

روش‌های مختلف سنتز نانو پودر دی‌بورید زیر کونیم (ZrB_2)

مینا سعیدی حیدری، مهری مشهدی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

Minasaeeedi85@gmail.com

چکیده: دی‌بورید زیرکونیم (ZrB_2) خواص منحصر به فردی دارد و به همین علت به عنوان ماده‌ای با کاربردهای حساس در هوافضا مانند پروازهای مافوق صوت و یا سیستم‌های پیش‌رانه موشک شناخته شده است. سینتر این ماده به علت پیوندهای کوالانت قوی و نفوذ در خود پایین مشکل است و نیاز به دماهای بالا و فشار خارجی دارد که سنتز پودرهای نانو می‌تواند منجر به بهبود تراکم این ماده شود. روش‌های سنتز بسیاری برای تولید نانو پودرهای دی‌بورید زیرکونیم به کار رفته‌اند. در یک دسته بندی کلی این روش‌ها به واکنش بین زیرکونیم و بور، روش‌های احیا، روش‌های شیمیایی و روش‌های واکنشی تقسیم بندی می‌شوند. در این مقاله ابتدا ساختار، خواص و کاربردهای عمده پودر دی‌بورید زیرکونیم آورده شده و در ادامه جزئیات روش‌های سنتز و خواص نهایی پودرهای حاصل گزارش شده است.

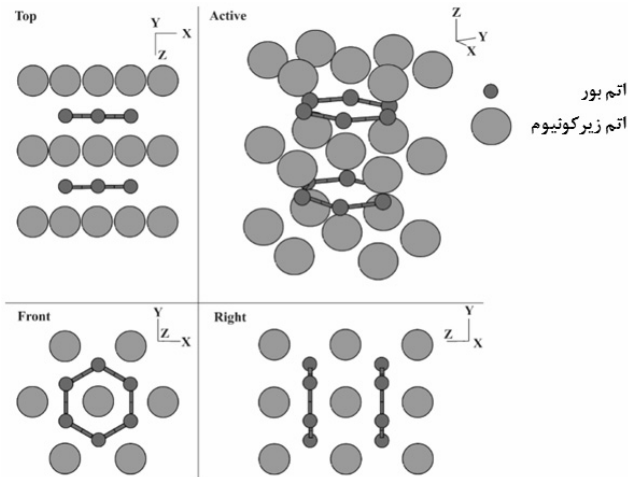
کلمات کلیدی: نانو ذرات، دی‌بورید زیرکونیم (ZrB_2)، روش‌های سنتز، خواص، کاربرد.

۱- مقدمه

دی‌بورید زیرکونیم یکی از مواد شناخته شده به‌عنوان سرامیک‌های دما بالا است که خواص بسیار خوبی نظیر دمای ذوب بالا، سختی بالا، مدول یانگ بالا و ... دارد. این خواص منجر به کاربرد این ماده به‌عنوان مواد محافظ حرارتی، ابزارهای برش، الکترودهای دما بالا، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، پیش‌رانه موشک و ... شده است. با این حال کاربردهای سرامیک‌های بر پایه دی‌بورید زیرکونیم به علت ویژگی‌های این پودر مانند اندازه ذرات، خلوص و ... آن محدود شده است [۱]. از طرف دیگر، سینترپذیری دی‌بورید زیرکونیم به علت پیوندهای کوالانت قوی، ضریب نفوذ در خود پایین، نقطه ذوب بالا و فشار بخار بالا نیاز به دماهای بالا و فشار خارجی دارد. هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، نیروی محرکه سینتر قوی‌تر بوده و خواص مکانیکی بالاتری در دماهای سینتر کم‌تر حاصل خواهد شد. به همین سبب پژوهش‌های بسیاری برای سنتز ذرات نانومتری دی‌بورید زیرکونیم صورت گرفته است [۲ و ۳]. در این مقاله ابتدا خواص عمده دی‌بورید زیرکونیم شامل ساختار کریستالی، خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و شیمیایی که در بسیاری از کاربردها اهمیت دارند آورده شده و در ادامه کاربردها، روش‌های سنتز، اندازه ذرات و خلوص پودر نهایی بررسی شده است.

۱-۱- ساختار دی‌بورید زیرکونیم

دی‌بورید زیرکونیم (ZrB_2) یکی از پایدارترین بوریدها است که دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد و از شبکه‌های دو بعدی اتم‌های بور ساخته شده و شامل پیوندهای B-B، Zr-Zr و Zr-B است. ساختار کریستالی این ماده در شکل ۱ نشان داده شده است. هر اتم زیرکونیم در هر لایه با ۶ اتم زیرکونیم و ۱۲ اتم بور همسایه است. در وضعیت مشابه، هر اتم بور با ۳ اتم بور در هر صفحه و ۶ اتم زیرکونیم همسایه است [۴].



شکل ۱- ساختار کریستالی دی‌بورید زیرکونیم [۲].

۲- خواص دی‌بورید زیرکونیم

دی‌بورید زیرکونیم (ZrB_2) علاوه بر نقطه ذوب بالا، خواص عالی دیگری نیز دارد که برخی از این خواص ساختاری، فیزیکی، انتقالی و ترمودینامیکی در جدول ۱ آورده شده است. پیوند قوی بین B-B، Zr-Zr و Zr-B خواص این ماده را کنترل می‌کند. پیوندهای Zr-B و B-B مسؤل دمای ذوب بالا و سختی بسیار دی‌بورید زیرکونیم می‌باشند. نسبت نقطه ذوب بوریدهای فلزی به نقطه ذوب فلزات خالص تعیین کننده پایداری بوریدها است و با افزایش این نسبت، پایداری بوریدها افزایش می‌یابد. دی‌بورید زیرکونیم بعد از دی‌بورید تیتانیم سخت ترین ماده است و بالاترین نقطه ذوب را در بین بوریدهای فلزی گروه چهارم جدول تناوبی دارد [۴].

جدول ۱- خواص دی‌بورید زیرکونیم [۲ و ۴].

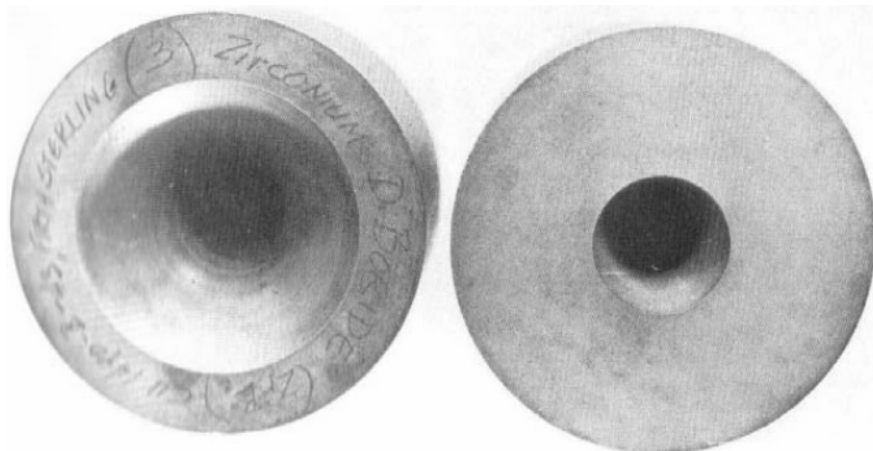
مقادیر برای دی‌بورید زیرکونیم (ZrB_2)	خواص
هگزاگونال	سیستم کریستالی
$P6/mmm A1B_2$	ساختار اولیه
۳/۱۷	$a = b$ (Å)
۳/۵۳	c (Å)
۶/۱۱۹	چگالی (gr/cm^3)
۳۲۴۵	دمای ذوب ($^{\circ}C$)
۴۸۹	مدول یانگ (GPa)
۲۱۵	مدول بالک (GPa)
۲۳	سختی (GPa)
$5/9 \times 10^{-6}$	ضریب انبساط حرارتی (K^{-1})
۴۸/۲	ظرفیت حرارتی در $25^{\circ}C$ ($J.(mol.K)^{-1}$)
۷-۱۰	مقاومت الکتریکی ($\mu ohm.cm$)
۶۰	هدایت حرارتی ($W.(m.K)^{-1}$)
-۳۲۲/۶	آنتالپی تشکیل در $25^{\circ}C$ (kJ)
-۳۱۸/۲	انرژی آزاد تشکیل در $25^{\circ}C$ (kJ)



مقاومت الکتریکی دی‌بورید زیرکونیم بیانگر هدایت بالای آن است. این ماده هدایت الکتریکی بیش تری نسبت به فلز مادر آن یعنی زیرکونیم دارد. به علاوه ضریب انبساط حرارتی آن نیز کم‌تر از زیرکونیم است و هدایت حرارتی بسیار خوبی دارد.

۳- کاربردهای دی‌بورید زیرکونیم

ترکیب این خواص، منجر به کاربرد بسیار ZrB_2 و سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 در صنایع مختلف شده است که از جمله می‌توان به پوشش‌های مقاوم در دماهای بالا و مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی، نازل‌های اسپری‌های دما بالا، صنایع نظامی، پیشرانه موشک، قطعات الکترونیکی، ابزارهای برش، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، بوته‌های ذوب فلزات، الکترودهای دما بالا و پوشش‌های محافظ برای فولادها اشاره نمود. نازل موشک ساخته شده از ZrB_2 در شکل ۲ نشان داده شده است [۲-۵].



شکل ۲- نازل موشک ساخته شده از دی‌بورید زیرکونیم [۴].

۴- روش‌های سنتز

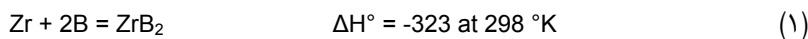
سنتز ذرات دی‌بورید زیرکونیم به وسیله دانشمندان بسیاری بررسی شده است و بسیاری از روش‌های مورد استفاده منجر به سنتز ذرات دی‌بورید زیرکونیم با اندازه ذرات نانو و خلوص بالا شده است. سنتز پودرهای بسیار ریز می‌تواند نیروی محرکه سینتر شدن را افزایش داده و منجر به بهبود تراکم و افزایش خواص مکانیکی سرامیک حاصل از پودر دی‌بورید زیرکونیم شود. تاکنون روش‌های مختلفی نظیر واکنش بین زیرکونیم و بور، روش‌های احیا، روش‌های شیمیایی و واکنشی برای سنتز پودر ZrB_2 به کار رفته‌اند.

۴-۱- واکنش بین پودرهای زیرکونیم و بور

واکنش بین زیرکونیم و عنصر بور مستقیم‌ترین روش سنتز ذرات دی‌بورید زیرکونیم است. استفاده از این روش به صدها سال قبل بر می‌گردد و دی‌بوریدهای خالص تا ۵۰ سال پیش به علت مشکلات به دست آوردن بور خالص، تولید نشده بودند [۲]. تولید دی‌بورید زیرکونیم به این روش امکان کنترل ترکیب و خلوص پودر حاصل را افزایش می‌دهد. با این حال این روش به علت هزینه بالای پودرهای بور و زیرکونیم غیر اقتصادی است [۶]. علاوه بر این روش مذکور نیاز به دماهای فعالسازی بالایی دارد. مکینو^۱ و همکارانش [۷] دمای فعالسازی واکنش ۱ را که بین زیرکونیم و بور صورت می‌گیرد، $1467^{\circ}C$ گزارش کرده‌اند. این واکنش به شدت گرماده بوده و ممکن است سبب ایجاد آتش در محفظه شود.

