

## An Investigation on Thermal Stability of Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Nanoparticles

\*Fatemeh Najar Nia<sup>1</sup>, Samaneh Sahebian Saghi<sup>2</sup>, Fatemeh Ahmadpoor<sup>3</sup>

1- M.Sc., Department of Materials and Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgy engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

3- Student of PhD, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Citation:** Najar Nia F, Sahebian Saghi S, Ahmadpoor F. An Investigation on Thermal Stability of Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> Nanoparticles. Metallurgical Engineering 2019; 22(3): 188-193 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.103722.1233>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.103722.1233>

### ABSTRACT

Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> is a recently attentioned iron carbide with high saturation magnetization and suitable chemical inertness that is known to have applications in different fields of engineering and medicine. One of the most important challenges in usage, is thermal stability of iron carbide nanoparticles. In this research, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized through a wet chemical route. XRD and TEM techniques were used to characterize chemical and morphological features of the sample at room temperature, respectively. TEM micrograph demonstrated the spherical morphology and the average size of the nanoparticles to be 30 nm. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed to study the thermal behavior of this magnetic carbide. The activation energy of the phase decomposition was evaluated to be 139.51 kJ utilizing Ozawa method. After heating, XRD test was repeated to investigate phase changes at high temperature. Finally, X-ray diffraction pattern proved the conversion of Hagg iron carbide to iron and magnetite after heat treatment.

**Keywords:** Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Thermal Stability, TGA, Flynn-Wall-Ozawa Method.

Received: 16 February 2019 | Accepted: 9 December 2019

■ ..... ■

\* **Corresponding Author:**

**Fatemeh Najar Nia, M.Sc.**

**Address:** Department of Materials and Metallurgy, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

**Tel:** 98(9155071350)

**E-mail:** [Fatemeh.najarnia@mail.um.ac.ir](mailto:Fatemeh.najarnia@mail.um.ac.ir)

## بررسی پایداری حرارتی نانوذرات $Fe_5C_2$

\* فاطمه نجارنیا<sup>۱</sup>، سمانه صاحبیان سقی<sup>۲</sup>، فاطمه احمدپور<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
- ۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

### چکیده

$Fe_5C_2$  یکی از انواع کاربیده‌های آهن است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ماده با توجه به مغناطش اشباع بالا و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی می‌تواند در حوزه‌های مختلف مهندسی و پزشکی کاربرد داشته باشد. یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در عمل، پایداری حرارتی نانوذرات  $Fe_5C_2$  است. در این تحقیق، نانوذرات  $Fe_5C_2$  توسط یک روش شیمی تر سنتز شدند. تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به ترتیب برای بررسی خواص شیمیایی و مورفولوژی نمونه در دمای محیط مورد استفاده قرار گرفتند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمایانگر مورفولوژی کروی و میانگین اندازه ۳۰ نانومتر برای نانوذرات بود. آنالیز توزین حرارتی (TGA) برای مطالعه رفتار حرارتی این کاربید مغناطیسی انجام شد. مقدار محاسبه شده برای انرژی اکتیواسیون تخریب حرارتی فاز با استفاده از روش Flynn-Wall-Ozawa، ۱۳۹/۵۱ کیلوژول است. پس از گرمایش نمونه، تست XRD مجدداً تکرار شد تا تغییرات فازی در دمای بالا بررسی شود. در نهایت، الگوی پراش پرتو ایکس، تبدیل کاربید مغناطیسی آهن به آهن و مگنتیت پس از فرایند گرمایش را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی:  $Fe_5C_2$ ، پایداری حرارتی، TGA، مدل Flynn-Wall-Ozawa.

دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۷ | پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۸

### ۱. مقدمه

برای غلبه بر چنین مشکلاتی، کاربیده‌های آهن به‌عنوان گروهی از مواد مغناطیسی می‌توانند مورد ملاحظه قرار گیرند. خواص مکانیکی شبه سرامیکی، خواص مغناطیسی بالا و پایداری شیمیایی دلایل مهم جلب توجه محققان به این دسته از مواد مغناطیسی است (۴، ۸).

