

# احیاء کربومتالوترمی $TiO_2$ توسط Al و Si

عبداله حاج علیلو<sup>۱\*</sup>، مرتضی رحمانپور<sup>۲</sup> و علی سعیدی<sup>۳</sup>

۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خامنه، گروه مکانیک، تبریز، ایران

۲- عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خامنه، گروه مکانیک، تبریز، ایران

۳- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

\*e.hajaliluo@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۹/۳۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۲/۰۶)

## چکیده

در این تحقیق از روش سنتز احتراقی به همراه فعال‌سازی مکانیکی جهت تولید کاربید تیتانیم و نانوکامپوزیت‌های  $TiC-Al_2O_3$  و  $TiC-SiO_2$  با استفاده از روتیل به عنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت و از آلومینیوم و سیلیسیم به عنوان عامل احیاءکننده استفاده گردید. آسیاب کاری مخلوط‌های اولیه با نسبت استکیومتری به مدت زمان‌های ۸، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت در یک آسیاب سیاره‌ای- گلوله‌ای انجام شد. هنگامی که از آلومینیوم به عنوان عامل احیاءکننده استفاده شد، نتایج XRD نشان داد پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، واکنش بین  $Al/C/TiO_2$  به صورت احتراقی خود برقرار شروع شده و با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ ساعت واکنش کامل می‌شود. با اندازه‌گیری اندازه دانه‌های فاز  $TiC$  و  $Al_2O_3$  مشخص شد که متوسط اندازه دانه‌های هر دو فاز کمتر از ۲۸ نانومتر می‌باشند. نانوکامپوزیت  $TiC-Al_2O_3$  در نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده، در دماهای ۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد و مشاهده گردید که هیچ‌گونه تغییر فازی در ساختار به وجود نیامده و اندازه دانه‌ها در مقیاس نانو باقی ماندند. اما هنگامی که از سیلیسیم برای احیاء روتیل ( $TiO_2$ ) استفاده شد، نتایج XRD نشان داد حتی پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری اثری از پیک‌های کاربید تیتانیم بر روی نمودار پراش اشعه ایکس مشاهده نگردید و فقط از شدت پیک‌های سیلیسیم کاسته شده و به پهنای آنها افزوده شده است. پودرهای اکتیو شده در یک کوره لوله‌ای دارای اتمسفر کنترل شده در دماهای مختلف سنتز شد. سنتز نانوکامپوزیت  $TiC-SiO_2$  در نمونه‌های ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت و نتایج XRD نشان داد که با افزایش زمان آسیاب کاری به ۶۰ ساعت دمای سنتز به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده است.

## واژه‌های کلیدی:

سنتز احتراقی، آلیاژسازی مکانیکی، کاربید تیتانیم، نانوکامپوزیت  $TiC-SiO_2$  و  $TiC-Al_2O_3$ ، احیاء کربومتالوترمی.

## ۱- مقدمه

درجه سانتی‌گراد)، سختی زیاد، دانسیته کم ( $4/93 \text{ g/cm}^3$ )، مقاومت خوب به اکسیداسیون در دماهای بالا، استحکام کششی خوب (۵۰۰-۶۰۰ MPa)، تافنس شکست نسبتاً خوب ( $4-4/5 \text{ MPam}^{1/2}$ ) و پایداری حرارتی اشاره کرد [۱ و ۲].

کاربید تیتانیم با ساختار مکعبی مشابه NaCl، دارای خواص ویژه‌ای نسبت به سایر کاربیدها از جمله کاربید تنگستن می‌باشد که از جمله این خواص می‌توان به دمای ذوب بالا (حدود ۳۲۰۰

شده در ماده حین فرآیند فعال سازی مکانیکی واکنش شیمیایی با سرعت بیشتری انجام می شود، ثانیاً فعال سازی مکانیکی مخلوط های پودری، امکان سنتز احتراقی مخلوط های گرمای ضعیف را فراهم می سازد. ترکیب MA<sup>۱</sup> و SHS<sup>۲</sup> به طور مختصر MASHS<sup>۳</sup> نامیده می شود [۱۰ و ۱۱]. در این تحقیق برای تولید کاربید تیتانیم و کامپوزیت های آن از مواد اولیه ارزان قیمت روتیل و عوامل احیاء کننده فلزی (Al, Si) در دمای اتاق از روش MASHS که ترکیبی از سنتز احتراقی (SHS) و آلیاژ سازی مکانیکی (MA) است، استفاده شده است و همچنین اثر زمان آسیاب کاری و دمای سنتز بررسی شده است.

