

## مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی $TiCr_2$ به روش احیای همزمان اکسیدهای تیتانیم و کروم

امید بیات<sup>۱\*</sup>، علیرضا خاوندی<sup>۲</sup> و رضا قاسم زاده<sup>۳</sup>

۱- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

\*obayat@iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۲/۱۰)

### چکیده

در این تحقیق مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  از طریق احیای کلسیوترمیک اکسیدهای  $TiO_2$  و  $Cr_2O_3$  بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده فلز  $Ca$  پس از ذوب شدن ابتدا در دمای  $933^\circ C$  با  $Cr_2O_3$  واکنش داده و  $Cr$  و  $CaO$  تشکیل می‌گردد و با افزایش دما، ترکیب  $CaTiO_3$  از واکنش بین  $CaO$  و  $TiO_2$  تشکیل می‌شود. از طرفی فلز  $Ca$  در دمای  $1063^\circ C$  با باقیمانده‌ی  $TiO_2$  و  $CaTiO_3$  واکنش داده و  $Ti$  تشکیل می‌گردد. در نهایت ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  از طریق نفوذ دوجانبه  $Ti$  و  $Cr$  تشکیل می‌گردد که مکانیزم حاکم بر این فرایند مکانیزم احیاء-دیفوزیون است. همچنین ترکیب به دست آمده حاوی  $1690\text{ ppm}$  اکسیژن باقیمانده بوده و پس از فعال سازی قابلیت جذب هیدروژن را دارا است.

### کلمات کلیدی:

ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$ ، احیای همزمان، مواد جاذب هیدروژن.

### ۱- مقدمه

خانواده‌ی  $Ti-Cr$  ( $TiCrMn, TiCrV$  و ...) به دلیل ظرفیت جذب بالای هیدروژن مورد توجه بالایی قرار گرفته‌اند اما به دلیل هزینه‌ی بالای تولید، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱-۱۶]. اکادا و همکارانش (Okada et al.) نشان دادند که آلیاژ  $Ti-57.5Cr-5V$  با ساختار کریستالی  $bcc$  قابلیت جذب و واجذب  $2\%/wt$  هیدروژن را در دمای محیط دارا است [۱۷]. در روش مرسوم تولید این آلیاژها، ابتدا فلزات خالص  $Ti$  و  $Cr$  به روش قوس الکتریکی و تحت خلاء (VAR) ذوب و جهت حذف جدایش‌های ماکروسکوپی، این فرایند چندین مرحله تکرار

امروزه توسعه‌ی تکنولوژی‌های کارآمد با حداقل انرژی مورد نیاز، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش احیای همزمان اکسیدهای مواد اولیه و آلیاژسازی همزمان محصولات، از جمله روش‌های نوین و ساده‌ای است که جهت ساخت ترکیبات بین فلزی، بسیاری از کامپوزیت‌ها و نیز سرامیک‌ها استفاده می‌شود [۱-۷]. در میان مواد مختلف، کاربرد و تقاضا برای تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص منحصر به فرد خود نظیر استحکام بالا، دانسیته‌ی کم، زیست سازگاری، قابلیت جذب هیدروژن و مقاومت به خوردگی رو به افزایش است [۸-۱۰]. آلیاژهای

سپس آزمایش های آنالیز حرارتی (دستگاه مدل NETZSCH STA409) بر روی مواد واکنشگر، با نرخ حرارتی ۲۰k/min، تحت اتمسفر گاز آرگون و تا دمای ۱۲۰۰°C انجام و در این دما به مدت زمان های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه نگهداری شد. جهت تکرار پذیری، آزمایش های آنالیز حرارتی ۴ بار تکرار شده و برخی از آزمایش ها جهت مشخص شدن واکنش های میانی در دمایی کمتر از ۱۲۰۰°C متوقف شدند. محصولات به دست آمده از واکنش های مختلف با روش تفرق اشعه ی ایکس (دستگاه Seifert 3003TT, Cu-K $\alpha$  radiation) شناسایی گردید و نیز بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (دستگاه Vega©Tescan) و آنالیز EDS نیز بر روی آن ها صورت پذیرفت.

پس از شستشو و جداسازی محصولات جانبی در محلول اسید کلریدریک گرم، خواص هیدروژنی و اکسیژن باقیمانده در ترکیب بین فلزی TiCr<sub>2</sub> به ترتیب با روش های سیورت و inert gas fusion –infrared absorption LECO TC-600 بررسی شدند.

