

## دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در شرایط آسیاکاری و بدون آسیاکاری

نادر ستوده\*، علی سعیدی\*\*، علی شفیع\*\*\* و نیکلاس جی. ولهام\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

بخش متالورژی استخراجی، دانشگاه مرداک، استرالیای غربی، پرت

(دریافت مقاله: ۸۴/۲/۳ - دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۱/۲۹)

**چکیده** - در این تحقیق دگرگونی فازی آناتاز به روتیل توسط عملیات حرارتی و آسیاکاری بررسی شد. فرایند آسیاکاری در دو نوع آسیا (آسیای سیاره‌ای و تاملر) با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰ و در زمانهای گوناگون (۲ تا ۴۸ ساعت) انجام شد. همچنین تعدادی آزمایش بر روی نمونه های آسیاکاری نشده در کوره لوله‌ای در دما و زمانهای گوناگون انجام شد. نتایج به دست آمده از آزمایشها نشان داد که دگرگونی آناتاز به روتیل در نمونه های آسیاکاری نشده بسیار کند است به طوری که در دمای ۹۸۰ درجه سانتیگراد پس از گذشت ۴۸ ساعت، دگرگونی کامل شد در حالی که در نمونه های آسیاکاری شده، سرعت دگرگونی بیشتر بود. انرژی اکتیواسیون دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در نمونه هایی که آسیاکاری نشده بودند، ۴۴۰ کیلوژول بر مول به دست آمد. آزمایشهای گوناگون نشان داد سرعت دگرگونی در آسیای سیاره‌ای بیشتر از آسیای تاملر است، به طوری که در آسیای سیاره‌ای بعد از گذشت ۱۶ ساعت، دگرگونی تقریباً کامل می‌شود اما در آسیای تاملر پس از گذشت ۴۸ ساعت دگرگونی کامل نشد و مقداری فاز آناتاز در نمونه موجود بود. نتایج XRD نشان داد که دگرگونی آناتاز به روتیل در هر دو نوع آسیا، از طریق فازمییانی سریلانکیت انجام می‌شود در حالی که این فاز در نمونه هایی که آسیاکاری نشده بودند، مشاهده نشد.

واژگان کلیدی: آسیاکاری، آناتاز، دگرگونی، دی اکسید تیتانیم، روتیل، سریلانکیت

## Study of Anatase-to-Rutile Phase Transformation in Milled and Unmilled Samples

N. Setoudeh, A. Saidi, A. Shafyei and N. J. Welham

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology  
Department of Extractive Metallurgy, Murdoch University, West Australia, Perth

**Abstract:** *Anatase-to-rutile phase transformation was studied in milled and unmilled samples. Ball milling was carried out in two types of ball mills, planetary and tumbler, with a ball-to-powder ratio of 40:1 over 2-48 hours. First, the unmilled samples*

\*\*\* - استادیار

\*\* - استاد

\* - دانشجوی دکتری

were heated in the furnace at various temperatures for different periods of time. The results revealed that the anatase-to-rutile transformation completed at 980 °C after 48 hours. The rate of transformation in milled samples was greatly higher than that of unmilled ones. Activation energy in unmilled samples was about 440 kJ/mol. The rate of transformation in the planetary ball mill was higher than that in tumbler mill. In the former, transformation almost finished after 16 hours of milling while in the latter, it did not finish even after 48 hours. XRD results revealed that the transformation proceeds through an intermediate srilankite phase in all milled samples. However, srilankite was not observed in the unmilled samples.

**Keywords:** Ball milling, Anatase, Transformation, Titanium dioxide, Rutile, Srilankite

## ۱- مقدمه

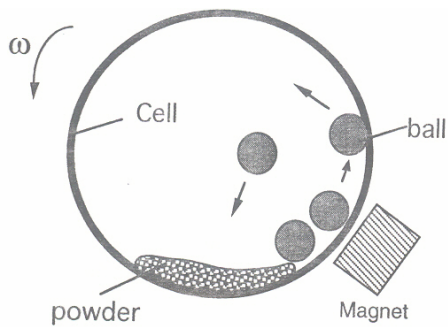
تاکنون پژوهشهای گوناگونی در رابطه با دگرگونی آناتاز به روتیل در شرایط آسیاکاری به منظور شناخت مسیر دگرگونی و چگونگی تشکیل فاز سریلانکیت انجام شده اما مقایسه‌ای بین آسیاهای گوناگون انجام نشده است [۴-۹]. با توجه به اینکه نمونه دی اکسیدتیتانیم استفاده شده در این پژوهش آناتاز خالص بود، در نتیجه در ابتدا دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در اثر گرم کردن بررسی تا دمای آغاز دگرگونی تعیین و انرژی اکتیواسیون دگرگونی به دست آید سپس با انجام عملیات آسیاکاری در دو نوع آسیای سیاره‌ای و تامبلر، فرایند دگرگونی بررسی شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

پودر دی اکسیدتیتانیم با خلوص ۹۹ درصد از شرکت (Kotiox KA-100, Hankook) کره جنوبی تهیه شد. آنالیز XRD نشان داد که دی اکسید تیتانیم کاملاً به صورت فاز آناتاز است. آنالیز دانه بندی که توسط دستگاه آنالیز اندازه ذره<sup>۳</sup> (میکروتک<sup>۴</sup> مدل SRA150) انجام شد، نشان داد که ۹۹ درصد ذرات آناتاز اندازه‌ای در حدود ۳-۱/۸ میکرون دارند. برای بررسی دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در دماهای گوناگون و تعیین دمای آغاز دگرگونی، نمونه‌هایی از دی اکسیدتیتانیم در دما و زمانهای گوناگون درون یک بوتله آلومینایی در یک کوره لوله ای تحت هوای ساکن حرارت داده شدند. پس از سرد شدن نمونه‌ها در هوا، تحلیل فاز توسط دستگاه XRD (فیلیپس، مدل X'Pert، Cu - K $\alpha$ ) انجام شد. درصد فاز روتیل در نمونه‌ها با اندازه گیری شدت نسبی پیکهای اصلی آناتاز و روتیل، از معادله (۱) تعیین شد [۱۰]:

دی اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) در طبیعت به سه صورت بلوری آناتاز (تراگونال)، روتیل (تراگونال) و بروکایت<sup>۱</sup> (اورتورومبیک) یافت شده است. آناتاز و بروکایت در دما و فشارهای کم پایدارند در حالی که روتیل پایدارترین حالت بلوری است. آناتاز و بروکایت در دمای اتاق نیمه پایدارند و در اثر افزایش دما یا فشار به حالت بلوری روتیل تبدیل می‌شوند [۱ و ۲]. به منظور شناخت کینتیک دگرگونی فازی آناتاز به روتیل، پژوهشهای متعددی در سالهای گذشته انجام شده است. هدف از این پژوهشها علاوه بر شناخت مسیر دگرگونی، مطالعه عوامل موثر بر سرعت و نحوه انجام دگرگونی بوده است. نتایج پژوهشهای پژوهشگران نشان داده است دمای آغاز این دگرگونی تابع عوامل مختلفی از جمله ناخالصیهای موجود در آناتاز، میزان انحراف اکسیدتیتانیم از حالت استوکیومتری، اندازه ذرات آناتاز، اتمسفر کوره، روش تولید اکسیدتیتانیم از کانی ایلمنیت و ... است. از این رو، پژوهشگران محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را به عنوان دمای آغاز این دگرگونی ذکر کرده اند [۲ و ۳].

علاوه بر سه حالت بلوری بالا، یک حالت دیگر که ساختار بلوری اورتورومبیک (PbO -  $\alpha$ ) دارد، مشاهده شده است. این ساختار به نام سریلانکیت<sup>۲</sup> یا (TiO<sub>2</sub>-II) معروف است و در طبیعت مشاهده نشده است [۴-۶]. آزمایشهای گوناگون نشان داده اند که این ساختار می‌تواند از هر سه حالت بلوری دی اکسیدتیتانیم در فشارهای بالا به دست آید [۴ و ۷]. این ساختار در فرایند آسیاکاری آناتاز و هنگام دگرگونی آناتاز به روتیل به صورت یک فازمیانگ مشاهده شده است [۴-۹].



(ب)



(الف)

شکل ۱- الف) آسیای سیاره‌ای موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان،

ب) طرحی از آسیای تامبلر موجود در دانشگاه مرداک استرالیا

پارامغناطیسی دارد در حالی که گلوله‌ها فرومغناطیس‌اند. در این آسیا از محفظه‌هایی به حجم داخلی ۸۰، ۳۶۵ و ۱۰۰۰ میلی لیتر می‌توان استفاده کرد. در این نوع آسیا، حرکت گلوله‌ها توسط میدان مغناطیسی اطراف محفظه کنترل می‌شود. شدت و جهت میدان قابل کنترل است. سرعت حرکت آسیا متناسب با شدت میدان مغناطیسی اطراف محفظه‌ها تعیین می‌شود. در کلیه آزمایش‌های انجام شده از محفظه‌ای به حجم داخلی ۳۶۵ میلی لیتر، سرعت ۱۶۵ دور در دقیقه و نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰ استفاده شد. در این نوع آسیا نمونه‌ها از ۲ تا ۴۸ ساعت آسیاکاری شدند. پس از پایان آزمایش‌های آسیاکاری و خالی کردن محفظه آسیا، تغییرات انجام شده در نمونه‌ها توسط دستگاه XRD بررسی شد.

### ۳- نتایج

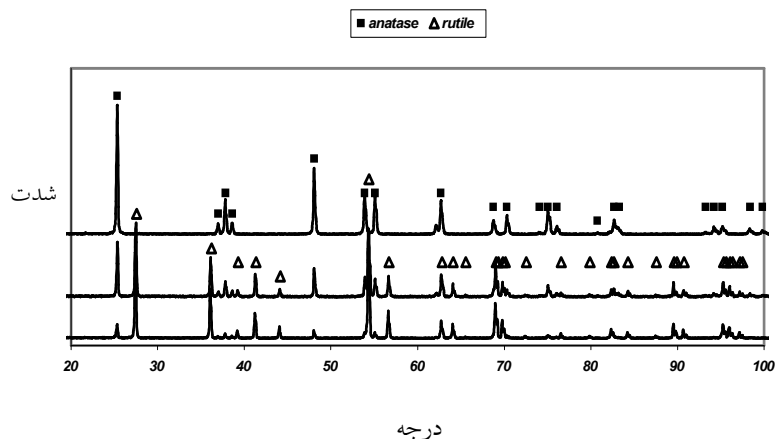
**الف- بررسی دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در اثر گرم کردن**  
آزمایش‌های اولیه نشان داد در دمای کمتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد هیچ تغییر فازی حتی پس از ۴۸ ساعت رخ نمی‌دهد. از این رو، نمونه‌ها در محدوده دمایی ۹۰۰ تا ۹۸۰ درجه سانتیگراد و در زمانهای ۴ تا ۴۸ ساعت گرم شدند. جدول (۱) درصد فاز روتیل تشکیل شده در اثر گرم کردن در دماها و

$$X_R = \frac{1}{\left[1 + 1.26 \left(\frac{I_A}{I_R}\right)\right]} \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $I_A$  شدت نسبی پیک اصلی آناتاز در زاویه  $2\theta$  (مربوط به صفحه (۱۰۱)،  $d = 0.352 \text{ nm}$ ) و  $I_R$  شدت نسبی پیک اصلی روتیل در زاویه  $2\theta$  (مربوط به صفحه (۱۱۰)،  $d = 0.3247 \text{ nm}$ ) است [۱۰ و ۱۰-۴].

