

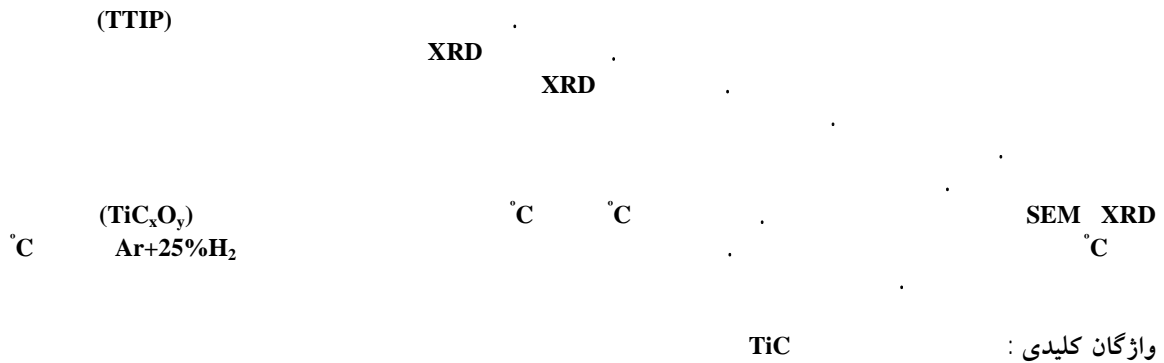
## بررسی عوامل موثر بر سنتز کاربید تیتانیوم نانو ساختار به روش سل ژل

فاطمه حسین زاده و حسین سرپولکی\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۲/۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۰/۰۶)

چکیده -



## Preparation and characterization of nano-sized TiC powder by sol gel processing

F. Hosseinzadeh and H. Sarpoolaky

Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** Refractory carbides are becoming a group of promising material due to their unique properties, such as high hardness, high wear and corrosion resistance, high thermal conductivity, high melting point, high strength even at high temperatures, and a high degree of chemical stability. Among these carbides, titanium carbide (TiC) is one of the most important

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hsarpoolaky@iust.ac.ir

*engineering material, based on its promising properties. This paper presents a novel approach to preparing ultrafine TiC by sol-gel processing. This novel process would minimize kinetic barriers because carbon (coming from sucrose) was homogeneous dispersed in the precursor of TiO<sub>2</sub> by sol-gel process. As a result, the increased contact area between reactants should make the reaction to complete at lower temperatures.*

**Keywords:** Sol-Gel, Titanium Carbide Nano-sized TiC, Sucrose

## ۱- مقدمه

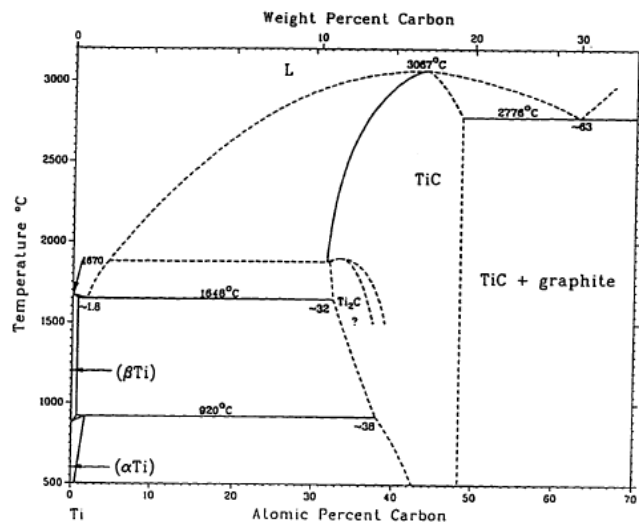
دمای پایین و مقاومت به اکسیداسیون آن محدود شده است. بهترین راهکار برای بهبود خواص مکانیکی کاربیدها، کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌ها تا ابعاد نانومتری است. به عبارت دیگر، امروزه اثبات شده است که خواص مکانیکی سرامیک‌های نانو ساختار به مقدار قابل توجهی اصلاح می‌شود [۵].

نمودار فازی سیستم Ti-C در شکل (۱) نشان داده شده است. خطوط نقطه چین نواحی عدم قطعیت را در نمودار نشان می‌دهد، زیرا این سیستم تمایل شدیدی به ترکیب شدن با اکسیژن و نیتروژن دارد و مقادیر جزئی اکسیژن یا نیتروژن تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی و شیمیایی دارند، بنابراین مرزهای سیستم دو تایی Ti-C به دلیل شرایط آزمایشگاهی قطعیت زیادی ندارد [۶].

تولید جهانی کاربید تیتانیوم ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ تن است. در مقیاس صنعتی این ماده اغلب از واکنش اکسید تیتانیوم با دوده تولید می‌شود. در تولید صنعتی، تیتانیوم اکسید خاص (۹۹/۸ درصد با ناخالصی‌های ناچیز P، S، Fe و Si) و قلیاها و دی‌اکسید تیتانیوم در حالت خشک یا خیس به نسبت ۶۸/۵ به ۳۱/۵ با دوده یا گرافیت با خاکستر خیلی کم بسیار ریز مخلوط می‌شوند. مخلوط خشک به صورت قرص پرس می‌شود و در یک کوره لوله‌ای کربنی عمودی یا افقی در ۱۹۰۰°C تا ۲۳۰۰°C گرم می‌شود. هیدروژنی که عاری از اکسیژن و نیتروژن است به عنوان اتمسفر احیاکننده به کار می‌رود. روش‌های متعددی برای سنتز TiC وجود دارد مانند احیای کربوترمال دی‌اکسید تیتانیوم، واکنش کربوراسیون مستقیم بین پودر تیتانیوم خالص و کربن و... اما برخی روش‌ها گران هستند و نیاز به دماهای بالا دارند، بنابراین امروزه روش‌های ویژه‌ای برای تولید ارزان‌تر کاربید تیتانیوم

