



بررسی اثر دما و زمان بر سنتز نانوذرات TiC مزومتخلخل به روش سل-ژل

ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلیج

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



نویسنده اول و مسئول:

دکتر ابوالحسن نجفی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۴۸ تا ۵۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۸/۲۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۱۱/۰۳

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.0.0.4.0

چکیده: در این تحقیق، نانوپودر و ویسکر کاربید تیتانیوم با استفاده از رزین فنولیک و آلکوکسید تیتانیوم به عنوان پیش سازنده از طریق فرآیند سل-ژل سنتز شدند. فرایند سنتز در سیستم چهارتایی آلکوکسید-کاتالیست-پراکنده‌ساز-آب انجام شد. نتایج نشان داد که سنتز ذرات پیش‌ساز در داخل سل در اندازه‌های کم‌تر از ۱۰ نانومتر با کنترل pH و افزودن آمونیوم پلی‌کربوکسیلات (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، به طوری که محصول نهایی عمدتاً مربوط به تشکیل TiC است. مطالعات سطحی ویژه ذرات TiC را در $150 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد. سطوح این ذرات متخلخل بوده و اندازه این حفره‌ها در محدوده مزو قرار دارد. 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 بسیار ریز است. تصاویر ریزساختاری نشان داد که با گذشت زمان، ویسکرهای TiC از روی سطح ذرات به صورت هتروژن جوانه زده و در مدت زمان نگهداری ۳ ساعت رشد یافته‌اند.

کلمات کلیدی: نانوپودر، ویسکر، مزوپور، فرآیند سل-ژل، TiC.

۱- مقدمه

امروزه اهمیت و کاربرد کاربردهای دیرگداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه بر اساس کاربردهای دیرگدازی و مقاومت سایشی آن‌ها از قبیل ابزارهای برشی و ساینده‌ها است. این کاربردها دارای سختی و مقاومت دمایی بالایی بوده و به علاوه از نظر شیمیایی مقاومت مناسبی دارند [۱-۳]. کاربردها به دلیل داشتن خواصی چون استحکام بالا، سختی بالا، مقاومت به خوردگی بالا، پایداری در دماهای بالا، مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها، مقاومت مکانیکی در دماهای بالا، مقاومت به اکسیداسیون عالی و ضریب انبساط حرارتی اندک اهمیت قابل ملاحظه‌ای در کاربردهای پیشرفته صنعتی یافته‌اند [۴، ۵]. در این میان کاربید تیتانیوم یکی از کاربردهایی است که به خاطر نقطه ذوب بالا، دانسیته پایین، سختی بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی عالی و مقاومت سایشی ممتازش توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۶، ۷]. کاربید تیتانیوم یک سرامیک غیراکسیدی مهم است که به طور گسترده در زمینه ابزارها، مواد مقاوم در برابر سایش، صنایع هوافضا، صنایع میکروالکترونیک، فاز تقویت کننده در سوپرآلیاژها و کامپوزیت‌ها، لایه محافظ دیواره داخلی راکتورهای هسته‌ای، جاذب آلاینده‌های محیط زیست و ... استفاده می‌شود [۸-۱۲]. امروزه اهمیت تولید محصولات کاربردی با ابعاد نانو بیش از گذشته آشکار شده است. دلایل این امر را می‌توان در



آسان تر بودن زینتر ذرات کاربیدی دانه ریز، عدم نیاز به دماها و فشارهای بالا جهت زینتر، عدم نیاز به افزودنی‌های کمک زینتر، امکان انجام زینترینگ در حالت جامد، کنترل بهتر مورفولوژی و ریزساختار و افزایش سطح مخصوص و قابلیت واکنش پذیری آن‌ها در حالت نانو دانست. از آنجا که توزیع، مورفولوژی، خلوص و درجه بلوری بودن مواد به روش تولید آن‌ها بسیار وابسته است، بنابراین روش فرآوری کاربیدها از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در چند دهه گذشته تکنیک‌های مختلفی برای تولید این مواد توسعه یافته‌اند که از آن جمله می‌توان به احیاء کربوترمال، سنتز خوداحتراقی دما بالا، رسوب شیمیایی فاز بخار اشاره کرد [۱۳، ۱۴]. روش‌های شیمیایی دارای برتری‌هایی از نقطه نظر یکنواختی شیمیایی و قابل کنترل بودن پارامترها به منظور کنترل جوانه‌زنی و رشد ذرات در مقایسه با اغلب روش‌های دیگر هستند [۱۵-۱۷]. در این میان، روش سل-ژل به عنوان یکی از روش‌های معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می‌توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد [۱۸، ۱۹]. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفاده از مواد پیش‌سازنده غیرآلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۲۱، ۲۰]. سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار موثر خواهند بود [۲۲].

فعالیت و تحقیقات محدودی در زمینه سنتز ذرات کاربید تیتانیوم به روش سل-ژل انجام شده است. چن^۱ و همکاران با تغییر نسبت کربن به تیتانیوم، ذرات TiC را سنتز کردند. در این تحقیق از مواد اولیه تیتانیوم بوتیرات و ساکاروز به عنوان مواد اولیه تیتانیوم و کربن استفاده شد [۲۳]. پریس^۲ و همکاران از پیش‌سازنده‌های آلی و غیرآلی جهت سنتز ذرات کاربید تیتانیوم استفاده کردند. در این پروژه از افزودنی‌های استیک اسید، استیل استواسات و هیدروژن پروکساید برای تولید سل پایدار آلکوکسید استفاده شد. محصول نهایی ذرات اکسی کاربیدهایی هستند که در دمای ۱۶۰۰°C سنتز شده‌اند که اندازه دانه آن‌ها کم‌تر از ۱ میکرون است [۲۴]. چاندر^۳ و همکاران ذرات کاربید تیتانیوم با استفاده از ژل‌های حاوی تیتانیوم و ذرات نانو کربن مشتق شده از دوده، سنتز کردند. عملیات سنتز در محدوده دمایی ۱۳۰۰-۱۵۸۰°C به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون انجام شد. مطالعات HRTEM پودر TiC سنتز شده با حرارت دادن در دمای ۱۵۸۰°C، وجود ذرات مکعبی شکل (حدود ۶۰-۱۴۰ نانومتر) و میله‌های توخالی (قطر حدود ۳۰-۱۸۵ نانومتر) را نشان می‌دهد [۲۵].

