

Research Paper

Effect of metallic agent on the carbothermic reduction of titanium dioxide in order to produce titanium carbide

Fatemeh Homayooni¹, Nader Setoudeh^{2*}, Abbas Mohassel³, Fatemeh Heidari³, Mohammad Sajjadnejad³

1-M. Sc Student-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University, Yasouj, Iran

2*-Associate Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University-Yasouj, Iran.

3-Assistant Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University, Yasouj, Iran

Received: 2021/10/26

Revised: 2021/11/25

Accepted: 2021/12/12

Use your device to scan and read the article online



DOI:

10.30495/jnm.2021.29247.1942

Keywords:

Anatase, Mechanical milling, MSR reaction, Rutile, Titanium carbide

Abstract

The effect of metallic agents such as aluminium, magnesium and mixture of magnesium-zinc was studied on the carbothermic reduction of titanium dioxide in this research under mechanical milling. The mechanical milling runs have been done in a planetary ball mill in different times. The mixtures of TiO₂-Mg-C, TiO₂-Mg-Zn-C and TiO₂-Al-C were prepared based on stoichiometric ratios for each reaction. The acid washing process using 2 N HCl solution was done to remove the soluble phases after finishing mechanical milling of each sample. The isothermal heating was done at temperature of 1000 °C for one hour for solid residues of acid washing under flowing of argon atmosphere. The analysis of products and phases was done using XRD and the microstructure of samples studied by SEM. The results showed the reaction between titanium dioxide and carbon would be exothermic after the adding metallic agent. The reaction progresses via MSR mode for the mixture of TiO₂-Al-C in milling conditions and the products were titanium carbide and alumina in the 5 h milled sample. The reduction reaction however progressed via intermediate titanium dioxide in the milled samples for mixtures of TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C. The signs of titanium carbide and intermediate titanium oxide such as Ti₂O₃ were observed in the milled mixtures of TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C after isothermal heating under argon atmosphere. The signs of Ti₂O₃ phase reveal that the reduction reaction of titanium dioxide does not be completed after 10 h milling when metallic agents such as magnesium and/or magnesium-zinc mixture are used

Citation: Homayooni F, Setoudeh N, Mohassel A, Heidari F, Sajjadnejad M, Effect of metallic agent on the carbothermic reduction of titanium dioxide in order to produce titanium carbide, Quarterly Journal of New Materials. 2021; 12 (44): 65-82.

***Corresponding author:** Nader Setoudeh

Address: Associate Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University- Yasouj, Iran

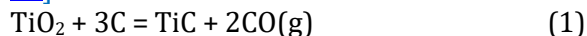
Tell: 09177171372

Email: nsetoudeh@yu.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Titanium carbide (TiC) with cubic structure considers significant attentions due to special characteristics [1-6]. There are several methods for synthesising TiC however the carbothermic reduction of TiO₂ with a carbon agent is the well-known method for producing this compound [1,2,4,7]. The general chemical reaction in carbothermic reduction of TiO₂ is reaction (1) and this reaction is favourable at temperatures above 1300 °C based on thermodynamics assessments [8]. However, it has been proposed that reaction (1) consists of three reaction steps [7,9,10]. Many research works have been done on the carbothermic reduction of TiO₂ in previous years [1,7,10-12].



Effect of metallic agent such as Al and Mg on the carbothermic reaction TiO₂ has been studied previously [13-20]. The previous results showed that the molar ratios of C/TiO₂ play significant role in products of reaction and with increasing these ratios from zero to one, the Al₃Ti phase was replaced by TiC [13-14,16]. There are few research works on the TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C systems [19-20]. However, the phase changes of chemical reactions for milling times of lower than 10 hours have not been studied in previous works. In this research, the effect of metallic agents such as aluminium, magnesium and mixture of magnesium-zinc is studied on the carbothermic reduction of titanium dioxide under milling times lower than 10 hours.

Materials and Methods

The raw materials such as Titanium dioxide (almost anatase type, purity 99%), aluminum powder, zinc powder, magnesium powder (MERCK grade, 99% purity) and carbon active (99% carbon) were mixed with stoichiometric ratio as shown in Table (1). The mechanical milling of mixtures was done in a closed chamber of planetary ball mill with BPR of 40:1 and milling speed of 600 rpm. Milling operation was done with 6 balls (d =20 mm) and the characteristics of milling equipment, cups and balls are indicated in previous research [21-23]. XRD analysis was done using radiation of Cu for all samples. The acid washing of milled samples was undertaken

using diluted HCl (~2 N) at room temperature for 60 minutes. The solid residuals after acid washing were dried at 90 °C for 2 h in an oven. Thermodynamic assessments were done using HSC software [8]. Isothermal heating of samples was done using a tube furnace at 1000 °C for 1 h under flowing of high pure Argon atmosphere.

Results and discussion

Thermodynamics assessments using HSC software [8] indicated that the reactions in TiO₂-Zn-C is endothermic and not favorable at room temperature. The preliminary results showed that carbothermic reduction does not take place after 10 h milling in this system. The results of thermodynamics calculations in Table 2 show that the chemical reaction in the TiO₂-Mg-C, TiO₂-Al-C and TiO₂-Mg-Zn-C mixtures are exothermic and favorable at room temperature. The signs of phases such as MgO, TiC in TiO₂-Mg-C mixture and MgO, ZnO, TiC phases in TiO₂-Mg-Zn-C mixture were observed after 10 h milling in the XRD results. The traces of Al₂O₃ and TiC however observed in the 5 h milled sample for stoichiometric mixture of TiO₂-Al-C. The intensity of the main peaks of TiC and Al₂O₃ increased after heating the 5 h milled sample at 1000°C (Argon atmosphere). The decreasing of peaks intensities due to particles refinement, decreasing of crystallite sizes and increasing of lattice strain [24] was observed in the XRD patterns of milled samples. Although the signs of rutile phase were observed in milled samples however transformation of anatase to rutile phase in milled samples related to many parameters [25-28]. The acid washing (~2N HCl) of the as-milled samples in TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C mixtures resulted in dissolving MgO and ZnO phases. After heating the solid residuals of acid washing at 1000 °C for one hour in an argon atmosphere, the signs of TiC and intermediate titanium oxide phase (Ti₂O₃) were observed in the XRD patterns. The signs of Ti₂O₃ phase were not observed after heating the 5 h milled sample at 1000 °C (Argon atmosphere) in TiO₂-Al-C mixture.

Table 1. The weight percent of raw materials and products based on chemical reactions for each mixture.

Type of mixture	Chemical reaction	Weight percent of products	Weight percent of products
TiO ₂ -Mg-C	TiO ₂ + 2Mg + C = TiC + 2MgO	TiO ₂ =56.8, Mg =34.6, C=8.5	TiC=42.6, MgO=57.4
TiO ₂ -Mg-Zn-C	TiO ₂ + Mg + Zn + C = TiC + MgO + ZnO	TiO ₂ =44, Mg=13.4, Zn= 36, C=6.6	TiC=33%, MgO=22.2, ZnO=44.8
TiO ₂ -Al-C	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	TiO ₂ =62.5, Al=28.13, C=9.4	TiC=46.85, Al ₂ O ₃ =53.15
TiO ₂ -Zn-C	TiO ₂ + 2Zn + C = TiC + 2ZnO	TiO ₂ =35.9, Zn=58.7, C=5.4	TiC=26.9, ZnO=73.1

Table 2. Thermodynamics assessments for chemical reactions for each mixture.

Type of mixture	Chemical reaction	$\Delta H_{298 K}^0$ (kJ)	$\Delta G_{298 K}^0$ (kJ)	$\frac{-\Delta H_{298 K}^0}{\sum C_p(products)}$	Adiabatic flame temperature (K)
TiO ₂ -Mg-C	TiO ₂ + 2Mg + C = TiC + 2MgO	-442.95	-430.14	3217.6 K	~3029
TiO ₂ -Mg-Zn-C	TiO ₂ + Mg + Zn + C = TiC + MgO + ZnO	-191.85	-181.16	1419.6 K	~1540
TiO ₂ -Al-C	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	-356.8	-346.2	3210 K	~2307

If the $\frac{-\Delta H_{298 K}^0}{\sum C_p}$ ratio for a reaction is more than 2000K, the MSR mode can be occurred during milling [29-30]. This ratio for stoichiometric mixture of TiO₂-Al-C was about 3210K; therefore, the results showed that reaction progresses via MSR mode during milling operation. The products were only titanium carbide and alumina (Al₂O₃) after 5 h milling in TiO₂-Al-C mixture. The calculated adiabatic flame temperature for stoichiometric mixture of TiO₂-Mg-C was highest among all mixtures (Table 2) and the $\frac{-\Delta H_{298 K}^0}{\sum C_p}$ ratio for this mixture was ~3217.6K. The signs of titanium carbide and Ti₂O₃ phase were observed in the milled mixtures of TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C after isothermal heating of these mixtures under argon atmosphere. The signs of Ti₂O₃ phase reveal that the reduction reaction of titanium dioxide does not complete after 10 h milling when metallic agents such as magnesium and/or magnesium-zinc mixture are used. The possible chemical reactions for formation of intermediate titanium oxide (Ti₂O₃) studied for TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C mixtures using thermodynamics assessments.

Conclusion

The chemical reaction occurred in TiO₂-Al-C mixture after 5 h milling and the products were aluminium oxide and titanium carbide. The reaction progressed via MSR mode in the milled samples of TiO₂-Al-C mixture. The reduction of TiO₂ was not completed in TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C mixtures after 10 h

milling. The signs of Ti₂O₃ observed in the milled mixtures of TiO₂-Mg-C and TiO₂-Mg-Zn-C after heating the solid residuals of acid washing at 1000 °C for one hour under Argon atmosphere.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The coauthors and participants in this article were voluntary and accompanied by their consent.

Funding

The authors would like to thank Deputy of research of Yasouj University for financial supporting of this research.

Authors' contributions

This article is a part of M.Sc thesis of Fatemeh Homayoni and related to master research plan of corresponding author (Nader Setoudeh). Authors have actively participated in this article and have read and approved the submitted manuscript. The stated authors are aware of its content and approve its submission.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence this paper.

