

## تولید کاربید تیتانیم به روش مکانوشیمیایی

نادر ستوده\*، علی سعیدی\*\*، علی شفیعی\* و نیکلاس جی ولهام\*

بخش مهندسی مکانیک، دانشگاه یاسوج

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

بخش متالورژی استخراجی، دانشگاه مرداک، استرالیای غربی

(دریافت مقاله: ۸۴/۱۲/۷ - دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۳/۶)

**چکیده** - کاربید تیتانیم به روش مکانوشیمیایی از مواد اولیه دی اکسید تیتانیم (آناتاز) و کک تهیه شد. پس از آسیابکاری مواد اولیه در زمانهای گوناگون در یک آسیای سیاره‌ای، آزمایشهای (TGA) در اتمسفر آرگن روی نمونه‌ها انجام شد. سپس محصولات باقی مانده توسط دستگاه (XRD) تحلیل شدند. آزمایشها نشان داد که با انجام فرایند آسیابکاری، زمان و دمای تشکیل کاربید تیتانیم کاهش می‌یابد به طوری که در دمای کمتر از ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد کاربید تیتانیم به دست آمد. در نمونه‌های بدون آسیابکاری نشانه‌ای از کاربید تیتانیم مشاهده نشد و تنها اکسیدهای میانی تیتانیم وجود داشت.

واژگان کلیدی: احیا کربوترمیک، آسیابکاری، آناتاز، دی اکسید تیتانیم، روتیل، سربلانکیت، کاربید تیتانیم

## Production of Titanium Carbide via Mechanochemical Process

N. Setoudeh, A. Saidi, A. Shafyei and N.J. Welham

Yasouj University, Dept. of Mechanical Engineering

Isfahan University of Technology, Dept. of Materials Sci Engineerin

Murdoch University, Dept. of Extractive Metallurgy, West Australia, Perth

**Abstract:** Titanium carbide was produced from titanium dioxide (anatase type) and coke as raw materials. The samples were prepared by mixing the raw materials in a planetary ball mill at different times and then studied in a TGA analyzer under the argon atmosphere. The products of TGA experiments were analyzed using XRD. The results showed that ball milling decreased the required time and temperature for the formation of titanium carbide. In milled samples, titanium carbide was produced at

\*\* - استاد

\* - استادیار

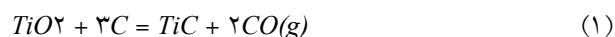
about 1500 °C whereas unmilled samples contained intermediate titanium oxides (magneli phases) after being heated up to 1500 °C.

**Keywords:** Anatase, Ball milling, Carbothermic reduction, Rutile, Srilankite, Titanium dioxide, Titanium carbide.

## ۱- مقدمه

کاربید تیتانیم از معروفترین کاربیدهای فلزی است. این ماده دمای ذوب بالا (حدود ۳۲۰۰ درجه سانتیگراد)، سختی زیاد، دانسیته کم ( $4/93 \text{ g/cm}^3$ )، مقاومت خوب به اکسیداسیون در دماهای بالا هم چنین استحکام کششی خوب ( $600 \text{ MPa}$ ) و تافنس شکست نسبتاً خوبی ( $4-4/5 \text{ MPam}^{1/2}$ ) دارد [۱ و ۲]. کاربید تیتانیم ساختار بلوری مکعبی از نوع کلرید سدیم دارد و یک ترکیب غیر استوکیومتری است به طوری که دامنه ترکیب شیمیایی آن از  $\text{TiC}_{0.38}$  تا  $\text{TiC}_{1.0}$  متغیر است [۲]. کاربید تیتانیم به دلیل خواص مشابه ولی با وزن مخصوص کمتر به عنوان یک جایگزین مناسب برای کاربید تنگستن استفاده می شود. کاربید تیتانیم همراه با نیکل تشکیل ماده مرکب می دهد اما نیکل ارزانتر از کبالت است که برای تهیه ماده مرکب کبالت- کاربید تنگستن استفاده می شود [۳].

روشهای متعددی برای تهیه پودر کاربید تیتانیم وجود دارد. مهمترین روش تولید کاربید تیتانیم، احیای کربوترمیک دی اکسید تیتانیم است. در صنعت با مخلوط کردن پودرهای دی اکسید تیتانیم با کربن (بخصوص دوده) براساس واکنش (۱) و گرما دادن مخلوط در محدوده دمایی ۱۷۰۰ تا ۲۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰-۱۰ ساعت، کاربید تیتانیم تولید می شود [۱-۴]:



واکنش (۱) در دمای ۱۲۸۹ درجه سانتیگراد از نظر ترمودینامیکی قابل انجام است [۲] اما سرعت انجام این واکنش در این دما بسیار کم است. چون مواد واکنشگر بصورت ذرات جامد و مجزا وجود دارند، لذا واکنش (۱) توسط فرایند نفوذ کنترل می شود. بنابراین، سطح ویژه پودرها ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) و توزیع یکنواخت و همگن پودرهای کربن و دی اکسید تیتانیم از جمله عوامل موثر بر سرعت واکنش می باشند.

روشهای گوناگونی در سالهای گذشته برای تولید کاربید تیتانیم پیشنهاد شده است. از جمله این روشها می توان به تولید کاربید تیتانیم به روش سنتز احتراقی [۵]، واکنش کربوراسیون مستقیم بین پودر تیتانیم خالص و کربن [۶]، احیاء کربوترمیک نمونه های دی اکسید تیتانیم پوشش داده شده با کربن [۷] و واکنش بین  $\text{TiS}_2$  با کربن اشاره کرد [۱].



