

## سنتز پودر هافنیم دی بوراید به روش احیای کربوترمال

محمد مهدی شیروانی<sup>۱</sup>، مهری مشهدی<sup>۲\*</sup> و محسن یوسفی<sup>۳</sup>

۱- گروه نانومواد، دانشکده مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- گروه مواد مرکب، دانشکده مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۹/۲۳)

**چکیده**- در تحقیق پیش رو، سنتز پودر هافنیم دی بوراید به روش احیای کربوترمال در حالت جامد بررسی شده است. به این منظور، از هافنیم دی اکساید، اسید بوریک، کربن اکتیو و یا رزین فنولیک به عنوان مواد اولیه واکنش کربوترمال استفاده شد. پس از ۲-۴ ساعت آسیاکاری مواد اولیه با آسیای ماهواره ای در محیط اتانول، مخلوط حاصل با گرما خشک و سپس تحت فشار ۳۰-۲۰ بار قرص های فشرده ایجاد شد. در ادامه، قرص ها به مدت یک ساعت در بوته گرافیتی تحت دمای ۱۶۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون عملیات حرارتی شد. محصول پودری توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی توزیع انرژی (EDS) و تصویربرداری پراکندگی الکترون بازگشتی (BSE) بررسی شد. دمای عملیات حرارتی، میزان اسید بوریک، زمان عملیات حرارتی و آسیاکاری به عنوان چهار عامل اثرگذار بر سنتز و اندازه پودر هافنیم دی بوراید شناسایی شد. بر اساس نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی، ریزساختار نامنظم با اندازه ذرات ۲-۴ میکرومتر برای پودر هافنیم دی بوراید مشاهده شد. بهترین نمونه با نسبت مولی هافنیم دی اکساید: کربن رزین فنولیک: اسید بوریک معادل ۱:۵:۵ مول در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد و پس از یک ساعت عملیات حرارتی، به دست آمد. نتایج پراش پرتو ایکس سنتز هافنیم دی بوراید خالص با اندازه کریستالیت حدود ۶۰ نانومتر را تأیید کرد.

واژه های کلیدی: عملیات حرارتی، هافنیم دی بوراید، سنتز پودر، اسید بوریک، رزین فنولیک

## Synthesis of HfB<sub>2</sub> Powders by Carbothermal Reduction

M. Shirvani<sup>1</sup>, M. Mashhadi<sup>2\*</sup> and M. Yosoifi<sup>3</sup>

1. Department of Nano Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
2. Department of Composite Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
3. Department of Chemistry, Payamenoor University, Isfahan, Iran.

**Abstract:** In this research, solid state carbothermal synthesis of HfB<sub>2</sub> Nano powders was investigated. For this purpose, HfO<sub>2</sub>,

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: me\_mashadi@yahoo.com

*H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, carbon active or phenolic resin were used as raw materials for carbothermal reaction. After 2-4 hours of milling the raw materials by a planetary ball in an ethanol media, the mixture was heat dried and pressed in to disks under pressure of 20-30 bar. The disks were then placed in a graphite crucible and heat-treated at 1500-1600 °C for 1 hour under flowing Ar atmosphere. The powder product was analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and backscattered electron (BSE) imaging. The heat treatment temperature, amount of boric acid, milling and heat treatment time were recognized as four factors influencing synthesis and size of HfB<sub>2</sub> powder particles. SEM images reported irregular morphologies with a particle size of about 2-4 μm for HfB<sub>2</sub> powder. The best sample was obtained at a molar ratio of HfO<sub>2</sub> : phenolic resin carbon: boric acid = 1:5:5 at 1600 °C after 1 hour of heat treatment. XRD results confirmed synthesis of pure HfB<sub>2</sub> with a crystallite size of about 60 nm.*

