

تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در جو نیتروژن با روشی جدید و مطالعه TGA و DSC واکنش‌های مربوط

سید علی اکبر سجادی*

دانشیار شیمی معدنی، پژوهشکده علوم و فناوری‌های انرژی، آب و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۰ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش: خرداد ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1946628.1999

20.1001.1.17359937.1401.16.2.12.6

چکیده

در دهه گذشته، پوشش‌های نیتريد فلزهای واسطه، به‌طور عمده بر پایه کروم، به‌دلیل کاربردهای بالقوه در بسیاری از زمینه‌ها مانند پوشش‌های مغناطیسی، الکترونیک و تجهیزات نوری و تزئینی توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. ترکیب‌های کروم نیتريد (CrN) به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مقاومت در برابر سایش، ضربه اصطکاک کم و سختی بالا) و ویژگی شیمیایی (مقاومت در برابر اکسایش و خوردگی) برای محافظت در برابر سایش و خوردگی کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. در این پژوهش تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در جو نیتروژن انجام شده است. بدین منظور در حین تهیه رفتار گرمایی مواد موجود در محیط واکنش با دو روش تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) تحت جو گاز نیتروژن از ۲۵ تا ۱۶۰۰ °C بررسی شد. در فواصل دمایی مشخص انتالپی واکنش محاسبه شد. نتیجه‌ها تأیید کردند که در جو نیتروژن واکنش کروم بین ۱۰۰ تا ۱۶۰۰ °C در دو مرحله جداگانه (هر دو گرماگیر) رخ می‌دهد. شناسایی فرآورده به‌دست‌آمده با پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از هر دو روش (DSC و TGA)، پدید آمدن ترکیب‌های متفاوت نیتريد کروم را تأیید می‌کردند. ریخت‌شناسی فرآورده به‌دست‌آمده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

واژه‌های کلیدی: کروم، تجزیه گرمایی، کروم نیتريد، DSC و TGA.

مقدمه

شود. خوردگی فولاد یک فرایند الکتروشیمیایی است و هنگامی که دو یا چند نقطه از سطح فولاد اختلاف پتانسیل داشته باشند، اتفاق می‌افتد [۱]. در این شرایط واکنش اکسایش بر سطح فولاد رخ می‌دهد و نتیجه آن حل شدن و از بین رفتن بخشی از فولاد است [۲]. در نتیجه پوشش فولاد با لایه‌های مقاوم برای جلوگیری و یا به‌کمینه رساندن خوردگی

امروزه فولاد به‌دلیل استحکام، دوام و قابلیت انعطاف‌پذیری، یکی از پرکاربردترین فلزها در صنایع متفاوت است. از آنجایی که این ماده آلیاژی از آهن، کربن و سایر عناصر مانند منگنز، سیلیکون، فسفر و گوگرد تشکیل شده است، می‌تواند در محیط‌های شیمیایی خشن دچار خوردگی

دارند [۱۱]. نانوذره‌های CrN و Cr₂N با اندازه‌ها و شکل‌های متفاوت با روش تخلیه قوس در گاز نیتروژن نیز تهیه شدند. در این حالت نیتريدارشدن کروم با افزایش فشار نیتروژن ضعیف می‌شود. بنابراین، مقدار CrN کاهش می‌یابد حال آنکه Cr₂N با افزایش فشار نیتروژن افزایش می‌یابد [۱۲]. با توجه به اینکه در بیشتر روش‌های موجود، برای تهیه نانوذره‌ها از قوس الکتریکی استفاده شده است. ایجاد قوس الکتریکی در بیشتر موارد بر پیچیدگی‌های روش تهیه می‌افزاید، لذا نظر به کاربردهای مهم این ترکیب‌ها، یافتن روشی ساده برای تهیه نانوذره‌های CrN و Cr₂N ارزشمند است. همچنین، با توجه به اینکه این ترکیب‌ها در معرض عملیات گرمایی و مکانیکی بالا قرار می‌گیرند بنابراین، نیاز است رفتار گرمایی این مواد بررسی شود. از آنجایی که این ترکیب‌ها به‌طور معمول به‌صورت لایه نازک و به‌عنوان پوشش استفاده می‌شوند، در این حالت به‌دلیل مقدار کم این مواد نمی‌توان رفتار آن‌ها را در عملیات گرمایی مطالعه کرد. از این‌رو، این مواد پودری تهیه شدند و رفتار گرمایی آن‌ها بررسی شد.

