



٤٩١٨٤

کتابخانه مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران  
تاسیس ۱۳۵۷

۱۳۸۲ / ۵ / ۳۰



دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

دانشگاه علم و صنعت ایران

بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر چگونگی

احیای مخلوط پودری هماتیت و گرافیت در دمای بالا

شهرام رایگان

پایان نامه برای دریافت درجهٔ دکتری

در رشته مهندسی مواد

اساتید راهنما: دکتر جلیل وحدتی خاکی

دکتر محمد رضا ابوطالبی

بهمن ماه ۱۳۸۱

۴۹۱۸۴

تقدیم به روح پاک پدر که اگر توصیه های او نبود پیمودن این راه غیر  
ممکن می نمود

تقدیم به مادر عزیزم برای سپاس از زحمات بی دریغ در طی سالیان  
طولانی تحصیل

تقدیم به همسر مهربانم که سختی ها و دشواری های تحصیل را با  
آرامش و متانت تحمل نمود و شرایط مناسب را مهیا گردانید

در نهایت تقدیم به هر آن کس که ذره ای از دانش را به من آموخت

### چکیده

در پژوهش حاضر اثر فعال سازی مکانیکی روی رفتار احیایی مخلوط پودرهای هماتیت و گرافیت در دمای بالا تحت اتمسفر هوا و آرگون مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیق در سه بخش جداگانه تحت عناوین الف) بررسی مکانیزم فعال شدن مخلوط پودری ب) بررسی رفتار احیایی مخلوط پودری در شرایط همدمای ج) بررسی رفتار احیایی در شرایط غیر همدمای ارائه گردیده اند.

آزمایش های اسپکتروسکوپی Raman، میکروسکوپی SEM و آنالیز XRD نشان می دهند که در طی فرآیند آسیا کردن ذرات ریز شده و با یکدیگر مخلوط می شوند بطوریکه یک ساختار کامپوزیتی ایجاد می گردد. این ساختار سطح مشترک مواد را به شدت افزایش می دهد. درحین کار مکانیکی ذرات گرافیت به شدت فعال شده و ساختار آن بی نظم می گردد. آسیا کردن در محیط آرگون بر شدت این بی نظمی می افزاید بطوریکه ساختار آن پس از ۴۸ ساعت آسیا کردن بطور کامل بی شکل (آمورف) می شود. افزایش فصل مشترک مواد، ریزش آنها و فعال شدن ذرات گرافیت از عوامل موثر در کاهش دمای احیای مخلوط هماتیت و گرافیت هستند.

آسیا کردن کم انرژی مخلوط پودری در دمای محیط سرعت و درجه پیشرفت واکنش ها را در دمای ثابت افزایش می دهد. این اثر در دمای بالاتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  خود را بیشتر نمایان می سازد. در زیر  $1000^{\circ}\text{C}$  واکنش های اکسیداسیون گرافیت، احیای هماتیت و اکسیداسیون مجدد اکسید آهن احیا شده روی می دهد اما واکنش اصلی سوختن گرافیت است. کل فرآیند در این شرایط بوسیله نفوذ گازها در بستر کنترل می گردد. در دماهای بالاتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  واکنش احیا روی می دهد و کل فرآیند توسط واکنش شیمیایی (واکنش gasification) و نفوذ در حفرات بستر مواد کنترل می شود. افزایش زمان آسیا کردن موجب سوق دادن مکانیزم کنترلی به سمت واکنش شیمیایی و کاهش دمای تغییر مکانیزم کنترل کننده فرآیند می شود. در این تحقیق اثر پارامترهای افزایش نسبت وزنی گلوله ها به پودر و افزایش مقدار گرافیت در مخلوط مورد بررسی قرار گرفته است.

