

## تأثیر نوع کربن و دما بر سنتز کامپوزیت $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$ به روش احیای آلومینوترمی

الهه خوش امید<sup>۱</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۲</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی،

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران،

<sup>۳</sup> دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

e.khoshomid@yahoo.com

**چکیده:** نیتريد و کربونیتريد تیتانیوم دارای نقطه ذوب بالا، مقاومت شیمیایی خوب در برابر سرباره‌ها می‌باشند و کامپوزیت آنها با اکسیدها و غیراکسیدهای دیگر، پتانسیل خوبی برای کاربرد دارد. هدف از این تحقیق، بررسی سنتز کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$  با استفاده از مواد اولیه  $MgO$ ،  $Al$ ،  $TiO_2$  به روش احیای آلومینوترمی در بستر کک است. مواد اولیه فوق بدون افزودنی و یا با افزودنی دوده کربن و شکر مخلوط شدند و پس از پرس، نمونه‌ها در بستر کک در دماهای  $1600-1200^\circ C$  در کوره الکتریکی پخت گردیدند. نتایج الگوی اشعه X نشان داد که در کلیه نمونه‌ها در دمای  $1300-1200^\circ C$  فازهای موجود شامل اسپینل  $(MgAl_2O_4)$ ، تیتانات منیزیم  $(MgTi_2O_5)$  یا محلول جامد آن با تیتانات آلومینیوم، کورانوم، روتایل و اکسیدهای فرعی آن و پری‌کلاز می‌باشد. با ادامه حرارت دادن در نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودنی دوده کربن در دمای  $1600^\circ C$  کامپوزیت  $(MgAl_2O_4-Ti(C, N))$  به طور کامل تشکیل می‌گردد، ولی در نمونه‌های حاوی شکر تشکیل کامل این کامپوزیت در دمای  $1400^\circ C$  رخ داد.

**کلید واژه:** کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$ ، احیای آلومینوترمی.

### ۱- مقدمه

اسپینل  $MgAl_2O_4$  دارای نقطه ذوب بالا ( $2135^\circ C$ )، مقاومت به شوک حرارتی بالا و مقاومت خوب در سرباره‌های قلیایی، می‌باشد و به صورت کامپوزیت اکسیدی با منیزیا، کرومیت و  $CaZrO_3$  به عنوان دیرگداز در کوره‌های فولادسازی، صنایع غیرآهنی مثل مس، سرب و روی و قسمت پخت کوره سیمان کاربرد دارد [۱].  $TiC$  و  $TiN$  ترکیبات غیراکسیدی با نقطه ذوب بالا به ترتیب  $3260^\circ C$  و  $2950^\circ C$ ، سختی بالا به ترتیب  $30$  و  $20$  در سیستم ویکرز، دانسیته مناسب به ترتیب  $4/93 \text{ gCm}^{-3}$  و  $5/40$  و هدایت حرارتی به ترتیب  $21 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  و  $19$  و مقاومت شیمیایی بالا می‌باشند [۲، ۳].  $TiC$  و  $TiN$  دارای ساختمان مکعبی نمک طعام هستند که کاملاً در هم حل شده و کربونیتريد‌های مختلف تیتانیوم  $(Ti(C_x, N_{1-x}))$  با خواصی مشابه با  $TiC$  و  $TiN$  می‌دهند [۴]. بنابراین کامپوزیت‌های مختلف حاوی  $TiC$  یا  $TiN$  یا  $Ti(C, N)$  می‌توانند دارای کاربردهای متنوعی در سرامیک‌های مهندسی دما بالا، پوشش‌ها و دیرگداز باشند. از جمله این کامپوزیت‌ها،  $Al-TiC$  [۵]،  $Ni-TiC$ ،  $Fe-TiC$  [۶]،  $TiN-TiB_2$ ،  $TiN-AlN$ ،  $Ti(C, N)-SiC$ ،  $Al_2O_3-TiN$  و  $MgAl_2O_4-TiN$  می‌باشد. هدف از این تحقیق سنتز پودر کامپوزیتی  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$  است که پتانسیل خوبی برای کاربرد به عنوان دیرگدازهای آستر پاتیل فولاد دارد و در نسوزهای حاوی کربن به صورت درجا تشکیل می‌گردد [۷]. بنابراین مطالعه روی تأثیر افزودن کربن بر روی تشکیل کامپوزیت بسیار اهمیت دارد.

