

سنتز استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت

لیلا احرام باف^۱، نادر ستوده^{۲*}، محمد علی عسکری زمانی^۳، راضیه حیاتی^۳
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۶، ش.ص: ۱۱۸-۱۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱)

چکیده

در این پژوهش از کنسانتره سلسیت (سولفات استرانسیم) برای تهیه فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات استفاده شد. در مرحله اول، با استفاده از روش مکانوشیمیایی، پیش ماده کربنات استرانسیم از مخلوط کنسانتره سلسیت-کربنات سدیم تهیه شد. در مرحله دوم با استفاده از مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم، محصول نهایی استرانسیم تیتانات بدست آمد. آزمایش‌ها نشان داد فرآیند آسیاکاری پر انرژی نقش موثری در انجام واکنش‌های شیمیایی و کاهش دمای فرآیند حرارتی برای تولید استرانسیم تیتانات دارد. آسیاکاری مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم تا ده ساعت منجر به انجام واکنش شیمیایی نشد اگرچه برخی از نشانه‌های فاز روتیل باکربنات استرانسیم همپوشانی داشتند. نتایج آزمون‌های TGA بیانگر کاهش چشمگیری در دمای تشکیل فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات در مخلوط‌های آسیاکاری بود. نشانه‌های فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت برای مخلوط پنج ساعت آسیاکاری دیده شد در حالی که در مخلوط‌های بدون آسیاکاری، نشانه‌های مواد اولیه (دی اکسید تیتانیم و کربنات استرانسیم) نیز در این دما وجود داشت. نشانه‌های فاز استرانسیم تیتانات در دمای گرمایش ۹۰۰ درجه سانتیگراد در نمونه‌های بدون آسیاکاری و نمونه‌های آسیاکاری مشاهده شد. نتایج آنالیزهای XRD و FT-IR نشان داد، امکان تهیه فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت (سولفات استرانسیم) به روش مکانوشیمیایی در دماهای به مراتب کمتر وجود دارد. تصاویر SEM نشان دهنده ذرات بسیار ریز محصول استرانسیم تیتانات (SrTiO_3) در نمونه‌های آسیاکاری بود.

واژه‌های کلیدی: آسیاکاری، آنتاز، پروسکایت، سلسیت، SrTiO_3 .

^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

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

پیشگفتار

استرانسیم تیتانات با فرمول شیمیایی (SrTiO_3) و ساختار بلوری مکعبی از دسته ترکیبات پروسکایت است. دمای ذوب این ماده حدود 2080°C درجه سانتیگراد و دانسیته آن در حدود 5.12 g/cm^3 است. استرانسیم تیتانات خواص ویژه‌ای از جمله پایداری حرارتی بالا، ابر رسانایی در دمای بالا، خواص فوتوکاتالیستی و ثابت دی الکتریک بالایی دارد [۱-۳]. خصوصیات ویژه استرانسیم تیتانات، منجر به کاربردهای متنوع آن در سنسورها، کاتالیست‌ها، ترانزیستورها (بدلیل ثابت دی الکتریک بالا)، وسایل اپتو الکترونیکی، حسگرها آشکارسازهای پیروالکتریک و... شده است [۱-۴]. با توجه به ویژگی‌های این ماده، روش‌های زیادی برای ساخت آن در مراجع ارائه شده است [۴-۹، ۱۱]. یکی از متداول‌ترین روش‌های تولید پروسکایت تیتانات استرانسیم، روش حالت جامد است. در این روش می‌توان از مخلوط مواد اولیه کربنات استرانسیم و دی اکسید تیتانیم و به‌دنبال آن حرارت‌دهی مخلوط و انجام واکنش تکلیس در دماهای بالا (محدوده دمایی $1200-1000^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد)، به محصول تیتانات استرانسیم رسید [۳، ۴، ۸].

نتایج پژوهش‌های گذشته نشان داده است که انجام فرآیند آسیاکاری مخلوط مواد اولیه حتی برای واکنش‌های گرماگیر نیز موثر است. بطوری که فرآیند آسیاکاری برای این دسته از واکنش‌ها نقش بسیار زیادی در کاهش دمای فرآیندهای حرارتی در مراحل بعدی دارد [۱۰-۱۳]. حتی در پژوهشی مشاهده شد، خواص و ریزساختار کامپوزیت آلومینا/دی بوراید تیتانیم تولید شده به روش مکانوشیمیایی، متفاوت با نمونه‌های تولیدی در روش‌های دیگر است [۱۴]. بر این اساس و با توجه به خصوصیات استرانسیم تیتانات، مطالعاتی در رابطه با تاثیر فرآیند آسیاکاری بر واکنش حالت جامد بین کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم انجام شده است. آسیاکاری مخلوط‌های کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم در آسیای سیاره‌ای و به‌دنبال آن فرآیند تف جوشی در دمای 1200°C درجه سانتیگراد، از جمله یکی از کارهای مرتبط در این زمینه است [۳]. در پژوهشی دیگر و پس از ۶۰ ساعت آسیاکاری مخلوط‌های کربنات استرانسیم و دی اکسید تیتانیم، در دماهای گوناگون درون کوره سینتر و در نهایت محصول استرانسیم تیتانات از مخلوط آسیاکاری پس از گرمایش همدما به مدت ۲۴ ساعت در دمای 900°C درجه

سانتیگراد بدست آمد [۱۵]. پژوهش دیگری نیز در رابطه با تاثیر فرآیند فعالسازی مکانیکی مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم در یک آسیای سیاره‌ای پر انرژی و به‌دنبال آن گرمایش نمونه‌ها در محدود دمایی $850-800^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت، با هدف تولید SrTiO_3 و Sr_2TiO_4 انجام شده است [۱۶]. مشخص است زمان طولانی آسیاکاری مواد اولیه و یا زمان طولانی گرمایش، از جمله مهم‌ترین مشکلات تولید استرانسیم تیتانات در این پژوهش‌ها بوده است.

استفاده از پیش ماده کربنات استرانسیم به عنوان ماده اولیه برای ساخت استرانسیم تیتانات در روش حالت جامد، متداول است؛ اما سوابق پژوهش زیادی در رابطه با استفاده مستقیم از ماده معدنی سلسیت برای تولید استرانسیم تیتانات در دسترس نیست. پژوهشی در رابطه با تولید کربنات استرانسیم با استفاده از مینرال سلسیت به همراه ژل هیدروکسید تیتانیم در شرایط هیدروترمال قلیایی انجام شده است. نتایج این پژوهش نشان داد فرآیند در شرایط هیدروترمال در دمای 250°C درجه سانتیگراد، پس از ۹۶ ساعت کامل می‌شود [۱۷].

با توجه به منابع معدنی سلسیت در استان کهگیلویه و بویر احمد، به نظر می‌رسد تبدیل این کنسانتره به ترکیبات و محصولات با ارزش افزوده، مفیدتر از فروش خام آن است. پژوهش‌های زیادی در سال‌های گذشته در رابطه با تهیه کربنات استرانسیم از کنسانتره سلسیت به روش مکانوشیمیایی [۱۸-۱۹]، احیا کربوترمیک کنسانتره سلسیت [۲۰]، تاثیر فرآیند آسیاکاری بر احیا کربوترمیک سلسیت [۲۱] و احیا متالوترمی کنسانتره سلسیت با فلزاتی مانند آلومینیم و منیزیم در شرایط آسیاکاری انجام شده است [۲۲-۲۳]. با توجه به سوابق پژوهش‌های مورد اشاره، ایده استفاده از کنسانتره پر عیار سلسیت و تبدیل آن به محصول میانی کربنات استرانسیم سپس تبدیل این ترکیب میانی به فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات، مطرح شد. برای این منظور، ابتدا فاز کربنات استرانسیم با استفاده از مخلوط کنسانتره سلسیت-کربنات سدیم به روش مکانوشیمیایی تهیه شد. سپس از محصول میانی کربنات استرانسیم برای تهیه استرانسیم تیتانات استفاده شد. در این مرحله، فرآیند آسیاکاری برای مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم در یک آسیای سیاره‌ای انجام شد. نتایج آزمون‌های وزن

اتمسفر هوا انجام شد. آزمون‌های وزن سنجی حرارتی (TGA) در شرایط ناهمدمای با نرخ گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا و با دستگاه (BAHR thermoanalyse-STA503-GmbH) انجام شد. آنالیز اشعه ایکس برای نمونه‌های مورد نظر با تابش کبالت توسط دستگاه (XRD, Philips Analytical, Co-K α) (radiation, 40 kV, 40 mA, X'Pert APD) انجام شد. آزمون‌های Ft-IR توسط دستگاه (FT-IR460-JASCO) با تهیه قرص‌هایی از مخلوط پودر مورد نظر و پودر پتاسیم برمید انجام شد.

