



รายงานฉบับสมบูรณ์

ผลกระทบของไทเทเนียมไดออกไซด์ในการสังเคราะห์ วัสดุผสม
เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์จากอิลเมนิต์

The Effect of TiO_2 on Synthesizing Fe-TiC Composite from Ilmenite

คณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.สุธรรม นียมवास

ผศ.ดร.นภิสพร มีมงคล

20 มกราคม 2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการสังเคราะห์วัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ พบว่าปฏิกิริยาจะมีความสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1500°C ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ และในการเพิ่มปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารตั้งต้น เป็นการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งเห็นได้จากผลที่ได้จากกระบวนการชะละลายพบว่าเมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ จำนวน 5 โมล ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์สูงสุดคือ 88.35% และเมื่อไม่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ต่ำสุดคือ 60.2% ผลจากการทดสอบสมบัติทางกลในการทดสอบการต้านทานแรงกดพบว่า การเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 โมล ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีการต้านทานแรงกดสูงสุดอยู่ที่ 54.6 MPa และค่าความแข็งสูงสุด 27 HRA จากผลที่ได้จากการวิจัยสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมเป็นวัสดุอะไหล่รถยนต์ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้กับผลิตภัณฑ์ หรือนำผงเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการพ่นเคลือบผิวชิ้นงานเพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการทนต่อการสึกหรอและสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้เช่นกัน

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of adding TiO_2 into the precursor of ilmenite and carbon on synthesizing Fe-TiC composite. It was found at 1500°C that the reaction was steady and formed Fe-TiC products. As TiO_2 was added in the precursors, it increased percentage of TiC in the products. When added 5 mole of TiO_2 into precursors, the resulted product showed the maximum volume of TiC 88.35%. When the precursor was consisted only ilmenite and carbon, the resulted product showed the minimum volume of TiC at 60.2%. Mechanical property test of the specimen added with 1 mole of TiO_2 in precursor give the maximum compressive strength of 54.6 MPa and maximum hardness of 27 HRA. The synthesized products of Fe-TiC composite could be used in many applications such as master alloys in metal casting industry and composite powder for coating application to increase property in high temperature and wear resistance.

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

กิตติกรรมประกาศ	iii
บทคัดย่อ	iv
Abstract	v
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
การทบทวนวรรณกรรม	3
ขอบเขตของการวิจัย	6
ระเบียบวิธีวิจัย	7
แผนงานวิจัย	8
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย	10
ผลการวิจัย	
ผลกระทบของ อัตราส่วนเชิงโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่ออิลเมไนต์ และคาร์บอน ที่มีต่อการสังเคราะห์	13
ผลกระทบของขนาดของอนุภาคผสมสารตั้งต้น ที่มีต่อการสังเคราะห์	18
ผลกระทบของอุณหภูมิการสังเคราะห์ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์	26
สรุปผล	35
การเผยแพร่ผลงานวิจัย	36
ปัญหาและอุปสรรค	37
บรรณานุกรม	38
ภาคผนวก	39

บทนำ

วัสดุผสมที่เมทริกซ์ทำจากโลหะ (MMCs, Metal matrix composites) เป็นวัสดุผสมที่มีโลหะทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ โลหะที่นิยมนำมาทำเมทริกซ์มากที่สุดคือ Al, Al Alloys และ Co ส่วนเสริมแรง ที่ใช้ เช่น TiC, SiC, C, Al_2O_3 และอื่นๆ การใช้งานเช่น ชิ้นส่วนอากาศยานต่างๆ ชิ้นส่วนที่ทนต่อการสึกหรอ หรือ เครื่องมือตัดเฉือน (cutting tools) ในงานอุตสาหกรรม เป็นต้น

วิธีการสังเคราะห์ MMCs จะใช้วิธีมาตรฐานที่ใช้กับโลหะเช่น การอัดฉีด การตี การหล่อร้อน การขึ้นรูปแบบซูเปอร์พลาสติก โลหะวิทยาโลหะผง การเสริมแรงวิสเคอร์ใน MMCs จะทำให้ได้วัสดุผสมที่มีความแข็งแรงมาก เช่น เส้นใย SiC และผงเซรามิกของ Al_2O_3, Si_3N_4 และ TiC จะเสริมแรงของเนื้อโลหะต่างๆ เช่น Al, Mg, Ti และ Cu วิธีการโลหะวิทยาโลหะผงหรือวิธีการปล่อยให้ของเหลวหลอมไหลซึม (Liquid-melt infiltration methods) จะใช้สำหรับสังเคราะห์ผงโลหะละเอียดและวิสเคอร์ด้วยการผสม และทำให้แข็งตัวเพื่อผลิตองค์ประกอบที่มีรูปร่างใกล้เคียงกัน

วัสดุผสมเซรามิก-โลหะ หรือที่เรียกว่าเซอร์เมต (cermets) ได้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนที่ต้องทนต่อการสึกหรอ ในเครื่องมือตัดเฉือน หรือ แม่พิมพ์ต่างๆ สมบัติทางกายภาพหลักของวัสดุผสมเซรามิก-โลหะคือการรวมความแข็ง (hardness) ของเซรามิก เข้ากับความเหนียว (ductile) ของโลหะ เซอร์เมตที่สำคัญและมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เช่น WC-Co และ TiC-Fe alloy โดยที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรมทั่วไป ส่วนใหญ่จะมีการนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงในการสั่งซื้อ

จากข้อมูลการนำเข้าของกรมศุลกากรในตารางที่ 1 พบว่าในปี พ.ศ.2547 ประเทศไทย มีการนำเข้าแม่พิมพ์โลหะจากต่างประเทศสูงถึง 14,234,471,949 บาท เช่นเดียวกับสถิติการนำเข้าไบมีดที่ใช้ในงานโลหะ ในตารางที่ 2 พบว่าในปี พ.ศ.2547 ประเทศไทย มีการนำเข้า ไบมีดที่ใช้ในงานโลหะ จากต่างประเทศสูงถึง 2,206,807,105 บาท และจากในปีที่ผ่านมาพบว่าแนวโน้มในการนำเข้ามีอัตราเพิ่มสูงขึ้นทุกปี

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของการเติม TiO_2 ลงในสารตั้งต้นอลูมิเนียมและคาร์บอนที่มีต่อการสังเคราะห์และศึกษาผลกระทบของการแปรผันปริมาณไทเทเนียมคาร์ไบด์ในวัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีต่อสมบัติทางกล ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาจะทำให้สามารถสังเคราะห์และผลิตวัสดุเหล่านี้ขึ้นได้เองโดยอาศัยวัตถุดิบที่มีอยู่ภายในประเทศ ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีราคาถูก เป็นการช่วยลดการนำเข้าและยังเป็นแนวทางสำคัญในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ เพื่อที่จะส่งออกไปสู่ตลาดต่างประเทศได้ด้วย

ตารางที่ 1 สถิติการนำเข้าแม่พิมพ์โลหะ จากต่างประเทศในช่วงปี พ.ศ.2544-2547
(กรมศุลกากร 2544-2547 ข้อมูลการนำเข้า-ส่งออก)

ปี พ.ศ.	มูลค่าการนำเข้า (บาท)
2544	12,843,455,349
2545	11,829,346,856
2546	11,917,288,090
2547	14,234,471,949

ตารางที่ 2 สถิติการนำเข้าใบมีดที่ใช้ในงานโลหะ จากต่างประเทศในช่วงปี พ.ศ.2544-2547 (กรมศุลกากร 2544-2547 ข้อมูลการนำเข้า-ส่งออก)

ปี พ.ศ.	มูลค่าการนำเข้า (บาท)
2544	1,372,332,638
2545	1,636,372,410
2546	1,844,333,718
2547	2,206,807,105

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์วัสดุผสม Fe-TiC ด้วยวิธีการไบเทอรัมอล รีดักชัน ของอลิเมไนต์ และไทเทเนียมไดออกไซด์
2. ศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์วัสดุผสม Fe-TiC
3. ศึกษาสมบัติเชิงกลของวัสดุผสม Fe-TiC ที่สังเคราะห์ได้

การทบทวนวรรณกรรม

A. Saidi, A. Chrysanthon, J.V. Wood และ J.L.F. Kellie (1997) ได้ศึกษาถึงการเตรียมวัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ด้วยกระบวนการทางความร้อนจากการเผาไหม้ โดยทำการผสมผงไทเทเนียม ผง เหล็กและคาร์บอนแบล็ค และทำการอัดเข้าด้วยกันนำไปเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน และศึกษา ถึงพฤติกรรมของการเผาไหม้ของตัวอย่างที่ผสมกัน ผลกระทบของกระบวนการจากการแปรผัน lattice parameter ส่วนผสมของไทเทเนียมคาร์ไบด์ และโครงสร้างที่เกิดขึ้น

A. Saidi (1999) ได้ทำการศึกษาผลที่เกิดขึ้นในการผลิตวัสดุผสม Fe-(W, Ti) C ในการทดลองนี้จะ ศึกษาปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยา คือ แปรผันตัวเสริมแรง (Ti, W) โดยให้ตัวเมทริกซ์ (Fe) คงที่ และแปรผันเมทริกซ์ โดยให้ตัวเสริมแรงคงที่ นำผงตัวอย่างที่ผสมกัน มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทำการเผาภายใต้สภาวะของ แก๊สอาร์กอน และนำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM

N.J. Welham (1996) ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของเวลาอบและสภาวะในการอบผง เพื่อหา แนวทางในการพัฒนากระบวนการให้ดีขึ้น พบว่าเวลาที่ใช้ในการอบที่ดีที่สุดคือ 2 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ขนาดของ อนุภาคซิลิเกต d_{50} ประมาณ 0.5 ไมครอน สภาพการละลาย แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการที่จะ เพิ่มคุณภาพของ TiO_2 ให้สูงขึ้นกว่ากระบวนการที่ใช้อยู่ปัจจุบัน อย่างไรก็ตาม การให้ความร้อน ในการทำ ให้เฟสเกิดการฟอร์มตัว เป็นสาเหตุให้ Ti สลายไปน้อยจึงมี Ti ที่เหลืออยู่เพิ่มขึ้นและความสามารถในการ ละลายของเหล็กลดลง

N. Setoudeh, A. Saidi และ N.J. Welham (2004) ได้ทำการศึกษากระบวนการคาร์โบเทอร์มิก ริตักชั้นของอะนาเทสและรูไทล์ที่จะกลายเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์ ทำการวิเคราะห์โดยใช้ Thermogravimetric และ XRD ใช้ตัวอย่างที่ผ่านการอบมาแล้ว 50 ชั่วโมง และตัวอย่างที่ยังไม่ได้บดนำมา เปรียบเทียบกัน จากการทดลองให้ความร้อนกับรูไทล์ที่ $800^{\circ}C$ และอะนาเทสที่ $870^{\circ}C$ หลังจากที่ได้ให้ความ ร้อนจนถึงอุณหภูมิ $800^{\circ}C$ อะนาเทสจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ การหลอมของรูไทล์จะเริ่มที่ $830^{\circ}C$ ขณะที่อะนา เทสหลอมที่ $870^{\circ}C$ ซึ่งผลิตภัณฑ์ตั้งต้นในกระบวนการนี้เป็น Ti_5O_9 และ Ti_4O_7 หลังจากนั้นจะฟอร์มตัวเป็น ไทเทเนียมคาร์ไบด์ขึ้นภายหลัง

P.Persson, A. E.W. Jarfors และ S. Savage (2002) ได้ทำการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการ ผลิต MMCs โดยตัวเสริมแรงที่ทำการศึกษาในครั้งนี้คือ TiC จากงานวิจัยนี้จะมีแนวทางในการทดลอง 2 ทางคือ LPS(Liquid-phase sintering) และ SHS(Self-propagating high-temperature synthesis) จาก วิธี LPS พบว่า กระบวนการควบคุมได้ง่ายและชิ้นงานที่ได้ออกมามีความเป็นเนื้อเดียวกันดี ทั้ง LPS และ SHS จะได้วัสดุที่มีความพรุนสูงมาก โดยที่รูพรุนในวิธี LPS จะลดลงได้ถ้ามีการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรบางตัว แต่สำหรับวิธี SHS เป็นไปไม่ได้เลยที่จะทำการลดรูพรุนที่เกิดขึ้น

P.V. Ananthapadmanabhan และ P. R. Taylor (1999) ได้ศึกษาการใช้วิธีพลาสมาสเปร์ย์ ในการ ทำวัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ที่ใช้เคลือบผิว โดยใช้ผงแร่อิลเมไนต์และแก๊สมีเทนในกระบวนการ

ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของผิวเคลือบด้วยเครื่อง XRD และ SEM พบว่าโครงสร้างของผิวเคลือบเชื่อมติดกันดี และมีรูพรุนเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

Y. Wang, X. Zhang, G. Zeng และ F. Li (2000) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับเทคนิคในการหล่อที่ใช้ผลิตเป็นผิวหน้าของวัสดุผสมที่มีเหล็กเป็นตัวหลัก โดยทำการศึกษาดังต่อไปนี้คือใช้ทำผิววัสดุผสม 3 ชนิดคือ $FeAl_2O_3$, $Fe-ZrO_2$ และ $Fe-TiC$ ซึ่งมีความหนาของผิวหน้าประมาณ 2-3 มม. ทำการอบผืนโดยการเติมผง ZrO_2 , Al_2O_3 , TiC ที่บริเวณผิวหน้าชิ้นงานและทำการอบผืน จากนั้นจากนั้นจึงนำชิ้นงานไปทดสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง SEM พบว่าอนุภาคเซรามิกมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในเนื้อโลหะ ที่ผิวหน้าของ $Fe-TiC$ มีความเข้มข้นของไทเทเนียมค่อนข้างคงที่ ส่วนความเข้มข้นของ โครเมียม โมลิบดีนัมและ นิกเกิลมีการกระจายตัวเพียงเล็กน้อย วิธีนี้เหมาะที่จะนำไปผลิตชิ้นส่วนที่ผิวเป็นวัสดุผสมระหว่างโลหะ-เซรามิก

S. Niyomwas (2005) และ (2006) ได้ทำการศึกษาถึงการสังเคราะห์วัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ โดยวิธีคาร์โบเทอร์มิกที่ดำเนินการภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ในช่วงอุณหภูมิ $1300^{\circ}C - 1500^{\circ}C$ โดยอาศัยหลักการพลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization method) ในการคำนวณปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ SEM ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาที่อัตราส่วนผสมเชิงโมลของอิลเมไนต์ต่อคาร์บอนเท่ากับ 1:4, 1:5 และ 1:6 และศึกษาผลกระทบของขนาดของผงผสมสารตั้งต้นต่อการสังเคราะห์พบว่าตัวแปรการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดคือในช่วงอุณหภูมิ $1500^{\circ}C$ ที่อัตราส่วนผสมเชิงโมลของอิลเมไนต์ต่อคาร์บอนเท่ากับ 1:4 และขนาดของผงผสมสารตั้งต้นน้อยกว่า $16.7 \mu m$

MMCs เป็นวัสดุผสมที่มีความแข็งแรงสูง และทนต่อการสึกหรอได้ดี เหมาะในการนำมาใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น ชิ้นส่วนของเครื่องมือที่ต้องทนต่อการสึกหรอ หรือในงานอากาศยานเป็นต้น สำหรับวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ เนื่องจากเหล็กสามารถทำหน้าที่เป็นตัวประสานให้กับไทเทเนียมคาร์ไบด์ได้ดี และสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง อีกทั้งมีข้อดีเด่นกว่า MMCs ที่มีตัวประสานอื่น ๆ เช่น Co หรือ Ni คือสามารถนำ $Fe-TiC$ ไปผ่านกระบวนการอบอ่อนก่อนการขึ้นรูปขึ้นรูปขึ้นส่วนที่ต้องการ แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการชุบแข็งก่อนนำไปใช้งาน ทำให้ขึ้นรูปขึ้นงานได้ง่ายและใช้พลังงานน้อยกว่า

จากการศึกษาพบว่าโดยปกติไทเทเนียมคาร์ไบด์จะถูกผลิตขึ้นโดยวิธีการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์กับแกรไฟท์ ภายใต้สภาวะอากาศที่อุณหภูมิสูงถึง $1900^{\circ}C - 2900^{\circ}C$ ในการผลิตวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ที่นำผงไทเทเนียมคาร์ไบด์มาจากวิธี การผลิตข้างต้น มีกรรมวิธีในการผลิตอยู่หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มิกที่ดักซัน หรือวิธีการผสมผงเหล็ก ผงไทเทเนียมและคาร์บอนแบล็คเข้าด้วยกัน นำไปอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานและเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน การหล่อ และกระบวนการ SHS และ LPS พบว่าข้อด้อยของวิธีเหล่านี้คือ วัสดุดิบ ที่ใช้มีราคาสูงเนื่องจากต้องใช้สารตั้งต้นเป็นสารบริสุทธิ์ จึงทำให้มีการศึกษาวิธีใหม่ๆขึ้นมา เช่น การใช้วิธี

พลาสมาความร้อนในการสังเคราะห์วัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์จากสินแร่โอลิเมไนต์ วิธีนี้ซึ่งงานที่ได้
ออกมาดีแต่มีต้นทุนในการดำเนินงานสูง

ซึ่งเป็นที่มาของโครงการวิจัยนี้โดยจะทำการสังเคราะห์วัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ จาก
สินแร่โอลิเมไนต์ ที่มีการเติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ลงในสารตั้งต้น เพื่อเป็นการปรับเพิ่มปริมาณสัดส่วน
ของไทเทเนียมคาร์ไบด์ โดยวิธีคาร์โบเทอร์มอล รีดักชัน เนื่องจากสารตั้งต้นของกระบวนการ สามารถผลิต
ได้เองในประเทศและมีราคาถูกช่วยลดต้นทุนในการผลิต สามารถผลิตเพื่อนำไปใช้งาน ในอุตสาหกรรม
ต่างๆ

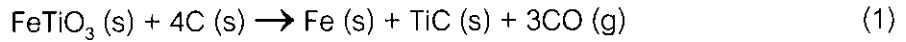
ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาผลกระทบของการเติม TiO_2 ลงในสารตั้งต้นต่อการสังเคราะห์ Fe-TiC และผลกระทบของการแปรผันปริมาณไทเทเนียมคาร์ไบด์ ในวัสดุผสม เหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีต่อสมบัติทางกลของวัสดุผสม ดังนี้