برای تهیه پودر کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  می توان دو روش کلی سنتز جداگانه هر کدام از اجزا و سپس مخلوط کردن آنها و سنتز با هم آنها را در نظر گرفت. برای سنتز باهم این پودر کامپوزیتی روش احیای آلومینوترمی و نیتریده کردن به کار رفته است [۷،۸]. در این روش از مخلوط پودرهای آلومینیوم (Al)،  $TiO_2$  و  $MgO$  استفاده شده است که پس از مخلوط کردن در دماهای مختلف در اتمسفر نیتروژنی پخت انجام شده است [۷،۸]. بررسی تأثیر افزودن گرافیت تا ۵ درصد وزنی بر تشکیل فاز  $Ti(C,N)$ ، تغییرات دانسیته و پارامتر شبکه و همچنین تأثیر افزودن آلومینا تا ۲۰٪ وزنی بر تشکیل فاز اسپینل و پارامترهای آن از جمله موارد قبلی مورد تحقیق می باشد [۷،۸]. نتایج این تحقیق نشان داده می دهد که افزودن گرافیت در مخلوط 8Al- $6TiO_2-4MgO$  منجر به تشکیل محلول جامد  $Ti(C,N)$  می شود و با افزایش میزان گرافیت دانسیته بالک کاهش و تخلخل ظاهری نمونه افزایش می یابد [۷]. تأثیر افزودن  $\alpha-Al_2O_3$  بر کامپوزیت  $MgAl_2O_4-TiN$  نشان داده که با افزایش مقدار  $\alpha-Al_2O_3$ ، به دلیل تشکیل اسپینل غنی از آلومینا پارامتر شبکه اسپینل کاهش می یابد [۷]. تأثیر نوع کربن و دما در سیستم 8Al- $6TiO_2-4MgO$  به منظور تشکیل کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  به ویژه در بستر کک در منابع کمتر مورد بررسی قرار گرفته است که در این تحقیق به موضوع فوق پرداخته شده است.

## ۲- فعالیت های تجربی

در انجام این پروژه از مواد اولیه ای چون پودر آلومینیوم صنعتی (خلوص ۹۸٪، اندازه ذرات زیر ۴۵ میکرومتر)، تیتانیای مرک (Merck 1008081000) (خلوص ۹۹٪،  $3\mu m$ )، منیزیای مرک (Merck1058621000)، دوده کربن (شرکت ایران کربن با نام تجاری ۶-۷)، شکر خوراکی و رزین نوالاک استفاده شد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی مواد مورد استفاده را نشان می دهد.

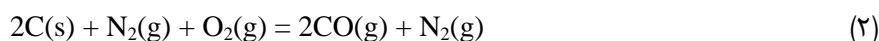
جدول ۱- آنالیز مواد اولیه (درصد وزنی)

نوع ماده اولیه	CaO	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	MgO
منیزیای مرک	۱	۰/۰۵	-	>۹۸
تیتانیای مرک	-	<۰/۰۵۵	>۹۹	-

برای تهیه کامپوزیت های  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  به روش آلومینوترمی، مواد اولیه شامل پودر آلومینیوم، تیتانیا، منیزیا مطابق با نسبت استوکیومتری معادله ۱ با هم مخلوط و آسیاب شدند [۷،۸].



نیتروژن موجود در معادله (۱) از بستر کک تأمین می شود. همان طور که می دانیم هوا شامل ۲۱٪ اکسیژن و ۷۹٪ نیتروژن می باشد. در بستر کک معادله (۲) اتفاق می افتد و پیوسته گاز  $CO$  و  $N_2$  تشکیل می شود [۹].



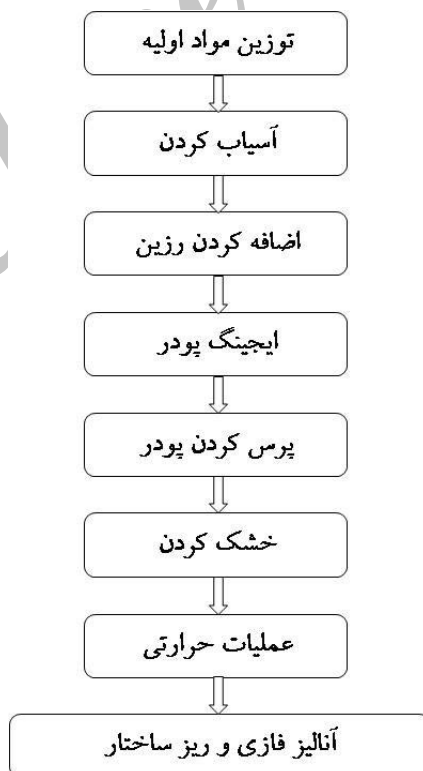
سه نوع نمونه با ترکیب استوکیومتری و مطابق با معادله ۱ تهیه شد: نمونه (۱) بدون افزودنی با کد EB که حاوی مخلوط پودری  $MgO$  و  $TiO_2$  مطابق درصد وزنی جدول ۲ می باشد. نمونه (۲) حاوی افزودنی دوده کربن با کد EC که مقدار ۱۰٪ دوده