در میان این گروه،  $Fe_5C_2$  ماده‌ای شگفت‌انگیز است که خواص فوق‌العاده‌ای از خود نشان داده است. مغناطش اشباع بالا (۱۴۰ emu/g) (۴، ۹)، پایداری شیمیایی (۴، ۵، ۷، ۹) و استحکام مکانیکی (۴) به دلیل حضور اتم‌های کربن در ساختار مونوکلینیک (۱۰) این کاربید را به گزینه مناسبی برای کاربردهای پزشکی، کاتالیست در فرایند FTS (۴)، و عامل ایجاد کنتراست در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (۵، ۷، ۹) تبدیل کرده است. به‌ویژه این نکته حائز اهمیت است که نانوذرات  $Fe_5C_2$  سنتز شده به روش تجزیه حرارتی، یک پوسته نازک آمورف کربنی دارند که باعث محافظت در

نانومواد مغناطیسی به دلیل کاربردهای بسیار گسترده از تبدیل انرژی تا دارورسانی هدفمند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱-۵). با این وجود، مشکلات متعددی در استفاده از نانومواد مغناطیسی وجود دارد. به‌عنوان مثال، نانوذرات مغناطیسی فلزی مانند نانوذرات آهن و کبالت در مقایسه با سایر نانومواد مغناطیسی، مغناطش اشباع بالاتری دارند، اما این نانوذرات در دمای محیط بسیار واکنش‌پذیر و فعال هستند و اکسیداسیون نامطلوب آن‌ها می‌تواند مغناطش اشباع آن‌ها را کاهش دهد (۳، ۶، ۷). مشکل مهم دیگر در مورد نانوذرات فلزی سمیت است که کاربردهای بیولوژیکی‌شان را محدود کرده است (۷). از سوی دیگر، نانوذرات اکسید آهن سمی نیستند و به دلیل زیست سازگاری مطلوب در کاربردهای بیولوژیکی متداول هستند، اما مغناطش متوسط آن‌ها (حداکثر حدود ۸۰ emu/g) دلیل اصلی محدودیت کاربردهایشان است (۱، ۶، ۷).

\* نویسنده مسئول:

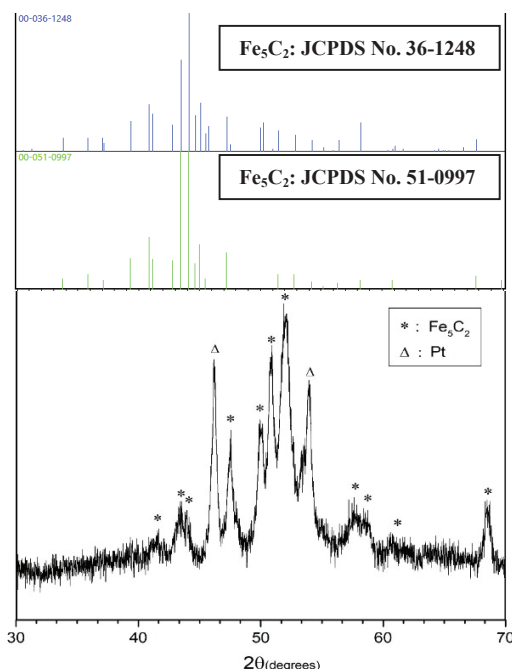
مهندس فاطمه نجارنیا

نشانی: مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

تلفن: ۳۸۴۱۶۸۱۶ (۵۱) ۹۸+

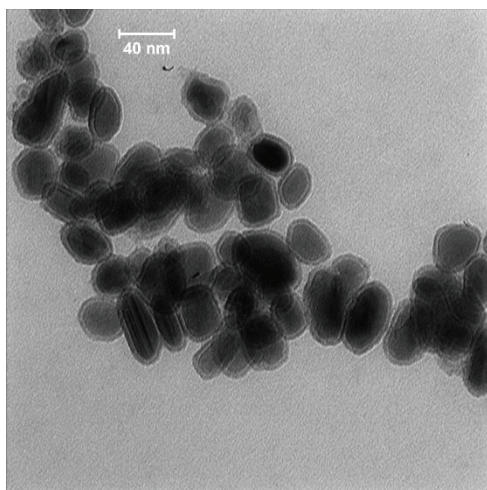
پست الکترونیکی: Fatemeh.najarnia@mail.um.ac.ir