بخش تجربی

تهیه نانوذره‌های CrN و Cr₂N

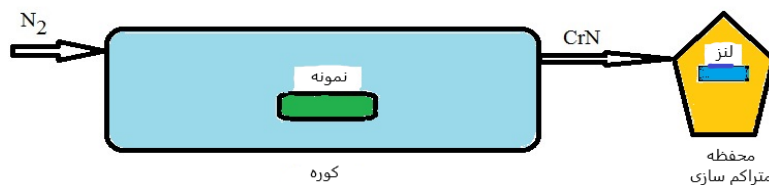
روش تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در شکل ۱ نشان داده شده است. ۵۰/۴۸۷۹ میلی‌گرم از پودر کروم (مرک، ۹۹/۹۹٪) به‌عنوان پیش‌ماده در یک بوتله آلومینیمی استاندارد قرار داده شد. بوتله پرس شده در دستگاه گرماوزن - سنجی Mettler-Switzerland مدل 1 TGA/DSC، همراه با یک پردازنده TA، قرار داده شد و دمای آن از ۲۵ به ۱۶۰۰ C° با سرعت گرمادهی ۱۰ C° بر دقیقه، رسانده شد. دمای کوره ۴ ساعت در ۱۶۰۰ C° نگه‌داشته شد. در طول آزمایش، جریان گاز ضعیفی از نیتروژن خالص (۹۹/۹۹۹٪) به‌عنوان یک گاز واکنش‌دهنده با سرعت ۴۰ تا ۵۰ میلی‌لیتر در

امروزه توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. امروزه استفاده از ترکیب‌های نیتروژن در سطح فلزها و انواع فولاد برای به‌دست آوردن لایه‌های پوششی با مساحت سطح بالا یا بهبود مقاومت در برابر خوردگی و سایش گسترش یافته است. در میان ترکیب‌های متفاوت نیتروژن، لایه‌های کروم نیتريد به‌دلیل مقاومت شیمیایی به‌نسبت بالا، جالب توجه است. پوشش‌های Cr₂N و CrN، ویژگی پادخوردگی بهتر و موثرتر و مقاومت در برابر سایش را نشان می‌دهند. ترکیب CrN به‌دلیل ایجاد پوشش مقاوم در برابر خوردگی در قالب‌گیری فلزها و انواع پلاستیک‌ها در ایمپلنت‌ها و تجهیزات پزشکی استفاده می‌شود [۴]. CrN یک بخش ارزشمند در سامانه‌های پوشش چندجزئی پیشرفته، مانند CrAIN، برای کاربردهای سخت و مقاوم در برابر سایش در ابزارهای برش است [۵ و ۶]. براین پایه، این ترکیب، یک ترکیب کروم (III) نیست بلکه یک ترکیبی بینابینی از CrN و Cr₂N است. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که پوشش Cr₂N سخت‌تر بوده و ویژگی پادخوردگی بهتری در مقایسه با پوشش‌های CrN ارائه می‌دهد [۷]. نتیجه‌های پژوهش‌های بیشتر نشان داد که Cr₂N در مقایسه با پوشش‌های Cr و CrN پوشش مقاوم‌تری را در برابر سایش ایجاد می‌کند [۸]. همچنین، حضور فاز Cr₂N چسبندگی خوب بین لایه‌های ویژه را تضمین می‌کند [۹].

