc باید حداقل $0/68$ باشد تا اتم ناخالصی قابلیت به هم‌زدن نظم پرمانه در شبکه فاز مادر را داشته باشد و این نسبت برای آلیاژ نیکل مولیبدن کمتر از مقدار ذکر شده است. بعلاوه برای سیستم نیکل - مولیبدن انتالپی مخلوط شدن عدد منفی کوچکی است [۱۰]. در اغلب سیستم‌ها فاز آمورف در محدوده خاصی از ترکیب شیمیایی دارای انرژی آزاد کمتر از فاز کریستالی است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برای وقوع آمورف شدن به یک مقدار حداقل از عنصر حل شونده نیز نیاز است که این مقدار بسته به نوع سیستم آلیاژی متفاوت خواهد بود [۳]. با توجه به نتایج بدست آمده بنظر می‌رسد حضور ۲۰ درصد اتمی مولیبدن حین آلیاژسازی مکانیکی نیکل به تنهایی نمی‌تواند حتی با افزایش انرژی آسیاب منجر به آمورف شدن نیکل شود.

با افزایش میزان مولیبدن در مخلوط پودر اولیه تا ۳۵ درصد اتمی فرایند آلیاژسازی مکانیکی تکرار شد. شکل ۳

قرار گرفت. به منظور انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای آزمایشگاهی با سرعت چرخش دیسک 400 و 600 rpm استفاده شد. محفظه‌های آسیاب از جنس فولاد سخت پرکروم با حجم داخلی 400 cm^3 تهیه گردید. گلوله‌های آسیاب از جنس فولاد پرکروم با نسبت گلوله به پودر ۱۰ انتخاب شد و ۱۲ گلوله با قطر ۱۰ میلی متر یا ۵ گلوله با قطر ۱۵ استفاده شد. محفظه‌های آسیاب به دو شیر ورودی و خروجی مجهز بوده به منظور جلوگیری از اکسید شدن ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی، عملیات در اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد انجام شد.

به منظور شناسایی فازهای موجود در محصول پس از مراحل مختلف آلیاژسازی مکانیکی و سینترینگ از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. آزمایشهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس PHILIPS مدل PW1840 تحت ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس $Cu\text{ }k\alpha$ تکفام با طول موج $1/5406\text{ \AA}$ استفاده شد. اندازه گام $0/02$ درجه و زاویه روبش (2θ) بین ۳۰ تا ۱۱۰ درجه انتخاب شد. مرفولوژی و ریزساختار سطح مقطع ذرات پودر پس از فرایند آلیاژسازی مکانیکی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 1455 VP بررسی شد.

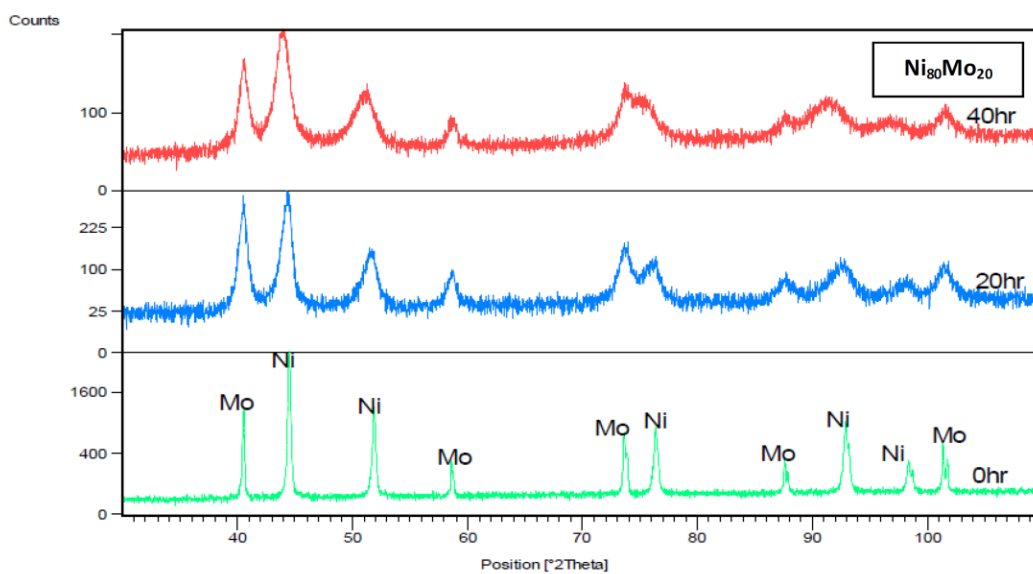
نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس بر روی پودرهای حاصل از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{80}Mo_{20}$ پس از ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیابکاری با سرعت چرخش آسیاب 400 rpm را نشان می‌دهد. پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی پهنای پیک‌های مربوط به نیکل و مولیبدن افزایش یافته است. این پدیده با کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه ناشی از ایجاد نابجایی‌ها، عیوب مرزهای دانه و هم‌چنین تشکیل مرزهای فرعی در طی فرایند توجیه شده است [۶]. به علاوه پیک‌های نیکل نسبت به پودر مخلوط اولیه قبل از آلیاژسازی مکانیکی تغییر مکان داده است که این پدیده را می‌توان ناشی از انحلال عنصر مولیبدن در شبکه کریستالی نیکل دانست. پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی

