

Effect of temperature on TiC synthesis mechanism via eutectic KCl-LiCl salt medium

Hamed Nadimi¹, *Mansour Soltanieh², Hossein Sarpoolaky³, Nazanin Jalalian Karazmoudeh⁴

1-PhD, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2-Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3-Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

4-PhD candidate, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Citation: Nadimi H, Soltanieh M, Sarpoolaky H, Jalalian Karazmoudeh N. Effect of temperature on TiC synthesis mechanism via eutectic KCl-LiCl salt medium. Metallurgical Engineering 2021; 24(3): 195-205 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2022.545395.1342>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2022.545395.1342>

ABSTRACT

In the present study, TiC particles were synthesized using KCl-LiCl molten salt and elemental Ti and carbon black reactants. The effect of three temperatures at 815, 880 and, 950 °C on the TiC synthesis using X-ray diffraction analysis showed that various compounds were formed during heating of the samples; such as TiO₂, TiCl_x, and non-stoichiometric TiC. According to the thermogravimetric analysis (TG) from Ti powder, it was determined that oxidation of Ti from 557 °C was inevitable even in an environment containing argon gas. In the presence of chlorine ions and carbon, the formed TiO₂ was reduced and, finally at 950 °C, there was no trace of TiO₂ in the diffraction pattern. The quantitative analysis of diffraction patterns showed that the purity of the synthesized TiC phase was more than 99%. TiCl_x as an intermediate compound was not present at high temperatures. Scanning electron microscopy (SEM) images along with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) as well as diffraction patterns showed that before stoichiometric TiC formation, a non-stoichiometric TiC was formed. Examination of transmission electron microscopy (TEM) image from the final product and comparing with the reactants morphology showed that the synthesis mechanism was "template growth".

Keywords: Molten salt, TiC, Synthesis mechanism, Template growth, non-stoichiometric TiC.

Received: 22 December 2021 | Accepted: 19 July 2022

■ ■
* Corresponding Author:

Mansour Soltanieh, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 73228807

E-mail: mansour_soltanieh@iust.ac.ir

تاثیر دما بر سازوکار سنتز کاربید تیتانیم از محیط نمک یوتکتیک KCl-LiCl

حامد ندیمی^۱، منصور سلطانیه^۲، حسین سرپولکی^۲، نازنین جلالیان کارآزموده^۳

۱- دکتر، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

در تحقیق حاضر، ذرات کاربید تیتانیم با استفاده از نمک مذاب KCl-LiCl و واکنشگرهای تیتانیم عنصری و کربن سیاه سنتز شد. بررسی تاثیر دماهای ۸۸۰، ۸۱۵ و ۹۵۰ °C بر سنتز کاربید تیتانیم با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس نشان داد ترکیب‌های مختلفی در حین گرمایش نمونه‌ها تشکیل می‌شود که از آن جمله می‌توان به اکسید تیتانیم، کلرید تیتانیم و کاربید تیتانیم غیرموازنه‌ای اشاره کرد. با توجه به آنالیز وزن سنجی گرمایی (Thermogravimetric analysis) از نمونه شامل پودر تیتانیم مشخص می‌شود اکسیداسیون بخشی از تیتانیم از دمای ۵۵۷ °C حتی در محیط شامل گاز آرگون آغاز شده که امری اجتناب ناپذیر است. در حضور یون کلر و کربن، اکسید تیتانیم تشکیل شده احیا می‌شود و در نهایت در دمای ۹۵۰ °C اثری از اکسید تیتانیم در الگوی پراش وجود ندارد. آنالیز کمی روی الگوهای پراش نشان می‌دهد که خلوص فاز کاربید تیتانیم سنتز شده بیش از ۹۹ درصد است. کلرید تیتانیم به عنوان یک ترکیب میانی در دماهای بالا وجود ندارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy) به همراه طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (Energy dispersive X-ray spectroscopy) و همچنین الگوهای پراش نشان داد قبل از تشکیل کاربید تیتانیم موازنه‌ای ابتدا ترکیب غیرموازنه‌ای کاربید تیتانیم تشکیل می‌شود. بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission electron microscopy) از محصول نهایی و مقایسه آن با شکل واکنشگرهای اولیه نشان داد که سازوکار سنتز به صورت رشد الگودار است.

واژه‌های کلیدی: نمک مذاب، کاربید تیتانیم، سازوکار سنتز، رشد الگودار، کاربید تیتانیم غیر موازنه‌ای.

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۱ | پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۸

۱. مقدمه

زیست، همگن بودن ماده سنتز شده و سادگی روش اشاره کرد [۳ و ۴].

با استفاده از روش نمک مذاب امکان سنتز طیف گسترده‌ای از مواد از جمله نیتrideها [۵]، بوریدها [۶]، کاربیدها [۷] و نیمه‌هادی‌ها [۸] وجود دارد. کاربید تیتانیم به عنوان یک کاربید فلز انتقالی با ساختار FCC به علت خواص نظیر پایداری حرارتی، نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷ °C)، سختی ویکرز بالا (۴۵۰-۴۱۰ GPa)، پایداری شیمیایی و نیز مقاومت به سایش همواره مورد توجه بوده است [۹ و ۱۰]. روش‌هایی که برای سنتز کاربید تیتانیم مورد استفاده قرار می‌گیرد شامل سنتز خود انتشار دما بالا [۱۱]، فعالسازی مکانیکی

از جمله روش‌هایی که برای سنتز مواد در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است می‌توان به روش سنتز نمک مذاب^۱ یا به اختصار MSS اشاره کرد که از روش‌های سنتز در محیط مذاب محسوب می‌شود. روش نمک مذاب به عنوان محیط واکنش یا اجزای واکنشگر، محیطی را فراهم می‌کند که باعث افزایش نرخ واکنش و تشکیل ساختار همگن در محصول نهایی می‌شود. به علت فاصله کم بین اجزای واکنشگر، واکنش پذیری بالای نمک‌های مذاب و تحرک بیشتر واکنشگرها، واکنش سنتز در دمای پایین قابل انجام است [۱ و ۲]. از دیگر مزایای روش سنتز نمک مذاب می‌توان به استفاده از مواد اولیه ارزان، عدم استفاده از تجهیزات گران قیمت، سازگارتر بودن با محیط

2. Self-propagating high temperature synthesis

1. Molten salt synthesis

* نویسنده مسئول:

دکتر منصور سلطانیه

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.

تلفن: ۷۳۲۲۸۸۰۷ (۲۱) +۹۸

پست الکترونیکی: mansour_soltanieh@iust.ac.ir

در این تحقیق، سنتز کاربید تیتانیم از واکنشگرهای عنصری در محیط نمک مذاب KCl-LiCl مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی تاثیر دما بر تکمیل فرآیند سنتز، امکان تشکیل ترکیبهای مختلفی از کاربید تیتانیم مورد مطالعه قرار گرفت. تاثیر حضور نمک و کربن در ایجاد یک محیط احیاکننده برای افزایش خلوص پودر کاربید تیتانیم سنتز شده از دیدگاه ترمودینامیکی بررسی شد. امکان اکسیداسیون بخشی از پودر تیتانیم اولیه با استفاده از آنالیز گرماسنجی (TG) انجام شد. با بهره‌گیری از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDS) مسیر سنتز کاربید تیتانیم با جزییات بیشتری مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) سازوکاری برای سنتز کاربید تیتانیم در محیط نمک مذاب پیشنهاد شد.