نتایج و بحث

محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد، واکنش گرمای (۱) در دمای اتاق می‌تواند انجام شود $(\Delta G_{298K}^{\circ} = -22.25 kJ)$ [۲۴]. واکنش (۱) از دسته واکنش‌های جامد-جامد است که در اثر انجام آن تغییر جرم رخ نمی‌دهد. با توجه به ماهیت سینتیکی این دسته از واکنش‌ها، تماس بین ذرات مواد واکنش دهنده یکی از شرایط بسیار مهم در راستای انجام و پیشرفت واکنش است. فرآیندهای آسیاکاری و فعالسازی مکانیکی نقش مهمی در رخداد و پیشرفت این دسته از واکنش‌ها می‌توانند ایفا کنند. در صورت فراهم بودن شرایط ترمودینامیکی، امکان انجام این دسته از واکنش‌ها بصورت مکانوشیمیایی در شرایط آسیاکاری وجود دارد.

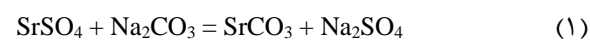
با توجه به عدم انحلال سلسیت (سولفات استرانسیم) و کربنات استرانسیم در آب، روشن است در اثر انجام واکنش (۱)، تنها سولفات سدیم در آب حل می‌شود. اگر واکنش (۱) بطور کامل انجام شود، با توجه به وزن باقی مانده خشک پس از مرحله انحلال، می‌توان میزان پیشرفت واکنش را حدس زد. در صورتی که کربنات سدیم واکنش نداده در مخلوط پس از آسیاکاری موجود باشد، این ماده نیز در آب حل خواهد شد.

آزمون‌های متعددی برای تعیین مقدار بهینه کربنات سدیم و مصرف کامل سولفات استرانسیم در رابطه با واکنش (۱) انجام شد. نتایج کارهای پیشین نشان داد برای مخلوط استوکیومتری مطابق با واکنش (۱)، واکنش مکانوشیمیایی پس از یک ساعت بطور کامل انجام نمی‌شود و برای تکمیل واکنش و مصرف کامل سولفات استرانسیم نیاز به مصرف

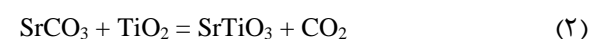
سنجی حرارتی (TGA) و آنالیزهای پراش اشعه ایکس در مخلوط پنج ساعت آسیاکاری با حالت بدون آسیاکاری مقایسه شد. با استفاده از آزمون‌های گوناگون و ارزیابی تغییرات فازها، امکان تولید استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد مصرف در این پژوهش، شامل کنسانتره سلسیت و پودر دی اکسیدتیتانیم (TiO₂) بود. آنالیز XRD نشان داد، نمونه دی اکسید تیتانیم عمدتاً از نوع آناتاز است. البته نشانه‌های جزئی از پلی مورفی روتیل نیز در آنالیز اشعه ایکس این نمونه دیده شد. کنسانتره سلسیت با همکاری اداره صنایع و معادن استان کهگیلویه و بویراحمد از معدن لیکک تهیه شد. پس از انجام فرآیندهای خردایش و خالص سازی، نمونه‌ای با خلوص ۹۸٪ سولفات استرانسیم تهیه شد. ابتدا لازم بود تا سولفات استرانسیم به کربنات استرانسیم تبدیل شود. در این مرحله، سولفات استرانسیم با کربنات سدیم با نسبت‌های مولی متفاوت مخلوط و در یک آسیای سیاره‌ای به مدت یک ساعت آسیاکاری شد تا واکنش (۱) انجام شود.



پس از پایان فرآیند آسیاکاری و ارزیابی نمونه‌های جامد، فرآیند انحلال در آب در دمای اتاق انجام شد. سپس با عبور مخلوط از کاغذ صافی، ذرات جامد باقی مانده جدا و در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت خشک شدند. پس از تهیه کربنات استرانسیم براساس واکنش (۱)، نمونه‌های کربنات استرانسیم مطابق با واکنش (۲) با دی اکسید تیتانیم مخلوط شدند. فرآیند آسیاکاری برای مخلوط مورد نظر به مدت پنج و ده ساعت در یک آسیای سیاره‌ای انجام شد. شکل (۱) نمایی از مسیر فرآیند تولید استرانسیم تیتانات در این پژوهش را نشان می‌دهد.

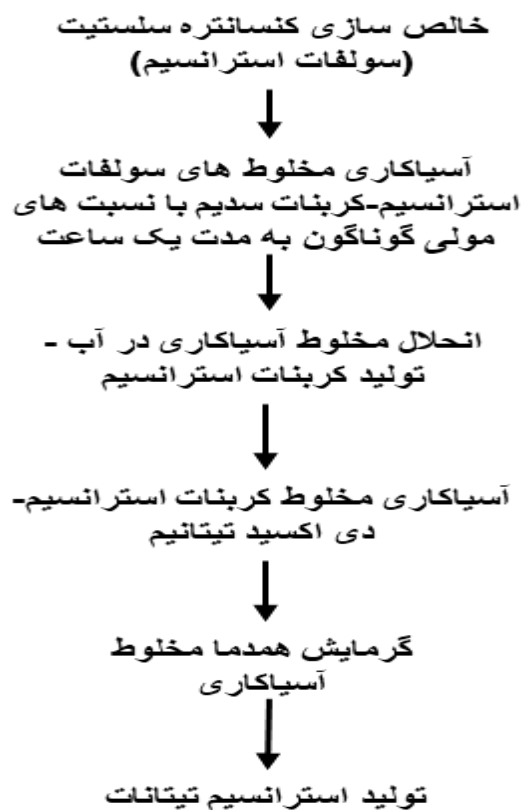


برای انجام فرآیند آسیاکاری مکانیکی از آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (فراپژوهش مدل FP2) استفاده شد. از نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰:۱ و گلوله‌هایی با قطر ۲۰ میلیمتر در تمام آزمون‌های آسیاکاری استفاده شد. مشخصات دستگاه آسیا، محفظه‌ها و گلوله‌های آسیا در پژوهش‌های پیشین آمده است [۲۰-۱۸]. آزمون‌های گرمایش همدمای با استفاده از کوره لوله‌ای (LENTON, LFT, 16-180) در دما/زمان متفاوت در

نشانه‌هایی از سولفات استرانسیم واکنش نداده به خصوص در محدوده زوایای ۳۵-۳۱ درجه در مخلوط استوکیومتری دیده می‌شود. با توجه به شکل (۲)، نشانه‌های سولفات استرانسیم در باقی مانده جامد انحلال در آب در مخلوط با دو برابر مولی کربنات سدیم ($\text{SrSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$) دیده نمی‌شود. این مورد نشان می‌دهد با توجه به شرایط آسیاکاری در این پژوهش اگر از کربنات سدیم دو برابر مقدار استوکیومتری استفاده شود، واکنش (۱) بطور کامل انجام خواهد شد. مصرف بیش‌تر کربنات استرانسیم با توجه به نتایج شکل (۲)، می‌تواند بواسطه شرایط سینتیکی مرتبط با واکنش (۱) باشد. با توجه به واکنش (۱)، کلیه مواد واکنش دهنده و ترکیبات محصول جامد هستند. بنابراین در اثر درصد کمی پیشرفت واکنش، محصولات جامد واکنش (۱) می‌توانند تماس بین سطوح مواد واکنش‌گر را از بین ببرند. البته پژوهش‌های پیشین نشان داده است عواملی مانند افزایش دانسیته عیوب، ریزش اندازه ذرات و افزایش سطوح تماس در فرآیندهای آسیاکاری، نقش بسیار مهمی در تسریع سرعت واکنش به خصوص واکنش‌های حالت جامد دارند [۱۰-۱۳].