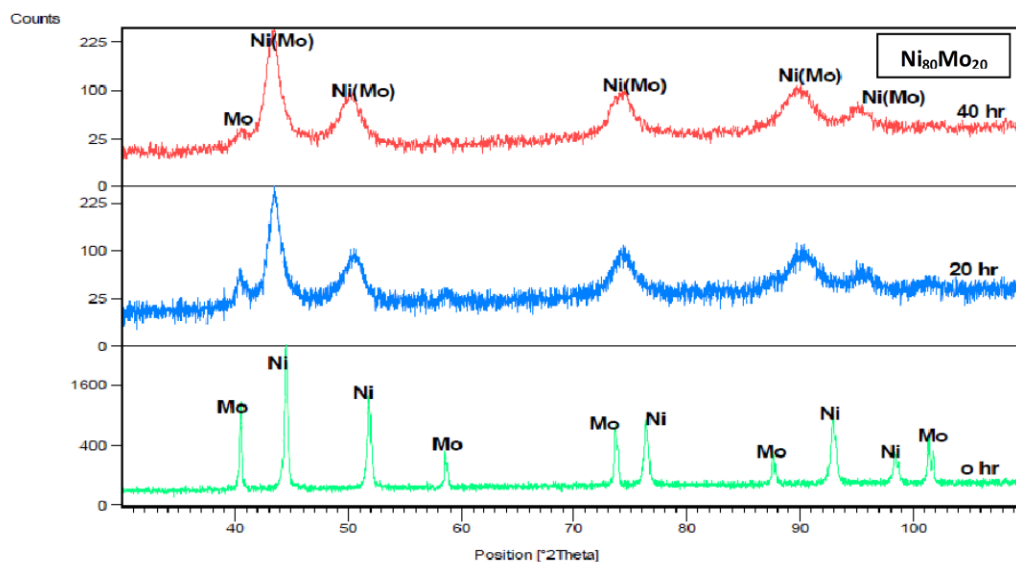
پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی است. مطالعات پیشین نیز نشان داده است که با کاهش اندازه گلوله‌های آسیاب در نسبت وزنی گلوله به پودر ثابت می‌توان انتظار داشت که بدلیل افزایش تعداد برخورد‌های موثر در حین آلیاژسازی مکانیکی انرژی آسیاب افزایش یابد و در نتیجه واکنش‌ها تسریع شوند [۶]. سطح مقطع و مرفولوژی ذرات پودر حاصل از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی مخلوط اسمی $Ni_{65}Mo_{35}$ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. همان‌گونه که در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۵-الف مشاهده می‌شود سطح مقطع ذرات پودر در بررسی با الکترون‌های برگشتی ساختار همگنی را نشان می‌دهد که در آن اثری از ساختار لایه‌ای شامل لایه‌های غنی از نیکل و یا مولیبدن مشهود نیست. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی فرایند آلیاژسازی کامل شده است. مرفولوژی ذرات پودر حاصل (شکل ۵-ب) نشان دهنده ذراتی با ناهمواری‌های سطحی است که با توجه به افزایش سطح ویژه در اثر این ناهمواری‌های سطحی می‌توان انتظار داشت پودر حاصل در کاربری به عنوان کاتالیست و یا لایه نشانی در فرایندهای بعدی مانند روش سل ژل رفتار مناسبی نشان دهد. به علاوه با توجه به نتایج آنالیز نقطه-ای EDS پیک بسیار کوچک آهن مشاهده شد که ناشی از فرایند آسیابکاری بوده و بنظر می‌رسد بدلیل حضور پودرهای داکتیل فلزی و ایجاد یک پوشش اولیه از پودرهای نیکل و مولیبدن بر روی گلوله‌ها و جداره داخلی محفظه آسیاب آلودگی آهن قابل ملاحظه نبوده است.

نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس بر روی مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{65}Mo_{35}$ را پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی با سرعت ۶۰۰ rpm نشان می‌دهد. پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی علاوه بر کاهش اندازه و افزایش پهنای پیک‌ها پیک‌های نیکل تغییر مکان قابل توجهی نشان داده‌اند و این کاهش زاویه پراش تا پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی مشهود است. پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی در اطراف پیک اصلی نیکل هاله‌ای در زمینه ایجاد شده و سایر پیک‌های مربوط به نیکل نیز بسیار ضعیف شده‌اند.

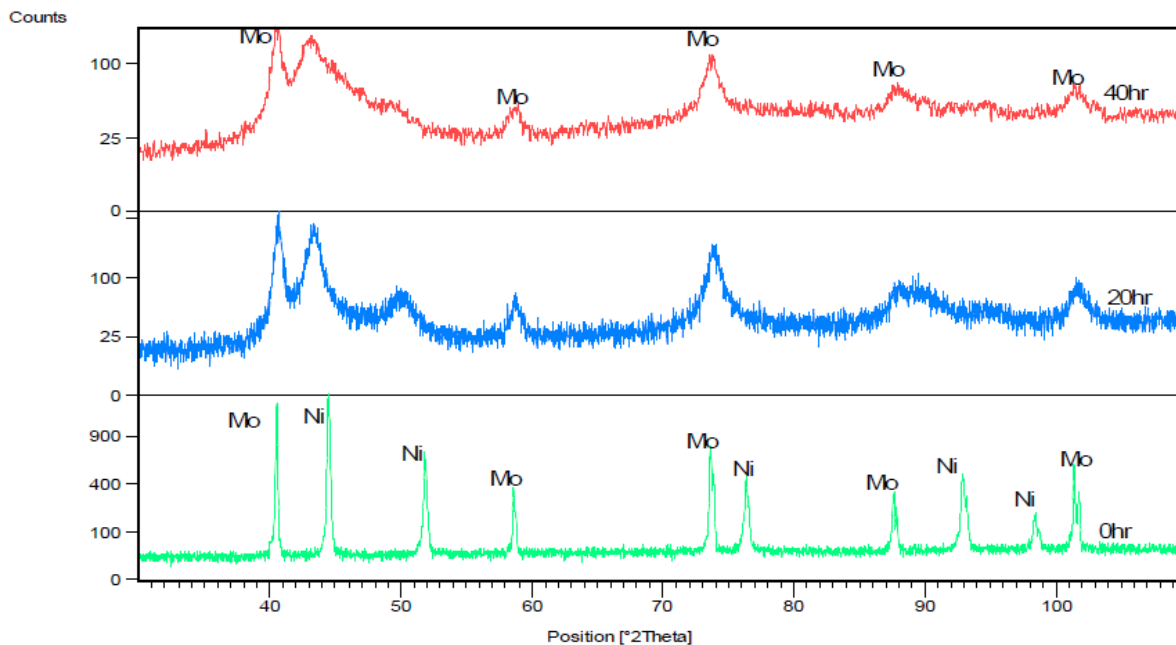
به منظور بررسی تأثیر میزان برخورد‌های موثر حین آسیابکاری بر سرعت آلیاژسازی مکانیکی با ثابت نگهداشتن نسبت وزنی گلوله به پودر و سایر شرایط آسیابکاری ۱۲ گلوله با اندازه ۱۰ mm جایگزین ۵ گلوله ۱۵ mm شد. الگوهای پراش پرتو ایکس حاصل از مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{65}Mo_{35}$ پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی با این شرایط در شکل ۴ ارائه شده است. پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری علاوه بر کاهش اندازه و افزایش پهنای پیک‌ها تغییر مکان قابل توجهی در پیک‌های مربوط به نیکل مشاهده می‌شود که این کاهش زاویه پراش تا ۳۰ ساعت بطور واضح ادامه یافته است. پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی علاوه بر تشکیل هاله آمورف در اطراف پیک اصلی نیکل سایر پیک‌های مربوط به صفحات کریستالی نیکل از الگوی پراش پرتو ایکس حذف شده‌اند. با ادامه آسیابکاری تا ۶۰ ساعت تغییر مشهودی در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نشد و این نشان دهنده پایداری نسبی ساختار ایجاد شده در پودر