با الگوی استاندارد فاز کریستالی نانوذرات  $Fe_5C_2$  مطابقت دارند، که این نکته نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز کاربید آهن  $Fe_5C_2$  است. دو پیک پلاتین، مربوط به صفحات پلاتینی دستگاه XRD حرارتی هستند.



شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات  $Fe_5C_2$  در دمای اتاق

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری که در شکل ۲ آمده است، نشان می‌دهد که مورفولوژی نانوذرات سنتز شده تقریباً بیضی‌شکل است و میانگین اندازه نانوذرات در حدود ۳۰ نانومتر است. همچنین نشان داده شده است که نانوذرات دارای ساختار هسته-پوسته شامل هسته مغناطیسی  $Fe_5C_2$  و پوسته آمورف کربنی هستند (۱۱).



شکل ۲. تصویر TEM نانوذرات  $Fe_5C_2$  که نشانگر مورفولوژی کروی و ساختار هسته-پوسته است.

برابر اکسیداسیون می‌شود. بعلاوه، این لایه بیرونی جذب مادون قرمز بالایی دارد که در مجموع این ساختار هسته-پوسته را به انتخابی مناسب برای درمان فوتوترمال تبدیل کرده است (۵).

به منظور استفاده از نانوذرات کاربید آهن در کاربردهای دما بالا، اطلاع از پایداری حرارتی این نانوذرات حائز اهمیت است. تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر مشخصه‌یابی پایداری حرارتی نانوذرات  $Fe_5C_2$  منتشر نشده است؛ بنابراین در این مطالعه رفتار حرارتی نانوذرات  $Fe_5C_2$  که با یک روش شیمی تر آسان سنتز شده‌اند (۱۱) با استفاده از آنالیز توزین حرارتی (TGA) از دمای محیط تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است. روش Flynn-Wall-Ozawa برای محاسبه انرژی اکتیواسیون به کار گرفته شد.

## ۲. مواد و روش تحقیق

سنتز نانوذرات  $Fe_5C_2$  بر مبنای روش تجزیه حرارتی با توجه به کار پژوهشی احمدپور و همکارانش (۱۱) انجام شد. در مرحله اول، مخلوطی از اکتادسیل‌آمین (۱۴/۵ g) و CTAB (۰/۱۱۳ g) تهیه شده و تحت گاز  $N_2$  گاززدایی شد. به منظور همگن‌سازی محتویات محفظه سنتز، در طول فرایند سنتز مخلوط توسط همزن مکانیکی به هم زده شد. دمای مخلوط اولیه تا  $120^\circ C$  افزایش داده شده و در این دما مقدار ۰/۵ ml پنتاکربونیل آهن به محفظه سنتز تزریق شد. سپس مخلوط تا دمای  $180^\circ C$  با نرخ حرارتی  $10^\circ C/min$  گرم شده و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. مشاهده تغییر رنگ از نارنجی به سیاه موید تجزیه پیش‌ماده‌ی اورگانومتالیکی کربونیل آهن ( $Fe(CO)_5$ ) و جوانه‌زنی نانو کریستال‌های آهن بود. سپس مجدداً مخلوط با نرخ گرمایشی  $10^\circ C/min$  تا  $350^\circ C$  گرم شده و بعد از نگهداری به مدت ۱۰ دقیقه در این دما، تا دمای محیط سرد شد. محصول نهایی با اتانول و هگزان شستشو داده شده و برای مشخصه‌یابی جمع‌آوری شد.

