

## سیر تکاملی شبیه‌سازی کینتیک فرآیندها و کاربرد آن در سرامیک

سید خطیب الاسلام صدرنژاد

sadrnezh@sharif.edu

پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه صنعتی شریف

### چکیده:

قریب ربع قرن است که محققین بیشماری در سراسر دنیا برای فرایندهای مهندسی مواد مدل کینتیکی ارائه می دهند. کینتیک فرایندهای غیر همگن به لحاظ وسعت کاربرد، پیچیدگی روابط و آموزنده بودن شیوه تحلیل بیش از بقیه مورد توجه قرار گرفته است. واکنش گاز - جامد، برای مثال، نه تنها الگوی مناسبی برای تحلیل سرعت ارائه داده است، بلکه افق تازه ای نیز برای راه یابی به مکانیزم تحولات سیال - ساکن با استفاده از یک فرض کاملاً ساده گشوده است. شبیه سازی پدیده سرعت در فرایندهای کاربردی، تحولات کاملاً تجربی را به سطح مرزهای دانش کشانده و با بهره گیری از منطق غیر قابل خدشه ریاضی، به پیشگویی رفتارهای اتمی و مولکولی درون اشیاء می پردازد. تحلیل موشکافانه روابط کینتیکی، این حقیقت را به سادگی آشکار می سازد که دانش کینتیک نه تنها قادر به راهنمایی به سمت تولید مواد بی بدیل است، بلکه توسعه هنر اندازه گیری را نیز می تواند به همراه داشته باشد. کاربرد علم کینتیک برای توجیه فرایندهایی همچون احیاء آسترهای اکسیدی یا اکسیداسیون آجرهای دیرگداز منیزیت-گرافیتی در سالهای اخیر مورد توجه تعدادی از محققین قرار گرفته است. تاثیر مقدار و مشخصات فیزیکی گرافیت، دمای سامانه عملیاتی، عوامل ممانعت کننده و ماده نسوز بر سرعت فرایند اکسیداسیون، در مدل‌های کینتیکی اعم از هسته کوچک شونده یا تبدیل تدریجی با شعاع ثابت در نمونه‌های متخلخل و نسبتاً جامد مورد بررسی و کنکاش قرار گرفته است. دستاوردهای تحقیقاتی فراوان از طریق تلفیق داده های تجربی با فرمولهای ریاضی و معادلات مربوط به مکانیزم از جمله کشف مسیرهای سری و موازی غالب و نحوه انجام فعل و انفعالات شیمیایی و ورود و دخالت عوامل واکنشگر و بازدارنده بر سرعت اکسیداسیون و تغییر خواص دیرگداز حاصل شده است. در این مقاله به سیر تکاملی توسعه مدل‌های ریاضی و فعالیتهای شبیه سازی فرایندهای دارای کاربرد در سرامیک پرداخته و نمونه هایی از نتایج کاربردی بدست آمده مورد ارزیابی و تحلیل قرار گرفته است.

### کلیدواژه:

مدل کینتیکی، شبیه‌سازی، سرامیک.

### ۱- مقدمه

از سال ۱۹۷۲ که کتاب "مهندسی واکنش شیمیایی" نوشته لونشپیل [۱] انتشار یافت، در رابطه با فرموله کردن واکنش های همگن و غیر همگن ده ها مقاله و چندین کتاب تا کنون انتشار یافته است [۳]. از جمله کتاب "واکنش گاز-جامد" زکلی و ایوانز [۲] در سال ۱۹۷۶ معادلات سرعت را در فرایندهای بین فازی بررسی و پاسخ بسیاری از آنها را فرموله نمودند. شانزده سال بعد مزت و اسپینل [۴، ۵] به تعمیم روابط سرعت پرداخته و فرم های بدون بعد را تلفیق و یکسان سازی کردند. از آن پس مولفین متعدد روش های ریاضی-گرافیکی مفیدی برای حل مسائل واقعی کینتیک ارائه کردند. بر خلاف اطلاعات ترمودینامیکی واکنش ها که به همت تعدادی از مولفین همچون کوباچوسکی [۶]، الیوت و گلايسر [۷] و نویسندگان و محققین پس از ایشان [۸-۱۵] از ده ها سال پیش فرم استاندارد قابل استفاده توسط عموم یافت، نحوه ارائه داده های کینتیکی ناهماهنگ، درهم و برهم و تنظیم نشده در لابلای مقالات علمی، گزارش های ثبت اختراع و مجموعه مقالات کنگره ها و کتب همچنان باقی ماند. نرم افزارهای ساخته شده برای محاسبه کینتیک واکنش ها بسیار محدود بوده و نمونه های نادر ساخته شده هم مختص شرایط کاربردی ویژه ای طراحی شده اند. از طرف دیگر تقریباً هیچ نرم افزاری که قادر به محاسبه و ذخیره داده های کینتیکی باشد تا کنون ارائه نشده است. تنها تلاش اندکی طی ۲۰ سال اخیر برای جمع آوری، استاندارد سازی، تکمیل و تدوین داده های کینتیکی مربوط به مواد به عمل آمده که به سبب نداشتن حمایت کافی ناقص مانده و قابل استفاده برای عموم نیست. یک نمونه بانک اطلاعات کینتیک فرایندها بنام KDM در مرجع ۱۶ شرح داده شده

است. رابطه بین سرعت و اکتیویته یا غلظت واکنشگرها در یک واکنش شیمیایی از دیر باز مورد توجه طراحان فرایند و مورد علاقه پژوهشگران رشته مواد بوده است. تاثیر عواملی همچون دما، فشار و مکانیزمی که واکنش از طریق آن پیش می رود از مجهولاتی است که همواره ذهن محققین را به خود معطوف داشته است. هدف از شبیه سازی کینتیک، طراحی و ساخت نرم افزاری است که بتواند وظیفه محاسبه، طبقه بندی، نگهداری و ارائه اطلاعات کینتیکی را به عهده گیرد. فرایندهای همگن معمولاً در محیط های گازی، آبی یا مایع اتفاق می افتند. در حالی که فرایندهای غیر همگن عموماً در مرز بین دو فاز (مثلاً گاز-مایع، مایع-جامد، جامد-جامد و جامد-جامد) و حتی در مرز بین سه فاز (مثلاً گاز-مایع-جامد) اتفاق می افتند. مرزهای دو فازی معمولاً دو بعد بوده، سه فاز عموماً خطی و مرز میان چهار فاز قاعدتاً یک نقطه هندسی است. محیط جامد می تواند فشرده و یا متخلخل باشد. شکل هندسی آن ممکن است مستوی، استوانه ای و یا کروی باشد. هدف از ساخت نرم افزار کینتیک، کمک به مهندسين طراح و پژوهشگران علاقمند به سرعت فرایند است.

## ۲- مدل سازی واکنش همگن

از طریق تطابق داده های آزمایشی با روابط ریاضی فرضی، مدل سازی واکنش های همگن انجام می شود. نتیجه این کار بدست آوردن فرمت و نیز کمیات فیزیکی معادله سرعت مانند ثابت سرعت و انرژی تحریک واکنش است. ساده ترین حالت مربوط به برقراری قانون عمل جرم با فرض تک مرحله ای بودن فرایند است. واکنش های پیچیده نیاز به بررسی های متنوع تری دارند. معادله سرعت این گونه واکنش ها از جمع معادلات نوشته شده برای تک تک مراحل و اعمال تقریب حالت ثبات بدست می آید. چند نمونه از این نوع واکنش ها همراه با مراحل انجام و معادله دیفرانسیل سرعت در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- فرمت چند معادله همگن پیچیده همراه با معادله دیفرانسیل سرعت [۱۷].

