

## سنتز دی‌بوراید زیر کونیم با استفاده از روش‌های احیا کربوترمال، بوروترمال و بوروکربوترمال

علی تحویلین<sup>۱</sup>، حسن شریفی<sup>۲\*</sup>، ساسان اطرح<sup>۳</sup> و هادی نصیری<sup>۴</sup>

### چکیده

تاکنون روش‌های بسیار زیادی برای سنتز ذرات دی‌بوراید زیر کونیم بکار رفته است که انتخاب هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی را در بر داشته است. در این میان فرایند احیا می‌تواند جزء روش‌های کم هزینه بشمار رود. در این پژوهش با استفاده از پودرهای اولیه زیر کونیم، بورات، کاربید بور و کربن، پودر دی‌بوراید زیر کونیم با روش احیا تولید شد. دی‌بوراید زیر کونیم با استفاده از فرایندهای احیای کربوترمال ( $ZrO_2+B_2O_3+C$ )، احیای بوروترمال ( $ZrO_2+B_4C$ ) و احیای تلفیقی بوروترمال و کربوترمال، (بوروکربوترمال)، ( $ZrO_2+B_4C+C$ ) سنتز شد. بررسی‌ها به وسیله XRD و میکروسکوپ الکترونی SEM نشان دادند که پودر  $ZrB_2$  تولید شده با روش احیای کربوترمال به صورت میله‌ای شکل رشد کرده ضمن این‌که ناخالصی کربن در پودر  $ZrB_2$  مشاهده شد که با انجام فرایند حرارت‌دهی در کوره اکسیدی حذف گردید. در محصول ناشی از فرایند سنتز با روش بوروترمال، ناخالصی بورات و رشد میله‌ای شکل  $ZrB_2$  مشاهده شد. ناخالصی بورات به راحتی در شست و شوی با اتانول و آب حذف شد. در سنتز به روش احیا بور و کربوترمال نسبت به سنتز با روش احیا بوروترمال نفوذی کم‌تر در میان دانه‌ها رخ داده است، این امر به دلیل وجود کربن در نمونه است. ضمن این‌که مشابه با روش کربوترمال کربن از سیستم حذف شد. مقایسه روش‌ها نشان داد که روش سنتز پودر دی‌بوراید زیر کونیم با استفاده از احیای کاربید بور روشی مطلوب‌تر از جهت ریخت شناسی پودر و سینترپذیری، در بین روش یاد شده برای تولید پودر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: دی‌بوراید زیر کونیم، سنتز، کربوترمال، بوروترمال، بوروکربوترمال.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

۲- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

۳- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

۴- کارشناس ارشد، گروه صنایع امیرالمومنین هوافضا.

\*-نویسنده مسئول مقاله: sharifi@eng.sku.ac.ir

## پیشگفتار

دی‌بوراید زیرکونیم یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی فوق دما بالاست. سرامیک دی‌بوراید زیرکونیم خواص منحصر به فردی مثل پیوند کووالانت قوی، نقطه ذوب بالا، خواص مکانیکی بالا، خنثایی شیمیایی، هدایت حرارتی-الکتریکی و مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و سایش دارد. به همین علت از آن به‌عنوان ماده‌ای با کاربردهای حساس در هوافضا مانند پروازهای ماورای صوت و یا سیستم‌های پیش‌رانه موشک استفاده می‌شود [1]. در نسل نوین شاتل‌ها به دلیل نوع طراحی‌های خاص، نیاز به مواد با مقاومت اکسیداسیون عالی در دماهای بالا می‌باشد. در چنین شرایطی مواد بکار رفته باید در دماهای بالاتر از  $2000^{\circ}\text{C}$  از مقاومت به اکسیداسیون خوبی دارا باشند. بنابراین، نمی‌توان از کامپوزیت‌های کربن-کربن تقویت شده با SiC استفاده کرد زیرا در چنین شرایطی اکسید می‌شوند. مطالعات اولیه از سال 1960 به بعد نشان دادند که ترکیبات غیر اکسیدی بر پایه زیرکونیم و هافنیم دارای قابلیت استفاده در دماهای بالاتر از  $2000^{\circ}\text{C}$  را دارا می‌باشد [2]. اگرچه مواد اکسیدی از نظر مقاومت به اکسیداسیون مطلوب‌ترند، ولی به دلیل بالا بودن ضریب انبساط حرارتی و پایین بودن هدایت حرارتی آن‌ها، این مواد دارای مقاومت به شوک حرارتی پایینی بوده لذا نمی‌توان از آن‌ها در کاربردهای هوافضا که به صورت سریع دما افزایش می‌یابد، مورد استفاده قرار گیرد. مواد پایه Si (مانند  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ،  $\text{SiC}$  و  $\text{MoSi}_2$ ) به دلیل تشکیل یک لایه از  $\text{SiO}_2$  بر روی سطح آن‌ها در دمای بالا تا  $1700^{\circ}\text{C}$  مقاومت به اکسیداسیون خوبی از خود نشان می‌دهند. با این حال، در دماهای بالا و محیط‌های با فشار اکسیژن پایین به جای تشکیل لایه محافظ  $\text{SiO}_2$  از سطوح نمونه  $\text{SiO}$  گازی خارج می‌شود. افزون بر این،  $\text{SiO}_2$  تشکیل شده تجزیه شده و به  $\text{SiO}(g)$  تبدیل می‌شود [2]. برایدها و کاربیدها مانند  $\text{TiB}_2$ ،  $\text{NbC}$ ،  $\text{TiC}$  و  $\text{NbB}_2$  نیز در محیط‌های اکسیدی تشکیل ترکیباتی نظیر  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  با دمای ذوب زیر  $2000^{\circ}\text{C}$  داده که قابل استفاده نخواهند بود. در نتیجه تنها کاربیدها، بوراید‌ها و نیتريد‌های عناصر فلزی گروه IV و V جدول تناوبی عناصر و ترکیبات آن‌ها برای این منظور قابل