آزمایش‌های آسیاکاری در دو نوع آسیا انجام شد. آسیای نوع اول، آسیای سیاره‌ای ساخت شرکت فرایزوش زاینده رود اصفهان، مدل (FP<sub>۲</sub>) بود، شکل (۱-الف). این آسیا دارای محفظه‌ای به حجم ۱۲۰ میلی لیتر است. جنس محفظه آسیا، فولاد ابزار (۱۳٪ کروم، ۲٪ کربن، سختی ۶۰ راکول C) و گلوله‌ها از جنس فولاد بلبرینگ (سختی ۵۵ راکول C) است. نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰ و زمانهای آسیاکاری ۲ تا ۲۴ ساعت در این نوع آسیا آزمایش شد. سرعت چرخش محفظه آسیا در تمامی آزمایش‌ها، ۶۰۰ دور در دقیقه بود.

آسیای نوع دوم از نوع تامبلر بود که توسط کالکا [۱۱] در استرالیا طراحی شده است. شکل (۱-ب) طرحی از آن را که در دانشگاه مرداک استرالیا موجود است، نشان می‌دهد. در این نوع آسیا، محفظه از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ و گلوله‌های آسیا فولاد زنگ نزن ۴۲۰C هستند. محفظه آسیا خاصیت



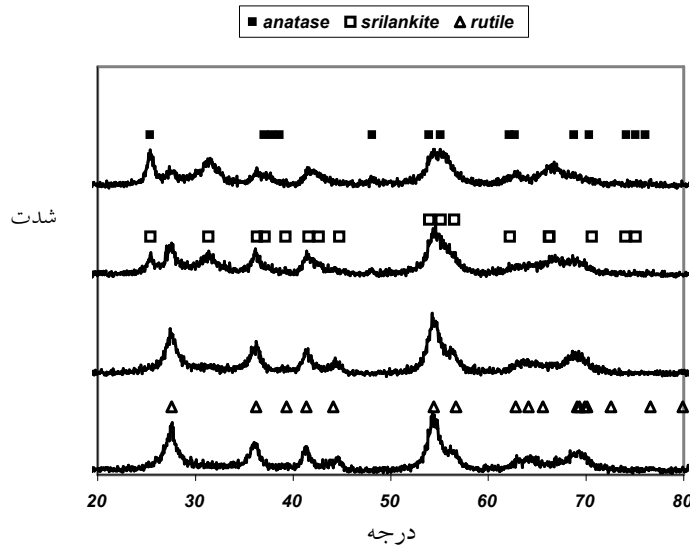
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های آناتاز پیش و پس از گرم کردن، به ترتیب از بالا به پایین نمونه آناتاز پیش از گرم کردن، نمونه A۸ و نمونه A۱۱

جدول ۱- درصد وزنی فاز روتیل تشکیل شده ناشی از گرم کردن نمونه های آناتاز در دماها و زمانهای گوناگون

کد نمونه	درصد وزنی روتیل	زمان (ساعت)	دما °C
A۱	۲	۴	۹۰۰
		۲۴	
		۴۸	
A۴	۱۰	۴	۹۳۰
		۲۴	
		۴۸	
A۷	۱۷	۴	۹۵۰
		۲۴	
		۴۸	
A۱۰	۶۴	۴	۹۸۰
		۲۴	
		۴۸	
A۱۲	۹۷	۴	۹۸۰
		۲۴	
		۴۸	

صفحات (۱۰۱) و (۲۰۰) است، مشاهده می‌شود. در نمونه‌های A۸ و A۱۱، شکل (۲)، شدت پیکهای اصلی آناتاز کاهش یافته اما شدت نسبی پیکهای روتیل در حال افزایش است. با افزایش دما از ۹۵۰ به ۹۸۰ درجه سانتیگراد، شدت پیک اصلی روتیل بر اساس معادله (۱)، درصد فاز روتیل در نمونه‌های فوق به ترتیب صفر، ۵۵ و ۹۰ درصد به دست آمد. در نمونه های فوق اثری از سریلانکیت مشاهده نشد.

زمانهای مختلف را نشان می‌دهد. مطابق این جدول در دمای ۹۸۰ درجه سانتیگراد و زمان ۴۸ ساعت (نمونه A۱۲) در حدود ۹۷ درصد روتیل تشکیل شده است. بر اساس جدول (۱) مشخص می‌شود برای تکمیل دگرگونی آناتاز به روتیل، به زمان زیاد و دماهای بالا نیاز است. شکل (۲) الگوی تفرق اشعه X نمونه آناتاز (قبل از گرم کردن در کوره) و نمونه‌های A۸ و A۱۱ را نشان می‌دهد. در شکل (۲) پیکهای اصلی آناتاز در زاویه های  $2\theta = 25/3$  و  $2\theta = 48/09$  درجه که به ترتیب مربوط به



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X برای نمونه های آناتاز آسیاکاری شده در آسیای سیاره ای با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰، به ترتیب از بالا به پایین ۲، ۴، ۱۶ و ۲۴ ساعت آسیاکاری