پژوهشهای سالهای اخیر نشان داده در صورت آسیاکاری مواد اولیه در یک آسیای پرانرژی، واکنشهای شیمیایی در دماهایی به مراتب پایینتر و یا با سرعت بیشتری در مقایسه با مخلوط سازی فیزیکی انجام می شود. آسیاکاری منجر به افزایش عبوب بلوری، ریز شدن اندازه ذرات، افزایش تنشهای پسماند در ذرات و افزایش دمای موضعی ذرات می شود. تمامی موارد بالا باعث افزایش انرژی داخلی ماده شده و شرایط را برای انجام یک واکنش شیمیایی یا یک دگرگونی فازی آسانتر می کند [۸-۱۱]. کاربید تیتانیم از مواد اولیه ای مانند آناتاز، روتیل و یا ایلمنیت به روش آسیاکاری و سپس گرم کردن نمونه (روش مکانوشیمیایی) در محدوده دمایی ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تولید شده است [۱۲-۱۴]. در بیشتر پژوهشهای انجام شده از گرافیت و یا دوده به عنوان ماده احیا کننده استفاده شده است. هدف از این پژوهش استفاده از کک به عنوان ماده احیا کننده و بررسی شرایط احیاء در این حالت در یک آسیای سیاره ای است زیرا انتظار است تغییر نوع آسیا و یا ماده احیا کننده تاثیراتی روی مسیر احیاء داشته باشد. به عبارت دیگر مشخص شود در این حالت در مسیر احیاء و تشکیل کاربید تیتانیم چه فازهای میانی ایجاد می شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

پودر دی اکسید تیتانیم با خلوص ۹۹٪ و به صورت بلوری آناتاز

یافته و به جای آن پیک اصلی روتیل در زاویه  $27/470$  آشکار شده است. با افزایش زمان آسیاکاری به  $50$  و  $100$  ساعت شدت پیکهای روتیل افزایش یافته به طوری که پس از  $100$  ساعت آسیاکاری نشانه‌ای از فاز آناتاز مشاهده نمی‌شود. پهن شدن پیکها در نمونه‌های آسیاکاری نشانه ریز شدن اندازه کریستالیتهای ذرات پودر است. در نمونه‌ای که به مدت  $25$  ساعت آسیاکاری شده است نشانه‌هایی از فاز سریلانکیت (بخصوص در زاویه  $31/30$  که مربوط به پیک اصلی سریلانکیت (به غیر از پیک اصلی آن) با آناتاز و روتیل همپوشانی دارد و این مورد تشخیص فازها را کمی دشوار می‌سازد. پژوهشهای گذشته نشان داده است فاز آناتاز در هنگام آسیاکاری ابتدا به سریلانکیت سپس با افزایش زمان آسیاکاری به روتیل تبدیل می‌شود [18-15]. در نمونه‌های آناتاز خالص که در آسیای سیاره‌ای با نسبت وزنی گلوله به پودر  $40$  به  $1$  آسیاکاری شدند، پس از گذشت  $2$  ساعت فاز سریلانکیت آشکار شد و پس از  $16$  ساعت، فاز روتیل به دست آمد [19]. به دلیل آنکه کک فاز نرمی است قسمتی از انرژی فرایند آسیاکاری را جذب کرده در نتیجه زمان بیشتری برای دگرگونی آناتاز به روتیل در نمونه‌های آناتاز-کک نیاز است. شبیه این حالت در مخلوط نمونه‌های آناتاز-گرافیت مشاهده شده است به طوری که حضور فاز گرافیت مدت زمان انجام دگرگونی آناتاز به روتیل را افزایش داد [19, 17].

نمونه‌هایی که به مدت  $50$  و  $100$  ساعت آسیاکاری شده و دگرگونی فازی آناتاز به روتیل در آنها کامل شده بود، در دستگاه (TGA) در اتمسفر آرگن گرم شدند. شکل (3) نمودار کاهش جرم بر حسب دما را برای نمونه‌ای که به مدت  $50$  ساعت آسیاکاری شده و شکل (4) نمودار مربوط را برای نمونه آناتاز-کک بدون آسیاکاری، نشان می‌دهند. منحنی کاهش جرم نمونه  $100$  ساعت آسیاکاری کاملاً مشابه نمونه  $50$  ساعت کاهش جرم نهایی آن در حدود  $51$  درصد بود. مقایسه دو شکل (3) و (4) به روشنی نشان می‌دهد پس از انجام آسیاکاری به

