

## تاثیر دما بر رفتار سینتر کامپوزیت آهن - کاربید تیتانیوم تهیه شده از ماده معدنی ایلمنیت به روش سینتر پلاسما جرقه ای

فرناز رائی<sup>۱</sup>، منصور رضوی<sup>۱\*</sup>، ایمان مباشرپور<sup>۱</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۰۲

**چکیده** کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با ذرات سرامیکی با توجه به خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف از جمله قطعات مقاوم به سایش و ابزار برش دارند. در این پژوهش، کامپوزیت Fe-TiC با استفاده از ماده معدنی ایلمنیت و دوده ساخته شده است. برای ساخت کامپوزیت مورد نظر، مواد اولیه پس از همگن شدن و فعال سازی از طریق آلیاژسازی مکانیکی، به روش سینتر پلاسما جرقه‌ای به صورت هم‌زمان سنتز و سینتر شدند. نمونه‌ها در دماهای ۱۲۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سلسیوس و تحت فشار ۱۰ تا ۳۰ مگاپاسکال در مدت زمان‌های ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تهیه شده‌اند. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. اندازه‌گیری بلورک‌های فازهای تشکیل شده، از طریق روش ویلیامسون-هال و شرر انجام شد. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها نیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت آهن تقویت شده با ذرات کاربید تیتانیوم به‌طور موفقیت آمیزی تولید شده و سازوکار سنتز به صورت تدریجی و نفوذی می‌باشد. دانه‌های آهن و کاربید تیتانیوم دارای توزیع یکنواخت در سراسر نمونه می‌باشند و با وجود زمان‌های سنتز طولانی، ابعاد اجزای کامپوزیت هم‌چنان در اندازه نانومتری باقی مانده که می‌تواند منجر به بهبود خواص مکانیکی گردد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت زمینه فلزی، فروتیک، ایلمنیت، سینتر پلاسما جرقه‌ای.

## The Effect of Temperature on Sintering Behavior of Fe-TiC Composite Prepared from Ilmenite by SPS Method

F. Rasei<sup>1</sup>, M. Razavi<sup>1\*</sup>, I. Mobasherpour<sup>1</sup>, M.R. Rahimipour<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Ceramic, Materials & Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran.

**Abstract** Metal composite reinforced with ceramic particles, due to the desired mechanical and physical properties, are widely used in various fields, including wear-resistant parts and cutting tools. In this study, Fe-TiC composite is made using ilmenite mineral and soot. In order to make the composite, the raw materials after homogenization and activation through mechanical alloying were synthesized and sintered simultaneously by spark plasma sintering. Samples were prepared at temperatures of 1250, 1300 and 1350°C, under pressure of 10 to 30 MPa for 30 to 120 minutes. X-ray diffraction analysis was used to identify phases. Measurements of crystalline size were performed using the Williamson-Hall and Scherrer methods. Morphology and microstructure of the samples were also examined by scanning electron microscopy. The results showed that the iron composite reinforced with carbide titanium particles was successfully produced and the synthesis mechanism was gradual and intrusive. Iron and titanium carbide grains have a uniform distribution throughout the sample, and despite the long synthesis time, the size of grain remain in the nanometric, which can lead to improved mechanical properties.