واکنش کلی	مکانیزم	معادله دیفرانسیل سرعت
$2A_2B \rightarrow 2AB + A_2$	$A_2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB + A^+$ $A_2B + A^+ \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} AB + A_2$	$\frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_{AB}^2 - k_2 k_4 C_{AB} C_{A_2}}{k_2 C_{AB} + k_3 C_{A_2 B}}$
$A + B \rightarrow C$	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^+$ $A + B \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} C^+$	$\frac{dC_C}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A C_B^2 - k_2 k_4 C_C}{k_2 + k_3 C_B}$
$2A + B \rightarrow A_2B$	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB^+$ $AB^+ + A \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_2B$	$\frac{dC_{A_2B}}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B - k_2 k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$	$A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} AB + B$ $A_2 + B \xrightleftharpoons[k_5]{k_5} AB + A$	$\frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{2k_3 C_{B_2} \sqrt{\frac{k_1}{k_2} C_{A_2}}}{1 + \frac{k_4}{k_5} \frac{C_{AB}}{C_{A_2}}}$

تطابق داده های آزمایشی با روابط ریاضی کاری پیچیده و وقت گیر است. رایانه ها می توانند این عملیات را تسهیل کرده و بدست آوردن مناسب ترین معادله سرعت را تسهیل کنند. یکی از نرم افزارهای ساخته شده در این رابطه، CRS است که ۱۴ سال پیش تحت سیستم عامل DOS نوشته شده و مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸]. اساس کار این نرم افزار محاسبه ثابت سرعت  $k$  برای تمام مقادیر درجه واکنش (در گستره مشخص با فاصله های معین شده توسط کاربر) تا رسیدن به نزدیکترین جواب با کمترین میزان انحراف از معیار است. برای هر واکنشگر منزوی، معادله دیفرانسیل سرعت این گونه نوشته می شود:

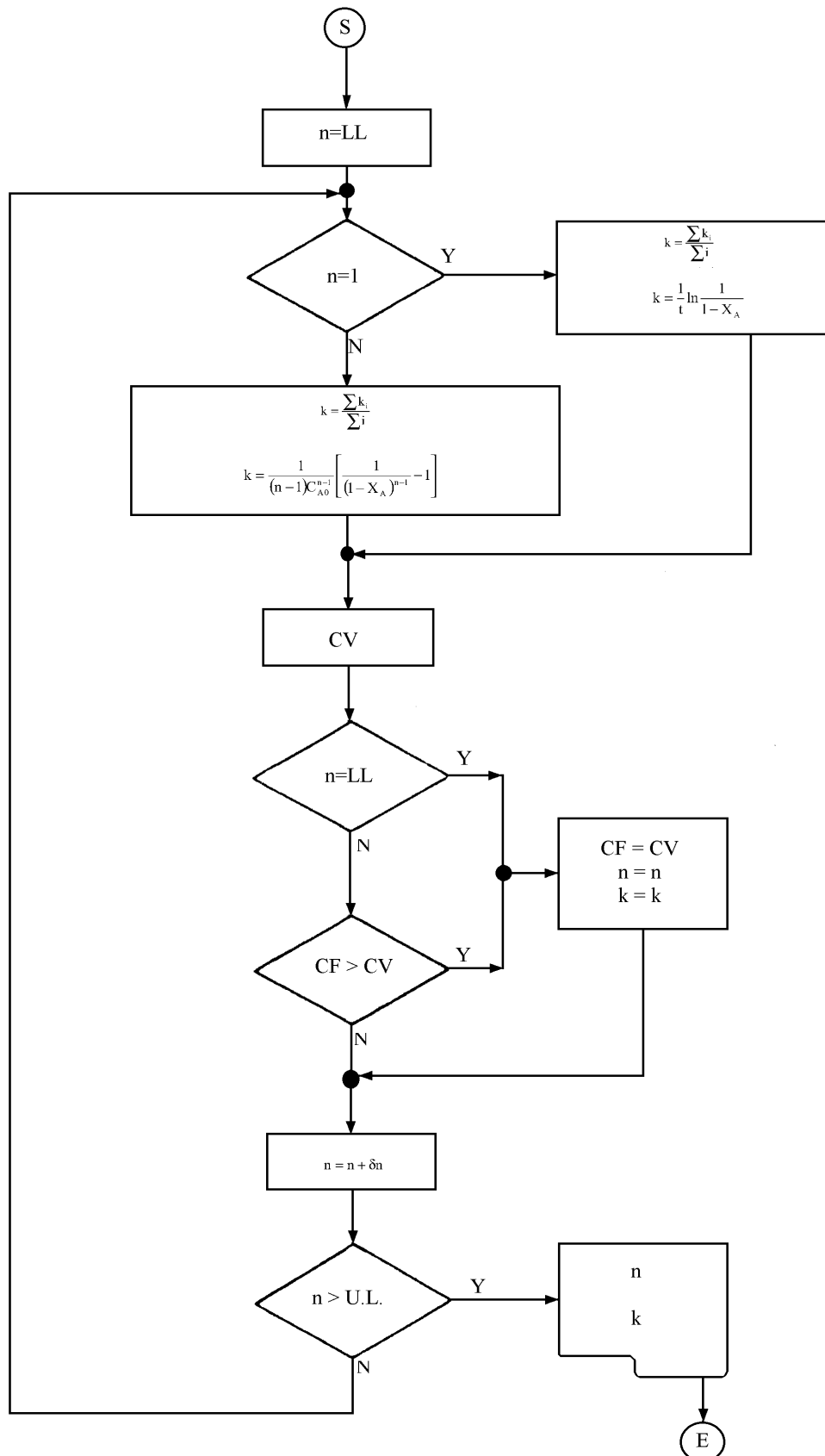
$$n \neq 1 \quad k = \frac{1}{t(n-1)C_{A0}^{n-1}} \left[ \frac{1}{(1-X_A)^{n-1}} - 1 \right] \quad (۱)$$

