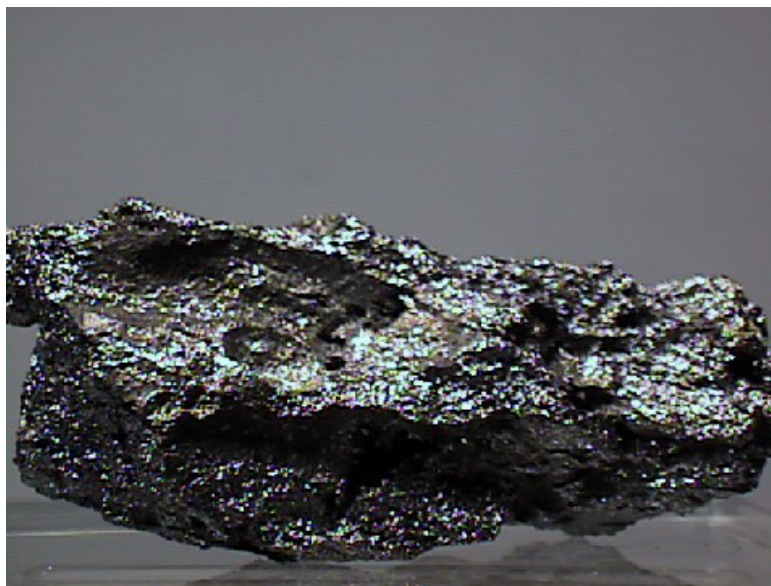


در اوج پرواز کنید با "تیتانیوم"

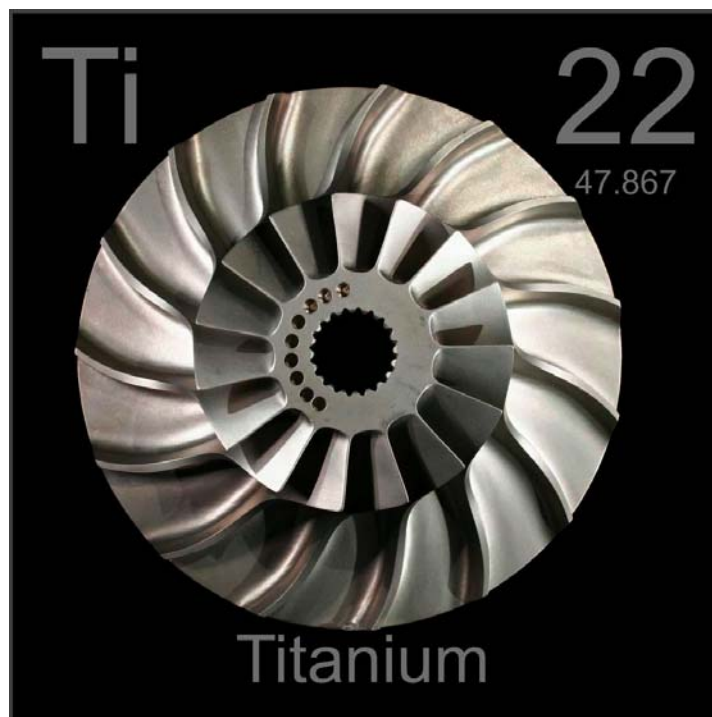
مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

تیتانیوم عضوی از گروه چهارم جدول تناوبی است. این عنصر به شکل مخلوطی از پنج ایزوتوپ پایدار با اعداد جرمی ۴۶، ۴۷، ۴۸، ۴۹ و ۵۰ در طبیعت وجود دارد که از این میان، ایزوتوپ ۴۸ با فراوانی ۷۳/۴۳٪ فراوان ترین ایزوتوپ این عنصر محسوب می گردد.



شکل ۱. سنگ تیتانیوم معدنی

تیتانیوم خالص، یک فلز داکتیل با رنگ نقره ای مایل به سفید و نقطه ذوب $3500 - 1668^{\circ}\text{C}$ است. شعاع اتمی آن 0.145 نانومتر برای عدد کوئوردیناسیون شش در شبکه کریستالی است. تیتانیوم آلفا (α) ساختار هگزاگونال از نوع منیزیمی داشته و تا حدی در امتداد محور C متراکم است. این عنصر در دمای $882/5^{\circ}\text{C}$ به ساختار کریستالی bcc متعلق به فاز (β) تبدیل می گردد. حضور عناصر بین نشین اکسیژن، نیتروژن، و کربن، کمی کشیدگی در امتداد محور a تیتانیوم آلفا ایجاد می کند که این کشیدگی در امتداد محور C بیشتر خواهد بود. از میان عناصر بین نشین، کربن بیشترین تأثیر و هیدروژن کمترین تأثیر را بر کریستال تیتانیوم آلفا دارد. تأثیر عناصری که کریستال های مخلوط جانشینی تشکیل می دهند بر ثوابت شبکه تیتانیوم متغیر است. چگالی تیتانیوم خالص تجاری 4.51 g.cm^{-3} ، مقاومت الکتریکی آن در دمای اتاق $42 \mu\Omega.\text{cm}$ ، و مدول الاستیک آن در دمای اتاق بین 100 تا 110 GPa است.

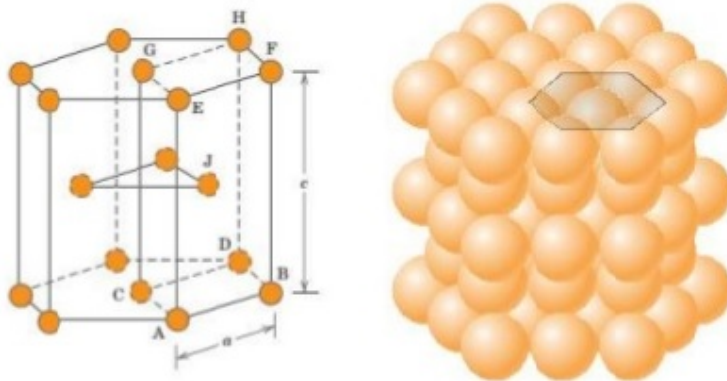


شکل ۲ عنصر تیتانیوم

خواص فیزیکی

بسیاری از خواص تیتانیوم در یک دمای ثابت بسته به شرایط فلز (درصد خلوص، عناصر آلیاژی، پیش- عملیات حرارتی و مکانیکی) متفاوت خواهند بود. تغییر در خواصی مانند هدایت حرارتی و الکتریکی و رفتار پلاستیکی، ناشی از عیوب کریستالی است. کار سرد با تشکیل نابجایی سبب افزایش سختی و استحکام شده و با تشکیل حفره در شبکه کریستالی، مدول الاستیک و هدایت

الکتریکی را افزایش می دهد. با یک فرایند آنیل در محدوده دمایی بازیابی (300°C - 500°C) و در محدوده دمایی تبلور مجدد (500°C - 800°C)، این خواص به مقادیر اولیه خود باز می گردند. مدول الاستیک و الاستیسیته برشی نیز به عملیات حرارتی بستگی دارند. حضور عناصر خارجی، حتی با غلظت کم، اغلب تأثیر زیادی بر خواص تیتانیوم خواهد داشت. در طور کلی، مقاومت الکتریکی، سختی و استحکام با کاهش خلوص افزایش پیدا می کنند.