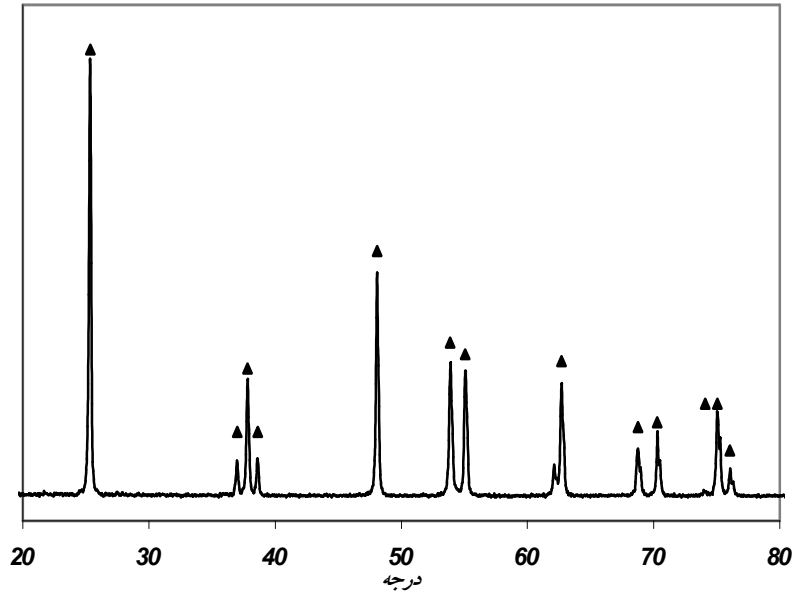
از شرکت (Hankook Titanium Ind.Co.LTd.) تهیه شد.  $99$  درصد ذرات آناتاز اندازه‌ای در محدوده  $3-1/8$  میکرون داشتند. نرمه کک که دارای  $76/56$  درصد کربن ثابت بود، جدول (1) از کارخانه ذوب آهن اصفهان تهیه شد. تحلیل شیمیایی نشان داد خاکسترک عمدتاً حاوی سیلیس ( $45/3$  درصد)، آلومین ( $23/81$  درصد)، مقداری آهن ( $7/38$  درصد) و سایر اکسیدهای قلیایی است. مخلوطهایی از دی اکسیدتیتانیم-کک با توجه به مقدار کربن ثابت کک براساس واکنش (1) تهیه و در آسیای سیاره‌ای ساخت شرکت فرایزوهش زاینده رود مدل (FP2) در زمانهای گوناگون آسیاکاری شدند. برای آسیاکاری نمونه‌ها، از سه گلوله به قطر  $20$  میلی‌متر و  $10$  گلوله به قطر  $4$  میلی‌متر استفاده شد تا نسبت وزنی گلوله به پودر  $40$  به  $1$  به دست آید. پس از پایان عملیات آسیاکاری، آزمایشهای (TGA) توسط دستگاه (SDTA, 1851, Metter Toledo) موجود در آزمایشگاه مرکزی کارخانه هواپیماسازی ایران-هسا(شاهین شهر، اصفهان) در اتمسفر آرگن با خلوص بالا ( $99/99$ ) انجام شد. نمونه‌ها در بوتله‌های آلومینایی در محدوده دمایی  $1500-25$  درجه سانتیگراد و با سرعت ( $10/OC/min$ ) گرم شدند. پس از سرد شدن نمونه‌ها در اتمسفر آرگن، محصولات باقی مانده توسط دستگاه XRD (فلیپس مدل  $Cu-K\alpha$ , X'Pert) تحلیل شدند. همچنین نمونه‌هایی از مخلوط دی اکسیدتیتانیم-کک بر اساس واکنش (1) به روش فیزیکی تهیه و آزمایشهای (TGA) با شرایط مشابه روی آنها انجام شد. کلیه آزمایشهای احیاء در شرایط غیرایزوترمال انجام شد. برای شناسایی کلیه فازها از کارتهای استاندارد (JCPDS) استفاده شد.

### ۳- بحث و نتایج

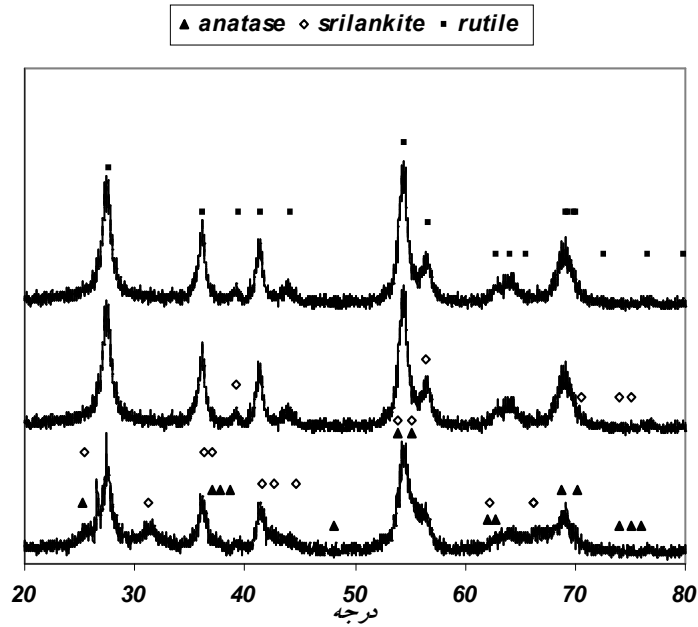
با توجه به شکل (1) تمامی نمونه دی اکسیدتیتانیم استفاده شده به صورت بلوری آناتاز بود و نشانه‌ای از فاز روتیل دیده نشد. شکل (2) الگوی (XRD) مخلوط آناتاز-کک را پس از زمانهای گوناگون آسیاکاری نشان می‌دهد. پس از  $25$  ساعت آسیاکاری شدت نسبی پیک اصلی آناتاز در زاویه  $25/30$  به شدت کاهش

جدول ۱- تحلیل شیمیایی (درصد) نرمه کک استفاده شده در این پژوهش

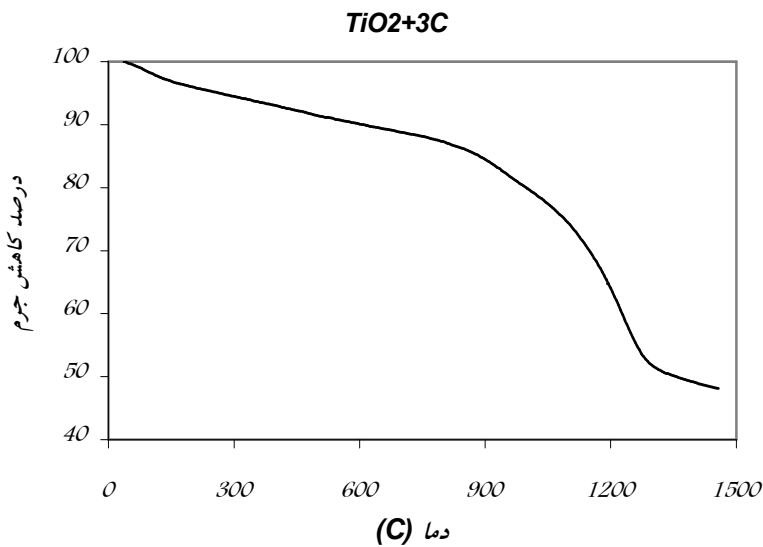
| کربن ثابت | مواد فرار | خاکستر |
|-----------|-----------|--------|
| ۷۶/۵۶     | ۴/۰۵      | ۱۹/۳۹  |