در تحقیق حاضر سنتز نانوذرات TiC با روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت که ایده جدیدی برای سنتز نانوذرات کاربید است. در مقایسه با روش‌های مرسوم، روش سل-ژل برای کاهش اندازه این نانوذرات در فرآیند سنتز مفیدتر است. این روش همچنین باعث افزایش یکنواختی و خلوص شیمیایی می‌شود و مشکل افزایش دما در فرآیندهای مشابه را ندارد. هدف از این مطالعه، سنتز نانوذرات TiC از طریق کنترل پارامترهای فرآیند است که مهم‌ترین آن‌ها دما و زمان سنتز هستند. کنترل pH و استفاده از پراکنده ساز APC^۴ می‌تواند منتج به کنترل اندازه ذرات در داخل سل شود. کنترل پارامترهای دمای تشکیل و زمان نگهداری در فرآیند سنتز، باعث تشکیل همزمان نانوپودرها و ویسکرها ی TiC با مورفولوژی کنترل شده می‌گردد.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

از ایزوپروپاکسید تیتانیوم (TTIP) (Sigma-Aldrich، IV)، رزین فنولیک (RIL 800، شرکت Resitan، ایران)، دی‌متیل فرمامید (DMF، Merck Ag Germany)، هیدروکسید سدیم (NaOH، Merck Ag Germany)، اسید کلریدریک (Merck Ag Germany، HCl)، و آب دو بار تقطیر شده به عنوان مواد اولیه برای سنتز نانوپودر TiC. استفاده شد. در شکل ۱ روندنمای^۵ مراحل سنتز TiC به روش مورد استفاده در این پژوهش، ارائه شده است.

¹ Chen

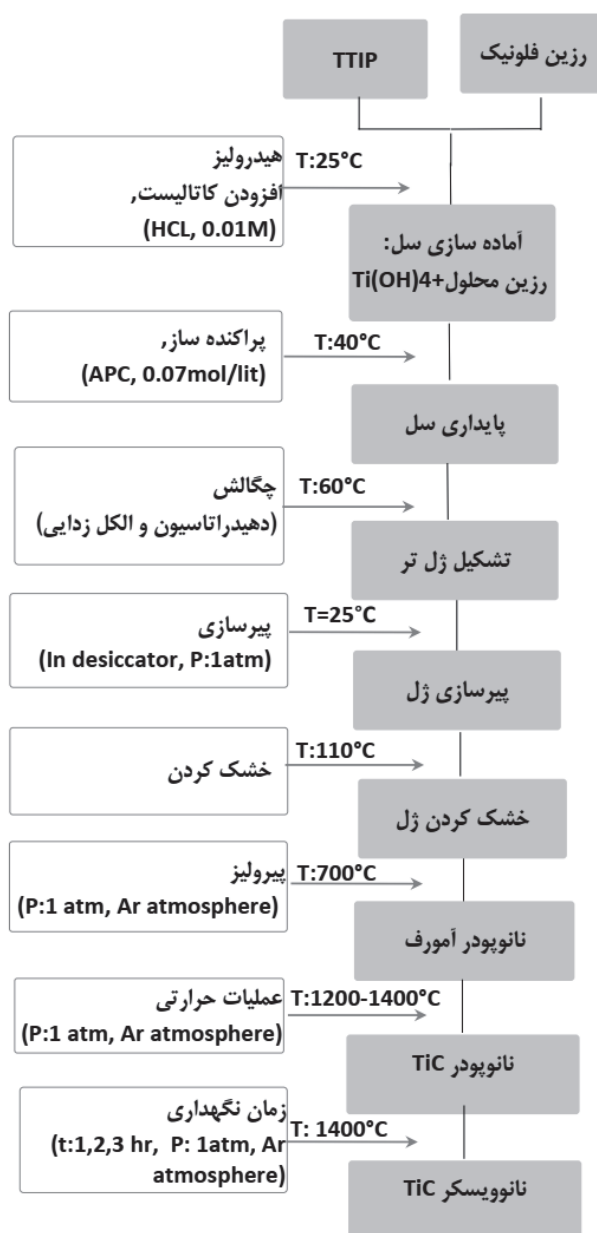
² preiss

³ Chandra

⁴ ammonium polycarboxylate (APC)