آسیا کردن پر انرژی مخلوط پودری باعث می شود که قسمتی از واکنش احیا توسط کربن جامد انجام پذیرد و قسمتی از انرژی لازم برای احیای هماتیت از این طریق تأمین گردد. در نتیجه درجه حرارت احیای مخلوط پودری و سرعت واکنش های شیمیایی کاهش می یابد در حالیکه زمان کل احیا نیز کاهش خواهد یافت. در اثر آسیا کردن پر انرژی در محیط آرگون مراحل مختلف احیا هم پوشانی کرده و همراه با هم انجام می شوند. در اثر این امر فرآیند احیای هماتیت توسط گرافیت در دمای محیط امکان پذیر است.

سینتر کردن هماتیت آزمایشگاهی باعث نزدیک شدن ساختار آن به ساختار مواد معدنی و ایجاد تخلخل در آن می شود. در نتیجه دمای احیای آن با گرافیت پیش از آسیا کردن مخلوط پودری به شدت کاهش می یابد. آسیا کردن پر انرژی هماتیت سینتر شده همراه با گرافیت در محیط آرگون موجب کاهش بیشتر دمای احیا می شود. تأثیر آسیا کردن در اتمسفر آرگون روی دمای احیای مخلوط پودری بیش از آسیا کردن در هوا است.

## سپاسگزاری

با تشکر فراوان از اساتید محترم آقای دکتر وحدتی خاکی و آقای دکتر ابوطالبی که از راهنمایی ها و ارشادات ایشان در انجام این تحقیق بهره مند شدم.

برخود لازم می دانم که از آقای پروفسور ایشیی و آقای دکتر کاشیوایا در دانشگاه هوکایدو ژاپن که بخشی از این تحقیق در آزمایشگاه تحت سرپرستی ایشان انجام شد صمیمانه قدردانی و تشکر نمایم.

از آقایان دکتر توحیدی، دکتر سعیدی، دکتر بافقی، دکتر گودرزی، دکتر سلطانیه، دکتر صمیم، دکتر رضوی زاده که در نشست های بررسی این پایان نامه در مراحل پیش دفاع و دفاع نهایی شرکت نمودند مراتب تشکر و سپاس را ابراز می نمایم.

در نهایت از کلیه کارکنان زحمتکش دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت، بخصوص آقای مهرجو، که در مراحل مختلف انجام کارهای اداری و انجام آزمایشها از همکاری های بیدریغشان برخوردار بودم تشکر می نمایم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱-مقدمه.....
۳	۲- فرآیند آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی.....
۳	۲-۱-مقدمه.....
۴	۲-۲- تاریخچه آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی.....
۷	۲-۳- کاربرد فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در مکنوشیمی.....
۸	۲-۴- تغییرات فازی ایجاد شده در هماتیت در اثر کار مکانیکی :.....
۱۰	۲-۵- احیای مکنوشیمیایی هماتیت بوسیله مواد احیا کننده.....
۱۱	۲-۶- احیای مکنوشیمیایی هماتیت با کربن و فعال سازی مکانیکی هماتیت در حضور مواد کربنی ..
۱۳	۲-۷- عوامل موثر روی آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی.....
۱۳	۲-۷-۱- نوع آسیا.....
۱۳	۲-۷-۲- سرعت آسیا کردن.....
۱۴	۲-۷-۳- زمان آسیا کردن.....
۱۴	۲-۷-۴- گلوله های آسیا کردن.....
۱۵	۲-۷-۵- نسبت وزنی گلوله به پودر.....
۱۵	۲-۷-۶- میزان پر کردن محفظه آسیا کردن.....
۱۶	۲-۷-۷- اتمسفر آسیا کردن.....
۱۶	۲-۷-۸- دمای آسیا کردن.....
۱۷	۲-۷-۹- انتخاب افزودنی های کنترل کننده فرآیند.....
۱۹	۲-۸- مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی و فعال سازی مکانیکی.....
۲۵	۲-۸-۱- نقش دیفوزیون در آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی.....
۲۹	۲-۸-۲- ترمودینامیک عیوب.....
۳۲	۲-۸-۳- اثر انرژی برخورد در آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی.....
۳۳	۲-۸-۴- افزایش درجه حرارت در آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی.....
۳۴	۲-۹- ارزیابی ریز ساختار و مورفولوژی ذرات در آلیاژسازی مکانیکی.....
۳۴	۲-۹-۱- مرحله اولیه.....
۳۵	۲-۹-۲- مرحله میانی:.....
۳۶	۲-۹-۳- مرحله نهایی:.....
۳۶	۲-۹-۴- مرحله کامل شدن:.....
۳۷	۳: مکانیزم احیای اکسید آهن توسط مواد کربنی.....
۴۱	۴: روش انجام آزمایش ها.....