کربن به عنوان افزودنی به ترکیب استوکیومتری معادله ۱ اضافه شده است مطابق برخی از منابع این مقدار کربن می تواند محیط احیایی قوی در درون نمونه ایجاد کند [۱۰]. نمونه (۳) با کد ES که از ۶۶/۶۷٪ شکر (محلول ۳۰٪ در آب) که مقدار ۱۰٪ کربن باقی مانده ایجاد می کند، به جای دوده کربن استفاده شد. نحوه آماده سازی نمونه های حاوی شکر بدین صورت بود که ابتدا ۳۰ gr شکر در ۷۰ cc آب داغ (۳۰٪ شکر) به خوبی حل شد و به مقدار  $TiO_2$  برابر با مقدار استفاده شده در نمونه های EB و EC به محلول اضافه شد و به هم زده شد سپس محلول در خشک کن در دمای  $120^{\circ}C$  خشک گردید. مواد خشک شده از ظرف تراشیده شدند و با مقدارهای ذکر شده ی پودرهای Al و MgO مخلوط شد و قبل از شکل دادن پرس به منظور تبدیل شکر به کربن در دمای  $300^{\circ}C$  حرارت داده شدند.

جدول ۲- فرمولاسیون نمونه های تهیه شده به روش آلومینوترمی (درصد وزنی)

شکر	دوده کربن	Al	MgO	$TiO_2$	کد	نوع نمونه	
		۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	EB	بدون افزودنی	۱
	۱۰/۰۰	۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	EC	با افزودنی دوده کربن	۲
۶۶/۶۷	-	۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	ES	با افزودنی شکر	۳

مراحل کلی تهیه نمونه ها در چارت شکل ۱ آورده شده است. مخلوط های پودری تهیه شده با ۳٪ رزین نوالاک مخلوط شده و پس از گذراندن مرحله پیرسازی (aging) مقدار ۱/۵ گرم پودر در قالب با قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۱۰ mm تحت پرس تک محور با فشار ۱۰۰ MPa قرار گرفت.



شکل ۱- مراحل ساخت و مطالعه نمونه ها

نمونه‌ها پس از خشک شدن در بستر کک در بوته سر بسته قرار داده شدند، سپس در کوره الکتریکی قرار گرفتند و در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد و زمان نگهداری ۳h تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای آنالیز فازی از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. آنالیز XRD توسط دستگاه دیفراکتومتر PHILIPS مدل PW1800 با هدف مس (CuK $\alpha$ ), فیلتر نیکل و ولتاژ کاربردی ۳۰KV و سرعت ۰/۰۲ °/Sec گرفته شد. به منظور بررسی ریزساختاری ابتدا نمونه‌های مناسبی از نمونه‌های بعد از عملیات حرارتی انتخاب شدند. سپس توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی شرکت TE SCAN مدل VEGAII XMU مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفتند. میکروسکوپ مجهز به آشکارساز آنالیز عنصری EDS بود. پارامتر شبکه با در نظر گرفتن ساختمان مکعبی از رابطه ۳ و ۴ با استفاده از الگوی XRD محاسبه شد.

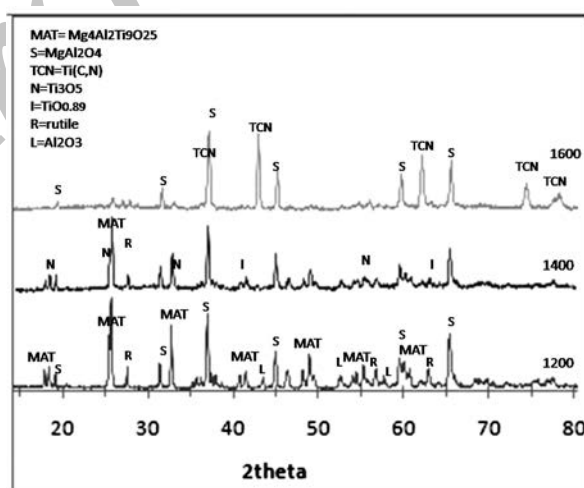
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

$$a = \lambda (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) / 2\sin\theta \quad (4)$$

که در این روابط a پارامتر شبکه،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس، h، k و l اندیس‌های میلر و  $\theta$  نصف زاویه  $2\theta$  به درجه می‌باشد.

