

# تهیه پودر کاربید تنگستن نانوساختاری و مطالعه مشخصات آن در حین کربوریزاسیون

مرتضی مغربی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشکده فنی - دانشگاه تهران

عباسعلی خدادادی

استادیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی - دانشگاه تهران

رویا آقابابازاده

پژوهشکده صنایع رنگ ایران

محمد مهدی اکبرنژاد

واحد کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۲/۹/۱۵، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۳/۹/۲۸، تاریخ تصویب ۸۳/۱۱/۲۴)

## چکیده

پودر کاربید تنگستن نانوساختاری یکی از محصولات جدید نانوفناوری بوده و به دلیل خواص استثنایی خود به عنوان جایگزین پلاتین در واکنش‌های مختلف مطرح شده است. در این تحقیق اثر دما و نرخ افزایش دما روی مشخصات و تغییرات فازی کاربید تنگستن نانوساختاری حاصل از سنتز پاراتنگستات آمونیوم بررسی شده است. نمونه‌های پاراتنگستات آمونیوم با شیب حرارتی  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و  $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت جریان  $20\%$  متان در هیدروژن حرارت داده شدند. نمونه‌ها در فواصل دمایی مشخص بیرون آورده شده و مورد آزمایش‌های توزین، تعیین چگالی، تعیین سطح ویژه (BET)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفتند. نتایج حاکی از مرحله مهم تشکیل فاز W و افزایش ناگهانی سطح ویژه در حدود  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  است. در دماهای بالاتر با تبدیل تدریجی W به  $W_2C$  و بعد از آن WC تغییر چندانی در سطح ویژه ایجاد نمی‌شود. تشکیل رسوب کربن آمورف به علت متاناسیون حداقلی را در حول و حوش  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. نرخ افزایش دمای  $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  نسبت به  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به جز در دماهای  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  تأثیر چندانی بر نانوساختار محصولات ندارد، اما میکروساختار آنها را دستخوش تغییرات کمتری می‌کند.

**واژه های کلیدی:** کاربید تنگستن نانوساختاری، پاراتنگستات آمونیوم، کربوریزاسیون

## مقدمه

نیترورژن [۶،۷] و انواع واکنش‌های بازآرایی آلکان‌ها [۸،۹] مورد نظر محققین مختلف بوده‌اند. تشابه کاتالیستی با فلزات خانواده پلاتین نیز بر اهمیت آنها افزوده است [۱۰،۱۱].

فرایند تولید کربوترمال کاربیدها به دلیل ترکیب نامشخص و غیرقابل کنترل، سطح ویژه اندک و آلودگی اکسیدی و کربنی برای کاربردهای کاتالیستی مناسب نمی‌باشد [۱۲]. در این میان فرآیند گاز-جامد "واکنش با برنامه دمایی" (TPR)<sup>۲</sup> مورد توجه قرار گرفته است. این روش

کاربیدها، مخصوصاً کاربید فلزات واسطه، دارای خواص ارزشمندی همچون دمای ذوب و سختی زیاد، مقاومت شیمیایی بالا، رسانایی الکتریکی و حرارتی در حدیک فلز و خواص گوناگونی چون ابررسانایی در دماهای نسبتاً بالا و خواص نشری<sup>۱</sup> عالی بوده و برای کاربردهای مختلف در حال بررسی است [۱].

اکثر کاربیدهای فلزات واسطه مخصوصاً WC به علت کاربردهای کاتالیستی گوناگون، همچون تبدیل متان به گاز سنتز [۲،۳]، دهاالوژناسیون [۴، ۵]، تجزیه اکسیدهای

در این تحقیق اثر متغیرهای مختلف به خصوص دما و نرخ افزایش دما بر ترکیب و ساختار کاربید تنگستن مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین پاراتنگستات آمونیوم به عنوان پیش‌ماده در سنتز کاربید تنگستن مورد استفاده قرار گرفته است.

### شرح کارهای تجربی

ماده اولیه پارا تنگستات آمونیوم از شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹۹٪ و کپسول‌های گاز اکسیژن، هیدروژن، متان و هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت رهام تهران خریداری شدند. دستگاه کربوریزاسیون شامل یک تابلوی ورودی گازهاست، که پس از اندازه‌گیری دبی گازها آنها را به یک ستون مخلوط‌کننده و سپس رآکتور کوارتز هدایت می‌کند. رآکتور درون یک کوره افقی مجهز به کنترل‌کننده دما قرار دارد.

پاراتنگستات آمونیوم به میزان ۱/۳۰۰۰g در بوتله‌های سرامیکی قرار گرفته، بعد از انتقال به داخل رآکتور از دمای محیط تا حدود ۲۰۰°C در محیط هلیوم حرارت داده می‌شد. سپس نمونه‌ها از این دما تا دمای نهایی با شیب ۱°C/min یا ۰/۳۳ در جریان مخلوط گازی ۲۰٪ متان در هیدروژن با دبی ۵۰۰ ml/min احیا و یا کربوریزه شدند. نمونه‌های مختلف در دماهای نهایی متفاوتی بین ۳۵۰ تا ۹۵۰°C مورد آزمایش قرار گرفتند.

پس از رسیدن به دمای نهایی، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در این دما نگهداشته شده، آنگاه کوره خاموش و جریان گاز هلیوم جهت تخلیه سیستم و خنک‌سازی آن با دبی ۴۹۵ ml/min برقرار گردید. پس از افت دما تا حدود ۳۰۰°C، جریان اکسیژن با دبی ۵ ml/min (۱٪ حجمی) با جریان هلیوم مخلوط شده و جهت "غیرفعال‌سازی سطحی"<sup>۵</sup> به مدت ۱۲ ساعت وارد رآکتور شد [۱۴]. نمونه‌ها بعد از خارج شدن از رآکتور توزین و توسط آزمایشهای SEM، XRD و BET و تعیین چگالی مورد بررسی قرار گرفتند.

### تعیین مشخصات

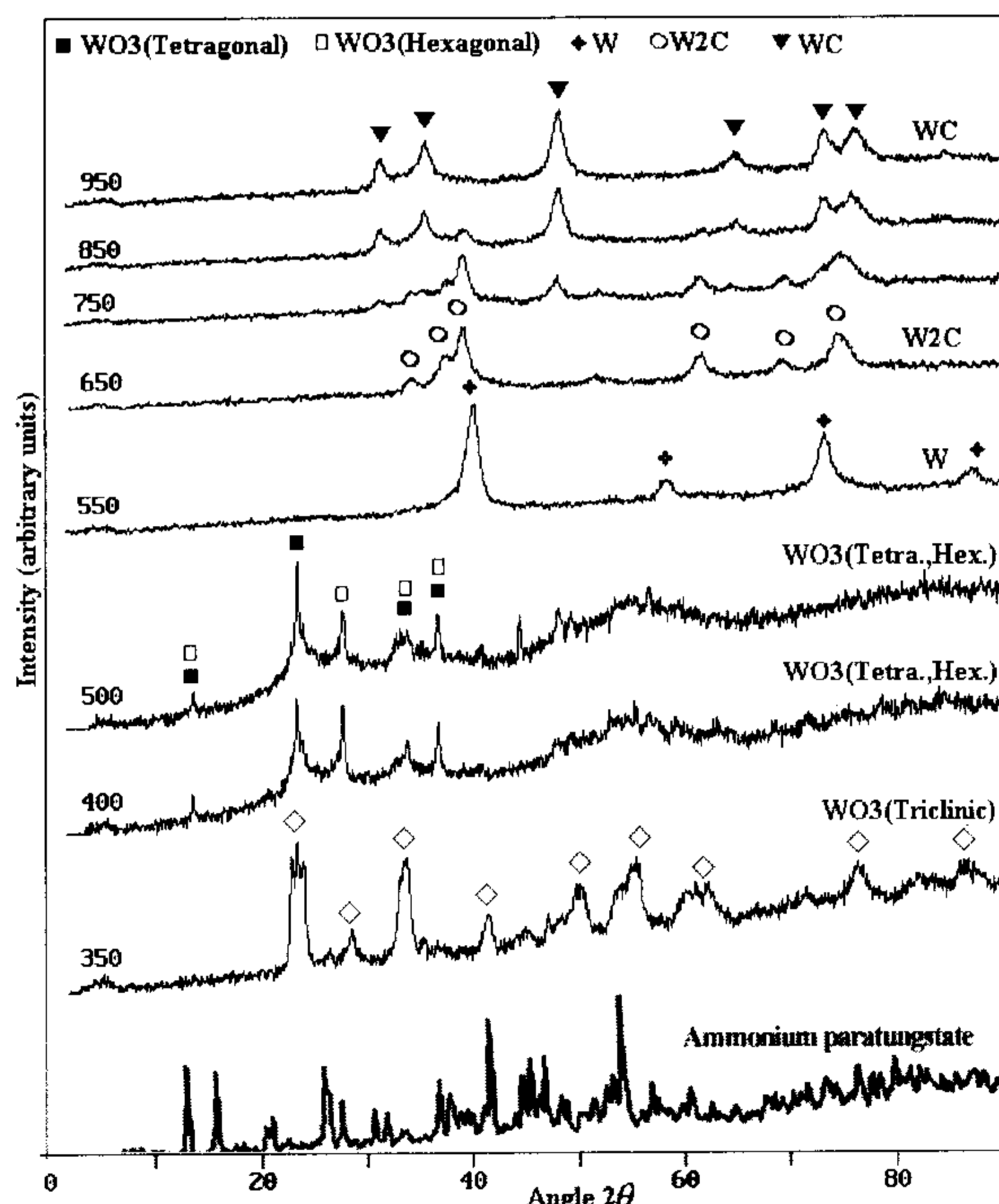
نمونه‌ها با دستگاه XRD فیلپس با لامپ CuK $\alpha$  ( $\lambda=1/54\text{\AA}$ ) مورد بررسی قرار گرفتند. اندازه متوسط بلورهای فازهای شناسایی شده در نمونه‌ها بر اساس رابطه

توسط لوی و بودارت [۱۱] مورد کاوش قرار گرفته است. برای تهیه کاربیدهای با سطح ویژه زیاد مورد استفاده وسیعی قرار گرفته است. خصوصیات کاربیدهای حاصل از روش TPR به شرایط سنتز بسیار وابسته است [۱۳]. مهمترین متغیرهای سنتز زمان اقامت، حجم نمونه، دما، نرخ افزایش دما<sup>۳</sup> و نسبت استوکیومتری H/C می‌باشند. دبی‌های بالای گاز به علت دفع بخار آب و دیگر مواد فرار دخیل در هم‌جوشی<sup>۴</sup> هیدروترمال، باعث افزایش سطح ویژه می‌شود. در عین حال شیب‌های حرارت‌دهی کمتر امکان انجام واکنش در دماهای کمتر را فراهم می‌کند. حضور هیدروژن در مخلوط خوراک، باعث احیای کربن رسوب کرده و نیز افزایش سطح ویژه کاربیدها می‌شود.