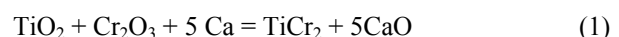
### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ پتانسیل اکسیژن بر حسب دما برای سیستم های Ti-O، Cr-O و Ca-O آمده است [۲۶-۲۷]. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی و با توجه به شکل ۱، ملاحظه می شود که در میان ترکیبات اکسیدی تیتانیم و کروم، ترکیب TiO<sub>2</sub> دارای کمترین پتانسیل اکسیژن و در نتیجه مشکل ترین آن ها جهت احیاء به فلز Ti است. اما همان گونه که ملاحظه می شود، فلز Ca از نقطه نظر ترمودینامیکی، به دلیل پایین بودن پتانسیل اکسیژن، قابلیت احیای کلیه ی ترکیب های اکسیدی تیتانیم و کروم را به فلزات آن ها داراست. از طرفی بررسی ها حاکی از آن است که حلالیت Ca در Ti و در محدوده ی دمایی ۱۶۰۰k-۱۱۵۵ کمتر از ۲۰۰ppm بوده [۲۸] و لذا فلز Ca گزینه ی مناسبی جهت احیای همزمان اکسید های تیتانیم و کروم محسوب می گردد.

(معمولاً تا ۷ مرحله) شده و در نهایت جهت هموژن شدن آلیاژ، فرایند آنیل و خردایش بر روی آن ها صورت می گیرد. از طرفی فلز Ti با روش کرول و فلز Cr از روش الکترولیز و یا احیای اکسید کروم، توسط Al یا Si به دست می آیند [۱۸-۱۹]. بنابراین فرایند طولانی فوق جهت تولید این آلیاژها، نیاز به انرژی بالایی داشته که می تواند مانع اصلی توسعه و کاربرد آن ها گردد. اگرچه روش های جدیدی نظیر روش اونیو-سوزوکی (Ono-Suzuki)، فرای-فارتین و چن (Fry-Fartin-Chen)، احیای میانی به روش الکتریکی (EMR) و احیای شکل پیش ساخته (Perform Reduction Process) جهت تولید تیتانیم و آلیاژهای آن با قیمت تمام شده ی پایین، توسعه یافته و یا تحت بررسی است [۲۰-۲۵]، اما مشکلاتی نظیر نیاز به مقدار بالایی از نمک مذاب، زمان های طولانی فرایند و محیط های بسیار خورنده در دمای بالا باعث شده است که روش های مذکور در مرحله ی آزمایشگاهی اجرا گردند. احیای مستقیم TiO<sub>2</sub> توسط عنصری با قدرت احیاء کنندگی بالا و عدم انحلال آن در فلز تیتانیم، نظیر Ca، از جمله روش هایی است که جهت تولید Ti و کاهش هزینه های فرایند مورد توجه زیادی قرار گرفته است و لذا دانش و فهم مکانیزم های حاکم بر فرایند، جهت پیش بینی و کنترل مشخصه های تولید از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

### ۲- مواد و روش تحقیق

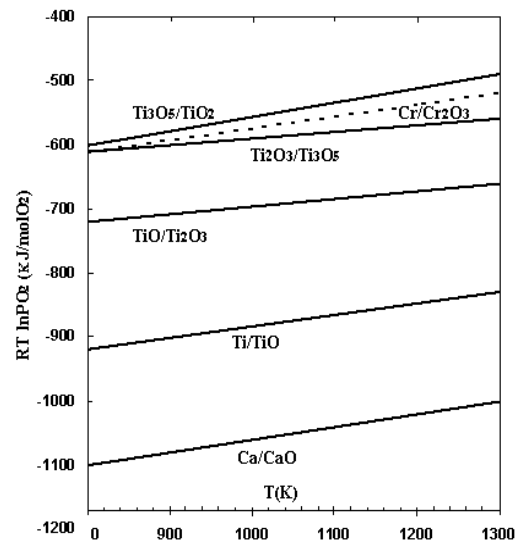
مواد اولیه ی مورد استفاده در این تحقیق عبارت است از: پودرهای اکسید تیتانیم (روتیل)، اکسید کروم و گرانول های فلز کلسیم با خلوص مرک (Merck). جهت اختلاط کامل مواد اولیه، پس از توزین هر یک با نسبت استوکیومتری در واکنش ۱ و با دقت یک صدم گرم، تحت فرایند آسیاکاری پر انرژی (دستگاه مدل Fritsch P6) با محفظه و گلوله هایی از جنس کاربید تنگستن، نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱، زمان ۳۰ دقیقه، اتمسفر خنثی گاز آرگون و سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفته شد.