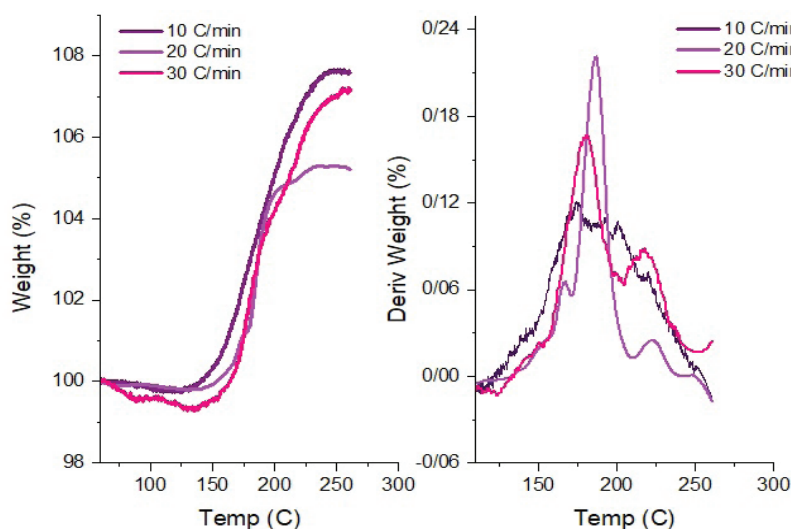
شناسایی فازهای سنتز شده با استفاده از الگوی پراش دستگاه پراش پرتو ایکس (Xpert pw3040) XRD به انجام رسید. از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (JEOL 1010 TEM at 60 KV and LEO 912 AB at 120 KV) برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. رفتار حرارتی نمونه با استفاده از آنالیز توزین حرارتی TGA (TGA-50, Shimadzu) با نرخ‌های گرمایشی ۱۰، ۲۰، و  $30^\circ C/min$  تا دمای  $300^\circ C$  در اتمسفر محیط مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۳. نتایج و بحث

آنالیز پراش پرتو ایکس برای شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای نمونه انجام شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در دمای محیط را نشان می‌دهد. پیک‌های این نمودار کاملاً

جدول ۱. دمای شروع، پیک و پایان استحاله و درصد جرم باقیمانده نانوذرات  $Fe_3C_2$  در نرخ‌های گرمایشی مختلف

$\beta$	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{endset}$ (°C)	Residual Mass (%)
10	132/45	183/13	242/51	107/57
20	140/83	187/15	241/67	105/27
30	137/40	189/90	257/30	107/13



شکل ۳. نمودارهای (a) TGA و (b) DTG نانوذرات  $Fe_3C_2$  در نرخ‌های گرمایشی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ °C/min از دمای محیط تا ۳۰۰ °C

جدول ۲. دماهای متناظر با ۲/۵ تا ۲۰ درصد وزنی نانوذرات  $Fe_3C_2$  در نرخ‌های گرمایشی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ °C/min

$\beta$	$\alpha$	۱۰ Temp(°C)	۲۰ Temp(°C)	۳۰ Temp(°C)	Ea(kJ)	$R_2$
۲/۵		۱۳۹/۹۶	۱۵۰/۶۸	۱۵۹/۷۰	۷۹/۰۶	۰/۹۹۲۴
۵		۱۴۶/۱۱	۱۵۵/۹۲	۱۵۸/۱۳	۱۲۱/۲۸	۰/۹۵۸۹
۷/۵		۱۵۱/۲۱	۱۶۰/۵۲	۱۶۴/۰۹	۱۲۱/۵۶	۰/۹۹۸۳
۱۰		۱۵۵/۶۵	۱۶۴/۵۵	۱۶۶/۵۰	۱۳۹/۷۹	۰/۹۵۷۴
۱۲/۵		۱۵۸/۴۳	۱۶۷/۱۵	۱۶۹/۳۲	۱۴۲/۶۵	۰/۹۶۵۰
۱۵		۱۶۱/۳۹	۱۶۹/۰۱	۱۷۱/۸۷	۱۵۵/۵۱	۰/۹۸۷۶
۱۷/۵		۱۶۳/۳۱	۱۷۰/۴۷	۱۷۳/۰۶	۱۶۷/۸۶	۰/۹۸۵۹
۲۰		۱۶۵/۳۹	۱۷۱/۷۹	۱۷۴/۱۶	۱۸۸/۳۷	۰/۹۸۷۲