**Keywords:** Heat treatment, HfB<sub>2</sub>, Powder synthesise, Boric acid, Phenolic resin.

## ۱- مقدمه

این سرامیک‌ها برای کاربردهای مورد نظر، روی ساخت پودرهای نانوساختار در تولید کامپوزیت‌های با قابلیت تف‌جوشی بالا برای تسهیل تف‌جوشی و با ترکیب افزودنی SiC و B<sub>4</sub>C که مقاومت خوردگی و حرارتی را افزایش می‌دهد، متمرکز شده است [۵-۸]. در میان این سه نوع سرامیک UHTCs، کامپوزیت‌های پایه HfB<sub>2</sub> مقاومت بیشتر و دمای ذوب و سختی و هدایت حرارتی بالاتری را به‌نمایش می‌گذارد [۲]. هافنیم دی‌بوراید دارای ساختار شش‌وجهی نوع لایه‌ای AIB<sub>2</sub> با اتم‌های B در حلقه‌های شبیه گرافیت دوبعدی و لایه‌های یک در میان شش‌وجهی Hf به‌شکل فشرده است [۹ و ۱۰]. باندهای اتصال B-B و Hf-B بسیار قوی مسئول نقطه ذوب بسیار بالای ۳۳۸۰ درجه سانتی‌گراد، مقاومت اکسیداسیون بالا و سختی بالا در حدود ۲۸ گیگاپاسکال است [۱۱]. در سال‌های اخیر، ساخت پودر هافنیم دی‌بوراید مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است که با روش‌های احیای کربوترمال-بروترمال [۱۲]، الکتروشیمیایی [۱۳]، سنتز خوداحتراقی پیش‌رونده دمابالا [۱۴]، سنتز هیدروترمال [۱۵]، روش سل-ژل [۱۶]، روش متالوترمی [۱۷]، روش مکانیکی-شیمیایی [۱۷] و رسوب‌دهی بخار شیمیایی [۱۸] تولید شده است. با توجه به قیمت بالای پودر HfB<sub>2</sub>، تحقیقات روی سنتز آن در مقیاس زیاد، با هزینه کمتر و روش‌های ساده‌تر، مطلوب است. یکی از روش‌هایی که تولید این ماده را در مقیاس بالا و با هزینه کمتر امکان‌پذیر می‌کند روش احیای کربوترمال با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی شیمیایی<sup>۳</sup> پودر مواد اولیه است [۱۷]. در این پژوهش سنتز پودر HfB<sub>2</sub> با استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس و روش سنتز احیای کربوترمال با استفاده از آسیا کردن

سرامیک‌هایی که نقطه ذوب بالاتر از ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند معمولاً به‌عنوان سرامیک‌های فوق‌دمابالا (UHTCs)<sup>۱</sup> طبقه‌بندی می‌شوند. در اصل دی‌بوراید‌های فلزات انتقالی<sup>۲</sup> به‌عنوان مثال TiB<sub>2</sub>، ZrB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub> در گروه این نوع سرامیک‌ها دسته‌بندی می‌شوند. دی‌بوراید‌های فلزات انتقالی به‌خصوص HfB<sub>2</sub>، ZrB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub> به‌خاطر دمای ذوب بالای بیش از ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، سختی، استحکام، هدایت گرمایی و الکتریکی بالا برای کاربردهای هوافضا مورد توجه هستند [۱-۳]. دیگر مشخصه خیلی مهم آنها خواص عالی مکانیکی از قبیل سختی بالا ۲۸-۲۱ گیگاپاسکال و مدول بالا در حدود ۵۰۰ گیگاپاسکال و خواص ترمودینامیک در دمای اتاق است و این قبیل خواص در دماهای بالا نیز می‌تواند حفظ شود [۴]. این مواد به‌خاطر سختی بالا، مقاومت خزش قابل‌تحسینی نیز دارند. اغلب کاربردهای ساختارهای UHTCs به محیط‌های خورنده و هم محیط‌های مهاجم وابسته‌اند که شامل دماغه و لبه حمله موشک‌های هایپرسونیک بازگردنده به جو زمین، یا محیط‌های خورنده اسیدی، قلیایی و مذاب فلزات است [۳]. از این‌رو مقاومت در برابر اکسیداسیون، خوردگی و سایش و شوک‌های حرارتی پیش‌نیاز برای کاربرد در این قبیل دماهای بالاست. UHTCs خواص جالب فیزیکی از قبیل دانسیته پایین و ضریب پایین انبساط حرارتی در مقایسه با فلزات مقاوم نسوز از قبیل W، Mo و Ir را دارا هستند. این موضوع خواص UHTCs را یک کلاس ایده‌آل مواد برای کاربردهای ساختارهای حمل‌کننده هوافضا کرده است که در زمره کاربردهای مهم دمای خیلی بالا با مطالبه ضریب بالای استحکام نسبت به وزن است. مهندسی

جدول ۱- مواد اولیه تشکیل دهنده نمونه‌های تست و زمان آسیای نمونه‌های حاوی کربن اکتیو

کد نمونه	دی اکسید هافنیم (مول)	کربن اکتیو (مول)	اسید بوریک (مول)	اسید بوریک اضافی (مول)	زمان آسیا (ساعت)
C18	۱	۵	۴/۵	۲/۵ مول	۲
C19	۱	۵	۵	۳/۰ مول	۲
C20	۱	۵	۵/۵	۳/۵ مول	۲

جدول ۲- مواد اولیه تشکیل دهنده نمونه‌های تست و زمان آسیای نمونه‌های حاوی رزین فنولیک