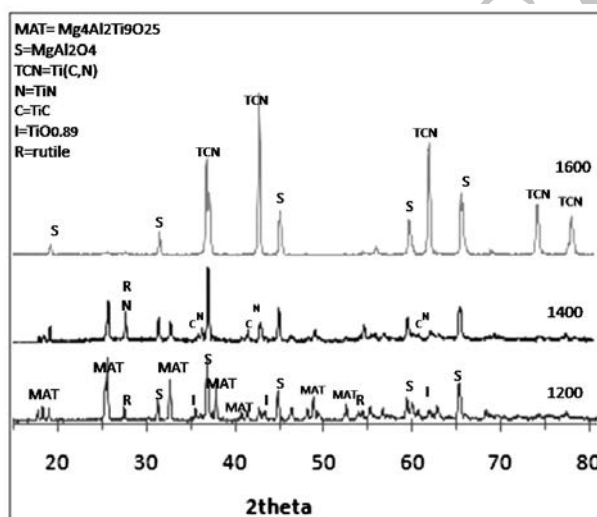
### ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نمونه‌های بدون کربن پخت شده در دماهای مختلف در شکل (۲) نشان داده شده است. در دمای ۱۲۰۰°C فازهای  $MgAl_2O_4$ ،  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$  به عنوان فازهای اصلی و فازهای کوراندوم و روتایل به عنوان فازهای فرعی شناسایی شدند. همپوشانی پیک‌های  $MgTi_2O_5$  و  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$  تشخیص آنها را از هم مشکل می‌سازد، بنابراین یا فاز  $MgTi_2O_5$ (MT) و یا فاز  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$ (MAT) یا هر دو آنها تشکیل شده است ولی احتمال تشکیل MAT بیشتر می‌باشد. از آنجاییکه افزودن MgO به تیالیت موجب افزایش پایداری تا حدود ۸۰ ساعت نسبت به نمونه خالص می‌گردد بنابراین از نظر سینستیکی فاز MAT از فاز MT پایدارتر بوده بنابراین احتمال تشکیل آن بیشتر است [۱۱].



شکل ۲- الگوی XRD نمونه بدون افزودنی (EB) سنتز شده در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

سیستم مورد مطالعه دارای ذرات Al، TiO<sub>2</sub>، MgO، C می‌باشد. C در نمونه بدون افزودنی کربن از رزین، در نمونه با افزودنی کربن از دوده کربن و رزین و در نمونه شکری از رزین و باقیمانده حاصل از شکر حاصل می‌گردد. اتمسفر حاوی گازهای CO و N<sub>2</sub> می‌باشد. در این حالت با حرارت دادن در دمای ۶۷۰°C، Al ذوب می‌شود و پس از شکافتن پوسته اکسیدی خود مابین ذرات مختلف جاری می‌شود. در این صورت Al می‌تواند TiO<sub>2</sub> را احیا کند و آن را تبدیل به TiO<sub>2-x</sub>، Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>، TiO و Ti کرده و خود تبدیل به Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌شود. فاز Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> محلول جامد MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> است که با نسبت مولی ۴ به ۱ حاصل شده است و به صورت (MAT) نمایش داده می‌شود [۱۲]. با افزایش دما محیط احیایی تر شده و TiO<sub>2</sub> بیشتری توسط Al یا کربن یا محیط گازی CO احیا می‌شود و در نتیجه واکنش میان MgO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> موجب تشکیل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> می‌شود. از طرف دیگر TiO<sub>2</sub> به اکسیدهای پایین‌تر احیاشده و Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> تشکیل داده است، Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> با N<sub>2</sub> و CO موجود در محیط احیایی واکنش داده و تشکیل TiN می‌دهد، سپس کربن پسماند از رزین و گاز CO ناشی از محیط احیایی وارد ساختار TiN می‌شود و جانشین نیتروژن می‌گردد بدین ترتیب تشکیل محلول جامد Ti(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) می‌دهد [۹].



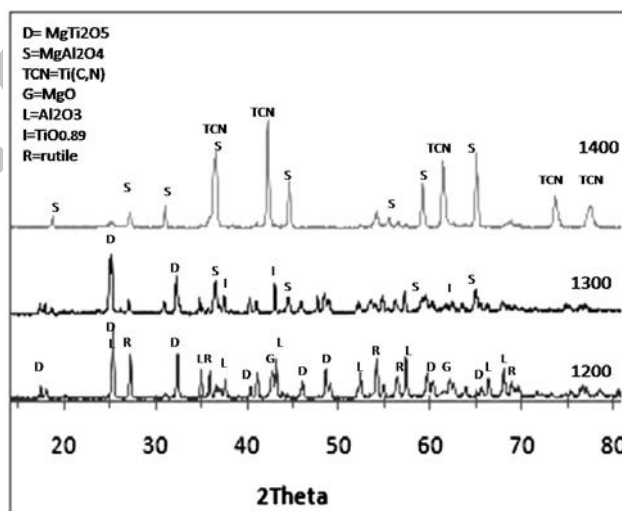
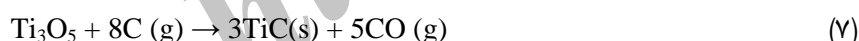
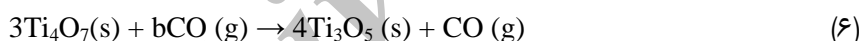
شکل ۳- الگوی XRD نمونه حاوی افزودنی کربن (EC) سنتز شده در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰°C به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های حاوی ۱۰ درصدوزنی افزودنی کربن به صورت دوده (carbon black) را به ترکیب استوکیومتری 8Al-6TiO<sub>2</sub>-4MgO و چسب رزینی در بستر کک را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در اینجا هم مانند نمونه‌های بدون کربن در دمای ۱۲۰۰°C فازهای اسپینل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> (MAT) و پیک‌های شاخص هستند، همچنین شدت پیک‌های اسپینل نسبت به نمونه‌های بدون کربن بیشتر و پیک‌های MAT کاهش یافته‌است.