به دلیل این‌که ساختار و ترکیب متفاوت کاتالیست‌های کاربید تنگستن منجر به خواص کاتالیزوری متفاوتی می‌شود [۹] و همچنین جهت بهینه‌سازی واکنشهای پیچیده دخیل در این فرآیند، مطالعه تفصیلی و گام به گام کربوریزاسیون ضروری می‌نماید.

در عین حال اثر متغیرهای مختلف سنتز بر ساختار و ترکیب این کاتالیست کمتر مورد بررسی قرار گرفته است و تنها اخیراً شیائو و همکارانش [۱۴] برای اولین بار اثر دمای کربوریزاسیون را بر سطح ویژه، ساختار فازی و مورفولوژی کاربید تنگستن در حین کربوریزاسیون بررسی کردند. آنها ۲۰۰ میلی‌گرم  $WO_3$  را با مخلوط ۲۰٪ متان در هیدروژن و ۱۰٪ اتان در هیدروژن، تحت دبی ۱۰۰-۱۲۰ ml/min و نرخ افزایش دمای ۱°C/min گرما دادند و در دماهای ۲۵۰-۱۱۰۰°C با فاصله‌های دمایی ۵۰-۱۰۰°C نمونه‌ها را خارج کرده، توسط آزمایش‌های BET، XRD و HRTEM مورد بررسی قرار دادند. محصولات گازی نیز تحت آزمایش کروماتوگرافی گازی (GC) قرار گرفتند. نتایج GC حاکی از تشابه نسبی مورد متان و اتان به خصوص در دماهای بالا بود. در نتایج XRD، در دمای ۵۵۰°C انعکاس‌های  $WO_2$ ، در دمای ۶۵۰°C انعکاس‌های  $W_2C$  و از ۸۰۰°C به بعد صرفاً انعکاسهای WC مشاهده شدند و در دمای ۷۰۰°C و ۷۵۰°C هر دو کاربید وجود داشتند. با استفاده از متان، در دمای ۵۵۰°C علاوه بر  $WO_2$ ، اکسی کاربید تنگستن ( $WO_xC_y$ ) نیز به صورت انعکاسهای ضعیف مشاهده شدند.

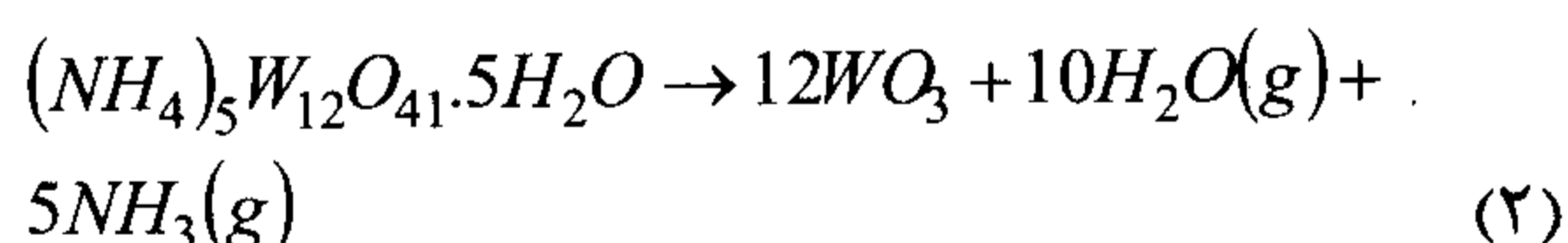
شکل (۱) نشان می‌دهد، که بین ۳۵۰ تا ۵۰۰°C ترکیب  $WO_3$  تشکیل می‌شود؛ در ۳۵۰°C ساختمان بلوری غالب تری‌کلینیک بوده، ولی در دمای ۴۰۰°C به تتراگونال و هگزاگونال تغییر کرده است. این ساختمان‌های بلوری در ۵۰۰°C نیز همچنان پایدار می‌مانند.



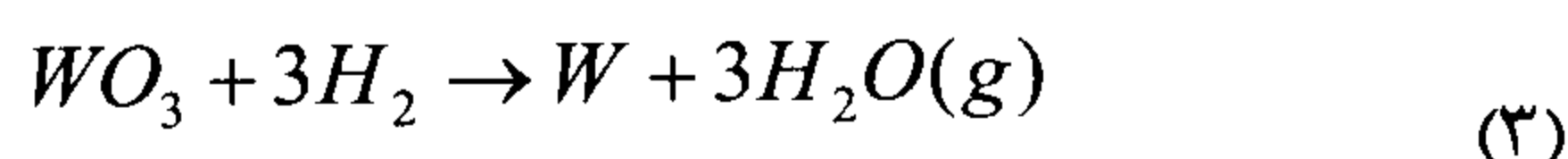
شکل ۲: طیف‌های XRD نمونه‌های حاصل از واکنش

پاراتنگستات آمونیوم در مخلوط گازی ۲۰٪ متان در هیدروژن با نرخ افزایش دمای ۱°C/min تا دماهای نهایی مابین ۵۵۰ تا ۹۵۰°C در مقایسه با پاراتنگستات آمونیوم.

تشکیل شدن ترکیب  $WO_3$  در ۳۵۰°C حاکی از اتمام کلسینه شدن پاراتنگستات آمونیوم و آزاد شدن بخار آب و آمونیاک مطابق رابطه ۲ در زیر می‌باشد. با توجه به این که دمای ۴۲۵°C که برای اتمام کلسیناسیون پاراتنگستات آمونیوم گزارش شده است [۱۶]، می‌توان نتیجه گرفت، که این واکنش کند و نیازمند زمان بیشتری در دماهای کمتر است.



در ۵۵۰°C فاز تشکیل شده W می‌باشد، که احتمالاً مطابق یکی یا برخی از واکنش‌های ذیل با کمک هیدروژن یا متان به صورت ذیل احیا شده است:



(۱) محاسبه شده اند:

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

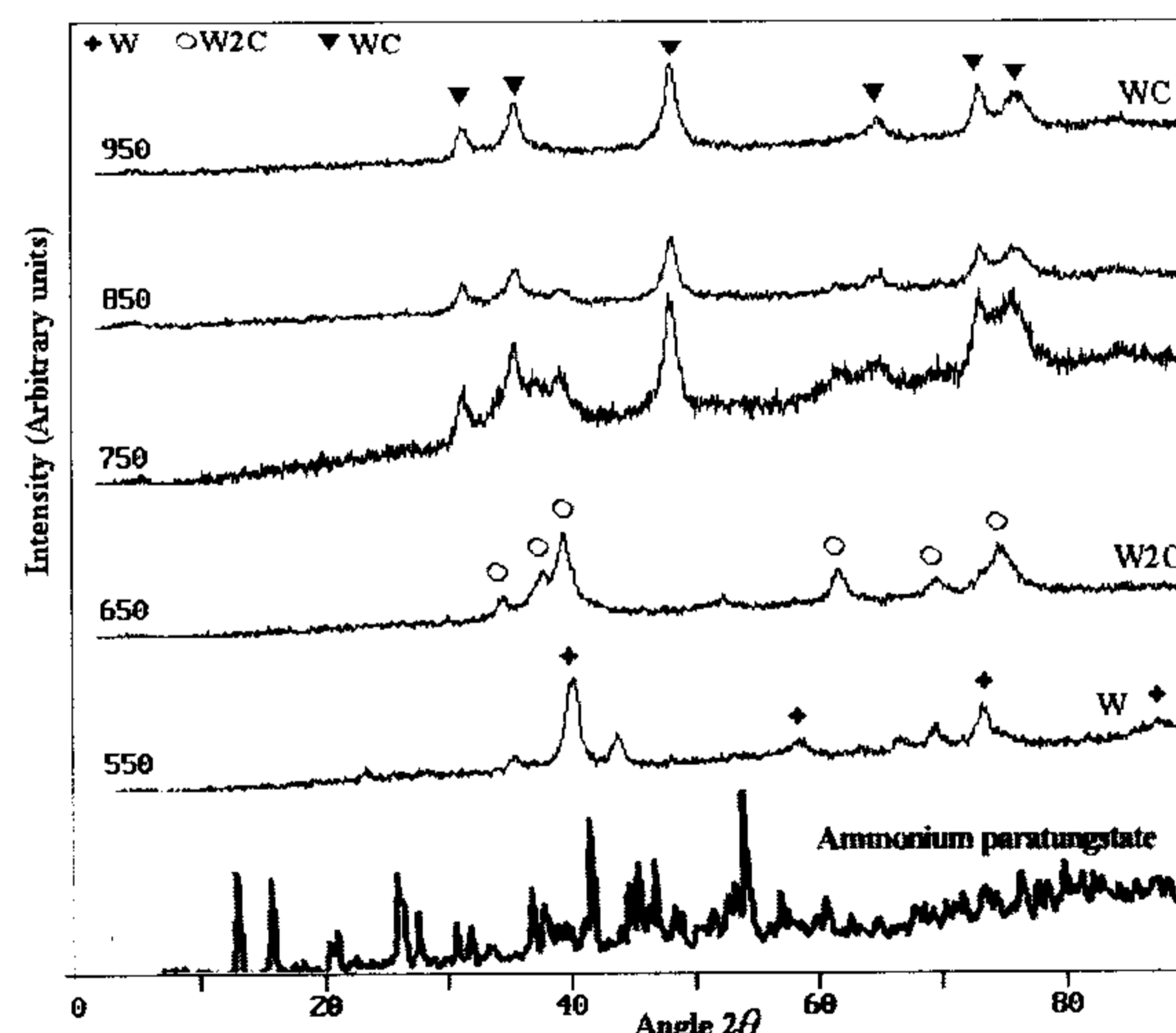
که  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱/۵۴Å)،  $\theta$  زاویه براگ انعکاس مشخصه بر حسب رادیان، K ثابت معادل ۰/۹ و  $\beta = \beta_2 - \beta_1$  تفاضل پهناهای در نیمه ارتفاع انعکاس نمونه از نمونه استاندارد است. نظر به مقدار کم نمونه‌ها و نیاز به انجام چند آزمایش روی یک نمونه، تهیه نمونه استاندارد میسر نشد و  $\beta = \beta_2$  فرض شد. البته خطای ایجاد شده در همه نمونه‌ها تقریباً برابر است و با توجه به نگاه مقایسه‌ای به تمام آنها، این اعداد قابل پذیرش هستند [۱۵].