تاثیر عامل فلزی بر احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم به منظور تولید کاربید تیتانیوم

فاطمه همایونی^۱، نادر ستوده^{۲*}، عباس محصل^۳، فاطمه حیدری^۳، محمد سجاذنژاد^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- دانشیار- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

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

چکیده

در این پژوهش تاثیر عوامل فلزی مانند منیزیم، آلومینیم و مخلوط منیزیم-روی بر احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم در شرایط آسیاکاری مکانیکی بررسی شد. آزمونهای آسیاکاری مکانیکی در یک آسیای سیاره ای در زمانهای گوناگون انجام شد. مخلوط هایی از دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن، دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن و دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن بر اساس نسبت های استوکیومتری مرتبط به هر واکنش تهیه شدند. پس از پایان آسیاکاری مکانیکی هر کدام از نمونه ها، فرآیند اسیدشویی با محلول اسید کلریدریک ۲ نرمال برای از بین بردن فازهای قابل حل انجام شد. عملیات گرمایش همدمای برای باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی، در اتمسفر آرگن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت انجام شد. آنالیز محصولات و فازها به روش XRD و ارزیابی ریزساختار نمونه ها با میکروسکوپ SEM انجام شد. نتایج نشان داد با افزودن عامل فلزی، واکنش بین دی اکسید تیتانیوم-کربن به شدت گرمازا می شود. در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن، واکنش به صورت (MSR) در شرایط آسیاکاری پیش رفت و محصولات واکنش در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری، کاربید تیتانیوم و اکسید آلومینیم بود. اما در مخلوط های دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن، واکنش احیا در نمونه های آسیاکاری از طریق اکسیدمیان تیتانیوم انجام شد. پس از گرمایش همدمای نمونه های آسیاکاری از مخلوط های دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن در اتمسفر آرگن، نشانه های کاربید تیتانیوم و اکسیدمیان تیتانیوم از نوع Ti_2O_3 دیده شد. وجود نشانه های فاز Ti_2O_3 نشان می دهد واکنش احیای دی اکسید تیتانیوم هنگام استفاده از عامل فلزی منیزیم و یا مخلوط منیزیم-روی پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری کامل نمی شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۰۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۰۹/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

10.30495/jnm.2021.29247.1942

واژه‌های کلیدی:

آنانار، آسیاکاری مکانیکی، روتیل، کاربید تیتانیوم، واکنش MSR

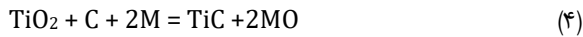
* نویسنده مسئول: نادر ستوده

نشانی: دانشیار- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تلفن: ۰۹۱۷۷۱۷۱۳۳۲

پست الکترونیکی: nsetoudeh@yu.ac.ir

احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم در حضور یک عامل فلزی (M) را می توان با واکنش (۴) نشان داد.



هدف اساسی از افزودن عامل فلزی در مخلوط مواد، گرمازا شدن واکنش است. چنانچه بتوان محصول اکسید فلزی (MO) در واکنش (۴) را پس از پایان واکنش به روش اسیدشویی خارج کرد، می توان از این روش برای تشکیل کاربرد تیتانیوم استفاده نمود. اگرچه فلزات متعددی را می توان معرفی کرد اما توجه به دو نکته اساسی ذکر شده، محدودیت هایی در انتخاب نوع عامل فلزی در واکنش (۴) ایجاد می کند.

با توجه به نقش آلومینیم و منیزیم به عنوان متداول ترین عوامل احیا کننده در واکنش های احیاء ترموترمیک، استفاده از این دو عامل فلزی در واکنش احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم قابل توجه است. پژوهش های زیادی در سال های گذشته در رابطه با احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم با افزودن عامل فلزی آلومینیم و یا منیزیم به صورت مخلوط دی اکسید تیتانیوم-کربن-آلومینیم و مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن انجام شده است [۲۰-۱۳]. پژوهش ها نشان داده است هنگام واکنش احیا در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Al) به جای فلز تیتانیوم، فاز Al₃Ti تشکیل می شود اما در صورت افزودن کربن در مخلوط، فاز کاربرد تیتانیوم در کنار اکسید آلومینیم می تواند تشکیل شود [۱۶، ۱۳]. نقش کربن در سیستم دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن بسیار مهم است. نتایج نشان داده است با افزایش نسبت مولی (C/TiO₂) از صفر و رسیدن به نسبت مولی یک علاوه بر جایگزینی فاز کاربرد تیتانیوم به جای Al₃Ti، سینتیک رخداد واکنش در هنگام آسیاکاری (حالت خود پیش روند و یا حالت تدریجی) تغییر می کند [۱۴-۱۳]. اکسید آلومینیم قابلیت انحلال در اسید کلریدریک رقیق ندارد اما با توجه به انحلال پذیری اکسید منیزیم در اسید کلریدریک رقیق و امکان جداسازی آن از کاربرد تیتانیوم، ویژگی چشمگیر منیزیم به عنوان یک عامل احیا کننده فلزی در واکنش (۴) روشن می شود.

تولید کاربرد تیتانیوم به روش واکنش سنتز احتراقی خودپیش رونده در مخلوط دی اکسید تیتانیوم، خاک اره (براده چوب به عنوان منبع کربن) و منیزیم انجام شده است [۳]. در واکنش احتراقی در سیستم های (TiO₂-Mg) و (TiO₂-Mg-C) با حضور کلرید سدیم به عنوان یک عامل رقیق کننده خنثی بررسی شده است. اگر چه نشانه های تیتانیوم در مخلوط (TiO₂-Mg) در حضور کلرید سدیم مشاهده شد اما در مخلوط حاوی کربن فاز کاربرد تیتانیوم به همراه اکسید منیزیم مشاهده شد [۱۹]. پژوهشی در مورد واکنش مکانوشیمیایی در سیستم دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و تاثیر مقدار منیزیم در مخلوط مواد در شرایط آسیاکاری انجام شده است. بر اساس نتایج این پژوهش، در مخلوط استوکیومتری (TiO₂-Mg-C) پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری فاز کاربرد تیتانیوم با فرمول شیمیایی TiC_{0.76} تشکیل می شود [۲۰] اما تغییرات فازها و واکنش های شیمیایی مرتبط در زمان های آسیاکاری کمتر از ۱۰ ساعت در این پژوهش بررسی نشده است.

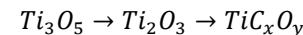
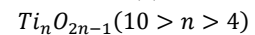
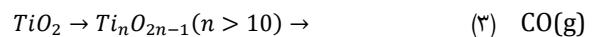
علیرغم پژوهش های متفاوت در مورد مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و یا مخلوط دی اکسید تیتانیوم-کربن-آلومینیم، پژوهش جامعی در مورد نقش عامل فلزی و تاثیر آن در مکانیزم واکنش احیا کربوترمیک در شرایط آسیاکاری مکانیکی بررسی نشده است. هدف اساسی از این

کاربرد تیتانیوم با ساختار بلوری مکعبی، فرمول شیمیایی TiC و پارامتر شبکه ای ۴/۳۲۸ آنگستروم معرفی می شود اما درصد کربن در این ترکیب در دامنه TiC_{0.38} تا TiC_{1.0} تغییر می کند. کاربرد تیتانیوم ویژگی هایی از جمله مقاومت خوب به خوردگی، مقاومت عالی در برابر بیشتر مواد شیمیایی، مقاومت سایشی بالا، سختی موس بالا (حدود ۹ تا ۹/۵) و هدایت حرارتی و الکتریکی مناسبی دارد [۱-۶]. یکی از روش متداول تولید کاربرد تیتانیوم، واکنش احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم با یک عامل کربنی است. محدوده دمای بالا (۲۳۰۰-۱۷۰۰ سانتیگراد) و زمان زیاد برای انجام واکنش احیا کربوترمیک از جمله معایب این روش است [۷، ۲، ۴، ۱]. البته واکنش مستقیم بین تیتانیوم و کربن در شرایط خلا و در محدوده دمای ۱۹۰۰-۲۹۰۰ درجه سانتیگراد نیز از جمله روش های تولید کاربرد تیتانیوم است که مشکلات خاص خودش را دارد [۳].

اگر چه روش های زیادی در سال های گذشته برای تولید کاربرد تیتانیوم ارایه شده است اما روش احیا کربوترمیک هنوز یک روش اساسی برای تولید کاربرد تیتانیوم است. واکنش احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم (واکنش ۱) بشدت گرماگیر ($\Delta H_{298K}^0 = 538.8 \text{ kJ}$) و از نظر ترمودینامیکی در ماه های بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است ($\Delta G_{1573K}^0 = -4.3 \text{ kJ}$) [۸].



پیچیدگی سینتیک احیاء دی اکسید تیتانیوم، مشکلاتی را برای تولید کاربرد تیتانیوم از روش احیا کربوترمیک ایجاد می کند. نمودار فاز نشان می دهد علاوه بر انحلال پذیری بسیار زیاد اکسیژن در فلز تیتانیوم، اکسید های میانی زیادی با فرمول کلی (Ti_nO_{2n-1}) در سیستم Ti-O وجود دارد [۹، ۷]. در نتیجه در مسیر احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم، اکسید های میانی متعددی تشکیل می شوند و این مورد منجر به پیچیدگی سینتیک واکنش (۱) می شود. مسیر فرایند احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم را بر اساس واکنش های (۲) و (۳) نشان داده اند که اکسید های میانی تیتانیوم در ادامه مسیر احیا تبدیل به اکسی کاربرد تیتانیوم می شوند سپس در مراحل نهایی با خروج اکسیژن از ساختار اکسی کاربرد، محصول کاربرد تیتانیوم تشکیل می شود [۱۰، ۴، ۱]. تشکیل اکسی کاربرد تیتانیوم و جایگزینی کربن به جای اکسیژن در مراحل آخر از جمله مشکلات سینتیک احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم هستند.



پژوهش های زیادی در سال های گذشته در رابطه با احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم انجام شده است. عامل کربنی، نوع پلی مرفی دی اکسید تیتانیوم (آنا تا ز یا روتیل) مورد مصرف، اندازه ذرات اولیه و یا تاثیر فرایند آسیاکاری مکانیکی مخلوط مواد اولیه از جمله مواردی هستند که تاثیر قابل توجهی در فرایند احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم و نوع اکسید های میانی دارند [۱۲-۱۰، ۷، ۱]. با توجه به گرماگیر بودن احیا کربوترمیک دی اکسید تیتانیوم، استفاده از یک عامل فلزی برای گرمازا شدن واکنش مورد توجه قرار گرفته است. در حالت کلی، واکنش

آزمایشگاهی در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت خشک شد. پس از خشک شدن نمونه ها، وزن باقی مانده جامد هر کدام از نمونه ها با ترازوی دقیق اندازه گیری شد. فرایند اسیدشویی برای هر نمونه سه بار تکرار شد و در نهایت مقدار جرم باقی مانده خشک برای هر کدام از مخلوط ها تعیین شد.

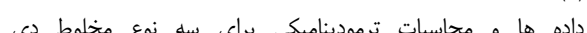
آزمونهای گرمایش همدمای با استفاده از یک کوره لوله‌ای در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد (L-ENTON, LFT, 16-180) و زمان یک ساعت در اتمسفر آرگن انجام شد. آنالیزهای پراش ایکس نمونه ها با تابش مس توسط دستگاه (XRD, Philips, PANalytical) انجام شد. داده ها و محاسبات ترمودینامیکی مرتبط به واکنشهای شیمیایی با استفاده از نرم افزار (HSC) انجام شد [۸].

نتایج و بحث

محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهد واکنش شیمیایی (۵) گرماگیر است ($\Delta H_{298K}^0 = 59/2 kJ$) و این واکنش در دمای محیط از نظر ترمودینامیکی قابل انجام نیست ($\Delta G_{298K}^0 = 67/8 kJ$). بنابراین از نظر ترمودینامیکی امکان تشکیل کاربیدتیتانیوم از طریق واکنش (۵) برای مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-روی-کربن در شرایط آسیاکاری منتفی است. نتایج آزمونهای مقدماتی نیز نشان داد پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی، واکنش احیا در این مخلوط رخ نمی دهد.