## ۲- روش تحقیق

در این تحقیق، از پودرهای دی اکسید تیتانیم (۹۹٪ و ۰/۸ میکرومتر)، گرافیت (۹۹/۹٪ و ۱ میکرومتر)، آلومینیوم (۹۹/۹٪ و ۴۵ میکرومتر) و سیلیسیم (۹۸/۵٪ و کمتر از ۱۰ میکرومتر) به عنوان ماده اولیه استفاده شد و آسیاب کاری مخلوط های اولیه در مدت زمان های ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت در یک آسیاب سیاره ای - گلوله ای پر انرژی و با سرعت چرخش ۶۰۰ rpm در دمای اتاق و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ انتخاب شد. در هر مرحله آسیاب کاری از ۵ گلوله از جنس فولاد به قطر ۷ میلی متر استفاده گردید. پس از آسیاب کاری، آزمایش پراش اشعه ایکس روی نمونه ها انجام شد و سپس هر یک از نمونه ها توسط قالب سنبه و ماتریس تحت فشار ۱۰۰ kg/Cm<sup>3</sup> به پلت های استوانه ای به قطر ۱۸ میلی متر تبدیل شدند و از کوره لوله ای با اتمسفر گاز آرگون جهت عملیات حرارتی نمونه ها استفاده شد. جهت شناسایی ترکیب فازی محصول حاصل شده از دستگاه دیفراکتومتر اشعه ایکس فیلیپس مدل Xpert-Mpd با پرتو Cu K<sub>α</sub> و طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگسترم استفاده شد. برای تعیین اندازه دانه ها و کرنش شبکه توسط رابطه زیر که به رابطه ویلیامسون - هال معروف است، استفاده شد [۱۲].

$$b \cos \theta = 0.9 \lambda / d + 2\eta \sin \theta \quad (1)$$

مطالعات نشان داده است که اضافه کردن ۳۰ تا ۴۰ درصد فاز TiC به زمینه مواد سرامیکی باعث بهبود تافنس، سختی و مقاومت به شوک حرارتی در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سانتی گراد و همچنین بهبود مقاومت به شروع و پیشرفت ترک می شود و کاربرد وسیعی در ساخت تیغه های برش دارد [۳]. علاوه بر این ذرات TiC مانع خوبی برای جابجایی و حرکت نابجایی ها است و می تواند دمای تبلور مجدد را افزایش داده و رشد دانه را به تأخیر بیاورد که در نتیجه باعث افزایش استحکام در دمای بالا گردد. بنابراین به عنوان ذرات تقویت کننده در کامپوزیت های زمینه سرامیکی و اکسیدی نیز کاربرد دارد [۲ و ۴].

به دلیل گرمای تشکیل نسبتاً بالا، سرامیک TiC عموماً توسط روش احیاء کربوترمی تیتانیا (TiO<sub>2</sub>) در دماهای بالا و فرآیندهای حالت مایع تهیه می گردد. در گذشته کامپوزیت های زمینه سرامیکی به وسیله مخلوط کردن مکانیکی پودرهای محصولات واکنش و سپس سینتر کردن آنها صورت می گرفت [۵، ۶ و ۷].

به هر حال، استفاده از این روش ها از نقطه نظر صنعتی، به دلیل نیاز به کوره دما بالا، محیط خلاء، زمان طولانی و انرژی بالا از دیدگاه اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و از این رو سعی شده است که کاربید تیتانیم و کامپوزیت های آن از فرآیند سنتز احتراقی به همراه آلیاژ سازی مکانیکی تولید گردد. فرآیند ساخت کاربید تیتانیم و کامپوزیت های آن به روش سنتز احتراقی، روشی بسیار جدید می باشد که طی چند دهه اخیر توسعه بسیار یافته است. اساس این فرآیند بر مبنای انجام یک واکنش گرمازا است که منجر به تولید کامپوزیت مورد نظر می گردد. از آنجا که این گونه واکنش ها از لحاظ حرارتی خود کفا بوده و نیازی به منبع حرارتی ندارند، این روش، روشی مناسب و بسیار اقتصادی در تولید مواد مرکب به حساب می آید [۸ و ۹]. در سال های اخیر مطالعات زیادی روی ترکیب سنتز احتراقی و فعال سازی مکانیکی انجام شده است. فعال سازی مکانیکی به دو دلیل مورد توجه است. اولاً به علت انرژی ذخیره

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده با آلومینیوم در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، هنگامی که از Al به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شد پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری پیک‌های مربوط به فاز TiO<sub>2</sub> و Al ناپدید شده و پیک‌های مربوط به فاز TiC و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> همراه با ترکیبات بین فازی Ti<sub>3</sub>Al و TiAl در نمودار پراش پرتو ایکس مشاهده گردید. با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ و ۶۰ ساعت، پهنای پیک‌های مربوط به فاز TiC و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> افزایش یافته و شدت آنها نقصان پیدا کرده است. این امر به علت ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه می‌باشد. در واقع انجام عملیات مکانیکی روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نابعایی‌ها در ذرات پودر می‌شود. تشکیل نابعایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تصادفی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آنها به صورت یک پیک پهن ظاهر می‌شود [۱۳].