**Keywords** Metal matrix composite, Ferrotic, Ilmenite, spark plasma sintering.

## ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر نیاز به مواد مهندسی نو که بتواند نیازهای صنعت را رفع کند ضروری به نظر می‌رسد. در این میان کامپوزیت‌ها به خصوص کامپوزیت‌های زمینه فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این مواد علاوه بر داشتن خواص بسیار مطلوب، از قیمت مناسبی برخوردار هستند [۱]. کامپوزیت‌های زمینه فلزی، دسته‌ای از مواد هستند که در آنها، مواد دیگری همچون سرامیک‌ها در زمینه فلزی قرار گرفته‌اند. این مواد دارای خواص مطلوب فلز مانند چقرمگی، توام با خواص برجسته فاز دوم (سرامیک) می‌باشند [۲]. در این میان استفاده از فاز تقویت‌کننده TiC در زمینه آهنی منجر به ایجاد کامپوزیتی با نقطه ذوب بالا، سختی بالا، ترشوندگی و پایداری ترمودینامیکی مناسب می‌شود. با وجود سبک‌تر بودن سایر زمینه‌ها هنوز زمینه آهنی مورد توجه است که علت آن به ارزانی، فراوانی و شناخته بودن این فلز برمی‌گردد [۳]. این کامپوزیت‌ها به علت مقاومت به شوک حرارتی و خواص دما بالای خوب به عنوان جایگزینی مناسب برای کامپوزیت‌های WC-Co در ابزار برش مطرح می‌شوند [۴]. از آنجا که کاربردهای هر ماده براساس خواص آن تعیین می‌شود کامپوزیت Fe-TiC به جهت داشتن سختی، مقاومت به سایش و چقرمگی مناسب به صورت بدنه یا پودر در صنایع مختلف مانند صنایع هوایی، پلاستیک‌سازی، شکل‌دهی گرم و ابزار و قالب کاربرد دارد. یکی از اصلی‌ترین کاربردهای این قطعات، استفاده از آنها به عنوان ابزار برش می‌باشد [۵]. دستیابی به روش‌ها و مواد اولیه مقرون به صرفه برای تولید این کامپوزیت اهمیت ویژه‌ای دارد. ایلمنیت با فرمول شیمیایی  $FeTiO_3$  یکی از مهم‌ترین مواد معدنی است که از لحاظ اقتصادی توجه قابل‌ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. این ماده معدنی مات و کدر بوده که به رنگ‌های سیاه خاکستری حتی قهوه‌ای در معادن مختلفی در سراسر جهان از جمله روسیه، برزیل، کانادا، سریلانکا، نروژ، چین و آفریقای جنوبی موجود است [۶]. در ایران نیز معدنی از این ماده معدنی وجود دارد که بارزترین آنها در کهنوج واقع در استان کرمان و منطقه قره آغاج در استان آذربایجان غربی است. با توجه به کاهش منابع روتایل طبیعی در جهان، اهمیت ایلمنیت به عنوان ماده اولیه جهت

تولید روتایل صنعتی افزایش یافته است [۷].

روش‌های ساخت کامپوزیت‌های Fe-TiC را می‌توان به دو گروه روش‌های پودری و ساخت قطعه تقسیم‌بندی کرد. روش‌های پودری شامل سنتز خودانتشاری دما بالا<sup>۱</sup>، احیای کربوترمال و آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد و روش‌های ساخت قطعه شامل متالورژی پودر، پاشش حرارتی و سینتر با جرقه پلاسما<sup>۲</sup> می‌باشد. SPS یک فرایند سینتر جدید و بسیار سریع است که امکان تولید قطعات از ترکیب‌های مختلف از جمله قطعات فلزی، سرامیک-فلز و کامپوزیت‌ها را فراهم می‌کند. در این روش، تخلیه جرقه‌های پلاسمای ایجاد شده بین ذرات پودر، باعث ایجاد حرارت روی لایه بیرونی ذرات می‌شود. این افزایش حرارت سبب ذوب ناخالصی‌ها روی پوسته شده و این ناخالصی‌ها تحت تاثیر میدان الکتریکی ناشی از پالس‌های جریان الکتریکی همراه با گازهای موجود از میان پودرهای فشرده شده خارج می‌شود. پس از انجام عمل تبخیر، به علت بالا بودن دمای سطحی ذرات، لایه بیرونی در حالت پلاستیک قرار گرفته و تحت تاثیر فشار مکانیکی و ضربه حاصل از جرقه به یکدیگر فشرده می‌شوند [۸]. در این روش با کنترل شرایط فرایند، اعمال نرخ گرمایش بالا و اعمال هم‌زمان فشار، فاز دوم به صورت یکنواخت در فاز زمینه پراکنده شده و پیوندهای قوی بین فاز زمینه و تقویت‌کننده ایجاد می‌شود. علاوه بر این در شرایط مذکور از رشد دانه‌ها نیز جلوگیری به عمل می‌آید [۹]. در این پژوهش، بدنه کامپوزیت آهن- کاربید تیتانیوم با درصد‌های وزنی ۳۷ درصد آهن و ۶۳ درصد کاربید تیتانیوم، با استفاده از روش سینتر با جرقه پلاسما به صورت هم‌زمان سنتز و سینتر گردید. هدف از اجرای این پژوهش پایین آوردن دمای مورد نیاز برای سنتز کامپوزیت و دستیابی به ساختار نانو می‌باشد. نوآوری‌های موجود در این پژوهش شامل استفاده از ماده ارزان‌قیمت کنسانتره معدنی ایلمنیت به عنوان منبع تامین آهن و کاربید تیتانیوم، تحلیل رفتار سینتر کامپوزیت آهن- کاربید تیتانیوم از ماده اولیه ایلمنیت و سنتز و سینتر هم‌زمان کامپوزیت آهن- کاربید تیتانیوم با استفاده از روش SPS می‌باشد.

