



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Mechanochemical Process in the TiO₂-Al-C Mixture to produce Al₂O₃-TiC

Fatemeh Homayooni^a, Nader Setoudeh^{a*}, Abbas Mohassel^c, Fatemeh Heidari^d,
Mohammad Sajjadnejad^d

a- Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran (M. Sc, Graduated)

b- (Corresponding Author), Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran.*

c- Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran (Retired)

d- Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received:

Revised:

Accepted:

Keywords:

Aluminum oxide, Anatase, Ball milling, MSR reaction, Rutile

ABSTRACT

The mixture of TiO₂-Al-C with stoichiometric ratio was prepared then ball milling process was done in a planetary ball mill in different times. The evidence of a chemical reaction was not detected in the 1 h milled sample however, the sign of an exothermic peak was detected at ~690°C in the DTA results for this mixture. The XRD results of the as-milled samples indicated that the chemical reaction progresses as MSR model in the mixture with stoichiometric ratio. The decreasing of the particles size and the traces of amorphization were observed after increasing the milling time to 7 hours. The products of reaction (i.e., Al₂O₃ and TiC) were well crystallized after isothermal heating of the 5 h milled sample at 1000°C for 1 h under argon atmosphere. The signs of these phases were also observed in the XRD patterns of the solid residues after DTA analysis. The evolution of the microstructures indicated the decreasing in the particle size due to ball milling and the changing of morphology of the microstructure due to occurrence of chemical reaction. The assessments of the lattice parameter of the TiC in the final products indicated that the lattice parameter changes and reaches to amount of the stoichiometric composition due to isothermal heating. Thermodynamics assessments were done for the mixture of TiO₂-Al-C and the feasibility of the reactions was studied using HSC thermodynamics software. The XRD results of the milled and the isothermally heated samples were accordance with the thermodynamics assessments.

© 2023 Published by Semnan University Press.

DOI: <https://doi.org/>

فرایند مکانوشیمیایی در مخلوط TiO_2-Al-C برای تولید Al_2O_3-TiC

فاطمه همایونی^۱، نادرستوده^{۲*}، عباس محصل^۳، فاطمه حیدری^۴، محمد سجاذنژاد^۴

^۱دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^{۲*}نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۳استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران - *بازنشسته*

^۴استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تاریخ دریافت: .../.../... تاریخ تصحیح: .../.../... تاریخ پذیرش: .../.../...

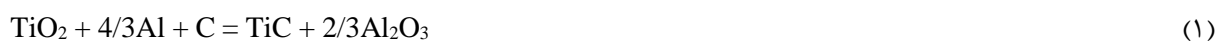
چکیده

مخلوطی از TiO_2-Al-C با نسبت استوکیومتری تهیه و فرایند آسیابکاری در یک آسیای سیاره‌ای در زمان‌های گوناگون انجام شد. نشانه‌ای از واکنش شیمیایی در نمونه پس از یک ساعت آسیابکاری مشاهده نشد اما نشانه یک پیک گرمای در نتایج آزمون DTA در این مخلوط در دمای حدود ۶۹۰ درجه سانتیگراد آشکار شد. نتایج آنالیز XRD نمونه‌های پس از آسیابکاری نشان داد واکنش شیمیایی در مخلوط با نسبت استوکیومتری از مدل MSR تبعیت می‌کند. افزایش زمان آسیابکاری به هفت ساعت منجر به ریز شدن اندازه ذرات شد و نشانه‌های آمورف شدگی فازها آشکار شد. در اثر گرمایش هم‌دمای نمونه پس از ۵ ساعت آسیابکاری در اتمسفر آرگن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، فازهای Al_2O_3 و TiC (محصولات واکنش) به خوبی متبلور شدند. نشانه‌های این فازها نیز در الگوی XRD باقی مانده جامد پس از آزمون DTA مشاهده شدند. ارزیابی‌های ریز ساختاری نشان دهنده ریز شدن اندازه ذرات در اثر آسیابکاری و تغییر مورفولوژی ریز ساختارها در اثر رخداد واکنش شیمیایی بود. محاسبه پارامتر شبکه‌ای فاز TiC در محصولات نهایی نشان داد در اثر فرایند گرمایش هم‌دمای، اندازه پارامتر شبکه‌ای تغییر یافته و به مقدار مرتبط به ترکیب استوکیومتری نزدیک می‌شود. محاسبات ترمودینامیکی برای مخلوط (TiO_2-Al-C) انجام شد و واکنش‌های محتمل در این سیستم با استفاده از نرم افزار ترمودینامیکی HSC مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی‌های ترمودینامیکی با نتایج فازی در آزمون‌های آسیابکاری و گرمایش هم‌دمای مطابقت داشت.

کلمات کلیدی: آسیابکاری، آناز، اکسید آلومینیم، روتیل، واکنش MSR

۱- مقدمه

مطالعاتی در رابطه با سیستم (TiO_2-Al) و واکنش‌های مرتبط در حالت جامد انجام شده است. نتایج این مطالعات نشان داده است محصولات اصلی در اثر احیای اکسید تیتانیم توسط آلومینیم (واکنش آلومینوترمیک) در این سیستم، ترکیبات بین فلزی آلومینیم-تیتانیم هستند و فاز Al_3Ti یکی از محصولات اساسی در اثر واکنش بین آلومینیم و دی اکسید تیتانیم در این سیستم است [۴-۱]. با افزودن کربن به این سیستم و تشکیل مخلوط (TiO_2-Al-C)، محصولات نهایی تغییر می‌کنند. در این حالت، واکنش شیمیایی (۱) در ترکیب استوکیومتری مرتبط به این مخلوط رخ می‌دهد و محصولات نهایی به صورت ترکیب کامپوزیتی ($TiC-Al_2O_3$) تشکیل می‌شوند. به دلیل ویژگی‌های این کامپوزیت، پژوهش‌های متعددی در رابطه با تولید و سنتز آن از مخلوط (TiO_2-Al-C) توسط پژوهشگران انجام شده است [۱۰-۵].



کامپوزیت‌های (TiC-Al₂O₃) یک دسته از مواد کامپوزیت مهم در صنعت هستند که کاربردهای زیادی در ابزارهای ساینده و پوشش‌های مقاوم به سایش دارند. به دلیل دمای بالای ذوب محصولات واکنش (۱)، این کامپوزیت کاربرد زیادی در قطعات مورد استفاده در دمای بالا دارند همچنین به دلیل ماهیت شیمیایی محصولات واکنش (۱)، کامپوزیت (TiC-Al₂O₃) در برابر بیشتر مواد شیمیایی مقاوم است [۷]. در پژوهش‌های پیشین، روش‌های مکانوشیمیایی، آسیاکاری و یا سنتز احتراقی خود پیش رونده برای تولید این کامپوزیت از مخلوط (TiO₂-Al-C) ارایه شده است [۱۵-۱۱]. پژوهشی در مورد استفاده از مخلوط براده‌های ناخالص تیتانیم، دوده و پودر آلومینیم برای تولید این کامپوزیت به روش آلیاژ سازی مکانیکی انجام شده است [۱۶]. از طرف دیگر، مطالعاتی در رابطه با واکنش سنتز احتراقی خودپیش رونده و مکانیزم واکنشها، در سیستم تیتانیم-آلومینیم-کربن انجام شده است [۱۷]. سنتز مواد شیمیایی از جمله نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها با روش‌هایی مانند سل-ژل احتراقی، روش حلال گرمایی و یا روش هم‌رسوبی، موضوع پژوهش‌های گوناگونی بوده است. به عنوان مثال می‌توان به سنتز نانوذرات اسپینلی پایه آهن [۱۸]، سنتز نانوذرات روی تیتانات [۱۹]، سنتز نانوذرات آلومینا [۲۰] و بررسی خصوصیات و مشخصه‌یابی آنها اشاره کرد. در پژوهشی دیگر، نانوذرات ZnFe₂O₄ با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز و نتایج نشان داد که اصلاح فتوکالیست ZnFe₂O₄ با افزودن کاتیون‌هایی مانند لانتان و کروم، باعث افزایش راندمان حذف موثر رنگ شد [۲۱]. از میان روش‌های گوناگون سنتز مواد، روش مکانوشیمیایی و استفاده از دستگاه آسیای مکانیکی یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین روشها برای ساخت مواد کامپوزیتی و ترکیبات نانو ساختار به خصوص کامپوزیت (TiC-Al₂O₃) است. استفاده از انرژی مکانیکی آسیا در فرایند آسیاکاری می‌تواند منجر به رخداد واکنش شیمیایی شود. در پژوهشی، هیدروکسید لایه‌ای دو گانه کبالت-آلومینیم به روش مکانوشیمیایی سنتز شد و نتایج نشان داد روند واکنش در این روش بسیار سریع‌تر از واکنش‌های مرسوم است [۲۲]. اگر واکنش شیمیایی به شدت گرمازا و از نظر ترمودینامیکی در دمای اتاق قابل انجام باشد، انرژی مکانیکی منتقل شده از ضربات گلوله‌های آسیا به پودر مواد اولیه به اندازه‌ای می‌رسد که منجر به رخداد واکنش شیمیایی به صورت خودپیش رونده تحریک شده در حالت مکانیکی (MSR) می‌شود [۲۳-۲۶]. پژوهشها نشان داده است در صورتیکه شرط ترمودینامیکی $\left(\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_p(Products)}\right) > 2000K$ در یک واکنش گرمازا برقرار باشد و یا دمای آدیاباتیک واکنش بیشتر از ۱۸۰۰ درجه کلوین باشد، رخداد واکنش می‌تواند به صورت الگوی خودپیش رونده^۲ باشد و در شرایط آسیاکاری ممکن است از الگوی (MSR) تبعیت کند [۲۵-۲۶]. البته این یک شرط ترمودینامیکی است و روشن است چگونگی رخداد واکنش در شرایط آسیاکاری و الگوی پیشرفت آن علاوه بر شرایط ترمودینامیکی، تابع شرایط سینتیک واکنش همچنین متغیرهای آسیاکاری (به خصوص نوع آسیا، جنس محفظه و گلوله‌های آسیا) و شرایط آسیاکاری (از جمله زمان، سرعت آسیاکاری و نسبت وزنی گلوله به پودر) است.