⁵ flowchart

ابتدا رزین فنولیک در ۱۰۰ ml دی‌متیل فرمامید حل شد و سپس آلکوکسید تیتانیوم به محلول فوق اضافه شد. در ادامه ۳۰ ml آب به آرامی به محلول اضافه شد. محلول توسط رفلاکس و توسط همزن مغناطیسی کاملاً یکنواخت شد. همچنین جهت پایدارسازی محلول به مقادیر لازم فعال کننده سطحی به سُل افزوده شد. براساس تجربه مقدار pH برابر ۴/۵ و پراکنده‌ساز APC برابر ۰/۰۷ mol/lit ثابت انتخاب شد. در ادامه با کامل شدن واکنش‌های هیدرولیز، ذرات هیدروکسید تیتانیوم (Ti(OH)₄) در داخل سُل تشکیل شدند. بنابراین ترکیب نهایی سُل شامل ذرات بسیار ریز Ti(OH)₄ و نیز رزین فنولیک کاملاً حل شده در محلول، است. در ادامه به منظور از بین بردن یا زدودن آب‌های ساختاری و مواد آلی، محصول در دمای ۷۰۰°C به مدت یک ساعت تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت. سپس پودر پیرولیز شده تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و دمای تشکیل ذرات نانومتری TiC شناسایی شد. در ادامه به بررسی اثر زمان‌های نگهداری ۱، ۲ و ۳ ساعت بر مورفولوژی و اندازه ذرات پرداخته شد. بدین منظور، از کوره کربولایت ۱۶۰۰°C تحت اتمسفر آرگون با نرخ ۱۰°C/min استفاده شد. لازم به ذکر است که در تمام فرآیندهای گرمادهی، نرخ گرمایش ۱۰°C/min انتخاب شد. در ادامه برای بررسی کربن اضافه در پودر سنتز شده، از روش اکسیداسیون در کوره استفاده شد.



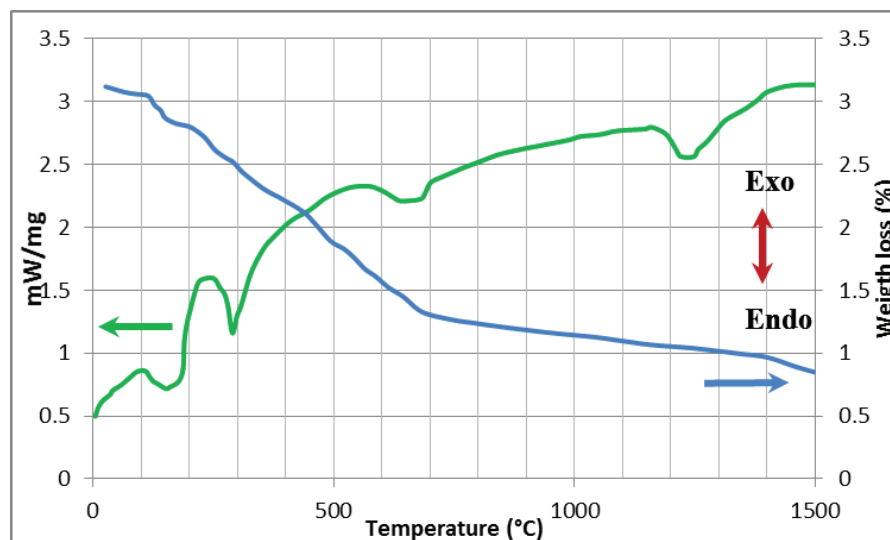
شکل ۱: روندنمای مراحل سنتز کاربرد تیتانیوم

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

جهت بررسی تحولات ساختاری و فازی و درصد تغییرات وزنی آن‌ها در دماهای مربوطه از دستگاه (STA, 404 pc) DTA/TG و برای تشخیص تشکیل پیوندهای سطحی بر روی ذرات تشکیل شده از FTIR (FTIR, SHIMADZU 8400 S) استفاده شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل (Philips x'pert) نیز برای مطالعه فازهای موجود، تغییرات در ساختار نانوذرات و در نهایت، محاسبه اندازه بلورها استفاده شد. توزیع اندازه ذرات نیز از طریق دستگاه HORIBA LB 550 که فرآیند آن بر اساس پراش دینامیکی ذرات پراکنده در یک محیط مایع است، بررسی شد. خصوصیات ریخت‌شناسی^۱ ذرات از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی، FE-SEM (JEOL-JSM-7600F) انجام شد. اندازه، شکل و توزیع ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (JEOL-JSM-2100F) مجهز به آنالیز عنصری EDS مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی ویژگی‌های سطحی پودر سنتز شده از دستگاه ایزوترم جذب و دفع (Belsurp II) استفاده شد. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها با پمپ خلاء به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۰۰°C گاززدایی شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نتایج آنالیز حرارتی DTA/TG از ژل پودر سنتز شده را نشان می‌دهد.



