

TiO₂ Ergiyiğinden Rutil ve Anataz Fazlarının Çekirdeklenme Kinetiği

Nucleation Kinetics of Rutile and Anatase Phases from TiO₂ Melt

Öğr. Gör. / Instructor Serkan **Abalı**

Onsekiz Mart Üniversitesi, End. Ser. Böl., Çanakkale
Onsekiz Mart University, Ind. Cer. Dept., Çanakkale

Özet

Çalışmada saf TiO₂ sisteminde sıvı ve yoğun fazlar arasındaki arayüzey enerjisinin tahmini değerini kullanarak termodinamik hesaplamalarla titanyum di oksit (TiO₂) ergiyiğinden anataz ve rutilin çekirdeklenme kinetiği incelenmiştir. Sonuçlar TiO₂ ergiyiğinin, süper soğutma hızı ya da katılaştırma sıcaklığına bağlı olarak katılaştığını göstermektedir. Hızlı soğutma hızında TiO₂'nin ergime noktasına yakın bir sıcaklıktan stabil rutil katılaştırken, anataz 2057 K'nin altındaki bir ergiyikten direkt çekirdeklenmiştir. Deneysel gözlemler bu sonuca uygun olarak, rutilin yaklaşık denge katılma şartlarında form aldığını, anatazın ise hızlı soğutma prosesi ile form aldığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Rutil, Anataz, Çekirdeklenme Kinetiği

1. Giriş

TiO₂ en yaygın olarak stabil rutil ve metastabil anataz fazları halinde bulunur [1]. Rutil ve anataz, titanyum içerikli bileşenlerin ya da titanyumun alev veya plazma esaslı yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda sentezlenerek, oksidasyona uğraması ile genellikle bir arada var olan formlardır [2,3]. TiO₂ fazının oluşumunun yapay kontrolü, TiO₂'in yeni fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi (foto-kataliz etki gibi) ve günümüz malzemelerinin sentezleme çalışmalarına konu olması açısından önemlidir [4-6]. Plazma ya da alevleme gibi yüksek sıcaklıklardaki sentezleme proseslerinde anataz ve rutilin faz oluşum mekanizması net değildir. Bu çalışmada TiO₂ ergiyiğinden anataz ve rutil fazının oluşum mekanizması araştırılmıştır. Ergiyikten TiO₂'in çekirdeklenmesi genellikle yüksek sıcaklık sentezlemeleri olarak bilinen plazma ya da alev sprey prosesleri ile gerçekleşir. Çünkü buhar, sıvı ya da katı esaslı farklı piroliz proseslerindeki sentezleme sıcaklığı

Abstract

In this study, the nucleation kinetics of anatase and rutile from titanium dioxide (TiO₂) melt was analyzed by thermodynamic calculations using the estimated value of the interfacial energy between the liquid and condensed phases in the pure TiO₂ system. Results show that the TiO₂ melt solidifies depending on the rate of super cooling or the temperature of solidification. Under a high cooling rate, anatase nucleates directly from the melt below 2057 K while stable rutile solidifies at a temperature close to the melting point of TiO₂. Experimental observation show that in line with this result, rutile is formed under near equilibrium solidification conditions, yet anatase is formed in a rapid cooling process.

Keywords: Rutile, Anatase, Nucleation Kinetics

1. Preamble

Most commonly, TiO₂ is found in stable rutile and metastable anatase phases [1]. Rutile and anatase are forms which usually exist together upon synthesizing and oxidation at high temperatures of titanium containing compounds or titanium under flame or plasma based techniques [2,3]. Artificial control of the formation of the TiO₂ phase is important for development of the new functional properties of TiO₂ (e.g. photo-catalyst effect) and as it is a subject of synthesis studies on materials used today [4-6]. In synthesis processes at high temperatures like plasma or flaming, the phase formation mechanism of anatase and rutile is not clear. In this study, the formation mechanism of anatase and rutile phase from the TiO₂ melt

TiO₂'in ergime noktasının üzerindedir (0.1 MPa'lık basınç şartlarında 2143 K) [2,3].

Plazma [7] ya da alev sprey yöntemiyle [8] TiCl₄'ün oksidasyonu sonucu TiO₂ hazırlanabilmektedir. Burada metastabil anataz genellikle küçük partiküllerde oluşmakta ve denge halindeki rutil ise geniş partiküllerden meydana gelmektedir [8,9]. Partikül boyut aralığı göz önüne alındığında üstün faz rutil'dir. Anataz-rutil transformasyonu empürite ve stokiometriden oldukça etkilenmektedir [10].

Yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme şartları altında TiO₂, rutil ve anatazın küresel kristalin partiküller şeklinde oluşumu ile elde edilir [11]. Küresel morfoloji rutil ve anataz partiküllerinin sıvı fazdan türediğine işaret etmektedir. Çekirdeklenme kinetiğinin göz önüne alındığında, yalnızca termodinamik itici kuvvetlerle (sıvı ve katı fazlar arasındaki Gibbs serbest enerji farkı) çekirdeklenme artışı saptanmamış aynı zamanda sıvı ve katı faz arasındaki arayüzey enerjisi de belirlenmiştir. Benzer bir çalışma Mc Pherson [12] tarafından ergiyikten α - γ -Al₂O₃'ün çekirdeklenme kinetiği ve termodinamiği üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada plazma sprey yöntemi ile hazırlanan γ -Al₂O₃'deki metastabil kristal formasyonunun başarılı olduğu açıklanmaktadır. Fan ve Ishigaki [13] geniş aralıklı bir soğutma sıcaklığı altında ($0.8 T_m - T_m$) ergiyikten metastabil β -MoSi₂'nin tercih edilen bir formasyon olduğunu gösteren termodinamik hesaplamalarla ve plazma prosesi şartları altında MoSi₂ sistemindeki metastabil kristal formasyonu gözlenmiştir.