۲. مواد و روش تحقیق

پودر تیتانیم با خلوص بیش از ۹۹ درصد با اندازه ذره کمتر از ۱۰۰ میکرومتر و کربن سیاه به عنوان منبع کربنی به صورت واکنشگرها مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از ترکیب نمک‌های KCl با خلوص ۹۹/۸ درصد و LiCl با خلوص حداقل ۹۸ درصد به عنوان محیط واکنش استفاده شد. پارامترهای موثر بر فرآیند سنتز مطابق با جدول ۱ انتخاب شد:

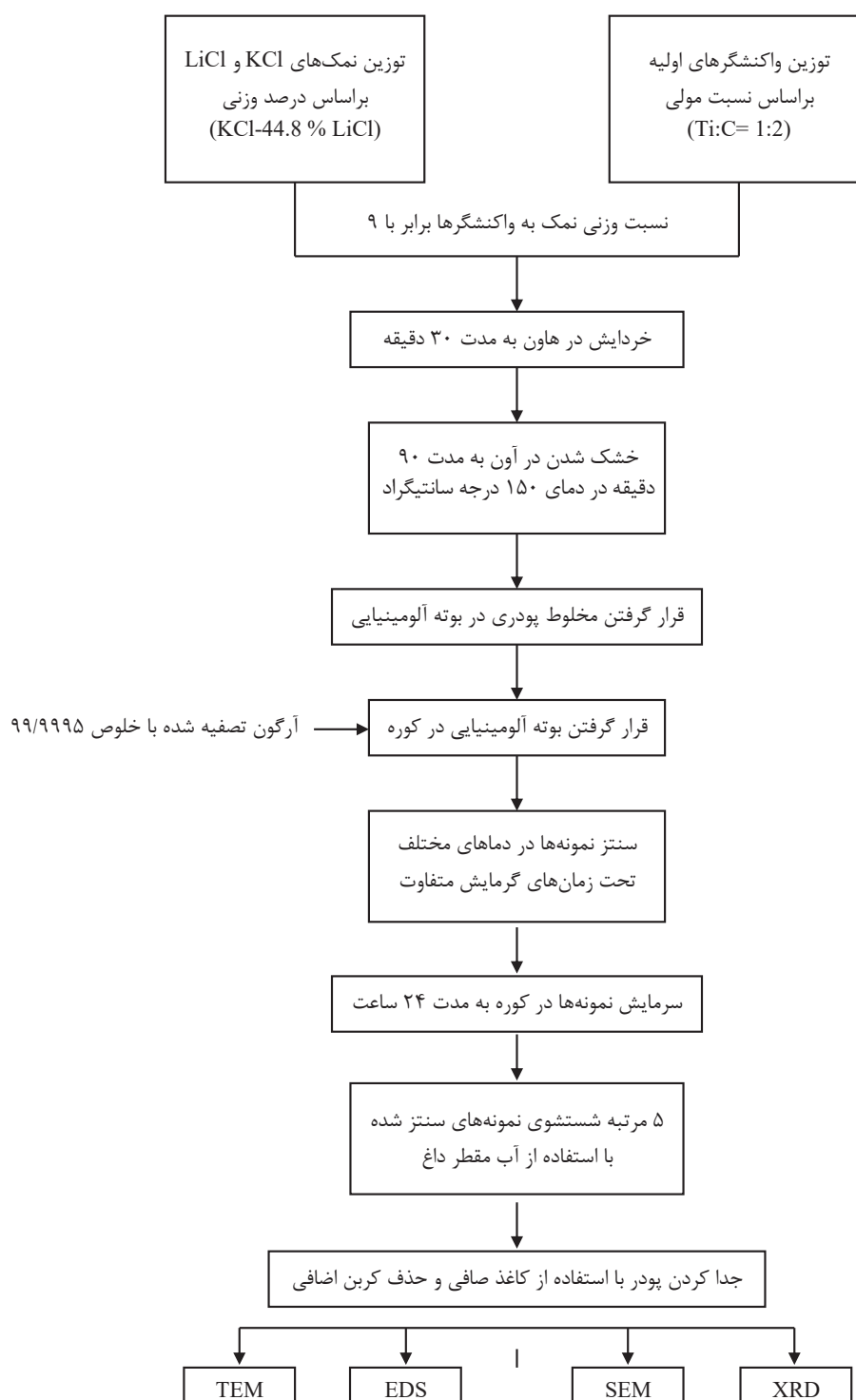
جدول ۱. پارامترهای موثر بر فرآیند سنتز به روش نمک مذاب

پارامتر	مقدار
نسبت مولی کربن سیاه به تیتانیم	۲ به ۱
نسبت وزنی نمک به واکنشگرها	۹ به ۱
دمای سنتز	۸۸۰، ۸۱۵ و ۹۵۰ °C
زمان سنتز	۴ ساعت

با توجه به نسبت‌های مطابق با جدول ۱ ابتدا واکنشگرها و ترکیب یوکتیک نمک KCl-LiCl (۴۴/۸) درصد وزنی کلرید لیتیم) با استفاده از ترازوی با دقت چهار صفر توزین شد. عمل خردایش پودرها با استفاده از هاون به صورت دستی انجام شد. سپس برای خروج رطوبت، ترکیب پودرها به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ °C در آون قرار گرفت. پودرهای خشک شده در بوته آلومینایی قرار داده و سپس در کوره تحت محافظت گاز آرگون گذاشته شد. به منظور اطمینان از عدم ورود اکسیژن، گاز آرگون قبل از ورود به داخل لوله کوارتز تصفیه شد. مراحل تصفیه گاز به این صورت بود که ابتدا گاز آرگون با عبور از سیلیکا ژل و هیدروکسید سدیم به ترتیب رطوبت و گاز CO₂ خود را از دست می‌دهد. سپس از داخل لوله کوارتزتری شامل رشته‌های مسی که تا دمای ۵۵۰ °C حرارت داده شده عبور

[۱۲]، سنتز حالت جامد [۱۳] و سل-ژل [۱۴] است. به صورت طبیعی پودر کاربید تیتانیم از واکنش TiO₂ و کربن در محدوده دمایی ۱۷۰۰-۲۳۰۰ °C به مدت ۱۰ تا ۲۴ ساعت سنتز می‌شود؛ بنابراین روش‌های جایگزین برای جلوگیری از هدر رفتن زمان و انرژی ضروری است [۹]. از جمله معایب این روش‌ها دشوار بودن دستیابی به کاربید تیتانیم با اندازه ذرات کوچک و سوختن کاربید تیتانیم در حین حذف کربن اضافی [۱۵]، باقی‌ماندن اکسیژن در ساختار کاربید تیتانیم به صورت TiC_xO_y [۱۶] و احتیاج به زمان طولانی سنتز و احتمال آلودگی محصول [۱۷] است.