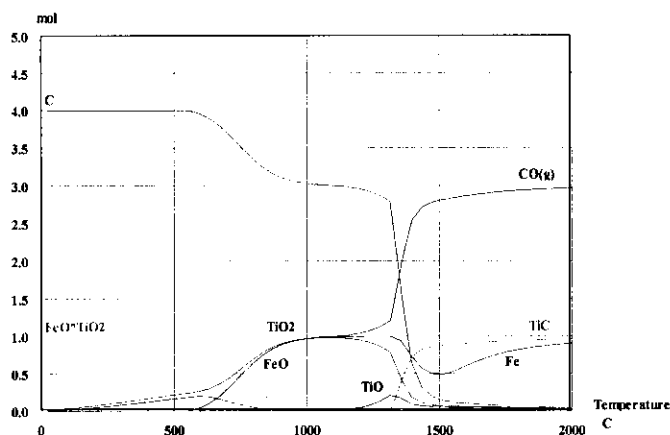
- อัตราส่วนเชิงโมลของ $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ที่มีต่อการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยศึกษาที่อัตราส่วนผสมเชิงโมลของ $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ที่อัตราส่วนผสม 1:1:7, 1:2:10, 1:3:13, 1:4:16 และ 1:5:19
- ขนาดของอนุภาคผสมสารตั้งต้น ที่มีต่อการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยศึกษาอนุภาคผสมสารตั้งต้นที่ได้จากการบดผสมที่เวลาต่าง ๆ กัน
- อุณหภูมิที่มีผลกระทบต่อ การสังเคราะห์วัสดุผสมเหล็ก-ไททาเนียมคาร์ไบด์ ที่ 1300°C , 1400°C และ 1500°C

ระเบียบวิธีวิจัย

เมื่อซิลิเมนต์ถูกผสมรวมกับคาร์บอนแล้วนำไปให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ในช่วงอุณหภูมิ 1200 °C - 1500 °C ผงโลหะผสมของ Fe-TiC จะถูกสังเคราะห์โดยวิธีคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของปฏิกิริยาเคมีรวมว่า



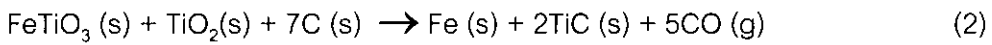
ในลำดับขั้นของการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล ซิลิเมนต์จะแตกตัวเป็น FeO และ TiO₂ ที่อุณหภูมิต่ำ แล้วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น FeO ทำปฏิกิริยากับ C ได้เป็น Fe ส่วน TiO₂ จะผ่านขั้นตอนของปฏิกิริยาการลดรูปของออกไซด์ เป็น Ti₃O₅ และ Ti₂O₃ แล้วปรากฏเป็นเฟสสุดท้ายคือ TiC ในการศึกษาปฏิกิริยาและสารเสถียรที่อุณหภูมิต่างๆสามารถวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการของพลังงานกิบส์ต่ำสุด (Gibbs energy minimization method) นั่นคือปฏิกิริยาที่มีพลังงานกิบส์ต่ำสุดจากปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ทั้งหมด จะเกิดก่อน และผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นๆ จะมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงสุด ซึ่งผลจากการคำนวณที่ได้รับมาแสดงในรูปกราฟความสมดุลของส่วนผสมในระบบ ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่าที่ อุณหภูมิต่ำกว่าประมาณ 1000 °C FeO ทำปฏิกิริยากับ C เกิดเป็น Fe และที่ประมาณ 950 °C - 1300 °C TiO₂ ลดรูปเป็น Ti₃O₅ และ Ti₂O₃ ซึ่งต่อมาทำปฏิกิริยากับ C และก่อรูปเป็น TiC ที่ 1300 °C - 1500 °C ทำให้สามารถสังเคราะห์ Fe-TiC ที่อุณหภูมิประมาณ 1500 °C และเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลง ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนก็จะได้วัสดุผสม Fe-TiC ตามต้องการ



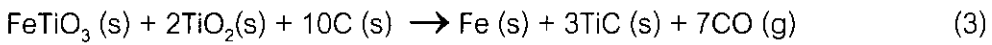
รูปที่ 1 กราฟความสมดุลของส่วนผสมภายในระบบ $\text{FeTiO}_3(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s})$ ที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน

ในกรณีที่มีการเติม $n\text{TiO}_2$ ลงในสารตั้งต้นสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของปฏิกิริยาเคมีรวมว่า

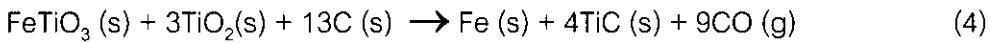
$$n = 1$$



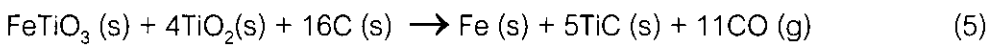
$$n = 2$$



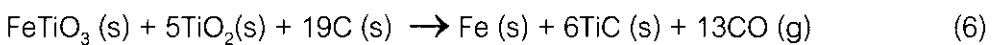
$$n = 3$$



$$n = 4$$



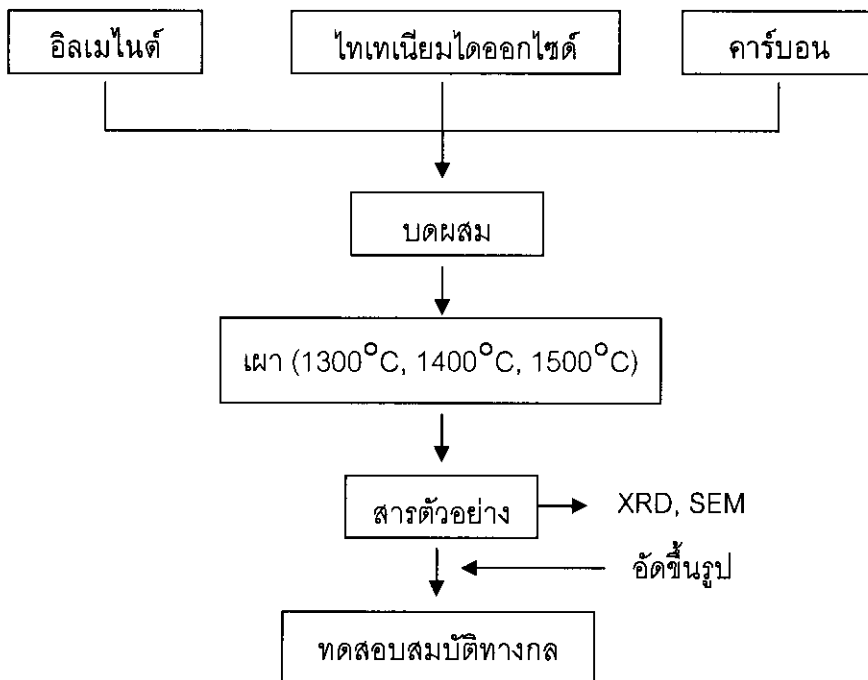
$$n = 5$$



ส่งผลให้สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ที่มีปริมาณวัสดุเสริมแรงคือไทเทเนียมคาร์ไบด์ ในอัตราส่วนที่สูงขึ้น

แผนงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้สามารถเขียนเป็นแผนผังขั้นตอนการวิจัยได้ดังนี้



รูปที่ 2 แสดงแผนผังขั้นตอนการวิจัย

ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนเชิงโมลของอิลเมไนต์ต่อคาร์บอน และ ขนาดของอนุภาคผสมสารตั้งต้น

โครงการวิจัยนี้แบ่งการดำเนินงานออกเป็นกิจกรรมต่าง ๆ ดังนี้

กิจกรรมที่ 1 เตรียมส่วนผสมของวัตถุดิบจาก อิลเมไนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์และคาร์บอน ในการศึกษาผลกระทบของขนาดของผงผสมสารตั้งต้น ($10\mu\text{m}$ ถึง $90\mu\text{m}$) และอัตราส่วนของสารตั้งต้น $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ที่อัตราส่วนผสม 1:1:7, 1:2:10 และ 1:3:13

กิจกรรมที่ 2 เพื่อสังเคราะห์ Fe – TiC และศึกษาปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอล ของอิลเมไนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และคาร์บอน โดยจะศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาในช่วง อุณหภูมิ 1300 – 1500 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน และเวลาในการอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ

กิจกรรมที่ 3 ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยาของผงผสมสารตั้งต้น โดยใช้เทคนิค TGA/DTA และวิเคราะห์วัสดุที่ได้จากการทดลองโดยใช้เทคนิค XRD ในการจำแนกชนิดของสารที่มีอยู่ในวัสดุ และใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS ในการส่องขยายภาพกำลังสูง เพื่อศึกษาลักษณะกายภาพของวัสดุ และตรวจยืนยันชนิดของธาตุที่แสดงอยู่ในภาพ และสรุปผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ต่อผลปฏิกิริยาที่ได้รับ และเสนอกลไกของการเกิดปฏิกิริยา

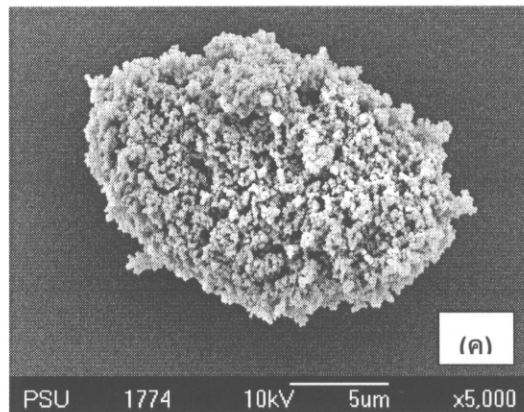
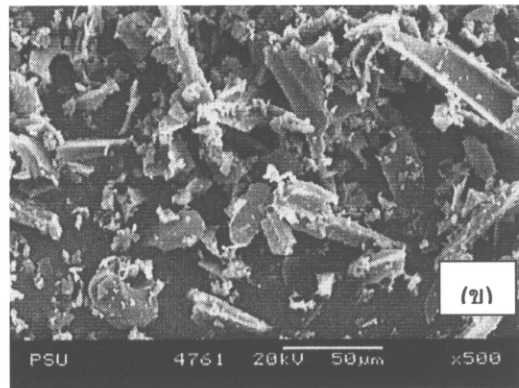
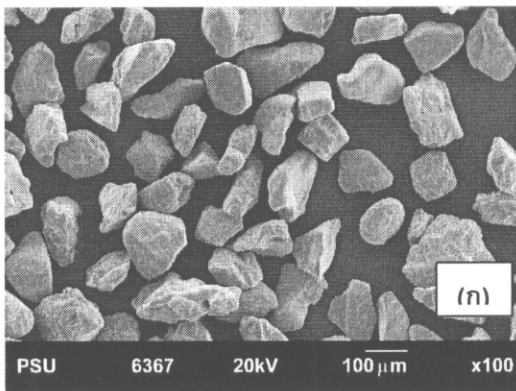
กิจกรรมที่ 4 นำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงาน นำชิ้นงานไปทำการอบผนึก ทดสอบสมบัติทางกล (Hardness, Strength of Material)

จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ประกอบกับการกำหนดตัวแปรในกิจกรรมที่ 1 และ 2 จะนำมาประเมิน และเสนอแนวทางที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ Fe-TiC จาก $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย

วัสดุที่ใช้ทำการวิจัย

ในงานวิจัยครั้งนี้มีการใช้แร่และสารเคมีเป็นสารตั้งต้นในการทดลอง ซึ่งประกอบด้วย แร่โอลิเมนไนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และคาร์บอน โดยทำการสังเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง SEM ดังจะแสดงผลดังรูปที่ 3 และทำการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของแร่โอลิเมนไนต์ด้วยเครื่อง XRF ดังจะแสดงได้ในตารางที่ 3



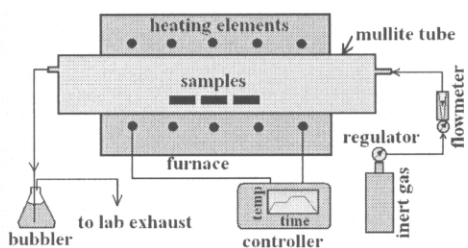
รูปที่ 3 แสดง รูป SEM ของสารตั้งต้น (ก) โอลิเมนไนต์ (ข) แออกติเวเต็ด คาร์บอน ($24.21 \mu\text{m}$, 60%, Sd Fine-chem) (ค) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ จาก บริษัท Riedel-de Haen (99%)

ตารางที่ 3 ปริมาณสารประกอบในแร่โอลิเมนไนต์ วิเคราะห์ด้วย X-ray fluorescence spectrometry (XRF, PHILIPS PW2400)

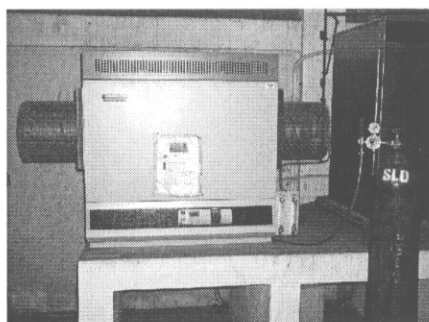
ลำดับที่	สารประกอบ	ความเข้มข้น (%)
1	Al_2O_3	0.42
2	SiO_2	0.82
3	CaO	0.24
4	TiO_2	56.22
5	Cr_2O_3	0.20
6	MnO_2	4.32
7	Fe_2O_3	37.31
8	Nb_2O_5	0.47

อุปกรณ์ที่ใช้ทำการวิจัย

1) เตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูง ชนิดท่อ



(ก)



(ข)

รูปที่ 4 แสดง (ก) ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ (ข) เตาอบควบคุมบรรยากาศอุณหภูมิสูงชนิดท่อ

2) เครื่องบดผสม (Planetary ball mill)



รูปที่ 5 แสดงเครื่องบดผสม

ผลการวิจัย

ผลกระทบของ อัตราส่วนเชิงโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อซิลิเกตและคาร์บอน ที่มีต่อการสังเคราะห์

ผสมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ อนุภาคซิลิเกต และอนุภาคแอคทีเวเต็ด คาร์บอนด้วยอัตราส่วนเชิงโมล $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ จากสมการที่ (1) ถึง (6) ด้วยเครื่องบดพลังงานสูง (planetary ball mill) ที่ความเร็วรอบ 250 rpm โดยใช้ลูกบดและถ้วยบดทั้งสแตนคาร์ไบด์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำอนุภาคผสมที่ได้ใส่ลงในถ้วยเผาอะลูมินาแล้ววางไว้กึ่งกลางของเตาเผา ก่อนที่จะตั้งโปรแกรมการให้ความร้อนของเตาเผาในอัตรา 10°C ต่อนาที สูง 1500°C ภายใต้การไหลผ่านของแก๊สอาร์กอนที่อัตรา 3 LPM และรักษาอุณหภูมิไว้ 1 ชั่วโมง จึงหยุดการให้ความร้อน และปล่อยให้เย็นตัวลงในเตา อนุภาคผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD (PHILIPS with $\text{Cu K}\alpha$ radiation) และ SEM (JEOL, JSM-5800 LV) เพื่อศึกษาหาชนิดของสารประกอบ และลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผสม.

ผลการวิเคราะห์และศึกษาลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ซิลิเกต โดยวิธีคาร์โบเทอร์มิก รีดักชัน ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4 รูปที่ 6 และ 7 ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบคือ Fe และ TiC แสดงโดยรูป SEM ในรูปที่ 6 ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะการต่อเชื่อมระหว่างกันของอนุภาคขนาดเล็ก รวมตัวกันเป็นก้อนของอนุภาควัสดุผสม Fe-TiC

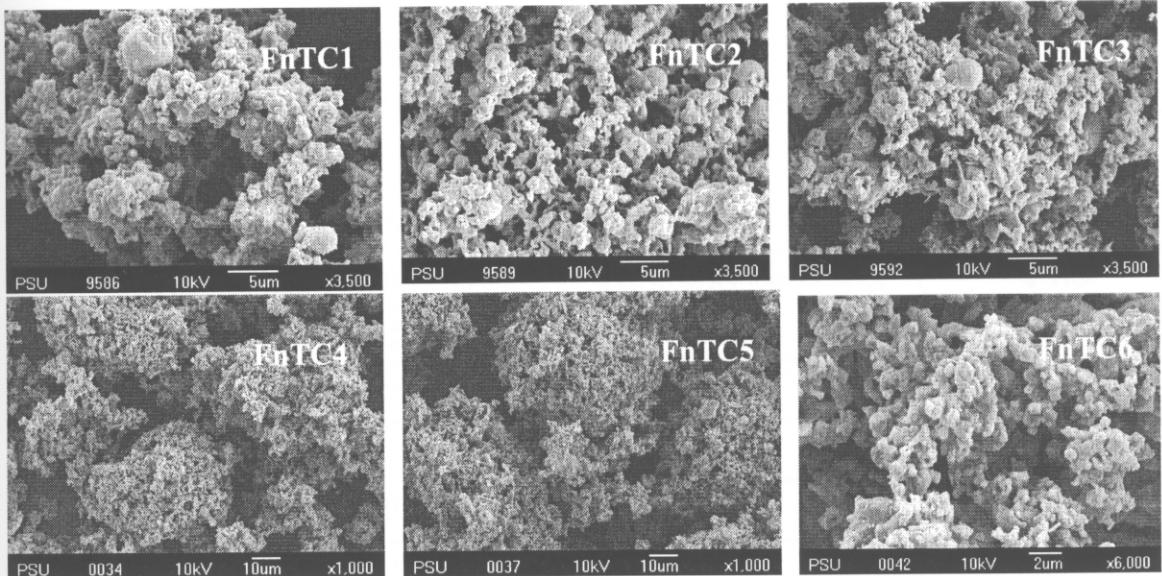
ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของอนุภาคซิลิเกต ดังแสดงในรูปที่ 5(ก) มีความแตกต่างจากอนุภาคผลิตภัณฑ์ ซึ่งแสดงในรูปที่ 6 อย่างเห็นได้ชัด โดยอนุภาคซิลิเกตจะมีพื้นผิวที่เรียบแต่อนุภาคผลิตภัณฑ์มีพื้นผิวที่ขรุขระจากการรวมตัวของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก สารประกอบที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ดังแสดงในรูปที่ 7 พบว่า ประกอบด้วย Fe และ TiC จากการวิเคราะห์ ทางอุณหพลศาสตร์ สามารถอธิบายได้ว่าอนุภาค TiC ที่ก่อรูปขึ้นจะมีความเสถียรสูงที่อุณหภูมิ 1500°C ในขณะเดียวกันที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ เหล็กอยู่ในสภาวะหลอมละลาย ดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อผลิตภัณฑ์เย็นตัวลง สู่อุณหภูมิห้อง เหล็กที่หลอมละลายก็จะทำหน้าที่เสมือนตัวประสานให้กับอนุภาค TiC และเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทั้งนี้ค่า Intensity สัมพัทธ์ ของ TiC ต่อ Fe มีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 ในสารตั้งต้นมากขึ้น

จากปฏิกิริยาเคมีที่แสดงในสมการที่ (1) พบว่าเมื่อคาร์บอนจำนวน 4 โมลทำปฏิกิริยากับ ซิลิเกตจำนวน 1 โมล จึงจะเกิดปฏิกิริยาการลดรูปไปเป็น เหล็ก และไททาเนียมคาร์ไบด์โดยสมบูรณ์ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ในรูปที่ 7 พบว่าในทุกอัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ปฏิกิริยาเกิดโดยสมบูรณ์และให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอนุภาควัสดุผสม Fe-TiC