با دیگر منحنی‌ها (شکل ۲ ب - د)، ملاحظه می‌شود که اولین پیک گرماگیر در کلیه منحنی‌ها مشترک بوده و مرتبط با تغییر ساختار کریستالی فلز کلسیم در دمای  $483^{\circ}C$  می‌باشد و پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای  $841^{\circ}C$  نیز مرتبط با ذوب آن است و هر دو فرایند، گرماگیر می‌باشند [۲۷]. با توجه به منحنی‌های آنالیز حرارتی به دست آمده در سیستم‌های واکنش مختلف در شکل ۲، پیک گرماگیر به وجود آمده در دمای  $654^{\circ}C$  تنها در سیستم سه جزیی  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  آشکار شده است و می‌توان چنین نتیجه گرفت که علت وقوع آن در اثر واکنش بین اکسیدهای تیتانیوم و کروم می‌باشد. بدین منظور مخلوطی از آن‌ها با نسبت ۱:۱ و تا دمای  $750^{\circ}C$  حرارت دهی شده و سپس تحت آنالیز تفرق اشعه‌ی ایکس قرار گرفت و نتایج حاکی از آن بود که محلولی جامد از اکسیدها به صورت جزیی ایجاد شده است و لذا وقوع واکنش گرماگیر را در دمای ذکر شده می‌توان به واکنش انحلال اکسیدها نسبت داد. با مقایسه منحنی‌های شکل ۲ ب و ۲ د می‌توان چنین نتیجه گرفت که واکنش گرمایزی ایجاد شده در دمای  $933^{\circ}C$  ناشی از واکنش گرمایزی بین کلسیم مذاب و اکسید کروم بوده که محصول این واکنش  $Cr$  و  $CaO$  (شکل ۳ الف) می‌باشد. از طرفی با مقایسه منحنی‌های شکل ۲ ج و ۲ د نیز علت وقوع واکنش گرمایزی در دمای  $1063^{\circ}C$  را نیز می‌توان به واکنش بین اکسید تیتانیوم و کلسیم مذاب نسبت داد که منجر به تشکیل  $Ti$  و  $CaO$  می‌گردد. بررسی محصولات ایجاد شده در سیستم‌های واکنشی  $TiO_2-Ca$  و  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  (شکل ۳ ب و ج) بیانگر آن است که ترکیب اصلی ایجاد شده در آن‌ها ترکیب  $CaTiO_3$  بوده که به نظر می‌رسد در مراحل اولیه فرایند از واکنش بین  $CaO$  و  $TiO_2$  بوجود آمده است و همان‌گونه که پیشتر گفته شد، ترکیب  $CaO$  از واکنش بین  $Ca$  مذاب و  $Cr_2O_3$  تشکیل می‌گردد. همچنین در سیستم واکنشی  $TiO_2-Ca$  با شروع واکنش احیاء بین  $Ca$  و  $TiO_2$ ، ترکیب  $CaO$  ایجاد شده و با باقیمانده از اکسید تیتانیوم وارد واکنش می‌گردد که حاصل آن ترکیب  $CaTiO_3$  می‌باشد. از آنجائی که ترکیب  $CaTiO_3$  نسبت به اکسید تیتانیوم

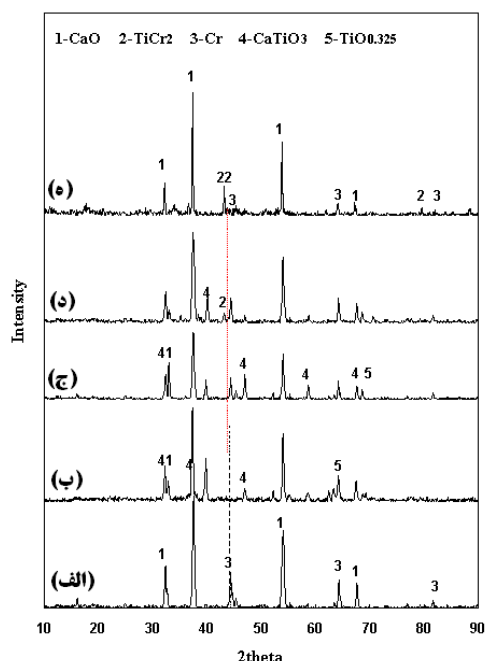
### ۱-۳- بررسی‌های DTA و XRD

در شکل ۲ منحنی‌های به دست آمده از آزمایش‌های آنالیز حرارتی بر روی ترکیب مواد اولیه شامل  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$ ،  $TiO_2-Ca$ ،  $Cr_2O_3-Ca$  و نیز فلز کلسیم خالص آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در سیستم واکنشی  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  سه پیک گرماگیر در محدوده‌های دمایی  $654^{\circ}C$ ،  $438^{\circ}C$  و  $841^{\circ}C$  و نیز دو پیک گرمازا در محدوده‌های دمایی  $933^{\circ}C$  و  $1063^{\circ}C$  به وضوح دیده می‌شود.



شکل (۱): پتانسیل اکسیژن بر حسب دما در سیستم‌های  $Ti-O$ ،  $Cr-O$  و  $Ca-O$  [۲۷-۲۶]

از طرفی نتایج بررسی آزمایش تفرق اشعه‌ی ایکس بر روی محصولات حاصل از این آزمایش‌ها (شکل ۳)، حاکی از آن است که با گرمایش مخلوط  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  تا دمای  $1200^{\circ}C$  و نگهداری به مدت ۳۰ دقیقه در این دما، ترکیب‌های ایجاد شده عبارتند از:  $TiCr_2$ ،  $TiO_{0.325}$ ،  $CaO$ ،  $CaTiO_3$  و  $Cr$ . به منظور تعیین علت وقوع پیک‌های ظاهر شده در سیستم واکنشی فوق، آزمایش‌های آنالیز حرارتی و تفرق اشعه‌ی ایکس بر روی سیستم‌های  $TiO_2-Ca$  و  $Cr_2O_3-Ca$  و نیز کلسیم خالص نیز صورت پذیرفت (شکل ۲). بر اساس نتایج به دست آمده از منحنی آنالیز حرارتی بر روی  $Ca$  (شکل ۲ الف) و مقایسه‌ی آن