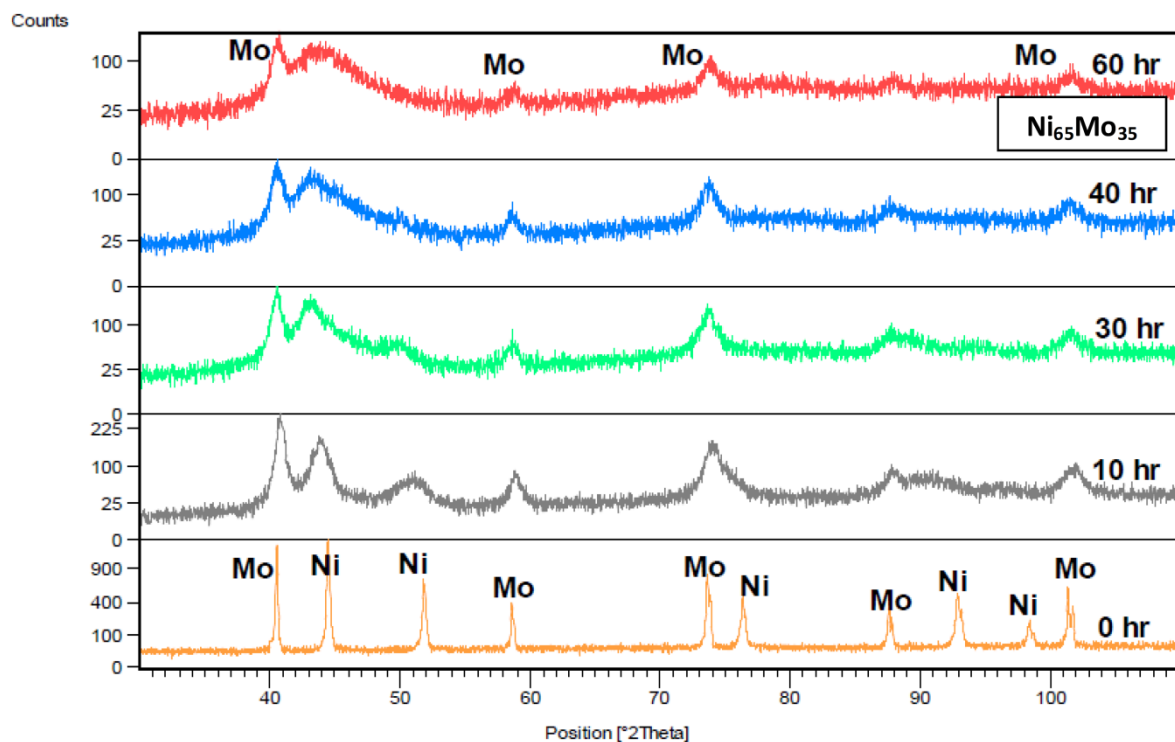
شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{80}Mo_{20}$ پیش از آسیابکاری و پس از آلیاژسازی مکانیکی در زمانهای مختلف با سرعت ۴۰۰ rpm.