¹ Makino

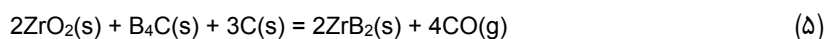
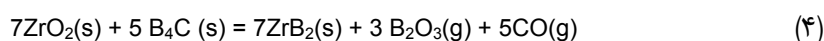
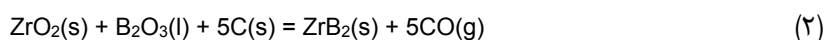




همچنین واکنش پذیری پودر عناصر خالص در معرض اکسیژن نیز بسیار بالا است. بنابراین، ذرات زیرکونیم می‌توانند به سرعت با فیلمی اکسیدی پوشیده شوند. دانشمندان به منظور غلبه بر این موارد، به جای استفاده از پودرهای عناصر زیرکونیم و بور از روش‌های سنتز دیگری استفاده کرده‌اند که در آن‌ها از اکسید زیرکونیم استفاده شده است [۴ و ۸].

۴-۲- روش‌های احیا

روش‌های احیا به سه دسته احیای کربوترمال ZrO_2 و B_2O_3 ، احیای بوروترمال ZrO_2 و احیای بوروکربوترمال ZrO_2 و B_4C تقسیم می‌شوند. اساسا واکنش‌های احیا کنترل پذیر بوده و نسبت به دیگر روش‌ها کم هزینه‌تر می‌باشند [۵ و ۹] که رایج ترین این واکنش‌ها عبارتند از:



واکنش ۲ برای تولید پودرهای ZrB_2 تجاری به کار برده می‌شود. واکنش ۳، به عنوان واکنش احیای بوروترمال شناخته شده است و با اینکه واکنش ساده‌ای است که از دو واکنش دهنده و دو محصول تشکیل شده است ولی توجه زیادی به آن نشده است. واکنش‌های ۴ و ۵، اغلب تحت شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌شوند [۱۰ و ۱۱]. معمولا در محصولات حاصل از واکنش‌های ۲، ۴ و ۵ فازهای کاربید و کربن به عنوان ناخالصی در پودر نهایی مشاهده شده‌اند. در واکنش‌های احیای بوروترمال، بور به عنوان اصلی ترین ناخالصی شناخته شده است. اگرچه که کربن در عایق‌ها و المنت‌های گرافیتی کوره حضور دارد، عدم خلوص محصول نهایی به علت واکنش ۲ محدود شده است، به طوریکه B_2O_3 یک محصول میانی واکنش ۳ بوده و همچنین می‌تواند همراه با پودر اولیه B تولید شود. گزارش‌های اخیر نشان داده‌اند که مقدار مناسب B می‌تواند ناخالصی‌های اکسیژن را دفع کرده و فرایند متراکم شدن سرامیک‌های حاوی ZrB_2 را بهبود بخشد. بنابراین پودرهای ZrB_2 تهیه شده به وسیله احیای بوروترمال ممکن است مزیت‌هایی را در زمینه‌ی ساخت سرامیک‌های بر پایه‌ی ZrB_2 داشته باشند [۱۲].

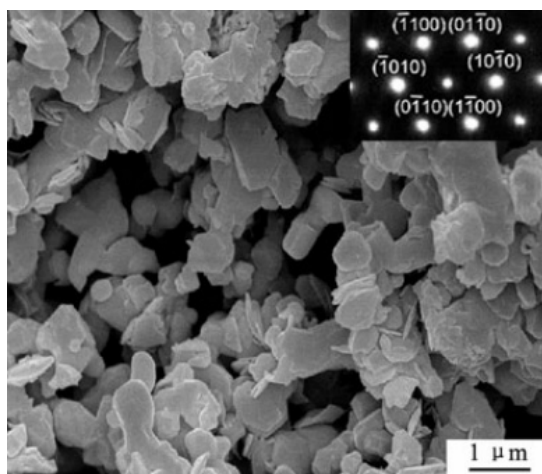
واکنش‌های ۲ و ۵ بسیار مشابه یکدیگر می‌باشند، با این حال هنگامیکه از B_4C به عنوان منبع کربن استفاده شده، مونوکسید کربن کمتری در محصول نهایی تولید شده و واکنش در دمای پایین تری رخ داده است. این واکنش‌ها هر دو بسیار گرماگیر بوده و بنابراین برای دماهای بسیار بالا مطلوب هستند. واکنش ۲ برای دماهای بالای 1500°C مطلوب بوده و واکنش ۳ در دماهای بالاتر از 1400°C مطلوب است. معمولا دماهای نزدیک به 2000°C برای سنتز پودر ZrB_2 به روش‌های کربوترمال و بوروکربوترمال به کار می‌روند [۴].

بر پایه واکنش‌های ذکر شده، محققان بسیاری تحقیق کرده و نتایج قابل توجهی را به دست آورده‌اند. از جمله کاراسو^۱ [۱۳]، احیای کربوترمال مخلوط اکسیدهای زیرکونیم و بور را بررسی کرده است. فانک^۲ و همکارش [۱۴]، تاثیر ترکیب شیمیایی و اندازه ذرات کاربید بور را بر ترکیب فازی و شیمیایی پودر ZrB_2 بررسی کرده‌اند. کازنکوا^۳ و همکارش [۱۵] نیز سنتز پودر ZrB_2 را از طریق روش بوروکربوترمال بررسی کرده‌اند.

¹ Karasev
² Funke
³ Kuzenkova

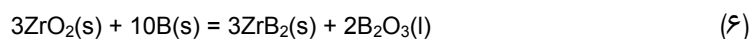


پشو و بلیزناکاو^۱ [۹] گزارش کرده‌اند که برای پیشرفت کامل واکنش ZrO_2 و بور نیاز به دمای بالاتر از $1600^\circ C$ است. بارتن و نیکلاس^۲ [۱۶] نیز از واکنشی مشابه برای تولید گاز BO و به دست آوردن ZrB_2 در دمای $1150^\circ C$ استفاده کرده‌اند. در گزارش‌هایی که ذکر شد، اساساً روی ترکیب پودر ZrB_2 کار شده و هیچ اطلاعاتی در زمینه روش، اندازه ذرات و مورفولوژی حاصل ارائه نشده است. با این حال ژاو^۳ و همکارش [۱۰] در سال ۱۹۹۵، جیو^۴ و همکارش [۱۱] در سال ۲۰۰۹ و سانبر^۵ و همکارانش [۱۷] در سال ۲۰۱۱، تاثیر دما و زمان نگهداری را بر خلوص و اندازه ذرات پودر ZrB_2 سنتز شده از طریق فرایند بورو کربوترمال ZrO_2 با B_4C و کربن در اتمسفر خنثی بررسی کرده‌اند. هی جی^۶ و همکارانش [۱۸] نیز ذرات ZrB_2 را با استفاده از روش بورو کربوترمال و با استفاده از نانو ذرات ZrO_2 ، نانو ذرات کربن و بور آمورف در دمای $1550^\circ C$ و به مدت ۲ ساعت سنتز کرده‌اند. متوسط اندازه ذرات حاصل از روش فوق یک میکرومتر و مورفولوژی ذرات صفحه‌ای شکل است (شکل ۳).



شکل ۳- تصویر SEM ذرات دی‌بورید زیرکونیم با استفاده از روش بورو کربوترمال [۱۸].

رن^۷ و همکارانش [۱۹] پودرهای دی‌بورید زیرکونیم با ابعاد زیر میکرون را به روش احیای بوروترمال نانو ذرات ZrO_2 ، بور و مقدار کمی H_3BO_3 سنتز کرده‌اند. آن‌ها علاوه بر اندازه و مورفولوژی ذرات ZrB_2 روی چگونگی واکنش‌ها از لحاظ تجربی و ترمودینامیکی نیز بحث کرده‌اند. آن‌ها ابتدا ZrO_2 و B را با یکدیگر مخلوط کرده‌اند که منجر به تشکیل $B_2O_3(l)$ و $ZrB_2(s)$ شده است (واکنش ۶). در ادامه واکنش‌ها $B_2O_3(l)$ به وسیله‌ی باقیمانده‌ی B(s) در دمایی بالاتر مصرف شده و منجر به تولید $B_2O_2(g)$ ناپایدار و $BO(g)$ شده است (واکنش ۷). همچنین ممکن است $BO(g)$ به وسیله واکنش مستقیم بین $B_2O_3(l)$ و B(s) یا به وسیله تجزیه فاز گازی $B_2O_2(g)$ به دست آید (واکنش ۸) [۲۰].



فشار محیط به شدت بر دمای اولیه و مقدار نسبی اکسید بور تولید شده از واکنش $B_2O_3(l)$ و B(s) اثر گذار

¹ Peshev and Bliznakov

² Barton and Nicholls

³ Zhao

⁴ Guo

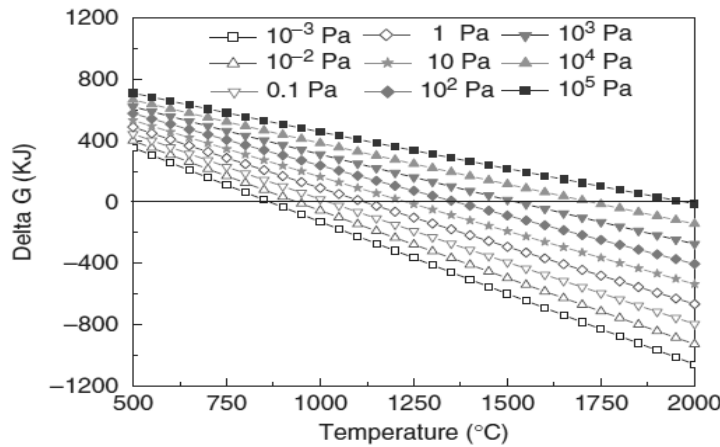
⁵ Sonber

⁶ Haijie

⁷ Ran

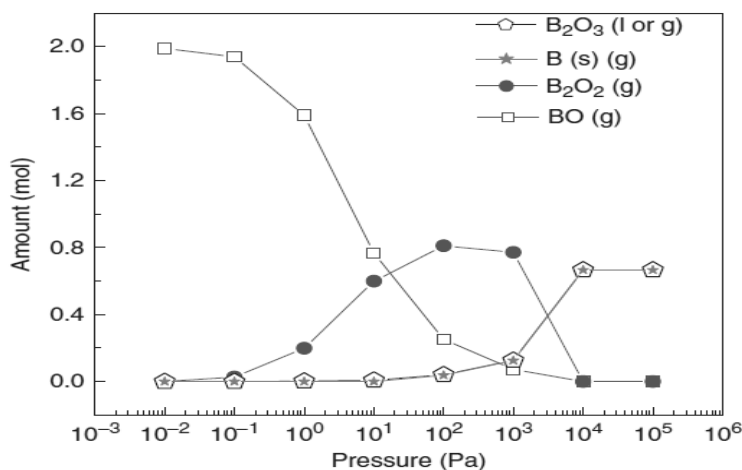


است. انرژی آزاد گیبس واکنش ۷ به عنوان عملکرد دما و فشار جزئی $B_2O_2(g)$ در شکل ۴ نشان داده شده است. فشار محیطی روی دمای شروع واکنش تشکیل گاز موثر است. برای مثال، برای شروع واکنش ۷ در حالت استاندارد ($P_{B_2O_2} = 1/0.13 \times 10^5 \text{ Pa}$) از 1950°C به 850°C در فشار 10^{-3} Pa کاهش می‌یابد. این محققان فشار جزئی $B_2O_2(g)$ را فشار کوره (بین ۱۰ و ۱۲۰ پاسکال) فرض کردند و به این معنی است که دمای مناسب برای واکنش ۷ تحت شرایط تجربی بین ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است.



