



www.ElitesJournal.ir

مجله نخبگان علوم و مهندسی

Journal of Science and Engineering Elites

ISSN 2538-581X

جلد ۲- شماره ۲- سال ۱۳۹۶



اثرات منیزیم و نرخ سرد شدن بر تبدیل فاز تیتانیوم جهت تولید اکسید تیتانیوم

محمد رضا بلبل وند^{*۱}

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، واحد بازرسی شرکت مهندسی کانی کاوان شرق

* mbolbolvandm@yahoo.com

پذیرش: تیرماه ۹۶

ارسال: اردیبهشت ماه ۹۶

چکیده

در این تحقیق، برای مطالعه اثرات منیزیم و نرخ سرد شدن بر روی فاز تبدیلی تیتانیوم، توسط پراش اشعه ایکس و تجزیه و تحلیل ساختار بلوری ۳ نوع سرباره تیتانیوم مورد استفاده واقع شدند. نتایج نشان می‌دهند که، پروسه سرد شدن سریع فاز تیتانیوم، آناسوایت^۱ با فرمول شیمیایی $(Mg_nTi_{3-n}O_5)$ ($0 < n < 1$) می‌باشد. در پروسه سرد کردن آهسته، وقتی که مقدار منیزیم بالاست، آناسوایت به کرویت^۲ با ساختار $MgTi_2O_5$ تبدیل می‌شود. هنگامیکه، مقدار منیزیم کم است، کرویت $MgTi_2O_5$ و روتایل^۳ TiO_2 هر دو وجود دارند. ثابت کرویت $MgTi_2O_5$ از آناسوایت $Mg_nTi_{3-n}O_5$ بهتر است. همچنین، سرد شدن آهسته از عوامل تغلیظ منیزیم به کریستال آناسوایت و تثبیت ساختار بلوری آن می‌باشد.

کلمات کلیدی: آناسوایت، کرویت، روتایل، ساختاری کریستالی، ثابت.

۱. مقدمه

تیتانیوم به عنوان یک فلز مدرن شناخته شده است و به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردش، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صنعت متداول، برای تولید اسفنج تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم تولید شده توسط فرآیند کلرزنی، نیاز به استفاده از تیتانیوم گرید بالا می‌باشد. محتویات اکسید کلسیم (cao) و اکسید منیزیم (mgo) باید کمتر از ۱.۵٪ باشد. سرباره تیتانیوم تولید شده توسط فرآیند ذوب کوره های الکتریکی با استفاده از کیفیت محتویات کنسانتره ایلمنیت^۴ موارد بالا از cao و mgo می‌باشد.

¹ Anosovite

² Karrooite

³ Rutile

⁴ Ilmenite

این سرباره تنها برای تولید دی اکسید تیتانیوم در صورت استفاده از اسید سولفوریک، مناسب می باشد. اگر سرباره مورد استفاده برای تولید دی اکسید تیتانیوم از طریق فرآیند کلرید و یا تولید اسفنج تیتانیوم مورد استفاده قرار گیرد، مشکلات فنی و هزینه های اضافی به همراه خواهد داشت.

با ظهور فن آوری جدید، مانند پروسه کاهش مستقیم و ذوب سرباره تیتانیوم، تیتانیوم غنی شده جدید در یک فرآیند کنسانتره تایتانومگنوتایت^۵ تولید شده است که بطور مستقیم با زغال سنک کاهش یافته و در یک کوره الکتریکی ذوب میشود. محصول تولید شده سرباره تیتانیوم، توسط روش کاهش مستقیم و ذوب فرآیند شامل: مقدار ۴۰ تا ۵۰ درصد TiO_2 و در حدود ۱۳ تا ۲۰ درصد CaO و MgO میگردد.