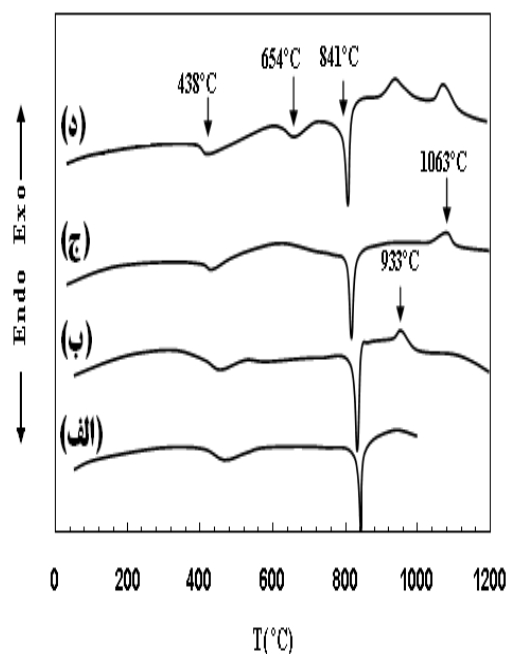


شکل (۳): منحنی های XRD بر روی محصولات به دست آمده از آزمایش های DTA: (الف)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$ ، (ب)  $\text{TiO}_2\text{-Ca}$ ، (ج)  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$  ۳۰ دقیقه نگهداری در دمای ۱۲۰۰ درجه، (د)  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$  ۶۰ دقیقه نگهداری و (ه)  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$  ۱۲۰ دقیقه نگهداری.

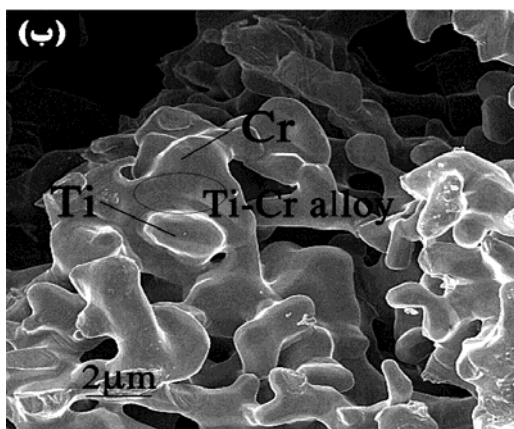
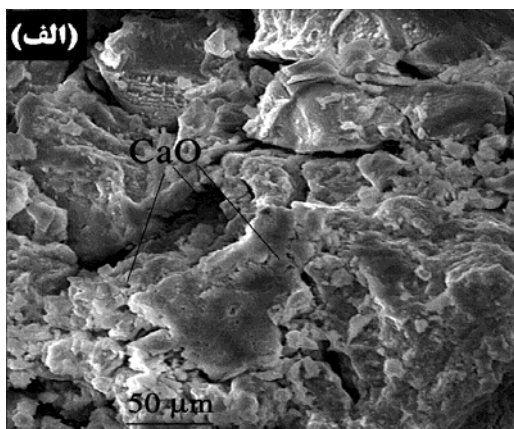
### ۳-۲ بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات به دست آمده از آزمایش های آنالیز حرارتی بر روی مخلوط  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$  و با زمان های نگهداری ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای بالا به همراه متوسط آنالیز عنصری EDS از نواحی مختلف را نشان می دهد. این بررسی ها بیانگر آن است که فازهای فلزی را ترکیب  $\text{CaO}$  احاطه کرده است. بنابراین به نظر می رسد که با افزایش درجه حرارت در مخلوط فوق و پس از ذوب  $\text{Ca}$  در دمای ۸۴۱°C، مذاب کلسیم اطراف ذرات اکسید مواد اولیه را احاطه کرده و سپس واکنش گرمازا در فصل مشترک ذرات اکسید کروم و فلز کلسیم در دمای ۹۳۳°C آغاز شده و محصولات آن  $\text{CaO}$  و  $\text{Cr}$  می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های XRD (شکل ۳)، فاز اصلی ایجاد شده ترکیب  $\text{CaO}$  می باشد که به دلیل دانسیته پایین و کسر مولی بالای خود، بیشترین حجم محصولات را تشکیل می دهد و لذا