ساختارهای نانوکریستالی، به خاطر انرژی زیاد ذخیره شده در مرز دانه‌شان از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند. رشد دانه قابل توجهی در چندین مواد نانوکریستال دیده شده است [۱۴]. به همین خاطر، به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای ۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، ملاحظه می‌شود در اثر حرارت دادن نمونه ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، پهنای پیک‌های TiC و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به مقدار جزئی کاهش یافته و رشد دانه قابل توجهی در این دما اتفاق

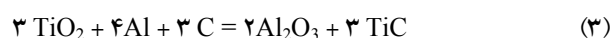
در این رابطه  $\eta$  کرنش شبکه،  $d$  اندازه متوسط دانه (nm)،  $\theta$  زاویه براگ و  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس (nm)  $\lambda = 0.154056$ ،  $b$  پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (بر حسب رادیان) پس از تصحیح خطای دستگاه می‌باشد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$b^2 = be^2 - bi^2 \quad (2)$$

در این رابطه  $be$  پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و  $bi$  پهنای پیک دستگاه می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

واکنش بین مخلوط پودری دی‌اکسید تیتانیم با آلومینیوم و گرافیت، همچنین با سیلیسیم و گرافیت به صورت زیر انجام می‌گیرد:



$$\Delta H_{298}^0 = -1071.57 \text{ KJ/mol}$$

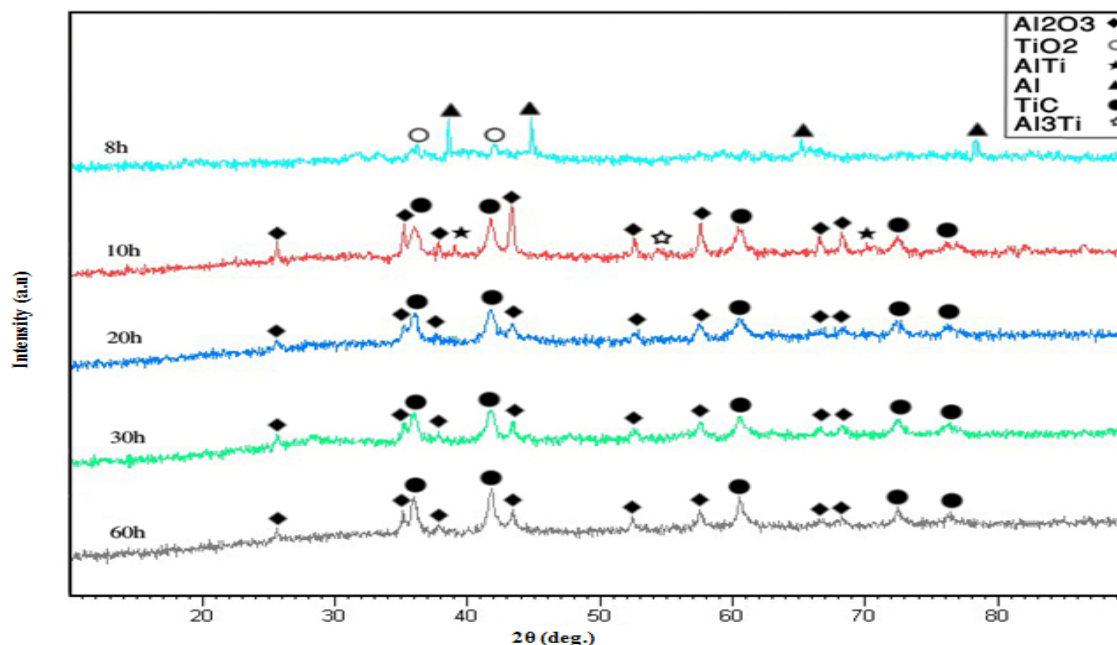
$$\Delta G_{298}^0 = -1035 \text{ KJ/mol}$$



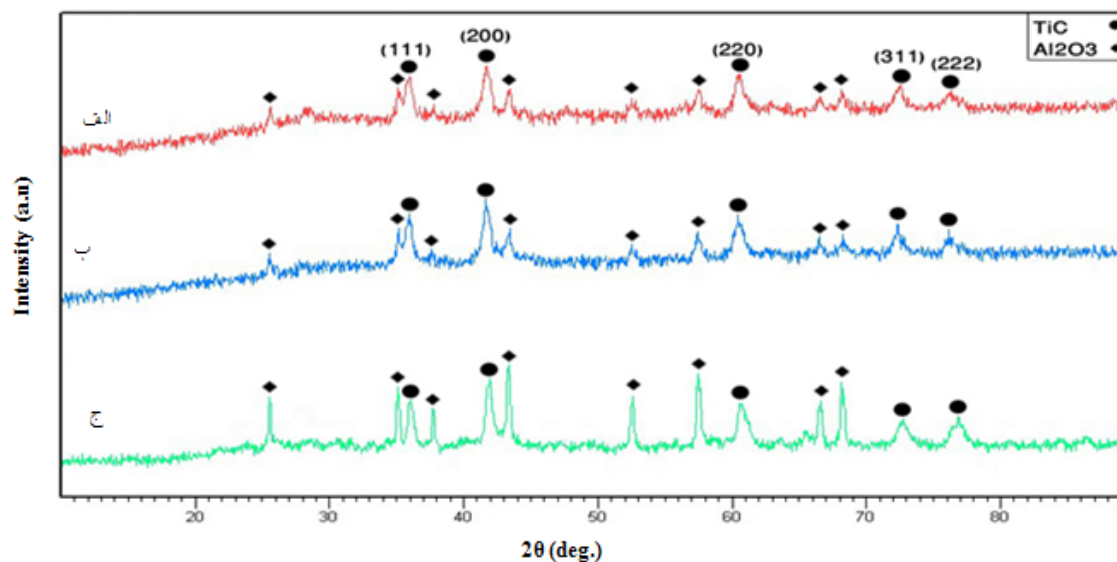
$$\Delta H_{298}^0 = -180.44 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -17624.7 \text{ KJ/mol}$$