Anataz TiO₂'nin üç mineral formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki türdür. Anataz'da rutil gibi tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın arayüzey açıları arasında bir ilişki yoktur (Şekil 1).

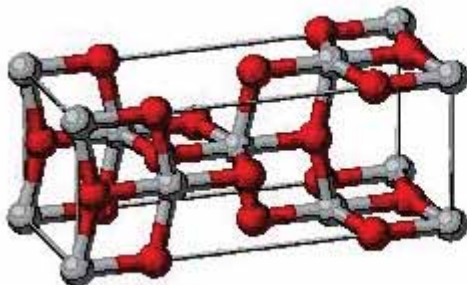
was investigated. The nucleation of TiO₂ from a melt usually takes place by the plasma or flame spray processes known as high temperature synthesis. The reason for this is that the synthesis temperature in various vapor, liquid or solid based pyrolysis processes is above the melting point of TiO₂ (under 0.1 MPa pressure 2143 K) [2,3].

TiO₂ could be prepared as a result of the oxidation of TiCl₄ by plasma [7] or flame spray techniques. Here, usually the metastable anatase formed in small particles and stable rutile is formed of wide particles [8,9]. Considering the particle size range, the superior phase is rutile. The anatase rutile transformation is highly affected by impurities and stoichiometry. [10].

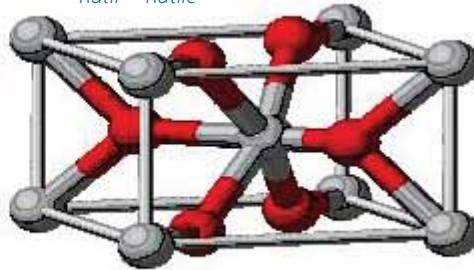
Under high temperature oxidizing conditions, TiO₂ is derived by formation in the form of spherical crystalline particles of rutile and anatase [11]. Spherical morphology indicates that rutile and anatase particles are derived from the liquid phase. This growth explains why the nucleation of metastable anatase is preferred compared to rutile which has a lower Gibbs free energy. Considering the nucleation kinetics; not only an increase in nucleation by thermodynamic thrusting forces (Gibbs free energy difference between liquid and solid phases), also the interface energy between liquid and solid phase was determined. A similar study was carried out by Mc Pherson [12] on the nucleation kinetics and thermodynamics of α - γ -Al₂O₃ from melt. In this study, it is revealed that the metastable crystal formation in γ -Al₂O₃ prepared by the plasma spray technique is successful. Fan and Ishigaki [13] have observed the metastable crystal formation in the MoSi₂ system by thermodynamic calculations, showing that metastable MoSi₂ is the preferred formation from under wide range cooling temperature ($0.8 T_m - T_m$) from melt and under plasma process conditions.

Anatase is one of the mineral forms of TiO₂. rutile and brokite are two other types. Anatase has a tetragonal crystal structure like rutile. However, although the crystal symmetry angles are the same in both minerals, there is no connection between the interface angles (Figure 1).

Anataz Anatase



Rutil Rutile

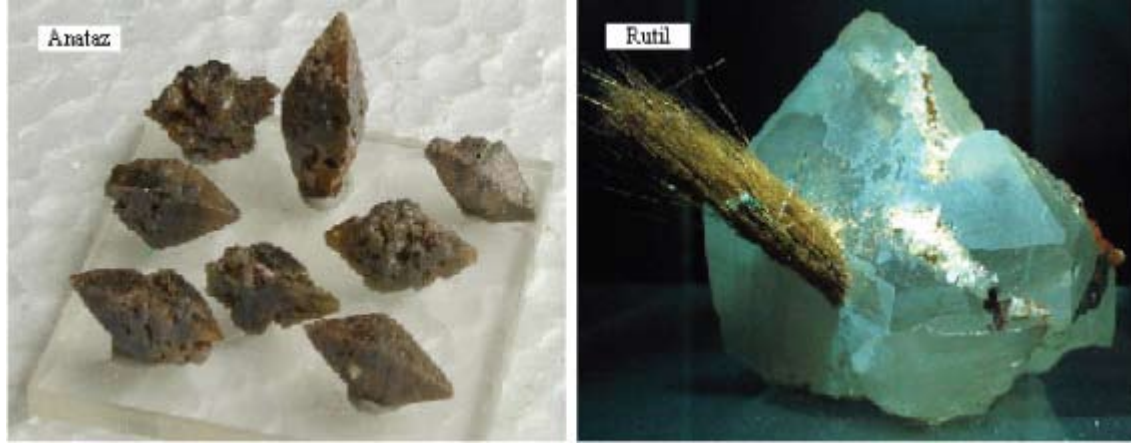


Şekil 1. Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları [14,15]

Figure 1. Tetragonal crystal lattice structures of anatase ve rutile [14,15]

Rutil boya, refrakter, pigment, kağıt, mücevherat plastik ve gıda endüstrisinde önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Rutil nano boyutta görünür ışınların geçirimsizliğine sahip olması ile beraber ultraviyole ışınlarını yüksek verimlilikte absorbe edebilmektedir [14,15]. Şekil 2'de rutil ve anatazın mineral görüntüleri yer almaktadır [14,15].

Rutile has wide use in paint, refractory, pigment, paper, jewelry, plastics and food industries. Rutile allows transmission of visible raise in nano dimension and it can also absorb ultraviolet rates at high efficiency [14,15]. Figure 2 depicts the mineral images of rutile and anatase [14,15].