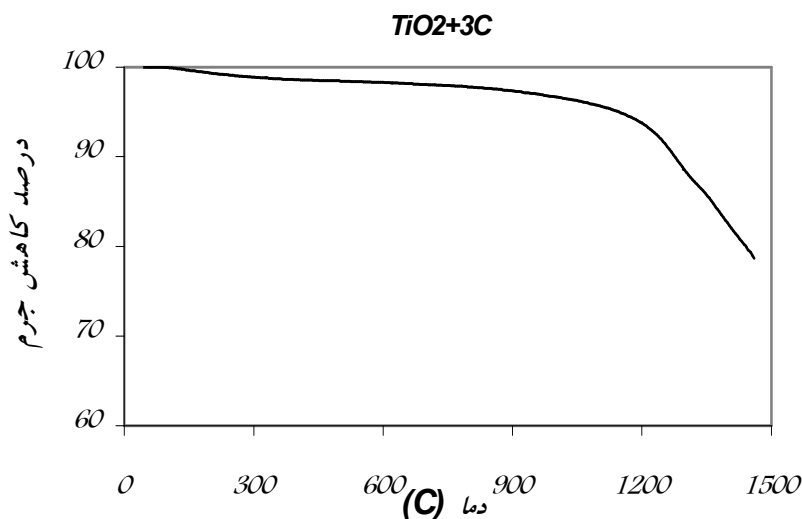
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه آناتاز خالص استفاده شده در این پژوهش



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مخلوط آناتاز- کک پس از آسیاکاری در زمانهای گوناگون ( به ترتیب از پایین به بالا ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت آسیاکاری)



شکل ۳- نمودار کاهش جرم بر حسب دما برای نمونه آناناز- کک که به مدت ۵۰ ساعت آسیاکاری شده است.



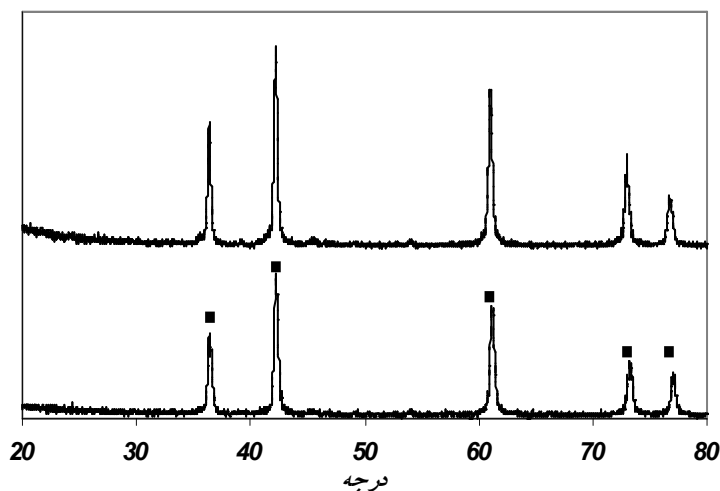
شکل ۴- نمودار کاهش جرم بر حسب دما برای نمونه آناناز- کک که به روش فیزیکی مخلوط شده است

جرم در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد عمدتاً مربوط به تبخیر رطوبت موجود در نمونه‌ها است. با توجه به واکنش (۱)، چنانچه تمامی دی اکسیدتیتانیم به کاربید تبدیل شود مقدار کاهش جرم در حدود ۴۸/۳ درصد است. بنابراین، انتظار است که واکنش احیاء در نمونه‌هایی که ۵۰ ساعت آسیاکاری شده اند، کامل شده باشد.

شکل (۵) تحلیل (*XRD*) باقی مانده آزمایش (*TGA*) را برای نمونه‌های ۵۰ و ۱۰۰ ساعت آسیاکاری شده نشان می‌دهد.

مدت ۵۰ ساعت، میزان کاهش جرم در حدود ۲/۵ برابر افزایش یافته است (از ۲۱ درصد به ۵۱/۸ درصد رسیده است). در نمونه بدون آسیاکاری (شکل ۴) دو منطقه مجزا وجود دارد. تا محدوده دمایی ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد میزان کاهش جرم بسیار کم است سپس با افزایش دما نرخ کاهش جرم به شدت افزایش می‌یابد. در شکل (۳) کاهش جرم از دماهایی به مراتب پایینتر آغاز می‌شود به طوری که سه ناحیه با شیبهای متفاوت در نمودار کاهش جرم دیده می‌شود. لازم به ذکر است که کاهش

