

احیا آلومینوترمی سولفیدروی در حالت تحریک شده آسیاکاری – تاثیر نسبت مولی ZnS:Al در مخلوط مواد اولیه

نیلوفر غنی کله لو^۱، نادر ستوده^{۲*}، عباس محصل^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۳، ش.ص: ۴۴-۳۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۴)

چکیده

مخلوط‌های سولفیدروی-آلومینیم (ZnS-Al) با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت تهیه شدند. سپس عملیات آسیاکاری نمونه‌ها توسط آسیای سیاره‌ای در زمان‌های گوناگون انجام شد. نتایج نشان داد، واکنش احیا آلومینوترمی سولفیدروی در شرایط آسیاکاری به تدریج پیش می‌رود و حتی پس از ۱۰ ساعت نیز واکنش احیا کامل نمی‌شود. نشانه‌هایی از رخداد واکنش خود پیش روند مکانیکی (MSR) در مخلوط‌های سولفیدروی-آلومینیم در شرایط آسیاکاری دیده نشد. آزمون‌های گرمایش همدمای برای نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری مخلوط‌های سولفیدروی-آلومینیم در اتمسفر آرگن به مدت یک ساعت انجام شد. نتایج آنالیزهای پراش اشعه ایکس آزمون‌های گرمایش همدمای نشان داد محصول غالب در این سیستم، فاز سولفید آلومینیم روی ($ZnAl_2S_4$) با ساختار هگزاگونال است. این فاز اسپینل در آزمون‌های گرمایش همدمای برای مخلوط‌های سولفیدروی-آلومینیم سه ساعت آسیاکاری شده با نسبت مولی $ZnS:Al = 4:2$ به خوبی متبلور؛ اما نشانه‌های روشنی از فاز سولفید آلومینیم در آنالیز اشعه ایکس مخلوط $ZnS:Al = 3:2$ دیده نشد. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی نرم افزار HSC و نمودار فازی سیستم ZnS- Al_2S_3 ، شرایط تشکیل فازهای محصول برای مخلوط (ZnS-Al) تشریح شد. نتایج نشان داد، افزودن مقدار آلومینیم بیش از مقدار استوکیومتری تاثیر منفی در متبلور شدن فاز اسپینل $ZnAl_2S_4$ دارد. در نهایت، نتایج آزمون‌های گرمایش همدمای نشان داد نسبت Al/Zn و نسبت مولی سولفیدروی-آلومینیم در مخلوط اولیه اثر قابل توجهی در تشکیل فاز سولفید آلومینیم روی ($ZnAl_2S_4$) دارد.

واژه‌های کلیدی: آسیاکاری مکانیکی، اسفالریت، سولفید آلومینیم روی، ورتزیت، واکنش‌های MSR.

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

^۲ - دانشیار - دانشگاه یاسوج - دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی مواد

^۳ - استادیار - دانشگاه یاسوج - دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی مواد

*-نویسنده مسئول مقاله: nsetoudeh@yu.ac.ir

پیشگفتار

واکنش‌های جان‌شینی که از دسته واکنش‌های جامد-جامد هستند، بطور گسترده در فرآیندهای آسیاکاری مکانیکی و واکنش‌های مکانوشیمیایی استفاده می‌شوند. یکی از مهم‌ترین واکنش‌های این دسته، احیامتالوترمی ترکیبات اکسیدی، سولفیدی و یا سولفاتی است. از دیدگاه ترمودینامیک، این دسته از واکنش‌ها بشدت گرم‌تر از بوده و عمدتاً در دمای اتاق امکان پذیر هستند. البته رخ دادن این واکنش‌ها نیاز به شرایط سینتیکی لازم نیز دارد که شرایط سینتیکی عمدتاً در دمای اتاق فراهم نمی‌شود. آسیاکاری مکانیکی، یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای افزایش سرعت واکنش‌ها و انجام آن‌ها در دماهای پایین‌تر است. پژوهش‌های زیادی در سال‌های گذشته در رابطه با احیا ترکیبات اکسیدی، سولفیدی، سولفات‌ها و سایر ترکیبات توسط فلزاتی از جمله آلومینیم، منیزیم و یا روی در شرایط آسیاکاری مکانیکی انجام شده است [۱-۱۲]. البته گاهی اوقات فازها و یا ترکیبات متفاوتی در محصولات این دسته از واکنش‌ها در شرایط آسیاکاری آشکار می‌شود [۷، ۱۰، ۱۲]. از طرفی برخی از پژوهش‌های اخیر، تاثیر فرآیندهای آسیاکاری مکانیکی و فعال‌سازی مکانیکی بر واکنش‌های گرماگیر و کاهش دمای واکنش نهایی را نشان داده است [۱۳-۱۵].

با توجه به نتایج پژوهش‌های گذشته، دو حالت سینتیکی متفاوت برای انجام واکنش‌های گرم‌تر از شرایط تحریک شده آسیاکاری می‌تواند رخ دهد [۲، ۱۶]. واکنش ممکن است به صورت تدریجی در هنگام آسیاکاری پیش برود و یا اینکه به صورت واکنش احتراقی خودپیشرونده در هنگام آسیاکاری در مدت زمان کوتاهی انجام شود. نتایج پژوهش‌های تاکاس [۱۶] نشان داد در واکنش‌های بشدت گرم‌تر از چنانچه شرط ترمودینامیکی $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_{P(298K)}} > 2000K$ برقرار باشد، انرژی وارد شده در اثر ضربات گلوله‌ها به مواد اولیه به اندازه‌ای خواهد رسید که می‌تواند منجر به انجام واکنش خودپیشرونده مکانیکی (MSR) شود. البته این یک شرط ترمودینامیکی است و

روشن است ویژگی‌های مخلوط مواد اولیه و شرایط آسیاکاری نیز تاثیر بسیار زیادی دارند.

پژوهش‌های کمی در رابطه با احیای متالوترمی ترکیبات سولفیدی در شرایط تحریک شده آسیاکاری انجام شده است. از جمله جدیدترین کارهای پژوهشی در این رابطه می‌توان به احیا متالوترمی پیریت توسط آلومینیم و منیزیم در آسیای سیاره‌ای [۱۷] و احیای متالوترمی سولفیدروی در شرایط آسیاکاری اشاره کرد [۱۸]. سولفیدروی به عنوان مهم‌ترین ماده تولید کننده فلز روی به شمار می‌رود. ترکیبات روی در طبیعت بیش-تر به صورت سولفیدی هستند و مهم‌ترین کانی روی، اسفالریت با ساختار بلوری مکعبی است. سولفید روی با دو ساختار بلوری هگزاگونال (ورتزیت) و مکعبی (نمونه اسفالریت) وجود دارد؛ اما ساختار مکعبی (اسفالریت) تنها حالت پایدار سولفید روی در دمای اتاق و فشار اتمسفری است [۱۹-۲۴]. البته ساختار مکعبی سولفیدروی در دمای حدود ۱۰۲۰ درجه سانتیگراد و در فشار یک اتمسفر می-تواند به ساختار هگزاگونال (ورتزیت) تبدیل شود [۱۹-۲۴].