در واکنش هایی که از الگوی (MSR) تبعیت می کنند، پس از گذشت زمان مشخص از آسیاکاری (زمان بحرانی)، انرژی مخلوط مواد به حدی رسیده که واکنش به سرعت رخ می دهد و این رخداد را می توان با مشاهده الگوهای XRD مخلوط های پس از آسیاکاری، ارزیابی کرد. بنابراین می توان با ارزیابی الگوهای XRD مرتبط به مخلوط های پس از آسیاکاری، زمان تقریبی آغاز واکنش را برای یک مخلوط مشخص بر اساس نوع مواد اولیه و شرایط آسیاکاری مشخص کرد. پژوهشها نشان داده است که مقدار کربن، نوع کربن مصرفی و نسبت مولی مواد مصرفی نقش بسیار مهمی در الگوی رخداد و پیشرفت واکنش، همچنین نوع محصولات در مخلوط (TiO₂-Al-C) دارد [۱۰، ۲۷]. پژوهشهای پیشین در این رابطه نشان داده است در نبود کربن، واکنش شیمیایی بین دی اکسید تیتانیم و آلومینیم آغاز نمی شود به جز در حالتی که فرایند گرمایش مخلوط مواد تا دمای نزدیک به دمای ذوب آلومینیم انجام شود [۱] اما در مخلوط (TiO₂-Al-C)، واکنش شیمیایی می تواند در شرایط آسیاکاری مکانیکی آغاز شود [۲۸].

با توجه به ظرفیت های متفاوت در فلز تیتانیم و تشکیل اکسیدهای متفاوت آن مطابق با نمودار فاز (Ti-O) [۲۹]، پژوهشهای پیشین در مورد احیا دی اکسید تیتانیم توسط کربن نشان داده است مسیر سینتیکی واکنش احیا دی اکسید تیتانیم و تشکیل کاربید تیتانیم عمدتاً از طریق تشکیل اکسیدهای میانی تیتانیم پیش می رود [۳۰-۳۲]. تشکیل اکسیدهای میانی تیتانیم در پژوهشهای مرتبط با احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیم در مخلوط (TiO₂-C)، اثبات شده است و مسیر تشکیل محصول نهایی کاربید تیتانیم از طریق اکسیدهای میانی تیتانیم پیش می رود [۳۰]. خواص کاربید تیتانیم به شدت تابع ترکیب استوکیومتری آن (با فرمول شیمیایی TiC) و درصد کربن نهایی در ساختار نهایی است. به دلیل تشکیل اکسیدهای میانی تیتانیم در فرایند احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیم، فرایند احیا از طریق این اکسیدها پیش می رود تا اینکه فاز مکعبی اکسی کاربید تیتانیم با فرمول شیمیایی (TiC_xO_y) شود سپس در مراحل نهایی با خروجی اکسیژن از ساختار اکسی کاربید و نفوذ و جایگزین شدن کربن، کاربید تیتانیم تشکیل می شود. این مورد در برخی از پژوهشهای مرتبط به احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیم اعلام شده است [۳۳-۳۴].

در پژوهش پیشین، نقش عامل فلزی مانند منیزیم، آلومینیم و یا مخلوط منیزیم-روی در مخلوط های (TiO₂-Mg-C)، (TiO₂-Al-C) و (TiO₂-Mg-Zn-C) در شرایط آسیاکاری مورد مطالعه قرار گرفت و با توجه به نوع عامل فلزی مرتبط در هر مخلوط، واکنش های احیا و محصولات نهایی ارزیابی شدند. اما به دلیل تمرکز مطالعه پیشین بر نوع عامل فلزی در چگونگی رخداد واکنش های احیا، ارزیابی ها در مورد سیستم (TiO₂-Al-C) بطور کامل انجام نشد [۳۵]. با توجه به نکات اشاره شده و علیرغم پژوهش های متعدد در رابطه با مخلوط (TiO₂-Al-C)، به دلیل متغیرهای مختلف در این سیستم هنوز ابهامات زیادی در این رابطه وجود دارد. بر اساس تفاوت ها در نوع آسیای مورد استفاده و متغیرهای مرتبط به شرایط آسیاکاری، پژوهشها در رابطه با واکنش مکانوشیمیایی در مخلوط (TiO₂-Al-C) همچنان قابل توجه است. از طرف دیگر، نوع مواد اولیه در این مخلوط

از جمله نوع کربن مصرفی (کک، زغال و یا کربن فعال) و یا نوع پلی‌مورفی دی‌اکسید تیتانیوم مورد استفاده (آناناز، روتیل) می‌تواند در مطالعه واکنش‌های مرتبط در شرایط آسیاکاری جذاب باشد. در این مقاله با استفاده از نمونه کربن فعال (به عنوان عامل کربنی) و دی‌اکسید تیتانیوم با پلی‌مورفی غالب آناناز، واکنش مکانوشیمیایی در مخلوط (TiO₂-Al-C) و تغییرات فاز در زمان‌های آسیاکاری کمتر از ۱۰ ساعت، بررسی شده است. واکنش احیای دی‌اکسید تیتانیوم در این مخلوط با استفاده از آزمون‌های XRD، DTA و SEM ارزیابی و نتایج آزمون‌ها با محاسبات و مدل‌های ترمودینامیکی مقایسه شده است. امکان سنجی رخداد واکنش (MSR) در شرایط آسیاکاری با محاسبات ترمودینامیکی پیش‌بینی و درستی این مسئله با نتایج آزمون‌های عملی مقایسه شد. در انتها و با استفاده از نتایج، فرمول شیمیایی کاربید تیتانیوم در محصول نهایی کامپوزیت (TiC-Al₂O₃)، تعیین شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد اولیه شامل دی‌اکسید تیتانیوم (خلوص ۹۹٪)، کربن فعال (۹۹٪ کربن) و پودر آلومینیم از نوع مرک با خلوص ۹۹٪ بود. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد نمونه دی‌اکسید تیتانیوم مورد مصرف بطور عمده شامل پلی‌مورفی آناناز است (شکل ۱) که پیک اصلی آن در زاویه حدود ۲۵/۳ درجه آشکار می‌شود (JCPDS-71-1166). البته نشانه‌های ضعیفی از پلی‌مورفی روتیل (JCPDS-76-0649) در الگوی (XRD) نمونه دی‌اکسید تیتانیوم مصرفی (شکل ۱) مشاهده شد. مشخصات نمونه کربن فعال مورد استفاده در جدول (۱) آمده است. داده‌های اندازه ذرات و مساحت سطح ویژه نمونه کربن فعال با استفاده از دستگاه آنالیز اندازه ذرات لیزری (Laser Particle Size Analyzer) موجود در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی (تهران) بدست آمد. برای تعیین میزان خاکستر کربن فعال (جدول ۱) از روش ساده سوزاندن نمونه در اتمسفر هوا استفاده شد. برای این کار، وزن مشخصی (یک گرم) از نمونه کربن فعال درون کوره لوله‌ای در معرض هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت نگه‌داری، پس از خاموش کردن کوره و رسیدن دمای کوره به دمای اتاق، وزن باقی‌مانده جامد اندازه‌گیری شد. درصد وزنی مواد اولیه برای مخلوط‌های دی‌اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن، بر اساس نسبت استوکیومتری واکنش (۱) و مطابق با داده‌های جدول (۲) محاسبه شد. پس از تهیه این مخلوط‌ها، فرآیند آسیاکاری مکانیکی برای هر کدام از آنها به طور مجزا در زمان‌های گوناگون انجام شد. فرآیند آسیاکاری مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (فرا پژوهش مدل FP2) با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰:۱، گلوله‌هایی فلزی با قطر ۲۰ میلی‌متر و سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه انجام شد. مشخصات دستگاه آسیا، محفظه‌ها و گلوله‌های آسیا مطابق با پژوهش پیشین بود [۳۵] که مشخصات دقیق آنها در پایان نامه مرتبط آمده است [۳۶]. آزمون‌های گرمایش هم‌دما در محدوده دمایی ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت در اتمسفر آرگن در یک کوره لوله‌ای (LENTON, LFT, 16-180) انجام شد. آنالیزهای پراش ایکس (XRD) نمونه‌ها با تابش مس توسط دستگاه