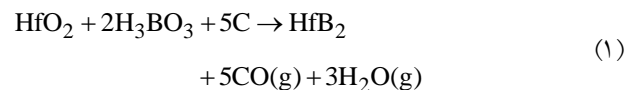
کد نمونه	دی اکسید هافنیم (مول)	کربن رزین فنولیک (مول)	کربن رزین اضافی (درصد وزنی)	اسید بوریک (مول)	اسید بوریک اضافی (مول)	زمان آسیا (ساعت)
R7	۱	۵	۱۰٪	۵	۰/۳	۴
R8	۱	۵	۱۰٪	۵/۵	۵/۳	۴

قابل توجهی  $B_2O_3$  به دلیل حرارت، ذوب و تبخیر می‌شود و توسط جریان گاز آرگون در کوره از روی نمونه‌ها منتقل می‌شود [۸]. به همین دلیل مقادیر بیشتر از وزن استوکیومتری اسید بوریک با مول‌های متفاوت در واکنش شرکت داده شد (معادله‌های ۱ و ۲). برای آسیای مخلوط پودر اولیه از آسیای ماهواره‌ای<sup>۶</sup> مدل  $4 \times 250$  MPM شرکت امین آسیا فن‌آور پارس استفاده شد. با توجه به تحقیقات انجام شده و همچنین کاهش آلودگی ناشی از سایش فولاد، گلوله‌ها از جنس فولاد سخت‌شده با پوشش کروم و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۰ و دور آسیا روی ۲۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد [۱۶]. آسیا روی نمونه‌ها به مدت ۲-۴ ساعت در محیط الکترول اتانول انجام شد. سرعت‌های بیشتر باعث کاهش سایز پودر می‌شود اما از طرفی سایش گلوله‌ها را نیز بیشتر کرده و آلودگی پودر را افزایش می‌دهد و این آلودگی در طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup> (EDS) مشهود است. نمونه‌ها سپس روی گرماساز مغناطیس‌دار در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۶] خشک شده و توسط هاون به پودر تبدیل شدند. پودر مواد اولیه برای جلوگیری از تبخیر بیشتر  $B_2O_3$  و تماس بیشتر ذرات پودر، تحت فشار پرس ۳۰-۲۰ بار به قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۴-۳ میلی‌متر تبدیل شدند [۲۱]. ترکیب وزن مواد اولیه نمونه‌ها در جدول‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. عملیات حرارتی در

و در حالت جامد بررسی شده است. در روش کربوترمال از کربن برای احیای  $HfO_2$  که ارزان‌ترین منبع هافنیم است، استفاده می‌شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

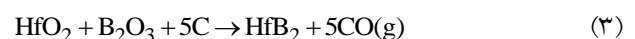
پودر دی‌اکسید هافنیم ( $HfO_2$ ) و پودر کربن اکتیو و رزین فنولیک<sup>۴</sup> با ۵۰ درصد کربن باقیمانده<sup>۵</sup> و پودر اسید بوریک  $H_3BO_3$  مورد استفاده ساخت شرکت (Merck) دارای خلوص ۹۹/۸ درصد، مورد استفاده قرار گرفت. اندازه پودر مواد اولیه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بوده است. برای محیط آسیا از اتانول استفاده شد. گاز آرگون ۹۹/۹۹ درصد شرکت کاویان برای اتمسفر کوره استفاده شد. معادله (۱) واکنش تشکیل  $HfB_2$  از اسید بوریک را نشان می‌دهد:



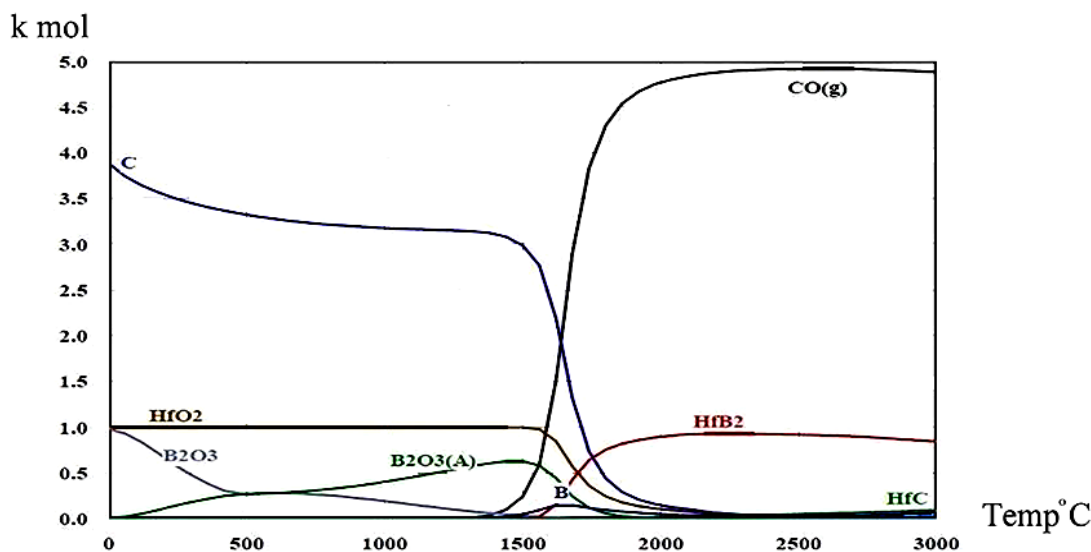
اسید بوریک طبق معادله (۲) به آب و  $B_2O_3$  تجزیه می‌شود:



در اثر حرارت، آب موجود در واکنش تبخیر شده و شکل اصلی واکنش کربوترمال به صورت معادله زیر ساده می‌شود:



مواد اولیه واکنش بر اساس استوکیومتری واکنش محاسبه شد. مطابق پژوهش‌های انجام شده، در حین عملیات حرارتی میزان



شکل ۱- نمودار تشکیل فاز برحسب دمای واکنش کربوترمال نرم افزار HSC 6

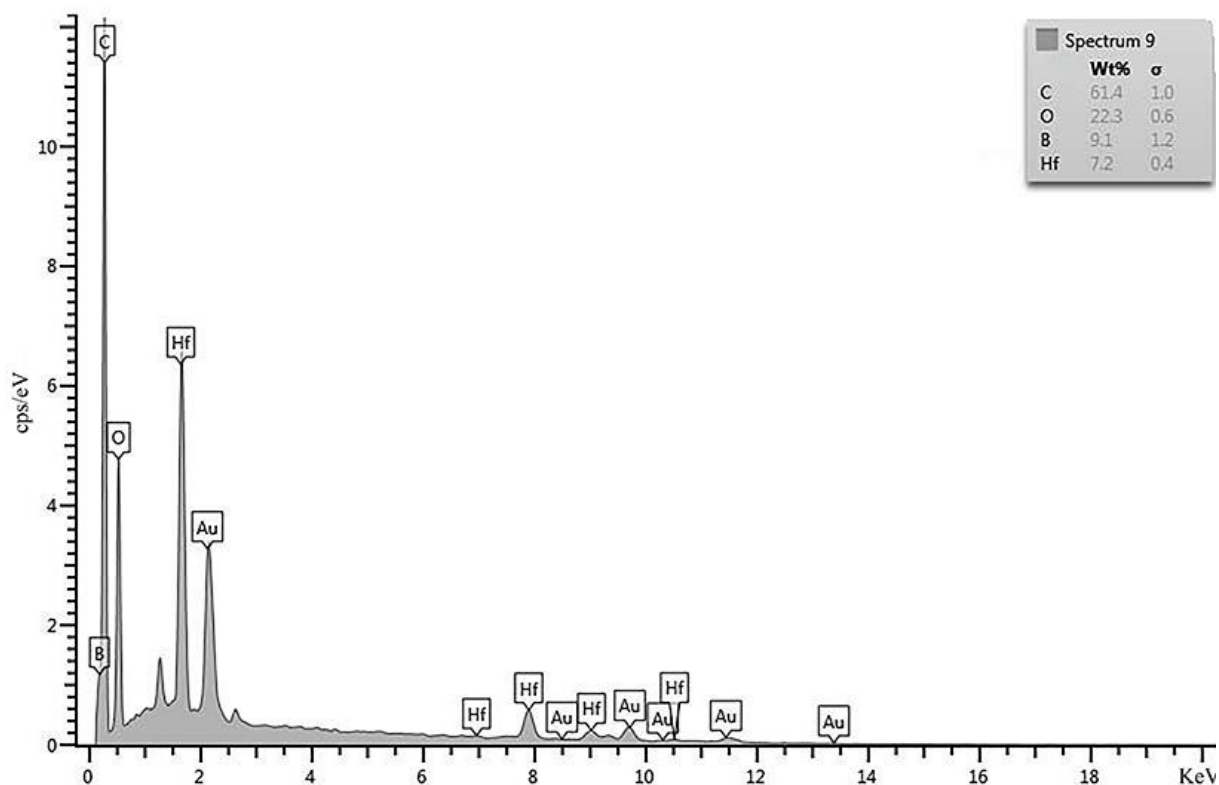
این دما کاهش یافته و همزمان مقدار مونواکسیدکربن قبل از مصرف  $\text{HfO}_2$  به طور ناگهانی افزایش یافت. مطابق نمودار، کربن سبب احیای  $\text{HfO}_2$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  بوده و واکنش تشکیل  $\text{HfB}_2$  را تسهیل می کند. نکته دیگر اینکه،  $\text{HfO}_2$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  دارای پنج اتم اکسیژن هستند و پنج مول کربن صرف احیای این دو می شود. مقدار حداکثر  $\text{HfB}_2$  در دمای  $2250^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد به دست آمده، اما به دلیل استفاده از روش فعالسازی مکانیکی شیمیایی توسط آسیای ماهواره ای با توجه به مقالات دمای واکنش  $1500-1600^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد است.

