

تعیین اثر اتمسفر آسیاب کاری بر فرآیند تولید و مشخصات نانو پودرهای بور

علی سیف اله زاده^۱ و سمانه محمدی^{۲*}

چکیده

خواص منحصر به فرد پودرهای بور، دورنمای قابل توجهی را برای کاربردهای عملی این ماده در بسیاری از زمینه‌های صنعتی به وجود می‌آورد. بنابراین، بررسی عوامل موثر بر تولید این ماده، بسیار مهم است. در این پژوهش، اثر اتمسفر آسیاب کاری بر فرآیند سنتز نانو پودرهای بور و ویژگی‌های محصولات نهایی، در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای بررسی شده است. فرآیند به کمک مقادیر استوکیومتری از اکسید بور و منیزیم به عنوان مواد واکنش‌گر انجام شد (۷/۳ گرم). آسیاب کاری در دمای اتاق با نسبت وزنی گلوله به پودر (۲۲:۱) و با سرعت چرخشی ۵۲۰ rpm، در اتمسفرهای آرگون و هوا به صورت مجزا به مدت ۹ ساعت صورت پذیرفت. پودرهای آسیاب شده توسط اسید کلریدریک (۲۵٪ وزنی) و آب مقطر تصفیه گردیدند (دو مرتبه) و محصولات نهایی پس از عملیات خشک کردن، تهیه شدند. بر اساس نتایج به دست آمده، میزان محصول نهایی و خلوص آن در محیط آرگون بیش‌تر از هوا بوده است. نتایج آنالیزهای عنصری نشان داد که پودر بور در شرایط بیان شده با خلوصی در حدود ۹۰٪ در فضای آرگون می‌تواند تهیه شود. افزون بر این، آنالیز XRD، نشان داد که این محصول دارای ساختاری غیر کریستالی است. همچنین مشاهدات SEM، توزیع اندازه ذره‌ای در حدود ۴۸ تا ۸۱ نانومتر را تأیید کردند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات بور، آسیاب گلوله‌ای، اتمسفر آسیاب کاری.

^۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر
^۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر
^{*}- نویسنده مسوول مقاله: S_Mohammadi_Chem_Eng@yahoo.com

پیشگفتار

آسیاب کاری پرانرژی، به عنوان روشی برای فعال سازی واکنش های جامد- جامد و جامد-مایع شناخته شده است. از آنجایی که انرژی مکانیکی ایجاد شده در طی آسیاب کاری، برای انجام واکنش شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد، این روش سنتز مکانوشیمیایی / آسیاب کاری واکنشی نامیده می شود [۱ و ۲]. فعال سازی مکانیکی به معنای استفاده از آسیاب های پرانرژی در تهیه ترکیبات آمورف، ترکیبات کریستالی ... می باشد. ویژگی بارز این روش، تولید پودرهایی با اندازه ذرات نانو است [۳].

واکنش های مکانوشیمیایی متعددی در طی سال های اخیر برای تهیه نانو کامپوزیت ها و ترکیبات آلیاژی مورد مطالعه قرار گرفته است. هنگامی که واکنش شیمیایی در طی آسیاب کاری اتفاق می افتد، این فرآیند به عنوان مکانوشیمی معرفی می شود و دستگاه آسیاب به عنوان راکتور تلقی می گردد. فرآیند مکانوشیمی معمولاً در آسیاب های پرانرژی با استفاده از پودرهای اولیه و واکنش گر انجام می شود [۴]. بیشتر واکنش های سنتز مکانیکی، از نوع واکنش های جانشینی^۳ هستند:



که در این معادله MO، اکسید فلزی است که توسط فلز واکنش گر R به فلز خالص M، احیاء می گردد. کلریدهای فلزی و سولفیدهای فلزی نیز از این روش می توانند به فلز خالص احیاء شوند. این واکنش ها دارای تغییرات انرژی آزاد منفی بزرگی هستند (گرماده) و به لحاظ ترمودینامیکی، در دمای اتاق امکان پذیر می باشند. مشخصه تمامی واکنش های حالت جامد این است که شامل تشکیل فاز (یا فازها) محصول در فصل مشترک واکنش دهنده ها می شوند. رشد بیشتر فاز محصول به سبب نفوذ اتم های فازهای مواد اولیه از میان فاز محصول صورت می گیرد که اجزای محصول به عنوان یک لایه جلوگیری کننده از واکنش بیش تر، عمل می کنند. بنابراین فرآیند، نیازمند افزایش دما جهت پیشرفت منطقی سرعت واکنش می باشد. آلیاژسازی مکانیکی، سینتیک واکنش های مکانیکی را افزایش می دهد؛ زیرا به هم

پیوستن و شکسته شدن ذرات پودر به طور مکرر، سبب کاهش اندازه ذرات شده، سطوح جدیدی را نیز ایجاد کرده (در اثر خرد شدن ذرات) و ناحیه سطح تماس بین ذرات پودری واکنش دهنده را افزایش می دهد. بنابراین، برای نفوذ ذرات واکنش گر از بین لایه های محصول ضرورتی وجود نخواهد داشت. در نتیجه واکنشی که به طور طبیعی در دمای بالا اتفاق می افتد، می تواند در دماهای کم تر، طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی انجام شود، بدون آن که نیازی به اعمال گرما از محیط خارج داشته باشد. افزون بر این، نقص بالای الفا شده در دانسیته، توسط فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، فرآیند نفوذ ذرات را شتاب می بخشد. از سوی دیگر، پالایش ذرات و در نتیجه کاهش فاصله های نفوذ (به سبب پالایش میکروساختاری) می تواند دمای واکنش را به حداقل برساند [۲].

بسته به شرایط آسیاب کاری، دو سینتیک واکنش ممکن است، کاملاً متفاوت اتفاق بیافتد [۲ و ۵]:

۱- واکنش ممکن است به حجم های خیلی کوچک در طی هر برخورد گسترش یابد. بنابراین، تبدیل به صورت تدریجی است.

۲- اگر واکنش دارای انتالپی به اندازه ای کافی بالایی باشد، واکنش احتراق خود انتشار^۴، می تواند آغاز گردد.

