

مقاله پژوهشی

سنتز و مشخصه‌یابی نانوپودر/نانوویسکر کاربید تیتانیوم مزومتخلخل به روش سل-ژل

غلامرضا خلیج* و ابوالحسن نجفی

گروه مهندسی مواد، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۱۰/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۲/۱۵

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوپودر و نانوویسکر کاربید تیتانیوم (TiC) با استفاده از فرآیند سل-ژل و با بهره‌گیری از رزین فنولیک و آلکوکسید تیتانیوم به عنوان پیش‌سازنده سنتز شدند. فرآیند سنتز در یک سیستم چهار جزئی آلکوکسید-کاتالیزور-پراکنده‌ساز-آب انجام شد. تأثیر دمای سنتز و زمان نگهداری بر میزان کربن آزاد و تشکیل و مورفولوژی نانوپودر TiC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سنتز ذرات پیش‌ساز در داخل سل در اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر با کنترل pH و افزودن APC به عنوان پراکنده‌ساز امکان‌پذیر است. تجزیه و تحلیل DTA نشان داد که جوانه‌های TiC اولیه در دماهای حدود ۱۲۰۰ °C از طریق واکنش‌های احیای کربوترمال ذرات پیش‌سازنده حاوی Ti و C و همچنین جوانه‌های اولیه TiC در دمای حدود ۱۴۰۰ °C رشد و متبلور می‌شوند. الگوهای XRD برای تایید حضور فاز TiC در صفحات پراش ترجیحی در دمای ۱۴۰۰ °C استفاده شد. اندازه بلورهای پودر سنتز شده نشان داد که کنترل زمان و دما منجر به سنتز ذرات با بلورهای بسیار ریز (کمتر از ۱۰ نانومتر) می‌شود. مطالعات FTIR پیوندهای Ti-C را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که محصول نهایی عمدتاً مربوط به تشکیل TiC است. مطالعات سطح نشان داد که تخلخل‌های روی سطح نانوپودرهای سنتز شده، در محدوده مزو قرار داشته و مساحت سطح ویژه ۱۵۰ m²/g دارند. مورفولوژی پودرهای TiC، کروی است، همچنین پودرهای سنتز شده چندبلوری بوده و با توجه به تصاویر ریزساختاری پودر سنتز شده، اندازه متوسط آن در ابعاد نانومتری است. تصاویر ریزساختاری نشان داد که با گذشت زمان و در زمان نگهداری ۳ ساعت، نانوویسکرهای TiC به صورت ناهمگن از سطح ذرات جوانه‌زنی کرده و رشد می‌کنند. میزان کربن آزاد شناسایی شده در محصول سنتز شده تحت زمان نگهداری ۳ ساعت کمتر از ۱٪ گزارش شد.

واژه‌های کلیدی: کاربید تیتانیوم، نانوپودر، نانوویسکر، سنتز، کربوترمال.

۱- مقدمه

به دلیل جنبه‌های تجاری آن‌ها، بلکه به دلیل کاربردهای دیرگدازی و مقاومت به سایش، از جمله در ابزارهای برش و ساینده، می‌باشد. علاوه بر مقاومت شیمیایی مناسب، این کاربیدها دارای سختی و مقاومت حرارتی بالا هستند [۱-۳].

امروزه، کاربیدهای دیرگداز از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و کاربرد آن‌ها به سرعت در حال افزایش است. این امر نه تنها

* عهده‌دار مکاتبات: غلامرضا خلیج

نشانی: ساوه، بلوار شهید بهشتی، بلوار شهید فهمیده، شهرک دانشگاهی خاتم الانبیاء (ص)

تلفن: ۰۸۶-۴۲۴۳۳۴۲، دورنگار: ۰۸۶-۴۲۴۳۳۰۰۸، پست الکترونیکی: gh.khalaj@iau-saveh.ac.ir

کاربید تیتانیوم یک سرامیک غیر اکسیدی مهم است که به طور گسترده در ابزارها، مواد مقاوم در برابر سایش، صنایع هوافضا، میکروالکترونیک، به عنوان تقویت کننده در سوپرآلیاژها و کامپوزیت‌ها، لایه محافظ دیوار راکتور هسته‌ای، جاذب آلاینده‌های محیطی و غیره استفاده می‌شود [۴-۷]. کاربید تیتانیوم به دلیل نقطه ذوب بالا، چگالی کم، سختی بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی و مقاومت به سایش عالی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۸،۹]. در کاربردهای پیشرفته، استفاده از مواد در ابعاد نانومتری ضروری است. این مواد می‌توانند کاربردهای فراوانی در مورفولوژی‌های مختلف داشته باشند. این کاربردها می‌توانند شامل موارد زیست محیطی و آلودگی، پزشکی، ساینده‌ها و غیره باشند [۱۰،۱۱]. مواد کامپوزیتی به دلیل عملکرد ویژه خود، برای حذف آلاینده‌های مختلف مورد توجه روزافزونی قرار گرفته‌اند [۱۲]. روش فرآوری کاربید بسیار حائز اهمیت است زیرا توزیع، مورفولوژی، خلوص و بلورینگی مواد به نحوه تولید آن‌ها بستگی دارد. در طول دهه‌های گذشته، تکنیک‌های مختلفی برای تولید این مواد توسعه یافته است، از جمله احیاء کربوترمال، سنتز خوداحتراقی دما بالا و رسوب دهی شیمیایی بخار [۱۳،۱۴]. روش‌های شیمیایی در مقایسه با سایر روش‌ها، مزایای یکنواختی شیمیایی و توانایی کنترل پارامترها برای کنترل جوانه‌زنی و رشد ذرات را دارند [۱۵-۱۷]. در همین حال، روش سل-ژل به عنوان یکی از رایج‌ترین روش‌های شیمیایی در نظر گرفته می‌شود. پودرهای سرامیکی را می‌توان در محدوده ۱ تا ۱۰۰ nm با این روش تولید کرد [۱۸،۱۹]. بنابراین، پودرهای بسیار خالص با استفاده از پیش‌سازنده‌های غیر آلی/آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۲۰،۲۱]. روش سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است و به شدت به عوامل کنترل‌کننده سنتز وابسته است. این عوامل در صورت عدم کنترل دقیق در طول فرآیند، تأثیر قابل توجهی بر خواص محصول دارند [۲۲]. تحقیقات و فعالیت‌های کمی در مورد سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل-ژل وجود دارد. بر این اساس، چن (Chen) و همکاران ذرات