برای آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از دستگاه Cambridge Instruments با بزرگنمایی ۵۰۰۰ تا ۲۰،۰۰۰ برابر و ولتاژ کاری ۱۶-۱۵/۵ kV استفاده شد. پیش از کار نمونه‌ها به روش اسپاترینگ<sup>۶</sup> با طلا پوشش داده شدند. سطح ویژه نمونه‌ها با دستگاه تعیین سطح مدل Quantasorb اندازه‌گیری گردید.

## نتایج و بحث

### آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)

فازهای شناسایی شده طیف در شکل‌های (۱) و (۲) مشخص شده اند.



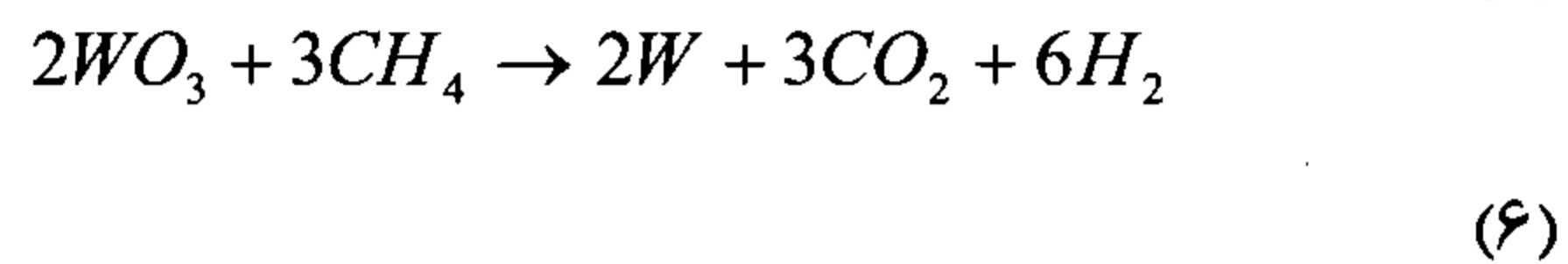
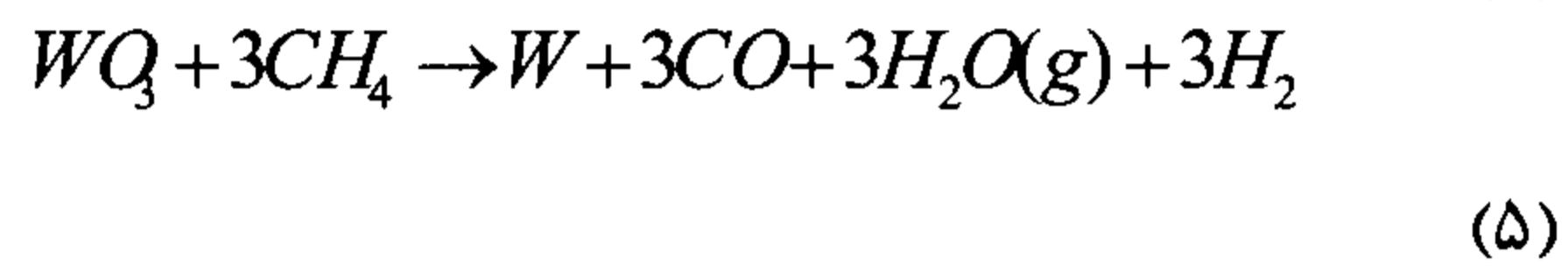
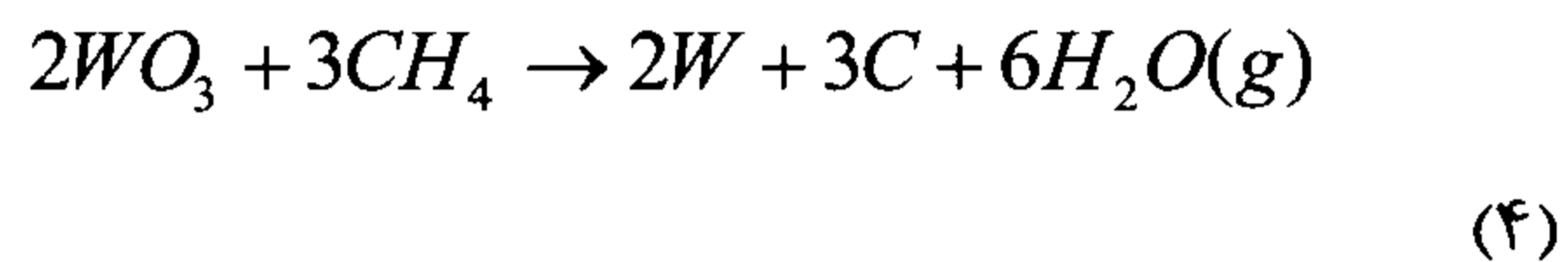
شکل ۱: طیف‌های XRD نمونه‌های حاصل از واکنش

پاراتنگستات آمونیوم در مخلوط گازی ۲۰٪ متان در هیدروژن با نرخ افزایش دمای ۰/۳۳°C/min تا دماهای نهایی مابین ۳۵۰ تا ۹۵۰°C در مقایسه با پاراتنگستات آمونیوم.

در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  فاز  $W_2C$  - بدون وابستگی به نرخ افزایش دما در اثر واکنش  $W$  و کربن یا متان نفوذ کننده شکل می‌گیرد.

در دماهای  $650-950^{\circ}\text{C}$  به تدریج ترکیب  $W_2C$  به  $WC$  تبدیل می‌شود. این واکنش چنانکه قبلاً مشاهده شده [۱۷]، کندتر از واکنش تبدیل  $W$  به  $W_2C$  می‌باشد و نیاز به زمان و یا دمای بیشتری دارد. اما با توجه به این که شیب کمتر افزایش دما (زمان بیشتر) تأثیر چندانی بر سرعت تبدیل ترکیبها ندارد، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این شرایط عملیاتی - لاقل در مورد شکل‌گیری فازهای  $W$ ،  $W_2C$  و  $WC$  - دما عامل تعیین‌کننده‌تری محسوب می‌شود.

اندازه متوسط بلوری فازهای مختلف شناسایی شده در نمونه‌ها بر اساس رابطه (۱) محاسبه و در جدول (۱) ارائه شده است. این نتایج چنانکه قبلاً گزارش شده [۱۸] نشان می‌دهد، نمونه‌ها در دسته مواد نانوفازی<sup>۷</sup> قرار دارند. نتایج اندازه ذرات کاربرد تنگستن در جدول (۱) نشان می‌دهد



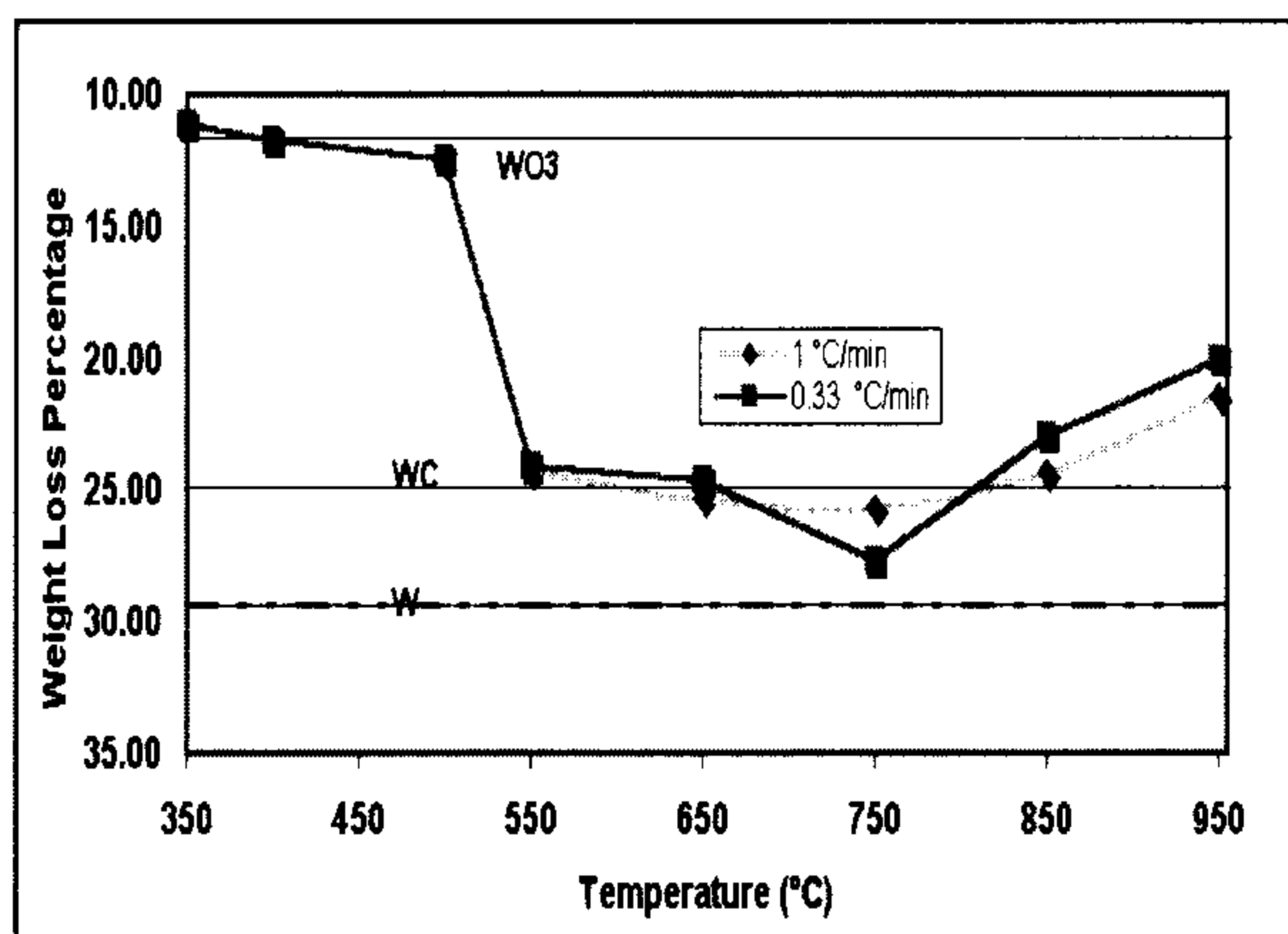
اگرچه در مرحله اول پاراتنگستات آمونیوم به  $WO_3$  تبدیل می‌شود، اما کربوریزاسیون مستقیم  $WO_3$  بجای تولید واسطه  $W$ ، موجب تولید  $WO_2$  و اکسی‌کاربید تنگستن در  $550^{\circ}\text{C}$  می‌شود [۱۴].