شکل ۳ ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده در تیتانیوم

خواص مکانیکی

تیتانیوم بسیار خالص (همان تیتانیوم یدیدی و الکترولیزی) به دلیل تمایل زیاد فلز به جذب گازهای اتمسفری، حاوی درصد ناچیزی از عناصر دیگر است. با افزایش دما از دمای اتاق، استحکام کاهش پیدا کرده و در دمای 200°C به نصف می رسد، در حالیکه کرنش شکست تقریباً ثابت باقی می ماند. افزایش اندازه دانه، استحکام کششی و استحکام تسلیم را کم می کند، اما الانگیشن و کاهش سطح در شکست را افزایش می دهد. استحکام کششی تیتانیوم یدیدی 230 MPa و استحکام تسلیم آن $121/5\text{ MPa}$ است.

با افزایش درصد اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن در تیتانیوم خالص تجاری، استحکام بیشتر شده و چقرمگی کم می شود. اکسیژن تنها عنصری است که با هدف افزایش استحکام به تیتانیوم اضافه شده و سایر عناصر به اضافه آهن و کربن به شکل ناخواسته و در غالب ناخالصی در حین تولید به فلز وارد می شوند.

فلز درجه یک، نرم ترین نوع تیتانیوم خالص تجاری است و خواص کار سرد عالی دارد. این نوع تیتانیوم جهت کشش عمیق، روکش کاری رآکتورهای فولادی و به عنوان پوشش برای اجزایی که نیاز به مقاومت خوردگی خوب دارند ولی استحکام بالا مورد نیاز نیست و همچنین در تکنولوژی الکترونیک مورد استفاده قرار می گیرد. تیتانیوم درجه دو پرمصرف ترین نوع تیتانیوم خالص تجاری است. این ماده خواص کار سرد خوبی داشته و در قطعات باربری تا دمای حدود 250°C نیز می تواند بکار برده شود. تیتانیوم درجه ۳ تقریباً به طور انحصاری در سوپاپ های فشار کاربرد دارد.

خواص کار سرد این نوع تیتانیوم در حد قابل قبولی است. تیتانیوم درجه ۴ از بالاترین استحکام برخوردار بوده و در تولید بست ها و صنعت هواپیماسازی استفاده می شود. استحکام کششی دما بالای تمامی انواع تیتانیوم خالص تجاری با افزایش دما به سرعت افت می کند. با توجه به اینکه تیتانیوم تحت تنش به مدت طولانی حتی در دمای اتاق نیز دچار خزش می شود، استحکام دما بالا در بازه های زمانی صد هزار ساعتی به میزان قابل توجهی کمتر از بازه های کوتاه تر است. این بازه های زمانی صد هزار ساعتی به طور خاص در سوپاپ های فشار شیمیایی مورد نیازند. استفاده از تیتانیوم درجه یک برای سوپاپ های فشار توصیه نمی شود. علاوه بر خواص استحکامی پایه ای فلز که توسط تست های مخرب و استحکام خزشی که با تست بارگذاری استاتیک طولانی مدت تعیین می شوند، استحکام خستگی (یا همان مقاومت به تنش متناوب) نیز حائز اهمیت است. این استحکام برای تیتانیوم بین ۵۰ تا ۷۵٪ استحکام کششی نهایی است. کار سرد (با تغییر شکل ۹۰-۸۰٪) استحکام کششی تیتانیوم را دو برابر می کند و الانگیشن و کاهش سطح در شکست را حدود ۵۰٪ کاهش می دهد.



شکل ۴ میله های تیتانیومی

خواص خوردگی

مقاومت به خوردگی فلز تیتانیوم ناشی از تشکیل یک فیلم سطحی نازک، متراکم، پایدار و چسبنده اکسیدی است که در صورت حضور اکسیژن در محیط، بلافاصله بعد از آسیب مکانیکی مجدداً ساخته می شود. مقاومت به خوردگی تیتانیوم در محیطهای قلیایی قوی کمتر است. لایه اکسیدی مقاوم به خوردگی در یک محیط کاملاً عاری از آب، مثل کلر خشک، اکسیژن خشک و اسید نیتریک جوشان قرمز، و محیطهای احیاکننده خورنده، از بین می رود. در محلول های آبی

خنثی، مخصوصاً در حضور یون های کلریدی، نفوذ موضعی لایه غیر فعال (پسیو) می تواند سبب حفره دار شدن و خوردگی شکافی شود.

Corrosion Test in Salt Water



شکل ۵ مقایسه مقاومت خوردگی تیتانیوم با استنلس استیل

غیر فعال (پسیو) شدن

در یک محیط خورنده، پتانسیل الکترودی سطح تیتانیوم با زمان کاهش می یابد. پتانسیل غیر فعال شدن حدود $0/2 - 0/5$ است. با افزایش غلظت و دما، چگالی جریان غیر فعال شدن در بازه غیر فعال افزایش یافته و پتانسیل غیر فعال شدن ثابت باقی می ماند. بنابراین اتلاف ناشی از خوردگی در بازه غیر فعال افزایش پیدا می کند. افزودن مقادیر کمی یون های فلزی اکسیدکننده مانند Pt^{3+} , Au^{3+} , Cr^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} باعث غیر فعال شدن تیتانیوم در محیط احیاکننده می شود. با افزایش دما و غلظت اسید، غلظت بازدارنده های لازم برای غیر فعال شدن افزایش پیدا می کند. آندکاری پوشش را مستحکم نموده و تحلیل آنها در شرایط احیایی را کاهش می دهد. خواص خوردگی مواد پایه تیتانیومی اغلب با افزودن حداقل $0/15$ درصد پالادیم به آلیاژ بهبود پیدا می کند بدون اینکه خواص استحکامی ماده دچار تغییر شود. به همین ترتیب، افزودن مقادیر اندکی (کمتر از یک درصد) فلزات نجیب سبب بهبود خواص خوردگی تیتانیوم خواهد شد. بهبود همزمان خواص خوردگی و استحکامی تیتانیوم با افزودن مثلاً $0/8$ ٪ نیکل و $0/3$ درصد مولیبدن امکان پذیر است.

کاربردهای آلیاژی

اصلی ترین مزایای تیتانیوم در کاربردهای متنوع مهندسی عبارتند از استحکام ویژه بالا، استحکام دما بالا در یک محدوده دمایی وسیع، و مقاومت به خوردگی در اغلب محیطهای خورنده.