TiC را با تغییر نسبت کربن/تیتانیوم سنتز کردند. در این تحقیق، بوتیرات تیتانیوم و ساکارز به عنوان منابع تیتانیوم و کربن استفاده شدند [۲۳]. پریس (Preiss) و همکاران از پیش‌سازنده‌های آلی و غیرآلی برای سنتز ذرات کاربید تیتانیوم استفاده کردند. در این پروژه، از افزودنی‌های اسید استیک، استیل استات و پراکسید هیدروژن برای تولید سل پایدار آلکوکسید استفاده شد. محصول نهایی ذرات اکسی کاربید سنتز شده در دمای ۱۶۰۰ °C با اندازه دانه کمتر از ۱ میکرون بود [۲۴]. چاندرا (Chandra) و همکاران ذرات کاربید تیتانیوم را با استفاده از ژل‌های حاوی تیتانیوم و نانوپودرهای کربن مشتق شده از دوده سنتز کردند. عملیات سنتز در محدوده دمایی ۱۵۸۰-۱۳۰۰ °C به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون انجام شد. مطالعات HRTEM از پودر TiC سنتز شده با حرارت دادن تا ۱۵۸۰ °C وجود ذرات مکعبی (با قطر تقریبی ۱۴۰-۶۰ nm) و میله‌های توخالی (با قطر تقریبی ۱۸۵-۳۰ nm) را نشان داد [۲۵].

این مطالعه با هدف سنتز نانوپودرهای کاربید تیتانیوم (TiC) از طریق کنترل پارامترهای فرآیند، که مهم‌ترین آن‌ها pH، دما و زمان سنتز هستند، انجام شد. پارامترهای pH و پراکنده‌ساز APC می‌توانند اندازه ذرات را در داخل سل کنترل کنند. اعمال پارامترهای دمای تشکیل و زمان نگهداری در فرآیند سنتز منجر به تشکیل همزمان نانوپودر و نانویسکر TiC با مورفولوژی کنترل شده می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

با توجه به حساسیت و دقت مورد نیاز در سنتز پودرها از طریق روش سل-ژل، مواد مناسب از میان گزینه‌های متعدد موجود برای بدست آوردن نانوپودر TiC انتخاب شدند. ایزوپروپوکسید تیتانیوم (TTIP) (Sigma-Aldrich، IV)، رزین فنولیک (RIL 800، شرکت رسیتان، ایران)، هیدروکسید سدیم (Merck Ag Germany، NaOH)، اسید کلریدریک (Merck Ag Germany، HCl) و آب دیونیزه به

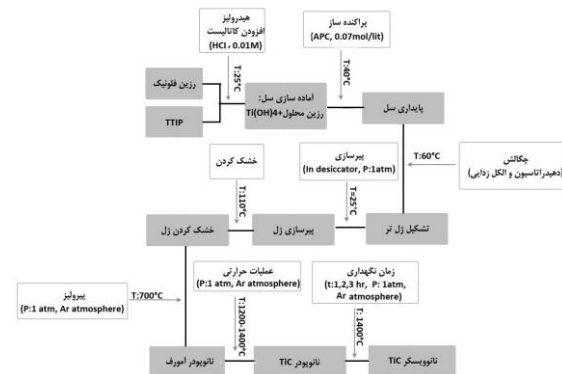
تحت اتمسفر آرگون و نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. علاوه بر این، از روش اکسیداسیون در کوره برای بررسی کربن اضافی در پودر سنتز شده استفاده شد. در این روش، ابتدا مقدار مشخصی از پودر (کاربید تیتانیوم) با دقت 0.001 گرم وزن شده و w_1 در نظر گرفته می شود.

$(w_1 = \text{TiC} + \text{C})$ و در اتمسفر محیط تا 700°C با نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و زمان نگهداری 60 دقیقه حرارت داده می شود. در این شرایط، علاوه بر کربن آزاد، مقداری از کاربید نیز اکسید می شود. وزن ماده باقی مانده w_2 نامیده می شود. با شستشوی محصول با آب گرم و سپس فیلتر کردن آن با کاغذ صافی، اکسید حذف می شود و فقط رسوب کاربید واکنش نداده روی کاغذ صافی باقی می ماند. وزن این رسوب w_3 در نظر گرفته می شود. اختلاف بین w_2 و w_3 مقدار اکسید آزاد شده ($w_4 = w_2 - w_3$) را نشان می دهد. بنابراین، TiC اکسید شده (w_5) را می توان با استفاده از وزن TiO_2 حذف شده از طریق معادله (۱) محاسبه کرد.