طبق محاسبات ترمودینامیکی مشاهده می‌شود که تغییر انرژی آزاد هر دو واکنش منفی است که امکان‌پذیری واکنش‌ها را حتی در دمای اتاق تأیید می‌کند و مقدار منفی تغییر آنتالپی واکنش‌ها نیز نشان‌دهنده گرمازا بودن آنها می‌باشد. در صورتی که انرژی فعال‌سازی اولیه برای واکنش تأمین شود در اثر حرارت تولیدی واکنش می‌تواند به صورت خود برقرار تا انتها ادامه یابد. در واقع با آسیاب کاری، انرژی مکانیکی حاصل از برخورد ذرات و گلوله‌ها به ذرات پودر انتقال می‌یابد و پس از مدت زمان مشخصی از آسیاب کاری واکنش شروع می‌شود. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود واکنش‌های فوق بالقوه به صورت خودانتشاری قابل انجام هستند و تنها بایستی انرژی اکتیواسیون اولیه به صورت حرارتی یا مکانیکی تأمین شود.



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده در مدت زمان‌های ۸، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ ساعت.



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه، (الف): ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده و بدون آنیل، (ب): ۲۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۸۰۰°C به مدت یک ساعت و (ج): ۲۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۱۲۰۰°C به مدت یک ساعت.

حد نانو باقی مانده است و هیچ گونه تغییر فازی در نمونه‌های عملیات حرارتی شده، مشاهده نگردید. لذا می‌توان با قاطعیت ادعا کرد که واکنش در مرحله آلیاژسازی مکانیکی به طور کامل انجام شده است.

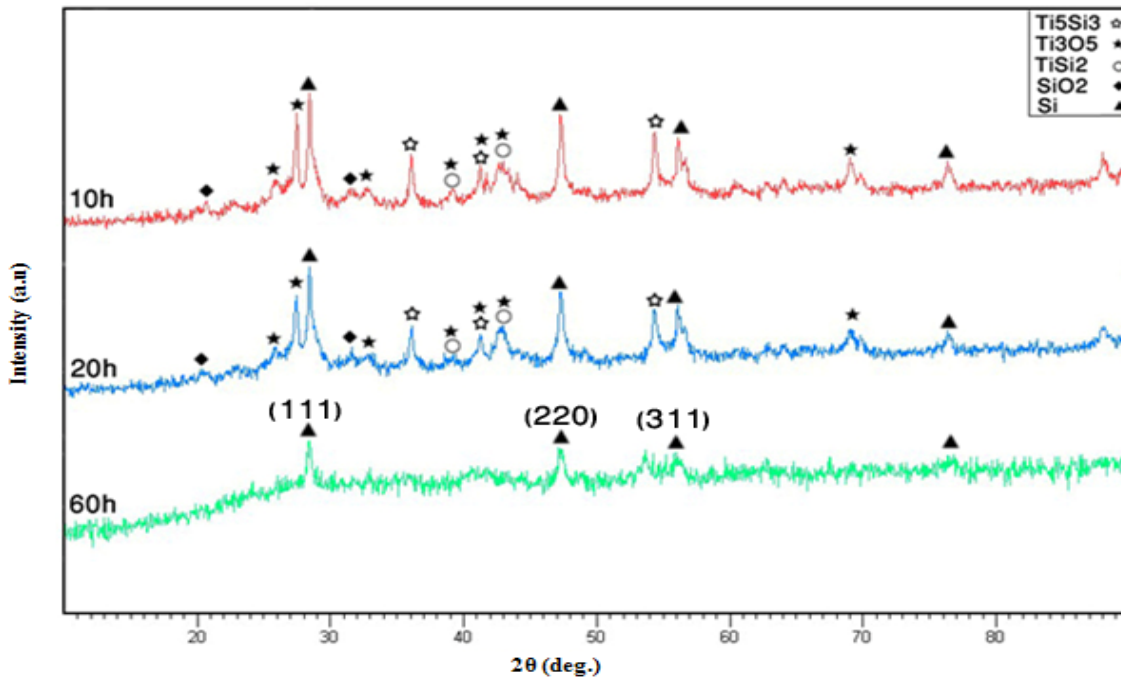
نیفتاده است. اما با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، گرچه پیک‌های  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و TiC با شدت بیشتری در الگوی پراش اشعه ایکس نمایان شده و اندازه دانه‌های TiC و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب به ۴۹ و ۶۳ نانومتر افزایش یافته ولی هنوز در