تیتانیوم مورد استفاده در صنایع معمولاً از نوع آلیاژی است که استحکام مکانیکی بیشتری، استحکام دما بالای بیشتر و خواص سودمند دیگری نسبت به تیتانیوم خالص دارد. آلیاژهای تیتانیوم در دماهای بسیار پایین تا محدوده دمایی $500-600^{\circ}\text{C}$ بیشترین کاربرد را دارند. یکی از مواردی که در توسعه آلیاژهای تیتانیوم جدید مورد توجه قرار دارد، درصد آلیاژسازی است. آلیاژسازی، استحکام آلیاژها را افزایش می‌دهد؛ اما سبب افت داکتیلیته می‌شود. عناصر آلیاژی مورد استفاده در تیتانیوم را می‌توان به دو گروه عمده پایدارسازهای آلفا و پایدارسازهای بتا تقسیم‌بندی نمود. پایدارسازهای آلفا، دمایی را که در آن فاز آلفا پایدار است افزایش می‌دهند. از طرف دیگر، پایدارسازهای بتا، باعث پایداری فاز بتا در دماهای پایین‌تر می‌شوند.



شکل ۶ کاربرد تیتانیوم در صنایع هوایی

آلیاژ آلفا-بتای Ti-6Al-4V در حالت آنیل‌شده استحکام خود را از منابع مختلفی تأمین می‌کند؛ منبع اصلی، آلیاژسازی با عناصر محلول جامد بین‌نشین و جانشین در هر دو فاز آلفا و بتا است. اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، و کربن عناصر بین‌نشین هستند که به طور کلی استحکام را افزایش و داکتیلیته را کاهش می‌دهند. آلیاژ Ti-6Al-4V از لحاظ دمایی کاربردی محدودیت دارد و همین امر کاربرد آن را به دمای حدود 400°C محدود می‌کند و برای کاربردهای دما بالا باید از آلیاژ دیگری (به عنوان مثال $\text{Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo+Si}$) استفاده شود. آلیاژ Ti-6Al-4V نوردی به طور گسترده‌ای در موتور توربین و اسکلت هواپیما بکار می‌رود. اجزای موتور شامل پره‌ها، دیسک‌ها، و چرخ‌ها هستند. با توجه به اینکه پره و دیسک فن در دماهای پایین کار می‌کنند، معمولاً

از جنس $Ti-6Al-4V$ ساخته می‌شوند. بعلاوه، دیسکها و پره‌های ۴ تا ۵ طبقه اول کمپرسور (فشار پایین) نیز می‌توانند از این آلیاژ تولید شوند. سایر کاربردهای آلیاژ $Ti-6Al-4V$ عبارتند از تسلیحات، تجهیزات امواج صوتی، هیدروفویل، سوپاپهای توپی آب دریا برای زیردریایی هسته‌ای، توپی‌های روتور هلی کوپتر، بدنه موشک، محفظه حسگرهای نوری، و نیز در اتومبیل‌های مسابقه برای تولید قطعات چرخان مثل سوپاپها، فنر سوپاپ، و میله‌های اتصال‌دهنده.

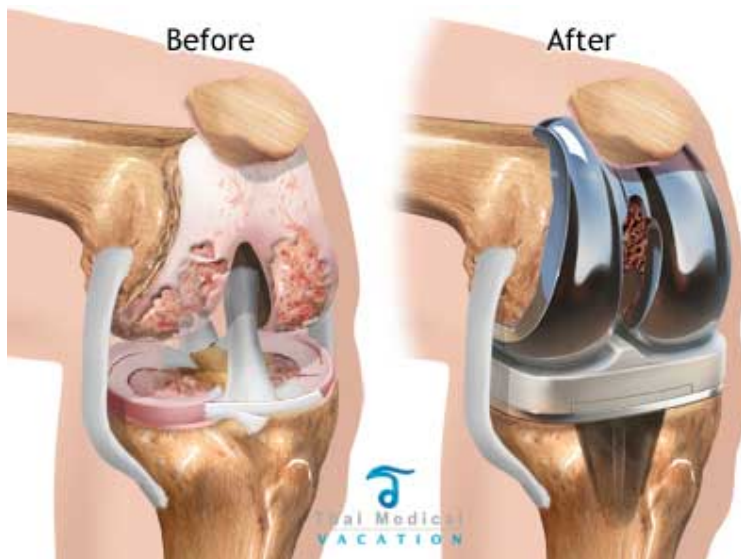


شکل ۷ کاربرد تیتانیوم در خودرو

آلیاژ $Ti-6Al-4V$ نوردی با توجه به مدول کم، استحکام کششی و خستگی مناسب، و سازگاری بیولوژیکی در کاربردهای پزشکی به عنوان اجزای استخوانی کاشته شده در بدن، مثل زانو، لگن، انگشت، فک و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربرد پزشکی انواع ریختگی این آلیاژ محدود است. دو آلیاژ آلفا - بتای پر استحکام، $Ti-6Al-6V-2Sn$ و $Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo$ ، به ترتیب در بدنه هواپیما و موتورهای جت مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر دوی این آلیاژها مستحکم‌تر از $Ti-6Al-4V$ بوده و راحت‌تر عملیات حرارتی می‌شوند. این ویژگی‌ها ناشی از استحکام‌بخشی محلول جامد توسط قلع و زیرکونیوم (که تأثیر نسبتاً کمی بر دمای استحاله دارند) و مقادیر بیشتر فاز بتا در این آلیاژها است که از حضور درصد بیشتری وانادیم و مولیبدن ایجاد می‌شود. (هر دو عنصر وانادیم و مولیبدن، پایدارسازهای بتا هستند). آلیاژ $Ti-6Al-6V-2Sn$ حاوی حداکثر ۱/۴ درصد وزنی مجموع پایدارسازهای بتای مس و آهن است که استحکام و پاسخ به پیرسازی را افزایش می‌دهند. آلیاژ $Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo$ ، نه تنها در دماهای پایین، بلکه در دماهای نسبتاً بالا در محدوده $425^{\circ}C$ تا $480^{\circ}C$ نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آلیاژ استحکام کششی بالا و مقاومت به خزش مناسبی دارد.

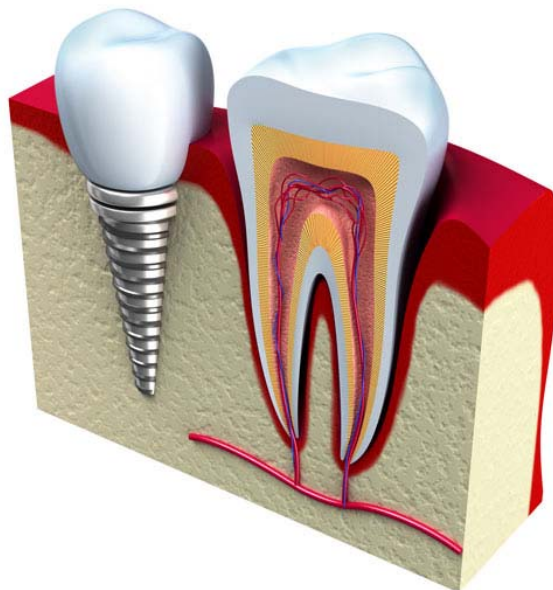
آلیاژ $Ti-8Al-1Mo-1V$ در دسته آلیاژهای نزدیک به آلفا قرار می‌گیرد. این آلیاژ بالاترین مدول و پایین‌ترین چگالی را در میان تمامی آلیاژهای تیتانیوم تجاری داراست. آلیاژ $Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si$ یکی از مقاوم‌ترین آلیاژهای تیتانیوم در برابر خزش است و ترکیب بسیار مناسبی از

استحکام کششی، استحکام خزشی، چقرمگی و پایداری دمایی بالا برای کاربری طولانی مدت تا دمای ۴۲۵ °C دارد.