شکل ۴- انرژی آزاد گیبس واکنش ۶ به عنوان عملکرد دما و فشار جزئی $B_2O_2(g)$ [۱۹].

فشار محیطی یعنی فشار کوره، بر نوع و مقدار ترکیبات B-O اثرگذار است که به طور خلاصه در شکل ۵ آورده شده است. در 1650°C ، $BO(g)$ تنها محصول اکسید بور تحت فشار زیر 10^{-2} پاسکال است، در حالیکه $B(s)$ و $B_2O_3(l)$ محصولات حاصل در فشار 10^4 پاسکال است. $B_2O_3(g)$ ، $BO(g)$ و $B(s)$ در فشار بین 10^{-2} و 10^4 پاسکال به صورت همزمان حاصل می‌شوند.

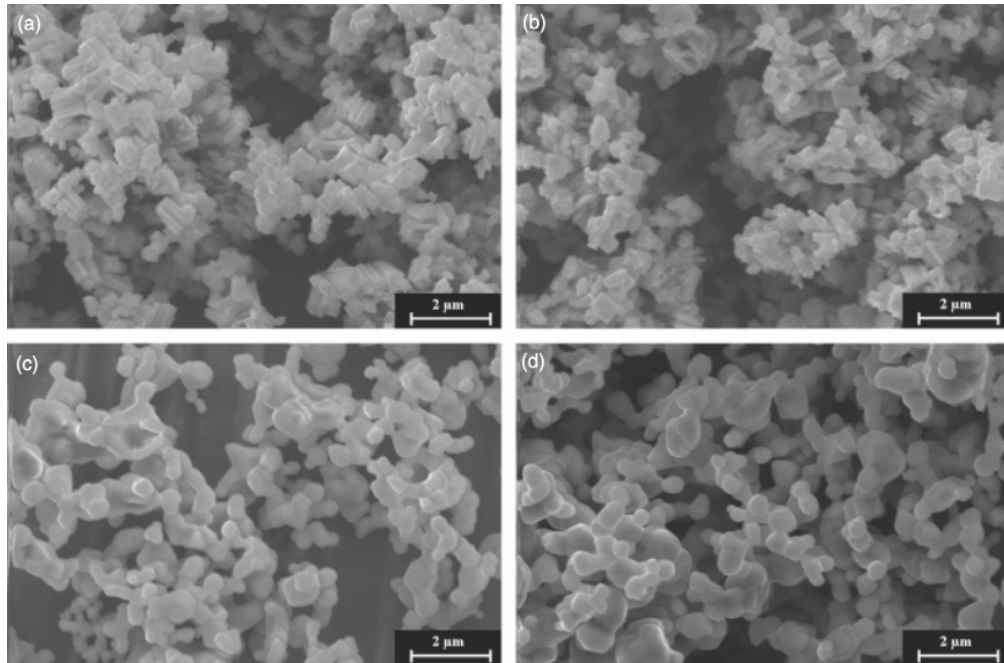


شکل ۵- محصولات وابسته به بور به عنوان تاثیر فشار محیطی در دمای 1650°C برای

واکنش یک مول دی اکسید زیرکونیم و ۴ مول بور [۱۹].

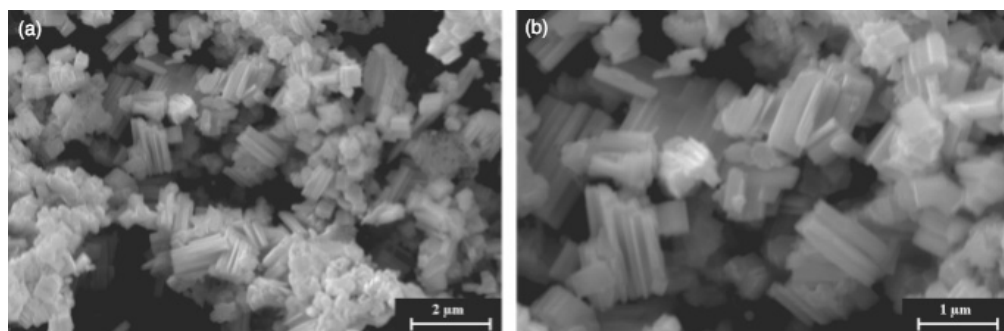
واکنش‌های کربوترمال و بوروکربوترمال بر اساس ترمودینامیک در دمای زیر 1000°C در خلا (حدود ۱۰ پاسکال) مطلوب هستند [۱۱]. با این حال نتایج تجربی نشان دهنده این است که حتی با افزودن B_4C در زیر 1500°C واکنش نکرده و فرآورده‌های نامناسبی نظیر ZrC و C حاصل می‌شوند [۱۱ و ۱۴]. شکل ۶ تصاویر SEM پودرهای ZrB_2 سنتز شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. پودرهای ZrB_2 به دست آمده در 1000°C و 1200°C درجه سانتی‌گراد، دارای سطوح کوچک بوده، در حالیکه پودرهایی که در دماهای 1500°C و 1650°C درجه سانتی‌گراد حرارت دیده‌اند، تقریباً کروی شکل هستند. با افزایش دمای سنتز (بالای 1400°C).

(I) B_2O_3 در سیستم به سبب تبخیر و بر اساس واکنش ۶ مصرف می‌شود. در نتیجه در بالای $1200^\circ C$ ، فاز مایع به مقدار کم یا بسیار ناچیز خواهد بود [۱۹].



شکل ۶- تصاویر SEM پودرهای ZrB_2 سنتز شده در دماهای $1000^\circ C$ (a)، $1200^\circ C$ (b)، $1500^\circ C$ (c) و $1650^\circ C$ (d) [۱۹].

تبدیل کامل ZrO_2 به ZrB_2 می‌تواند بعد از دو ساعت در دمای $1000^\circ C$ و در خلا به میزان ۲۰-۱۰ پاسکال صورت پذیرد، اما برای اینکه بورهای باقیمانده به طور کامل از بین بروند، نیاز به دماهای بالاتر از $1500^\circ C$ می‌باشد. مورفولوژی پودرهای ZrB_2 به دست آمده از شکل‌های کوچک در $1000^\circ C$ به کروی شکل در $1500^\circ C$ تغییر کرده که می‌تواند به سبب حضور (I) B_2O_3 و یا درشت شدن دانه‌ها حین افزایش دما باشد. اگرچه که تشخیص بین اثر دما و (I) B_2O_3 مشکل است، ولی از مقایسه شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود که با افزودن H_3BO_3 به جای B_2O_3 در دمای $1000^\circ C$ ، فاز B_2O_3 مایع بیش تر شده و شکل دانه‌های ZrB_2 به دست آمده از B_2O_3 در این دما، بسیار مسطح‌تر و یکنواخت‌تر از شکل پودرهای به دست آمده از H_3BO_3 به عنوان پودر اولیه در همان دما است. اندازه ذرات حاصل از BET با افزایش دمای سنتز از $1650-1000^\circ C$ درجه سانتی‌گراد بین $0.66-0.15 \mu m$ به دست آمده و میزان اکسیژن پودرهای سنتز شده B_2O_3 نیز در دمای $1650^\circ C$ کمتر از $0.43 wt\%$ بوده است [۱۹].

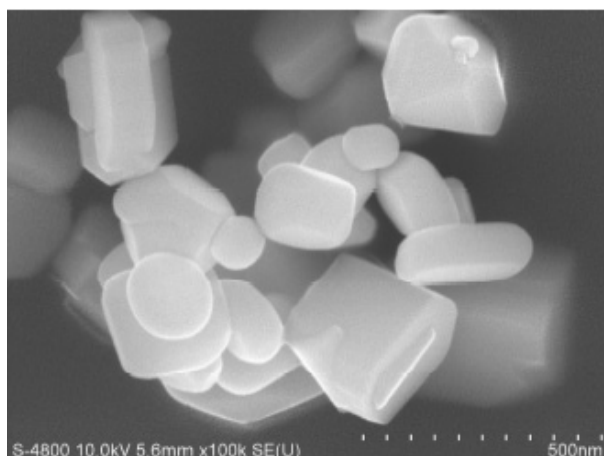


شکل ۷- تصاویر SEM، (a) با بزرگنمایی کم و (b) با بزرگنمایی زیاد (پودرهای ZrB_2 سنتز شده در دمای $1000^\circ C$ با افزودن H_3BO_3 ۵۰wt% به مخلوط پودر اولیه) [۱۹].

از مزایای روش احیای کربوترمال نسبت به سایر روش‌های احیا این است که هیچ ناخالصی اکسیدی در

محصول نهایی وجود ندارد [۴]. با این حال در این روش ضمن اینکه مدت زمان زیادی جهت انجام فرایند مورد نیاز است، واکنش در دمای بالا صورت می‌پذیرد و در نتیجه پودرهای سنتز شده، اندازه‌ی کریستال‌های نسبتاً بزرگ و سینتر پذیری کمی خواهند داشت [۱۹].

به منظور سنتز نانو ذرات ZrB_2 ، سان و همکارانش^۱ [۳] از روشی متفاوت استفاده کرده‌اند. آن‌ها با استفاده از واکنش احیای بوروترمال با سرعت حرارت‌دهی بسیار بالا ($200^\circ C/min$)، در دمای کم ($950^\circ C$) و مدت زمان ۵ دقیقه موفق به سنتز نانو ذرات شده‌اند. در این روش زیرکونیم اکسی کلراید (Zirconium oxychloride) و بور به عنوان منابع اولیه زیرکونیا و بور به کار رفته شده است. در تصویر FE-SEM، مشاهده می‌شود که ذرات ZrB_2 مورفولوژی صفحه‌ای شکل دارند و اندازه کریستال‌های پودرهای سنتز شده کمتر از 300 nm به دست آمده است (شکل ۸).



شکل ۸- تصویر FE-SEM پودرهای ZrB_2 سنتز شده در دمای $950^\circ C$ به مدت ۵ دقیقه [۳].