Şekil 2. Rutil ve anatazın mineral görüntüleri [14, 15]
Figure 2. Mineral images of rutile and anatase [14, 15]

Bu çalışmada sıvı ve katı arasındaki arayüzey enerjisinin tahminini esas alan, TiO_2 ergiyiğindeki anataz ve rutilin çekirdeklenme oranı hesaplanmıştır. Denge katılaşmasına yakın şartlar altında rutil ve yüksek soğutma oranında anatazın teşekkül etmesi ile anataz ve rutilin ergiyikten çekirdeklenmesinin ergiyiğin soğutulma derecesine ya da katılaşma sıcaklığına bağlı olduğunu görülmektedir. Bu sonuç yüksek sıcaklıktaki plazma ile sentezlenen TiO_2 'deki faz formasyonunun deneysel gözlemleri ile birlikte tartışılmıştır.

2. Çekirdeklenme Termodinamiği

Yüksek sıcaklık altında küçük damlacıkların katılaştırılması homojen bir çekirdeklenme mekanizması sayesinde gerçekleşebilir. Çünkü sıvı damlacıkların küçük hacimleri içersine yabancı atomların girebilme olasılığı çok düşüktür. Klasik homojen çekirdeklenme teorisine göre süper soğutulmuş ergiyikteki çekirdeklenme oranı (I), kritik çekirdeklenme enerjisi, ΔG^* ile üssel olarak ilişkilidir [16, 17].

$$I = A \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (1)$$

Burada A, sıvı-kristal arayüzeyine atom geçişinin sıklığı ile ilişkili üssel bir faktördür. k, Boltzman sabiti ve T, katılaştırma sıcaklığıdır. Küresel şekilli çekirdek için kritik çekirdeklenme enerjisi şu şekilde tanımlanabilir.

$$\Delta G^* = 16\pi(\gamma^{L/S})^3 / 3(\Delta G_V^{L/S})^2 \quad (2)$$

Burada $\gamma^{L/S}$, sıvı ve katı arasındaki arayüzey enerjisi, $\Delta G_V^{L/S}$, ergiyiğin soğutma hızı ile saptanan [16, 17] faz dönüşümünün itici kuvveti olarak bilinen sıvı ve katı fazları arasındaki % hacimsel serbest enerji farkıdır.

1 ve 2 nolu eşitliklerden, küresel çekirdeğin çekirdeklenme alanı $\Delta G_V^{L/S}$ ve $\gamma^{L/S}$ ile saptanmıştır. Rutil

In this study, the nucleation ratio of anatase and rutile in the TiO_2 melt based on the estimated interface energy between liquid and solid was calculated. It is observed that by formation of rutile under conditions close to equilibrium solidification and anatase at super cooling rate, the nucleation of anatase and rutile from melt is dependend on the cooling degree of the melt or the solidification temperature. This result is discussed together with the experimental observations of the phase formation in TiO_2 synthesised by plasma at high temperature.

2. Nucleation Thermodynamics

The solidification of small droplets under high temperature can take place as a result of homogeneous nucleation mechanism. Because the probability of penetration of foreign atoms into the small volumes of liquid droplets is very small. According to the classical homogeneous nucleation theory, the nucleation ratio in a super cooled melt (I) is exponentially related to the critical nucleation energy ΔG^* [16, 17].

$$I = A \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (1)$$

Here, A is an exponential factor relating to the frequency of transition of atoms to the liquid crystal interface. k is the Boltzman's constant and T is the solidification temperature. The critical nucleation energy for a spherical shaped T may be described as follows.

$$\Delta G^* = 16\pi(\gamma^{L/S})^3 / 3(\Delta G_V^{L/S})^2 \quad (2)$$

ve anatazın çekirdeklenme oranını tahmin etmek için bunların hacimsel kritik çekirdeklenme enerjisi ΔG_v^* 'leri basit bir şekilde karşılaştırılmıştır. Bunun için araştırmada sıvı TiO_2 , rutil ve anatazın Gibbs serbest enerjisi ile sıvı-rutil/anataz arasındaki arayüzey enerjisi verilerine gereksinim duyulduğundan, rutil ve sıvı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı $\Delta G_v^{L/R}$ ve anataz ve sıvı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı $\Delta G_v^{L/A}$, sıvı TiO_2 , rutil ve anatazın Gibbs serbest enerji değerlerinden hesaplanmaktadır [26]. Fazların Gibbs serbest enerjileri termodinamik verilerden alınmıştır [18] ve Gibbs serbest enerji eşitliği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + F/T \quad (3)$$

Her bir faz için Gibbs eşitliğindeki katsayı değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Here, $\gamma^{L/S}$ is the interface energy between liquid and solid and $\Delta G_v^{L/S}$ is the percent volume free energy difference between the liquid and solid phases known as the thrusting force of the phase transformation determined by the cooling rate of the melt.

From equations no. 1 and 2, the nucleation area of the spherical nucleus is determined by $\Delta G_v^{L/S}$ and $\gamma^{L/S}$. To estimate the nucleation ratio of rutil and anatase, the volume-wise critical nucleation energies ΔG_v^* 's of these were compared in a simple manner. Since the data on the Gibbs free energy of liquid TiO_2 , rutil and anatase and the interface energy between liquid-rutil/anatase are needed in this study, the Gibbs free energy difference $\Delta G_v^{L/R}$ between rutil and liquid and the Gibbs free energy difference $\Delta G_v^{L/A}$ between anatase and liquid are calculated from the Gibbs free energy values of liquid TiO_2 , rutil and anatase [26]. The Gibbs free energies of phases are taken from thermodynamic data [18] and the Gibbs free energy equation is calculated as follows.

$$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + F/T \quad (3)$$

The coefficients in the Gibbs equation for each phase are given in Table 1.