مقدار انرژی اکتیواسیون در حدود ۴۴۰ کیلو ژول بر مول به دست آمد. پژوهشگران، مقدار انرژی اکتیواسیون دگرگونی فازی آناتاز به روتیل را بیش از ۳۷۷ کیلوژول بر مول گزارش کرده اند [۱۲-۱۴ و ۲]. با این حال تاکنون عدد دقیقی برای این دگرگونی گزارش نشده است زیرا همان طور که در مقدمه بیان شد، عوامل گوناگونی بر این دگرگونی تاثیر دارد. به عنوان مثال در نمونه های نانوکریستالی آناتاز، انرژی اکتیواسیون به ۲۰۰ کیلوژول بر مول کاهش می یابد [۱۴] و یا در پژوهشهایی که از نمونه های آناتاز دارای ۵ درصد روتیل استفاده شده بود، مقدار انرژی اکتیواسیون ۴۱۸ کیلوژول بر مول گزارش شد [۲]. روشن است که وجود روتیل به عنوان یک عامل جوانه زا، نقش مهمی در کاهش انرژی اکتیواسیون دارد. در هر حال مقدار انرژی اکتیواسیون به دست آمده، نزدیک به محدوده سایر پژوهشگران است اما به دلیل پراکندگی داده ها و اختلاف در شرایط نمونه آناتاز اولیه، تاکنون عدد دقیقی برای انرژی اکتیواسیون دگرگونی آناتاز به روتیل گزارش نشده است.

#### ب- بررسی دگرگونی هنگام آسیاکاری

شکل (۳) الگوی تفرق نمونه B1 که در زمانهای گوناگون آسیاکاری شده است را نشان می دهد. با افزایش زمان آسیاکاری

برای محاسبه انرژی اکتیواسیون دگرگونی آناتاز به روتیل، از مدل های گوناگونی استفاده شد تا مدلی که با اعداد موجود در جدول (۱) تطابق خوبی نشان دهد، به دست آید. پژوهشهای گوناگون نشان داده است که دگرگونی آناتاز به روتیل از مدل هسته گذاری و رشد تبعیت می کند اما نوع مدل منطبق، بستگی به شرایط نمونه آناتاز اولیه (خلوص، اندازه ذرات، روش تولید و ...) دارد [۱۲-۱۴]. از میان مدل های گوناگون، مدل هسته گذاری انفرادی به همراه رشد سریع<sup>۵</sup>، معادله (۲)، استفاده شد [۱۲-۱۴].

$$\text{Ln}(1 - \alpha) = Kt \quad (2)$$

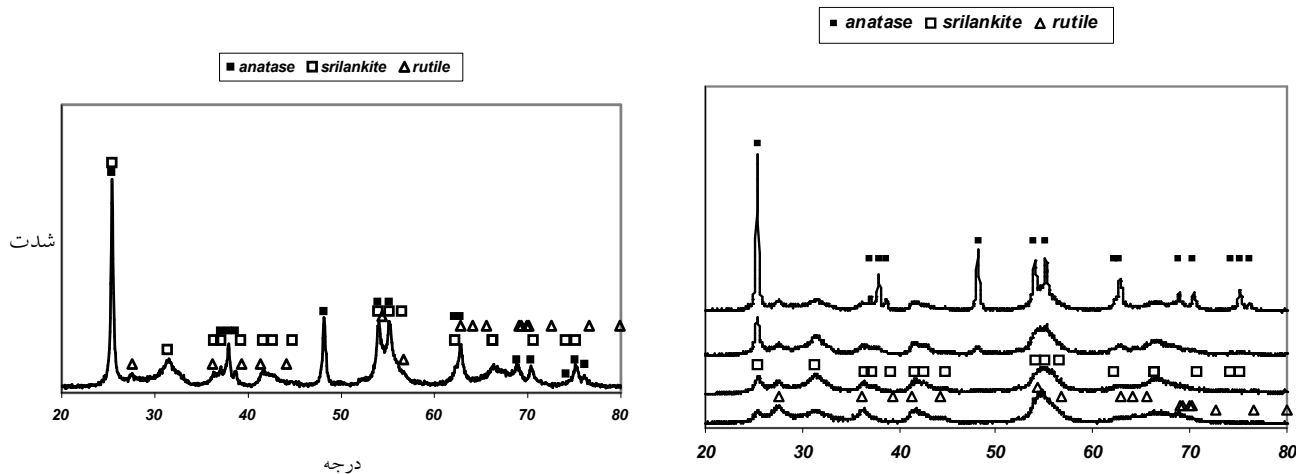
در معادله (۲)،  $\alpha$  درصد فاز روتیل تشکیل شده در دما و زمان معین،  $t$  زمان بر حسب ساعت و  $K$  ثابت سرعت است. استفاده از این مدل در دماهای ۹۳۰، ۹۵۰ و ۹۸۰ درجه سانتیگراد، تطابق خوبی را نشان داد. به طوری که مقدار  $R^2$  در دماهای مورد نظر بیش از ۰/۹۹ بود. اما مقدار  $R^2$  در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برابر با ۰/۹۸۳۱ بود که نشان دهنده تطابق کم در این دما است. سایر مدلها تنها در یک دما یا حداکثر دو دما تطابق ۰/۹۹ داشتند از این رو استفاده نشدند. با استفاده از معادله آرنیوس، و رسم نمودار  $\text{Ln}K$  بر حسب  $1/T$  (  $T$  دما بر حسب کلوین است) می توان انرژی اکتیواسیون را برای اعداد جدول (۱) به دست آورد. بر این اساس،

