

## سنتز کامپوزیت نانو کریستالیت کربونیتريد تیتانیوم Ti (C,N) در زمینه اسپینل آلومینات منیزیم

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

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

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

<sup>۳</sup> دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

e.khoshomid@yahoo.com

**چکیده:** کاربرد و نیتريد تیتانیوم خواص فوق‌العاده به عنوان سرامیک دما بالا به علت نقطه ذوب بالا، مقاومت به سایش و خوردگی عالی دارند. کامپوزیت آنها با اسپینل  $MgAl_2O_4$  خواص خوب به عنوان دیرگداز در صنعت فولاد دارد. به منظور تهیه نانو کریستال‌های  $Ti(C,N)$  در زمینه  $MgAl_2O_4$  مخلوط استوکیومتری پودرهای  $MgO$ ،  $Al$ ،  $TiO_2$  و دوده کربن در دماهای  $1200-1600^\circ C$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به منظور بررسی فازی از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که کامپوزیت  $MgAl_2O_4Ti(C,N)$  در دمای  $1600^\circ C$  تشکیل می‌شود. فاز  $Ti(C,N)$  با سایز متوسط کریستالیت  $45nm$  تشکیل می‌گردد. تصاویر SEM نشان می‌دهد فاز  $Ti(C,N)$  در زمینه اسپینل تشکیل شده است.  
**کلمات کلیدی:** کامپوزیت، اسپینل،  $Ti(C,N)$ ، ریزساختار.

### ۱- مقدمه

اسپینل  $MgAl_2O_4$  به علت ضریب انبساط حرارتی مناسب ( $7/6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ )، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، نقطه ذوب بالا ( $2135^\circ C$ ) و مقاومت خوب در برابر خوردگی توسط مذاب‌های قلیایی و اسیدی به طور وسیعی در کاربردهای مختلف مانند نسوزهای مصرفی در کوره‌های سیمان و پاتیل‌های فولادی، سنسورهای رطوبتی، مواد سرامیکی شفاف و به عنوان پایه کاتالیست در صنایع نفت استفاده می‌شود [۱]. نیتريد تیتانیوم (TiN) دارای نقطه ذوب بالا ( $2950^\circ C$ )، سختی بالا ( $2160 kg/mm^2$ ) و مقاومت خوب در برابر سرباره‌های اسیدی و قلیایی در اتمسفرهای نیتروژنی و احیایی است [۲]. کاربرد تیتانیوم نیز دارای نقطه ذوب بالا ( $3260^\circ C$ )، سختی بالا، مقاومت شیمیایی بالا، هدایت الکتریکی ( $61 \mu\Omega cm^{-1}$ ) و حرارتی بالا ( $33/2 Wm^{-1}c^{-1}$ ) می‌باشد [۳ و ۴]. TiN و TiC به دلیل داشتن ساختار مکعبی F.C.C نوع نمک طعام، کاملاً در هم حل می‌شوند و محلول جامد کربونیتريد تیتانیوم  $Ti(C,N)$  می‌دهند که خواص مطلوب بالا را نیز دارد و در دمای بالا در برابر مذاب فولاد پایدارتر از TiC می‌باشد. بنابراین پتانسیل کاربردی فراوانی در پوشش‌ها، ابزار برش و سرمته‌ها و دیرگدازهای کامپوزیتی دارد. با کامپوزیت کردن اسپینل با  $Ti(C,N)$  می‌توان خواص مکانیکی گرم و سرد اسپینل را بهبود داد [۵، ۱]. کامپوزیت‌های  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  خواص خوب و پتانسیل بالقوه‌ای برای استفاده در صنعت آلومینیم و فولاد دارد و در نسوزهای حاوی کربن به صورت درجا تشکیل می‌شوند. در دیرگدازهای حاوی گرافیت مثل  $Al_2O_3-MgO-C$  تشکیل اسپینل درجا موجب انبساط دیرگداز می‌گردد که سبب بسته شدن درزهای مابین آجرها و در نتیجه یکپارچه شدن جداره نسوز کاری شده می‌گردد و نفوذ و تراوش سرباره کاهش و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [۶]. در این دیرگدازها چنانچه از نانو کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  استفاده گردد یا به صورت درجا تشکیل گردد، می‌توان خواص مطلوب‌تری انتظار داشت. Yuanbing سنتز کامپوزیت  $MgAl_2O_4/TiN$  را به روش احیای آلومینوترمیک و در کوره اتمسفر

