فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۴، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۴

سنتز کاربید تیتانیوم به روش سنتز احتراقی فعال‌شده با گرمایش ماکروویو

مرتضی دستجردی[۱]، سید محمد زانیار ابراهیمی[۱]، عارف قنبری[۱]، مسعود سکاکی*[۱]، محمد شیخ شاب بافقی[۲]

[۱] گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، [۲] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*masoudsakaki79@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۸

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۰۶

کلید واژه:

کاربیدتیتانیوم، سنتز احتراقی، حرارت دهی ماکروویوی، پراش اشعه X

چکیده:

هدف از این پژوهش سنتز کاربید تیتانیوم با خلوص بالا از طریق فرآیند سنتز احتراقی خود پیش‌رونده فعال شده با موج ماکروویو است. بدین منظور مخلوط پودرهای اکسید تیتانیوم، منیزیم و کربن در یک اجاق ماکروویو خانگی حرارت داده شدند. محصول سنتزی توسط دستگاه پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد آنالیز قرار گرفت. با بررسی نتایج، مشخص شد که واکنش موجود در سیستم از نوع احتراقی بوده و منجر به سنتز کامپوزیت TiC-MgO گردیده است. خالص‌سازی محصول، طی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق انجام و TiC خالص بدست آمد. در کلیه مراحل این پژوهش، از نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی به منظور پیش‌بینی واکنش‌ها و توجیه نتایج استفاده شد.

۱- مقدمه

کاربید تیتانیوم (TiC) از مهم‌ترین ترکیبات سرامیکی غیر اکسیدی بوده و ویژگی‌های مطلوبی همچون دمای ذوب بالا (۳۲۶۰ درجه سانتی‌گراد)، پایداری شیمیایی و حرارتی مطلوب، چگالی کم (۴/۹۳گرم در سانتی متر مکعب)، هدایت حرارتی مناسب، سختی بالا (۳۲/۴ گیگا پاسکال) و مقاومت به شوک حرارتی را داراست. TiC همچنین مقاومت بسیار زیادی در برابر خوردگی، اکسیداسیون و سایش از خود نشان می‌دهد. از کاربید تیتانیوم در ساخت ابزار برشی، پوشش‌های مقاوم به سایش، هدهای مغناطیسی، جلیقه‌های ضدگلوله، المنت‌های حرارتی، آلیاژهای حافظه‌دار و مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود [۱و۲].

فرایندی که در صنعت برای سنتز کاربید تیتانیوم به کار می‌رود احیا کربوترمال TiO_2 در حضور کربن در دماهای بالا (در حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است [۲]. برای سنتز این پودر از روش‌های دیگری چون سل ژل [۳]، آسیاکاری [۴] و سنتز با پلاسما [۵] نیز استفاده گردیده است. برخی از مهم‌ترین مشکلاتی که در سنتز TiC با استفاده از این روش‌ها وجود دارد انرژی بالای مورد نیاز، پیچیدگی و زمان‌بر بودن فرایند، گران بودن تجهیزات و وجود ناخالصی در محصول است[۶].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

یکی از روش‌هایی که امروزه به منظور سنتز بسیاری از مواد پیشرفته (از جمله TiC) توجه بسیاری را به خود جلب کرده، روش سنتز احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا یا به‌اختصار SHS[1] است. در فرآیند SHS از گرمازا بودن واکنش‌ها استفاده می‌شود [۷]. برای تعیین احتراقی بودن یک واکنش گرمازا، مرزانوف معیاری محاسباتی را پیشنهاد داده است که بر مبنای آن هرگاه دمای آدیاباتیک مجموعه‌ای (بیش‌ترین دمای ایجادشده در سیستم در شرایط بی‌دررو) بیش از ۱۸۰۰ کلوین باشد (T_{ad}>1800K) واکنش از نوع SHS خواهد بود. فرآیند SHS ساده بوده، به انرژی اولیه‌ی نسبتاً کم نیاز دارد و زمان سنتز را کاهش می‌دهد. دیگر مزایای روش SHS عبارت‌اند از: کیفیت بالای محصولات سنتزی، کاهش فرایندهای ثانویه، هزینه پایین راه‌اندازی و عدم نیاز به کوره‌های دما بالا [۸].

روش SHS نیاز به یک انرژی اولیه برای شروع واکنش دارد که می‌تواند توسط سیم داغ، اشعه لیزر، تخلیه الکتریکی، انرژی القایی و یا یک جرقه تأمین گردد [۹و۱۰]. فعال‌سازی واکنش‌های سنتز احتراقی به کمک انرژی امواج ماکروویو، تکنیکی جدید برای سنتز پودرهای سرامیکی است [۱۱]. حرارت‌دهی به کمک ماکروویو اساساً با روش‌های مرسوم گرمایش تفاوت دارد. موج ماکروویو، ماده را در سطوح مولکولی گرم می‌کند و انتقال حرارت از داخل به سمت بیرون است. این امر منجر به گرمایش یکنواخت‌تر نمونه می‌شود. گرمایش یکنواخت‌تر سبب سنتز محصول همگن‌تر شده و کیفیت محصول را افزایش خواهد داد. این نوع حرارت‌دهی به دلیل کاهش چشمگیر آلودگی محیط زیستی، تسریع در انجام فرآیندها و تأثیر در کاهش هزینه‌های سنتز در سال‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۱۲-۱۴].