کربنات سدیم بیش‌تر از مقدار استوکیومتری است [۱۸-۱۹]. با توجه به تغییرات در وزن گلوله‌های آسیا و تعداد آن‌ها درون محفظه آسیا در این پژوهش، مجدداً آزمون‌هایی برای مشخص شدن مقدار بهینه مصرف کربنات سدیم انجام شد. بر این اساس، مقدار بهینه کربنات سدیم مصرفی در حدود دو برابر مقدار استوکیومتری (مقدار مولی) مرتبط با واکنش (۱)، بدست آمد.

شکل (۲) نتایج آنالیز اشعه ایکس کنسانتره سلسیت پس از خالص‌سازی و نتایج آنالیز اشعه ایکس مخلوط آسیاکاری سلسیت-کربنات سدیم پس از انحلال در آب را نشان می‌دهد. نشانه‌های سولفات استرانسیم (JCPDS No. 74-2035) با ساختار بلوری اورتورومبیک به خوبی در این شکل دیده می‌شود. در شکل (۲) نتایج باقی مانده‌های جامد بدست آمده از انحلال در آب برای دو نسبت مولی متفاوت وجود دارد. در شرایطی که از نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۱) استفاده شود، نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد که واکنش انجام و پیک اصلی کربنات استرانسیم (JCPDS No. 5-0418) با ساختار بلوری اورتورومبیک در زاویه حدود ۲۹/۳ درجه دیده می‌شود؛ اما

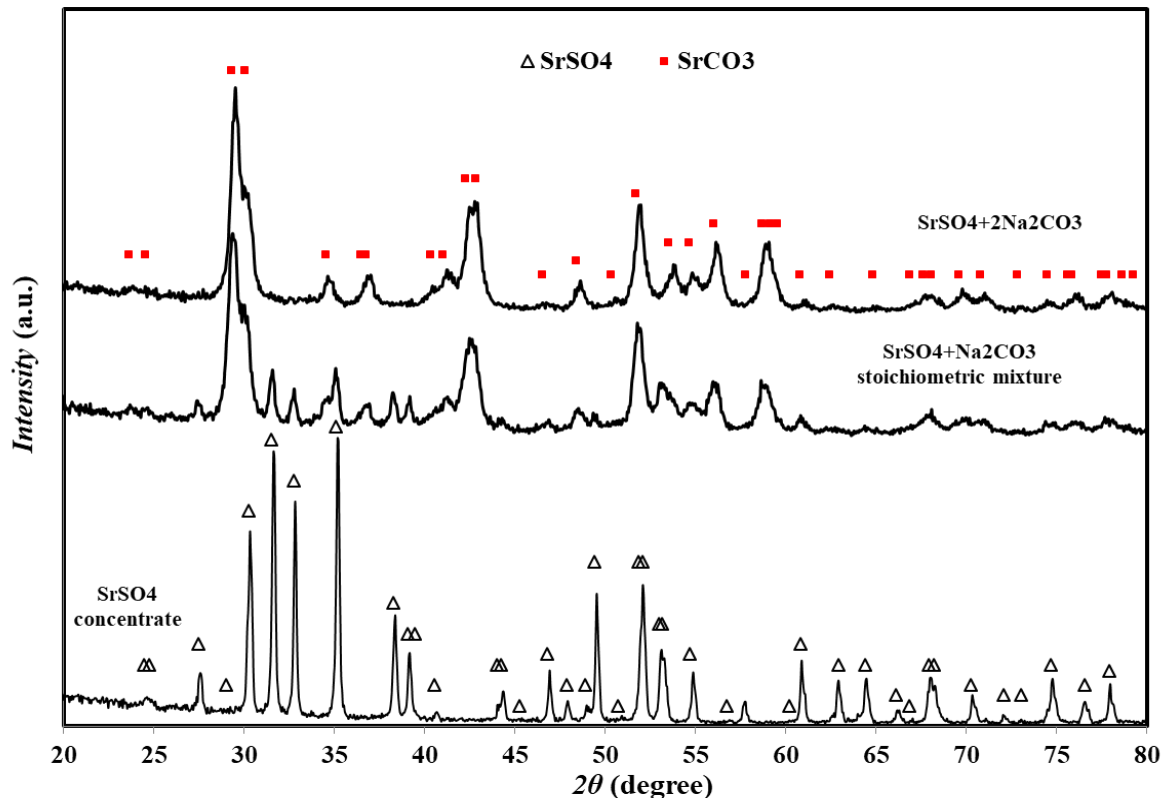


شکل ۱- نمایی از مسیر فرآیند تولید استرانسیم تیتانات در این پژوهش

شکل (۳) نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس این مخلوط‌ها را پس از آسیاکاری نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، پیک اصلی کربنات استرانسیم در زاویه حدود $29/3^\circ$ در هر دو نمونه پنج و ده ساعت آسیاکاری وجود دارند؛ اما این پیک با نشانه اصلی پلی مورفی آناتاز، در زاویه حدود $29/4^\circ$ درجه، همپوشانی دارد. نشانه‌های ضعیفی از پلی مورفی روتیل (JCPDS No.73-1765) در زاویه حدود 32° درجه در شکل (۳) دیده می‌شود. این نشانه می‌تواند به دلیل وجود مقدار کمی پلی مورفی روتیل در نمونه اولیه دی اکسید تیتانیوم باشد. به دلیل همپوشانی برخی از نشانه‌های فاز روتیل با کربنات استرانسیم (شکل ۳)، نمی‌توان بطور دقیق رخ دادن دگرگونی فاز آناتاز به روتیل در مخلوط ده ساعت آسیاکاری را تایید کرد. اگر چه نتایج پژوهش‌های پیشین تغییرات پلی مورفی آناتاز به سرلانکیت و یا روتیل را در هنگام آسیاکاری دی اکسید تیتانیوم اثبات کرده است؛ اما لازم است توجه شود که رخ دادن این دگرگونی در هنگام آسیاکاری وابسته به عوامل بسیار زیادی است [۲۵-۲۷].

به همین صورت، نقش موثر فرآیند آسیاکاری برای واکنش (۱) با توجه به نتایج شکل (۲) بخوبی دیده می‌شود. با این حال، افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط اولیه، منجر به مصرف باقی مانده‌های واکنش نداده سولفات استرانسیم (سلستیت) و تکمیل واکنش (۱) در شرایط آسیاکاری می‌شود. در نهایت و با توجه به نتایج شکل (۲)، برای تهیه کربنات استرانسیم مطابق با واکنش (۱) به روش مکانوشیمیایی، از مخلوط دو برابر استوکیومتری کربنات سدیم ($\text{SrSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$) استفاده شد.

پس از تهیه کربنات استرانسیم و خشک کردن جامد باقی مانده در آون، پودر جامد خشک شده با پودر دی اکسید تیتانیوم مطابق با واکنش (۲) مخلوط شد. سپس مخلوط‌های استوکیومتری کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم مطابق واکنش (۲) تهیه و هر کدام از مخلوط‌ها بطور جداگانه به مدت پنج و ده ساعت آسیاکاری شدند.