۴۱	۴-۱- مواد اولیه.....
۴۱	۴-۲- تجهیزات و روش انجام آزمایش ها .....
۴۲	۴-۲-۱- آزمایش های همدم.....
۴۵	۴-۲-۲- آزمایش های غیر همدم.....
۴۷	۴-۲-۳- سایر تجهیزات مورد استفاده.....
۴۹	۵: نتایج و بحث.....
۴۹	۵-۱- بررسی مکانیزم فعال شدن مخلوط پودرها.....
۶۲	۵-۲- بررسی مکانیزم و چگونگی احیای همدم مخلوط پودرها .....
۶۲	۵-۲-۱- چگونگی فرآیند احیا.....
۶۴	۵-۲-۲- ارزیابی سینتیکی فرآیند .....
۷۷	۵-۳- بررسی چگونگی احیای غیر همدم مخلوط پودرها وعوامل موثر بر آن .....
۷۷	۵-۳-۱- چگونگی احیای غیر همدم مخلوط هماتیت و گرافیت در محیط آرگون .....
۸۰	۵-۳-۱-۱- مقایسه منحنی های احیا .....
۸۳	۵-۳-۱-۲- الگوی منحنی در مناطق احیایی هماتیت به مگنتیت و مگنتیت به ووستیت .....
۸۶	۵-۳-۱-۳- الگوی منحنی در منطقه احیای ووستیت به آهن .....
۹۱	۵-۳-۲- اثر وزن گلوله ها روی چگونگی فرآیند احیا در نسبت وزن گلوله به پودر ثابت .....
۹۳	۵-۳-۳- اثر اتمسفر فرآیند احیا و اتمسفر آسیا کردن روی چگونگی فرآیند احیا.....
۹۴	۵-۳-۳-۱- بررسی اثر اتمسفر فرایند در حین احیا .....
۱۰۲	۵-۳-۳-۲- اثر اتمسفر آسیا کردن روی فرآیند احیا .....
۱۰۴	۵-۳-۴- اثر سینتر کردن مواد روی چگونگی فرآیند احیا .....
۱۰۵	۵-۳-۴-۱- اثر سینتر کردن بدون آسیا کردن مخلوط پودری .....
۱۱۲	۵-۳-۴-۲- اثر سینتر کردن هماتیت روی فرآیند احیا پس از آسیا کردن .....
۱۱۵	۶: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات ادامه کار .....
۱۱۵	۶-۱- نتایج حاصل از بررسی مکانیزم فعال شدن مخلوط پودری .....
۱۱۵	۶-۲- نتایج حاصل از بررسی واکنش در حالت همدم .....
۱۱۶	۶-۳- نتایج حاصل از بررسی فرآیند احیا در حالت غیر همدم .....
۱۱۸	۶-۴- پیشنهادات برای مطالعات آینده .....
۱۲۰	۷- منابع و مراجع .....

