فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۶، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۶

سنتز نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال

محمد فضلی[۱*]، حسین سرپولکی[۲]

[۱] کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

[۲] استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران

* fazli1412@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ مرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ خرداد ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانو کامپوزیت SiC-TiC، سل ژل

چکیده:

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت SiC-TiC با توجه به خواص مکانیکی و الکتریکی بسیار خوب در دمای بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و با استفاده از تیتانیوم ایزوپروپوکساید، تترا اتیل اورتوسیلیکات، ساکاروز و اسید نیتریک سنتز شد. مواد اولیه توزین و در ۶۰°C مخلوط شدند که پس از ۵ ساعت، گرانروی محلول بتدریج افزایش یافته و در نهایت به ژل تبدیل شد. ژل حاصل پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C، در دمای ۱۵۰۰°C تحت اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. آنالیز حرارتی ژل حاصل از دمای محیط تا ۱۳۰۰°C، نشان‌دهنده تجزیه گروه‌های آلی در محدوده دمایی ۲۰۰ °C-۴۰۰ و کربونیزه شدن ساکارز است. آنالیز اشعه ایکس (XRD)، حاکی از تشکیل SiC و TiC به ترتیب از واکنش سیلیکای آمورف و تیتانیا با کربن در دمای ۱۵۰۰°C است. برای اندازه‌گیری ابعاد و مورفولوژی پودر، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. اندازه ذرات پودر بیش از ۱۰۰ نانومتر بدست آمد.

۱- مقدمه

امروزه اهمیت و کاربرد کاربیدهای دیرگداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه براساس کاربردهای دیرگدازی و مقاومت سایشی آن‌ها از قبیل ابزارهای برشی و ساینده‌ها است. این کاربیدها دارای سختی بالا (۳۵ GPa - ۱۵/۵)، نقطه ذوب بالا (۱۸۱۰-۳۹۲۸°C) و مقاوم به شوک حرارتی می‌باشند [۱]. کاربید سیلیسیم به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر نقطه ذوب بالا (۲۵۴۵°C)، مقاومت به اکسیداسیون خوب، مقاومت به خوردگی زیاد (در محیط‌های جوشان HCl، H_2SO_4، HF، $HF+HNO_3$ و محلول غلیظ سود سوزآور هیچ گونه خوردگی نشان نمی‌دهد.)، مقاومت به سایش و هدایت حرارتی خوب (۱۴۵ W/m.K-۴۳) در صنایع مختلف (قطعات پمپ، مبدل‌های حرارتی و پره‌های سرامیکی و...) دارای کاربردهای متنوع است [۲]. مواد سرامیکی کاربیدی مثل کاربید تیتانیوم مواد پیشرفته‌ای با خواص استثنایی هستند که به دلیل، هدایت الکتریکی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

(مقاومت الکتریکی در ۲۰°C: ۶۸ μΩ.cm ثابت هال در ۲۰°C: -۱۵×۱۰^{-۴} $cm^3/A.s$) و حرارتی خوب (هدایت حرارتی در ۲۰°C: ۲۱ W/m.K)، نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷°C) و سختی زیاد (۳۵–۲۸ GPa)، مقاوم به سایش، دیرگدازی مناسب در مقایسه با سایر کاربیدها جایگاه بسیار ویژه‌ای در کاربردهای صنعتی و مخصوصاً نظامی دارند [۳و۴]. روش‌های آزمایشگاهی و صنعتی مختلفی جهت سنتز کاربیدها به کار برده شده است. اما رویکرد به روش‌های شیمیایی به دلیل دست‌یابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنه‌های سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روش‌های شیمیایی، می‌توان شیوه‌های دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیرمیکرون بدون آگلومره شدن در نظر گرفت. در این میان، روش سل ژل به عنوان یکی از روش‌های معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می‌توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفاده از مواد پیش سازنده غیر آلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۵]. سل ژل فرآیندی شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل کننده سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار مؤثر خواهند بود.

در هنگام تهیه سل یکی از مهم‌ترین عوامل قابل کنترل، عامل pH است به عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی برینکر و همکارانش [۶] مجموعه‌ای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل ژل تهیه کردند و نقش pH را در فرآیند تولید این ذرات به خوبی بررسی شده است. دما عامل دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، و در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن‌ها نقش تعیین کننده‌ای دارد. به عنوان مثال سرویس و همکارانش [۷] با استفاده از مواد پیش سازنده سل سیلیکا و منبع کربنی ساکاروز با تغییر دما توانستند ذرات β-SiC را با دانه بندی (۰/۲ μm) با درجه خلوص بالا سنتز کنند. همینطور رامان و همکاران [۸] با استفاده از پیش سازنده‌های مختلف و شرایط دمایی گوناگون ذرات β-SiC را سنتز کردند. نجفی و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۱ پودر β-SiC با پیش سازنده‌های تترا اتوکسی سیلان به عنوان منبع سیلیکون و رزین فنولیک به عنوان منبع کربنی، در دمای ۱۵۰۰°C با دانه‌بندی (۲۰– ۳۰ نانومتر) تهیه کردند.

