

سنتز و بررسی خواص نانوذرات TiB_2 تولید شده به روش سل-ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ابوالحسن نجفی^{۱*}، غلامرضا خلیج^۲، عیسی احمدی راد^۳

^۱استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

^۲دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

^۳کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

*najafi@iau-saveh.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، ذرات TiB_2 از طریق روش سل-ژل در ابعاد نانومتری سنتز شد. ابتدا سل در سیستم چهارجزئی آلکوکسید- کاربید بور- آب- الکل بر پایه فرایند شیمیایی سل ژل تحت شرایط اسیدی و در محدوده $pH=5$ آماده شد. تیتانیوم تتراایزو پروپوکساید و کاربید بور به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرایند هیدرولیز و تشکیل ژل و به دنبال عملیات حرارتی، محصول نانوپودر TiB_2 تهیه گردید. اثر پارامترهای pH و دما در فرایند سنتز این نانو پودرها مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی سازوکار تشکیل محصول در فرایند سل ژل از روش‌های آنالیز DLS ، زتامتر، $SEM-DTA/TG-XRD-FTIR$ استفاده گردید، نشان داده شد که با کنترل pH در محدوده ۵ ذرات پیش‌سازنده حاوی منابع Ti در اندازه‌های زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد. داده‌های $FTIR$ نشان داد که پودر تهیه شده در دمای $900^\circ C$ دارای پیوندهای حاوی بور و تیتانیوم بوده و در محدوده عدد موج‌های $1650-1100\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای حاوی کربن شناسایی گردیدند. آنالیز DTA نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات TiB_2 در محدوده $1380^\circ C$ تشکیل گردیده است. که در بررسی‌های الگوی پراش اشعه ایکس این مورد تایید گردید و با افزایش دما تا $1430^\circ C$ فاز کریستالی TiB_2 کامل شد. تصاویر ریزساختاری SEM نشان داد که ذرات TiB_2 سنتز شده در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر با دامنه توزیع باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ بهمن ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۴۵ تا صفحه ۵۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سنتز، دی‌بوراید، تیتانیوم،

سل-ژل، نانوذرات.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.10.3

:DOR

۱- مقدمه

اخیراً سرامیک‌های غیراکسیدی پیشرفته با خواص کاربردهای متنوع توسعه یافته اند [۱] که در این میان سرامیک TiB_2 به دلیل خواص منحصر به فردی که دارد دارای کاربردهای استارتژیک و خاص می‌باشد. TiB_2 دارای ساختار هگزاگونال و خواص بالقوه عالی است [۲]. این ماده

دارای نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب، ثبات حرارتی بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی خوب است [۳].

روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات گزارش شده است که در این میان می‌توان به روش‌های احیای کربوترمیک مخلوط اکسید بور و اکسید تیتانیوم، واکنش احتراقی در فاز



گازی $Na/TiCl_4/BCl_3$ ، روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، روش آلیاژسازی مکانیکی و سنتز خود احتراقی اشاره نمود [۷-۴].

روش‌های مورد اشاره، احتیاج به دمای بالا به همراه دوره طولانی حرارت‌دهی دارد. واکنش (۱) در بسیاری از رویکردهای مبتنی بر حرارت استفاده می‌شود.



واکنش فوق واکنشی به شدت گرماگیر بوده و مستلزم دمایی بالغ بر $1800^\circ C$ می‌باشد.

به دلیل محدودیت‌های بیان شده در روش‌های فوق، رویکرد به روش شیمیایی سل-ژل لازم و ضروری گردید. روش سل-ژل یکی از روش‌های شیمیایی می‌باشد که می‌تواند ساختاری در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ایجاد نماید [۲].

زرین‌پور و همکارانش [۱] مکانیزم سنتز خود احتراقی بوراید تیتانیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، مکانیزم واکنش سنتز خود احتراقی حجمی نانوذرات بوراید تیتانیوم و از مواد اولیه اکسید تیتانیوم و کاربید بور و احیاکننده منیزیم با استفاده از آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتو ایکس و مطالعات میکروسکوپی بررسی گردید.