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- پدیده های ایجاد شده در اثر فعال سازی مکانیکی	۲۳
جدول ۱-۴- شرایط آزمایش های همدمما	۴۴
جدول ۲-۴- شرایط آزمایش های غیرهمدمما	۴۸
جدول ۱-۵- اندازه کریستالهای هماتیت و گرافیت در نمونه های آسیا شده در آسیای ماهواره ای	۵۴
جدول ۲-۵- انرژی اکتیواسیون محاسبه شده برای واکنش مخلوط پودری هماتیت و گرافیت که در آسیای معمولی تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند (درجه حرارت کمتر از $1000^{\circ}\text{C}$ )	۶۸
جدول ۳-۵- انرژی اکتیواسیون محاسبه شده برای واکنش مخلوط پودری هماتیت و گرافیت که در آسیای معمولی تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند (درجه حرارت بیش از $1000^{\circ}\text{C}$ )	۶۹
جدول ۴-۵- علائم اختصاری بکار برده شده برای نمونه های مختلف و کاهش وزن تئوریک و عملی نمونه های آزمایش HG	۷۹
جدول ۵-۵- تغییرات نقاط مشخصه بر حسب زمان آسیا کردن	۸۶
جدول ۶-۵- نتایج آزمایش و علائم اختصاری برای نمونه های HGW	۹۱
جدول ۷-۵- شرایط و علائم اختصاری بکار برده شده برای نمونه ها کار مکانیکی شده در آسیای معمولی و احیا شده در محیط آرگون	۱۰۰
جدول ۸-۵- شرایط و علائم اختصاری بکار برده شده برای نمونه ها کار مکانیکی شده در آسیای ماهواره ای تحت اتمسفر هوا و احیا شده در محیط آرگون	۱۰۲
جدول ۹-۵- شرایط و علائم اختصاری بکار برده شده برای نمونه های سینتر نشده	۱۱۲



## فهرست شکل ها و تصویر ها

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۲- طرح آزمایش اثبات وابستگی میزان انحلال به مقدار تنش اعمالی  
بر روی صفحه فولاد ..... ۲۰
- شکل ۲-۲- تغییر غلظت اتمی برای الف) دیفوزیون پایدار ب) دیفوزیون بعد از شکست ذرات پودر... ۲۶
- شکل ۲-۳- تغییر انرژی اکتیواسیون در جهت X ..... ۲۷
- شکل ۴-۱- تصویر آسیای معمولی مورد استفاده ..... ۴۲
- شکل ۴-۲- آسیای ماهواره ای 6 Fritch Pulverisette مورد استفاده ..... ۴۵
- شکل ۴-۳- نمودار جریان گاز آرگون در سیستم آزمایش ..... ۴۶
- شکل ۵-۱- نتایج آزمایش XRD انجام شده روی مخلوط پودر الف) قبل از آسیا شدن  
ب) پس از ۱۵۰ ساعت آسیا شدن در آسیای معمولی ..... ۵۰
- شکل ۵-۲- الگوی XRD مخلوط پودری که به مدت ۴۸ ساعت در آسیای ماهواره ای تحت کار  
مکانیکی قرار گرفته اند الف) محیط هوا ب) محیط آرگون ..... ۵۱
- شکل ۵-۳- الگوی بزرگنمایی شده آنالیز XRD نمونه ها پس از کار مکانیکی در آسیای  
ماهواره ای تحت اتمسفر آرگون (\*- هماتیت ، O- گرافیت، X- ماگنتیت) ..... ۵۳
- شکل ۵-۴- اثری آسیا کردن پر انرژی در محیط آرگون روی اندازه  
کریستالهای گرافیت در صفحه (۰۰۲) ..... ۵۴
- شکل ۵-۵- اثر زمان آسیای کردن پر انرژی در محیط آرگون روی اندازه کریستالهای هماتیت ..... ۵۵
- شکل ۵-۶- آنالیز گاز حاصل از محفظه پس از ۴۸ ساعت آسیا کردن ..... ۵۶
- شکل ۵-۷- تاثیر زمان آسیای کردن روی طیف رامان مخلوط پودری الف) گرافیت ب) هماتیت ..... ۵۷
- شکل ۵-۸- تصاویر میکروسکوپی پودر در آسیای معمولی (بزرگنمایی X ۱۰۰۰ الف) پیش  
از آسیا ب) ۱۵ ساعت آسیا شده ج) ۲۵ ساعت آسیا شده د) ۱۰۰ ساعت آسیا شده ..... ۵۸
- شکل ۵-۹- تصاویر میکروسکوپی پودر در آسیا ماهواره ای (بزرگنمایی X ۱۰۰۰)  
الف) پیش از آسیا ب) ۵ ساعت آسیا شده ج) ۱۰ ساعت آسیا شده د) ۱۵ ساعت آسیا شده ..... ۵۹
- شکل ۵-۱۰- تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری آسیا شده در آسیای ماهواره ای در محیط هوا  
الف) قبل از آسیا کردن بزرگنمایی X ۲۰۰ ب) قبل از آسیا کردن بزرگنمایی X ۱۵۰۰ ج) پس از ۲۴  
ساعت آسیا کردن بزرگنمایی X ۲۰۰ د) پس از ۲۴ ساعت آسیا کردن بزرگنمایی X ۱۵۰۰ ..... ۶۰
- شکل ۵-۱۱- تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری آسیا شده در آسیای ماهواره ای در محیط آرگون  
الف) قبل از آسیا کردن بزرگنمایی X ۲۰۰ ب) قبل از آسیا کردن بزرگنمایی X ۱۵۰۰ ج) پس از ۲۴  
ساعت آسیا کردن بزرگنمایی X ۲۰۰ د) پس از ۲۴ ساعت آسیا کردن بزرگنمایی X ۱۵۰۰ ..... ۶۱
- شکل ۵-۱۲- اثر زمان آسیا کردن روی درجه پیشرفت واکنش در دمای ۱۱۰۰ °C ..... ۶۳