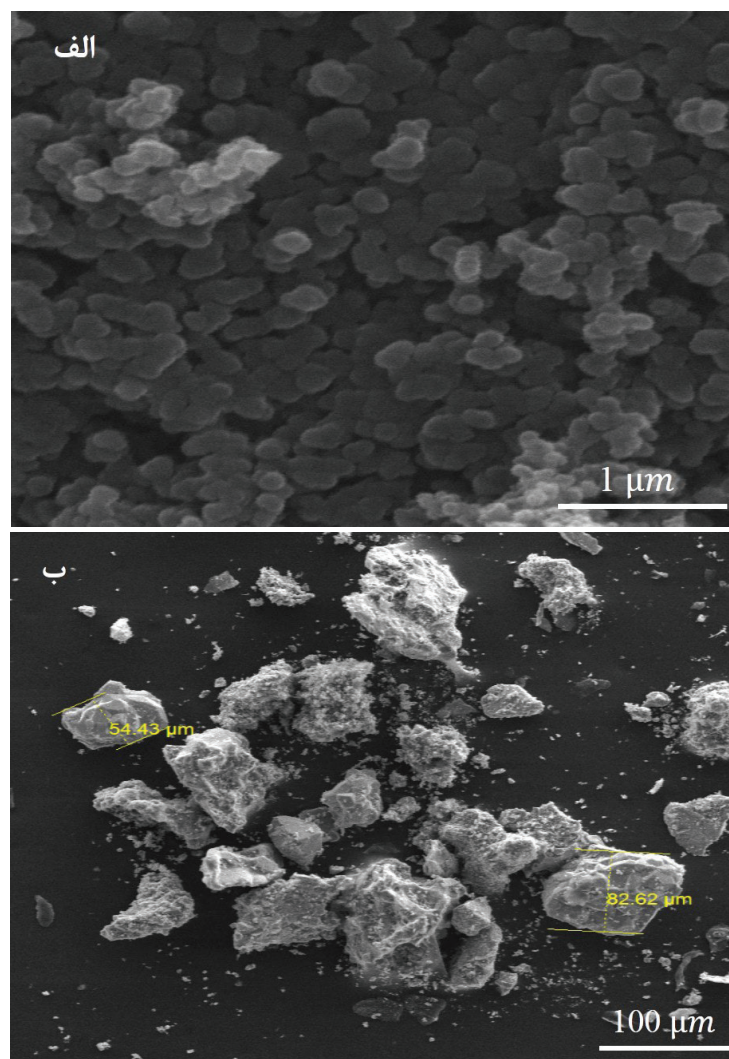
لی و همکاران [۹] در سال ۲۰۰۸ امکان تشکیل پوشش کاربید تیتانیم محافظ را روی الیاف کربن بررسی کردند. واکنشگرهای مورد استفاده شامل الیاف کربن و پودر تیتانیم در سیستم نمک مذاب LiCl-KCl-KF بود. در پژوهشی که لیو و همکار [۱۸] در سال ۲۰۰۸ انجام دادند امکان تشکیل پوشش کاربید تیتانیم را روی گرافیت بررسی کردند. پوششی که با استفاده از پودر فلز تیتانیم و گرافیت در محیط نمک KCl-LiCl-KF ایجاد کردند، پوششی عاری از ترک و در مقیاس نانو بود. لیو و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۱ امکان سنتز پوشش کاربید تیتانیم را روی گرافیت بررسی کردند. فرآیند سنتز با استفاده از گرافیت و پودر تیتانیم در حضور نمک‌های KCl، LiCl و NaCl انجام شد. با افزایش دمای سنتز مشخص شد که از مقدار پودر تیتانیم واکنش نداده کاسته می‌شود. از طرفی افزایش زمان سنتز نیز تاثیر مشابهی دارد؛ یعنی با افزایش زمان سنتز دمای مورد نیاز برای تکمیل سنتز کاهش می‌یابد و با افزایش دمای سنتز زمان کاهش می‌یابد. در پژوهشی که لی و همکاران [۲۰] در سال ۲۰۱۱ انجام دادند احتمال تشکیل کاربید تیتانیم تک کریستال با استفاده از پودر تیتانیم و TiO₂ و حضور منابع مختلف کربنی در محیط KCl-LiCl بررسی شد. شکل متفاوت هر منبع کربنی بر ساختار نهایی کاربید تیتانیم سنتز شده موثر است. برای سنتز نانوالیاف تک کریستال از TiO₂ در کنار پودر تیتانیم استفاده شد. وجود این ترکیب اکسیدی باعث کاهش تعداد جوانه‌های تیتانیم در نمک مذاب می‌شود؛ چون تیتانیم موجود در نمک با TiO₂ واکنش داده و تولید TiO می‌کند. بنابراین امکان تشکیل کاربید تیتانیم به صورت تک کریستال افزایش می‌یابد. وجود TiO₂ باعث ایجاد سطح ناهموار در محصول نهایی می‌شود بر همین اساس از نظر ترمودینامیکی امکان واکنش تیتانیم و کربن و تشکیل کاربید تیتانیم در دماهای مختلف وجود دارد [۲۱]؛ ولی به علت ملاحظات سینتیکی نظیر سطح تماس بین تیتانیم و کربن امکان تشکیل کاربید تیتانیم متراکم دشوار است. به همین دلیل از نمک مذاب استفاده می‌شود که باعث تسهیل انحلال و انتقال تیتانیم شود. به همین علت میزان غلظت یون تیتانیم در نمک مذاب بر تغییر ضخامت پوشش ایجاد شده موثر است.



شکل ۱. فلوچارت فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم.

شستشو انجام شد. در هر مرحله نمونه‌ها به مدت زمان ۲۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰ rpm در آب مقطر داغ شسته شد. بعد از هر مرحله شستشو فاز جامد از محلول حاوی اجزای نمک مذاب با استفاده از کاغذ صافی جدا شد. بعد از ۵ مرحله شستشو فاز جامد باقی‌مانده روی کاغذ

می‌کند تا اکسیژن را از دست بدهد. عملیات سنتز کاربید تیتانیوم در سه دمای ۸۸۰، ۹۵۰ و ۸۱۵ °C و زمان نگهداری ۴ ساعت انجام شد. در مرحله بعد برای خارج کردن نمک باقی‌مانده احتمالی در محصول نهایی عملیات شستشو انجام شد. در طی این عملیات با استفاده از آب مقطر داغ ۵ مرحله



شکل ۲. تصاویر SEM (الف) کربن سیاه و (ب) پودر تیتانیوم فلزی.

ایکس (EDS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM208S PHILIPS 100 kV روی نمونه‌های مختلف انجام شد.

۳. نتایج و بحث

تاثیر افزایش دما بر روند تشکیل کاربید تیتانیوم

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترون ثانویه مربوط به پودر تیتانیوم فلزی و کربن سیاه مشخص شده است. شکل کربن سیاه و پودر تیتانیوم به ترتیب به صورت کروی و آگلومره بی شکل است.