استفاده می‌باشد [3]. بنابراین، مواد فوق دما بالا بویژه  $\text{ZrB}_2$  در کاربردهای هوافضا بسیار اهمیت دارند. در این راستا برای ساخت قطعات از جنس دی‌بوراید زیرکونیم در ابتدا سنتز پودر  $\text{ZrB}_2$  با کیفیت بالا بسیار دارای اهمیت است. به دلیل خواص یاد شده، دی‌بوراید زیرکونیم هم چنین در ابزار برش [4]، آستر دیرگداز [5 و 4]، الکترودها [6 و 7] و میکروالکترونیک‌ها [8] استفاده می‌شود. خنثایی شیمیایی سبب می‌شود تا  $\text{ZrB}_2$  ماده‌ای ایده‌آل برای سلول‌های هال-هرولت<sup>1</sup> (فرآیند تولید آلومینیم) به عنوان کاتد، در فرآیند تصفیه فولاد به عنوان تیوپ‌های ترموول<sup>2</sup> و مورد استفاده در قطعات الکتریکی دستگاههایی هم‌چون هیتر و آتش‌زنه باشد [7 و 6].

تولید ذرات دی‌بوراید زیرکونیم به وسیله گروهی از پژوهشگران بررسی شده است و بسیاری از روش‌های بکار رفته منجر به سنتز ذرات دی‌بوراید زیرکونیم با اندازه ذرات نانو و خلوص بالا شده است. سنتز پودرهای ریز می‌تواند نیروی محرکه سینتر شدن را افزایش داده و منجر به بهبود تراکم و افزایش خواص مکانیکی سرامیک حاصل از پودر  $\text{ZrB}_2$  شود. تاکنون روش‌های گوناگونی برای تولید این پودر بکار رفته است که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: الف) واکنش بین زیرکونیم و عنصر بور که مستقیم‌ترین روش سنتز ذرات  $\text{ZrB}_2$  می‌باشد. در سنتز با این روش، امکان کنترل ترکیب و خلوص پودر حاصله افزایش یافته و در حالی که هزینه بالای پودرهای اولیه موجب شده تا این روش غیر اقتصادی باشد [2]. ب) روش‌های احیا که در سه دسته کربو ترمال، بوروترمال و کربو بوروترمال تقسیم‌بندی می‌شوند. اساسا واکنش‌های احیا کنترل‌پذیر بوده و نسبت به دیگر روش‌ها کم هزینه‌تر می‌باشد [8 و 5]. ج) روش‌های شیمیایی، منظور فرایندهایی است که در آن یکی یا همه اجزاء محلول باشند. منبعی که بور از آن تهیه می‌شود، اسید بوریک و آلکوکسیدهای بور می‌باشد. مهم‌ترین امتیاز روش‌های بر پایه محلول این است که اجزاء (در مقیاس اتمی و یا مولکولی) اختلاط بیشتری با یکدیگر دارند. این دسته شامل روش‌های سنتز الکتروشیمیایی، احیای همزمان و روش سل ژل می‌باشد [9 و 10]. د) روش‌های

<sup>1</sup> -Hall- Heroultcells

<sup>2</sup> - Thermowell

واکنشی که شامل روش‌های سنتز احتراقی، آلیاژسازی مکانیکی، روش مکانوشیمیایی و سنتز احتراقی حجمی می‌باشد. خواص و ساخت محصولات واکنش خود احتراقی با روش‌های سنتز در حالت جامد متفاوت است. به دلیل سرعت‌های سرمایش بالا، غلظت عیوب افزایش یافته و ساختارهای غیر تعادلی موجود در محصول، سبب پدید آمدن حالت نیمه‌پایدار، فعالیت بیش‌تر و سینترپذیری بهتر می‌شود [11].

تاکنون روش‌های بسیاری برای سنتز ذرات دی‌بوراید زیرکونیم بکار رفته است که انتخاب هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی را در برداشته است. ذکر این نکته ضروری است که مواد اولیه زیرکونیم و بور گران‌قیمت بوده و در انتخاب روش تولید به‌شدت تاثیرگذار است. سنتز احیایی ذرات دی‌بوراید زیرکونیم جزء روش‌های کم‌هزینه محسوب می‌شوند بشمار می‌رود [4, 12, 13]. در این پژوهش از سه روش احیای کربوترمال، احیای بروترومال و احیای بوروکربوترمال برای سنتز پودر  $ZrB_2$  استفاده شد. که در ادامه به بررسی و مقایسه کمی، کیفی میان سه روش مورد مطالعه در این پژوهش پرداخته شده است.

### مواد و روش‌ها

از سه روش احیای کربوترمال ( $ZrO_2+B_2O_3+C$ )، احیای بروترومال ( $ZrO_2+B_4C$ ) و احیای بوروکربوترمال ( $ZrO_2+B_4C+C$ ) به گونه هم‌زمان و در شرایط یکسان برای سنتز پودر  $ZrB_2$  استفاده شد. برای این منظور، از مواد اولیه زیرکونیا، بورات (اکسید بور)، دوده و کاربید بور (تولید شرکت مرک) استفاده شد که مشخصات آن‌ها عبارتند از: الف) زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) با خلوص 97%، چگالی  $5/89 \text{ g/cm}^3$  و اندازه دانه  $1-7 \mu\text{m}$  (ب) بورات ( $B_2O_3$ )، با خلوص 82%، چگالی  $2/46 \text{ g/cm}^3$  و اندازه دانه  $10-50 \mu\text{m}$  (ج) کاربید بور ( $B_4C$ )، با خلوص 99%، چگالی  $2/52 \text{ g/cm}^3$ ، اندازه دانه  $5-9 \mu\text{m}$  میکرون، (د) دوده با چگالی  $0/102 \text{ g/cm}^3$ ، و سطح ویژه  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ .

نسبت‌های مولی پودرهای مورد استفاده برای فرایندهای گوناگون سنتز در جدول 1 نشان داده شده است. برای این منظور پودرها با استفاده از ترازوی

کوره به دمای محیط برسد. در ادامه، پودر قرص‌های پرس شده به‌واسطه خردایش با آسیاب سیاره‌ای، برای شناسایی و آنالیز فازی تهیه شد. گفتنی است که در این پودر ناخالصی‌های پسماند بورات وجود داشت. برای حذف بورات با استفاده از شست‌وشوی محصولات سنتز با اتانول و آب مقطر در دمای  $20^\circ\text{C}$  به صورت گریز از مرکز استفاده شد. پس از عملیات شست‌وشوی جهت اطمینان از حذف بورات، در صد وزنی اکسیژن نمونه‌های سنتز شده با آنالیز شیمیایی به روش شیمی‌تر محاسبه شد.

آنالیز فازی پودرهای سنتزی با استفاده از پراش پرتو ایکس به وسیله دستگاه دیفرکتومتری اشعه X شرکت Philips مدل PW3040 ساخت کشور هلند انجام شد.

جدول ۱- نمونه‌های تهیه شده برای سنتر دی بوراید زیرکونیم (واحد اعداد مول است).

نمونه‌ها	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>4</sub> C	C
TZ1	1	1	-	5
TZ2	1	5	-	10
TZ3	1	-	0/75	-
TZ4	1	-	0/8	1/5

استوکیومتری، به گونه کامل انجام نشده است. علت بوجود آمدن فاز کاربید زیرکونیم اتمام ماده اکسید بور بوده که نقش تأمین کننده بور در طی انجام واکنش را داشته و از ترکیب زیرکونیم و کربن بدست آمده است. مطالعات نشان می‌دهند که در دمای آزمایش افزون بر واکنش (1)، اکسید بور به وسیله کربن احیاء شده و گاز BO تولید می‌شود که این موضوع موجب مصرف شدن این دو ماده خواهد شد [15 و 16]. همچنین، در این فرایند کاربید زیرکونیم، فازی ناخواسته و نامفید بوده که تنها موجب اتلاف زیرکونیای اولیه شده و در نتیجه، مقدار ZrB<sub>2</sub> کم‌تر در محصول نهایی بوجود آمده است.

پس از نتیجه نگرفتن از نمونه TZ1 و با بررسی منابع [9 و 16-20] و انجام عملیات سعی و خطا نمونه TZ2 تهیه شد. الگوی پراش اشعه X این نمونه پس از سنتر در شکل 2 آورده شده است.

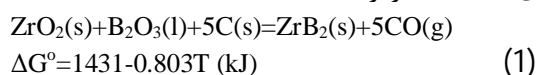
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوی این نمونه با نمونه TZ1 بسیار متفاوت است. از جمله این تفاوت‌ها می‌توان به وجود پیک‌های قوی ZrB<sub>2</sub>، نوپز بسیار کم‌تر و نبود پیک‌های فاز ZrC و ZrO<sub>2</sub> اشاره کرد. در این نمونه با طی فرایند حرارت‌دهی تا 1550 °C درجه واکنش به گونه کامل انجام شده است و فقط پیک کربن مشاهده می‌شود که نشانگر باقی‌ماندن کربن اضافه در محصول نهایی سنتر می‌باشد. با استفاده از فرآیند شست و شو با اتانول و آب مقطر، درصد اکسیژن نمونه TZ2 از 12.4 wt.% به 0.343 wt.% کاهش یافته است. بنابراین، می‌توان ادعان داشت که بیش‌تر بورات باقی مانده حذف شده است. جهت بررسی ریخت شناسی پودر سنتر شده از میکروسکوپ

ریخت شناسی پودرها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل LEO, 435VP, DE-UK بررسی شد. برای آنالیز توزین حرارتی نیز از دستگاه TGA/DSC1 مدل STAR System ساخت کشور سوئیس استفاده شد.

## نتایج و بحث

### روش کربوترمال

واکنش (1) تولید ZrB<sub>2</sub> به روش کربوترمال را نشان می‌دهد. مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد آن در دمای 1550 °C برابر 32/87 kJ است.

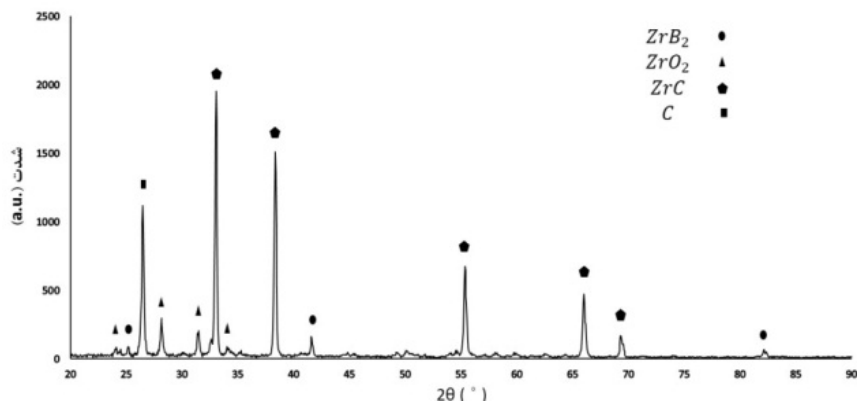


برپایه واکنش (1)، پژوهشگران بسیاری از جمله کاراسو [15]، احیای کربوترمال مخلوط اکسیدهای زیرکونیم و بور را بررسی کرده و نتایج شایان توجهی را بدست آورده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که برای پیشرفت کامل واکنش (1) نیاز به دمای بالاتر از 1500 °C می‌باشد. در ابتدا نمونه TZ1 به‌عنوان یک نمونه شاهد با مقادیر مولی متناسب با واکنش (1) انتخاب شد و پس از مخلوط شدن مورد عملیات سینترینگ قرار گرفت. الگوی پراش اشعه X مربوط به این نمونه در شکل 1 نشان داده شده