شکل ۸ کاربرد تیتانیوم در پزشکی

هیچ نوع آلیاژ تک فاز بتایی وجود ندارد که کاربردی به گستردگی آلیاژ Ti-6Al-4V داشته باشد. در نتیجه، یک سری آلیاژهای بتای خاص به این دلیل مورد استفاده قرار می گیرند که خواص آنها برای یک کاربرد خاص مناسب است. به طور کلی، آلیاژهای بتا برای قابلیت کارپذیری، مقاومت به خوردگی، و قابلیت عملیات حرارتی مقاطع ضخیم تر نسبت به آلیاژهای آلفا-بتا بکاربرده می شوند. آلیاژهای بتا و آلفا-بتای غنی از بتا، امکان بدست آوردن ترکیب مناسبی از خواص استحکام و چقرمگی را برای یک کاربرد خاص فراهم می آورند. بدین معنی که استحکام متوسط با چقرمگی بالا یا استحکام بالا با چقرمگی متوسط قابل دستیابی است. چنین شرایطی عموماً در سایر انواع آلیاژهای تیتانیوم ممکن نیست؛ زیرا در محدوده وسیع قابل عملیات حرارتی نیستند. بعلاوه آلیاژهای بتا تمایل دارند که چگالی بالاتر و مدول الاستیک کمتری نسبت به آلیاژهای آلفا و آلفا-بتا داشته باشند. آلیاژهای بتا شامل Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo و Ti-10V-2Fe-3Al به ترتیب در ساخت فنر و سازه های هوایی کاربرد دارند. آلیاژ Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al قابل تولید به صورت نوار ورق بوده و قابل شکل دهی و جوشکاری مناسبی دارد و از سختی پذیری خوبی نیز برخوردار است. آلیاژ Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si نیز مقاوم به اکسیداسیون بوده و به عنوان ماده زمینه برای کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرد.



شکل ۹ کاربرد تیتانیوم در پزشکی

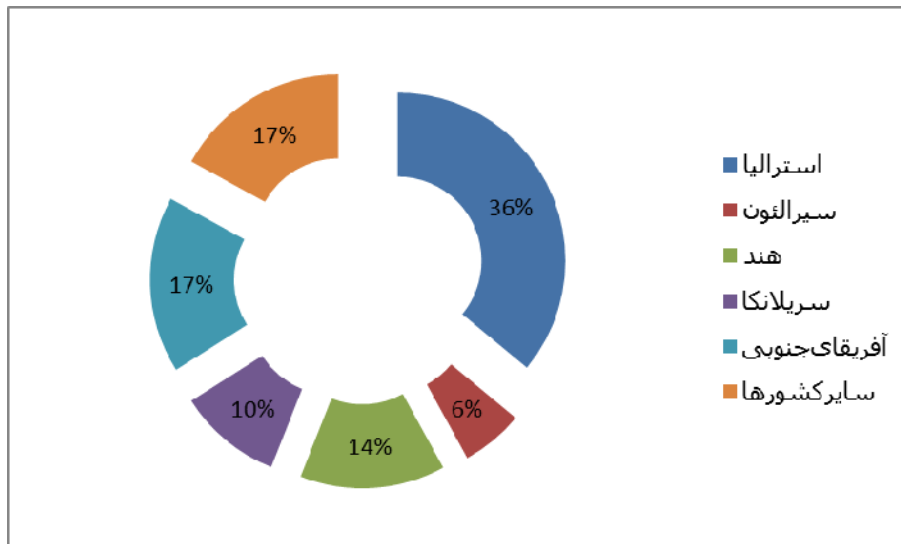
فراوانی

پراکندگی و فراوانی تیتانیوم در پوسته زمین نسبتاً زیاد است. غلظت این عنصر در پوسته زمین به طور متوسط ۰/۶ درصد تخمین زده شده و از لحاظ وفور بعد از اکسیژن، سیلیسیم، آلومینیم، آهن، منیزیم، کلسیم، سدیم، و پتاسیم در رده نهم جای دارد. مقدار تیتانیوم حدود یک بیستم آلومینیم و یک دهم آهن بوده و از نظر فراوانی مشابه کربن، گوگرد یا فسفر است. بعلاوه، تیتانیوم فراوانی بیشتری نسبت به مجموع تمام فلزات دیگر دارد.

با توجه به اینکه شعاع یونی تیتانیوم نزدیک به برخی عناصر معمول دیگر، مانند Al^{3+} ، Fe^{3+} و Mg^{2+} دارد، اغلب کانی ها، سنگ ها و خاک ها مقادیر کمی تیتانیوم دارند. بیشتر کانی های تیتانیوم حاوی حداقل ۱ درصد تیتانیوم، که بیش از ۸۷ گونه اند، در تعداد محدودی از مناطق یافت می شوند.

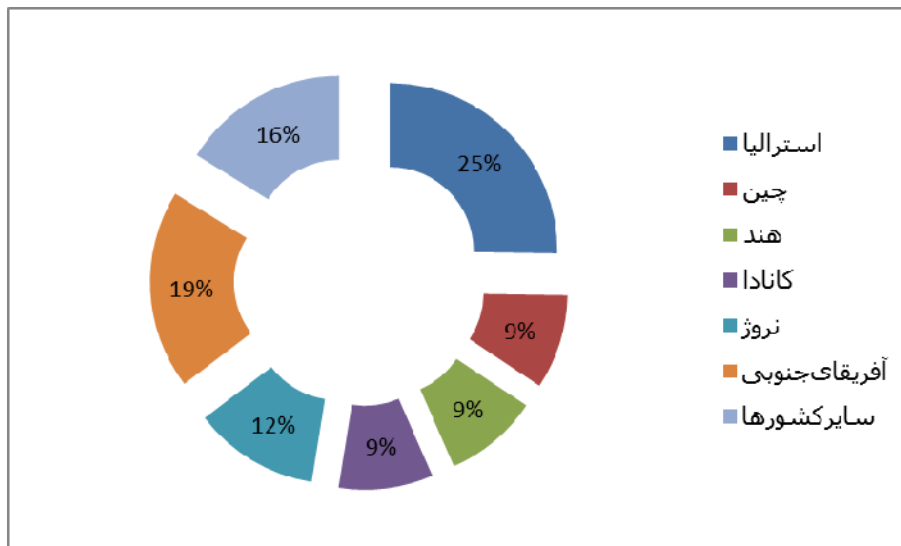
تیتانیوم اولیه در سنگ های آذرین وجود دارد و جزء اسیدی ماگماهای بازی و جزء بازی ماگماهای اسیدی را تشکیل می دهد. در حالت اول، تیتانیوم به صورت تیتانات در کانی وجود دارد که از مهم ترین انواع آن می توان ایلمنیت ($FeTiO_3$) و پروسکیت ($CaTiO_3$) را نام برد. در حالت دوم، ترکیبات اکسیدیک تیتانیوم و فازهای میانی وجود دارند. نمونه ای از این ترکیبات میانی در سیلیکات ها دیده می شود که در آنها تیتانیوم اساساً به عنوان یک عنصر بازی و گاهی نیز به عنوان جانشین عنصر سیلیسیم حضور دارد. یکی از این فازها تیتانیت (اسفن)، $CaTi(SiO_4)O$ ، است که یک ماده متداول در سنگ های ماگمایی محسوب می گردد. تمامی فازهای میانی در سنگ های تیتانیوم دار متامورف هم وجود دارند. دو نوع فاز آناتیز و بروکیت به طور انحصاری در ذخایر متامورفی تشکیل می شوند.