روش‌های متفاوتی برای تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N وجود دارد. در پژوهشی، نانوذره‌های CrN با نیتريدارشدن Cr₂O₃ در دمای پایین در حضور N₂ + NH₃ تهیه شدند. این مواد به‌عنوان الکترود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی آبی به‌کارگرفته شدند [۱۰]. در پژوهشی دیگر، تشکیل نانوذره‌های CrN و Cr₂N با فرایند تخلیه قوس الکتریکی در مخلوطی از گازهای آرگون، هیدروژن و نیتروژن انجام شد. در این حالت نانوذره‌های Cr₂N با نقص‌های نیتروژن، ساختاری هسته-پوسته‌ای مشابه با CrN

فرآورده گازی از راه لوله به داخل محفظه تراکم وارد و روی لنز رسوب کرد. بنابراین، سطح فلز با کروم نیتريد پوشانده شد. شکل ۱ طرحواره تهیه CrN و Cr₂N در جو نیتروژن را نشان می‌دهد.

دقیقه از کوره عبور داده شد. در این مرحله، واکنش کروم با نیتروژن منجر به تولید CrN و Cr₂N در قالب واکنش ۱ شد.



شکل ۱ طرحواره تهیه CrN و Cr₂N در جو نیتروژن

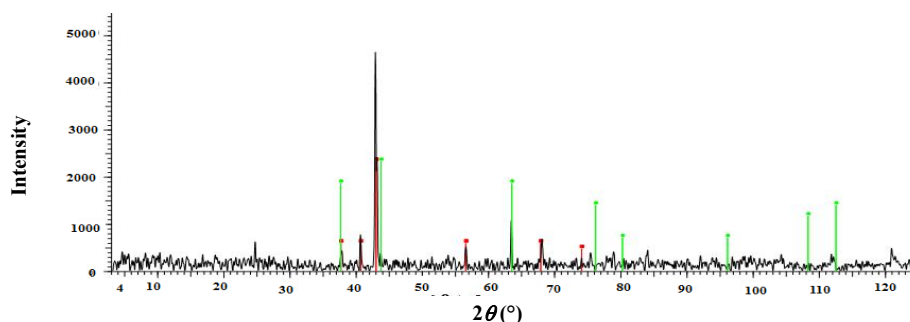
نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب‌های CrN و Cr₂N در شکل ۲ نشان داده شده است. برپایه الگوهای استاندارد این ترکیب‌ها (شماره‌های JCPDS برابر با ۰۸۰۳-۳۵ و ۰۰۶۵-۱۱) به ترتیب برای CrN و Cr₂N، الگوهای نشان‌داده‌شده در شکل ۲، سنتز ترکیب‌های یادشده تأیید شد [۱۳].

شناسایی نانوذره‌های CrN و Cr₂N

بررسی گرماوزن‌سنجی با روبش دما از ۲۵ تا دمای ۱۶۰۰ C° با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت جو گاز نیتروژن انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از تابش Cu Kα با طول موج ۰٫۱۵۴۰۶ نانومتر (STOE آلمان، مدل D-64295) تهیه شد. تصویرهای SEM نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل REM-JEOL-JSM-840 به‌دست آمدند.



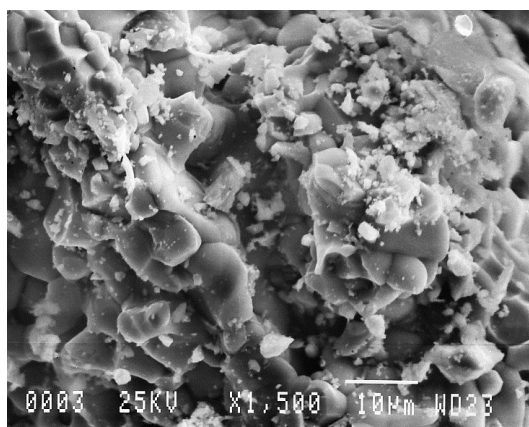
شکل ۲ الگوهای پرتو ایکس نانوذره‌های CrN (●) و Cr₂N (■)

تولیدشده به‌صورت مخلوطی از ذره‌های میکرومتری همراه با ذره‌های کوچکتر هستند. پیوستگی ذره‌ها بالا است و منجر به تشکیل ذره‌های با ابعاد بالا شده است. همچنین، بیشتر