$$n = 1 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-X_A}$$

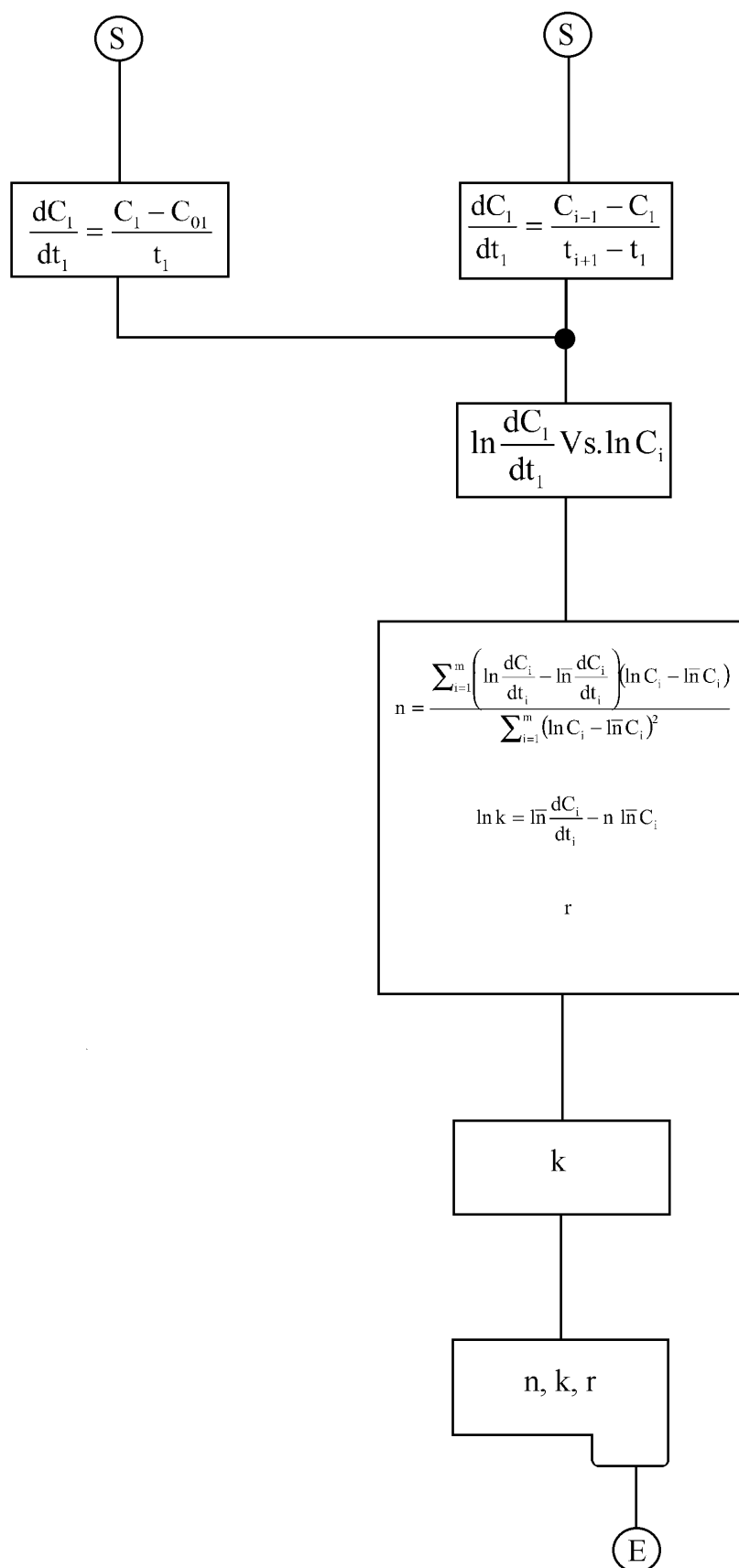
محاسبات می توانند برای هر یک از واکنشگرها تکرار شوند تا درجات نسبی و از آنجا درجه کلی بدست آید. اگر نزدیکی داده ها رضایت بخش نباشد، از معادله سرعت دیگری برای انطباق اطلاعات می توان استفاده کرد. فلوچارت برنامه محاسباتی در شکل ۱ نشان داده شده است. این محاسبات به طریق دیگری نیز قابل انجام است. مثلاً "لگاریتم سرعت واکنش را می توان بر حسب لگاریتم غلظت واکنشگر رسم کرد. فلو چارت این روش در شکل ۲ نشان داده شده است. دو نوع درجه به این روش محاسبه می شود. اولی که بر اساس تعیین تجربی سرعت واکنش در زمان های مختلف با غلظت اولیه یکسان بنا شده،  $n_i$  نام دارد. این کمیت معادل همان درجه ای است که از شیوه اول (روش انتگرال) بدست می آید. درجه نوع دوم بر اساس سرعت های تجربی بدست آمده در غلظت های اولیه متفاوت محاسبه می شود. تاثیر دما بر سرعت واکنش نیز از طریق رابطه تجربی آرنیوس قابل بررسی است. استفاده از روش رگرسیون خطی می تواند به تعیین انرژی تحریک و فاکتور فرکانس منجر شود. تعیین ثوابت سرعت و مکانیزم واکنشهای پیچیده ای همانند نمونه های داده شده در جدول ۱ مستلزم اندازه گیری های آزمایشی بیشتر و محاسبات ریاضی مفصل تری است که با استفاده از شیوه کارآمد حدس و خطا توام با قوانین شناخته شده کینتیکی می تواند به نتایج مفیدی بیانجامد. کاربرد روشهای انتگرال و مشتق می تواند مقدماتی یا پیچیده بودن واکنش را مشخص سازد. تلاشهای زیادی برای جمع آوری، استاندارد سازی، محاسبه و ذخیره کردن داده های کینتیکی بویژه مکانیزم واکنش های شیمیایی، الکتروشیمیایی و سیال-جامد ظرف سه دهه گذشته انجام شده که حاصل آنها در مراجع ۱۶، ۱۷ و ۱۹ گزارش شده است. نمونه هایی از اطلاعات کینتیکی واکنش ها مستخرج از بانک اطلاعات کینتیکی CRMS [۱۹] در شکل های ۳ و ۴ ارائه شده است. انتخاب و آزمایش معادله مناسب از بین معادلات متعدد داده شده در جداول بزرگی از روابط ریاضی مانند جدول ۱ کار ساده ای نیست. انتخاب، آزمایش و تکرار تا رسیدن به نتیجه مطلوب، روش سنتی یافتن رابطه مناسب است. این کار معمولاً در دو مرحله انجام می شود:

- مرحله نخست انتخاب معادله از روی داده های مربوط به تغییر کسر تبدیل بر حسب زمان
- مرحله بعد تعیین تاثیر دما با تکرار عملیات مرحله نخست در دماهای متفاوت

برنامه های رایانه ای مختلفی برای این کار ساخته شده است؛ اما هیچکدام جامع نبوده و امکان دستیابی به همه خواسته ها را فراهم نمی آورند. از جمله نرم افزار CRS را می توان نام برد که کینتیک واکنشهای شیمیایی را محاسبه می کند [۱۹، ۲۱]. یکی از ساده ترین راه های عملی، روش تطابق منحنی ها است. اما به علت پیچیدگی آزمایشهای کینتیکی، دقت آزمایشها معمولاً قابل ملاحظه نبوده و تصمیم گیری را با تردید مواجه می سازد. در حالی که دقت داده ها تعیین کننده قاطعیت تصمیم گیری و دستیابی به یک نتیجه مطمئن می باشد. مکانیزم های مختلفی برای توجیه رفتار کینتیکی سیستم های سیال-ساکن محتمل به نظر می رسد که از بین آنها یکی را به عنوان مکانیزم ممکن باید انتخاب کرد. این کار از طریق مقایسه داده ها با روابط کینتیکی هماهنگ با هندسه سیستم انجام می شود [۱۸].



شکل ۱- فلوچارت روش انتگرال برای محاسبه سینتیک واکنشهای ساده به فرم A→P [۱۷].

شکل ۲- فلوجارت روش مشتق برای محاسبه معادله سرعت واکنشهای ساده به فرم  $A \rightarrow P$  [۱۷].

<b>OVERALL REACTION:</b>	$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CoCl}_2\text{(g)}$
<b>TYPE OF REACTION:</b>	Homogeneous
<b>MECHANISEM:</b>	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$ $\text{Cl} + \text{Co} \rightarrow \text{CoCl}$ $\text{CoCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}$ $2 \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$
<b>RATE EQUATION:</b>	$\frac{d[\text{CoCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2^{3/2}][\text{Co}]$
<b>REFERENCE:</b>	K. LAIDLER, "Chemical Kinetics", Mc.GRAW HILL, (1965), 371, 372.
<b>DATE REGISTERED:</b>	۷۲/۱۲/۵

شکل ۳- نمایش اطلاعات سینتیکی در مورد واکنش همگن منواکسید کربن با گاز کلر مستخرج از بانک داده های کینتیکی [۱۹] CRMS.

<b>OVERALL REACTION:</b>	$3 \text{H}_2\text{(g)} + \text{Ni}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightarrow 2 \text{Ni(s)} + 3 \text{H}_2\text{O(g)}$
<b>TYPE OF REACTION:</b>	Heterogeneous
<b>MECHANISEM:</b>	First Order Chemical Reaction Shrinking Core Model
<b>RATE EQUATION:</b>	$g_{F_g}(X) = 1 - (1 - X)^{(1/F_g)} = \frac{kC_A S_A}{F_g} t$
$g_{F_g}(X)$ :	Dimensionless Time Defined by the Above Equation
X:	Extent of Reaction
$F_g$ :	Shape Factor for Grains (Spherical: 3, Rod-like: 2 and Flat:1)
k:	Rate Constant of the Reaction, Cm/s
$C_A$ :	Reactant Gas Concentration
$S_A$ :	Specific Surface Area of Solid (Cm <sup>3</sup> /mole)

**REFERENCE:** J.W. Evans, S. Song and C.E. Leon-Cucre, "The Kinetics of Nickel Oxide Reaction by Hydrogen, Measurements in a Fluidized Bed and in a Gravimetric Apparatus", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 7B, March 1976, 55.