در بسیاری از واکنش های به شدت گرماده، آسیاب کاری می تواند "واکنش های خود نگه دارنده ای القا شده ای مکانیکی" را ایجاد کند که در اصطلاح، فرآیند MSR^۵ نامیده می شود (مورد دوم) [۴]. فرآیند مذکور در بسیاری از سیستم ها مشاهده شده است، به عنوان مثال زمانی که سولفیدهای فلزی از ترکیبات عنصری خود تهیه می شوند و یا اکسید فلزی توسط فلزات واکنش گر احیاء می گردد، این واکنش ها اتفاق می افتند. هم چنین از نام های گوناگونی برای نشان دادن این واکنش ها استفاده می شود. آن ها ترکیبی از عباراتی مانند: آسیاب کاری القاء شده، مکانوشیمیایی و یا آلیاژسازی مکانیکی همراه با احتراق، مواد منفجره، خود نگه دارنده و یا خود انتشار می باشند. این واکنش ها (نوع دوم) جهت شروع احتراق نیازمند یک زمان بحرانی هستند. اگر دمای ظرف در طی فرآیند

⁴ -Self-propagation

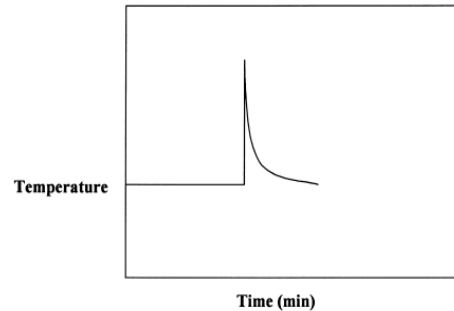
⁵ - Mechanically induced Self-sustaining Reactions (or Self-propagation)

³ - Displacement reactions

بور، عنصری بسیار سخت است که دارای خواص منحصر به فردی مانند: نقطه ذوب، مقاومت شیمیایی و استحکام بالا، دانسیته کمی و خاصیت نیم‌رسانایی می‌باشد. این خواص منحصر به فرد سبب شده است که در صنایع گوناگون از متالورژی گرفته تا صنایع الکتریکی، دارویی و غیره کاربرد داشته باشد [۱۰-۱۲]. این ماده در حال حاضر از ترکیبات خودش به روش‌های مختلفی تهیه می‌گردد. مهم‌ترین روش‌های تولید این ماده عبارت هستند از: احیای ترکیبات بور (اکسید، هالوژنیدها، فلورو بورات‌ها) توسط فلزات (روش احیای حرارتی فلزی)، احیای الکترولیتی ترکیبات بور (پتاسیم فلورو بورات، منیزیم بورات، آلیاژهای مخلوط شده)، احیای هالوژنیدهای بور به وسیله هیدروژن، تجزیه حرارتی بوران‌ها و هالوژنیدهای بور سنتز مکانوشیمیایی پودر بور [۱۳ و ۱۴].

بررسی منابع موجود نشان می‌دهد، اولین مرتبه در سال ۲۰۰۳، ثبت اختراعی مرتبط با سنتز بور به کمک آسیاب گلوله‌ای پرانرژی SPEX 8000 توسط بویلی و همکاران [۱۵] صورت گرفته است. ترکیبات بوری که در این روش به کار رفته‌اند شامل: اکسید بور، اسیدبوریک، سدیم بورات و سدیم تترا بورات انیدرید می‌باشند (ترجیحاً اکسید بور). در این روش، از آلومینیم، منیزیم و یا کلسیم به عنوان احیاء کننده نام برده شده است (ترجیحاً منیزیم). فعال‌سازی مکانیکی در محیط بی اثر با استفاده از گاز آرگون، جهت جلوگیری از اکسید شدن بور عنصری و عامل کاهنده صورت گرفته است (به دلیل میل ترکیبی بالای بور با محیط‌هایی مانند هوا و نیتروژن). معمولاً ناخالصی‌ها در محصول، شامل اکسید عوامل احیاء کننده بوده و برای حذف آن‌ها از روش لیچینگ (استخراج به کمک اسید، عموماً اسید کلریدریک) استفاده می‌شود. بالاترین خلوص به دست آمده در این روش، بوری با خلوص ۹۴٪ وزنی و دارای ساختار کریستالی بوده است (در نسبت ۳/۳ وزنی از گلوله به پودر به مدت ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری). ریسری و ماتیزی در مرجع دیگری در سال ۲۰۰۳، سنتز مکانوشیمیایی بور توسط واکنش جاننشینی اکسید بور و منیزیم در یک آسیاب گلوله‌ای پرانرژی را تأیید کردند [۱۶]. در سومین مرجع موجود مرتبط با سنتز مکانوشیمیایی بور که توسط آگائوگولیاری و همکاران در

آسیاب کردن ثبت شود به آرامی با زمان افزایش می‌یابد. پس از مدتی دما به طور ناگهانی افزایش یافته و سپس به آرامی کاهش می‌یابد. زمانی که دما در آن به طور ناگهانی افزایش می‌یابد به زمان آغازش t_{ig} معروف است (شکل ۱).



شکل ۱- تغییرات دمای ظرف واکنش، طی آلیاژسازی مکانیکی هنگامی که واکنش احتراق اتفاق می‌افتد (فرآیند MSR) [۲]

این واکنش‌ها در مدت زمان کوتاهی تکمیل می‌شوند [۲] و جهت تعیین امکان‌پذیری فرآیند MSR در آسیاب روش‌هایی وجود دارد. به عنوان مثال دمای آدیاباتیک بالاتر از ۱۸۰۰ K به عنوان معیاری از امکان‌پذیری انجام واکنش به شکل سنتز دما بالای خود انتشار (SHS)^۶ معرفی شده است [۷ و ۸]. اما از آنجایی که عوامل متعددی بر فرآیند اثرگذار است (مانند: خاصیت نرمی و شکنندگی مواد اولیه، دما، نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت آسیاب و غیره)، بدون داشتن نتایج تجربی و بررسی‌های آزمایشگاهی، تعیین ۱۰۰٪ نوع سینتیک و روند واکنش امکان‌پذیر نخواهد بود [۹].

اتمسفر آسیاب‌کاری از جمله‌ی عوامل مهم تأثیرگذار بر فرآیند است. معمولاً جهت کاهش میزان ناخالصی‌ها، آسیاب‌کاری در اتمسفر گازهای بی اثری مانند آرگون و هلیم انجام می‌شود. اتمسفر نیتروژن نیز به جز در مواردی که هدف تهیه‌ی ترکیبات نیتریدی است، چندان مطلوب نخواهد بود. در اکثر گزارشات ارائه شده، از آرگون با خلوص بالا، جهت جلوگیری از اکسیداسیون و کاهش آلودگی در پودر استفاده شده است [۲].