ذخایر ثانویه تیتانیوم شامل ایلمنیت های پلاسری و ماسه ای است که به صورت گسترده توزیع شده و اغلب در مناطق ساحلی بروز می کنند. منابع اکسید تیتانیوم (TiO_2) در خاک رس نیز نمونه های دیگری از این ذخایر ثانویه هستند. ایلمنیت، ماده اولیه اصلی برای رنگدانه های اکسید تیتانیومی است.



شکل ۱۰ ذخایر جهانی روتیل (حاوی ۴۳ میلیون تن دی اکسید تیتانیوم).

مهم ترین کانی های تیتانیوم، آناتیز (TiO_2)؛ ایلمنیت ($FeTiO_3$) که تا ۵۳ درصد TiO_2 دارد و محصول کم- آهن حاصل از هوازدگی آن، لکوزین؛ پروسکیت ($CaTiO_3$)؛ روتیل (TiO_2)؛ و اسفن $CaTi(SiO_4)O$ است. از میان این کانی ها، تنها ایلمنیت، لکوزین و روتیل، به دلیل فراوری آسان، از نظر اقتصادی حائز اهمیتند.



شکل ۱۱ ذخایر جهانی ایلمنیت (حاوی ۳۲۷ میلیون تن دی اکسید تیتانیوم).

بهترین ماده معدنی جهت استحصال تیتانیوم و ترکیبات آن روتیل است که با وجود فراوانی کمتر نسبت به ایلمنیت، اکسید تیتانیوم بیشتری در خود دارد. روتیل غنی به طور طبیعی رنگی قهوه ای تا سیاه دارد و حاوی ۹۷-۹۰٪ اکسید تیتانیوم همراه با ناخالصی هایی مثل اکسید سیلیسیم، اکسیدهای آهن، وانادیم، نایوبیوم، و تانتالوم و درصد ناچیزی از ترکیبات مولیبدن، قلع و کروم است. اصلی ترین ذخایر روتیل در جنوب شرقی نروژ (آلبایت با ۲۵٪ روتیل) و ایالات متحده وجود دارد. ذخایر ثانویه پلاسری که حائز اهمیت بیشتری هستند در برزیل، کامرون، و ایالات متحده و نوع ماسه ای در سواحل استرالیا، ایالات متحده و آفریقای جنوبی یافت می گردند. تمامی روتیل و دو سوم المنیت از ذخایر پلاسری و ماسه ای استحصال شده و بقیه المنیت از تیتانومگنتیت ها و تیتانوهما تیت ها بدست می آید.

ذخایر ساحلی و شنی روتیل دار در صورت داشتن بیش از ۰/۳ درصد اکسید تیتانیوم قابل بهره برداری هستند. اکسید تیتانیوم موجود در ماسه های ایلمنیت به درجه هواز دگی ماسه بستگی دارد. بزرگترین منابع ایلمنیت در آفریقای جنوبی، هند، ایالات متحده، کانادا، نروژ، استرالیا، اوکراین، روسیه و قزاقستان وجود دارد و بزرگترین منبع روتیل در برزیل یافت می شود.

دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به طور طبیعی در روتیل، آناتیز، و بروکیت وجود دارد. روتیل و آناتیز به طور صنعتی در مقادیر زیاد تولید شده و به عنوان رنگدانه و کاتالیست و همچنین در تولید مواد سرامیکی مورد استفاده قرار می گیرند. دی اکسید تیتانیوم به عنوان رنگدانه سفید از اهمیت خاصی برخوردار است.

برخی از محصولات صنعتی از دی اکسید تیتانیوم با خواص مشخص برای یک کاربرد خاص استفاده می کنند. انواعی از دی اکسیدهای تیتانیوم با مساحت سطح ویژه بالا، اندازه ذره کوچک، و واکنش پذیری بسیار بالا، برای این منظور مناسبند.

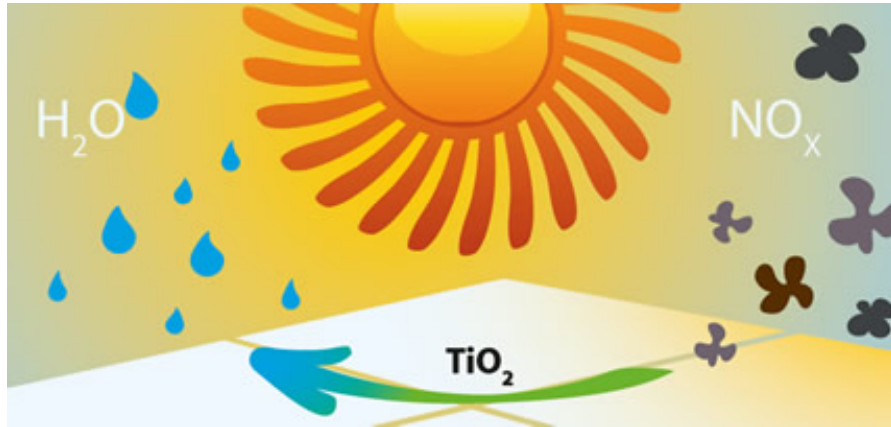
کاربردهای الکتروسرامیکی

تیتانات های تولید شده توسط هیدرولیسات های دی اکسید تیتانیوم خالص در خازن ها و مواد پیزوالکتریک کاربرد دارند. انتظار می رود که تعیین دقیق تر خواص دی اکسید تیتانیوم مصرفی در این کاربردها، از جمله خلوص، واکنش پذیری، و خواص زینترینگ، ضروری باشد.