**DATE REGISTERED:** ۷۲/۱۲/۵

شکل ۴- نمایش اطلاعات سینتیکی در مورد واکنش غیرهمگن احیای اکسید نیکل با هیدروژن مستخرج از بانک داده های کینتیکی [۱۹] CRMS.

### ۳- مدل سازی واکنشهای غیر همگن

برای محاسبه سرعت واکنش در مرز فازها نرم افزار های متنوعی ارائه شده است. از جمله نرم افزار SMAK توسط محققین مرکز تحقیقات مواد معدنی برای پیرومتالورژی در امریکا که سرعت واکنش های بین سرباره، فلز و گاز در کوره های نوب مس را محاسبه می کند. کمپانی فولاد Nippon برای کنترل عملیات گوگردزایی و فسفرزدایی از آهن خام، به طور موفقیت آمیز از این نرم افزار استفاده کرده است [۲۱]. این نرم افزار در عین حال محدودیتهای فراوانی دارد. برای مثال کمبود اطلاعات در مورد اکتیویته فلزات، اکسیدها و سولفیدهای موجود در فازهای موجود در راکتورهای نوب و تصفیه فلز به علاوه مشکلات مربوط به نحوه محاسبه سرعت تحولات بین فلزی، ضرورت توسعه و تکمیل SMAK را برای استفاده های بعدی در طراحی فرایند آشکار ساخته است [۲۰]. نرم افزار MKS [۱۸] برای محاسبه معادله سرعت و مکانیزم واکنشهای گاز-جامد برای قطعات غیرمتخلخل و متخلخل در دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف ساخته شده است. این نرم افزار مشتعل بر دو قسمت مجزا یکی برای انجام محاسبات ریاضی به منظور تعیین معادله کلی سرعت و انتخاب نزدیکترین مکانیزم و دیگری برای ضبط، نگهداری و دسته بندی اطلاعات کینتیکی در مورد فرایندهای متالورژی و مهندسی

مواد است [۱۸]. بانک اطلاعاتی این نرم افزار به اسم MKSDB مشتمل بر فایل‌های اطلاعاتی برای ذخیره، دسته بندی و بازیابی اطلاعات کینتیکی مربوط به فرایندهای همگن، غیرهمگن و الکتروشیمیایی است. نرم افزار KPS به محاسبه کینتیکی واکنشهای غیر همگن و تعیین تاثیر دما و مشخصات سیال و فاز جامد می پردازد [۱۷]. یک پایگاه داده های کینتیکی واکنشها نیز بنام KPS-DB همراه نرم افزار مزبور ساخته شده که واکنشهای دارای کاربرد در مهندسی مواد و متالورژی را در خود جای داده است. نمونه هایی از واکنشهای ثبت شده در این بانک داده های کینتیکی در جدول ۲ برای مثال ذکر شده است. چهار فرض اساسی برای شبیه سازی واکنش های گاز-جامد مورد استفاده در نرم افزار KPS عبارتند از: (الف) مدل هسته کوچک شونده همراه با واکنش شیمیایی درجه یک، (ب) پی در پی بودن مراحل کینتیکی فرایند، (ج) انتقال جرم به طریق جابجایی در فاز گاز و (د) انتقال جرم طبق مکانیزم نفوذ در لایه خاکستر تولید شده در اثر انجام واکنش اعم از اینکه خاکستر فشرده باشد یا متخلخل. زمان تبدیل کامل واکنشگر جامد از طریق قرار دادن داده های تجربی در معادله سرعت تعیین می شود. اینکه کدام مرحله کنترل کننده سرعت فرایند است به کوچکی میزان انحراف استاندارد و بزرگی زمان تبدیل کامل طبق مکانیزم انتخابی فرضی بستگی دارد. روابط ریاضی استفاده شده در این مدل در جدول ۳ داده شده است.

جدول ۲- چند نمونه از واکنشهای ثبت شده در بانک داده های سینتیکی KPS-DB [۱۷].

واکنش	مکانیزم	سرعت	معادله سرعت
<b>آبی</b>			
$2Cr_{(aq)}^{2+} + Ti_{(aq)}^{3+} \rightarrow 2Cr_{(aq)}^{3+} + Ti_{(aq)}^{2+}$	$Cr_{(aq)}^{2+} + Ti_{(aq)}^{3+} \rightarrow Cr_{(aq)}^{3+} + Ti_{(aq)}^{2+}$	s	$-\frac{dC_{Ti^{3+}}}{dt} = kC_{Cr^{2+}}C_{Ti^{3+}}$
	$Cr_{(aq)}^{2+} + Ti_{(aq)}^{2+} \rightarrow Cr_{(aq)}^{3+} + Ti_{(aq)}^{+}$	f	
$H_3AsO_{4(aq)} + SO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_3AsO_{4(aq)} + H^+_{(aq)} + HSO_4^-_{(aq)}$	$H_3AsO_{4(aq)} + SO_{2(aq)} \rightarrow SO_{3(aq)} + H_3AsO_{3(aq)}$	s	$-\frac{dC_{H_3AsO_4}}{dt} = kC_{SO_2}^2 C_{H_3AsO_4}$  $n = 1.04 \pm 0.13$
	$SO_{3(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + HSO_4^-_{(aq)}$	f	
<b>گازها</b>			
$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow COCl_{2(g)}$	$Cl_{2(g)} \xrightarrow{\leftarrow} 2Cl_{(g)}$	f	$-\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = kC_{Cl_2}^{3/2}C_{CO}$
	$CO_{(g)} + Cl_{(g)} \xrightarrow{\leftarrow} COCl_{(g)}$	f	
	$COCl_{(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\leftarrow} COCl_{2(g)} + Cl_{(g)}$	s	
<b>مایع-گاز</b>			
$C_{(l)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$	$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(ad)}$	s	$-\frac{dC_c}{dt} = kP_{CO_2}$  $\ln k = -\frac{11.700}{T} - 0.48$  $k: \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}} \right)$
	$CO_{2(ad)} \xrightarrow{\leftarrow} O_{(ad)} + CO_{(ad)}$	f	
	$C_{(l)} \xrightarrow{\leftarrow} C_{(ad)}$	f	
	$C_{(ad)} + O_{(ad)} \xrightarrow{\leftarrow} CO_{(ad)}$	f	
	$2CO_{(ad)} \xrightarrow{\leftarrow} 2CO_{(g)}$	f	
<b>گاز-جامد</b>			
$ZnO(s) + CO(g) \rightarrow Zn(g) + CO_2(g)$	نفوذ CO در لایه خارجی گاز	c	$\frac{dn_{ZnO}}{dt} = -\frac{P \cdot X_{CO}}{RT \left[ \frac{1}{k} + \frac{1}{h_D} (1 + X_{CO}) \right]}$
	$CO_{(g)} \rightarrow CO_{(ad)}$	c	
	$CO_{(ad)} + ZnO_{(s)} \rightarrow Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$	c	

\* Relative speeds: f (fast), c (comparable) and s (slow)

جدول ۳- روابط مدل هسته کوچک شونده برای قطعات غیر متخلخل و متخلخل با اندازه های ثابت و یا متغیر [۱۸].