^۶ - Ignition time

^۷ - Self-propagating High-temperature Synthesis

هدف از ارائه‌ی مقاله‌ی پیش‌رو، معرفی روشی نوین و ایمن جهت تهیه‌ی نانو پودر بور با خلوص مناسب در حدود ۹۰٪ بوده که در آن اثر اتمسفر آسیاب‌کاری بر بازدهی و خلوص پودر بور سنتز شده در یک آسیاب سیاره‌ای بررسی شده است. در این پژوهش، نحوه‌ی انجام فرآیند (سینتیک) به کمک اندازه‌گیری دمای بیرونی ظرف‌های واکنش بررسی شده است. همچنین ساختار فاز محصول نهایی مطلوب، تعیین گردیده است. علاوه بر این، اندازه ذرات پودرهای بور خالص شده نیز تعیین شده است. لازم به ذکر است که اثر آسیاب‌کاری بر اندازه ذرات محصول نهایی خالص شده برای نخستین مرتبه است که در یک آسیاب گلوله‌ای ارائه می‌گردد. همچنین از آنجایی که تاکنون نتایجی در ارتباط با سنتز پودر بور در این نوع آسیاب ارائه نشده است، این پژوهش در زمره‌ی اولین نتایج ارائه شده در سطح کشور و فراتر از آن می‌باشد.

مواد، تجهیزات و روش پژوهش

مواد اولیه به کار رفته شامل اکسید بور با خلوص ۹۹٫۹۹٪ (محصول اتحادیه عرب، میکرون سایز) و منیزیم با خلوص ۹۹٫۹۹٪ (مرک، ورقه‌ای، کوچک‌تر از ۲ میلی-متر) بوده است. گاز آرگون با خلوص ۹۹٫۹۹٪ نیز جهت جلوگیری از اکسید شدن ترکیبات موجود در یکی از ظرف‌های واکنش استفاده شد. همچنین، اسید کلریدریک ۳۷٪ وزنی محصول شرکت مرک، جهت تهیه اسید ۲۵٪ وزنی مورد استفاده قرار گرفت.

آسیاب مورد استفاده از نوع سیاره‌ای و محصول شرکت صنعتی امین (Model: NARYA-MPM) 2×250 بوده و قندانی‌هایی^۸ (ظرف آسیاب) به جنس استیل سخت شده با حجمی در حدود ۲۵۰ میلی لیتر مورد استفاده قرار گرفته است.

تعیین دمای خروجی ظرف به کمک ترمومتر مادون قرمز غیر تماسی انجام گرفت. جهت انجام آنالیز عنصری (EDS) از دستگاه Philips XL-30 ESEM و به منظور تعیین اندازه ذرات از آنالیز SEM به کمک دستگاه KYKY China, model: EM3200 انجام شد. همچنین جهت اطمینان از خلوص محصول نهایی از

سال ۲۰۱۰، ارائه شده است، اثر سه عامل زمان آسیاب‌کاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و عوامل احیاء کننده بر روی محصولات نهایی تعیین گردیده است (به طور مختصر و ناکامل). این مقاله اشاره دارد به مخلوط $B_2O_3 + 3Mg$ که به مدت ۱۰ ساعت در نسبت وزنی ۱۰ به ۱ از گلوله به پودر آسیاب شده است، بازده تبدیل در حدود ۹۷٪ محاسبه گردیده است. با وجود بازدهی تبدیل بالایی که برای اکسید بور به دست آمد؛ اما باید در نظر داشت که مقداری بورات منیزیم و کلسیم در ساختار نهایی وجود دارند. در نتیجه، نه تنها بور عنصری بلکه بورات‌ها نیز به سبب مقاومت آن‌ها به اسید کلریدریک در بازدهی محاسبه شده‌اند [۱۷]. بنابراین، بازدهی به دست آمده در این روش، شامل ناخالصی‌های محصول نیز می‌باشد. لازم به ذکر است که در هیچ یک از مراجع نامبرده توضیحی در ارتباط با اندازه ذرات محصول و نحوه انجام فرآیند ارائه نشده است.

مواد اولیه‌ی به کار رفته در روش مکانوشیمیایی مشابه با روش احیای حرارتی فلزی (روش صنعتی) است؛ اما نحوه‌ی فعال‌سازی در آن متفاوت است. از روش منیزوترمی (واکنش اکسید بور و منیزیم، سنتز دما بالای خود انتشار) به عنوان مرسوم‌ترین روش تولید انبوه عنصر بور، نام برده می‌شود [۱۸]. یکی از معایب این روش، خلوص نسبتاً پایین (کمتر از ۹۰٪) محصول تولید شده است که جهت رسیدن به خلوص بالاتر نیازمند به یک یا چند مرحله خالص‌سازی (بسته به نوع خلوص مورد نیاز) می‌باشد. همچنین این روش، نیازمند استفاده از حرارت‌دهی اولیه تا درجات نسبتاً بالا (بالاتر از $800^\circ C$) بوده [۱۹] و بنابراین لازم است افزون بر تأمین ایمنی برای کل فرآیند از تجهیزات مقاوم به دما نیز استفاده شود. این در حالی است که روش مکانوشیمیایی به دلیل تغییرات ایجاد شده در ساختار، ایجاد نقص دانسیته و فعال‌سازی مکانیکی، امکان انجام واکنش مذکور بدون نیاز به سیستم حرارت‌دهی خارجی فراهم آمده و علاوه بر انجام واکنش، کاهش اندازه ذرات جهت دستیابی به ذراتی در مقیاس نانو صورت می‌گیرد. آنچه که بیان شد برخی از مزایای این روش است.

⁸-Vials

نتایج و بحث

ترمودینامیک فرآیند

جهت تعیین امکان احیای اکسید بور با منیزیم (واکنش ۲)، ارتباط بین تغییرات انرژی آزاد گیبس با دمای واکنش در شکل ۲، نشان داده شده است. هم‌چنین نمودار تغییرات انتالپی واکنش با دما در شکل ۳، ارائه شده است.

با توجه به شکل ۲، واکنش نامبرده دارای تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس منفی بوده و این به آن منظور است که واکنش به صورت خود به خودی اتفاق می‌افتد و به لحاظ ترمودینامیکی در دمای اتاق امکان پذیر است. از طرفی، تغییرات انتالپی منفی این واکنش (شکل ۳)، بر این امر دلالت دارد که در طی آسیاب‌کاری به سبب گرماده بودن واکنش، حرارت آزاد می‌شود؛ بنابراین دمای ظرف افزایش خواهد یافت.

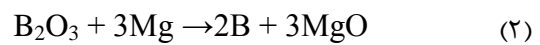
لازم به ذکر است که نقاط شکستگی منحنی در شکل ۳، مربوط به دماهای ذوب پودر اکسید بور (۷۲۳/۱۵ کلوین) و سپس ذوب پودر منیزیم (۹۲۳/۱۵ کلوین) می‌باشد [۱۸] (تغییر فاز در دمای ثابت صورت می‌گیرد).