<sup>1</sup> Self-propagating High temperature Synthesis (SHS)

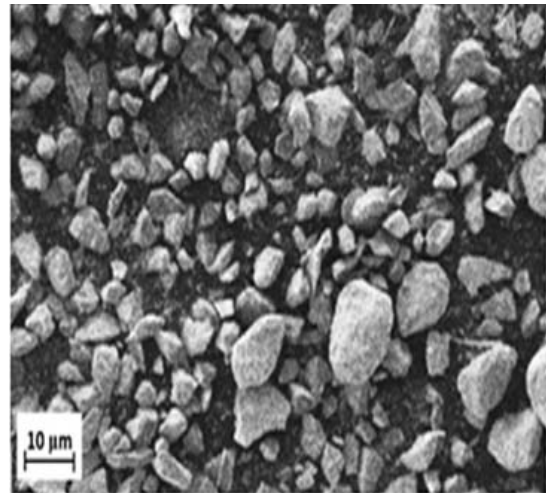
<sup>2</sup> Spark Plasma Sintering (SPS)

## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ایلمنیت با اندازه ذرات کوچکتر از ۱۰۰ میکرون که از معدن کهنوج تهیه شده است و آنالیز شیمیایی و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ آمده است و پودر کربن آمورف با خلوص بیش از ۹۹٪ با اندازه ذرات کمتر از ۰/۵ میکرون می‌باشد.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی ایلمنیت.

ترکیبات	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	سایر
درصد وزنی	۴۷/۴۰	۳۷/۲۱	۱۰/۶۱	۱/۳۳	۱/۲۲	۱/۰۳	۲/۰۰	۱/۱۱	۰/۵۱



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی ایلمنیت مورد استفاده.

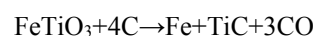
در مرحله بعد مواد اولیه به وسیله آسیاب سیاره‌ای با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ به مدت ۱۰ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در اتمسفر گاز آرگون با هم مخلوط شدند. جم [۱۲] زمان بهینه آسیاب‌کاری را پنج ساعت گزارش کرده و معتقد است زمان‌های بیشتر با وجود کاهش اندازه دانه امکان ایجاد آگلومراسیون و در نتیجه ایجاد تخلخل در نمونه نهایی را افزایش می‌دهد. با این وجود طبق نظر ولهام و همکارانش [۱۰] با وجود اینکه تاثیر آسیاب‌کاری بر اندازه دانه‌ها میزان محدودی است اما انجام آسیاب‌کاری موجب کاهش دمای احیای ایلمنیت نیز می‌گردد. بنابراین با توجه به مجموع شرایط زمان ۱۰ ساعت برای آسیاب‌کاری در پژوهش حاضر کافی و مقرون به صرفه برآورد گردید.

به منظور از بین بردن آگلومره‌ها، مواد آسیاب شده از الک مش ۴۵ عبور داده می‌شود و سپس درون قالب گرافیتی دستگاه SPS به قطر سه سانتی‌متر ریخته می‌شود. برای جلوگیری از تماس پودر با قالب و سنبه‌ها، اطراف قالب با فویل گرافیتی به ضخامت یک میلی‌متر پوشانده می‌شود. هم‌چنین برای جلوگیری از صدمه به سنبه زیرین و بالایی قالب، در هر طرف پنج قرص از فویل گرافیتی قرار می‌گیرد. جهت دستیابی به شرایط بهینه سنتز در فرایند SPS، متغیرهای دما، فشار و مدت زمان نگهداری در دمای بیشینه مورد بررسی قرار می‌گیرد. جدول ۲ شرایط تهیه نمونه‌ها و کدگذاری آنها براساس متغیرهای فرایند را نشان می‌دهد.

جدول ۲. مشخصات نمونه‌ها و نحوه کدگذاری آنها بر اساس دما، مدت زمان نگهداری در دمای بیشینه و فشار.

ردیف	کد نمونه	دمای بیشینه (°C)	زمان نگهداری در دمای بیشینه (min)	فشار (MPa)
۱	S1250-30-10	۱۲۵۰	۳۰	۱۰
۲	S1300-30-10	۱۳۰۰	۳۰	۱۰
۳	S1300-60-10	۱۳۰۰	۶۰	۱۰
۴	S1300-120-10	۱۳۰۰	۱۲۰	۱۰
۵	S1350-120-10	۱۳۵۰	۱۲۰	۱۰
۶	S1350-120-30	۱۳۵۰	۱۲۰	۳۰