در پژوهش صورت گرفته توسط کیتی‌وان و همکاران [۱۵]، تأثیر پارامترهای مختلفی مانند نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها، ترکیب مواد اولیه، افزودن فاز رقیق‌کننده به واکنشگرها و توان ماکروویو بر رفتار احتراق و ریزساختار پودر TiC-Al_2O_3سنتز شده به کمک احتراق ماکروویوی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان داد که مخلوط مواد اولیه‌ی اکسید تیتانیوم (Rutile)، گرافیت و آلومینیوم بهترین ترکیب برای سنتز محصول با چگالی بالا و ریزساختار مناسب است. همچنین اضافه کردن Al_2O_3 به واکنش‌گرها (به عنوان فاز رقیق‌کننده) منجر به کاهش دمای احتراق و نرخ واکنش شده و در نتیجه ریزساختار ریزتر می‌گردد. پژوهش انجام‌شده توسط Golkar و همکارانش [۱۶] در مورد تأثیر اندازه ذرات TiO_2 بر سایز ذرات کامپوزیت TiC-Al_2O_3 سنتزی به وسیله احتراق ماکروویوی نیز حاکی از این مطلب بود که با ریزتر شدن ذرات TiO_2 اولیه، محصول دانه ریزتری سنتز می‌گردد. اندازه ذرات TiC علاوه بر اندازه ذرات TiO_2 به میزان آلومینیوم اضافی در سیستم، توان ماکروویو، زمان آسیاکاری اولیه و چگالی خام بستگی دارد. عمده ایراد این روش، دشواری حذف آلومینا از کامپوزیت TiC-Al_2O_3حاصل بوده که سبب می‌شود تا امکان سنتز پودر کاربید تیتانیوم به صورت خالص وجود نداشته باشد.

در این پژوهش سعی شده است تا روشی مناسب برای سنتز پودر TiC با خلوص بالا پیشنهاد شود. بدین منظور، با توجه

[1] Self-propagating High-temperature Synthesis

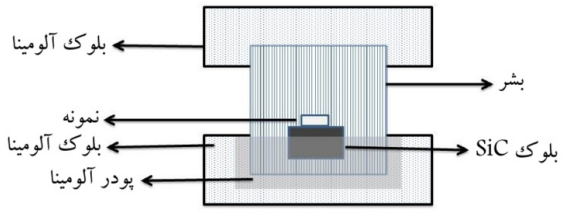
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

بـه نتـایج حاصـل از بررسـی‌هـای ترمودینـامیکی، عامـل احیاکننده مناسب پیشنهاد گردید. واکـنش احتراقـی در یـک دستگاه ماکروویو خانگی انجام و پودرهـای سـنتزی توسـط دستگاه پراش اشـعه X و میکروسـکوپ الکترونـی روبـشی مورد آنالیز قرار گرفت. در انتها خالص‌سازی محـصول طـی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

هدف از این پژوهش بررسی امکـان سـنتز کاربیـد تیتـانیوم توسط حـرارت دهـی مـاکروویوی اسـت. مـواد اولیـه مـورد استفاده شامل اکسید تیتانیوم (TiO_2)، گرافیت (C) و منیزیم (Mg) با خلوص آزمایشگاهی بود. پودر مواد اولیه با ترکیـب مطلوب در هر آزمایش، توزین و سـپس بـه صـورت دسـتی مخلوط و همگن گردید. در مرحله بعـد، مخلـوط حاصـل بـا اسـتفاده از یـک پـرس هیـدرولیک تـک‌محـور بـا فشار$۵۰۰kg/cm^2$ به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ و ارتفاع ۷ میلی‌متر پرس شدند. گرمایش ماکروویوی قرص‌هـا در درون یک دستگاه ماکروویو خانگی (SAMSUNG:GE2370G) با توان ماکروویو خروجی برابـر بـا ۸۵۰ وات صـورت پـذیرفت. بیشترین زمان گرمایش در این پژوهش برابر با چهار دقیقـه بود. با توجه به اینکه مخلـوط مـواد اولیـه مـورد اسـتفاده از قدرت جذب اشعه ماکروویو اندکی برخوردار اسـت [۱۷]، بـه منظور افزایش رانـدمان گرمـایش، از یـک بلـوک SiC بـه عنـوان مـاده جـاذب اشـعه مـاکروویو (susceptor) کمـک گرفتـه شـد. نحـوه چیـدمان اجـزا (setup) در حـین سـنتز نمونه‌ها در شکل۱ نشان داده شده اسـت. در ایـن چیـدمان، حضور اجزایی از جنس SiO_2 و Al_2O_3 تأثیری بـر رانـدمان گرمایش ندارد. علت این امر در شفافیت این مواد نسبت بـه موج ماکروویو نهفته است. نحوه قرار گرفتن اجزا بـه نحـوی طراحی شده است که حتی‌الامکان از تماس مـستقیم نمونـه با اکسیژن هوا (که منجر به اکسید شـدن نمونـه مـی‌گـردد) جلوگیری شود.