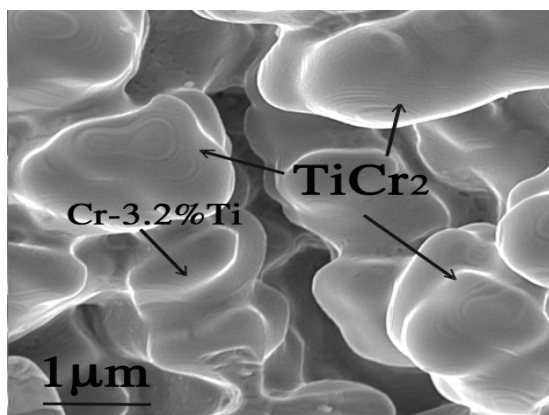
دارای پایداری شیمیایی بالاتری است، بنابراین احیای آن نیز مشکل تر بوده و نیاز به زمان بالاتری دارد. لذا آزمایش های آنالیز حرارتی با زمان های بیشتر نگهداری در دمای ۱۲۰۰°C (۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) بر روی مخلوط سه جزئی صورت پذیرفت و محصولات مختلف ایجاد شده از این آزمایش ها به ترتیب در شکل ۳ د و ۳ ه آمده است. همان گونه که در این شکل ملاحظه می شود با افزایش زمان نگهداری محصولات در دمای ۱۲۰۰°C از ۳۰ به ۶۰ دقیقه، از شدت پیک های  $\text{CaTiO}_3$  کاسته و شدت پیک های  $\text{CaO}$  افزایش یافته است. بنابراین افزایش شدت پیک های ترکیب  $\text{CaO}$  را می توان به احیای ترکیب  $\text{CaTiO}_3$  و نیز از بین رفتن ترکیب  $\text{TiO}_{0.325}$  نسبت داد. از طرفی با افزایش زمان نگهداری به ۱۲۰ دقیقه، ترکیب  $\text{CaTiO}_3$  ناپدید و ترکیب بین فلزی  $\text{TiCr}_2$  ایجاد شده است. بنابراین به نظر می رسد که تشکیل ترکیب بین فلزی  $\text{TiCr}_2$  ناشی از فرایند نفوذ بوده به گونه ای که زمان نگهداری محصولات در دمای بالا بر آن موثر بوده که در بخش ۳-۲ بیشتر مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل (۲): منحنی های آنالیز حرارتی در سیستم های واکنش مختلف: (الف)  $\text{Ca}$  خالص، (ب)  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$ ، (ج)  $\text{TiO}_2\text{-Ca}$ ، (د)  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ca}$ .

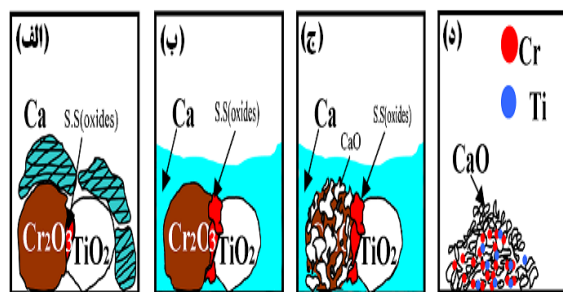


شکل (۴): تصاویر SEM و متوسط آنالیز EDS از نواحی مختلف محصولات به دست آمده از آزمایش‌های DTA بر روی مخلوط  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  (الف) ۳۰ دقیقه نگهداری در دمای ۱۲۰۰ درجه و قبل از شستشو و (ب) ۶۰ دقیقه نگهداری در دمای ۱۲۰۰ درجه و پس از شستشو توسط اسید کلریدریک گرم.



شکل (۵): تصویر SEM و متوسط آنالیز EDS از نواحی مختلف آن از محصول به دست آمده پس از نگهداری به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰۰ درجه و شستشو.