در دمای  $550^{\circ}\text{C}$ ، نرخ افزایش دما تأثیری بر فاز غالب (تنگستن) ندارد، اما در نرخ افزایش دمای  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انعکاس‌های ضعیفی از  $WO_3$  و  $WC$  مشاهده می‌شود. وجود  $WO_3$  را می‌توان به عدم فرصت کافی برای اتمام احیای آن نسبت داد. با وجود امکان‌پذیری تولید  $WC$  از  $350^{\circ}\text{C}$  [۱۶]، برای اولین بار تولید تجربی آن در  $550^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود.

جدول ۱: میانگین اندازه بلوری فازهای مختلف (بر حسب nm) در دماهای متفاوت بر اساس پهن‌شوندگی انعکاس‌های XRD.

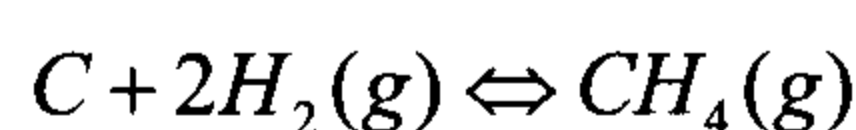
	فاز	$WO_3(\text{tri})$	$WO_3(\text{Hex})$	$WO_3(\text{Tetra})$	W	$W_2C$	WC
نرخ افزایش دما	d (Å) دما	۳/۷۶	۳/۱۶	۳/۷۴	۲/۲۳	۲/۲۸	۲/۵۲
۵	۸۵۰						۲۰/۱
۱	۵۵۰			۴۵/۷	۱۱/۸		
۱	۶۵۰					۱۲/۳	
۱	۷۵۰					۱۲/۴	۱۱/۳
۱	۸۵۰					۱۲/۳	۱۳/۸
۱	۹۵۰						۱۴/۳
۰/۳۳	۳۵۰	۱۸/۵					
۰/۳۳	۴۰۰		۳۸/۱	۲۱/۷			
۰/۳۳	۵۰۰		۳۸/۵	۴۰/۵			
۰/۳۳	۵۵۰				۱۳/۷		
۰/۳۳	۶۵۰					۱۳/۴	
۰/۳۳	۷۵۰					۱۲/۳	۱۷/۲
۰/۳۳	۸۵۰					۱۴/۴	۱۱/۷
۰/۳۳	۹۵۰						۱۰/۸

(البته اگر با توجه به پایین بودن نسبی دما از کراکینگ حرارتی متان صرفنظر کنیم). در این دما تفاوت چندانی بین دو نرخ افزایش دما نیست و این مطلب بیانگر آن است که علیرغم افزایش زمان واکنش، کاهش نرخ افزایش دما از ۱ به  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  تأثیر چندانی بر میزان انجام واکنش احیای  $WO_3$  به W و واکنش تجزیه متان به کک نداشته است. لازم به ذکر است که پیشتر گائو و همکارانش [۱۸] منحنی توزین مشابهی را بدست آورده بودند، اما ادعا کرده بودند که در دمای  $550^\circ\text{C}$  WC دفعتاً از  $WO_3$  به دست می آید. حال آنکه در این تحقیق آزمایشات XRD و CHN نشان داد که فاز تشکیل شده در دمای  $550^\circ\text{C}$  در واقع مخلوط تنگستن فازی و کربن است.



شکل ۳: نمودار کاهش وزن نمونه‌ها در دماها و شیب‌های حرارتی مختلف.

در دمای  $650^\circ\text{C}$  با وجود ظهور فاز سنگین تر  $W_2C$ ، کاهش اندک وزن نمونه‌ها صورت پذیرفته است، که در دمای  $750^\circ\text{C}$  (علیرغم ایجاد فاز بازهم سنگین تر WC) شتاب بیشتری می‌گیرد. این کاهش در نرخ افزایش دمای  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  به نظر ملموس تر است. ولی اگر نتایج XRD در نظر گرفته شود، نتیجه برعکس است. چون فاز غالب در نرخ افزایش دمای  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ، WC است. این کاهش وزن با توجه به احیای  $WO_3$  و واکنش متاناسیون رسوب کربن (رابطه ۷)، که در حدود  $700^\circ\text{C}$  واکنش رفت آن به اوج خود می‌رسد [۱۹] قابل توجیه است.



(۷)

در  $850-950^\circ\text{C}$  افزایش وزن سریع می‌گردد. این امر در شیب حرارتی  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  یعنی زمان عملیات بیشتر

که با بالا بردن نرخ افزایش دما در دماهای  $850-950^\circ\text{C}$  بلورهای بزرگتری تشکیل می‌گردد. همچنین با افزایش دما میانگین اندازه بلوری فازهای  $WO_3$  به خصوص نوع تتراگونال- افزایش می‌یابد و این اندازه‌ها به نحو برجسته‌ای از مابقی فازها - که تقریباً یک‌اندازه اند - بیشتر است. اندازه بلوری فاز  $W_2C$  تقریباً با اندازه بلوری فاز WC برابر می‌باشد و لذا تغییر اساسی در ساختار آنها نسبت به W- رخ نداده است. میانگین اندازه بلوری فاز  $W_2C$  در هر دو نرخ افزایش دما- در دماها مختلف نوسان ناچیزی دارد. میانگین اندازه بلوری فاز WC در نرخ افزایش دمای  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  سیر صعودی و در نرخ افزایش دمای  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  سیر نزولی دارد. علت این تغییرات احتمالاً پدیده‌های کربوریزاسیون و همجوشی می‌باشد ولی نیازمند بررسی‌های بیشتری می‌باشد.

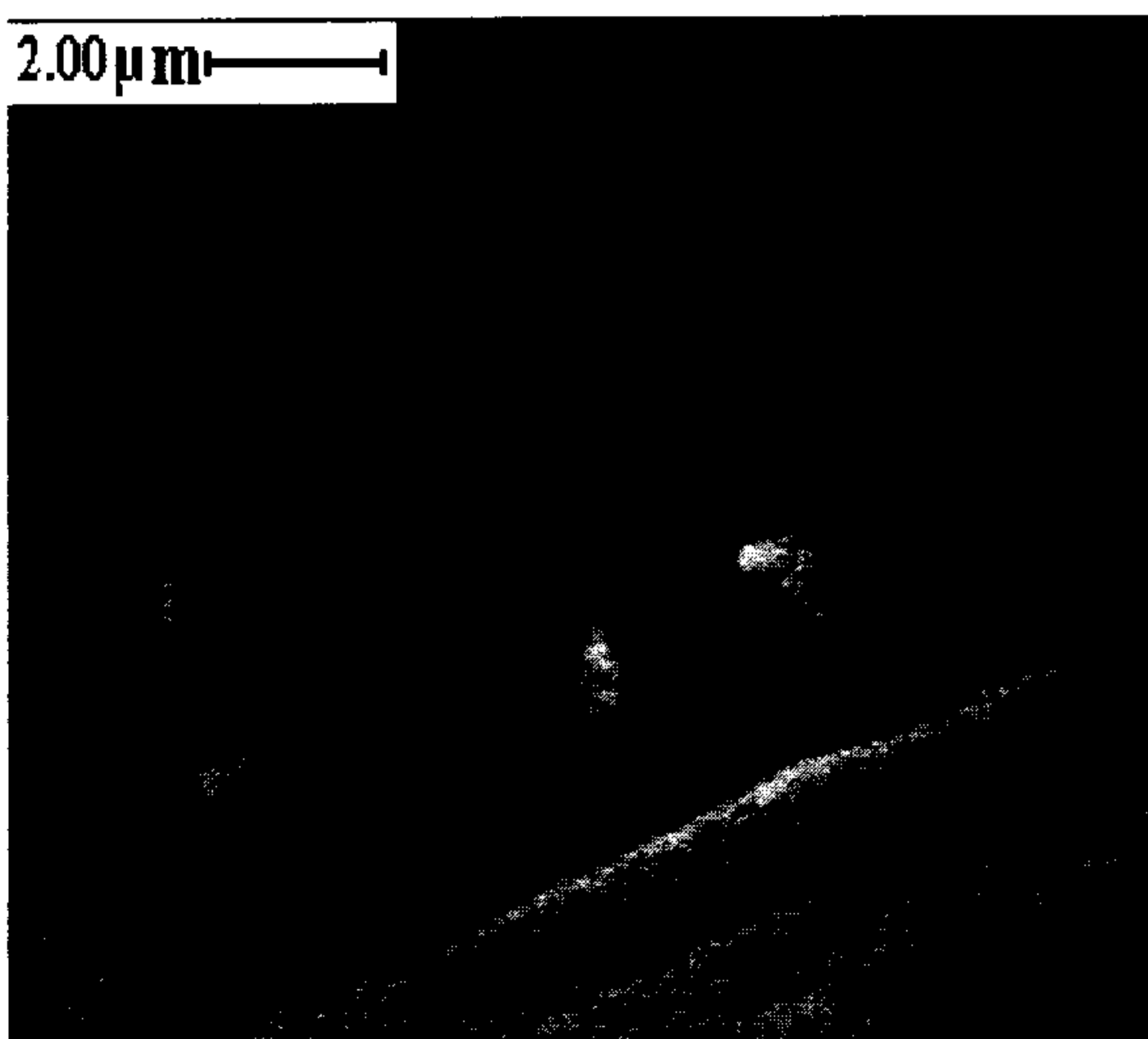
## توزین

نمونه‌ها قبل و بعد از آزمایش با دقت  $0.0001\text{ g}$  توزین شدند. در شکل (۳) نحوه تغییرات درصد کاهش وزن نمونه‌ها بر حسب دمای نهایی کربوریزاسیون به همراه درصد کاهش وزن متناظر با محصولات  $WO_3$ ، WC و W ترسیم شده است.