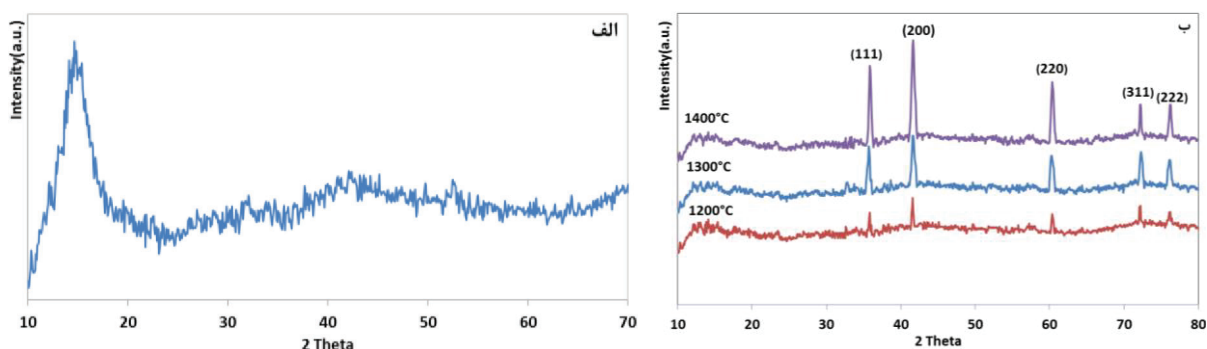
شکل ۲: منحنی DTA/TG ژل پودر سنتز شده

از بررسی منحنی DTA شکل ۲ و تحلیل پیک‌های گرمازا و گرماگیر، می‌توان رفتار حرارتی پودر ژل تهیه شده را مورد ارزیابی قرار داد. مطابق با شکل فوق، اولین مرحله کاهش وزن در حدود دمای ۱۰۰°C قرار دارد که این کاهش وزن به همراه یک واکنش گرماگیر است و به خروج آب‌های فیزیکی نسبت داده می‌شود. مرحله دوم کاهش وزن که این مرحله نیز با یک واکنش گرماگیر همراه است، در حدود دمایی ۳۰۰°C رخ می‌دهد که این مرحله نیز به از دست دادن آب‌های ساختاری ژل پودری مربوط است. کاهش وزن این ۲ مرحله از شیب منحنی TG قابل تشخیص است. در مرحله بعد که کاهش وزن با شیب تندتری نسبت به مرحله قبل مشاهده می‌شود مربوط به از دست دادن مواد آلی و فرار موجود در رزین فنولیک و پیش‌سازنده‌ها است. فرآیند تبدیل رزین به کربن در غیاب اکسیژن صرفاً فرایندی از جنس حذف و خروج گروه‌های آلی تلقی می‌شود. این واکنش نیز گرماگیر بوده و از دماهای حدود ۳۰۰°C تا ۷۰۰°C به وقوع پیوسته است. خروج مواد آلی از رزین فنولیک با کاهش وزن همراه است. که مقدار آن تقریباً ۱۵٪ است. به دلیل مشاهده نشدن پیک مشخصه در الگوی تفرق اشعه ایکس، این احتمال وجود دارد که در این مرحله سیستم شامل

¹ Morphological properties



ذرات آمورف Ti، O و C است که ناشی از تجزیه‌ی گروه‌های الکوآکسیدی و فنولی است [۲۵]. در طی مراحل تجزیه پیش‌سازنده‌ها هیچ پیک گرمایی مشاهده نمی‌شود، این به این دلیل است که به علت وجود اتمسفری خنثی و عاری از اکسیژن واکنش‌های سوختن نخواهیم داشت که در نتیجه‌ی آن پیک‌های گرمازا در منحنی نمایان شود. در ادامه با افزایش دما در نهایت یک پیک گرماگیر در حدود دمای ۱۲۰۰°C مشاهده می‌شود که با توجه الگوی پراش اشعه ایکس به نظر می‌رسد تشکیل جوانه‌های TiC در دمای ۱۲۰۰°C احتمالاً مربوط به واکنش‌های احیای کربوترمال است. در ادامه این پیک گرمازا در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰°C (۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰°C) ناشی از تبدیل آمورف به بلوری است [۲۵]. واکنش‌های احیاء و واکنش‌هایی از نوع جامد-گاز هستند که منجر به تولید TIC جامد می‌شوند. پس از عملیات حرارتی به منظور اطمینان از سنتز محصول مورد نظر از تست XRD در دماهای مختلف استفاده شد. شکل ۳ (الف) الگوی پراش اشعه ایکس پودر پیرولیز شده در دمای ۷۰۰°C و نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C/min را نشان می‌دهد.



شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس پودر عملیات حرارتی شده در دمای (الف) ۷۰۰ و (ب) ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰°C با دمای ۱۰°C/min به مدت ۱ ساعت به عنوان زمان نگهداری

در این الگوی پراش دیده می‌شود که در دمای ۷۰۰°C هنوز دما به اندازه‌ای نیست که واکنش‌های احیای کربن صورت گرفته و بلورک‌های کاربیدتیتانیوم تشکیل شود. در این دما سیستم به صورت آمورف است. به علت عدم وجود بلورک‌هایی که باعث پراش اشعه ایکس می‌شوند در اینجا هیچ پیک مشخصه‌ای مشاهده نمی‌شود. شکل ۳ (ب) الگوی پراش اشعه ایکس در دماهای ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰°C را نشان می‌دهد. همان طور که از این الگوها برداشت می‌شود، با افزایش دما شدت پیک‌ها افزایش می‌یابد که بیانگر کامل شدن واکنش‌های احیا در دمای ۱۴۰۰°C است.

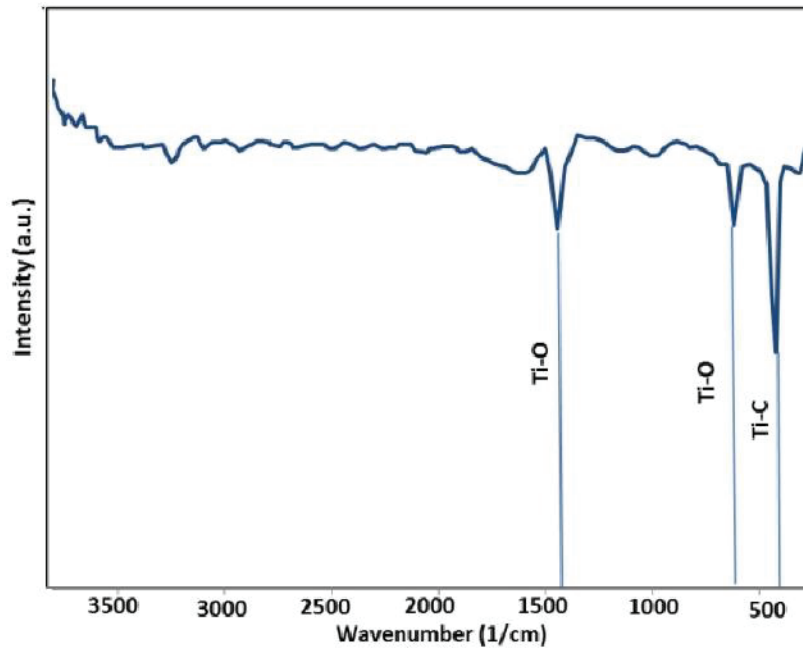
با افزایش دما به علت تبدیل آمورف به بلورین، درجه بلوری شدن افزایش یافته و پیک‌ها تیزتر می‌شوند. به علت تشکیل بلورک‌های کاربیدتیتانیوم، پراش‌ها در دسته صفحات [۱۱۱] و [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] قابل مشاهده است. این دسته صفحات، صفحات اصلی مشخصه‌ی فاز مکعبی کاربیدتیتانیوم هستند [۲۶]. شکل ۴ آنالیز FTIR از پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود در حدود عدد موج 500 cm^{-1} یک پیک بسیار قوی مربوط به حالت خمشی Ti-C به چشم می‌خورد که مربوط به ذرات TiC است. در کنار آن در محدوده‌های 600 تا 1500 cm^{-1} پیک‌هایی که مربوط به حضور کسر کوچکی از باندهای (Ti-O) است به وجود آمده‌اند و حضور اکسیژن (کمتر از ۵٪) را در سطح ذرات TiC نشان می‌دهد که عمدتاً ناشی از اکسیداسیون ذرات TiC طی فرآیند سرمایش است [۲۶].