بررسی‌های SEM و آنالیز EDS نیز (شکل ۴) بیانگر آن است. بررسی‌های آنالیز EDS پس از شستشو و جداسازی محصولات جانبی (شکل ۴ ب) نشان می‌دهد که آلیاژ Ti-Cr در فصل مشترک ذرات این دو فلز تشکیل شده است، بنابراین ملاحظه می‌شود که تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  از فرایند نفوذ دوجانبه‌ی عناصر تیتانیم و کروم تشکیل می‌گردد. از طرفی وجود آلیاژ TiCr در فصل مشترک ذرات فلزی بیانگر آن است که زمان نگهداری در دمای بالا (۶۰ دقیقه) جهت تشکیل ترکیب بین فلزی کافی نبوده است. شکل ۵ محصول به دست آمده و متوسط نتایج آنالیز EDS از نواحی مختلف آن را پس از نگهداری به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای بالا و شستشوی آن نشان می‌دهد. این بررسی‌ها بیانگر آن است که در شرایط فوق فرایند احیای همزمان اکسیدهای مواد اولیه و تشکیل ترکیب بین فلزی به وقوع پیوسته است که در توافق با نتایج آنالیز XRD (شکل ۳ ه) نیز می‌باشد. از طرفی علی‌رغم تنظیم ترکیب مواد اولیه جهت تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  (رابطه ی ۱)، فلز کروم نیز تشکیل شده است که علت آن را با توجه به دیاگرام فازی Ti-Cr می‌توان توضیح داد. بر اساس دیاگرام فازی این دو عنصر، در دمای بالا فاز  $\beta-TiCr_2$  با حدود ۶۶ درصد وزنی از فلز کروم پایدار است [۲۹] و با کاهش درجه حرارت در حدود  $۸۵۰^{\circ}C$  این فاز به فاز  $\alpha-TiCr_2$  با ۶۴ درصد وزنی از فلز کروم و فاز محلول جامد  $\beta$  که متشکل از فلز کروم و تیتانیم است، تبدیل می‌گردد. بر اساس نتایج آنالیز EDS (شکل ۵) ذرات فلزی کروم در محصول به دست آمده، حاوی فلز تیتانیم نیز می‌باشد و از طرفی بر اساس نتایج آزمایش‌های XRD (شکل ۳)، پیک‌های مرتبط با فلز کروم اندکی جابجایی به سمت چپ را از خود نشان می‌دهند. زیرا با جانشینی اتم‌های فلز تیتانیم با پارامتر شبکه‌ی بزرگتر ( $3.3066\text{\AA}$ ) در شبکه‌ی کریستالی کروم، پارامتر شبکه‌ی کروم ( $2.8847\text{\AA}$ ) اندکی افزایش می‌یابد [۱۳]. بنابراین با افزایش پارامتر شبکه در این ترکیب، جهت برقراری رابطه‌ی براگ در تفرق اشعه‌ی ایکس ( $\lambda=2d \sin\theta$ )، زوایای تفرق اشعه به سمت زوایای کمتر جابجا می‌شود.



شکل (۶): شماتیک تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  توسط فرایند احیای

همزمان اکسیدهای تیتانیم و کروم توسط کلسیم، الف) تغییر ساختار

کریستالی کلسیم در دمای  $438^{\circ}C$  و تشکیل محلول جامد بین اکسیدهای

مواد اولیه در دمای  $654^{\circ}C$ ، ب) ذوب شدن فلز کلسیم در دمای  $841^{\circ}C$ ، ج)

انجام واکنش گرمایز بین کلسیم مذاب و اکسید کروم در دمای  $933^{\circ}C$  و د)

انجام واکنش گرمایز بین اکسید تیتانیم و کلسیم در دمای  $1063^{\circ}C$  و تشکیل

ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  در طی فرایند نفوذ دو جانبه.

سازی ترکیبها و نیز حذف آلودگیها و اکسیدهای سطحی،

سیکل فعال سازی استاندارد [۱۶] بر روی آنها صورت پذیرفت.

همان گونه که در شکل ۷ دیده می شود نرخ جذب هیدروژن در

نمونه ای تولید شده به روش احیای همزمان بالاتر است که علت

آن را می توان به مورفولوژی و سطوح آزاد آن نسبت داد. همان-

گونه که در تصاویر SEM از این نمونه دیده می شود (شکل ۵)

ترکیب تولید شده به روش احیای همزمان دارای تخلخل بسیار

بالایی بوده که این نوع مورفولوژی از ویژگی های فرایند تولید

احیای همزمان محسوب می گردد و جهت کاربرد این مواد در

آلیاژهای جاذب هیدروژن مناسب است [۳۰]. از طرفی بیشینه ی

جذب هیدروژن توسط نمونه ی تولید شده به روش قوس

الکتریکی بالاتر است (شکل ۷) که این اختلاف در میزان جذب

را می توان به پروسه های مختلف تولید ترکیب  $TiCr_2$  و میزان

اکسیژن باقیمانده در آن نسبت داد. ترکیب تولید شده به روش

قوس الکتریکی، در بوته ی مسی آنگرد با سرعت انجماد بالا

تولید شده است که منجر به تشکیل فازهای نیمه پایدار دما بالا

نظیر  $\beta$ - $TiCr_2$  و یا فاز bcc می گردد. از طرفی میزان اکسیژن

اندازه گیری شده در ترکیب تولید شده به روش قوس الکتریکی

(۴۸ppm) کمتر از مقدار آن در نمونه ی تولید شده به روش

احیای همزمان (۱۶۹۰ ppm) می باشد و وجود عناصر بین نشین

### ۳-۳- مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی $TiCr_2$

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش های XRD، DTA و

آنالیز EDS مراحل و مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  در

فرایند احیای همزمان کلسیوترمیک اکسیدهای تیتانیم و کروم را

می توان بصورت شماتیک در شکل ۶ نشان داد. همان گونه که

ملاحظه می شود با گرمایش مخلوط  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  در محیط

گاز آرگون، ابتدا در دمای  $438^{\circ}C$  فلز کلسیم طی یک فرایند

گرماگیر از ساختار کریستالی  $\alpha$  به  $\beta$  تغییر می یابد، سپس در

محدوده ی دمایی  $654^{\circ}C$  یک محلول جامد بصورت جزیی از

اکسیدهای مواد اولیه ایجاد شده که این فرایند نیز گرماگیر است.