نتایج محاسبات ترمودینامیک در جدول (۲) نشان می دهد در صورت استفاده از عامل فلزی منیزیم و یا آلومینیم به تنهایی، واکنشهای مرتبط به هر کدام از این دو مخلوط به شدت گرمازا می شوند. علیرغم اینکه واکنش (۵) گرماگیر است اما با توجه نتایج جدول (۲) در صورت استفاده از مخلوط منیزیم-روی به صورت واکنش (۶)، واکنش گرمازا خواهد شد.



داده ها و محاسبات ترمودینامیکی برای سه نوع مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن در جدول (۲) آمده است. با استفاده از داده های ترمودینامیکی، دمای آدیباتیک سه واکنش مندرج در جدول (۱) محاسبه شد. نسبت $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_p}$ واکنشها در جدول (۲) نشان می دهد واکنش شیمیایی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن و مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن، می تواند از نوع خود پیش رونده در شرایط آسیاکاری (MSR) باشد. با توجه به نتایج جدول (۲)، مخلوط مواد اولیه دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن با نسبت استوکیومتری متناسب با واکنشهای مندرج در جدول (۱)، تهیه شدند.

مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن در زمانهای ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری را نشان می دهد. با توجه به شکل (۱) پس از سه ساعت آسیاکاری نشانه های اصلی فاز آنتاز

پژوهش، بررسی تاثیر عامل فلزی بر احیا کربوترمیک دی اکسیدتیتانیوم در شرایط آسیاکاری است. در این پژوهش، واکنشهای احیا و چگونگی انجام آنها در مخلوط های دی اکسیدتیتانیوم-کربن-آلومینیم، دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن در شرایط آسیاکاری مکانیکی در زمانهای کمتر از ۱۰ ساعت آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفته است. با بررسی تغییرات فازها در زمانهای کوتاهتر آسیاکاریمکانیکی، می توان درک دقیق تری از چگونگی رخداد واکنشهای احیای کربوترمیک دی اکسیدتیتانیوم با حضور عامل فلزی بدست آورد.

مواد و روش آزمایش

مواد اولیه شامل دی اکسیدتیتانیوم (خلوص ۹۹٪)، کربن فعال (۹۹٪/کربن)، پودر آلومینیم، پودرمنیزیم و پودر روی از گرید مرک با خلوص ۹۹٪ بود. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد نمونه دی اکسیدتیتانیوم مورد مصرف شامل پلی مرفی آنتاز است البته نشانه های ضعیفی از پلی مرفی روتیل نیز در این نمونه مشاهده شد. مخلوط های مواد اولیه به صورت دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن، دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن بر اساس نسبت های استوکیومتری مرتبط به واکنشهای جدول (۱) تهیه شدند. مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-روی-کربن با نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۵) نیز تهیه شد. پس از تهیه این مخلوط ها، فرایند آسیاکاری مکانیکی برای هر کدام از مخلوط ها به طور مجزا در زمانهای گوناگون انجام شد. هر مخلوط به طور مجزا در محفظه آسیا (کاپ) ریخته و پس از بستن درپوش محفظه آسیا، فرایند آسیاکاری مکانیکی برای هر مخلوط انجام شد. پس از پایان زمان مشخص آسیاکاری، درپوش محفظه آسیا باز، مخلوط مواد از درون محفظه به دقت جمع آوری و برای آزمونهای تکمیلی در محفظه های در بسته نگه داری شد. پس از پایان زمان آسیاکاری هر کدام از نمونه ها و جمع آوری پودرها از محفظه آسیا، محفظه آسیا و گلوله ها با محلول اتانول شسته شد. از اتمسفر خاصی در هنگام آسیاکاری استفاده نشد اما در هنگام آسیاکاری، شیرهای ورود و خروج هوا در محفظه آسیا کاملاً بسته بود.

فرایند آسیاکاری مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (فراپژوهش مدل FP2) انجام شد. از نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰:۱، گلوله‌هایی فلزی با قطر ۲۰ میلی‌متر و سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه در تمام آزمونهای آسیاکاری استفاده شد. مشخصات دستگاه آسیا، محفظه‌ها و گلوله‌های آسیادر پژوهشهای پیشین آمده است [۲۳-۲۱]. بر اساس هدف پژوهش، بیشینه زمان آسیاکاری برای هر مخلوط، ۱۰ ساعت انتخاب شد.

فرایند اسیدشویی با اسیدکلریدریک رقیق (غلظت حدود ۲ نرمال) برای انحلال فازهای قابل حل در اسید، انجام شد. یک گرم از هر مخلوط پس از آسیاکاری در ۳۰ میلی لیتر از اسیدکلریدریک رقیق ریخته و با یک همزن مغناطیسی مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) هم زده شد. پس از یک ساعت، مخلوط توسط کاغذ صافی فیلتر تا باقی مانده جامد جدا شود. باقی مانده جامد نیز چندبار با آب مقطر شسته شد. بدلیل ریز شدن اندازه ذرات در اثر آسیاکاری مکانیکی و برای جداسازی ذرات بسیار ریز که از کاغذ صافی عبور می کردند، از یک دستگاه سانتریفیوژ آزمایشگاهی استفاده شد. پس از پایان اسیدشویی، باقی مانده های جامدمرتبط به هر نمونه به دقت جمع آوری و در یک آون

فاز آاناتاز به روتیل در اثر آسیاکاری مکانیکی مرتبط کرد. نشانه های فاز منیزیم (JCPDS-001-1141) در نمونه سه ساعت آسیاکاری وجود دارد. البته در زاویه حدود ۴۲ درجه نشانه فاز اکسید منیزیم (JCPDS-75-0447) در این نمونه مشاهده می شود.

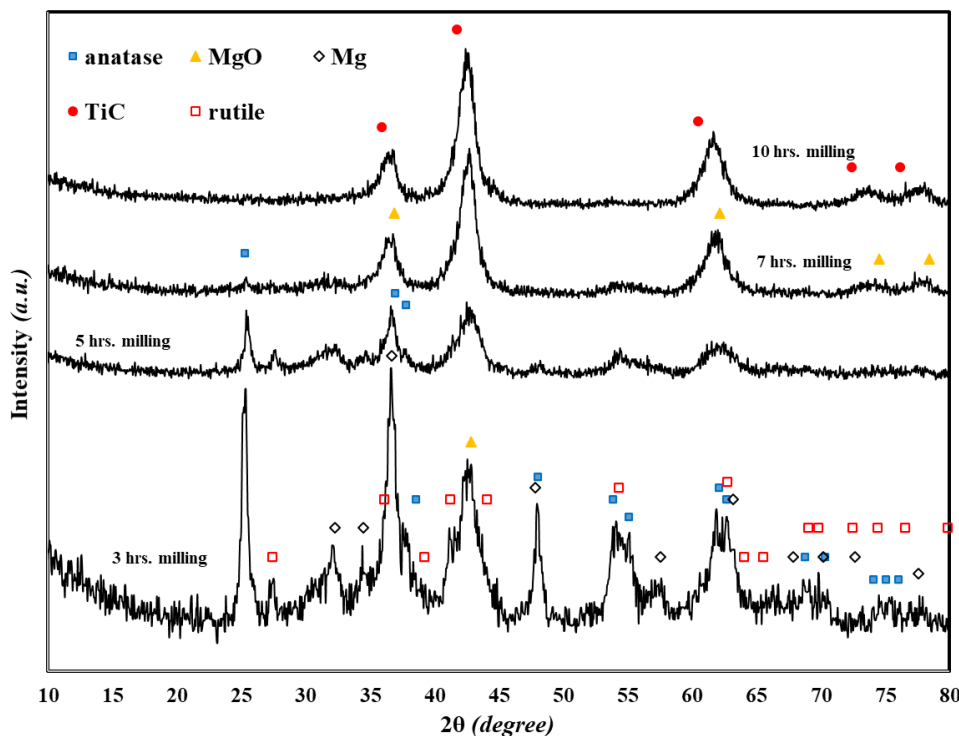
(JCPDS-71-1166) به خصوص در زاویه حدود ۲۵/۳ درجه مشاهده می شود. نشانه های ضعیفی از فاز روتیل (JCPDS-76-0649) نیز در زاویه حدود ۲۷/۵ درجه وجود دارد که با توجه به وجود برخی از نشانه های فاز روتیل در نمونه اولیه دی اکسید تیتانیم، نمی توان علت آن را به دگرگونی

جدول ۱- درصد وزنی مواد اولیه و محصولات بر مبنای نسبت استوکیومتری مرتبط به واکنشهای شیمیایی هر مخلوط.

نوع مخلوط	واکنش شیمیایی	درصد وزنی مواد اولیه	درصد وزنی محصولات
TiO ₂ -Mg-C	TiO ₂ + 2Mg + C = TiC + 2MgO	TiO ₂ = 56.8, Mg = 34.6, C = 8.5	TiC = 42.6, MgO = 57.4
TiO ₂ -Mg-Zn-C	TiO ₂ + Mg + Zn + C = TiC + MgO + ZnO	TiO ₂ = 44, Mg = 13.4, Zn = 36, C = 6.6	TiC = 33%, MgO = 22.2, ZnO = 44.8
TiO ₂ -Al-C	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	TiO ₂ = 62.5, Al = 28.13, C = 9.4	TiC = 46.85, Al ₂ O ₃ = 53.15

جدول ۲- داده های و محاسبات ترمودینامیکی مرتبط به واکنشهای شیمیایی.

مخلوط	واکنش شیمیایی	$\Delta H_{298 K}^0$ (kJ)	$\Delta G_{298 K}^0$ (kJ)	$\frac{-\Delta H_{298 K}^0}{\sum C_p(products)}$	دمای آدیاباتیک (کلوین)
TiO ₂ -Mg-C	TiO ₂ + 2Mg + C = TiC + 2MgO	-442.95	-430.14	3217.6 K	~3029
TiO ₂ -Mg-Zn-C	TiO ₂ + Mg + Zn + C = TiC + MgO + ZnO	-191.85	-181.16	1419.6 K	~1540
TiO ₂ -Al-C	TiO ₂ + 4/3Al + C = TiC + 2/3Al ₂ O ₃	-356.8	-346.2	3210 K	~2307



شکل ۱- نتایج پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسید تیتانیم-منیزیم-کربن پس از زمانهای گوناگون آسیاکاری.