برای بررسی ترکیب اولیه پودر تیتانیوم و نمک یوتکتیک، مخلوط آن‌ها با نسبت مشخص مطابق با جدول ۱ تحت آنالیز XRD قرار گرفت. طبق الگوی مشخص شده در دمای محیط در شکل ۳ سه دسته پیک شامل نمک‌های KCl و LiCl و پودر تیتانیوم قابل مشاهده است. در این الگوی تفرق مشخص می‌شود که خردایش اولیه تغییری در الگوی XRD ایجاد

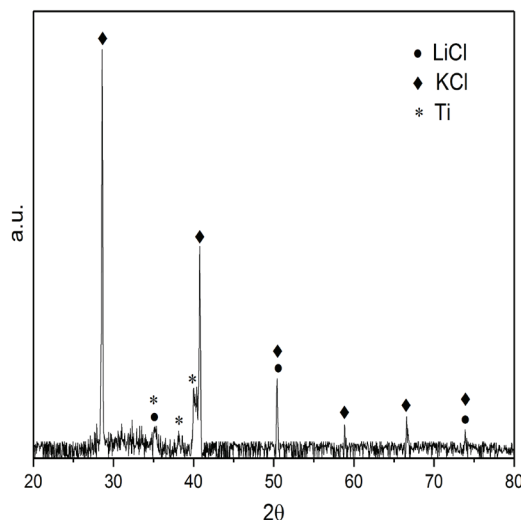
صافی به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط خنک شد. فلوجارت فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم در شکل ۱ مشخص شده است.

پودر نهایی سنتز شده بعد از خشک شدن با استفاده از هاون به مدت ۲۰ دقیقه خرد شد. سپس با استفاده از الک مش ۲۰۰ نمونه‌ها برای بررسی فازهای تشکیل شده تحت آنالیز پراش پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس مدل Bruker D8 Advance قرار گرفتند. برای بررسی امکان تشکیل اکسید تیتانیوم، آنالیز حرارتی همزمان (STA) روی مخلوط پودرهای اولیه و نمک مذاب با استفاده از مشخصات جدول ۱ انجام شد. آنالیز حرارتی همزمان با استفاده از دستگاه مدل STA 504 Bahr با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر گاز آرگون تا دمای 1000°C انجام شد. تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌های سنتز شده با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA TESCAN ساخت کشور چک مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتوی

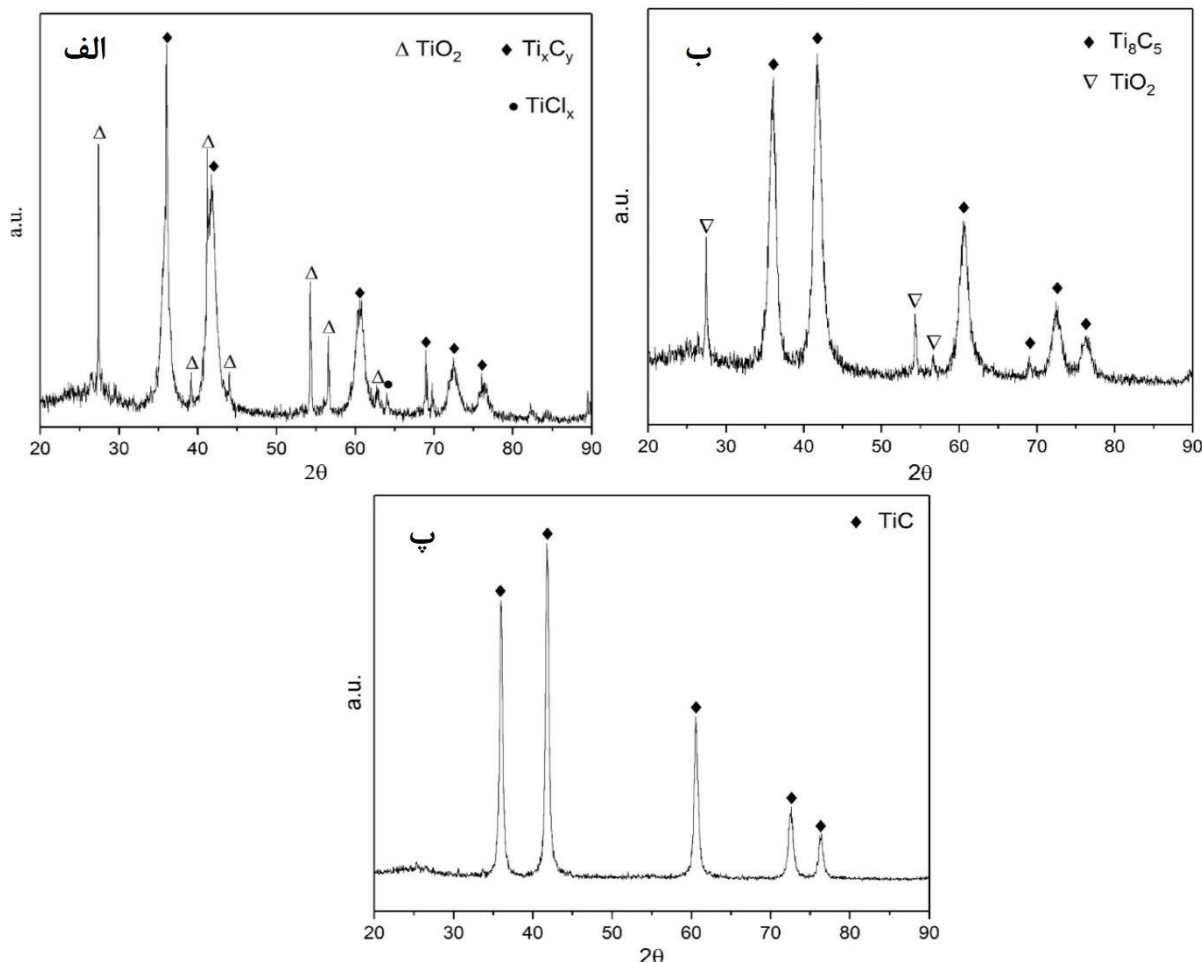
نمی‌کند. پودر کربن سیاه دارای ساختار آمورف است بنابراین دارای پیک تیز قابل توجهی نیست.

به منظور بررسی تأثیر افزایش دما بر سنتز کاربید تیتانیم سه نمونه مطابق با جدول ۱ در دماهای ۸۸۰، ۸۱۵ و ۹۵۰^oC سنتز شد. در شکل ۴ الف الگوی XRD مربوط به سنتز نمونه حرارت داده شده در دمای ۸۱۵^oC به تصویر کشیده شده است. در این دما پیک‌های مربوط به سه ترکیب TiO_2 ، Ti_xC_y و $TiCl_x$ مشخص شده است. پیک‌های تیز مربوط به اکسید تیتانیم در این دما ناشی از ورود اکسیژن به صورت ناخواسته به محفظه سنتز است. علاوه بر این پیک‌های مربوط به ترکیب غیرموازنه‌ای کاربید تیتانیم در این دما وجود دارد. پیک سوم مربوط به تشکیل کلرید تیتانیم است که می‌تواند ناشی از واکنش اجزای تیتانیومی حل شده در نمک و کلرین ناشی از یونیزه شدن نمک باشد. پیک پهنی که در ۲θ برابر با ۲۶^o پراش می‌یابد مربوط به کربن سیاه است.