از ۲ به ۲۴ ساعت، شدت پیکهای اصلی آنتاز کاهش یافته اما شدت پیکهای روتیل به آهستگی افزایش می‌یابد. در این شکل پیک اصلی فاز سریلانکیت در زاویه  $(2\theta = 31/3^\circ)$  (مربوط به صفحه (۱۱۱)،  $d = 0/285 \text{ nm}$ ) در زمانهای میانی آسیاکاری مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری از شدت آن کاسته و بعد از ۱۶ ساعت تقریباً حذف شده است. آشکار شدن فاز سریلانکیت در زمانهای میانی آسیاکاری در نتایج سایر پژوهشگران مشاهده شده است اما زمان آغاز تشکیل فاز سریلانکیت و یا پایان دگرگونی تابع نوع آسیا، نسبت وزنی پودر به گلوله و یا سرعت چرخش محفظه آسیا است [۴-۸]. به عنوان مثال، در آزمایشهایی که توسط بگین<sup>۶</sup> در یک آسیای سیاره‌ای با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰ انجام شد، پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری نشانه‌های فاز سریلانکیت مشاهده شد. او از محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن برای آسیاکاری استفاده کرد [۴]. بگین در آزمایشهای خود نشان داد که جنس محفظه و گلوله‌ها آسیا تاثیر زیادی در سرعت تشکیل فازها و دگرگونی آنتاز به روتیل دارد [۵ و ۶]. در آزمایشهای رن<sup>۷</sup> که با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۶۰ در آسیای آتریاتور<sup>۸</sup> انجام شد، پس از ۱/۵ ساعت آسیاکاری نشانه‌های فاز سریلانکیت ظاهر شد روشن است که تغییر نوع آسیا عامل مهمی در سرعت دگرگونی است [۷].

در زمانهای آغازین آسیاکاری، در محدوده زاویه  $2\theta = 54-55^\circ$ ، دو پیک نزدیک به هم وجود دارد که مربوط به روتیل و سریلانکیت است. پس از گذشت ۱۶ ساعت از زمان آسیاکاری، این دو پیک به یک پیک تبدیل شده‌اند. پس از ۲۴ ساعت آسیاکاری در زاویه  $2\theta = 54^\circ$ ، پیک روتیل به روشنی مشاهده می‌شود. این مسئله به همراه کاهش تدریجی شدت نسبی پیک اصلی سریلانکیت، نشان می‌دهد دگرگونی در فرایند آسیاکاری از طریق فاز میانی سریلانکیت پیش می‌رود. الگوی تفرق نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاکاری، پهنای پیکها زیاد می‌شود که این مسئله نشان دهنده ریز شدن اندازه کریستالیتهاست. اندازه کریستالیتها با استفاده از معادله دبای

شرر<sup>۹</sup> [۱۵] توسط پیک اصلی فاز روتیل محاسبه شد. نتایج نشان داد که بعد از ۲۴ ساعت آسیاکاری اندازه کریستالیتهای روتیل به حدود ۲۰ نانومتر می‌رسد. پس از ۱۶ ساعت اثری از فازهای آنتاز و سریلانکیت دیده نمی‌شود و نمونه به روتیل تبدیل شده است. با افزایش زمان آسیاکاری به ۲۴ ساعت، تغییر چندانی در شکل پیکها مشاهده نمی‌شود در این حالت پیکهای اصلی روتیل وجود دارند اما پهنای پیکها زیاد است. بنابراین دگرگونی که در اثر گرم کردن در دمای ۹۸۰ درجه سانتیگراد پس از ۴۸ ساعت تقریباً کامل می‌شود، در شرایط آسیاکاری در دمای اتاق، پس از گذشت زمان ۱۶ ساعت کامل می‌شود.

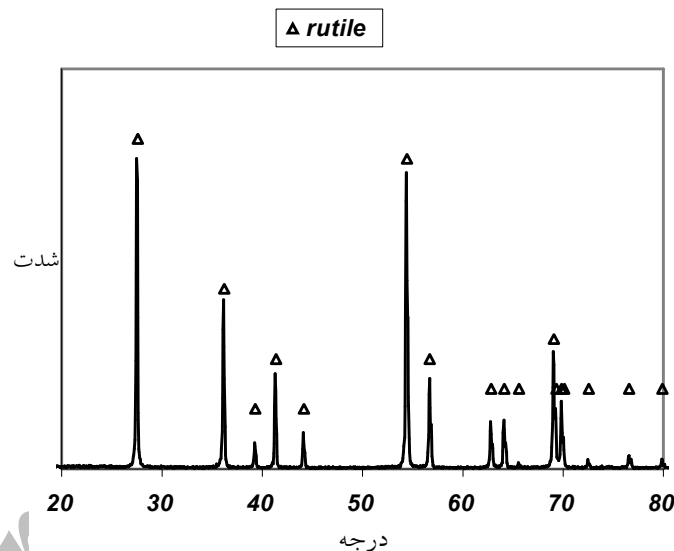
شکل (۴) الگوی پراش اشعه (X) نمونه‌های آنتاز آسیاکاری شده توسط آسیای تامبلر موجود در دانشگاه مرداک استرالیا را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴)، الگوی تغییرات فازها با گذشت زمان، شبیه به آسیای سیاره‌ای است. با افزایش زمان آسیاکاری، از شدت نسبی پیک اصلی آنتاز کاسته و به مقدار پیک روتیل و سریلانکیت افزوده می‌شود. علاوه بر این، در زمانهای آغازین آسیاکاری، فاز سریلانکیت مشابه با آسیای سیاره‌ای تشکیل می‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری، شدت نسبی پیک اصلی سریلانکیت افزایش یافته به طوری که بعد از ۲۴ ساعت به بیشترین مقدار خود می‌رسد. شدت نسبی پیک اصلی روتیل همچنین همراه با پیک اصلی سریلانکیت افزایش می‌یابد در حالی که همزمان شدت نسبی پیک اصلی آنتاز کاهش می‌یابد. پیکهای موجود در محدوده زاویه  $2\theta = 54-55^\circ$ ، در زمانهای آغازین آسیاکاری بسیار واضح و جدا از هم هستند. با مقایسه شکلهای (۳) و (۴)، مشخص می‌شود که سرعت دگرگونی آنتاز به روتیل در آسیای تامبلر بسیار کند است به طوری که حتی پس از گذشت ۴۸ ساعت آسیاکاری، دگرگونی پایان نیافته و مخلوط فازهای روتیل، سریلانکیت و آنتاز وجود دارند. به عبارت دیگر با آنکه نسبت وزنی پودر به گلوله در هر دو نوع آسیا یکسان است اما به نظر می‌رسد که سرعت دگرگونی در آسیای سیاره‌ای بیشتر از آسیای تامبلر است. برای مشاهده تاثیر آسیاکاری بر سرعت دگرگونی آنتاز به