شکل (۴) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی که پس از فعال‌سازی مکانیکی در زمان‌های مختلف که در دماهای متفاوت سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری شده که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شده، پیک‌های مربوط به فاز TiC ظاهر گشته است و با توجه به عدم حضور پیک‌های Si و حضور پیک‌های  $SiO_2$ ، می‌توان گفت که مرحله احیاء به طور کامل انجام شده و واکنش SHS کامل شده است و کامپوزیت  $TiC-SiO_2$  تشکیل شده است. اما در نمونه‌های ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری شده که به ترتیب در دماهای ۹۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شده‌اند، مرحله احیاء انجام شده ولی واکنش SHS کامل نشده است. بنابراین برای تعیین حداقل دمای شروع سنتز، نمونه‌های ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری شده در دماهای ۱۰۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (به ترتیب) جهت سنتز در کوره لوله‌ای (تحت اتمسفر گاز آرگون) به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند که شکل (۵) الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس ملاحظه می‌شود که پیک‌های مربوط به TiC و  $SiO_2$  نمایان شده و کامپوزیت مورد نظر تشکیل شده است. نتایج به دست آمده از اثر فعال‌سازی مکانیکی روی SHS نشان می‌دهند که این فرآیند باعث کاهش دمای شروع واکنش<sup>۴</sup> می‌شود. با کاهش دمای شروع واکنش برای مخلوط‌های پودری، برای برخی ترکیبات تا حدود چند صد درجه باعث افزایش واکنش‌پذیری مخلوط‌ها می‌شود. میزان این اثر بستگی به ترکیب سیستم، طبیعت اجزاء واکنش‌دهنده‌ها، شرایط فعال‌سازی مکانیکی (زمان، شدت انرژی و نوع فعال‌کننده) دارد [۱۰ و ۱۱]. با مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت که در دماهای مختلف سنتز شده‌اند، ملاحظه می‌شود با افزایش زمان آسیاب‌کاری، دمای سنتز به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و همچنین اندازه دانه کاربید تیتانیم تشکیل شده در نمونه ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری شده کوچکتر از نمونه‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شده می‌باشد.

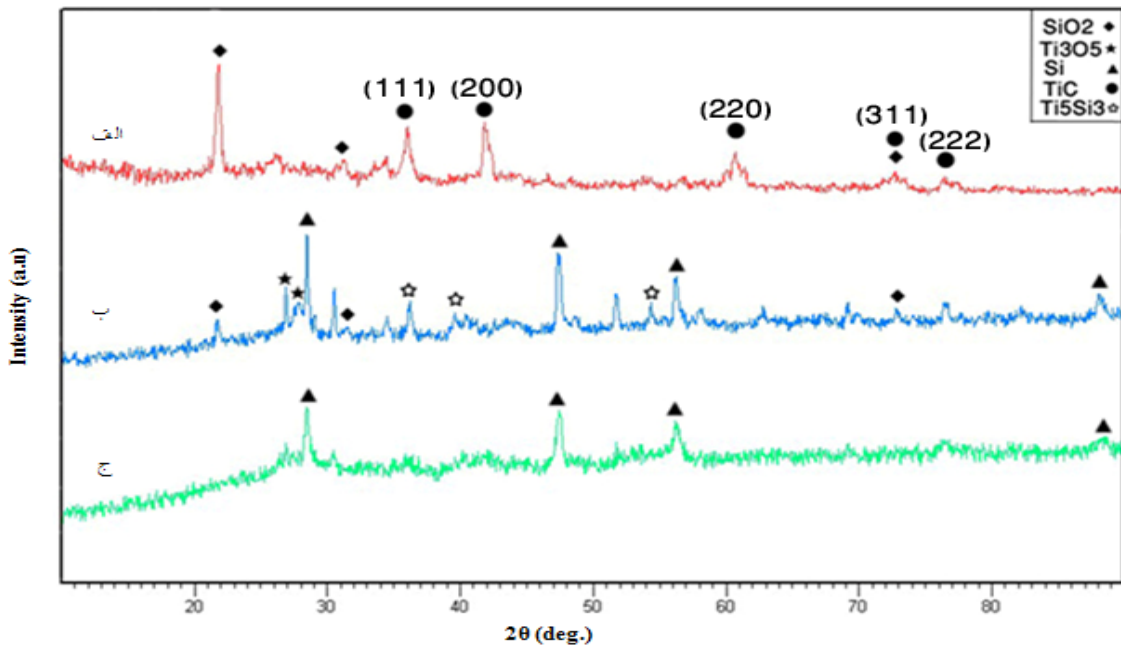
شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب‌کاری شده با سیلیسیم در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که از روی الگوی پراش اشعه ایکس ملاحظه می‌شود پس از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری پیک‌های مربوط به فازهای  $Ti_3O_5$  و  $Ti_2O_3$  دیده می‌شود که دلیل بر احیاء  $TiO_2$  به اکسیدهای با ظرفیت پایین است و همچنین عدم وجود Ti در ترکیب محصول بیانگر ترکیب آن با Si و تشکیل ترکیبات بین فلزی از قبیل  $Ti_5Si_3$  و  $TiSi_2$  است.