با افزایش دما تا ۱۴۰۰°C تأثیر افزودن کربن بیشتر مشخص می‌شود به طوری که کاهش شدت پیک‌های MAT و افزایش شدت پیک‌های اسپینل MA شدیدتر شده و پیک‌های TiC و TiN نمایان می‌شوند تا اینکه در دمای ۱۶۰۰°C کامپوزیت کاملی از اسپینل MA و Ti(C,N) وجود دارد و پیک دیگری در حد شناسایی اشعه X دیده نمی‌شود. تشکیل کامپوزیت‌های

اکسید/غیراکسید به دلیل وجود یک لایه بسیار نازک سطحی اکسیدی بر روی فاز غیراکسیدی امکان پذیر می باشد. در کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  احتمال تشکیل فازهای اکسی کاربیدی یا اکسی نیتربیدی بر روی ذرات  $Ti(C,N)$  وجود دارد ولیکن به دلیل کم بودن میزان آنها امکان شناسایی با XRD وجود ندارد.

وقتی دما از نقطه ذوب Al تجاوز می کند، مذاب Al در زمینه پخش می شود، انتظار می رود  $TiO_2$  توسط Al احیا شود ولی این کار زمان بر است به طوری که  $Ti$ ،  $TiO_{2-x}$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Al_2OC$  و غیره عملاً وجود دارند، بنابراین احتمال واکنش فازهای فوق با MgO، کربن افزوده شده و  $N_2$  حاصل از اتمسفر وجود دارد، به طوری که در ابتدا اسپینل MA، فاز تیتانات آلومینیم منیزیم (MAT)،  $TiN$  و غیره تشکیل می گردد. وجود کربن اضافی در اینجا نقش مثبت دارد زیرا خود به عنوان یک عامل احیا، باعث احیای کربوترمی  $TiO_2$  می شود و در تشکیل TiC یا  $Ti(C,N)$  نیز نقش دارد. با افزایش زمان یا دما یا هردو به دلیل تشدید حالت احیا و تبدیل  $Ti^{4+}$  به ظرفیت های پایین ساختار MAT یا  $MgTi_2O_5$  ناپایدار می گردد، بنابراین با تجزیه آن اسپینل یا محلول جامد اسپینل تشکیل می گردد و تشکیل  $TiN$  و  $TiC$  و در نهایت محلول جامد مابین آنها تشدید می شود. مونوکسید کربن در اثر واکنش بین اتمسفر اکسیژن و گرانول های کربن موجود در بستر کک بوته سر بسته و همچنین احیای  $TiO_2$  به صورت واکنش های زیر ایجاد می شود [۴،۸] و تأثیر MgO و Al بر فرایند احیا و تشکیل فاز  $TiN$  و  $Ti(C,N)$  مثبت می باشد زیرا Al خود عامل احیا کننده  $TiO_2$  می باشد و بنابراین عامل مزاحمی در مسیر احیای  $TiO_2$  توسط کربن نمی باشد. منیزیا (MgO) با مصرف  $Al_2O_3$  حاصل از اکسیداسیون Al با تشکیل فاز میانی تیتانات آلومینوم منیزیم و همچنین فاز نهایی اسپینل به دلیل انبساط حجمی و ایجاد ترک های مویی در نمونه ها می تواند مسیرهای جدیدی برای نفوذ گاز CO و در نتیجه احیای بیشتر  $TiO_2$  ایجاد کند.