در پژوهش دیگری که توسط آراد کمالی و همکارانش صورت پذیرفت؛ نانوذرات TiO_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد [۳]. سنتز ذرات TiB_2 می‌تواند به کمک احیای اکسید بور و تیتانیوم توسط منیزیم در دمای اتاق صورت پذیرد. واکنش توسط آسیاب مخلوط پودرهای اکسید بور و اکسید تیتانیوم توسط فلز منیزیم در دمای اتاق صورت گرفته که در شرایط مناسب واکنش تبدیل کمتر از ۲ ساعت انجام می‌پذیرد. پیشرفت واکنش در زمان‌های مختلف

آسیاب توسط تفرق اشعه‌ی ایکس انجام پذیرفت آنالیز تفرق اشعه ایکس وجود ترکیبات TiB_2 و MgO را اثبات نمود. در این روش ذرات TiB_2 نهایی با اندازه ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر تهیه شدند.

صبوری و همکاران، پودر کامپوزیتی TiB_2 و کاربید بور را از روش شیمیایی سل ژل سنتز و مورد بررسی قرار دادند [۴]. مواد اولیه شامل کاربید بور، آلکوکسید تیتانیوم، تتراایزو پروپوکساید و آب به عنوان عامل هیدرولیزکننده است. با انجام واکنش هیدرولیز، تتراایزوپروپوکساید تیتانیوم توسط آب به فاز آمورف $Ti(OH)_4$ تبدیل می‌شود که این ماده در دمای بیش از $100^\circ C$ به اکسید تیتانیوم تبدیل می‌شود. پودر حاصل شده با استفاده از روش‌های تفرق اشعه‌ی ایکس و آنالیز حرارتی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. حداقل دما جهت شروع واکنش مابین کاربید بور و اکسید تیتانیوم برابر $650^\circ C$ بود. که در این دما به مدت یک ساعت واکنش مذکور به صورت ناقص انجام می‌شود. با افزایش دما تا $850^\circ C$ شدت پیک مربوط به فاز TiB_2 افزایش یافته و از شدت پیک فاز اکسید تیتانیوم کاسته می‌شود. با افزایش زمان از یک به سه ساعت اندازه ذرات رشد زیادی یافته و واکنش تبدیل TiO_2 به TiB_2 نیز کامل می‌شود. با بررسی پیشرفت واکنش در دماهای مختلف و در زمان‌های از یک تا سه ساعت مشخص شد که شرایط بهینه لازم جهت پیشرفت و تکمیل واکنش زمان دو ساعت در کمینه دمایی $650^\circ C$ می‌باشد [۱۰-۸].

در این پژوهش به بررسی سنتز نانوذرات TiB_2 با استفاده از مواد پیش‌سازنده آلکوکسیدی به روش سل-ژل می‌پردازد که یک ایده نو و جدید در حوزه سنتز ذرات نانوبوریدی می‌باشد.



سازنده Ti در الکل حل شود سپس ۳۰ ml آب به آرامی به محلول اضافه گردید. محلول تحت سیستم برگشت‌پذیر توسط همزن مغناطیسی کاملاً هموژن و یکنواخت گردید. در ادامه با کامل شدن واکنش‌های هیدرولیز، ذرات $Ti(OH)_2$ در داخل سل مطابق واکنش (۲) تشکیل شدند. سپس در ادامه نانوذرات کاربید بور به نسبت مولی ۲ به ۱ به محلول حاوی ذرات $Ti(OH)_2$ اضافه گردید.

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4C_3H_7OH \quad (2)$$
هریک از فرایندهای انحلال به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت متوسط ۳۰۰ دور بر دقیقه و در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت تحت سیستم برگشت‌پذیر نگه داشته شده تا محلول واکنشی همگنی مورد تهیه قرار گیرد. با حرارت‌دهی سل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، سل به ژل تبدیل شد. ژل به دست آمده در دمای $100^\circ C$ تحت اتمسفر کنترل شده خشک گردید. برای تکمیل واکنش و تهیه ذرات TiB_2 پودر خام در ظروف بوتله‌ای گرافیتی در سیکل‌های حرارتی $900-1200^\circ C$ با نرخ حرارتی $10^\circ C/min$ قرار گرفتند.

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

برای مشخصه‌یابی فازی و تعیین اندازه کریستالیت‌های ذرات سنتز شده از تکنیک تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD - PHILIPS - PW1800) استفاده شد. به منظور شناسایی محدوده دمایی استحاله‌های فازی پودر سنتز شده در حین حرارت‌دهی از روش آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی (DTA/TG) استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این آزمایش از نوع PCSTA 409 ساخت شرکت NETSCH کشور آلمان می‌باشد.