### TIC

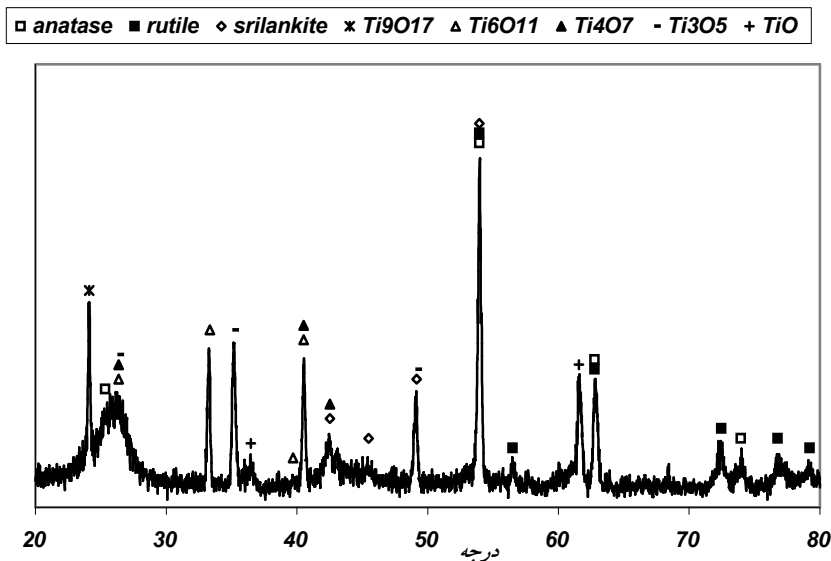


شکل ۵- تحلیل (XRD) باقی مانده آزمایش (TGA) برای نمونه‌های آناتاز- کک که به مدت ۵۰ (پایین) و ۱۰۰ (بالا) ساعت آسیاکاری شده‌اند.

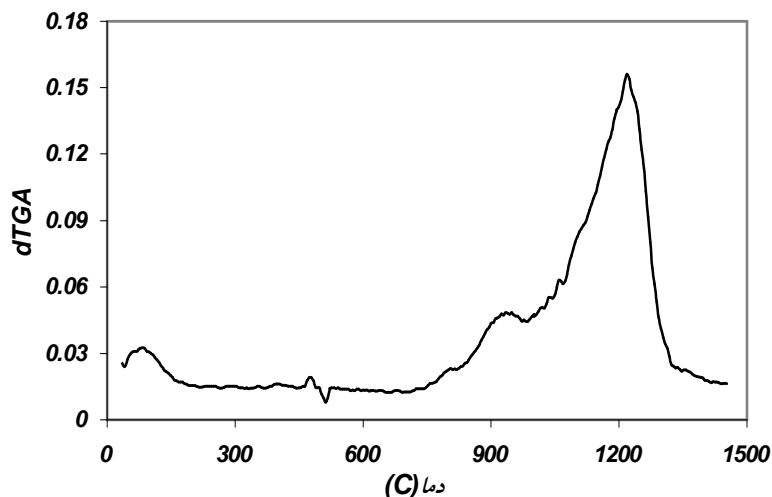
اکسیدتیتانیم حتی در دماهای بالا است به طوری که در نمونه‌های آسیاکاری نشده به زمان زیاد و دمای بالا نیاز است تا فازهای مگنلی احیاء شوند. در شکل (۶) نشانه‌هایی از فازهای روتیل و سریلانکیت مشاهده می‌شود که نشان دهنده انجام دگرگونی فازی آناتاز است که با افزایش دما این دگرگونی امکان پذیر می‌شود. البته نشانه‌هایی از فاز آناتاز احیاء نشده نیز در نمونه موجود است.

در صورتی که شیب کاهش جرم ( $dTGA$ ) بر حسب دما را برای داده‌های شکل (۳) محاسبه کرده می‌توان به شناخت بهتری از مسیر احیاء رسید. با توجه به شکل (۷)، در محدوده دمایی ۷۵۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد تغییرات محسوسی در منحنی مشاهده نشده اما در محدوده دماهای ۱۰۰۰-۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تغییرات رخ داده در شیب منحنی شدیدتر است. برای مشخص شدن علت این تغییرات، دو نمونه به مدت ۵۰ ساعت آسیاکاری سپس یکی از آنها تا دمای ۸۰۰ و دیگری تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در دستگاه (TGA) در اتمسفر آرگن گرم شدند. دماهای انتخاب شده بر مبنای شکل (۷) و پیش از تغییرات رخ داده در شیب منحنی بود. پس

پیکهای کاربیدتیتانیم به روشنی در هر دو نمونه مشاهده می‌شود. بنابراین در نمونه‌های آسیاکاری شده در دمای حدود ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد کاربیدتیتانیم به دست آمد که به مراتب کمتر از دمای استفاده شده در شرایط صنعتی است (۲۱۰۰-۱۷۰۰ درجه سانتیگراد). شکل (۶) تحلیل (XRD) باقی مانده نمونه آناتاز- کک بدون آسیاکاری را نشان می‌دهد. با توجه به کاهش جرم نهایی این نمونه (حدود ۲۱ درصد، شکل ۴)، انتظار است در باقی مانده نشانه‌ای از کاربید تیتانیم یافت نشود و به جای آن اکسیدهای احیاء شده تیتانیم وجود داشته باشند. پژوهشها نشان داده است احیاء کربوترمیک دی اکسیدتیتانیم از طریق تعدادی از اکسیدهای میانی به نام فازهای مگنلی پیش می‌رود که فرمول عمومی این فازها بصورت  $Ti_nO_{2n-1}$  است و با ادامه فرایند احیاء از مقدار اکسیژن آنها کاسته شده تا در نهایت منواکسیدتیتانیم ( $TiO$ ) و پس از آن کاربیدتیتانیم به دست آید. این اکسیدها مخلوطی از یونهای تیتانیم با ظرفیتهای سه و چهار هستند که با کاهش مقدار  $n$ ، مقدار تیتانیم سه ظرفیتی ( $Ti(III)$ ) افزایش می‌یابد [۲،۷، ۲۰-۲۲]. وجود فازهای مگنلی یکی از دلایل کند بودن احیاء کربوترمیک دی



شکل ۶- الگوی پراش اشعه (x) باقی مانده آزمایش (TGA) نمونه آناناز- کک بدون آسیابکاری (مخلوط سازی فیزیکی).