اخیراً هی لانگ^۲ و همکارانش، پودرهای ZrB_2 را در دمای $1600^\circ C$ با خلوص بالا ($99.67\text{ wt}\%$) و اندازه ذرات بسیار ریز نانومتری ($50-100\text{ nm}$) با استفاده از واکنش کربوترمال و از طریق روش رسوب دهی مواد محلول به دست آورده‌اند. در این روش، زیرکونیم اکسی کلراید و کاربید بور و پودر کربن به عنوان مواد اولیه به کار رفته‌اند (واکنش ۹).



دمای سنتز تاثیر بسیاری بر اندازه ذرات دارد، بطوریکه در دمای کمتر پودر ریزتر حاصل می‌شود. ترکیب شیمیایی پودر حاصل در دماهای مختلف، به وسیله XRF در جدول ۲ تخمین زده شده است [۲۱].

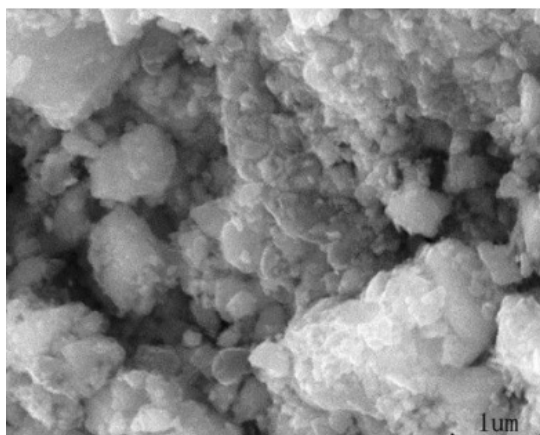
جدول ۲- مقایسه اندازه ذرات پودرهای ZrB_2 سنتز شده در دماهای مختلف [۲۱].

Temperature[$^\circ C$]	BET [m^2/g]	Size[μm]	Oxygen content[wt%]	Pure[%]
1500	11.67	84.3	0.77	98.22
1550	14.12	69.7	0.46	99.15
1600	18.33	53.7	0.18	99.67
1650	9.27	106.1	0.26	98.73

شکل ۹، تصاویر SEM پودر ZrB_2 به دست آمده در دمای $1600^\circ C$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، قسمت‌های عمده پودر سنتز شده در دمای $1600^\circ C$ نسبتاً ریز (کمتر از 200 nm) و عمدتاً از نظر شکل بی‌قاعده هستند. متوسط اندازه ذرات $1-2\ \mu m$ است [۲۱].

¹ Sun
² Hailong





شکل ۹- تصویر SEM پودر سنتز شده در دمای ۱۶۰۰°C [۲۱].

۴-۳- روش‌های شیمیایی

منظور از روش‌های شیمیایی، فرایندهایی است که در آن یکی یا همه اجزا محلول باشند. منبعی که بور از آن تهیه می‌شود، اسید بوریک و آلکوکسیدهای بور می‌باشند. مهمترین امتیاز روش‌های بر پایه محلول این است که اجزا (در مقیاس اتمی یا مولکولی) اختلاط بیش تری با هم دارند [۲۲]. این دسته شامل روش‌های سنتز الکتروشیمیایی، احیای همزمان و روش سل ژل با استفاده از مواد اولیه آلی-فلزی در یک حلال آلی و یا مواد اولیه هیبریدی آلی و غیر آلی می‌باشد.

اساس فرایند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بر انجام واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء در فاز مایع به وسیله اعمال جریان و ولتاژ مناسب استوار است. برای داشتن این عمل، داشتن سه جزء کاتد، آند و الکترولیت الزامی است. آند الکترودی است که در آن واکنش‌های اکسیدی صورت می‌گیرد. واکنش احیاء نیز در کاتد انجام می‌شود و الکترولیت محیط انتقال یون‌ها و الکترون‌ها را فراهم می‌کند [۲۳].

سنتز الکتروشیمیایی دی‌بورید زیرکونیم به طور گسترده مطالعه شده است. در سال ۱۹۹۲ تهیه بوریدها به وسیله الکترولیز فلوریدهای مذاب، اکسیدهای بور و یک فلز دما بالا در دمای ۱۰۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته است و ۱۷ بورید از جمله ZrB_2 ، TiB_2 ، NbB_2 ، VB_2 ، CrB_2 سنتز شد [۲۴]. آنتونی^۱ و همکارش [۲۵] نیز سنتز بر پایه این روش را از طریق سیستم ZrO_2 - B_2O_3 - K_2ZrF_6 - KBF_4 و در دمای ۶۰۰°C بررسی کرده‌اند. ملار^۲ و همکارش [۲۶] این روش را در سیستم ZrF_4 - B_2O_3 - LiF - KF - NaF و در دماهای ۷۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کرده و پوشش متراکمی از دی‌بورید زیرکونیم را روی کاتد به دست آورده‌اند. گامز^۳ و همکارانش [۲۷] نیز با استفاده از سیستم $NaCl$ - Na_3AlF_6 - $NaOH$ - $Na_2B_4O_7$ در دمای ۸۰۰°C نیز توسط وندت^۴ و همکارانش [۲۸] بررسی شده است. نمک مذاب $FLiNaK$ شامل مخلوطی از LiF ، $ZrSiO_4$ (ZrO_2) در دمای ۱۰۵۰°C پودر ZrB_2 را سنتز کرده‌اند. سیستم K_2ZrF_6 - KBF_4 - $FLiNaK$ در دمای ۸۰۰°C نیز توسط وندت^۴ و همکارانش [۲۸] بررسی شده است. نمک مذاب $FLiNaK$ شامل مخلوطی از LiF ، فلورید سدیم و فلورید پتاسیم می‌باشد و بسیار پرکاربرد است. دیاتکین^۵ [۲۹] روی سنتز الکترولیتی ذرات ZrB_2 از طریق مذاب کریولیت-آلومینا به همراه زیرکونیم و اکسید بور بررسی کرده است.

در پژوهشی دیگر دیاتکین و همکارانش [۳۰] سیستم NaF - K_2ZrF_6 - KBF_4 - KCl - $NaCl$ را در دماهای ۷۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کرده‌اند. با این حال به علت سمی بودن الکترولیت‌های مورد استفاده [۲۳]، گران قیمت و مشکل بودن، این فرایند مقرون به صرفه نیست [۳۱].

¹ Anthony

² Mellors

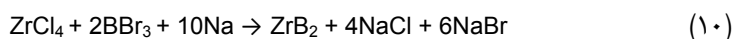
³ Gomes

⁴ Vendt

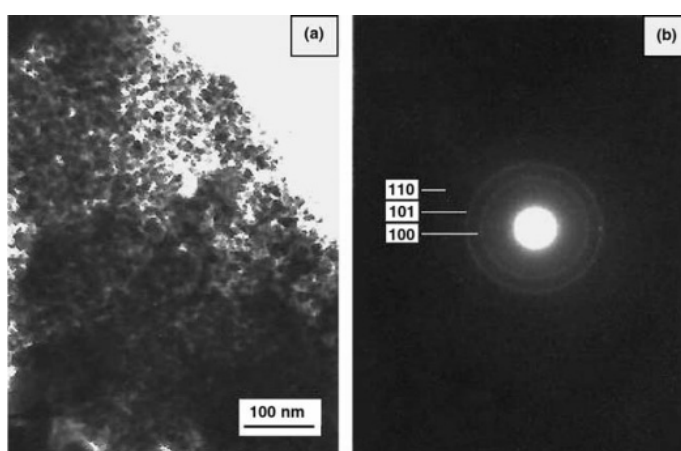
⁵ Devyatkin



چن^۱ و همکارانش [۳۲] با استفاده از احیای همزمان $ZrCl_4$ ، BBr_3 و سدیم فلزی به عنوان عامل کاهنده، در دمای $400^\circ C$ و پس از ۶ ساعت، نانو کریستال هگزاگونال ZrB_2 را به دست آورده‌اند (واکنش ۱۰ در دمای $400^\circ C$). به نظر آن‌ها روش حاضر امکان تولید پودر ZrB_2 با درجه کریستالینیتی بالاتر و یک توزیع اندازه ذرات باریک‌تر را می‌دهد.



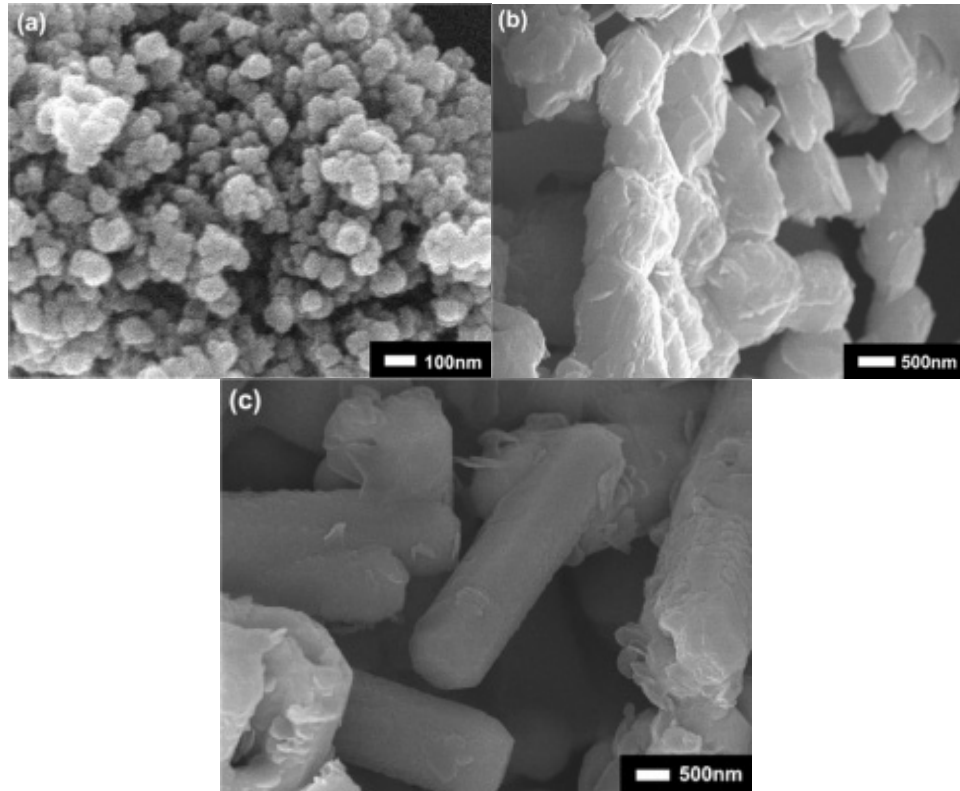
به منظور سنتز ذرات در ابعاد نانو، دانشمندان بسیاری روش سل ژل را مورد بررسی قرار داده‌اند که متداول‌ترین روش تولید نانو ذرات در فاز مایع است. دلایل انتخاب این روش، آسانی فرایند، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی است [۲۳]. چن و همکارانش [۳۳] بر اساس واکنش $ZrCl_4$ و $NaBH_4$ در یک اتوکلاو در دمای $700^\circ C$ و به مدت ۱۲ ساعت، توانسته‌اند ذرات ZrB_2 را با ابعاد ۲۰-۱۰ نانومتر سنتز کنند (شکل ۱۰). بر اساس بررسی آن‌ها افزایش دما و فشار منجر به افزایش اندازه کریستال‌ها خواهد شد.