شکل ۱- چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی ماکروویوی نمونه‌ها در این پژوهش.

انجام واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی قرص‌ها، از روی سرخ شدن ناگهانی و مشتعل‌شدن آن‌ها تشخیص داده شـد. پس از انجام واکنش، دستگاه ماکروویو خـاموش شـده و بـه مجموعه اجازه داده می‌شود تا به آرامی سرد گردد. در مرحله بعد، مواد سنتزشده، خرد و فازهای موجود در پودر با اسـتفاده از یـک دسـتگاه XRD (Unisantis-XMD 300) مـورد شناسایی قرار گرفت. اسید شویی محصول (با هـدف حـذف MgO و سنتز فاز TiC خالص) در محلـول رقیقـی از HCl صورت پذیرفت. دما و زمان اسید شویی به ترتیب ۵۰ درجـه سـانتی‌گـراد و ۲ سـاعت مـی‌باشـند [۱۸]. پـس از انحـلال فازهای نامطلوب، ذرات باقی‌مانـده توسـط کاغـذ صـافی از محلول جدا شـده و خـشک گردیدنـد. در انتهـا، ریزسـاختار محصول سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. در کلیه مراحـل ایـن پـژوهش، بـه منظور به دست آوردن دورنمایی از واکـنش‌هـای محتمـل و تبیـین علـت پدیـده‌هـای مـشاهده‌شـده، از محاسـبات

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

ترمودینامیکی کمک گرفته شد. به منظور سادگی محاسبات، از تشکیل اکسیدهای فرعی تیتانیوم (sub-oxides) چشم‌پوشی شد و فرض گردید که اکسید تیتانیوم در یک مرحله به Ti احیا می‌گردد. این محاسبات با استفاده از اطلاعات مستخرج از سایت Factstage انجام گردید [۱۹].

۳- نتایج و بحث

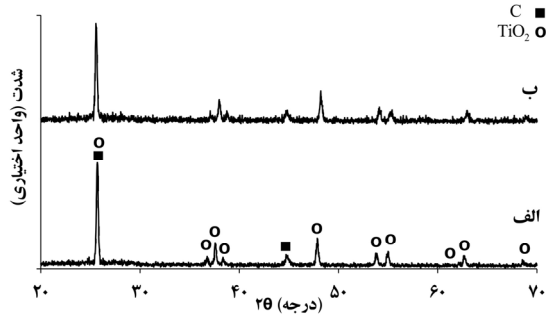
۳-۱- سیستم TiO_2-C

هدف از این پژوهش، سنتز پودر TiC توسط حرارت‌دهی ماکروویوی است. ساده‌ترین روش برای نیل به این هدف استفاده از مخوط TiO_2-C با هدف انجام واکنش‌های (۱) و (۲) است.

$$TiO_2+2C=TiC+CO_2 \qquad (۱)$$

$$TiO_2+3C=TiC+2CO \qquad (۲)$$

بدین منظور، مخلوط TiO_2:3C تهیه و به مدت چهار دقیقه تحت حرارت دهی ماکروویوی قرار گرفت. با این حال هیچ‌گونه نشانه ظاهری دال بر انجام واکنش در مخلوط مشاهده نگردید. عدم انجام واکنش شیمیایی از الگوی پراش اشعه X این نمونه (شکل ۲) نیز مشخص است. حرارت‌دهی تغییری در الگوی XRD ایجاد نکرده و تنها پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیوم و گرافیت قابل‌مشاهده هستند.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه TiO_2:3C قبل (الف) و بعد (ب) از حرارت دهی ماکروویوی به مدت زمان ۴ دقیقه.

۳-۲- بررسی‌های ترمودینامیکی

همان‌طور که مشاهده شد، سنتز فاز TiC در حین حرارت‌دهی مخلوط TiO_2:3C ممکن نیست. به منظور درک علت این پدیده ، در این قسمت از پژوهش از محاسبات ترمودینامیکی کمک گرفته می‌شود.

۳-۲-۱- ترمودینامیک سیستم TiO_2-C

واکنش‌های (۱) و (۲) در حقیقت مجموع واکنش‌های (۳)، (۴) و ۵) می‌باشند.