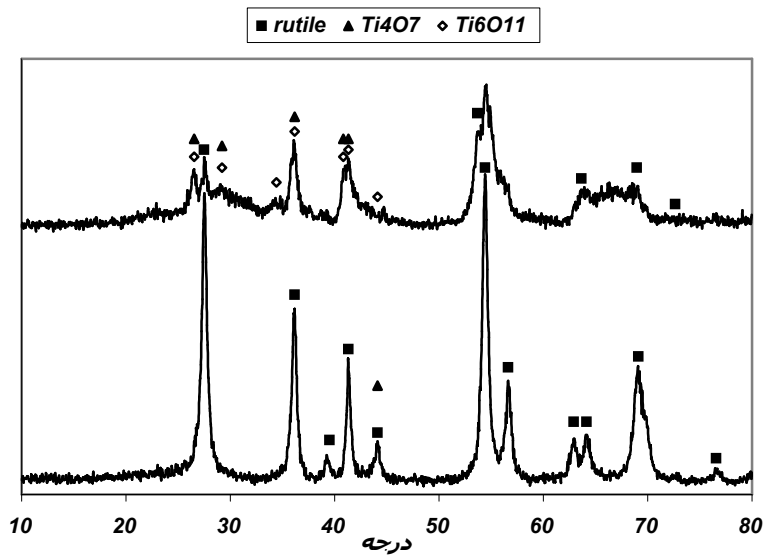


شکل ۷- نمودار شیب کاهش جرم بر حسب دما (dTGA) برای داده‌های موجود در شکل (۳) (نمونه ۵۰ ساعت آسیابکاری) - کلیه داده‌ها در عدد (-۱) ضرب شده است.

۱۵ درصد کاهش جرم در نمونه مشاهده می‌شود. بنابراین، این پرسش مطرح شده که کاهش جرم مربوط به چیست؟ روشن است که رطوبت موجود در نمونه‌ها در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد بخار شده است. با توجه به جدول (۱) نمونه کک در حدود ۴ درصد مواد فرار دارد. بخار شدن این مواد می‌تواند منجر به کاهش جرم شود. چنانچه فرض شود که

از سرد شدن نمونه‌ها در اتمسفر آرگن، تحلیل (XRD) روی باقی مانده‌ها انجام شد.

بر اساس شکل (۸)، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد عمدتاً فاز روتیل وجود دارد و نشانه‌ای از فازهای مگنلی مشاهده نمی‌شود به عبارت دیگر هنوز واکنشهای احیاء آغاز نشده است. با توجه به شکل (۴)، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در حدود



شکل ۸- تحلیل (XRD) باقی مانده نمونه‌های آناتاز- کک که در دماهای ۸۰۰ (پایین) و ۱۰۰۰ (بالا) درجه سانتیگراد در دستگاه (TGA) در اتمسفر آرگن گرم شده‌اند (نمونه‌های آناتاز- کک به مدت ۵۰ ساعت آسیاکاری شدند)

(۱۱۰) که مربوط به پیک اصلی ( $2\theta = 27/47^\circ$ ) آن است آغاز می‌شود سپس سایر صفحات را در بر می‌گیرد [۱۳]. این مورد در شکل (۸) در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به روشنی مشاهده می‌شود به طوری که شدت پیک اصلی روتیل کاهش چشمگیری یافته است. بیشتر فازهای مگنلی از نظر بلورشناسی شبیه به یکدیگر بوده و حتی گاهی تشکیل محلول جامد می‌دهند. این مورد منجر به شباهت الگوی تفرق آنها شده در نتیجه شناسایی آنها کمی مشکل است. از طرف دیگر بیشتر پیکهای اصلی اکسیدهای میانی تیتانیم با آناتاز و یا روتیل همپوشانی دارند. بنابراین، برای تشخیص آنها بایستی از پیکهایی با شدت ضعیفتر استفاده کرد. از طرفی، مقدار کم فازهای مگنلی در نمونه و نبود زمان کافی برای تشکیل آنها منجر به تولید پیکهای پهن و با شدت‌های بسیار کم می‌شود که در بیشتر موارد با زمینه تداخل دارند. در هر حال با تکرار آزمایشها و با استفاده از کارتهای استاندارد، شناسایی فازهای مگنلی در نمونه‌ها امکان پذیر شد. روشن است چنانچه در دماهای مورد نظر زمان کافی به نمونه داده شود (شرایط ایزوترمال)، می‌توان سایر فازهای مگنلی را شناسایی نمود. این مورد در پژوهشهای گذشته انجام شده است

تمامی مواد فرار کک تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد بخار شده است، در این صورت کاهش جرم حاصل با احتساب مقدار رطوبت باز هم کمتر از مقدار مشاهده شده در نمودار است. تکرار آزمایش (TGA) تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تغییری در نتایج نشان نداد. پژوهشهای گذشته نشان داده است فرایند آسیاکاری نمونه‌های کربنی و یا گرافیت ظرفیت جذب گاز آنها را افزایش می‌دهد. در اثر فرایند آسیاکاری مقداری کاهش جرم در نمونه‌های کربنی مشاهده می‌شود درحالی‌که در نمونه‌هایی که آسیاکاری نشده‌اند، هیچ‌گونه کاهش جرمی پس از گرم کردن در محیط خنثی مشاهده نمی‌شود [۱۹، ۲۵-۲۳]. گاز جذب شده عمدتاً دی‌اکسیدکربن است که در اثر گرم کردن نمونه‌ها در دماهای بالا آزاد می‌شود [۲۳-۲۵]. گاز دی‌اکسیدکربن باقی مانده در دماهای بالاتر از ۷۶۰ درجه سانتیگراد می‌تواند با کربن کک واکنش بودوار انجام دهد و این مورد منجر به افزایش سرعت احیاء می‌شود.