به افزایش دانسیته عیوب مکانیکی، ریز شدن اندازه ذرات (اندازه کریستالیت ها) و در نتیجه افزایش کرنش شبکه ای است [۲۴]. البته انجام واکنشهای شیمیایی در هنگام آسیاکاری (واکنشهای مکانوشیمیایی) می تواند منجر به کاهش شدت نسبی پیک ها شود. با توجه به وجود نشانه

پیک اصلی فاز آاناتاز در زاویه حدود ۲۵/۳ درجه در نمونه ۵ ساعت آسیاکاری در شکل (۱) مشاهده می شود اما شدت نسبی این پیک کاهش یافته و در مقابل پهنای آن افزایش یافته است. کاهش شدت نسبی پیک ها و در مقابل افزایش پهنای آنها در نمونه های پس از آسیاکاری عمدتاً مرتبط

زاویه حدود ۴۳ درجه (JCPDS-004-0831) با شدت قابل توجهی دیده می شود البته وجود نشانه های فلز منیزیم همچنین پیک اصلی فاز آاناتاز در زاویه ۲۵/۳ نشان می دهد واکنشی بین مواد اولیه پس از ۳ ساعت آسیاکاری رخ نداده است. با افزایش زمان آسیاکاری به ۵ ساعت، پیک های اصلی فاز آاناتاز و فلز منیزیم از بین می روند اما پیک فلز روی در زاویه حدود ۴۳ درجه با شدت قابل توجهی دارد.

با توجه به شکل (۲)، پس از ۷ ساعت آسیاکاری تغییری در محدوده زاویه ۴۲ درجه در الگوی پراش اشعه ایکس رخ می دهد. پیک اصلی فلز روی در زاویه حدود ۴۳/۲ درجه است اما پیک فاز اکسیدمنیزیم، در زاویه حدود ۴۲/۸ آشکار می شود. با توجه به تغییرات مشاهده شده در زاویه حدود ۴۲ درجه در نمونه ۷ ساعت آسیاکاری و افزایش شدت نسبی پیک موجود در زاویه حدود ۴۲/۸ درجه در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری، مشخص است که با افزایش زمان آسیاکاری فاز اکسیدمنیزیم تشکیل می شود. نشانه فاز اکسیدروی در زاویه حدود ۳۶ درجه (JCPDS-79-0206) در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری نشان دهنده رخداد واکنش در این نمونه است. با آنکه نشانه های اکسید منیزیم و اکسیدروی در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری دیده می شود، اما نشانه های فاز کاربید تیتانیوم تطابق خوبی با پیک های مرتبط در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری ندارد.

یک پیک در زاویه حدود ۳۹ درجه در الگوی پراش اشعه ایکس در شکل (۲) وجود دارد و این پیک در نمونه ۳ ساعت آسیاکاری نیز دیده می شود. فلز روی و فاز روتیل در این زاویه دارای پیک هستند اما با توجه به تغییرات شدت نسبی این پیک با افزایش زمان آسیاکاری از ۳ به ده ساعت، احتمالاً این پیک باید مرتبط به فاز روتیل باشد. اگرچه دگرگونی فاز آاناتاز به روتیل با افزایش زمان آسیاکاری در پژوهشهای پیشین اثبات شده است اما رخداد تغییرات پلی مورفی دی اکسیدتیتانیوم از حالت آاناتاز به روتیل در هنگام آسیاکاری تابع عوامل گوناگونی است [۲۵-۲۸]. با توجه به داده های جدول (۲) و گرمازا بودن واکنش در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن، نتایج شکل (۲) نشان می دهد پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری شرایط لازم برای متبلور شدن فاز روتیل حاصل از دگرگونی فراهم شده است.

چنانچه واکنش شیمیایی مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن بطور کامل رخ دهد، با توجه به واکنش شیمیایی مندرج در جدول (۱)، محصولات واکنش باید اکسیدروی، اکسیدمنیزیم و کاربیدتیتانیوم باشد. در صورت انحلال اکسیدروی و اکسیدمنیزیم در اسیدکلریدریک رقیق، داده های استوکیومتری این جدول نشان می دهد درصد کاهش جرم باید ۶۷٪ باشد. میزان کاهش جرم پس از اسیدشویی برای نمونه های پس از آسیاکاری در محدوده ۶۵٪ (نمونه ۵ ساعت آسیاکاری) و تا ۷۰٪ برای نمونه های ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری بود.

های فاز اکسیدمنیزیم به خصوص در زاویه حدود ۴۲ درجه، به نظر می رسد که واکنش شیمیایی بین مخلوط مواد اولیه در شرایط آسیاکاری انجام می شود. کاهش شدت نسبی پیک اصلی منیزیم در زاویه حدود ۳۶/۶ درجه با افزایش زمان آسیاکاری از ۳ به ۵ ساعت در شکل (۱) می تواند نشانه ای از مصرف منیزیم در اثر یک واکنش شیمیایی باشد البته باید توجه کرد که فاز آاناتاز نیز در این زاویه دارای پیک ضعیفی است.

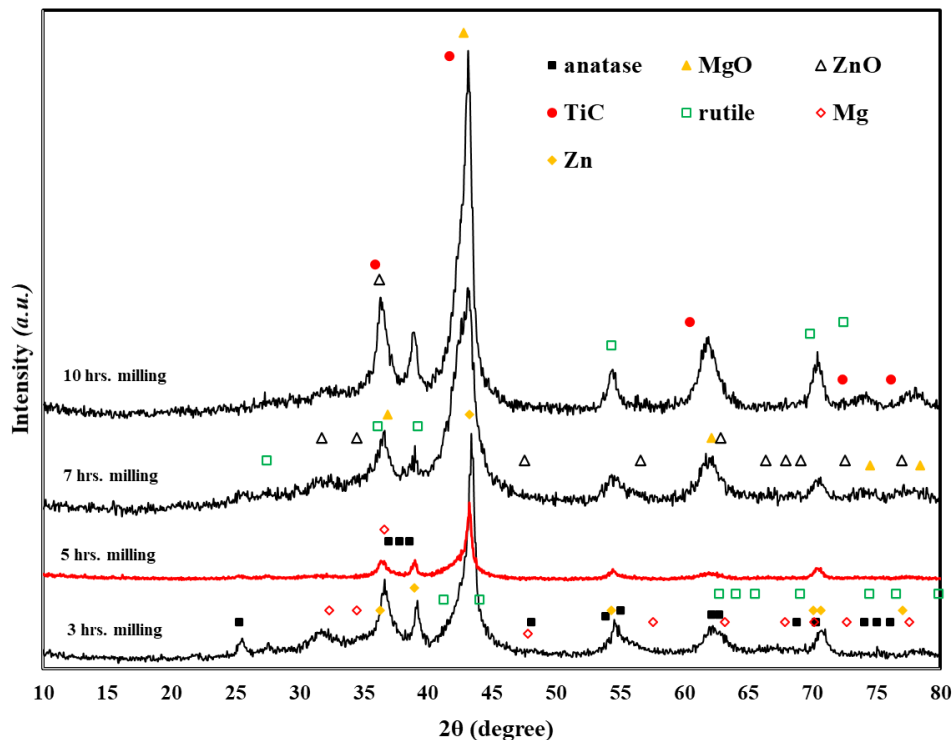
با افزایش زمان آسیاکاری به هفت ساعت نشانه های فاز آاناتاز در الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل (۱) مشاهده نمی شوند اما نشانه های سه پیک به ترتیب در زاویه های حدود ۳۶، ۴۲ و ۶۱ درجه در نمونه ده ساعت آسیاکاری مشاهده می شود. این پیک ها با توجه به داده های فازبندی در نرم افزار اشعه ایکس، با نشانه های فازهای کاربیدتیتانیوم (JCPDS-32-1383) و اکسیدمنیزیم و تا حدودی تطابق دارند. این مورد نشان می دهد واکنش شیمیایی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن پس از ده ساعت آسیاکاری انجام شده است.

اسیدشویی با اسیدکلریدریک رقیق برای نمونه ها پس از آسیاکاری انجام شد. آزمونهای مقدماتی نشان داد سایر فازها و یا ترکیبات مرتبط به واکنش شیمیایی مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن (جدول ۲) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در اسیدکلریدریک رقیق (۲ نرمال) قابل حل نیست اما منیزیم و یا اکسیدمنیزیم حل می شود. بنابراین با انحلال مخلوط پس از آسیاکاری در اسیدرقیق و اندازه گیری وزن باقی مانده خشک پس از انحلال، می توان میزان کاهش جرم را برای هر نمونه مشخص کرد.

داده های استوکیومتری جدول (۱) برای مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن نشان می دهد در صورت تکمیل واکنش مربوط، درصد اکسیدمنیزیم و کاربیدتیتانیوم در محصول نهایی به ترتیب برابر با ۵۷/۴٪ و ۴۲/۶٪ است. پس از انحلال محصول آسیاکاری در اسید کلریدریک رقیق و اندازه گیری وزن باقی مانده خشک، میزان درصد کاهش جرم برای نمونه ۷ ساعت آسیاکاری حدود ۵۶٪ و برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری نیز در حدود ۵۸٪ بدست آمد. با توجه به درصد کاهش جرم نمونه ها پس از فرآیند اسیدشویی و مقایسه آنها با داده های جدول (۱)، به نظر می رسد واکنش شیمیایی در مخلوط های ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری رخ داده است. مقایسه این نتایج با الگوی پراش در شکل (۱)، می تواند تاییدکننده رخداد واکنش شیمیایی در نمونه های ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری باشد.

مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن

در شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های پس از آسیاکاری مکانیکی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن آمده است. با توجه به این شکل در نمونه پس از ۳ ساعت آسیاکاری، نشانه فلز روی در



شکل ۲- نتایج پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن پس از زمانهای گوناگون آسیاکاری.

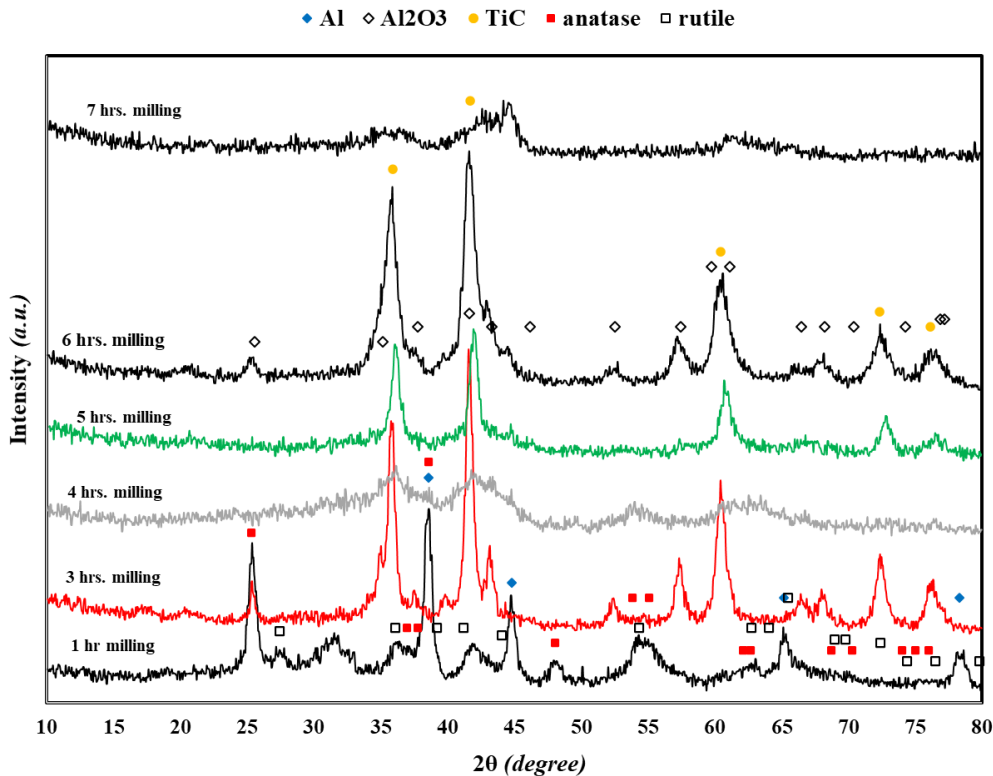
بین مواد اولیه در شرایط آسیاکاری رخ داده است. با این حال هنوز برخی از نشانه های فاز آناتاز به خصوص پیک اصلی آن در زاویه حدود $25/3$ درجه در نمونه ۳ ساعت آسیاکاری موجود است. با توجه به شکل (۳) نشانه هایی از فازهای بلوری در نمونه ۴ ساعت آسیاکاری دیده نمی شود اما پس از ۵ ساعت آسیاکاری، فازها کاملاً متبلور و پیکهایی با شدت نسبی مناسب در زاویه های $36/7$ ، 43 ، 61 و 73 درجه آشکار می شود. در نمونه ۶ ساعت آسیاکاری پیک های مرتبط به فاز های کاربید تیتانیوم (JCPDS-32-1383) و اکسید آلومینیم (JCPDS-46-1212) به خوبی متبلور شده است. با افزایش زمان آسیاکاری به هفت ساعت، شدت نسبی پیکهای مرتبط فازهای کاربید تیتانیوم و اکسید آلومینیم کاهش چشمگیری پیدا می کند که این مورد می تواند دلیل ریز شدن اندازه ذرات و افزایش کرنش شبکه ای در اثر آسیاکاری مکانیکی باشد.