آنچه که در مورد نوع فرآیند در تولید ذرات کاربید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است بیشتر شامل روش احیای کربترمال پودرهای تیتانیا و منابع مختلف کربنی است و در مورد فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل ژل، تحقیقات اندکی صورت گرفته است به عنوان مثال کُک و همکاران [۱۰]، ذرات TiC را با استفاده از پیش سازنده تیتانیا در حضور گاز هیدروکربنی (C_3H_6) سنتز کردند که در این فرآیند در اثر تجزیه گاز C_3H_6، کربن بر روی سطح ذرات تیتانیا رسوب کرده و ذرات TiC با خلوص بالایی بدست آمدند. همچنین وو و همکاران [۱۱] با استفاده از روش احیای کربوترمال پودرهای تیتانیا و رزین، ذرات TiC را در دمای ۱۵۰۰°C و در زمان‌های مختلف سنتز کردند. در سال ۲۰۰۹، تابا و همکارانش [۱۲] با استفاده از پیش‌ماده تیتانیا و ساکارز، ذرات TiC حدود ۳۰ نانومتر تهیه کردند. در سال ۲۰۱۵ احیای کربوترمال تیتانیا در حضور منابع مختلف

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

کربنی صورت گرفته است [۱۳ و ۱۴]. تاکنون مطالعات محدودی در مورد ساخت کامپوزیت‌های سیستم SiC-TiC انجام شده و خواص آن‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از تولید کامپوزیت SiC-TiC دست‌یابی به کامپوزیت‌هایی با ترکیبی از خواصی چون مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب، مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست بالا حاصل از SiC همراه با خواصی چون سختی و مقاومت به سایش بالا حاصل از TiC بود. امروزه استفاده از روش‌های جدید به ویژه روش سل ژل در این زمینه اهمیت بسیاری یافته است. در فرآیند سنتز نانو ذرات و نانو کامپوزیت‌ها به روش سل ژل همواره می‌توان از قابلیت‌های شیمیایی کلوئیدها به خوبی استفاده نمود.

در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال با خلوص زیاد و با استفاده از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم، تترا اتیل اتوکسی سیلان و ساکارز سنتز شد.

امروزه اهمیت و کاربرد کاربیدهای دیرگداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه براساس کاربردهای دیرگدازی و مقاومت سایشی آن‌ها از قبیل ابزارهای برشی و ساینده‌ها است. این کاربیدها دارای سختی بالا (۱۵/۵–۳۵ GPa)، نقطه ذوب بالا (۱۸۱۰–۳۹۲۸°C) و مقاوم به شوک حرارتی می‌باشند [۱]. کاربید سیلیسیم به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر نقطه ذوب بالا (۲۵۴۵°C)، مقاومت به اکسیداسیون خوب، مقاومت به خوردگی زیاد (در محیط‌های جوشان HCl، H_2SO_4، HF، $HF+HNO_3$ و محلول غلیظ سود سوزآور هیچ گونه خوردگی نشان نمی‌دهد.)، مقاومت به سایش و هدایت حرارتی خوب (۱۴۵–۴۳W/m.K) در صنایع مختلف (قطعات پمپ، مبدل‌های حرارتی و پره‌های سرامیکی و...) دارای کاربردهای متنوع است [۲]. مواد سرامیکی کاربیدی مثل کاربید تیتانیوم مواد پیشرفته‌ای با خواص استثنایی هستند که به دلیل، هدایت الکتریکی (مقاومت الکتریکی در ۲۰°C: ۶۸ $\mu\Omega.cm$، ثابت هال در ۲۰°C: -15×10^{-4} $cm^3/A.s$) و حرارتی خوب (هدایت حرارتی در ۲۰°C: ۲۱ W/m.K)، نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷°C) و سختی زیاد (۲۸ – ۳۵ GPa)، مقاوم به سایش، دیرگدازی مناسب در مقایسه با سایر کاربیدها جایگاه بسیار ویژه‌ای در کاربردهای صنعتی و مخصوصاً نظامی دارند [۳و۴]. روش‌های آزمایشگاهی و صنعتی مختلفی جهت سنتز کاربیدها به کار برده شده است. اما رویکرد به روش‌های شیمیایی به دلیل دست‌یابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنه‌های سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روش‌های شیمیایی، می‌توان شیوه‌های دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیرمیکرون بدون آگلومره شدن در نظر گرفت. در این میان، روش سل ژل به عنوان یکی از روش‌های معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می‌توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفاده از مواد پیش سازنده غیر آلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۵]. سل ژل فرآیندی شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل کننده سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار مؤثر خواهند بود.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