قطعه	پارامتر ویژه	زمان بدون بعد تبدیل	
غیر متخلخل با اندازه ثابت	---	$t^* = g_{F_g}(X) + \phi_g^2 \cdot P_{F_g}(X) + \phi_g^2 \frac{2}{Sh^*} q_{F_g}(X)$	
غیر متخلخل با اندازه متغیر	$Z = \frac{\rho_B d M_D}{\rho_D b M_B}$	$t^* = g_{F_g}(X) + \phi_g^2 \cdot P_{F_g}(X) + \phi_g^2 \frac{2}{Sh^*} q_{F_g}(X)$	
متخلخل با اندازه ثابت یا متغیر	$\phi_p^2 = \frac{(1-\varepsilon)kF_p}{2D_e} \left(\frac{V_p}{A_p}\right)^2 \frac{A_g}{F_g V_g}$	$t^* = g_{F_g}(X) + \phi_g^2 \cdot P_{F_g}(X) + \phi_p^2 \cdot P_{F_p}(X) + \phi_p^2 \frac{2}{Sh^*} q_{F_p}(X)$	
<b>الف - دانه دارای اندازه ثابت</b>			
هندسه	تخت (Fg=1)	استوانه (Fg=2)	کره (Fg=3)
$g_{F_g}(X)$	X	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$
$p_{F_g}(X)$	$X^2$	$X + (1 - X) \ln(1 - X)$	$X + (1 - X) \ln(1 - X)$
$q_{F_g}(X)$	X	X	X
$\phi_g^2$	$\frac{kV_g}{2D_g A_g}$	$\frac{kV_g}{2D_g A_g}$	$\frac{kV_g}{2D_g A_g}$
Sh*	$\frac{h_D l_0}{D_e}$	$\frac{h_D r_0}{D_e}$	$\frac{h_D r_0}{D_e}$
<b>الف - دانه دارای اندازه متغیر</b>			
$g_{F_g}(X)$	X	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$
$p_{F_g}(X)$	$X^2$	$U_1$	$U_3$
$q_{F_g}(X)$	X	$U_2$	$U_4$
$\phi_g^2$	$\frac{kl_0}{2D_g} \cdot Z$	$\frac{kl_0}{2D_g} \cdot Z$	$\frac{kl_0}{2D_g} \cdot \left[ \frac{Z^{\frac{2}{3}} - Z}{1 - Z} \right]$
Sh*	$\frac{h_D l_0}{D_e} \cdot Z$	$\frac{h_D l_0}{D_e} \cdot \left[ \frac{-Z \ln Z}{2(1 - Z)^{1/2}} \right]$	$\frac{h_D l_0}{D_e} \cdot \left[ \frac{Z^{\frac{2}{3}} - Z}{1 - Z^{\frac{1}{3}}} \right]$

$$U_1 = \frac{(1 - Z)(1 - X) \ln(1 - X)}{-Z \ln Z} - \frac{[(1 - Z)(1 - X) + Z] \ln [(1 - Z)(1 - X) + Z]}{-Z \ln Z};$$

$$U_2 = \frac{1 - [(1 - Z)(1 - X) + Z]^{1/2}}{1 - Z^{\frac{1}{2}}}$$

$$U_3 = \frac{Z + (1 - Z)(1 - X)^{\frac{2}{3}} - [Z + (1 - Z)(1 - X)]^{\frac{2}{3}}}{Z - Z^{\frac{2}{3}}};$$

$$U_4 = \frac{1 - [(1 - Z)(1 - X) + Z]^{\frac{1}{3}}}{1 - Z^{\frac{1}{3}}}$$



نرم افزار جدیدتری که در این رابطه تحت سیستم عامل ویندوز و با استفاده از نرم افزار مطلب نوشته شد KDA نام دارد. این برنامه با استفاده از مدل هسته کوچک شونده برای واکنش گاز- جامدی که در قطعات تخت، استوانه ای و کروی دارای قطر ثابت یا متغیر اتفاق می افتد قادر به محاسبه سرعت فرایندها است. تعمیم نرم افزار به سیستم های سیال - ساکن با توجه به شباهت بسیار زیاد بین هندسه سیستم ها و امکان بکار گیری نرم افزار برای پیشبرد اهداف محاسباتی و وفق با داده تجربی قابلیت مسئله حل کردن ما را به میزان خارق العاده ای افزایش می دهد. داده های تجربی معمولاً به صورت تاثیر زمان بر کسر تبدیل در دماهای معین ثابت بیان می شود. حال با استفاده از روابط داده شده در جدول های ۳ و ۴ لازم است ضرایب ثابت  $\phi_g^2$ ،  $Sh^*$  و  $\phi_p^2$  و زمان تبدیل کامل  $\tau$  بدست آیند. این واقعیت که ضرایب باید ثابت باشند به عنوان رهنمودی برای کشف صحت انتخاب مکانیزم می تواند بکار رود. مقادیر نسبی ضرایب، میزان تاثیر و در نتیجه کنترل کنندگی هر مرحله را بیان می کند. با پیشرفت علم ریاضی و افزایش قدرت محاسباتی بویژه از طریق تدوین برنامه های نرم افزاری توانمندی همچون نرم افزار مطلب حاوی شبکه های عصبی مصنوعی و سیمولینک، انجام این نوع محاسبات امروزه عادی به نظر می رسد. اساس برنامه KDA که برای تعیین ضرایب معادله زمان بدون بعد تبدیل (جدول ۳) نگاشته شده، حداقل کردن میزان انحراف از معیار تا رسیدن به بهترین پاسخ های سیستم است [۲۲-۲۴]. از برنامه شبکه های عصبی نیز به صورتی مشابه برای توجیه داده های تجربی و یافتن ضرایب کینتیکی می توان استفاده کرد [۲۵]. نکته مهم هماهنگی نتایج و رعایت اصول و قوانین اصلی کینتیک و انتقال است. برای مثال زمان تکمیل واکنش برای یک مرحله کنترل کننده نمی تواند کوچک تر از زمان تکمیل واکنش در فرایند سری غیر موثر باشد. مثال دیگر ضرورت مثبت بودن ضرایب ثابت  $\phi_g^2$ ،  $Sh^*$  و  $\phi_p^2$  است که منفی شدن آنها به معنی غیر صحیح بودن فرض های محاسباتی است. بنابراین اگر چه منفی شدن برخی از ضرایب، ممکن است نزدیکی شدید ارقام محاسباتی با داده های تجربی را بیان کند، اما باز گو کننده صحت انتخاب مکانیزم نیست.

جدول ۴- زمان تبدیل کامل برای اشکال هندسی مختلف [۱].

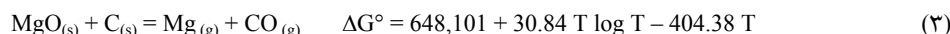
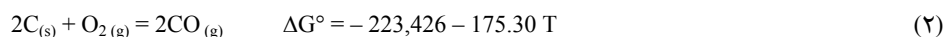
مکانیزم غالب	زمان تبدیل کامل، $\tau$		
	تخت (Fg=1)	استوانه (Fg=2)	کره (Fg=3)
انتقال جرم	$\frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R}{2bk_g C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$
نفوذ در خاکستر	$\frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}}$
واکنش شیمیایی	$\frac{\rho_B L}{bk_s C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$	$\frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$
فرمول کلی			

#### ۴- کاربرد کینتیک در سرامیک

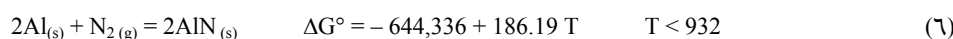
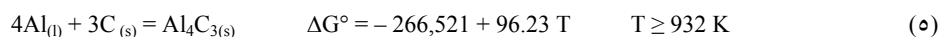
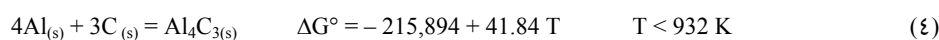
علاقه به ساخت کامپوزیت های سرامیک-سرامیک و سرامیک - غیر سرامیک در سال های اخیر بشدت افزایش یافته است [۲۵-۲۸]. برای مثال دیرگدازهای حاوی گرافیت مانند منیزیت-گرافیت، زیرکونیا-گرافیت و آلومینا-گرافیت را می توان ذکر کرد. این دیرگدازها به لحاظ مقاومت در برابر خوردگی توسط سرباره، شوک پذیری حرارتی خوب، قابلیت ترشوندگی کوچک و انبساط حرارتی کم، در دماهای بالا قابلیت کاربرد دارند. مشکل این دیرگدازها، اکسید شدن گرافیت در اثر تماس با اتمسفر اکسید کننده مانند هوا، بخار آب و دی اکسید کربن است. اکسید شدن گرافیت سبب افزایش تخلخل، کاهش مقاومت

مکانیکی و تخریب آجر نسوز می شود. سرعت اکسید شدن گرافیت موجود در دیر گداز، تعیین کننده عمر آجر و نشان دهنده کیفیت آن است.