	A	B	C	D	E	F
Rutil/ Rutile	-9.725x10 ²	4.4388x10 ⁻¹	-7.2044x10 ⁻²	-2.8038x10 ⁻⁶	1.706x10 ⁻¹⁰	9.0697x10 ²
Anataz/Anatase	-9.674x10 ²	4.5832x10 ⁻¹	-7.4088x10 ⁻²	-2.2607x10 ⁻⁶	2.2543x10 ⁻¹⁰	9.6734x10 ²
Sıvı/ Liquid	-6.966x10 ²	-2.413x10 ⁻¹				

Tablo 1. Rutil, anataz ve sıvı TiO_2 için eşitlik 3'deki katsayı değerleri [26]

Table 1. Coefficients in equation 3 for rutil, anatase and liquid TiO_2 [26]

Sıvı-katı arayüzey enerjisi, sıvı- TiO_2 /rutil ve sıvı TiO_2 /anataz arasındaki arayüzey enerjileri, en basit yaklaşımı esas alan Skapski [19] tarafından geliştirilen teori kullanılarak hesaplanmaktadır. Arayüzey enerjisi şu şekilde tanımlanmıştır.

$$\gamma^{L/S} = Z_i Z_a \Delta H_m / Z_i N^{1/3} V_s^{2/3} + (2\Delta V / 3V_s) \sigma + T_m / A_s (\Delta S_L - \Delta S_S) \quad (4)$$

Burada Z_i , kristal ya da sıvı faz içindeki en yakın komşu atomlarının sayısı, Z_a , çekirdeklenen kristal fazın yüzeyindeki komşu atomlarının sayısı, ΔH_m , % mol cinsinden gizli füzyon ısı, V_s , kristal fazın molar hacmi, N , Avogadro sayısı, $\Delta V/V_s$, ergime noktasındaki izafi hacim değişimi, T_m , ergime sıcaklığı, $\Delta S_L - \Delta S_S$, sıvı ve katı yüzeyindeki entropi değişimi farkı, σ , çekirdeklenme sıcaklığındaki sıvı fazın yüzey gerilimi ve A_s , katı fazın molar alanıdır. 4. eşitliğin sağındaki 3. terim genellikle, arayüzey değerine olan katkısı düşük olduğundan hesaplamalarda önemsenmez [19].

The liquid solid interface energy, the interface energies between liquid- TiO_2 /rutil and liquid TiO_2 /anatase are calculated using the theory developed by Skapski [19], taking into account the most simple approach. The interface energy is defined as follows.

$$\gamma^{L/S} = Z_i Z_a \Delta H_m / Z_i N^{1/3} V_s^{2/3} + (2\Delta V / 3V_s) \sigma + T_m / A_s (\Delta S_L - \Delta S_S) \quad (4)$$

Here, Z_i is the number of the closest neighboring atoms in the crystal or the liquied phase, Z_a is the number of neighboring atoms on the surface of the nucleated crystal phase, ΔH_m is the latest fusion heat in % mole, V_s is the molar volume of the crystal phase, N is the Avogadro number, $\Delta V/\Delta V_s$ is the relative volume change at melting point, T_m is the melting temperature, $\Delta S_L - \Delta S_S$ is the entropy change difference between liquid and solid surface, σ is the surface tension of the liquid phase at nucleation

Katılaşılan kristale benzemesi nedeniyle katılma sıcaklığındaki sıvı, bu kristali ifade eder. Bu nedenle Z_1 değeri sıvı faz TiO_2 'nin katılaşılarak rutil ve anatazi oluşturması bakımından önemlidir ve sırasıyla bu kristal yapılar incelenmiştir: Rutil tetrahedral bir yapıya sahiptir ve birim hücre boyutu $a = 0.459373$ nm ve $c = 0.295812$ nm'dir. Ti atomları birim hücrede (0,0,0), (0, 1/2, 1/4) ve (1/2, 1/2, 1/2) bölgelerinde yer almaktadır [20]. Ti'a en yakın 2 komşu atom 0.296 nm, biraz daha uzak olan 8 komşu atom ise 0.357 nm uzaklıktadır. Nitekim rutil için Z_1 değerinin 10 olduğu düşünülmektedir. Normalde kristalde titanyumun koordinasyon sayısı 6'dır. Fakat bu durum çekirdeklenmeden önceki değer olan Z_1 değerinden farklıdır. Çekirdeklenme gerçekleştiğinde yeniden düzenlenen kafes yapısı koordinasyon sayısını etkilemektedir. Anataz'da rutille benzer bir şekilde tetrahedral (veya orthorombic) bir yapıya sahiptir. Fakat birim hücre boyutu c aksisi yönünde uzamıştır ($a = 0.387$ nm, $c = 0.954$ nm). Anataz yapıda Ti atomuna en yakın 2 komşu atom 0.304 nm, diğer 4 komşu atom ise 0.3875 nm uzaklıktadır ve toplam en yakın komşu atomların sayısı 6'dır (Şekil 1).

4 nolu eşitlikteki Z_a , çekirdeklenen kristaldeki en yakın komşu atomların sayısını göstermektedir. Rutildeki en atomik yoğun düzlem bu kristalin klivaj düzlemi yönünde bulunan (110)'dır [21]. Rutil kristalindeki Ti atomuna en yakın komşu atomların miktarı 10'dur. Ancak 2 atom (110) düzleminin dışındadır. Bu nedenle rutil için Z_a değeri 6'dır (Ti atomunun koordinasyon sayısı). Rutil için gizli ergime ısı, $\Delta H_m = 66.9$ kJ/mol'dür. Anataz için gizli ısı ise rutilin gizli ısısından ve anataz rutil dönüşümü esnasındaki ısı içeriğinden (ΔH^A) tahmin edilmektedir. Saf anatazın rutille dönüşüm ısı 22.6-26.1 kJ/mol aralığında olan farklı kinetik kanunları kullanan MacKenzie [22] tarafından hesaplanmıştır. Li [26] ise bu aralığın ortalama değeri olan $\Delta H^A = 24.35$ kJ/mol kullanılmıştır. Anatazın kayıp ısı, rutilin kayıp ısı ile dönüşüm ısısının toplamına eşit olan 91.25 kJ/mol'dür.