در هنگام تهیه سل یکی از مهم‌ترین عوامل قابل کنترل، عامل pH است به عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی برینکر و همکارانش [۶] مجموعه‌ای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل ژل تهیه کردند و نقش pH را در فرآیند تولید این ذرات به خوبی بررسی شده است. دما عامل دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، و در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن‌ها نقش تعیین کننده‌ای دارد. به عنوان مثال سرویس و همکارانش [۷] با استفاده از مواد پیش سازنده سل سیلیکا و منبع کربنی ساکاروز با تغییر دما توانستند ذرات β-SiC را با دانه‌بندی (۰/۲μm) با درجه خلوص بالا سنتز کنند. همینطور رامان و همکاران [۸] با استفاده از پیش سازنده‌های مختلف و شرایط دمایی گوناگون ذرات β-SiC را سنتز کردند. نجفی و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۱ پودر β-SiC با پیش سازنده‌های تترا اتوکسی سیلان به عنوان منبع سیلیکون و رزین فنولیک به عنوان منبع کربنی، در دمای ۱۵۰۰°C با دانه بندی (۲۰- ۳۰ نانومتر) تهیه کردند.

آنچه که در مورد نوع فرآیند در تولید ذرات کاربید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است بیشتر شامل روش احیای کربترمال پودرهای تیتانیا و منابع مختلف کربنی است و در مورد فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل ژل، تحقیقات اندکی صورت گرفته است به عنوان مثال کُک و همکاران [۱۰]، ذرات TiC را با استفاده از پیش سازنده تیتانیا در حضور گاز هیدروکربنی (C_3H_6) سنتز کردند که در این فرآیند در اثر تجزیه گاز C_3H_6، کربن بر روی سطح ذرات تیتانیا رسوب کرده و ذرات TiC با خلوص بالایی بدست آمدند. همچنین وو و همکاران [۱۱] با استفاده از روش احیای کربوترمال پودرهای تیتانیا و رزین، ذرات TiC را در دمای ۱۵۰۰°C و در زمان‌های مختلف سنتز کردند. در سال ۲۰۰۹، تابا و همکارانش [۱۲] با استفاده از پیش‌ماده تیتانیا و ساکارز، ذرات TiC حدود ۳۰ نانومتر تهیه کردند. در سال ۲۰۱۵ احیای کربوترمال تیتانیا در حضور منابع مختلف کربنی صورت گرفته است [۱۳ و ۱۴]. تاکنون مطالعات محدودی در مورد ساخت کامپوزیت‌های سیستم SiC-TiC انجام شده و خواص آن‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از تولید کامپوزیت SiC-TiC دست‌یابی به کامپوزیت‌هایی با ترکیبی از خواصی چون مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب، مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست بالا حاصل از SiC همراه با خواصی چون سختی و مقاومت به سایش بالا حاصل از TiC بود. امروزه استفاده از روش‌های جدید به ویژه روش سل ژل در این زمینه اهمیت بسیاری یافته است. در فرآیند سنتز نانو ذرات و نانو کامپوزیت‌ها به روش سل ژل همواره می‌توان از قابلیت‌های شیمیایی کلوئیدها به خوبی استفاده نمود.

در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال با خلوص زیاد و با استفاده از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم، تترا اتیل اتوکسی سیلان و ساکارز سنتز شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

بمنظور ساخت سل از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم ساخت شرکت PANREAC SINTESIS (خلوص: ۹۷٪)، تترا اتیل اتوکسی سیلان ساخت شرکت MERCK آلمان (خلوص ۹۹٪)، ایزوپروپانول، اتانول، اسید نیتریک، ساکارز