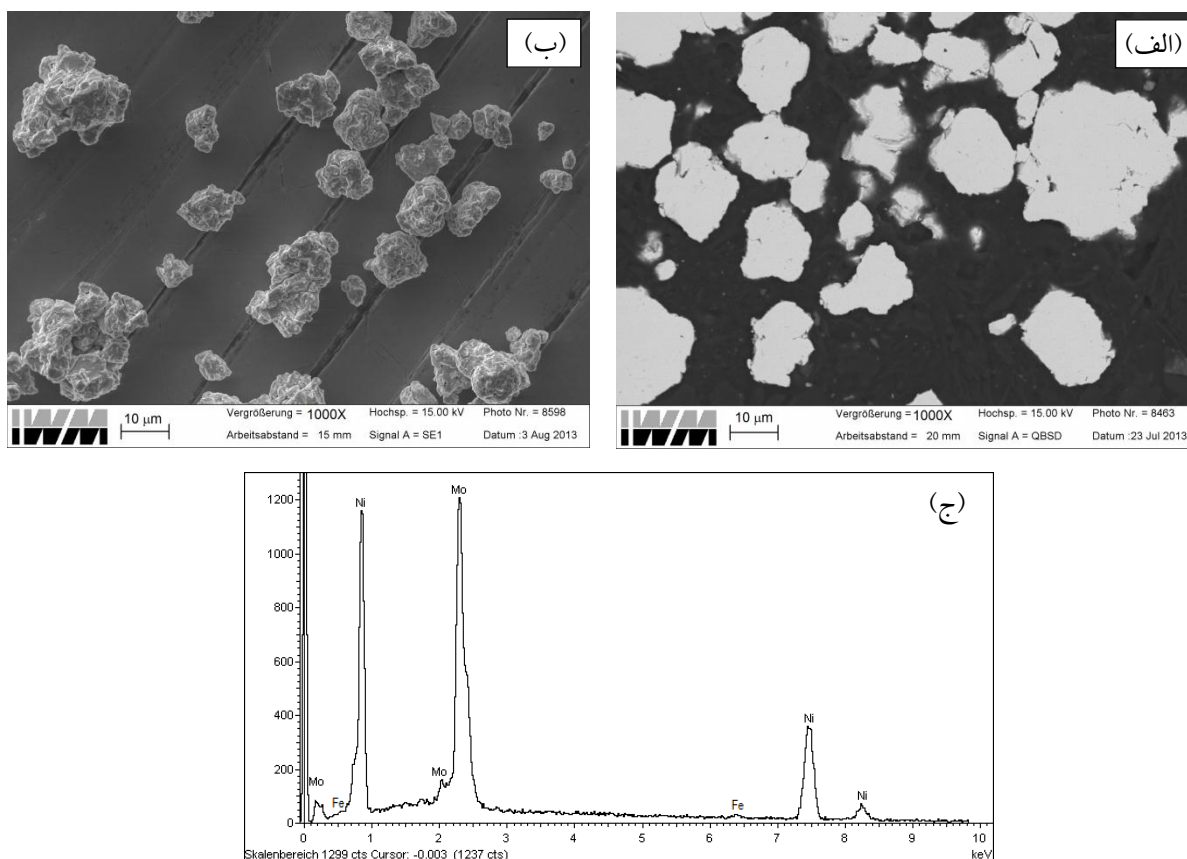
شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر با ترکیب اسمی $Ni_{80}Mo_{20}$ پیش از آسیابکاری و پس از آلیاژسازی مکانیکی در زمانهای مختلف با سرعت ۶۰۰ rpm.



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر با ترکیب اسمی $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ پیش از آسیابکاری و پس از آلیاژسازی مکانیکی در زمانهای مختلف با سرعت 600 rpm.