بررسی تصویر SEM

تصویر SEM از نمونه‌های تهیه‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیب‌های

ذره‌ها به صورت کروی هستند و گستره اندازه ذره‌ها بسیار وسیع است، یعنی ذره‌ها با اندازه‌های متفاوتی مشاهده می‌شوند. با توجه به این که پیوند میان اتم‌ها قوی است، این ترکیب می‌تواند توده‌های بزرگ و مستحکمی را ایجاد کند. همچنین، ذره‌هایی در مقیاس نانو هم مشاهده می‌شود که امکان تهیه و انتقال این ذره‌ها را ممکن می‌سازد.



شکل ۳ تصویر SEM از CrN و Cr₂N، تولید شده در جو نیتروژن

بررسی نتیجه‌های تجزیه گرمایی TG/DSC

نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه TG/DSC در شکل ۴ نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که واکنش کروم در گستره ۲۵ تا ۱۶۰۰ C° در جو نیتروژن منجر به تولید CrN و Cr₂N شد. به بیان دیگر، واکنش ۱ به طور کامل در شرایط یادشده انجام شد. در نمودار TG (شکل ۴-الف) مشاهده می‌شود که این واکنش در جو نیتروژن بین ۷۰۰ تا ۱۶۰۰ C° انجام می‌شود. محاسبه‌های افزایش جرم ۲۰/۴۳ میلی‌گرم (۴۰/۷۵٪) فرمول شیمیایی CrN و Cr₂N را تأیید می‌کند (جدول ۱). محاسبه استوکیومتری برای فراورده‌ها نیز همخوانی خوبی با نتیجه‌های تجربی دارد (افزایش کمی و درصدی در جرم). شکل ۴-ج یعنی نمودار DSC نشان می‌دهد که واکنش بین کروم و نیتروژن از دمای ۴۹۲ C° شروع می‌شود و تا ۱۳۱۶ C° با رسیدن به پیک بیشینه در

۱۰۳۴ C° ادامه می‌یابد. این واکنش گرماگیر بوده و آنتالپی واکنش را می‌توان از مساحت زیر منحنی محاسبه کرد. برپایه شکل ۴-ج مقدار انرژی مورد نیاز در این مرحله برابر با 8492.23 Jg^{-1} یا 18.56 kJmol^{-1} است. همان‌طور که در نمودار شکل ۴-ج نشان داده شده است واکنش دوم بین ۱۴۱۶ و ۱۶۰۰ C° رخ می‌دهد. این واکنش نیز گرماگیر بوده و مقدار آنتالپی در دمای بیشینه ۱۵۰۹ C° برابر با 370.24 Jg^{-1} یا $797.94 \text{ kJmol}^{-1}$ است. این نتیجه‌ها تأیید می‌کند که در جو نیتروژن واکنش کروم بین ۱۰۰ تا ۱۶۰۰ C° در دو مرحله جداگانه (هر دو گرماگیر) رخ می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده در مورد رفتار گرمایی کروم و واکنش آن با نیتروژن در تشکیل ترکیب‌های نیتریدی با سایر پژوهش‌های انجام شده به طور کامل همخوانی دارد [۱۴ تا ۱۷]. نکته‌ای که این پژوهش را از دیگر کارهای پژوهشی جدا می‌کند این است که برخلاف پژوهش‌های پیشین که فقط به تهیه و تولید ترکیب‌های کروم نیتريد به صورت توده بزرگ بسنده کرده است، در این پژوهش برای نخستین بار روشی جدید برای تهیه بخار فراورده و سپس، تبدیل آن به شکل نانوذره‌های متراکم‌سازی شده به کمک دستگاه چگالنده، معرفی شد.