بر اساس منابع موجود، واکنش بین منیزیم و اکسید بور، دارای دمای آدیباتیکی حدود 2780°C است [۲۰]. بنابراین، امکان انجام واکنش به صورت خود انتشار، در آسیاب‌کاری مکانیکی مخلوط این واکنش وجود دارد؛ اما تعیین دقیق نحوه انجام واکنش به شرایط فرآیند بستگی دارد.

آنالیز ICP-AES^۹ مدل PERKIN ELMER 53000 V نیز استفاده گردید.

جهت تعیین تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات انتالپی واکنش، از نرم افزار HSC Chemistry 6 استفاده شد.

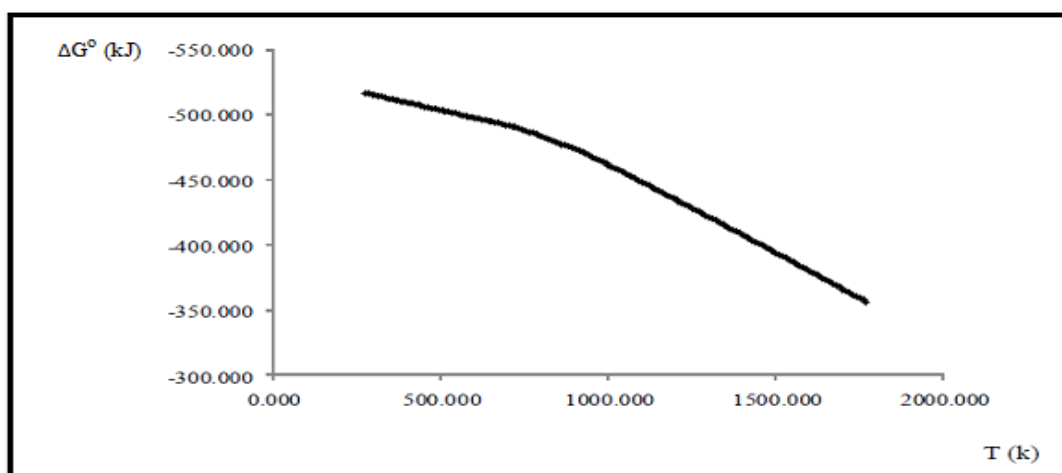
نانوذرات بور طی دو مرحله تولید شدند: ۱- مرحله انجام واکنش: مقدار $3/6$ گرم اکسید بور همراه با $3/7$ گرم منیزیم به صورت استوکیومتری (به ازای هر اتمسفر) و بر طبق واکنش (۲) مخلوط و در ظرف آسیاب قرار داده شدند.



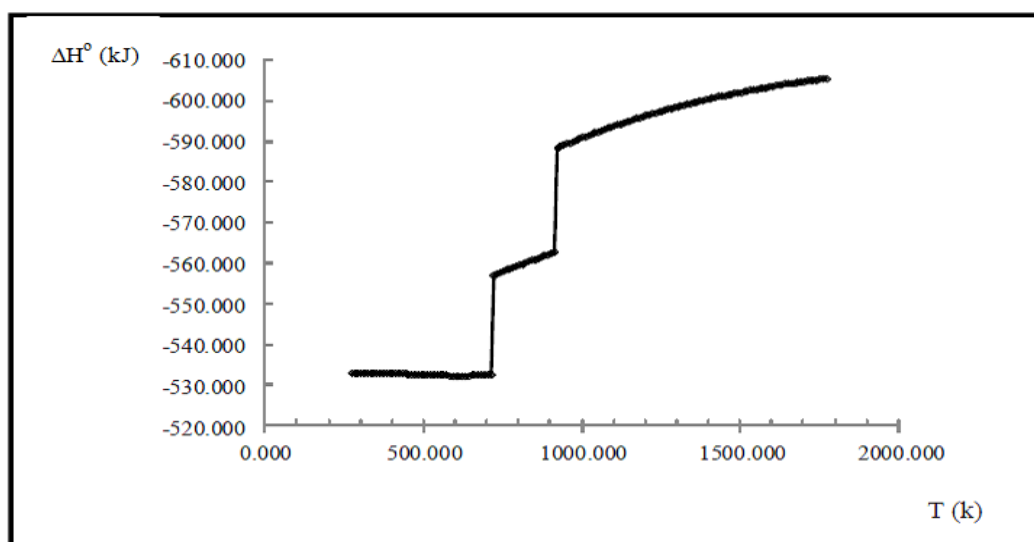
نسبت وزنی گلوله به پودر در این آزمایش ۲۲ به ۱ در نظر گرفته شد (۵ گلوله به قطر ۱۸ میلی‌متر). سرعت چرخشی ظرف آسیاب در حدود ۵۲۰ rpm و مدت زمان فرآیند آسیاب‌کاری ۹ ساعت می‌باشد. نحوه عملکرد آسیاب به صورت پیوسته بوده است (مدت زمان کارکرد ۴۵ دقیقه و مدت زمان استراحت ۷ دقیقه). شرایط نامبرده در دو ظرف واکنش، یکسان بوده و تنها تفاوت موجود، اتمسفر به کار رفته است. در یکی از قندانی‌ها از اتمسفر هوا و در ظرف دیگر از آرگون با خلوص بالا استفاده گردید (هر دو قندانی در بسته بوده و آب‌بندی شدند).

۲- مرحله خالص‌سازی: محصولات به دست آمده در شرایط نامبرده، به طور جداگانه هر کدام در محلول اسید کلریدریک ۲۵٪ وزنی (نسبت پودر به اسید: ۱ به ۲۵) و سپس آب مقطر به مدت ۴ ساعت، در دمایی در حدود 50°C تا 60°C جهت حذف محصولات جانبی خالص شدند (دو مرتبه). محصول خالص شده به مدت ۱۲ ساعت در دمایی در حدود 50°C تا 60°C خشک گردید و محصول نهایی پودری شکلی حاصل شد.

⁹ - Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy



شکل ۲- تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش منیزیم و اکسید بور (واکنش ۲)



شکل ۳- تغییرات انتالپی واکنش منیزیم و اکسید بور (واکنش ۲) [نقاط شکستگی در نمودار مربوط به دمای ذوب اکسید بور (۷۲۳/۱۵ کلوین) و سپس ذوب منیزیم (۹۲۳/۱۵ کلوین) می باشد]

بررسی روند انجام واکنش

شکل ۴، تغییرات دمایی سطح خارجی دیواره بیرونی ظرف‌های واکنش را نشان می‌دهد.