کاربیدها جزو سرامیک‌های مهندسی و پیشرفته محسوب می‌شوند. تکنولوژی و کاربرد مواد کاربیدی در دهه‌های اخیر توسط توسعه در زمینه سرامیک‌های مهندسی کاربیدی، پوشش‌های کاربید تیتانیوم برای ابزارهای برشی، الیاف کاربید سیلیسیم، نیمه‌هادی‌ها و... چند برابر شده است. در سی سال گذشته، اکثر کاربیدهای صنعتی شامل کاربیدهای دیرگداز بوده‌اند و کاربردهای جدید در حال توسعه است. در این کاربردها از پودرها، قطعات بالک، مونولیتیک، پوشش‌ها، الیاف و ویسکرها استفاده می‌شود [۱].

کاربید تیتانیوم سخت‌ترین کاربید در میان کاربیدهای فلزات واسطه تجاری است. کاربید تیتانیوم از کاربیدهای بین‌نشین گروه IV است و ترکیب اصلی آن  $TiC_{1-x}$  (FCC) است. کاربید تیتانیوم دارای شبکه مکعبی با خواص مطلوب و منحصربه‌فردی است. به دلیل نقطه ذوب بسیار بالا و استحکام و پایداری زیاد در دماهای بالا یک کاربید دیرگداز محسوب می‌شود. TiC دارای نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷°C)، استحکام بالا ( $10^6 Pa \times 24/21$ )، سختی زیاد ( $3200 Kg/mm^2$ ) برای تک کریستال، دانسیته کم، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی در دماهای بالا و مدول یانگ بالا، مقاومت الکتریکی بالا ( $0.3-0.8 \Omega.cm$ ) و بیشتر از فلز تیتانیوم است. TiC تجاری (زینتر یا پرس گرم) دارای چقرمگی کم ( $K_{IC}=3/4 MPa\sqrt{m}$ ) است [۲-۴]. کاربید تیتانیوم در مقایسه با سایر کاربیدها مانند کاربید تنگستن (WC)، دارای ۳۳٪ سختی بالاتر و دانسیته کمتری است و جزو مواد تقویت‌کننده‌ی رایج بعد از SiC و  $Al_2O_3$  محسوب می‌شود. بنابراین این کاربید بالقوه قابلیت استفاده در کاربردهای پیشرفته را دارد. اما امروزه محدوده‌ی وسیعی از این کاربردها به دلیل تردی، مد شکست ضعیف در



شکل ۱- نمودار فازی سیستم Ti-C [۶]

دماهای پایین‌تری در حدود  $1200^{\circ}\text{C}$  گزارش کرده‌اند. اگر چه سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل‌ژل انجام شده است و عوامل موثر بر فرایند سل‌ژل TiC تا حدودی مطالعه شده است اما این نتایج بسیار محدود است و اطلاعات بسیار مختصری راجع به سنتز TiC به روش سل‌ژل و شرایط بهینه به دست آمده است. اندازه‌ی ذرات کاربید تیتانیوم سنتز شده به روش سل‌ژل، اغلب در ابعاد میکرونی است و نتایج بسیار محدودی برای سنتز کاربید تیتانیوم نانو ساختار گزارش شده است. کاربید تیتانیوم نانو ساختار نسبت به سایر نانوکاربیدها کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است و فقط در برخی مقالات به روش‌های سنتز محدودی برای نانو TiC بیان شده است. هنوز اطلاعات کاملی از خواص منحصر به فرد TiC به صورت دقیق در دسترس نیست. در پژوهش حاضر شرایط بهینه‌ی سنتز نانوذرات کاربید تیتانیوم به روش شیمیایی سل‌ژل در بسترهای مختلف کلسیناسیون برای اولین بار در ایران مورد مطالعه قرار گرفته است و از ساکارز به عنوان منبع تامین کننده‌ی کربن استفاده شده است. بنابراین نیاز به تحقیق و بررسی انواع روش‌های سنتز به

پیشنهاد شده است. در این راستا مناسب‌ترین روش، سنتز شیمیایی سل‌ژل است که یک فرایند نوین آزمایشگاهی و صنعتی است که امروزه به عنوان روشی موثر در سنتز و تولید انواع نانوذرات کاربرد دارد و امکان چسبش مواد در شرایط نانومتری را فراهم می‌کند. در دهه‌ی اخیر تحقیقات زیادی برای سنتز انواع کاربیدها در ابعاد میکرونی و نانومتری به روش سل‌ژل انجام شده است. زیرا با استفاده از سنتز شیمیایی امکان ساخت کاربیدهای دیرگداز در دماهای پایین‌تری فراهم می‌شود. اولین تجربه در ساخت پودرهای کاربید تیتانیوم به روش سل‌ژل در سال ۱۹۹۹ توسط هنری پریس<sup>۱</sup> و همکارانش در آلمان صورت گرفت [۷]. در سال ۲۰۰۵، رامبو<sup>۲</sup> و همکارانش [۸]، کاربیدهای مختلفی از جمله کاربید تیتانیوم، کاربید سیلیکون و کاربید زیرکونیوم را به روش سل‌ژل در ابعاد میکرون سنتز کردند. آن‌ها از چوب کاج<sup>۳</sup> به عنوان منبع تامین کننده‌ی کربن و یک تمپلیت برای سنتز کاربیدها با ساختار متخلخل برای کاربردهای بیولوژی استفاده کردند. در سال ۲۰۰۸، ژانگ و همکارانش [۹] نیز پودر کاربید تیتانیوم را به روش سل‌ژل با احیای کربوترمال توسط مایکروویو در