جدول ۱ رفتار گرمایی کروم در گستره دمایی ۲۵ تا ۱۶۰۰ C° در جو نیتروژن

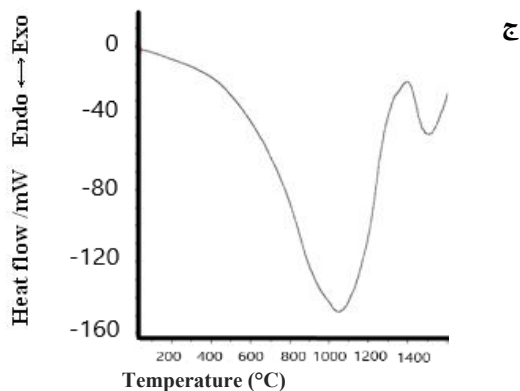
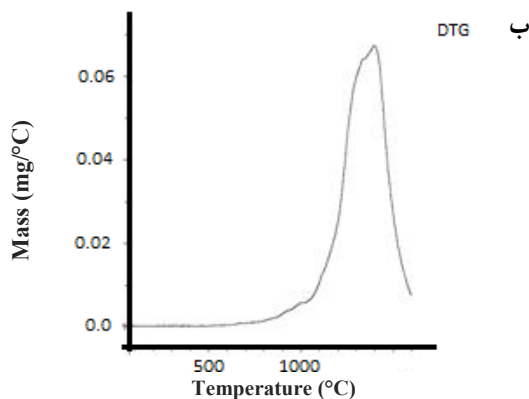
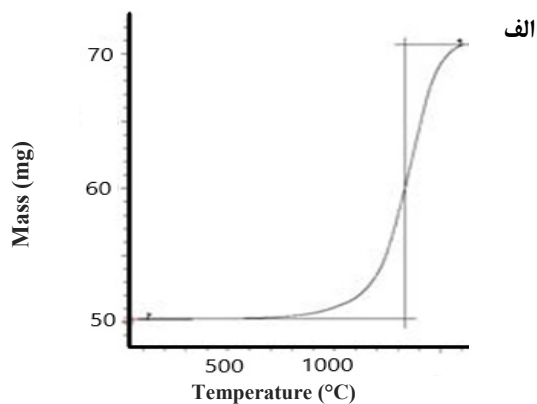
| تغییر وزن | | دما (C°) | | |
|-----------|----------|----------|----------|------|
| (%) | (mg) | پایانی | نقطه عطف | شروع |
| + ۴۰/۷۴۶ | + ۲۰/۴۳۱ | ۱۶۰۰ | ۱۴۰۰ | ۷۰۰ |

نتیجه‌گیری

با توجه به کاربرد وسیع ترکیب‌های Cr_2N و CrN به‌عنوان پوشش در صنایع متفاوت برای ایجاد پوشش‌های مقاوم در مقابل خوردگی یا سایش، نیاز است رفتار گرمایی این مواد بررسی شود. چون این ترکیب‌ها به‌صورت لایه نازک و به‌عنوان پوشش استفاده می‌شوند، به دلیل مقدار کم این مواد در حالت پوشش، نمی‌توان چگونگی رفتار آن‌ها را در عملیات گرمایی مطالعه کرد. بنابراین، نیاز است این مواد در مقدار بالا تهیه شوند و رفتار گرمایی آن‌ها بررسی شود. در این پژوهش، تهیه ترکیب‌های Cr_2N و CrN در محیط نیتروژن انجام شد و به‌طور هم‌زمان رفتار گرمایی کروم در واکنش با نیتروژن و تولید فرآورده‌های Cr_2N و CrN با روش‌های TGA و DSC بررسی شد. بررسی الگوی XRD، فرایند تشکیل $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ در دمای 1600°C در جو نیتروژن را تأیید کرد. یکی از مهم‌ترین اهداف تهیه و تولید این گونه نانوذره‌ها ابداع روشی جدید برای نشان دادن مراکز فعال بر بستر کاتالیست‌ها است. در این پژوهش، برای نخستین بار روشی جدید برای تهیه بخار فرآورده و تبدیل آن به شکل نانوذره‌های متراکم‌سازی‌شده به‌کمک دستگاه چگالنده، معرفی شد.

سپاسگزاری

از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور برای حمایت از این پژوهش صمیمانه تقدیر و تشکر می‌شود.