- شکل ۱۳-۵- اثر زمان آسیا کردن روی درجه پیشرفت واکنش در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۵
- شکل ۱۴-۵- اثر درجه حرارت روی سرعت انجام واکنش مخلوط پودری (درجه پیشرفت واکنش ۲۰٪) ..... ۶۶
- شکل ۱۵-۵-  $\ln(t_d)$  بر حسب عکس دما برای محاسبه انرژی اکتیواسیون ( $\alpha=30\%$ ) ..... ۶۷
- شکل ۱۶-۵- (سرعت واکنش)  $\ln$  بر حسب عکس دما برای محاسبه انرژی اکتیواسیون ..... ۶۸
- شکل ۱۷-۵- تغییرات  $g(\alpha)$  بر حسب زمان واکنش مخلوط پودری (الف) ۱۵ ساعت آسیا شده (مدل واکنش درجه اول) (ب) ۵۰ ساعت آسیا شده (مدل پارابولیک) ..... ۷۰
- شکل ۱۸-۵- الگوی آنالیز XRD پودر ۱۵۰ ساعت آسیا شده پس از نگهداری در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت معین الف) ۵ دقیقه (ب) ۲۰ دقیقه (ج) ۴۰ دقیقه ..... ۷۱
- شکل ۱۹-۵- الگوی آنالیز XRD نمونه ۱۰۰ ساعت آسیا شده پس از نگهداری در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت معین الف) ۵ دقیقه (ب) ۱۰ دقیقه (ج) ۴۰ دقیقه ..... ۷۲
- شکل ۲۰-۵- اثر نسبت وزنی گلوله به پودر روی درجه واکنش در  $950^{\circ}\text{C}$  دمای ..... ۷۴
- شکل ۲۱-۵- اثر نسبت وزنی گلوله به پودر روی درجه واکنش در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۵
- شکل ۲۲-۵- اثر نسبت  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  روی منحنی سرعت واکنش در  $950^{\circ}\text{C}$  برای نمونه ۲۵ ساعت آسیا شده ..... ۷۵
- شکل ۲۳-۵- اثر نسبت  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  روی منحنی سرعت واکنش در  $1050^{\circ}\text{C}$  برای نمونه ۲۵ ساعت آسیا شده ..... ۷۶
- شکل ۲۴-۵- نتایج آزمایش های TG-DTA روی مخلوط هماتیت سینتر شده و گرافیت که به مدت ۶ ساعت تحت اتمسفر آرگون آسیا شده اند ..... ۷۸
- شکل ۲۵-۵- الف) مقایسه منحنی های TGL نمونه های آسیا شده تحت اتمسفر آرگون (ب) شکل بزرگنمایی شده منطقه شروع واکنش (ج) شکل بزرگنمایی شده منطقه میانی واکنش ..... ۸۱
- شکل ۲۶-۵- الف) مقایسه منحنی های DTA نمونه های آسیا شده تحت اتمسفر آرگون (ب) شکل بزرگنمایی شده منحنی های مربوط به نمونه های ۲۰۰-۷۲ ساعت آسیا شده ..... ۸۲
- شکل ۲۷-۵- نمایش جزئیات و علائم اختصاری منحنی RTG نمونه بدون کار مکانیکی (HG0) الف) نقاط مشخصه منحنی (ب) نقطه حداکثر سرعت احیا (ج) نحوه محاسبه زمان انجام واکنش ..... ۸۴
- شکل ۲۸-۵- منحنی RTG-TGL نمونه های الف) ۶ ساعت (ب) ۲۴ ساعت (ج) ۴۸ ساعت (د) ۷۲ ساعت (ه) ۱۰۰ ساعت (و) ۲۰۰ ساعت آسیا شده تحت اتمسفر آرگون ..... ۸۵
- شکل ۲۹-۵- نحوه تغییرات نقاط مشخصه با زمان آسیا کردن ..... ۸۷
- شکل ۳۰-۵- اثر زمان آسیا کردن روی منحنی RTG نمونه های آسیا شده تحت اتمسفر آرگون ..... ۸۸
- شکل ۳۱-۵- اثر زمان آسیا کردن روی زمان کلی انجام واکنش ..... ۸۹
- شکل ۳۲-۵- افت دمای نمونه HG6 برای واکنش های گرماگیر احیا ..... ۸۹
- شکل ۳۳-۵- اثر الف) زمان آسیا کردن (ب) زمان کل واکنش و دما در Wp روی افت دمای ..... ۸۹