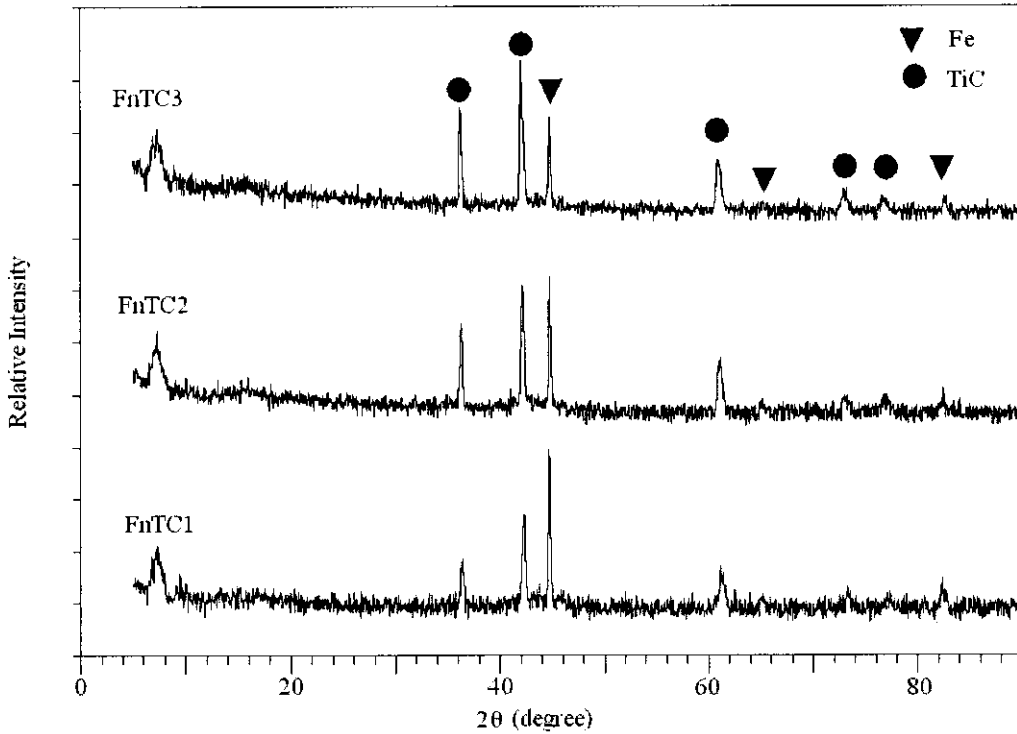
เพื่อเป็นการศึกษาสัดส่วนเชิงน้ำหนักของ Fe ต่อ TiC ในผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างทั้งหมดจึงถูกนำไปชะละลายด้วยกรด HCl เพื่อกำจัด Fe ออกจากผลิตภัณฑ์ โดยได้แสดงผลในตารางที่ 5 และรูปที่ 8 โดยรูปที่ 9 แสดงภาพ SEM ของ อนุภาค TiC ซึ่งพิสูจน์เฟสโดย XRD ในรูปที่ 10 ซึ่งยังคงลักษณะของ การต่อเชื่อมระหว่างกันของอนุภาคนาขนาดเล็ก แสดงให้เห็นว่า Fe ได้เคลือบอยู่ภายนอกของกลุ่มต่อเชื่อมของอนุภาค TiC ดังแสดงในภาพวาด รูปที่ 11

ตารางที่ 4 แสดงผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (1500°C)

การทดลอง	ปริมาณสารตั้งต้น			ผล XRD
	FeTiO ₃ (mole)	C(mole)	TiO ₂ (mole)	Product phases
FnTC1	1	4	0	Fe, TiC
FnTC2	1	7	1	Fe, TiC
FnTC3	1	10	2	Fe, TiC
FnTC4	1	13	3	Fe, TiC
FnTC5	1	16	4	Fe, TiC
FnTC6	1	19	5	Fe, TiC



รูปที่ 6 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค FnTC1:FeTiO₃/TiO₂=1/1, FnTC2:FeTiO₃/TiO₂=1/2, FnTC3:FeTiO₃/TiO₂=1/3, FnTC4:FeTiO₃/TiO₂=1/3, FnTC5:FeTiO₃/TiO₂=1/4, FnTC6:FeTiO₃/TiO₂=1/5



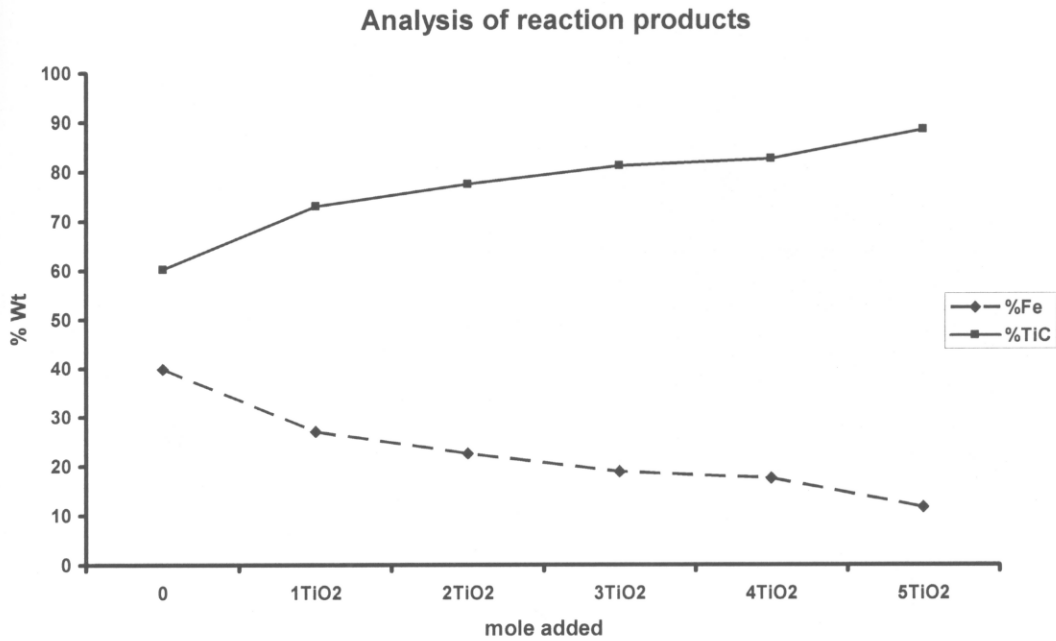
รูปที่ 7 แสดง XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเติม TiO_2 ลงในสารตั้งต้น ในการเผาที่ 1500°C

ผลที่ได้จากการ Leaching

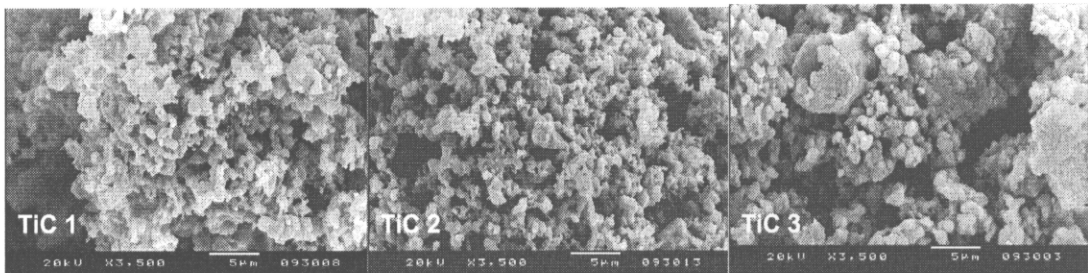
หลังจากทำการ leaching ตัวอย่างด้วยกรด HCl เข้มข้น 10% ได้ผล ดังตารางข้างล่าง

ตารางที่ 5 แสดงค่าน้ำหนักของตัวอย่างก่อน-หลังการ leaching และเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์

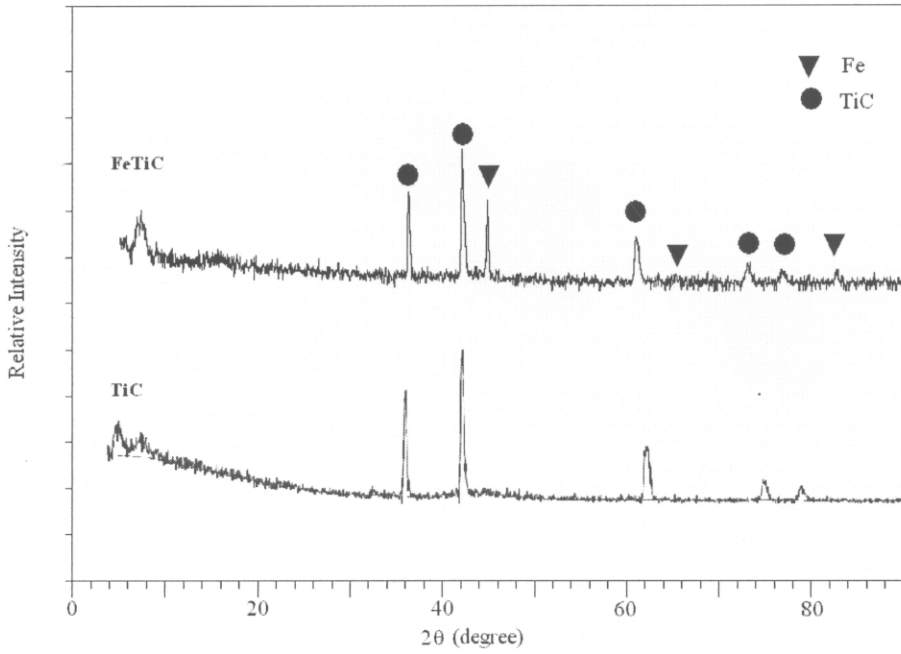
การทดลอง	น้ำหนักก่อน leaching (g)	น้ำหนักหลัง leaching(g)	% TiC
FnTC1	2	1.204	60.20
FnTC2	2	1.460	73.00
FnTC3	2	1.549	77.45
FnTC4	2	1.622	81.10
FnTC5	2	1.650	82.50
FnTC6	2	1.767	88.35



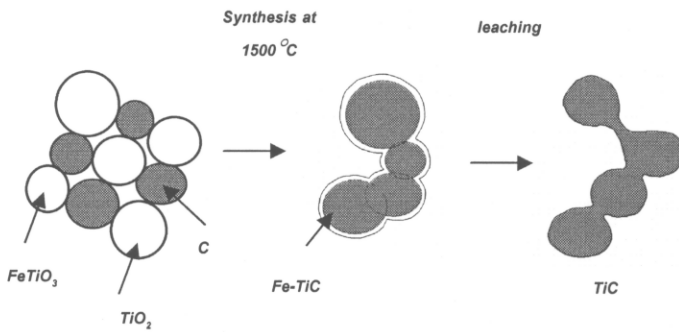
รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณเหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่ได้จากการเติม TiO_2 ลงในสารตั้งต้น ในการเผาที่ 1500°C



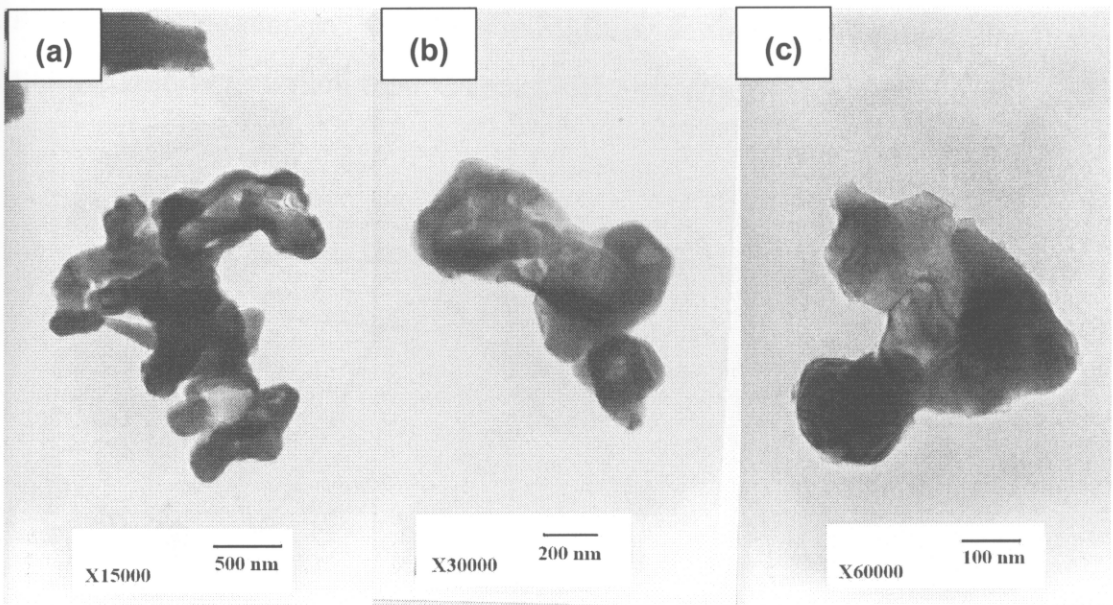
รูปที่ 9 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของ TiC1 TiC2 และ TiC3 ที่ได้ภายหลังการ leaching FnTC1 FnTC2 และ FnTC3 ตามลำดับ



รูปที่ 10 กราฟ XRD แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวอย่าง FeTiC และ TiC ภายหลังจาก leaching



รูปที่ 11 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์



รูปที่ 12 แสดงภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างไทเทเนียมคาร์ไบด์

(a) X15000 (b) X30000 และ (c) X60000

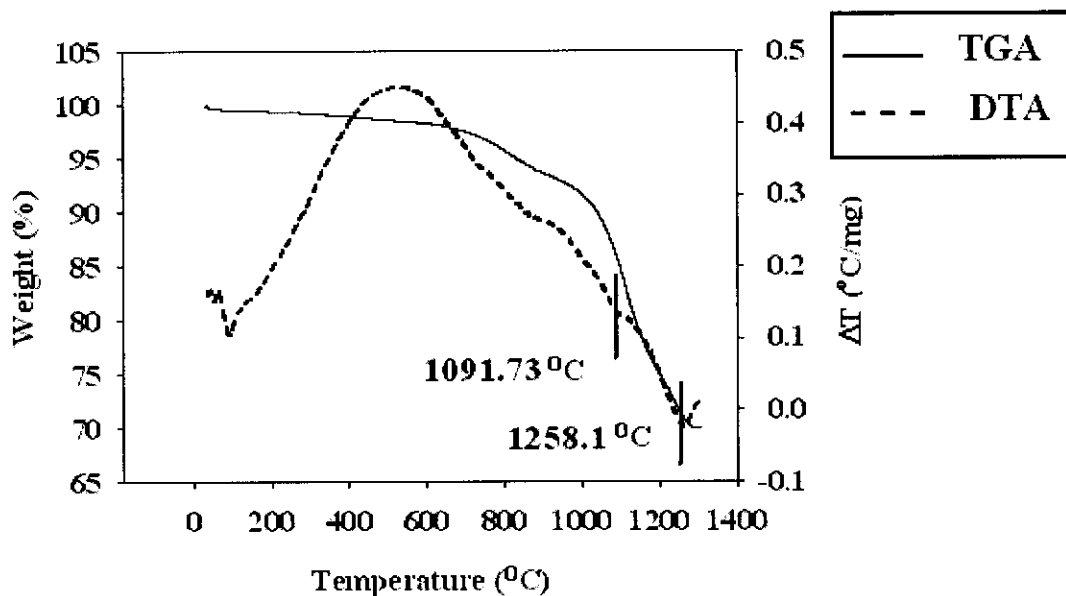
การวิเคราะห์ DTA, TGA

ผงตัวอย่าง FeTiO_3+4C ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี DTA, TGA เพื่อศึกษาว่าอุณหภูมิการเริ่มเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่เท่าไร โดยได้ผลดังกราฟในรูปที่ 13 ซึ่งปรากฏ Peak ของ ปฏิกิริยาดูดความร้อน ที่ 1091.73°C และ 1258.1°C ทั้งนี้ตลอดการให้ความร้อนแก่ชิ้นงาน น้ำหนักของชิ้นงานลดลงโดยตลอด โดยจะมีอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่สูงกว่าเมื่ออุณหภูมิ $> 1000^\circ\text{C}$ จากผลของ Peak ปฏิกิริยาดูดความร้อน เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับกราฟแสดงสารประกอบเสถียรที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากการคำนวณทางทฤษฎี ก็พบว่า ที่ประมาณ 700°C คาร์บอนเริ่มทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในเหล็กออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้น้ำหนักลดลงเล็กน้อย และเกิดขึ้นมากที่ อุณหภูมิ $> 1000^\circ\text{C}$ และที่ Peak ปฏิกิริยาดูดความร้อน 1258.1°C เกิดปฏิกิริยาการก่อเกิด TiC จากการทำปฏิกิริยาของ $\text{TiO}_2+3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}(\text{g})$

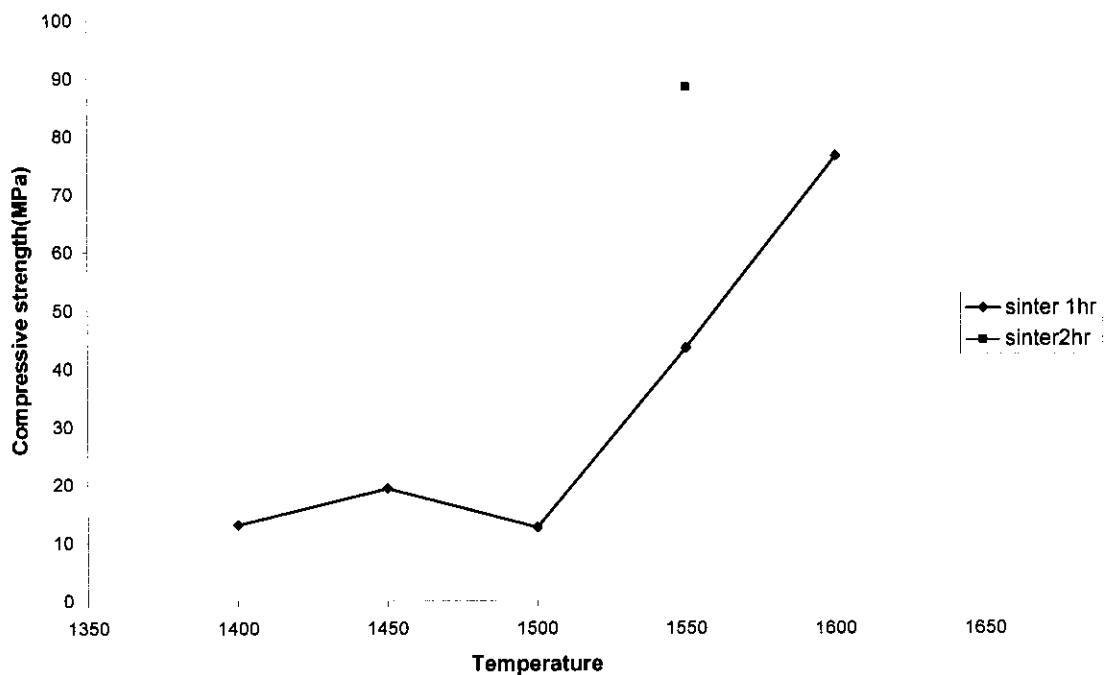
การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบผืนกชิ้นงาน