استفاده جامع از ذوب سرباره تیتانیوم یک موضوع کلیدی در فرآیند جدید می باشد. بنابراین تحقیق و پژوهش در تعیین چگونگی حذف ناخالصیهای مانند: کلسیم و منیزیم و اینکه چگونه درجه TiO_2 بهبود یابد، دارای اهمیت فراوانی در ترویج و توسعه در صنعت تیتانیوم است. به هر حال، برخی از ناخالصیها در سرباره تیتانیوم وجود دارند، به خصوص منیزیم که از طریق روشهای آبشویی، شناوری و دیگر روشها به سختی برطرف میشوند. مطالعات نشان میدهند که منیزیم بعنوان مواد معدنی مستقل مانند: اسپینل^۶ و اولوین^۷ و نیز در مواد معدنی تیتانیوم وجود دارد. مواد معدنی تیتانیوم اولیه در سرباره تیتانیوم موجود است. محلول جامد که میتواند عنوان شود $m(AO \cdot TiO_2) \cdot n(B_2O_3 \cdot TiO_2)$ که در آن A تیتانیوم ۳ ظرفیتی، آهن، منیزیم و...، B تیتانیوم ۳ ظرفیتی، آهن، آلومینیوم، کروم و... بوده و m و n ضرایب ثابت هستند.

با توجه کریستال آناسوایت، منیزیم پیش بینی میشود. بنابراین، این مطالعه اثرات منیزیم بر روی ترکیب فاز تیتانیوم، به توسعه تکنولوژی برطرف نمودن ناخالصیها کمک خواهد کرد. مطالعه بر روی آماده سازی کیفیت بالای روتایل مصنوعی، با استفاده از سرباره تیتانیوم حاوی مقدار زیاد ناخالصی نشان میدهد که تغییرات ترکیب فازها یک کلیدیست به منظور بهبود سرباره تیتانیوم. ساختار بلوری آناسوایت تحت تاثیر مقدار منیزیم و روش خنک کردن سرباره تیتانیوم می باشد. از این رو در کار حاضر، تاثیرات مقدار منیزیم و نرخ سرد کردن آهسته بر رفتار استحاله فازی ۳ نوع سرباره تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، مکانیزم مربوط به این اثرات نیز مورد بحث واقع شدند.

۲. نتایج تجربی

۲.۱. مواد مورد استفاده

سه نوع سرباره تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفتند:

- سرباره تیتانیوم نمونه ۱ و نمونه ۲ توسط شرکت گروه آهن و فولاد Panzhihua (با مسئولیت محدود) کشور چین.
- سرباره تیتانیوم نمونه ۳ از استان Yunnan کشور چین.

⁵ Titanomagnetite

⁶ Spinel

⁷ Olivine

نمونه شماره ۱، سرباره تیتانیوم ذوب شده است که توسط روش کاهش مستقیم و فرآیند ذوب کوره الکتریکی تهیه شده و مواد خام آن نیز توسط فرآیند کنسانتره تایتومگنتایت^۸ تهیه گردیده است.

نمونه شماره ۲ و ۳ سرباره تیتانیومی هستند که محصول ذوب کوره الکتریکی بوده و مواد خام آن از پروسه کنسانتره ایلمنیت میباشند.

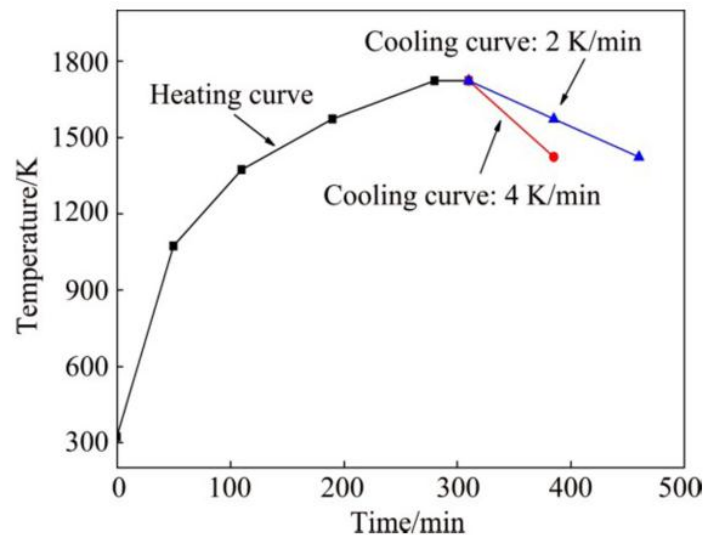
جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد (% وزنی)