کاربردهای کاتالیستی

اصلی ترین کاربرد دی اکسید تیتانیوم در ساخت کاتالیست برای جداسازی اکسیدهای نیتروژن از گازهای زاید صنایع و تأسیسات نیروگاهی است. اکسیدهای نیتروژن در گازهای زاید با آمونیاک و در حضور اکسیژن روی کاتالیست واکنش داده و نیتروژن و آب تولید می کنند که نوعی واکنش احیای انتخابی کاتالیستی محسوب می شود. کاتالیست ها، علاوه بر TiO_2 ، معمولاً حاوی حدود ۱۰ درصد اکسید تنگستن و ۱ درصد V_2O_5 بوده و به یک شکل لانه زنبوری اکسترود می شوند. دی

اکسید تیتانیوم مورد استفاده در کاتالیست باید از خواص دقیقی از لحاظ درجه خلوص، اندازه ذره، و تخلخل، برخوردار باشد تا از دستیابی به اکتیویته کاتالیزوری مطلوب اطمینان حاصل شود.



شکل ۱۲ کاربرد کاتالیستی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم شفاف

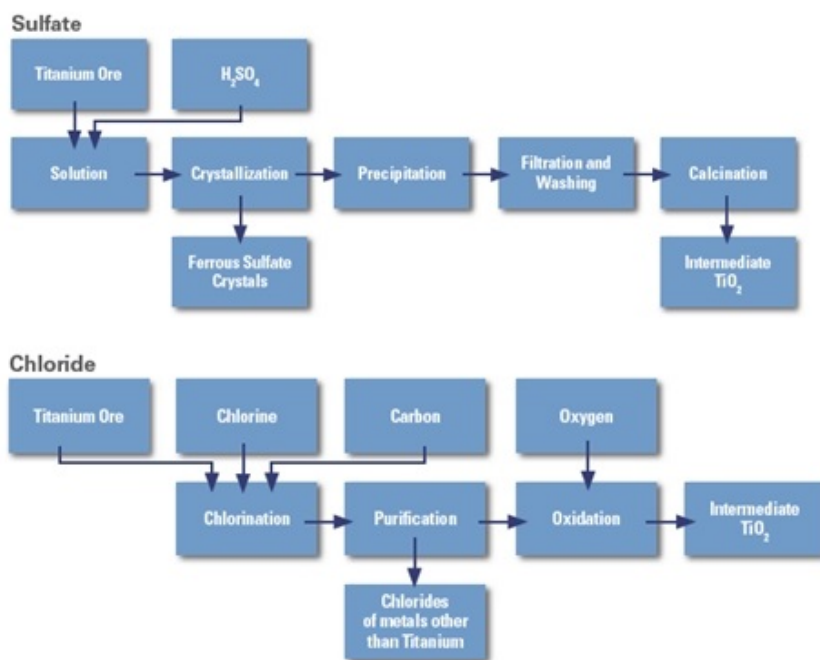
دی اکسید تیتانیوم با اندازه ذره ۱۰-۳۰ nm نیز قابل تولید است که در این صورت، شفاف خواهد بود. میکرو دی اکسید تیتانیوم به ندرت به عنوان رنگدانه سفید بکار برده می شود، زیرا انعکاس نور در آن به دلیل ریز بودن اندازه کریستالی بسیار کم بوده و بنابراین اثر سفیدکنندگی خود را از دست می دهد. بعلاوه، خواص فیزیکی ماده تغییر کرده و جذب نور ماوراء بنفش افزایش می یابد. در نتیجه می توان از این TiO_2 ریز به عنوان یک جاذب نور ماوراء بنفش در محصولات ضد آفتاب، رنگ اتومبیل، پوشش های بی رنگ و لاک چوب، پایدارساز حرارتی در لاستیک سیلیسیمی، کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون و هیدروژنه کردن، و به عنوان فیلم محافظ در مبلمان و مواد نوری استفاده نمود.

تولید دی اکسید تیتانیوم

مواد خام جهت تولید دی اکسید تیتانیوم شامل مواد طبیعی، مانند ایلمنیت، لوکزین، و روتیل، و تعدادی مواد مصنوعی بسیار مهم، از جمله سرباره تیتانیوم و روتیل مصنوعی، هستند. کشور استرالیا بیشترین ظرفیت تولید ایلمنیت، روتیل طبیعی و مصنوعی را دارا بوده و کانادا بیشترین میزان تولید سرباره تیتانیومی را به خود اختصاص می دهد.

تولید رنگدانه های دی اکسید تیتانیوم به روش انجام می شود. فرایند سولفات، که یک روش تولید قدیمی است، از شسکسته شدن ایلمنیت تیتانیوم دار یا سرباره تیتانیوم توسط اسید سولفوریک غلیظ در $150-220^{\circ}C$ استفاده می کند. TiO_2 دی هیدریت (dihydrate) نسبتاً خالص با هیدرولیز محلول سولفات رسوب می کند. بیشتر ناخالصی ها طی مراحل بعدی خالص سازی جدا می شوند. سپس هیدرات، کلسینه و آسیاب شده و تحت عملیات های بعدی قرار می گیرد.

روش دوم، فرایند کلریدی است که در آن مواد خام تیتانیوم دار ایلمنیت، کوکزین، روتیل طبیعی و مصنوعی، سرباره تیتانیوم، و آناتیز در محدوده دمایی $1200 - 700$ °C کلردار می شوند. تتراکلرید تیتانیوم به وسیله تقطیر از سایر کلریدها جدا می گردند، اما تتراکلرید وانادیم (VCl_4) و اکسی کلرید وانادیم ($VOCl_3$) باید ابتدا به کلریدهای جامد احیا شوند. تتراکلرید تیتانیوم در دمای $1400 - 900$ °C سوزانده شده و دی اکسید تیتانیوم تولید می کند. این رنگدانه بسیار خالص، بسته به نوع کاربرد تحت عملیات بیشتری قرار می گیرد.



شکل ۱۳ دیگرام تولید دی اکسید تیتانیوم

تولید تتراکلرید تیتانیوم

فلز تیتانیوم به طور انحصاری با احیای تتراکلرید تیتانیوم تولید می شود. تتراکلرید تیتانیوم نیز از روتیل طبیعی یا مصنوعی حاصل از المنیت بدست می آید. عملیات متالورژیکی ایلمنیت، یک سرباره غنی از دی اکسید تیتانیوم ایجاد می کند که تولید تتراکلرید تیتانیوم از این سرباره نیز امکان پذیر است.

دی اکسید تیتانیوم تولید شده با اسید سولفوریک با هدف کاربرد در صنعت رنگدانه، به دلیل حضور ناخالصی، ماده اولیه مناسبی جهت دستیابی به فلز تیتانیوم نیست. بعلاوه، تولید دی اکسید تیتانیوم از تتراکلرید تیتانیوم رو به افزایش است. بیش از ۹۵ درصد کانی های تیتانیوم استخراج شده در دنیا برای تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیوم بکار برده می شوند و تنها حدود ۴ درصد در تولید فلز تیتانیوم مورد استفاده قرار می گیرند.