دمای پودر حین آسیاب کردن به دو دلیل ممکن است افزایش یابد:

(۱) به دلیل انرژی جنبشی دستگاه و برخورد گلوله‌ها

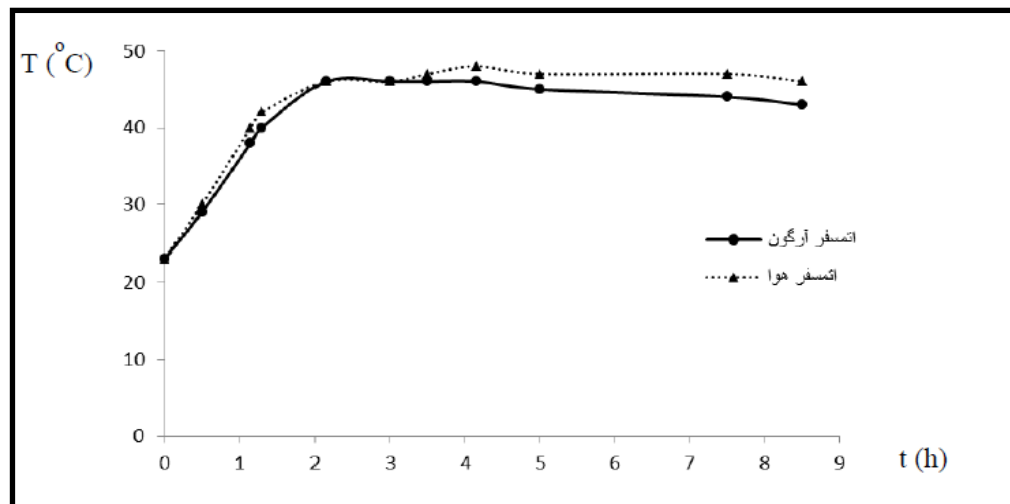
(اصطکاک بین گلوله‌ها، بین گلوله‌ها و دیواره محفظه

آسیاب)

(۲) انجام واکنش‌های گرمازا.

با توجه به شکل ۴ و مقایسه‌ی آن با شکل ۱، می‌توان دریافت که واکنش انجام شده در شرایط نامبرده به صورت تبدیل تدریجی صورت گرفته است و تغییر قابل توجه دما به سبب واکنش احتراقی، در آن مشاهده نمی‌شود. دمای بالاتر ظرف حاوی محیط هوا را شاید بتوان به شدت بالاتر واکنش و تعداد بیش‌تر واکنش‌های انجام شده در آن نسبت داد. بنابراین اگرچه بر طبق دمای آدیاباتیک واکنش، امکان انجام فرآیند به صورت خود انتشار وجود داشت؛ اما شرایط فرآیند، نحوه‌ی عملکرد آسیاب و انتقال حرارت سریع به سبب سرعت بالای آسیاب و یا مقدار کم مواد اولیه، زمینه‌ساز انجام واکنش به صورت تدریجی گردید. لازم به ذکر است که بررسی‌های تجربی نشان داد که واکنش حتی پس از ۴ ساعت از شروع فرآیند آغاز نشده بود و تنها کاهش اندازه ذرات، نفوذ و کاهش دمای لازم برای آغاز واکنش صورت گرفته بود.

اما آنچه که توسط اندازه‌گیری دمای محفظه بیرونی تعیین می‌گردد، ترکیبی از دو فرآیند مذکور است. لازم به ذکر است که تغییرات دمایی ثبت شده در مقیاس ماکروسکوپی بوده و تغییرات دمای موضعی ظرف می‌تواند بسیار بیش‌تر از این مقدار باشد. در فرآیند مکانوشیمی گرمای ایجاد شده با سرعت بالا از طریق گلوله‌ها و ذرات پودر پراکنده می‌گردد. به این نکته باید اشاره داشت که افزایش دما نه تنها در فرآیند نفوذ بلکه در کنترل اندازه‌ی ذرات نیز نقش موثری ایفا می‌کند [۲]. بنابراین، با توجه به تعاریف ارائه شده از سینتیک انجام واکنش‌های مکانوشیمیایی و توضیحات بیان شده در مراجع گوناگون [۵]، به نظر می‌رسد که با اندازه‌گیری دمای بیرونی محفظه‌ی آسیاب نیز بتوان نحوه‌ی انجام واکنش را تعیین نمود.



شکل ۴- منحنی تغییرات دمایی دیواره بیرونی ظرف‌های آسیاب

عناصر موجود در محصولات نهایی خالص شده

نمونه‌ها را می‌توان به سایش و ضربات بین گلوله‌ها، گلوله و ظرف نسبت داد.

علاوه بر آنالیز EDS، آنالیز ICP نیز از محصولات نهایی گرفته شد و نتایج آن‌ها در جدول ۲، آورده شده است.

همان گونه که مشاهده می‌گردد، نتایج جداول ۱ و ۲، تقریباً به هم نزدیک هستند.

نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری دو نمونه محصول خالص شده، به کمک آنالیز EDS، در جدول ۱، ارائه شده است.

سایر ناخالصی‌ها شامل مقادیر اندکی کروم، ترکیبات کلر و غیره می‌باشند. وجود ناخالصی‌های آهنی در این

جدول ۱- عناصر موجود در محصولات نهایی سنتز شده در اتمسفر هوا و آرگون پس از خالص‌سازی (به کمک روش EDS)

عنصر	اتم‌سفر هوا (درصد وزنی)	اتم‌سفر آرگون (درصد وزنی)
بور	۸۶٫۶۶	۹۰
منیزیم	۷٫۱	۵٫۳
آهن	۱٫۱۷	۱
اکسیژن	۴	۳٫۵
نیتروژن	۰٫۷	-----

جدول ۲- عناصر موجود در محصولات نهایی سنتز شده در اتمسفر هوا و آرگون پس از خالص‌سازی (به کمک روش ICP)

عنصر	اتم‌سفر هوا (درصد وزنی)	اتم‌سفر آرگون (درصد وزنی)
بور	۸۵٫۴	۸۹٫۲
منیزیم	۸٫۲	۵٫۷

با نگاهی به جدول ۳، مشخص می‌شود که میزان منیزیم موجود در آن به مراتب بالاتر از میزان منیزیم به دست آمده در محیط آرگون به روش مکانوشیمیایی است و دلیل این امر، عدم توانایی کنترل دما در روش سنتز دما بالا است که سبب افزایش ناخالصی‌ها و بالا بودن منیزیم موجود در محصول نهایی می‌شود. این در حالی است که سنتز پودر بور در آسیاب گلوله‌ای، امکان تهیه‌ی بور در دمای پایین‌تر را فراهم آورده و میزان ناخالصی‌های موجود را کاهش داده است (با توجه به نتایج ارائه شده در این مقاله). آن‌چه بیان شد یکی از مزایای روش نامبرده است. لازم به ذکر است که میزان منیزیم بالاتر و ناخالصی‌های بیش‌تر موجود در نمونه‌ی سنتز شده‌ی مکانیکی در محیط هوا (نسبت به اتمسفر آرگون) را شاید بتوان به شدت واکنش‌های بیش‌تر در این محیط اکسید کننده، نسبت داد.