با توجه به شکل (۳) پس از ۵ ساعت آسیاکاری در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن، نشانه فاز دی اکسید تیتانیوم (به فرم آناتاز یا روتیل) مشاهده نمی شود در مقابل نشانه های مرتبط به فازهای کاربید تیتانیوم وجود دارد. یک گرم از نمونه ۵ ساعت آسیاکاری از مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن تهیه سپس در یک بوتله آلومینایی درون کوره لوله ای تا دمای 1000 درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن گرم شد. نمونه در این دما به مدت یک ساعت نگه داری سپس در اتمسفر آرگن تا دمای اتاق سرد شد. نتایج پراش اشعه ایکس محصول گرمایش همدمها همچنین مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری در شکل (۴) آمده است.

بدلیل ریز شدن اندازه ذرات در اثر آسیاکاری به خصوص در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری و عبور ذرات بسیار ریز از کاغذ صافی، مشکلاتی در جمع آوری باقی مانده جامد پس از فرایند اسیدشویی ایجاد شد. برای بازیابی ذرات بسیار ریز در نمونه های آسیاکاری از دستگاه سانتریفوژ آزمایشگاهی استفاده شد تا بتوان ذرات ریز جامد باقی مانده پس از اسیدشویی را جمع آوری کرد. در هر حال درصد کاهش جرم پس از فرایند اسیدشویی و مقایسه آنها با داده های جدول (۱)، نشان می دهد واکنش شیمیایی در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن پس از ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری رخ داده است.

مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن

در شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن با افزایش زمان آسیاکاری آمده است. بدلیل نوع تغییرات در این مخلوط، نتایج یک ساعت آسیاکاری در شکل (۳) ارایه شده است. پس از گذشت یک ساعت از آسیاکاری، نشانه های فاز آناتاز و آلومینیم (مواد اولیه) به خوبی در شکل مشاهده می شود. وجود پیکهای آلومینیم در زاویه های حدود $38/6$ ، $44/8$ و 65 درجه (JCPDS-001-1180) پس از یک ساعت آسیاکاری کاملاً آشکار است. پس از سه ساعت آسیاکاری پیک های جدیدی در زاویه های حدود $36/7$ ، 41 ، 43 ، 57 ، 60 ، 72 و 76 درجه آشکار می شوند که نشان می دهد واکنش شیمیایی مشخصی



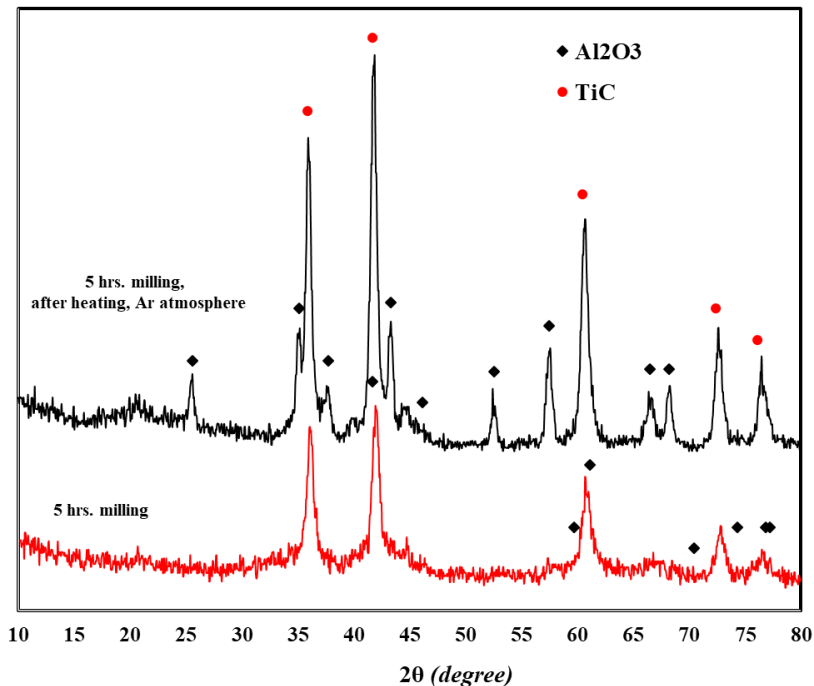
شکل ۳- نتایج پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از زمانهای گوناگون آسیاکاری.

اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن بیشتر از ۲۰۰۰K است. مقدار این نسبت مرتبط به چگونگی رخداد واکنش شیمیایی در شرایط آسیاکاری مکانیکی است. بر اساس نتایج پژوهشها چنانچه این نسبت بیشتر از ۲۰۰۰K باشد، رخداد واکنش شیمیایی به صورت خود پیش رونده در شرایط آسیاکاری مکانیکی (MSR) امکان پذیر است [۲۹-۳۰].

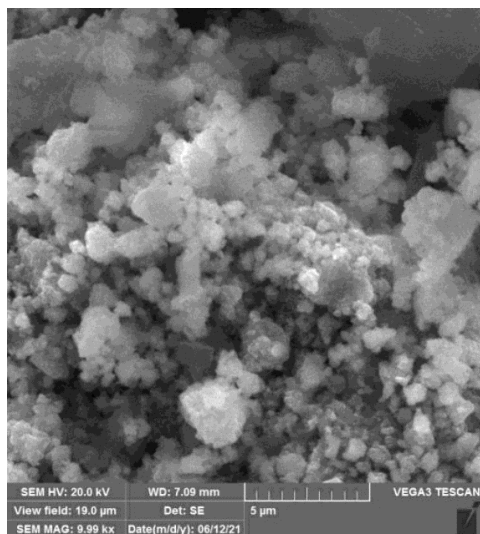
نتایج شکل‌های (۱) تا (۳) و داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهد علیرغم بالاتر بودن دمای آدیباتیک در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن، شرایط لازم برای رخداد واکنش به صورت خودپیش روند در هنگام آسیاکاری مکانیکی (MSR) برای مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن فراهم شده است. متبلور شدن فازهای کاربید تیتانیوم و اکسید آلومینیم (محصولات واکنش) در این مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری، تایید کننده این مطلب است. تصاویر میکروسکوپی مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از پنج ساعت آسیاکاری و نمونه ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) آمده است. با توجه به شکل (۵) پس از گرمایش هم‌دما، تغییراتی در اندازه ذرات رخ می‌دهد بطوریکه اندازه برخی از ذرات بزرگتر شده است. تغییرات در ریزساختار مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن (شکل ۵) تایید کننده نتایج شکل (۴) و افزایش شدت نسبی پیک های کاربید تیتانیوم و اکسید آلومینیم پس از گرمایش است.

با توجه به شکل (۴) در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری علیرغم وجود نشانه های فاز کاربید تیتانیوم، نشانه های فاز اکسید آلومینیم به خوبی قابل تشخیص نیست. با توجه به همپوشانی برخی از پیک های اکسید آلومینیم و کاربید تیتانیوم (به خصوص در زاویه های حدود ۴۲ و ۶۱ درجه)، تشخیص دقیق این پیکها دشوار است. با این حال پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن، پیک های مرتبط به فازهای اکسید آلومینیم و کاربید تیتانیوم به خوبی متبلور شده و قابل تفکیک از یکدیگر هستند. آزمون های مقدماتی نشان داد فاز اکسید آلومینیم در اسید کلریدیک رقیق (۲ نرمال) در دمای محیط قابل حل نیست بنابراین نمی توان فرایند اسیدشویی را برای مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از آسیاکاری مکانیکی انجام داد.

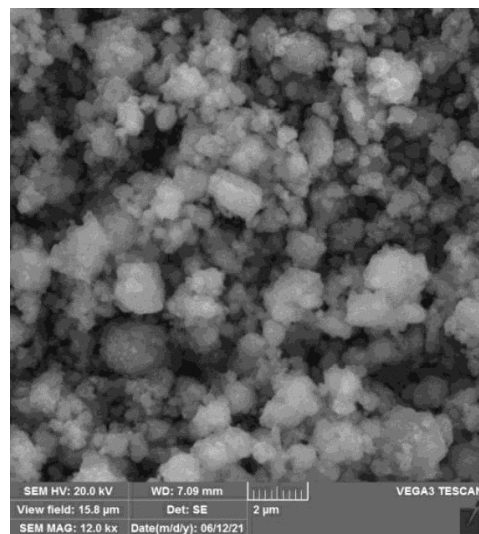
نتایج شکل های (۳) و (۴) نشان می‌دهد در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از ۵ ساعت آسیاکاری واکنش شیمیایی به صورت مکانوشیمیایی انجام و فاز کاربید تیتانیوم تشکیل می‌شود. شکل های (۱) و (۲) نشان می‌دهند در سایر مخلوط ها پس از هفت و یا ده ساعت آسیاکاری نمی توان بطور دقیق تشکیل فاز کاربید تیتانیوم را تایید کرد. البته در بخش های پیشین بیان شد در صد کاهش جرم در این نمونه ها پس از اسیدشویی بیانگر رخ دادن واکنش شیمیایی است. با توجه به داده های جدول (۲)، هر سه واکنش گرمازا هستند اما مقدار دمای آدیباتیک در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن بیشتر است. با این حال نسبت در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن و مخلوط دی



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن ۵ ساعت آسیابکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر آرگن. الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پس از ۵ ساعت آسیابکاری در شکل آمده است.