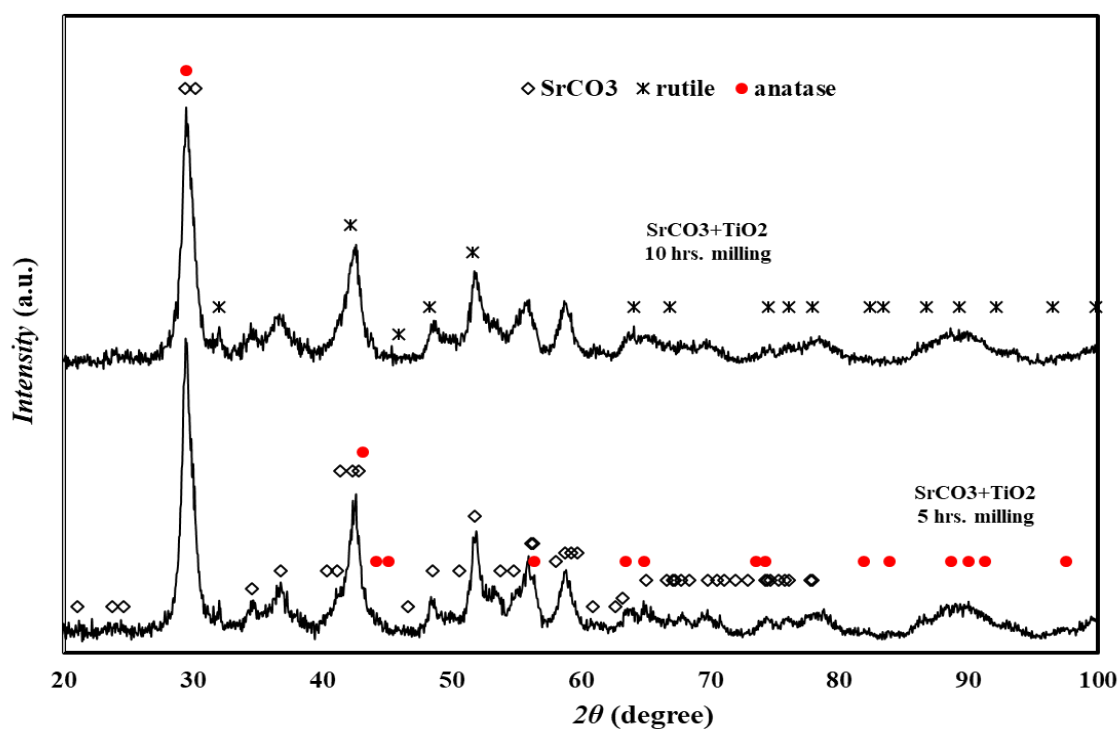
شکل ۲- نتایج آنالیز اشعه ایکس کنسانتره سلسیتیت و باقی مانده جامد مخلوط‌های آسیاکاری شده سلسیتیت-کربنات سدیم پس از انحلال در آب. نمونه کنسانتره سلسیتیت با خلوص بیش از ۹۸٪ (الگوی پایین)، مخلوط $\text{SrSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ با نسبت استوکیومتری و مخلوط $\text{SrSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ با نسبت دو برابر مولی کربنات سدیم در مخلوط (الگوی بالا)

مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسیدتیتانیم برای مراحل بعد انتخاب شد.

آزمون (TGA) برای نمونه پنج ساعت آسیابکاری مرتبط با مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم انجام شد. به منظور مقایسه، یک نمونه از این مخلوط نیز مطابق با نسبت استوکیومتری واکنش (۲) در شرایط بدون آسیابکاری تهیه و آزمون (TGA) مشابه با نمونه پنج ساعت آسیابکاری برای آن انجام شد. با توجه به شکل (۴-الف) یک روند کاهش جرم از دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در هر دو مخلوط (بدون آسیابکاری و پنج ساعت آسیابکاری) وجود دارد. از دماهای بالاتر از ۵۵۰ درجه سانتیگراد نرخ کاهش جرم در مخلوط بدون آسیابکاری بیش تر می شود تا اینکه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، میزان کاهش جرم در این نمونه به حدود ۲۲٪ می رسد. روند کاهش جرم برای نمونه پنج ساعت آسیابکاری تا دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد مشابه نمونه بدون آسیابکاری است؛ اما پس از آن تغییراتی در شیب منحنی کاهش جرم ایجاد می شود. در نهایت در دمای حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد روند کاهش جرم در نمونه پنج ساعت آسیابکاری متوقف می شود که میزان کاهش جرم در این دما برای این نمونه به حدود ۲۰٪ می رسد.

البته جنگ و همکارانش [۳] نشانه های مرتبط با دگرگونی فاز آاناتاز به روتیل را پس از ۱۶ ساعت آسیابکاری مخلوط کربنات استرانسیم-آاناتاز با استفاده از نتایج آنالیز XRD مشاهده کردند. نشانه ای از فاز جدید که مرتبط به انجام واکنش (۲) باشد، در نمونه های پس از ده ساعت آسیابکاری در شکل (۳) دیده نمی شود؛ اما پهن شدگی پیک ها نشانه بارزی از تاثیر فرآیند آسیابکاری در این مخلوط ها است.

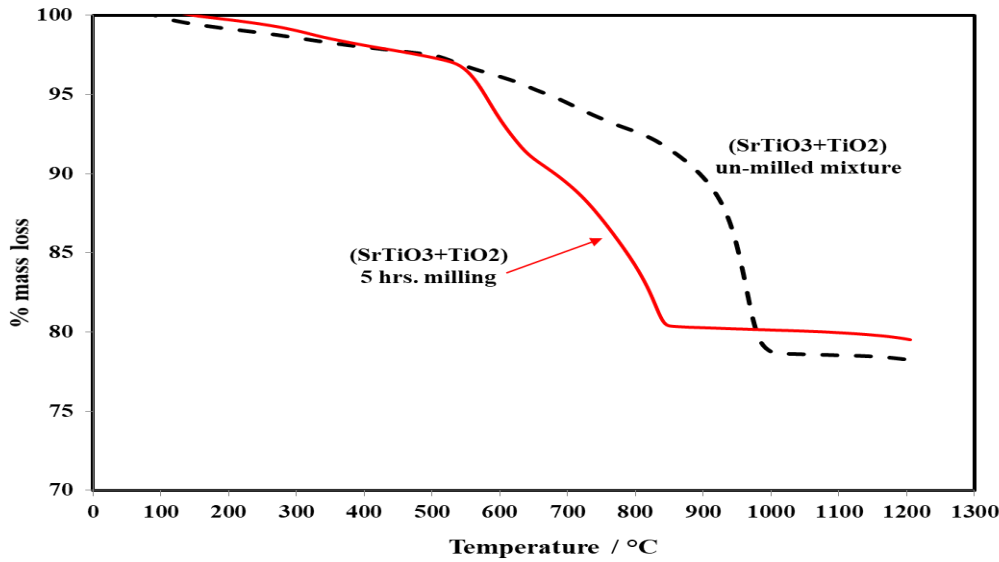
محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهد واکنش (۲) که یک واکنش گرماگیر بین کربنات استرانسیم-دی اکسیدتیتانیم است ($\Delta H_{298K}^{\circ} = 104.85 kJ$)، در دماهای بالاتر از ۳۳۰ درجه سانتیگراد می تواند انجام شود [۲۴]. به دلیل ضربات مکانیکی و تنش های وارد شده، دمای محفظه آسیا و محتویات درون آن هنگام فرآیند آسیابکاری می تواند افزایش یابد؛ اما عدم وجود نشانه هایی از فاز استرانسیم تیتانات در شکل (۳) نشان می دهد، دمای محتویات درون محفظه آسیا به محدوده دمایی که واکنش شیمیایی (۲) انجام شود، نرسیده است. با توجه به شکل (۳) و مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های پنج و ده ساعت آسیابکاری و با توجه به اینکه افزایش زمان آسیابکاری می تواند منجر به افزایش ناخالصی آهن شود، نمونه پنج ساعت آسیابکاری از



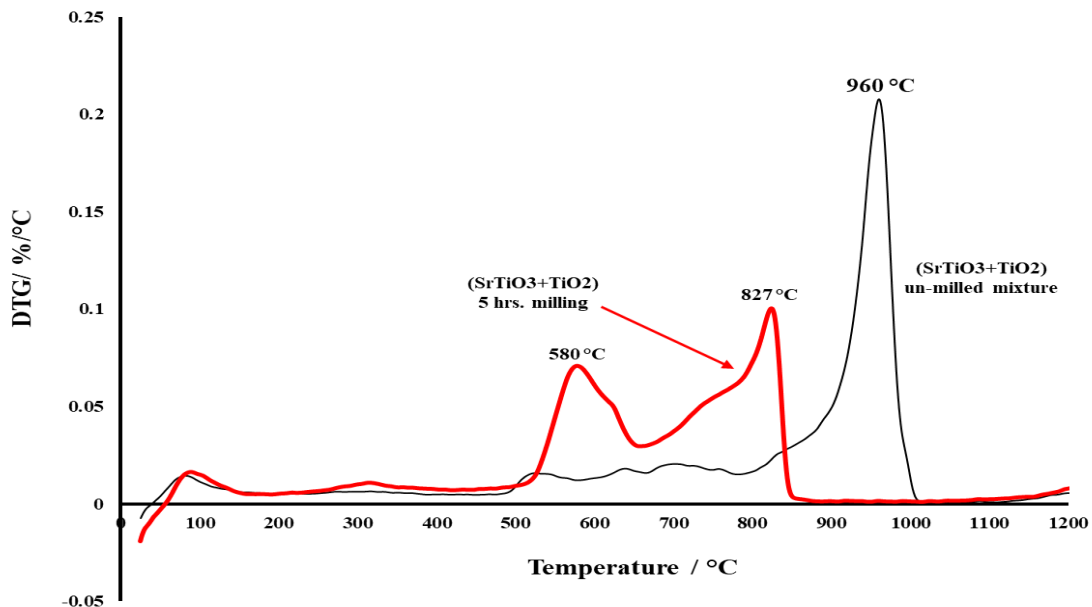
شکل ۳- نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس مخلوط های کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم پس از پنج و ده ساعت آسیابکاری مکانیکی