$$TiO_2+C=Ti+CO_2 \qquad (۳)$$

$$TiO_2+2C=Ti+2CO \qquad (۴)$$

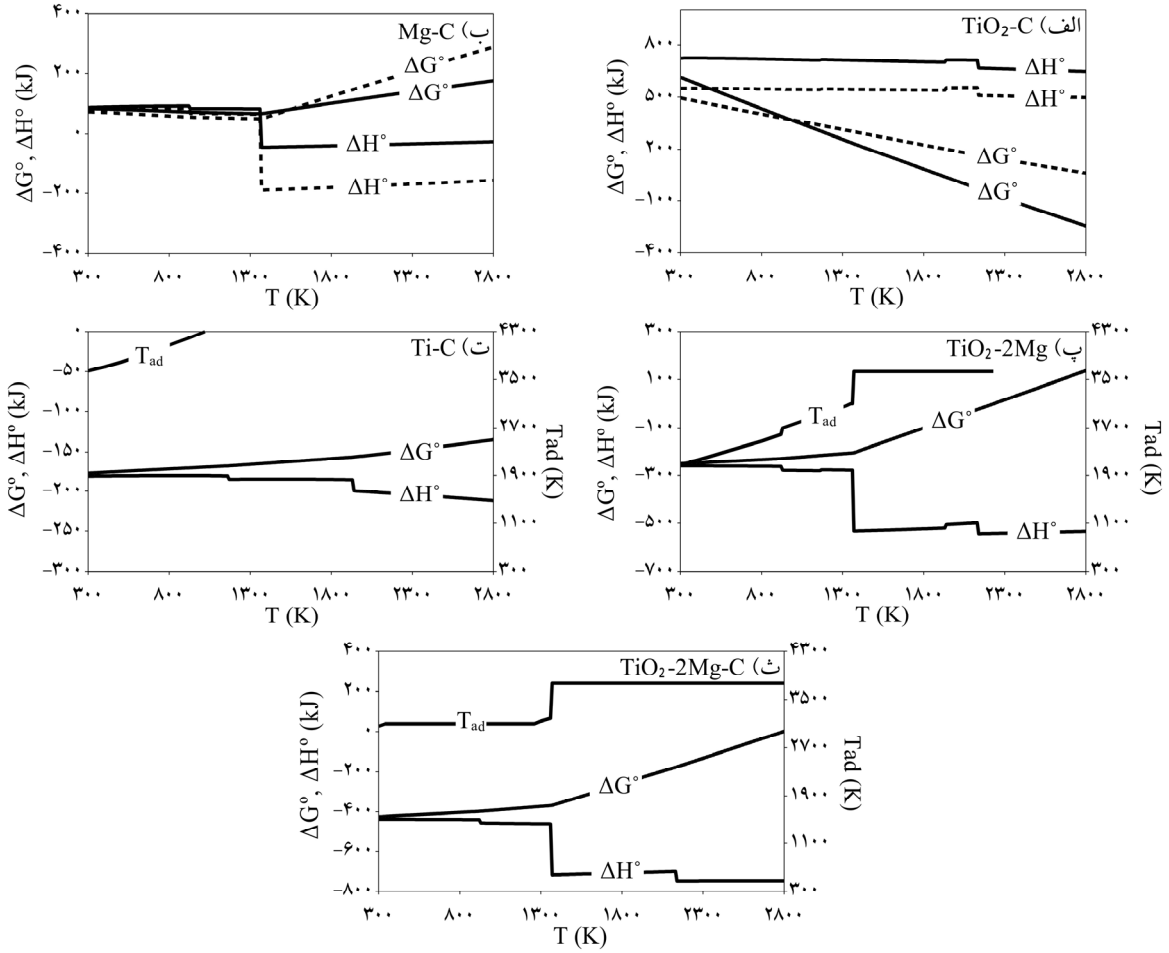
$$Ti+C=TiC \qquad (۵)$$

شکل ۳-الف نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی مربوط به واکنش‌های (۳) و (۴) را نشان می‌دهد. پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحاله فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است.ΔG° در دمای ۳۰۰ کلوین (دمای محیط) برای هر دو واکنش (۳) و (۴) بسیار مثبت و به ترتیب برابر با ۴۹۴ و۶۱۴ کیلوژول است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

امری که نشانگر عدم تمایل هر دو واکنش به انجام است. با افزایش دما، در هر دو واکنش ΔG° کاهش یافته که نشان از اثر مطلوب افزایش دما است. با این وجود با توجه به شکل ۳-الف مشخص است که در محدوده‌ی دمایی ۳۰۰ تا ۲۰۴۰ درجه کلوین شانسی برای احیای TiO_2 وجود ندارد. در صورتی که دمای اولیه سیستم (دمای پیش‌گرم) بیش از ۲۰۴۰ کلوین باشد ΔG° واکنش (۴) مقداری منفی شده لذا واکنش احیا از دیدگاه ترمودینامیکی محتمل می‌گردد. از سوی دیگر مطابق با شکل ۳-الف، ΔH° واکنش‌های (۳) و (۴) در دمای ۳۰۰ کلوین مقداری مثبت و به ترتیب برابر ۵۵۱ و۷۲۳ کیلوژول بر مول است. این مقادیر مثبت نشان‌دهنده‌ی ماهیت گرماگیر واکنش است. ΔH° هر دو واکنش در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین مقداری مثبت بوده که بدین معنی است که واکنش‌های فوق حتی در صورت انجام نیز از نوع خود پیش‌رونده نخواهند بود.



شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس(ΔG^o)، گرمای تشکیل استاندارد (ΔH^o) و دمای آدیاباتیک بر حسب دمای پیش‌گرم. الف) واکنش‌های ۳ (خطوط نقطه‌چین) و ۴(خطوط پررنگ)، ب) واکنش‌های ۶ (خطوط پررنگ) و ۷ (خطوط نقطه‌چین)، پ) واکنش (۸)، ت) واکنش (۵) و ث) واکنش (۹).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

جدول ۱- استحاله‌های فازی مواد اولیه و محصولات این پژوهش [۱۹].