$$W_5 = \frac{w_4}{79.87} \times 59.87 \quad (1)$$

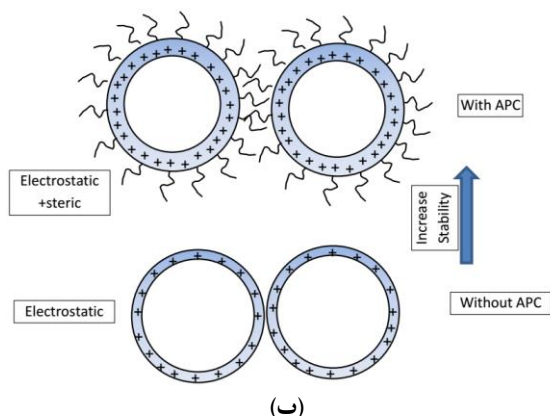
جمع $w_5 + w_3 = w_6$ مقدار کل TiC را نشان می دهد و اختلاف بین w_1 و w_6 را می توان به عنوان مقدار کل کربن آزاد (free carbon) ($w_1 - w_6 = w_7$) در نظر گرفت [۱۵]. آنالیز اندازه ذرات و پایداری آن ها در سیستم کلوئیدی با استفاده از دستگاه DLS (Malvern DTS) اندازه گیری شد. علاوه بر این، از FTIR (SHIMADZU 8400S) و DTA/TG (STA, 404 pc) به ترتیب برای بررسی تبدیل فاز در دماهای مربوطه و نوع پیوند بین اجزای نمونه ها استفاده شد. آنالیز XRD (Philips) برای مطالعه فازهای موجود و محاسبه اندازه بلورک ها به کار گرفته شد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه HORIBA LB 550 بررسی شد که فرآیند آن بر اساس پراش دینامیکی ذرات پراکنده در محیط مایع است. برای شناسایی پیوندهای پودر سنتز شده، از دستگاه طیف سنج رامان (Thermo Nicolet Dispersive, RAMAN, Almega)

عنوان مواد اولیه برای سنتز نانوپودر TiC استفاده شدند. شکل ۱ روندنمای مراحل سنتز TiC را نشان می دهد.



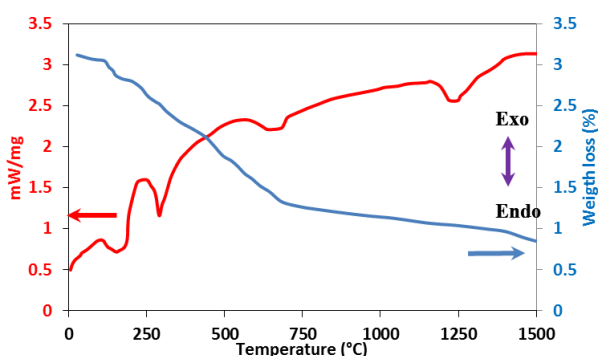
شکل ۱: روند نمای مراحل سنتز کاربید تیتانیوم.

انتخاب مواد و روش کار براساس تجربیات قبلی نویسندگان بود [۲۶]. ابتدا، رزین فنولیک در 100 ml اتانول حل شد و سپس آلکوکسید تیتانیوم به محلول اضافه گردید. پس از آن، 30 ml آب به آرامی به محلول اضافه شد. محلول با استفاده از یک سیستم رفلکس و همزن مغناطیسی کاملاً همگن و یکنواخت شد. همچنین، برای پایداری محلول، مقدار لازم پراکنده ساز به سل اضافه شد. در ادامه، با تکمیل واکنش های هیدرولیز، ذرات هیدروکسید تیتانیوم (Ti(OH)_4) در داخل سل تشکیل شدند. بنابراین، ترکیب نهایی سل شامل ذرات بسیار ریز Ti(OH)_4 و رزین فنولیک کاملاً حل شده در محلول بود. با افزایش دما و پیرسازی به دلیل پدیده تراکم، ذرات به یکدیگر متصل شده و ژل پلیمری حاوی پیوندهای Ti با فاز کربنی در ساختار خود را تشکیل دادند. ژل حاصل به مدت 24 ساعت در دمای محیط در آون پیرسازی و در دمای 110°C خشک شد تا تشکیل زروژل دهد. برای حذف آب ساختاری و مواد آلی، محصول در اتمسفر آرگون در دمای 700°C به مدت 1 ساعت پیرولیز شد. پودر پیرولیز شده در اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و دمای تشکیل نانوپودر TiC تعیین شد. سپس، تأثیر زمان های نگهداری 1 ، 2 و 3 ساعت بر مورفولوژی و اندازه ذرات بررسی شد. برای این منظور، از کوره کربولایت (Carbolite) با دمای عملیاتی 1600°C



شکل ۲: الف) تاثیر pH بر اندازه ذرات و ب) تاثیر APC بر پایداری ذرات.

رفتار حرارتی پودر ژل تهیه شده را می توان با بررسی منحنی DTA در شکل ۳ و با تجزیه و تحلیل پیک های گرماگیر و گرمازا ارزیابی کرد.



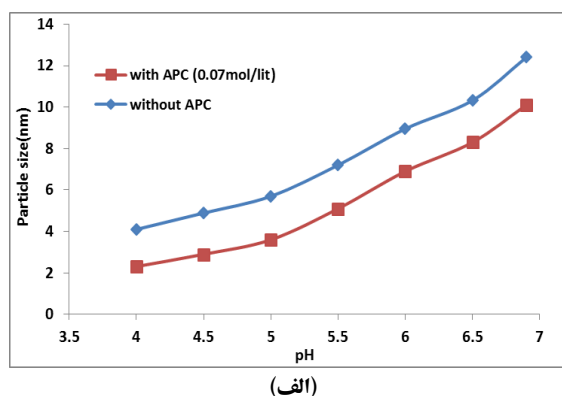
شکل ۳: آنالیز DTA/TG ژل پودر سنتز شده.