شکل ۱۰- تصویر TEM و الگوی پراش الکترونی ناحیه انتخابی ZrB_2 تهیه شده به وسیله واکنش $ZrCl_4$ و $NaBH_4$ در دمای $700^\circ C$ و به مدت ۱۲ ساعت [۳۳].

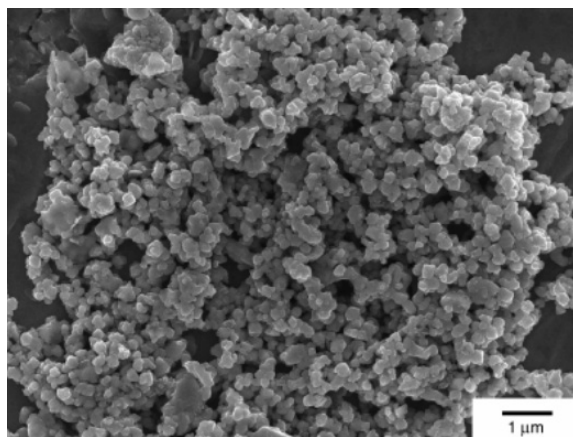
سای^۲ و همکارانش [۲۲] نیز از طریق روش سل ژل و با استفاده از مواد اولیه ان- پروپوکسید $(Zr(OPr)_4)$ ، H_3BO_3 و رزین فنولیک، در دمای $1300^\circ C$ و به مدت ۲ ساعت، ذرات تقریباً کروی شکل ZrB_2 را با ابعاد ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر سنتز کرده‌اند. با این حال بیش تر آلکوکسیدهای شناخته شده به طور خود به خود با آب واکنش داده و تشکیل رسوبی ویسکوز را می‌دهند که نیاز به تغییر شیمیایی به منظور کنترل هیدرولیز دارند. در مورد دی‌بورید زیرکونیم، ممکن است ماده اولیه ژل مانند به وسیله هیدرولیز $(Zr(OPr)_4)$ با استیل استون (acetyl acetone) تغییر شیمیایی یابد. با این وجود، بیش تر محققان ذکر کرده‌اند که استفاده از استیل استون منجر به تشکیل اکسی کاربید با میزان اکسیژن نسبتاً زیاد شده و منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شود. راه دیگر کنترل هیدرولیز آلکوکسیدها استفاده از تعدیل کننده اسید استیک (acetic acid) است [۳۴]. ژانگ^۳ و همکارانش [۱] نیز نانو ذرات ZrB_2 را با استفاده از روش سل ژل سنتز کرده‌اند. آن‌ها از اسید استیک هم به عنوان تعدیل کننده شیمیایی و هم به عنوان حلال برای کنترل هیدرولیز $(Zr(OPr)_4)$ استفاده کرده‌اند. قابل ذکر است که پودر تک فاز ZrB_2 با نسبت مولی $B/Zr = 2/3$ در دمای $1550^\circ C$ برای ۲ ساعت به دست آمده است. به علاوه تأثیر دمای ژلاسیون نیز روی شکل ذرات ZrB_2 بررسی شده است. همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود با افزایش دمای ژلاسیون، شکل ذرات از کروی شکل در دمای $65^\circ C$ به زنجیره‌ای در $75^\circ C$ و سپس میله‌ای شکل در $85^\circ C$ تغییر می‌کند.

¹ Chen
² Xie
³ Zhang



شکل ۱۱- تصاویر SEM پودر ZrB_2 سنتز شده در دمای $1550^\circ C$ به مدت ۲ ساعت در دماهای ژلاسیون متفاوت (a) $65^\circ C$ ، (b) $75^\circ C$ و (c) $85^\circ C$ [۱].

اگرچه که پودرهای ZrB_2 به طور موفقیت آمیزی از طریق روش سل ژل با استفاده از آلکوکسیدها و دیگر مواد آلی حاصل شده‌اند، با این حال مشکلاتی نظیر هزینه بالا، سمی بودن و سختی تعیین نسبت مولی C/Zr و C/B/Zr را در بر دارد. به همین سبب یان^۱ و همکارانش [۳۵]، با استفاده از مواد اولیه هیبریدی آلی-غیرآلی، یعنی استفاده از مواد اولیه غیر آلی اکسی کلرید زیرکونیم ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) و H_3BO_3 به عنوان منبع زیرکونیا و اسید بوریک و کربن پیرولیز شده از رزین فنولیک، سنتز ذرات ZrB_2 را بررسی کرده‌اند. آن‌ها در دمای حدود $1500^\circ C$ و به مدت ۱ ساعت موفق به تولید ذراتی با اندازه کمتر از 200 nm شده‌اند (شکل ۱۲).

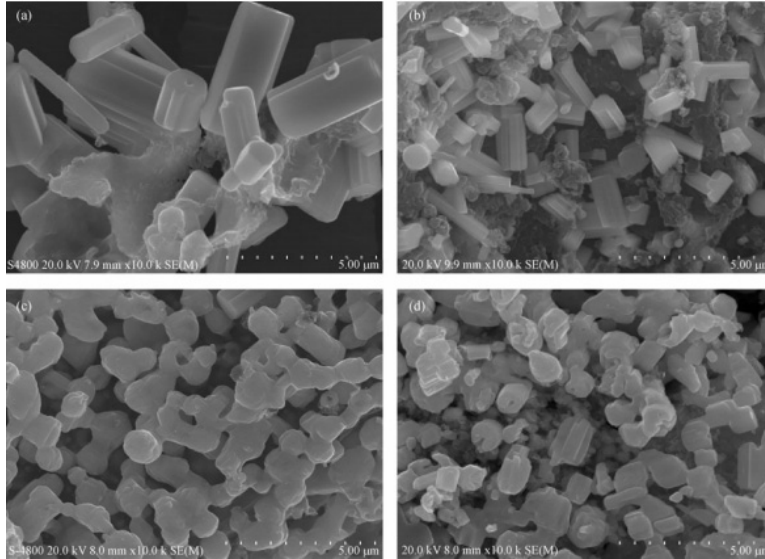


شکل ۱۲- تصویر SEM دی‌بورید زیرکونیم سنتز شده در دمای $1500^\circ C$ به مدت ۱ ساعت [۳۵].

یانگ^۲ و همکارانش [۳۶] نیز به همین روش ذرات ZrB_2 را سنتز کرده‌اند. آن‌ها علاوه بر تاثیر دما، زمان

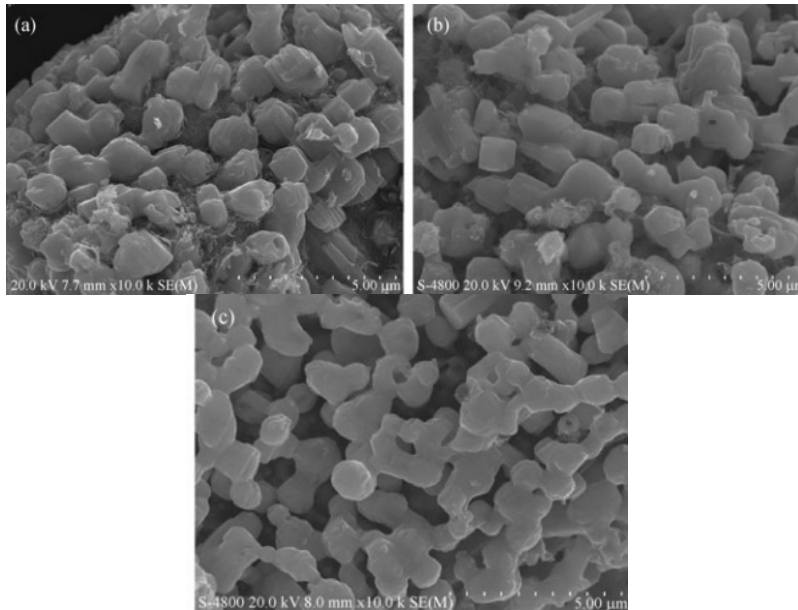
^۱ Yan
^۲ Yang

نگهداری در مرحله کلسیناسیون مواد اولیه را نیز بررسی کرده‌اند. شکل ۱۳ تصاویر SEM ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه ذرات ZrB_2 با افزایش دما کاهش می‌یابد و به این علت است که جوانه زنی ذرات دی‌بورید زیرکونیم بسیار سریع‌تر از رشد آن‌ها صورت می‌گیرد. به علاوه شکل ذرات از میله‌ای در دماهای ۱۴۵۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به شکل کروی در دماهای بالاتر یعنی ۱۵۵۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر کرده است.



شکل ۱۳- تصاویر SEM پودر دی‌بورید زیرکونیم در دماهای واکنش مختلف
(a) ۱۴۵۰°C (b) ۱۵۰۰°C (c) ۱۵۵۰°C (d) ۱۶۰۰°C [۳۶]

حضور آب در حلال از تشکیل ساختار بسیار ریز دانه ذرات کلوتیدی دی اکسید زیرکونیم جلوگیری کرده که تاثیر مستقیم بر اندازه ذرات ZrB_2 دارد. کوچکترین اندازه ذرات (۴۰۰-۱۰۰ nm) در دمای ۱۵۵۰°C و پس از ۲۰ دقیقه به دست آمده است. در شکل ۱۴، تصاویر SEM پودرهای سنتز شده در دمای ۱۵۵۰°C با زمان‌های نگهداری متفاوت آورده شده است (۲۰-۶۰ دقیقه). به نظر می‌رسد که اندازه ذرات با افزایش زمان نگهداری به مقدار ناچیزی تغییر کرده است [۳۶].



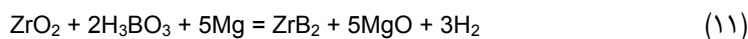
شکل ۱۴- تصاویر SEM پودرهای دی‌بورید زیرکونیم سنتز شده در ۱۵۵۰°C و زمان‌های نگهداری متفاوت (a) ۲۰ دقیقه، (b) ۳۰ دقیقه و (c) ۶۰ دقیقه [۳۶]



اگزوپن^۱ و همکارانش [۳۷]، با استفاده از اکسی نیترات زیر کونیم ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)، H_3BO_3 ، رزین فنولیک و تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) در دمای $1450^\circ C$ به ذرات کروی شکل ZrB_2 با اندازه حدود $1\mu m$ دست یافته‌اند. وانگ^۲ و همکارانش [۳۸] با ترکیب دو روش سل ژل و بوروکربوترمال، پودر ZrB_2 بسیار ریز و با خلوص بالا را سنتز کرده‌اند. مواد اولیه مورد استفاده اکسی کلرید زیر کونیم ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)، کاربید بور و کربن بوده است. در ادامه مخلوط ریز دانه مواد اولیه با استفاده از فرایند بر پایه محلول و رسوب‌دهی زیر کونیم اکسی کلرید به عنوان منبع زیر کونیا، کاربید بور و کربن در آب حاصل شده است. واکنش بوروکربوترمال در دمایی کمتر از $1600^\circ C$ و مدت ۲ ساعت کامل شده و پودرهایی با متوسط اندازه ذرات کم ($1-2\mu m$) و خلوص بالای 99.6% به دست آمده است.