سومین مرحله از فرایند پس از ذوب فلز کلسیم در دمای  $841^{\circ}C$

شروع می شود. زیرا واکنش های احیاء اکسیدهای کروم و

تیتانیم، پس از ذوب فلز کلسیم رخ می دهند. در این مرحله ابتدا

اکسید کروم در دمایی پایین تر ( $933^{\circ}C$ ) نسبت به اکسید تیتانیم

( $1063^{\circ}C$ ) وارد واکنش با کلسیم مذاب می گردد. این در حالی

است که با شروع واکنش گرمایز اکسید کروم و تشکیل

ترکیب  $CaO$ ، این ماده با  $TiO_2$  وارد واکنش شده و ترکیب

پایدارتر  $CaTiO_3$  را ایجاد می کند. این در حالی است که نیاز به

زمان کافی جهت احیاء و تبدیل شدن آن به فلز تیتانیم لازم

است. در پایان ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  از آلیاژ شدن عناصر فلزی

مواد اولیه ی به وجود آمده تشکیل می گردد که جهت تکمیل

این ترکیب نیز می بایست زمان کافی در دمای بالا را مهیا نمود.

بر اساس نتایج و بررسی های صورت گرفته چنین به نظر می رسد

که مکانیزم حاکم بر تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  در طی

فرایند احیای همزمان اکسیدهای مواد اولیه، مکانیزم احیاء-

دیفوزیون (reduction-diffusion (RD)) می باشد.

### ۳-۴- خواص جذب هیدروژن

خواص جذب هیدروژن در ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  به دست

آمده در این تحقیق و در دمای  $50^{\circ}C$  به روش سیورتن بررسی

شد. همچنین این خواص در ترکیب مشابه و تولید شده به روش

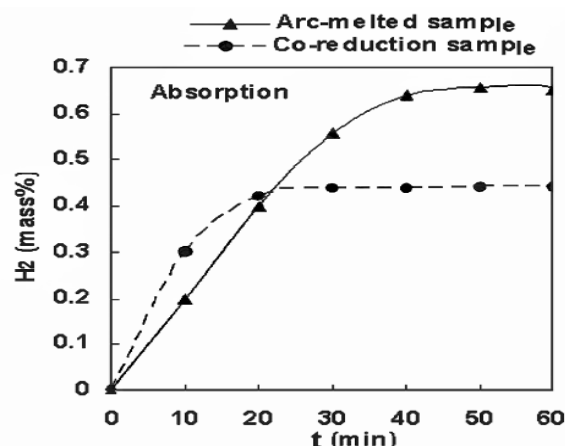
قوس الکتریکی جهت مقایسه نیز بررسی گردید. ابتدا جهت فعال

مانند اکسیژن باعث کاهش بیشینه‌ی جذب هیدروژن در ترکیبات جاذب هیدروژن می‌گردد [۱۶-۱۷].

مانند اکسیژن باعث کاهش بیشینه‌ی جذب هیدروژن در ترکیبات جاذب هیدروژن می‌گردد [۱۶-۱۷].

## ۶-مراجع

- [1] R.W. Cahn, " Non-Equilibrium Processing of Materials, Pergamon Press", p. 298-309, 1999.
- [2] S. Gennari, F. Maglia and G. Spinolo, "SHS (Self-Sustained High-Temperature Synthesis) of Intermetallic Compounds: Effect of Process Parameters by Computer Simulation", Intermetallics, Vol. 11, pp. 1355-1359, 2003.
- [3] V. Rosenband, M. Torkar and A. Gany, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Complexnitrides of Intermetallics", Intermetallics, Vol. 14, pp. 551-559, 2006.
- [4] G. Merzhanov, "Combustion Processes that Synthesize Materials", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 56, pp. 222-241, 1996.
- [5] G. Merzhanov, "History and Recent Development in SHS", Ceramics International, Vol. 21, pp. 371-379, 1995.
- [6] P. Mossino, "Some Aspects in SHS Synthesis", Ceramics International, Vol. 30, pp. 311-332, 2004.
- [7] J. J. Moore, H. J. Feng, " Combustion Synthesis of Advanced Materials", Pergamon Press, p. 275-316, 1995.
- [8] B. Chunxiang, H. BaoMin, Z. Lichen and L. Shuangjin, "Titanium Alloy Production Technology, Market Prospects and Industry Development", Materials and Design, Vol. 32, pp. 1684-1691, 2011.
- [9] R. Nagesh, C. S. Ramacahandran, "Electrochemical Process of Titanium Extraction", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17, pp. 429-433, 2007.
- [10] S. Amarchand, T. R. Rrmamohan and P. Ramakrishnan, "A Novel Chemical Solution Technique for the Preparation of Nano Size Titanium Powders from Titanium Dioxide", Advanced Powder Technology, Vol. 11-4, pp. 415-422, 2000.



شکل (۷): منحنی جذب هیدروژن (فشار ۲/۵ مگاپاسکال) در ترکیب بین فلزی به دست آمده از روش احیای همزمان و قوس الکتریکی در دمای ۵۰ درجه.