باید به این نکته اشاره کرد که اصولاً انجام واکنش به طور کامل بر طبق معادله واکنش ۲ (حالت ایده‌آل)، امکان پذیر نمی‌باشد و دستیابی به بوری با خلوص ۱۰۰٪ در روش واکنش اکسید بور با منیزیم (چه در روش حرارتی و چه غیر حرارتی) غیرممکن است؛ زیرا احتمال وجود میزان کمی از ترکیبات شامل بور، اکسیژن و منیزیم در محصول نهایی وجود دارد (انجام واکنش‌های جانبی) و حذف کامل آن‌ها به روش اسید شویی و استخراج با اسید امکان‌پذیر نمی‌باشد؛ اما همان‌گونه که بیان شد، روش آسیاب‌کاری مکانیکی، میزان ناخالصی‌ها را کاهش داده و دستیابی به خلوص مناسب‌تری را فراهم می‌آورد.

یکی از عوامل بسیار مهم و تأثیر گذار بر فرآیند، اتمسفر بی‌اثر و یا اکسید کننده است. آسیاب‌کاری در محیط بی‌اثر ممکن است، منجر به تشکیل محصول به صورت تدریجی گردد و این در حالی است که آسیاب‌کاری در محیط اکسید کننده برای هر ترکیبی (مانند فلزات فعال) می‌تواند، سبب تولید حرارت لازم برای واکنش شده و این امر، فرآیند و انجام واکنش را شتاب می‌بخشد [۲۱]. بنابراین می‌توان گفت در محیط هوا، به دلیل میل ترکیبی بالای منیزیم به ویژه پس از کاهش اندازه ذرات و افزایش تدریجی دما و وجود اکسیژن کافی، تشکیل بور و هم‌چنین اکسید شدن منیزیم، سرعت یافته و به دلیل وجود اکسیژن اضافی، بخش زیادی از بور تولید شده بلافاصله اکسید گردیده است. هم‌چنین به دلیل وجود نیتروژن در محیط، احتمال وجود ترکیباتی شامل نیتريد بور در محصول منتفی نمی‌گردد. بنابراین، میزان

محصولات ناخواسته (مانند زیر اکسیدهای بور، ترکیبات شامل نیتروژن) و محصولات جانبی در ترکیبی که در اتمسفر هوا تهیه شده است، بیش‌تر بوده و عدم دستیابی به خلوص در حد محصول به دست آمده در اتمسفر آرگون دور از انتظار نمی‌باشد. بازدهی محصول (نسبت وزن محصول خالص نهایی به محصول مطلوب واکنش) به دست آمده در این حالت کم‌تر از ۱۰٪ بوده و این در حالی است که بازدهی محصول در محیط آرگون بالاتر از ۵۵٪ بوده است.

اگر نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها با نتایج آنالیز عنصری نمونه‌ی تهیه شده به روش سنتز دما بالای خود انتشار (روش صنعتی مرسوم) مقایسه گردد، نکات جالب توجه‌ی حاصل می‌شود (جدول ۳) [۲۲].

جدول ۳- عناصر موجود در بور سنتز شده به روش SHS [۲۱]

عنصر	بور	منیزیم	آهن
درصد وزنی	۸۵٫۰۳	۱۳٫۳	۰٫۰۷

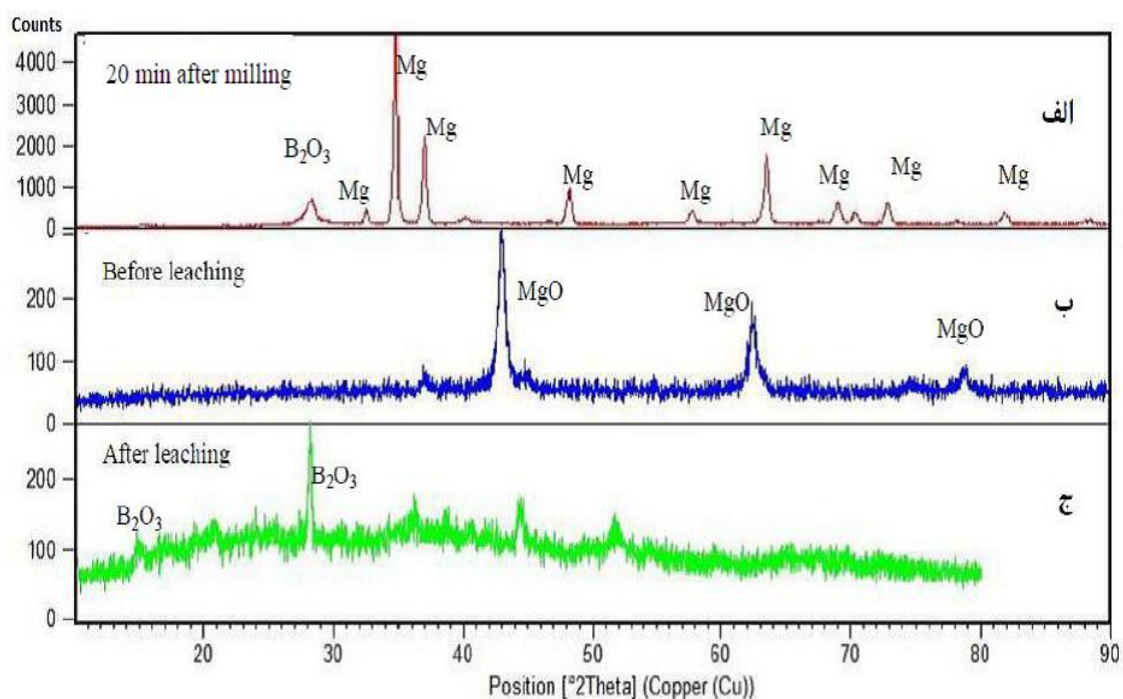
دارای ساختار کریستالی است. این در حالی است که پیک ضعیفی از اکسید بور قابل شناسایی بوده و این ماده دارای ساختاری نسبتاً آمورف می‌باشد. در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی (ب)، پیک مربوط به اکسید بور و منیزیم کاملاً حذف شده (واکنش به طور کامل انجام شده است). و آمورفی شدن محصول تا حدی قابل مشاهده است. به علاوه این که تنها پیک مربوط به اکسید منیزیم قابل مشاهده است و اثری از پیک مربوط به بور و یا ناخالصی‌های شامل بور، منیزیم و یا اکسیژن نمی‌باشد. بررسی‌های صورت گرفته بر روی الگوی (ج)، نیز بیانگر آن است که هیچ‌یک از ساختارهای کریستالی بور شامل مکعبی، رومبوهدرال و هگزاگونال در این ترکیب وجود ندارد.