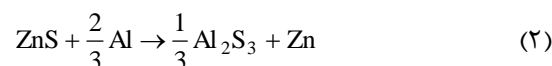
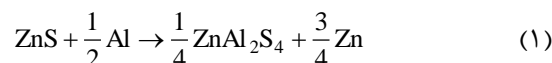
سوابق پژوهشی زیادی در مورد احیامتالوترمی سولفیدروی وجود ندارد. با توجه به این مورد، پژوهشی اخیراً در مورد احیامتالوترمی سولفیدروی (با ساختار اسفالریت) با فلزاتی مانند آلومینیم و منیزیم انجام شده است [۱۸]. نتایج این کار پژوهشی نشان داد، امکان رخداد واکنش (MSR) فقط برای مخلوط استوکیومتری سولفیدروی-منیزیم برقرار است [۱۸]. نکته مهم در رابطه با احیامتالوترمی سولفیدروی، تغییر نسبت استوکیومتری مواد اولیه در مخلوط سولفیدروی-آلومینیم و تاثیر آن بر نوع و تغییرات فازهای محصول در واکنش احیا است. با توجه به مطالعات انجام شده و امکان تشکیل فازهای متفاوت در این سیستم، مشخص شد که نسبت مولی مواد اولیه در مخلوط سولفیدروی-آلومینیم نقش مهمی در واکنش احیا آلومینوترمی سولفیدروی دارد؛ اما این نکته در کار پیشین مرتبط با احیامتالوترمی سولفیدروی [۱۸]، بررسی نشده است. از سوی دیگر، پژوهش دقیقی در رابطه با تاثیر مقدار فلز احیاکننده (از جمله آلومینیم) بر فرآیند احیا متالوترمی سولفیدروی و بررسی دقیق‌تر نوع فازها در سیستم سولفیدروی

واکنش (۱)، نمونه‌هایی با مقدار آلومینیم بیش از مقدار استوکیومتری تهیه شد. نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری مرتبط با نسبت‌های استوکیومتری واکنش‌های (۱) و (۲)، به طور جداگانه تهیه و آزمون‌های گرمایش همدمها به مدت یک ساعت در دماهای ۶۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر آرگن برای آن‌ها انجام شد. این دماها براساس نتایج پژوهش احیامتالوترمی سولفیدروی انتخاب شدند [۱۸]. آزمون‌های گرمایش همدمها (ایزوترمال) در یک کوره لوله‌ای (Lenton, LFT, 16-180) در دماهای مورد نظر و تحت دمش گاز آرگن با خلوص بالا انجام شدند. پس از پایان هر آزمون همدمها، نمونه‌ها تحت دمش گاز آرگن درون کوره لوله‌ای تا دمای اتاق سرد شدند. در پایان، باقی مانده جامد جمع آوری شد. آزمون‌های آنالیز اشعه ایکس در دانشگاه تربیت مدرس (Philips Analytical, X'Pert APD) با تابش اشعه کبالت انجام شد.

آلومینیم در دسترس نیست. با توجه به امکان تشکیل فازهایی از جمله $ZnAl_2S_4$ و Al_2S_3 در سیستم (ZnS-Al)، تاثیر مقدار آلومینیم و نسبت مولی سولفیدروی/آلومینیم در این سیستم، به خصوص در شرایط آسیاکاری اهمیت پیدا می‌کند. در نتیجه هدف اصلی این مقاله بررسی تاثیر نسبت مولی مخلوط مواد اولیه بر احیا آلومینوترمی سولفیدروی در شرایط آسیاکاری است. در این راستا در این کار پژوهشی، از دو نسبت استوکیومتری متفاوت برای مخلوط (ZnS-Al) استفاده شده است. نتایج با استفاده از نرم افزار ترمودینامیکی (HSC)، آنالیزاشعه ایکس و نمودار فاز $(ZnS-Al_2S_3)$ بطور دقیق بررسی شد. همچنین پایداری و تشکیل فازهای مختلف در مخلوط سولفیدروی-آلومینیم در این مقاله بحث شده است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه شامل پودر آلومینیم و سولفیدروی (ساختار اسفالریت) بودند. مواد اولیه از برند مرک با خلوص بالا تهیه شدند. مخلوط مواد اولیه براساس نسبت-های استوکیومتری مطابق با واکنش‌های (۱) و (۲) تهیه و در یک آسیای سیاره‌ای (فراپژوهش مدل FP2) در زمان‌های گوناگون آسیاکاری شدند. بر اساس واکنش‌های (۱) و (۲) و نسبت‌های استوکیومتری مندرج در این واکنش‌ها، محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم (ZnS-Al) توسط نرم افزار HSC [۲۵] انجام شد.



مشخصات آسیا و شرایط آسیاکاری برای تمام نمونه‌ها یکسان و مشابه پژوهش احیامتالوترمی سولفیدروی انتخاب شد [۱۸]. از نسبت گلوله به پودر ۴۰ به یک برای تمام آزمون‌ها استفاده شد. پس از پایان هر آزمون آسیاکاری، نمونه‌ها به دقت از درون محفظه آسیا جمع آوری و در محفظه‌های مخصوص برای آزمون‌های تکمیلی نگه داری شدند. سپس محفظه‌ها و گلوله‌های آسیا با دقت با الکل اتانول شسته و پس از خشک شدن، برای آزمون‌های بعدی آسیاکاری آماده شدند. همچنین برای

نتایج و بحث

نتایج محاسبات ترمودینامیکی برای واکنش‌های (۱) و (۲) در جدول (۱) آمده است. نتایج نشان می‌دهد، مقدار ΔH_{298K}^0 هر دو واکنش در دمای ۲۹۸K تقریباً یکسان است. همچنین تفاوت اندکی در مقدار $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_{P(298K)}}$ برای هر دو واکنش وجود دارد. علیرغم گرمازا بودن هر دو واکنش (۱) و (۲)، با توجه به نتایج جدول (۱) و بر اساس نتایج پژوهش‌های تاکاس [۱۶]، انتظار است که این دو واکنش به صورت MSR در هنگام آسیاکاری انجام نشوند.

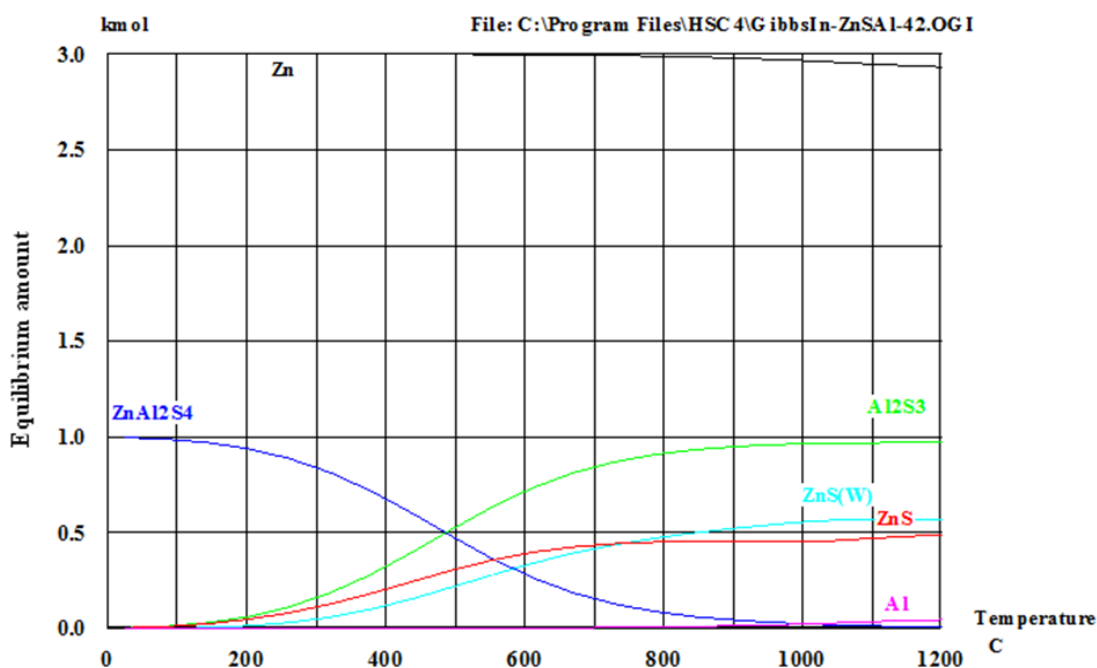
علیرغم نزدیک بودن مقادیر داده‌های ترمودینامیکی، شکل‌های (۱) و (۲) نشان می‌دهند که تغییرات فازها با دما برای مخلوط‌های مرتبط با واکنش‌های (۱) و (۲) یکسان نیستند. شکل‌های (۱) و (۲) با استفاده از نرم افزار HSC [۲۵] و با توجه به مخلوط سولفیدروی-آلومینیم با نسبت‌های استوکیومتری مرتبط با واکنش‌های (۱) و (۲)، ترسیم شده است. با توجه به واکنش‌های (۱) و (۲)، در این نمودارها فقط ترکیبات جامد موجود در سیستم (ZnS-Al) در نظر گرفته شده است. البته با توجه به دمای جوش فلز روی، روشن است که دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد، در عمل مفید نیست. نکته جالب