رابطه ۱ واکنش احیای ایلمنیت توسط کربن را نشان می‌دهد. بررسی پژوهش‌های صورت گرفته توسط سایر محققان نشان می‌دهد که مقدار کربن مصرفی برای این واکنش باید بیش از مقدار استوکیومتری مذکور در رابطه ۱ باشد [۱۱و۱۰]. بنابراین در پژوهش حاضر مقادیر ایلمنیت، کربن و اسید استتاریک مصرفی به ترتیب ۷۱/۶۳٪، ۲۸/۲۷٪ و ۰/۱٪ وزنی - معادل پنج مول کربن در مقابل یک مول ایلمنیت - اتخاذ گردید. اسید استتاریک به منظور جلوگیری از چسبیدن ذرات به هم و کلوخه شدن آنها در حین آسیاب مورد استفاده قرار می‌گیرد.

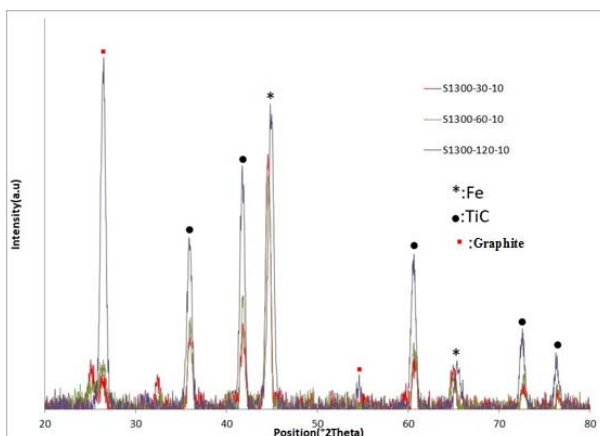


رابطه (۱)

S1300-120-10 و بعد از آن افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است که در واقع نشان از بروز تبلور در کربن آمورف اولیه می‌باشد. شکل ۳ میزان تاثیر مدت زمان نگهداری در دمای بیشینه را بررسی می‌کند.

در شکل ۳ نشان داده شده است که در دمای ۱۳۰۰ درجه، با افزایش زمان احیا شدت پیک‌های آهن و کاربید تیتانیوم افزایش یافته است. همچنین افزایش ناگهانی شدت پیک‌های مربوط به کربن می‌تواند ناشی از بروز تبلور در آن باشد. علاوه بر این در دماهای بالا نفوذ کربن از قالب و ورقه‌های گرافیتی احاطه‌کننده نمونه به درون ساختار رخ می‌دهد. مرتضوی [۱۳] نیز در سینتر نانوکامپوزیت آلومینا-مولیبدن به روش SPS شاهد نفوذ کربن از قالب گرافیتی به درون ترکیب و تشکیل فاز ناخواسته کاربید مولیبدن با فرمول شیمیایی  $Mo_2C$  در کنار فازهای مورد انتظار یعنی مولیبدن و آلومینا بود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه S1350-120-30 و S1250-30-10 در شکل ۴ آورده شده است.

با توجه به این تصویر، نمونه دارای سه نوع فاز عمده می‌باشد که با رنگ‌های سفید، خاکستری و مشکی قابل ملاحظه هستند. آنالیز عنصری این دو نمونه نیز در شکل‌های ۵ و ۶ آمده است.

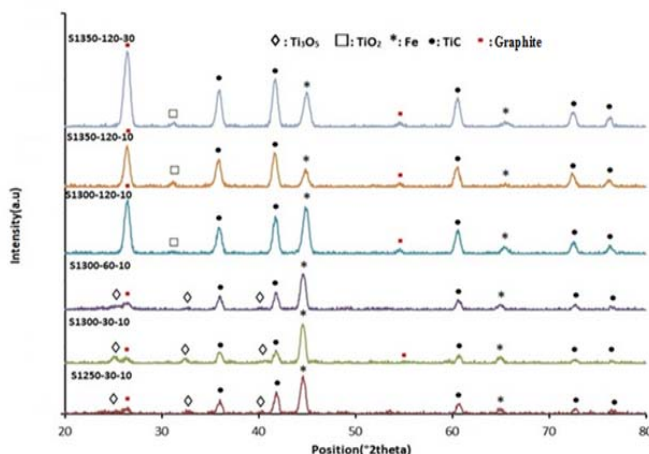


شکل ۳. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس در زمان‌های مختلف احیا.

نیاز است که پس از اتمام فرایند سطوح نمونه‌ها جهت انجام آنالیزهای گوناگون با سمباده نرم ۸۰۰ به صورت خشک به خوبی پولیش شود تا سطوح خارجی از آلودگی ناشی از قالب گرافیتی عاری گردد. به منظور شناسایی فازهای به وجود آمده از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل SIEMENS) با اشعه  $CuK\alpha$  با طول موج  $1.5405 \text{ \AA}$  استفاده گردید. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCANMIRA3-XMU، مورفولوژی فازهای تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در شکل ۲ آمده است.