Rutil ve anatazın ergime sıcaklıklarındaki molar hacimleri, bu fazların dış şartlardaki yoğunlukları ($\rho_{\text{rutil}} = 4.249$ gr/cm³, $\rho_{\text{anataz}} = 3.893$ gr/cm³) ve bu fazların ergime sıcaklıklarının da tahmin edildiği termal genişleme katsayılarından ($\alpha_{\text{rutil}} = 28.6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{anataz}} = 24.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) yararlanarak saptanmıştır [23]. 2143 K (T_m)'de ergiyen TiO_2 'nin mol hacmi Dingwell [24] tarafından ölçülen yoğunluk ve sıcaklık arasındaki ilişkilerden belirlenmektedir. İkemiya ve diğerleri tarafından ergime sıcaklığındaki ($T_m = 2143$ K) sıvı TiO_2 'nin yüzey gerilimi 380 MNm⁻¹ olarak rapor edilmiştir [25]. Bu bilgi temel alındığında sıvı TiO_2 ile rutil/anataz arasındaki arayüzey enerjileri 4 nolu eşitliklerden de yararlanarak aşağıdaki gibi belirlenir [26].

$$\gamma^{L/Rutil} = 931.5 \text{ ergs/cm}^2, \gamma^{L/Anataz} = 379.2 \text{ ergs/cm}^2$$

temperature and A_s is the molar area of the solid phase.. Term 3 on the right of equation 4 usually is neglected in calculations as its contribution to the interface value is small [19].

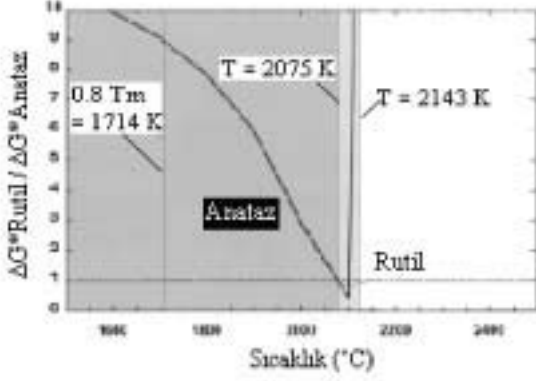
Liquid at solidification temperature denotes this crystal as it looks like the solidifying crystal. Therefore, Z_1 value is important as the liquid phase TiO_2 solidifies and forms rutil and anatase so these crystal structures were analyzed in order: Rutil has a tetrahedral structure and its unit cell dimensions are $a = 0.459373$ nm and $c = 0.295812$ nm. Ti atoms are situated at (0,0,0), (0, 1/2, 1/4) and (1/2, 1/2, 1/2) zones in the unit cell [20]. The closest 2 neighboring atoms to Ti are at 0.296 nm distance with 8 neighboring atoms which are slightly farther are at a distance of 0.357 nm. In fact, it is believed that the Z_1 value is 10 for rutil. Normally, the coordination coefficient of titanium in the crystal is 6. However, this is different from the Z_1 value which is the one before nucleation. The lattice structure which is rearranged when nucleation occurs affects the coordination number. Anatase, similar to rutil, has a tetrahedral (or orthorombic) structure. However, the unit cell dimension is elongated in the direction of c axis ($a = 0.387$ nm, $c = 0.954$ nm). In anatase structure, the closest 2 neighboring atoms to the Ti atom is at a distance of 0.304 nm with other 4 neighboring atoms being at a distance of 0.3875 nm and the total number of the closest neighboring atoms is 6 (Figure 1).

Z_a in equation no. 4 shows the number of closest neighboring atoms in the nucleated crystal. The most atomic intensive plane in rutil is (110) which is in the direction of the cleavage plane of this crystal [21]. The number of closest neighboring atoms of the Ti atom in the rutil crystal is 10. However, 2 atoms are outside the (110) plane. Therefore, the Z_a value for rutil is 6 (coordination number of Ti atom). The latent melting heat for rutil is $\Delta H_m = 66.9$ kJ/mol. Latent heat for anatase, on the other hand, is estimated from the latent heat of rutil and the heat content during the anatase rutil transformation (ΔH^A). The heat of rutil transformation of pure anatase was calculated by MacKenzie who used different kinetic laws in the 22.6-26.1 kJ/mol range [22]. For Li [26], $\Delta H^A = 24.35$ kJ/mol, which is the average value of this range was used. The lost heat of anatase is 91.25 kJ/mol which is equal to the sum of the lost heat of rutil and the transformation heat.

The molar volumes of rutil and anatase at melting temperatures are determined from the densities of these phases in external conditions ($\rho_{\text{rutil}} = 4.249$ gr/cm³, $\rho_{\text{anataz}} = 3.893$ gr/cm³) and the thermal expansion coefficients ($\alpha_{\text{rutil}} = 28.6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{anataz}} = 24.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) from which the melting temperatures of these phases are estimated [23]. The mole volume of TiO_2 which melts at 2143 K (T_m)