مطابق شکل ۳، اولین مرحله کاهش وزن در حدود 100°C مشاهده می شود که با یک واکنش گرماگیر همراه است و به آزاد شدن آب فیزیکی نسبت داده می شود. مرحله دوم کاهش وزن، که آن هم با یک واکنش گرماگیر همراه است، در دمای تقریبی 300°C رخ می دهد که به از دست دادن آب ساختاری در ژل نسبت داده می شود. کاهش وزن این دو مرحله را می توان با اندازه گیری شیب منحنی TG تشخیص داد. مرحله بعدی، که در آن کاهش وزن با شیب تندتری نسبت به مرحله قبل مشاهده می شود، مربوط به از دست دادن مواد آلی و فرار در رزین های فنولیک و پیش سازنده ها است. فرآیند تبدیل رزین به کربن در غیاب اکسیژن صرفاً فرآیندی برای حذف و خروج گروه های آلی است. این واکنش نیز

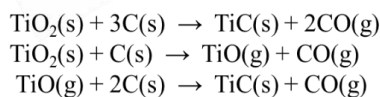
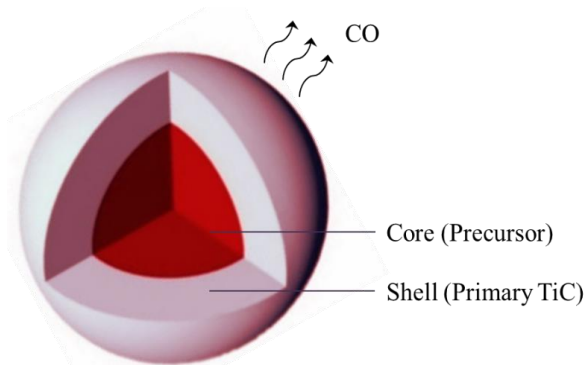
استفاده شد. این دستگاه با استفاده از طیف لیزر با طول موج 532 nm کار می کند. شناسایی ریخت شناسی (Morphology) ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، FE-SEM (JEOL-JSM-7600F) انجام شد. اندازه، شکل و توزیع ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM/HRTEM (JEOL-JSM-2100F) مجهز به آنالیز عنصری EDS مورد مطالعه قرار گرفت. از دستگاه ایزوترم جذب و واجذب (Belsorp II) برای بررسی ویژگی های سطحی پودر سنتز شده استفاده شد. لازم به ذکر است که تمام نمونه ها به مدت ۶ ساعت در دمای 200°C توسط پمپ خلاء، گاززدایی شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الف) تغییرات اندازه ذرات پیش سازنده را بر حسب pH با و بدون افزودنی های APC نشان می دهد. مشاهدات نشان می دهد که اگر غلظت یون های OH^- کم باشد، ذرات در مقادیر pH پایین به دلیل سرعت کم واکنش هیدرولیز بسیار ریز خواهند بود. افزایش pH و غلظت یون های OH^- باعث درشت تر شدن ذرات می شود. به نظر می رسد به دلیل وضعیت ناپایدار ذرات پیش سازنده در سل، افزودن یک ماده مناسب برای جلوگیری از تجمع ذرات ضروری است. افزودن APC به سل به طور همزمان نیروهای الکترواستاتیک و فضایی را فعال می کند که منجر به پایداری ذرات پیش سازنده در داخل سل می شود. در نتیجه، می توان اندازه این ذرات را تقریباً کمتر از 10 nm کنترل کرد (شکل ۲ ب)).



الف)



شکل ۴: تصویر شماتیک تشکیل نانوپودرهای TiC.

از این الگوی پراش می توان نتیجه گرفت که در دمای 700°C ، دما هنوز به اندازه کافی بالا نیست که واکنش های احیای کربن رخ دهد و بلورک های کاربید تیتانیوم تشکیل شوند. در این دما، سیستم به صورت آمورف است. به دلیل عدم وجود بلورک هایی که باعث پراش اشعه ایکس شوند، هیچ پیک مشخصه ای مشاهده نمی شود. با افزایش دما تا 1200°C و شروع واکنش های احیا، جوانه های اولیه کاربید تیتانیوم پدیدار می شوند. با این حال، به دلیل دمای پایین، بلورک های کاربید تیتانیوم هنوز به طور کامل تشکیل نشده اند. به همین دلیل است که پیک های TiC با شدت کم مشاهده می شود. در نتیجه، برای سنتز پودر کاربید تیتانیوم، دما را به 1400°C افزایش دادیم. شکل ۵(ب) الگوی پراش اشعه ایکس در 1200°C ، 1300°C و 1400°C را نشان می دهد. همانطور که از الگوها می توان استنباط کرد، شدت پیک ها با افزایش دما افزایش می یابد که نشان دهنده تکمیل واکنش های احیا در 1400°C است. با افزایش دما، به دلیل تبدیل TiC آمورف به بلورین، پیک ها تیزتر می شوند. به دلیل تشکیل بلورک های کاربید تیتانیوم، پراش ها در صفحات [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] قابل تشخیص هستند. این صفحات صفحات مشخصه اصلی فاز مکعبی کاربید تیتانیوم هستند [۲۶].