از جمله موارد مهم کاربرد کینتیک در فرایندهای واقعی صنعتی، تعیین میزان تخریب مواد دیر گداز در اثر خوردگی دما بالا است. اکسید شدن گرافیت موجود در آجر کامپوزیتی گرافیت دار بنابراین توسط تعدادی از محققین بررسی شده است [۲۲-۲۳]. محققین به دو نوع اکسید شدن در این دیرگداز ها اشاره کرده اند. یکی اکسید شدن مستقیم از طریق واکنش (۲) و دیگری اکسید شدن غیر مستقیم از طریق واکنش (۳) است:



واکنش (۲) در دماهای پایین تر از  $1400^{\circ}C$  ولی واکنش (۳) در بالاتر از  $1400^{\circ}C$  اهمیت می یابد [۲۴]. واکنش های مهم دیگری نیز در صورت وجود ماده انتی اکسیدان می تواند اتفاق بیفتد که نمونه هایی از آنها به قرار زیرند [۲۹،۳۰]:



برخی از محققینی که در این باره تحقیق کرده اند عبارتند از: کارنیگلیا Carniglia و تاباتا Tabata [۳۱،۳۲]. ایشان در باره واکنش  $MgO$  و  $C$  در دماهای بالاتر از  $1400^{\circ}C$  بوسیله اکسیژن کم فشار تحقیق کرده اند. ایچیکاوا Ichikawa و همکارانش [۳۳]، سینتیک اکسیداسیون مستقیم کربن در آجرهای  $MgO-C$  را توسط معادله سرعت بدست آمده از طریق اندازه گیری در دمای  $1000^{\circ}C$  ارائه کرده اند. قوش Ghosh و همکارانش [۳۴] با بررسی اکسیداسیون آجرهای  $MgO-C$  از طریق اندازه گیری کاهش وزن ایزوترمال نمونه ها در محدوده دمایی  $800$  تا  $1200^{\circ}C$  مکانیزم سوختن کربن را بدست آورده اند. فقیهی ثانی Faghihi-Sani و همکارش [۳۴] یک مدل ریاضی برای سینتیک اکسیداسیون مستقیم گرافیت در محدوده دمایی  $1000-1200^{\circ}C$  از طریق اندازه گیری کاهش وزن نمونه ها در حین سوختن کربن ارائه داده و پارامترهای سینتیکی مربوطه در این محدوده دمایی را بدست آورده اند. ایشان همچنین انرژی تحریک واکنش را برای کنترل نفوذی و شیمیایی به ترتیب  $49/47 \text{ kJ/mol}$  و  $67/63 \text{ kJ/mol}$  گزارش داده اند. در مطالعه ای که توسط لی و همکارانش [۳۶] انجام گرفته، اکسیداسیون مستقیم کربن در محدوده دمایی  $1000$  تا  $1400^{\circ}C$  بررسی شده و معادله سرعت سوختن کربن به روش تجزیه گاز خروجی و اندازه گیری مقدار  $CO$  تبدیل شده به  $CO_2$  به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون بدست آمده است. همچنین انرژی تحریک واکنش برای کنترل نفوذی  $48/46 \text{ kJ/mol}$  گزارش شده است. هاشمی و همکاران [۳۷] نیز بررسی هایی در داخل کشور انجام داده اند که نتایج حاصله در کنفرانسها و مجلات علمی آمده است. کینتیک اکسیداسیون دیرگدازهای منیزیا - گرافیت دارای انتی اکسیدان آلومینیوم در محدوده دمایی  $800$  تا  $1250^{\circ}C$  توسط نویسنده این مقاله و همکاران [۲۴] نیز از طریق اندازه گیری متوالی کاهش وزن نمونه با استفاده از نرم افزار KDA براساس مدل هسته کوچک شونده با اندازه قطعه ثابت برای واکنش های گاز- جامد انجام شده است. ضریب نفوذ در هم گاز ها بین  $7/7$  تا  $21/9$  سانتیمتر مربع بر دقیقه و ثابت سرعت فرایند جذب شیمیایی که در نزدیکی ورقه های گرافیت اتفاق می افتد بین  $0/005$  تا  $0/058$  سانتیمتر بر دقیقه معین شده است. در حالی که نمونه های دارای انتی اکسیدان دارای فقط یک مرحله نفوذ در حفره بوده اند، ضریب نفوذ در هم گاز ها در این نمونه ها بین  $3/34$  تا  $10/69$  سانتیمتر مربع بر دقیقه بدست آمده که نشان دهنده پیچ در پیچی شکل حفرات و احتمال بن بست بودن به علت حضور ماده انتی اکسیدان است. تاثیر توزیع اندازه دانه های منیزیا و چگالی و تخلخل آجر بر ضریب نفوذ و کاهش وزن نمونه ها نشان داده که سرعت اکسیداسیون با افزایش ضریب توزیع و اضافه شدن انتی اکسیدان کاهش می یابد. اگر چه تحقیقات محققین فوق به روشن شدن معمای کینتیک واکنش اکسیداسیون کربن در دیرگدازهای منیزیا- گرافیت مورد استفاده در شرایط پیچیده کوره های تولید و تصفیه فلزات یا پاتیل های حمل مذاب تا

حدی کمک می نماید، اما به لحاظ پیچیدگی فرایندهای کینتیکی، خطاهای فراوان در نتایج آزمایش ها و ابهام در صحت مکانیزم ارائه شده، کاربرد این نتایج در صنعت به راحتی قابل توصیه نیست. صنایع تولید کننده و صنایع مصرف کننده محصولات نسوز مایلند پاسخ این سؤال را به وضوح دریابند که چه عواملی بر مدت زمان کارکرد یا عمر مفید آجر های حاوی گرافیت، آلومینیوم، سیلیسیوم، فرو سیلیسیوم، کروم و ... تاثیر عمده دارند. معادله سرعت اکسیداسیون به شرطی که تاثیر همه عوامل را در بر داشته و تحت شرایط عملی تغییر آشکار نیابد، می تواند پاسخ گوی سئوالات کاربردی صنعت باشد. تفاوت داده های محققین مختلف، تزلزل اعتبار معادلات ارائه شده را برای شرایط کاری گوناگون به همراه دارد. چهار مرحله نفوذ خارجی در لایه گاز (دارای زمان تکمیل واکنش  $\tau_{ex}$ )، نفوذ گاز در لایه حفره دار فاقد کربن (دارای زمان تکمیل واکنش  $\tau_{dif}$ )، فرایند شیمیایی در فصل مشترک هسته با لایه اکسید شده (دارای زمان تکمیل واکنش  $\tau_{che}$ ) و جذب سطحی گاز توسط ورقه های گرافیت را در محاسبات می توان در نظر گرفت. یک و یا ترکیبی از این مراحل، ممکن است کنترل کننده فرایند بوده و زمان اکسیداسیون را نتیجه دهند:

$$t = \tau_{ex} \times f_{ex}(X) + \tau_{dif} \times f_{dif}(X) + \tau_{che} \times f_{che}(X) + \tau_{cha} \times f_{cha}(X) \quad (7)$$