شکل ۴- الگوی XRD نمونه حاوی افزودنی شکر (ES) سنتز شده در دماهای  $1200^\circ C$ ،  $1300^\circ C$  و  $1400^\circ C$  به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

الگوی XRD نمونه‌های شکاری در دماهای ۱۱۰۰°C، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ در شکل ۴ نشان می‌دهد که کامپوزیت  $MgAl_2O_4$ - $Ti(C,N)$  در دمای ۱۴۰۰°C تشکیل شده است. در اینجا به علت اینکه شکر محلول در آب با  $TiO_2$  مخلوط شد و سپس خشک شد، بنابراین انتظار می‌رود یک لایه کربن حاصل از پیرولیز شکر روی سطح  $TiO_2$  ایجاد شود، یعنی سطح تماس  $TiO_2$  و C زیاد می‌شود و در نتیجه  $Ti(C,N)$  در دمای زیر ۱۴۰۰°C تشکیل شده است. حضور شکر به جای دوده سیاه باعث کاهش دمای سنتز شده و در ۱۴۰۰°C فازهای  $MgAl_2O_4$  و  $Ti(C,N)$  تشکیل شده‌اند یعنی دمای سنتز کامپوزیت به اندازه ۲۰۰°C کاهش یافته است. انتظار می‌رود پودرهای ES دارای سطح ویژه بالایی باشند، که می‌تواند ناشی از خارج شدن گاز در حین سوختن شکر باشد، که خود می‌تواند مسیر نفوذ گازهای  $N_2$  و  $CO$  حاصل از اتمسفر را نیز بیشتر کند.

مقدار کربن (x) موجود در محلول جامد  $Ti(C_x, N_{1-x})$  در سه نمونه بدون کربن (EB)، با کربن (EC) بعد از پخت در دمای ۱۶۰۰°C و نمونه شکاری (ES) بعد از پخت در دمای ۱۴۰۰°C در جدول ۳ نشان داده شده است، همان‌طور که دیده می‌شود طبق انتظار بیشترین مقدار کربن مربوط به نمونه‌های حاوی شکر و کمترین آن مربوط به نمونه بدون کربن است. برای محاسبه مقدار x از رابطه (۶) و محاسبه پارامتر شبکه (a) از روی پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۳۱) از رابطه ۳ و ۴ استفاده شد.

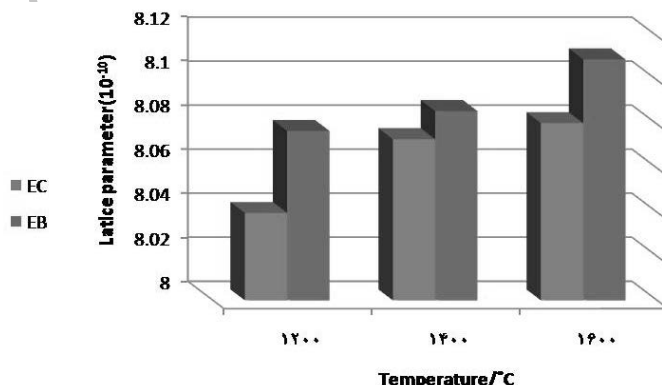
$$a = 0.4235 + 0.007x \text{ (nm)} \quad (8)$$

در رابطه (۸)، x مقدار کربن و a پارامتر شبکه می‌باشد.

جدول ۳- پارامتر شبکه نمونه‌های بدون کربن (EB)، با کربن (EC) و شکاری (ES) سنتز شده در ۱۶۰۰°C به مدت ۳h

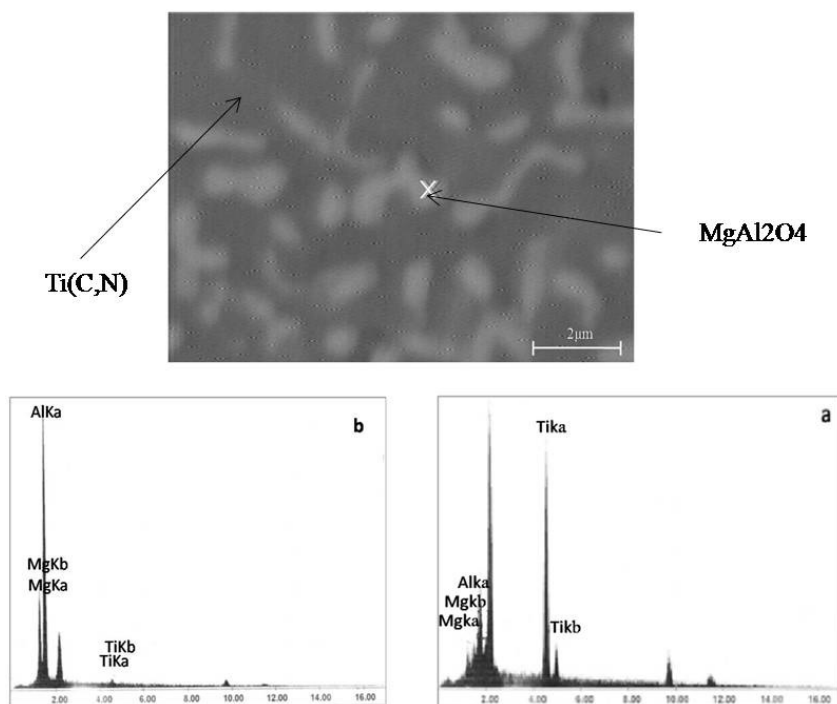
کد نمونه	دمای سنتز (°C)	پارامتر شبکه $Ti(C_x, N_{1-x})$ (nm)	مقدار کربن در $Ti(C,N)$
EB	۱۶۰۰	۰/۴۲۵۵	۰/۰۲۸
EC	۱۶۰۰	۰/۴۲۶۰	۰/۳۵۷
ES	۱۴۰۰	۰/۴۲۷۹	۰/۴۴۲