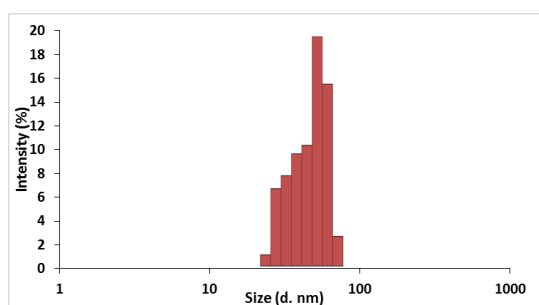
گرماگیر است و در دمای $300-700^\circ\text{C}$ رخ می دهد. خروج مواد آلی از رزین فنولیک با کاهش وزن همراه است. این کاهش تقریباً ۱۵٪ است. به دلیل مشاهده نشدن پیک مشخصه در الگوی تفرق اشعه ایکس، این احتمال وجود دارد که در این مرحله، سیستم شامل ذرات آمورف O، C و Ti است [۲۵]. این عناصر با تجزیه گروه های آلکوکسیدی و فنولی ایجاد می شوند. در طول فرآیند تجزیه پیش سازنده، هیچ پیک گرمایی مشاهده نمی شود. دلیل آن این است که به دلیل وجود اتمسفر خنثی و عاری از اکسیژن، واکنش های احتراق رخ نمی دهد و در نتیجه پیک های گرمازا در منحنی ظاهر نمی شوند. سپس، با افزایش دما، در نهایت یک پیک گرماگیر در حدود 1200°C مشاهده می شود که مربوط به واکنش های احیای کربوترمال و تشکیل جوانه های TiC است. در این مرحله، تغییر جزئی در منحنی TG مشاهده می شود. از این رو، می توان نتیجه گرفت که احیاء کربوترمال پیش سازنده ها و تشکیل متعاقب آن جوانه های TiC در این محدوده دمایی آغاز می شود و رشد جوانه ها با تشکیل بلورک های TiC در دماهای بالاتر از 1200°C رخ می دهد. این پیک گرمازا به دلیل تبدیل TiC آمورف به بلوری و تشکیل بلورک های آن است. واکنش های احیا، واکنش های جامد-گاز هستند که منجر به تولید TiC جامد می شوند [۲۲]. در سنتز پودر TiC در دماهای پایین (1200°C)، میزان جوانه زنی پودر TiC کمتر است، زیرا ذرات TiC عمدتاً از طریق فاز گازی (TiO) تشکیل می شوند. این فاز در این دما زیاد تشکیل نمی شود، بنابراین احتمال جوانه زنی و رشد ذرات بسیار کم است. با افزایش دما، سرعت تشکیل فازهای گازی (TiO و CO) افزایش یافته و ذرات TiC در دماهای بالا فرصت رشد بیشتری دارند (شکل ۴). پس از عملیات حرارتی، از آنالیز XRD (شکل ۵) در دماهای مختلف برای اطمینان از سنتز محصول مورد نظر استفاده شد. شکل ۵ (الف) الگوی پراش اشعه ایکس پودر پیرولیز شده در دمای 700°C و نرخ حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ را نشان می دهد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

جدول ۱: اندازه بلورک ذرات بلوری TiC

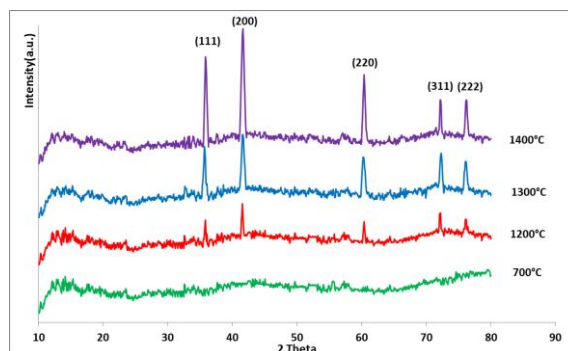
زمان (ساعت)	۱	۱	۱	۲	۳
دما (°C)	۱۲۰۰	۱۳۰۰	۱۴۰۰	۱۴۰۰	۱۴۰۰
اندازه بلورک (nm)	۸/۶	۹/۱	۹/۳	۱۰/۱	۱۱/۳
کربن آزاد (%)	۲/۱	۱/۳۶	۰/۹	۰/۳۶	۰/۱۷

همانطور که جدول ۱ نشان می‌دهد، با افزایش دما، اندازه بلورک‌ها از ۸/۶ nm به ۹/۳ nm تغییر می‌کند. در دمای ۱۲۰۰°C، هنوز پیش‌سازنده‌های (C، TiO، CO، TiO₂) برای تشکیل ذرات نانوپودرهای TiC وجود دارند. تا زمانی که این مواد در فرآیند حضور دارند، ذرات TiC فرصت جوانه‌زنی و رشد همزمان را دارند. شکل ۷ نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



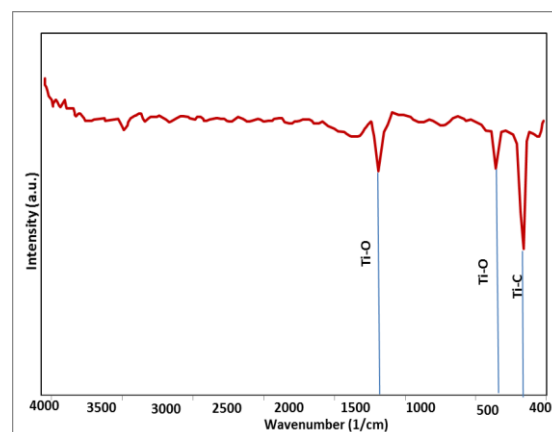
شکل ۷: نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

همانطور که نمودار فوق نشان می‌دهد، اندازه ذرات TiC سنتز شده در این شرایط توزیع باریکی دارند. میانگین اندازه ذرات ۵۰ نانومتر است و و عدم پراکندگی در این نمودار نشان‌دهنده شرایط سنتز یکنواخت و همگن است. به عبارت دیگر، اختلاف اندازه بین مقادیر D₉₀ و D₁₀ در محدوده کمتر از ۱۰۰ nm رخ داده است. شکل ۸ منحنی ایزوترم جذب و وادجذب پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۵: الگوهای پراش اشعه ایکس برای پودر عملیات حرارتی شده در ۷۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ درجه با نرخ حرارت‌دهی ۱۰°C/min به مدت ۱ ساعت به عنوان زمان نگهداری.