نیتروزنی در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  انجام داده است که از پودر آلومینیم تجاری،  $\text{TiO}_2$  آناتاس و  $\text{MgO}$  با خلوص بالا استفاده کرده است [۸،۷]. هدف از این تحقیق بررسی دمای تشکیل درجا کامپوزیت  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti(C,N)}$  نانوکریستالیت با استفاده از مواد اولیه  $\text{MgO-Al-TiO}_2\text{-C}$  در بستر کک می‌باشد.

## ۲- روش‌های انجام آزمایش

مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر آلومینیم (خلوص ۹۸٪، اندازه ذرات زیر ۴۵ میکرون)، تیتانیای مرک ( $3\mu\text{m}$ )، منیزیای مرک (Merck,  $4\mu\text{m}$ ) و دوده کربن به منظور سنتز پودر کامپوزیتی  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti(C,N)}$  می‌باشد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی مواد مورد استفاده را نشان می‌دهد.

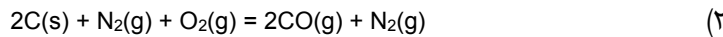
جدول ۱- آنالیز مواد اولیه (درصد وزنی)

نوع ماده اولیه	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
منیزیای Merck	۱	۰/۰۵	-	>۹۸
تیتانیای مرک	-	<۰/۰۵۵	>۹۹	-

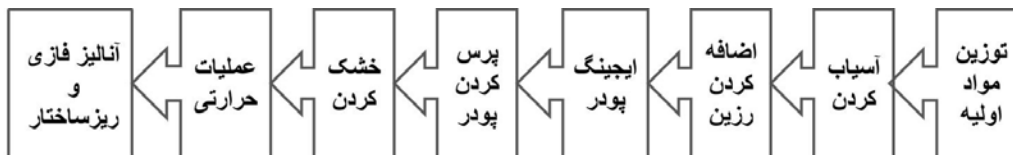
برای تهیه کامپوزیت‌های  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti(C,N)}$ ، پودر آلومینیم، تیتانیا، منیزیا مطابق با نسبت استوکیومتری معادله ۱ همراه با ۱۰٪ دوده کربن با هم مخلوط و آسیاب شدند. هدف ساختن کامپوزیتی با ۵۰ درصد وزنی  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  و ۵۰ درصد وزنی  $\text{Ti(C,N)}$  بوده است.



نیترژن موجود در معادله (۱) از بستر ککی تأمین می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم هوا شامل ۲۱٪ اکسیژن و ۷۹٪ نیترژن می‌باشد. در بستر ککی معادله (۲) اتفاق می‌افتد و پیوسته گاز  $\text{CO}$  و  $\text{N}_2$  تشکیل می‌شود.



پودرهای توزین شده به منظور اختلاط بهتر در فست‌میل به مدت ۱۰min به صورت خشک مخلوط شدند و به منظور پرس با ۳٪ رزین نووالاک مخلوط شدند. پودرهای حاصله پس از سپری کردن مرحله ایجینگ در هاون چینی آسیاب شدند تا پودری همگن از لحاظ توزیع چسب آن پدید آید. پودرها بعد از مخلوط شدن به مدت ۲۴h در کیسه سر بسته نگه داشته شدند. مقدار ۱/۵ گرم از پودرها توسط پرس تک‌محوره در قالب فولادی با قطر و ارتفاع ۱۰mm تحت فشار ۱۰۰MPa به صورت قرص درآورده شدند. نمونه‌های حاصل از پرس به مدت ۳ h در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  خشک شدند. شکل ۱ مراحل کلی انجام آزمایش را نشان می‌دهد.