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

(شکر صنعتی) و آب استفاده شد. جهت تهیه نمونه‌ها با نسبت مولی ۰/۷۵، ۰/۵، Ti/Si=۰/۲۵، ابتدا نسبت مشخصی از TTIP، TEOS، ایزوپروپانول، اتانول، ساکارز و آب محاسبه می‌شود. به‌گونه‌ای که نسبت C/Ti=4، C/Si=4 و همچنین نسبت $\frac{TTIP}{IPA} = 0.45\ mol/lit$، $\frac{TEOS}{EtOH} = 8.6\ mol/lit$ و $\frac{H_2O}{IPA} = 4.5\ mol/lit$ و $\frac{H_2O}{TEOS} = 8.5$ باشد. نمونه Ti/Si= ۰/۲۵ با کد TS1، نمونه Ti/Si= ۰/۵ با کد TS2 و نمونه Ti/Si= ۰/۷۵ با کد TS3 کدگذاری شدند. ابتدا اتانول را در بشر ریخته و سپس در حالی که توسط همزن با سرعت پایینی هم زده می‌شود، TEOS به آرامی اضافه و یک سل شفاف حاصل می‌شود. میزان ساکارز مصرفی توزین کرده و در حجم آب محاسبه شده حل شده و بعد از اطمینان از انحلال کامل ساکارز در آب، سل حاصله به آرامی به سل اولیه اضافه می‌شود. سل بدست آمده به منظور رسیدن به همگنی و هیدرولیز مناسب، به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد. در این مرحله pH ثبت می‌شود. از آنجا که کیفیت و سرعت واکنش‌های هیدرولیز و تراکم متأثر از pH است، جهت تنظیم pH از کاتالیست اسید استفاده شد. از آنجا که در مراجع pH ۳-۴ گزارش شده است [۱۵ و۱۶]، در این تحقیق برای کم کردن عوامل متغیر، pH در تهیه همه نمونه‌ها در محدوده ۳-۴ تنظیم می‌شود و پس از آن سل حاوی TTIP و IPA به سل هیدرولیز شده TEOS به آرامی افزوده می‌گردد. در ادامه سل کاملاً مخلوط شده و بعد از حدود ۶ ساعت به آرامی به حالت ژل کِرِم رنگی تبدیل شد. ژل‌های تهیه شده به مدت یک روز در دمای اتاق پیرسازی شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شدند. پودر ژل‌های خشک شده تحت احیای کربوترمال در دمای ۱۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت و اتمسفر آرگون قرار گرفتند. آنالیز حرارتی همزمان STA (مدل دستگاه STA504 تحت اتمسفر آرگون) تا درجه ۱۳۰۰°C در اتمسفر آرگون با نرخ گرمایش ۱۰°C/min انجام شد. به منظور شناسایی و تشخیص فازها از آنالیز فازی XRD استفاده شد. دستگاه پراش اشعه ایکس به کار رفته مدل PW 1800 PHILIP با لامپ CuK_α و ولتاژ کاربردی Kv ۲۵ است. جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه FESEM (مدل دستگاه MIRA III) استفاده شد.

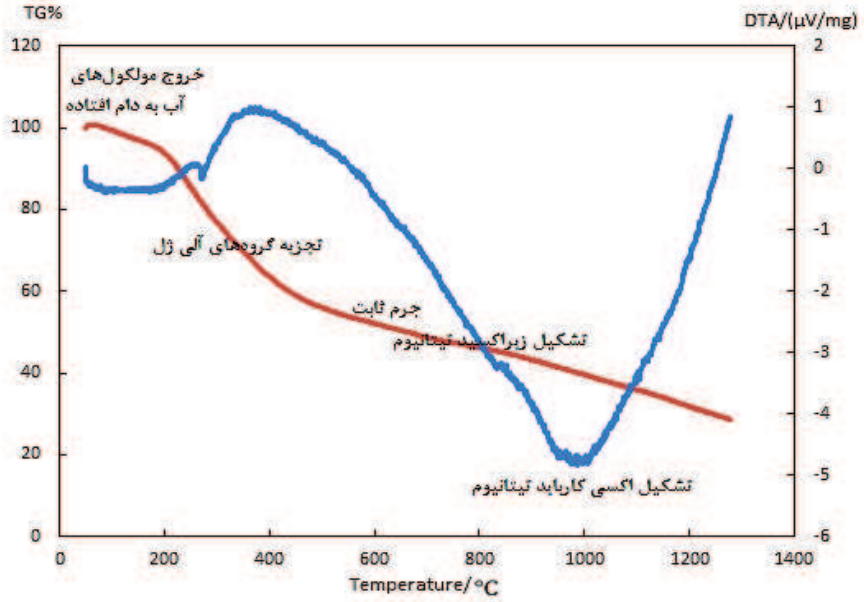
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ آنالیز TG و DTA ژل نمونه TS1 را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، اولین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی ۹۰°C-۱۷۵ رخ می‌دهد که ناشی از خروج مولکول‌های آب به دام افتاده است و حدود ۴٪ افت وزنی محاسبه شده است. دومین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۰۰°C-۴۰۰ است که تجزیه گروه‌های آلی ژل (OH، COOH، ...) رخ می‌دهد و در حدود ۳۰/۲۵٪ کاهش وزنی محاسبه شده است که با نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده توسط نجفی و همکارانش [۱۷] مطابقت دارد. با توجه به منحنی‌ها جرم سیستم در بازه دمایی ۵۰۰°C-۸۵۰ ثابت است. طبق منحنی DTA در دمای حدود ۸۵۰°C یک پیک گرماگیر مشاهده می‌شود که با توجه به دمای تشکیل زیراکسیدهای تیتانیا، مربوط به تشکیل Ti_4O_7 می‌باشد پس می‌توان نتیجه گرفت که در بالای ۸۵۰°C واکنش‌های احیای کربوترمال آغاز می‌شوند. در دمای حدود ۹۸۰°C

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

پیک گرماگیر مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل اکسی کارباید تیتانیوم است. با افزایش دما تا ۱۳۰۰°C کاهش وزن حدود ۱۶/۲۳٪ محاسبه شد که با نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده توسط پریس و همکارانش [۱۸] مطابقت دارد.