برای بررسی امکان ورود اکسیژن به محفظه سنتز و اکسیداسیون تیتانیم، مقداری پودر تیتانیم عنصری تحت آنالیز STA قرار گرفت. با بررسی منحنی TG نمونه پودر تیتانیم بدست آمده از آنالیز STA در اتمسفر آرگون مطابق با شکل ۵

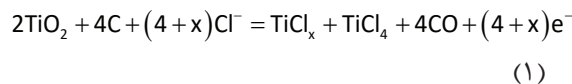


شکل ۳. الگوی پراش ترکیب اولیه پودر تیتانیم عنصری و نمک یوتکتیک KCl-LiCl در دمای محیط.



شکل ۴. الگوی پراش نمونه سنتز شده در دماهای الف (۸۱۵^oC، ب (۸۸۰^oC و پ) ۹۵۰^oC به مدت زمان ۴ ساعت تحت حفاظت گاز آرگون.

ترکیب غیر موازنه‌ای کاربید تیتانیوم به سمت تشکیل ترکیب موازنه‌ای سوق می‌یابد.



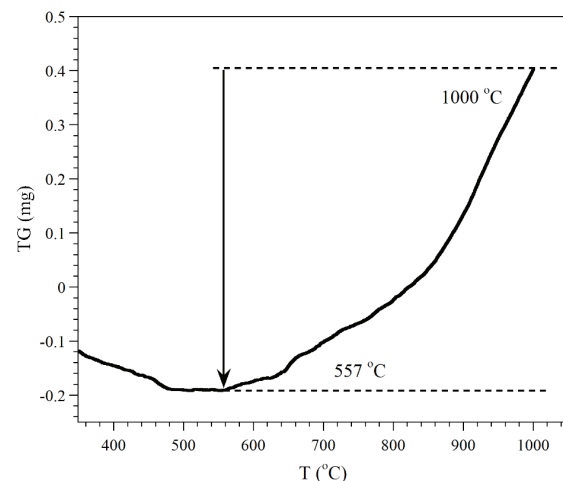
در شکل ۴ پ الگوی XRD مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۹۵۰ °C مشخص شده است. پیک آمورف مربوط به کربن سیاه اگرچه بسیار ضعیف است ولی همچنان وجود دارد که نشان‌دهنده باقی‌ماندن کربن سیاه واکنش نکرده در سیستم است. تنها دسته پیک‌هایی که در این الگو مشاهده می‌شود مربوط به کاربید تیتانیوم با ترکیب موازنه‌ای است. وجود پیک‌های تیز کاربید تیتانیوم دلیل بلورینگی بیشتر کاربید تیتانیوم در دمای ۹۵۰ °C است.

نتیجه بدست آمده براساس این الگوهای تفرق مطابق با نتیجه‌ای است که در تحقیق ژو و همکاران حاصل شد [۲۲]. بر همین اساس قبل از تشکیل ترکیب موازنه‌ای کاربید تیتانیوم ترکیب غیرموازنه‌ای Ti_8C_5 مطابق با واکنش (۳) تشکیل می‌شود. در نهایت با افزایش بیشتر دمای سنتز مطابق با واکنش‌های (۴) ترکیب کاربید تیتانیوم موازنه‌ای تشکیل می‌شود.



بررسی افزایش دما بر شکل کاربید تیتانیوم سنتز شده

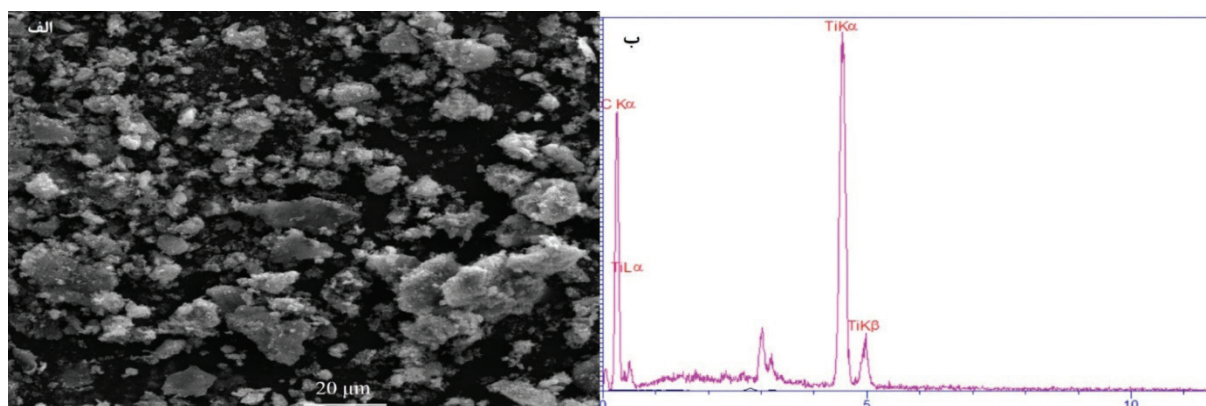
با افزایش دما به مقدار ۸۱۵ °C مطابق با تصویر SEM در شکل ۶ الف و ب مشخص می‌شود که مقدار ذرات آگلومره کاربید تیتانیوم افزایش پیدا می‌کند؛ به عبارت دیگر با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD و الگوی پراش مشخص شد که هیچ تیتانیوم واکنش نکرده در محصول نهایی باقی نمی‌ماند و کاربیدهای مختلف تیتانیوم با ترکیب‌های مختلف تشکیل می‌شود. با توجه به نتیجه بدست آمده از آنالیز EDS، نکته قابل استنباط این است که نسبت پیک تیتانیوم به کربن به ۱ می‌رسد که نزدیک به ترکیب موازنه‌ای است؛ یعنی با افزایش دما به تدریج به مقدار موازنه‌ای کاربید تیتانیوم نزدیک می‌شود. تصویر میکروسکوپی فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم در دمای ۸۸۰ °C درجه سانتیگراد در شکل ۷ ارائه شده است. در این تصویر سه نوع ذره با رنگ‌های مختلف وجود دارد. ذره a مربوط به کربن باقی‌مانده است که در واکنش سنتز مشارکتی نداشته است. ذرات b و c در این شکل مربوط به ترکیب‌های مختلف کاربید تیتانیوم است. آنالیز EDS نیز نسبت تیتانیوم به کربن نزدیک به ترکیب موازنه‌ای و همچنین عدم وجود کلر را تایید می‌کند.