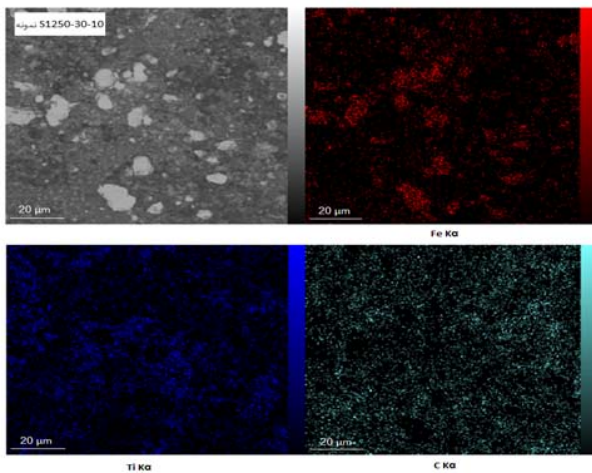


شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها.

همان‌طور که در الگوهای پراش اشعه ایکس دیده می‌شود، در حین فرایند آهن آزاد (فلزی) با کد مرجع ۰۱-۰۸۷-۰۷۲۲ تشکیل شده و تیتانیوم نیز با کربن موجود در ترکیب واکنش کرده و به کاربید تیتانیوم با کد ۰۳-۰۶۵-۰۹۶۶ تبدیل شده است. فاز کربن نیز دارای کد ۰۱-۰۲۶-۱۰۸۰ می‌باشد. همچنین مشخص است که با افزایش دما و زمان نگهداری، شدت پیک‌های مربوط به فاز کاربید تیتانیوم افزایش یافته است و این به معنای پیشروی چشم‌گیر فرایند سنتز می‌باشد و در واقع حاکی از آن است که سازوکار تشکیل کامپوزیت آهن-کاربید تیتانیوم از نوع تدریجی و نفوذی می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های کربن نیز به‌خصوص در نمونه

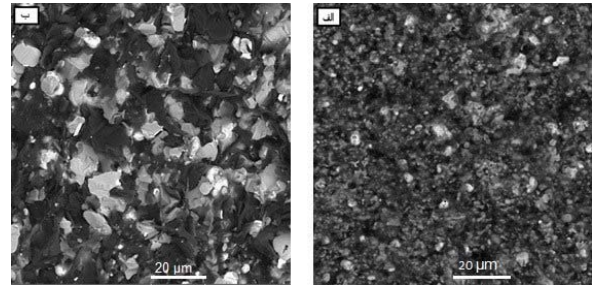


S1250-30-10 شامل ۴۳٫۲۹ درصد و در نمونه S1350-120-30 شامل ۸۱٫۴۷ درصد آهن به همراه مقادیری از کربن و سیلیسیوم می‌باشد لذا فاز سفید رنگ فاز آهن است. فاز خاکستری در نمونه S1250-30-10 شامل ۹۱٫۷۷ درصد تیتانیوم و ۸٫۲۳ درصد کربن و در نمونه S1350-120-30 شامل ۷۳٫۷۱ درصد تیتانیوم و ۲۶٫۲۹ درصد کربن می‌باشد. پس این فاز نیز کاربرد تیتانیوم است. فاز مشکی رنگ نیز در نمونه S1250-30-10 شامل ۹۱٫۸۵ درصد کربن به همراه مقادیری آهن می‌باشد و در نمونه S1350-120-30 این فاز شامل ۱۰۰ درصد کربن است. همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است تاثیر افزایش متغیرهای فرایند بر روی اندازه دانه‌ها به‌طور کامل مشهود است و دانه‌های آهن و کاربرد تیتانیوم در نمونه S1350-120-30 بسیار درشت‌تر از دانه‌های S1250-30-10 می‌باشد. نقشه توزیع عناصر مختلف در دو نمونه S1250-30-10 و S1350-120-30 نیز که در شکل‌های ۷ و ۸ آمده است به‌طور واضح نشان می‌دهد که در نمونه S1350-120-30 جدایش فازهای آهن و کاربرد تیتانیوم به خوبی صورت گرفته و توزیع آنها به صورت یکنواخت می‌باشد و مقادیر زیادی از کربن به صورت واکنش نکرده در نمونه باقی مانده است.