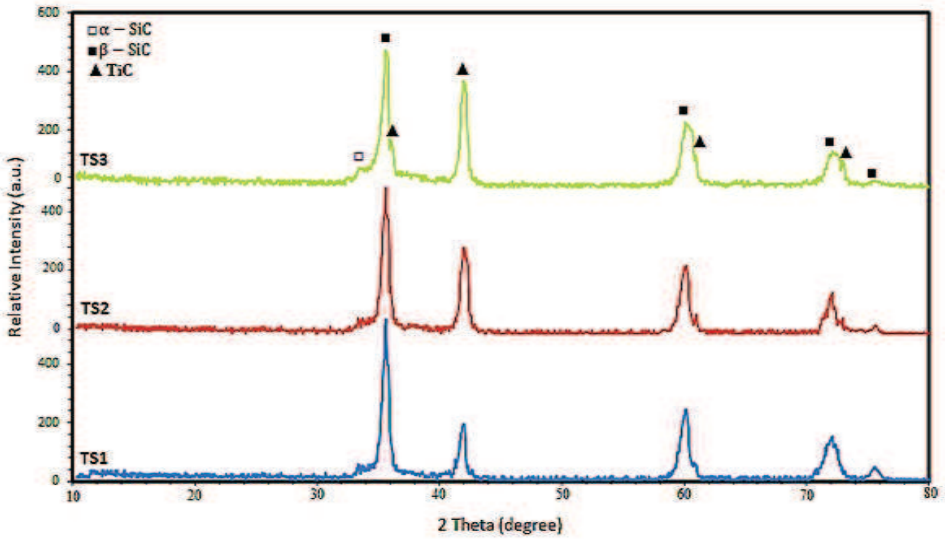
شکل ۱- منحنی DTA-TG نمونه TS1.

روند تحلیل حرارتی نمونه TS1 با نتایج بدست آمده توسط پریس و همکارانش [۱۹] کاملاً تطابق دارد. آن‌ها از الکوکسید تیتانیوم و ساکارز به روش سل ژل، کاربید تیتانیوم سنتز کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد در دماهای کمتر از ۱۰۰۰°C امکان تشکیل اکسی کاربید تیتانیوم و یا کاربید تیتانیوم وجود ندارد. در دمای ۸۰۰°C تیتانیا به صورت آناتاز است و با افزایش دما تا ۹۰۰°C، فاز Ti_4O_7 تشکیل می‌شود و به صورت همزمان وجود دارند. در دمای حدود ۱۰۰۰°C فاز اکسی کارباید تیتانیوم شناسایی شده است سپس با افزایش دما، مکانیزم احیای کربوترمال پیشرفت می‌کند و در انتها در دمای ۱۳۰۰°C کاربید تیتانیوم خالص حاصل شده است.

آنالیز فازی نمونه‌ها در شکل۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های TS1، TS2 و TS3 فاز غالب SiC است پیک اصلی این فاز در $2\theta\approx 35/6^{o}$ و فاز TiC در $2\theta\approx 41/9^{o}$ می‌باشد و فاز دیگری در الگوی پراش مشاهده نشد و نشان‌دهنده‌ی تکمیل احیای کربوترمال در دمای ۱۵۰۰°C و عدم وجود فازهایی نظیر SiO_2، TiO_2 و C است. براساس شکل ۲ با افزایش مقدار فاز TiC، شدت پیک‌های این فاز در زوایای $41/9^{o}$، $60/9^{o}$ و $72/96^{o}$ افزایش و با کاهش مقدار فاز SiC، شدت پیک‌ها در زوایای $35/6^{o}$، $60/1^{o}$، $72/1^{o}$ و $75/5^{o}$ کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که نزدیک به پیک دسته صفحات SiC{۱۱۱} بین زوایای 33^{o} و 35^{o}؛ پیک مربوط به چند ریختی‌های هگزاگونالی SiC که معمولاً به صورت α-SiC هستند، مشاهده می‌شود. پارامتر شبکه SiC

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

برابر ۴/۳۴۸۰ آنگستروم و پارامتر شبکه TiC برابر ۴/۳۲۸۰ آنگستروم است که باعث هم‌پوشانی برخی پیک‌های این دوفاز می‌شود. طبق انتظار، با تغییر نسبت Ti/Si، نسبت فازهای نهایی تغییر کرده‌اند [۲۰-۲۲].



شکل ۲- الگوی پراش نمونه‌ها با نسبت Ti/Si=۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ سنتز شده در دمای ۱۵۰۰°C تحت اتمسفر آرگون.