پارامتر شبکه اسپینل در نمونه کربنی (EC) نسبت به نمونه بدون کربنی (EB) اعداد پایین‌تری (شکل ۵) را نشان می‌دهد و این موضوع می‌تواند حاصل دو پدیده باشد، یکی اینکه در حضور کربن  $TiO_2$  تمایل بیشتری به احیا و تشکیل  $Ti(C,N)$  دارد تا اینکه وارد ساختار اسپینل شود و تشکیل محلول جامد دهد، و دیگری اینکه در حضور کربن به دلیل افزایش تشکیل  $Al_2O_3$  در اثر احیای  $TiO_2$  اسپینل غنی از آلومینا خواهد شد [۱۳].



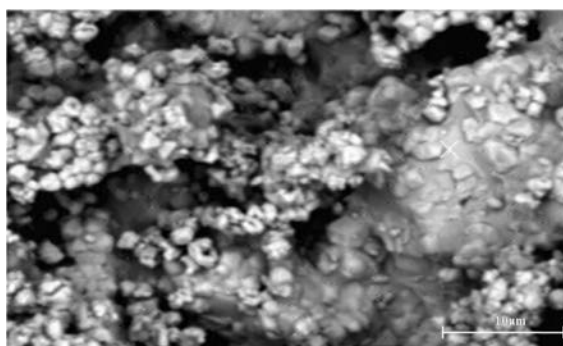
شکل ۵- رابطه پارامتر شبکه اسپینل با دما در نمونه‌های بدون افزودنی کربن (EB) و با افزودنی دوده کربن (EC)

شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های EB در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. دو فاز به صورت تیره و روشن مشاهده می‌شود، با توجه به الگوی پراش اشعه X، فاز تیره مربوط به فاز  $\text{Ti(C,N)}$  می‌باشد و فاز روشن زمینه اسپینل MA است. فاز کربونیتريدتيتانيوم تشکیل شده از ۲ تا ۵ میکرومتر می‌باشد. با توجه به آنالیز EDS فاز تیره رنگ، مقداری Ti در اسپینل حل شده است، که تصدیق‌کننده افزایش پارامتر شبکه اسپینل از مقدار استوکیومتری ( $\lambda/0.7^{\circ}\text{A}$ ) می‌باشد.



شکل ۶- تصویر SEM نمونه بدون افزودنی سنتز شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  (a) آنالیز EDS فاز تیره  $\text{Ti(C,N)}$ ، (b) آنالیز EDAX فاز روشن

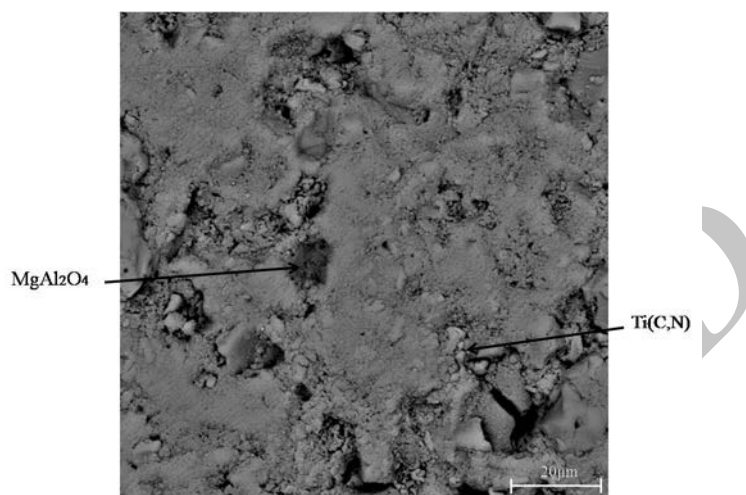
ریزساختار نمونه حاوی دوده کربن سنتز شده در  $1600^{\circ}\text{C}$  در شکل ۷ نشان می‌دهد که سیستم دو فازی می‌باشد که با توجه به الگوی پراش اشعه X (شکل ۲)،  $\text{Ti(C,N)}$  و اسپینل بایستی در آن وجود داشته باشد. انتظار می‌رود دانه‌های  $\text{Ti(C,N)}$  در اثر نفوذ کربن و نیتروژن در ساختمان  $\text{TiO}_2$  هسته‌ها تشکیل شده باشند. دانه‌های  $\text{Ti(C,N)}$  با اندازه کوچکتر از میکرومتر آگلومره‌هایی تشکیل داده‌اند.