تکنیک سل ژل در سنتز این نانوذرات به کاهش اندازه آن‌ها در مقایسه با روش‌های رایج کمک بیش‌تری می‌کند. این روش یکنواختی شیمیایی و خلوص را بیش‌تر کرده و مشکلات افزایش دمای فرایندهای مشابه را ندارد. بنابراین استفاده از روش شیمیایی سل - ژل به عنوان یک روش پیشرفته جهت رسیدن به محصول با خواص مهندسی بالا که درپچه جدید و نو در حوزه سنتز نانو مواد است، مطرح می‌باشد و همین‌طور با درک عمیق از پارامترهای سنتز و تاثیر آن‌ها بر خواص نهایی محصول در سیستم شیمیایی سل - ژل می‌توان به مکانیزم‌های جدید و فن‌آوری‌های نو دست یافت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد آغازگر برای سنتز نانوذرات TiB_2 به روش سل - ژل به شرح زیر تهیه گردیدند:

۱- تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید^۱ $(Ti[OCH(CH_3)_2]_4)$ تهیه شده از شرکت Alpha Aesar با خلوص ۹۷ درصد

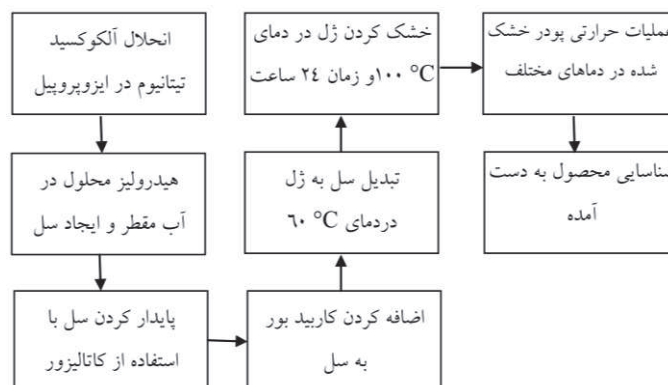
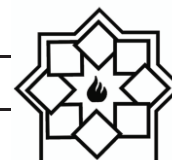
۲- آب مقطر دوبار تقطیر شده تهیه شده از شرکت ایرفا

۳- ایزوپروپیل الکل^۲ (C_3H_7OH) با خلوص ۹۹ درصد تهیه شده از شرکت ایرفا

شکل ۱ فلوجارت مراحل انجام کار را نشان می‌دهد همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، ابتدا ۸۰ ml محلول تیتانیوم تترا ایزوپروپیل پروپوکساید به ۱۰۰ ml محلول ایزوپروپیل الکل اضافه شد و به مدت ۱ ساعت زمان داده شد تا کاملاً پیش

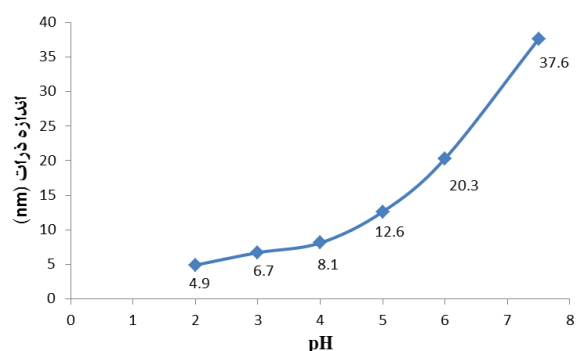
^۱ Titanium tetra iso propoxide

^۲ Iso propyl alcohol



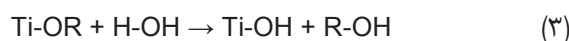
شکل ۱- فلوچارت مسیر بر پایه سل ژل در سنتز نانوذرات TiB_2

دهد که با آزمایش DLS انجام شده است.



شکل ۲- اثر pH بر اندازه ذرات داخل سل

همان طور که ملاحظه می شود در شرایط اسیدی و در pH های پایین اندازه ذرات ریزتر هستند، زیرا در این محدوده از pH غلظت یون های OH^- بسیار پایین است و طبق واکنش (۳) ذرات جامد هیدروکسید کمتر تشکیل می شود. اما در pH های بالا، غلظت یون های OH^- افزایش یافته و در حین تشکیل ذرات، عملیات رشد همزمان اتفاق می افتد و اندازه ذرات درشت تر می گردد.