ریزساختار نمونه‌های TS1، TS2 و TS3 در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ تهیه شده در دمای ۱۵۰۰°C در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در ریزساختار نمونه‌ها، اندازه ذرات بیش از ۱۰۰ نانومتر است و ذرات آگلومره و درشت‌تری نیز وجود دارد. این ذرات درشت از ذرات نانومتری تشکیل شده‌اند. به دلیل دمای بالا (۱۵۰۰°C) امکان زینتر ذرات در نمونه TS1 فراهم شده است. ذرات بصورت شبه کروی[۱] هستند و آگلومراسیون بالایی در نمونه‌ها اتفاق افتاده است. گزارش شده است که به دلیل وجود سیلیکای مذاب بر روی ذرات کاربیدی؛ ممکن است عامل تفجوشی و اتصال ذرات به هم در دمای ۱۵۰۰°C باشد. وجود فاز مذابی مانند سیلیکا می‌تواند مکانیزم اصلی به هم پیوستگی و اجتماع ذرات در طی سنتز کربوترمال در گستره دمایی (۱۴۰۰-۱۵۰۰°C) باشد [۲۳ و ۲۴].

مکانیزم تشکیل کاربید سیلیسیم از طریق سل ژل، شامل واکنش بین سیلیکا و منبع کربن در دماهای نسبتاً بالاست. واکنش کلی احیای کربوترمال به صورت زیر است [۲۵]:

$$SiO_2(s) + 3C(s) \rightarrow SiC(s) + 2CO(g) \quad (۱)$$

واکنش‌های زیر نیز در حین احیای کربوترمال گزارش شده‌اند [۲۶]:

$$SiO_2(s) + C(s) \rightarrow SiO(g) + CO(g) \quad (۲)$$

$$SiO_2(s) + CO(g) \rightarrow SiO(g) + CO_2(g) \quad (۳)$$

$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) \quad (۴)$$

$$2C(s) + SiO(g) \rightarrow SiC(s) + CO(g) \quad (۵)$$

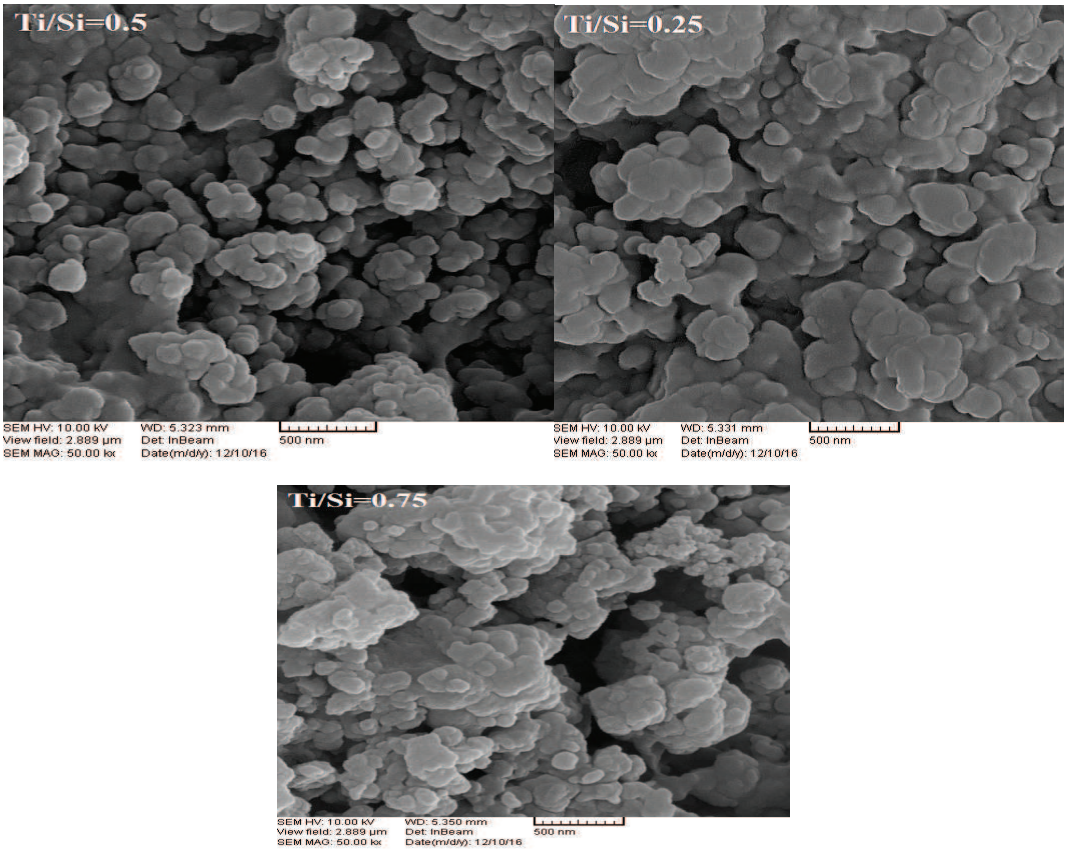
$$CO(g) + SiO(g) \rightarrow SiC(s) \quad (۶)$$

[۱] مورفولوژی نهایی محصول به تبعیت از شکل ذره کربن، شبه کروی می‌باشد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