شکل (۲) طیف پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه C18 قبل از عملیات حرارتی را نشان می دهد. مقدار کربن و اکسیژن در بیشترین مقدار در مقایسه با دیگر عناصر موجود در واکنش است. بعد از عملیات حرارتی به دلیل تشکیل گاز مونواکسیدکربن و خروج از محیط واکنش، میزان کربن و اکسیژن پودر به طور قابل توجهی کاهش می یابد. عنصر طلای موجود در طیف مربوط به پوشش انجام شده برای تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی است. وزن عمده از دست رفته پودر مواد اولیه مربوط به اسید بوریک و رزین فنولیک است. این کاهش در زیر  $320^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد به دلیل تبخیر آب متصل به مولکول آن رخ داده و  $\text{H}_3\text{BO}_3$  سه مولکول آب در

فشار یک بار انجام شد [۱۶]. نمونه قرص های فشرده شده در بوتله گرافیتی قرار داده شد و در کوره لوله ای تحت اتمسفر آرگون (نوع TF5/25 1720 شرکت آذکوره) با نرخ  $10^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد بر دقیقه حرارت داده و به مدت یک ساعت در دمای  $1600-1500^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد نگهداری و سپس تا دمای محیط خنک شدند. از محصول به دست آمده با استفاده از دستگاه X'Pert MPD شرکت Philips با تیوب کبالت ساخت کشور هلند با طول موج  $1.78897$  آنگستروم و ولتاژ  $40$  کیلوولت در دمای اتاق تجزیه فازی آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۹</sup> (XRD) انجام شده و سپس برای تعیین اندازه و ریزساختار ذرات پودر توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۹</sup> (SEM) Tescan-Vega A3 VID LAB6 ساخت جمهوری چک و برای آزمون عنصری طیف سنجی توزیع انرژی (EDS) از دستگاه  $50$  OXFORD-EXDAS MAT ساخت کشور انگلیس استفاده شد. تحلیل ترمودینامیک سنتز توسط نرم افزار HSC و تحلیل طیف آزمون پراش پرتو ایکس توسط نرم افزار X'Pert HIGH SCORE plus3 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

با توجه به شکل (۱)، شروع واکنش کربوترمال در فشار یک بار و دمای  $1550-1600^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد است. مقدار کربن در قبل از



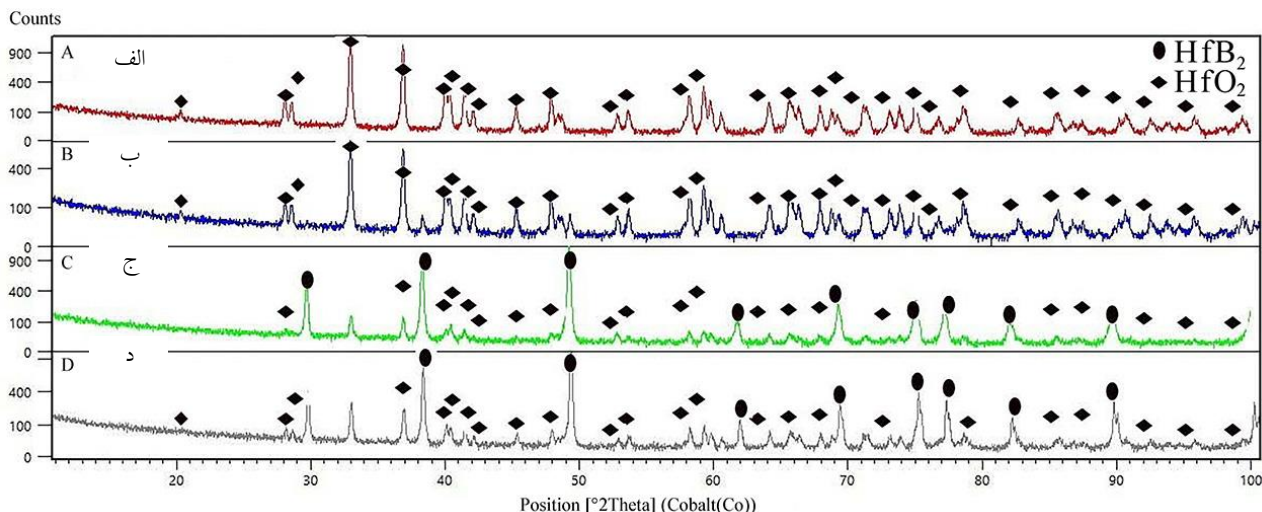
شکل ۲- طیف پراش انرژی از نمونه مورد آزمایش C18 قبل از عملیات حرارتی