اگر نتایج به دست آمده از این روش را با نتایج بویلی و همکاران [۱۵] مقایسه کنیم، درمی‌یابیم که در این روش، امکان تهیه‌ی بور در مدت زمانی کوتاه‌تر و نسبت گلوله به پودر بیش‌تر در آسیاب‌گلوله‌ای سیاره‌ای که ماهیت آن کم انرژی‌تر از آسیاب SPEX است، فراهم آمده است. بنابراین افزون بر صرفه‌جویی در زمان، امکان افزایش مقیاس در این آسیاب فراهم آمده است (نسبت به آسیاب دیگر نامبرده).

تعیین فاز پودر نانو بور سنتز شده در اتمسفر آرگون

نتایج آنالیزهای XRD، مخلوط آسیاب شده پس از ۲۰ دقیقه آسیاب‌کاری، محصول قبل از خالص‌سازی و محصول نهایی خالص سنتز شده در محیط آرگون در شکل ۵، ارائه شده است.

در شکل ۵، نتایج آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی (الف)، نشان می‌دهد که در این نمونه، منیزیم



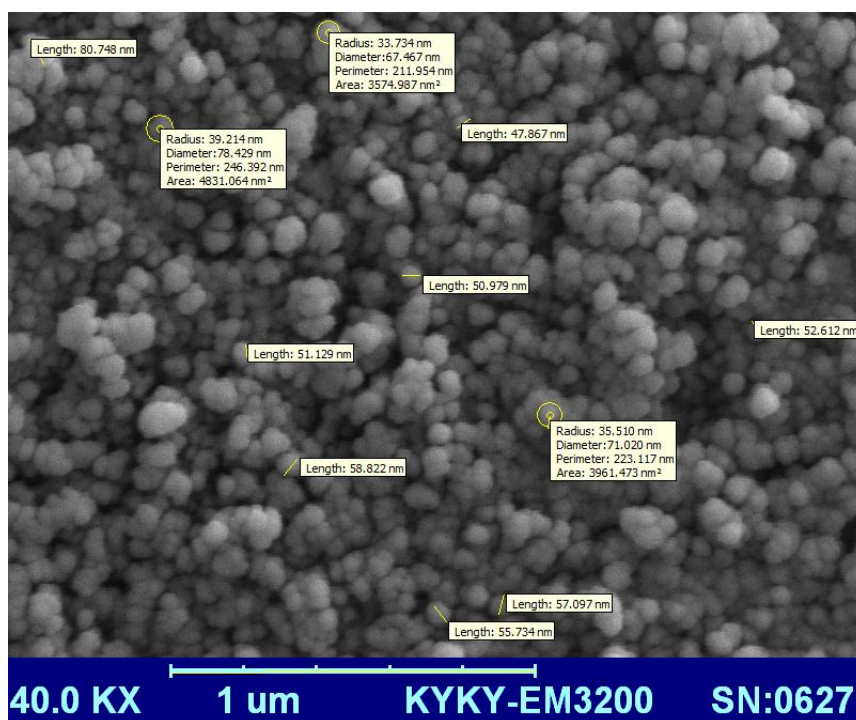
شکل ۵- الگوی XRD محصول تهیه شده در محیط آرگون، (الف) مخلوط اولیه آسیاب شده پس از ۲۰ دقیقه، (ب) محصول نهایی قبل از خالص‌سازی، (ج) محصول نهایی خالص شده

تعیین اندازه ذرات و مورفولوژی محصول نهایی مطلوب

نتایج به دست آمده از آنالیز اندازه ذرات محصول نهایی در محیط آرگون، بیانگر آن است که محصول نهایی در مقیاس نانو ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر و در محدوده‌ای بین ۴۸ تا ۸۱ نانومتر بوده (شکل ۶) و با توجه به شکل می‌توان دریافت که محصول نهایی از همگنی نسبتاً مناسبی برخوردار است. افزون بر این، تمایل ذرات جهت تشکیل توده و به هم چسبیدن پس از خشک شدن، بیانگر سطح ویژه‌ی بالا و تأیید کننده‌ی وجود اندازه ذرات ریز و در مقیاس نانو می‌باشد. لازم به ذکر است که اندازه ذرات محصول به دست آمده در اتمسفر هوا نیز در محدوده نانو ذرات در مقیاس ۱۰۰ نانومتر بوده است.

با توجه به نتیجه ارائه شده در این بخش، ویژگی ارزشمند دیگر سنتز پودر بور به کمک آسیاب‌کاری مکانیکی قابل تأمل خواهد بود. در این روش، علاوه بر این که امکان تهیه‌ی مواد در دمای اتاق وجود دارد، عدم افزایش بیش از حد دما و چرخش و حرکت گلوله‌ها امکان انتقال حرارت سریع به محیط را فراهم آورده و از تشکیل کلوخه و اندازه ذرات در حد میکرون ممانعت می‌کند. لذا بر خلاف روش منیزوترمی و فرآیندهای سنتز دما بالای خود انتشار در تهیه ترکیبات، که عدم کنترل صحیح فرآیند در آن‌ها علاوه بر کاهش ایمنی فرآیند، منجر به دستیابی به اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌گردد، در این روش علاوه بر دستیابی به ایمنی بالاتر، تهیه نانوذرات میسر خواهد بود البته به شرط آن که محدوده‌ی متغیرهای فرآیند به خوبی تعیین شود.