آسیابکاری و نمونه ۵ ساعت آسیابکاری بیان کرد؛ اما مقدار کاهش جرم هر دو نمونه در محدوده مقدار استوکیومتری واکنش (۲) است. با این حال تفاوت‌هایی در روند و شیب کاهش جرم این دو نمونه (نمونه پنج ساعت آسیابکاری و مخلوط بدون آسیابکاری) پس از دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود.

چنانچه واکنش (۲) به طور کامل انجام شود، محاسبات نشان می‌دهد که میزان کاهش جرم نهایی در حدود ۲۰٪ است. این کاهش جرم عمدتاً به دلیل آزاد شدن گاز دی اکسید کربن است (واکنش ۲). با توجه به شکل (۴-الف) میزان کاهش جرم در نمونه بدون آسیابکاری اندکی بیش‌تر از نمونه پنج ساعت آسیابکاری است. با توجه به نتایج شکل (۴-الف) نمی‌توان دلیل مشخصی برای تفاوت بین مقدار کاهش جرم در نمونه بدون



شکل ۴- الف



شکل ۴- ب

شکل ۴- الف - نتایج آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA) در اتمسفر هوا برای مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم بدون آسیابکاری و پنج ساعت آسیابکاری. (ب) - نمودار (DTG) مرتبط با مخلوط‌های کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم. نمودار (DTG) با استفاده از داده‌های نمودار (۴-الف) رسم شده است

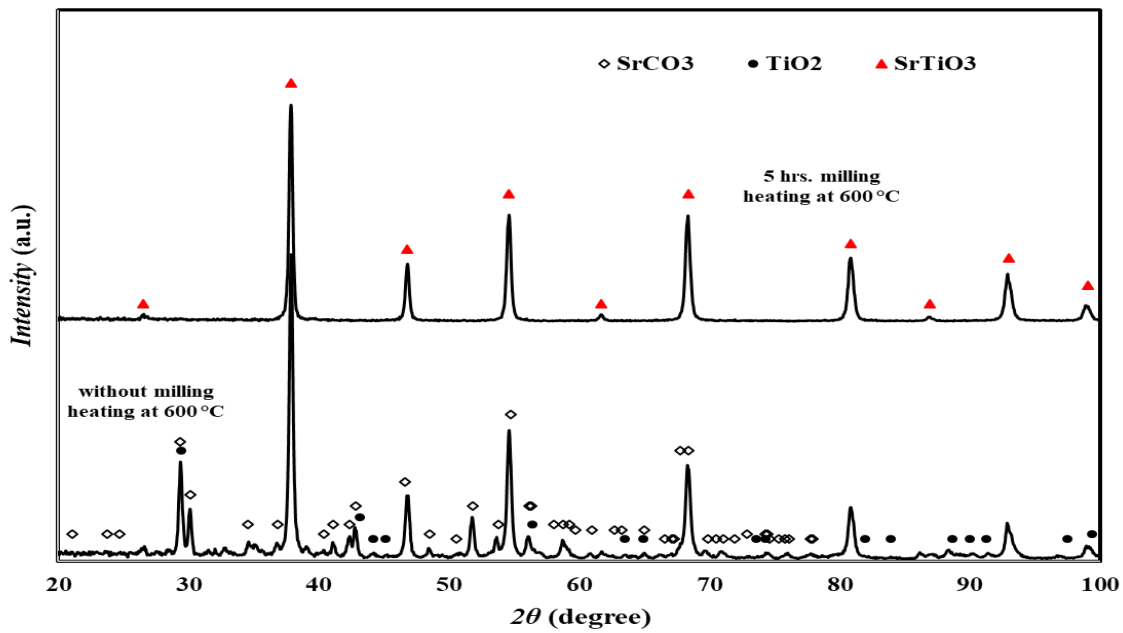
ذرات و افزایش دانسیته عیوب همگی منجر به افزایش سطح انرژی مواد اولیه خواهد شد. این موارد همگی نقش تعیین کننده‌ای در کاهش دمای واکنش به خصوص در واکنش‌های گرماگیر دارد. نتایج شکل (۴) در ارتباط با کاهش دمای واکنش (۲) برای نمونه پنج ساعت آسیاکاری، به خوبی تاثیر این موارد را در فرآیند آسیاکاری مکانیکی نشان می‌دهد. از سوی دیگر همزمان با پیشرفت واکنش (۲) و به دلیل آزاد شدن گاز دی اکسیدکربن، این گاز می‌تواند از میان ذرات جامد به بیرون نفوذ کند.

برای بررسی دقیق‌تر تاثیر آسیاکاری در مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم و با توجه به نتایج شکل (۴)، گرمایش همدمای برای مخلوط بدون آسیاکاری و نمونه پنج ساعت آسیاکاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا انجام شد. شکل (۵) نتایج آنالیز اشعه ایکس باقی‌مانده‌های جامد را در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۵) در هر دو نمونه بدون آسیاکاری و پنج ساعت آسیاکاری نشانه‌های فاز پروسکایت استرانسیم تیتانات (JCPDS No.86-0177) وجود دارد؛ اما در نمونه بدون آسیاکاری نشانه‌هایی از فازهای کربنات استرانسیم و دی اکسید تیتانیم (مواد اولیه) به خصوص در زوایای ۲۹ و ۳۰ درجه دیده می‌شود. وجود نشانه‌های مواد اولیه در نمونه بدون آسیاکاری به روشنی بیانگر کامل نشدن واکنش (۲) در این نمونه در شرایط گرمایش همدمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد است. با توجه به نتایج شکل‌های (۴) و (۵)، نقش موثر فرآیند آسیاکاری مکانیکی در کاهش دمای واکنش گرماگیر (۲) و تشکیل فاز استرانسیم تیتانات در دمای پایین‌تر، به خوبی روشن می‌شود.