با افزایش زمان آسیاب‌کاری به ۲۰ ساعت، هیچ واکنش شیمیایی بین اجزاء صورت نگرفته و تنها از شدت آنها کاسته شده و به پهنای آنها اضافه شده است. علت این امر، حضور کرنش‌های ناهمگن در اثر فعال‌سازی مکانیکی و به وجود آمدن مرزهای فرعی در آن می‌باشد. با افزایش زمان آسیاب‌کاری به ۶۰ ساعت، فقط پیک‌های Si مشاهده می‌شود و بقیه پیک‌ها آمورف شده‌اند که دلیل آن را می‌توان مدت زمان زیاد آسیاب‌کاری دانست. تغییر اندازه دانه‌های Si بعد از ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری در حدود ۳ nm به دست آمد و همچنین پارامتر شبکه Si ضمن آسیاب‌کاری به دلیل افزایش دانسیته نواقص، افزایش یافت. ریز شدن اندازه دانه‌ها و افزایش تعداد نقص شبکه‌ای می‌تواند سنتیک واکنش را با فراهم کردن مسیر نفوذ کوتاه فراهم کند [۱۵].

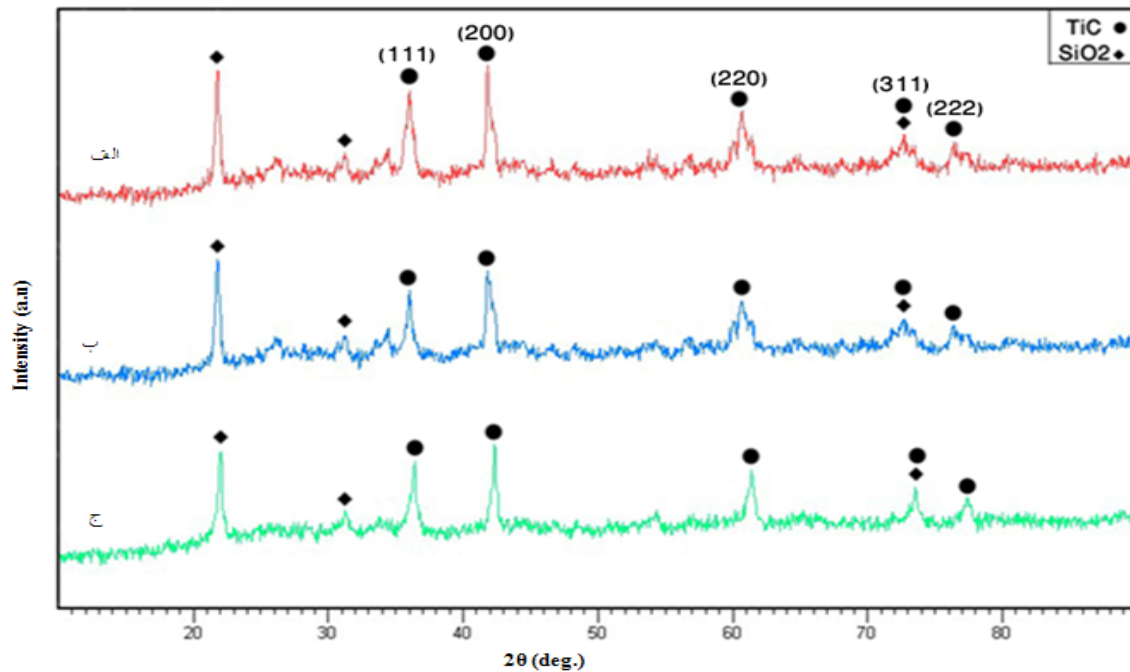
طی ۲۰ سال اخیر تحقیقات و کارهای زیادی روی ترکیب سنتز احتراقی و فعال‌سازی مکانیکی انجام شده است. دلیل این امر آن است که اولاً به علت انرژی ذخیره شده در ماده در طول فرآیند فعال‌سازی مکانیکی واکنش شیمیایی در سنتز احتراقی با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد و ثانیاً فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودرهای واکنش‌دهنده امکان سنتز احتراقی مخلوط‌های گرم‌مازای ضعیف را که در شرایط عادی محترق نمی‌شوند، فراهم می‌سازد. معمولاً برای چنین مخلوط‌هایی از پیش گرم کردن استفاده می‌شود. با انجام فعال‌سازی مکانیکی می‌توان مخلوط را بدون پیش گرم کردن محترق نمود [۱۰].