3. Sonuç ve Tartışma

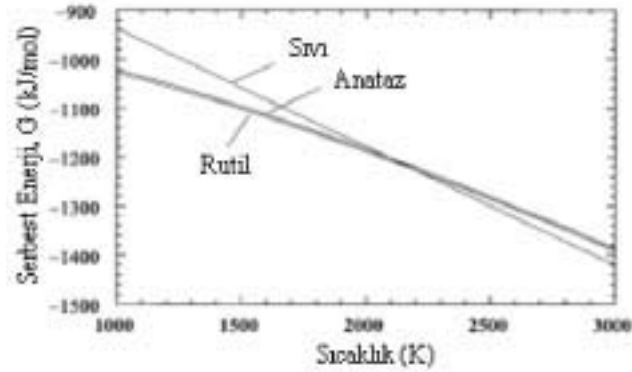
Gibbs serbest enerjisi ve arayüzey enerjisi gibi termodinamik dataların tahmini değerlerini esas alan $\Delta G_{Rutil}^* / \Delta G_{Anataz}^*$ 'in sıcaklıkla olan ilişkisi Şekil 3'de görülmektedir. Kavli şekil, TiO_2 sisteminde fazlar arasındaki Gibbs serbest enerji ilişkilerini belirlemektedir.



Şekil 3. Rutil ve anatazin çekirdeklenmesi için gerekli kritik enerji değerlerinin hesabı [26]

Figure 3. Calculation of the critical energy values required for the nucleation of rutile and anatase [26]

Rutile göre tüm sıcaklık boyunca metastabl olan anatase sisteminde fazlar arasındaki ilişkilerin hesaplanmasında Şekil 4'deki oranlardan yararlanılmıştır.



Şekil 4. Anataz, rutil ve sıvı TiO_2 'nin Gibbs serbest enerji değerleri; Tablo 1 ve 3 nolu eşitlikteki datalardan yararlanarak [26]

Figure 4. Gibbs free energy values of anatase, rutile and liquid TiO_2 utilizing data in Table 1 and equation no. 3 [26]

Şekil 3'de görülen rutilin ergime noktasına yakın bir noktadaki dik artışa, bu sıcaklığa yakın bir noktadaki rutil ile sıvı arasında olan Gibbs serbest enerji farkındaki ($\Delta G_V^{L/Rutil}$) kademeli azalma neden olmuştur (Şekil 4). Buradan yola çıkılarak ve 2 nolu eşitlikte göz önüne alınarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir. Üslü ifadeler 2 nolu eşitlikten elde edilmiştir.

$$\Delta G_{Rutil}^* / \Delta G_{Anataz}^* = (\gamma^{L/Rutil} / \gamma^{L/Anataz})^3 \times (\Delta G_V^{L/Anataz} / \Delta G_V^{L/Rutil})^2 \quad (5)$$

Şekil 3'de görülen 2100 K'deki bu minimum oluşum Şekil 4'deki anatazin ergime sıcaklığı ile uyum sağlamaktadır. 2075 K'den daha düşük sıcaklıklarda $\Delta G_{Rutil}^* / \Delta G_{Anataz}^* > 1$ olmasına rağmen herhangi bir durumdan anatase formu oluşmaz. Çünkü katılma sıcaklığı aslında anatazin ergime noktasının üzerindedir.

Rutil tercihen 2075-2143 K aralığında çekirdekleşirken, metastabl anatazin 2075 K'nin de altında form aldığı Şekil 1'deki hesaplama sonuçlarından görülmektedir.

is determined from the relations between density and temperature measured by Dingwell [24]. Ikemiya, et. al. have reported the surface tension of liquid TiO_2 at melting temperature ($T_m = 2143$ K) as 380 MNm^{-1} . Based on this information, the interface energies between liquid TiO_2 and rutile/anatase are determined as follows also utilizing equations no. 3 and 4.

$$\gamma^{L/Rutil} = 931.5 \text{ ergs/cm}^2, \gamma^{L/Anataz} = 379.2 \text{ ergs/cm}^2$$

3. Conclusion and Discussion

The relationship of $\Delta G_{Rutile}^* / \Delta G_{Anatase}^*$ with temperature which is based on the estimated values of thermodynamic data like the Gibbs free energy and interface energy is shown in Figure 3. The form determines the Gibbs free energy relations between phases in the TiO_2 system.

Ratios in Figure 4 was utilized in calculation of the relationships between the phases in the anatase system which is metastable through all temperatures compared to rutile.

The vertical increase at a point close to the melting point of rutile shown in Figure 3 was caused by the staged reduction in the Gibbs free energy difference ($\Delta G_V^{L/Rutile}$) between rutile and liquid at a point close to this temperature (Figure 4).

$$\Delta G_{Rutile}^* / \Delta G_{Anatase}^* = (\gamma^{L/Rutile} / \gamma^{L/Anatase})^3 \times (\Delta G_V^{L/Anatase} / \Delta G_V^{L/Rutile})^2 \quad (5)$$

This minimum formation at 2100 K shown in Figure 3 agrees with the melting temperature of anatase in Figure 4. Although $\Delta G_{Rutile}^* / \Delta G_{Anatase}^* > 1$ is the case at temperatures lower than 2075 K, no anatase is formed at any condition. Because actually the solidification temperature is above the melting point of anatase.

Although rutile preferably nucleates at the range 2075-2143 K, it is observed from the calculation results in Figure 1 that metastable anatase is also formed under 2075 K. In other words, rutile has

Diğer bir deyişle rutil, denge katılaşmaya yakın şartlar altında form alma eğiliminde iken anataz biraz daha yüksek soğutma hızı altında form almaktadır. 2075 K'nin altında rutil yerine anataz çekirdeklenmektedir. Çünkü rutil ve sıvı arasındaki arayüzey enerjisi ile karşılaştırıldığında anataz ve sıvı arasındaki arayüzey enerji daha düşüktür. $0.82 T_m$ civarındaki tipik katılaştırma sıcaklığında yer alan yavaş soğutma oranındaki şartlarda bile izole edilmiş küçük damlacıkların katılaştırılmasının önemli olduğu düşünülmektedir [26].