از الگوهای پراش اشعه ایکس (شکل ۳) اندازه بلورک پودرهای TiC از طریق رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه شد. جدول ۱ اندازه بلورک‌های ذرات بلوری TiC مکعبی را نشان می‌دهد.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

همان طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود با افزایش دما اندازه بلورک‌ها از $8/6$ نانومتر تا $9/3$ نانومتر تغییر می‌کند. تا زمانی که این مواد در فرآیند وجود داشته باشند، ذرات TiC به طور هم‌زمان فرصت جوانه‌زنی و رشد پیدا می‌کنند. شکل ۵ نمودار توزیع اندازه

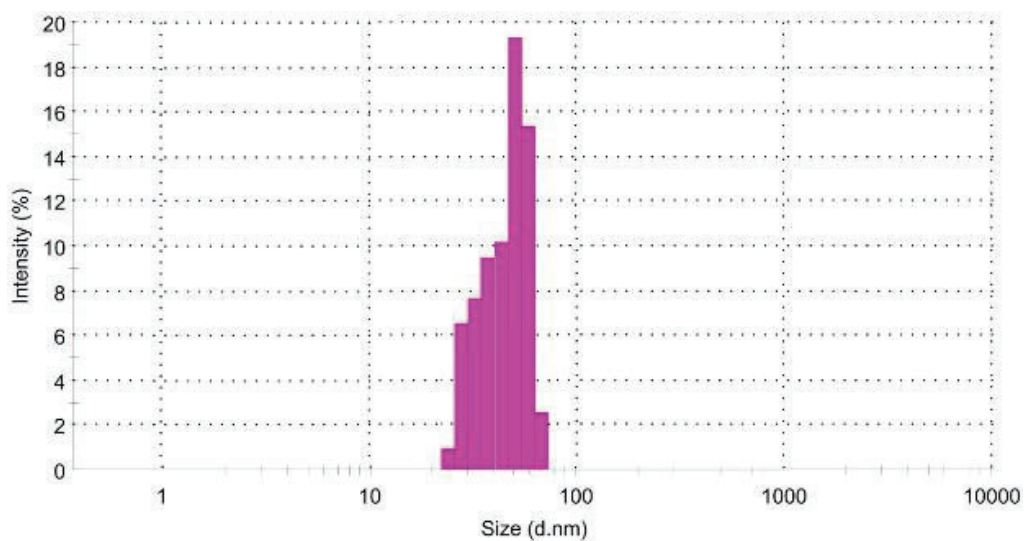
ذرات را در دمای 1400°C به مدت زمان نگهداری یک ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۴: منحنی FTIR پودر TiC در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

جدول ۱: اندازه بلورک ذرات بلوری TiC

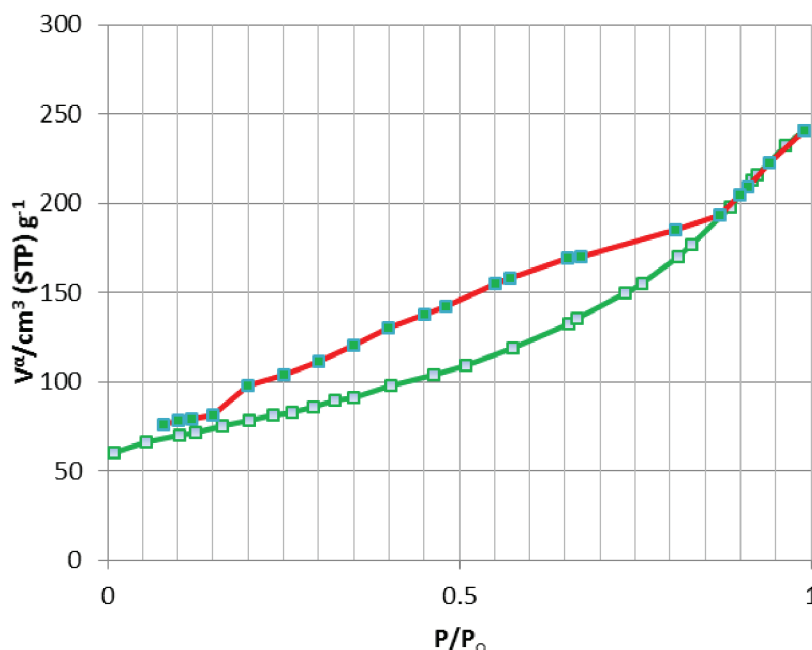
اندازه بلورک (nm)	دما ($^{\circ}\text{C}$)	زمان (h)
۸/۶	۱۲۰۰	۱
۹/۱	۱۳۰۰	۱
۹/۳	۱۴۰۰	۱
۱۰/۱	۱۴۰۰	۲
۱۱/۳	۱۴۰۰	۳