واکنش SiO_2 از نقاطی که با کربن در تماس است تحت واکنش حالت جامد آغاز می‌شود و CO و SiO گازی آزاد می‌کند. واکنش بین CO و SiO_2 منجر به تشکیل SiO و CO_2 بیشتری می‌شود. دی اکسید کربن نیز مجدداً مطابق واکنش ۴ به CO تبدیل می‌شود. SiC از طریق واکنش مستقیم SiO در سطح ذرات کربن، وقتی که نقاط تماسی بین C/Si مصرف شد، تشکیل می‌شود و سیلیکون به شکل SiO خودش را به ذرات کربن می‌رساند. بنابراین ذرات SiC با مورفولوژی شبه کروی به تبعیت از ذرات کربن تولید می‌شوند [۲۶].



شکل ۳- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه‌ها با نسبت‌های Ti/Si=0/25,0/5,0/75.

در دماهای بالاتر، SiC از طریق SiO (g) و CO (g) تشکیل می‌شود. در این شرایط مورفولوژی محصول، متمایل به تشکیل ویسکر است. این واکنش از نظر ترمودینامیکی زمانی مطلوب است که فشار جزئی CO بیشتر از ۰/۰۲۷ مگاپاسکال و دما نیز بیشتر از ۱۳۰۰°C باشد [۲۷]. بنابراین می‌توان گفت، دلیل این تغییر در مورفولوژی، تغییر در مکانیسم واکنش است. در واقع در دمای بالا دو مکانیسم رشد هم‌زمان اثر می‌کند؛ ذرات شبه کروی در اثر واکنش گاز SiO و کربن جامد تشکیل می‌شوند و ویسکرهای SiC از طریق واکنش گاز SiO و گاز CO تولید می‌شوند.

براساس تحقیقات اِستورمز [۲۸]، وِی و همکارانشان [۲۹] جهت سنتز فاز TiC از منابع اکسیدی در حضور کربن، ابتدا

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

زیراکسیدهای[1] تیتانیوم طبق واکنش‌های زیر تشکیل شوند.

$$nTiO_2 + C \leftrightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO(n>4) \quad (۷$$

$$4Ti_nO_{2n-1} + (n-4)\,C \leftrightarrow nTi_4O_7 + (n-4)\,CO \quad (۸$$

$$(n>4)$$

$$3Ti_4O_7 + C \leftrightarrow 4Ti_3O_5 + CO \quad (۹$$

$$2Ti_3O_5 + C \leftrightarrow 3Ti_2O_3 + CO \quad (۱۰$$

$$Ti_2O_3 + (1+4x)C \leftrightarrow 2TiC_xO_{1-x} + \quad (۱۱$$

$$(1+2x)CO$$

$$Ti_2O_3 + C \leftrightarrow 2TiO + CO \quad (۱۲$$

$$TiC_xO_{1-x} + (2-2x)C \leftrightarrow TiC + (1-x)CO \quad (۱۳$$

$$TiO + C \leftrightarrow TiC + Co \quad (۱۴$$

به منظور سنتز فاز TiC با خلوص بالا، کربن موجود در ساختار بایستی به مقدار کافی وجود داشته باشد و همچنین محیط احیاء عاری از اکسیژن باشد؛ در این صورت زیراکسیدهای تیتانیوم احیاء و در نهایت فازهای TiO یا اکسی کارباید تیتانیوم تشکیل و در اثر واکنش این فازها با کربن، فاز TiC حاصل می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC با استفاده از روش سل ژل و احیای کربوترمال پودر ژل خشک شده حاوی سیلیکا و تیتانیا، سنتز شده است. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی ژل، نشان‌دهنده خروج و تجزیه گروه‌های آلی در محدوده دمایی ۲۰۰-۴۰۰ °C و کربونیزه شدن ساکارز در این محدوده دمایی است. در دمای ۱۵۰۰°C و تحت اتمسفر آرگون، نانو کامپوزیت SiC-TiC از واکنش سیلیکا ، تیتانیا و کربن تشکیل می‌گردد. اندازه ذرات بیش از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

[1].Suboxides

مراجع

[1] R. Sharma, D.V. Sridhara Rao, V.D. Vankar, " Growth of nanocrystalline β-silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique", Materials Letters, Vol 62, pp. 3174–3177, 2008.

[2] Hugh O, Pierson, "HANDBOOK OF REFRACTORY CARBIDES AND NITRIDES", NOYES PUBLICATIONS, 1996.

[۳] عبادزاده تورج، ابراهیمی محمد ابراهیم، ذریه سیدی سید مجید، "کاربیدها"، انتشارات دانش پویان جوان،۱۳۸۵.

[4] P.A Liu, Q.S Yang, A.Z Shui, H. Wang, X. Chen, L. Zeng, Y. Liu," Microwave synthesis of nano-titanium carbide", Advanced Materials Research, Vols 399-401, pp. 561-564, 2012.