توسط الگوی پراش پرتوایکس نانوذرات  $Fe_3C_2$  که تا دمای ۳۰۰ °C حرارت داده شده‌اند، تأیید شده است. در روش Flynn-Wall-Ozawa کسر تغییرات وزن مورد ملاحظه قرار می‌گیرد. در اینجا، دمای مطلق متناظر با درصدهای وزنی ۲/۵ تا ۲۰ (با فاصله‌های ۲/۵ درصد) از نمودار TGA استخراج شده است. دماهای مرتبط با نرخ‌های گرمایشی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ °C/min در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

گراف‌های TGA و DTG نانوذرات  $Fe_3C_2$  در سه نرخ گرمایشی متفاوت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ °C/min) از دمای محیط تا ۳۰۰ °C در شکل ۳ نشان داده شده است. دماهای شروع، پیک و پایان فرایند تخریب حرارتی در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. روند افزایشی درصد وزنی برای نانوذرات  $Fe_3C_2$  مشاهده می‌شود که مربوط به واکنش کاربید آهن با اکسیژن موجود در اتمسفر است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، این نکته

حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. انرژی اکتیواسیون استحالته محاسبه شده با استفاده از روش Flynn-Wall-Ozawa مقدار  $139/51 \text{ kJ/mol}$  به دست آمد. آنالیز فازی XRD بعد از گرمایش تا  $300^\circ\text{C}$ ، نتایج ناپایداری نانوذرات کاربرد آهن در دمای بالا و تبدیل آن به اکسید آهن را تأیید کرد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از کانون برگزیدگان باشگاه نانو برای حمایت از انجام این پژوهش و نیز آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد مراتب تقدیر و تشکر را به عمل می آورند.

### References

- [1] Gupta AK, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005; 26(18): 3995-4021.
- [2] Lu AH, Salabas EeL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007; 46(8): 1222-44.
- [3] Peng S, Wang C, Xie J, Sun S. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2006; 128(33): 10676-7.
- [4] Yang C, Zhao H, Hou Y, Ma D.  $Fe_5C_2$  Nanoparticles: A Facile Bromide-Induced Synthesis and as an Active Phase for Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134 (38): 15814-21.
- [5] Yu J, Yang C, Li J, Ding Y, Zhang L, Yousaf MZ, et al. Multifunctional  $Fe_5C_2$  nanoparticles: a targeted theranostic platform for magnetic resonance imaging and photoacoustic tomography-guided photothermal therapy. *Advanced Materials*. 2014; 26(24): 4114-20.
- [6] Huber DL. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005; 1(5): 482-501.
- [7] Tang W, Zhen Z, Yang C, Wang L, Cowger T, Chen H, et al.  $Fe_5C_2$  nanoparticles with high MRI contrast enhancement for tumor imaging. *Small*. 2014; 10(7): 1245-9.
- [8] Giordano C, Kraupner A, Wimbush SC, Antonietti M. Iron carbide: an ancient advanced material. *Small*. 2010; 6(17): 1859-62.
- [9] Feng L, Gai S, Dai Y, He F, Sun C, Yang P, et al. Controllable Generation of Free Radicals from Multifunctional Heat-Responsive Nanoplatform for Targeted Cancer Therapy. *Chemistry of Materials*. 2018; 30(2): 526-39.
- [10] Faraoun H, Zhang Y, Esling C, Aourag H. Crystalline, electronic, and magnetic structures of  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ , and  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$  from first principle calculation. *Journal of applied physics*. 2006; 99(9): 093508.
- [11] Ahmadpoor F, Shojaosadati SA, Delavari H, Christiansen G, Saber R. Synthesis of  $Fe_5C_2@SiO_2$  core@ shell nanoparticles as a potential candidate for biomedical application. *Materials Research Express*. 2018; 5(5): 055038.