شکل ۵: نمودار توزیع اندازه ذرات در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

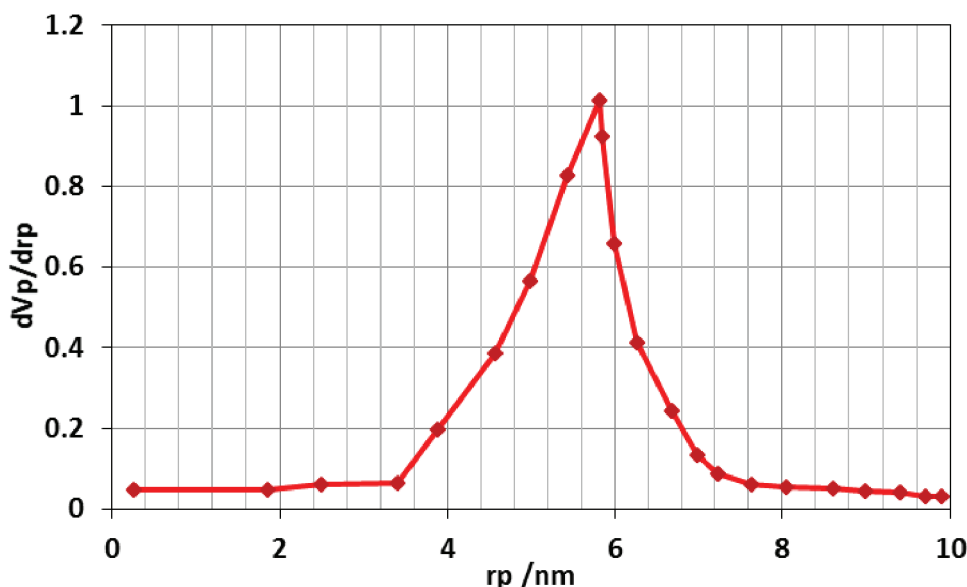


همان طور که از نمودار فوق مشاهده می‌شود اندازه ذرات TIC سنتز شده در این شرایط دارای توزیع اندازه ذرات باریکی می‌باشند. میانگین اندازه ذرات ۵۰ نانومتر است و عدم وجود پراکندگی زیاد در این نمودار شرایط یکنواخت و هموزن سنتز را بیان می‌دارد [۲۲]. شکل ۶ منحنی ایزوترم جذب و واجذب پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۶: منحنی ایزوترم جذب و دفع پودر TiC در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

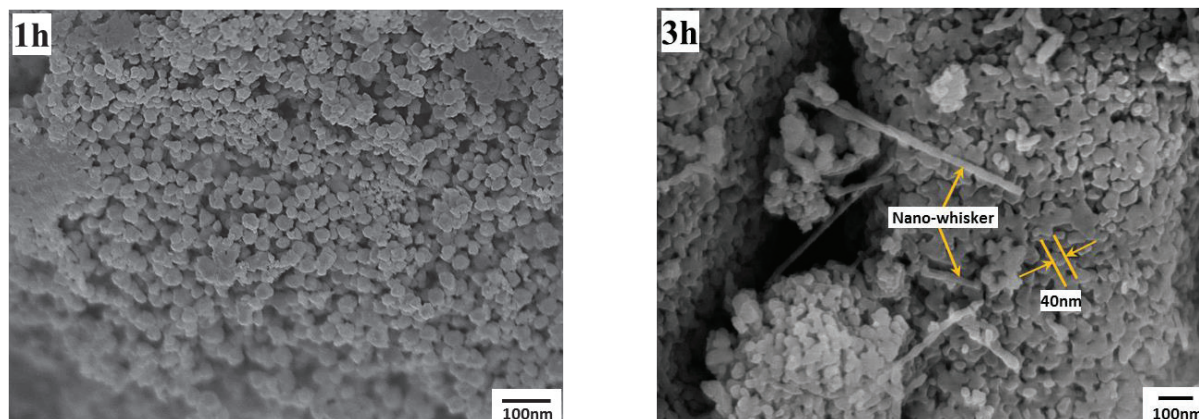
آنچه که در این شکل پیداست، تغییرات جذب و واجذب سطح پودر مذکور دارای حلقه پسماند بوده که مطابق با دسته بندی IUPAC از نوع IV است. در ایزوترم نوع IV، در فرآیند جذب و واجذب، هیستریزس اتفاق می‌افتد. شکل هیستریزس وابسته به شکل تخلخل‌های مزو است. بنابراین از مفهوم مطالب فوق نسبت به محصول به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که سطح پودر سنتز شده دارای ویژگی مواد مزوپور هستند. تراکم موینگی در سطح ذرات حدوداً از فشار نسبی ۰/۱۵ آغاز و در ۰/۸۵ به پایان رسیده است. شکل ۷ منحنی BJH پودر سنتز شده در شرایط دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