Material No.	TiO ₂	Fe	Cr	V	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
1	46.80	1.38	0.074	0.46	18.08	16.20	5.09	11.49
2	68.82	10.55	0.028	0.13	3.39	6.96	2.02	6.94
3	93.45	0.36	0.019	0.084	2.52	2.56	0.31	0.59

۲.۲. روش تجربی و خصوصیات محصول

آزمایشات از نوع جعبه ای در کوره مقاومتی انجام شد. عناصر گرمایشی قالبهای U شکل مولیبدن بودند و دما توسط ترموکوپل پلاتین- رادیوم اندازه گیری شد و کنترل آن نیز توسط هوش مصنوعی صورت پذیرفت.

مواد توسط دستگاه خرد کننده به اندازه ۲ میلیمتر خرد شدند. حدود ۸۰ گرم از هر نمونه به یک بوته گرافیتی منتقل شد و در یک کوره مقاومتی قرار داده شدند. درجه حرارت کوره ۱۷۲۳ درجه کلوین بود و پس از ۳۰ دقیقه ماندگاری در این دما، مواد ذوب شدند. پس از آن، کوره مقاومتی تا دمای ۱۴۲۳ درجه کلوین خنک شد و میزان نرخ خنک شدن ۲ K/min و ۴ K/min مطابق شکل ۱ انجام پذیرفت. سپس درب کوره مقاومتی بسته شد و این مواد تا دمای اتاق به آهستگی سرد شدند. در نهایت، هنگامیکه درجه حرارت مواد به دمای اتاق رسید، مواد از کوره بیرون آورده شده و عملیات آنالیز XRD بر روی آنها انجام شد (شکل ۱).



شکل ۱- منحنی نرخ سرد شدن و گرمادهی

⁸ Titanomagnetite

در ترکیب فاز کریستال سرباره تیتانیوم قبل و بعد از عملیات خنک کاری آهسته توسط XRD به صورت زیر مشخص شدند. (D/Max 2200, Rigaku, Japan) using Cu K radiation ($\lambda=0.154056$ nm, 40 kV, 200 mA) over the 2θ range of 10° to 90° at a scanning rate of $3^\circ/\text{min}$.