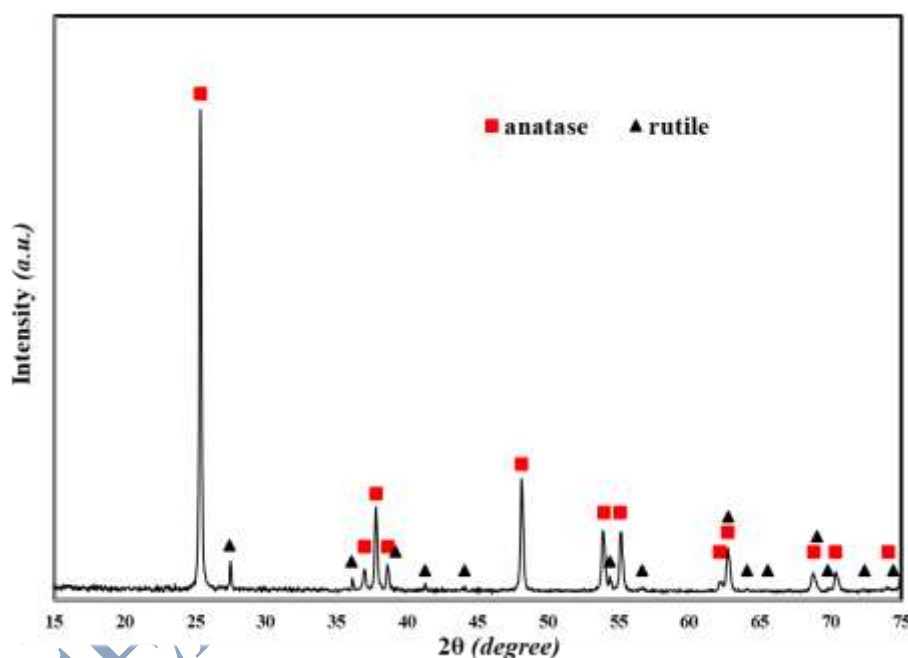
(XRD, Philips, PANalytical) انجام شد. کلیه محاسبات ترمودینامیکی و داده های مرتبط به واکنشهای شیمیایی با استفاده از نرم افزار (HSC) انجام شد [۳۷]. ارزیابی های میکروسکوپی با دستگاه (SEM- TESCAN-Vega3) و آنالیزهای (DTA) توسط دستگاه آنالیز حرارتی در اتمسفر آرگن (Netzsch STA 409 PC/PG) با نرخ گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه انجام شد.

جدول ۱. مشخصات کربن فعال مورد استفاده.

درصد خاکستر حدود ۱ درصد	مساحت سطحی ویژه 0.613 m ² /g	آنالیز سایز d(0.1) 4.961 μm	آنالیز سایز d(0.5) 18.806 μm	آنالیز سایز d(0.9) 58.392 μm
----------------------------	--	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

جدول ۲. درصد وزنی مواد اولیه و محصولات بر مبنای نسبت استوکیومتری مرتبط به واکنش شیمیایی (۱).

درصد وزنی محصولات	درصد وزنی مواد اولیه	واکنش شیمیایی	نوع مخلوط
TiC = 46.85, Al ₂ O ₃ = 53.15	TiO ₂ = 62.5, Al = 28.13, C = 9.4	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	TiO ₂ -Al-C

شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) مورد مصرف

۲-۲- روش کار

درصد وزنی از مخلوط مواد اولیه شامل دی اکسید تیتانیوم، آلومینیم و کربن فعال با نسبت استوکیومتری (جدول ۲) مطابق با واکنش (۱) تهیه و درون محفظه آسیا (کاپ) ریخته شد. پس از بستن درپوش محفظه آسیا، فرآیند آسیاکاری در زمان های گوناگون انجام شد. پس از پایان هر زمان از آسیاکاری، درپوش محفظه آسیا باز، مخلوط مواد از درون محفظه به دقت جمع آوری و برای آزمون های تکمیلی در محفظه های در بسته نگه داری شد. پس از پایان زمان آسیاکاری هر کدام از نمونه ها و جمع آوری پودرها، محفظه آسیا و گلوله ها با محلول اتانول شسته سپس خشک شدند. از اتمسفر خاصی در هنگام آسیاکاری استفاده نشد اما در هنگام آسیاکاری، شیرهای ورود و خروج هوا در محفظه آسیا کاملاً بسته بود. نمونه های پس از آسیاکاری

برای آنالیزهای تکمیلی در ظروف مخصوص نگه داری شدند. فرایند گرمایش همدم در اتمسفر آرگن درون بوتلهای آلومینایی انجام شد. یک گرم نمونه درون بوتله آلومینایی قرار داده سپس بوتله درون کوره لوله‌ای قرار داده شد. پیش از آغاز گرمایش، ابتدا جریان گاز آرگن درون کوره برقرار سپس کوره روشن شد. پس از پایان زمان گرمایش و خاموش کردن کوره، نمونه‌ها درون بوتله آلومینایی داخل کوره تا دمای اتاق تحت اتمسفر آرگن، سرد شدند. پس از سرد شدن کوره، بوتله آلومینایی حاوی نمونه از کوره خارج و پس از اندازه‌گیری وزن، جامد باقی مانده برای آزمون‌های تکمیلی نگه داری شد. همچنین یک نمونه از مخلوط استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱) تهیه و پس از یک ساعت آسیاکاری برای آنالیز DTA آماده شد. آزمون مذکور در اتمسفر آرگن انجام سپس آنالیز XRD برای باقی مانده جامد انجام شد. پارامتر شبکه ای کاربید تیتانیم در محصول نهایی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه و نتایج با مقدار پارامتر شبکه ای فاز TiC مرتبط به کارت فایل استاندارد (JCPDS-32-1383) مقایسه شد. در رابطه (۱)، θ زاویه پراش، a مقدار پارامتر شبکه‌ای محاسباتی مرتبط به هر زاویه پراش و a_0 پارامتر شبکه ای واقعی فاز TiC است که از این معادله تعیین می‌شود. با ترسیم نمودار پارامتر شبکه‌ای (a) بر حسب $F(\theta)$ یک نمودار خطی بدست می‌آید و با برون‌یابی داده‌ها به صورت $F(\theta) \rightarrow 0$ که مرتبط به زاویه پراش ۹۰ درجه است، مقدار واقعی پارامتر شبکه‌ای TiC را می‌توان با استفاده از داده‌های XRD محاسبه نمود [۳۸].

$$a = a_0 + a_0 K' F \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) = a_0 + K'' F(\theta) \quad (1)$$

۳- بحث و نتیجه‌گیری

نتایج محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار (HSC) [۳۷] برای واکنشهای شیمیایی در مخلوط های (TiO₂-Al-C)، (TiO₂-Al) و (TiO₂-C) در جدول (۳) آمده است. با توجه به داده های این جدول، واکنش شیمیایی در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) در مخلوط های استوکیومتری مرتبط به واکنش های (۱) و (۲) به شدت گرمازا هستند اما واکنش احیا کربوترمیک مرتبط به مخلوط استوکیومتری (TiO₂-C)، گرماگیر است. با استفاده از داده های ترمودینامیکی نرم افزار (HSC)، دمای آدیباتیک برای مخلوط استوکیومتری واکنش (۱) در حدود ۲۳۰۷ کلوین محاسبه شد. منظور از دمای آدیباتیک، دمای واکنش گرمازا است هنگامی که واکنش در شرایط آدیباتیک انجام شود. در این حالت تمام گرمای آزاد شده در واکنش (به دلیل شرایط آدیباتیک) صرف افزایش دمای محصولات واکنش می‌شود. روشن است در شرایط واقعی و به دلیل تبادل گرما (حرارت) بین سیستم و محیط، دمای محصولات به مراتب کمتر از دمای آدیباتیک است. دمای آدیباتیک یک واکنش گرمازا را می‌توان با داشتن مقدار آنتالپی واکنش و داده‌های ظرفیت گرمایی محصولات واکنش، با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی بدست آورد.

جدول ۳. داده ها و محاسبات ترمودینامیکی مرتبط به واکنشهای شیمیایی.

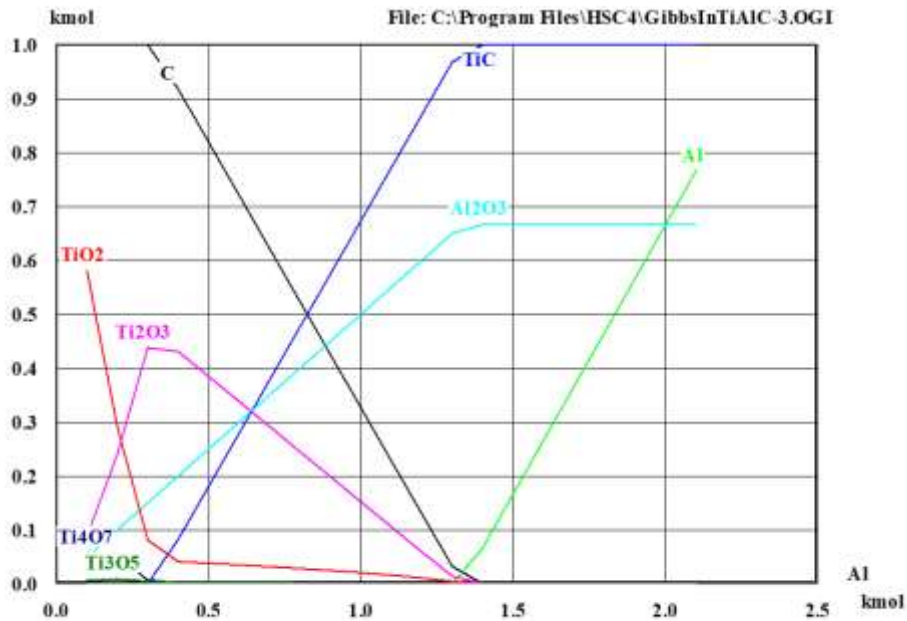
نوع مخلوط	شماره واکنش	واکنش شیمیایی	$\Delta H_{298 K}^0$ (kJ)	$\Delta G_{298 K}^0$ (kJ)	$-\Delta H_{298 K}^0$ $\sum C_p(\text{products})$	دمای آدیباتیک (کلوین)
TiO ₂ -Al-C	۱	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	-356.8	-346.2	3210 K	~ 2307