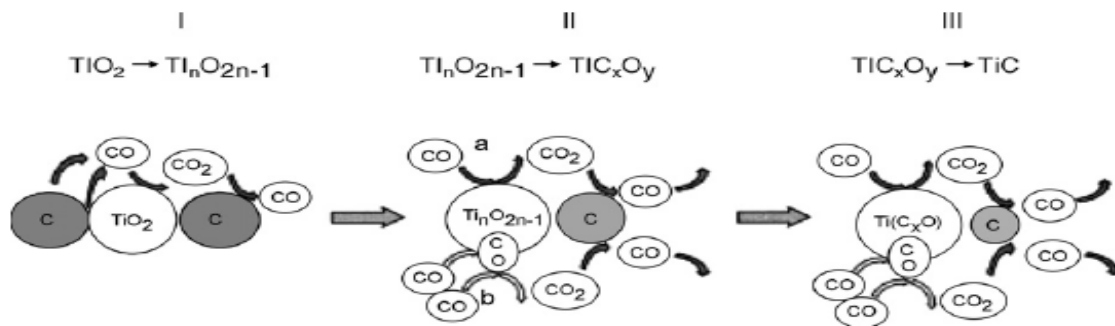
شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده با سیلیسیم در مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (الف): ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $1200^\circ C$ ، (ب): ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $950^\circ C$  و (ج): ۶۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $800^\circ C$ .



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (الف): ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $1200^\circ C$ ، (ب): ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $1000^\circ C$  و (ج): ۶۰ ساعت آسیاب کاری شده و سنتز در دمای  $900^\circ C$ .



شکل (۶): شماتیک مکانیزم احیاء کربوترمال روتیل [۱۵].

اما وقتی که ناخالصی‌هایی در مواد اولیه وجود داشته باشد مکانیزم احیاء ممکن است به صورت‌های دیگری انجام گیرد. پژوهش‌ها نشان داده است احیاء کربوترمیک دی‌اکسید تیتانیم از طریق تعدادی از اکسیدهای میانی به نام فازهای مگنلی پیش می‌رود که فرمول عمومی این فازها به صورت  $Ti_nO_{2n-1}$  است و با ادامه فرآیند احیاء از مقدار اکسیژن آنها کاسته شده تا در نهایت منواکسید تیتانیم (TiO) و پس از آن کاربید تیتانیم به دست آید. این اکسیدها مخلوطی از یون‌های تیتانیم با

مکانیزم احیاء کربوترمال  $TiO_2$  و تشکیل TiC را با توجه به شکل (۶) می‌توان در سه مرحله خلاصه کرد [۱۵]:  
 ۱- احیاء  $TiO_2$  به وسیله C و CO (که می‌تواند از واکنش کربن و اکسیژن موجود در سطح تشکیل شود) و سرانجام تشکیل اکسید تیتانیم با درجه اکسیژن پایین مانند  $Ti_3O_5$ .  
 ۲- جانشینی کربن به جای اکسیژن و تشکیل  $TiC_xO_y$ .  
 ۳- تشکیل TiC.

فازهای مگنلی پیش می‌رود که وجود فازهای مگنلی یکی از دلایل کند بودن احیاء کربوترمیک دی‌اکسید تیتانیم حتی در دماهای بالا است به طوری که در نمونه‌های آسیاب کاری نشده به زمان و دمای بالا نیاز است تا فازهای مگنلی احیاء شوند.

۴- در اثر کار مکانیکی در حین واکنش بین  $TiO_2$ ، Si و گرافیت، ترکیبات بین فلزی از قبیل  $TiSi_2$  و  $Ti_5Si_3$  تشکیل می‌گردند که به علت پایین بودن انرژی آزاد شده از تشکیل این ترکیبات، امکان انجام واکنش سنتز احتراقی ممکن نبوده و واکنش از پیش روی باز ایستاده است.

۵- بر خلاف آلومینیوم وقتی از Si به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شد حتی پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری هیچ مقدار کاربید تیتانیم مشاهده نگردید و فقط  $TiO_2$  آمورف شد.

۶- نتایج نشان داد دمای شروع سنتز با افزایش زمان آسیاب کاری به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و در نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده به دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و در نمونه‌های ۶۰ ساعت آسیاب کاری شده به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده است. همچنین از روی پهنای پیک‌های الگوی پراش اشعه ایکس، دیده شد که اندازه دانه‌های TiC تولید شده در حد نانو می‌باشد.

## ۵- مراجع

- [1] L. N. Mihailescu and M. L. Degiorgio, "Direct Carbide Synthesis by Multipulse Excimer Laser Treatment of Ti Samples in Ambient  $CH_4$  Gas at Super Atmospheric Pressure", J. Apply. Phys., Vol. 75, No. 10, pp. 5286-5294, 1994.
- [2] E. K. Storms, "The Refractory Carbide", Academic Press Inc, pp. 1-17, 1967.
- [3] P. Schwarzkooff, R. Kieffer, W. Leszynski and F. Benesovsky, "Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides and Silicides", The Macmillan Company, New York, 1953.
- [4] K. Nuilek, N. Memongkol and S. Niyomwas, "Production of Titanium Carbide from Ilmenite", Journal of Materials Science, Vol. 30, pp. 3083-3093, 2008.
- [5] G. B. Schaffer and P. G. McCormick, "Displacement Reactions During Mechanical Alloying", Metallurgical Transaction 21, pp. 2789-2794, 1990.