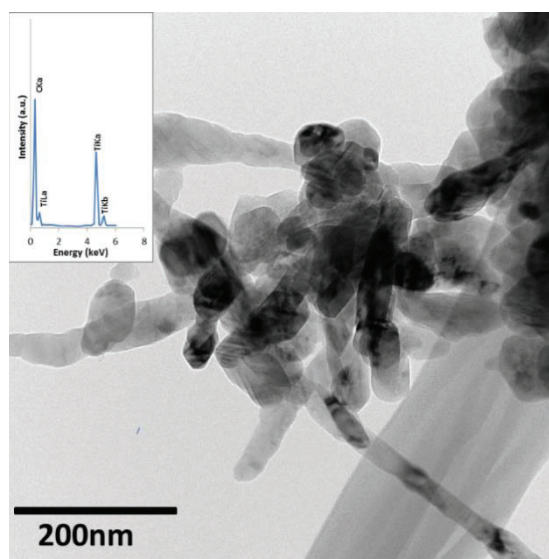
شکل ۷: منحنی BJH پودر سنتز شده در دمای ۱۴۰۰°C و زمان نگهداری ۱ ساعت.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود اولاً دامنه توزیع تخلخل‌ها در محدوده بسیار باریکی صورت گرفته است. ثانیاً، میانگین متوسط اندازه شعاع حفره‌ها زیر ۱۰ نانومتر و تقریباً ۵/۹ نانومتر گزارش شده است. آنالیز BET از پودر سنتز شده حاکی از بالا بودن سطح ویژه این ذرات می‌باشد؛ و عددی در حدود $150 \text{ m}^2/\text{g}$ در این شرایط گزارش شده است. این خواص مطلوب در سطح باعث افزایش کیفیت ذرات نانومتری TiC در جهت استفاده در صنایع پیشرفته سرامیک (در ساخت بدنه‌های کامپوزیتی پیشرفته) می‌شود.

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر سنتز شده در دمای 1400°C و مدت زمان نگهداری ۱ و ۳ ساعت را نشان می‌دهد. شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر سنتز شده در دمای 1400°C و مدت زمان نگهداری ۳ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۱ و ۳ ساعت.



شکل ۹: تصویر HRTEM و آنالیز عنصری EDS از ویسکرهای TiC پودر سنتز شده در دمای 1400°C و زمان نگهداری ۳ ساعت.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود پودرهای سنتز شده دارای سطح مقطع یکسان و توزیع باریک در اندازه ذرات هستند و ذرات در یک محدوده باریک ۲۰-۳۰ nm سنتز شده‌اند. آنالیز عنصری EDS از پودر سنتز شده در شرایط فوق نشان می‌دهد که محصول نهایی شامل عناصر Ti، C و O است. با گذشت زمان (زمان نگهداری ۳ ساعت) ویسکرهای نانومتری کاربید تیتانیوم در کنار ذرات کروی شکل جوانه‌زده و در جهات ترجیحی شروع به رشد می‌کنند. می‌توان گفت که در زمان‌های شروع سنتز TiC مکانیزم جوانه‌زنی هموژن، مکانیزم غالب است و محصول در این مرحله، دارای مورفولوژی کروی است. با گذشت زمان، در اثر اختلاف گرادیان حرارتی، ذرات کروی در جهات خاص شروع به رشد می‌کنند که محصول این مرحله دارای مورفولوژی ویسکر است.



۴- نتیجه گیری

در این مطالعه تاثیر پارامترهای موثر مانند دما و زمان بر سنتز نانوذرات TiC بررسی شد. نتایج نشان داد که سنتز ذرات پیش ساز 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 و فازهای اضافی مانند C و TiO₂ شناسایی نشدند. علاوه بر این، 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، به طوری که محصول نهایی عمدتاً مربوط به تشکیل TiC است. مطالعات سطحی سطح ویژه ذرات TiC را در ۱۵۰ m²/g نشان می‌دهد. سطوح این ذرات متخلخل بوده و اندازه این حفره‌ها در محدوده مزو قرار دارد. 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 بسیار ریز است. علاوه بر این، ریخت‌شناسی این ذرات به زمان نگهداری در مرحله حرارت‌دهی بستگی دارد، به طوری که با حفظ مکانیسم رشد در دوره‌های زمانی طولانی، شکل این ذرات از کروی به ویسکر تغییر می‌کند. به احتمال زیاد مکانیسم غالب جوانه‌زنی همگن و کروی بودن شکل محصول در ابتدای فرآیند سنتز و در ادامه مکانیسم غالب هسته‌زایی غیرهمگن و شکل محصول به شکل ویسکر است.

مراجع

- [1] Sharma, Rajbeer, DV Sridhara Rao, and V. D. Vankar. "Growth of nanocrystalline β -silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique." *Materials Letters* 62.17-18 (2008): 3174-3177.
- [2] Pierson, Hugh O. *Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. William Andrew, 1996.
- [3] Li, Jinwang, Jiemo Tian, and Limin Dong. "Synthesis of SiC precursors by a two-step sol-gel process and their conversion to SiC powders." *Journal of the European Ceramic Society* 20.11 (2000): 1853-1857.
- [4] Shi, Limin, Hongsheng Zhao, Yinghui Yan, Ziqiang Li, and Chunhe Tang. "Synthesis and characterization of submicron silicon carbide powders with silicon and phenolic resin." *Powder Technology* 169, no. 2 (2006): 71-76.
- [5] Suri, A. K., C. Subramanian, J. K. Sonber, and TSR Ch Murthy. "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review." *International Materials Reviews* 55, no. 1 (2010): 4-40.
- [6] Raman, V. B. O. P., O. P. Bahl, and U. Dhawan. "Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors." *Journal of materials science* 30.10 (1995): 2686-2693.
- [7] Rahmani-Azad, Milad, Abolhassan Najafi, Nima Rahmani-Azad, and Gholamreza Khalaj. "Improvement of ZrB₂ nanopowder synthesis by sol-gel method via zirconium alkoxide/boric acid precursors." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 103, no. 1 (2022): 87-96.
- [8] Zhang, Haijun, Faliang Li, Quanli Jia, and Guotian Ye. "Preparation of titanium carbide powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46 (2008): 217-222.
- [9] Woo, Young-Chul, Ho-Jae Kang, and Deug J. Kim. "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂." *Journal of the European Ceramic Society* 27.2-3 (2007): 719-722.
- [10] Zhong, Jie, Shuquan Liang, Juan Zhao, Winston Duo Wu, Wenjie Liu, Huanting Wang, Xiao Dong Chen, and Yi-Bing Cheng. "Formation of novel mesoporous TiC microspheres through a sol-gel and carbothermal reduction process." *Journal of the European Ceramic Society* 32, no. 12 (2012): 3407-3414.
- [11] Woo, Young-Chul, Ho-Jae Kang, and Deug J. Kim. "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂." *Journal of the European Ceramic Society* 27.2-3 (2007): 719-722.
- [12] Zakeri, M., T. Zanganeh, and A. Najafi. "High-frequency induction heated sintering of ball milled Fe-WC nanocomposites." *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 20.7 (2013): 693-699.
- [13] Najafi, Abolhassan, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, and Saviz Parsa Saeb. "Sol-Gel synthesis and characterization of SiC-B₄C nano powder." *Ceramics International* 47, no. 5 (2021): 6376-6387.
- [14] Li, Bin, Yong-Cai Song, Chang-Rui Zhang, and Jin-Shan Yu. "Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide crystal whiskers by sol-gel process and carbothermal reduction." *Ceramics International* 40, no. 8 (2014): 12613-12616.
- [15] Khoeini, Mahdi, Abolhassan Najafi, Hossein Rastegar, and Mostafa Amani. "Improvement of hollow



- mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant." *Ceramics International* 45, no. 10 (2019): 12700-12707.
- [16] Kurumada, Ken-ichi, Hiroyuki Nakabayashi, Tsuyoshi Murataki, and Masataka Tanigaki. "Structure and formation process of silica microparticles and monolithic gels prepared by the sol-gel method." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139, no. 2 (1998): 163-170.
- [17] Najafi, Abolhassan, and Koroush Nematipour. "Synthesis and magnetic properties evaluation of monosized FeCo alloy nanoparticles through microemulsion method." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30.9 (2017): 2647-2653.
- [18] Soraru, Gian Domenico, Florence Babonneau, Stefano Maurina, and Jean Vicens. "Sol-gel synthesis of SiBOC glasses." *Journal of non-crystalline solids* 224, no. 2 (1998): 173-183.
- [19] Kurumada, Ken-ichi, Hiroyuki Nakabayashi, Tsuyoshi Murataki, and Masataka Tanigaki. "Structure and formation process of silica microparticles and monolithic gels prepared by the sol-gel method." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139, no. 2 (1998): 163-170.
- [20] Najafi, Abolhassan, and Shima Ghasemi. "A study of APC surfactant role on the surface characteristics, size and morphology improvements of synthesized mesoporous silica nanopowder through a sol-gel process." *Journal of Alloys and Compounds* 720 (2017): 423-431.
- [21] Seog, In-Sig, and Chong Hee Kim. "Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method." *Journal of Materials Science* 28.12 (1993): 3277-3282.
- [22] Najafi, Abolhassan, Fahimeh Sharifi, Saloumeh Mesgari-Abbasi, and Gholamreza Khalaj. "Influence of pH and temperature parameters on the sol-gel synthesis process of meso porous ZrC nanopowder." *Ceramics International* 48, no. 18 (2022): 26725-26731.
- [23] Chen, Xu, Jinglian Fan, and Qiong Lu. "Synthesis and characterization of TiC nanopowders via sol-gel and subsequent carbothermal reduction process." *Journal of Solid State Chemistry* 262 (2018): 44-52.
- [24] Preiss, Henry, Lutz-Michael Berger, and Dietrich Schultze. "Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors." *Journal of the European Ceramic Society* 19.2 (1999): 195-206.
- [25] Chandra, Navin, Meenakshi Sharma, Deepesh Kumar Singh, and S. S. Amritphale. "Synthesis of nano-TiC powder using titanium gel precursor and carbon particles." *Materials Letters* 63, no. 12 (2009): 1051-1053.
- [26] Kasimuthumaniyan, S., S. K. Singh, K. Jayasankar, K. Mohanta, and A. Mandal. "An alternate approach to synthesize TiC powder through thermal plasma processing of titania rich slag." *Ceramics International* 42, no. 16 (2016): 18004-18011.



Investigating the Effect of Temperature and Time on the Synthesis of Mesoporous TiC Nanoparticles by Sol-Gel Method

Abolhassan Najafi*, Gholamreza Khalaj

Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* ab_najafi@iust.ac.ir

Abstract: In this research, titanium carbide nano-powder and nano-whiskers were synthesized using phenolic resin and titanium alkoxide as precursors through sol-gel process. The synthesis process was carried out in the four-way system of alkoxide-catalyst-dispersant-water. The results showed that it is possible to synthesize precursor particles inside the cell in sizes less than 10 nm by controlling pH and adding ammonium polycarboxylate (APC) as a dispersant. DTA analysis showed that primary TiC nucleats grow and crystallize at temperatures around 1200°C through carbothermal reduction reactions of precursor particles containing Ti and C, as well as initial TiC nucleats grow and crystallize at temperatures around 1400°C. XRD patterns were used to confirm the presence of TiC phase in preferential diffraction planes at 1400 °C. The size of the synthesized powder crystals showed that time and temperature control lead to the synthesis of particles with very fine crystals (less than 10 nm). FTIR studies show Ti-C bonds, so that the final product is mainly related to the formation of TiC. Surface studies show the specific surface area of TiC particles at 150 m²/g. The surfaces of these particles are porous and the size of these holes is in the meso range. The morphology of TiC powders is spherical, also the synthesized powders are polycrystalline and according to the microstructure images of the synthesized powder, its average size is very small in nanometer dimensions. Microstructural images showed that with the passage of time, TiC whiskers sprouted heterogeneously from the surface of the particles and grew during the storage period of 3 hours.

Keywords: Nanopowder, Nanowhisker, Mesopore, Sol-gel process, TiC.