شکل ۶ آنالیز FTIR پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور ملاحظه می‌شود، در حدود عدد موج ۵۰۰ cm⁻¹، یک پیک بسیار تیز مربوط به حالت خمشی Ti-C وجود دارد که مربوط به ذرات TiC است. علاوه بر این، در محدوده عدد موج ۶۰۰ تا ۱۵۰۰، پیوندهای Ti-O نشان‌دهنده وجود اکسیژن (کمتر از ۵ درصد) بر روی سطح ذرات TiC هستند که عمدتاً ناشی از اکسیداسیون ذرات TiC در طول فرآیند سرمایش است [۲۶].



شکل ۶: آنالیز FTIR پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ h.

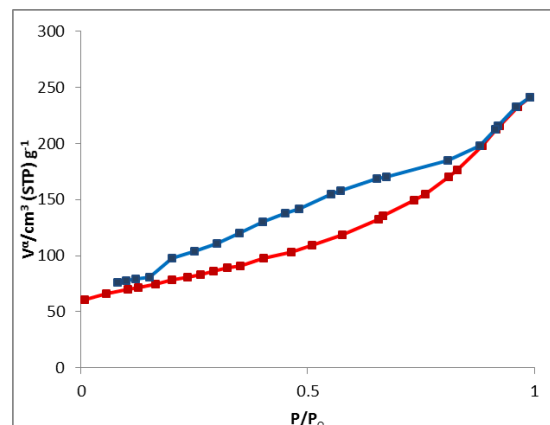
اندازه بلورک پودر TiC با استفاده از معادله شرر (معادله ۲) محاسبه شد. جدول ۱ اندازه بلورک ذرات بلوری TiC مکعبی را نشان می‌دهد.

مساحت سطح ویژه در این شرایط تقریباً $150 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش شده است. این خواص مطلوب در سطح، کیفیت نانوپودرهای TiC را برای استفاده در صنایع سرامیک پیشرفته (در ساخت بدنه‌های کامپوزیتی پیشرفته) افزایش می‌دهد. جدول ۲ محتوای کربن آزاد پودر سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقدار کربن آزاد در ابتدای فرآیند بیش از ۲٪ است. با افزایش دما و زمان، میزان کربن آزاد به زیر ۱٪ می‌رسد.

جدول ۲: محتوای کربن آزاد پودر سنتز شده.

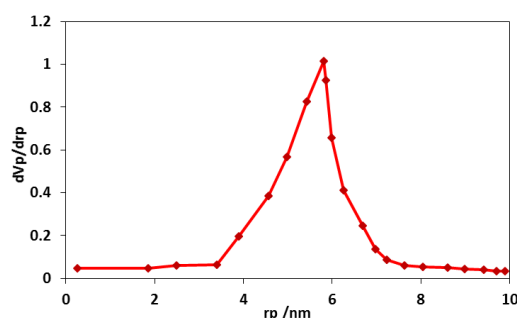
زمان (ساعت)	۱	۱	۱	۲	۳
دما (°C)	۱۲۰۰	۱۳۰۰	۱۴۰۰	۱۴۰۰	۱۴۰۰
کربن آزاد (%)	۲/۱	۱/۳۶	۰/۹	۰/۳۶	۰/۱۷

شکل ۱۰ (الف)، (ب)، (ج) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در دمای 1400°C و زمان‌های نگهداری ۱، ۲ و ۳ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پودرهای سنتز شده دارای سطح مقطع یکسان و توزیع اندازه باریکی هستند. ذرات در محدوده باریک $20-30 \text{ nm}$ سنتز می‌شوند و مورفولوژی ذرات کروی است. محصول نهایی شامل عناصر C، Ti و O است. با گذشت زمان (زمان نگهداری ۲ ساعت)، نانویسکرهای کاربید تیتانیوم در کنار ذرات کروی جوانه‌زنی کرده و در جهات ترجیحی شروع به رشد می‌کنند. پس از زمان نگهداری ۱ تا ۲ ساعت، فاز ویسکر TiC در کنار فاز کروی تشکیل می‌شود و با گذشت زمان، سهم بیشتری از محصول نهایی مربوط به این فاز می‌شود. می‌توان استنباط کرد که در ابتدای فرآیند سنتز TiC، مکانیسم جوانه‌زنی همگن مکانیسم غالب است و محصول این مرحله فاز TiC با مورفولوژی کروی است. با این حال، با گذشت زمان (زمان نگهداری ۳ ساعت)، مکانیسم‌های جوانه‌زنی ناهمگن و جوانه‌زنی در جهت گرادیان حرارتی پدیدار می‌شوند و به مکانیسم غالب تبدیل می‌شوند. محصول این مرحله فاز TiC با مورفولوژی نانویسکر خواهد بود. شکل ۱۰ (د) تصاویر TEM/HRTEM