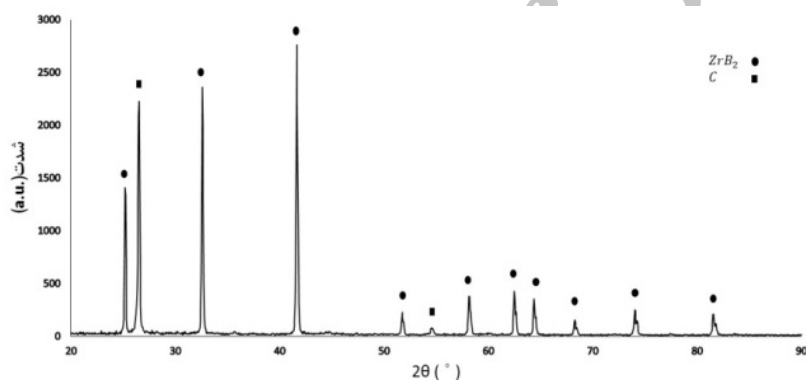
است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزون بر پیک‌های ZrB<sub>2</sub>، پیک‌های مربوط به مواد اولیه زیرکونیا و کربن و نیز ماده نامطلوب سنتر شده کاربید زیرکونیم (ZrC) وجود دارد. بنابراین، با بررسی این آنالیز فازی می‌توان گفت که در چنین شرایطی سنتر بر اساس واکنش (1) و با نسبت

دانه‌ها به صورت میله‌ای شکل با لبه‌های تقریباً تیز بوده که این امر موجب آگلومره شدن کم‌تر پودر می‌شود.

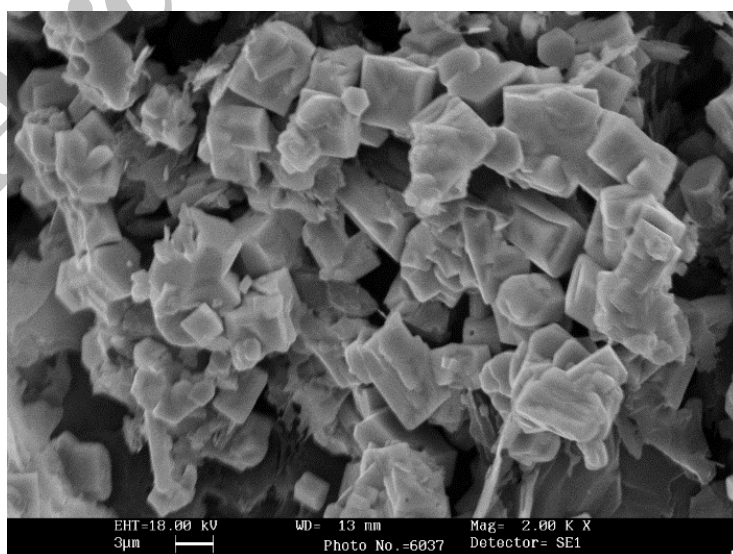
SEM استفاده شد که تصویر آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، دانه‌ها دارای مرزها مشخص و اشکال بلوری یکسان می‌باشد. رشد



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه TZ1 سنتز شده در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.



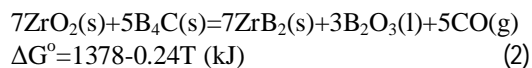
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X تابانده شده به نمونه TZ2 سنتز شده در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$ .



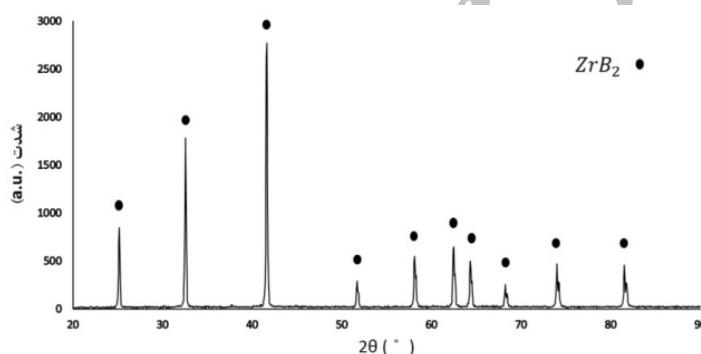
شکل ۳- تصویر SEM نمونه TZ2 سنتز شده در دما  $1550^{\circ}\text{C}$ .