ب-



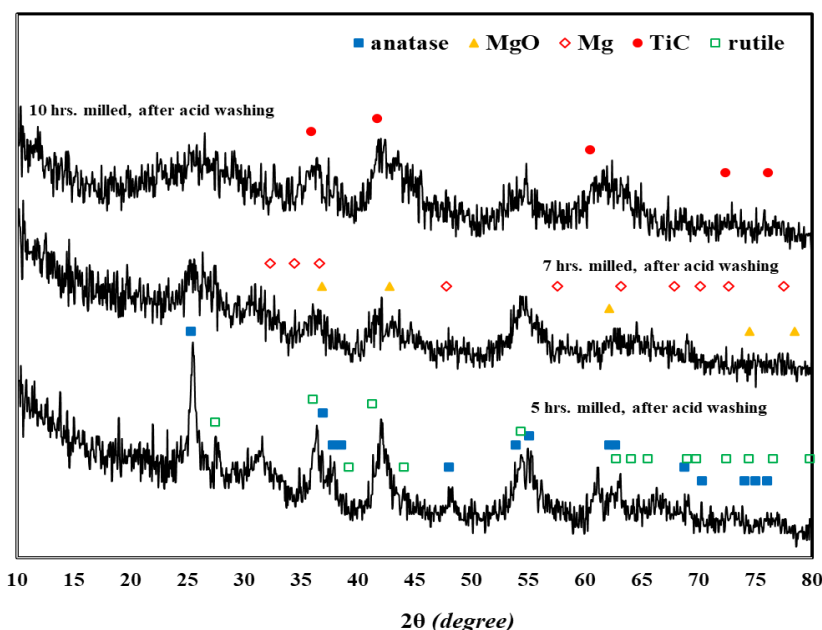
الف-

شکل ۵- (الف)- تصویر SEM مخلوط دی اکسید تیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از ۵ ساعت آسیابکاری. (ب) مخلوط ۵ ساعت آسیابکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر آرگن.

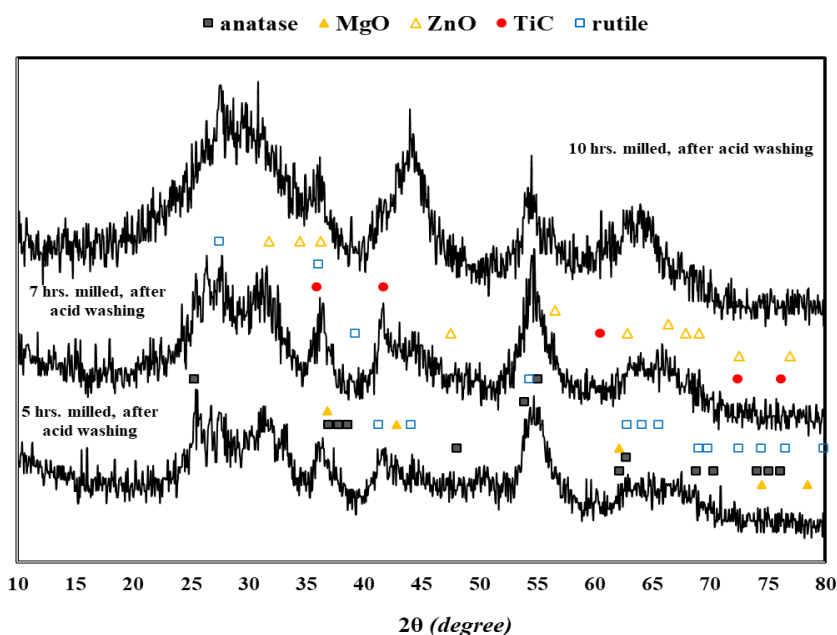
انجام شد. شکل (۶-الف) و (۶-ب) به ترتیب نتایج آنالیز اشعه ایکس باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی مرتبط به مخلوط های پس از آسیابکاری دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن را نشان می دهد.

نتایج تکمیلی پس از آسیابکاری مکانیکی

برای بررسی دقیق تر رخداد واکنشهای شیمیایی در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن و مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن، ارزیابی باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی به روش XRD



شکل ۶-الف- الگوی پراش اشعه ایکس باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-کربن. آسیابکاری مکانیکی نمونه ها پیش از اسید شویی در زمانهای ۵، ۷ و ۱۰ ساعت انجام شد.



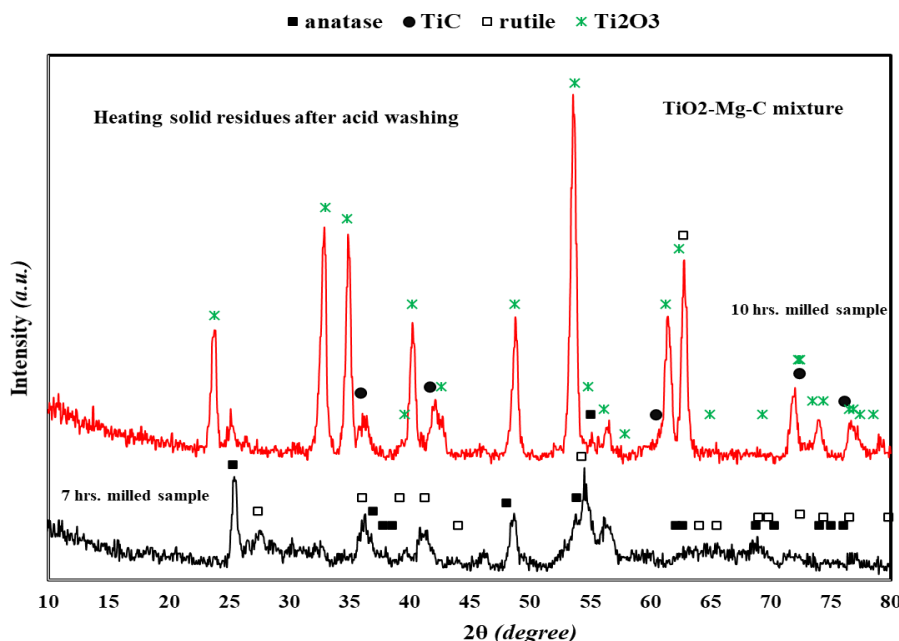
شکل ۶-ب- الگوی پراش اشعه ایکس باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی در مخلوط دی اکسید تیتانیوم-منیزیم-روی-کربن. آسیابکاری مکانیکی نمونه ها پیش از اسید شویی در زمانهای ۵، ۷ و ۱۰ ساعت انجام شد.

ای افزایش می یابد و این موارد منجر به پهن شدن پیک ها در آنالیز XRD می شود. از طرف دیگر گاهی اوقات بدلائل سینتیکی، انرژی اکتیواسیون کافی برای متبلور شدن فازها فراهم نمی شود در نتیجه فازها به خوبی در الگوی پراش اشعه ایکس قابل تشخیص نیستند. شکل های (۶-الف) و (۶-ب) نشان می دهد فازهای موجود در باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی به خوبی بلوری نشده است بنابراین برای بررسی دقیق

با توجه به شکل (۶-الف) در باقی مانده جامد مرتبط به اسیدشویی مخلوط ۵ ساعت آسیابکاری، پیک اصلی فاز آناتاز در زاویه حدود ۲۵ درجه وجود دارد. اگرچه این پیک در باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی برای نمونه های ۷ و ۱۰ ساعت آسیابکاری مشاهده نمی شود اما با توجه به شکل های (۶-الف) و (۶-ب) بلورینگی فازها در باقی مانده جامد پس از اسیدشویی مناسب نیست بنابراین امکان تشخیص فازها فراهم نیست. با افزایش زمان آسیابکاری، اندازه ذرات (بلورک ها) ریز و کرنش های شبکه

آلومینایی قرار داده شد. بوته آلومینایی حاوی نمونه درون کوره لوله ای تحت اتمسفر آرگن تا دمای ۱۰۰۰ سانتیگراد گرم، در این دما به مدت یک ساعت نگه داری سپس در اتمسفر آرگن سرد شد. این مراحل برای هر کدام از باقی مانده های جامد به طور مجزا انجام شد.

تر، گرمایش همدمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و در اتمسفر آرگن برای باقی مانده جامد پس از اسیدشویی انجام شد. باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی مرتبط به نمونه های ۷ و ۱۰ ساعت آسیاکاری از هر کدام از مخلوط های دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن به طور مجزا تهیه شدند. حدود نیم گرم از باقی مانده جامد هر نمونه پس از اسیدشویی در بوته



شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس گرمایش همدمای ۱۰۰۰°C، یک ساعت، اتمسفر آرگن) باقی مانده جامد پس از اسیدشویی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن. باقی مانده اسید شویی مرتبط به مخلوط آسیاکاری در زمان های ۷ و ۱۰ ساعت است.

با توجه به داده های جدول (۱)، درصد کاهش جرم باید کمتر از ۵۷٪ باشد. اما با توجه به میزان کاهش جرم نمونه های ۷ و ۱۰ آسیاکاری پس از اسیدشویی، مشاهده نشانه های فاز کاربیدتیتانیوم در شکل (۱) و نشانه های فاز Ti_2O_3 در شکل (۷)، احتمالاً واکنش احیا دی اکسیدتیتانیوم در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن هنگام آسیاکاری رخ داده است. البته با توجه به شکل های (۱) و (۲) برخی از نشانه های فاز اکسیدمنیزیم و با اکسیدروی با فاز کاربیدتیتانیوم همپوشانی دارند.

با توجه به محاسبات ترمودینامیکی، واکنش احیا کربوترمیک دی اکسیدتیتانیوم (واکنش ۱) بسیار گرماگیر است و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است [۸]. واکنش احیا کربوترمیک دی اکسیدتیتانیوم به اکسیدمگنزیوم Ti_2O_3 (واکنش ۷) نیز گرماگیر است ($\Delta H_{298K}^0 = 261.7 \text{ kJ}$) و از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد امکان رخداد آن وجود دارد ($\Delta G_{1473K}^0 = -3.2 \text{ kJ}$) [۸].