در اثر گرم کردن نمونه تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشانه‌هایی از فازهای مگنلی همراه با فاز روتیل مشاهده می‌شود (شکل ۸). آزمایشها نشان داده‌اند احیاء روتیل ابتدا از صفحه



از شبکه کریستالی است. این فرایند در حالت جامد رخ می‌دهد و مسلم است که زمان کافی بایستی فراهم شود تا اتمهای کربن کاملاً در شبکه قرار گیرند. مقدار ضریب نفوذ کربن در کاربید تیتانیم در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در حدود  $17 \text{ m}^2/\text{s} - 8 \times 10^{-10}$  است [۱۳]. بنابراین، در صورتی که نمونه در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان کافی نگه داری شود می‌توان به ترکیب استوکیومتری کاربید تیتانیم رسید.

#### ۴- نتیجه گیری

به دلیل حضور کک در مخلوط اولیه، سرعت دگرگونی آناتاز به سریلانکیت و روتیل در هنگام آسیاکاری کاهش یافته به طوری که پس از ۵۰ ساعت دگرگونی به پایان می‌رسد. با انجام آسیاکاری مقدماتی مخلوط آناتاز-کک، دما و زمان احیاء کربوترمیک دی اکسید تیتانیم کاهش می‌یابد به طوری که در شرایط غیرایزوترمال در دمای کمتر از ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد کاربید تیتانیم به دست می‌آید. اما در نمونه آناتاز-کک که بصورت فیزیکی مخلوط شده بود، در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد فازهای مگنلی به همراه اکسید تیتانیم احیاء شده وجود داشت. مسیر احیاء در نمونه‌های آسیاکاری شده از طریق فازهای میانی  $Ti_6O_{11}$  و  $Ti_4O_7$  پیش می‌رود.

#### قدردانی

از کارکنان آزمایشگاه مرکزی کارخانه هواپیماسازی ایران (هسا) بخصوص آقای مهندس ماهری همچنین خانم صرامی کارشناس آزمایشگاه (XRD) دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر می‌گردد.

و نشانه‌هایی از  $Ti_3O_5$  و  $Ti_2O_3$  در مسیر احیاء نمونه‌های دی اکسید تیتانیم مشاهده شده است [۷، ۱۴-۱۳، ۲۱]. در پژوهشی دیگر که از گرافیت به عنوان ماده احیاءکننده استفاده شد (شرایط غیر ایزوترمال)، در دمای ۹۷۰ درجه سانتیگراد فازهای  $Ti_5O_9$  و  $Ti_4O_7$  در مسیر احیاء نمونه‌های آناتاز مشاهده شد و احیاء کربوترمیک از طریق این دو فاز انجام شد [۱۹، ۱۲]. با توجه به پژوهشهای گذشته و مقایسه شکلهای (۶) و (۸) مشخص می‌شود عواملی مانند زمان، روش مخلوط سازی مواد اولیه (فیزیکی و یا استفاده از آسیا) همچنین نوع عامل احیاءکننده نقش مهمی را در مسیر احیاء ایفا می‌کند. داده‌های ترمودینامیکی که با استفاده از نرم افزار HSC [۲۶] به دست آمد نشان می‌دهد در شرایط استاندارد، احیاء دی اکسید تیتانیم به  $Ti_6O_{11}$  در دماهای بالاتر از ۱۰۲۰ درجه سانتیگراد و برای تشکیل  $Ti_4O_7$  از دی اکسید تیتانیم دما بایستی اندکی بالاتر از ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد باشد همچنین برای تشکیل کاربید تیتانیم از  $Ti_4O_7$  (واکنش ۳) بایستی دما حداقل بالاتر از ۱۳۲۵ درجه سانتیگراد باشد. این داده‌ها با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت دارد بنابراین، انتظار است که کاربید تیتانیم در نمونه‌های آناتاز - کک از طریق فاز  $Ti_4O_7$  تشکیل می‌شود.

(۳)  $Ti_4O_7 + 11C = 4TiC + 7CO \quad (\Delta G^\circ = -2787 \text{ kJ})$

با استفاده از شکل (۵)، پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم برای نمونه ۵۰ ساعت آسیاکاری شده در حدود  $0.43030$  نانومتر و برای نمونه‌ای که به مدت ۱۰۰ ساعت آسیاکاری شده بود،  $0.43061$  نانومتر به دست آمد. پارامتر شبکه‌ای ترکیب استوکیومتری کاربید تیتانیم در حدود  $0.43281$  نانومتر گزارش شده است [۲۷]. کاربید تیتانیم یک ترکیب غیر استوکیومتری است و برای رسیدن به حالت استوکیومتری، نیاز به نفوذ کربن و خارج شدن اکسیژن