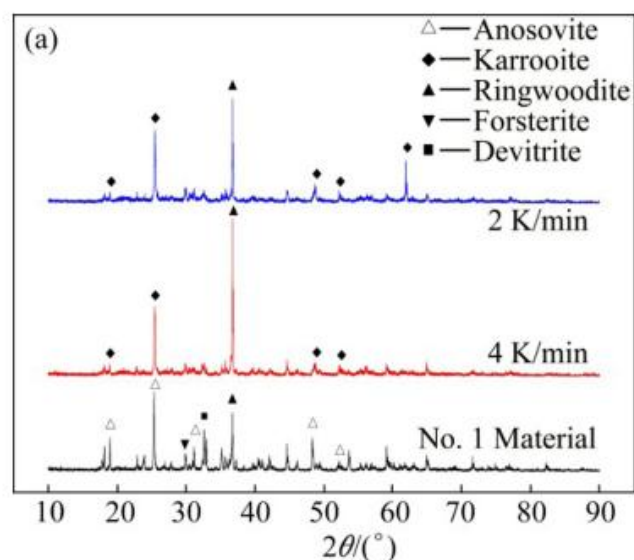
۳. نتایج و بحث

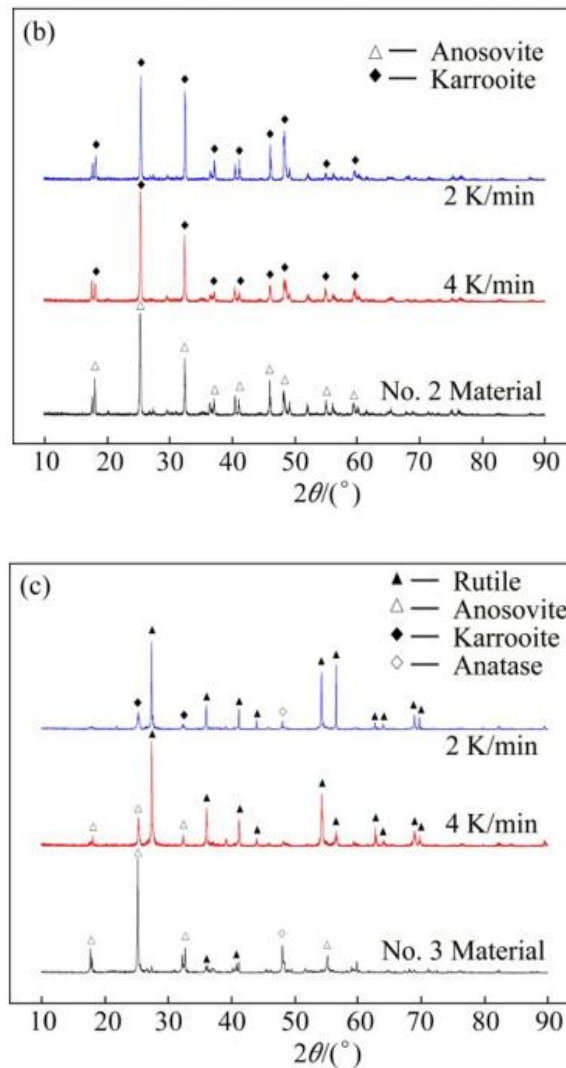
۱.۳. خصوصیات XRD

در شکل ۲ و جدول ۲ ارائه نتایج XRD از ۳ نوع نمونه قبل و بعد از نمونه گیری با نرخهای سرد شدن متفاوت ذکر شده است. همانگونه که مشاهده میشود، مقدار Mg و نرخ سرد شدن دارای اثرات قابل توجهی بر روی فاز تیتانیوم در سرباره تیتانیوم میگردد. نمونه های شماره ۱ و ۲ و ۳ به طور مستقیم بعد از مرحله ذوب تا دمای اتاق سرد شدند. تبلور مجدد در حین ذوب اتفاق میافتد. یک نرخ سرد شدن سریع، رشد کریستالها را محدود می کند و در نتیجه تبلور مجدد در یک زمان کوتاه کامل میشود و کریستالهای متعدد کوچک حاوی توده ای با دانه نامنظم بوجود می آیند. در الگوهای XRD از آناسویت بسیاری پیکهای (قله های) جزئی دیده میشود که نشان دهنده توسعه ناقص کریستالهای هستند. در شبکه آناسویت مقدار کمی منیزیم پیش بینی میشود. بنابراین فرمول شیمیایی آناسویت برای نمونه های شماره ۳ و ۲ و ۱ به ترتیب $\text{Mg}_0.6\text{Ti}_2.4\text{O}_5$ ، $\text{Mg}_0.75\text{Ti}_2.25\text{O}_5$ و $\text{Mg}_0.09\text{Ti}_2.91\text{O}_5$ می باشند.

کریستال آناسویت به تدریج در طول فرآیند سرد شدن آهسته توسعه یافته و ساختار آناسویت تثبیت میشود. منیزیم از مواد معدنی جدا میشود و سپس در طول فرآیند سرد شدن آهسته به کریستال آناسویت منتقل میگردد. بنابراین، با کاهش نرخ سرد شدن، مقدار منیزیم در محلول جامد آناسویت به تدریج افزایش می یابد.