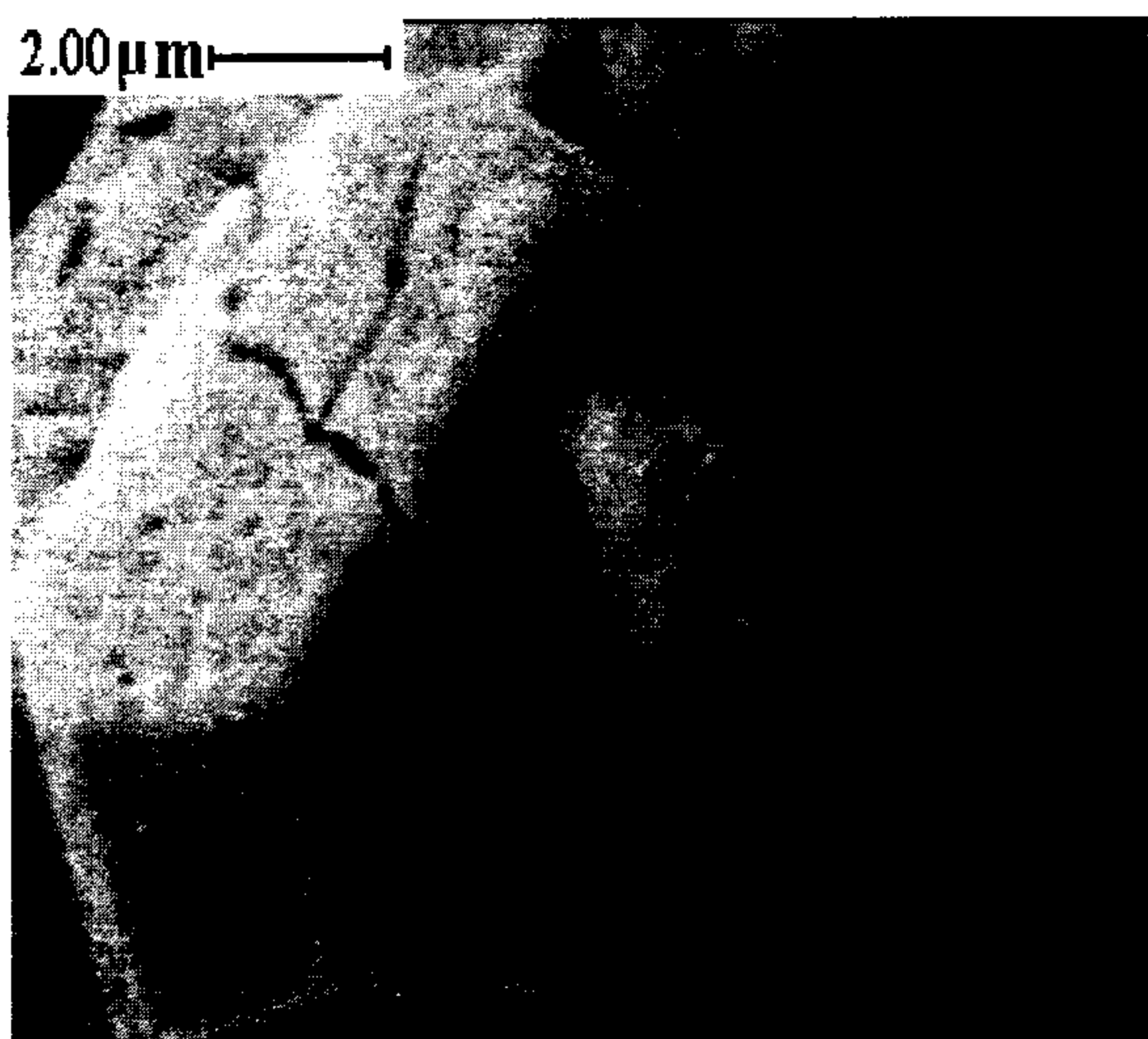
مطابق آزمایش XRD و توزین، در  $350^\circ\text{C}$  ترکیب  $WO_3$  تشکیل شده است. در دمای  $400^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  نمودار توزین حاکی از تشکیل اکسیدهای میانی است. در صورتی که به دلیل پایین بودن دما، از تشکیل کربن صرفنظر گردد و فرض شود فقط O و W وجود دارند، نسبت مولی O:W برای این نمونه‌ها به ترتیب  $2/8$  و  $2/11$  محاسبه می‌شود. البته XRD فقط فاز  $WO_3$  را شناسایی کرده و نمی‌تواند تمایزی بین انعکاس‌های  $WO_3$  و فازهای بلوری ناقص  $WO_{3-x}$  قائل شود.

در دمای  $550^\circ\text{C}$  علیرغم این که فاز تشکیل شده مطابق XRD، W است، نمودار توزین وزنی بیشتر از W (در حدود WC) را نشان می‌دهد. با توجه به حضور متان، این تفاوت را می‌توان به تشکیل رسوبات کربنی آمورف حاصل از واکنش (۴) و مقادیر اندک  $WO_3$  نسبت داد، که توسط XRD نمایان نشده‌اند. آزمایش تعیین کربن- هیدروژن- نیتروژن (CHN) روی نمونه‌های این دما حاکی از وجود  $1/3$  کربن است، که معادل احیاء حدود  $20\%$  از  $WO_3$  با مکانیسم واکنش (۴) می‌باشد

هم‌جوشی بیشتر- سرعت واکنش (۲) و لذا سرعت خروج گازها آهسته‌تر بوده و تخریب کمتری در حفرات ریز نانومتری رخ می‌دهد؛ به این علت حفرات بزرگ قابل رؤیت کمتری مشاهده می‌شود.



شکل ۶: تصویر SEM از نمونه حرارت داده شده تا دمای نهایی  $550^{\circ}\text{C}$  تحت شیب حرارتی  $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بعد از سرد شدن تا دمای محیط.



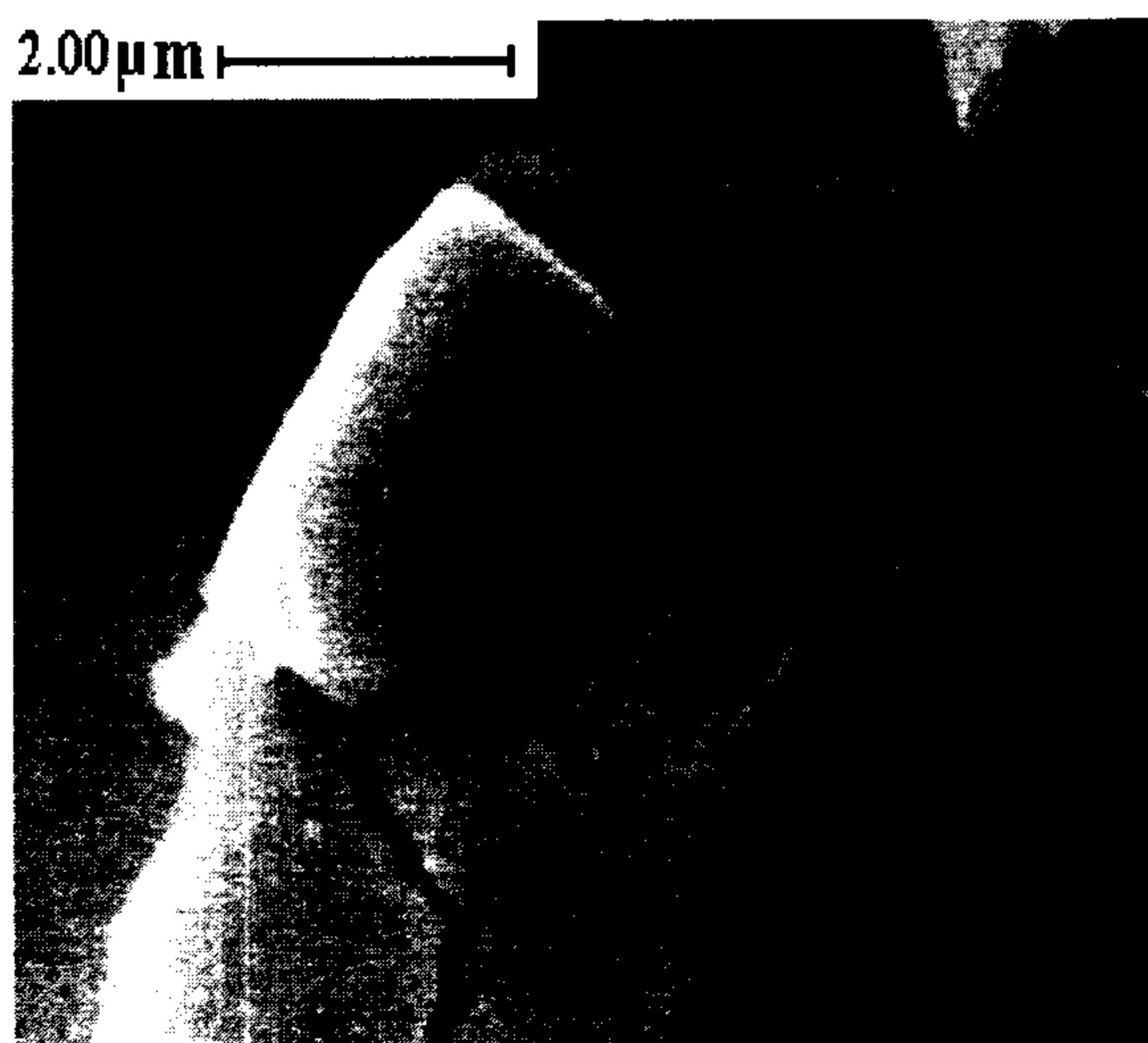
شکل ۷: تصویر SEM از نمونه حرارت داده شده تا دمای نهایی  $550^{\circ}\text{C}$  تحت شیب حرارتی  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بعد از سرد شدن تا دمای محیط.

در نمونه‌های دمای  $850^{\circ}\text{C}$  که در دو نرخ افزایش دمای  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (شکل ۸) و  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (شکل ۹) تأثیر نرخ افزایش دما بیشتر به چشم می‌خورد، که در نرخ افزایش دمای  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حفرات بزرگ به وفور مشاهده می‌شوند. در نرخ افزایش دمای  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  رسوب کربنی به صورت توده‌هایی بی‌شکل بر روی سطح هموار بلور دیده می‌شود.

محسوس‌تر است. این پدیده را می‌توان به معکوس شدن واکنش (۷) و افزایش رسوب کربنی نسبت داد، که در محیط واکنش (روی بوته سفید رنگ و جداره راکتور کوارتز) نیز پس از انجام واکنش این رسوب کربنی سیاه به راحتی قابل مشاهده بود.

## بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

موارد مشخصی در اشکال (۵) تا (۹) مشاهده می‌شوند.