#### واژه نامه

1. JCPDS-International Center for Diffraction Data, Cu - radiation

2. Magneli phases

- Mihailescu, L.N., Degorge, M.L., Boulmer-Leborgne, C.H. and Urdea, S., "Direct Carbide Synthesis by Multipulse Excimer Laser Treatment of Ti Samples in Ambient CH<sub>4</sub> Gas at Super Atmospheric Pressure," *J. Apply.Phys.*, Vol.75, No.10, pp.5286-5294, 1994.
- Storms, E.K., "The Refractory Carbides," *Academic Press Inc.*, pp.1-17, 1967.
- Harbuck, D., Dadidson, C.F. and Monite, B., "Gas-Phase Production of Titanium Nitride and Carbide Powders," *J. of Metals*, Vol.38, No.9, pp.47-50, 1986.
- Thorne, K., Ting, S., Chu, C.J., MacKenzie, J.D., Getman, T.D. and Hawthorne, M.F., "Synthesis of the TiC via Polymeric Titanates, the Preparation of Fibers and Films," *J. Materials Science*, Vol.27, pp.4406-4414, 1992.
- Dunmead, S.D., Munir, Z.A. and Holt, J.B., and Kingman, D.D. "Simultaneous Synthesis and Densification of TiC/Ni-Al Composites," *J. Materials Science*, 26, pp. 2410-2416, 1991.
- Dunmead, S., Moore, W.G., Weimer, A.W., Eisman, G.A. and Henley, J.P., "Method of Making Submicrometer Carbides, Submicrometer Solid Solution carbides, and Material Resulting there form," *US Patent*, No.5, 380,688, filed 1993.
- Koc, R. and Folmer, J.S., "Carbothermic Synthesis of Titanium Carbide Using Ultrafine Titania Powders," *J. Mater. Science*, Vol.32, pp.3101-3111, 1997.
- McCormick, P. G., "Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining," *Materials Trans.*, JIM, Vol.36, No.2, pp. 161-169, 1995.
- Zhang, D.L. and Zhang, Y.J., "Chemical Reactions Between Vanadium Oxides and Carbon During High Energy Ball Milling," *J. Materials Science Lett.*, Vol.17, pp.1113-1115, 1998.
- Takacs, L., "Solid State Reactions Induced by Ball Milling," *Hyperfine Interactions*, Vol.111, pp.245-250, 1998.
- Welham, N.J., "Activation of the Carbothermic Reduction of Manganese Ore," *Int. J. Mineral Processing*, Vol. 67, pp.187- 198, 2002.
- Setoudeh, N., Saidi, A. and Welham, N.J., "Carbothermal Reduction of Anatase And Rutile," *J. of Alloys and Componds*," Vol.390, Issue 1-2, pp.138-143, March 2005.
- Welham, N.J. and Williams, J.S., "Carbothermal Reduction of Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) and Rutile (TiO<sub>2</sub>)," *Metall and Materials Trans. B*, Vol.30B, pp.1075-1081, 1999.
- Ren, R.M., Yang, Z.G. and Shaw, L.L., "Synthesis of Nanostructured TiC via Carbothermic Reduction Enhanced by Mechanical Activation," *Scripta Materialia*, Vol.38, No.5, pp.735-741, 1998.
- Begin-Colin, S., Le Caer, G., Mocellin, A. and Zandona, M., "Polymorphic Transformation of Titania Induced by Ball Milling," *Phi.Mag.Let.*, 69, pp.1-7, 1994.
- Begin-Colin, S., Giroto, T., Mocellin, A. and Le Caer, G., "Kinetics of Formation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> – II by High Energy Ball-Milling of Anatase (TiO<sub>2</sub>)," *NanoStructured Materials*. 12, pp.195-198, 1999.
- Ren, R., Yang, Z. and Shaw, L.L., "Polymorphic Transformation and Powder Characteristics of TiO<sub>2</sub> During High Energy Milling," *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, pp.6015-6026, 2000.
- Xiaoyan, P., Yi, C., Xueming, M. and Lihui, Z., "Phase Transformation of Nanocrystalline Anatase Powders Induced by Mechanical Activation," *J. of American Ceramic Society*, Vol.87, No.6, pp.1164-1166, 2004.
۱۹. ستوده، نادر و سعیدی، علی، " احیاء کربوترمیک دی اکسیدتیتانیم به کمک فرایند مکانوشیمیایی"، پایان نامه دکتری مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهار ۱۳۸۴.
- Lee, G.G. and Kim, B.L., "Effect of Raw Materials Characteristics on the Carbothermal Reduction of Titanium Dioxide," *Materials Trans.*, Vol.44, No.10, pp.2145-2150, 2003.
- Swift, G.A. and Koc,R., "Formation studies of TiC from Carbon Coated TiO<sub>2</sub>," *J. Mater. Science*, Vol.34, pp.3083-3093, 1999.
- Maitre, A., Tetrard, D. and Lefort, P., "Role of Some Technological Parameters During Carbothermal Carburizing TiO<sub>2</sub>," *J. of European Ceramic Society*, Vol.20, pp.15-22, 2000.
- Welham, N.J., Berbenni, V. and Chapman, P.G., "Increased Chemisorptions onto Activated Carbon after Ball-Milling," *Carbon*, Vol.40, pp.2307-2315, 2002.
- Welham, N.J., Berbenni, V. and Chapman, P.G., "Effect of Extended Ball Milling on Graphite," *J. of Alloys and Compounds*, Vol.349, pp.255-263, 2003.
- Welham, N.J. and Setoudeh, N., "Highly Adsorbent Carbon Formed by Ball Milling," *Carbon*, Vol.43, Issue4, pp.892-894, 2005.
- HSC chemistry for Windows*, Version 5.1, Outokumpu, Oy, 1994.
- Albertsen, K. and Schaller, H.J., "Constitution and Thermodynamics in the System Ti-C," *Zeitschrift fur Metallkunde*, Vol.86, No.5, pp.319-325, 1995.