จากกราฟในรูปที่ 14. เป็นการทดสอบการอัดชิ้นงาน ที่มีสารตั้งต้นคือ $\text{FeTiO}_3 + \text{TiO}_2 + 7\text{C}$ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบผืนก พบว่าถ้าทำการอบผืนกโดยแช่ไว้เป็นเวลา 1 ชม. ค่า compressive strength จะมีการเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบผืนก และที่ 1600°C จะเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีค่า compressive strength สูงที่สุด แต่เมื่อเราทดลองทำการอบผืนกที่อุณหภูมิ 1550°C แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 2

ชม. ค่า compressive strength จะเพิ่มขึ้นจากเดิมเป็นเท่าตัวเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้นจึงตัดสินใจเลือกใช้อุณหภูมิอบผงที่ 1550 °C และแช่ทิ้งไว้ 2 ชม. สำหรับทำการอบผงชิ้นงาน

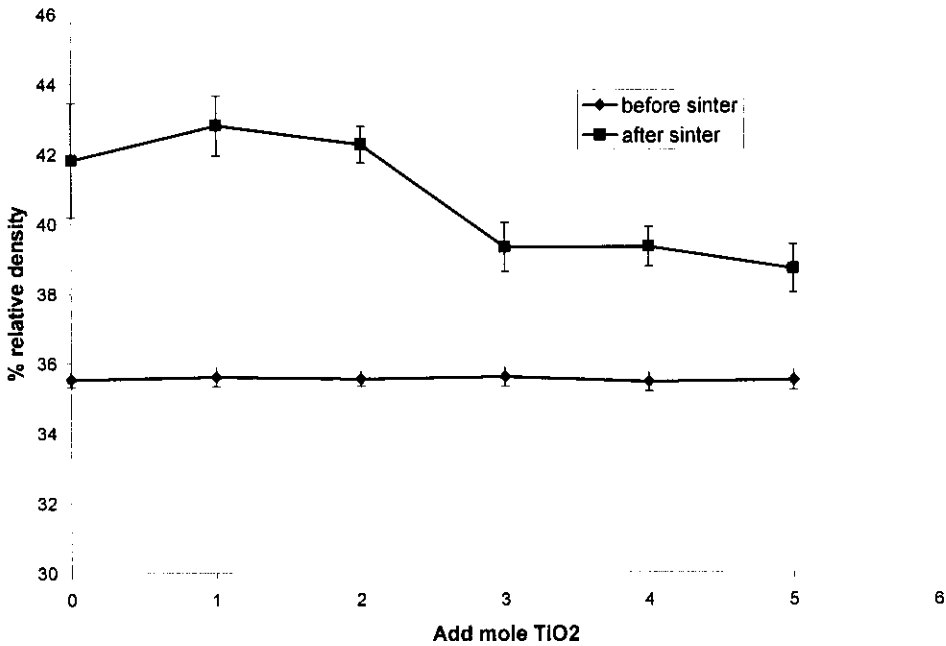


รูปที่ 13 กราฟ DTA และ TGA ของ $\text{FeTiO}_3 + 4\text{C}$



รูปที่ 14 กราฟเปรียบเทียบ Compressive strength ที่แต่ละอุณหภูมิในการอบผง

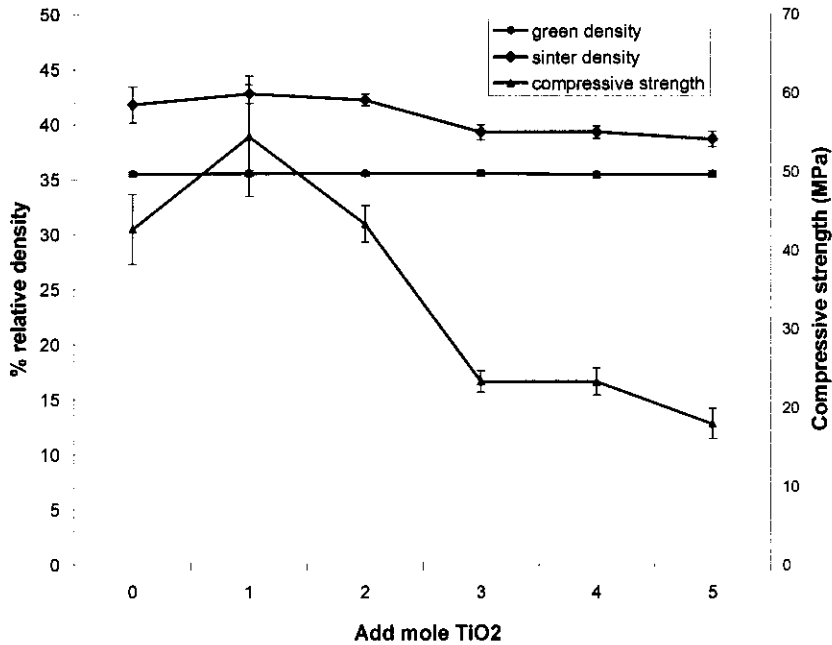
เมื่อได้ค่าอุณหภูมิ และช่วงเวลาการอบผนึกที่เหมาะสมจึงทำการอัดและเผาอบผนึกชิ้นตัวอย่างทั้ง 6 สูตร เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางกล ซึ่งได้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเป็นไปดังกราฟในรูปที่ 15.



รูปที่ 15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงาน Fe-TiC ในแต่ละสูตร

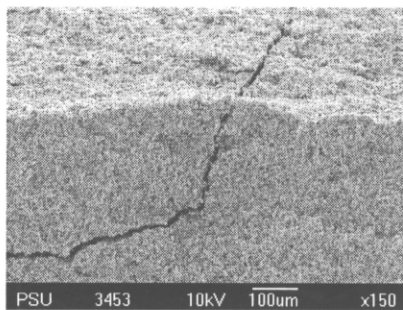
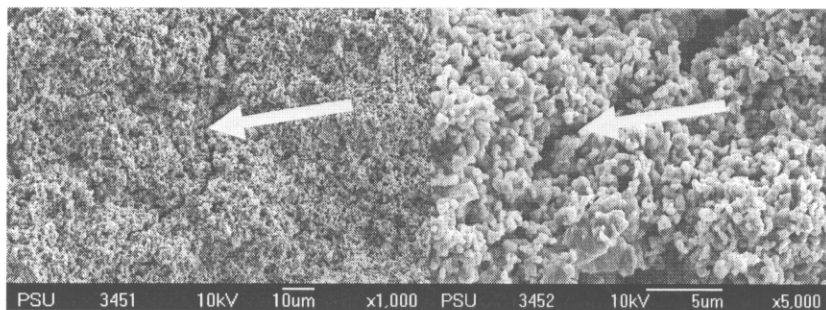
จากกราฟความสัมพันธ์ข้างต้นพบว่าเมื่อเราทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานให้ได้ความหนาแน่นเริ่มต้นอยู่ที่ประมาณ 35.5% relative density ในแต่ละสูตร หลังจากเราทำการเผาอบผนึกชิ้นงานจะทำให้ได้ความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิม อยู่ในช่วงประมาณ 38-43% relative density และพบว่าที่เปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ได้จะมีเปอร์เซ็นต์เพิ่มขึ้นในสูตรที่ 2 และค่อยๆลดลงตามลำดับ ซึ่งสูตรที่ 2 จะมีค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นมากที่สุด คือ 42.8 % relative density และสูตรที่มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นน้อยที่สุดคือ สูตรที่ 6 มี 38.7 % relative density สาเหตุที่ทำให้ตัวอย่างชิ้นงานในสูตรที่ 3- 5 มีค่าความหนาแน่นหลังอบผนึกเพิ่มขึ้นจากเดิมไม่มากนักอาจเนื่องมาจากปริมาณของเนื้อเหล็กที่มีอยู่น้อย เมื่อเทียบกับปริมาณของไทเทเนียมคาร์ไบด์จึงเกิดการหลอม/แน่นตัวของเหล็ก ได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ สูตรที่มีปริมาณเหล็กมากกว่า

นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปและอบผนึกแล้ว ไปทำการทดสอบหาค่า compressive strength เปรียบเทียบกันในแต่ละสูตร



รูปที่ 16 กราฟแสดงค่า % relative density (green density และ sintered density) และ compressive strength ของ Fe-TiC แต่ละสูตร

จากกราฟข้างต้นพบว่าค่า compressive strength จะมีค่าเพิ่มขึ้นในสูตรที่ 2 และลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกับความสัมพันธ์ของความหนาแน่น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากเหล็กซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวจับยึดในวัสดุผสมนี้ มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับตัวเสริมแรง จึงทำให้ชิ้นงานเกิดการจับยึดกันไม่ดีเท่าที่ควร และไม่ทนต่อแรงกดที่กระทำต่อชิ้นงานทำให้เกิดการแตกหักได้ง่าย ดังจะเห็นได้จากผลวิเคราะห์โครงสร้างรอยแตกของชิ้นงานที่ทำการทดสอบการกดแสดงได้ดังรูป 17 (ตำแหน่งลูกศรชี้)



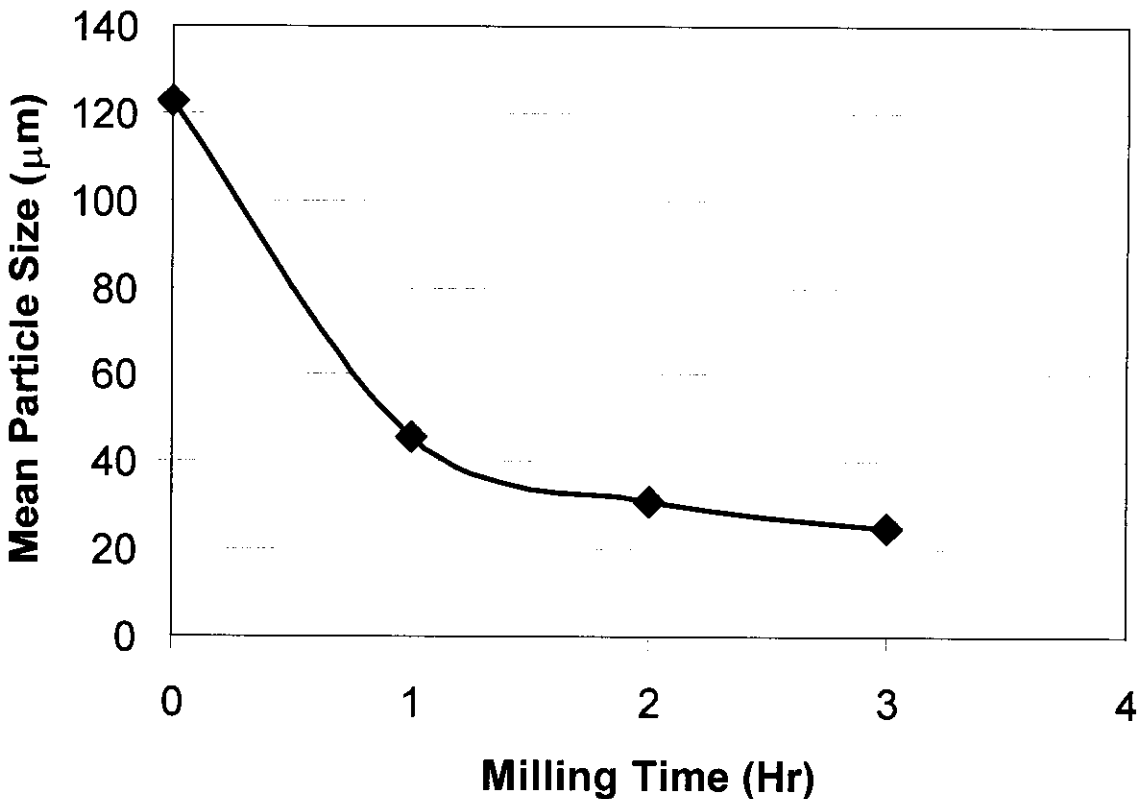
รูปที่ 17 แสดงโครงสร้างจุลภาคของรอยแตกชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการอัด

ผลกระทบของขนาดของอนุภาคผสมสารตั้งต้น ที่มีต่อการสังเคราะห์

ข้อมูลของขนาดอนุภาคที่เวลาในการบดผสมต่าง ๆ กัน ได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยลำแสงเลเซอร์ (Laser Particle Size Analyzer : COULTER LS230) ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 6 และรูปที่ 18 พบว่าค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคลดลงอย่างรวดเร็วในการบด 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นการลดลงของขนาดเฉลี่ยมีเพียงเล็กน้อย จนถึงเวลาในการบด 3 ชั่วโมง โดยใช้ส่วนผสมเชิงโมลของสารตั้งต้นคือ $\text{FeTiO}_3:\text{TiO}_2:\text{C}$ เท่ากับ 1:2:10 และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน

ตารางที่ 6: ค่าเฉลี่ยของขนาดของอนุภาคซิลิเกตผสม ไทเทเนียมไดออกไซด์ และ แอคติเวเต็ด คาร์บอน ที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

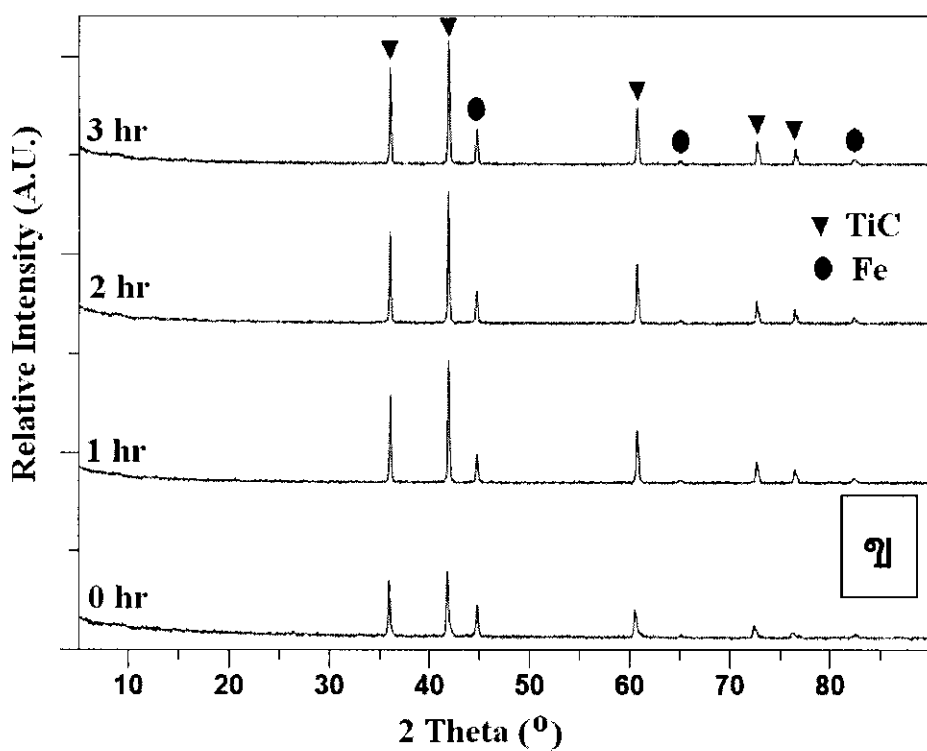
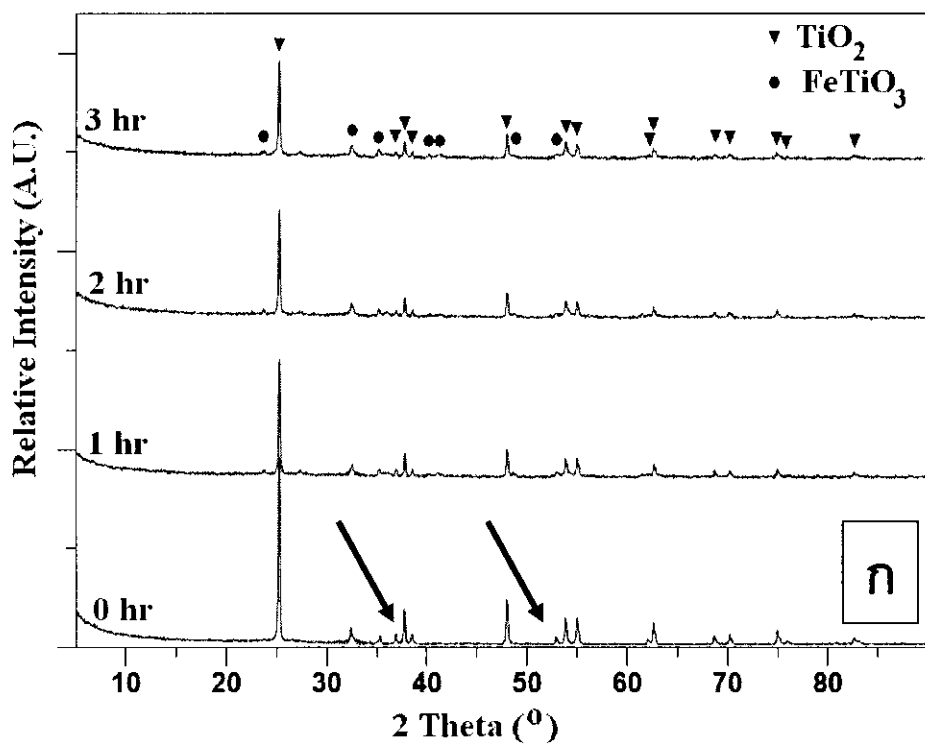
Milling Time (hrs)	0	1	2	3
Mean particle size (μm)	122.7	45.61	30.82	25.05



รูปที่ 18 แสดงขนาดของอนุภาคซิลิเกตผสม ไทเทเนียมไดออกไซด์ และแอคติเวเต็ด คาร์บอนที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

รูปที่ 19 (ก) แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหลักของสารตั้งต้นคือ อิลเมนไนต์ และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วน คาร์บอน ที่อยู่ในส่วนผสม ไม่ปรากฏ peak เนื่องจากอยู่ในเฟสของอสัณฐาน ข้อแตกต่างที่พบจากรูปแบบของ peak ที่เวลาบดผสมมากขึ้น จะไม่เด่นชัดมาก แต่พอที่จะสรุปได้คือ ลักษณะ peak จะมีสัดส่วนเชิงเปรียบเทียบที่สูงลดลงและมีฐานที่กว้างขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของขนาด crystallite size ที่เล็กลง อันเนื่องมาจากพลังงานการบดกระทบที่ได้รับ (ลูกศรชี้)

รูปที่ 19 (ข) แสดงให้เห็นว่า ทุกการทดลองตามเงื่อนไขของตารางที่ 6 เกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน และให้ผลิตภัณฑ์เป็น เหล็กและไททาเนียมคาร์ไบด์ แต่ในการทดลองที่ใช้สารตั้งต้นจากเวลาบดผสม 0 ชั่วโมง ปรากฏค่า peak หลักของไททาเนียมคาร์ไบด์ (41.9°) มีค่าเชิงเปรียบเทียบน้อยกว่าค่าที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่เวลาบด 1 2 และ 3 ชั่วโมง เหตุผลที่ทำให้ผลที่ได้จากการสังเคราะห์แตกต่างกัน อาจมีสาเหตุมาจาก อนุภาคสารผสมของสารตั้งต้น โดยที่ในกรณีของ สารตั้งต้นจากเวลาบดผสม 0 ชั่วโมง การผสมสารตั้งต้นทำโดยใช้ถ้วยบดผสม และมีค่าเฉลี่ยของขนาดของอนุภาคที่สูงกว่า สารตั้งต้นที่เวลาบด 1 2 และ 3 ชั่วโมง ส่งผลให้มี พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า โอกาสสัมผัสสกลูกเคล้าของสารตั้งต้นทั้งสองก็น้อยกว่า รวมทั้งไม่ได้รับพลังงานการบดกระทบจากกระบวนการบดผสม