(۲) نشان می‌دهد فازهای محصول برای نسبت استوکیومتری (ZnS:Al = ۳:۲)، مطابق با نتایج واکنش (۲) است. گرچه وجود مقادیر بسیار کمی از فازهایی مانند ZnAl₂S₄ و یا سولفیدروی و تغییرات اندک آن‌ها با افزایش دما، بیانگر احتمال انجام واکنش‌هایی با تغییرات دما است. در هر صورت نتایج شکل‌های (۱) و (۲) تایید می‌کنند که با افزایش دما، فاز Al₂S₃ پایدارتر از ZnAl₂S₄ است.

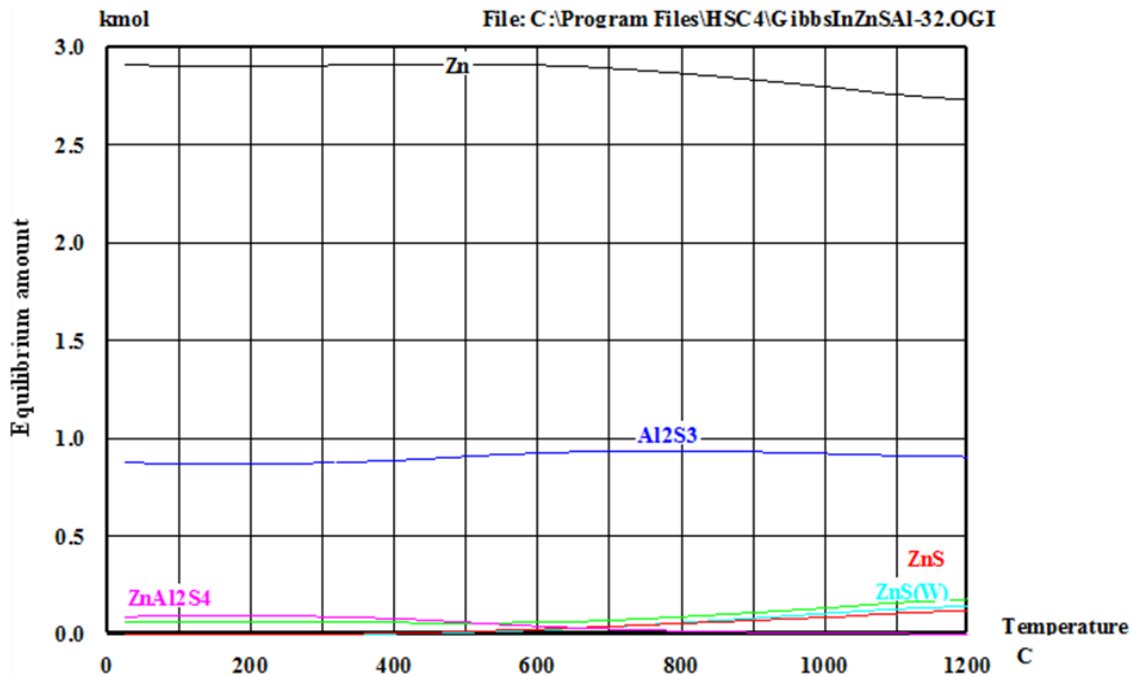
توجه در نمودار (۱)، احتمال تجزیه فاز اسپینل سولفیدآلومینیم روی (ZnAl₂S₄) با افزایش دما است. با توجه به شکل (۱) و در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد، سولفیدروی و سولفیدآلومینیم (Al₂S₃) می‌توانند بصورت فازهای مجزا وجود داشته باشند. شکل (۱) پایدار شدن فاز سولفیدروی با ساختار ورتزیتی (ZnS-w) با افزایش دما را نشان می‌دهد که بیانگر انجام دگرگونی پلی مرفی در ساختار سولفیدروی و پایدار شدن ساختار بلوری هگزاگونال (ورتزیت) در دماهای بالاتر است. شکل

جدول ۱- نتایج محاسبات ترمودینامیکی مرتبط با واکنش‌های ۱ و ۲

واکنش	$-\Delta H_{298K}^0$ (kJ)	$-\Delta G_{298K}^0$ (kJ)	$\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_p(298K)}$
واکنش (۱)	۳۹/۰۸	۳۷/۸۶	۷۵۵/۵K
واکنش (۲)	۳۹/۶۶	۴۰/۸۵	۷۲۳/۸۸K



شکل ۱- تغییرات فازها با دما برای مخلوط سولفیدروی-آلومینیم با نسبت مولی ZnS:Al = ۴:۲. محور عمودی نشان دهنده مقدار تعادلی هر فاز بر مبنای کیلومول است



شکل ۲- تغییرات فازها با دما برای مخلوط سولفیدروی-آلومینیم با نسبت مولی $ZnS:Al = 3:2$. محور عمودی نشان دهنده مقدار تعادلی هر فاز بر مبنای کیلومول است

و مصرف مواد اولیه عامل اصلی در افزایش پهن شدگی پیک‌های سولفیدروی باشد. در هر صورت نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهند، واکنش احیا آلومینوترمی سولفیدروی به صورت تدریجی با افزایش زمان آسیاکاری پیش می‌رود. نشانه‌های فلز آلومینیم به خصوص در زاویه حدود ۵۲ درجه که به تدریج با افزایش زمان آسیاکاری ضعیف‌تر می‌شوند، از سوی دیگر بیانگر پیشرفت تدریجی واکنش احیا در شکل‌های (۳) و (۴) است.