مطابق کارت استاندارد ۰۱-۰۷۸-۰۰۵۰ ICSD طیف پراش پرتو ایکس مربوط به  $HfO_2$  و دارای ساختار بلوری مونوکلینیک است. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های منتخب C18، C19 و C20 عملیات حرارتی شده در شکل (۳-ب، ۳-ج و ۳-د) مشاهده می‌شود. برای شناسایی از کارت ۰۱-۰۷۸-۰۰۵۰ ICSD، ۱۳۹۸-۰۰-۰۳۸ و ۰۳۵-۰۷۹۸-۰۰ PDF استفاده شد.

در شکل (۳-ب)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه C18 بعد از عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. میزان اسید بوریک اضافه در نمونه ۲/۵ مول است و مقدار کمی از فاز  $HfB_2$  تشکیل شده است. بیشترین فاز مشاهده شده  $HfO_2$  است. در شکل (۳-ج) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه C19 مشاهده می‌شود. میزان اسید بوریک اضافه در نمونه سه مول بوده و با محاسبه توسط نرم‌افزار X'Pert به مقدار ۸۲ درصد وزنی از فاز  $HfB_2$  تشکیل شده است. فاز مشاهده شده  $HfO_2$  دارای کمترین مقدار یعنی ۱۸ درصد وزنی است.

۱۵۰، ۱۸۹ و ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد از دست داده و متابوریک و تترابوریک و پیروبوریک اسید تشکیل می‌دهد و حرارت دادن بیشتر آن یعنی بالای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به تشکیل  $B_2O_3$  و تثبیت شدن وزن است. برای رزین فنولیک وزن عمده از دست رفته در زیر دمای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تجزیه رزین رخ می‌دهد. اگرچه از دست رفتن وزن تا ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد در نتیجه تبخیر شیمیایی و فیزیکی آب متصل به مولکول ادامه دارد. درصد وزن باقیمانده در انتهای فرایند تجزیه که فرض شده محتویات کربن رزین فنولیک است برای محاسبات استوکیومتری به کار برده شده است [۱۹ و ۲۰]. در نهایت ترکیب باقیمانده  $B_2O_3$ ،  $HfO_2$  و C است [۱۶ و ۲۱].

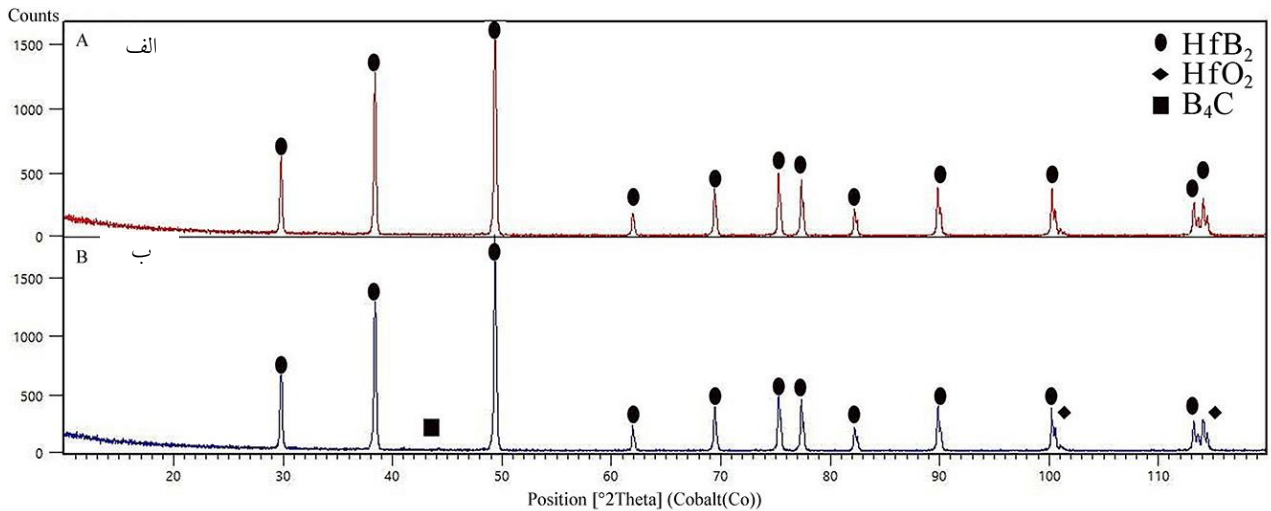
در شکل (۳-الف) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه C18 قبل از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد که تنها فاز  $HfO_2$  قابل تشخیص است. بقیه فازهای موجود در واکنش بی‌شکل است.