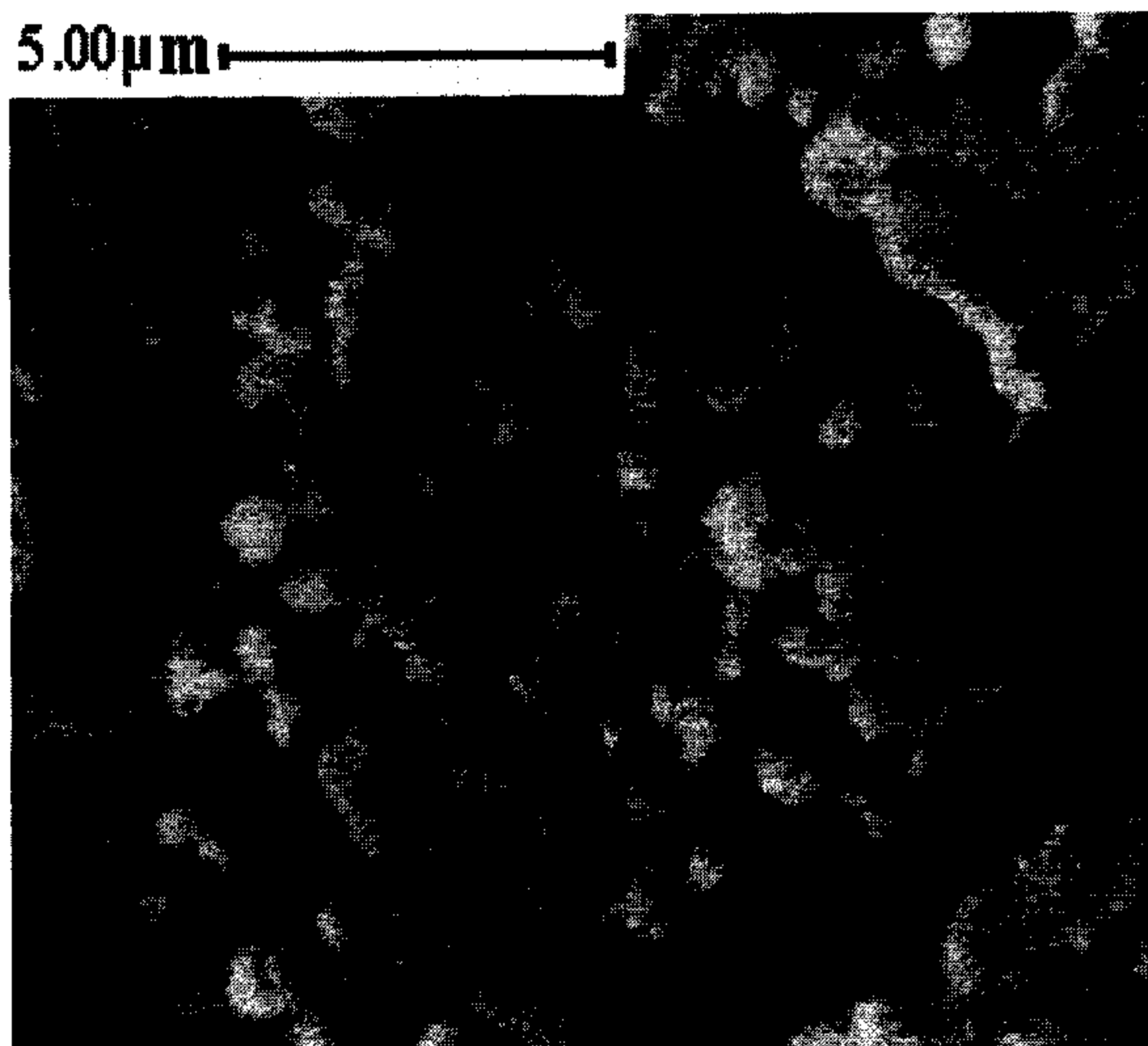
شکل ۵: تصویر SEM از نمونه حرارت داده شده تا دمای نهایی  $500^{\circ}\text{C}$  تحت شیب حرارتی  $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بعد از سرد شدن تا دمای محیط.

شکل (۵) مربوط به دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به جز چند ترک ساده (حاصل از تنش‌های حرارتی) نشانه‌ای از تغییر در بلورهای پاراتنگستات آمونیوم را نشان نمی‌دهد. به همین ترتیب شکل (۶) مربوط به دمای  $550^{\circ}\text{C}$  و نرخ افزایش دمای  $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$  فقط دگرگونی اندک سطح (بادکردگی) را نشان می‌دهد، که می‌توان آن را به تشکیل ناقص حفرات بزرگ نسبت داد.

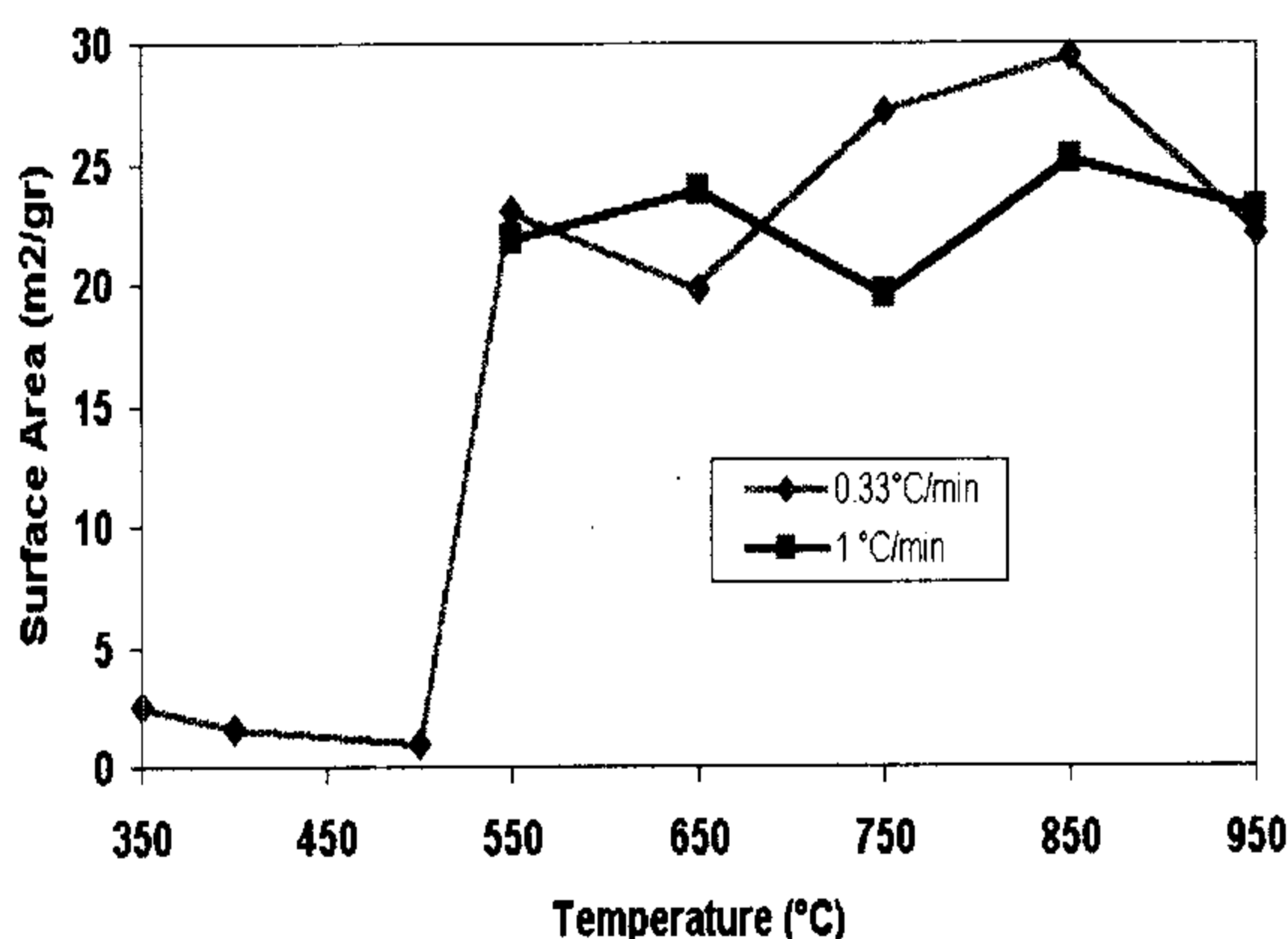
این درحالی است که در همین دما در شیب حرارتی  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (شکل ۷) تغییر حالت گوشه‌های تیز بلوری و ایجاد حفره‌های متعددی با اندازه قطر حدود  $300\text{nm}$  مشاهده می‌شود. از آنجایی که دمای حرارت‌دهی کاملاً یکسان بوده است، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش سرعت حرارت‌دهی باعث افزایش تبدیل حفرات نانومتری به حفرات بزرگ‌تر (قابل رؤیت با SEM) می‌شود. چرا که در شیب کمتر-علیرغم زمان حرارت‌دهی و امکان

حاصل از افزایش رسوب کربنی [۱۴]، می‌توان به کوچکتر بودن قطر ذره WC از  $W_2C$  در نرخ افزایش دمای  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  نسبت داد که در بخش XRD بیان شد. در دمای  $950^\circ\text{C}$  به علت انسداد بخشی از منافذ، سطح ویژه کاهش یافته است. بنابراین اگر در این محدوده دمایی غلظت متان کم شود، ممکن است نتیجه بهتری حاصل گردد.

در دمای  $750-850^\circ\text{C}$  در نرخ افزایش دمای  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  سطح بیشتری را مشاهده می‌گردد، که این حاکی از مؤثر بودن کاهش نرخ افزایش دما در این محدوده از دماست. اما در دمای  $950^\circ\text{C}$  نرخ افزایش دما تأثیری بر سطح ویژه ندارد.