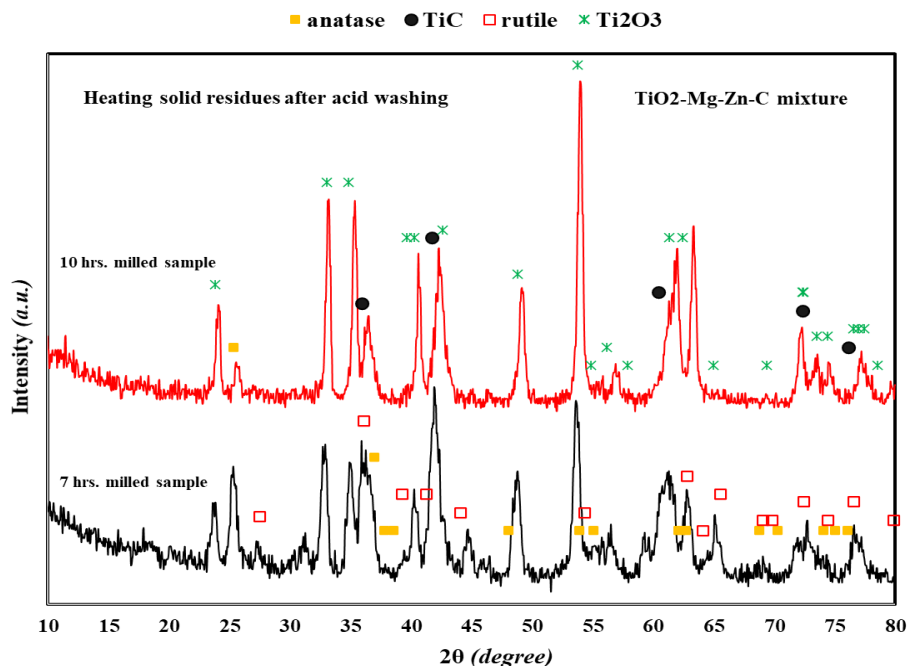
$2TiO_2 + C = Ti_2O_3 + CO(g)$ (۷)
علیرغم افزایش دمای محتویات محفظه آسیا در هنگام آسیاکاری بدلیل ضربات مکانیکی، امکان رسیدن به دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

شکل های (۷) و (۸) الگوی پراش اشعه ایکس فرایند گرمایش همدمای برای باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی را نشان می دهند. با مقایسه این شکلها با نتایج شکل (۶) مشخص است فرایند گرمایش همدمای برای محصول اسیدشویی منجر به بهبود بلورینگی فازها شده است. با توجه به این شکلها در باقی مانده جامد پس از گرمایش همدمای نشانه هایی از فازهای کاربیدتیتانیوم به همراه فازهای Ti_2O_3 (JCPDS-85-0868) و دی اکسیدتیتانیوم واکنش نکرده (به صورت آناتاز یا روتیل) مشاهده می شود. نشانه های فاز دی اکسیدتیتانیوم واکنش نکرده پس از گرمایش نشان می دهد واکنش شیمیایی در مرحله آسیاکاری به طور کامل انجام نشده است. با توجه به شکل های (۷) و (۸)، شدت نسبی فاز کاربیدتیتانیوم در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن بیشتر است.

درصد کاهش جرم پس از اسیدشویی برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن در حدود ۵۸٪ بود. با توجه به داده های جدول (۱)، انتظار است که واکنش شیمیایی پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری در این مخلوط کامل شود. چنانچه واکنشی بین مخلوط مواد در هنگام آسیاکاری رخ ندهد و فقط منیزیم اکسید شود، مواد باقی مانده پس از فرایند اسیدشویی باید دی اکسیدتیتانیوم و کربن باشند. در این صورت

سانتیگراد بود که به مراتب کمتر از دمای ترمودینامیکی لازم برای انجام واکنشهای (۱) و (۷) است. احتمال دیگر، رخداد واکنشهای احیا در مرحله آسیاکاری مکانیکی بین دی اکسیدتیتانیوم-کربن و عامل فلزی احیاکننده است. تشکیل فازهای کاربیدتیتانیوم و یا Ti_2O_3 در هنگام آسیاکاری نیازمند رخداد یک واکنش به شدت گرمازا است که با توجه به نتایج جدول (۲) و وجود عوامل فلزی مانند منیزیم و یا مخلوط منیزیم-روی در مخلوط مواد اولیه، واکنشها به شدت گرمازا می شوند. بر اساس نتایج پژوهشها، در مخلوط استوکیومتری دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن ابتدا واکنش دی اکسیدتیتانیوم با منیزیم رخ می دهد (واکنش ۸) سپس کاربید تیتانیوم توسط واکنش (۹) تشکیل می شود [۲۰].

هنگام آسیاکاری مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، غیرممکن است. یک احتمال برای تشکیل فازهای کاربیدتیتانیوم و Ti_2O_3 در نمونه های پس از گرمایش در شکلهای (۷) و (۸)، واکنش بین دی اکسیدتیتانیوم در باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی با کربن باقی مانده در مخلوط است. با توجه به داده های جدول (۱) و مواد اولیه موجود در هر مخلوط، در صورتیکه واکنش شیمیایی بین دی اکسیدتیتانیوم و کربن در هنگام آسیاکاری انجام نشود، این واکنش ممکن است در هنگام گرمایش باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی، انجام شود. اما این احتمال را می توان با توجه به داده های ترمودینامیکی واکنشهای احیای دی اکسیدتیتانیوم رد نمود. زیرا دمای فرایند گرمایش همدا برای تمام نمونه ها ۱۰۰۰ درجه



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس گرمایش همدا (دمای $1000^{\circ}C$ ، یک ساعت، اتسمفر آرگن) باقی مانده جامد پس از اسیدشویی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن. باقی مانده اسید شویی مرتبط به مخلوط آسیاکاری در زمان های ۷ و ۱۰ ساعت است.

با توجه به داده های ترمودینامیکی و گرمازا بودن واکنشهای (۸) و (۹) [۸]، امکان رخداد آنها در هنگام آسیاکاری مکانیکی وجود دارد. با توجه به گرمازا بودن واکنش (۸)، پژوهشهای گذشته امکان پذیر بودن احیا متالوترمیک دی اکسیدتیتانیوم توسط منیزیم را نشان داده است [۱۹]. از طرفی به دلیل میل ترکیبی زیاد تیتانیوم با کربن، به محض انجام واکنش (۸) و تشکیل تیتانیوم در حضور کربن، کاربیدتیتانیوم تشکیل خواهد شد. پژوهشهای گذشته همچنین نشان داده است در اثر آسیاکاری مکانیکی مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-گرافیت نشانه های دگرگونی فاز آناتاز به فازهای سریلانکیت و یا روتیل مشاهده می شود اما احیا کربوترمیک دی اکسیدتیتانیوم در شرایط آسیاکاری رخ نخواهد داد و نیازمند یک عملیات گرمایی پس از آسیاکاری است [۷]. بدلیل گرمازا شدن واکنش

هنگام استفاده از عامل احیاکننده فلزی (منیزیم) در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-کربن، شرایط برای احیا دی اکسیدتیتانیوم در هنگام آسیاکاری مکانیکی فراهم می شود. با توجه به نتایج شکلهای (۷) و (۸) این پرسش مطرح می شود که با وجود عوامل فلزی مانند منیزیم و یا مخلوط منیزیم-روی در مخلوط مواد اولیه و گرمازا شدن واکنش، چرا احیا دی اکسیدتیتانیوم به طور کامل در هنگام آسیاکاری رخ نداده است. با توجه به نتایج، به نظر می رسد در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، بخشی از دی اکسیدتیتانیوم توسط منیزیم در هنگام آسیاکاری به صورت واکنش (۱۰) احیا و اکسیدمیانی Ti_2O_3 تشکیل می شود سپس فاز کاربید تیتانیوم از طریق واکنش (۱۱) می تواند تشکیل شود. واکنشهای

واکنشهای (۱۲) و (۱۳) و امکان پذیر بودن آنها از نظر ترمودینامیکی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، به نظر می رسد واکنش شیمیایی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن می تواند از طریق واکنشهای (۱۲) و (۱۳) در هنگام آسیاکاری مکانیکی پیش رود. چنانچه واکنشهای (۱۰) تا (۱۳) در هنگام آسیاکاری رخ دهند، می توان وجود فازهای کاربیدتیتانیوم و Ti_2O_3 در محصولات پس از گرمایش همدمدا در اتمسفر آرگن را (نتایج شکل‌های ۷ و ۸) تایید کرد. از طرف دیگر مشاهده نشانه های دی اکسیدتیتانیوم (آناز و یا روتیل) در شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) در باقی مانده های جامد پس از اسیدشویی برای نمونه های ۵ ساعت آسیاکاری نشان می دهد در مخلوط های دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن واکنش احیا دی اکسیدتیتانیوم در زمان ۵ ساعت به طور کامل انجام نمی شود.

(۱۰) و (۱۱) گرمازا و از نظر ترمودینامیکی در دمای محیط امکان پذیر هستند [۸] و شرایط آسیاکاری می تواند موانع سینتیک این واکنشها را برطرف کند. بنابراین نتایج شکل‌های (۱) و (۷) نشان می دهد واکنش احیا در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن در شرایط آسیاکاری می تواند از طریق واکنشهای (۱۰) تا (۱۱) پیش رود. نشانه های کاربیدتیتانیوم و فاز Ti_2O_3 در شکل (۷) می تواند تایید کننده انجام این واکنشها باشد. در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن، می توان واکنشهای (۱۲) و (۱۳) را در شرایط آسیاکاری در حضور مخلوط عامل فلزی (منیزیم-روی) پیشنهاد داد. با توجه به این واکنشها، در ابتدا مقداری از دی اکسیدتیتانیوم به اکسیدمیانی Ti_2O_3 احیا سپس کاربید تیتانیوم تشکیل می شود. هر دو واکنش (۱۲) و (۱۳) گرمازا و از نظر ترمودینامیکی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قابل انجام هستند [۸]. با توجه به گرمازا بودن

$TiO_2 + 2Mg = Ti + 2MgO$	$(\Delta H_{298K}^0 = -259.5 \text{ kJ}), (\Delta G_{298K}^0 = -240.5 \text{ kJ})$	(۸)
$Ti + C = TiC$	$(\Delta H_{298K}^0 = -183.7 \text{ kJ}), (\Delta G_{298K}^0 = -177.7 \text{ kJ})$	(۹)
$TiO_2 + 1/3Mg = 1/3TiO_2 + 1/3MgO + 1/3Ti_2O_3$	$(\Delta H_{298K}^0 = -72.4 \text{ kJ}), (\Delta G_{298K}^0 = -76.4 \text{ kJ})$	(۱۰)
$Mg + Ti_2O_3 + C = TiC + MgO + TiO_2$		(۱۱)
$0.5 TiO_2 + 0.125Mg + 0.125Zn = 0.25Ti_2O_3 + 0.125MgO + 0.125ZnO$		(۱۲)
$0.5TiO_2 + 0.5Ti_2O_3 + C + 0.875Mg + 0.875Zn = TiC + 0.875MgO + 0.875ZnO + 0.25Ti_2O_3$		(۱۳)

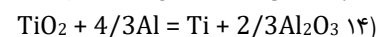
احیای دی اکسیدتیتانیوم تا زمان ده ساعت آسیاکاری کامل نمی شود. با توجه به نتایج جدول (۲)، انتظار است واکنش در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن از مدل خودپیش رونده تبعیت نکند. اما با توجه به گرمازا بودن واکنش در این مخلوط (داده های جدول ۲)، واکنش احیای دی اکسیدتیتانیوم در این مخلوط بصورت تدریجی در هنگام آسیاکاری پیش می رود.