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	نام شرکت	CAS Number
تترایزوپروپوکساید تیتانیوم <sup>۵</sup> (TTIP)	$C_{12}H_{28}O_4Ti = Ti(OC_4H_9)_4$	Merck	۵۴۶-۶۸-۹
ایزوپروپانول <sup>۶</sup> (IPA)	$C_3H_8O = C_3H_7CH_2OH$	Merck	۶۷-۶۳-۰
اسید نیتریک <sup>۷</sup> ۶۵٪	$HNO_3$	Merck	۷۶۹۷-۷۳-۲
ساکارز (شکر) <sup>۸</sup>	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Merck	۵۷-۵۰-۱

مراحل کلی اجرای پژوهش به صورت خلاصه در شکل (۲) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج پریس و همکارانش در سنتز TiC به روش سل ژل [۷]، pH بهینه برای سنتز کاربرد تیتانیوم نانو ساختار مقدار ۴ گزارش شده است. برای بررسی عوامل موثر بر سنتز کاربرد تیتانیوم نانو ساختار، نمونه‌ها در شرایط مختلف آماده و مورد مطالعه قرار گرفتند. در ابتدا دو نمونه با منبع کربنی ساکارز آماده و در pH=۴ تنظیم شد. در ابتدا این نمونه‌ها در بستری از گرافیت کلسینه شدند و در ادامه در شرایط مشابه این نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و اتمسفر آرگون + ۲۵٪ هیدروژن نیز مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند و اثر اتمسفر بر محصول نهایی بحث شد. برای مطالعه‌ی تاثیر دمای کلسیناسیون بر محصول نهایی نیز نمونه‌ها در دماهای مختلف ۱۲۰۰°C، ۱۳۰۰°C و ۱۴۰۰°C بررسی شدند. در نمونه‌هایی با کد S1 و S2 از ساکارز به عنوان منبع تامین کننده‌ی کربن استفاده شده و در اتمسفر مخلوط آرگون و هیدروژن کلسیناسیون انجام شده است و pH به ترتیب ۲ و ۴ تنظیم شده است. در نمونه‌هایی با کد A1، A2 از ساکارز استفاده شده و pH به ترتیب ۲ و ۴ تنظیم و کلسیناسیون در بستر گرافیت انجام شده است. در نمونه‌های B1 و B2 از شکر به عنوان منبع تامین کننده‌ی کربن استفاده و در بستر گرافیتی کلسیناسیون شده است. در انتها برای شناسایی ترکیب فازی محصول نهایی از تحلیل XRD و برای بررسی

صرفه و پربازده است و زمینه برای مطالعات گسترده در این مبحث به صورت بالقوه وجود دارد. با بررسی‌های بیشتر می‌توان اطلاعات کامل تری از کاربرد تیتانیوم نانو ساختار به دست آورد و بی‌شک می‌تواند منجر به پیشرفت‌های چشمگیر در کاربردهای صنعتی سایشی و برشی شود.

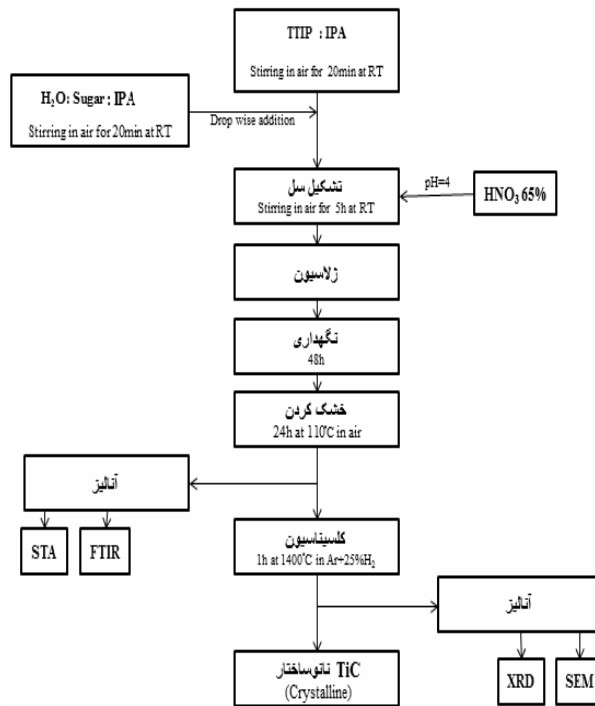
## ۲- مواد و روش تحقیق

برای ساخت سل از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان پیش‌ماده‌ی تیتانیوم و ساکارز به عنوان منبع تامین کننده‌ی کربن استفاده شده است. از الکل ایزوپروپانول (IPA) به عنوان حلال و از اسید نیتریک ۶۵٪ برای تنظیم pH سیستم استفاده شده است. در جدول (۱) مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده به صورت کامل مشخص شده است.

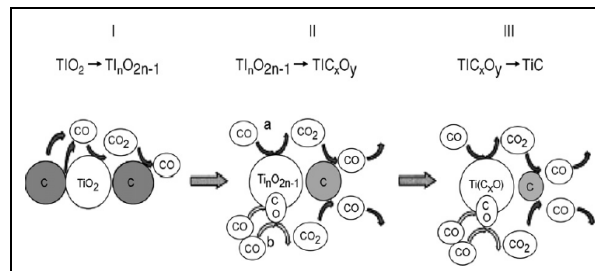
در ساخت یک سل مناسب با شرایط بهینه، عواملی مانند نسبت مولی آب به الکوکسید یا نسبت الکل به الکوکسید بسیار تاثیرگذار است. نسبت مواد اولیه برای رسیدن به شرایط بهینه سل تیتانیا با توجه به مقادیر گزارش شده در مطالعات پریس و همکارانش [۷] انتخاب شده است. نسبت الکوکسید تیتانیوم، آب و الکل برای تهیه‌ی سل با شرایط بهینه به صورت زیر انتخاب شده است:

$$\frac{TTIP}{IPA} = 0.45 \text{ mol/lit}$$

$$\frac{H_2O}{IPA} = 4.5 \text{ mol/lit}$$



شکل ۲- نمودار جریان مراحل اجرای پژوهش

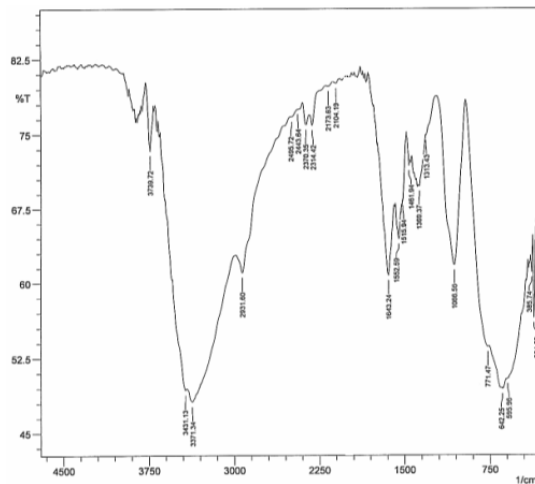


شکل ۳- شماتیک مکانیزم احیای  $TiO_2$  و تشکیل TiC [۱۳]

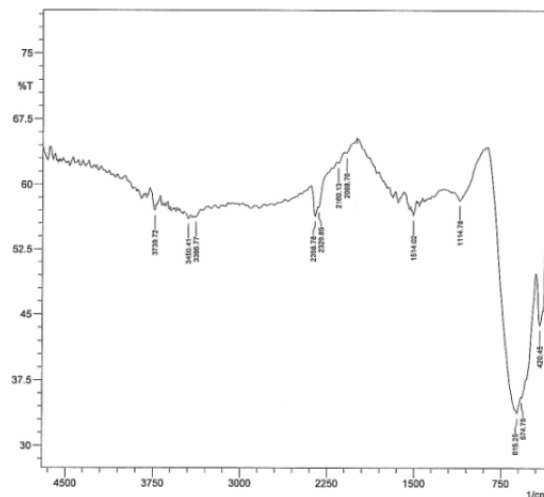
### ۳- نتایج و بحث

زمانی که الکوکسید تیتانیوم با آب واکنش می‌کند به دلیل تکمیل مراحل هیدرولیز و چگالش، پل‌های اکسیژنی O-Ti-O تشکیل می‌شود. سپس واکنش با منبع تامین‌کننده‌ی کربن مانند ساکارز منجر به استری شدن و تراکم می‌شود و حتی ممکن است رسوب حاصل شود. گاهی به دلیل حضور مواد آلی در سیستم،

مورفولوژی و ریزساختار از تحلیل SEM استفاده شده است. برای تحلیل فازی پراش اشعه ایکس، از دستگاه PW 1800 ساخت PHILIP کشور هلند موجود در شرکت تحقیقاتی مواد معدنی کانساران بینالود استفاده شده است. آند به کار رفته برای تولید پرتو ایکس از جنس K $\alpha$ -Cu با طول موج ۱/۵۴Å است.



شکل ۴- طیف FTIR برای ژل خشک شده‌ی S1 در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت



شکل ۵- طیف FTIR برای پودر S1 پخت شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت



مطالعات برگر و همکارانش [۱۲]، سه مرحله‌ی کلی را برای احیای کربوترمال  $\text{TiO}_2$  و تشکیل TiC مطرح کردند. مکانیزم این مراحل به صورت خلاصه در شکل (۳) نشان داده شده است:

۱- احیا  $\text{TiO}_2$  با C و CO که می‌تواند ناشی از واکنش

امکان تشکیل گروه‌های  $\text{-Ti-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ti-}$  نیز وجود دارد. فلز تیتانیوم با بیشترین عدد کوردیناسیون با ساختارهای لیگاند‌های کی‌لیت دهنده‌ی دو دندانه یک کمپلکس تشکیل می‌دهد و مرحله‌ی چگالش به طور کامل اتفاق می‌افتد. احیا به صورت زیر بیان شده است [۱۱ و ۱۰].



با توجه به منحنی‌ها جرم سیستم در بازه‌ی دمایی  $900^{\circ}\text{C}$ – $500^{\circ}\text{C}$  تقریباً ثابت است. در بالای دمای  $900^{\circ}\text{C}$  واکنش‌های احیای کربوترمال آغاز می‌شوند. در دمای حدود  $1000^{\circ}\text{C}$  اکسی‌کاربید تیتانیوم تشکیل می‌شود و با افزایش دما تا  $1400^{\circ}\text{C}$ – $1300^{\circ}\text{C}$  پیک گرم‌مازای تشکیل کاربید تیتانیوم مشاهده می‌شود.

در شکل (۷) الگوی پراش نمونه‌های کلسینه شده در بستری از گرافیت و دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت نشان داده شده است.

شرایط پخت در بستری از گرافیت، امکان تبادل هوا و نفوذ اکسیژن و نیتروژن را تا حدودی فراهم می‌کند و اجتناب ناپذیر است. بنابراین همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود فازهای اکسید تیتانیوم به صورت روتایل و آناتاز در سیستم حاصل شده است زیرا تیتانیوم تمایل شدیدی به ترکیب شدن با اکسیژن دارد. نیتريد تیتانیوم هم به مقدار کمی مشاهده می‌شود. محصول مطلوب در این شرایط به جای کاربید تیتانیوم، فاز  $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$  است که ناشی از حضور نیتروژن و اکسیژن در محیط کوره است. شکل (۸) انرژی آزاد گیبس را برای تشکیل  $\text{TiC}$  و  $\text{TiN}$  نشان می‌دهد. در صورتی که نیتروژن در اتمسفر به عنوان یک فاز ناخالصی موجود باشد و در دماهای پایین‌تر از  $1890$  کلوین، تمایل تیتانیوم برای تشکیل نیتريد تیتانیوم بیشتر از تشکیل کاربید تیتانیوم است. در منحنی‌ها نیز مشاهده می‌شود در دماهای کمتر از  $1890$  کلوین انرژی آزاد تشکیل نیتريد تیتانیوم کمتر از کاربید تیتانیوم است.