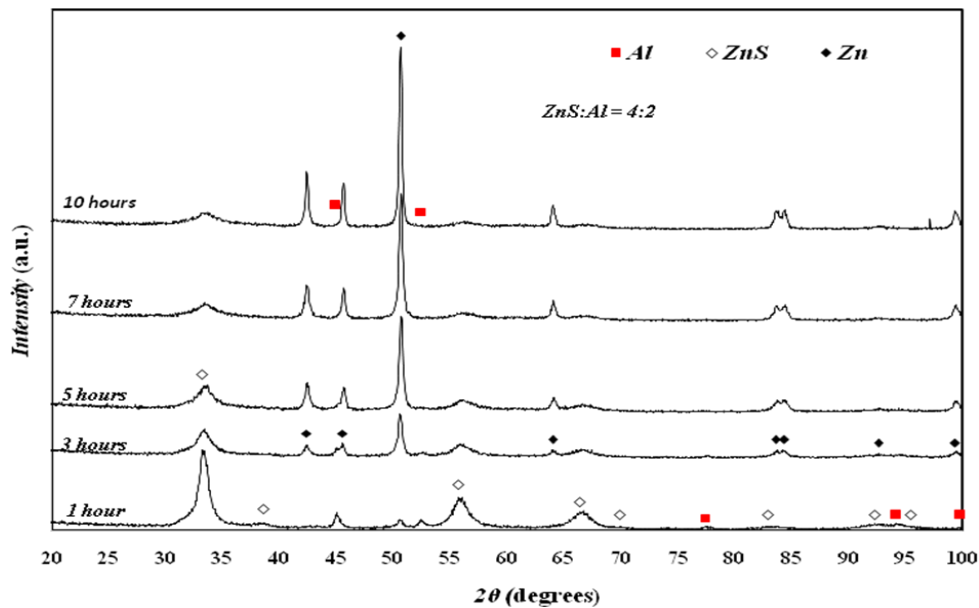
با توجه به شکل‌های (۳) و (۴)، علیرغم وجود نشانه‌های فلز روی در نمونه‌های پس از آسیاکاری (محصول واکنش‌های ۱ و ۲) اما نشانه‌هایی از فازهای $ZnAl_2S_4$ و یا Al_2S_3 دیده نمی‌شود. دمای ذوب سولفید آلومینیم (Al_2S_3) در حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد [۲۵-۲۶] و دمای ذوب فاز اسپینل سولفید آلومینیم روی ($ZnAl_2S_4$)، در حدود ۱۱۶۰ درجه سانتیگراد [۲۶] گزارش شده است. با توجه به دمای ذوب این دو ماده، به نظر می‌رسد حتی با افزایش زمان آسیاکاری به ۱۰ ساعت شرایط لازم برای

آزمون‌های آسیاکاری برای هر دو سیستم مرتبط با واکنش‌های (۱) و (۲) انجام شد. نتایج آزمون‌های پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های پس از آسیاکاری در شکل‌های (۳) و (۴) آمده است. نتایج این شکل‌ها نشان می‌دهد، برای هر دو مخلوط استوکیومتری مرتبط با واکنش‌های (۱) و (۲)، واکنش احیا آلومینوترمی سولفید روی به صورت تدریجی پیش می‌رود. وجود نشانه‌های سولفیدروی در هر دو شکل (۳) و (۴) نشان می‌دهد حتی پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری واکنش احیا آلومینوترمی سولفیدروی کامل نمی‌شود. پهن شدن پیک اصلی سولفیدروی (ساختار مکعبی) در زاویه حدود ۳۳ درجه ($JCPDS No.5-566$) با افزایش زمان آسیاکاری، می‌تواند نشانه ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها، افزایش کرنش شبکه‌ای و یا مصرف سولفیدروی در اثر واکنش با فلز آلومینیم باشد. با توجه به افزایش شدت پیک اصلی روی در هر دو شکل (۳) و (۴) در زاویه حدود ۵۰/۶ درجه ($JCPDS No.4-831$) با افزایش زمان آسیاکاری، به نظر می‌رسد که انجام واکنش بین سولفیدروی و آلومینیم

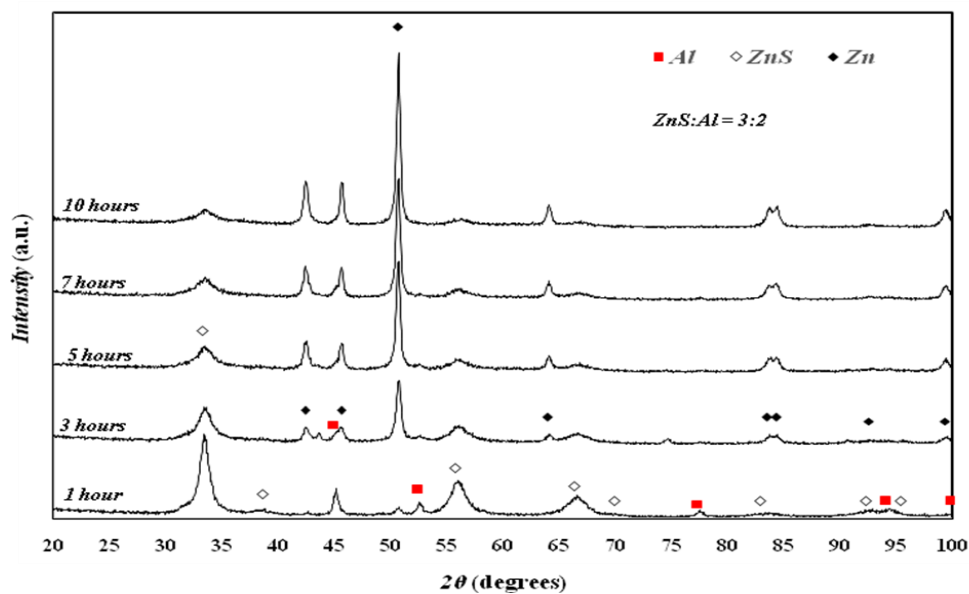
طور مجزا مجدداً تهیه شدند. سپس هر کدام از نمونه‌ها به صورت مجزا در دماهای ۶۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن به مدت یک ساعت نگه داری و پس از خاموش شدن کوره، در اتمسفر آرگن تا دمای اتاق سرد شدند. شکل (۵) نتایج پراش اشعه ایکس باقی مانده‌های جامد مربوط به آزمون‌های گرمایش نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد.

متبلور شدن این فازها فراهم نمی‌شود. بنابراین از عملیات حرارتی هم‌دما برای متبلور شدن این فازها در نمونه‌های پس از آسیاکاری استفاده شد.

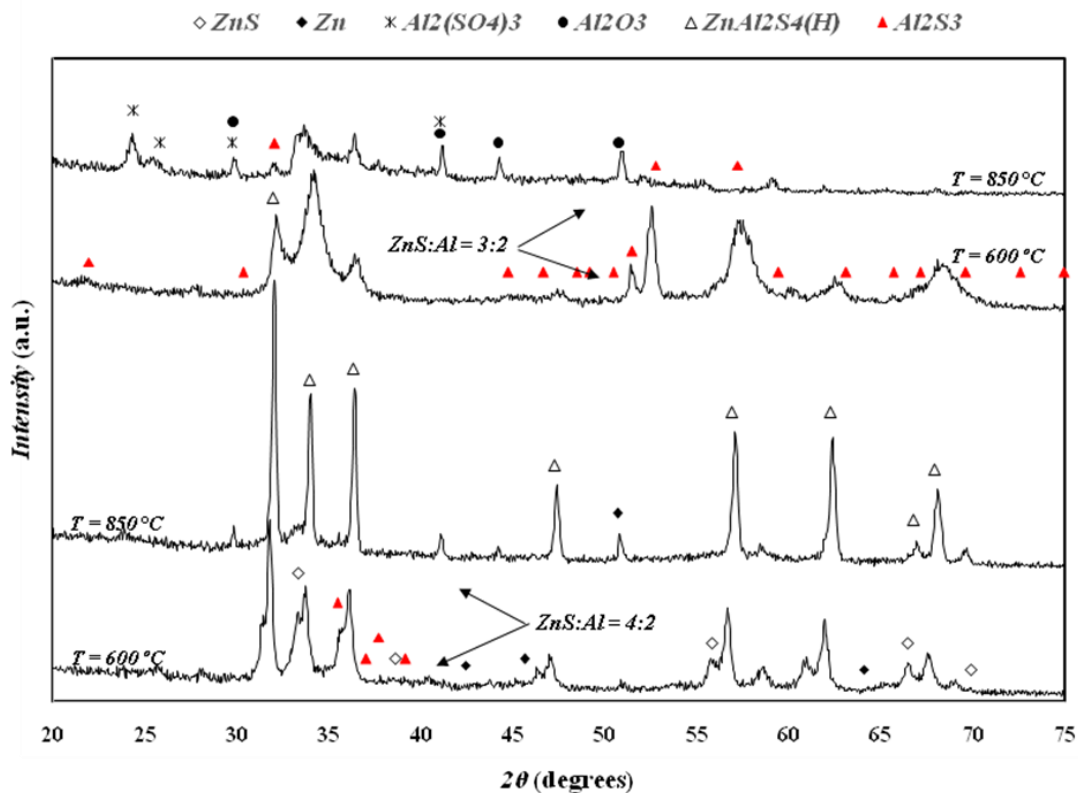
به منظور بررسی تاثیر رژیم حرارتی بر تغییرات فازها در نمونه‌های آسیاکاری، از نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری استفاده شد. نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری مربوط به مخلوط‌های واکنش‌های (۱) و (۲) هر کدام به