ب) ۴ ساعت

الف) به ترتیب از بالا به پایین ۲، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت

شکل ۴- الگوی پراش اشعه X برای نمونه های آناتاز آسیاکاری شده در آسیای تامبلر موجود در دانشگاه مرداک استرالیا با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X) نمونه آناتاز که به مدت ۲ ساعت در آسیای سیاره‌ای با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۴۰ آسیاکاری شده سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت گرم شده است

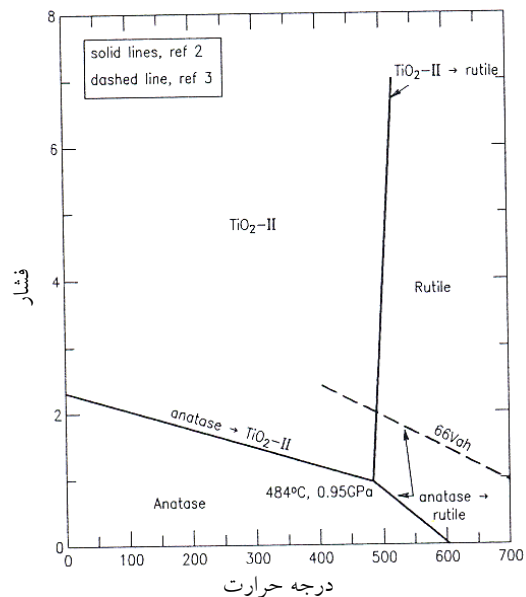
#### ۴- بحث

در این پژوهش، مقدار انرژی اکتیواسیون بر اساس داده های آزمایشگاهی در حدود ۴۴۰ کیلوژول بر مول به دست آمد. لازم به ذکر است که نمونه آناتاز استفاده شده در این پژوهش کاملاً خالص بود و همان طور که نتایج آزمایشها نشان داد، این مورد منجر به افزایش مقدار انرژی اکتیواسیون در مقایسه با نتایج

روتیل، یک نمونه دی اکسید تیتانیم ابتدا به مدت دو ساعت در آسیای سیاره‌ای آسیاکاری و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت گرم شد. شکل (۵) نشان می دهد که نمونه دارای ۱۰۰ درصد روتیل است در حالی که در نمونه‌هایی که آسیاکاری نشده بودند، دگرگونی از دماهای ۹۰۰ درجه سانتیگراد آغاز شد و پس از ۴۸ ساعت گرم کردن در دمای ۹۸۰ درجه سانتیگراد، دگرگونی به پایان رسید.

است [۱۷-۱۸]. پژوهشها نشان داده است آمرف شدن مواد خالص در اثر انرژی ناشی از ضربات وارده از گلوله های آسیا و یا ریز شدن اندازه کریستالیتها رخ می دهد [۱۷-۱۹]. در فرایند آسیاکاری فشار زیادی به ذرات پودر وارد می شود و از طرفی برخورد ذرات با یکدیگر، گلوله ها و جداره محفظه آسیا، منجر به ریز شدن ذرات و در نتیجه ریز شدن اندازه کریستالیتها و در نهایت آمرف شدن آنها می شود. از طرف دیگر فرایند آسیاکاری منجر به افزایش عیوب بلوری در مواد می شود [۱۷ و ۱۸]. افزایش عیوب بلوری به همراه ریز شدن کریستالیتها و آمرف شدن مواد، می تواند فشار لازم را برای دگرگونی آناتاز به سریلانکیت و روتیل کاهش دهد.