نتایج پژوهشهای گذشته نشان داده است بیشترین مقدار دمای آدیاباتیک در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن مرتبط به نسبت استوکیومتری بر اساس واکنش شیمیایی در جدول (۲) است و افزایش مقدار منیزیم در مخلوط مواد اولیه منجر به تشکیل فازهای جانبی مانند Mg_2TiO_4 و $MgTiO_3$ در محصول نهایی می شود [۲۰]. بنابراین با توجه به نتایج این پژوهش، چگونگی احیا دی اکسیدتیتانیوم در مخلوط های استوکیومتری دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن در شرایط آسیاکاری مشخص می شود. در این دو دسته مخلوط، واکنش احیای دی اکسیدتیتانیوم در زمانهای آسیاکاری کمتر از ۱۰ ساعت بطور کامل انجام نمی شود. دلیل اصلی این ماجرا، تشکیل اکسیدمیانی تیتانیوم Ti_2O_3 در هنگام آسیاکاری مکانیکی در این مخلوط ها است.

نتیجه گیری

واکنشهای شیمیایی در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن پس از ۵ ساعت آسیاکاری انجام و محصولات کاربیدتیتانیوم و اکسیدآلومینیم است. واکنش در این مخلوط از مدل خودپیش رونده در هنگام آسیاکاری (MSR) تبعیت می کند و نشانه ای از اکسیدهای میانی تیتانیوم در نمونه

با توجه به نتایج شکل‌های (۳) و (۴) به نظر می رسد در هنگام آسیاکاری مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن، ابتدا دی اکسیدتیتانیوم بر اساس واکنش (۱۴) با آلومینیم واکنش می دهد سپس تیتانیوم تولیدی بلافاصله با کربن موجود در مخلوط واکنش داده تا فاز کاربید تیتانیوم تشکیل شود. واکنش (۱۴) یک واکنش گرمازا ($\Delta H_{298K}^0 = -174.3 \text{ kJ}$) و از نظر ترمودینامیکی در دمای اتاق قابل انجام است [۸].



با توجه به داده های ترمودینامیکی جدول (۲) و مقایسه مقدار $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum CP}$ برای سه دسته مخلوط، انتظار است واکنش مکانوشیمیایی برای مخلوط های دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن و دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن از حالت خودپیش رونده (MSR) تبعیت کند. بررسی نتایج شکل (۳) و آشکار شدن نشانه های فازهای کاربیدتیتانیوم و اکسیدآلومینیم پس از گذشت زمان مشخص آسیاکاری، مدل واکنش خودپیش رونده را در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-آلومینیم-کربن تایید می کند. نتایج شکل‌های (۳) و (۴) نشان می دهد فاز کاربیدتیتانیوم در این مخلوط از طریق واکنش (۱۴) پیش می رود و اکسیدمیانی تیتانیوم در این مخلوط تشکیل نمی شود.

در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن، دلیل تشکیل اکسید میانی Ti_2O_3 در هنگام آسیاکاری، سینتیک رخداد واکنشها متفاوت است. علیرغم مقدار بالای دمای آدیاباتیک و واکنش به شدت گرمازا در سیستم دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن (داده ها و مقدار ΔH_{298K}^0 در جدول ۲)، نتایج نشان می دهد واکنشها در این سیستم از طریق تشکیل اکسیدمیانی Ti_2O_3 پیش می رود. نتایج شکل‌های (۱) و (۷) نشان می دهند واکنش

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاقی پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است

حامی مالی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه یاسوج برای حمایت مالی این پژوهش تشکر می‌کنند.

مشارکت نویسندگان

تمام نویسندگان مقاله در انجام این پژوهش و نگارش مقاله مشارکت داشته‌اند. فاطمه همایونی دانشجوی کارشناسی ارشد، نادر ستوده نویسنده مسئول مقاله و سایر نویسندگان به عنوان اعضای کمیته پایان نامه در این پژوهش مشارکت داشته‌اند.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

های پس از آسیاکاری و یا نمونه پس از گرمایش همدم مشاهده نمی‌شود. در مقابل در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-کربن علیرغم گرمای بودن و دارا بودن بیشترین مقدار دمای آدیباتیک، واکنش از طریق اکسیدمیانی تیتانیوم (Ti_2O_3) پیش می‌رود. نتایج نشان داد در این مخلوط، واکنش احیا دی اکسیدتیتانیوم تا زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری نیز بطور کامل رخ نمی‌دهد. در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-منیزیم-روی-کربن واکنش های احیا از طریق تشکیل فاز میانی Ti_2O_3 در هنگام آسیاکاری پیش می‌رود. نتایج نشان داد وجود همزمان دو فلز منیزیم و روی در این مخلوط، تأثیر چندانی در تکمیل واکنش احیا دی اکسیدتیتانیوم و تشکیل کاربردتیتانیوم در مرحله آسیاکاری ندارد. با اینکه استفاده از عامل فلزی (آلومینیم، منیزیم و یا مخلوط منیزیم-روی) در مخلوط دی اکسیدتیتانیوم-کربن منجر به گرمای شدن واکنش می‌شود اما تشکیل و یا عدم تشکیل فاز میانی اکسیدتیتانیوم در هنگام آسیاکاری، تأثیر قابل توجهی در مکانیزم و مسیر پیشرفت واکنش‌های احیا دارد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله و بخشی از نتایج یک پایان نامه کارشناسی ارشد است. کلیه نویسندگان از حمایت مالی و همکاری حوزه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر می‌کنند.

References:

- Mansour Razavi, Mohammad Reza Rahimpour, Reza Kaboli. (2008). "Synthesis of TiC nanocomposite powder from impure TiO_2 and carbon black by mechanically activated sintering", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 460, pp.694-698.
- Navin Chandra, Meenakshi Sharma, Deepesh Kumar Singh, S.S. Amritphale. (2009). "Synthesis of nano-TiC powder using titanium gel precursor and carbon particles", Materials Letters, Vol. 63, pp.1051-1053.
- Sutham Niyomwas. (2010). "Synthesis of titanium carbide from wood by self-propagating high temperature synthesis", Songklanakarin J. Sci. Technol. Vol.32 (2), pp.175-179.
- Mohsen Mhadhbia and Miloud Driss. (2021). "Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications", Brilliant Engineering, 2, pp. 1-11.
- M. Dastjerdi, S. M. Z. Ebrahimi, A. Ghanbari, M. Sakaki, M. Sh. Bafghi. (2016). "Facile synthesis of TiC powder through microwave-assisted self-propagation high-temperature synthesis", Ceramic Science and Engineering, Vol. 4, No. 4, pp.67-78 [in Persian, 1394].
- F. Hosseinzadeh, H. Sarpoolaky. (2013). "Preparation and characterization of nano-sized TiC powder by sol gel processing", Journal of Advanced Materials In Engineering (Esteghlal), Vol.32, No2, pp. 13-24 [in Persian, 1392].
- N. Setoudeh, A. Saidi, N.J. Welham. (2005). "Carbothermic reduction of anatase and rutile", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 390, pp.138-143.
- HSC Chemistry for Windows, version 5.1., Outokumpu Oy, 1994.
- A.E. Mchale and R.S. Roth (Editors) (1996). "Phase equilibria diagrams", Vol. XII-Oxides, American Ceramic Society, 1996.
- Sen Wei, Xu Bao-qiang, Yang Bin, Sun Hong-yan (2011). "Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 21, pp.185-190.
- Young-Chul Woo, Ho-Jae Kang, Deug J. Kim. (2007). "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO_2 ", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp.719-722.
- Malek Ali, Projjal Basu. (2010). "Mechanochemical synthesis of nano-

- structured TiC from TiO₂ powders”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 500 pp.220–223.
13. N. Setoudeh, N.J. Welham. (2015). “Effect of carbon on mechanically induced self-sustaining reactions (MSR) in TiO₂–Al–C mixtures”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 54, pp.210–215.
 14. H. Zhu, Y. Jiang, Y. Yao, J. Song, J. Li, Z. Xie. (2012). “Reaction pathways, activation energies and mechanical properties of hybrid composites synthesized in-situ from Al-TiO₂-C powder mixtures”, Mater. Chem. Phys. Vol.137, pp.532–542.
 15. R. Rahbari, L.H. Saw, M. Hamdi, R. Yahya. (2009). “Combustion synthesis of TiO₂-Al-C/Al₂O₃ mixture in the presence of oxygen”, J. Phys. Vol.152, pp.1–9.
 16. J.H. Lee, S.K. Ko, C.W. Won. (2001). “Combustion characteristics of TiO₂/Al/C system”, Mater. Res. Bull. Vol. 36, pp.1157–1167.
 17. Kou Sheng-zhong, Xu Guang-ji, Ding Yutian. (2001). “Effect of carbon content on microstructure of in-situ Al₂O₃p-TiCp/Al composites”, Trans. Nonferrous. Met. Soc. China, Vol. 11(5), pp.756–759.
 18. A. Haj Alilou, A. Saidi, M. Abbasi. (2010). “Production of titanium carbide and TiC-Al₂O₃ nanocomposite using rutile by combustion synthesis and mechanical alloying”, Journal of Advanced Processes in Materials Engineering, Vol.4, No.1, pp.1–9 [in Persian, 1389].
 19. H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won. (2003) “Combustion of TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C systems in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powders”, Materials Research Bulletin, Vol. 38, pp.1135–1146.
 20. Reza Ebrahimi-Kahrizsangi, Marzieh Alimardani, Omid Torabi. (2015) “Investigation on mechanochemical behavior of the TiO₂-Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 52, pp. 90–97.
 21. N. Setoudeh, M. Ali Askari Zamani and A.Mohasel. (2013). “Effect of mechanical milling on the carbothermic reduction of zircon”, Journal of New Materials, Vol.3, No.3, pp.89-101 [in Persian, 1392].
 22. N. Setoudeh, M. Ali Askari Zamani and A. Mohasel. (2011). “Carbothermic reduction of Likak mine celestite concentrate”, Journal of New Materials, Vol. 1, No.3, pp.33-44 [in Persian, 1390].
 23. Nader Setoudeh, Mohammad Sajjadnejad. (2017). Production of Ni-ZnO nanocomposite by two methods of electrodeposition and mechanochemical synthesis and studying its characteristics as corrosion and wear resistant coating in industrial parts and also investigation their capability for electro-catalyst applications, Iran national Science Foundation, Research No. 92004488, 2017 [in Persian, 1396]
 24. C. Suryanarayana. (2004). Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker New York.
 25. Malek Ali (2014). “Transformation and powder Characteristics of TiO₂ during high energy milling”, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 15, No. 5, pp. 290-293.
 26. S. Begin-Colin, G. Le Caer, A. Mocellin and M. Zandona. (1994). “Polymorphic Transformation of Titania Induced by Ball Milling”, Philosophical Magazine Letters, Vol. 69, pp.1-7 .
 27. R. Ren, Z. Yang, and L.L. Shaw. (2000). “Polymorphic Transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling”, Journal of Materials Science, Vol. 35, pp.6015-6026.
 28. N. Setoudeh, A. Saidi, A. Shafyei and N.J. Welham. (2006). “Study of anatase-to-rutile phase transformation in milled and un-milled samples, Journal of Esteghlal, Vol.25, No.1, pp.207-216 [in Persian,1385].
 29. L. Takacs. (2002). “Self-sustaining reactions induced by ball milling”, Prog. Mater. Sci. Vol. 47 pp. 355–414.
 30. L. Takacs. (2009). “Self-sustaining reactions induced by ball milling”, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. Vol.18 (4), pp.276–282.