## روش بوروترمال

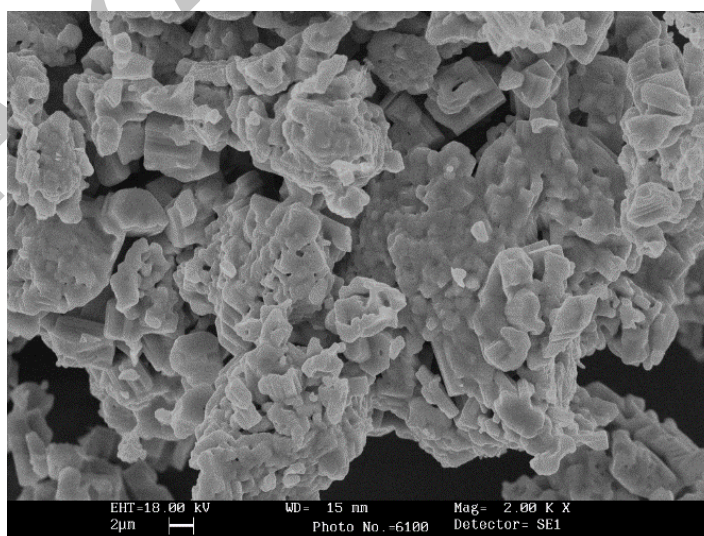
واکنش 2 تولید  $ZrB_2$  به روش بوروترمال را نشان می‌دهد. مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد آن در دمای  $1550^\circ C$  برابر  $306/5$  kJ- است.



در نمونه TZ3 با توجه به واکنش (2)، تولید  $ZrB_2$  به روش احیای بوروترمال در دمای  $1550^\circ C$  مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور در توزین مواد اولیه از مول‌های اضافی استفاده شد. پس از فرآیند شست و شو با اتانول و آب مقطر، درصد اکسیژن از 14.4 wt.% تا 0.225 wt.% کاهش یافت. بنابراین، می‌توان گفت که قسمت اعظم بورات اضافی حذف گردیده است. الگوی پراش اشعه X این نمونه در شکل 4 نشان داده شده است. الگوی



شکل ۴- الگوی پراش اشعه X تابانده شده به نمونه TZ3 سنتز شده در دمای  $1550^\circ C$ .



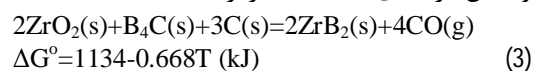
شکل ۵- تصویر SEM نمونه TZ3 سنتز شده در دمای  $1550^\circ C$ .

بدست آمده حاکی از آن است که سنتز به گونه کامل انجام شده است الگو XRD بهترین وضعیت از آنالیز دی‌بوراید زیرکونیم را نشان می‌دهد چرا که با کارت مرجع پراش دی‌بوراید زیرکونیم مطابقت کامل را دارد.

تصویر SEM این نمونه (TZ3) در شکل 5 نشان داده شده است. با توجه به این تصویر می‌توان دریافت که دانه‌ها در یکدیگر نفوذ کرده و در مناطقی سینترینگ رخ داده است. برای بهبود وضعیت بوجود آمده باید سنتز در دمای پایین‌تر انجام گیرد. بررسی‌ها نشان دادند که سنتز در دمای پایین موجب کاهش کیفیت محصول نهایی خواهد شد. بنابراین، بهترین راه حل آسیاب کردن محصول پس از سنتز می‌باشد.

## روش بوروکربوترمال

تولید  $ZrB_2$  به روش بوروکربوترمال در واکنش 3 را نشان داده شده است. تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد این واکنش در دمای  $1550^\circ C$  برابر  $83/76 kJ$  است.



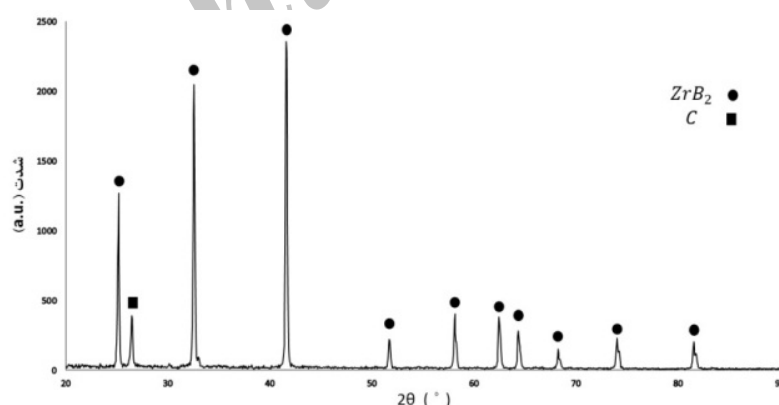
در این روش احیایی، تلفیقی از بور و کربن در نمونه TZ4 استفاده شد. الگوی پراش اشعه X محصول سنتز این نمونه در شکل 6 آورده شده است. تمامی پیک‌های مطابق با کارت مرجع پراش دی‌بوراید زیرکونیم با شدت‌های مطلوب بدست آمده و تنها، پیک ناخواسته مربوط به کربن مشاهده می‌شود که شدت آن از روش کربوترمال کم‌تر می‌باشد.

شکل 7 تصویر SEM از پودر سنتز شده نمونه TZ4 را نشان می‌دهد. مقایسه شکل‌های 5 و 7 نشان می‌دهد که در سنتز به روش احیا بوروکربوترمال نسبت به سنتز به روش احیا بوروترمال نفوذ کم‌تری در میان دانه‌ها رخ داده است. این امر به دلیل وجود کربن در نمونه می‌باشد [21]. هم‌چنین، دانه‌ها در شکل 7 از ریخت شتاسی تقریباً یکسانی برخوردار بوده و نسبت به نمونه TZ2 کوچک‌تر بوده، ولی لبه‌های تیز در آن کم‌تر مشاهده می‌شود. این موضوع سبب علاقه بیش‌تر پودر به آگلومره شدن را نشان