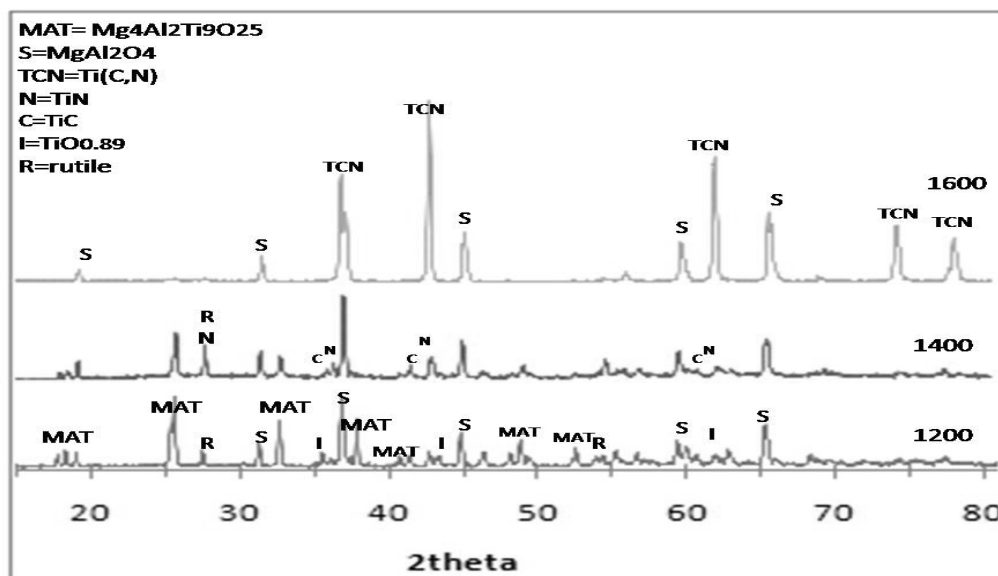
شکل ۱- فلوچارت کلی مراحل انجام کار

نمونه‌ها در بستر ککی در بوتله سر بسته قرار داده شدند، سپس در کوره الکتریکی قرار گرفته و در دماهای  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  و زمان نگهداری ۳h تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به منظور آنالیز اشعه ایکس پودری با دانه‌بندی  $53\mu\text{m}$  تهیه شد. آنالیز XRD توسط دستگاه دیفرانکتومتر PHILIPS مدل PW1800 با تارگت مس ( $\text{CuK}\alpha$ )، فیلتر نیکل و ولتاژ کاربردی  $30\text{kV}$  گرفته شد. به منظور بررسی ریزساختاری ابتدا نمونه‌های مناسبی از نمونه‌های بعد از پخت انتخاب شدند و پس از شکست نمونه‌ها، سطح مقطع آن‌ها

توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی شرکت TE SCAN مدل VEGAIXMU مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفتند.

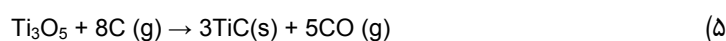
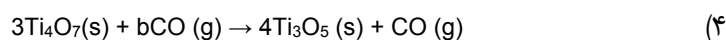
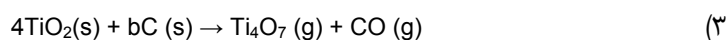
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های حاوی بیج‌های ترکیب استوکیومتری Al، TiO<sub>2</sub>، MgO، C و چسب رزینی در بستر ککی را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. 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 اسپینل MA پیک‌های شاخص هستند، با افزایش دما تا ۱۴۰۰°C شدت پیک‌های MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و MAT کاهش و شدت پیک‌های اسپینل MA افزایش می‌یابد و پیک‌های TiC و TiN نمایان می‌شود تا اینکه در دمای ۱۶۰۰°C کامپوزیت کاملی از اسپینل MA و Ti(C,N) داریم و پیک دیگری در حد شناسایی اشعه X دیده نمی‌شود.