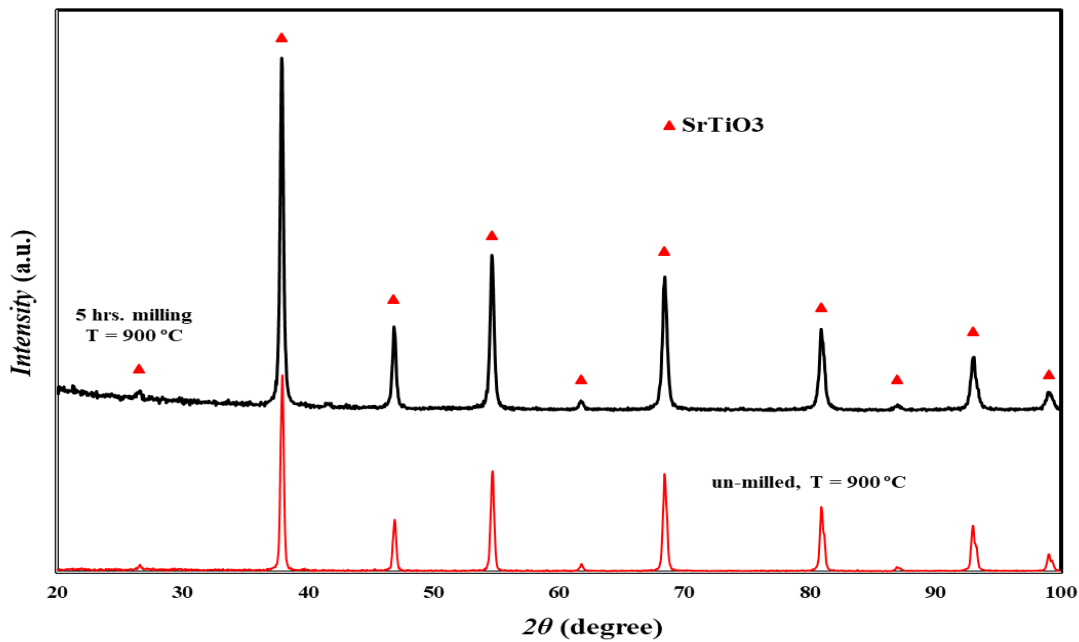
برای ارزیابی تاثیر افزایش دما/زمان در تغییرات فازها، دو نمونه مرتبط با مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم در شرایط بدون آسیاکاری و پنج ساعت آسیاکاری تهیه و آزمون گرمایش همدمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت برای آن‌ها انجام شد. نتایج آنالیز اشعه ایکس این دسته از نمونه‌ها در شکل (۶) آمده است. با توجه به شکل (۶) نشانه‌ای از فاز جدید دیده نمی‌شود. همچنین تفاوتی در مکان پیک‌ها و زوایای مرتبط با فاز استرانسیم تیتانات در این دو دسته نمونه وجود ندارد؛ اما در نمونه پنج ساعت آسیاکاری شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز استرانسیم تیتانات بیش‌تر از مخلوط بدون آسیاکاری است.

در مخلوط بدون آسیاکاری در محدوده دمایی ۱۰۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد می‌توان دو ناحیه با شیب‌های متفاوت را دید بطوری که با افزایش دما، نرخ کاهش جرم بیش‌تر می‌شود. برای نمونه پنج ساعت آسیاکاری نیز در محدوده دمایی ۸۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد دو ناحیه با شیب‌های متفاوت وجود دارد و پس از دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد، جهت انحنا نمودار متفاوت می‌شود. تغییرات رخ داده در شیب و انحنا نمودار (TGA) برای نمونه‌های بدون آسیاکاری و پنج ساعت آسیاکاری در شکل (۴-الف)، نشان دهنده تاثیر شرایط آسیاکاری در مکانیزم سینتیک واکنش جامد-جامد بین کربنات استرانسیم و دی اکسید تیتانیم (واکنش ۲) است.

برای بررسی دقیق‌تر، نمودار DTG مربوط به مخلوط بدون آسیاکاری و مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری با استفاده از داده‌های نمودار (۴-الف) رسم شد. با توجه به شکل (۴-ب)، برای هر دو دسته از نمونه‌ها یک پیک در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد که عمدتاً مرتبط با تبخیر رطوبت است. پس از آن روند هر دو نمونه تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد مشابه است. در نمونه بدون آسیاکاری چند عدد پیک بسیار کوچک در محدوده دمایی ۸۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد؛ اما پیک اصلی برای این نمونه در دمای حدود ۹۶۰ درجه سانتیگراد است که با توجه به نمودار (۴-الف) و میزان کاهش جرم در این دما، می‌تواند مرتبط به انجام واکنش (۲) باشد. با توجه به شکل (۴-ب) برای نمونه پنج ساعت آسیاکاری، دو عدد پیک در محدوده دمایی ۸۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد وجود دارد. با توجه به نمودار (۴-الف)، تغییر در انحنا نمودار کاهش جرم در محدوده دمایی ۸۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد به صورت دو عدد پیک مجزا در شکل (۴-ب) آشکار می‌شود. بنابراین نتایج شکل (۴-ب) نشان می‌دهد، سینتیک واکنش (۲) برای مخلوط پنج ساعت آسیاکاری متفاوت از مخلوط بدون آسیاکاری است. واکنش (۲) یک واکنش جامد-جامد با یک محصول جامد و یک محصول گاز است. پس از فراهم شدن شرایط ترمودینامیکی، بایستی شرایط سینتیکی نیز برای این انجام واکنش فراهم شود. در اثر فرآیند آسیاکاری مکانیکی، اندازه ذرات کاهش می‌یابد (افزایش مساحت سطحی ذرات) که این مورد منجر به افزایش تماس بین ذرات واکنش دهنده خواهد شد. از سوی دیگر، انرژی منتقل شده از دستگاه آسیا به ذرات واکنش دهنده نیز منجر به افزایش دانسیته عیوب مکانیکی در ذرات جامد خواهد شد. ریز شدن اندازه ذرات، افزایش مساحت سطحی



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس باقی مانده جامد مخلوط بدون آسیاکاری و مخلوط پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای به مدت یک ساعت دردمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس مرتبط با نمونه‌های بدون آسیاکاری و پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای دردمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت

برای نمونه ۵ ساعت آسیاکاری، به حدود 0.497 gr/L افزایش یافته است (49 ppm).

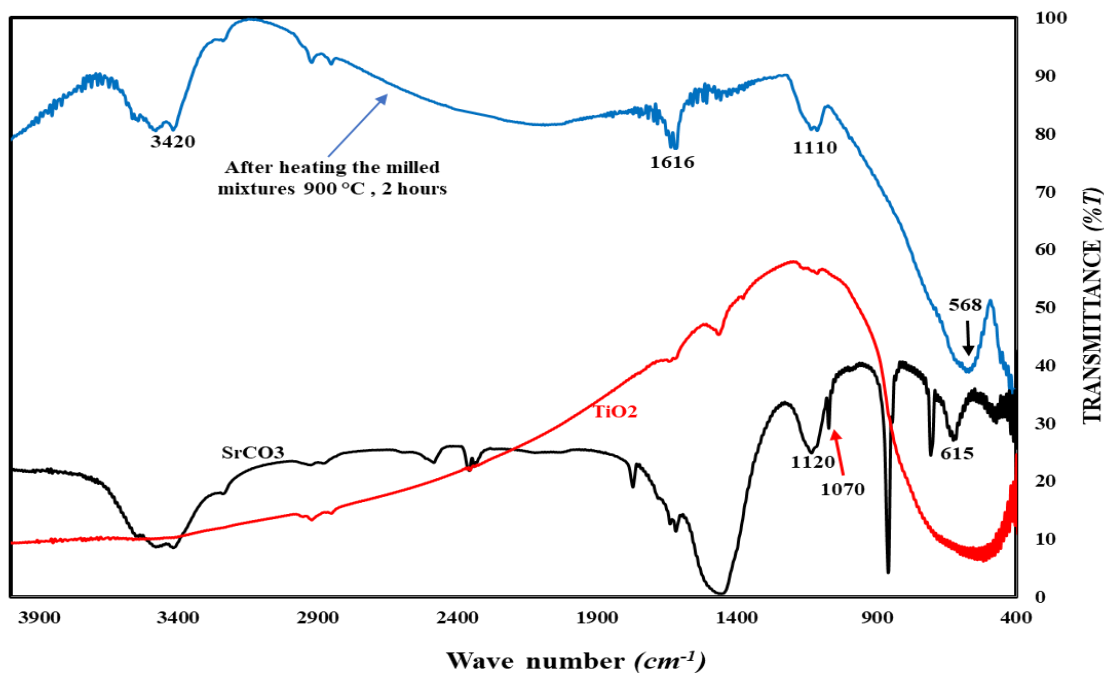
در پژوهش مرتبط با آسیاکاری مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم، نشانه‌های فاز استرانسیم تیتانات پس از تف جوشی نمونه‌های آسیاکاری شده دردمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، مشاهده شد [۳]. در پژوهشی دیگر،

این موارد در نتایج شکل (۶) نشان می‌دهد که با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد، تغییراتی در پیک‌های فاز استرانسیم تیتانات تشکیل نمی‌شود. اندازه‌گیری مقدار ناخالصی آهن به روش جذب اتمی در نمونه پس از گرمایش دردمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد نشان داد که مقدار ناخالصی آهن در نمونه بدون آسیاکاری 0.161 gr/L است در حالیکه

از آسیای پر انرژی و تغییر پارامترهای آسیاکاری می‌توان در دمای پایین‌تر و زمان کوتاه‌تری به محصول نهایی استرانسیم تیتانات (SrTiO_3) رسید. البته نتایج کارهای ژو و همکارانش نشان می‌دهد که امکان تولید استرانسیم تیتانات در محدوده دمایی ۶۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد [۸]؛ اما به نظر می‌رسد علیرغم کاهش چشمگیر دمای سنتز محصول در روش ژو، هزینه مواد مصرفی می‌تواند مشکلی برای کار او باشد.