بنابراین برای رسیدن به محصول مورد نظر یعنی کاربید تیتانیوم باید محیط کوره حاوی مقادیر بسیار کمتری اکسیژن و نیتروژن باشد. بنابراین در مرحله‌ی بعد کلسیناسیون در اتمسفر آرگون و هیدروژن انجام شد.

اکنون مشاهده می‌شود در اتمسفر آرگون و هیدروژن محصول نهایی کاربید تیتانیوم خالص است و هیچگونه ناخالصی یا فاز دیگری وجود ندارد. بنابراین در اتمسفر

کربن و اکسیژن موجود در سطح باشد و منجر به تشکیل اکسیدهای تیتانیوم با درجه اکسیژن پایین‌تر با فرمول عمومی  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  مانند  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  می‌شود.

۲- جانشینی کربن به جای اکسیژن و تشکیل اکسی کاربید

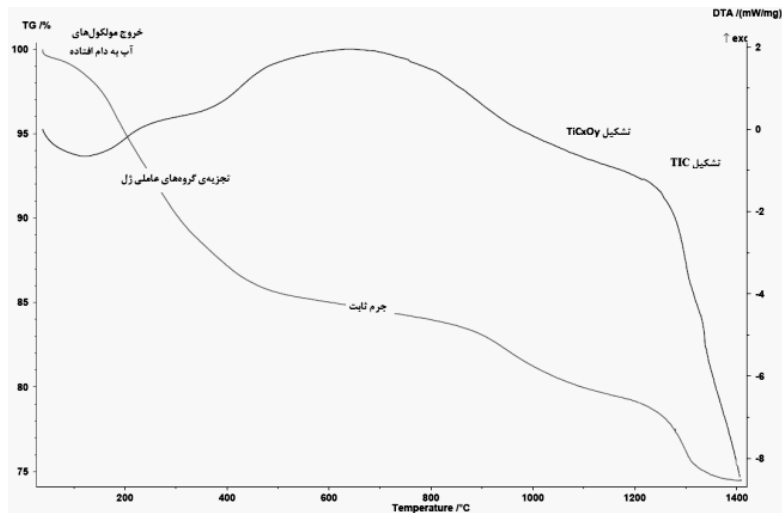
تیتانیوم با فرمول  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  ( $x=0/67$ ،  $y=0/33$ )

۳- تشکیل  $\text{TiC}$

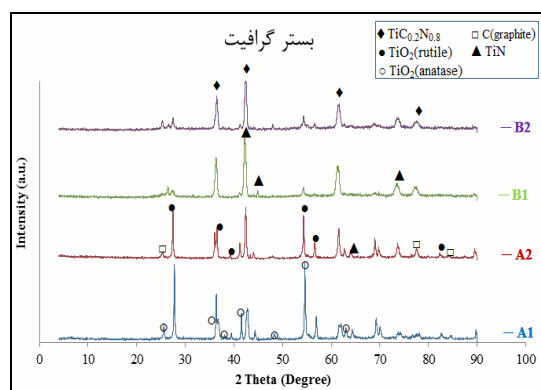
به دلیل تمایل بالای سیستم  $\text{Ti-C}$  به ترکیب شدن با اکسیژن و نیتروژن محیط و تاثیر زیاد این ناخالصی‌ها بر استوکیومتری نهایی محصول، اتمسفر کلسیناسیون یکی از مهم‌ترین و تعیین‌کننده‌ترین پارامتر در سنتز کاربید تیتانیوم محسوب می‌شود.

شکل (۴) و (۵) به ترتیب طیف FTIR نمونه‌ی S1 را برای ژل خشک شده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  و پخت شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت نشان می‌دهد. در نمونه‌ی پخت شده، پیک‌های ارتعاشات کششی O-H و ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده در فرکانس  $3400$ – $3300\text{cm}^{-1}$  کاملاً حذف شده است. شدت نوارهای کششی در فرکانس‌های  $1000\text{cm}^{-1}$  و  $630\text{cm}^{-1}$  کاهش چشمگیری یافته است که بیانگر کاهش قابل توجه پیوندهای  $\text{Ti-O}$  و  $\text{Ti-O-Ti}$  در نمونه‌های پخت شده در مقایسه با ژل خشک شده است. دو نوار کششی جدید در طول موج‌های حدود  $430\text{cm}^{-1}$  و  $640\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است که به ترتیب ناشی از پیوندهای  $\text{Ti-C}$  و  $\text{Ti-O-C}$  است.

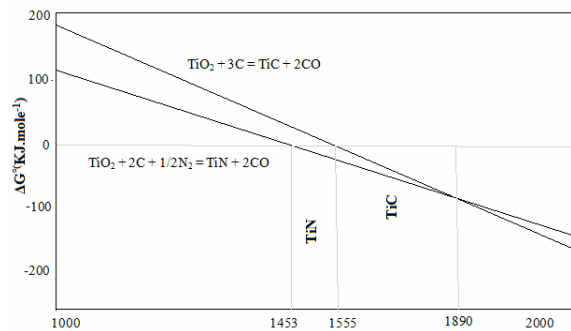
رفتار گرمایی در نمونه‌ها تا دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  با نرخ گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در اتمسفر آرگون مورد بررسی قرار گرفته است در منحنی DTA شکل (۶) دو پیک گرماگیر در دماهای  $150^{\circ}\text{C}$  و  $270^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  افت وزنی ناشی از خروج مولکول‌های آب به دام افتاده است و حدود  $8/54\%$  افت وزنی محاسبه شده است. در دمای  $270^{\circ}\text{C}$  افت وزنی به دلیل تجزیه‌ی گروه‌های آلی ژل ( $\text{OH}$ ،  $\text{COOH}$  و ...) است و در حدود  $13/43\%$  کاهش وزنی محاسبه شده است.