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، در نمونه سرباره تیتانیوم ۳ ساختار کریستالی فاز تیتانیوم با نرخ سرد شدن 2 K/min در نهایت به MgTi_2O_5 تبدیل میشود. MgTi_2O_5 ، کرویت نامیده میشود که این نامگذاری توسط KNORRING and COX در سال ۱۹۶۱ صورت گرفته است. در شکل های a و b، ویژگی اصلی پیک کرویت مشهود می باشد





شکل ۲- الگوهای XRD نوع مواد قبل و بعد از عملیات سرد شدن آهسته را نشان می‌دهد. (a) نمونه شماره ۱ (b) نمونه شماره ۲ و (c) نمونه شماره ۳

جدول ۲- نتایج XRD اجزاء فاز تیتانیوم

Sample	Cooling rate/(K·min ⁻¹)	Titanium phase component
No. 1 material	Before cooling	Mg _{0.6} Ti _{2.4} O ₅
	4	MgTi ₂ O ₅
	2	MgTi ₂ O ₅
No. 2 material	Before cooling	Mg _{0.75} Ti _{2.25} O ₅
	4	MgTi ₂ O ₅
	2	MgTi ₂ O ₅
No. 3 material	Before cooling	Mg _{0.09} Ti _{2.91} O ₅
	4	Mg _{0.9} Ti _{2.1} O ₅
	2	MgTi ₂ O ₅

مقدار کم منیزیم در نمونه شماره ۳ اینقدر نیست که باعث شود تمامی کریستال آناسوایت به ساختار کرویت MgTi₂O₅ تبدیل شود و فقط بخشی از کریستال تبدیل خواهند شد. ساختار باقیمانده از نوع Ti₃O₅ است که ناپایدار می باشد. بعنوان یک

نتیجه، باقیمانده کریستالهای آناسوایت در طول فرآیند سرد شدن آهسته اکسید شدند به روتایل TiO_2 . الگوهای XRD در شکل 2c نشان میدهد که پیکهای اصلی مشخص شده از نمونه شماره ۳، آناسوایت هستند. با این حال پیکهای مشخصه اصلی از 2 K/min و 4 K/min روتیل هستند. همچنین برخی از پیکهای مشخصه، کرویت هستند و مقدار کمی از پیکها نیز آاناتاز^۹ هستند. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می گردد، فاز تیتانیوم نمونه شماره ۳، موادی هستند که دارای نرخ سرد شدن 4 K/min می باشند و مواد با نرخ سرد شدن 2 K/min در شکل 2c، به ترتیب:

آناسوایت $\text{Mg}_0.09\text{Ti}_2.91\text{O}_5$ ، آناسوایت $\text{Mg}_0.9\text{Ti}_2.1\text{O}_5$ و کرویت MgTi_2O_5 می باشند.