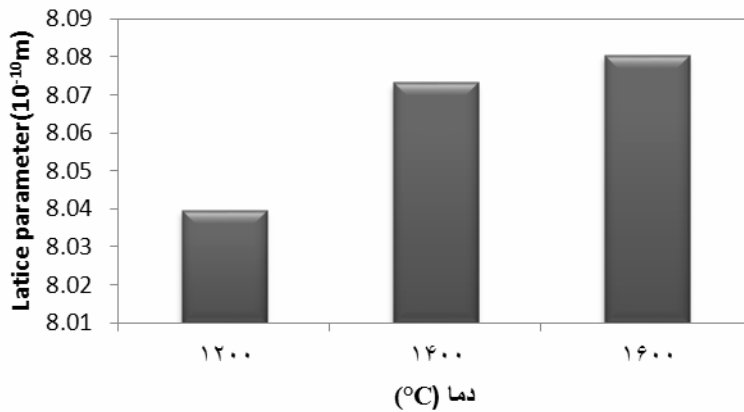
شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌ها حاوی Al، TiO<sub>2</sub>، MgO، C و پخته شده در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰°C در بستر کک.

وقتی دما از نقطه ذوب Al تجاوز می‌کند، مذاب Al در همه جا بخصوص در سطح پخش می‌شود، انتظار می‌رود TiO<sub>2</sub> توسط Al احیا شود ولی این کار زمان‌بر است به طوری که Ti، Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و غیره عملاً وجود دارند، بنابراین احتمال واکنش فازهای فوق با MgO، کربن و N<sub>2</sub> حاصل از اتمسفر وجود دارد، به طوری که در ابتدا اسپینل MA، فاز تیتانات آلومینیم منیزیم (MAT)، TiN و غیره تشکیل می‌گردد. احیای TiO<sub>2</sub> در بستر ککی و همچنین CO حاصل از آن به انواع اکسیدهای فرعی اکسیدتیتانیوم و در نهایت TiC می‌تواند مطابق واکنش‌های زیر صورت گیرد [۹]:



میانگین پارامتر شبکه اسپینل با استفاده از صفحات (۲۲۰)، (۴۰۰)، (۴۲۲) و (۴۴۰) در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰°C با استفاده از رابطه ۶ محاسبه شد که نتایج به صورت نمودار میله‌ای در شکل ۳ آورده شده است.

$$a = \lambda(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) / 2\sin\theta \quad (۶)$$



شکل ۳- تغییرات پارامتر شبکه اسپینل با دما

انتظار می‌رفت با افزایش دما، اسپینل غنی از آلومینا داشته باشیم یعنی  $Al^{3+}$  جایگزین  $Mg^{2+}$  در مواضع تتراهدرال شود و برای جبران بار، جاهای خالی کاتیونی در مواضع اکتاهدرال ایجاد شود، در نتیجه اندازه شبکه از حالت نرمال شروع به کاهش می‌کند و پیک‌های اشعه X به زوایای بالاتر روند، ولی نتایج نشان داد با افزایش دما پارامتر شبکه اسپینل افزایش یافته است، این مسئله به این علت است که  $Ti^{4+}$  به دلیل انحلال کامل در اسپینل  $Mg_2TiO_4$  ( $M_2T$ ) و  $MgAl_2O_4$  ( $MA$ ) وارد شبکه اسپینل شده و در آن حل شده است، به علت اینکه  $Ti^{4+}$  ( $0.068nm$ ) دارای اندازه یونی بزرگتر از  $Al^{3+}$  ( $0.050nm$ ) و  $Mg^{2+}$  ( $0.065nm$ ) می‌باشد، باعث افزایش پارامتر شبکه اسپینل شده و پیک‌های اشعه X به زوایای پایین‌تر می‌روند. اندازه کریستالیت‌های  $Ti(C,N)$  از رابطه ۷ محاسبه گردید که در این فرمول  $t$  سایز کریستالیت،  $B$  پهنای پیک در نصف ارتفاع آن، و  $\theta$  نصف زاویه پراش اشعه X می‌باشد. که نتیجه نشان داد که  $Ti(C,N)$  با سایز کریستالیت  $45nm$  ایجاد شده است.