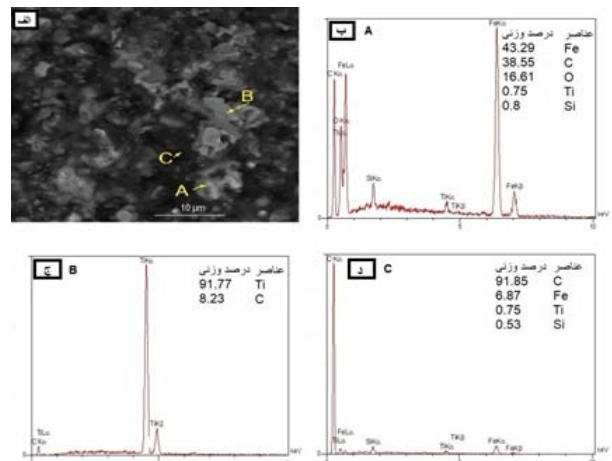


شکل ۷. مورفولوژی و نقشه توزیع عناصر مختلف در نمونه S1250-30-10

طبق پژوهش‌های انجام شده با افزایش دما فرایند احیای ایلمنیت از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ایلمنیت ناپدید می‌شود و  $Ti_3O_5$  و محلول جامد سئودوپروکیت ( $Fe_2TiO_5$ ) ظاهر می‌شوند [۱۴].

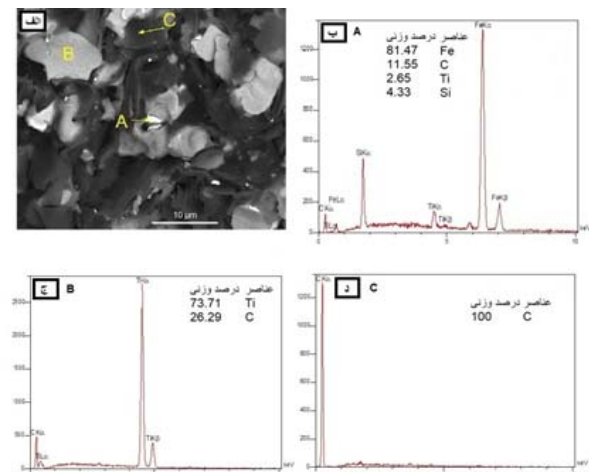


شکل ۴. مورفولوژی (الف) نمونه S1250-30-10 (ب) نمونه S1350-120-30.



شکل ۵. آنالیز عنصری فازهای مختلف نمونه S1250-30-10 (الف)

تصویر FESEM سطح نمونه S1250-30-10 (ب) آنالیز عنصری نقطه A (ج) آنالیز عنصری نقطه B (د) آنالیز عنصری نقطه C.



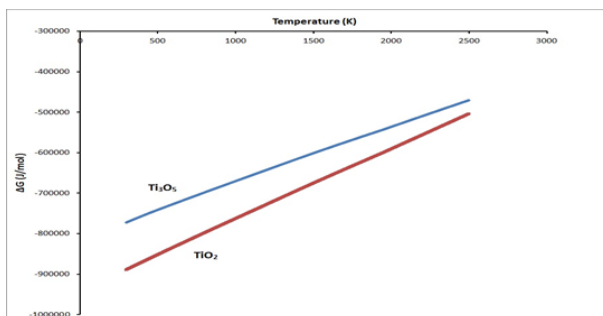
شکل ۶. آنالیز عنصری فازهای مختلف نمونه S1350-120-30

(الف) تصویر FESEM سطح نمونه S1350-120-30 (ب) آنالیز عنصری نقطه A (ج) آنالیز عنصری نقطه B (د) آنالیز عنصری نقطه C.

طبق آنالیز عنصری فاز سفید رنگ در نمونه

S1300-60-10) از بین می‌رود. اما در نمونه‌های S1300-60-10 و بعد از آن فاز  $TiO_2$  مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که این فاز پس از احیای کامل تیتانیوم، با اکسیژن موجود در محیط واکنش کرده و تشکیل شده است. با مقایسه نمودار انرژی آزاد گیبس مربوط به این دو ماده در شکل ۱۰ نیز مشاهده می‌شود که  $TiO_2$  پایداری بیشتری نسبت به  $Ti_3O_5$  دارد.