شکل ۳ نتایج توزیع حجمی ذرات پودر که توسط پراکنش دینامیک نور به دست آمده است را نشان می دهد.

سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^\circ C/min$ است. جهت بررسی تصاویر ریزساختار و مورفولوژی ذرات سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA\\TESCAN مدل XMU با ولتاژ ۲۰ تا ۲۵ کیلوولت استفاده گردید. نوع پیوندهای سطحی ذرات سنتز شده از طریق طیف آزمون مادون قرمز (FT-IR) (SHIMADZU) (8400S) تعیین شد. برای بررسی اندازه ذرات و یا آگلومره های احتمالی در محلول از پراش نوری دینامیک (DLS) استفاده شد. این روش توزیع اندازه و میانگین اندازه ذرات را براساس شعاع هیدرودینامیک مشخص می کند. برای این کار از دستگاه (Malvern DTS, ver4.20) استفاده گردید. به منظور اندازه گیری بار سطحی و در نهایت پایداری ذرات و منومرهای تشکیل شده داخل محلول از آزمایش اندازه گیری پتانسیل سطحی (شارژ سطحی) استفاده شد. بدین منظور از دستگاه (Malvern DTS) استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

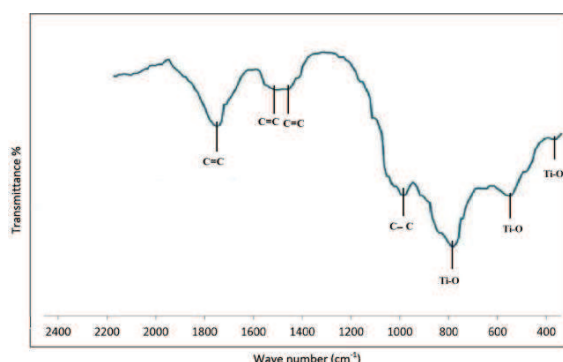
۳-۱- بررسی اندازه ذرات داخل سل در Ph های مختلف

شکل ۲ تغییرات اندازه ذرات را با pH در داخل سل نشان می



۳-۳- آنالیز داده‌های FT-IR

در شکل ۵ آنالیز مادون قرمز نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد که دارای مقادیر قابل توجهی از افزایش میزان بنیان‌های تیتانیوم و بور هستند نشان داده شده است.



شکل ۵- داده‌های مادون قرمز نمونه دارای مقادیر متفاوت از

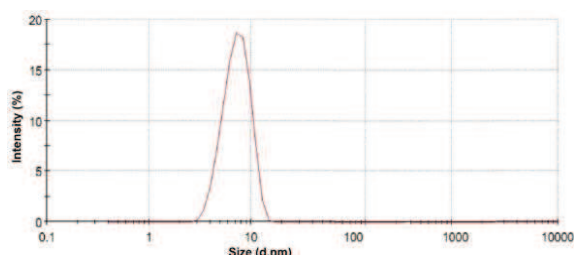
بنیان‌های بور و تیتانیوم در کنار دمای زینتر مختلف با $\text{pH}=5$

براساس ارزیابی‌های مبتنی بر FT-IR نشان داده شده است (برای نمونه‌ی عملیات حرارتی شده ۹۰۰) که با پیک‌های مشخصه پیوندها شارپ و برجسته‌تر می‌شود.

نتایج این اسپکتروسکوپی نشان می‌دهد که پیک‌های در عددهای موج 400 ، 500 و 800 در ارتباط با پیوند Ti-O در ساختار مشاهده می‌شود.

وجود باندهای آمورفی که در طیف عددهای موج 1112 ، 1300 ، 1460 و 1650 مشاهده می‌شود متاثر از وجود باندهای کربنی با بنیان‌های تیتانیوم و بور مشاهده می‌شود. در حقیقت اثر دمای عملیات حرارتی منجر به نفوذ واکنش‌گرها شده و با افزایش نفوذ و تکمیل واکنش‌ها متعاقبا وجود پیوندهای تیتانیوم و بور در ساختار مشاهده می‌شود.