همچنین فاز کریستالی ناخالصی‌هایی مانند MgB_2 ، MgB_{12} ، $B_2Mg_2O_5$ ، $Mg(BO_3)_2$ ، MgB_6 و ... در این ترکیب تایید نگردید. با این حال امکان وجود این ناخالصی‌ها در ترکیب نهایی و به شکل آمورف نفی نمی‌شود. بنابراین، با توجه به عدم وجود ساختارهای کریستالی بیان شده، می‌توان دریافت که فاز محصول نهایی بور، غیر کریستالی (آمورف) بوده است. وجود دو پیک مربوط به اکسید بور در این ساختار نیز تا حدی تایید کننده‌ی این مطلب است؛ زیرا بور آمورف نسبت به بور کریستالی فعال‌تر بوده و احتمال تشکیل لایه اکسیدی در آن وجود دارد [۱۸] و از آنجایی که در فرآیند شستشو با اسید و آب قطعاً تمام ناخالصی‌های شامل اکسید بور و اکسید منیزیم حذف می‌گردند، ترکیب پس از خالص‌سازی، در حین نگهداری حاوی درصد بسیار کمی اکسید بور شده است (با توجه به نتایج EDS). البته وجود اندازه ذرات ریز و سطح ویژه بالا نیز در این امر نقش بسزایی دارد. لازم به ذکر است که در واکنش‌های حالت جامد، کاهش پی در پی اندازه دانه و انبساط شبکه، منجر به افزایش انرژی آزاد سیستم می‌شود و پیامدهای ناشی از آسیاب‌کاری، ایجاد عیوب و نقص دانسیته، انرژی آزاد سیستم را به سطح انرژی آزاد فاز غیر بلوری افزایش داده و امکان تشکیل فاز غیر بلوری را فراهم می‌آورد. البته تغییرات دمایی و شرایط فرآیند نیز بر دستیابی به فاز بلوری و یا کریستالی موثر هستند.



شکل ۶- تصویر SEM مربوط به پودر محصول نهایی خالص شده‌ی به دست آمده در محیط آرگون

نتیجه گیری

روش پودر بوری با خلوصی در حدود ۹۰٪ تهیه شد که دارای اندازه ذراتی کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود. علاوه بر این، نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نشان داد که بور سنتز شده در شرایط نامبرده دارای ساختاری آمورف است. در پایان باید گفت، از جمله مزایای این روش، تهیه‌ی پودر بور در دمای محیط و بدون نیاز به سیستم حرارت دهی خارجی می‌باشد که امکان دستیابی به اندازه ذرات بسیار ریز را میسر می‌سازد.

بنابر آنچه که بیان شد، اتمسفر آسیاب کاری اهمیت بسزایی در ماهیت و میزان دستیابی به محصول نهایی در یک فرآیند سنتز مکانوشیمیایی دارد. بر طبق نتایج به دست آمده، استفاده از محیط آرگون جهت تهیه‌ی پودر بور، سبب دستیابی به محصولی با کیفیت و خلوص مناسب‌تر و بازدهی بالاتر گردید (به دلیل میل ترکیبی بالای منیزیم و بور با محیط اکسنده). در این

References:

1. V. Udhayabanu, N. Singh and B. S. Murty, "Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling", J. Alloys and compounds, Vol. 497, pp. 142-146, 2010.
2. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.

۳. ب. امینی کیا و ص. فیروزی، "بررسی پارامتر زمان آسیاب‌کای بر ریز ساختار نهایی پودر TiB_2-TiC نانوکریستالی تولیدی به روش سنتز احتراقی تحت ماکروویو"، مجله مواد نوین، جلد ۵، شماره ۱، ص ۱۵-۲۵، پاییز ۹۳.

4. F. J. Gotor, M. Achimovicova, C. Real and P. Balaz, "Influence of the milling parameters on the mechanical work

- intensity in planetary mills”, *J. Powder Technology*, Vol. 233, pp. 1-7, 2013.
5. L. Takacs, “Self-sustaining reactions induced by ball milling”, *Progress in Materials Science*, Vol. 47, pp. 355–414, 2002.
6. A. F. Fuentes and L. Takacs, “Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods”, *J. Mater Sci*, Vol. 48, pp. 598–611, 2013.
7. C. Deidda, F. Delogu, F. Maglia, U. A. Tamburini and G. Cocco, “Mechanical processing and self-sustaining high-temperature synthesis of TiC powders”, *J. Materials Science and Engineering A*, Vol. 375–377, pp. 800–803, 2004.
8. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, “Displacement reactions during mechanical alloying”, *Metallurgical Transactions*, Vol. 21A, pp. 2789-2794, 1990.
9. J. J. Moore and H. J. Feng, “Combustion synthesis of advanced materials: part II. Classification, applications and modeling”, *Progress in Material Science*, Vol. 39, pp. 275-316, 1995.
10. V. I. Matkovich, *Boron and refractory borides*, Springer, 1977.
11. D. Agaogullari, O. Balci, I. Duman and M. L. Ovecoglu, “Synthesis of α and β -rhombohedral boron powders via gas phase thermal dissociation of boron trichloride by hydrogen”, *J. Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 42, pp. 568-574, 2011.
12. P. R. Taylor, “Synthesis of boron using molten salt electrolysis”, US Patent 0294670A1, 2010.
13. R. Neelameggham, “Elemental boron and magnesium boride synthesis”, *J. Manuf. Sci. Prod*, Vol. 12, pp. 155–160, 2012.
14. G. F. Tavadze and A. S. Shteinberg, *Production of advanced materials by methods of self-propagating high temperature synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
15. S. Boily, H. D. Alamdary, R. Dubuc and J. Gaudet, “Process for the production of elemental boron by solid state reaction”; World Intellectual Property Organization Patent, International publication number WO 03/051773, 2003.
16. R. Ricceri and P. Matteazzi, “Mechanochemical synthesis of elemental boron”, *Int. J. Powder Metallurgy*, Vol. 39, pp. 48-52, 2003.
17. D. Agaogullari, O. Balci and I. Duman, “Mechanism & effects of various reducing agents on the fabrication of elemental boron”, *Roznov pod Radhostem*, Czech Republic, EU, 2010.
18. Y. Demirsar, “Investigation of the reaction of boron oxide with aluminum powder and method development for boron determination in the reaction”, MS Thesis, Izmir Institute of Technology, Turkey, 2007.
19. N. P. Nies and E. W. Fajans, “Production of elemental boron by magnesium reduction”, US Patent 2897056, 1959.
20. B. U. Yoo, H. H. Nersisyan, H. Y. Ryu and J. S. Lee, “Structural and thermal properties of boron nanoparticles synthesized from $B_2O_3 + 3Mg + kNaCl$ mixture”, *J. Combustion and Flame*, pp. 1-7, 2014.
21. K. W. Ciurova and K. Gamrat, “Some aspects of mechanochemical reactions”, *Materials Science-Poland*, Vol. 25, pp.219-232, 2007.
22. Z. H. Dou, T. A. Zhang, G. Y. Shi, C. Peng, M. Wen and J. He, “Preparation and characterization of amorphous boron powder with high activity”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 24, pp. 1446–1451, 2014.