شکل ۳- نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های پس از آسیاکاری در مخلوط ZnS:Al = ۴:۲



شکل ۴- نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های پس از آسیاکاری در مخلوط ZnS:Al = ۳:۲



شکل ۵- نتایج پراش اشعه ایکس باقی مانده‌های جامد مربوط به آزمون‌های گرمایش همدم در اتمسفر آرگن. مخلوط‌های مرتبط با نسبت‌های استوکیومتری مشخص شده، پس از سه ساعت آسیابکاری تحت گرمایش همدم قرار گرفتند

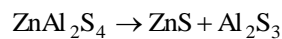
دهد در هنگام گرمایش همدم، واکنشی بین محصولات و سولفیدروی باقی مانده در نمونه سه ساعت آسیابکاری انجام و منجر به تشکیل فاز $(ZnAl_2S_4)$ می‌شود. بنابراین نتایج شکل (۵) نشان می‌دهد، گرمایش همدم در اتمسفر آرگن می‌تواند منجر به متبلور شدن فاز اسپینل سولفیدآلومینیم روی $(ZnAl_2S_4)$ با ساختار هگزاگونال شود.

با توجه به شکل (۵)، نتایج متفاوتی برای مخلوط $ZnS:Al = 3:2$ (واکنش ۲) دیده می‌شود. با توجه به نتایج آنالیز اشعه ایکس، نشانه‌های فاز اسپینل $ZnAl_2S_4$ با شدت نسبی کم‌تر در این مخلوط در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شوند. با افزایش دما به ۸۵۰ درجه سانتیگراد این نشانه‌ها از بین می‌روند. اگرچه برخی از نشانه‌های فاز سولفیدآلومینیم (Al_2S_3) در مخلوط $ZnS:Al = 3:2$ در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارند؛ اما با افزایش دما به ۸۵۰°C، این نشانه‌ها تقریباً از بین می‌روند. البته با توجه به شکل (۵)، برخی از نشانه-

با توجه به شکل (۵) برای مخلوط $ZnS:Al = 4:2$ (واکنش ۱)، نشانه‌ای از فاز سولفیدروی مکعبی (اسفالریت) در نمونه‌های گرمایش همدم دیده نمی‌شود. گرچه این نشانه‌ها در شکل (۳) برای نمونه سه ساعت آسیابکاری هنوز وجود دارند. با توجه به شکل (۱) انتظار است با افزایش دما، ساختار هگزاگونال سولفیدروی (ورتزیت) پایدار شود؛ اما نشانه‌ای از این فاز نیز در شکل (۵) دیده نمی‌شود. همچنین در این مخلوط، نشانه‌های ضعیفی از فلز روی (به خصوص در زاویه ۵۰ درجه) دیده می‌شود. با مقایسه شکل‌های (۵) و (۳)، مشخص است که نشانه‌های فلز روی در نمونه‌های سه ساعت آسیابکاری شدت نسبی بیشتری دارند. با افزایش دما از ۶۰۰ به ۸۵۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵، شدت پیک موجود در زاویه حدود ۳۱/۹ درجه برای مخلوط $ZnS:Al = 4:2$ افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج آنالیز، فاز جدید ترکیب اسپینل سولفیدآلومینیم روی $(JCPDS No.32-1458)$ با ساختار هگزاگونال است. مقایسه شکل‌های (۳) و (۵) نشان می-

این مورد تفاوت آشکاری با نتایج محاسبات ترمودینامیکی (شکل‌های ۲ و ۱) دارد. احتمال دارد فلز روی آزاد شده در اثر احیا آلومینوترمی در هنگام آسیاکاری، در هنگام فرآیند گرمایش همدمما در ساختار ($ZnAl_2S_4$) حل شود. از طرفی نتایج شکل (۱) نشان می‌دهد، با افزایش دما از نظر ترمودینامیکی بایستی مخلوطی از فازهای سولفیدآلومینیم و سولفیدروی پایدار باشند (واکنش ۳)؛ اما نتایج شکل (۵) نشان می‌دهد این واکنش در مخلوط ZnS:Al = ۴:۲ انجام نمی‌شود.

(۳)