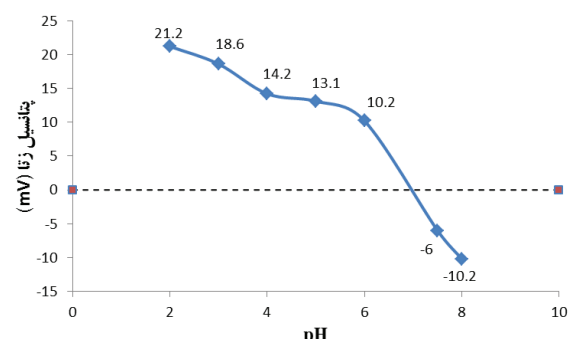
همان‌طور که ملاحظه می‌گردد اولاً توزیع اندازه ذرات در محدوده‌ی باریک و یکنواخت می‌باشد. ثانياً اندازه ذرات در زیر ۱۰ نانومتر تعیین می‌گردد.



شکل ۳- میانگین اندازه ذرات داخل سل در $\text{PH}=5$

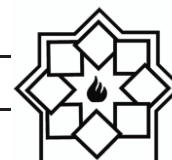
۳-۲- بررسی پایداری ذرات داخل سل در pH های مختلف

شکل ۴ اندازه pH بر پتانسیل زتای سل حاوی ذرات پیش سازنده را نشان می‌دهد.



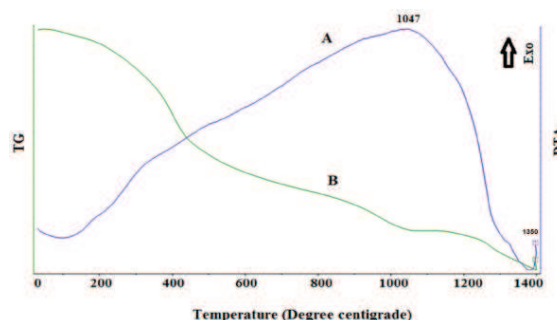
شکل ۴- اثر pH بر پتانسیل زتای سل حاوی ذرات پیش‌سازنده

داده‌های پتانسیل زتا نشان می‌دهد که ذرات داخل سل یک شرایط تقریباً پایداری دارند و احتمال اتصال آن‌ها در داخل سل به صورت محدود می‌باشد که این عدد در pH های پایین بیش‌تر است و همین‌طور ملاحظه می‌شود که با افزایش pH میزان پتانسیل زتا کمتر می‌گردد و ذرات ناپایدارتر می‌شوند.



۳-۴- ارزیابی‌های آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی

شکل ۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی (A)، و تغییرات وزنی (B) را برای ژل نهایی تهیه شده، در دماهای مختلف، نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است تغییراتی در شیب و روند نمودارهای شکل ۶ مشاهده می‌شود که هر یک از این تغییرات نشان‌دهنده‌ی استحاله‌های فازی فیزیکی یا شیمیایی ژل TiB_2 در دماهای مختلف می‌باشد.



شکل ۶- منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی نمونه در دماهای مختلف مربوط به ژل نهایی

همان‌طور که مشاهده می‌شود در محدوده دمایی $100^{\circ}C$ یک پیک گرماگیر در منحنی آنالیز حرارتی افتراقی (A) وجود دارد. چنانچه پیش‌تر ذکر شد، در ساختار ژل ایجاد شده شبکه‌ای اسکلت مانند وجود دارند که در لابلای آن‌ها مولکول‌های آب می‌توانند محبوس شده و حتی باندهای مولکولی ضعیف سطحی ایجاد کنند. پیک در دمای تقریبی $100^{\circ}C$ را می‌توان به فرآیند گرماگیر تبخیر آب از لابلای ساختار اسکلتی ژل مرتبط دانست. بر روی منحنی (A) یک پیک گرماگیر کوچک در محدوده‌های دمایی $350-250$ وجود دارد که مربوط به زدودن پیوند هیدروکسید براساس معادله (۴) می‌باشد:



در دمای $1047^{\circ}C$ استحاله‌های فیزیکی و گرمازای اکسید تیتانیوم شامل کریستالیزاسیون و تغییرات آلوتروپی به صورت کامل خاتمه می‌یابد و از این دما به بعد فاز پایدار روتایل فاز مرجع می‌باشد. همچنین از روی منحنی (A) و در دمای $1350^{\circ}C$ استحاله‌ی گرماگیر مشاهده می‌شود که بیانگر واکنش بین اکسید تیتانیوم و کاربید بور موجود می‌باشد و نشان می‌دهد فاز دیبوراید تیتانیوم ایجاد گردیده است. از این دما به بعد فاز مرجع، فاز دیبوراید تیتانیوم می‌باشد. براساس نتایج به‌دست آمده و تحلیل‌های صورت گرفته از شکل ۶ به راحتی می‌توان دمای مناسب برای کریستالیزاسیون، تغییرات آلوتروپی و تشکیل دیبوراید تیتانیوم را شناخت. که با توجه شکل می‌توان نتیجه گرفت که دمای کریستاله شدن این ذرات پودری شکل در حدود $1380^{\circ}C$ می‌باشد که پیک گرمازای این نمودار موید این موضوع است. جدول ۱ خلاصه ای از روند تشکیل فاز کریستالین TiB_2 را نشان می‌دهد.

جدول ۱- دماهای استحاله‌ی فازی نمونه‌ی ژل تهیه‌شده

شماره	دما ($^{\circ}C$)	نوع استحاله
۱	۱۰۰	تبخیر آب
۲	$350-250$	از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل و تبدیل آن‌ها
۳	1047	ایجاد ترکیبات بین پیوندی بور، Ti و C به اکسید
۴	≈ 1350	تولید دیبوراید تیتانیوم آمورف
۵	≈ 1380	تولید TiB_2 کریستالین

۳-۵- آنالیز اشعه ایکس پودرهای سنتز شده

شکل ۷ الگوی XRD ژل عملیات حرارتی شده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. الگوی A در شکل ۷ نمونه‌ی عملیات



شده در دمای 1420°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است جوانه‌های کریستاله شده TiB_2 رشد یافته و تکمیل شده است.

با استفاده از معادله شرر^۱ و نرم افزار Expert، اندازه‌ی کریستالیت‌های پودر محاسبه گردید. معادله‌ی (۵) توسط شرر برای محاسبه‌ی اندازه‌ی کریستالیت‌ها معرفی گردید.

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (5)$$

در معادله بالا، D اندازه کریستالیت، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، λ طول موج پرتو X تابشی و θ_B زاویه‌ی براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. جدول ۲ مقدار اندازه‌ی کریستالیت را برای نمونه‌های شکل ۷ نشان می‌دهد.

افزایش اندازه‌ی کریستالیت با افزایش دمای عملیات حرارتی را می‌توان با استناد بر نتایج جدول ۲، مشاهده نمود.

جدول ۲- اندازه‌ی کریستالیت دی‌بوراید تیتانیوم برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف

ردیف	دمای عملیات حرارتی ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه‌ی کریستالیت (nm)
۱	۱۳۸۰	۸/۲
۲	۱۴۲۰	۱۲/۱

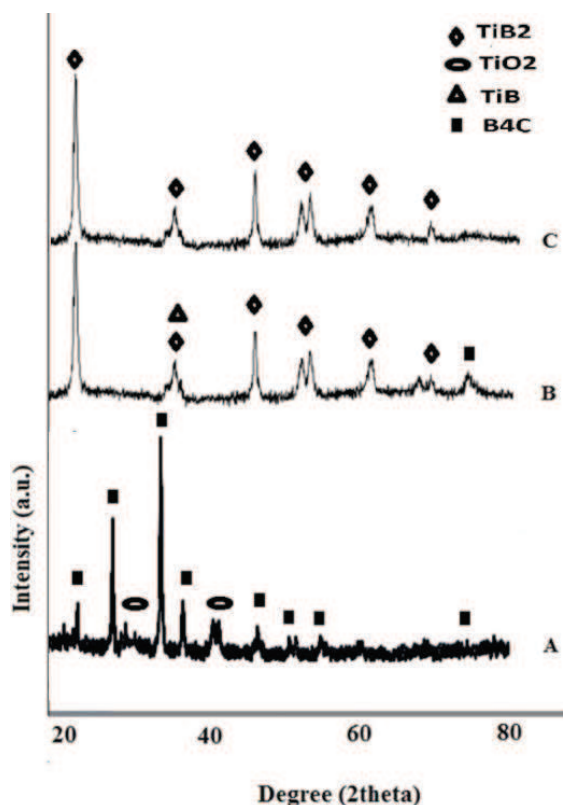
۳-۶- آنالیز پراکنش دینامیک نور^۲ (DLS)

اندازه‌ی ذرات پودر با استفاده از روش پراکنش دینامیک نور محاسبه گردید. در این روش مقادیر اندازه و نحوه توزیع دانه های پودر، پتانسیل زتا و وزن مولکولی پودر قابل محاسبه

^۱ Scherrer

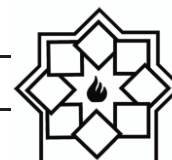
^۲ Dynamic Light Scattering

حرارتی شده در دمای 1200°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، علاوه بر پیک‌های اصلی مربوط به فاز B_4C رومبوهدرال (JCPDS No. 350798)، پیک‌های TiO_2 کریستالین مشاهده می‌گردد.