اندازه بلورک‌ها برای فاز TIC به روش ویلیامسون-هال و برای کربن و آهن به روش شرر به دست آورده شده است. همان‌طور که می‌دانیم روش ویلیامسون-هال از دقت بالاتری نسبت به روش شرر برخوردار است. به خصوص در مواردی که آسیاب‌کاری و آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته باشد در روش ویلیامسون-هال اثر کرنش‌های ایجاد شده در فرایند آسیاب حذف می‌شود و میزان خطا کاهش می‌یابد اما به دلیل اینکه تعداد پیک‌های مستقل کربن و آهن در الگوی پراش به تعداد کافی نبودند اندازه‌گیری به روش ویلیامسون-هال امکان‌پذیر نبود [۱۶]. اندازه بلورک‌ها در جدول ۳ آمده است.



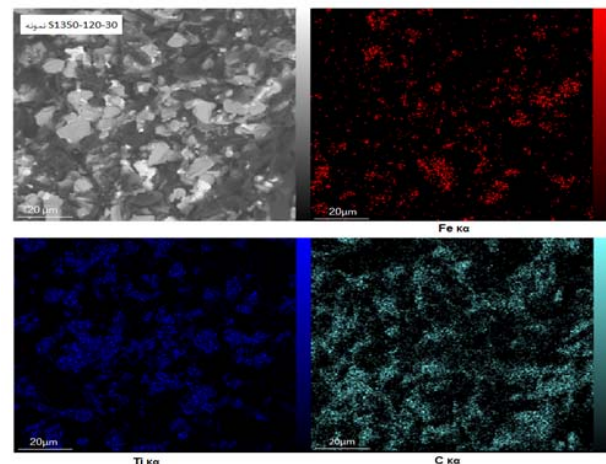
شکل ۱۰. منحنی تغییرات انرژی آزاد گیبس  $TiO_2$  و  $Ti_3O_5$ .

جدول ۳. اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	$D_{Fe}(nm)$	$D_C(nm)$	$D_{Tic}(nm)$
S1250-30-10	۱۳	۹	۲۶
S1300-30-10	۱۴	۱۱	۲۷
S1300-60-10	۱۱	۱۰	۲۰
S1300-120-10	۱۵	۱۲	۱۶
S1350-120-10	۱۴	۱۳	۱۷
S1350-120-30	۱۱	۱۱	۲۳

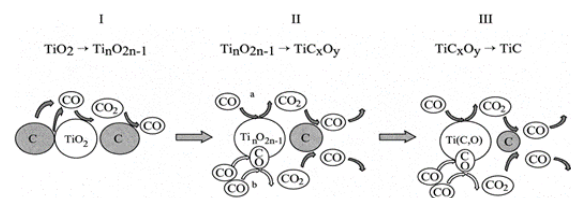
اکسیدهای تیتانیوم نیز به وسیله دوده احیا می‌گردند. شکل ۹ به‌طور شماتیک احیای اکسید تیتانیوم توسط دوده را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۹، این واکنش احیایی شامل سه مرحله می‌باشد. در مرحله اول، CO که در اثر واکنش حالت جامد کربن (دوده) و اکسید تیتانیوم یا تخریب گروه‌های فعال اکسیژنی موجود روی سطح کربن به وجود می‌آید به عنوان عامل احیاگر عمل می‌کند و اکسیدهای ثانویه ( $Ti_nO_{2n-1}$ ) فازهای مگنلی) ایجاد می‌شوند. در مرحله دوم با جایگزینی کربن به جای اکسیژن اکسی کاربیدهای مکعبی ( $TiC_xO_y$ ) به عنوان فاز واسط تشکیل و در مرحله آخر کاربید تیتانیوم تشکیل می‌شود [۱۵]. در این میان با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل ۲،



شکل ۸. مورفولوژی و نقشه توزیع عناصر مختلف در نمونه S1350-120-30.

30



شکل ۹. شماتیک احیای اکسید تیتانیوم توسط دوده و تشکیل کاربید تیتانیوم [۱۵].

فاز میانی شناسایی شده  $Ti_3O_5$  با کد ۴۷۳۳-۰۸۹-۰۱ می‌باشد. این فاز واسط در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (نمونه