دما (کلوین)	۹۲۳	۱۱۶۶	۱۳۶۷	۱۹۳۹	۲۱۳۰	۳۰۹۷	۳۶۳۴	۳۷۷۱	۳۸۰۱
فاز اولیه	Mg (s)	Ti (s_1)	Mg (l)	Ti (s_2)	TiO_2 (s)	MgO(s)	Ti (l)	MgO(l)	TiO_2 (l)
فاز نهایی	Mg (l)	Ti (s_2)	Mg (g)	Ti (l)	TiO_2 (l)	MgO(l)	Ti (g)	MgO(g)	TiO_2 (g)

با توجه به مباحث عنوان‌شده می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که امکان احیای اکسید تیتانیوم توسط کربن و در دماهای قابل سنتز توسط اجاق ماکروویو خانگی وجود ندارد. لذا استفاده از یک عامل احیاکننده قوی‌تر، ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به نمودار الینگهام، از بین گزینه‌های در دسترس (که هم ارزان بوده و هم امکان استفاده عملی از آن‌ها وجود دارد) Al یا Mg مناسب به نظر می‌رسند [۲۰]. از نقطه‌نظر تئوریک، استفاده از Mg دارای برتری‌های زیر است:

- Mg از قدرت احیاکنندگی بیشتری برخوردار است.
- محصول جانبی حاصل از احیا (MgO) به راحتی توسط اسیدشویی قابل‌حذف بوده و امکان سنتز محصول نهایی با خلوص بالا وجود دارد.

با توجه به اینکه افزودن Mg به سیستم TiO_2-C می‌تواند سبب انجام برخی واکنش‌های نامطلوب گردد در ابتدا و قبل از انجام آزمایش‌های عملی، نسبت به بررسی ترمودینامیکی اثر حضور Mg در سیستم اقدام شد. نتایج حاصل در ادامه ارائه گردیده است.

۳-۲-۲- ترمودینامیک سیستم Mg-C

پس از انتخاب Mg به عنوان عامل احیاکننده، بررسی احتمال واکنش این فلز با کربن ضروری است تا اطمینان حاصل گردد که منیزیم تنها وظیفه احیا تیتانیوم را بر عهده خواهد داشت و با کربن واکنش نخواهد داد. شکل ۳-ب تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس و گرمای تشکیل استاندارد واکنش‌های محتمل (واکنش (۶) و (۷)) در سیستم دوتایی Mg-C را بر حسب دما نشان می‌دهد که در آن،پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحاله فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است.

$$Mg+2C=MgC_2 \qquad (۶)$$

$$2Mg+3C=Mg_2C_3 \qquad (۷)$$

ΔG° در ۳۰۰ درجه کلوین برای هر دو واکنش (۶) و (۷) مثبت و به ترتیب برابر با ۸۴ و ۷۴ کیلوژول است. با افزایش دما تا دمای ۱۳۶۷ کلوین، ΔG° اندکی کاهش می‌یابد و بعد از آن با شیب نسبتاً زیادی افزایش می‌یابد. مثبت بودن مقادیر ΔG° برای هر دو واکنش (۶) و (۷) در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین دلالت بر این نکته دارد که این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی محتمل نمی‌باشند.

از سوی دیگر مطابق با شکل ۳-ب تغییرات گرمای تشکیل استاندارد هر دو واکنش در دمای محیط مقداری مثبت بوده (واکنش گرماگیر) و برای واکنش (۶) برابر ۸۷ و برای واکنش (۷) برابر ۷۹ کیلوژول است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ΔH° از دمای محیط تا دمای ۱۳۶۷ درجه کلوین (دمای تبخیر منیزیم) با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد اما همچنان مقداری مثبت دارد. با رسیدن به دمای ۱۳۶۷ درجه

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

کلوین، نمودار مربوط به ΔH° برای هر دو واکنش دچار افت شدید شده و واکنش از حالت گرماگیر به گرمازا تبدیل می‌شود. در ادامه با افزایش دمای پیش‌گرم، هرچند که مقدار ΔH° هر دو واکنش افزایش می‌یابد ولی مقدار آن منفی بوده و واکنش‌ها همچنان گرمازامی‌باشند. با توجه به نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در سیستم Mg-C خطر انجام واکنش و ایجاد ترکیب بین این دو عنصر وجود ندارد. در نتیجه منیزیم افزوده‌شده احتمالاً با اکسید تیتانیوم واکنش خواهد داد. در ادامه صحت این امر از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۲-۳- ترمودینامیک سیستم TiO_2-Mg

واکنش محتمل در این سیستم عبارت است از:

$$TiO_2+2Mg=Ti+2MgO \qquad (۸)$$

شکل ۳-پ نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی سیستم TiO_2-Mg را ارائه می‌نماید. پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحاله فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است. همان طور که مشاهده می‌گردد ΔG° واکنش (۸) در دمای محیط برابر ۲۴۸- کیلوژول است که حکایت از میل زیاد سیستم به انجام این واکنش در دمای محیط دارد. با افزایش دما مقدار ΔG° افزایش می‌یابد، تا این که در دمای ۲۲۳۰ درجه کلوین ΔG° مقداری مثبت به خود می‌گیرد و واکنش از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می‌گردد. تغییرات گرمای تشکیل واکنش (۸) در دمای محیط برابر با ۲۵۸- است. با افزایش دما این مقدار کاهش می‌یابد و بر گرمازایی واکنش افزوده می‌شود. با توجه به مقدار گرمای زیاد آزادشده در سیستم، انتظار می‌رود که گرمای آزادشده سبب افزایش دمای سیستم گردد. همان طور که از شکل ۳-پ برمی‌آید دمای آدیاباتیک برای واکنش مزبور در دمای محیط برابر ۲۰۹۰ درجه کلوین است که بر طبق معیار مرزانوف، نشان از احتراقی بودن واکنش دارد [۲۱]. با توجه به اینکه با افزایش دما، بر گرمازایی واکنش (۸) افزوده می‌شود لذا انتظار می‌رود که در دماهای بالاتر، دمای آدیاباتیک بیشتری حاصل شود. شکل ۳-پ درستی این پیش‌بینی را نشان می‌دهد. دمای آدیاباتیک در محدوده ۱۳۷۰ تا ۲۲۳۰ ثابت مانده که مربوط به انجام استحاله فازی تبخیر تیتانیوم است. نظر به اینکه واکنش (۸) در دمای بیش‌تر از ۲۲۳۰ درجه کلوین از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می‌شود لذا محاسبه دمای آدیاباتیک در دماهای بیش از ۲۲۳۰ درجه بی‌معنی خواهد بود.

۳-۲-۴- ترمودینامیک سیستم Ti-C

مطابق با محاسبات ترمودینامیکی، در سیستم TiO_2-Mg-C منیزیم صرف احیای اکسید تیتانیوم و سنتز Ti عنصری می‌شود. در این قسمت از بررسی‌های ترمودینامیکی، احتمال سنتز TiC از واکنش مابین Ti و C موجود در سیستم (واکنش (۵)) بررسی می‌شود. شکل ۳-ت نتایج حاصل از این محاسبات ترمودینامیکی را ارائه نموده که در آن، پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحاله فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است. مطابق با این شکل، ملاحظه می‌گردد که واکنش در دمای محیط از نظر ترمودینامیکی انجام‌پذیر بوده (ΔG°=-۱۷۷kJ)، به شدت گرمازا است (ΔH°=-۱۸۰ kJ) و دمای آدیاباتیک بالایی (حدود ۳۶۴۰ درجه کلوین) دارد. لذا بر

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

طبق معیار مرزانوف، واکنش از نوع احتراقی خواهد بود. از سوی دیگر مطابق با شکل ۳-ت، در کلیه محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین، مقدار ΔG^{o} برای واکنش (۵) مقداری منفی است و با افزایش دما بر گرمازایی واکنش افزوده می‌شود. لذا به سادگی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در نبود عامل بازدارنده سینتیکی، سنتز TiC از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است.

۳-۲-۵- جمع‌بندی مباحث ترمودینامیکی

هدف از این پژوهش سنتز فاز TiC طی یک واکنش سنتز احتراقی فعال‌شده با حرارت دهی ماکروویوی است. مطابق با نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی، سنتز TiC توسط حرارت دهی مخلوطTiO_2:3C مقدور نبوده و بایستی که از یک عامل احیاکننده (در این پژوهش Mg) کمک گرفته شود. محاسبات انجام‌شده نشان داد که Mg به راحتی اکسید تیتانیوم را طی یک واکنش احتراقی احیا می‌نماید. Ti سنتزی نیز در ادامه با C واکنش کرده و TiC سنتز خواهد شد. واکنش کلی به صوت واکنش (۹) است:

$$TiO_2+2Mg+C=TiC+2MgO \qquad (۹)$$

تغییرات ΔH^{o}،ΔG^{o} و T_{ad} واکنش (۹) بر حسب دما در شکل ۳-ث نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که انرژی آزاد استاندارد گیبس این واکنش به شدت منفی بوده و به عبارت دیگر احتمال انجام واکنش بسیار بالا است. از سوی دیگر واکنش (۹) به شدت گرمازا بوده و نوع آن طبق معیار مرزانوف، احتراقی است. به طور خلاصه، محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که احتمال سنتز پودر کامپوزیتی TiC-MgO (طبق واکنش (۹)) طی یک واکنش احتراقی بسیار زیاد است. در ادامه این پژوهش، این امر به صورت تجربی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۳- حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط TiO_2:2Mg:C

الگوی XRD نمونه با ترکیب TiO_2:2Mg:C قبل و بعد از انجام واکنش احتراقی (۲۲ ثانیه حرارت‌دهی) در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که الگوی XRD کاملاً دگرگون شده است. این امر به همراه مشاهده تجربی وقوع انفجار در حین حرارت دهی نمونه، نشان‌دهنده انجام واکنش احتراقی در سیستم است [۲۲]. امری که در تطابق کامل با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی قرار دارد. در این شکل پیک‌های مربوط به کاربید تیتانیوم و اکسید منیریم قابل‌مشاهده هستند که حاکی از انجام واکنش (۹) است. همان طور که مشاهده می‌شود پودر کامپوزیتی TiC-MgO طی یک واکنش احتراقی در سیستم سه‌تایی TiO_2-Mg-C با موفقیت سنتز شده است.