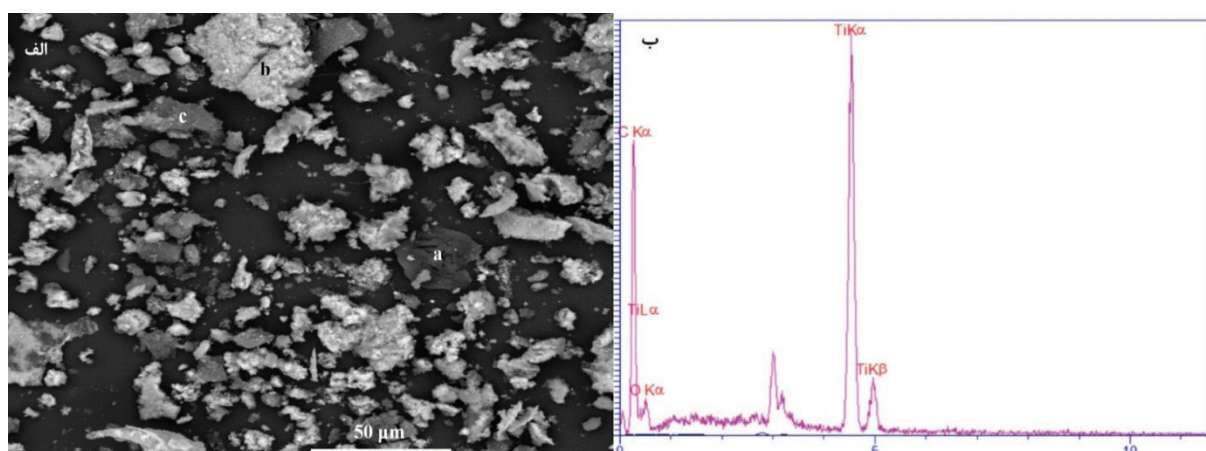
شکل ۵. نمودار TG نمونه پودر تیتانیوم تحت اتمسفر آرگون.

مشخص شد که تیتانیوم حتی در اتمسفر کنترل شده آرگون به صورت محدود اکسید می‌شود. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که با افزایش دما به مقدار ۵۵۷ °C، منحنی به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا می‌شود که ناشی از افزایش وزن نمونه تیتانیوم است. این افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون تیتانیوم است. با بررسی بیشتر نمودار TG مشاهده می‌شود که نمونه در دمای ۱۰۰۰ °C تقریباً ۳ درصد افزایش وزن دارد. در مجموع می‌توان به این نتیجه رسید که اکسیداسیون تیتانیوم در محیط محافظت شده امری اجتناب ناپذیر است که از دمای ۵۵۷ °C شروع می‌شود و حضور آرگون می‌تواند باعث کاهش میزان اکسیداسیون شود.

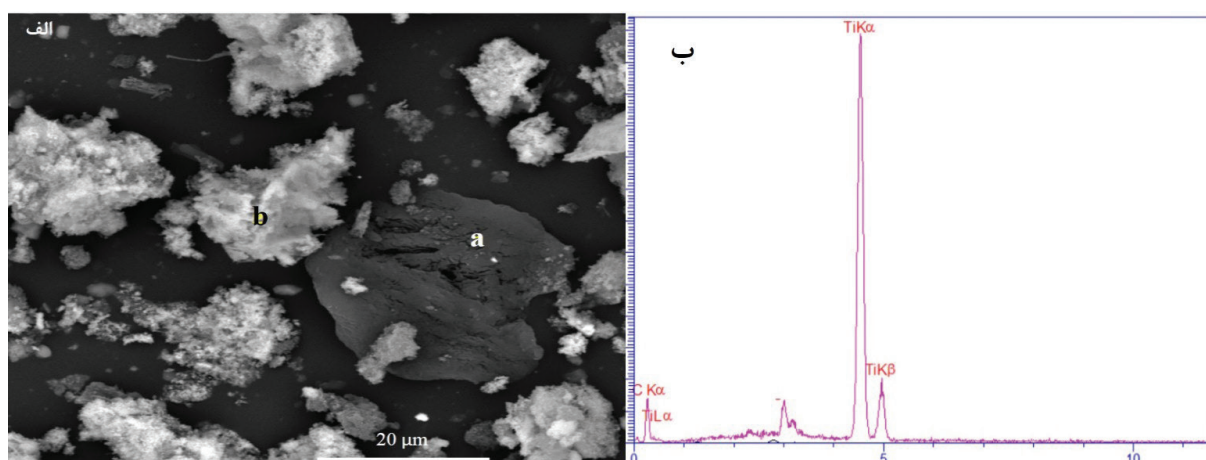
در شکل ۴ ب الگوی XRD مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۸۸۰ °C مشخص شده است. براساس الگوی مشاهده شده در این شکل، همچنان دو دسته پیک مربوط به اکسید تیتانیوم و کاربید تیتانیوم غیرموازنه‌ای وجود دارد. پیک آمورف مربوط به کربن سیاه در ۲θ برابر با ۲۶ همچنان قابل رویت است. در این الگوی تفرق اولین نکته قابل توجه کاهش میزان نویز مربوط به پس زمینه است که ناشی از افزایش بلورینگی ماده نهایی است. از طرفی از شدت پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیوم کاسته می‌شود که ناشی از احیای اکسید تیتانیوم در محفظه واکنش است. در طی واکنش (۱)، اکسید تیتانیوم در محیطی شامل کربن و یون کلر قرار می‌گیرد که منجر به تشکیل ترکیب کلرید تیتانیوم می‌شود. مقدار انرژی آزاد این واکنش منفی است لذا از دیدگاه ترمودینامیکی منعی برای انجام این واکنش وجود ندارد. پیک‌های مربوط به ترکیب کلرید تیتانیوم به صورت کلی از بین می‌رود. علت از بین رفتن کلرید تیتانیوم می‌تواند ناشی از واکنش بین TiCl_4 و تیتانیوم عنصری باشد که مطابق با واکنش (۲) منجر به تشکیل TiCl_3 می‌شود. در ادامه واکنش TiCl_3 و کربن می‌تواند منجر به تشکیل کاربید تیتانیوم شود. با افزایش دمای سنتز،



شکل ۶. الف) تصویر SEM کاربید تیتانیوم سنتز شده در دمای 815°C به مدت زمان ۴ ساعت و ب) آنالیز EDS ذرات سنتز شده کاربید تیتانیوم.



شکل ۷. الف) تصویر SEM کاربید تیتانیوم سنتز شده در دمای 880°C به مدت زمان ۴ ساعت و ب) آنالیز EDS ذرات سنتز شده کاربید تیتانیوم.