کلردار کردن دی اکسید تیتانیوم تقریباً به طور انحصاری توسط فرایند بستر روان انجام می گیرد. در روش بستر ثابت، که به ندرت کاربرد دارد، کنسانتره روتیل (۹۶٪ یا بیشتر) با ۲۵-۲۰٪ کک نفت و یک چسب، و گاهی نیز کاتالیست، ترکیب شده و به شکل آجر در می آید. سپس آجرها در پایین ستون کلردهی و روی یک لایه کربن، که به عنوان الکترود عمل می کند، چیده می شوند. واکنش دهی با کلر در محدوده دمایی 500°C - 850°C صورت می گیرد. دمای گاز کلر توسط حرارت دهی مقاومتی بستر کربنی تا حدود 1000°C بالا رفته و سپس با روتیل و کربن داخل آجرها واکنش حرارت زا می دهد.

همچنین می توان این فرایند را در دو مرحله انجام داد به این ترتیب که اول، روتیل در دمای 1200°C - 1400°C با کربن احیا شده و کاربید تیتانیوم و مونوکسید تیتانیوم تولید می کند. مونوکسید تیتانیوم در مقایسه با روتیل واکنش پذیری بیشتری با کلر دارد.

فرایند بستر روان از مزایای نرخ واکنش دهی بالاتر، انتقال دمای بهتر، و دستیابی به دماهای بالاتر (حدود 1000°C) نسبت به فرایند بستر ثابت برخوردار است. پس از شروع واکنش در دمای حدود 600°C ، هیچ گونه منبع حرارتی خارجی مورد نیاز نیست. این فرایند، علاوه بر مزیت فعالیت بدون وقفه، به حضور الکترود کربنی یا ناخالصی های موجود در روتیل حساسیت نشان نمی دهد.

ایلمنیت، به دلیل مصرف بیش از حد کلر با تشکیل کلرید آهن (III)، کمتر به عنوان ماده اولیه بکار گرفته می شود. میزان تقاضا برای کلرید آهن (III) بسیار کم بوده و بازیابی کلر از آن نیز پرهزینه است. همچنین، FeCl_3 به صورت پودری در کولرها ته نشین می شود، زیرا انحلال پذیری آن در TiCl_4 بسیار کم است.

بر خلاف فراوری ایلمنیت، فراوری سرباره های غنی از دی اکسید تیتانیوم که کمتر از ۱۰ درصد آهن دارند، رو به افزایش است، چرا که این مواد درصد اکسید تیتانیوم کمتری داشته و در دماهای پایین تر با کلر واکنش می دهند و به کربن کمتری نسبت به روتیل نیاز دارند. از طرف دیگر، مشکلات دیگری ناشی از درصد بالای آهن در این سرباره ها و حضور فلزات قلیایی خاکی در آنها وجود دارد. کلسیم و منیزیم به کلرید خود تبدیل شده و در دمای واکنش دهی ذوب می شوند. این مواد مذاب در فرایند بستر ثابت، سطح آجرها را می پوشانند و از نفوذ کلر جلوگیری می کنند. در فرایند بستر روان، افزودن مداوم یک بستر خنثی (ماسه) امکان توزیع مطلوب گازها و رقیق شدن کلریدها را فراهم می نماید. به این ترتیب با جداسازی مرتب پسماندها می توان سرباره های حاوی حداکثر ۶٪ کلسیم یا منیزیم را تحت عملیات قرار داد.

بکارگیری انواع دیگری از مواد احیاکننده یا کلردهنده (CO ، COCl_2 ، CCl_4 ، کلریدهای گوگرد) و سایر روش های تولید تتراکلرید تیتانیوم در حد صنعتی توسعه نیافته اند.

جدایش و خالص سازی تتراکلرید تیتانیوم

در کلردهی به روتیل، محصولات واکنش گازی بوده و شامل TiCl_4 و CO همراه با مقادیر کمی CO_2 ، فسژن (COCl_2) و سایر کلریدهای فلزی هستند. گازهایی که راکتور کلردهی را ترک می

کنند، توسط مبدل های حرارتی و اسپری تتراکلرید تیتانیوم خنک شده و کلرید آهن (III) که در دمای °C ۱۵۰ رسوب می کند نیز توسط $TiCl_4$ ساییده شده و خارج می گردد. خنک سازی بیشتر سبب متراکم شدن تتراکلرید تیتانیوم می شود. محصول فیلتر شده زرد رنگ حاوی ۹۴٪ $TiCl_4$ ، حدود ۴٪ مواد جامد مثل روتیل، کربن، گوگرد، و کلریدهای فلزی غیر قابل انحلال، و ۲٪ کلریدهای اکسید فلزی انحلال پذیر است.

به منظور خالص سازی تتراکلرید تیتانیوم، اجزای جامد باید ابتدا خارج شوند. افزودن مقدار کمی آب، سبب رسوب آلومینیم به صورت اکسیدی کلریدی می شود. تتراکلرید سیلیسیم و تتراکلرید قلع توسط تقطیر در دمای کمتر از °C ۱۳۶ جدا می گردند. با عبور H_2S و افزودن مس در دمای °C ۹۰، $VOCl_3$ به $VOCl_2$ احیا شده و رسوب می کند. ترکیبات اورگانیک اشباع نشده، به خصوص اسید اولئیک، جدایش اکسی کلریدهای وانادیم و کروم را آسان تر می کنند. کلر حل نشده به سادگی و تنها با حرارت دهی یا با حرارت دهی همراه پودرهای فلزی (آهن، مس یا قلع) قابل جدایش است. خالص سازی با H_2S را می توان به صورت مداوم در یک بستر روان از ماسه سیلیکایی یا سولفید آهن در محدوده دمایی °C ۱۴۰-۳۰۰ انجام داد. به این ترتیب، ناخالصی ها محصولات جامد تشکیل می دهند که خارج سازی مداوم آنها از بستر روان امکان پذیر خواهد بود. تتراکلرید تیتانیوم خالص تنها ۰/۰۰۲ درصد V_2O_5 دارد و فسژن و تتراکلرید سیلیسیم باقی مانده در آن با یک فرایند تقطیر جزئی قابل جداسازی است.

تولید تیتانیوم اسفنجی

گرمای تشکیل بالای اکسید تیتانیوم به اضافه انحلال پذیری بالای اکسیژن در تیتانیوم در دماهای بالا سبب شده که توسعه یک روش اقتصادی جهت احیای مستقیم دی اکسید تیتانیوم به فلز کم-اکسیژن امکان پذیر نباشد. بنابراین، فرایند صنعتی استاندارد برای تولید فلز تیتانیوم از هالیدهای تیتانیوم استفاده می کند.