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر با ترکیب اسمی $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ پیش از آسیابکاری و پس از آلیاژسازی مکانیکی در زمانهای مختلف با سرعت 600 rpm و گلوله های 10 mm.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر $Ni_{65}Mo_{35}$ حاصل از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی با سرعت ۶۰۰ rpm و گلوله های ۱۰ mm (الف) سطح مقطع، (ب) مورفولوژی ذرات پودر و (ج) آنالیز نقطه ای EDS از پودر آلیاژسازی مکانیکی شده.

Refrence

1. E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida and T. Suzuka, "Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides", Applied Catalysis A: General, 175, 237-243, 1998.
2. P. Kedzierzawski, D. Oleszak and M. Janik-Czachor, "Hydrogen evolution on hot and cold consolidated Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying", Materials Science and Engineering A, 300, 105-112, 2001.
3. M.R. Gennero de Chialvo and A.C. Chialvo, "Hydrogen evolution reaction on smooth $Ni_{(1-x)}Mo_{(x)}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.25$)" Journal of

نتیجه گیری

- (۱) آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر نیکل حاوی ۲۰ درصد اتمی مولیبدن در سرعت های ۴۰۰ و ۶۰۰ rpm منجر به تولید نیکل آمورف نشد.
- (۲) با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر نیکل حاوی ۳۵ درصد اتمی مولیبدن آمورف شدن در نیکل اتفاق افتاد.
- (۳) افزایش تعداد برخوردهای موثر حین آسیابکاری با استفاده از تعداد گلوله های آسیاب بیشتر، منجر به تکمیل فرایند آلیاژسازی و آمورف شدن نیکل در زمان های کوتاه تر شد.
- (۴) مورفولوژی پودر حاصل ناهموازی های سطحی مناسبی برای فعالیت کاتالیستی نشان داد.

- processing and applications of glassy metals, *Materials and Design*, 35, 518–556, 2012.
10. B. X. Liu, Z.J. Zhang and H.Y. Bai, "Free energy diagram and spontaneous verification of an ion mixed metastable hexagonal phase in the Ni-Mo system", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158, 603-607, 1993.
 11. K. T. Jacob, G. M. Kale and G. N. K. Iyengar, "Phase equilibria and thermodynamic properties in the system Ni-Mo-O", *Journal of Materials Science*, 22, 4274-4280, 1987.
 12. W. Wang, Y. Yang, H. Luo, W. Liu, Effect of additive (Co, La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties, 11(9),803-807, 2010.
 13. G.Cocco , and S.Enzo , "Structural investigation of the amorphization reaction by mechanical alloying of the Mo₅₀Ni₅₀ system" , *journal of the less-common metals*, 154, 177 – 186, 1989.
 14. G. Gonzalez, A. Sagarzazu, R. Villalba, and J. Ochoa "Comparative study of NiW, NiMo and MoW prepared by mechanical Alloying" *journal of alloys and compounds*, 434-435 ,525-529, 2007.
- Electroanalytical Chemistry, 448, 87–93, 1998.
4. D. Wang, X. Li, E.W. Qian, A. Ishihara and T. Kabe, "Elucidation of promotion effect of cobalt and nickel on Mo/TiO₂ using a ³⁵S tracer method", *Applied Catalysis A: General*, 238, 109-117, 2002.
 5. R. Huirache-Acuna, Z. M. I. Flores M. A. Albiter, I. Estrada-Guel, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. J. L. Bejar-Gomez G. Alonso-Nunez and R. Martinez-Sanchez, "Ni-Mo-W catalysts synthesized by mechanical alloying for HDS of dibenzothiophen", "Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal", 8, 140-145, 2006.
 6. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, 2000.
 7. B. S. Murty and S. Ranganathan, "Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling", *International Materials Reviews*, 43, 101-141, 1998.
۸. ح. خنجری، ا. ایران نژاد پاریزی، س.ع. حسن زاده تبریزی، "ایجاد پوشش کامپوزیتی نیکل-بور-آلومینا نانو کریستالی به روش الکتروولس و بررسی خواص تریبولوژیکی آن"، *مواد نوین*، دوره ۴، شماره ۴، ص ۲۱-۲۹، تابستان ۱۳۹۳.
9. E. Axinte, Review: Metallic glasses from "alchemy" to pure science: Present and future of design,