Ergime sıcaklığında, küçük damlacıkların katılaştırılması yalnızca heterojen çekirdeklenme tarafından bir ön çekirdek ile oluşur. Küçük damlacıklardan TiO_2 'nin çekirdeklenmesi için katılaştırma sıcaklığı ($0.82 T_m$) 1714 K'e eşit olmalıdır. Plazma ısıtıcı hava reaksiyonlarında, ısıtma hızı çok daha yüksektir. (10^3 - 10^6 K/sn). Bu yüzden katılaştırma sıcaklığı daha düşüktür. Bu nedenle çekirdeklenmiş faz bizim hesaplamamıza göre bu şartlar altında yalnızca anatazdır. Daha düşük katılaştırma sıcaklığında sıvı TiO_2 'den direkt olarak anatazın çekirdeklenmesi, hızlı bir soğutma hızı ile yüksek sıcaklık oksidasyon prosesinde anataz formasyonunun deneysel gözlemleri ile desteklenmiştir [26]. Anatazın, alev sprej prosesi yardımı ile titanyum kloridin oksidasyonunda [5] ve plazma prosesi yardımı ile titanyum karbidin oksidasyonunda [16] küresel partiküllerden oluşumunun gözlenmesi, sıvı fazdan kristal büyüme ve çekirdeklenmenin bir delilidir. Bunun aksine rutil tek başına TiO_2 ergiyiğindeki (ya da benzer alaşımlardaki) ergime noktası civarındaki denge noktasında katılaşmaktadır [29].

TiO_2 tozlarının alev spreyleme ya da plazma ile sentezlenmesi sonucu anataz ve rutil partiküllerinin bir karışımı teşekkül etmiştir [2,3,5,16]. Rutil partikülleri, katılaştıran anatazın daha sonraki soğutma prosesi esnasında transformasyonundan elde edilmiştir. Anatazın rutil dönüşümü, yetersiz soğutma hızında oluşan (çekirdeklenen anataz partikülleri plazmanın sıcak zonunda daha uzun süre bulunmuşlar ve bu nedenle de faz dönüşümünde başı çekmişlerdir) ya da partikül katılaştırma esnasında kaybolan füzyon ısıları tarafından gerçekleştirilmiştir. Anatazın rutil olan transformasyonu, anatazın dış tabakası tarafından çevrelenen içi rutil çekirdekli iki fazlı partikülün varlığının bir kanıtıdır. Bu transformasyon daha yavaş soğutma hızı, daha fazla füzyon ısıları nedeniyle daha büyük partiküller için daha geçerlidir. TiC'ün yüksek sıcaklıklardaki oksidasyonunda 1-2 μm 'den daha küçük partiküller ile anatazca zengin, 5 μm 'den daha büyük tanelerde rutilce zengin bir faz söz konusudur [11]. Bireysel partiküllerin farklı soğutma hızları nedeniyle oksitlenen üründeki son faz dağılımı spesifik reaksiyon sistemindeki sıcaklık dağılımı ile saptanmıştır.

Sonuç olarak, TiO_2 ergiyiğindeki kristal çekirdeklenme davranışları, benzer hesaplamalar kullanılarak diğer yazarlar tarafından incelenen $MoSi_2$ ve Al_2O_3 sistemlerinden farklıdır. McPherson [12] $0.8T_m - T_m$ soğutma sıcaklığı aralığında metastabl $\gamma-Al_2O_3$ 'ün çekirdeklenmesini göstermiştir. Ayrıca Fan ve

the tendency to form under conditions close to equilibrium solidification, yet anatase is formed under a little higher cooling rate. Under 2075 K, anatase is nucleated instead of rutile. Because compared to the interface energy between rutile and liquid, the interface energy between anatase and liquid is lower. It is believed that the solidification of isolated small droplets is important even under conditions at the slow cooling ratio at the typical solidification temperature of about $0.82 T_m$.

At melting temperature, solidification of small droplets occurs via a preliminary nucleus only by heterogeneous nucleation. For nucleation of TiO_2 from small droplets, the solidification temperature ($0.82 T_m$) must be equal to 1714 K. In plasma thermal air reactions, the warming rate is much higher (10^3 - 10^6 K/sn). Therefore, the solidification temperature is lower. Therefore, according to our calculations, the nucleated phase under these conditions is only anatase. Nucleation of anatase directly from liquid TiO_2 at lower solidification temperatures was supported by experimental observations of anatase formation at high temperature oxidation process with a rapid cooling rate [26]. Observation of formation from spherical particles of anatase in the oxidation of titanium chloride with the aid of the flame spray process [5] and in oxidation of titanium carbide with the aid of the plasma process [16] is evidence of crystal growth and nucleation from the liquid phase. In contrast, rutile solidifies at the equilibrium point at about the melting point in the TiO_2 melt (or similar alloys) alone [29].

A mixture of anatase and rutile particles has formed as a result of synthesis of TiO_2 powders by either flame spraying or plasma [2,3,5,16]. Rutile particles have been obtained from transformation during the subsequent cooling process of solidified anatase. Transformation of anatase into rutile has occurred due to the fusion heat which is formed at adequate cooling speed (nucleated anatase particles have stayed longer in the hot zone of plasma and hence have lead the phase transformation) or lost during particle solidification. Transformation of anatase into rutile is the evidence of the existence of a two-phased particle surrounded by the outer layer of anatase with a rutile nucleus. This transformation is more relevant for larger particles due its slower cooling rate and higher fusion heat. In oxidation of TiC at high temperatures, particles smaller than 1-2 μm and an anatase rich phase and in particles greater than 5 μm , a rutile rich phase is observed [11]. A final phase distribution in the oxidized product is determined by the temperature distribution in the specific reaction system due to the different cooling rates of individual particles.