รูปที่ 19 ผลวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของ (ก) อนุภาคผงผสมสารตั้งต้นที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

(ข) อนุภาคผลิตภัณฑ์ที่ใช้สารตั้งต้นที่เวลาบดต่าง ๆ กัน

ผลกระทบของอุณหภูมิการสังเคราะห์ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์

ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ โดยแปรผันปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1200 1300 1400 และ 1500°C และวิเคราะห์ ด้วย XRD ได้ผลดังรูปที่ 20 และ 21 ผลที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1200°C และ 1300°C พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ เกิดอินเตอร์มีเดียทเฟสขึ้นเป็นจำนวนมาก ดังจะเห็นได้จาก

ในกรณีที่มีการแปรผันตัวเดิม ที่อุณหภูมิ 1200°C ในการทดลองที่ 2 (เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไป 1 โมล) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกมาอยู่ในรูปของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ และเหล็ก และในการทดลองที่ 3 (เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไป 2 โมล) พบว่าเฟสของเหล็กจะมีสัดส่วนลดลงและจะปรากฏเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เห็นมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากในการทดลองที่ 3 มีเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่มากกว่าการทดลองที่ 2 จึงปรากฏให้เห็นได้ชัดเจนมากกว่าซึ่งเป็นเฟสของสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 1300°C ในการทดลองที่ 2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกมาอยู่ในรูปของ เหล็ก ไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ และไทเทเนียมคาร์ไบด์ และในการทดลองที่ 3 จะปรากฏเฟสของไทเทเนียมคาร์ไบด์ชัดเจนขึ้นเนื่องจากสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปเป็นสารตั้งต้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นการเกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์จึงมีมากขึ้นเช่นกัน ที่อุณหภูมิ 1400°C ในการทดลองที่ 2 และ 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกมาอยู่ในรูปของ เหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์ แต่จะพบว่าในการทดลองที่ 3 จะปรากฏเฟสของไทเทเนียมคาร์ไบด์ชัดเจนกว่าการทดลองที่ 2 เนื่องมาจากสัดส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปเป็นสารตั้งต้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นการเกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์จึงมีมากขึ้นเช่นกัน

ในกรณีที่มีการแปรผันอุณหภูมิ ในการทดลองที่ 2 (เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไป 1 โมล) ที่อุณหภูมิ 1200°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกมาอยู่ในรูปของเหล็ก ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมคาร์ไบด์ และยังไม่มีเฟสของไทเทเนียมคาร์ไบด์ปรากฏขึ้นมาให้เห็น ที่อุณหภูมิ 1300°C พบเฟสของไทเทเนียมคาร์ไบด์เกิดขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมินี้สูงพอที่จะทำให้มีพลังงานมากพอทำให้เกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์ขึ้นมาได้ และที่อุณหภูมิ 1400°C ปรากฏแต่เฉพาะเฟสของ เหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์ เนื่องจากอุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาในการเกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์มีความสมบูรณ์ ในการทดลองที่ 3 (เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไป 2 โมล) ที่อุณหภูมิ 1200°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกมาอยู่ในรูปของ เหล็ก ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลิเกตซึ่งได้มาจากสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่ามีไทเทเนียมคาร์ไบด์ออกมาเป็นจำนวนหนึ่ง เนื่องจากที่อุณหภูมินี้สูงพอที่จะทำให้มีพลังงานมากพอทำให้เกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์ขึ้นมาได้ และเฟสที่เป็นสารตั้งต้นของระบบก็จะค่อยๆ ลดลงไป และที่อุณหภูมิ 1400°C ปรากฏแต่เฉพาะเฟสของเหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์ ซึ่งจะมีอินเตอร์มีเดียทอยู่เป็นสัดส่วนน้อยมาก เนื่องจากอุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาในการเกิดเป็นไทเทเนียมคาร์ไบด์และค่อนข้างมีความสมบูรณ์ ซึ่งเป็นไปตามกราฟความสมดุลของส่วนผสมภายในระบบดังแสดงในรูปที่ 1

เมื่อคาร์บอนทำปฏิกิริยากับ อิลเมนไนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์และคาร์บอน จึงจะเกิดปฏิกิริยาการลดรูปไปเป็น เหล็ก และไทเทเนียมคาร์ไบด์โดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1500°C ซึ่งจากผลการวิเคราะห์โดยวิธี XRD ดังแสดงในรูปที่ 22 พบว่าในทุกอัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ปฏิกิริยาเกิดโดยสมบูรณ์และให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอนุภาควัสดุผสมเหล็ก ไทเทเนียมคาร์ไบด์ จากการวิเคราะห์ ทางอุณหพลศาสตร์ สามารถอธิบายได้ว่าอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ ที่ก่อรูปขึ้นจะมีความเสถียรสูงที่อุณหภูมิ 1500°C ในขณะที่เดียวกันที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ เหล็กอยู่ในสภาวะหลอมละลาย เมื่อผลิตภัณฑ์เย็นตัวลง สู่อุณหภูมิต่ำ เหล็กที่หลอมละลายก็จะทำหน้าที่เสมือนตัวประสานให้กับอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์และเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

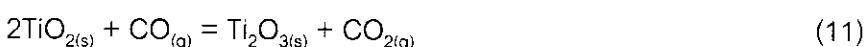
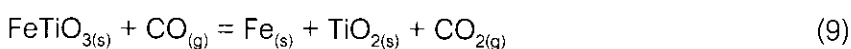
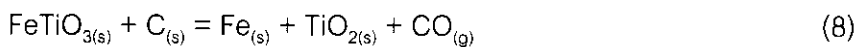
เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1200°C พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ผลของ XRD แสดงให้เห็นว่ามีเฟสของอิลเมนไนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เหล็ก และ อินเตอร์มีเดียทเฟสเกิดขึ้นมาที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ที่อุณหภูมิ 1300°C ปฏิกิริยาก็ยังเกิดไม่สมบูรณ์เช่นกันทำให้เกิดเฟสของเหล็ก ไทเทเนียมคาร์ไบด์เพิ่มขึ้นมาและกลุ่มเฟสที่เป็นสารตั้งต้นจะเริ่มหายไป และ อินเตอร์มีเดียทเฟสก็ยังมีปรากฏขึ้นมาอีกเป็นบางส่วน ที่อุณหภูมิ 1400°C ปฏิกิริยาเริ่มมีความสมบูรณ์ทำให้เกิดเฉพาะเฟสของเหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์ และจะมีอินเตอร์มีเดียทเฟสอยู่บ้างแต่ปรากฏไม่ชัดเจน และที่อุณหภูมิ 1500°C พบว่าการทำปฏิกิริยากันมีความสมบูรณ์ทำให้เกิดเฉพาะเฟสของ เหล็ก และไทเทเนียมคาร์ไบด์ เท่านั้นที่เหลือเป็นเฟสเสถียรภายในระบบ โดยที่ไม่มีเฟสของสารอื่นมาเจือปน จึงแสดงว่าที่อุณหภูมินี้ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในตารางที่ 7

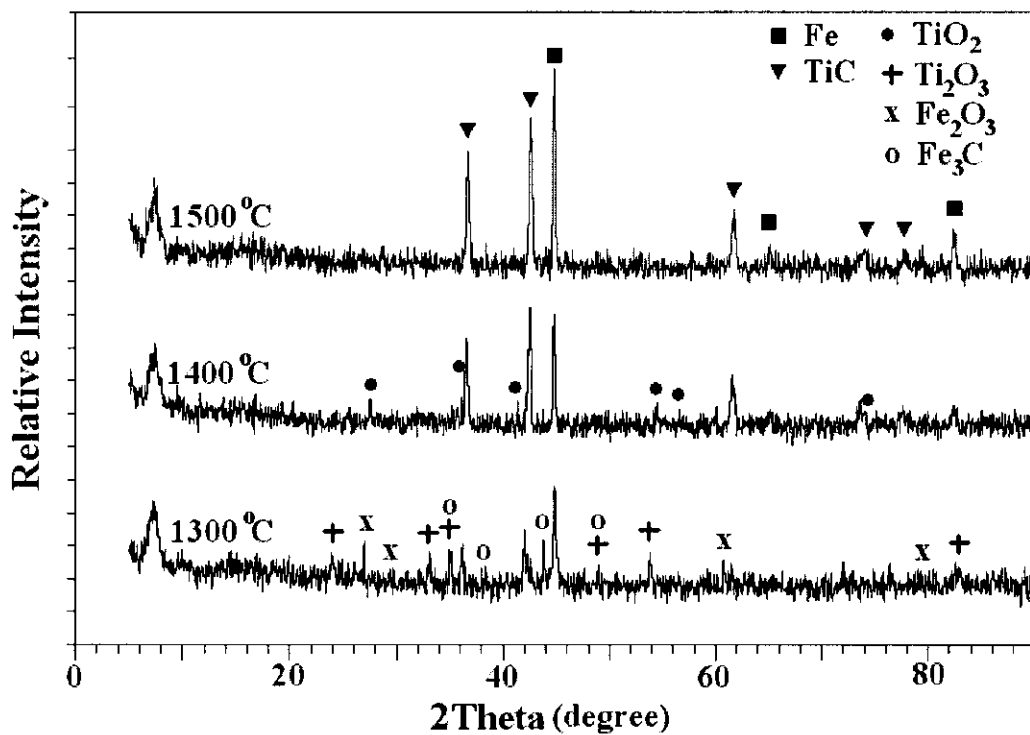
ตารางที่ 7 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (แปรผันปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์)

TiO ₂ (mole)	Product phases 1200°C	Product phases 1300°C	Product phases 1400°C	Product phases 1500°C
0	-	-	-	Fe, TiC
1	Fe, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂	Fe, TiC, Ti ₂ O ₃ , (Fe,C)	Fe, TiC	Fe, TiC
2	FeTiO ₃ , TiO ₂ , Fe	Fe, TiC, Ti ₂ O ₃ , (Fe,C), FeO	Fe, TiC	Fe, TiC
3	-	-	-	Fe, TiC
4	-	-	-	Fe, TiC
5	-	-	-	Fe, TiC

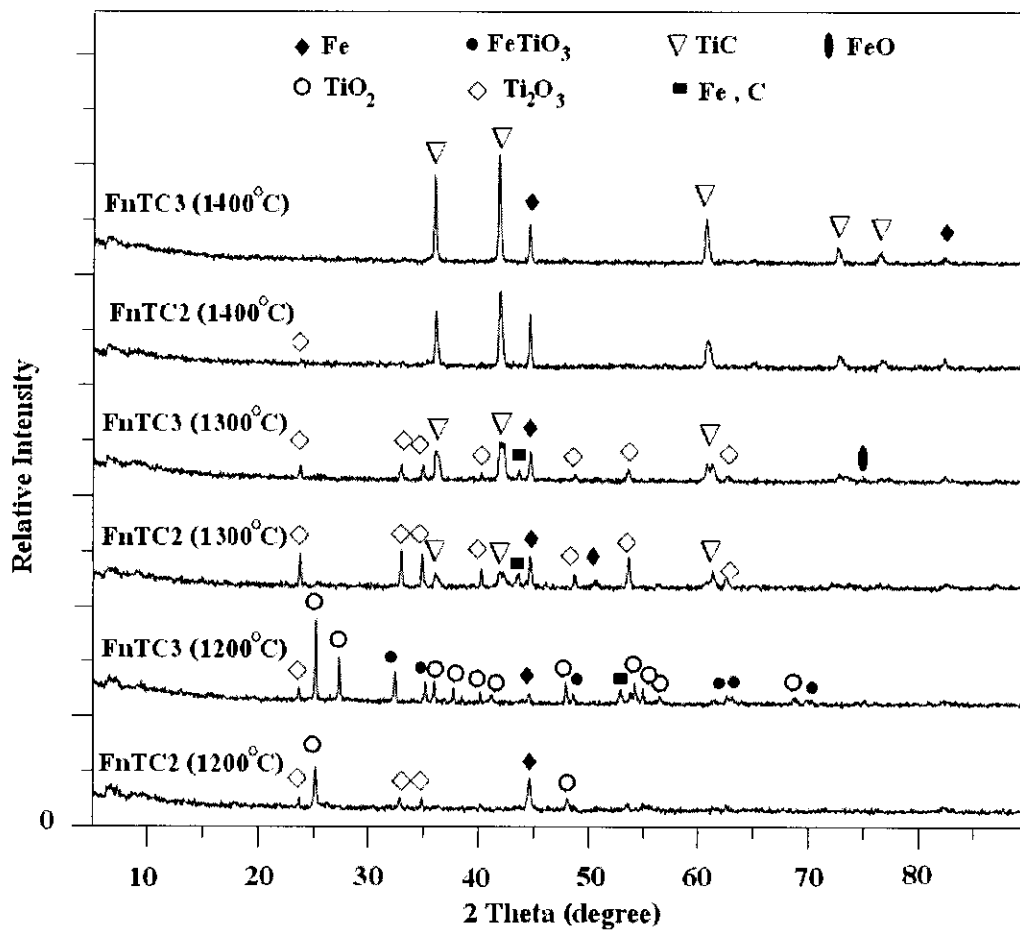
สาเหตุของปรากฏการณ์นี้อาจสามารถอธิบายได้จากขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ประมาณ 500 - 1000°C อิลเมนไนต์ แตกตัวด้วยความร้อนและถูกลดรูปด้วยคาร์บอน จาก ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 7 ถึง 10. ที่อุณหภูมิ 1300°C TiO₂ ทำปฏิกิริยากับ CO เพื่อก่อรูปเป็นออกไซด์ที่ซับซ้อนมากขึ้นคือ Ti₂O₃ (ปฏิกิริยาที่ 11). ซึ่งต่อมาก็ตกถูกลดรูปด้วยคาร์บอน ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400°C เพื่อก่อรูปเป็น TiC (ปฏิกิริยาที่ 12). และในขณะเดียวกันที่ 1400°C TiO₂ บางส่วนทำปฏิกิริยากับคาร์บอนเพื่อก่อรูปเป็น TiC (ปฏิกิริยาที่ 13) และเกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ที่ 1500°C

คำอธิบายเหล่านี้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับการศึกษาทางอุณหพลศาสตร์และสารประกอบที่วิเคราะห์ได้จากผลิตรังสี โดยวิธี XRD ดังแสดงในรูปที่ 20 และ 21 สำหรับรายละเอียดขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการลดรูปอาจเขียนได้ดังนี้

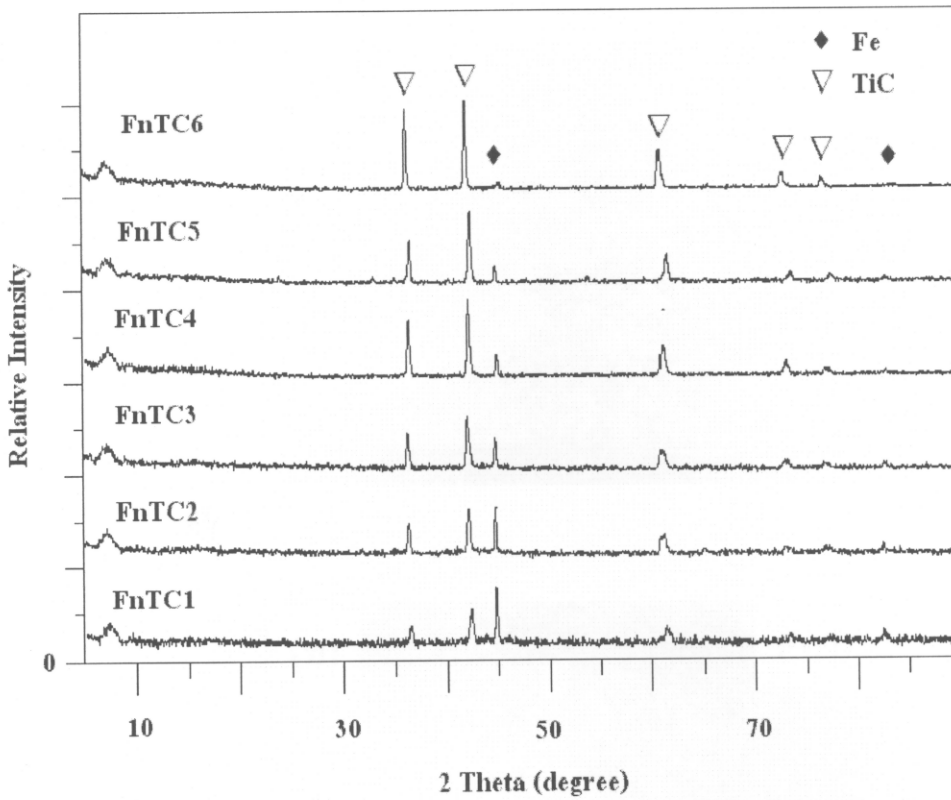




รูปที่ 20 ผลวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของอนุภาคผลิตภัณฑ์ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1300 1400 และ 1500 °C สำหรับตัวอย่าง FeTiC

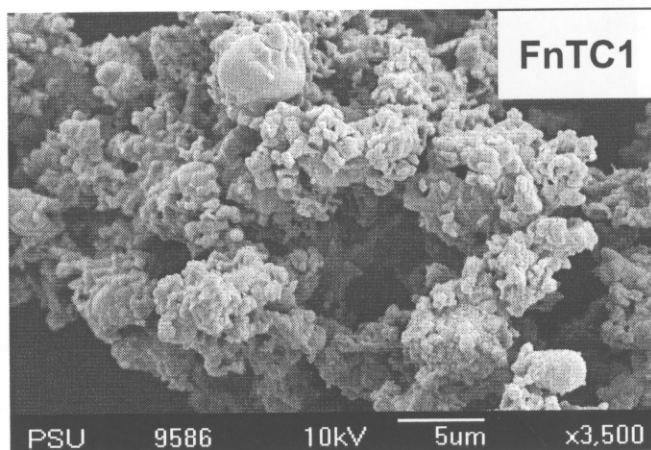


รูปที่ 21 ผลวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของอนุภาคผลิตภัณฑ์ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1200 1300 และ 1400°C