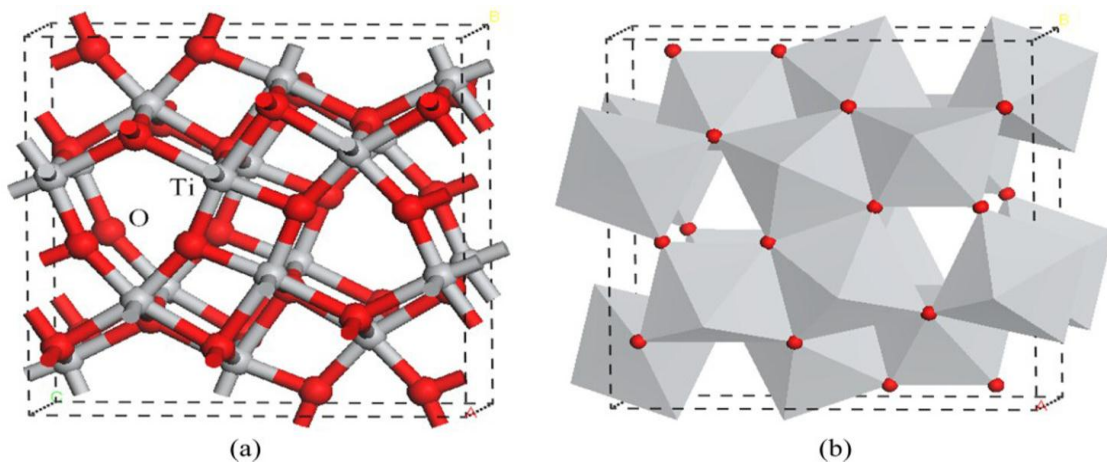
۲.۳ مکانیزم

همانگونه که در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است، با استفاده از نرم افزار Studio 7.0 ساختار کریستالی Ti_3O_5 و MgTi_2O_5 ترسیم شدند. با توجه به شکل ۳، هشت وجهی $[\text{TiO}_6]$ یک ردیف مشخص توسعه یافته در طول محور c توسط اشتراک گذاری سطوح تشکیل میگردد و نیز در امتداد محور b با اشتراک گذاری کنجها. ۶ شعاع هماهنگ کننده به ترتیب عبارتند از: Mg^{2+} و Ti^{3+} و $\text{Ti}^{4+} \rightarrow 0.0720, 0.0670, 0.0605 \text{ nm}$

شعاع 4 هماهنگ کننده O_2^{+} برابر 0.138 nm میباشد. بنابراین:

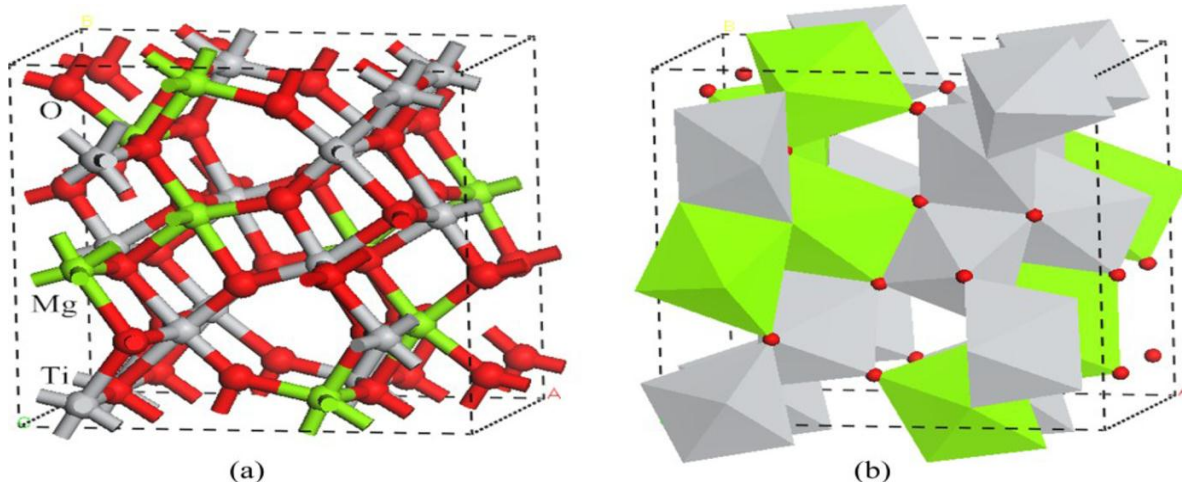
$$r(\text{Ti}^{4+})/r(\text{O}_2^{+})=0.438 \text{ و } r(\text{Mg}^{2+})/r(\text{O}_2^{+})=0.522, r(\text{Ti}^{3+})/r(\text{O}_2^{+})=0.486$$