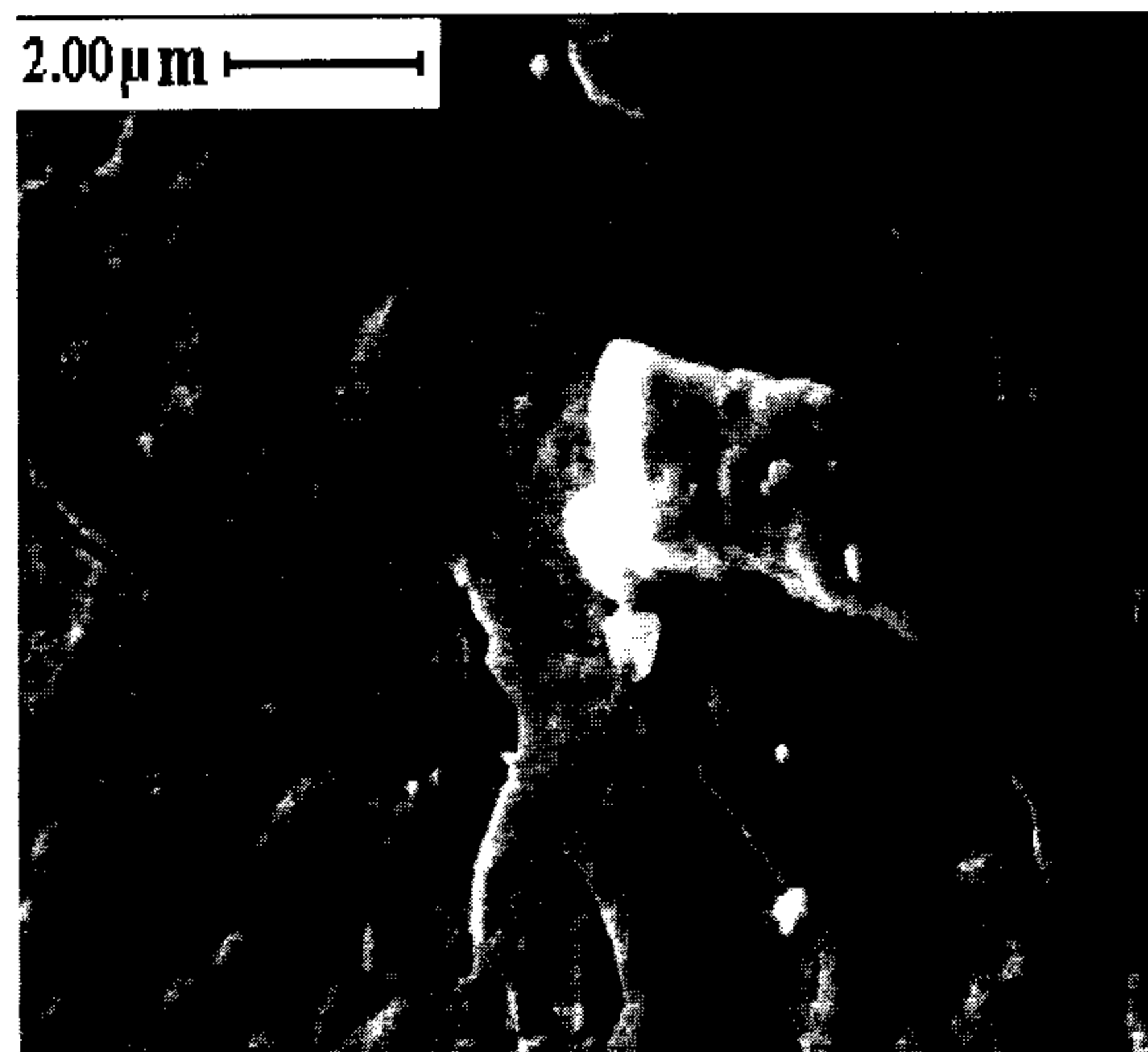
شکل ۹: تصویر SEM از نمونه حرارت داده شده تا دمای نهایی  $850^\circ\text{C}$  تحت شیب حرارتی  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  بعد از سرد شدن تا دمای محیط.



شکل ۱۰: نمودار مقایسه سطح ویژه نمونه‌ها در دماها و شیب‌های حرارتی مختلف.

## آزمایش تعیین سطح ویژه (BET)

داده‌های سطح را در شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد. چندانکه اشاره شد، در دمای  $350^\circ\text{C}$  یا کمتر از آن خروج آهسته (به علت دما و نرخ افزایش دمای کم) حجم نسبتاً فراوان گازهای آمونیاک و بخار آب مطابق رابطه (۲) باعث ایجاد فضاهای خالی در بافت جامد حاصل می‌شود. این پدیده در نمودار سطح ویژه به صورت افزایش سطح قابل مشاهده است (لازم به ذکر است، که پارانتگستات آمونیوم ماده ای ماکروبلوری و فاقد سطح ویژه قابل ملاحظه می‌باشد). نمونه دمای  $350^\circ\text{C}$  دارای سطح ویژه  $2/94\text{m}^2/\text{g}$  است، که در دماهای بالاتر اندکی کاهش سطح را نشان می‌دهد.

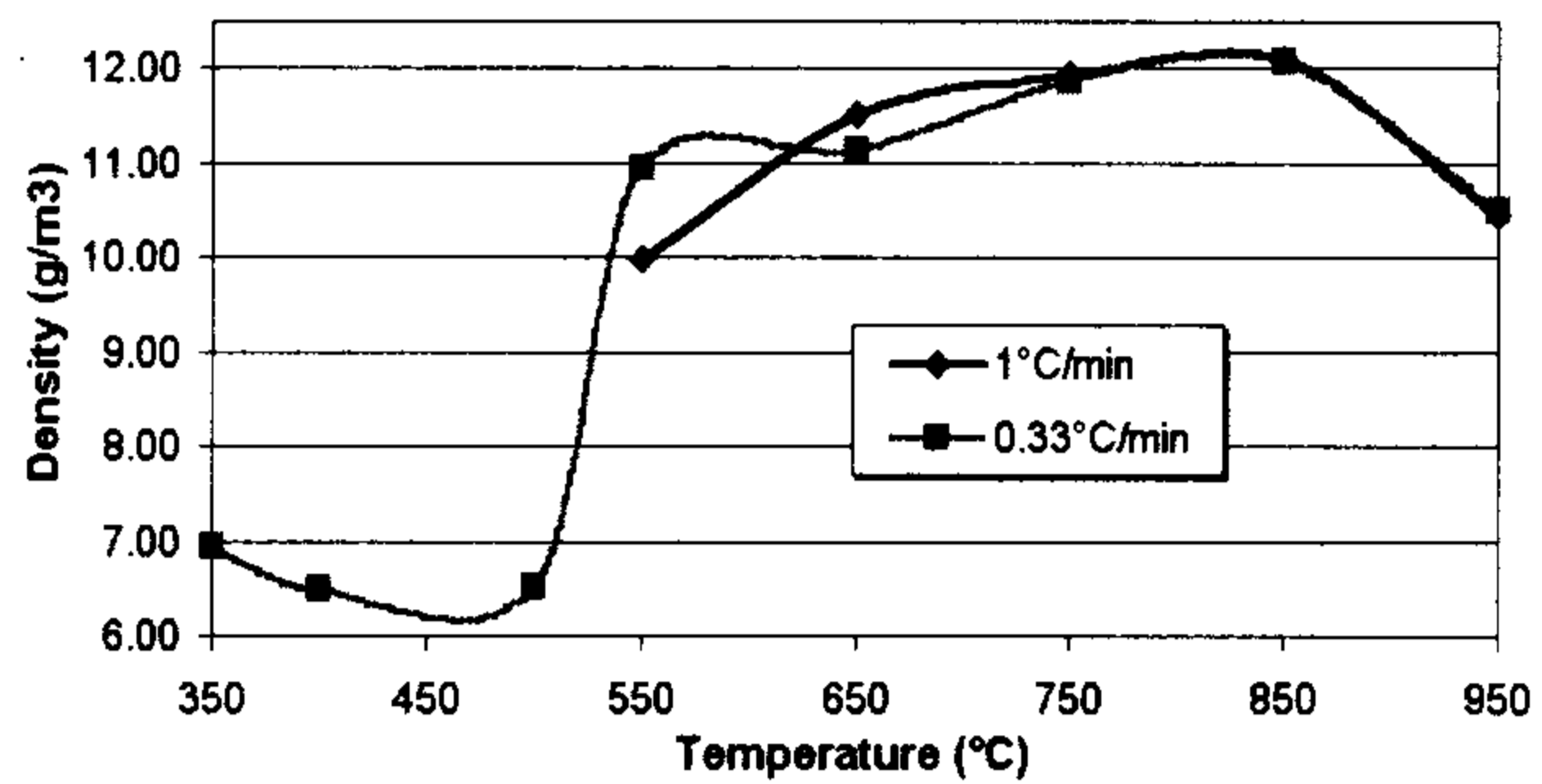


شکل ۸: تصویر SEM از نمونه حرارت داده شده تا دمای نهایی  $850^\circ\text{C}$  تحت شیب حرارتی  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  بعد از سرد شدن تا دمای محیط.

در دمای  $550^\circ\text{C}$  با تشکیل فاز تنگستن فلزی سطح ویژه ناگهان افزایش می‌یابد. از منظر افزایش سریع سطح ویژه در این دما مورد مشابهی وجود داشته است [۱۴]. برای افزایش تخلخل در این مرحله به نظر می‌رسد، نرخ افزایش دمای  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  کافی باشد؛ چرا که تنها  $7/5\%$  نسبت به نرخ افزایش دمای  $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$  سطح کمتری را نشان می‌دهد. از این دما به بعد نمودار سطح تغییر کمتری را در مقدار سطح ویژه نشان می‌دهد؛ چرا که نه خروج گاز از جامد (افزایش سطح) و نه آگلومره شدن گسترده ذرات (کاهش سطح) رخ نمی‌دهد و چنین به نظر می‌رسد، که تخلخل و نانوساختار ماده بدون تغییر باقی بماند. افزایش سطح ویژه در  $850^\circ\text{C}$  را علاوه بر کاهش چگالی

### آزمایش تعیین چگالی (پیکنومتری هلیوم)

نتایج چگالی را در شکل (۱۱) می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۱۱: نمودار تغییرات چگالی بر حسب دماها و شیب‌های حرارتی مختلف.

ناخالصی‌های سبکتر  $WO_3$  و  $WC$ ، چگالی کمتری را موجب می‌شود. از این دما به بعد نرخ افزایش دما تأثیری را روی چگالی محصولات نشان نمی‌دهد.

در دماهای  $650-850^\circ C$  علی‌رغم تولید فازهای  $W_2C$  ( $16/6 \text{ g/cm}^3$ ) و  $WC$  ( $15/7 \text{ g/cm}^3$ ) به علت کاهش نسبی رسوبات کربنی و/یا افزایش حفرات بسته، چگالی اندکی افزایش می‌یابد. این مسأله در  $750^\circ C$  مشهودتر است؛ چرا که مطابق آزمایش توزین، فازهای کم‌چگالی کربن یا  $WO_3$  وجود ندارند و بنابراین کمتر بودن چگالی این نمونه‌ها نسبت به چگالی اسمی توجیهی غیر از وجود حفرات بسته نمی‌تواند داشته باشد.

در دمای  $950^\circ C$  با سرعت گرفتن تشکیل رسوبات کربنی با چگالی کم، چگالی کل محصولات کاهش می‌یابد.

مطابق رابطه (۸) می‌توان مقدار سطح ویژه و چگالی را با قطر ذره مرتبط کرد، که این مقدار با قطر ذره حاصل از آزمایش XRD (جدول ۱) قابل مقایسه است.