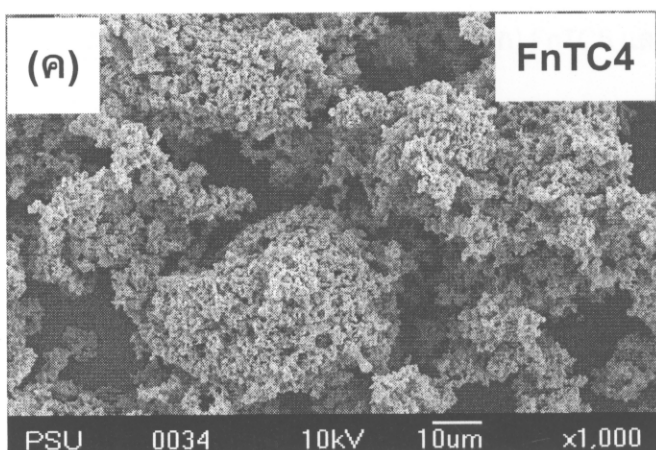
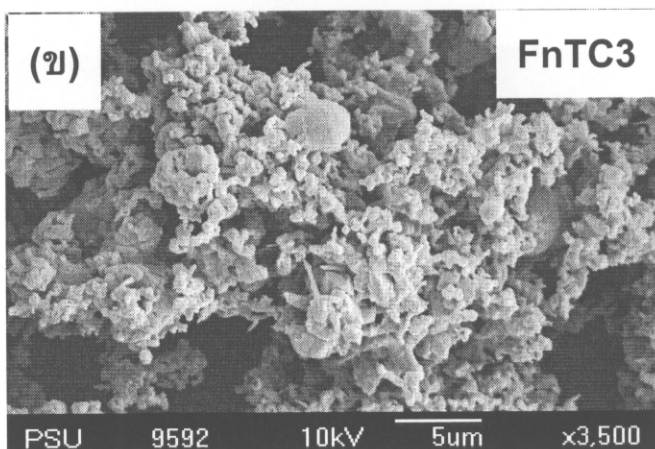
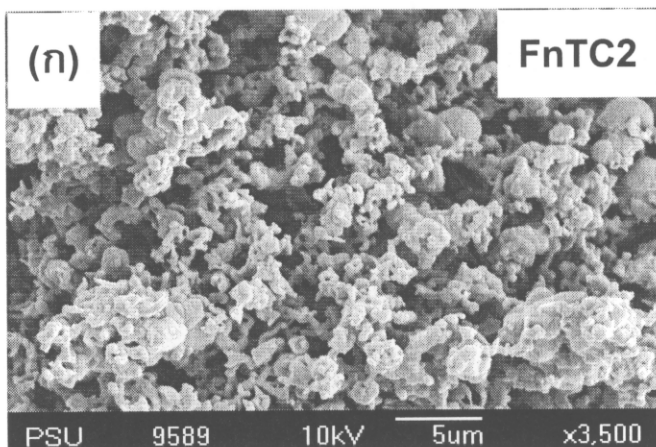


รูปที่ 22 ผลวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของอนุภาคผลิตภัณฑ์ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1500°C

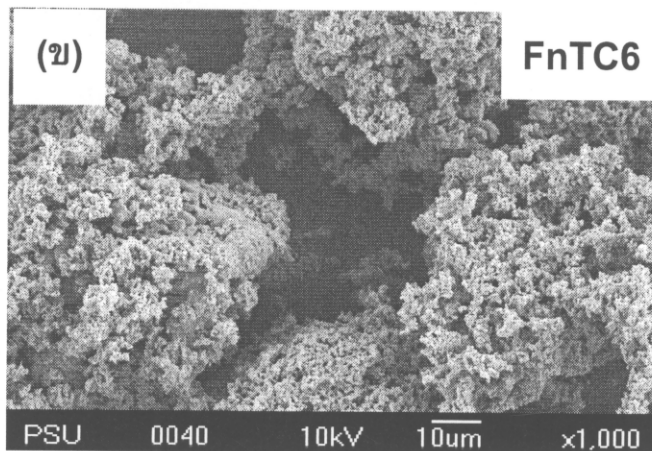
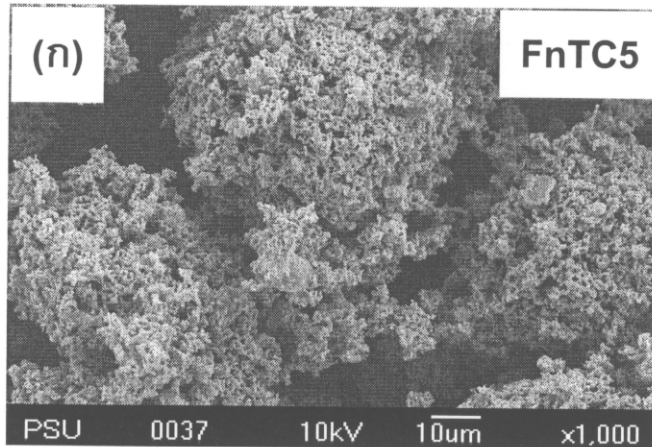
ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของเหล็กไทเทเนียมคาร์ไบด์โดยการแปรผันปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการสังเคราะห์โดยวิธีคาร์โบเทอมอลรีดักชัน ดังแสดงในรูปที่ 23-25 จะได้ผงตัวอย่างในลักษณะเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมีพื้นผิวที่ขรุขระจากการรวมตัวของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนและมีการยึดเกาะกันของอนุภาค



รูปที่ 23 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค ของ FeTC1

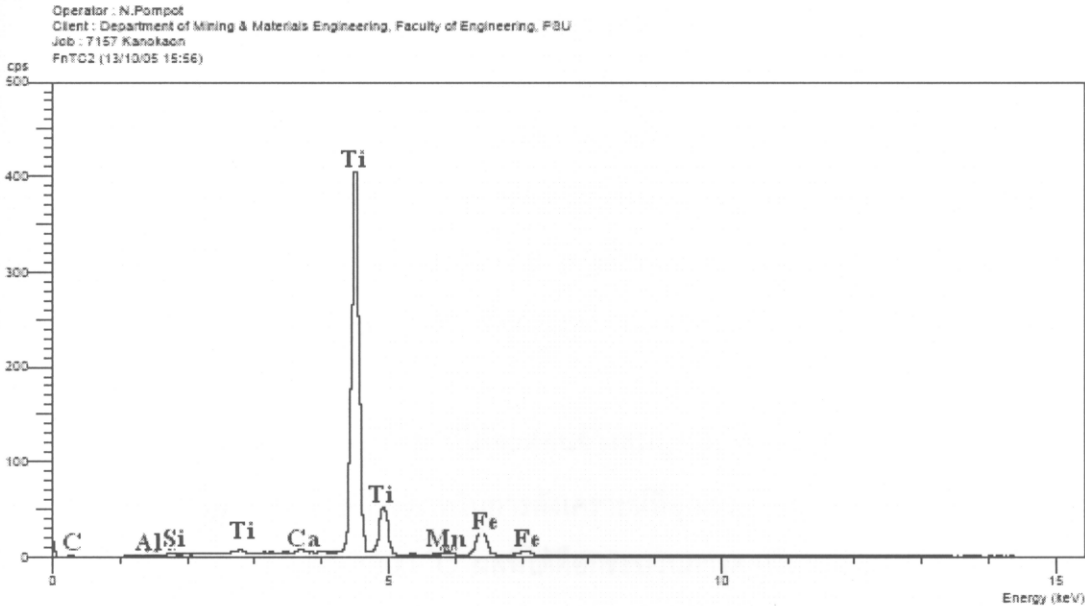


รูปที่ 24 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค ของ (ก) FnTC2 (ข) FnTC3 และ (ค) FnTC4

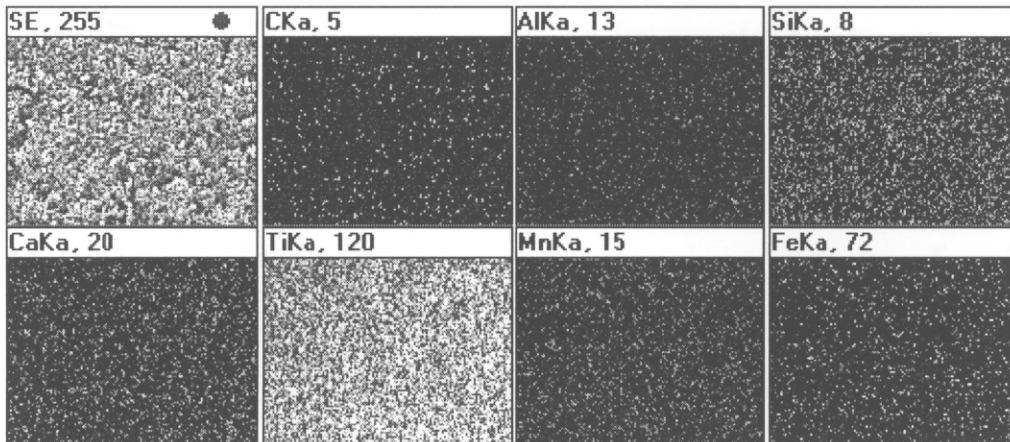


รูปที่ 25 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค ของ(ก) FnTC5 และ (ข) FnTC6

ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของชนิดธาตุในโครงสร้างจุลภาคด้วยวิธี X-ray mapping ดังแสดงในรูปที่ 26-27 จากตัวอย่างการทดลอง FnTC2 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray mapping จะแสดงถึงการกระจายตัวของชนิดธาตุแต่ละธาตุที่อยู่ในโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ พบว่าเหล็กและไทเทเนียมคาร์ไบด์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วชิ้นงาน ปริมาณเล็กน้อยของธาตุสังเกตุได้จากความเข้มของภาพ ในที่นี้สีขาวหมายถึงปริมาณธาตุมีความเข้มมากในบริเวณนั้น สีดำหมายถึงไม่มีธาตุในบริเวณนั้นเลย โดยเทียบกับตำแหน่งของเฟสต่างๆซึ่งปรากฏในภาพถ่าย SEM



รูปที่ 26 ผลการวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่เกิดขึ้นในวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีการแปรผันปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 27 ภาพ X-ray mapping ของวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่สังเคราะห์ได้

สรุปผล

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์วัสดุผสม เหล็ก-ไททาเนียมคาร์ไบด์ จากสารตั้งต้นอนุภาคซิลเมไนด์และแอคติเวเต็ด คาร์บอน ด้วยปฏิกิริยาคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน ได้ตามวัตถุประสงค์ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อนุภาคผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ สารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย $45.61 \mu\text{m}$ หรือขนาดเล็กกว่า (เวลาอบ 1 ชั่วโมง หรือมากกว่า) ที่อุณหภูมิ 1500°C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน คือเฟส Fe-TiC

จากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาที่ได้จะค่อนข้างสมบูรณ์เกิดเป็นเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1400°C และปฏิกิริยามีความเสถียรภาพในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1500°C โดยเมื่อปรับลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ไปสู่ 1200°C และ 1300°C ผลที่ได้คือกระบวนการคาร์โบเทอร์มอลรีดักชันที่ไม่สมบูรณ์ และเหลือเฟส FeTiO_3 , TiO_2 , Ti_2O_3 , Fe_3C และ Fe_2O_3 ในผลิตภัณฑ์. ในกรณี ที่ทำการแปรผันปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ในส่วนผสมสารตั้งต้นโดยรักษาปริมาณซิลเมไนด์ให้คงที่ จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นไปด้วยตามลำดับ ซึ่งสามารถสังเกตได้จากข้อมูล XRD และพิสูจน์ได้จากการทำการชะละลาย

เมื่อนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปและอบผืนิก มาทำการทดสอบสมบัติเชิงกล โดยในที่นี้จะทำการทดสอบด้วยกัน 2 วิธี คือ การทดสอบความต้านทานในการกด (Compressive Strength) และ การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness Test) พบว่าค่าความต้านทานในการกดและค่าความแข็งค่อนข้างจะเป็นไปในทิศทางเดียวกัน คือ จะมีค่าสูงสุดในการทดลองที่ 2 และค่อยๆ ลดลงในการทดลองถัดมา ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากเมื่อปริมาณไทเทเนียมคาร์ไบด์เพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณเหล็กที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง ทำให้สัดส่วนของเหล็กที่จะเข้าไปเติมในรูพรุนของไทเทเนียมคาร์ไบด์มีน้อยลง การทำหน้าที่เป็นตัวจับยึดในผลิตภัณฑ์จึงทำหน้าที่ได้เพียงเล็กน้อย ทำให้คุณสมบัติลดลงในช่วงการทดลองที่ 3-6 ซึ่งอาจสรุปได้ว่าการทดลองที่ 2 มีความเหมาะสมที่สุดในสภาพการทดลองครั้งนี้ สำหรับตัวอย่างที่แปรผันปริมาณเหล็กออกไซด์ไม่ได้นำมาทดสอบสมบัติทางกลเนื่องจาก เมื่อทำการสังเคราะห์ให้ได้เป็นวัสดุผสมเหล็กไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1500°C พบว่าผลิตภัณฑ์มีปริมาณเหล็กเป็นส่วนประกอบอยู่มากส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะหลอมจับตัวกันเป็นก้อนของสารที่เป็นเหล็กทำให้มีความยากต่อการนำไปขึ้นรูปเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้รับการเผยแพร่ใน (รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก)

- งานประชุมทางวิชาการภายในประเทศ The 4th Thailand Material Science and Technology Conference (MSAT IV) ที่กรุงเทพมหานคร
- งานประชุมทางวิชาการระหว่างประเทศ International Conference on Mining, Materials, and Petroleum Engineering: The Frontiers of Technology (ICFT-2007) ที่จังหวัดภูเก็ต
- ตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการ Songklanakarin J. Sci. Technol

ปัญหาและอุปสรรค

เสนอแนะแนวทางที่จะแก้ไขปัญหาและอุปสรรคที่เกิดขึ้นจากการวิจัย

จากงานวิจัยที่ศึกษามาพบว่า การขึ้นรูปวัสดุผสม เหล็กไทเทเนียมคาร์ไบด์ที่มีการศึกษามา ส่วนใหญ่ จะใช้วิธี Hot Press หรือ HIP ในการขึ้นรูป เนื่องจากวิธีการนี้จะมีการให้รวมเอาการอัดขึ้นรูปและอบผนึกมาทำไปพร้อมกัน ซึ่งจะทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความเที่ยงตรงสูง มีความแข็งแรงดีและความแข็งสูง ซึ่งจะมีความเหมาะสมในการนำไปวิเคราะห์ศึกษาสมบัติทางกล แต่ในการทดลองครั้งนี้ ใช้วิธีอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวด้วยเครื่องไฮดรอลิกแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้ไปอบผนึก ชิ้นงานที่ได้อาจมีความแน่นตัวและจับยึดตัวกันของอนุภาคไม่เพียงพอ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือ อาจทำให้ชิ้นงานที่ได้ออกมา ไม่มีความเหมาะสมเท่าที่ควรในการนำมาทดสอบสมบัติเชิงกล และอาจมีการเติมโลหะบางตัวลงไปในผลิตภัณฑ์เช่น นิกเกิล เพื่อเป็นการตัวช่วยในการจับยึดไทเทเนียมคาร์ไบด์ภายในชิ้นงานให้เพิ่มมากขึ้นกว่าเดิม และในขั้นตอนของการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1400°C ปฏิริยาที่ได้ค่อนข้างสมบูรณ์ ถ้าทำการเพิ่มเวลาในการบดผสมให้นานขึ้นกว่าเดิม อาจเป็นแนวทางที่จะทำให้เกิดวัสดุผสมเหล็ก-ไทเทเนียมคาร์ไบด์ สมบูรณ์ขึ้นในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมินี้

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีนี้อาจนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นมาสเตอร์อัลลอยด์ ใส่เติมลงไปโลหะเหลวเพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติ หรืออาจนำผงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ไปทำการพ่นเคลือบแบบสเปรย์บนชิ้นงาน เพื่อเป็นการเพิ่มคุณสมบัติได้อีกทางหนึ่ง

บรรณานุกรม

1. A. Saidi, A. Chrysanthou, J.V. Wood and J.L.F. Kellie, "Preparation of Fe-TiC Composites by the Thermal-Explosion Mode of Combustion Synthesis," *Ceramics Inter.*, Vol. 23 (1997), 185-189.
2. A. Saidi, "reaction Synthesis of Fe-(W,Ti)C Composites," *J. Mat. Processing Tech.*, Vol. 89-90 (1999), 141-144.
3. N.J. Welham, "A Parametric Study Of the Mechanically Activated Carbothermic Reduction of ilmenite," *Miner Engg*, Vol. 9 (12) (1996), 1189-2000.
4. N. Setoudeh, A. Saidi, N.J. Welham, "Carbothermic reduction of anatase and rutile," *J. Alloys & Compounds*, Vol. 390(1-2) (2005), 138-143.
5. P. Persson, A. E.W. Jarfors and S. Savage, "Self-propagating High-temperature Synthesis and Liquid-phase Sintering of TiC/Fe Composites," *J. Mat. Processing Tech.*, Vol. 127 (2002), 131-139.
6. P.V. Ananthapadmanabhan and P.R. Taylor, "Titanium Carbide-Iron Composite Coatings by Reactive Plasma Spraying of Ilmenite," *J. Alloys & Compounds*, Vol. 287 (1999), 121-125.
7. Y. Wang, X. Zhang, G. Zeng and F. Li, "Cast sinter technique for producing iron base surface composites", *Mat. & Design*, Vol. 21(5) (2000), 447-452

ภาคผนวก

เอกสารแนบ 1

K. Nuilek, N. Memongkol and S. Niyomwas, "Effects of TiO_2 on Synthesizing Fe-TiC Composite", Proc. of The 4th Thailand Material Science and Technology Conference (MSAT IV), Bangkok, Thailand, March 2006, CP12:320-322.

เอกสารแนบ 2

Kanokon Nuilek, Napisorn Memongkol and Sutham Niyomwas, "Production of Titanium Carbide from Ilmenite", Proc. of Inter. Conf. on Mining, Materials, and Petroleum Engineering: The Frontiers of Technology (ICFT-2007), Phuket, Thailand, May 10-12, 2007, pp. 161-163.

เอกสารแนบ 3

Kanokon Nuilek, Napisorn Memongkol and Sutham Niyomwas, "Production of Titanium Carbide from Ilmenite", Songklanakarin J. Sci. Technol., Vol. 30(2), 2008, pp. 239-242.

The Effect of TiO₂ on Synthesizing Fe-TiC Composites

Kanokon Nuilek¹, Napisorn Memongkol² and Sutham Niyomwas³

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering,

Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkla 90110

Phone 0-6284-3427, E-Mail: knuilek@yahoo.com

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering,

Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkla 90110

Phone 0-7428-7025, Fax 0-7421-2892, E-Mail: napisorn.m@psu.ac.th

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,

Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkla 90110

Phone 0-7428-7196, Fax 0-7421-2893, E-Mail: sutham.n@psu.ac.th

Abstract

The ratio of ilmenite (FeTiO₃) to titanium dioxide (TiO₂) was varied to synthesize Fe-TiC composites by carbothermal reduction of ilmenite ore under gas atmosphere at the temperature 1500°C. Ratio of Fe to TiC showed that it can be controlled through adjustment of the reactant materials. The standard Gibbs energy minimization method was used to calculate the equilibrium composition of the reaction species. The products were characterized using SEM and XRD.

1. Introduction

Ceramic-metal composites or cermets are widely used for the manufacture of high performance wear parts and cutting tools. Titanium carbide (TiC) is one of the most suitable reinforcement in iron matrix composite due to its high hardness and high chemical stability and also it can be wet by iron matrix [1].