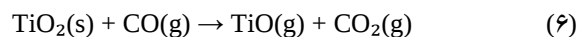
شکل ۸: منحنی ایزوترم جذب و واجذب پودر TiC در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

شکل ۹ نشان می‌دهد که تغییرات جذب و واجذب سطح پودر دارای یک حلقه پسماند است که طبق طبقه‌بندی IUPAC از نوع IV است. در ایزوترم نوع IV، هیستریزس در فرآیندهای جذب و واجذب رخ می‌دهد. شکل حلقه هیستریزس به شکل مواد مزومتخلخل بستگی دارد. می‌توان نتیجه گرفت که سطح پودر سنتز شده دارای خواص مواد مزومتخلخل است. چگالی مویینگی در سطح ذرات تقریباً در فشار نسبی ۰.۱۵ شروع شده و در فشار نسبی ۰.۸۵ پایان یافته است. شکل ۹ منحنی BJH پودر سنتز شده در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.

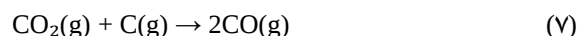


شکل ۹: منحنی BJH پودر سنتز شده در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

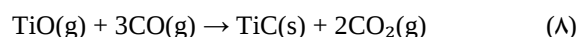
همانطور که مشاهده می‌شود، اولاً محدوده توزیع تخلخل به شدت باریک است. ثانیاً، میانگین شعاع تخلخل‌ها زیر 10 nm گزارش شده است. آنالیز BET پودر سنتز شده نشان‌دهنده مساحت سطح ویژه بالای ذرات است، به طوری که مقدار



در نتیجه، محصولات این واکنش گازهای TiO و CO_2 هستند و این واکنش منبع اصلی تولید گاز TiO است. سپس گاز CO_2 طبق واکنش (۷) با کربن آزاد در سیستم واکنش داده و گاز CO تولید می‌کند.



بنابراین، هنوز گاز CO در داخل سیستم برای کاهش TiO_2 وجود دارد. در نهایت، در طی واکنش (۸)، که یک واکنش حالت گازی است، پیش‌سازنده‌ها واکنش داده و کاربید تیتانیوم سنتز می‌شود.

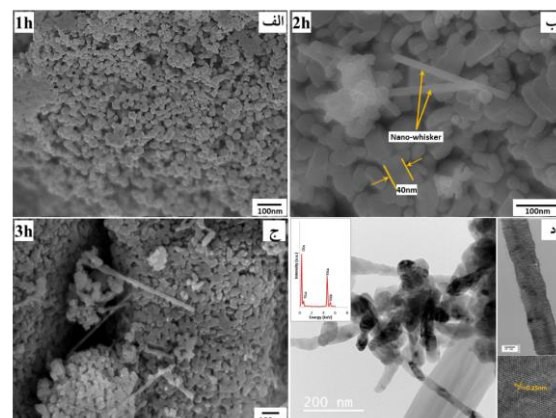


در این قسمت، از آنجایی که پیش‌سازنده‌های کربن و تیتانیوم از حالت جامد به حالت گازی تبدیل شده‌اند، درصد ویسکرها افزایش می‌یابد و سپس در جهات ترجیحی رشد می‌کنند.

۴- نتیجه‌گیری

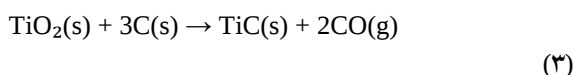
این مطالعه تاثیر پارامترهای مؤثر مانند pH، دما و زمان بر سنتز نانوپودرهای TiC را بررسی کرد. نتایج نشان داد که با کنترل pH و افزودن APC به عنوان پراکنده‌ساز، می‌توان ذرات پیش‌سازنده را در داخل سل با اندازه‌های کمتر از ۱۰ nm سنتز کرد. آنالیز DTA نشان داد که جوانه‌های اولیه TiC در دماهای حدود ۱۲۰۰°C از طریق واکنش‌های احیاء کربوترمال ذرات پیش‌سازنده حاوی Ti و C تشکیل می‌شوند و همچنین جوانه‌های اولیه TiC در دماهای حدود ۱۴۰۰°C رشد کرده و بلوری می‌شوند. الگوهای XRD برای تأیید وجود فاز TiC در صفحات پراش ترجیحی در دمای ۱۴۰۰°C استفاده شدند و فازهای اضافی مانند C و TiO_2

از نانویسکرهای TiC را نشان می‌دهد. در شکل ۱۰(د)، با گذشت زمان (زمان نگه‌داری ۳ ساعت)، سهم تشکیل فاز TiC به شکل نانویسکر افزایش یافته است، به طوری که بیشتر پودر نهایی دارای مورفولوژی نانویسکر است.

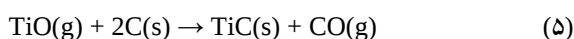
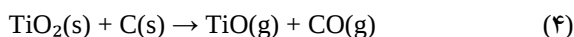


شکل ۱۰: (الف)، (ب)، (ج) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در دمای ۱۴۰۰°C و زمان‌های نگه‌داری ۱، ۲ و ۳ ساعت. (د) تصاویر TEM/HRTEM و آنالیز عنصری EDS از نانویسکرهای TiC پودر سنتز شده در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگه‌داری ۳ ساعت.

تبدیل پیش‌سازنده‌های تیتانیوم-کربن به نانوپودرها و محصولات ویسکر کاربید تیتانیوم در طی واکنش احیا (۳) رخ می‌دهد.



واکنش فوق گرماگیر و از نظر سینتیکی کند است، زیرا یک واکنش حالت جامد است. به همین دلیل، این واکنش به دو واکنش فرعی زیر (۴) و (۵) تبدیل می‌شود.