۴-۴- روش‌های واکنشی

روش‌های واکنشی شامل روش‌های سنتز احتراقی، آلیاژ سازی مکانیکی، روش مکانو شیمیایی و سنتز احتراقی حجمی می‌باشد. روش سنتز احتراقی بر پایه واکنش گرمای شدید بین پودرهای اولیه استوار است. دمای احتراق نهایی بالا است (بیشتر از $1000^\circ C$) و در زمان کوتاهی واکنش اتفاق می‌افتد و همچنین سرمایه‌های در این نوع واکنش با سرعت‌های زیاد ($10.3-10.6^\circ C/s$) روی می‌دهد. خواص و ساختار محصولات واکنش خود احتراقی با روش‌های سنتز در حالت جامد متفاوت است. به دلیل سرعت‌های سرمایه‌های بالا، غلظت عیوب افزایش یافته و ساختارهای غیر تعادلی موجود در محصول، سبب پدید آمدن حالت نیمه پایدار، فعالیت بیشتر و سینترپذیری بهتر می‌شود [۳۹]. در فرایند سنتز خود احتراقی دما بالای دی‌بورید زیر کونیم، پودرهای زیر کونیم و بور فلزی مخلوط شده و حرارت داده می‌شوند. پس از رسیدن سطح به دمای مورد نیاز، منبع حرارت خاموش شده و موج حرارت در داخل نمونه پیشروی می‌کند [۴۰]. لو^۳ [۴۱] برای سنتز ذرات ZrB_2 از مخلوط بور، دی اکسید زیر کونیم و آلومینیوم استفاده کرده است. در اواخر سال ۱۹۹۰ میلادی، حجم مقالات در زمینه سنتز احتراقی افزایش یافت که موضوعات آنها عبارتند از سنتز خود احتراقی به صورت مکانیکی (Mechanically induced Self-propagating Reactions - MRS) که در آن واکنش سنتز خود احتراقی در طول آسیاب درون بالمیل صورت می‌گیرد تا پودر به حالت بحرانی مطلوب برسد و روش آلیاژسازی مکانیکی و سنتز خود احتراقی دما بالا به طور همزمان (Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis - MASHS) که شامل مدت کوتاهی آسیاب پر انرژی مواد اولیه و در ادامه سنتز خود احتراقی است. شرایط آسیاب بر اندازه ذرات تنش باقیمانده موثر است و گزارش شده که سرعت انتقال فازها را در سنتز خود احتراقی تغییر می‌دهد [۴۲]. خانرا^۴ و همکارانش [۴۳]، مخلوط پودرهای H_3BO_3 ، Mg و ZrO_2 را برای سنتز ZrB_2 به این روش به کار برده‌اند (واکنش ۱۱) و به این نتیجه رسیده‌اند که افزودن $NaCl$ به این ترکیب منجر به کاهش اندازه ذرات ZrB_2 خواهد شد.



با این حال استفاده از مواد اولیه اکسیدی نه تنها منجر به تشکیل محصولات جانبی مانند منیزیم بورات می‌شود که نیاز به مرحله اسیدشویی دارد، بلکه بازده واکنش دهنده‌ها را نیز کاهش می‌دهد [۴]. علاوه بر این ZrO_2 باقیمانده در محصولات به جا می‌ماند. ZrO_2 واکنش نکرده در تولیدات نمی‌تواند از ZrB_2 جدا شده و منجر به عدم حلالیت در اسید می‌شود [۴ و ۴۴]. در پژوهشی دیگر خانرا [۴۵] چگونگی واکنش سنتز خود احتراقی را شرح داده است. سنتز سیستم $Mg - H_3BO_3$ منجر به تشکیل فازهای $Mg_3(BO_3)_2$ و MgB_4 خواهد

¹ Xiaopan

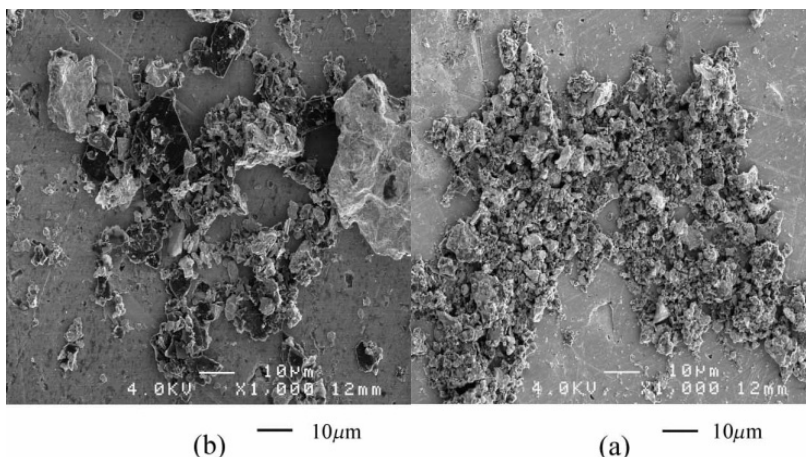
² Wang

³ Low

⁴ Khanra



شد، در حالیکه ZrO_2 در طول سنتز در سیستم $Mg-ZrO_2$ به مقدار جزئی به Zr و Zr_3O کاهش یافته است. واکنش بین عنصرهای Zr و MgB_4 منجر به تشکیل ZrB_2 خواهد شد. تاجیدا^۱ و همکارش [۳۹]، پودر فلز زیرکونیم با اندازه ذرات کمتر از $150\mu m$ (خلوص ۹۸٪)، بور آمورف و گرافیت طبیعی (اندازه ذرات پولکی کمتر از $5\mu m$) را به عنوان مواد اولیه به کار برده‌اند. این پودرها در نسبت مولی $Zr/B/C=1/1/1$ در یک هاون آگات مخلوط شده و سپس در یک بالمیل به مدت ۱۲۰-۱۵ min آسیاب شده‌اند. سپس نمونه‌ها در بوته گرافیتی و در معرض هوا حرارت داده شده و واکنشی گرماده صورت گرفته است. پس از واکنش، محصول تشکیل شده و مقداری از نمونه‌ها نیز واکنش نکرده باقی می‌ماند. یک واکنش حالت جامد هم‌دمای نیز در مخلوط پودر با نسبت وزنی $Zr/B/C=1/1/1$ در اتمسفر آرگون در دماهای ۶۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۰ دقیقه صورت گرفته است. شکل ۱۵، به ترتیب تصاویر SEM محصولات به دست آمده در هوا تحت آزمایش آلیاژسازی مکانیکی- سنتز حرارتی دما بالا و واکنش حالت جامد در اتمسفر آرگون را نشان می‌دهد. در شکل (۱۵- a)، توزیع یکنواختی از ذرات کوچکتر از میکرومتر ZrC و ZrB_2 با مقدار کمی از عناصر واکنش نکرده Zr و C مشاهده می‌شود. ولی در شکل (۱۵- b)، ذرات در محدوده کمتر از میکرون تا ۱۰ میکرومتر توزیع شده‌اند. بنابراین، محصول به دست آمده از روش آلیاژسازی مکانیکی- سنتز حرارتی دما بالا، در اتمسفر هوا، بهتر بوده و ریزساختار همگن و ذرات ریزتری دارد و ماده اولیه بهتری برای ساخت کامپوزیت‌های حاوی ZrB_2 است.

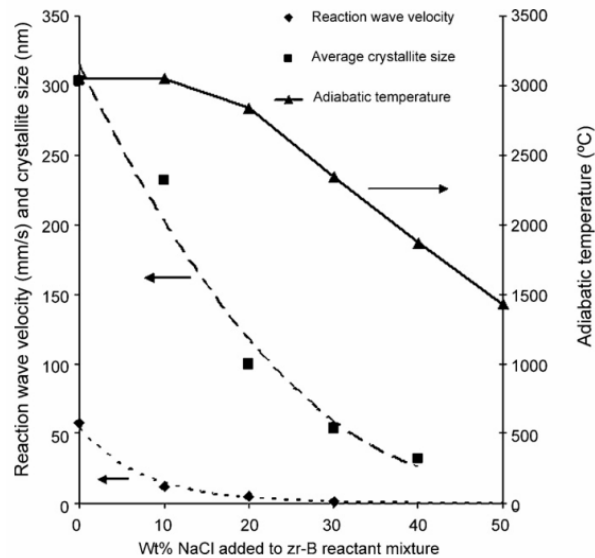


شکل ۱۵- تصاویر SEM حاصل از نمونه‌های $Zr/B/C=1/1/1$ به وسیله (a) واکنش فعالسازی مکانیکی- سنتز خود احتراقی و (b) واکنش حالت جامد هم‌دمای در $1200^\circ C$ برای ۶۰ min در آرگون [۳۹].

دمای بالا در فرایند سنتز خود احتراقی، منجر به درشت شدن دانه‌ها می‌شود. تولید پودرهای نانو با استفاده از این روش نیز به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهشی که به وسیله کامرولو^۲ [۴۶] صورت گرفته است، تاثیر افزودن عوامل رقیق کننده به واکنش دهنده‌ها بررسی شده است. وی با استفاده از اجزای فرار به عنوان مواد رقیق کننده به ذرات زیر میکرون دست یافته است. در این پژوهش، کامرولو پودر Zr با اندازه ذرات $1-3\mu m$ و پودر B با اندازه ذرات کمتر از $1\mu m$ به علاوه درصدهای مختلفی از NaCl را مخلوط کرده است. دلایل استفاده از NaCl به عنوان رقیق کننده عبارتند از اینکه اولاً NaCl با مواد اولیه واکنش نداده و اعتقاد بر این است که امکان دارد یک لایه بین کریستال‌های ZrB_2 به وسیله جلوگیری از رشد آنها به وسیله جدایش آن‌ها از یکدیگر گسترش یابد. دومین دلیل سادگی جدایش NaCl از محصولات است، که منجر به حلالیت بیش تر در آب می‌شود. میانگین اندازه ذرات ZrB_2 با فرمول شرر^۳ و با استفاده از

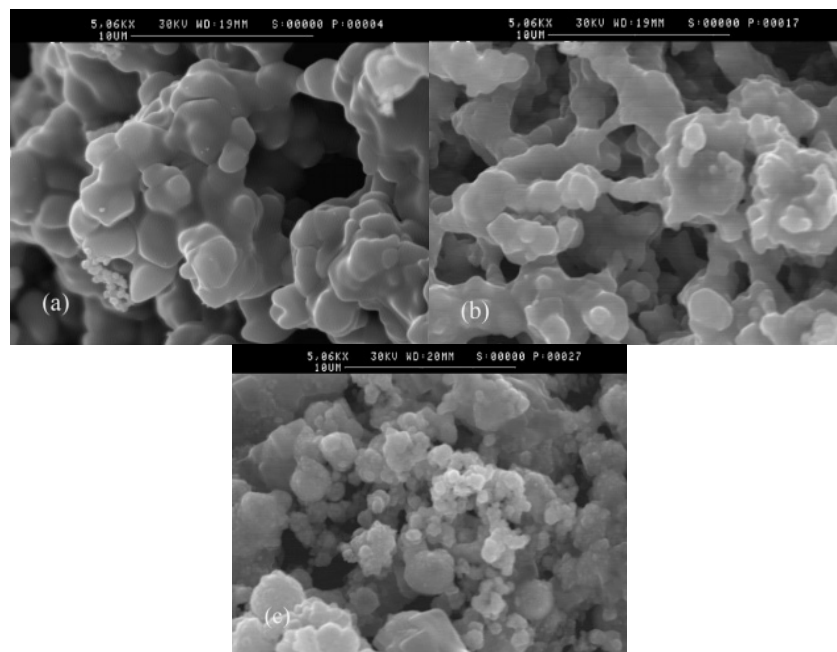
¹ Tsuchida
² Camurlu
³ Scherrer

پهنای پیک‌ها در XRD اندازه‌گیری شده و در شکل ۱۶ نشان داده شده است. کاهش شدید تقریباً از ۳۰۰nm تا ۳۰nm با کاهش دمای آدیباتیک از ۳۰۵۰ تا ۱۸۷۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است.