The most common used process for titanium carbide production is direct reaction of Ti with graphite under vacuum at high temperature range of 1900°C - 2700°C [2]. The producing of Fe-TiC composite by direct mixing of Fe and TiC powder is relatively expensive. Also, there are some difficulties to disperse reinforced particles of TiC evenly in the matrix Fe. From these reasons many

synthesis routes to produce Fe-TiC were studied and proposed such as corbothermal reduction [3], thermal plasma synthesis [4], casting [5], self-propagating high temperature synthesis (SHS) [6]. The thermal plasma synthesis has vary high operating cost; on the other hand casting, SHS process required expensive precursor. The corbothermal reduction of ilmenite ore with activated carbon is considered as less expensive to produce *in-situ* Fe-TiC.

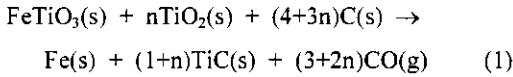
In this study, thermodynamics model for carbothermic reduction of ilmenite was developed to compare the experimental results of the synthesis Fe-TiC composites. The result composition of final product affected from varying amount of adding TiO₂ were investigated.

2. Theoretical Background

Thermodynamic equilibrium calculations were performed using a computer program base on Gibbs energy minimization method [7] to determine the most stable compositions of the materials as a function of temperature. This method is based on the fact that systems will achieve equilibrium at the lowest possible energy level. Hence, the total Gibbs energy for a system is as a minimum at equilibrium. The equilibrium

composition and distribution for the system $\text{FeTiO}_3\text{-C}$ was calculated elsewhere [3].

The overall chemical reaction for $\text{FeTiO}_3\text{-nTiO}_2\text{-C}$ system and can be expressed as:



Where n = number of added TiO_2 moles

The equilibrium compositions of $\text{FeTiO}_3\text{-2TiO}_2\text{-C}$ systems at different temperatures were calculated using Gibbs energy minimization method and the results are shown in Figure 1.

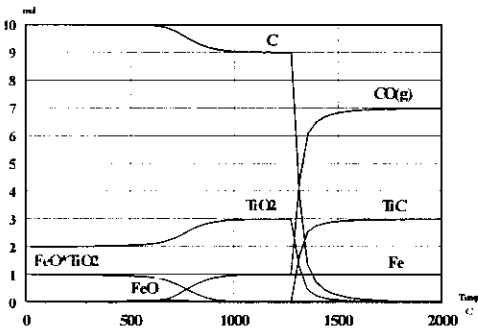


Fig. 1 Gibbs energy minimization plots of $\text{FeTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$ system in an argon atmosphere.

It can be seen from Figure 1 that thermodynamically, it is feasible to fabricate iron matrix composite reinforced with TiC using carbothermal reduction process. When temperature increases, ilmenite decomposes to FeO and TiO_2 . FeO is reduced by carbon to Fe and remain as iron phase throughout the increasing temperature to 2000°C . At the temperature about 1300°C , TiO_2 is reduced by carbon and produces TiC. The reaction will continue as the temperature increases until complete reaction at about 1500°C . Under Ar gas atmosphere that prevent reverses reaction, the result phases at 1500°C can maintain as iron-titanium carbide composite particles until it cool down to room temperature.

3. Experimentals

The raw materials used were powder of ilmenite, TiO_2 and activated carbon. Each reactant was carefully weighted accordance to stoichiometric ratio given by equation (1) at n equal to 0, 1, and 2. All precursors were mixed by milling in planetary ball mill for 2 hr. at 250 rpm to ensure the intimate contact of reactants. After milling, samples were heated at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1500°C in alumina crucible under flowing argon gas (3 mL/min) atmosphere. Soaking at final temperature for 1 hr., then furnace was turned off, allowing the products to cool in the furnace.

The products powder was analyzed using XRD (PHILIPS with $\text{Cu K}\alpha$ radiation) and SEM(JSM-5800 LV, JEOL).

4. Results and Discussion

All the experiments with varied mole ratio of ilmenite to TiO_2 had completed carbothermal reduction and produced Fe-TiC composites powder shown in Fig 2. The quantitative XRD [8] were used to calculate intensity ratio (%) of each sample and were plot in Fig 3. It shows that the intensity ratio (%) of TiC increase and Fe decrease linearly when added TiO_2 into the precursors which match well with the thermodynamic calculations.

The morphology of product mainly are composites powder particles was shown in Fig 4. which is agglomerated of TiC reinforced particles and Fe matrix.

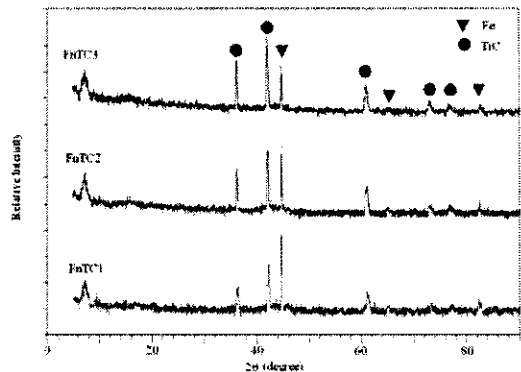


Fig.2 XRD pattern of products from Varying amount of added TiO_2

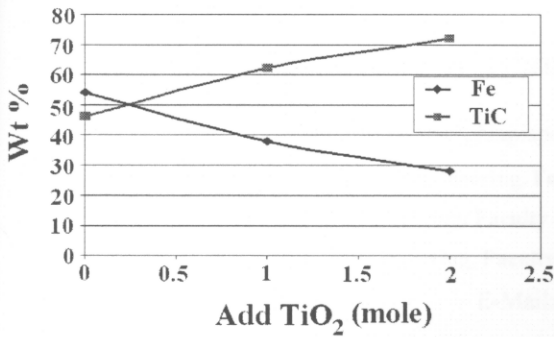


Fig. 3 Analysis of reaction products

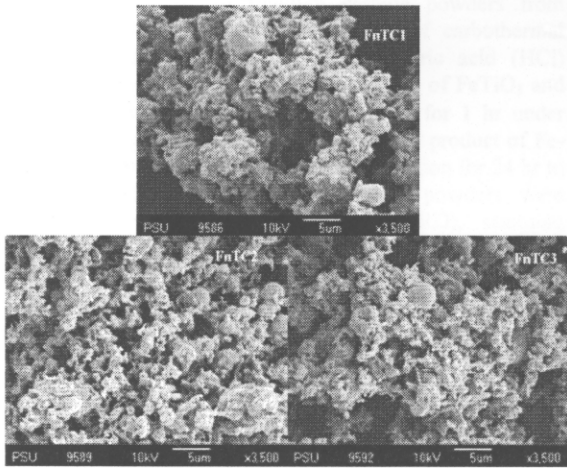


Fig. 4 SEM micrograph of products from carbothermal reduction of Fe-TiC at 1500 °C (FnTC1:FeTiO₃/TiO₂ =1/0, FnTC2:FeTiO₃/TiO₂ =1/1, FnTC3:FeTiO₃/TiO₂ =1/2)

5. Conclusions

Iron-titanium carbide composites were produced *in-situ* from ilmenite powder and activated carbon powder by carbothermal reduction process at 1500°C under Ar gas atmosphere. Experimental results showed that an iron matrix composite with reinforcement phase of TiC was formed. Adding TiO₂ to precursors would produce more TiC reinforced particles in Fe matrix based compared to adding TiO₂ powder. The mole ratio of TiC in products can be increased with adding TiO₂ and mole ratio Fe would be decreased with adding TiO₂.

6. Acknowledgements

The authors are pleased to acknowledge the financial support for this research by National Science and Technology Agency (NSTDA), grant No. F-31-110-18-07.

7. References

- [1] Warren, R., "Research on the Wettability of Ceramics Films by Metal and Their Interfaces", *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), 2489 - 2496.
- [2] Raghunath, C, Bhat, M.S. and Rohatgi, P.K. "In situ Technique for Synthesizing Fe-TiC Composites," *Scripta Met. Et Mater.*, 32(1995), pp. 577-582.
- [3] Niyomwas, S. "Synthesis of Fe-TiC Composite by Carbothermic Reduction Of Ilmenite", *Proceeding of PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment 2005*, eds. I Cosic, V. Katic and M. Zlokolika, Novi Sad, Serbia-Montenegro, May18-20, (Paper No. T11-2.2) (2005), 1-4
- [4] Niyomwas, S. and Reddy, R.G. "Synthesis of Fe-TiC Nanocomposites by Thermal Plasma Processing," *Nanospace 2001-Exploring Interdisciplinary Frontiers : The International Conference on Integrated Nano/Microtechnology for Space and Biomedical Application*, Galveston, TX(Mar 13-16, 2001), CR-ROM, IAIR, Houston, TX, (2001).
- [5] Feng, K., Yang, Y., Shen, B. and Gou, L. "In situ Synthesis of TiC/Fe Composites by Reaction Casting," *Mat. And Design*, 26 (2004), 37-40.
- [6] Persson, P., Jarfors, E.W. and Savage, S. "Self-propagating High-temperature Synthesis and Liquid-phase Sintering of TiC/Fe Composites," *J. Mat. Processing Tech.*, 127 (2002), 131-139.
- [7] Outokumpu HSC Chemistry[®] for Windows, HSC 4.0 (Finland: Outokumpu Research Oy, 1999)
- [8] Suryanarayana, C. and Noeton, M.G., *X-Ray Diffraction a Practical Approach* (New York, NY: Plenum Press, 1998), 223

Production of Titanium Carbide from Ilmenite

Kanokon Nuilek¹, Napisorn Memongkol², Sutham Niyomwas^{3*}

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat-Yai, 90112

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat-Yai, 90112

³Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat-Yai, 90112

E-Mail: sutham.n@psu.ac.th*

Abstract

The production of titanium carbide powders from ilmenite ore (FeTiO₃) powder by means of carbothermal reduction synthesis couple with hydrochloric acid (HCl) leaching process was investigated. A mixture of FeTiO₃ and carbon (C) powders was reacted at 1500°C for 1 hr under flowing argon gas. Subsequently, synthesized product of Fe-TiC powders were leached by 0.1M HCl solution for 24 hr to get final product of TiC powder. The powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The product particles were agglomerated in the stage after leaching process and the size of this agglomerate was 12.8 μm with crystallite size of 28.8 nm.

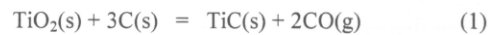
1. Introduction

Ilmenite is an economically important and interesting mineral. Chemical formula is FeTiO₃. Ilmenite is an opaque mineral, black to brownish-red, with a metallic or submetallic luster, and belongs to class Oxide and Hydroxide, hematite group. Ilmenite is mined in Australia, Brazil, Russia, Canada, Sri Lanka, Norway, China, South Africa, Thailand, India, Malaysia, Sierra Leone, and the United States. In Thailand it was found in tin ore (cassiterite) deposit in Chiangrai, Chiangmai, Lamphun, Kanchanaburi, Ratchaburi, Suphun Buri, Phuket, Phangya, and Ranong. Ilmenite is the chief source of titanium dioxide, TiO₂, which is used in paint pigment, welding-rod coating, and in the manufacture of the metal titanium [1].

Titanium carbide attracted great interest for many structural applications due to its extremely high melting temperature, high hardness, high chemical resistance and good electrical conductivity. Therefore titanium carbide can be used in cutting tools, grinding wheels, wear-resistant coatings, high-temperature heat exchangers, magnetic recording heads, turbine engine seals, and bullet-proof vests, etc. In addition, a promising field of application comprises plasma and flame spraying processes in air, where titanium carbide-based powders show higher-phase stability than tungsten carbide-based powders [2].

TiC can be synthesized by direct reaction between Ti and carbon under vacuum at high temperature of 1900°C-2900°C [3]. This method is expensive because of the high cost of elemental Ti and energy intensive process. TiC is

commercially produced by the carbothermal reduction of TiO₂ using carbon black through the following reaction [4-6]:



As mention that ilmenite is a chief source of TiO₂, it would be more economical to use ilmenite as precursor for producing TiC. The leaching process involve in the process of leach out FeO from FeTiO₃ appear to be harder than that of leach out Fe from TiC [7]. Many research groups have proved that Fe-TiC can be synthesized in-situ by carbothermal reduction of ilmenite [4, 8-11] from the early study [9] we found that the carbothermal reduction of FeTiO₃ can be completed at 1500°C.

In present study, the production of TiC powders from FeTiO₃ powder by carbothermal reduction synthesis couple with leaching process was investigated.

2. Experimental

Raw Materials and Experimental Set-up

Ilmenite powder (mean particle size of 145.6 μm) and activated carbon powder (Ajax Finechem) were used as the precursors. SEM micrographs of these precursors are presented in Figure 1.

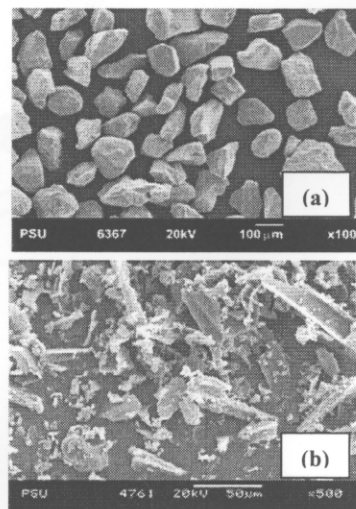


Figure 1: SEM micrographs of precursors: (a) ilmenite (b) activated carbon

The experimental setup is shown in the Figure 2. A tube furnace (Carbolite, CTF 18/75/600) with maximum working temperature of 1800 °C was used in the experiments.

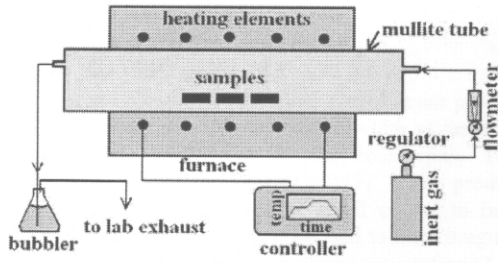


Figure 2: The schematic of experimental setup.

The overall chemical reaction can be expressed as [8-10]:



Mixture of raw materials was prepared in accordance with the stoichiometry given by Equation (2). Each mixture were milled with planetary mill for 2 hr at 250 rpm. After milling, samples were heated at 10 °C/min to 1500 °C in alumina crucible under flowing argon (3 LPM) gas. Soaking at final temperature for 1 hr, then furnace was turned off; allowing the products cool in the furnace. Leaching was performed at room temperature for 24 h in 0.1M HCl solutions.

The products powder were analyzed by XRD (PHILIPS with Cu K α radiation), SEM (JSM-5800 LV, JEOL) and TEM (JEM-2010, JEOL).

3. Results and discussion

The products morphology obtained from SEM micrograph in Figure 3 shows good inter-particles cohesion within agglomerated particles of both Fe-TiC (before leaching) and TiC (after leaching) as identified by XRD patterns in Figure 4. Figure 5 shows steps of fabrication process for TiC powder in which the agglomeration was causing from high reaction temperature and can be further process for smaller size.

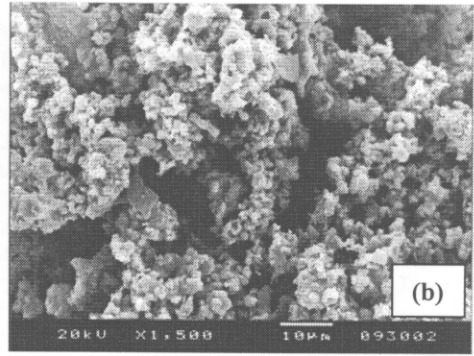
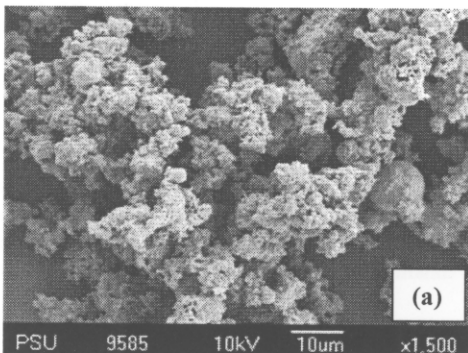


Figure 3: SEM images of (a) Fe-TiC and (b) TiC.

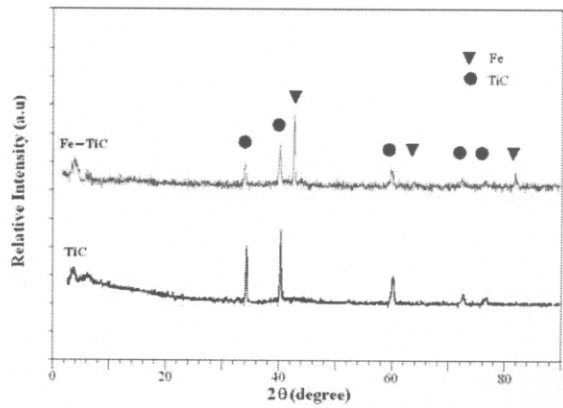


Figure 4: XRD patterns of Fe-TiC composite (as synthesized) and TiC ceramics (as leached).

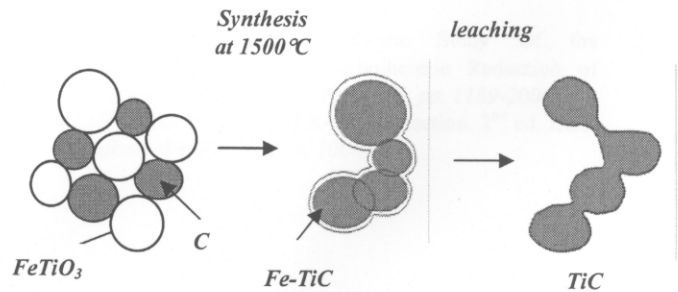


Figure 5: Steps of fabrication process.

Table I: Particle size and Crystallite size.

Sample	Particle size(μm)	Crystallite size (nm)
TiC	12.8	28.8

The particle size of TiC was analyzed by LPSA (laser particle size analyzer: COULTER LS230) and the mean particle size was 12.8 μm . A crystallite size of result product was 28.8 nm, is calculated from the full-width at the half-maximum of the (200) peak of the biomorphic TiC, according to the Scherrer equation [12]. This product particles show the agglomeration of small crystal to be a bigger ball and inter-connect with other ball to form irregular shape of product particle. The suggestion was confirmed by TEM image as shown in Figure 6.

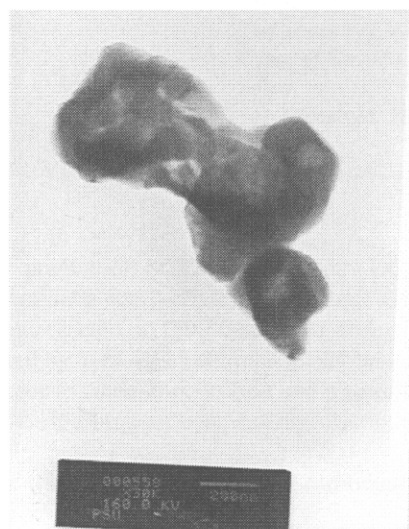


Figure 5: TEM image of TiC product powders.