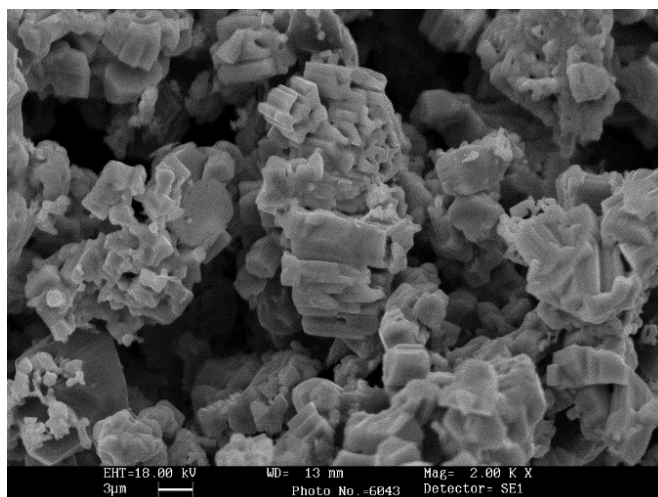
می‌دهد که این امر فرایند سینترینگ پودر را برای تهیه قطعات آسان‌تر می‌کند [18].

الگوهای پراش اشعه X در شکل‌های 2 و 4 مربوط به پودرهای سنتز شده به روش‌های کربوترمال و بوروکربوترمال بوده که در آن‌ها پیک‌های مربوط به کربن مشاهده می‌شود. دوده مورد استفاده در این دو روش به‌عنوان ماده اولیه، دارای ساختار آمورف بوده که علت آن به خاطر وجود فازهای  $SP^1$ ،  $SP^2$  و  $SP^3$  می‌باشد. در فرایندهای سنتز، دمای پودرهای اولیه تا بیش از  $1300^\circ C$  افزایش یافت که این امر موجب تبدیل فاز  $SP^1$  و  $SP^3$  به  $SP^2$  خواهد شد. گفتنی است که  $SP^2$  همان گرافیت می‌باشد که این حالت از تک‌فازی شدن به صورت پیک‌های کربن در نتایج XRD مشاهده می‌شود [22].

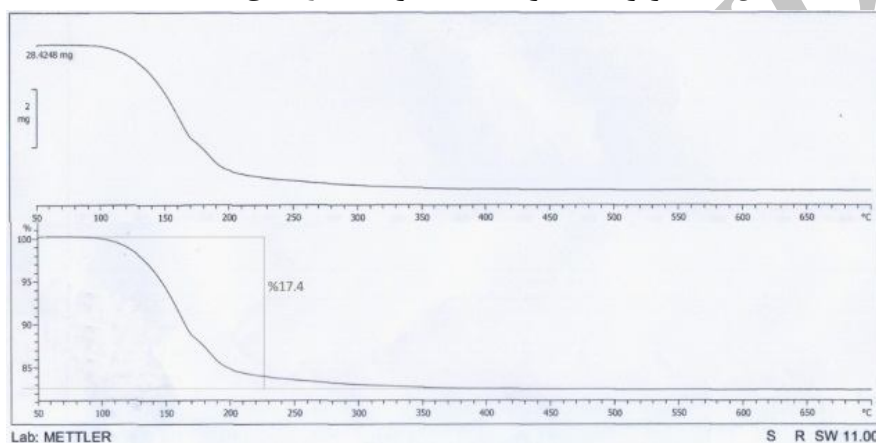
در این پژوهش از روشی نوین برای حذف کربن استفاده شد. برای این منظور، پودر سنتز شده در دمای  $500^\circ C$  به مدت یک ساعت در کوره اکسیدی قرار گرفت. شرایط بالا با استفاده از آنالیز حرارتی TGA بدست آمده که نتیجه این آزمون در شکل‌های 8 و 9 به ترتیب برای پودر سنتز شده به روش کربوترمال و بوروکربوترمال نشان داده شده است.



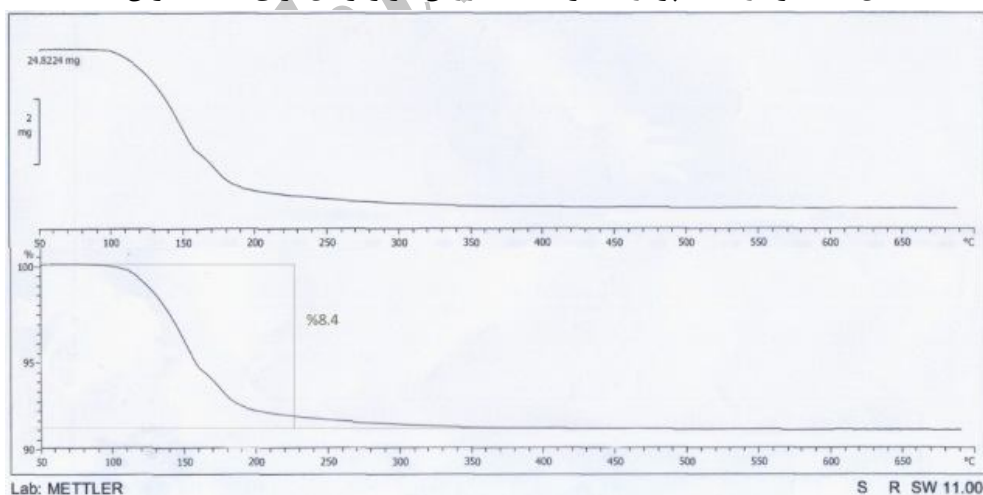
شکل ۶- الگوی پراش اشعه X تابانده شده به نمونه TZ4 سنتز شده در دمای  $1550^\circ C$ .



شکل ۷- تصویر SEM نمونه TZ4 سنتز شده در دمای ۱۵۵۰ °C.



شکل ۸- نمودار TGA پودر سنتز شده به روش کربوترمال برای حذف کربن.