شکل (۷)، نتایج آنالیز Ft-IR کربنات استرانسیم تولید شده به روش مکانوشیمیایی در این پژوهش را نشان می‌دهد. برای مقایسه، نتایج آنالیز نمونه دی اکسید تیتانیم و نمونه استرانسیم تیتانات تولیدی از مخلوط پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدم در ۹۰۰ درجه سانتیگراد، در شکل (۷) آمده است. با توجه به شکل، نشانه‌های مرتبط با مواد اولیه (دی اکسید تیتانیم و کربنات استرانسیم) در محصول استرانسیم تیتانات مشاهده نمی‌شود که این مورد بیانگر کامل شدن واکنش (۲) و تشکیل محصول است. نشانه‌ای که در محدوده طول موج 570 cm^{-1} وجود دارد، مرتبط به فاز استرانسیم تیتانات است. پیک جذب در محدوده 580 cm^{-1} ، پیک جذب ویژه فاز استرانسیم تیتانات است [۸].

نشانه‌های فاز (SrTiO_3) در مخلوط ۶۰ ساعت آسیاکاری در یک آسیای ویبراتوری (ارتعاشی) با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک پس از گرمایش همدم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت، مشاهده شد [۱۵]. در نتایج کارهای برنی و همکاران در مورد آسیاکاری کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم و پس از ۱۲ ساعت گرمایش در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های SrTiO_3 دیده شد. البته با توجه به مقاله مذکور، فرآیند آسیاکاری برای نمونه‌ها تا ۲۴۰ ساعت انجام شده است. آن‌ها از آسیای سیاره‌ای با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به یک و گلوله‌هایی با قطر ۱۲ میلی‌متر استفاده کردند [۱۶]. روشن است متغیرهای مهم آسیاکاری از جمله نوع آسیا، نسبت وزنی گلوله به پودر، محیط آسیاکاری و قطر گلوله‌های آسیا نقش بسیار مهمی در انرژی منتقل شده به ذرات فرآیند آسیاکاری دارد. این موارد نقش تعیین کننده‌ای در تغییر دمای واکنش گرماگیر (۲) خواهد داشت. البته در کارهای پیشین، امکان سنجی تشکیل ترکیب استرانسیم تیتانات در دما/زمان کم‌تر برای ارزیابی تغییرات دمای واکنش با افزایش زمان آسیاکاری انجام نشد و عمدتاً هدف اصلی آن‌ها تولید این ترکیب به روش آسیاکاری از مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیم بود [۳، ۱۵]. در هر حال نتایج شکل‌های (۵) و (۶) نشان می‌دهد که با استفاده



شکل ۷- نتایج آنالیزهای Ft-IR نمونه‌های کربنات استرانسیم و استرانسیم تیتانات تولیدی. آنالیز ماده مصرفی دی اکسید تیتانیم نیز در شکل آمده است

تیتانات دیده نشد. البته هم‌پوشانی برخی از نشانه‌های فاز روتیل با کربنات استرانسیم در الگوهای پراش اشعه ایکس، اثبات انجام دگرگونی فاز آاناتاز به روتیل در نمونه‌های آسیاکاری را با مشکل مواجه می‌کند.

۳- نشانه‌های فاز استرانسیم تیتانات در مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم پنج ساعت آسیاکاری، پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت دیده شد. در حالی که با همین شرایط گرمایش، نشانه‌های این فاز همراه با مواد اولیه واکنش نداده در مخلوط بدون آسیاکاری وجود داشت.

۴- افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد، منجر به تشکیل فاز جدیدی نشد. البته تصاویر میکروسکوپی نشان داد که اندازه ذرات استرانسیم تیتانات تولیدی در نمونه بدون آسیاکاری بزرگ‌تر از نمونه پنج ساعت آسیاکاری بود.

۵- امکان تهیه استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت بر اساس مسیر پیشنهادی شکل (۱) در این پژوهش بررسی شد. نتایج نشان داد پنج ساعت آسیاکاری مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم، منجر به کاهش چشمگیر دمای تولید این ماده می‌شود.

سپاسگزاری

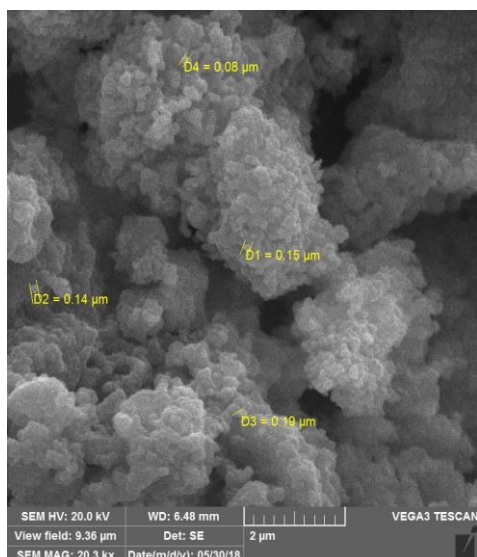
این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله و بخشی از نتایج یک پایان نامه کارشناسی ارشد است. کلیه نویسندگان از حمایت مالی و همکاری حوزه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر می‌کنند.

شکل (۸) تصویر میکروسکوپی برای مخلوط پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی مرتبط با دو دسته از نمونه‌ها پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد نیز در شکل (۸) آمده است. اندازه ذرات بسیار ریز فاز استرانسیم تیتانات در شکل‌های (۸-الف) و (۸-ب) در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به خوبی مشاهده می‌شود. مقایسه شکل‌های (۸-ج) و (۸-د) نشان می‌دهد که اندازه ذرات استرانسیم تیتانات در مخلوط پنج ساعت آسیاکاری به مراتب کوچک‌تر از مخلوط بدون آسیاکاری است. با توجه به شکل (۸-د)، به نظر می‌رسد، ذرات ریز در این نمونه بصورت توده‌های آگلومره در آمده و در برخی از مناطق رشد بیشتری داشته است. ریزساختاری تقریباً مشابه با شکل (۸-ج) نیز در پژوهش‌های پیشین مشاهده شده است [۱۶، ۸]. تصاویر میکروسکوپی شکل (۸) نشان می‌دهد با استفاده از روش ارایه شده در این پژوهش می‌توان به فاز استرانسیم تیتانات با اندازه‌های بسیار ریز و حتی در ابعاد زیرمیکرون رسید.

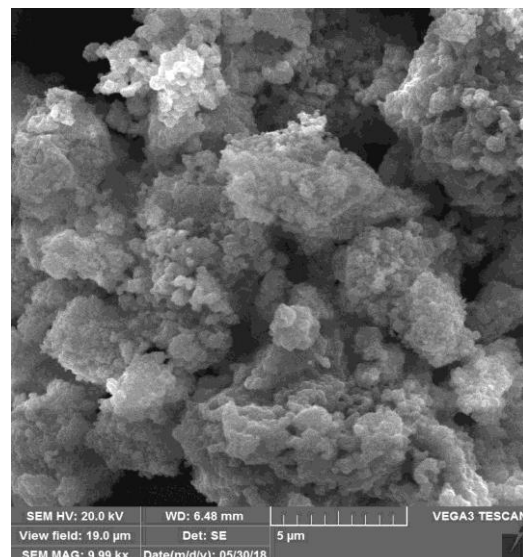
نتیجه گیری

۱- واکنش مکانوشیمیایی در مخلوط سلسیت-کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری پس از یک ساعت آسیاکاری بطور کامل انجام نمی‌شود. پس از یک ساعت آسیاکاری مخلوط سلسیت-کربنات سدیم با نسبت مولی یک به دو، نشانه‌های فاز سلسیت بطور کامل از بین می‌روند. بنابراین مقدار کربنات سدیم در این واکنش بسیار تعیین کننده است.