شکل ۱۶- دماهای آدیباتیک، سرعت پیشرفت واکنش و میانگین اندازه ذرات ZrB_2 [۴۶].

تصاویر SEM حاصل از افزایش مقدار NaCl در شکل ۱۷ آورده شده است. اندازه ذرات ZrB_2 از حدود ۲-۴ μm شکل (a-۱۷) با بیشترین دمای احتراق به زیر یک میکرون شکل (c-۱۷) با کمترین دمای احتراق کاهش می‌یابد. با کمترین میزان NaCl ذرات بسیار درشت شده‌اند. با افزودن بیش از ۱۰wt% NaCl به ترکیب، به نظر می‌رسد که در مورفولوژی ذرات، ذوب جزئی صورت گرفته است (شکل ۱۷، تصاویر a,b). با افزایش میزان NaCl، اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۴۶].



شکل ۱۷- تصاویر SEM سطح شکست محصولات به دست آمده از مخلوط Zr-B به همراه (a) ۰wt% NaCl (b) ۱۰wt% NaCl (c) ۳۰wt% NaCl [۴۶].

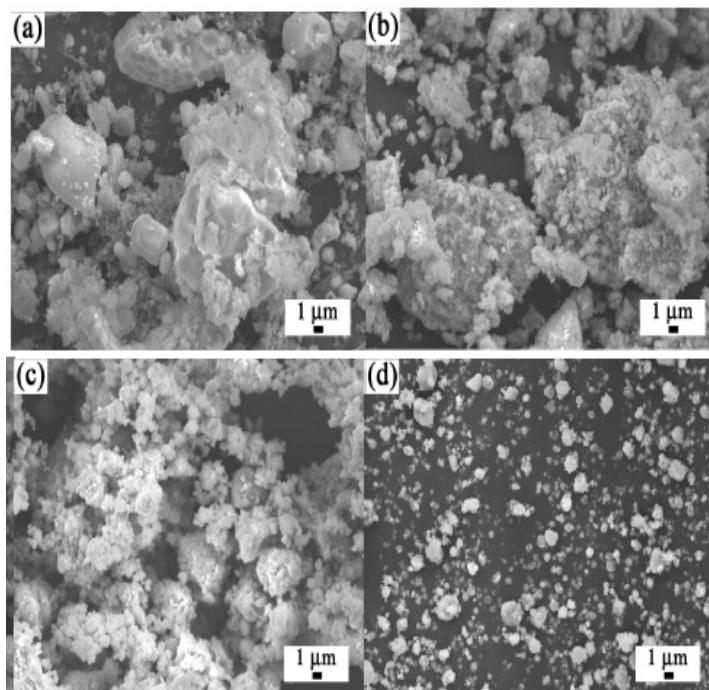
اخیراً چمبرلین^۱ و همکارانش [۴۷] به وسیله آسیاب اصطکاکی (آلیاژسازی مکانیکی)، نانو ذرات زیرکونیم را

¹ Chamberlain



سنتز کرده و سپس با استفاده از پرس گرم، به سرامیک ZrB₂ با اندازه ذرات کمتر از ۰/۵ μm رسیده‌اند. بروچا^۱ و همکارانش [۴۸] نیز نمونه‌های ZrB₂ را با مخلوط پودرهای زیرکونیم و بور به وسیله‌ی تبدیل دینامیکی ساخته‌اند. آن‌ها به این نتیجه رسیده‌اند که آلیاژسازی مکانیکی روشی خوب برای تولید پودرهای بسیار ریز و فعال است. به علاوه به نظر می‌رسد که آلیاژسازی مکانیکی روشی مناسب برای کاهش دمای واکنش‌های مورد استفاده است.

آلیاژسازی مکانیکی جزء روش‌های حالت جامد است که برای سنتز فازهای تعادلی و نیمه پایدار به صورت تجاری به کار برده می‌شود. این روش شامل بار ریزی مخلوط پودرها به یک محفظه خردایش آب بندی شده و سپس آسیاب ذرات برای رسیدن به ابعاد مورد نیاز است [۴۹].



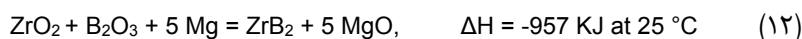
شکل ۱۸- تصاویر SEM مخلوط پودرهای Zr-2B بعد از آسیاب کردن به مدت (a) ۰h، (b) ۲h، (c) ۱۲h و (d) ۲۰h [۵۰].

فنگ^۲ و همکارانش [۵۰] با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی ذرات ZrB₂ را در ابعاد نانو سنتز کرده‌اند. آن‌ها پودرهای تجاری زیرکونیم (خلوص ۹۸٪، ۴۵ μm) و بور آمورف (خلوص ۹۹٪، ۱ μm) را به عنوان مواد اولیه به کار برده و نسبت زیرکونیم و بور را ۱ به ۲ انتخاب کرده‌اند. سپس پودرها را در بالمیلی از جنس سیلیکون کاربرد با حجم ۲۵۰ ml ریخته و نسبت وزنی پودر به گلوله‌ها را ۱ به ۱۵ در نظر گرفته‌اند. حجم کلی گلوله‌ها و پودرها، یک سوم ظرفیت بالمیل بوده و گاز آرگون (خلوص ۹۹٪) جهت جلوگیری از اکسیداسیون پودرهای خام به کار برده شده است. سپس ظرف بالمیل SiC، روی یک صفحه‌ی متحرک ثابت شده و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۳۰۰ rpm آسیاب شده است. مورفولوژی مخلوط پودرهای آسیاب شده در شکل ۱۸ نشان داده شده است. شکل (a-۱۸) مخلوط پودرهای اولیه زیرکونیم و بور را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات زیرکونیم و بور به صورت آشکاری از هم جدا هستند. پس از ۲ ساعت آسیاب کردن، ذرات زیرکونیم و بور به خوبی با هم مخلوط شده‌اند (شکل b-۱۸). سطح ذرات زیرکونیم بسیار درشت شده و ذرات کوچکی به سطح چسبیده‌اند. در طول آسیاب، تغییر شکل پلاستیک ذرات زیرکونیم

¹ Brocha
² Feng

منجر به کرنش کریستال و پهن شدن پیک‌های پراش می‌شود. با افزایش زمان آسیاب به بیش از ۱۲ ساعت، هیچ ذره‌ای با قطر بیش تر از $5 \mu\text{m}$ مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۸- c). با این حال این ذرات ریز به راحتی آگلومره شده‌اند. هنگامیکه زمان آسیاب کردن به بیش از ۲۰ ساعت برسد، به نظر می‌رسد که ذرات ریزتر شده‌اند (شکل ۱۸- d). آزمون توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد که بیش ترین ذرات، ابعادی کمتر از $1 \mu\text{m}$ را داشته‌اند و اندازه ریزترین ذرات، 100nm است. سطح ویژه اندازه گیری شده مخلوط پودرها، $3/625 \text{ m}^2/\text{g}$ است که بیش تر از مقدار آن برای پودرهای اولیه است ($2/509 \text{ m}^2/\text{g}$).

همانطور که ذکر شد روش آلیاژسازی مکانیکی روشی مناسب برای سنتز ذرات نانو است، با این حال به علت استفاده از مواد اولیه عنصری یعنی عناصر خالص زیرکونیم و بور، روشی اقتصادی به شمار نمی‌آید. در صورتیکه از اکسید زیرکونیا استفاده شود، هزینه این فرایند کاهش می‌یابد. روش مکانو شیمیایی، نمونه‌ای از واکنش‌های حالت جامد است که در آن از مخلوط پودرهای زیرکونیا و بور آمورف برای سنتز ذرات دی‌بورید زیرکونیم استفاده می‌شود. میل^۱ و همکارش [۵۱] با استفاده از این روش ذرات ZrB_2 را در ابعاد $1 \mu\text{m}$ میکرومتر و در دمای نسبتاً کمی (1100°C) سنتز کرده‌اند. ستوده^۲ و همکارش [۴۴] نیز با استفاده از واکنش ۱۲، ذرات ZrB_2 را پس از ۱۵ ساعت آسیاب، سنتز کرده‌اند. ابعاد ذرات حاصل حدود ۷۵ نانومتر است.



تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه سنتز ذرات ZrB_2 با استفاده از واکنش ۱۲ صورت گرفته است. آکگان^۳ و همکارانش [۵۲] نیز با استفاده از دو روش متفاوت سنتز احتراقی حجمی و فرایند مکانو شیمیایی این ذرات را سنتز کرده‌اند. در سنتز احتراقی حجمی کل نمونه به صورت غیر یکنواخت حرارت داده می‌شود تا واکنش به صورت همزمان در کل واکنش‌گرها صورت گیرد. محصولات حاصل از این فرایند به سبب واکنش همزمان، از نظر ترکیب فازی و ریزساختار یکنواخت می‌باشند [۵۳]. در طول واکنش سنتز احتراقی حجمی، افزایش ناگهانی دما بیانگر وقوع واکنش است و دمای احتراق واکنش با انجام یک مرحله فعالسازی مکانیکی می‌تواند کاهش یابد [۵۴ و ۵۵].

ولی در فرایند مکانو شیمیایی به علت آسیاب و خردایش ذرات، ابعاد ذرات کاهش یافته و در نهایت انرژی به صورت نابه جایی و عیوب در بین واکنش دهنده‌ها منتقل می‌شود. در نتیجه، ناحیه تماس بین ذرات واکنش دهنده افزایش یافته و واکنش ۱۲ می‌تواند در دمای اتاق صورت گیرد [۵۶]. آکگان و همکارانش [۵۲] با استفاده از این دو روش، دمای واکنش سنتز احتراقی حجمی را پس از ۱۵ ساعت آسیاب از 758°C به 224°C رسانده‌اند.