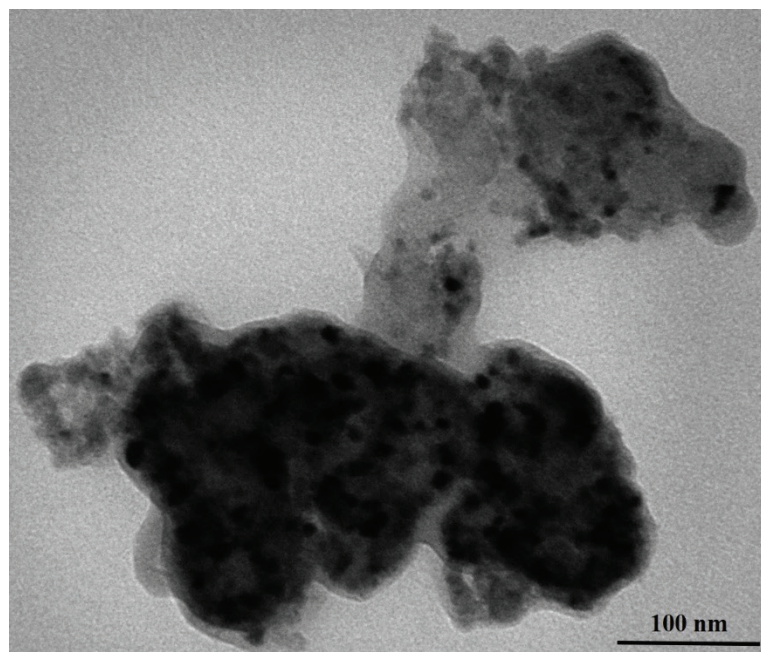
شکل ۸. الف) تصویر SEM کاربید تیتانیوم سنتز شده در دمای 950°C به مدت زمان ۴ ساعت و ب) آنالیز EDS ذرات کاربید تیتانیوم.

شماره b که به صورت روشن دیده می‌شوند مربوط به ذرات کاربید تیتانیوم سنتز شده است. مقدار تیتانیوم به کربن بیش از ۸ برابر است (اگرچه مقدار کربن با استفاده از EDS دقت زیادی ندارد). به هر حال مشخص می‌شود مقدار ذرات کاربید تیتانیوم سنتز شده نسبت به کربن واکنش نکرده بیشتر است.

در شکل ۸ تصویر SEM نمونه سنتز شده در دمای 950°C مشخص شده است. ذرات مشخص شده در تصویر با حروف a و b به ترتیب مربوط به کربن سیاه باقی‌مانده و ذرات آگلومره کاربید تیتانیوم است که کاملاً با نتایج حاصل از آنالیز XRD در دمای 950°C همخوانی دارد. ذرات آگلومره

جدول ۲. آنالیز EDS نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۱۵، ۸۸۰ و ۹۵۰ °C

درصد اتمی کربن	درصد اتمی تیتانیوم	دمای سنتز (°C)
۲۹	۷۱	۸۱۵
۳۵	۶۵	۸۸۰
۴۳	۵۷	۹۵۰



شکل ۹. تصویر TEM از ساختار کروی نمونه سنتز شده کاربید تیتانیوم در دمای ۹۵۰ °C به مدت زمان ۴ ساعت.

ریز جامد به سطح کربن حرکت کرده و واکنش در سطح کربن اتفاق می‌افتد. انجام واکنش تشکیل کاربید تیتانیوم از لحاظ ترمودینامیکی در هر دمایی انجام پذیر است. اولین ذرات کاربید تیتانیوم غیرموازنه‌ای در سطح کربن تشکیل می‌شود. به تدریج و با افزایش دما تیتانیوم بیشتری از محیط به سمت کربن حرکت کرده و از داخل اولین لایه کاربید تیتانیوم تشکیل شده به سمت هسته کربن نفوذ می‌کند [۱۹، ۲۳-۲۵]. نهایتاً در دمای ۹۵۰ °C فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم موازنه‌ای تکمیل شده و ذرات غیرموازنه‌ای به کاربید تیتانیوم موازنه‌ای تبدیل می‌شوند. علاوه بر این شباهت شکل کاربید تیتانیوم تشکیل شده با شکل کربن اولیه مطابق با شکل ۹ و ۲ الف نشان می‌دهد که سازوکار سنتز به صورت رشد الگودار است.

با توجه به شکل ۹ مشخص می‌شود ذرات کاربید تیتانیوم سنتز شده در مقیاس نانومتر هستند. با مقایسه شکل ۲ ب با شکل ۹ مشخص می‌شود که تشکیل نانوذرات کاربید تیتانیوم از ذرات میکرومتر تیتانیوم فقط در صورتی انجام‌پذیر است که تیتانیوم در محیط نمک مذاب یونیزه یا انحلال یابد؛ زیرا کربن

از طرفی هیچگونه تیتانیوم واکنش نکرده در تصویر SEM وجود ندارد که با نتیجه XRD مطابقت دارد.

نتایج حاصل از آنالیز EDS در جدول ۲ مشخص شده است. مطابق با جدول ۲ با افزایش دمای سنتز درصد اتمی تیتانیوم کاهش و متعاقباً درصد اتمی کربن کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تمایل به تشکیل ترکیب موازنه‌ای با افزایش دما است.

سازوکار حاکم بر فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم

کربن سیاه به عنوان هسته اولیه تشکیل کاربید تیتانیوم در محیط نمک مذاب قرار می‌گیرد. نقطه ذوب نسبتاً پایین ترکیب یوتکتیک LiCl-KCl سبب می‌شود واکنشگرها از دماهای پایین‌تر در محیط مذاب قرار بگیرند. انتخاب چنین ترکیب نمکی مزایای قابل توجهی دارد که از جمله می‌توان به ترشوندگی مناسب واکنشگرها در نمک، ویسکوزیته کم و نقطه ذوب پایین نمک اشاره کرد. محیط مذاب نمک مذاب باعث افزایش سطح تماس و کاهش فاصله تیتانیوم و کربن می‌شود. تیتانیوم چه به صورت حل شده و چه به صورت ذرات

References:

- [1]- Yin SY, Feng CQ, Wu SJ, Liu HL, Ke BQ, Zhang KL, Chen DH. Molten Salt Synthesis of Sodium Lithium Titanium Oxide Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015 Sep 5; 642: 1-6.
- [2] Hu Z, Huang J, Luo Y, Liu M, Li X, Yan M, Ye Z, Chen Z, Feng Z, Huang S. Wrinkled Ni-doped Mo₂C coating on carbon fiber paper: An advanced electrocatalyst prepared by molten-salt method for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta*. 2019 Oct 1; 319: 293-301.
- [3] Li M, Zhou D, Li CP, Zhao Z. Low Temperature Molten Salt Synthesis of YAG: Ce Spherical Powder and Its Thermally Stable Luminescent Properties after Post-Annealing Treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016 Mar 15; 44: 101-7.
- [4] Liu D, Fu Q, Chu Y. Molten salt synthesis, formation mechanism, and oxidation behavior of nanocrystalline HfB₂ powders. *Journal of Advanced Ceramics*. 2020 Feb 5; 9: 35-44.
- [5] Wang Y, Li Y, Ju W, Wang J, Yao H, Zhang L, Wang J, Li Z. Molten salt synthesis of water dispersible polymeric carbon nitride nanoseaweeds and their application as luminescent probes. *Carbon*. 2016 Jun; 102: 477-486.
- [6] Liu X, Gong Y. Molten salt synthesis of samarium borides with controllable stoichiometry and morphology. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021 Jun 25; 867: 159174.
- [7] Xie W, Mobus G, Zhang S. Molten salt synthesis of silicon carbide nanorods using carbon nanotubes as templates. *Journal of Materials Chemistry*. 2011 Oct 14; 45: 18325-30.
- [8] Liu X, Jiang J, Jia Y, Jin A, Chen X, Zhang F, Han H. p-Type Ca-Fe₂O₄ semiconductor nanorods controllably synthesized by molten salt method. *Journal of Energy Chemistry*. 2016 May; 25(3): 381-6.
- [9] Li X, Dong Z, Westwood A, Brown A, Zhang S, Brydson R, Li N, Rand B. Preparation of a Titanium Carbide Coating on Carbon Fibre Using a Molten Salt Method. *Carbon*. 2007 Feb; 46(2): 305-9.
- [10] Zhang J, Li S, Lu C, Sun C, Pu S, Xue Q, Lin Y, Huang M. Anti-wear titanium carbide coating on low-carbon steel by thermo-reactive diffusion. *Surface and Coatings Technology*. 2019 Apr 25; 364: 265-72.
- [11] Shi T, Guo L, Hao J, Chen C, Luo J, Guo Z. Microstructure and Wear Resistance of in-situ TiC Surface Composite Coating on Copper matrix Synthesized by SHS and Vacuum-Expendable Pattern Casting. *Surface and Coatings Technology*. 2017 Sep 15; 324: 288-97.