این واکنش‌ها از نوع جامد-گاز هستند. گاز CO تولید شده در طی واکنش‌ها می‌تواند TiO_2 را کاهش دهد که در واکنش (۶) رخ می‌دهد.

- [3] M. Mhadhbi, M. Driss, *Journal of Brilliant Engineering*, **2**, 2021, 1.
- [4] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, T.L. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, I. Nagornov, *Nanomaterials*, **13**, 2023, 850.
- [5] X. Zhu, Y. Zhang, M. Liu, Y. Liu, *Biosensors and Bioelectronics*, **171**, 2021, 112730.
- [6] Y. Sheth, S. Dharaskar, V. Chaudhary, M. Khalid, R. Walvekar, *Chemosphere*, **293**, 2022, 133563.
- [7] G. Li, X. Zhong, X. Wang, F. Gong, H. Lei, Y. Zhou, *Bioactive Materials*, **8**, 2022, 409.
- [8] H. Zhang, F. Li, Q. Jia, G. Ye, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **46**, 2008, 217.
- [9] Y.C. Woo, H.J. Kang, D.J. Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2007, 719.
- [10] J. Zhong, S. Liang, J. Zhao, W.D. Wu, W. Liu, H. Wang, X.D. Chen, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 3407.
- [11] S. Saha, B.M. Rajbongshi, V. Ramani, A. Verma, *International Journal of Hydrogen energy*, **24**, 2021, 12801.
- [12] S. Bai, L. Guan, B. Dong, Z. Min, Q. Gao, M. Li, *Materials Research Express*, **2**, 2023, 025001.
- [13] A. Zanini, M.Y. Moshkovitz-Douvdevany, S.M. Carturan, S. Corradetti, M. Ballan, P. Colombo, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **51**, 2024, 70828.
- [14] E. Abakay, M. Armagan, Y. Yildiran Avcu, M. Guney, B.F. Yousif, E. Avcu, *Frontiers in Materials*, **11**, 2024, 1452288.
- [15] S. Kasimuthumaniyan, S.K. Singh, K. Jayasankar, K. Mohanta, *Ceramics International*, **16**, 2016, 18004.
- [16] S. Mohapatra, D.K. Mishra, S.K. Singh, *Powder Technology*, **237**, 2013, 41.
- [17] J.E. Oghenevweta, D. Wexler, A. Calka, *Materials Characterization*, **140**, 2018, 299.
- [18] L. Li, Z.S. Nong, H.M. Li HM, T. Liu, H.L. Zhang, Y. Luhovskyi, *Advanced Engineering Materials*, **1**, 2025, 2402916.
- [19] K.I. Kurumada, H. Nakabayashi, T. Murataki, M. Tanigaki, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2**, 1998, 163.
- [20] R. Koc, *Journal of Materials Science*, **33**, 1998, 1049.
- [21] H. Foratirad, H.R. Baharvandi, M.G. Maragheh, *Materials Research*, **20**, 2016, 175.
- [22] A. Najafi, F. Sharifi, S. Mesgari-Abbasi, G. Khalaj, *Ceramics International*, **18**, 2022, 26725.
- [23] X. Chen, J. Fan, Q. Lu, *Journal of Solid State Chemistry*, **262**, 2018, 44.
- [24] H. Preiss, L.M. Berger, D. Schultze, *Journal of the European Ceramic Society*, **2**, 1999, 195.
- [25] N. Chandra, M. Sharma, D.K. Singh, S.S. Amritphale, *Materials Letters*, **63**, 2009, 1051.
- [26] M. Morshed, A. Najafi, G. Khalaj, *Physica Scripta*, **3**, 2024, 035966.

شناسایی نشدند. علاوه بر این، اندازه بلورهای پودر سنتز شده نشان داد که کنترل زمان و دما منجر به سنتز ذراتی با بلورهای بسیار ریز (کمتر از ۱۰ nm) می‌شود. مطالعات FTIR پیوندهای Ti-C را نشان می‌دهد، به طوری که محصول نهایی عمدتاً مربوط به تشکیل TiC است. مطالعات سطح، سطح ویژه ذرات TiC را $150 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد. سطوح این ذرات متخلخل است و اندازه این حفره‌ها در محدوده مزو قرار دارد. مورفولوژی پودرهای TiC یکنواخت با سطح مقطع کروی است، همچنین پودرهای سنتز شده چندبلوری هستند و طبق تصاویر ریزساختاری پودر سنتز شده، اندازه متوسط در ابعاد نانومتری بسیار ریز است. زمان نگهداری در سنتز پودرهای TiC ساختار بلوری این ذرات را تکمیل می‌کند. علاوه بر این، مورفولوژی این ذرات به زمان نگهداری در مرحله حرارت دهی بستگی دارد، به طوری که با تغییر مکانیسم رشد در دوره‌های طولانی، شکل این ذرات از کروی به ویسکر تغییر می‌کند. بنابراین، مکانیسم غالب در ابتدا احتمالاً جوانه‌زنی همگن است و شکل محصول در ابتدای فرآیند سنتز کروی و با گذشت زمان، مکانیسم غالب جوانه‌زنی ناهمگن می‌شود و شکل ذرات نانویسکر می‌شود.

مراجع

- [1] R.S. Ningthoujam, R. Joshi, "Handbook on synthesis strategies for advanced materials: Volume-III: materials specific synthesis strategies", Springer, Singapore, 2021.
- [2] R. Sarkar, "Refractory Technology: Fundamentals and Applications", Boca Raton: CRC Press, 2023.