شکل ۷- الگوی XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای (A) 1200°C ، (B) 1380°C و (C) 1420°C

بررسی الگوی پراش اشعه X در این دما نشان می‌دهد که ذرات پیش‌سازنده حاوی Ti همچنان آمورف می‌باشند. الگوی B شکل ۷ نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای 1380°C را نشان می‌دهد. با افزایش دما، پیوندهای پیش سازنده حاوی Ti شکسته شده و مجموعه پیوندهای کاملی مابین بنیان‌های بور و تیتانیوم در تشکیل دی‌بوراید تیتانیوم شکل می‌گیرد. الگوی C شکل ۷ نمونه‌ی عملیات حرارتی



همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده می‌باشد اولاً میانگین اندازه ذرات TiB_2 سنتز شده در دمای $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت کمتر از ۳۰ نانومتر می‌باشد و ثانیاً توزیع اندازه این ذرات در محدوده باریک و کاملاً یکنواخت با مورفولوژی یکسان و تقریباً کروی می‌باشند.

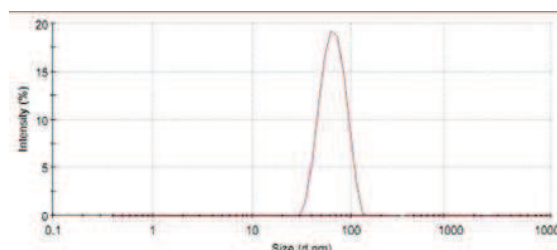
۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج حاصل از آزمایش DLS نشان داد که ذرات حاوی Ti در داخل سل $pH=5$ در محدوده زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد.

۲- آنالیز FTIR از پودر عملیات حرارتی شده در دمای $900^\circ C$ نشان داد که پیوندهای حاوی Ti-B در محدوده عدد موج $165-1100\text{ cm}^{-1}$ شناسایی گردید.

۳- نتایج DTA نشان داد که جوانه‌های ذرات پودری TiB_2 در محدوده دمای $1380^\circ C$ تشکیل و در دمای $1420^\circ C$ رشد و تکمیل می‌گردند و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشند.

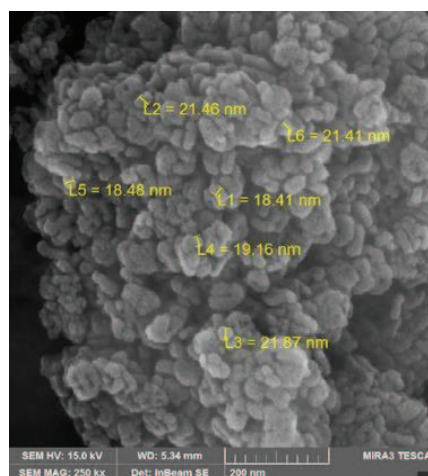
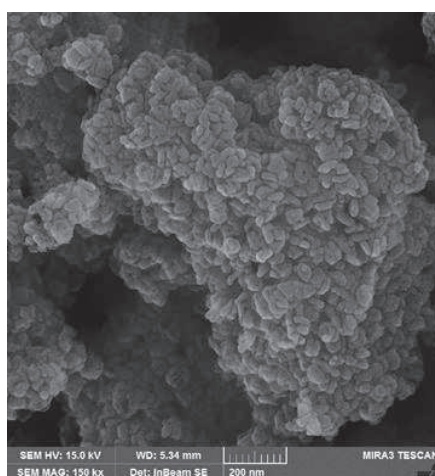
می‌باشد که در این بخش تنها اندازه و نحوه توزیع پودر مدنظر خواهد بود. شکل ۸ نتایج توزیع اندازه پودر به روش پراکنش دینامیک نور را برای پودر سنتز شده TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$ نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است، میانگین اندازه ذرات پودر زیر ۱۰۰ nm می‌باشد و پراکندگی ذرات در محدوده باریکی اتفاق افتاده است.