- ناشی از واکنش گرماگیر..... ۹۰
- شکل ۳۴-۵- اثر افزایش وزن گلوله ها در نسبت وزن گلوله به پودر ثابت روی منحنی TGL نمونه ها ۹۳
- شکل ۳۵-۵- اثر افزایش وزن گلوله ها در نسبت وزن گلوله به پودر ثابت روی منحنی RTG نمونه ها ۹۴
- شکل ۳۶-۵- اثر افزایش وزن گلوله ها در نسبت وزن گلوله به پودر ثابت روی نقاط مشخصه  
فرآیند احیا (الف) زمان انجام کل واکنش ( $\Delta t$ ) (ب) دمای حداکثر سرعت واکنش و ستیت به آهن  
(ج) افت دمای حاصل از واکنش های گرماگیری ( $\Delta T$ ) ..... ۹۵
- شکل ۳۷-۵- الگوی طیف اشعه X نمونه های HGW و HG پس از ۴۸ و ۱۰۰ ساعت آسیا کردن.. ۹۶
- شکل ۳۸-۵- اثر زمان آسیا کردن روی منحنی کاهش وزن و TGL مخلوط هماتیت و گرافیت (HGB) (الف) در هوا (ب) در آرگون ..... ۹۷
- شکل ۳۹-۵- اثر زمان آسیا کردن روی منحنی DTA مخلوط هماتیت و گرافیت (HGB) در هوا..... ۹۸
- شکل ۴۰-۵- الگوی XRD مخلوط پودرها پس از آزمایش DTA در هوا (الف) پیش از آسیا کردن (ب) پس از ۱۰۰ ساعت آسیای معمولی ..... ۹۹
- شکل ۴۱-۵- نمونه منحنی های سرعت واکنش برای مخلوط پودری ۲۵ ساعت آسیای شده در آسیای معمولی در دماهای مختلف (منحنی حاصل از مشتق گیری از منحنی TG می باشد) ..... ۱۰۱
- شکل ۴۲-۵- اثر زمان آسیا کردن روی دمای حداکثر سرعت واکنش در اتمسفر آرگون ..... ۱۰۱
- شکل ۴۳-۵- اثر اتمسفر آسیا کردن روی منحنی TGL پودرهای احیا شده در محیط آرگون در دو زمان آسیا کردن (الف) ۲۴ ساعت (ب) ۴۸ ساعت ..... ۱۰۳
- شکل ۴۴-۵- اثر اتمسفر آسیا کردن روی منحنی RTG پودرهای احیا شده در محیط آرگون در دو زمان آسیا کردن (الف) ۲۴ ساعت (ب) ۴۸ ساعت ..... ۱۰۳
- شکل ۴۵-۵- نحوه تغییرات پارامترهای مشخصه در اثر آسیا کردن در محیط هوا و آرگون ..... ۱۰۵
- شکل ۴۶-۵- اثر سینتر کردن هماتیت روی منحنی TGL مربوط به نمونه های آسیا نشده ..... ۱۰۷
- شکل ۴۷-۵- اثر سینتر کردن هماتیت روی منحنی RTG مخلوط پودری آسیا نشده ..... ۱۰۸
- شکل ۴۸-۵- نمودارهای RTG, DTA و TGL نمونه S0 ..... ۱۰۹
- شکل ۴۹-۵- نمودارهای RTG, DTA و TGL نمونه S24 ..... ۱۱۰
- شکل ۵۰-۵- تصاویر میکروسکوپی مخلوط پودری (الف) سینتر نشده (ب) ۲۴ (ج) ۱۶۸ ساعت سینتر شده در بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر ..... ۱۱۱
- شکل ۵۱-۵- مقایسه منحنی های TGL و RTG نمونه های سینتر نشده و ۲۴ ساعت سینتر شده در زمان های مختلف آسیا کاری ..... ۱۱۳
- شکل ۵۲-۵- منحنی TGL و RTG دو نمونه ۲۴ و ۱۶۸ ساعت سینتر شده که مدت ۲۴ ساعت آسیا شده اند ..... ۱۱۴