4. Conclusions

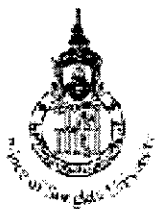
The TiC powders were produced from leaching out Fe from Fe-TiC that *in-situ* synthesized via carbothermal reduction process from ilmenite at 1500 °C. The resulted product of TiC shows good inter-particles cohesion within agglomerated particles. The mean particle size of TiC powder was 12.8 μm with the crystallite size of 28.8 nm.

5. Acknowledgements

The authors are pleased to acknowledge the financial support for this research by Prince of Songkla University Research Fund and partially financial support from Ceramic and Composite Material Research Group (CMRG) of Faculty of Engineering Prince of Songkla University Thailand.

6. References

- [1] Wattanachit, W., "Upgrading Ilmenite Ore by Hydrochloric Acid Leaching", *Master of Science Thesis in Inorganic Chemistry, Prince of Songkla University, 2004.*
- [2] Ling, Y., and Dutta, S.P., "Application Trend in Advanced Ceramic Technology", *Technovation, 21, 2001, pp. 61-65.*
- [3] LaSalvia, J.C., Kim, J.C., Lipsett, D.K. and Meyers, M.A., "Combustion Synthesis in the Ti-C-Ni-Mo System Part I Micro-mechanism", *Metall. Trans. A, 26, 1995, pp. 3001-3009.*
- [4] Das, K., Bandyopadhyay, T.K. and Das, S., "A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites", *J. of Mater. Sci., 37, 2002, pp. 3881-3892.*
- [5] Swift, G.A., Koc, R., "Formation studies of TiC from carbon coated TiO₂", *Journal of Materials Science, 34, 1999, p.3083-3093.*
- [6] Woo, Y.C., Kang, H.J and Kim, D.J., "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂", *Journal of the European Ceramic Society, 2006.*
- [7] Sarker, M.K., Rashid, A.K.M.B. and Kurny, A.S.W., "Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions", *Int. J. Miner. Proc., 2006.*
- [8] Niyomwas, S., "Synthesis of Fe-TiC Composite by Carbothermic Reduction of Ilmenite", *Proceeding of PSU-UNS Inter. Conf.on Eng. & Envir. 2005, Novisad, Serbia-Montenegro, May 18-20, 2005, paper No. T11-22, p. 1-4.*
- [9] Niyomwas, S., "Effect of Temperature and Precursors on Preparation of Fe-TiC Composite from Ilmenite", *EPD Congress 2006, The 2006 Annual Meeting of The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), San Antonio, TX, USA, Mar. 12-16, 2006, p. 857-864.*
- [10] Nuilek, K., Memongkol, N., and Niyomwas, S., "The Effect of TiO₂ on Synthesizing Fe-TiC Composites", *Proceeding of 4th Thailand Material Science and Technology Conference, Bangkok, March 2006, CP12:320-322.*
- [11] Welham, N.J., "A Parametric Study Of the Mechanically Activated Carbothermic Reduction of ilmenite," *Miner Engg, 9 (12), 1996, pp. 1189-2000.*
- [12] Cullity BD. Elements of X-ray Diffraction. 2nd ed. USA: Addison-Wesley; 1978. p. 100-102.



Original Article

Production of titanium carbide from ilmenite

Kanokon Nuilek¹, Napisorn Memongkol², and Sutham Niyomwas^{3*}

¹*Department of Mining and Materials Engineering,*

²*Department of Industrial Engineering,*

³*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand.*

Received 28 September 2007; Accepted 8 May 2008

Abstract

The production of titanium carbide (TiC) powders from ilmenite ore (FeTiO₃) powder by means of carbothermal reduction synthesis coupled with hydrochloric acid (HCl) leaching process was investigated. A mixture of FeTiO₃ and carbon powders was reacted at 1500°C for 1 hr under flowing argon gas. Subsequently, synthesized product of Fe-TiC powders were leached by 10% HCl solutions for 24 hrs to get final product of TiC powders. The powders were characterized using X-ray diffraction, scanning electron and transmission electron microscopy. The product particles were agglomerated in the stage after the leaching process, and the size of this agglomerate was 12.8 μm with a crystallite size of 28.8 nm.

Keywords: titanium carbide, ilmenite, carbothermal reduction synthesis, leaching, Gibbs energy

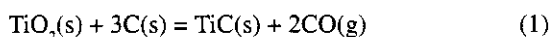
1. Introduction

Ilmenite, with the chemical formula FeTiO₃, is an economically important and interesting mineral. It is an opaque mineral, black to brownish-red, with a metallic or submetallic luster, and belongs to the Hematite-Ilmenite-Magnetite Group in the Oxide and Hydroxide Class. Ilmenite is currently mined in Australia, Brazil, Russia, Canada, Sri Lanka, Norway, China, South Africa, Thailand, India, Malaysia, Sierra Leone, and the United States. In Thailand, it was found in tin ore (cassiterite) deposits in Chiangrai, Chiangmai, Lamphun, Kanchanaburi, Ratchaburi, Suphun Buri, Phuket, Phanga, and Ranong. Ilmenite is the chief source of titanium dioxide, TiO₂, which is used in paint pigments, welding-rod coating, and in the manufacture of the metal titanium (Wattanachit, 2004).

Titanium carbide (TiC) attracted great interest for many structural applications due to its extremely high melt-

ing temperature, high hardness, high chemical resistance, and good electrical conductivity. Therefore, titanium carbide can be used in cutting tools, grinding wheels, wear-resistant coatings, high-temperature heat exchangers, magnetic recording heads, turbine engine seals, and bulletproof vests, etc. In addition, a promising field of application comprises plasma and flame spraying processes in air, where titanium carbide-based powders show higher-phase stability than tungsten carbide-based powders (Ling and Dutta, 2001).

TiC can be synthesized by direct reaction between Ti and carbon under vacuum at high temperature of 1900°C - 2900°C (LaSalvia *et al.*, 1995). This method is expensive because of the high cost of elemental Ti and energy intensive process. TiC is commercially produced by the carbothermal reduction of TiO₂ using carbon black through the following reaction (Swift and Koc, 1999; Das *et al.*, 2002; Woo *et al.*, 2007):



As ilmenite is a chief source of TiO₂, it would be more

*Corresponding author.

Email address: sutham.n@psu.ac.th

economical to use ilmenite as a precursor for TiC production. However, the involved leaching process of leaching out FeO from FeTiO₃ appears to be more difficult than that of leaching out Fe from TiC (Sarker *et al.*, 2006). Many research groups have proved that Fe-TiC can be synthesized in-situ by carbothermal reduction of ilmenite (Welham, 1996; Das *et al.*, 2002; Niyomwas, 2005; Niyomwas, 2006; Nuilek *et al.*, 2006).

In the present study, the production of TiC powders from FeTiO₃ powder by carbothermal reduction synthesis coupled with leaching process was investigated. 4

2. Experimental

2.1 Raw materials and experimental setup

Ilmenite powder (mean particle size of 145.6 μm) and activated carbon powder (Ajax Finechem) were used as precursors. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of these precursors are presented in Figure 1.

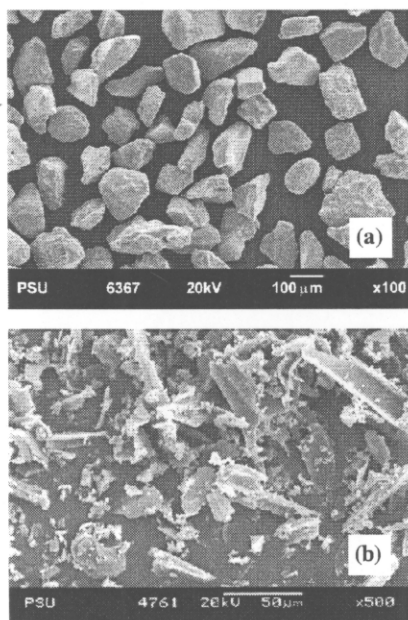


Figure 1. SEM micrographs of precursors: (a) ilmenite (b) activated carbon.

The experimental setup is shown in the Figure 2. A tube furnace (Carbolite, CTF 18/75/600) with maximum working temperature of 1800°C was used in the experiments. The *in-situ* reaction was performed in an alumina crucible, located in a furnace tube, with one end connected to an Ar gas supply system, and another end partially open. Before heating, the furnace tube was evacuated and flushed with pure Ar gas for 2-3 times to remove O₂ and moisture. Then, the pure Ar gas introduced at a constant flow rate (3 Lpm) to the furnace throughout the experimental process to maintain an inert atmosphere. An opening in the end cover of the

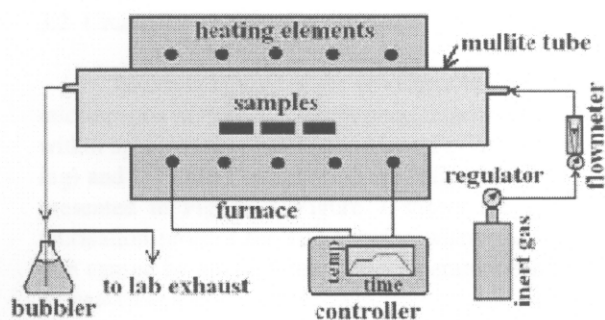


Figure 2. The schematic of experimental setup.

furnace serves as the exit for the gas. However, the gas in the outside environment cannot enter the system due to the small pressure difference maintained by the flowing Ar gas.

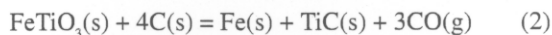
2.2 Experimental procedure

A mixture of raw materials was prepared in accordance with the stoichiometry ratio (ilmenite to carbon mole ratio = 1/4). Each mixture was milled with a planetary mill for 2 hr at 250 rpm. After milling, the samples were heated at 10°C/min to 1500°C in alumina crucible under flowing argon gas (3 Lpm) gas. After soaking at the final temperature for 1 hr, the furnace was turned off, allowing the products to cool down in the furnace. Leaching was performed at room temperature for 24 hrs in 10% HCl solutions. The powders as the resulted products were analyzed by X-ray diffraction (XRD, PHILIPS with Cu Kα radiation), SEM (JSM-5800 LV, JEOL) and transmission electron microscope (TEM, JEM-2010, JEOL).

3. Results and Discussion

3.1 Thermodynamic analysis

The overall chemical reaction can be expressed as:



The equilibrium compositions of the FeTiO₃-C system at different temperatures were calculated using Gibbs energy minimization method and the results are shown in Figure 3. It can be seen that it is thermodynamically feasible to fabricate an iron matrix composite reinforced with TiC using the carbothermal reduction process. With increasing temperature, ilmenite dissociates to FeO and TiO₂. FeO is reduced to Fe by carbon and remains as an iron phase throughout the temperature increase to 2000°C. (Niyomwas, 2005; Niyomwas, 2006; Nuilek *et al.*, 2006). On the Differential Thermal Analysis (DTA) graph in Figure 4, two endothermic peaks were observed (maxima at 1091.73°C and 1258.1°C, respectively). The first and the second endothermic peaks are thought to arise from carbothermic reactions mentioned

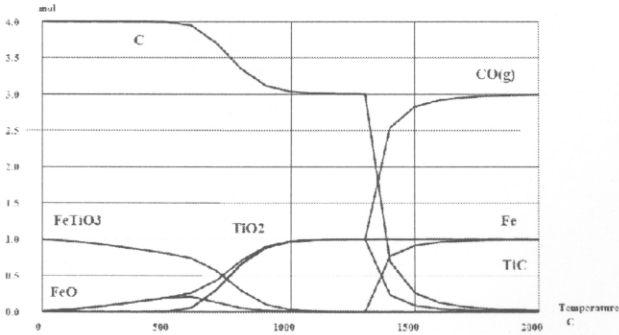


Figure 3. Gibbs energy minimization plots of FeTiO₃-C system in an argon atmosphere.

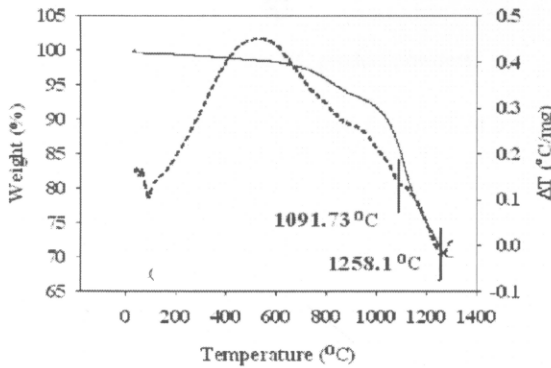


Figure 4. Thermogravimetric Analysis (solid line) and Differential thermal analysis (dashed line) thermogram for the FeTiO₃-C system.

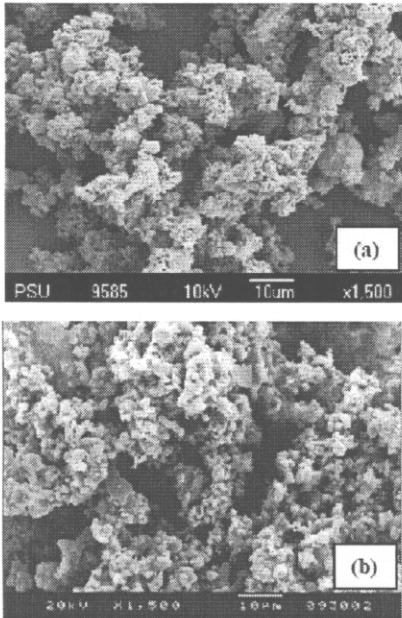


Figure 5. SEM images of (a) Fe-TiC and (b) TiC.

earlier (Niyomwas, 2006; Jing and Yisan, 2007), which were confirmed by a weight decrease in the Thermogravimetric Analysis (TGA) graph shown in Figure 4.

3.2 Characterization of synthesized products

The morphology of the products obtained from SEM micrographs in Figure 5 shows good inter-particle cohesion within agglomerated particles of both Fe-TiC (before leaching) and TiC (after leaching) as identified by XRD patterns presented in Figure 6. Figure 7 shows the steps of the fabrication process for TiC powder, where the agglomeration caused by the high reaction temperature can be further processed to a smaller size.

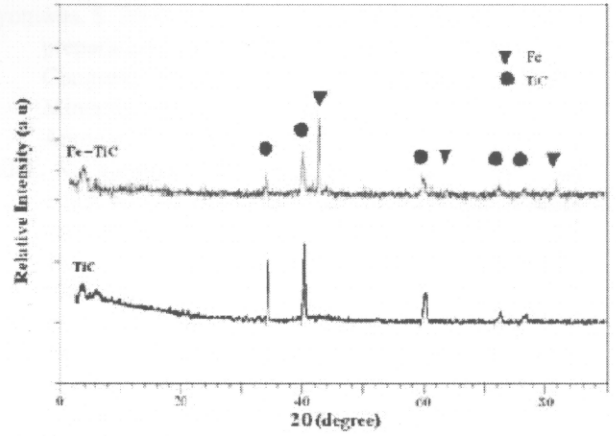


Figure 6. XRD patterns of Fe-TiC composite (as synthesized) and TiC ceramics (as leached).

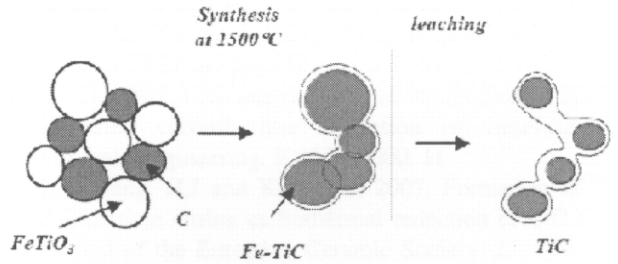


Figure 7. Steps of the fabrication process.

The particle size of TiC was then analyzed by laser particle size analysis (LPSA, Coulter LS230), showed a mean particle size of 12.8 μm. The crystallite size of resulted product was 28.8 nm, which was calculated from the full-width at the half-maximum of the (200)-peak of the TiC, according to the Scherrer Equation (Cullity, 1978). The product particles show agglomeration of small crystals to forms bigger balls, which are then inter-connected with other ball to form the irregular shape of the product particles. This suggestion was confirmed by TEM analysis, with an image shown in Figure 8.

4. Conclusions

TiC powders were produced from leaching out Fe

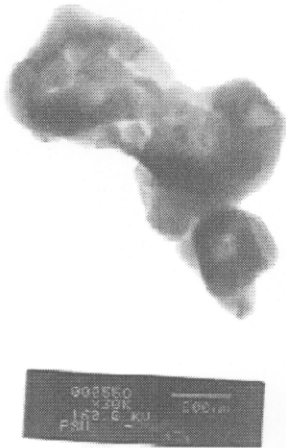


Figure 8. TEM image of the TiC product powders.

from Fe-TiC that was *in-situ* synthesized by a carbothermal reduction process from ilmenite at 1500°C. The resulted product of TiC shows good inter-particle cohesion within agglomerated particles. The mean particle size of the TiC powder was 12.8 μm with a crystallite size of 28.8 nm.

Acknowledgements

The authors are pleased to acknowledge the financial support for this research by the Prince of Songkla University Research Fund.

References

- Cullity, B.D. 1978. Elements of X-ray diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, MA, U.S.A., pp. 100-102.
- Das, K., Bandyopadhyay, T.K. and Das, S. 2002. A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous-based composites. *Journal of Materials Science*. 37, 3881- 3892.
- Jing, W and Yisan, W. 2007. In-situ production of Fe-TiC composite. *Materials letters*. In Press.
- LaSalvia, J.C., Kim, J.C., Lipsett, D.K. and Meyers, M.A. 1995. Combustion synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system Part 1 Micro-mechanism. *Metallurgical and Materials Transaction A*. 26, 3001-3009.
- Ling, Y., and Dutta, S.P. 2001. Application trend in advanced ceramic technology. *Technovation*. 21, 61-65.
- Niyomwas, S. 2005. Synthesis of Fe-TiC composite by carbothermic reduction of Ilmenite. *Proceeding of PSU-UNS International Conference on Engineering & Environment 2005*, Novisad, Serbia-Montenegro, May 18-20, 2005, No. T11- 22, 1-4. 10
- Niyomwas, S. 2006. Effect of temperature and precursors on preparation of Fe-TiC composite from ilmenite. *EPD Congress 2006, The 2006 Annual Meeting of The Minerals, Metals and Materials Society (TMS)*, San Antonio, TX, USA, Mar. 12-16, 2006, 857-864.
- Nuilek, K., Memongkol, N., and Niyomwas, S. 2006. The effect of TiO_2 on synthesizing Fe-TiC composites. *Proceeding of 4th Thailand Material Science and Technology Conference*, Bangkok, March 2006, CP12, 320-322.
- Sarker, M.K., Rashid, A.K.M.B. and Kurny, A.S.W. 2006. Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 80, 223-228.
- Swift, G.A., Koc, R. 1999. Formation studies of TiC from carbon coated TiO_2 . *Journal of Materials Science*. 34, 3083-3093.
- Wattanachit, W. 2004. Upgrading ilmenite ore by hydrochloric acid leaching. *Master of Science Thesis in Inorganic Chemistry*. Prince of Songkla University, Hat Yai, Thailand, pp.1-2.
- Welham, N.J. 1996. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite. *Minerals Engineering*. 9, 1189-2000. 11
- Woo, Y.C., Kang, H.J and Kim, D.J. 2007. Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*. 27, 719-722.