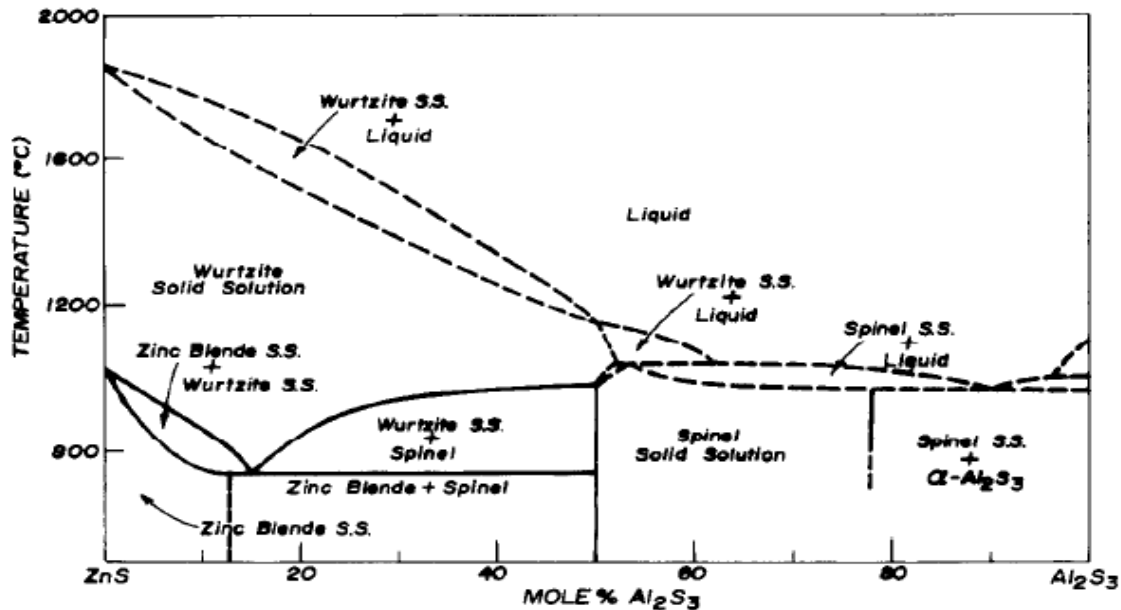


دلیل این مورد را می‌توان از نمودار فاز ($ZnS-Al_2S_3$) (شکل ۶) متوجه شد. با توجه به شکل (۶) در بیش‌تر مناطق در دمای اتاق، فاز اسپینل ($ZnAl_2S_4$) به همراه فازهایی از جمله سولفیدروی و یا سولفیدآلومینیم پایدار است. با توجه به شرایط گرمایش همدمما و سرد شدن نمونه‌ها درون کوره در اتمسفر آرگن تا دمای اتاق، به نظر می‌رسد شرایط به سمت پایدار شدن فاز سولفیدآلومینیم روی ($ZnAl_2S_4$) پیش می‌رود. به عبارت دیگر حتی در صورت انجام واکنش (۳) در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، در اثر سرد شدن محصول درون کوره در اتمسفر آرگن، محصولات واکنش (۳) با هم مخلوط و براساس شکل (۶) به سمت تشکیل یک محلول جامد و پایدار شدن فاز اسپینل ($ZnAl_2S_4$) با ساختار هگزاگونال پیش می‌روند. شاید این مورد به همراه همپوشانی برخی از پیک‌های سولفید آلومینیم با فاز ($ZnAl_2S_4$) یکی از دلایل عدم شناسایی فاز سولفیدآلومینیم در شکل (۵) باشد. در هر حال با توجه به شکل (۶) و مقدار پارامتر شبکه‌ای و نتایج آنالیز اشعه ایکس شکل (۵)، وجود فاز سولفیدآلومینیم روی در مخلوط ZnS:Al = ۴:۲ تایید می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص می‌شود، فاز پایدار در مخلوط-های آسیاکاری (ZnS-Al) پس از فرآیند گرمایش همدمما در اتمسفر آرگن، بایستی فاز اسپینل سولفیدآلومینیم روی با ساختار هگزاگونال باشد. پژوهش‌های پیشین همچنین نشان داده است امکان تشکیل و نوع ساختار بلوری فاز سولفیدآلومینیم روی، بستگی به دما و نسبت Al/Zn دارد [۲۷-۲۸].

های سولفیدآلومینیم با فاز ($ZnAl_2S_4$) همپوشانی دارند. نشانه‌هایی از ترکیبات سولفات آلومینیم و یا اکسیدآلومینیم در مخلوط ZnS:Al = ۳:۲ در دمای ۸۵۰°C دیده می‌شوند. در هر صورت شکل (۵) نشان می‌دهد، تفاوت چشمگیری در نتایج آنالیز گرمایش همدمما برای دو نسبت مولی مخلوط (ZnS:Al) وجود دارد.

سولفیدآلومینیم (Al_2S_3) دو ساختار بلوری متفاوت دارد. در دماهای کم ساختار ورتزیتی و در دماهای بالا ساختار مشابه کراندوم دارد [۲۶]. در رابطه با فاز $ZnAl_2S_4$ نیز مشخص شده که در دماهای کم ساختار اسپینلی پایدار است و در دماهای بالا می‌تواند به ساختار ورتزیتی (هگزاگونال) تبدیل شود [۲۶]. لازم به ذکر است ساختار مکعبی سولفیدروی (اسفالریت) در شرایط عادی می‌تواند در دمای حدود ۱۰۲۰ درجه سانتیگراد به ساختار هگزاگونال (ورتزیت) تبدیل شود [۱۹-۲۴]. البته پژوهش‌های گذشته نشان داده است، اندازه ذرات اثر قابل توجهی در پایداری ساختارهای بلوری سولفیدروی دارد [۲۰]. در اثر ریز شدن اندازه ذرات (کریستالیت‌ها) در نمونه سولفید روی انتظار است دگرگونی فاز ساختار اسفالریت به ورتزیت در دمای کمتری رخ دهد [۱۹-۲۳]. نتایج پژوهش گذشته نشان داد فرآیند آسیاکاری مکانیکی در آسیای سیاره‌ای می‌تواند منجر به کاهش دمای دگرگونی فاز اسفالریت به ورتزیت شود [۱۸]. با توجه به این موارد انتظار می‌رود فاز پایدار در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد برای مخلوط ZnS:Al = ۴:۲، سولفید آلومینیم روی ($ZnAl_2S_4$) با ساختار هگزاگونال باشد. مقدار پارامتر شبکه‌ای در دمای ۸۵۰°C برای این مخلوط برابر با ($a = 3.744 \text{ \AA}$) و ($c = 6.120 \text{ \AA}$) بدست آمد. این مقادیر بسیار نزدیک به داده‌های فایل استاندارد ($JCPDS \text{ No.} 32-1458$) برای فاز β - $ZnAl_2S_4$ است. این موارد همگی تایید کننده نتایج بدست آمده در شکل (۵) است. بنابراین به نظر می‌رسد، پایدار شدن ساختار هگزاگونال سولفیدآلومینیم روی در مخلوط ZnS:Al = ۴:۲ تحت تاثیر پایدار شدن ساختار هگزاگونال سولفیدروی باشد.

نکته مهم دیگر اینکه نشانه‌های بسیار ضعیفی از فاز روی (محصولات واکنش‌های ۲ و ۱) در محصولات گرمایش همدمما برای هر دو مخلوط در شکل (۵) دیده می‌شود.

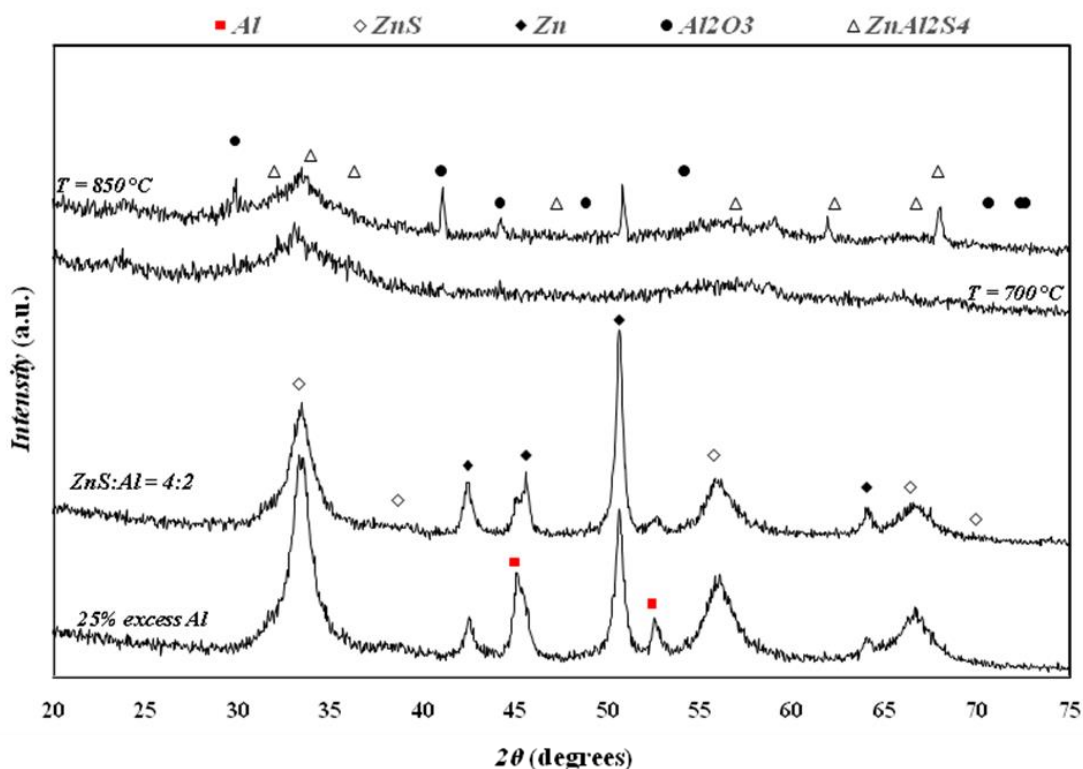


شکل ۶- نمودار فاز سیستم ZnS-Al₂S₃ [۲۶]