همه رنجهای هماهنگ کننده هشت وجهی $0.414-0.732$ هستند. در نتیجه وقتی که آن با O_2^{+} آمیخته میشود Ti^{3+} ، Mg^{2+} و Ti^{4+} به آسانی یک هشت وجهی را تشکیل می دهند. در ساختار کریستالی anosovite، O_2^{+} یک هشت وجهی را شکل میدهد و کاتیونها پر میکنند حفره های هشت وجهی را و در نتیجه یک هشت وجهی MO_6 تشکیل میگردد. با توجه به قوانین Pauling، ثبات ساختار یونی با اشتراک گذاری سطوح توسط دو هشت وجهی TiO_6 ، کاهش میاید. وقتی که هشت وجهی TiO_6 مجاور با سطح معمول کاتیونهای نزدیک اشتراک گذاشته می شود، این اثر برای شارژ بالای کاتیونهای Ti^{3+} و Ti^{4+} بزرگتر و کمترین عدد هماهنگ کننده است. بنابراین افزایش دافعه منجر به یک ساختار ناپایدار میگردد. هنگامیکه سرباره تیتانیوم به سرعت سرد می شود، منیزیوم وجود ندارد و زمان کافی برای تغلیظ کریستال anosovite وجود ندارد و این کریستال فقیر با کمترین منیزیوم تشکیل میگردد. (مانند نمونه شماره ۱ و ۳)



شکل ۳- ساختار کریستالی تغییر یافته Ti_3O_5 : مدل ۳ بعدی (a) ball and stick شبکه کریستالی؛ (b) یک هشت وجهی TiO_6

⁹ Anatase



شکل ۴- ساختار کریستالی تغییر یافته $MgTi_2O_5$: (a) مدل ۳ بعدی ball and stick شبکه کریستالی و (b) پک هشت وجهی TiO_6 و MgO_6

وقتیکه سرباره تیتانیوم به آهستگی خنک می شود، کریستال آناسوایت به تدریج رشد می کند و افزایش ثبات پیش بینی می شود. الگوهای XRD نشان می دهد، وقتیکه مقدار موثری از منیزیم برای آناسوایت پیش بینی می شود، آنوقت آناسوایت به کرویت $MgTi_2O_5$ و Ti_3O_5 به TiO_2 تبدیل خواهد شد. بنابراین در طول فرآیند سرد شدن آهسته قسمتی از آناسوایت $Mg_{0.09}Ti_{2.91}O_5$ در نمونه ۳، به ساختار کرویت $MgTi_2O_5$ و بخشی دیگر که اکسید شده بودند نیز بهروتایل TiO_2 تبدیل خواهد شد.

۴. نتیجه گیری

- میزان منیزیم و نرخ سرد شدن، اثر زیادی بر تبدیل فاز تیتانیوم در سرباره تیتانیوم دارد.
- فاز تیتانیوم به طور عمده شامل: $MgTi_2O_5$, $MgnTi_3-nO_5$ ($0 < n < 1$) و روتایل TiO_2 می باشد.
- با استفاده از فرآیند سرد نمودن سریع، فاز تیتانیوم anosovite بوده که فرمول شیمیایی آن $MgnTi_3-nO_5$ ($0 < n < 1$) می باشد.
- وقتیکه فرآیند سرد نمودن آهسته باشد و مقدار منیزیم بالا باشد، آناسوایت تبدیل به ساختار کرویت $MgTi_2O_5$ می شود.
- وقتیکه مقدار منیزیم کم می باشد، بخشی از آن به کرویت $MgTi_2O_5$ تبدیل می شود و مابقی روتایل TiO_2 است.
- با تجزیه و تحلیل ساختار بلوری، تحول فاز تیتانیوم متکی بر تغییرات تثبیت کننده کریستال می باشد.

۶. مراجع

مقاله ارائه شده ترجمه رفرنس زیر می باشد:

1. Wang, Yi-jie, Shu-ming Wen, Qi-cheng Feng, L. I. U. Jian, and Wei-cheng Ren. "Effects of magnesium and cooling rate on titanium phase transformation for production of TiO_2 ." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, no. 9 (2016): 2518-2522.