## فهرست علائم اختصاری

- $Q$ : انرژی اکتیواسیون برای دیفوزیون در شبکه کریستالی
- $Q_f$ : انرژی اکتیواسیون ایجاد جای خالی در شبکه کریستالی
- $Q_m$ : انرژی اکتیواسیون حرکت جای خالی در شبکه کریستالی
- $D$ : ضریب دیفوزیون در شبکه کریستالی
- $\Delta H_v$ : تغییر آنتالپی بازای افزایش یک مول جای خالی در سیستم
- $\Delta S_v$ : تغییر آنتروپی حرارتی بازای افزایش یک مول جای خالی در سیستم
- $X_v^e$ : غلظت تعادلی جای خالی
- $\Gamma$ : فرکانس پرش اتم ها در شبکه کریستالی
- $\Delta V_p$ : تغییر حجم هنگامی که یک مول اتمهای دیفوزیون کننده تحت فشار یک اتمسفر از حالت تعادلی به نقطه تحمیلی تغییر می یابد
- $\Delta V_v^0$ : تغییر حجم ناشی از ایجاد یک مول خلاء با استفاده از فشار خارجی یک اتمسفر
- $\Delta V_v$ : تغییر حجم یک جامد بر اثر ایجاد جای خالی در فشاری بالاتر از صفر
- $\Delta G_v^0$ : انرژی آزاد تشکیل جای خالی تحت فشار یک اتمسفر
- $\Delta G_m^0$ : انرژی آزاد مهاجرت اتمها تحت فشار یک اتمسفر
- $D_p$ : ضریب دیفوزیون تحت فشار
- HGB: هماتیت(H)، گرافیت(G)، آسیای گلوله ای (B)
- HGR: هماتیت(H)، گرافیت(G)، نسبت مولی هماتیت به گرافیت (R) و آسیا شده در آسیای گلوله ای
- HGCr: هماتیت(H)، گرافیت(G)، نسبت وزنی گلوله به پودر (Cr) و آسیا شده در آسیای گلوله ای
- HG: هماتیت(H)، گرافیت(G) آسیا شده در آسیای ماهواره ای و احیا شده تحت اتمسفر آرگون