با توجه به شکل (۷) افزایش مقدار آلومینیم بیش از مقدار استوکیومتری در مخلوط واکنش (۱) تاثیر مثبتی در واکنش احیای متالوترمی سولفیدروی ندارد. با توجه به نتایج دو نمونه پس از سه ساعت آسیاکاری، به نظر می-رسد افزایش مقدار آلومینیم منجر به کاهش شدت نسبی پیک اصلی روی در زاویه حدود ۵۰ درجه شده است. از طرف دیگر وجود نشانه‌های آلومینیم بیانگر عدم مصرف آن در حالت بیش از مقدار استوکیومتری است. با توجه به نتایج آنالیز نمونه‌های سه ساعت آسیاکاری، مشخص می‌شود افزودن آلومینیم بیش‌تر از مقدار استوکیومتری، منجر به پیشرفت واکنش احیای سولفیدروی و مصرف آن در شرایط آسیاکاری نمی‌گردد. دلیل اصلی این مورد به پیشرفت تدریجی واکنش احیای آلومینوترمی سولفیدروی در هنگام آسیاکاری ربط دارد. واکنش احیای آلومینوترمی سولفیدروی یک واکنش جامد-جامد از دسته واکنش‌های جاننشینی است. از نظر سینتیکی سرعت پیشرفت این دسته از واکنش‌ها در حالت عادی نسبتاً کند است. بطور کلی در هر مرحله زمانی فقط مقدار مشخصی از سولفیدروی با آلومینیم (بر اساس نسبت استوکیومتری واکنش) می‌تواند واکنش دهد.

لازم به ذکر است تشکیل ساختارهای اسپینلی در سیستم اکسیدروی-آلومینیم (ZnO-Al) نیز مشاهده شده است [۲۹]. نشانه‌های فاز اسپینل (ZnAl₂O₄) در این سیستم پس از انجام فرآیند آنیل کاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت برای نمونه ۲۲ ساعت آسیاکاری در مخلوط (ZnO-Al) مشاهده شد [۲۹].

نکته مهمی که در اینجا مطرح می‌شود، اثر افزودن آلومینیم بیش‌تر از نسبت استوکیومتری مرتبط با واکنش‌های ۲ و ۱ بر نوع و ساختار فازها در مخلوط (ZnS-Al) است. با توجه به نتایج شکل (۵) و تشکیل فاز اسپینل برای مخلوط ZnS:Al = ۴:۲، نمونه‌ای از این مخلوط با ۲۵٪ مولی آلومینیم بیش‌تر از مقدار استوکیومتری مرتبط با واکنش (۱)، تهیه شد. مخلوط‌های مورد نظر با همان شرایط نمونه‌های پیشین به مدت سه ساعت آسیاکاری سپس فرآیند گرمایش هم‌دما برای آن‌ها انجام شد. براساس نتایج آزمون‌های اولیه، فرآیند گرمایش این دسته از نمونه‌ها در دماهای ۷۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر آرگن انجام شد. شکل (۷) نتایج آنالیز اشعه ایکس این دسته از مخلوط‌ها را نشان می‌دهد. در شکل (۷) و برای مقایسه بهتر، آنالیز اشعه ایکس نمونه سه ساعت آسیاکاری مرتبط با مخلوط استوکیومتری واکنش (۱) نیز آمده است.



شکل ۷- نتایج آنالیز اشعه ایکس مخلوط واکنش (۱) با ۲۵٪ مولی آلومینیم بیشتر از مقدار استوکیومتری. آنالیز اشعه ایکس نمونه سه ساعت آسیاکاری مخلوط استوکیومتری واکنش (۱) نیز در این شکل آمده است

سولفیدروی باقی مانده در زاویه حدود ۳۳ درجه در نمونه‌های گرمایش همدم در شکل (۷)، بیانگر کامل نشدن واکنش احیای آلومینوترمی سولفیدروی است؛ اما وجود نشانه‌های اکسید آلومینیم در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد می‌تواند به دلیل عدم مشارکت آلومینیم در فرآیند احیا در هنگام آسیاکاری باشد. آلومینیم باقی مانده در نمونه‌های آسیاکاری می‌تواند بلافاصله اکسید و در اثر گرمایش در اتمسفر آرگن، متبلور شود.

نتایج شکل (۷) به روشنی نشان می‌دهد که شرایط لازم برای متبلور شدن فاز سولفید آلومینیم روی در این دسته از نمونه‌ها فراهم نشده است. مقایسه شکل‌های (۵) و (۷) به روشنی نشان می‌دهد که فاز اسپینل سولفید آلومینیم روی فقط در مخلوط با نسبت استوکیومتری ZnS:Al = ۴:۲ در اثر گرمایش همدم نمونه سه ساعت آسیاکاری بطور کامل متبلور می‌شود. همچنین مقایسه نتایج این دو شکل نشان می‌دهد، مقدار آلومینیم و نسبت ZnS:Al در مخلوط اولیه، نقش بسیار مهمی در تشکیل فاز (ZnAl₂S₄) در نمونه‌های سه ساعت

وجود نشانه‌های آلومینیم واکنش نداده در نمونه سه ساعت آسیاکاری به خصوص در زوایای حدود ۴۵ و ۵۲ درجه (شکل ۷)، نشان می‌دهد افزودن مقدار آلومینیم بیشتر از مقدار استوکیومتری منجر به افزایش مقدار محصولات شده است. این مورد منجر به کوچک‌تر شدن نسبت $\frac{-\Delta H_{298K}^0}{\sum C_{P(298K)}}$ می‌شود. بنابراین در این شرایط گرمای لازم برای جوانه‌زایی و تشکیل فازهای محصول نیز کاهش می‌یابد. نکته دیگر در شکل (۷) مربوط به نمونه‌های گرمایش همدم است. با توجه به نتایج آنالیز شکل (۷) در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد شرایط لازم برای متبلور شدن هیچکدام از فازهای محصول واکنش (۱) فراهم نشده است. در حالی که در شکل (۵) حتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نیز نشانه‌هایی از برخی از فازها به خصوص فاز سولفید آلومینیم روی دیده می‌شود. با توجه به شکل (۷) و با افزایش دما به ۸۵۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های بسیار ضعیفی از فاز سولفید آلومینیم روی (ZnAl₂S₄) مشاهده می‌شود. وجود نشانه‌های فاز

ساختار هگزآگونال برای نسبت استوکیومتری واکنش (۱) می شود.

۳- نشانه های فاز سولفید آلومینیم حتی برای نمونه های گرمایش همدم در نسبت استوکیومتری واکنش (۲) نیز به سختی قابل شناسایی است. این مورد به احتمال زیاد به پایدار شدن فاز اسپینل سولفید آلومینیم روی مطابق با نمودار فاز شکل (۶) ربط دارد.

۴- در واقع فاز اسپینل سولفید آلومینیم روی با ساختار هگزآگونال محصول اصلی در نمونه های گرمایش همدم برای مخلوط سولفیدروی-آلومینیم در شرایط آسیاکاری است. مقدار آلومینیم و نسبت مولی آلومینیم به سولفیدروی در مخلوط اولیه، نقش بسیار مهمی در تشکیل این فاز در شرایط گرمایش همدم در اتمسفر آرگن دارد.

سپاسگزاری

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی دانشگاه یاسوج برای انجام این کار پژوهشی تشکر می نمایند.