شکل ۴ نمودارهای TG (الف)، DTG (ب) و نمودار DSC (ج) کروم در جو نیتروژن

مراجع

- [1] Shan, C.; Hou, X.; Choy, K.; Choquet, P.; Surface and coatings thechnology 202(10), 2147-2151, 2008.
- [2] Lee, S.; Kakati, N.; Maiti, J.; Jee, S.; Thin Solid Films 529, 374-379, 2013.
- [3] Al Zoubi, W.; Yoon, D.K.; Ko, M.L.; Journal of Molecular Liquids 308, 113160, 2020.
- [4] Vetter, J.; Surface and Coatings Technology 76-77, 719-724, 1995.
- [5] Huang, M.; Mishra, S.B.; Liu, S.; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5(9), 8127-8136, 2017.
- [6] Zhang, H.; Ping Li, P.; Wang, Z.; Cui, W.W.; Zhang, Y.; Zheng, S.; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6(5), 6811-6819, 2018.
- [7] Zhao, Z.B.; Reck, Z.U.; Yalisove, S.M.; Billelo, J.C.; Surface and Coatings Technology 185(2), 329-339, 2004.
- [8] Wiecinski, P.; Smolik, J.; Garbacz, H.; Kurzydowski, K.J.; Thin Solid Films 519(12), 4069-4073, 2011.
- [9] Fenker, M.; M. Balzer.; H. Kappl.; Thin Solid Films 515(1), 27-32, 2006.
- [10] Das, B.; Behm, M.; Lindbergh, G.; Reddy, M.V.; Advanced Powder Technology 26(3), 783-788, 2015
- [11] Feng, W.; Li, D.; Li, W.F.; Ma, S.; Li, Y.B.; Xiong, D.K.; Zhang, W.S.; Zhang, Z.D.I.; Journal of Alloys and Compounds 425(1-2), 4-9, 2006.
- [12] Shen, L.; Sun, N.; Cheng, T.; Cui, Q.; Materials Letters 62(10-11), 1469-1471, 2008.
- [13] Conde, A.; Cristóbal, A.B.; Fuentes, G.; Tate, T.; de Damborenea, J.; Surface and Coatings Technology 201(6), 3588-3595, 2006.
- [14] Lin, J.; Mishra, B.; Moore, J.J.; Sproul, W.D.; Surface and Coatings Technology 202(14), 3272-3283, 2008.
- [15] Hu, X.; Qiu, L.; Pan, X.; Zhang, J.; Li, X.; Zhang, S.; Dong, C.; Vacuum 199, 110902, 2022.
- [16] Mayrhofer, P.; Willmann, H.; Mitterer, C.; Surface and Coatings Technology 146, 222-228, 2001.
- [17] Meng, C.; Yang, L.; Wu, Y.; Tan, J.; Dang, W.; He, X.; Ma, X.; Journal of Nuclear Materials 515, 354-369, 2019.

Synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere using a new method and thermal investigation of the related reactions (TGA and DSC)

S. A. A. Sajadi*

Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Sharif Energy, Water and Environment Institute (SEWEI),
Tehran, Iran

Abstract: Over the past decade, intermediate metal nitride coatings, mainly chromium-based, have attracted considerable attention due to their potential applications in many fields such as magnetic, electronic, optical and / or decorative coatings. Chromium nitride (CrN) compounds have many applications for protection against wear and corrosion due to their good mechanical properties (wear resistance, low friction coefficient, and high hardness) and chemical properties (oxidation and corrosion resistance). In this research, the synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere has been carried out. For this purpose, during the synthesis, the thermal behavior of the materials in the reaction medium was investigated using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under nitrogen gas atmosphere from 25 to 1600 °C. The reaction enthalpy was calculated at specific temperature intervals. The results confirmed that in the nitrogen atmosphere the chromium reaction occurs between 100-1600 °C in two separate phases (both endothermic). The resulting products were identified using the XRD technique. Both techniques produced results that confirmed the different combinations in the production process. The morphology of the obtained products was examined by SEM electron microscopy.

Keywords: Chromium, Thermal analysis, Chromium nitride, DSC, TGA.