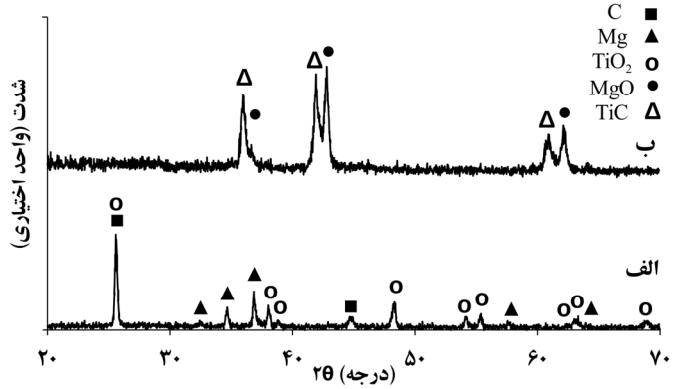
۳-۴- اسید شویی محصول حاصل از حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط TiO_2:2Mg:C و بررسی پودر حاصل

با توجه به اینکه هدف از این پژوهش، سنتز پودر TiC است از اسیدشویی در HCl رقیق به منظور حذف MgO از کامپوزیت سنتز شده استفاده شد [۲۳]. شکل ۵ الگوی XRD نمونه سنتز شده را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. در این شکل، تنها پیک‌های مربوط به فاز TiC مشخص بوده و هیچ‌گونه فاز اضافی در محصول وجود ندارد. چنین نتیجه‌گیری می‌شود که اسید شویی محصول توانسته است سبب سنتز فاز TiC با خلوص بالا گردد. شکل ۶ نیز تصاویر SEM از پودر سنتزی در این پژوهش را نشان می‌دهد. وجود ذرات زمخت در این تصاویر ناشی از این امر

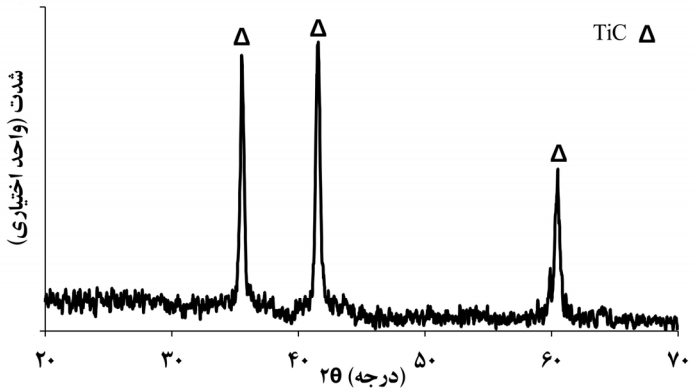
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

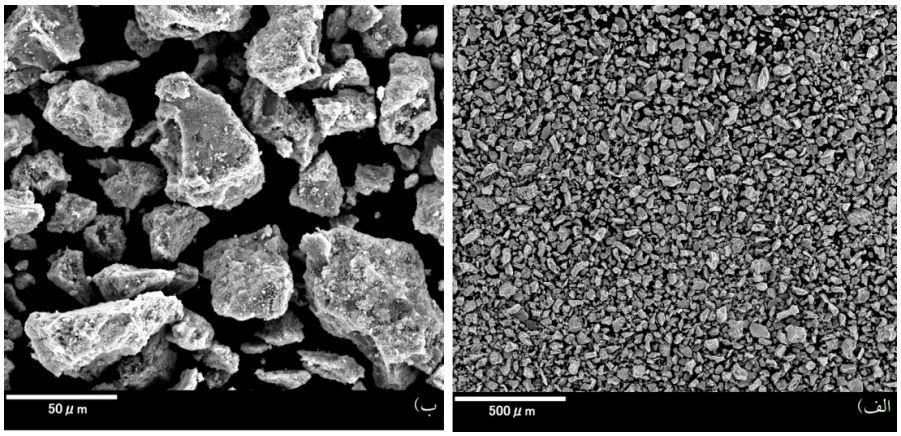
است که همان طور که محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند، دمای مجموعه در حین واکنش بسیار بالا بوده و لذا ذرات به هم جوش خورده و زمخت می‌گردند [۲۴].



شکل ۴- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه با ترکیب TiO_2:2Mg:C قبل (الف) و بعد (ب) از انجام واکنش سنتز احتراقی.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه TiC سنتزشده در این پژوهش.



شکل ۶- تصویر SEM از پودر TiC سنتز شده در این پژوهش در دو بزرگنمایی مختلف.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان تولید فاز TiC طی انجام یک واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط سه‌تایی TiO_2-Mg-C مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که استفاده از عامل احیاکننده Mg در سیستم TiO_2-C برای سنتز محصول نهایی الزامی است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که منیزیم مصرفی تنها صرف احیا TiO_2 خواهد شد. نتایج تجربی بدست آمده نشان دادند که حرارت دهی مخلوط سه‌تایی فوق منجر به انجام یک واکنش احتراقی و سنتز کامپوزیت TiC-MgO می‌گردد. فاز TiC خالص، براحتی و طی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق حاصل گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودر سنتزی حاکی از زمخت بودن ذرات مخصول سنتزی داشت که ناشی از دمای بالای سیستم طی انجام واکنش احتراقی است. در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی و نتایج تجربی مشاهده گردید.