## ۵-نتیجه گیری

مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  در فرایند احیای همزمان اکسیدهای تیتانیوم و کروم توسط کلسیم با استفاده از آزمایش های DTA، XRD و EDS مورد بررسی قرار گرفت. با گرمایش مخلوط  $TiO_2-Cr_2O_3-Ca$  در دمای  $483^\circ C$ ، فلز کلسیم تغییر ساختار کریستالی داده و سپس در دمای  $654^\circ C$ ، اکسیدهای تیتانیوم و کروم بصورت جزئی در یکدیگر حل شده و در دمای  $841^\circ C$ ، فلز کلسیم ذوب می‌شود که هر سه فرایند گرماگیر می‌باشند. پس از ذوب فلز کلسیم و در دمای  $933^\circ C$ ، فلز کلسیم با اکسید کروم وارد واکنش گرمازا شده که در نتیجه‌ی آن فلز کروم و  $CaO$  تشکیل می‌گردد. در این مرحله ترکیب  $CaO$  به همراه  $TiO_2$ ، منجر به تشکیل ترکیب  $CaTiO_3$  می‌گردد. با افزایش دما، اکسید تیتانیوم باقیمانده و ترکیب  $CaTiO_3$  در طی یک واکنش گرمازا، فلز تیتانیوم و  $CaO$  را تشکیل می‌دهند. در نهایت ترکیب بین فلزی  $TiCr_2$  توسط نفوذ دوجانبه‌ی عناصر تیتانیوم و کروم تشکیل می‌شود. ترکیب به دست آمده حاوی



- Oxide and In-Situ Electrolysis in Molten  $\text{CaCl}_2$ ", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 34, pp. 287-295, 2003.
- [21] G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride", *Nature*, Vol. 407, pp. 361-364, 2000.
- [22] T. H. Okabe, T. Oda and Y. Mitsuda, "Titanium Powder Production by Preform Reduction Process (PRP)", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 364, pp. 156-163, 2004.
- [23] H. G. Domazer, German patent, Park, T. Abiko and T. H. Okabe, "Production of Titanium Powder Directly from  $\text{TiO}_2$  in  $\text{CaCl}_2$  Through an Electronically Mediated Reaction (EMR)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 66, pp. 410-413, No. 2303697, 1973, 2005.
- [24] N. X. Miao, D. L. Yan, B. C. Guang, C. D. Fu and Q. G. Bao, "Preparation of Ti by Direct Electrochemical Reduction of Solid  $\text{TiO}_2$  and its Reaction Mechanism", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 723-727, 2006.
- [25] Roine, "HSC Chemistry", 5rd ed., Outokump Research, Finland, 2002.
- [26] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5rd ed., Pergamon Press, 1979.
- [27] R. O. Suzuki, S. Inoue, "Calciothermic Reduction of Titanium Oxide in Molten  $\text{CaCl}_2$ ", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 34, pp. 277-285, 2003.
- [28] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Desk Handbook, ASM International, Material Park, OH, USA, 2000.
- [29] R. O. Suzuki, K. Tatemoto and H. Kitagawa, "Direct Synthesis of the Hydrogen Storage V-Ti Alloy Powder from the Oxides by Calcium Co-Reduction", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 385, pp. 173-180, 2004.
- [11] S. W. Cho, C. N. Park and J. H. Yoo, "Hydrogen Absorption - Desorption Characteristics of Ti-Cr-V Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 403, pp. 262-266, 2005.
- [12] S. W. Cho, C. N. Park and E. Akiba, "The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 288, pp. 294-298, 1999.
- [13] J. Y. Wang, R. Jeng, J. K. Nieh, S. Lee and H. Y. Bor, "Comparing the Hydrogen Storage Alloys-TiCrV and Vanadium-Rich TiCrMnV", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 3959 - 3964, 2007.
- [14] H. Taizhong, W. Zhu and X. Baojia, "Influence of V Content on Structure and Hydrogen Desorption Performance of TiCrV-Base Hydrogen Storage Alloys", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 93, pp. 544-547, 2005.
- [15] Y. Q. Hu, H. F. Zhang, C. Yan and L. Ye, "Preparation and Hydrogenation of Body-Centered-Cubic TiCr<sub>2</sub> Alloys", *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 783-786, 2004.
- [16] S. Amira, S. F. Santos and J. Huot, "Hydrogen Sorption Properties of Ti-Cr Alloys Synthesized by Ball Milling and Cold Rolling", *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 140-144, 2010.
- [17] M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura & H. Takamura and A. Kamegawa, "Ti-Cr-V B.C.C Alloys with High Protium Content", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 511, pp. 330-332, 2002.
- [18] N. Zelikman, O. E. Krein and G. V. Samosonov, *Metallurgy of Rare Metals*, 2rd ed., 1964.
- [19] W. J. Kroll, United States Patent, No. US2205854, 1940.
- [20] R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono, "Calciothermic Reduction of Titanium