شکل ۱۴ تیتانیوم اسفنجی

احیای هالیدهای تیتانیم

احیای تتراکلرید تیتانیم با هیدروژن از نظر اقتصادی بصره نبوده و احیا با کلسیم نیز به صورت صنعتی توسعه پیدا نکرده است. احیای صنعتی تتراکلرید تیتانیم با استفاده از سدیم یا منیزم انجام می گیرد. هر دو فرایند احیای تیتانیم اسفنجی با خلوص بالا تولید می کنند. تترافلورید تیتانیم، که به راحتی از دی اکسید تیتانیم و فلورید هیدروژن قابل تشکیل است، به روش تصعید به راحتی خالص سازی می شود. بعلاوه، بر خلاف تتراکلرید تیتانیم، می توان از سیلیسیم نیز جهت احیای آن استفاده نمود. تیتانیم بسیار خالص بدست آمده به این روش تنها ۰/۰۰۹ درصد سیلیسیم دارد.

تجزیه حرارتی هالیدهای تیتانیم

تجزیه حرارتی هالیدهای تیتانیم و استحصال الکترولیزی نیز روش های دیگری جهت تولید تیتانیم فلزی هستند. در یکی از قدیمی ترین تکنیک های تجزیه حرارتی، تترایدید تیتانیم روی سیم های تنگستنی، که با جریان برق تا دمای 1000°C داغ شده اند، تجزیه می شود. اگر از سیم ها یا فیبرهای تک کریستال تیتانیمی به جای تنگستن استفاده شود، فلز تیتانیم بسیار خالص و عاری از تنگستن بدست خواهد آمد. ید آزاد شده در این فرایند با تیتانیم خام تحت واکنش قرار می گیرد تا در همان محفظه در دمای زیر 200°C یا بالای 500°C مجدداً تترایدید تیتانیم تشکیل دهد. چنانچه دما بیشتر از 200°C باشد، دیدهای تیتانیم پایین تر (TiI_2 , TiI_3) تولید شده که در دمای بالای 500°C به دلیل فراریت کم تنها به عنوان حمل کننده تیتانیم عمل می کنند. به کمک این فرایند امکان تولید خالص ترین تیتانیم فلزی از تیتانیم خام یا قراضه وجود دارد.

استحصال الکترولیزی تیتانیم

تمایل شدید تیتانیم به جذب اکسیژن و هیدروژن به اضافه پتانسیل الکترودی آن ($V = -1/75$) Ti/Ti^{2+} مانع از رسوب آن از محلول های آبی می شود. بنابراین تنها الکترولیز نمک مذاب قابل استفاده است.

دی اکسید تیتانیم در کلریدهای مذاب فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تقریباً انحلال ناپذیر است، اما تا حدود ۸۰٪ در فلوریدهای سدیم و پتاسیم و تا ۱۴٪ در هگزا فلورو تیتانات ها حل می شود. الکترولیز اکسید در مذاب های هالیدی تنها اکسید های تیتانیم پایین تر تولید می کند. بنابراین هالیدهای تیتانیم، مواد اولیه مناسب تری برای روش الکترولیز نمک مذاب محسوب می گردند. تترافلورید تیتانیم از فلوریدهای فلز قلیایی خاکی و قلیایی برای تشکیل هگزا فلورو تیتانات های کمپلکس استفاده می کند. این ترکیبات در پایین تر از نقطه ذوب خود با تبخیر تترافلورید تیتانیم تجزیه می شوند. این مواد تنها در روش الکترولیز نمک مذاب به عنوان اجزای یک حمام نمک مذاب قابل استفاده اند. این حمام نمک نقطه ذوب پایینی داشته و حاوی چند نمک رقیق دیگر است. یکی از مشکلات روش الکترولیز نمک مذاب از تأثیر آندی الکترودهای گرافیتی ناشی می شود. هر چند که می توان با افزودن کنترل شده اکسیدها به حمام نمک تا حدی این تأثیر را برطرف نمود، اما

امکان جذب اکسیژن توسط فلز تیتانیوم تولید شده وجود خواهد داشت که با کاهش دمای فرایند، جدا کردن فضای آند و کاتد، و خودداری از ایجاد تلاطم در الکترولیز، قابل پیشگیری است. هر چند که تتراکلرید تیتانیوم در کلریدهای مذاب فلزی قلیایی و قلیایی خاکی انحلال پذیر نیست، اما با بکارگیری کلریدهای تیتانیوم پایین تر می توان الکترولیز مذاب پایدار بدست آورد. این کلریدها به طور مستقیم از تتراکلرید تیتانیوم و در سلول الکترولیز قابل تولید هستند، اما با کلر آزاد شده در آند واکنش داده و مجدداً تتراکلرید تیتانیوم تشکیل می دهند که تبخیر می گردد. با بکارگیری از یک کاتد متخلخل و سبکی شکل که تتراکلرید تیتانیوم از آن به داخل سلول تزریق می شود می توان الکترولیز را از کلریدهای تیتانیوم پایین تر جدا نگهداشته و از واکنش دهی آنها با کلر جلوگیری کرد.

یک روش دیگر برای رفع کامل مشکل ترکیب شیمیایی الکترولیز و اثر آند، استفاده از آند انحلال پذیر است. به این ترتیب، حداقل در چگالی جریان کم، ترکیب الکترولیز دچار تغییر نشده و هیچ گازی نیز از آند ساطع نمی گردد. آندهای انحلال پذیر از تیتانیوم خام، قراضه تیتانیوم، و ترکیبات تیتانیومی مانند کاربید تیتانیوم، گاهی مخلوط با مونوکسید تیتانیوم، و نیتريد تیتانیوم که مستقیماً از کانه های تیتانیوم قابل دستیابی است، تولید می شوند.

تأسیسات نیمه تکنیکی، از فرایندهایی مشابه تولید منیزیم از کلرید آن، در دمای 900°C تحت گاز آرگون کار می کنند و مواد اولیه آنها TiCl_4 و NaCl است. NaCl تزریق شده به داخل فضای کاتد، تجزیه شده و سدیم آزاد شده، TiCl_4 تزریق شده را احیا می کند. فرایند احیا به صورت مرحله ای انجام می گیرد و طی آن TiCl_4 به TiCl_3 و سپس به TiCl_2 ، TiCl و نهایتاً فلز تیتانیوم تبدیل می شود. مصرف انرژی این فرایند تنها ۴۰ درصد میزان انرژی مورد نیاز برای احیای TiCl_4 با منیزیم است.

تمامی فرایندهای الکترولیز، فلز بسیار خالص بیش از ۹۹٪ تیتانیوم، تولید می کنند، اما تیتانیوم تولید شده در کاتد به شکل کریستال های دندردی با چسبندگی ضعیفی است. کاتدها باید از الکترولیز مذاب بیرون آورده شده و در یک محیط خنثی خنک شوند. سپس فلز تیتانیوم از روی کاند خراشیده شده و از طریق یک شیر هوا از سلول الکترولیز خارج می گردد.

مراجع

- 1) M.A, F.H.froes, and K.L.Houseley, Titanium and Titanium alloys, Kirk Othmer Encyclopedia, March 2010
- 2) Proceeding of the Twelfth International Conference of Titanium. Metallurgical society of AIME.