$$t = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (7)$$



شکل ۴- تصویر SEM نمونه حاوی  $MgO$ ,  $Al$ ,  $TiO_2$  و  $C$  پخته شده در دمای  $1600^\circ C$  به مدت ۳h در بستر کک

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه پخته شده در دمای  $1600^\circ C$  را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ذرات  $Ti(C,N)$  با اندازه متوسط ذرات  $500nm$  در زمینه اسپینل تشکیل شده‌اند.

## ۴- نتایج

- امکان تولید پودر کامپوزیتی  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  با استفاده از مخلوط پودرهای  $MgO$ ،  $Al$ ،  $TiO_2$  و دوده کربن در دمای  $1600^\circ C$  وجود دارد.
- با افزایش دما از  $1200^\circ C$  تا  $1600^\circ C$  پارامتر شبکه اسپینل  $MgAl_2O_4$  افزایش می‌یابد به عواملی چون انحلال  $Ti^{4+}$  در آن ارتباط داده شده است.
- سایز متوسط کریستالیت‌های فاز  $Ti(C,N)$  تشکیل شده در  $1600^\circ C$ ،  $45nm$  می‌باشد.

## مراجع

1. Ghosh A., Das S. K., Biswas J. R., Tripathi H. S., Banerjee G., "The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel", *Ceramic international* 26(2000), 605-608.
2. Yuechun F., Xianghai M., Weijia Y., Huan H., Xiaoming S., "Microstructure and optical properties of cubic AlN/TiN bilayers deposited by laser molecular beam epitaxy", *Vacuum* 85 (2011), 1037-1041.
3. Qingyi L., Junqing H., Kaibin T., Bin D., Yitai Q., Guien Z., Xianming L., "The co-reduction route to TiC nanocrystallites at low temperature. *Chemical Physics Letters* 314 (1999), 37-39.
4. Xin F., Yu-Jun B., Bo L., Cheng-Guo W., Yu-Xian L., Gui-Li G., Li L., "Easy synthesis of TiC nanocrystallite", *Journal of Crystal Growth* 264 (2004), 316-319.
5. Bakker W. T., Lindsay J. G., 1967, "Reactive magnesia spinel, preparation and properties", *American Ceramic society bulletin*, Vol.46, No.11, 1094-1097.
6. Makino H., Obama T., Tsuchnari A., 2005, "Effect of  $TiO_2$  concentration on properties of  $MgO-TiO_2-Al_2O_3$  clinker and  $MgO$  refractories with clinker addition", *Journal of the technical association of refractories* 25[2], 105-108.
7. Yuanbing L., Li N., Ruan G., Jianwei L., Xiaohui L., "Effects of technical factors on  $MgAl_2O_4-TiN$  composites produced by aluminothermic reduction and nitridation", *Materials and Design* 28 (2007), 969-972.
8. Yuanbing L., Li N., Guozhi R., Xiaohui Li., "Reaction path in the aluminothermic reduction nitridation reaction to synthesize  $MgAl_2O_4/TiN$  composite", *Ceramics International* 31 (2005) 825-829.
9. Young C. W., Ho-Jae K., Deug J. Kim, "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of  $TiO_2$ ", *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 719-722.