TiO ₂ -Al	۲	TiO ₂ + 13/3Al = Al ₃ Ti + 2/3Al ₂ O ₃	-318.5	-304.7	1838 K	-
TiO ₂ -C	۳	TiO ₂ + 3C = TiC + 2CO(g)	539.16	434.2	-	-

نتایج پژوهشهای پیشین نشان داده است واکنشهای احیا کربوترمیک در مخلوط (TiO₂-C) از طریق تشکیل اکسیدهای میانی تیتانیم پیش می‌روند [۳۰-۳۲]. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار HSC نشان می‌دهد در اثر انجام واکنش شیمیایی (۲) در جدول (۳) برای مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al)، محصولات نهایی شامل فازهای اکسید آلومینیم (Al₂O₃) و Al₃Ti هستند [۳۷]. ارزیابی های ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار HSC با نتایج پژوهشهای پیشین برای سیستم (TiO₂-Al) مطابقت دارند. به عبارت دیگر نتایج پژوهشهای پیشین نشان داده است نمی توان در سیستم (TiO₂-Al) به فاز تیتانیم فلزی رسید و محصولات نهایی در اثر احیا دی اکسید تیتانیم با آلومینیم (احیا آلومینوترمیک) در این سیستم، عمدتاً فازهای اکسید آلومینیم (Al₂O₃) و Al₃Ti هستند [۴-۱].

نسبت $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_p(Products)} > 2000K$ برای واکنشهای گرمازا تعریف دارد. با استفاده از داده های ترمودینامیکی، این مقدار برای واکنش (۱) مرتبط به مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al-C)، بیشتر از ۲۰۰۰K است (جدول ۳). نتایج پیشین نشان داده است مقدار این نسبت در مخلوط (TiO₂-Al) متاثر از مقدار کربن است و با افزایش مقدار کربن در مخلوط، مقدار آن افزایش می‌یابد [۲۷] تا اینکه در مخلوط استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱)، به بیشینه مقدار (۳۲۱۰K) برسد. با توجه به نتایج محاسبات ترمودینامیکی در جدول (۳) می توان نتیجه گرفت واکنش شیمیایی (۱) برای مخلوط استوکیومتری در شرایط آسیاکاری می‌تواند از الگوی MSR تبعیت کند و این موضوع با نتایج پژوهشهای پیشین تا کاس [۲۵-۲۶] تطابق دارد.

شکل (۲) تغییرات فازها را در مخلوط (TiO₂-Al-C) با تغییر مقدار آلومینیم در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) با استفاده از نتایج محاسبات ترمودینامیکی توسط نرم افزار HSC، نشان می‌دهد.

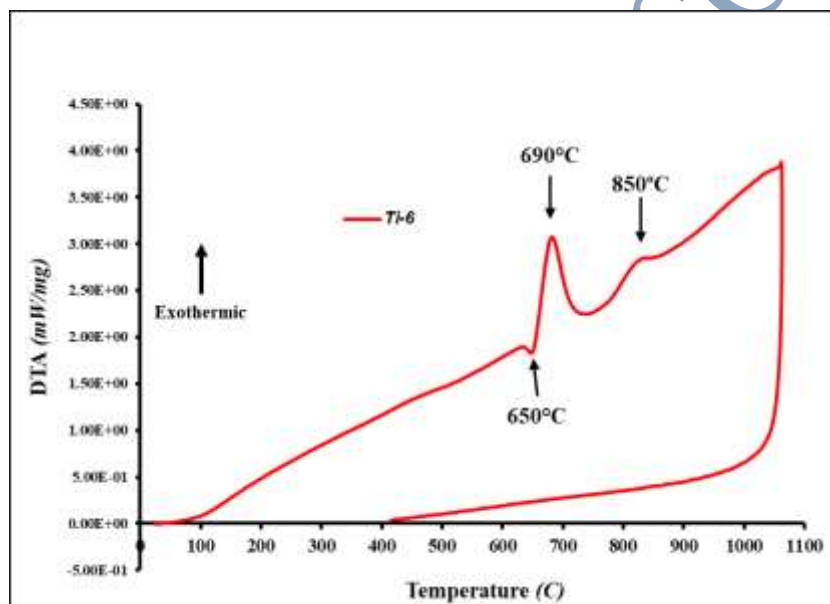


شکل ۲. تغییرات فازها در مخلوط TiO₂-Al-C با تغییرات مقدار آلومینیم در دمای اتاق

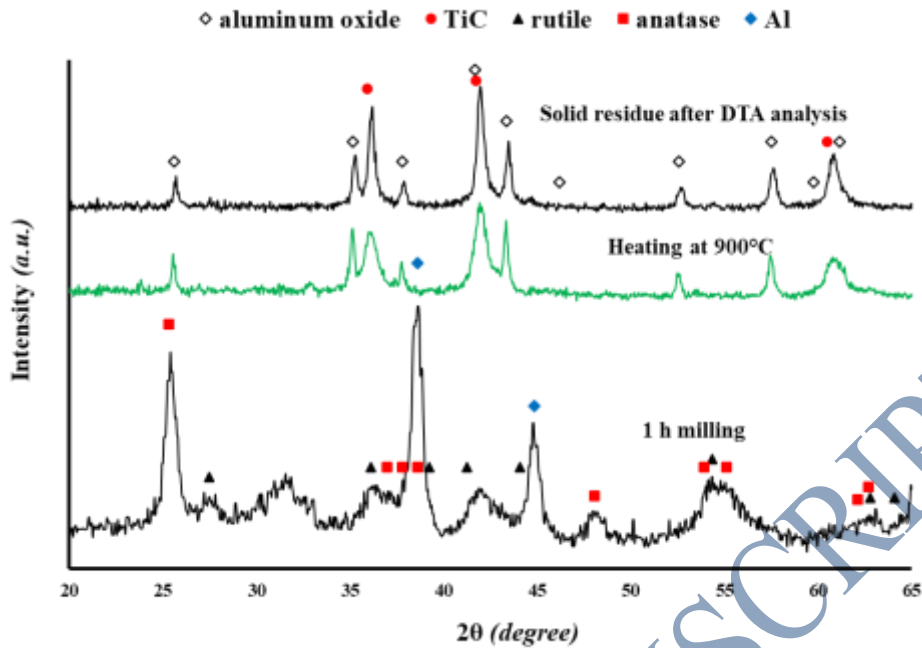
با توجه به شکل (۲)، فازهای غالب در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al-C) شامل کاربیدتیتانیم (TiC) و اکسید آلومینیم (Al₂O₃) هستند اما هنگامیکه مقدار آلومینیم در مخلوط کمتر از مقدار استوکیومتری باشد، اکسیدهای میانی تیتانیم از جمله Ti₂O₃ و Ti₃O₅ به عنوان فازهای پایدار مشاهده می‌شوند. بنابراین مقدار آلومینیم نقش مهمی در مخلوط (TiO₂-Al-C) دارد. با توجه به داده های جدول (۳)، واکنش شیمیایی در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-C) گرماگیر است همچنین محاسبات ترمودینامیکی با نرم افزار HSC [۳۷] نشان می‌دهد واکنش احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیم در مخلوط (TiO₂-C) در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است.

یک مخلوط استوکیومتری از دی اکسید تیتانیم-آلومینیم-کربن مطابق با داده های جدول (۲) تهیه و پس از یک ساعت آسیابکاری، برای آزمون (DTA) آماده شد. شکل (۳) نتایج آزمون (DTA) مرتبط به این مخلوط را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳) یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود که مرتبط به دمای ذوب آلومینیم است پس از آن، دو پیک گرمازا به ترتیب در دماهای ۶۹۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود. نشانه پیک گرماگیر ذوب آلومینیم در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al-C) در شکل (۳) نشان می‌دهد واکنش شیمیایی در هنگام یک ساعت آسیابکاری رخ نمی‌دهد اما نشانه‌های پیک‌های گرمازا در شکل (۳) نشان می‌دهد با افزایش دما، رخداد این واکنش امکان پذیر است. از طرف دیگر در محصول پس از سرد شدن تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه ای از متبلور شدن فلز آلومینیم دیده نمی‌شود (شکل ۳). این مورد نشان می‌دهد فلز آلومینیم موجود در مخلوط پس از یک ساعت آسیابکاری، در مرحله گرمایش (افزایش دما) در واکنش شیمیایی شرکت کرده است.

برای ارزیابی محصولات و تغییرات فازها، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای باقی مانده های جامد انجام شد. نتایج شکل (۴) نشان می دهد در مخلوط پس از یک ساعت آسیاکاری نشانه های فازهای آلومینیم و دی اکسیدتیتانیم (مواد اولیه) وجود دارند. علیرغم گرمای بودن واکنش (۱) مطابق با داده های جدول (۳)، وجود نشانه های مواد اولیه نشان می دهد واکنش (۱) در مخلوط پس از یک ساعت آسیاکاری کامل نشده است. عدم وجود نشانه های کربن در محصول پس از یک ساعت آسیاکاری به ویژگی های ساختاری نمونه (کربن فعال) مورد استفاده می تواند مرتبط باشد. نمونه کربن فعال، حالت بلوری ندارد در نتیجه قابل انتظار است در الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل (۴) پس از یک ساعت آسیاکاری، نشانه ای از فاز کربن مشاهده نشود. نشانه هایی از فاز روتیل در محصول پس از یک ساعت آسیاکاری در شکل (۴) دیده می شود. با توجه به شکل (۱) و وجود نشانه های ضعیفی از فاز روتیل در نمونه دی اکسیدتیتانیم اولیه، وجود این نشانه ها قابل انتظار است. با این حال نتایج پژوهشهای پیشین نشان داده است در شرایط آسیاکاری احتمال رخداد تبدیل فاز آناتاز به روتیل امکان پذیر است [۳۹-۴۱].