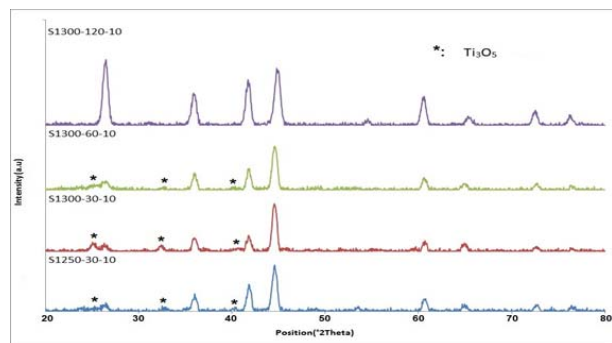
## مراجع

- Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A., Laverina, E.J., Particulate reinforced metal matrix composites-A Review, *Journal of Materials Science*, 1991, 26, 1137-1156.
- Razavi, M., Rahimpour, M.R., Ebadzadeh, T., Razavi Tousi, S.S., Syntheses of Fe-TiC nanocomposite from ilmenite concentrate via microwave heating, *Bulletin of Materials Science*, 2009, 32, 155-160.
- Xiang, D.P., Liu, Y., Tu, M.J., Li, Y.Y., Chen, W.P., Synthesis of nano Ti (C, N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction-nitridation reaction, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27, 111-114.
- Terry, O.S.C.B.S., Dispersion and Reaction of TiC in Liquid Iron Alloys, *Materials Science and Technology*, 1992, 8, 399-405.
- Panchal, J., Vela, T., and Robisch, T., Ferro-TiC metal matrix composites for high performance tooling and engineering applications, *Fabrication of particulates reinforced metal composites*, 1990, 245-260.
- Kaczmar, J., Pietrzak, K., and Włosiński, W., The production and application of metal matrix composite Materials, *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 58-67.
- Chen, Y., "Mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite". *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 1115-1121.
- Prekajski, M., Stojmenovic, M., Sintering and electrical properties of Ce<sub>1-x</sub>BixO<sub>2-δ</sub> solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617, 563-568.
- Lianjun, W., Jianfeng, Z., Wan, J., "Review Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering". *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 39, 103-112.
- Welham, N., A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite, *Minerals Engineering*, 1996, 9, 1189-1200.
۱۱. فیروزبخت علیرضا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "ایجاد پوشش کامپوزیت فروتیک از کنسانتره ایلمنیت به روش پلاسما اسپری"، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۴.
۱۲. جم علیرضا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "سنتر نانوکامپوزیت آهن تقویت شده با ذرات TiC به روش SPS و ارزیابی خواص آن"، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۴.
۱۳. مرتضوی علی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، " بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت آلومینا- مولیبدن سینتر شده با روش SPS"، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۴.
- Ming, W.Y., Zhang-fu, Y., Zhan-cheng, G., Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18, 962-968.
- Berger, L.M., On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, 235-243.
- Williamson G.K. and Hall, W.H., X-ray Line Broadening from filed Aluminum and Wolfram, *Acta Metallurgy*, 1953, 22, 22-31.

با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۶۰ دقیقه نمونه S1300-60-10 نسبت به نمونه قبلی S1300-30-10 با وجود افزایش مدت زمان احیا، اندازه بلورک‌های فاز TiC افزایش نیافته است. اما با توجه به الگوهای پراش نمونه‌ها در شکل ۱۱ با افزایش دما و زمان احیا و با انرژی حاصل از آن شدت پیک‌های فاز میانی Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> کاهش یافته است و این به معنی آن است که انرژی وارد شده در اثر نگهداری در دمای بیشینه صرف واکنش‌های فاز میانی و مصرف شدن آن گردیده است تا اینکه در نمونه S1300-120-10 دیگر فاز Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> وجود ندارد. با مقایسه نمونه‌های S1300-120-10 و S1350-120-10 مشاهده می‌گردد که اندازه بلورک‌های TiC در این مرحله نیز افزایش نیافته است. این اتفاق می‌تواند به این دلیل باشد که انرژی اعمالی صرف تشکیل بلورک‌های جدید TiC و ایجاد پیوند میان ذرات آهن و کاربید تیتانیوم شده است. اندازه‌های به‌دست آمده در جدول ۳ برای بلورک‌های کربن و آهن نیز منطقی به نظر می‌رسد و مقادیر آنها بسیار نزدیک به هم است.

## ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که واکنش سنتز کامپوزیت Fe-TiC موفقیت‌آمیز بود و دانه‌های آهن و کاربید تیتانیوم با توزیعی یکنواخت در سراسر نمونه بهینه تشکیل شده‌اند. سازوکار تشکیل کامپوزیت Fe-TiC از نوع نفوذی و تدریجی می‌باشد و در شرایط SPS علاوه بر دما، مدت زمان نگهداری در دمای بیشینه نیز تاثیر بسزایی در فرایند سنتز دارد. با وجود زمان‌های سنتز نسبتاً طولانی، اعمال فشار در SPS مانع از رشد افراطی دانه‌ها گردیده است و اندازه دانه‌ها در مقیاس نانومتر می‌باشد.



شکل ۱۱. مقایسه روند تغییرات فاز Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (شناسایی فازی سایر پیک‌ها در

شکل ۳ آورده شده است).