شکل ۶- منحنی DTA-TG برای نمونه‌ی S1



شکل ۷- الگوی پراش نمونه‌های A1, A2, B1 و B2 کلسینه شده در بستر گرافیت در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت



شکل ۸- انرژی آزاد گیبس برای تشکیل نیتريد تیتانیوم و کاربید تیتانیوم [۱۴]



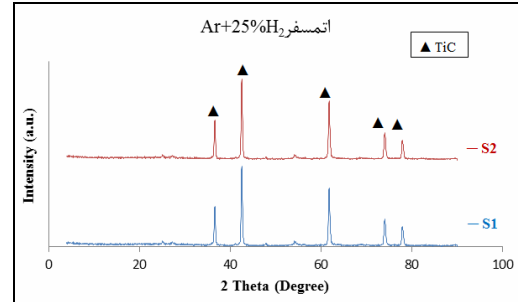
به دو دلیل زیر است:

۱- ساکارز به صورت کاملاً همگن در پیش ماده تیتانیا توزیع شده است و در خلال فرایند کلسیناسیون، به کربن تبدیل می‌شود. این کربن نیز به صورت کاملاً یکنواخت سطح تیتانیا را می‌پوشاند و به دلیل ایجاد سطح تماس بالا بین  $TiO_2$  و C، دمای تشکیل TiC کاهش می‌یابد.

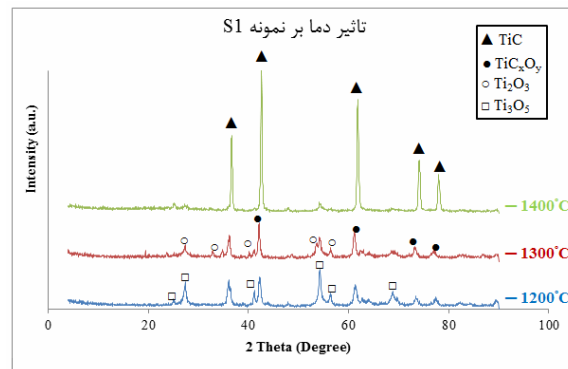
۲- اندازه ذرات  $TiO_2$  حاصل از پیش ماده‌های آلی مانند الکوکسید تیتانیوم بسیار کوچک است و در ابعاد مولکولی و اتمی اند و می‌توانند سطح ویژه و اکتیویته‌ی بالایی را فراهم کنند.

بنابراین برای بررسی تاثیر دما بر محصول نهایی نمونه‌ی S1 به مدت یک ساعت در اتمسفر  $Ar+25\%H_2$  در دماهای  $1200^\circ C$ ،  $1300^\circ C$  و  $1400^\circ C$  مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۹) الگوی پراش نمونه‌ی S1 را در دماهای  $1200^\circ C$ ،  $1300^\circ C$  و  $1400^\circ C$  نشان می‌دهد.

طبق نتایج به دست آمده از تحلیل XRD، در دماهای کمتر مانند  $1200^\circ C$  اکسی‌کاربید تیتانیوم  $TiC_xO_y$  به همراه اکسید تیتانیوم به شکل  $Ti_3O_5$  حضور دارد. با توجه به مکانیزم احیای تیتانیا ابتدا اکسیدهای تیتانیوم با درصد اکسیژن بیشتری مانند  $Ti_3O_5$  تشکیل می‌شود. بنابراین در این دما حضور  $Ti_3O_5$  به معنای آن است که هنوز مکانیزم احیای کربوترمال کامل نشده است. اکسی‌کاربید تیتانیوم یک محلول جامد از TiC و TiO است که پیک‌های XRD آن شیف‌ت بسیار کمی با پیک TiC دارد که قابل شناسایی است. با افزایش دما به  $1300^\circ C$  همچنان فاز  $TiC_xO_y$  حضور دارد، اما مقدار فاز  $Ti_3O_5$  کاهش یافته و اکسید تیتانیوم به صورت  $Ti_2O_3$  همزمان وجود دارد و این امر بیانگر پیشرفت بیشتر مکانیزم احیا در سیستم است. بنابراین با افزایش دما مقدار اکسی‌کاربید تیتانیوم بیشتر شده است و از مقادیر اکسید تیتانیوم کاسته شده است. در ادامه با افزایش دما به  $1400^\circ C$  در نمونه‌ی S1، اثری از حضور اکسیدهای تیتانیوم دیده نمی‌شود و مشاهده می‌شود پیک‌های  $TiC_xO_y$  شیف‌ت کوچکی پیدا کردند و به مکان