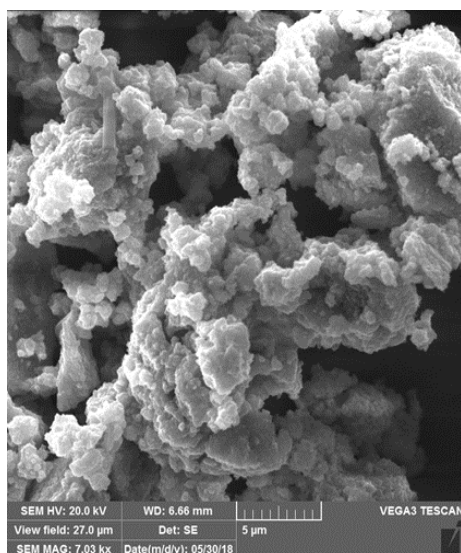
۲- در مخلوط کربنات استرانسیم-دی اکسید تیتانیوم پس از ده ساعت آسیاکاری، نشانه‌هایی از رخداد واکنش شیمیایی مبنی بر تشکیل فاز استرانسیم



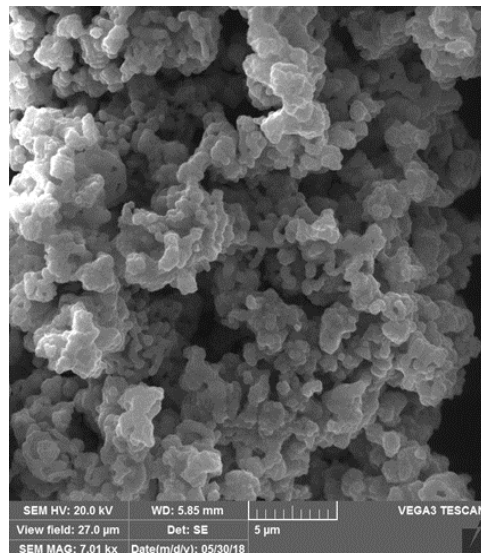
شکل ۸-ب-



شکل ۸-الف-



شکل ۸-د



شکل ۸-ج

شکل ۸- ریزساختار میکروسکوپی نمونه های استرانسیم تیتانات تولید شده. (الف) نمونه پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، (ب) همان نمونه در بزرگنمایی بالاتر، (ج) مخلوط بدون آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت، (د) مخلوط پنج ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت

References:

- 1-T. Wanjun and C. Donghua, "Synthesis of strontium titanate nanometer crystallites using a peroxide-based route", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 4(6), pp.549–553, 2007.
- 2-P. Balaya, M. Ahrens, L. Kienle, and J. Maier, "Synthesis and characterization of nanocrystalline SrTiO₃", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 89(9), pp.2804–2811, 2006.
- 3-W.Y. Jeng, J.Hassan, M.Hashim, W.S. Yin and L.C. Yan, "Effect of milling time on microstructure, crystallite size and dielectric properties of SrTiO₃ ceramic synthesized via mechanical alloying method", *Advanced Materials Research*, Vol. 364, pp. 388-392, 2012.
- 4-H. Liu, X. Sun, Q. Zhao, J. Xiao and Sh. Ouyang, "The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal", *Solid-State Electronics*, Vol. 47, pp. 2295–2298, 2003.
- 5- J. Lee, H.C. Shin, J.C. Choi and S.C. Choi, "The electric properties of SrTiO₃ varistor prepared by co-precipitation process", *Journal of Micro Packaging Society*, Vol.7 (3), pp. 7–11, 2000.
- 6- W. Xuewen, Zh. Zhiyong and Zh. Shuixian. "Preparation of nano-crystalline SrTiO₃ powder in sol-gel process", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 86, pp. 29-33, 2001.
- 7- S. J. Lee, P. Thiagarajan and M. J. Lee, "Synthesis and characterization of strontium titanate powder via a simple polymer solution route", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 9, No. 4, pp. 385-388, 2008.
- 8- Q. A. Zhu, J.G. Xu, Sh. Xiang, L. X. Chen and Zh. G. Tan, "Preparation of SrTiO₃ nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining", *Materials Letters*, Vol.65, pp. 873-875, 2011.
- 9- R. Ashiri and R. Ajami, "Sonochemical Synthesis of SrTiO₃ Nanocrystals at Low Temperature", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 12, No. S2, pp. E202–E206, 2015.
- 10- C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker New York, 2004.
- 11- N. Behmanesh, S. Heshmati-Manesh and A. Ataie, "Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.450, pp.421–425, 2008.
- ۱۲- نادر ستوده، "تاثیر آسیاب کاری پر انرژی روی دمای تشکیل فازهای محصول در سیستم آلومینیم-آلومینا- زیرکن"، *مجله مواد پیشرفته در مهندسی*، سال ۳۲، شماره ۲، ص.۸۹-۷۷، پاییز ۱۳۹۲.
- ۱۳- نادر ستوده، محمد علی عسکری زمانی و عباس محصل، "تاثیر فرآیند آسیابکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن"، *مجله مواد نوین*، جلد ۳، شماره ۳، ص. ۸۹-۹۹، بهار ۱۳۹۲.
- ۱۴- امین ربیعی زاده، ابوالقاسم عطایی و علی محمد هادیان، "تاثیر روش تولید نانوکامپوزیت آلومینا/دی بوراید تیتانیوم بر رفتار تفجوشی و خواص قطعه تولیدشده"، *مجله مواد نوین*، شماره ۱۱، ص.۴۵-۵۹، بهار ۱۳۹۲.
- 15- R. D. Widodo, A. Manaf, V., Vekky R.R and D. H. Al-Janani, "The Effect of Milling Times and Annealing on Synthesis of Strontium Titanate Ceramics", *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE)*, Vol.2, Issue 12, pp.66-70, 2015.
- 16- V. Berbenni, A. Marini and G. Bruni, "Effect of mechanical activation on the preparation of SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ ceramics from the solid state system SrCO₃-TiO₂",

Journal of Alloys and Compounds, Vol. 329, pp. 230–238, 2001.

17- Y.M. Rangel-Hernandez, J.C. Rendon-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, M.I. Pech-Canul, S. Diaz-de la Torre and K. Yanagisawa, "One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions", Chemical Engineering Journal, Vol. 155, pp. 483–492, 2009.

۱۸- نادر ستوده و محمد علی عسکری زمانی، "تهیه کربنات استرانسیم از سلسیت به روش مکانوشیمیایی"، طرح پژوهشی مصوب دانشگاه یاسوج، ۱۳۸۸.

19- N. Setoudeh, N.J. Welham and S.M. Azami, "Dry mechanochemical conversion of SrSO₄ to SrCO₃", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 492, pp.389–391, 2010.

۲۰- نادر ستوده، محمد علی عسکری زمانی و عباس محصل، "احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت معدن لیکک"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۳، ص. ۳۳-۴۴، بهار ۱۳۹۰.

21- N. Setoudeh, M. Ali Askari Zamani, and N.J. Welham, "Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Mixtures of Celestite and Carbon", World Academy Sci. Eng. and Tech., Vol.74, pp.531-534, 2011.

22- 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.

23- N. Setoudeh and N.J. Welham Mechanochemical reduction of SrSO₄ by Mg, International Journal of Minerals Processing, Vol. 104-105, pp.49–52, 2012.

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

25- S. Begin-Colin, G. Le Caer, A. Mocellin and M. Zandona, "Polymorphic

Transformation of Titania Induced by Ball Milling", Philosophical Magazine Letters, Vol. 69, pp.1-7,1994.

26- R.Ren, Z.Yang, and L.L. Shaw, "Polymorphic Transformation and Powder Characteristics of TiO₂ During High Energy Milling", Journal of Materials Science, Vol. 35, pp.6015-6026, 2000.

۲۷- نادر ستوده، علی سعیدی، علی شفیعی و نیکلاس جی ولهام، "دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در شرایط آسیاکاری و بدون آسیاکاری"، مجله استقلال، سال ۲۵، شماره ۱، ص. ۲۰۷-۲۱۶، شهریور ۱۳۸۵.