شکل ۸- توزیع اندازه پودر TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$

۳-۷- بررسی‌های ریزساختاری

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات TiB_2 را در دمای سنتز $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد. همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات TiB_2 در دمای سنتز $1420^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت



- [7] S. Song, T. Zhang, C. Xie, J. Zhou, R. Li, Q. Zhen, "Growth behavior of TiB_2 hexagonal plates prepared via a molten-salt-mediated carbothermal reduction", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 103, pp. 719-723, 2020.
- [8] N.S. Karthiselva, B.S. Murty, Srinivasa R. Bakshi, "Low temperature synthesis of dense TiB_2 compacts by reaction spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 48, pp. 201-210, 2015.
- [9] B. Huang, S. Chen, Zh. Yao, M. Zhang, Y. Jing, B. Li, W. Xiong, "Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling", *Powder Technology*, Vol. 75, pp. 69-76, 2015.
- [10] B. N. Tabrizi, T. Adhami, R. E. Kahrizsangi, "Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 7345-7354, 2014.

۴- نتایج XRD نشان داد که با افزایش دمای سنتز (از دمای $1380^{\circ}C$ به دمای $1420^{\circ}C$) جوانه‌های اولیه TiB_2 رشد کرده و کریستالیزاسیون آن‌ها کامل‌تر می‌شوند.

۵- تصاویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که ذرات پودری TiB_2 دارای مورفولوژی یکنواخت و متحدالشکل هستند و اندازه آن‌ها در 100 نانومتری می‌باشد.

مراجع

- [1] H. Zarrinpour, S. Firoozi, V. Milani, "Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride", *Ceramics International*, Vol. 42(9), pp. 11217-11223, 2016.
- [2] A. Rabiezadeh, A. Ataie, A.M. Hadian, "Sintering of Al_2O_3 - TiB_2 nanocomposite derived from milling assisted sol-gel method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, pp. 58-64, 2012.
- [3] A. Kamali, M. Boolurian and, "Mechanical routs in TiB_2 synthesis", scientific student congress of material and metallurgy, pp. 642-47, 2010.
- [4] Z. Sabouri, H. Abdizadeh. H. Baharvandi., "Characterirzation of Barium Titanate-bore carbide ceramic nanocomposite films by a sole-gel process", 6th Iranian ceramic congress, pp. 1-14, 2008.
- [5] Z. Fu, R. Koc, "Sintering properties of TiB_2 synthesized from carbon coated precursors", *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI*, pp. 171-182, 2017.
- [6] V. Moradi, L. Nikzad, I. Mobasherpour, M. Razavi, "Low temperature synthesis of Titanium diboride by carbothermal method", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 19421-19426, 2018.

Synthesis and Properties Evaluation of TiB_2 Nanoparticles Produced by Sol-Gel Method

Abolhassan Najafi*, Gholamreza Khalaj, Eisa Ahmadi Rad

Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* najafi@iau-saveh.ac.ir

Abstract: In this study, TiB_2 particles were synthesized by sol-gel method in nanometer size. First, the sol was prepared in a four-component system of alkoxide -boron carbide-water-alcohol based on the sol-gel chemical process under acidic conditions at pH=5. Titanium tetra-isopropoxide and boron carbide were used as raw materials. After hydrolysis and gel formation followed by heat treatment, TiB_2 nanopowder product was prepared. The effect of pH and temperature parameters on the synthesis process of these nanopowders was investigated. To evaluate the mechanism of product formation in the sol-gel process DLS, Zetameter, SEM-DTA/TG-XRD-FTIR analysis methods were used. It was shown that by controlling the pH in the range of 5, precursor particles containing Ti sources was below 10 nm. The FTIR data showed that the powder prepared at 900°C had boron and titanium bonds and detected carbon bonds in the range of 1100- 1650 cm^{-1} . DTA analysis showed that the early nuclei of TiB_2 particles formed in the range of 1380°C. This was confirmed by X-ray diffraction studies and was completed by increasing the temperature to 1430°C in TiB_2 crystalline phase. SEM microscopy images showed that the synthesized TiB_2 particles were in the range below 100 nm with a narrow and uniform distribution amplitude.

Keywords: Synthesis, Titanium diboride, Sol-gel, Nanoparticles.