شکل ۳. نتایج آزمون DTA در اتمسفر آرگن برای مخلوط استوکیومتری $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$ پس از یک ساعت آسیاکاری



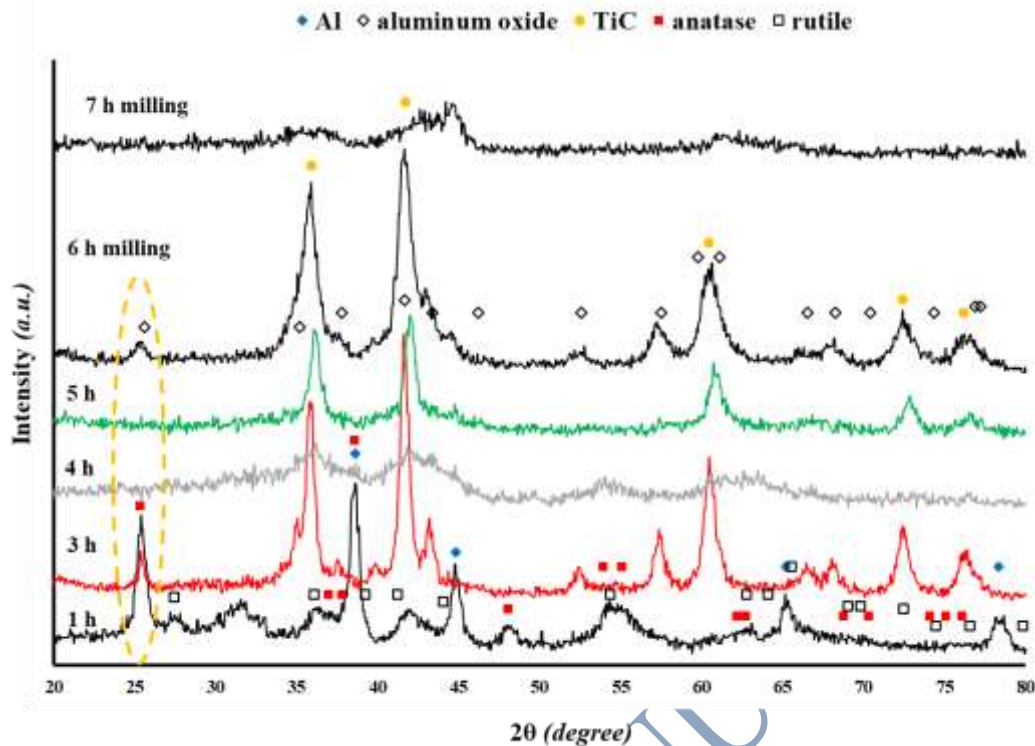
شکل ۴. الگوی XRD مخلوط پس از یک ساعت آسیابکاری، باقی مانده جامد پس از آزمون DTA و مخلوط یک ساعت آسیابکاری پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد

در شکل (۴) الگوی XRD مرتبط به باقی مانده محصول آزمون DTA برای نمونه یک ساعت آسیابکاری آمده است. در الگوی مذکور نشانه‌هایی از فازهای TiC (JCPDS-32-1383) و اکسید آلومینیم (Al_2O_3) (JCPDS-46-1212) مشاهده می‌شود. این مورد نشان می‌دهد در باقی مانده جامد آزمون DTA واکنش شیمیایی بطور کامل انجام شده است. با توجه به پیک‌های گرمازا در منحنی DTA در شکل (۳) برای بررسی دقیق‌تر، گرمایش همدمای مخلوط پس از یک ساعت آسیابکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر آرگن انجام شد. الگوی XRD مرتبط به محصول جامد پس از گرمایش این نمونه در شکل (۴) ارائه شده است. با مقایسه نتایج XRD مرتبط این نمونه و باقی مانده جامد مرتبط به آزمون DTA در شکل (۴)، تفاوتی در نوع فازهای نهایی مشاهده نمی‌شود اما پیک‌های مرتبط به فاز TiC در محصول گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد پهنای بیشتری دارند. این مسئله نشان دهنده میزان بلورینگی کمتر فاز TiC در اثر گرمایش همدمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد است.

در شکل (۵) الگوهای XRD مرتبط به مخلوط استوکیومتری (TiO_2-Al-C) پس از آسیابکاری در زمانهای ۱، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ ساعت آمده است. مقایسه مخلوط پس از سه ساعت آسیابکاری با نمونه پس از یک ساعت، نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیابکاری از شدت نسبی پیک آلومینیم (JCPDS-001-1180) در زاویه‌های حدود $38/5$ و $44/8$ درجه کاسته می‌شود بطوری‌که این پیکها در نمونه پس از ۳ ساعت آسیابکاری عملاً ناپدید می‌شوند. این مورد می‌تواند بیانگر مصرف فلز آلومینیم باشد. البته نشانه اصلی فاز آاناتاز (دی اکسید تیتانیوم) در زاویه حدود $25/3$ درجه وجود دارد که نشان می‌دهد واکنش شیمیایی (۱) در نمونه ۳

ساعت آسیاکاری هنوز به پایان نرسیده است. در نمونه ۴ ساعت آسیاکاری و با توجه به شکل (۵)، نشانه روشنی از پیکهای مواد اولیه (دی اکسید تیتانیم و یا آلومینیم) دیده نمی‌شود. پهنای پیک‌ها در این نمونه به شدت افزایش یافته است و به نظر می‌رسد نمونه آمورف شده است. عدم حضور نشانه‌ای از فاز کربن و یا سایر واکنشگرهای واکنش (۱) در نمونه پس از ۴ ساعت آسیاکاری، ممکن است بدلیل آمورف شدن فازها و یا مصرف مواد واکنشگر به دلیل انجام واکنش (۱) باشد. با افزایش زمان آسیاکاری به ۵ ساعت، نشانه‌هایی از فازهای جدید در زاویه‌های حدود ۳۶، ۴۲، ۶۱ و ۷۳ درجه آشکار می‌شود. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری با نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل (۵) به روشنی انجام واکنش شیمیایی (۱) در اثر افزایش زمان آسیاکاری را نشان می‌دهد.

افزایش زمان آسیاکاری به ۶ ساعت در شکل (۵)، منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای موجود در زوایای ۳۶، ۴۲ و ۶۱ درجه همچنین آشکار شدن پیکهای جدید در زوایای حدود ۵۷ و ۷۶ درجه می‌شود. البته نشانه‌های ضعیفی نیز در الگوی XRD نمونه پس از ۶ ساعت آسیاکاری مشاهده می‌شود که به دلیل بلورینگی کم این پیکها، شدت نسبی آنها کم است. نکته جالب، نشانه موجود در زاویه حدود ۲۵ درجه است. برای بررسی دقیق‌تر، نشانه موجود در زاویه حدود ۲۵ درجه با هاشور زرد رنگ در شکل (۵) نشان داده شده است. این نشانه در زاویه ۲۵/۳ درجه مرتبط به پیک اصلی فاز آاناتاز است که در نمونه پس از ۳ ساعت آسیاکاری همچنان موجود است. در نمونه‌های پس از ۴ و ۵ ساعت آسیاکاری، نشانه‌ای در این زاویه مشاهده نمی‌شود. اما در نمونه پس از ۶ ساعت آسیاکاری، نشانه ضعیفی در زاویه حدود ۲۵/۶ درجه آشکار می‌شود که با توجه به فازیابی الگوهای XRD، این نشانه مرتبط به اکسید آلومینیم است. بنابراین مقایسه نتایج الگوهای XRD نمونه‌ها از ۱ ساعت تا ۵ ساعت آسیاکاری در شکل (۵) چگونگی رخداد واکنش (۱) را با افزایش زمان آسیاکاری نشان می‌دهد.