مراجع

[1] S. K. Mishra, Khusboo, V. A. Sherbakov, "Fabrication of in-situ Ti–Si–C fine grained composite by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) process", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 29 pp. 209–213 (2011).

[2] R. Koc, J. S. Folmer, "Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders", Journal of Materials Science, vol. 32 pp. 3101-3111 (1997).

[3] A. Biedunkiewicz, W. Jasiński, S. Lenart, "Synthesis and growth of TiC coatings from the sol-gel process" Vacuum, vol. 50 pp. 65-68 (1998).

[4] M. Ali, P. Basu, "Mechanochemical synthesis of nano-structured TiC from TiO_2 powders", Journal of Alloys and Compounds, vol. 500 pp. 220–223 (2010).

[5] S. Mohapatra, D. K. Mishra, S. K. Singh, "Microscopic and spectroscopic analyses of TiC powder synthesized by thermal plasma technique", Powder Technology, vol. 237 pp. 41–45 (2013).

[6] M. S. Song, B. Huang, M. X. Zhang, J. G. Li, "Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al–Ti–C elemental powders", Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 27 pp. 584–589 (2009).

[7] C. Benoit, H. Ellen, K. Nikhil, V. Dominique, D. Sylvain, "TiC

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

nucleation/growth processes during SHS reactions", Powder Technology vol. 157 pp. 92 – 99 (2005).

[8] I. Borovinskaya, "Chemical classes of the SHS processes and materials", Pure and Applied Chemistry, vol. 64 pp. 919-940 (1992).

[9] G. Zuccaro, G. Lapenta, G. Maizza, "Particle in cell simulation of combustion synthesis of TiC nanoparticles", Computer Physics Communications, vol. 162 pp. 89–101 (2004).

[۱۰] د. پزشکی، م. رجبی، م. ربیعی، غ.ر. خیاطی، "اثر اندازه ذره و فعالسازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت پایه آلومینا"، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره دوم، ۱–۱۰، ۱۳۹۳.

[۱۱] ا.ر. امینی، ع.ر. ذاکری، م. ش. ش. بافقی، م. کریم زوار چهارطاق، "سنتز کامپوزیت $WC-Al_2O_3$ از طریق گرمایش ماکروویوی مخلوط فعال‌شده مکانیکی WO_3-Al-C"، علم و مهندسی سرامیک، جلد دوم شماره چهارم، ۲۱–۳۱، ۱۳۹۲.

[۱۲] ن. یزدانی، م. محمد باقرزاده ، ع.ر. ذاکری، "سنتز ماکروویوی کاربید سیلیسیم از خاکستر پوسته برنج فعال شده"، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره چهارم، ۱۹–۲۷، ۱۳۹۳.

[13] S. Vallance, "Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides", PhD thesis, School of Chemistry, University of Nottingham (2009).

[14] S. W. Kingman, N. A. Rowson, "Microwave treatment of minerals-a review", Minerals Engineering, vol. 11 pp. 1081-1087 (1998).

[15] M. Kitiwan, D. Atong, "Synthesis and characterization of microwave and conventional combustion synthesized alumina-titanium carbide powders", JSME International Journal Series A, vol. 49 pp. 85-90 (2006).

[16] G. Golkar, S. M. Zebarjad, J. V. Khaki, "Role of nano-size TiO_2 particles on the crystallite size of microwave-Combustion synthesized Al_2O_3/TiC composite", Journal of Alloys and Compounds, vol. 504 pp. 566-572 (2010).

[17] K. E. Haque, "Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review", International Journal of Mineral Processing, vol. 57 pp. 1-24 (1999).

[۱۸] ح. روغنی ممقانی، ع. طیبی‌فرد، ا. کاظم‌زاده، ل. نیکزاد، "بررسی چگالش پودر نانوکامپوزیت SiC-B_4C حاصل از سنتز احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS) با استفاده از روش سینتر قوس پلاسما

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]

(SPS)"، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره سوم، ۳۵-۴۵، ۱۳۹۳.

[19] www.factsage.com.

[20] D. R. Gaskell, "Introduction to the thermodynamics of materials", 4th Edition, CRC Press (2008).

[21] A. G. Merzhanov, "Self-propagating high-temperature synthesis" in: combustion and plasma synthesis of high temperature materials. Z. A. Munir, J. B. Holt, New York: VCH Publication (1990).

[۲۲] م. ش. ش. بافقی، م. سکاکی، ا. کریم‌زاده بهنامی، م. حمیدی، "سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم SiO_2-Mg-C توسط گرمایش ماکروویوی"، علم و مهندسی سرامیک، جلد دوم شماره سوم، ۱-۹، ۱۳۹۲.

[23] S. Niyomwas, "In Situ Synthesis of Silicon-Silicon Carbide Composites from SiO_2-C-Mg System via Self-Propagating High-Temperature Synthesis", in: EPD Congress pp. 777-784, (2009).

[24] M. Sakaki, A. Karimzadeh Behnami, M. Sh. Bafghi, "An investigation of the fabrication of tungsten carbide–alumina composite powder from WO_3, Al and C reactants through microwave-assisted SHS process", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 44 pp. 142–147 (2014).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.6.5]