As a result, the crystal nucleation behavior in TiO_2 melt differs from the $MoSi_2$ ve Al_2O_3 system analyzed by other authors using similar calculations. McPherson [12] has shown nucleation of metastable

Ishigaki [13] hesaplamaları ile $0.8T_m - T_m$ arasında termodinamik olarak stabil α -fazından metastabl β - MoSi_2 'nin çekirdeklediğini bulmuştur. Fakat α - MoSi_2 'nin çekirdeklenmesi $0.8T_m$ 'nin altındaki soğutma şartlarında ve daha yüksek derecelerde gerçekleşmektedir. Bu çalışmada ergiyikten TiO_2 'nin çekirdeklenmesi, anatazın çekirdeklenmesi için geniş bir katılma sıcaklık aralığı ve rutilin çekirdeklenmesi için dar bir katılma sıcaklık aralığı ile karakterize edilmiştir. Bu durum ergiyikteki metastabl ve stabil fazların çekirdeklenme davranışlarının sürece has katılma sıcaklığına bağlı olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar

Klasik homojen çekirdeklenme teorisi ve sıvı ile katı arasındaki arayüzey enerjisinin tahminini esas alarak, hesaplamalar sonucu, metastabl anataz tercihen daha düşük katılma sıcaklıklarında çekirdekleşirken, rutil ise T_m 'nin biraz altındaki sıcaklıklarda kristalize olmaktadır. Bu faz formasyonunun davranışları, rutil denge katılma şartlarına yakın şartlar altında ergiyikten form alırken, daha yüksek soğutma hızı ve yüksek sıcaklıkta sentezleme ile ergiyikten direkt katılan anataz fazının deneysel gözlemleri ile de uyumaktadır.

γ - Al_2O_3 at $0.8T_m - T_m$ cooling temperature range. Also, Fan and Ishigaki [13] have shown by their calculations that metastable β - MoSi_2 is nucleated from the stable α -phase thermodynamically at the range $0.8T_m - T_m$. However, the nucleation of α - MoSi_2 occurs under cooling conditions below $0.8T_m$ and at higher temperatures. In this study, the nucleation of TiO_2 was characterized by a narrow solidification temperature interval for nucleation of rutile and a wide solidification temperature interval for nucleation of anatase. This shows that the nucleation behavior of the metastable and stable phases in the melt are dependent on the process specific solidification temperature.

4. Conclusion

Based on calculations relying on the classical homogeneous nucleation theory and the estimate of the interfacial energy between liquid and solid, metastable anatase is nucleated preferably at lower solidification temperatures, with rutile crystallizing at temperatures a little below T_m . The behavior of this phase formation is formed from the melt at conditions close to rutile equilibrium solidification conditions and agrees with the experimental observations of the anatase phase which directly solidifies from the melt by synthesis at higher cooling speeds and higher temperatures.

Kaynaklar / Bibliography

- [1] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, UK, (1973) p. 357.
- [2] S.E. Pratsinis, S. Vemury, Particle Formation In Gases: A Review, Powder Technol. 88 (1996) 267.
- [3] K.A. Kusters, S.E. Pratsinis, Strategies for Control of Ceramic Powder Synthesis by Gas-to-Particle Conversion, Powder Technol. 82 (1995) 79.
- [4] C.K. Chan, J.F. Porter, Y.G. Li, W. Guo, C.M. Chan, Dioxide Powders Prepared by Vapor Hydrolysis, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 566.
- [5] M.K. Akhtar, S.E. Pratsinis, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3408.
- [6] D.C. Haug, M.J. Mayo, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1957.
- [7] T.I. Barry, R. K. Bayliss, and L. E. Lay, J. Mater. Sci. 3, (1968) 239.
- [8] J. Lang and S. J. Teichtner, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 2, (1965) 47.
- [9] A. Audsley and R. K. Bayliss, J. Appl. Chem., 19 (1969) 33
- [10] R. D. Shannon and J. A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc. 48, (1965) 391.
- [11] Y. Li, T. Ishigaki, Synthesis of Crystalline Micron Spheres of Titanium Dioxide by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide Chem. Mater., 13 (2001) 1577.
- [12] R. McPherson, Formation of Metastable Phases in Flame and Plasma Prepared Alumina, J. Mater. Sci. 8 (1973) 851.
- [13] X. Fan, T. Ishigaki, Phase Formation In Molybdenum Disilicide Powders During In-Flight Induction Plasma Treatment, J. Crystal Growth 171 (1997) 166.
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile>
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>
- [16] D. Turnbull, Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets J. Chem. Phys. 20 (1952) 411.
- [17] D. Turnbull, Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals, J. Appl. Phys. 21 (1950) 1022.
- [18] I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, Berlin, Germany, (1973).
- [19] S. Skapski, Acta Metallurg. 4 (1956) 576.
- [20] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, Wiley, USA, (1965) p. 253.
- [21] V.E. Henrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, (1994) p. 44.
- [22] K.J.D. MacKenzie, The calcination of titania. Part IV: The Effect of Additives on the Anatase-Rutile Transformation, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 74 (1975) 77.
- [23] D. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, K. Kawamura, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1095.
- [24] D.B. Dingwell, The Density of Titanium(IV) Oxide Liquid, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2718.
- [25] N. Ikemiya, J. Umenoto, S. Hara, K. Ogino, ISIJ Int. 33 (1993) 156.
- [26] Y. Li, T. Ishigaki, Thermodynamic Analysis of Nucleation of Anatase and Rutile From TiO_2 Melt, J. Crystal Growth, 242 (2002) 511-516.
- [27] R. Roy, W. White, Growth of Titanium Oxide Crystals of Controlled Stoichiometry and Order, J. Crystal Growth, 13/14 (1972) 78.