ظرفیت‌های سه و چهار هستند که با کاهش مقدار n، مقدار تیتانیم سه ظرفیتی افزایش می‌یابد [۲، ۱۶ و ۱۷].

هنگامی که از Si به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شد، مکانیزم واکنش سنتز را می‌توان این طوری بیان کرد:



این واکنش‌ها به دلیل  $\Delta G$  منفی انجام‌پذیر هستند و همچنین به دلیل  $\Delta H$  منفی گرمازا می‌باشند. اما هنگامی که از Al به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شد، مکانیزم واکنش مکانوشیمیایی را این طوری می‌توان بیان کرد که در اثر برخورد ذرات پودری با گلوله‌ها و محفظه آسیاب، با افزایش دمای بین ذرات، ابتدا پودر آلومینیوم ذوب شده و پس از در بر گرفتن ذرات  $TiO_2$ ، شروع به واکنش دادن با آن می‌نماید و گرمای آزاد شده از این واکنش، انرژی فعال‌سازی لازم برای واکنش بین Ti و C را فراهم می‌کند. نتایج XRD نشان می‌دهند که هنگام واکنش اکسید تیتانیم و آلومینیوم، تیتانیم فلزی و اکسید آلومینیوم تنها محصولات واکنش نیستند و ترکیبات بین فازی مانند  $Ti_3Al$  نیز تشکیل می‌گردند که گرمای حاصل از تشکیل آنها سبب رسیدن درجه حرارت مخلوط به دمای لازم برای انجام واکنش میان Ti و C می‌شود و منجر به تشکیل TiC می‌شود.

## ۴- نتیجه‌گیری

۱- روش آلیاژسازی مکانیکی همراه با سنتز احتراقی روشی مطلوب برای تولید نانو کامپوزیت‌های  $TiC-SiO_2$  و  $TiC-Al_2O_3$  از ماده اولیه ارزان قیمت روتیل می‌باشد.

۲- نتایج XRD نشان داد پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری واکنش بین  $Al/C/TiO_2$  به صورت احتراقی خود برقرار شروع شده و با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ ساعت واکنش کامل می‌شود و با ادامه زمان آسیاب کاری به ۶۰ ساعت اندازه دانه‌ها ریزتر می‌شود.

۳- وقتی که از Si به عنوان ماده احیاء کننده استفاده شد. احیاء دی‌اکسید تیتانیم از طریق تعدادی از اکسیدهای میانی به نام



- [14] E. Hellstern and W. L. Johnson, "Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling", Metallurgical Transactions, Vol. 21, pp. 23-33, 1990.
- [15] M. Razavi and M. Rahimpour, "Synthesis of TiCnanocomposite Powder From Impure TiO<sub>2</sub> and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 460, pp. 694-698, 2008.
- [۱۶] ن. ستوده و ع. سعیدی، "احیاء کربوترمیک دی اکسید تیتانیم به کمک فرآیند مکانوشیمیایی"، پایان نامه دکتری مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهار ۱۳۸۴.
- [17] R. Koc and J. S. Folmer, "Carbothermic Synthesis of Titanium Carbide Using Ultrafine Titania Powder", Journal of Materials Science, Vol. 32, pp. 3101-3111, 1997.
- [6] Q. Fan, H. Chai and Z. Jin, "Mechanism of Combustion Synthesis of TiC-Fe Cermet", Journal of Materials Science, Vol. 34, pp. 115-122, 1999.
- [7] A. Saidi, A. Chrysanthou, J. V. Woodc and J. L. F. Kellied, "Preparation of Fe-TiC Composites by The Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis", Ceramics International, Vol. 23, pp. 185-189, 1997.
- [8] A. G. Merzhanov, "The Chemistry of Self-Propagating High Temperature Synthesis", Journal of Material Chemistry, Vol. 14, pp. 1779-1786, 2004.
- [9] H. C. Yi and J. J. Moore, "Review Self-Propagating High Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Compacted Materials", Journal of Materials Science, Vol. 25, pp. 1159-1168, 1990.
- [10] M. A. Korchagin and N. Z. Lyakhov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Mechanoactivated Compositions", Russian Journal of Physical Chemistry B, Vol. 2, No. 1, pp. 77-82, 2008.
- [11] N. A. Kochetov, N. F. Shkodich and A. S. Rogachev, "Effect of Some Mechanical Activation Parameters on the SHS Characteristics", Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Vol. 72, No. 8, pp. 1059-1061, 2008.
- [12] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram", Acta Metal, Vol. 1, pp. 231-239, 1953.
- [13] J. Wang, "In-Situ Production of Fe-TiC Composite", Materials Letters, Vol. 61, pp. 4393-4395, 2007.

## ۶- پی نوشت

- 1- Mechanical Activation
- 2- Self-Propagation High-Temperature Synthesis
- 3- Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis
- 4- Ignition Temperature