معادله Flynn-Wall-Ozawa از رابطه ۱ پیروی می کند:

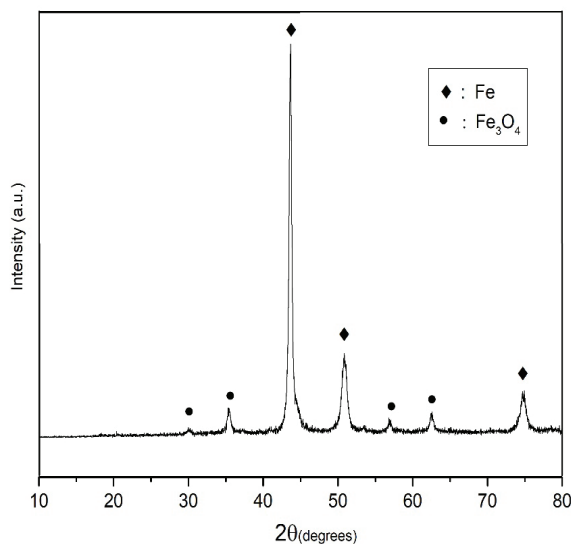
$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{R} - \log f(\beta) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

که در آن  $\beta$ ,  $A$ ,  $E_a$ ,  $R$  و  $T$  به ترتیب نماد نرخ گرمایش، ضریب اکتیواتانسیل، انرژی اکتیواسیون، ثابت جهانی گازها و دما برحسب کلوین هستند. در این روش،  $\log(\beta)$  برحسب  $\frac{1}{T}$  به ازای مقادیر مختلف  $\alpha$  (کسر استحالته) رسم شده (۱۲-۱۵) و انرژی اکتیواسیون برحسب شیب همبستگی خطی طبق معادله ۲ به دست آید:

$$\text{Slope} = -0.4567 \frac{E}{R} \quad (2)$$

مقدار انرژی اکتیواسیون میانگین محاسبه شده با استفاده از روش فوق،  $139/51 \text{ kJ/mol}$  است.

پس از گرمایش نانوذرات  $Fe_5C_2$  تا  $300^\circ\text{C}$ ، تست XRD مجدداً برای آنالیز فازها بعد از استحالته انجام شد. الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۴ مشخص می کند که محصول استحالته آهن و مگنتیت است. به بیان دیگر، در حین گرمایش، نانوذرات  $Fe_5C_2$  اکسید شده و به  $Fe_3O_4$  تبدیل شده اند. انرژی اکتیواسیون پایین این استحالته نشان می دهد که نانوذرت  $Fe_5C_2$  در اتمسفر محیط در دماهای بالا پایدار نیستند.



شکل ۴. الگوی XRD بعد از گرمایش نانوذرات  $Fe_5C_2$  تا  $300^\circ\text{C}$

### ۴. نتیجه گیری

نانوذرات  $Fe_5C_2$  به طور موفقیت آمیز توسط یک روش شیمی تر سنتز شدند. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری میانگین اندازه نانوذرات در حدود  $30 \text{ nm}$  و مورفولوژی آنها عمدتاً کروی است. در این تحقیق، پایداری حرارتی نانوذرات  $Fe_5C_2$  برای اولین بار با استفاده از آنالیز توزین

- [12] Chen Y, Wang Q. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*. 2007; 92(2): 280-91.
- [13] Tiptapakorn S, Damrongsakkul S, Ando S, Hemvichian K, Rimdusit S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. *Polymer degradation and stability*. 2007; 92(7): 1265-78.
- [14] Yuan X, Li C, Guan G, Xiao Y, Zhang D. Thermal degradation investigation of poly (ethylene terephthalate)/fibrous silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2008; 93(2): 466-75.
- [15] Zhao W, Zhang Q, Chen T, Lu T. Preparation and thermal decomposition of PS/Ni microspheres. *Materials Chemistry and Physics*. 2009; 113(1): 428-34.