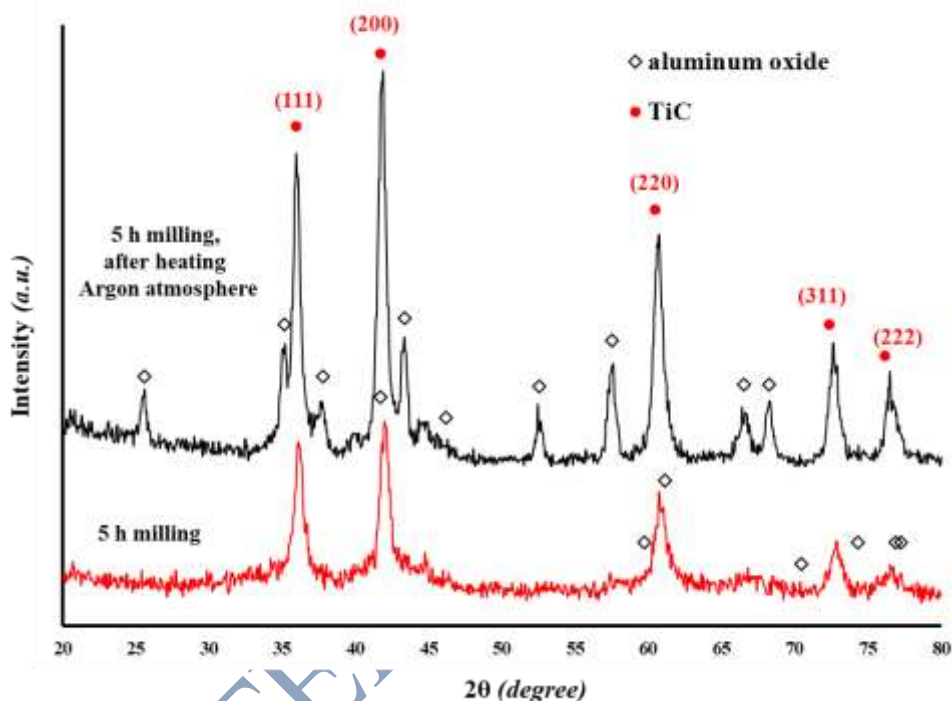


شکل ۵. الگوی XRD مرتبط به نمونه های پس از آسیابکاری در زمانهای گوناگون برای مخلوط استوکیومتری TiO₂-Al-C

مقایسه الگوهای XRD مرتبط به نمونه های پس از ۵ ساعت و ۶ ساعت آسیابکاری در شکل (۵) نشان می دهد پس از رخداد واکنش شیمیایی (۱)، افزایش زمان آسیابکاری به ۶ ساعت منجر به افزایش بلورینگی فازها (محصولات واکنش) و افزایش شدت نسبی آنها می شود. با توجه به شکل (۵) و پس از افزایش زمان آسیابکاری به ۷ ساعت، نشانه ای از فاز (فازهای) جدید مشاهده نمی شود اما نشانه های پهن شدگی پیکها، کاهش شدت نسبی آنها و یا ناپدید شدن پیکهای مذکور بیانگر آمورف شدن فازها و محصولات در نمونه پس از ۷ ساعت آسیابکاری است. با توجه به داده های جدول (۳) و گرمازا بودن واکنش شیمیایی (۱)، نتایج شکل (۵) نشان می دهد واکنش شیمیایی (۱) در شرایط آسیابکاری رخ می دهد. آشکار شدن فازهای محصول پس از گذشت ۵ ساعت آسیابکاری در شکل (۵) نشان می دهد رخداد واکنش شیمیایی (۱) در شرایط آسیابکاری از مدل MSR تبعیت می کند. داده ها و محاسبات ترمودینامیکی در جدول (۳)، احتمال تبعیت واکنش شیمیایی (۱) از مدل MSR را نشان می دهد با این حال، نتایج الگوهای XRD در شکل (۵) و آشکار شدن نشانه های محصولات واکنش (۱) (TiC و Al₂O₃) پس گذشت زمان مشخصی از آسیابکاری، نتایج محاسبات ترمودینامیکی را تایید می کنند.

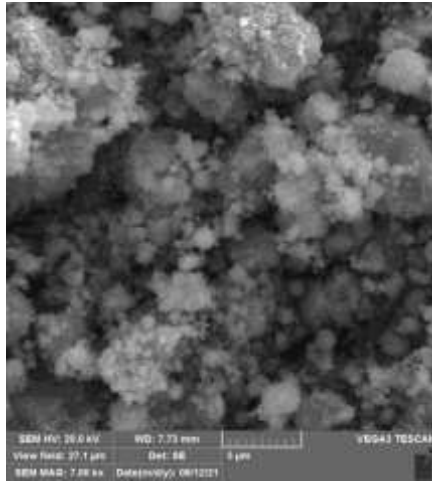
شکل (۶) الگوهای XRD مرتبط به مخلوط (TiO₂-Al-C) پس از ۵ ساعت آسیابکاری و مخلوط پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن را نشان می دهند. انتخاب نمونه ۵ ساعت آسیابکاری برای فرایند گرمایش همدم با توجه به توضیحات مرتبط به شکل (۵) انجام شد. مقایسه الگوهای XRD نمونه های ۳، ۴ و ۵ ساعت آسیابکاری در شکل (۵) نشان می دهد در نمونه ۵ ساعت آسیابکاری، نشانه اصلی فاز آناز (دی اکسید تیتانیوم) در زاویه حدود ۲۵/۳ درجه از بین رفته است.

با آنکه نشانه‌های فاز کاربید تیتانیم در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری در زاویه‌های حدود ۳۶، ۴۲ و ۶۱ درجه مشاهده می‌شوند (شکل ۶) اما در مخلوط پس از گرمایش همدم در اتمسفر آرگن، نشانه‌های فاز اکسید آلومینیم (Al_2O_3) به خوبی آشکار شده است. این مسئله نشان می‌دهد گرمایش مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری در اتمسفر آرگن، شرایط سینتیکی را برای متبلور شدن فاز اکسید آلومینیم فراهم کرده است. نتایج شکل (۶) و فازهای نهایی در این شکل، تایید کننده نتایج ارزیابی‌های ترمودینامیکی در شکل (۲) است.

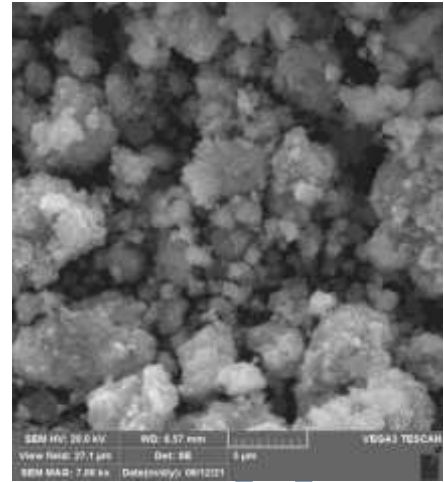


شکل ۶. الگوی XRD مرتبط به مخلوط (TiO_2-Al-C) پس از ۵ آسیاکاری و مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، زمان یک ساعت در اتمسفر آرگن

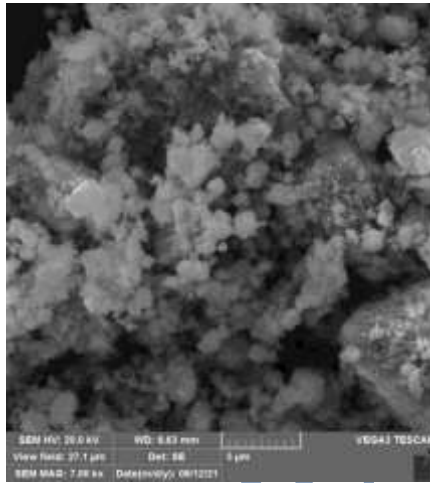
شکل (۷)، ریز ساختارهای میکروسکوپی (SEM) نمونه‌های پس از آسیاکاری و مخلوط پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهند. با توجه به ریز ساختارها در شکل (۷)، پس از آسیاکاری اندازه ذرات ریز می‌شود و توده‌های آگلومره از ذرات ریز در مخلوط‌های پس از آسیاکاری مشاهده می‌شود. پس از ۵ ساعت آسیاکاری تغییراتی در ریز ساختار میکروسکوپی مشاهده می‌شود و با افزایش زمان آسیاکاری به ۶ ساعت (شکل ۷-د)، تغییرات در ریز ساختار به نحو چشمگیری آشکار می‌شود. با توجه به شکل (۵) و تغییرات فازی رخ داده در الگوهای XRD مخلوط (TiO_2-Al-C) با افزایش زمان آسیاکاری، این تغییرات فاز در اثر رخداد واکنش مکانوشیمیایی (واکنش شیمیایی ۱) در ریز ساختارهای میکروسکوپی در شکل‌های (۷-الف) تا (۷-د) مشاهده می‌شوند. در شکل (۷-ه) و برای نمونه پس از گرمایش در اتمسفر آرگن، تغییراتی در ریز ساختار و اندازه ذرات مشاهده می‌شود.



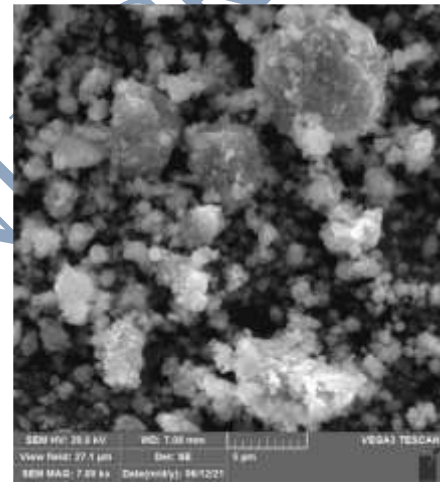
(ب)



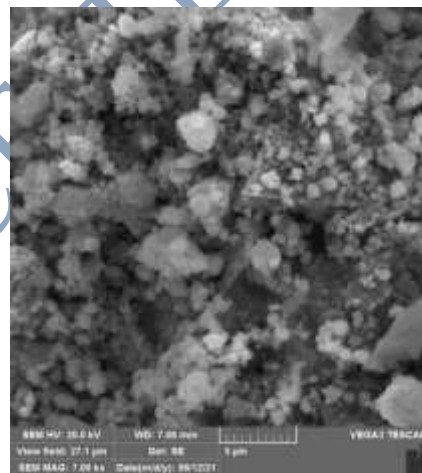
(الف)



(د)



(ج)



(ه)

شکل ۷. ریز ساختارهای میکروسکوپی SEM مرتبط به مخلوط‌های (TiO_2-Al-C) پس از (الف) ۱ ساعت، (ب) ۳ ساعت، (ج) ۵ ساعت، (د) ۶ ساعت