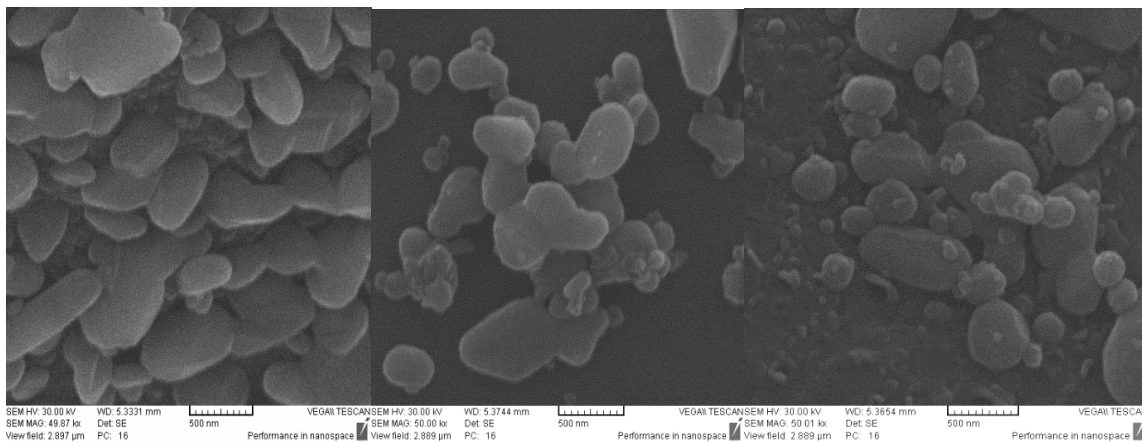
شکل ۹- الگوی پراش نمونه‌های S1 و S2 کلسینه شده در اتمسفر  $Ar+25\%H_2$  در دمای  $1400^\circ C$  به مدت یک ساعت



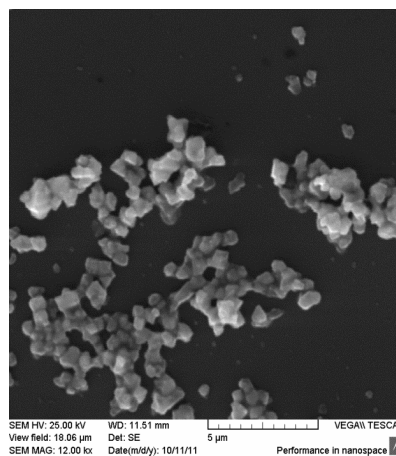
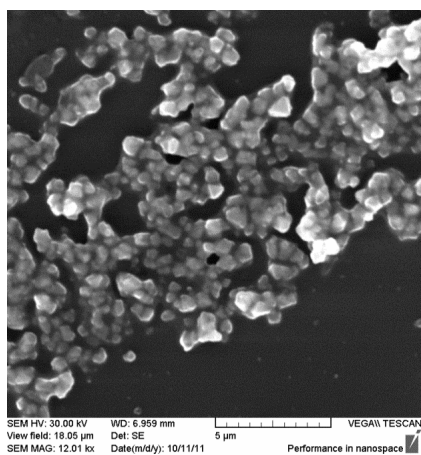
شکل ۱۰- الگوی پراش نمونه‌ی S1 را در دماهای  $1200^\circ C$ ،  $1300^\circ C$  و  $1400^\circ C$

اکسیدی امکان سنتز و کلسیناسیون کاربید تیتانیوم وجود ندارد و هر چه اتمسفر احیایی تر و عاری از اکسیژن و نیتروژن باشد احتمال دستیابی به یک کاربید تیتانیوم با خلوص بالا، بسیار زیادتر می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی‌های فازی توسط تحلیل XRD، اهمیت اتمسفر بر استوکیومتری، نوع و مقدار محصول نهایی مشخص شد و بهینه‌ترین اتمسفر برای سنتز کاربید تیتانیوم  $Ar+25\%H_2$  تعیین شده است.

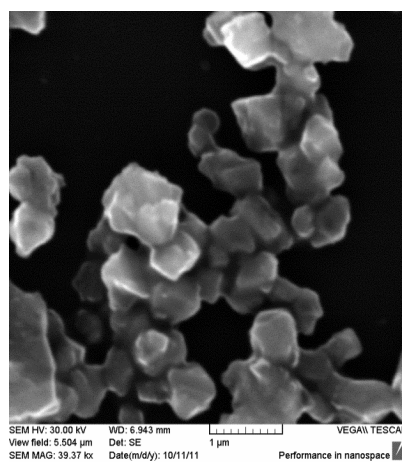
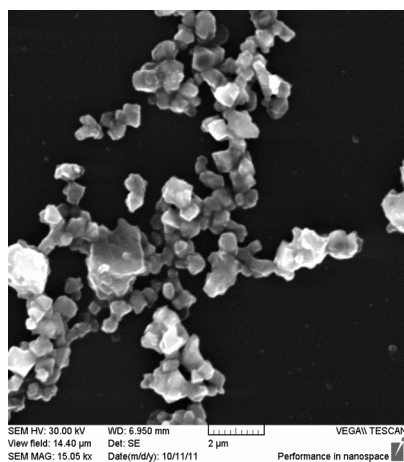
در روش‌های مرسوم سنتز کاربید تیتانیوم، حداقل دمای مورد نیاز برای رسیدن به TiC خالص  $1500^\circ C$ – $1600^\circ C$  است. اما در روش سل‌ژل دمای واکنش کاهش چشمگیری پیدا می‌کند و ابعاد ذرات نهایی بسیار کوچکتر و نانومتری می‌تواند باشد. این کاهش دما در روش سل‌ژل نسبت به سایر روش‌ها



شکل ۱۱- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌ی S1 کلسینه شده در دمای °C ۱۳۰۰ به مدت یک ساعت



شکل ۱۲- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌ی S1 کلسینه شده در دمای °C ۱۴۰۰ به مدت یک ساعت

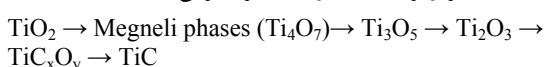


شکل ۱۳- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌ی S1 کلسینه شده در دمای °C ۱۴۰۰ به مدت یک ساعت

اندازه‌ی ذرات، نوع و خلوص فاز نهایی یک تعادل برقرار شود. بنابراین دمای بهینه برای سنتز کاربید تیتانیوم نانوساختار به روش سل ژل و با استفاده از پیش‌ماده‌های ساکارز و تراایزوپروپوکساید تیتانیوم  $1400^{\circ}\text{C}$  نتیجه‌گیری می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- با توجه به شناسایی فازها در دماهای مختلف، مکانیزم احیای کربوترمال به صورت زیر معرفی شده است:



۲- به دلیل تمایل بالای سیستم Ti-C به ترکیب شدن با اکسیژن و نیتروژن محیط و تاثیر زیاد این ناخالصی‌ها بر استوکیومتری نهایی محصول، اتمسفر کلسیناسیون یکی از مهم‌ترین و تعیین‌کننده‌ترین پارامتر در سنتز کاربید تیتانیوم محسوب می‌شود.