[5] K. Kurumada, H. Nakabayashi, T. Murataki, M. Tanigaki," Structure and formation process of silica micro

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

particles and monolithic gels prepared by the sol-gel method", Physicochemical and Engineering Aspects, Vol 139, pp. 163–170, 1998.

[6] Brinker, Scherer, "Sol-Gel Science", Elsevier, 1990.

[7] Lj. CroviC, S. K. MilonjiC & S. P. Zec, "A Comparison of Sol-Gel Derived Silicon Carbide Powders from Saccharose and Activated Carbon", Ceramics International, Vol 21, pp. 27 l-276, 1995.

[8] V. RAMAN, O.P. BAHL, U. DHAWAN," Synthesis Of Silicon Carbide through the Sol Gel process from different precursors", Journal of Materials Science, Vol 30, pp.2686-2693, 1995.

[۹] ابوالحسن نجفی ،فرهاد گلستانی فرد ، حمیدرضا رضایی و ناصر احسانی، "سنتز و بررسی خواص پودر نانومتری سیلیکون کاربايد به روش سل ژل"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین درمهندسی مواد / سال پنجم / شماره سوم/ پاییز ۱۳۹۰.

[10] R. Koc and J. S. Folmer," Synthesis of Submicrometer Titanium Carbide Powders", Journal of the American Ceramic Society, Vol 80, pp.952–56,1997.

[11] Y.C. Woo, H.J. Kang, D J. Kim," Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO2", Journal of the American Ceramic Society, Vol 27, pp.719–722, 2007.

[12] S.T. Bae, H. Shin, H. S. Jung, and K. S.Hong, "Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles with a High Specific Surface Area from a TiO2 Core–Sucrose Shell Precursor", ", Journal of the American Ceramic Society, Vol 92, pp.2512–2516.2009.

[13] H.Y. SUN, X. KONG, W.SEN, G.Y. LIU and Z.YI, "Synthesis and characterization of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum", Advanced Materials Research, Vol. 1089,pp 147-151, 2015.

[14] X. Ren, Y. Liu, S. Chen, L. Hou, G. Wang, Y. Teng," The Synthesis of TiC Powders by Carbothermal Reduction Method in Vacuum", Advanced Materials Research, Vol 1064,pp 62-65, 2015.

[15] R. F. S. Lenza, W.L. Vasconcelos, "Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel", Materials Research, Vol. 5, No.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

4, pp.497-502, 2002.

[۱۶] احسان اولیائی، حسین عبدی زاده، شهرام رایگان، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی، "اثر pH سل اولیه بر مورفولوژی و اندازه ذرات نانو پودر کاربید سیلیکون (SiC) سنتز شده به روش سل ژل"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران.

[17] A. Najafi, F. Golestanifard, H. R. Rezaie, N. Ehsani," A study on sol–gel synthesis and characterization of SiC nano powder", J Sol-Gel Sci Technol, Vol 59, pp. 205–214, 2011.

[18] H. Preiss, L. M. Berger and D. Schultze, "Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19, pp.195–206, 1999.

[19] H.Preiss, L.-M. Berger and D. Schultze, "Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19, pp. 195-206, 1999.

[20] A.W. Weimer, K. J. Nilsen, G. A. Cochran, and R.P. Roach," Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Beta Silicon Carbide", AIChE Journal, Vol. 39, No. 3, 1993.

[21] C. Vix-Gutesrl and P. Ehrburger,"Effect of The Properties of a carbon .substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation", Carbon, Vol. 35, No. 10-11, pp. 1587-1592,1997.

[22] C. Vix-Guterl, B. McEnaney and P. Ehrburger," SiC Material Produced by Carbothermal Reduction of a Freeze Gel Silica-carbon Artefact", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19,pp. 427–432, 1999.

23- V.M. Kevorkijan, M.Komac, D.Kolar," Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO_2", Journal of materials Science, Vol 27, pp.2705-2712, 1992.

24- C. GRESKOVICH and J. H. ROSOLOWSKI, " Sintering of Covalent Solids", Journal of the American Ceramic Society, Vol59, pp. 336-343, 1976.

25- Hu, J., et al., "Synthesis of SiC-TiC composite powders by carbothermal reduction and their sintering behavior", Journal of Ceramic Processing Research, Vol 14, pp. 77-81, 2013.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]

26- Weimer, A.W, et al.," Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide", AIChE Journal, Vol39, pp.493-503, 1993.

27- Zheng, Y., et al., "Synthesis of a novel mesoporous silicon carbide with a thorn-ball-like shape", Scripta materialia, Vol55, pp. 883-886, 2006.

28- Storms, E.K.," The Refractory Carbides", Academic Press I N C. (London) L T D, Vol. 2, 1967.

29- Wei, S., Xu, Bao-Qiang, Bin, Y, Sun, Hong-Yan, Song, Jian-Xun, "Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol 21, pp. 185-190, 2011.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-18]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.4.4.7]