به عنوان هسته اولیه تشکیل کاربید تیتانیوم، قابلیت انحلال در نمک مذاب را ندارد.

۴. نتیجه گیری

- ۱- انجام سنتز در چندین دما و پیرو آن بررسی پراش پرتوی ایکس در هر دما نشان داد که فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم به صورت تک مرحله‌ای نیست و قبل از تشکیل کاربید تیتانیوم موازنه‌ای چندین ترکیب غیرموازنه‌ای از کاربید تیتانیوم تشکیل می‌شود.
- ۲- با افزایش دما به بیش از نقطه ذوب ترکیب یوتکتیک نمک، بخشی از نمک تبخیر می‌شود. کلر موجود در نمک در تشکیل فاز میانی کلرید تیتانیوم (TiCl_x) مشارکت می‌کند.
- ۳- ورود اکسیژن به سیستم با وجود استفاده از سیستم تصفیه گاز اجتناب ناپذیر است. به همین علت با افزایش دما بخشی از پودر تیتانیوم اکسید شده و ترکیب اکسید تیتانیوم تشکیل می‌شود که آنالیز TG نمونه شامل پودر تیتانیوم در اتمسفر آرگون نیز این موضوع را تایید کرد. با افزایش دما به مقدار ۹۵۰ °C اثری از ترکیب اکسیدی مشاهده نشد. حضور همزمان کلر و کربن می‌تواند باعث احیای اکسید تیتانیوم شود.
- ۴- با توجه به اینکه اطلاعاتی در مورد انحلال تیتانیوم در نمک‌های کلریدی در دست نیست لذا پیش بینی سازوکار سنتز دشوار به نظر می‌رسد. اما با بررسی‌های مختلف انجام شده می‌توان با دقت زیادی سازوکار سنتز را پیش بینی کرد. کربن سیاه جز غیرقابل انحلال است؛ باقی‌ماندن آن در محصول نهایی نیز این موضوع را تایید می‌کند. بنابراین انحلال تیتانیوم تقریباً بدیهی به نظر می‌رسد. تیتانیوم چه به صورت یونی چه به صورت ذرات جامد جز انحلال پذیر است. کربن به عنوان هسته اولیه واکنش به تدریج به کاربید تیتانیوم تبدیل می‌شود. همچنین شباهت شکل کاربید تیتانیوم نهایی با ذرات کربن سیاه نیز این سازوکار را تایید می‌کند. در نهایت با اطمینان بیشتری می‌توان گفت سازوکار حاکم بر فرآیند سنتز به صورت رشد الگودار است.

- [12] Jia H, Zhang Z, Qi Z, Liu G, Bian X. Formation of Nanocrystalline TiC from Titanium and Different Carbon Sources by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009 Mar 20; 472(1-2): 97-103.
- [13] Koc R, Folmer JS. Carbothermal Synthesis of Titanium Carbide Using Ultrafine Titania Powders. *Journal of Materials Science*. 1997 Jan; 32: 3101-3111.
- [14] Zhang H, Li F, Jia Q, Ye G. Preparation of Titanium Carbide Powders by Sol-gel and Microwave Carbothermal Reduction Methods at Low Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008 Feb 16; 46: 217-22.
- [15] Chen Y, Deng Y, Zhang H, Wang L, Ma J. A Novel and Simple Route to Synthesis Nanocrystalline Titanium Carbide via the Reaction of Titanium Dioxide and Different Carbon Source. *Materials Sciences and Applications*. 2011 Nov; 2(11): 1622-6.
- [16] Gotoh Y, Fujimura K, Koike M, Ohkoshi Y, Nagura M, Akamatsu K, Deki S. Synthesis of Titanium Carbide from a Composite of TiO₂ Nanoparticles / Methyl Cellulose by Carbothermal Reduction", *Materials Research Bulletin*. 2001 Nov 1; 36(13-14): 2263-75.
- [17] Razavi M, Rahimipour MR, Rajabi-zamani AH. Synthesis of Nanocrystalline TiC Powder from Impure Ti Chips via Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007 Jun 14; 436(1-2): 142-5.
- [18] Liu X, Zhang S. Low-Temperature Preparation of Titanium Carbide Coatings on Graphite Flakes from Molten Salts. *Journal of the American Ceramic society*. 2008 Jan 17; 91(2): 667-70.
- [19] Liu X, Wang Z, Zhang S. Molten Salt Synthesis and Characterization of Titanium Carbide-Coated Graphite Flakes for Refractory Castable Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2011 Jul 5; 8(4): 911-9.
- [20] Li X, Dong Z, Westwood A, Brown A, Brydson R, Walton A, Yuan G, Cui Z, Cong Y. Low-Temperature Preparation of Single Crystal Titanium Carbide Nanofibers in Molten Salts. *Crystal Growth & Design*. 2011 May 27; 11(7): 3122-9.
- [21] Seifert HJ, Lukas HL, Petzow G. Thermodynamic optimization of the Ti-C system. *International Journal of Materials Research*. 1996; 17: 24-35.
- [22] Zhu G, Wang W, Wang R, Zhao C, Pan W, Huang H, Du D, Wang D, Shu D, Dong A, Sun B, Jiang S, Pu Y. Formation Mechanism of Spherical TiC in Ni-Ti-C System during Combustion Synthesis. *Materials*. 2017 Aug 29; 10(9): 1-8.
- [23] Yang LX, Zhang HL, Wang Y, Liu HJ, Zeng CL. A Novel and Simple Method for Large-Scale Synthesis of Nanosized NbC Powder by Disproportionation Reaction in Molten Salt. *Ceramics International*. 2019 Feb 15; 45(3): 3791-6.
- [24] Nadimi H, Sarpoolaky H, Soltanieh M. Formation reaction kinetics of nanocrystalline TiC via molten LiCl-KCl applying shrinking core model. *Ceramics International*. 2021 May 1; 47(9): 12859-69.
- [25] Nadimi H, Soltanieh M, Sarpoolaky H. The formation mechanism of nanocrystalline TiC from KCl-LiCl molten salt medium. *Ceramics International*. 2020 Aug 1; 46(11): 18725-33.