شکل (۴) نشان می دهد که در زمانهای آغازین آسیاکاری شدت پیک اصلی آناتاز بسیار زیاد و پهنای آن به مراتب کمتر از نمونه های مشابه در آسیای سیاره ای است. به عبارت دیگر در آسیای تامبلر، در زمانهای آغازین آسیاکاری میزان آمرف شدن کمتر از آسیای سیاره ای است. این مسئله می تواند دلیل کم بودن مقدار سریلانکیت در زمانهای آغازین آسیاکاری در آسیای تامبلر باشد. در هر دو نوع آسیا در زمانهای آغازین، نشانه هایی از فاز روتیل مشاهده می شود. البته شدت نسبی پیکها نشان می دهد که مقدار روتیل در آسیای سیاره ای بیشتر است. با افزایش زمان آسیاکاری در هر دو نوع آسیا، مقدار فاز روتیل بیشتر می شود. افزایش مقدار روتیل با گذشت زمان آسیاکاری با توجه به مطالب بالا طبیعی است اما بر اساس شکل (۴) وجود روتیل در زمانهای آغازین آسیاکاری کمی عجیب است. امکان دارد در برخی از نقاط بطور موضعی، دما افزایش یافته و منجر به تشکیل روتیل شود. با توجه به شکل (۶) حداقل دما برای تشکیل روتیل از آناتاز، بایستی بیشتر از ۴۸۰ درجه سانتیگراد باشد. پژوهشهای گوناگون نشان داده اند که دلیل انرژی جنبشی گلوله های آسیا و برخورد آنها با ذرات پودر، امکان افزایش دمای ذرات پودر به طور موضعی در هنگام آسیاکاری وجود دارد [۱۷]. برخی از پژوهشگران در آسیاکاری پودر آناتاز، دمای ۳۲۵ درجه سانتیگراد را گزارش



شکل ۶- نمودار دما- فشار دی اکسید تیتانیم [۱۶]

سایر پژوهشگران می شود.

شکل (۶) ارتباط بین فازهای آناتاز، روتیل و سریلانکیت را در دما و فشارهای مختلف نشان می دهد. ناحیه خط چین نشان داده شده در شکل بر اساس داده های پژوهشگران دیگر رسم شده است [۱۶]. بر اساس این شکل، آناتاز در دمای محیط در فشارهای بالاتر از ۲ گیگاپاسکال می تواند به سریلانکیت تبدیل شود که با افزایش دما، فشار به حدود یک گیگا پاسکال کاهش می یابد. آناتاز همچنین در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد می تواند به روتیل تبدیل شود. شکل های (۳) و (۴) نشان می دهند که در زمانهای آغازین آسیاکاری فاز سریلانکیت در نمونه ها مشاهده می شود. این مسئله نشان می دهد که فشار وارده در زمانهای آغازین آسیاکاری بیش از ۲ گیگاپاسکال است. این مسئله ممکن است کمی عجیب به نظر برسد. نگاهی دوباره به شکل های (۳) و (۴) نشان می دهد، با افزایش زمان آسیاکاری، پهنای پیک اصلی آناتاز زیاد می شود که ناشی از آمرف شدن ذرات آناتاز است. آمرف شدن مواد کریستالی در اثر فرایند آسیاکاری پر انرژی، یک پدیده معروف است که در بیشتر سیستم های فلزی، آلیاژها و مواد سرامیکی دیده شده است. این پدیده در فرایند آلیاژسازی مکانیکی به وفور مشاهده شده



کرده‌اند [۷]. البته این مسئله ممکن است در نقاط خاصی به طور موضعی رخ دهد از این رو مقدار روتیل در زمانهای آغازین آسیاکاری بسیار کم است. اما افزایش زمان آسیاکاری منجر به افزایش انرژی داخلی ذرات پودر همچنین افزایش دمای مواد درون آسیا می‌شود در نتیجه، میزان فاز روتیل افزایش می‌یابد.

با توجه به اینکه سرعت آسیای تامبلر کمتر از آسیای سیاره‌ای است، در نتیجه انرژی کمتری به ذرات آاناتاز وارد شده و سرعت دگرگونی کندتر می‌شود. تاثیر سرعت آسیاکاری بر دگرگونی آاناتاز به روتیل در سایر پژوهشها اثبات شده است. در آزمایشهایی که با سرعت کم آسیا (۲۲۰ دور در دقیقه) انجام شد حتی پس از ۱۰۰ ساعت آسیاکاری، نمونه‌ها دارای مقداری فاز سریلانکیت بودند [۸].

از طرفی مقایسه وزن مخصوص فازهای آاناتاز ( $3/895 \text{ g/cc}$ ) و روتیل ( $4/25 \text{ g/cc}$ ) نشان می‌دهد که روتیل متراکمتر از آاناتاز است. دگرگونی فازی آاناتاز به روتیل منجر به ۸۳۵ درصد کاهش حجم می‌شود [۲۰]. آسیاکاری به دلیل تنشهای فشاری وارده به ذرات پودر می‌تواند به انجام این دگرگونی کمک کند. بنابراین، می‌توان از این دیدگاه انجام دگرگونی فازی آاناتاز به روتیل را در هنگام آسیاکاری تفسیر کرد.

## ۵- نتیجه گیری

آسیاکاری منجر به افزایش عيوب بلوری، ریز شدن اندازه ذرات، افزایش تنشهای پسماند در ذرات و افزایش دمای موضعی ذرات می‌شود. تمامی موارد بالا باعث افزایش انرژی داخلی ماده شده و شرایط را برای انجام یک واکنش شیمیایی یا یک دگرگونی فازی آسانتر می‌کند. در نتیجه انتظار می‌رود که

## واژه نامه

- |                           |                                       |                   |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 1. brookite               | 4. microtrac                          | 7. ren            |
| 2. srilankite             | 5. random nucleation and rapid growth | 8. attritor mill  |
| 3. particle size analyser | 6. begin                              | 9. debye scherrer |