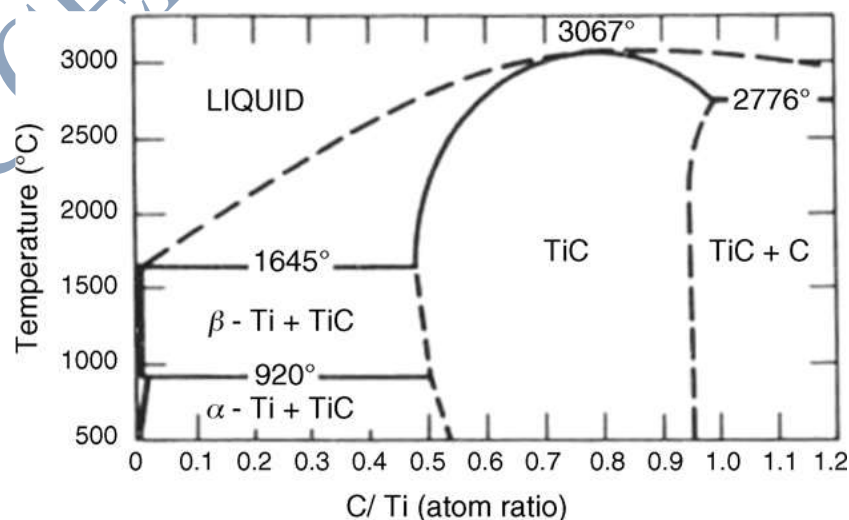
آسیاکاری و (ه) مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، زمان یک ساعت در اتمسفر آرگن

با توجه به شکل (۶) و مقایسه نتایج XRD مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری و نمونه پس از گرمایش، مشخص است که گرمایش همدمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن منجر به متبلور شدن فاز (Al_2O_3) و افزایش اندازه ذرات شده است. بنابراین نتایج ریز ساختارهای میکروسکوپی در شکل (۷) با نتایج الگوهای XRD در شکل‌های (۵) و (۶) تطابق دارند. پارامتر شبکه‌ای فاز کاربیدتیتانیم (TiC) در محصول کامپوزیت نهایی از رابطه ریاضی (۱) و با استفاده از داده‌های الگوهای XRD در شکل‌های (۵) و (۶) محاسبه شد. نتایج نهایی برای سه نمونه، شامل مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری (Ti-5)، مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاکاری (Ti-6) و نمونه ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن (Ti-5-Ar)، در جدول (۴) آمده است. با توجه به داده‌های جدول (۴)، مقدار پارامتر شبکه‌ای نمونه (Ti-5-Ar) به مقدار پارامتر شبکه‌ای مرتبط به کارت فایل استاندارد کاربید تیتانیم (JCPDS-32-1383) بسیار نزدیک است.

جدول ۴. محاسبات پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم تولیدی با استفاده از رابطه (۱). ترکیب شیمیایی محصول نهایی با استفاده از شکل (۸) تعیین شده است.

نام نمونه	شرایط تهیه نمونه	پارامتر شبکه‌ای (آنگستروم)	فرمول شیمیایی
Ti-5	مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری	۴/۳۰۴۶	TiC _{0.5}
Ti-6	مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاکاری	۴/۳۴۹۲	~ TiC _{0.9}
Ti-5-Ar	مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن	۴/۳۳۱۳	TiC _{0.9}

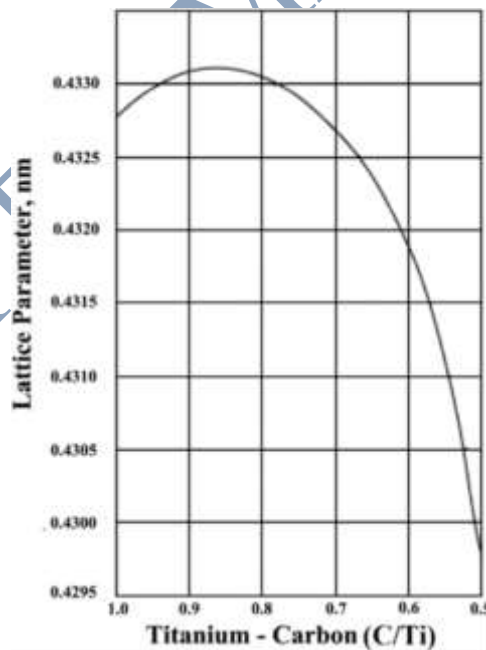
کاربید تیتانیم با ساختار بلوری مکعبی شبیه به ساختار بلوری NaCl [۱۳]، یک ترکیب غیر استوکیومتری است و پارامتر شبکه‌ای آن تابع ترکیب شیمیایی است. با توجه به نمودار تعادلی فاز (Ti-C) در شکل (۸)، نسبت C:Ti در دمای محیط در بازه‌ی ۰/۹۵-۰/۵۵ متغیر است. انحراف در پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم سنتزی، به دلیل تغییر در نسبت کربن به تیتانیم در ساختار نهایی و تشکیل یک ترکیب غیر استوکیومتری در محصول نهایی است [۳۱]. بنابراین تغییرات پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم برای نمونه‌های جدول (۴) با توجه به مطالب گفته شده و نمودار فاز (Ti-C) در شکل (۸)، قابل انتظار است.



شکل ۸. نمودار تعادلی فاز در سیستم Ti-C [۳۱]

با توجه به نمودار فاز (Ti-O) ، اکسیدهای میانی تیتانیوم در این سیستم و حلالیت اکسیژن در فلز تیتانیوم مشاهده می‌شود همچنین حلالیت کربن در تیتانیوم فلزی بر اساس نمودار تعادلی فاز در سیستم (Ti-C) مشخص شده است [۲۹، ۳۱، ۳۳]. با توجه به اینکه ساختارهای بلوری اکسید تیتانیوم با فرمول شیمیایی (TiO) و کاربید تیتانیوم با فرمول استوکیومتری (TiC) مکعبی هستند، این دو ترکیب می‌توانند تشکیل یک فاز به نام اکسی کاربید تیتانیوم با فرمول شیمیایی (TiC_xO_y) دهند که تشکیل آن در مسیر سینتیک احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم اثبات شده است [۳۱، ۳۳، ۳۴]. مقادیر (x) و (y) و در نهایت فرمول شیمیایی نهایی، تابع عوامل مختلفی است که یکی از مهمترین آنها، مقدار کربن است [۳۴]. در صورت فراهم شدن شرایط برای نفوذ کربن در ساختار نهایی و جایگزین شدن آن به جای اکسیژن، ترکیب شیمیایی نهایی به فرمول استوکیومتری (TiC) نزدیک خواهد شد. اگر ترکیب شیمیایی کاربید تیتانیوم به صورت ترکیب استوکیومتری (TiC) باشد، پارامتر شبکه‌ای آن مطابق با کارت فایل استاندارد (JCPDS-32-1383) برابر با ۴/۳۲۷۴ آنگستروم خواهد بود.

با استفاده از شکل (۹) و نتایج محاسبات پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیوم (TiC) در جدول (۴)، می‌توان فرمول تقریبی محصول کاربید تیتانیوم را در ترکیب کامپوزیتی (TiC-Al₂O₃) بدست آورد. نتایج مرتبط در جدول (۴) نشان می‌دهد فرمول تقریبی کاربید تیتانیوم در نمونه‌های (Ti-6) و (Ti-5-Ar) به مقدار استوکیومتری بسیار نزدیک هستند با این حال با توجه به شکل (۸) و ترکیب غیر استوکیومتری کاربید تیتانیوم، این نتایج را می‌توان تفسیر نمود.



شکل ۹. تغییرات پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیوم بر حسب نسبت مولی کربن به تیتانیوم [۱۵، ۳۸]

در پژوهشهای پیشین پس از محاسبه مقدار پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیوم و با استفاده از شکل (۹) ، فرمول تقریبی کاربید تیتانیوم محصول برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری، TiC_{0.73} اعلام شده است [۱۳، ۳۸]. البته شرایط آسیاکاری، نوع مواد اولیه و یا انجام فرایند گرمایش در محصول پس از آسیاکاری در این رابطه موثر است. در هر صورت نتایج این پژوهش نشان می‌دهد

می‌توان پس از ۶ ساعت آسیاکاری برای مخلوط (TiO₂-Al-C) به محصول کامپوزیتی (TiC-Al₂O₃) رسید بطوری که فرمول شیمیایی کاربید تیتانیم در این کامپوزیت به ترکیب استوکیومتری بسیار نزدیک است. البته فرایند گرمایش هم‌دما علاوه بر افزایش بلورینگی محصولات، در مقدار پارامتر شبکه‌ای و فرمول شیمیایی فاز (TiC) در محصول نهایی بسیار موثر است.