آسیاکاری پس از فرآیند گرمایش همدم دارند. به عبارت دیگر برای تشکیل فاز سولفید آلومینیم روی با ساختار هگزآگونال لازم است مقدار مشخصی از آلومینیم در مخلوط اولیه سولفیدروی-آلومینیم وجود داشته باشد. افزودن مقدار آلومینیم بیش تر از نسبت استوکیومتری موجود در واکنش (۱)، نه تنها منجر به کامل شدن واکنش احیا آلومینوترمی سولفیدروی در هنگام آسیاکاری نمی شود بلکه تشکیل فاز $(ZnAl_2S_4)$ در شرایط گرمایش همدم را با مشکل مواجه می کند.

نتیجه گیری

۱- واکنش احیای آلومینوترمی سولفید روی در هنگام آسیاکاری به صورت تدریجی پیش می رود و پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری نیز احیا بطور کامل انجام نمی شود. نسبت مولی $ZnS:Al$ در مخلوط اولیه (واکنش های ۱ و ۲) تاثیری بر تغییر مکانیزم واکنش احیا آلومینوترمی در هنگام آسیاکاری ندارد.

۲- نشانه های فازهای اسپینل سولفید آلومینیم روی $(ZnAl_2S_4)$ و یا سولفید آلومینیم Al_2S_3 در نمونه های پس از آسیاکاری دیده نمی شود؛ اما فرآیند گرمایش همدم عمدتاً منجر به پایدار شدن فاز سولفید آلومینیم روی با

References:

- 1-G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Reduction of metal oxides by mechanical alloying", Applied Physics Letters, Vol. 55, pp.45-46, 1989.
- 2-C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress Materials Science, Vol. 46, pp.1-184, 2001.
- 3-C.Araujo-Andrade, F.J. Espinoza-Beltran, S. Jimenez-Sandoval and J. Gonzalez-Hernandez, "Synthesis of nanocrystalline Si particles from a solid-state reaction during a ball-milling process", Scripta Materialia, Vol. 49, pp.773-778, 2003.
- 4-T.Venugopal, K. Prasad Rao and B.S. Murty "Synthesis of copper-alumina nanocomposite by reactive milling", Materials Science and Engineering A Vol.393, pp.382-386, 2005.
- 5-L.Takacs, P. Balaz and A.R. Torosyan "Ball milling-induced reduction of MoS2 with Al", Journal of Materials Science, Vol. 41, pp.7033-7039, 2006.
- 6-V.Udhayabanu, V.Singh and B.S. Murty, "Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 497, pp.142-146, 2010.

- 7-N.Setoudeh and N.J. Welham (2011) "Ball milling induced reduction of SrSO₄ by Al", *International Journal of Minerals Processing*, Vol. 98, pp.214–218, 2011.
- 8-N.Setoudeh and N.J. Welham Mechanochemical reduction of SrSO₄ by Mg, *International Journal of Minerals Processing*, Vol. 104-105, pp.49–52, 2012.
- 9-Ju-Kwon Lee and In-Jin Shon," Mechanochemical synthesis and fast low-temperature consolidation of nanostructured Ni-ZrO₂ composite and its mechanical properties", *Materials Transactions*, Vol. 56 (1), pp.171-174, 2015.
- 10-N.Setoudeh, M.H. Paydar and M.Sajjadnejad "Effect of high energy ball milling on the reduction of nickel oxide by zinc Powder", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 623, pp.117–120, 2015.
- 11-J.Temuujin, N. Setoudeh and N.J. Welham "Comparative study of mechanical activation of molybdenite (MoS₂) with and without magnesium (Mg) addition", *Mongolian Journal of Chemistry*, Vol. 16 (42), pp.30-33, 2015.
- 12-N. Setoudeh, C.Zamani and M. Sajjadnejad, "Mechanochemical Synthesis of Nanostructured Mg_xNi_{1-x}O Compound by Mg-NiO Mixture", *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, Vol. 50, No.1, pp. 51-59, 2107.
- ۱۳-نادر ستوده، "تاثیر فرآیند فعالسازی مکانیکی در مخلوط آلومینا-زیرکن بر واکنش تشکیل مولیت-زیرکونیا"، *مجله مواد نوین*، جلد ۲، شماره ۳، ص.۲۷-۳۸، بهار ۱۳۹۱.
- ۱۴-نادر ستوده، محمد علی عسکری زمانی و عباس محصل، "تاثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن، *مجله مواد نوین*، جلد ۳، شماره ۳، ص.۹۹-۸۹، بهار ۱۳۹۲.
- ۱۵- نادر ستوده، "تاثیر آسیاب کاری پر انرژی روی دمای تشکیل فازهای محصول در سیستم آلومینیم-آلومینا-زیرکن" *مواد پیشرفته در مهندسی*، سال ۳۲، شماره ۲، ص. ۸۹-۷۷، پاییز ۱۳۹۲.
- 16-L.Takacs, "Self-sustaining reactions induced by ball milling", *Progress in Materials Science*, Vol.47, pp.355–414, 2002.
- 17-B.N.Akhgar and P. Pourghahramani, "Mechanochemical reduction of natural pyrite by aluminum and magnesium", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.657, pp.144-151, 2016.
- 18-N.Setoudeh, and N. J. Welham, "Metallothermic reduction of zinc sulfide induced by ball Milling", *Journal of Materials Science*, Vol.52, pp. 6388–6400, 2017.
- 19-C.S.Tiwary, S. Saha, P. Kumbhakar and K. Chattopadhyay, "Observation of combined effect of temperature and pressure on cubic to hexagonal phase transformation in ZnS at the nanoscale", *Crystal Growth and Design*, American Chemical Society, Vol. 14, pp. 4240–4246, 2014.
- 20-Hua Tong, Ying-Jie Zhu, Li-Xia Yang, Liang Li, Ling Zhang, Jiang Chang, Li-Qiong An and Shi-Wei Wang, "Self-Assembled ZnS nanostructured Spheres: Controllable crystal phase and morphology", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 3893-3900, 2007.
- 21-F.Huang F and J.F. Banfield, "Size-Dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 127, pp. 4523-4529, 2005.
- 22-Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G.C. Hadjipanayis and J.Q. Xiao, "Low-temperature synthesis of hexagonal

(wurtzite) ZnS nanocrystals”, Journal of American Chemical Society, Vol. 126, pp. 6874-6875, 2004.

23-Chandra Sekhar Tiwary, Chandan Srivastava and Pathik Kumbhakar, “Onset of sphalerite to wurtzite transformation in ZnS nanoparticles”, Journal of Applied Physics, Vol. 110, pp. 034908, 2011.

24-H. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, J.F. Banfield, “Molecular dynamics simulations, Thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles”, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pp. 13051-13060, 2003.

25-HSC Chemistry for Windows, version 5.1. 1994, Outokumpu, Oy.

26-S.B.Bonsall and F.A. Hummel, “Phase equilibria in the systems ZnS-Al₂S₃ and

ZnAl₂S₄-ZnIn₂S₄”, Journal of solid state chemistry, Vol.25, pp.379-386, 1978.

27-V.V.Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, I. Aksenov and K. Sato, “Pressure induced phase transition in spinel and wurtzite phases of ZnAl₂S₄ compound”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 37, pp.135-140, 1998.

28-M.E. Hills, D. C. Harris and Ch. K. Lowe-Ma, “Zinc aluminum sulfide: Electron paramagnetic resonance spectroscopy and infrared transmittance”, Journal of Physics and Chemistry Solids, Vol. 48 (6), pp.501-507, 1987.

29-J.M. Wu, “Nano-sized amorphous alumina particles obtained by ball milling ZnO and Al powder mixture”, Materials letters, Vol.48, pp.324-330, 2001.