دگرگونی فازی آاناتاز به روتیل در اثر آسیاکاری سریعتر از حالت بدون آسیاکاری رخ دهد. مقایسه نتایج نمونه‌های آسیانشده و آسیا شده تاییدی بر این مطلب است. مقدار انرژی اکتیواسیون دگرگونی آاناتاز به روتیل در حدود ۴۴۰ کیلو ژول بر مول به دست آمد که نشان دهنده کند بودن سرعت دگرگونی است. هیچ نشانه‌ای از فاز سریلانکیت در نمونه‌های حرارت داده شده مشاهده نشد. نشانه‌های فاز سریلانکیت در هر دو نوع آسیا پس از ۲ ساعت مشاهده و با افزایش زمان آسیاکاری از شدت نسبی پیک اصلی آن کاسته شد. در آسیای تامبلر حتی پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری، فاز سریلانکیت وجود داشت در حالی که در آسیای سیاره‌ای پس از ۱۶ ساعت نشانه‌ای از آن مشاهده نشد. در آسیای سیاره‌ای پس از ۱۶ ساعت، دگرگونی فازی آاناتاز به روتیل تقریباً کامل شد در حالی که در آسیای تامبلر حتی پس از ۴۸ ساعت، فازهای آاناتاز و سریلانکیت وجود داشتند. از آنجایی که سرعت آسیای تامبلر (۱۶۵ دور در دقیقه) کمتر از سرعت آسیای سیاره‌ای (۶۰۰ دور در دقیقه) است، انتظار است که آسیای سیاره‌ای انرژی بیشتری را در یک زمان مشخص به ذرات آاناتاز وارد کند. در نتیجه سرعت دگرگونی در آسیای سیاره‌ای بیشتر است.

## تشکر و قدردانی

از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به دلیل تامین هزینه‌های تحقیقاتی، همچنین سرکار خانم صرامی کارشناس آزمایشگاه اشعه X و آقای سیمور کارشناس آزمایشگاه متالورژی استخراجی دانشگاه مرداک استرالیا تشکر می‌شود.

1. Chaudhuri, J., Ram, M. L., and Sarkar, B. K. "Observation of a High Pressure Polymorph of Titania by Vibrational Ball Milling," *J. Mat.Sci.*, Vol. 29, PP. 3484-3488, 1994.
2. Gennari, F. C., and Pasquevich, D. M., "Kinetics of the Anatase –Rutile Transformation in TiO<sub>2</sub> in the Presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Mat. Sci.*, Vol. 33, PP. 1571-1578, 1998.
3. Gamboa, A.J., and Pasquevich, D.M., "Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase-Rutile Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, PP. 2934-2938, 1992.
4. Begin-Colin, S., Le Caer, G., Mocellin, A., and Zandona, M., "Polymorphic Transformation of Titania Induced by Ball Milling," *Phi. Mag. Let.*, Vol. 69, PP. 1-7, 1994.
5. Begin-Colin, S., Girot, T., Mocellin, A. and LeCaer, G., "Kinetics of Formation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> – II by High Energy Ball Milling of Anatase (TiO<sub>2</sub>)," *NanoStructured Mat.*, Vol. 12, P. 195, 1999.
6. Girot, T., Devaux, X., Begin-Colin, S., LeCaer, G., and Mocellin, A., "Initial Stages of the Transformation of Single-Crystal Anatase Particles During High Energy Ball Milling," *Phil. Mag. A.*, Vol. 81, No. 2, PP. 489-499, 2001.
7. Ren, R., Yang, Z., and Shaw, L.L., "Polymorphic Transformation and Powder Characteristics of TiO<sub>2</sub> During High Energy Milling," *J. Mat.Sci.*, Vol. 35, PP. 6015-6026, 2000.
8. Xiaoyan, P., Yi, C., Xueming, M., and Lihui, Z., "Phase Transformation of Nanocrystalline Anatase powders Induced by mechanical Activation," *J. of American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 6, pp. 1164-1166, 2004.
9. Setoudeh, N., and Saidi, A., "The Effect of Ball Milling on the Polymorphous Transformation of TiO<sub>2</sub>," *Proceeding of the 10<sup>th</sup> World Conference on Titanium*, Germany, Hamburg, Vol. 1 pp. 277-283, 13-18, 2003.
10. Spurr, R. A., and Myers, H., "Quantitative Analysis of Anatase- Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractions", *Anal.Chem.*, Vol. 29, pp. 760-762, 1957.
11. Calka, A., and Radlinski, A. P., "Universal High Performance Ball-Milling Device and its Application for Mechanical Alloying," *Materials Science and Engineering, A*, Vol. 134, pp. 1350-1353, 1991.
12. Shannon, R.D., and Pask, J. A., "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation," *J. of American Ceramic Society*, Vol. 48, pp. 391-398, 1965.
13. Heald, E. F., and Weiss, C. W., "Kinetic and Mechanism of the Anatase/Rutile Transformation, as Analysis by Ferric Oxide and Reducing Condition," *American Mineralogist*, Vol. 57, pp. 10-23, 1972.
14. Zhang, H., and Banfield, J. F., "New Kinetics Model for the Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles," *American Mineralogist*, Vol. 84, pp. 528-535, 1999.
15. Cullity, B. D., *Elements of X-Rays Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
16. McHale, A. E., and Roth, R. S.(Editors), *Phase Equilibria Diagrams, Vol.XII- Oxides*, American Ceramic Society, 1996.
17. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling," *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
18. Butyagin, P., "Mechanochemical Synthesis: Mechanical and Chemical Factors," *J. of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 8, No. 3/4, pp. 205-211, 2000.
19. Murty, B. S., and Ranganathan, S., "Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling," *International Materials Reviews*, Vol. 43, No. 3, pp. 101-141, 1998.
20. Nickel, E. H., and Nichols, M. C., *Mineral Reference Manual*, Van Nostrand Reinhold, 1991.