۳- در دماهای کمتر مانند  $1200^{\circ}\text{C}$  اکسی کاربید تیتانیوم  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  به همراه اکسید تیتانیوم به شکل  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  حضور دارد. با افزایش دما مقدار اکسی کاربید تیتانیوم بیشتر شده است و از مقادیر اکسید تیتانیوم کاسته شده است. در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  کاربید تیتانیوم خالص حاصل شده است. شرایط بهینه برای سنتز کاربید تیتانیوم نانوساختار در اتمسفر  $\text{Ar}+25\%\text{H}_2$  در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت نتیجه شده است.

پیک‌های TiC منتقل شدند که بیانگر تشکیل TiC خالص در سیستم است. در شکل (۱۱) تصاویر SEM نمونه‌ی S1 کلسینه شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در بزرگنمایی‌های  $50000\times$  و  $100000\times$  ارائه شده است.

در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) تصاویر SEM از ریزساختار پودر TiC سنتز شده از نمونه‌ی S1 که در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت کلسینه شده است، در بزرگنمایی‌های  $12000\times$ ،  $15000\times$  و  $40000\times$  نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، ذرات کاربید تیتانیوم به صورت مکعبی و زاویه‌دار قابل تشخیص است. ایجاد ذرات مکعبی در این دما بیانگر پیشرفت کامل مکانیزم احیای کربوترمال است و تنها فاز به دست آمده کاربید تیتانیوم است [۸]. در روش پراش سنجی، بین پهن شدن پیک یک ماده و اندازه ذرات آن وابستگی وجود دارد که به رابطه شرر<sup>۴</sup> معروف است. بنابراین می‌توان اندازه ذرات یک ماده را با این روش مشخص کرد. رابطه شرر به صورت زیر است:

$$t = 0.9\lambda/B\cos\theta_B$$

در این رابطه،  $t$  اندازه ذره،  $B$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\theta_B$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. با استفاده از رابطه شرر اندازه‌ی ذرات حدود  $36\text{nm}$  محاسبه شده است. آگلومراسیون و ذرات درشت‌تری در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود. این ذرات درشت نیز از بلورهای نانومتری تشکیل شده‌اند. به دلیل دمای بالاتر امکان رشد ذرات فراهم شده است اما در انتخاب دمای بهینه، باید بین

#### واژه‌نامه

1. henrypreiss
2. rambo
3. pine wood

4. scherrer
5. Titanium tetraisopropoxide
6. Isopropyl alcohol (Isopropanol)

7. Nitric acid 65%
8. Sucrose (Saccharose)

۱. ابراهیمی، م. ا.، عبادزاده، ت و ذریه سیدی، س. م. "کاربیدها: فرایندهای ساخت، خواص و کاربردها"، موسسه دانش پویان جوان، س ۳۶-۴۰، ۱۳۸۹.
2. Pierson, H. O., "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications," pp. 99-112, NOYES Publications, New Jersey, 1996.
3. Storms, E. K., *The Refractory Carbides*," pp. 66-71, Academic Press, New York, 1967.
4. Toth, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
5. Hou, X., Liu, X., and Guo, M., "A Theoretical Analysis for Oxidation of Titanium Carbide," *Journal of Material Science*, Vol. 43, pp. 6193-6199, 2008.
6. Bandyopadhyh, D., "The Ti-Si-C System (Titanium-Silicon-Carbon)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 25, pp. 415-420, 2004.
7. Preiss, H., Berger, L. M., and Schultze, D., "Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 195-206, 1999.
8. Rombo, C. R., Cao, J., Rusina, O., and Sieber, H., "Manufacturing of Biomorphic (Si,Ti,Zr)-Carbide Ceramics by Sol-Gel processing," *Carbon*, Vol. 43, pp. 1174-1183, 2005.
9. Zhang, H., Li, F., Jia, Q., and Ye, G., "Preparation of Titanium Carbide Powders by Sol-Gel and Microwave Carbothermal Reduction Methods at Low Temperature," *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. 46, pp. 217-222, 2008.
10. Scherer, C. P., and Pantano, C. G., "Titania-Silica Glasses using a Colloidal Sol-Gel Process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 82, pp. 246-255, 1986.
11. Barboux-Doeyff, S. and Sanches, C., "Synthesis and Characterization of Titanium Oxide-based Gels Synthesized from Acetate Modified Titanium Butoxide Precursors," *Material Research Bulletin*, Vol. 29, pp. 1-13, 1994.
12. Berger, L. M., Gruner, W., Langhof, E., and Stolle, S., "On the Mechanism of Carbothermal Reduction processes of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 17, pp. 235-243, 1999.
13. Razavi, M., Rahimipour, M. R., and Kaboli, R., "Synthesis of TiC Nanocomposite Powder from Impure TiO<sub>2</sub> and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 460, pp. 694-698, 2008.
14. Feng, W., Dianli, Q., and Zhijian, L., "Research on the Synthesis of Titanium Nitride by Carbothermal Reduction Nitriding with Anatase and Flake Graphite," *Advanced Materials Research*, Vol. 295-297, pp. 477-480, 2011.