که در آن  $\tau$  زمان اتمام واکنش مطابق با هریک از مکانیزم های ذکر شده و  $f$  تابعی از کاهش وزن نسبی نمونه  $(X)$  می باشد. این تابع از طریق روابط زیر قابل تعریف است [۲۲،۲۳]:

$$f_{ext}(X) = X$$

$$f_{che}(X) = 1 - \sqrt{1 - X}$$

$$f_{dif}(X) = X + (1 - X) \times \ln(1 - X) \quad (8)$$

$$f_{cha}(X) = X$$

با رسم هر یک از توابع سمت راست معادله ۴ برحسب زمان انجام فرایند، کنترل کننده بودن مرحله یاد شده را می توان آزمایش کرد. مکانیزم کنترل کننده فرایند و زمان تکمیل واکنش را با این کار می توان بدست آورد [۲۲]. در صورت تاثیر گذار بودن دو یا سه مرحله، مجموعه ای از توابع ذکر شده در معادله ۴ با ضرایب قابل محاسبه بر حسب زمان باید خطی راست بدست دهد. در این صورت لازم است سمت راست رابطه ۳ بر حسب زمان خطی راست با شیب واحد باشد. رسم چنین نمودارهایی نیازمند دانستن زمان های تکمیل واکنش است. این زمان ها را می توان به طریق سعی و خطا و یا با حل الگوریتم های ریاضی محاسبه کرد. نرم افزار KDA بر همین اساس ساخته شد و سپس در چند تحقیق کینتیکی مورد بهره برداری قرار گرفت [۲۲-۲۴]. با استفاده از ضرایب  $\tau$  بدست آمده توسط نرم افزار و دانستن هندسه سیستم، ضرایب کینتیکی مربوط به هر دما را از فرمولهای داده شده در جدول ۲ می توان بدست آورد. با اعمال قانون آرنیوس در خصوص تاثیر دما بر ضریب نفوذ، انرژی تحریک فرایند از طریق رسم  $\ln D$  بر حسب  $1/T$  بدست خواهد آمد [۲۷-۲۸]. شیب نمودار معادل  $(-Q/R)$  است. با استفاده از قدرت محاسباتی منتج از نرم افزار، به راحتی می توان تناقضات آشکار موجود در منابع علمی روز را یافت. این تناقضات ممکن است مربوط به هر کدام یا هر دوی ضعف تحلیل یا خطای آزمایش باشد. محققین قبلی، برای مثال، انرژی های تحریک ۴۷ [۳۵] و ۴۸ [۳۵-۳۶] کیلو ژول بر مول برای انتقال در لایه گاز و نفوذ در حفره تخلخل به ترتیب در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد اعلام کرده اند. در حالی که مقدار اولی به مراتب بیشتر از مقادیر قابل قبول برای انتقال جرم در لایه گاز است [۳۹،۴۰] و مقدار دومی بسیار بزرگتر از انرژی تحریک ۲۰/۹ کیلو ژول بر مول اعلام شده برای دمای ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد توسط قوش و همکاران [۳۴] می باشد (جدول ۵). با قرار دادن داده های مقاله مرجع ۳۵ در روابط مربوط به مقاومت مراحل سه گانه و توجه به این نکته که از مقادیر کوچک در برابر مقادیر بزرگ می توان صرفنظر کرد، مقدار سه مقاومت عمده مطرح شده در مقالات علمی برای اکسید شدن گرافیت موجود در دیر گداز منیزیت - گرافیت به قرار زیر محاسبه می شود:

$$\frac{r \ln\left(\frac{r_0}{r}\right)}{D} = \frac{0.4 \ln\left(\frac{1}{0.4}\right)}{35.12} = 0.01 \text{ min cm}^{-1} : r = 0.4 \quad \text{الف - مقاومت در برابر نفوذ در حفره در شعاع}$$

$$\frac{r}{r_0 k_m} = \frac{0.4}{1 \times 13.34} = 0.03 \text{ min cm}^{-1} : r = 0.4 \quad \text{ب - مقاومت در برابر انتقال در لایه گاز در شعاع}$$

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{0.0015} = 672.32 \text{ min cm}^{-1} : r = 0.4 \quad \text{ج - مقاومت شیمیایی در شعاع}$$

آشکار است که از مقاومت شیمیایی نسبت به دو مقاومت دیگر آنچنانکه محققین فوق انجام داده اند، نمی توان صرفنظر کرد. تلفیق دو فرایند جذب شیمیایی با نفوذ در حفره در لایه فاقد کربن انطباق بهتری از داده های تجربی و تئوری را در تحقیقات بعدی نتیجه داده است [۲۲]. صرفنظر کردن از مرحله ناشناخته شیمیایی ظاهراً "خطای بزرگی را در محاسبات نویسندگان قبلی بوجود آورده است. اگر چه مجموع انرژی های تحریک تحقیق قبل (۴۷+۸ کیلو ژول بر مول) با جمع مربوط به دو مرحله تحقیق اخیر (۲۲+۶۸ کیلو ژول بر مول) تقریباً برابر است، وجود مرحله شبه شیمیایی آنچنانکه در مراجع ۲۲ و ۲۴ نتیجه گیری شده، به نظر می رسد به واقعیت نزدیک تر باشد. در جدول ۵ نتایج تحقیقات تجربی و نظری در باره اکسید شدن کربن موجود در دیرگدازهای MgO-C-Al و MgO-C بر اساس آخرین تحقیقات انجام شده با استفاده از نرم افزار KDA با نتایج محققین قبلی مقایسه شده است.

جدول ۵- جمع بندی نتایج تحقیق در باره اکسید شدن کربن موجود در دیرگدازهای MgO-C-Al و MgO-C [۲۲، ۲۴، ۳۴، ۳۵].

انرژی تحریک (کیلو ژول بر مول)				دیر گداز
جذب سطحی	نفوذ در حفره	نفوذ داخلی	نفوذ در لایه گاز	
-	۴۹/۴۷	-	۴۶/۶۳	[۳۵] MgO-C
-	۲۰/۹۰	-	-	[۳۴] MgO-C
۶۸/۱۵	۲۲/۵۸	۱۳۵/۶۴	-	[۲۲] MgO-C
۶۶/۶۹	۱۸/۹۵	۱۳۴/۸۵	-	[۲۴] MgO-C
-	۲۵/۴۸	۱۳۹/۱۵	-	[۲۴] MgO-C-Al

محاسبات شبکه های مصنوعی عصبی توسط نعمتی و معتکف [۲۵] نیز از خطای فوق مصون نمانده است. نگاهی به داده های جدول ۳ مرجع اخیر، تناقض آشکار داده ها با نتیجه نهایی اعلام شده را بیان می دارد. همه شواهد حاکی از وجود یک مرحله شیمیایی یا شبه شیمیایی است که تحت شرایط دمایی خاص ظهور یافته و در سایر موارد از دیده ها پنهان شده است. صعوبت تحقیقات کینتیکی و خطاهای فاحش آزمایشی می تواند تفاوت های آشکار بین دستاوردهای محققین مختلف را سبب شده باشد. اما اینکه از تناقض حاصل به راحتی بتوان چشم پوشی کرد جای تردید و تعجب دارد.

## ۵- مراجع

- Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", ISBN 0-471-53016-6, John Wiley, NY, 1972.
- Szekely, J., Evans, J.W. and Sohn, H.Y., "Gas-Solid Reactions", Academic Press, New York, 1976.
- Sohn, H. L., "Gas-Solid Reactions in Extractive Metallurgy", Metallurgical Treatises, TMS-AIME, (1981), pp 23-39.
- Mazet, N. and Spinner, B., "Modeling of Gas-Solid Reactions", International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 3, 1992, pp 395-406.
- Mazet, N. and Spinner, B., "Modeling of gas-solid reactions 2. Porous solids", International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 2, 1992, pp 271-284.
- Kubaschewski, O. and Alcock, C.B., "Metallurgical Thermochemistry", 5th Ed., Pergamon Press, NY, 1979.
- Elliott, J.F., Glesiser, M. and Ramakrishna, V., "Thermochemistry for Steelmaking", Vol. 1 and Vol. 2, Addison-Wesley, MA, 1960 and 1963.
- Talley, P.K., "Thermochemical Data Bases for Metallurgy", Abstract Bulletin, Fourth Biennial Conference and Workshop on Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations, Univ. of Missouri-Rolla, (June 7-11, 1992), 10.
- Bale, C.W. and Eriksson, G., "Metallurgical Thermochemical Databases-a Review", Can. Metall. Q., Vol. 29, (1990), pp 105-132.