HGW : هماتیت (H) ، گرافیت (G) ، تغییر وزن گلوله ها (W) در نسبت وزنی ثابت و آسیا

شده در آسیای ماهواره ای و احیا شده تحت اتمسفر آرگون

HGS : هماتیت (H) ، گرافیت (G) ، بررسی اثر سینتر کردن (S) ، آسیا شده در آسیای

ماهواره ای و احیا شده تحت اتمسفر آرگون

HGA : هماتیت (H) ، گرافیت (G) ، بررسی اثر اتمسفر آسیا کردن (A) ، آسیا شده در آسیای

ماهواره ای و احیا شده تحت اتمسفر آرگون

HGHP : هماتیت (H) ، گرافیت (G) ، هماتیت بدون سینتر با خلوص بالا (HP) ، آسیا شده در

آسیای ماهواره ای و احیا شده تحت اتمسفر آرگون

$\alpha$  : درجه پیشرفت واکنش

$t_\alpha$  : زمان لازم برای بدست آوردن  $\alpha$  مشخص بر حسب ثانیه

$g(\alpha)$  : تابع تشریح کننده مکانیزم احیا بر حسب  $\alpha$

HM : واکنش احیای هماتیت به مگنتیت

MW : واکنش احیای مگنتیت به ووستیت

WF : واکنش احیای ووستیت به آهن

# فصل اول: مقدمه

امروزه آهن پر مصرف ترین فلز در صنایع می باشد. تولید و مصرف آهن و آلیاژهای آن در طی قرون به تدریج افزایش یافته و به صدها میلیون تن در سال رسیده است. هم اکنون علاوه بر روش سنتی کوره بلند، بیش از صد فرآیند تولید آهن به روش احیا مستقیم در سطوح آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و صنعتی ابداع گردیده اند. هدف از ابداع این روشها حذف اکسیژن در اکسیدهای آهن به کمک عوامل احیا کننده بر اساس شرایط اقلیمی هر منطقه می باشد. در سالهای اخیر بدلیل افزایش قیمت کک مناسب، استفاده از عوامل احیا کننده مختلف مورد توجه قرار گرفته است. از جمله این عوامل به گاز طبیعی و ذغالهای نامرغوب می توان اشاره نمود. با توجه به مصرف گاز طبیعی در صنایع پتروشیمی و قیمت روز افزون این ماده طبیعی و از طرف دیگر دسترسی به ذخائر فراوان ذغالهای نامرغوب بنظر می رسد که تولید آهن خام در سطح جهان در آینده بیشتر به سمت احیا با استفاده از ذغال کشیده شود. از این رو تحقیقات در زمینه تولید آهن به روشهای جدید که در آنها سرعت احیا بالا رفته و یا از ذغالهای نامرغوب در فرآیند احیا استفاده شود در سراسر جهان در حال انجام است. هدف نهایی از انجام این تحقیقات نیز ابداع و توسعه یک روش احیای مستقیم است که علاوه بر افزایش سرعت احیا و کاهش دمای آن، امکان استفاده از ذغالهای نامرغوب را مهیا سازد.

آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی زمینه ای است که در چند دهه اخیر مورد توجه ویژه محققین بوده است. محققین با استفاده از این روش سنگ معدنهای مختلفی را فعال نموده و امکان احیای آن هارا فراهم نموده اند. در این راستا باب جدیدی در تحقیقات متالورژی استخراجی مواد باز شده است. در این رساله سعی بر این بوده است که از این زمینه تحقیقاتی جدید به منظور تسریع در استخراج فلز آهن استفاده گردد. در این راستا برای درک بهتر فرآیند احیا و پارامترهای موثر بر آن از هماتیت و گرافیت خالص استفاده گردیده است. امید است با استفاده از دستاوردهای این تحقیق بتوان در آینده به سمت فعال سازی و احیای سنگ آهن با ذغال کک نشو یا نامرغوب حرکت نمود.

مروری بر تاریخچه فعال سازی مکانیکی نشان می دهد که تحقیقات اندکی روی استفاده از این فرآیند جهت فعال سازی مخلوط هماتیت و مواد کربنی صورت گرفته است. از این رو زوایای مختلف این فرآیند و عوامل مؤثر روی آن به درستی مشخص نمی باشد. در این رساله سعی بر