شکل ۹- نمودار TGA پودر سنتز شده به روش بوروکربوترمال برای حذف کربن.

بوده که از محیط خارج شده و در کاهش جرم تاثیرگذار بوده است. نکته قابل توجه دیگر این است که کاهش جرم پودر سنتز شده به روش بوروکربوترمال از پودر سنتز شده به روش کربوترمال کمتر بوده که علت آن وجود گرافیت

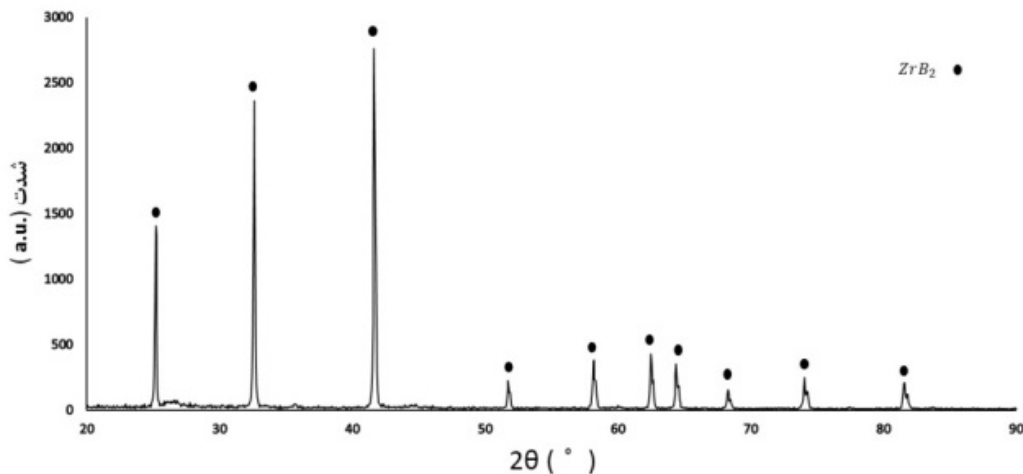
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در اثر حرارت دادن تا دمای نزدیک به ۳۵۰ °C کاهش جرم بوجود آمده و پس از آن، تغییری در جرم نمونه‌ها مشاهده نشده است. این کاهش جرم ناشی از تبدیل گرافیت به گاز دی‌اکسید کربن



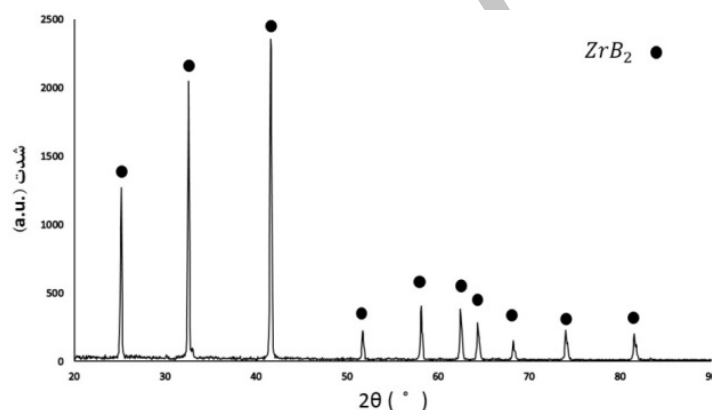
در شکل‌های 10 و 11 نشان داده شده است. نبود پیک‌های گرافیت در این الگوها دلالت بر موفقیت آمیز بودن حذف کربن از پودرهای سنتز شده دارد.

باقی مانده کم‌تر در روش بوروکربوترمال نسبت به روش کربوترمال بوده است.

پس از حرارت‌دهی و حذف کربن، بار دیگر از پودرهای سنتز شده الگوی پراش اشعه X گرفته شد که نتایج آن‌ها



شکل ۱۰- الگوی پراش اشعه X از نمونه TZ2 سنتز شده پس از حذف کربن.



شکل ۱۱- الگوی پراش اشعه X از نمونه TZ4 سنتز شده پس از حذف کربن.

در روش بوروترمال ماده اولیه کاربید بور گران قیمت بوده، ولی محصول نهایی سنتز شده با این روش از کیفیت و خلوص بالایی برخوردار است. اندازه دانه‌های تشکیل شده در این روش نسبت به سایر روش‌ها کوچک‌تر است، ولی امکان سینترینگ دانه‌ها نیز افزایش می‌یابد که باید با کنترل دمای سنتز این مهم را کنترل کرد.

در روش تلفیقی بوروکربوترمال، با افزودن دوده مراحل اولیه تولید مثل آسیاب و پرس برای تولید قرص را ساده‌تر شد. از سوی دیگر، این عمل موجب عدم سینترینگ یا رشد بیش از حد دانه‌ها شده و دانه‌بندی اولیه پس از سنتز را نسبت به روش بوروترمال بهبود می‌بخشد، ولی مشکل

### نتیجه‌گیری

با استفاده از روش‌های سنتز احیایی شامل کربوترمال و بوروکربوترمال و بوروکربوترمال و با افزودن مول‌های اضافی از مواد اولیه، پودر  $ZrB_2$  با موفقیت تولید شد. مواد اولیه مورد نیاز برای روش کربوترمال نسبت به سایر روش‌ها ارزان قیمت‌تر و در دسترس است، ولی در محصول سنتز شده کربن باقی‌مانده وجود دارد که با ایجاد یک پروسه حرارت‌دهی در کوره اکسیدی می‌توان کربن اضافی را حذف کرد. دانه‌های تشکیل شده در این روش نسبت به روش‌های دیگر بزرگ‌تر بوده و نیز احتمال سینترینگ دانه‌ها در این روش کم‌تر است.