۵- نتیجه گیری

تاکنون روش‌های بسیاری برای سنتز نانو ذرات دی‌بورید زیرکونیم به کار رفته است که انتخاب هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی را در بر دارد. ذکر این نکته ضروری است که مواد اولیه زیرکونیم و بور گران قیمت بوده و در انتخاب روش تاثیر گذارند. روش‌های احیا جزء روش‌های کم هزینه محسوب می‌شوند. در روش احیای بوروترمال از پودرهای اولیه ZrO_2 و بور و در روش احیای کربوترمال از ZrO_2 و کربن استفاده می‌شود. ترکیب این دو روش، احیای بوروکربوترمال می‌باشد که در آن از مواد اولیه حاوی بور و کربن استفاده شده است. معمولاً ترکیب ZrO_2 ، B_4C و کربن برای این منظور به کار می‌رود. در این بین ذرات سنتز شده از روش‌های بر پایه محلول، به علت اختلاط بیش تر اجزا، خلوص بیشتری دارند. عمده این روش‌ها،

¹ Millet
² Setoudeh
³ Akgun

سنتز الکترو شیمیایی، احیای همزمان و روش سل ژل با استفاده از مواد اولیه آلی- فلزی در یک حلال آلی و یا مواد اولیه هیبریدی آلی و غیر آلی است. به منظور کاهش زمان تهیه محصول، روش‌های واکنشی نیز به کار برده شده‌اند. این دسته شامل روش‌های سنتز احتراقی، آلیاژسازی مکانیکی و روش آلیاژسازی مکانو شیمیایی است.

مراجع

- Zhang, Y., Ruixing, Li., Yanshan, J., Bin, Zh., Huiping, D., Junping, Li., Zhihai, F., "Morphology evolution of ZrB_2 nano particles synthesized by sol-gel method", J. Solid State Chem., 2011, 184, 2047-2052.
- Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G., Zaykoski, J. A., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium", J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 1347-64.
- Sun, G., Wang, H., Wang, W., Wang, Y., FU, Z., "Synthesis of Ultra-fine ZrB_2 Powder by Borothermal Reaction under High Heating Rate", Advanced Materials Research, 2009, 66, 77-80.
- Akgün, B., "Formation of zirconium diboride and other metal borides by volume combustion synthesis and mechanochemical process", M. S. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2008.
- Monticelli, C., Zucchi, F., Pagnoni, A., Colle, M. D., "Corrosion of a zirconium diboride/silicon carbide composite in aqueous solutions". Electrochim. Acta, 2005, 50, 3461-3469.
- Sonber, J. K., Murthy, T. S. R. Ch., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R. K., Suri, A. K., "Investigations on synthesis of ZrB_2 and development of new composites with HfB_2 and $TiSi_2$ ", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29, 21-30.
- Makino, A., and Law, C. K., "SHS Combustion Characteristics of Several Ceramics and Intermetallic Compounds", Journal of the American Ceramic Society", 1994, 778-786.
- Bilgi, E., "Production of titanium diboride", M. S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2007.
- Peshev, P., Bliznakov, G., "On the Borothermic Preparation of Titanium, Zirconium and Hafnium Diborides", J. Less Common Met., 1968, 14, 23-32.
- Zhao, H., He, Y., Jin, Z., "Preparation of Zirconium Boride Powder", J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78, 2534-6.
- Guo, W. M., Zhang, G. J., "Reaction Processes and Characterization of ZrB_2 Powder Prepared by Boro/Carbothermal Reduction of ZrO_2 in Vacuum", J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92, 264-7.
- Wang, X. G., Guo, W. M., Zhang, G. J., "Pressureless Sintering Mechanism and Microstructure of ZrB_2 -SiC Ceramics Doped with Boron", Scr. Mater., 2009, 61, 177-80.
- Karasev, A. I., "Preparation of Technical Zirconium Diboride by the Carbothermic Reduction of Mixtures of Zirconium and Boron Oxides", Poroshkovaya Metall., 1973, 11, 80-4.
- Funke, V. F., Yudkovskii, S. I., "Preparation of Zirconium Boride", Powder Metall. Met. Ceram., 1964, 2, 293-6.
- Kuzenkova, M. A., Kislyi, P. S., "Preparation of Zirconium Diboride", Powder Metall. Met. Ceram., 1965, 4, 966-9.
- Barton, L., Nicholls, D., "The Hydrogenation of Boron Monoxide to Diborane and the Reactions of Boron and Boron Carbide with Titanium and Zirconium Dioxides", J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 1367-72.
- Andrieux, L., Chim. Et. Ind., 1932, 27, 411.
- aijie, L., Ruixing, L., Yun, Zh., Jiang, Y., Bin, Zh., Chengqiang, L., Junping, L., Zhihai, F., "Low temperature synthesis of ZrB powder synergistically by borothermal and carbothermal reduction", Rare Metals, 2011, 30, 548.
- Ran, S.L., Biest, O.V., Vleugels, J., " ZrB_2 Powders Synthesis by Borothermal Reduction", Am. Ceram. Soc., 2010, 93, 1586-90.
- Inghram, M. G., Porter, R. F., Chupka, W. A., "Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the B- B_2O_3 System", J. Chem. Phys., 1956, 25, 498-501.
- Hailong, W., Zhang, Sh., Chen, D., Han, Q., Lu, H., Xu, H., Chang, W., Zhang, R., "Carbothermal Reduction Synthesis of Zirconium Diboride Powders Assisted by Microwave", Advanced Materials Research, 2010, 105-106, 203-206.
- Xie, Y. L., Thomas, H., Sanders, S., F. Robert, "Solution-Based Synthesis of Submicrometer ZrB_2 and ZrB_2 - TaB_2 ", J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91, 1469-1474.

۲۳. سیم چی، عبد الرضا، "آشنایی با نانو ذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربردها)"، دانشگاه صنعتی

شریف، چاپ اول، ۱۳۸۷، ص ۲۳۲-۲۳۱.



24. Shapoval, V., Malyshev, V., Novoselova, I., Kushkhov, Kh., "Modern problems in the high-temperature electrochemical synthesis of the compounds of Group IV-VI transition metals", Russian Chemical Reviews, 1995, 64, 125-132.
25. Anthony, K. E., Welch, B. J., "Electrodeposition of Zirconium Diboride from Oxides Dissolved in Fused Salts", Aust. J. Chem., 1969, 22, 1593.
26. Mellors, G. W., Senderoff, S., "Electrodeposition of coherent coatings of refractory metals VII. Zirconium diboride", J. Electrochem. Soc., 1971, 118, 220-225.
27. Gomes, J. M., Uchida, K., Wong, M. M., United States Department of the Interior. Bureau of Mines, 1975, 14, 8053.
28. Wendt, H., Reuhl, K., Schwarz, V., "Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from FLiNaK melts", J. Appl. Electrochem., 1992, 22, 161-165.
29. Devyatkin, S. V., "Electrosynthesis of Zirconium Boride from Cryolite-Alumina Melts Containing Zirconium and Boron Oxides", Russ J Electrochem, 2001, 37, 1308.
30. Devyatkin, S. V., Lugovoi, V. P., Kaptay, G., Kuznetsov, S. A., "High Temperature Electrochemical Synthesis of Zirconium Diboride from Chloro-Fluoride Melts", in Proc. Of the Int. Symp. Molten Salts X, The Electrochemical Society Inc., 1996, 96-7, 303-311.
31. Sacks, M. D., Wang, C. A., Yang, Z. H., Jain, A., "Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors", J. Mater. Sci., 2004, 39, 6057.
32. Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Ma, J., Yang, Z., Qian, Y., "Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline ZrB₂ via Co-reduction of ZrCl₄ and BBr₃", Bull. Chem. Soc. Jpn., 2004, 77, 1423-1424.
33. Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Ma, J., Yang, Z., Qian, Y., "Preparation and some properties of nanocrystalline ZrB₂ powders", Scripta Materialia, 2004, 50, 959-961.
34. Preiss, H., Berger, L. M., Schultze, D., "Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors", J.Eur.Ceram.Soc., 1999, 19, 195-206.
35. Yan, Y., Huang, Zh., Dong, Sh., Jiang, D., "New Route to Synthesize Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Using Inorganic-Organic Hybrid Precursors", J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89, 3585-3588.
36. Yang, L., Zhu, sh., XU, Q., Yan, Zh., Liu, L., "Synthesis of ultrafine ZrB₂ powders by sol-gel process", Mater. Sci. China, 2010, 4, 285-290.
37. Xiaopan, Ch., Shizhen, Zh., Lijuan, Y., Qiang, X., "Solution-Based Synthesis of Ultra-Fine ZrB₂ Powders and ZrB₂-SiC Composite Powders", Advanced Materials Research, 2010, 105-106, 213-217.
38. Wang, Ch., Wang, H., Yu, L., Huang, Y., "Synthesis of Ultra-fine and High-pure Zirconium Diboride Powders Using Solution-based Processing", Mater. Sci., 2007, 561-565, 523-526.
39. Tsuchida, T., Yamamoto, S., "Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures", Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24, 45-51.
40. Mishara, S. K., Das, S., Das, S. K., Ramachandrarao, P., "Sintering studies on ultrafine ZrB₂ powder produced by a self-propagating high-temperature synthesis process", National Metallurgical Laboratory Jamshedpur, 2000, 15, 2499-2504.
41. Low, M., "Self-propagating high-temperature synthesis of zirconium diboride ceramics", J. Mater. Sci. Lett., 1992, 11, 715-718.
42. Mossino, P., "Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis", Ceramics International, (2004) pp: 311-332.
43. Khanra, A. K., Pathak, L. C., Mishra, S. K., Godkhindi, M. M., "Selfpropagating- high-temperature synthesis (SHS) of ultrafine ZrB₂ powder", J. Mater. Sci. Lett., 2003, 22, 1189-1191.
44. Setoudeh, N., Welham, N. J., "Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg", Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420, 225-228.
45. Khanra, A. K., "Reaction chemistry during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of H₃BO₃-ZrO₂-Mg system", Materials Research Bulletin, 2007, 42, 2224-2229.
46. Camurlu, H. E., Maglia, F., "Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis", Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29, 1501-1506.
47. Chamberlain, A. L., Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., "Low-Temperature Densification of Zirconium Diboride Ceramics by Reactive Hot Pressing", J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89, 3638.
48. Brochu, M., Gauntt, B., Zimmerly, T., "Fabrication of UHTCs by conversion of dynamically consolidated Zr+ B and Hf+ B powder mixtures", J. Am. Ceram. Soc., 2008, 9, 2815.
49. Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V. V., "The science and technology of mechanical alloying", Materials Science and Engineering, 2001, 304-306, 151-158.
50. Feng Hu, Ch., Sakka, Y., Uchikoshi, T., Suzuki, T., Jang, B., Grasso, S., Suarez, G., "Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂ Ceramic Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering", Key Engineering Materials, 2010, 165-