۴- نتیجه گیری

نتایج ارزیابی‌ها و محاسبات ترمودینامیکی نشان داد در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al-C) واکنش شیمیایی به شدت گرمازا است و محصولات نهایی واکنش شیمیایی (۱) در مخلوط با نسبت استوکیومتری شامل فازهای TiC و Al₂O₃ است. نتایج الگوهای XRD در مخلوط‌های پس از آسیاکاری نشان داد واکنش شیمیایی (۱) در این مخلوط پس از گذشت ۵ ساعت آسیاکاری انجام می‌شود و واکنش مکانوشیمیایی در شرایط آسیاکاری از مدل MSR تبعیت می‌کند. نتایج الگوهای XRD تایید کننده محاسبات و ارزیابی‌های ترمودینامیکی در مخلوط (TiO₂-Al-C) بود. با آنکه نشانه‌های فاز کاربید تیتانیم (TiC) در مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری به خوبی مشهود بودند اما پس از گرمایش هم‌دما برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن، نشانه‌های فاز Al₂O₃ با شدت نسبی زیاد، متبلور شدند. ریز ساختارهای میکروسکوپی بیانگر ریز شدن اندازه ذرات در اثر افزایش زمان آسیاکاری و تغییرات ریز ساختاری در نمونه‌ها پس از ۵ ساعت آسیاکاری بود. اندازه پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم در نمونه‌های مختلف محاسبه شد و برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد (نمونه Ti-5-Al) به مقدار (۴/۳۳۱۳) رسید که این مقدار متناظر با کاربید تیتانیم با فرمول شیمیایی تقریبی (TiC_{0.9}) بود.

۵- تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد فاطمه همایونی و در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنند.

واژه‌نامه

1-Mechanically induced Self-sustaining Reaction- MSR

2- Self-propagating

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Welham, N.J. (1998). Mechanical activation of the solid-state reaction between Al and TiO₂, *Mater. Sci. Eng. A* **255**, 81–89.
- [2] Feng, C.F., Froyen, L. (2000). Formation of Al₃Ti and Al₂O₃ from an Al-TiO₂ system for preparing in-situ aluminum matrix composites, *Compos. Part A* **31**, 385–390.

- [3] Kleiner, S., Bertocco, F., Khalid, F.A., Beffort, O. (2005). Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO₂ system, *Mater. Chem. Phys.* **89**, 362–366.
- [4] Liu, Zh., Raynova, S., Zhang, D., Gabbitas, B. (2007). Study on the self-sustained reactions in an Al-TiO₂ composite powder produced by high-energy mechanical milling, *Mater. Sci. Eng. A* **449–451**, 1107–1110.
- [5] Zhu, H., Jiang, Y., Yao, Y., Song, J., Li, J., Xie, Z. (2012). Reaction pathways, activation energies and mechanical properties of hybrid composites synthesized in-situ from Al-TiO₂-C powder mixtures, *Mater. Chem. Phys.* **137**, 532–542.
- [6] Hajalilou, A., Saidi, A., Abbasi, M. (2010). Production of titanium carbide and TiC-Al₂O₃ nanocomposite using rutile by combustion synthesis and mechanical alloying, *J. of Adv. Processes in Mater. Eng.* **4**(1), 1-9 (in Persian).
- [7] Rahbari, R., Saw, L.H., Hamdi, M., Yahya, R. (2009). Combustion synthesis of TiO₂-Al-C/Al₂O₃ mixture in the presence of oxygen, *J. Phys.* **152**, 1–9.
- [8] Amel-Farзад, H., Vahdati-Khaki, J., Haerian, A., Youssefi, A. (2008). Combustion wave stability in diluted TiO₂/Al/C system in atmospheric air, *Solid State Sci.* **10**, 1958–1969.
- [9] Sheng-zhong, K., Guang-Ji, Xu., Yu-tian, D. (2001). Effect of carbon content on microstructure of in-situ Al₂O₃p-TiCp/Al composites, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* **11**(5), 756–759.
- [10] Lee, J.H., Ko, S.K., Won, C.W. (2001). Combustion characteristics of TiO₂/Al/C system, *Mater. Res. Bull.* **36**, 1157–1167.
- [11] Nayeri, S.F., Aboutalebi, M., Khaki, J.V. (2006). The effect of milling conditions on the mechanical alloying and combustion synthesis of TiO₂-Al-C powder mixture, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **3**, 25-31.
- [12] Zakeri, M., Rahimpour, M., Sadrnezhad, S., Yazdani-Rad, R. (2009). Preparation of Al₂O₃-TiC nanocomposite by mechano-chemical reduction of TiO₂ with aluminum and graphite, *J. of alloys and compds.* **481**(1-2), 320-325.
- [13] Hajalilou, A., Hashim, M., Nahavandi, M., Ismail, I. (2014). Mechanochemical carbo-aluminothermic reduction of rutile to produce TiC-Al₂O₃ nanocomposite, *Advanced Powder Tech.* **25**(1), 423-429.
- [14] Niyomwas, S. (2011). Synthesis and Characterization of TiC and TiC-Al₂O₃ Composite from Wood Dust by Self-Propagating High Temperature Synthesis, *Energy Procedia*, **9**, 522 – 531.
- [15] Mohammad Sharifi, E., Karimzadeh, F., Enayati, M.H. (2010). Mechanochemically synthesized Al₂O₃-TiC nanocomposite, *J. of alloys and compds.* **491**(1-2), 411-415.
- [16] Razavi, M., Rahimpour, M.R., Mansoori, R. (2008). Synthesis of TiC-Al₂O₃ nanocomposite powder from impure Ti chips, Al and carbon black by mechanical alloying., *J. Alloys and Compds.* **450**(1-2), 463-467.

- [17] Lee, W-Ch., Chung, Sh-L. (1997). Ignition Phenomena and Reaction Mechanisms of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction in the Titanium-Carbon-Aluminum System, *J. of American ceramic Society*, 80(1), 53-61.
- [18] Heshmatpour, F. Seyed Atashi, F. S. (2023). Synthesis and characterization of iron-based spinel nanoparticles with different coatings and their ability in photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Chemistry*, 18(68), 9-28 (in Persian).
- [19] Mozaffari, M., Ebadi, A. (2021). Solvothermal synthesis of ZnTiO₃ photocatalyst: Investigation of effect of pH and calcination temperature. *Applied Chemistry*, 16(58), 29-46 (in Persian).
- [20] Ebadi, A., Mozaffari, M. (2020). Synthesis of alumina nanoparticles by coprecipitation method and studying the effect of temperature on the phases and the specific surface of the synthesized alumina. *Applied Chemistry*, 15(56), 213-224 (in Persian).
- [21] Abedi, P., Mehrzadeh, H. (2020). Synthesis and modification of ZnFe₂O₄ nanocatalyst and study the photocatalytic removal Acid Blue 7 dye. *Applied Chemistry*, 1399 (Special Letter to the Fourth Conference on Applied Chemistry in Iran, August 1998), 50-57. (in Persian).
- [22] Beigi, F., Manteghi, F. (2020). Investigation of cobalt-aluminum layered double hydroxide (Co-Al-LDH) performance in methyl orange adsorption. *Applied Chemistry*, 15(55), 299-312. (in Persian).
- [23] Schaffer, G.B., McCormick, P.G. (1992). On the kinetics of mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans.* **23A**, 1285–1290.
- [24] Schaffer, G.B., McCormick, P.G. (1989). Reduction of metal oxides by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 45–46.
- [25] Takacs, L. (2002). Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Prog. Mater. Sci.* **47**, 355–414.
- [26] Takacs, L. (2009). Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **18**(4), 276–282.
- [27] Setoudeh, N., Welham, N.J. (2015). Effect of carbon on mechanically induced self-sustaining reactions (MSR) in TiO₂-Al-C mixtures, *Int. J. of Ref. Metals and Hard Mater.* **54**, 210–215
- [28] Willis, P.E., Welham, N.J., Kerr, A. (1998). Ambient temperature formation of an alumina titanium carbide-metal ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**(6), 701–708.
- [29] Okamoto, H. (2011). O-Ti (oxygen-titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **32**(5), 473-474.
- [30] Setoudeh, N., Saidi, A., Welham, N.J. (2005). Carbothermic reduction of anatase and rutile, *J. Alloys Compd.* **390**, 138–143.
- [31] Woo, Y-Ch., Kang, H-J., Kim, D.J. (2007). Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 719–722.
- [32] Ali, M., Projjal Basu, P. (2010). Mechanochemical synthesis of nano-structured TiC from TiO₂ powders, *J. of Alloys and Compds.* **500**, 220–223.

- [33] Mhadhbia M., Driss, M. (2021). Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications, *Brilliant Engineering*, **2**, 1-11.
- [34] Wei, S., Bao-qiang, Xu., Bin, Y., Hong-yan, S. (2011). Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 185-190.
- [35] Homayooni, F., Setoudeh, N., Mohassel, A., Heidari, F., Sajjadnejad, M. (2021). Effect of metallic agent on the carbothermic reduction of titanium dioxide in order to produce titanium carbide, *Journal of new Materials*, **44**(12), 65-82. doi: 10.30495/jnm.2021.29247.1942 (in Persian).
- [36] Homayooni, F. (2022). Effect of metallic agent on the carbothermic reduction of titanium dioxide, Master of Science (M.Sc) Thesis, Yasouj University (in Persian).
- [37] HSC Chemistry for Windows, Version 6.12, Outotec Research Oy, 2007.
- [38] Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Alimardani, M., Torabi, O. (2015). Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide, *Int. J. of Ref. Metals and Hard Mater.* **52**, 90-97.
- [39] Ali M. (2014). Transformation and powder Characteristics of TiO₂ during high energy milling, *J. of Ceram. Processing Research*. **15**(5), 290-293.
- [40] Setoudeh, N., Saidi, A., Shafyei A., Welham, N.J. (2006). Study of anatase-to-rutile phase transformation in milled and un-milled samples, *Journal of Esteghlal*, **25**(1), 207-216 (in Persian).
- [41] Ren, R., Yang, Z., Shaw, L.L. (2000). Polymorphic Transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling, *Journal of Materials Science*, **35**, 6015-6026.

ACCEPTED MANUSCRIPT