سانتی‌گراد در کوره اکسیدی می‌توان آن را حذف کرد.

اصلی افزودن دوده باقی ماندن آن در محصول نهایی می‌باشد که با حرارت دادن نمونه‌ها در دمای 500 درجه

### References

- 1- Y. Zhang, Li. Ruixing, J. Yanshan, Zh. Bin, D. Huiping, Li. Junping and F. Zhihai, "Morphology Evolution of ZrB<sub>2</sub> nano Particles Synthesized by Sol-Gel Method", Journal of Solid State Chemistry, vol. 184, pp. 2047-2052, 2011.
- 2- W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, "Refractory diborides of Zirconium and Hafnium", Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, pp. 1347-1364, 2007.
- 3- G. Sun, H. Wang, W. Wang, Y. Wang and Z. FU, "Synthesis of Ultra-Fine ZrB<sub>2</sub> Powder by Borothermal Reaction Under High Heating Rate", Advanced Materials Research, vol. 66, pp. 77-80, 2009.
- 4- B. Akgün, "Formation of Zirconium diboride and other metal borides by Volume Combustion Synthesis and Mechanochemical Process", M. S. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2008.
- 5- C. Monticelli, F. Zucchi, A. Pagnoni and M. D. Colle, "Corrosion of a Zirconium Diboride/Silicon Carbide Composite in Aqueous Solutions". Electrochimica Acta, vol. 50, pp. 3461-3469, 2005.
- 6- J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, S. Kumar, R. K. Fotedar and A.K. Suri, "Investigations on synthesis of ZrB<sub>2</sub> and Development of New Composites with HfB<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub>", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 29, pp. 21-30, 2011.
- 7- A. Makino and C. K. Law, "SHS Combustion Characteristics of Several Ceramics and Intermetallic Compounds", Journal of the American Ceramic Society", vol. 77, pp. 778-786, 1994.
- 8- E. Bilgi, "Production of Titanium Diboride", M. S. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2007.
- 9- Y.L. Xie, Xie, H. Thomas, S. Sanders and F. Robert, "Solution-Based Synthesis of Submicrometer ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub>", Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, pp. 1469-1474, 2008.
- 10- سیم‌چی، ع، "آشنایی با نانوذرات (خواص، روش تولید و کاربردها)", دانشگاه صنعتی شریف، چاپ اول، 1387، ص 221-232.
- 11- T. Tsuchida and S. Yamamoto, "Mechanical Activation Assisted Self-Propagating High Temperature Synthesis of ZrC and ZrB<sub>2</sub> in Air from Zr/B/C Powder Mixtures", Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 45-51, 2004.
- 12- W. M. Guo and G. J. Zhang, "Reaction Processes and Characterization of ZrB<sub>2</sub> Powder Prepared by Boro/Carbothermal Reduction of ZrO<sub>2</sub> in Vacuum", Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, pp. 264-267, 2009.
- 13- W. Xin-Gang, G. Wei-Ming and Z. Guo-Jun, "Pressure Less sintering Mechanism and Microstructure of ZrB<sub>2</sub>-SiC Ceramics Doped with Boron", Scripta Materialia, vol. 61, pp. 177-180, 2009.
- 14- صالحی، م. مهمان نواز، ح.، کرباسیان، غ. رحمانی، م.، "بررسی اثر شار حرارتی بر ریزساختار و عملکرد پوشش‌های سد حرارتی مرتبه ای"، نشریه مواد نوین، دوره 5، شماره 20، ص 117-130، تابستان 1394.
- 15- A. I. Karasev, "Preparation of Technical Zirconium Diboride by the Carbothermic Reduction of Mixtures of Zirconium and Boron Oxides", Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, vol. 12, pp. 926-929, 1973.
- 16- L. Barton, D. Nicholls, "The Hydrogenation of Boron Monoxide to Diborane and the Reactions of Boron and Boron Carbide with Titanium and Zirconium Dioxides", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, vol. 28, pp. 1367-1372, 1966.
- 17- L. Donnan, "The hydrogenation of Boron Monoxide to Diborane and the Reactions of Boron and Boron Carbide with Titanium and Zirconium Dioxides", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol. 28, pp. 1367-1372, 1966.
- 18- L. Haijie, L. Ruixing, Zh. Yun, J. Yanshan, Zh. Bin, L. Chengqiang L. Junping and F. Zhihai, Reduction "Low Temperature Synthesis of ZrB powder Synergistically by Borothermal and Carbothermal Reduction", Rare Metals, vol. 30, pp. 541-558, 2011.

- 19- W. Hailong, Sh. Zhang, D. Chen, Q. Han, H. Lu, H. Xu, W. Chang and R. Zhang, "Carbothermal Reduction Synthesis of Zirconium Diboride Powders Assisted by Microwave", *Advanced Materials Research*, vol. 105-106, pp. , 203-206, 2010.
- 20- J. Eun-Younh, K. Jung-Hun, J. Se-Hyuk and C. Sung-Churl, "Synthesis of  $ZrB_2$  Powders by Carbothermal and Borothermal Reduction", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 538, pp. 164-168, 2012.
- 21- Q. Hui-Yu, G. Wei-Ming and Z Ji, " $ZrB_2$  Powders Prepared by Boro/Carbothermal Reduction of  $ZrO_2$ : The Effects of Carbon Source and Reaction Atmosphere", *Powder Technology*, vol. 217, No. 3, pp. 462-466, 2012.
- 22- A. Monshi, M.R. Foroughi and M.R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate Eoreccuratelynano-Crystallite Size Using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, No.3, pp. 154-160, 2012.
- 23- Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis, "Influence of Environmental Parameters on the Frictional Behavior of DLC Coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, pp. 463-468, 1997.

Archive of SID