شکل ۷- تصویر SEM نمونه حاوی افزودنی دوده کربن سنتز شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$



تصویر نمونه حاوی شکر پرس شده پس از پخت در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  (ES) در شکل ۸ نشان داده شده است که متخلخل می‌باشد که تخلخل‌ها به دلیل تجزیه کربن و خروج مواد فرار می‌باشد. فازهای  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در همه جا توزیع شده‌اند و روی زمینه اسپینلی قرار گرفته‌اند، که به علت ریزدانه بودن کربن ایجاد شده در اثر سوختن شکر می‌باشد، یعنی تشکیل درجا کربن باعث ریز شدن ذرات  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  تشکیل شده، شده است.



شکل ۸- تصاویر SEM و EDS نمونه حاوی افزودنی شکر سنتز شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$

مقایسه تصاویر ۷ و ۸ نشان می‌دهد که به احتمال زیاد به دلیل ریزدانه تر بودن کربونیتريد تیتانیوم‌های حاصله اتصال خوبی بین ذرات آن برقرار شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- تشکیل پودر کامپوزیتی  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti}(\text{C},\text{N})$  در نمونه‌های حاوی  $\text{Al}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{TiO}_2$  بدون افزودنی و با افزودنی دوده کربن در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و در نمونه حاوی افزودنی شکر در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در بستر کک رخ می‌دهد.
- ۲- فازهای موجود در نمونه‌های فوق در زیر دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  شامل اسپینل  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ، فاز تیتانات منیزیم و یا محلول جامد آن، روتایل و اکسیدهای فرعی تیتانیوم، کوراندوم و پری‌کلاز و احتمالاً جوانه‌های  $\text{TiN}$  می‌باشد.
- ۳- در نمونه حاوی افزودنی دوده کربن (EC)، اسپینل تشکیل شده غنی از آلومینا بود.
- ۴- میزان کربن در فاز  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در نمونه بدون افزودنی کربن بسیار کم  $x=0/028$  می‌باشد که در نمونه حاوی شکر به حدود  $0/43$  می‌رسد.

#### مراجع

1. H. S. Tripathi, S. single, A. Ghosh, "Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", Ceramic international 35(2009), 2541-2544.

2. Y. Chen, Y. Deng, H. Zhang, Z. Wang, J. Ma, "A novel and simple rout to synthesis nanocrystallite titanium carbide via the reaction of titanium dioxide and different carbon source", *Material science and applications*, 2(2011), 1622-1626.
3. J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, G. Li, J. Hu, "Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability", *Journal of Alloys and compounds*, 476(2009), 603-605.
4. Y. C. Woo, H. J. Kang, D. J. Kim. "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub>", *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), 719-722.
5. Li. Peijie, E. G. Kandalovaa, Nikitin, "In situ synthesis of Al-TiC in aluminum melt", *Materials Letters* 59 (2005), 2545 – 2548.
6. محمدرضا رحیمی پور و علی احمدی، "تأثیر تشکیل گرافیت بر خواص سایشی کامپوزیت Fe-TiC حاوی ۶ درصد حجمی کاربید تیتانیوم"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال سوم شماره اول، ۱۳۸۸، ۲۹-۳۶.
7. Li. Yuanbing, Li. Nan, R. Guozhi, Li. Jianwei, Li. Xiaohui, "Effects of technical factors on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiN composites produced by aluminothermic reduction and nitridation", *Materials and Design* 28 (2007), 969-972.
8. Li. Yuanbing, Li. Nan, R. Guozhi, Li. Xiaohui, "Reaction path in the aluminothermic reduction nitridation reaction to synthesize MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiN composite", *Ceramics International* 31(2005), 825-829.
9. Xilai Chen, Yuanbing Li , Yawei Li, Jiong Zhu, Shengli Jin, Lei Zhao, Zhongxing Lei, Xueqin Hong, "Carbothermic reduction synthesis of Ti(C, N) powder in the presence of molten salt", *Ceramics International* 34 (2008), 1253-1259.
10. R. Naghizadeh, F. Golestsni-fard, H. R. Rezaie, "Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere", *Materials characterization* 62(2011), 540-544.
11. V. Buscaglia, "Decomposition of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>(1+x)</sub>O<sub>5</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 81[10](1998), 2645-2653.
12. S. Jayanthi., T. R. N. Kutty, "Microwave dielectric properties of Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> ceramics", *Materials Letters* 62(2008), 556-560.
13. R. Sarkar, G. Bannerjee, "Effect of addition of TiO<sub>2</sub> on reaction sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel", *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2000), 2133-2141.