برای مقایسه بهتر در رابطه (۸) اعداد چگالی اسمی نیز گذاشته شده است. نتایج در جدول (۲) قابل مشاهده است.

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (8)$$

در دماهای  $350-500^\circ C$  چگالی محصولات اندکی از چگالی اسمی  $WO_3$  ( $7/16 \text{ g/cm}^3$ ) کمتر است و با توجه به قابل صرف‌نظر بودن رسوبات کربنی (پایین بودن دما) مقدار اندکی از حفرات بسته در نمونه‌ها وجود داشته است.

در دمای  $550^\circ C$  با تشکیل فاز سنگین  $W$ ، ناگهان چگالی افزایش می‌یابد، اما به دلیل وجود  $WO_3$  و کربن بی‌شکل (با چگالی  $2/62 \text{ g/cm}^3$ ) به چگالی اسمی آن ( $19/3 \text{ g/cm}^3$ ) نمی‌رسد. در این دما، نرخ افزایش دمای  $1^\circ C / \text{min}$  به دلیل داشتن مقادیر بیشتری از

جدول ۲: چگالی و قطر ذره معادل نمونه‌ها حاصل از روش‌های مختلف.

نرخ افزایش دما ( $^\circ C / \text{min}$ )	حداکثر دمای آزمایش ( $^\circ C$ )	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	قطر ذره حاصل از چگالی (nm)	قطر ذره حاصل از چگالی اسمی (nm)	اندازه بلوری فاز غالب حاصل از XRD (nm)
۱	۵۵۰	۹/۹۷۳۷	۲۷/۴۷	۱۴/۲۰	۱۱/۸
۱	۶۵۰	۱۱/۵۰۰۸	۲۱/۸۰	۱۵/۱۰	۱۲/۳
۱	۷۵۰	۱۱/۹۳۸۸	۲۵/۶۴	۱۹/۵۰	۱۱/۳
۱	۸۵۰	۱۲/۱۰۶۲	۱۹/۶۸	۱۵/۱۸	۱۳/۸
۱	۹۵۰	۱۰/۴۴۹۳	۲۴/۸۶	۱۶/۵۵	۱۴/۳
۰/۳۳	۳۵۰	۶/۹۳۱۲	۳۴۷/۶۵	۳۳۶/۵۴	۱۸/۵
۰/۳۳	۴۰۰	۶/۴۸۶۵	۵۸۹/۱۷	۵۳۳/۷۵	۲۱/۷
۰/۳۳	۵۰۰	۶/۵۲۶۹	۹۳۸/۰۳	۸۵۵/۰۹	۴۰/۵
۰/۳۳	۵۵۰	۱۰/۹۴۷۸	۲۳/۷۶	۱۳/۴۸	۱۳/۷
۰/۳۳	۶۵۰	۱۱/۱۲۷۵	۲۷/۳۰	۱۸/۳۰	۱۳/۴
۰/۳۳	۷۵۰	۱۱/۸۶۶۴	۱۸/۶۳	۱۳/۳۲	۱۲/۳
۰/۳۳	۸۵۰	۱۲/۰۸۰۸	۱۶/۸۴	۱۲/۹۶	۱۱/۷
۰/۳۳	۹۵۰	۱۰/۴۹۹۶	۲۵/۸۶	۱۷/۲۹	۱۰/۸



ایجاد می‌شود، که با حفظ تقریبی تخلخل و ساختار خود به تدریج در دماهای بالاتر به  $W_2C$  و  $WC$  تبدیل می‌شود. از  $650^{\circ}C$  تا  $750^{\circ}C$  به علت متاناسیون رسوبات کربنی به تدریج از بین می‌روند، ولی پس از آن تا  $950^{\circ}C$  روال تشکیل رسوبات کربنی آمورف رو به ازدیاد می‌گذارند. کم کردن نرخ افزایش دما درحول حوش مناطق کلسیناسیون ( $200-350^{\circ}C$ ) و احیا ( $500-550^{\circ}C$ ) باعث افزایش سطح ویژه می‌شود، اما شیب‌های حرارت‌دهی کمتر از  $1^{\circ}C/min$  به جز در دماهای  $650-850^{\circ}C$  تأثیر چندانی ندارد. هر چه نرخ افزایش دما کمتر شود، میکروساختار محصولات دستخوش تغییرات کمتری می‌شود.

### تقدیر و تشکر

از کلیه کارکنان و متخصصین پژوهشگاه صنعت نفت به خصوص آقای مهندس رشیدی و آقای حاجی‌زاده و همه کسانی که در این راه مرا یاری نموده‌اند، قدردانی و تشکر خود را ابراز می‌نمایم.

با مقایسه اعداد اندازه بلوری حاصل از روش XRD و روش سطح ویژه می‌توان متوجه شد که اعداد روش XRD به طور کلی از اعداد روش سطح ویژه کمترند. این مسأله با توجه به کمتر بودن چگالی تجربی از چگالی واقعی فازها به دلیل وجود رسوبات کربنی و حفرات بسته قابل توجیه است. علاوه بر این در صورت محاسبه دقیق قطر ذره به روش XRD (لحاظ  $\beta_1$ )، اندازه ذرات اندکی بزرگتر می‌شدند. همچنین قطر ذره مطابق هر دو روش در  $550^{\circ}C$  با ایجاد فاز متخلخل تنگستن و کربن، ناگهان کاهش یافته و سپس در محدوده خاصی ثابت می‌ماند.

### نتیجه گیری

به دلیل خروج آهسته گازهای حاصل از کلسیناسیون پاراتنگستات آمونیوم به  $WO_3$ ، در  $350^{\circ}C$  افزایش اندک تخلخل روی می‌دهد. این فاز تا قبل از  $550^{\circ}C$  فقط به صورت فازهای ناقص  $WO_{3-x}$  احیا می‌شود. در  $550^{\circ}C$  با دخالت متان در احیا، فاز بسیار متخلخل‌تر تنگستن فلزی به همراه  $WO_3$  و کربن بی‌شکل

### مراجع

- 1 - Ya Kosolapova, T. (1971). *Carbides properties, production, and applications*. Plenum Press, New York.
- 2 - Claridge, J. B., Brungs, A. J., Marquez-Alvarez, C., Sloan, J., Tsang, S. C. and Green, M. L. H. (1998). "New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide." *Journal of Catalysis*, Vol. 180, No. 1, PP. 85-100.
- 3 - York, A. P. E., Claridge, J. B., Brungs, A. J., Tsang, S. C. and Green, M. L. H. (1997). "Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks." *Chem. Commun.*, PP. 39-40.
- 4 - Oxley, J. D., Mdleleni, M. M. and Suslick, K. S., (2004). "Hydrodehalogenation with sonochemically prepared  $Mo_2C$  and  $W_2C$ ." *Catalysis Today*, Vol. 88, No. 3-4, PP. 139-151.
- 5 - Delannoy, L., Giraudon, J. M., Granger, P., Leclercq, L. and Leclercq, G. (2002). "Chloropentafluoroethane hydrodechlorination over tungsten carbides: influence of surface stoichiometry." *Journal of Catalysis*, Vol. 206, No. 2, PP. 358-362.
- 6 - Chen, J. G. (2001). "Structure-dependence of the selectivity of De-NOx chemistry on tungsten carbides." *Catalyst Research Division*, Johnson Matthey Company.
- 7 - Zhang, M. H., Hwu, H., Buelow, M. T., Chen, J. G., Ballinger, T. H. and Anderse, P. J. (2003). "De-NOx chemistry over tungsten carbide and molybdenum carbide surfaces." *Catalysis Letters*, In Press.
- 8 - Garin, F., Keller, V., Ducros, R., Muller, A. and Maire, G. (1997). "Catalytic activity of bulk tungsten carbides for alkane reforming. III. reaction mechanisms and the kinetic model." *Journal of Catalysis*, Vol. 166, No. 2, PP. 136-147.

- 9 - Ribeiro, F. H., Dalla Betta, R. A., Boudart, M., Baumgartner, J. E. and Iglesia, E. (1991). "Reactions of neopentane, methylcyclohexane, and 3, 3-dimethylpentane on tungsten carbides: the effect of surface oxygen on reaction pathways." *Journal of Catalysis*, Vol. 130, No. 1, PP. 86.
- 10 - Ledoux, M. J., Pham, C. H., Guille, J. and Dunlop, H. (1992) . "Compared activities of platinum and high surface area Mo<sub>2</sub>C and WC catalysts for reforming reactions." *Journal of Catalysis*, Vol. 134, PP. 383-398.
- 11 - Levy, R. B. and Boudart, M. (1973). "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis." *Science*, Vol. 181, PP. 547-549.
- 12 - Koc, R. and Kodambaka, S. K. (2000). "Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors." *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, No. 11, PP. 1859-1869.
- 13 - Moreno-Castilla, C., Alvarez-Merino, M. A., Carrasco-Marin, F. and Fierro, J. L. G. (2001). "Tungsten and tungsten carbide supported on activated carbon as catalysts in the hydrogenation of ethylene." *Langmuir*, Vol. 17, PP. 1752-1756.
- 14 - Xiao, Tiancun. et al, (2002). "Study on preparation of high surface area tungsten carbides and phase transition during the carburization." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 4, PP. 3522-3529.
- 15 - Babazadeh, R. (1998). *Synthesis & Characterization of Nanocrystalline Nitride Powders*. Ph.D. Thesis, University of Leeds, UK.
- 16 - Medeiros, F. F. P. et al, (2001). "Synthesis of tungsten carbide through gas-solid reaction at low temperatures." *Materials Science and Engineering A*, Vol. 315, PP. 58-62.
- 17 - Decker, S. et al, (1997). "Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/ H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub> carburizing mixtures." *Catalysis Letters*, Vol. 44, No. 3-4, PP. 229-239.
- 18 - Gao, L. and Kear, B. H. (1997). "Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process." *Nanostructured Materials*, Vol. 9, No. 1, PP. 205-208.
- 19 - Leclercq, G., Kamal, M., Lamonier, J. F., Feigenbaum, L., Malfoy, P. and Leclercq, L., (1995). "Treatment of bulk Group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 121, PP. 169-190.

### واژه های کلیدی به ترتیب استفاده در متن

- |                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Emission               | 2 - Temperature-Programmed Reaction |
| 3 - Ramping (Heating) Rate | 4 - Sinter                          |
| 5 - Passivation            | 6 - Sputtering                      |
| 7 - Nanophase Material     | 8 - Carbon, Hydrogen, Nitrogen      |