10. Morris, A.E., Stephenson, J.B. and Wadsley, M.W., "Software for Chemical and Extractive Metallurgy", J. of Metals, Vol. 42, (1990), pp 35-38.
11. Eriksson, G. and Pelton, A.D., "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the MnO-TiO<sub>2</sub>, MgO-TiO<sub>2</sub>, FeO-TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Systems", Metallurgical Transactions B, Vol. 24B, No. 5, (1993), pp 795-805.
12. Heuzey, M.C. and Pelton, A.D., "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties of Liquid Tin Solutions", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 27B, No. 5, (1996), pp 811-828.
13. Park, Y.G. and Gaskell, D.R., "The Thermodynamic Activities of Copper and Iron in the System Copper-Iron-Platinum at 1300 °C", Metallurgical Transactions B, Vol. 20B, No. 2, (1989), pp 127-135.
14. Zhao, J.C. and Henry, M.F., "The Thermodynamic Prediction of Phase Stability in Multicomponent Superalloys", JOM, Vol. 54, No. 7, (2002), pp 42-45.
15. Asta, M., Ozolins, V. and Woodward, C., "A First-Principles Approach to Modeling Alloy Phase Equilibria", JOM, Vol. 53, No. 9, (2001), pp 16-19.
۱۶. صدرنژاد، س.خ. و نجفی، الف.، "بانک اطلاعات سینتیک فرایندها: نرم افزار KDM"، مجله بین المللی علوم مهندسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، جلد دوازدهم، شماره سوم، سال ۱۳۸۰، صفحه ۳۳-۴۳.
17. Sadrnezhaad, S.K., Gharavi, A. and Namazi, A., "Software for Kinetic Process Simulation", IJE Transactions A: Basics, Vol. 16, No. 1, 2003, pp 59-69.
18. Sadrnezhaad, K., Gharavi, A. and Morvarid, O., "Simulation of Kinetics of Chemical Reactions", Abstract Bulletin of Papers Presented in Fourth Biennial Conference on Chemical Metallurgy Calculations, Missouri Rolla, University of Missouri, 1992, p 26.
۱۹. صدرنژاد، س.خ.، رضایی، م. و امیری، م.د.، "شبیه سازی سرعت در فرایندهای کاربردی"، کارنامه پژوهشی شریف، ۱۳۷۲، ص.ص. ۱۰۶-۱۱۳.
20. Morris, A.E. and Stephenson, J.B., "Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations", J. of Metals, Vol. 45, No. 4, (1993), pp 29-31.
21. Robertson, D. G. C. and Nelson, L. R., "SMAK: Kinetics of Slag-Metal-Gas Reaction in Smelting and Refining", Abstract Bulletin, Fourth Biennial Conference and Workshop on Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations, Univ. of Missouri-Rolla, (June 7-11, 1992), p 25.
22. Sadrnezhaad, S.K., Mahshid, S., Hashemi, B. and Nemati, Z.A., "Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks", Journal of the American Ceramic Society, 89, 4, 2006, pp 1308-1316.
23. Hashemi, B., Moghimi, Z., Nemati, Z.A. and Sadrnezhaad, S.K., "Determination of Kinetic Parameters of MgO-C", Fourth International Symposium and 43rd annual Conference of Metallurgists of CIM, Hamilton, Ontario, Canada, August 22 - 25, 2004, pp 581-591.
24. Sadrnezhaad, S.K., Nemati, Z.A., Mahshid, S., Hosseini, S. and Hashemi, B., "Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory", Journal of the American Ceramic Society, 90, 2, 2007, pp 509-515.
25. Nemati, Z.A. and Moetakef, P., "Investigation of graphite oxidation kinetics in MgO-C composite via artificial neural network approach", Computational Materials Science, (ARTICLE IN PRESS).
۲۶. احمدی موغاری، ح.ر.، صدرنژاد، س.خ.، نعمتی، ز.، یزدانی، ر.، آقایی، ع. و پایدار، ح.، "بررسی اثر آنتی اکسیدان فروسیلیکون - آلومینیوم بر خواص نسوزهای منیزیا - گرافیت با ۱۵ درصد کربن باقیمانده"، سمپوزیم فولاد ۸۱ شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان، اسفند ۱۳۸۱، ص.ص. ۶۱۰ - ۶۲۰.
۲۷. احمدی موغاری، ح.ر.، صدرنژاد، س.خ.، نعمتی، ز. و آقایی، ع.، "نقش آنتی اکسیدانهای فروسیلیکون - آلومینیوم در مقاومت به اکسیداسیون و هیدراتاسیون نسوز منیزیا - گرافیت"، هفتمین کنگره سالانه انجمن مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، مهر ۱۳۸۲، ص.ص. ۳۷۱ - ۳۷۸.
28. Nemati, Z.A., Sadrnezhaad, S.K. and Ahmadi Moghari, H.R., "Effect of Ferrosilicon, Silicon and Aluminum Antioxidants on Microstructure and Mechanical Properties of Magnesia-Graphite Refractory", Refractories Applications and News, Vol. 10, No. 6, 2005, pp 17-23.
۲۹. صدرنژاد، س.خ.، "حرارت و حرکت در مواد"، انتشارات وزارت امور خارجه، شماره شابک 964-330-526-X (ISBN) تهران، ایران، ۱۳۷۸.
30. Zhang, S., Marriott, N.J. and Lee, W.E., "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants", Journal of the European Ceramic Society, (2001), 21(8), pp 1037-1047.
31. Carniglia, S.C., "Limitation on Internal Oxidation-Reduction Reaction in BOF Refractories", American Ceramic Society Bulletin, 52 [2] (1973) pp 160-165.
32. Tabata, K., Nishio, H. and Itoh, K., "A study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories", Taikabutsu Overseas, 8 [4] (1988) pp 3-10.

33. Ichikawa, K., Nishio, H. and Hoshiyama, Y., "Oxidation Test of MgO-C Briks", Taikabutsu Overseas, 14 [1] (1994), pp 13-19.
34. Ghosh, N.K., Ghosh, D.N. and Jagannatha, K.P., "Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures", British Ceramic Transactions, Vol. 99, No.3, 2000, pp 142-148.
35. Faghihi-Sani, M.A. and Yamagyshi, A., "Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks", Ceramic International, 28, (2002), pp 835-839.
36. Li, X., Rigaud, M. and Palco, S., "Oxidation kinetics of graphite phase in MgO-C refractories", Journal of American ceramic Society, 78, [4], (1995) pp 965-971.
37. Hashemi, B., Nemati, Z.A. and Sadrnezhad, S.K., "Oxidation Mechanisms in MgO-C Refractories", China Refractories, Vol. 13, No. 2, 2004, pp 13-20.
38. Hashemi, B., Moghimi, Z., Nemati, Z.A. and Sadrnezhad, S.K., "Solid-Gas Reactions in MgO-C Refractories", 4<sup>th</sup> ISARIM-Symposium on Refractories, MET Society, Hamilton- Canada, 2004, pp 581-591.
39. Missen, R.W. and Mims, C.A. و "Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics", John Wiley and Sons, Inc, New York, 1999, pp 224-236.
40. Geiger, G.H. and Poirier, D.R., "Transport Phenomena in Metallurgy", Addison-Wesley Publication Company, 1973.