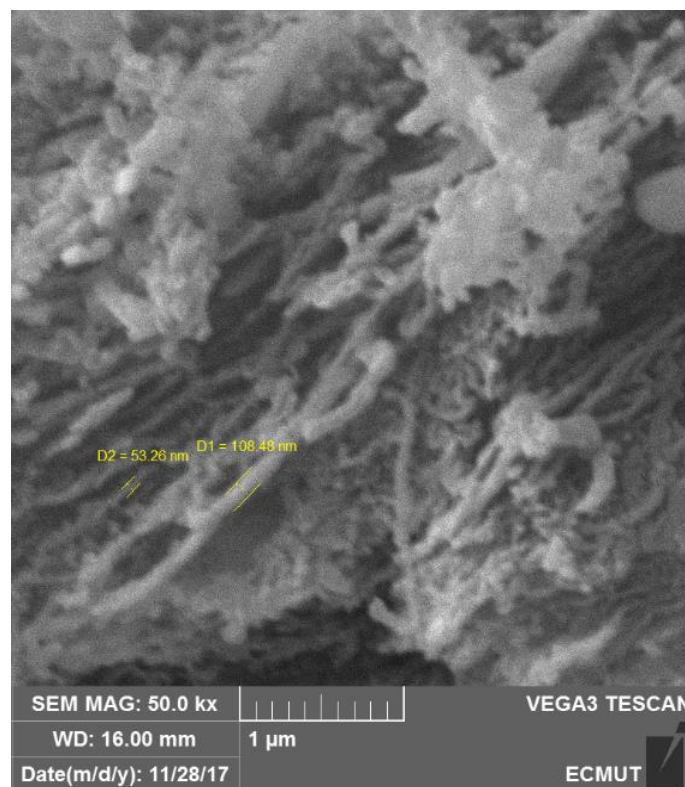
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس: الف) نمونه C18 قبل از عملیات حرارتی، ب) نمونه C18 حاوی کربن اکتیو، ج) نمونه C19 حاوی کربن اکتیو و د) نمونه C20 حاوی کربن اکتیو

در شکل (۴-ب) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه R8 مشاهده می‌شود. میزان اسید بوریک اضافه در نمونه ۳/۵ مول بوده و بیشتر، فاز  $HfB_2$  دیده می‌شود. فاز  $B_4C$  با افزایش مقدار  $B_2O_3$  اضافه، در حد بسیار ناچیز تشکیل شده است و فاز  $HfO_2$  به دلیل عدم همخوانی با سه پیک اصلی کارت استاندارد، غیرواقعی است. نمونه R7 در بین نمونه‌های حاوی رزین فنولیک دارای بهترین نتیجه بعد از عملیات حرارتی بود. این نمونه حاوی سه مول اسید بوریک اضافی و ۱۰ درصد وزنی کربن رزین اضافی است. با افزایش اسید بوریک اضافه در نمونه حاوی رزین R8 مقدار ناچیز از فاز  $B_4C$  نیز به دست آمد. مقایسه بین نمونه‌های R و C نشان می‌دهد نمونه‌های حاوی رزین فنولیک دارای ناخالصی  $HfO_2$  کمتر نسبت به نمونه‌های C هستند. یک دلیل این موضوع را می‌توان به زمان آسیا نسبت داد. نمونه‌های R در چهار ساعت آسیا شده ولی نمونه‌های C در زمان دو ساعت آسیا شدند. دلیل دیگر رزین فنولیک است که در حین پیرولیز در کمتر از دمای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد گازهای متان و بخار آب و CO و... تولید کرده است. در نهایت پودر زغال باقیمانده خلوص بالایی دارد و اندازه آن زیر یک میکرومتر و دارای بیشترین اثر احیاکنندگی نسبت به کربن اکتیو است [۲۴ و ۲۵]. در شکل (۵) بزرگنمایی از توده مشاهده شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی

در شکل (۳-د)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه C20 مشاهده می‌شود. میزان اسید بوریک اضافه در نمونه ۳/۵ مول است و مقدار قابل توجهی از فاز  $HfB_2$  تشکیل شده است. فاز  $HfO_2$  مقدار کمی بوده اما شدت پیک‌های فاز  $HfO_2$  از نمونه C19 بیشتر است. در میان نمونه‌های C18، C19 و C20، تجزیه فازی پراش پرتو ایکس، نمونه C19 را به عنوان تنها نمونه با بیشترین میزان  $HfB_2$  معرفی می‌کند و دارای کمترین مقدار  $HfO_2$  در بین نمونه‌های حاوی کربن است. این نمونه، در دو ساعت آسیا شده و دارای اسید بوریک اضافی سه مول است. وانگ [۲۲ و ۲۳] برای حذف باقیمانده  $HfO_2$  استفاده از ۱۰-۱۵ درصد وزنی کربن اضافی را پیشنهاد کرد که به نمونه‌های حاوی رزین این مقدار اضافه شد. نمونه C19 دارای سه مول اسید بوریک اضافه و دارای بهترین نتیجه در نمونه‌های حاوی کربن بود. به همین دلیل سه مول اسید بوریک اضافه به عنوان مقدار ثابت برای دستیابی به پودر  $HfB_2$  با کمترین ناخالصی در نظر گرفته شد. افزایش اسید بوریک بالاتر از این مقدار، کربن بیشتری مصرف کرده و مانع احیای بیشتر  $HfO_2$  می‌شود. در شکل (۴-الف) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه R7 مشاهده می‌شود. میزان اسید بوریک اضافه در نمونه سه مول بوده و فقط فاز  $HfB_2$  مشاهده می‌شود.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس: الف) نمونه R7 حاوی رزین فنولیک و ب) نمونه R8 حاوی رزین فنولیک

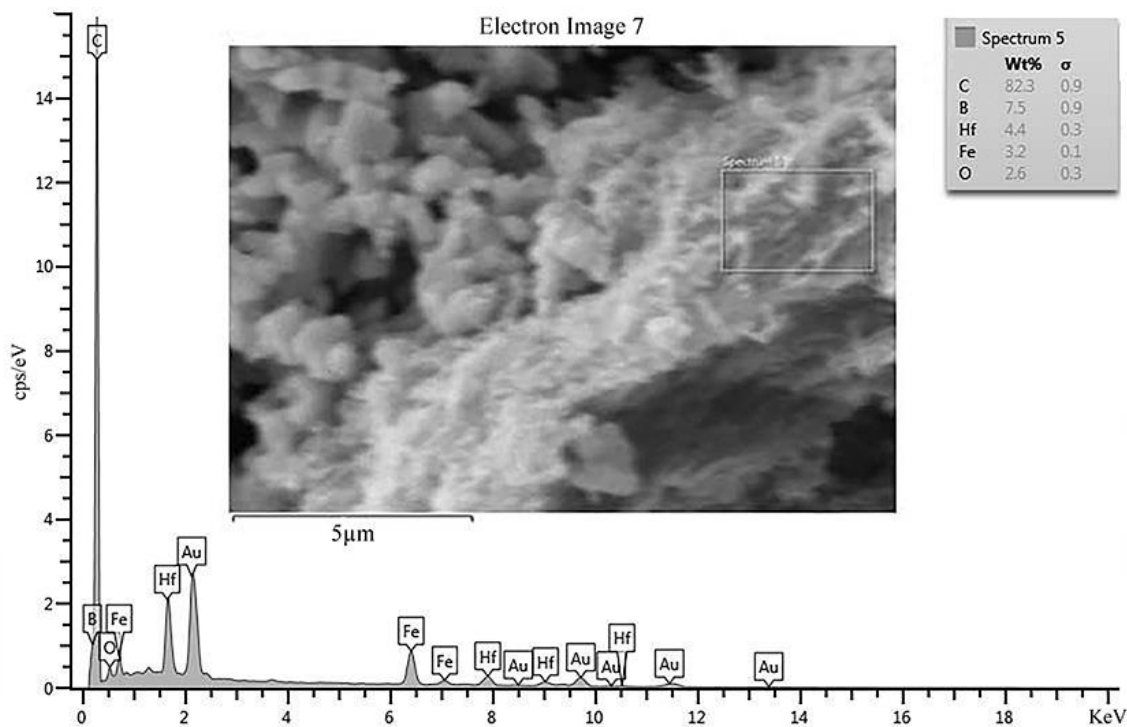


شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از کربن باقیمانده رزین فنولیک بعد از عملیات حرارتی

است. آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی از این توده نشان داد به میزان ۸۲/۳ درصد کربن، ۴/۴ درصد هافنیم و ۷/۵ درصد بور دارد و این توده، کربن باقیمانده از تجزیه رزین فنولیک است. در طول فرایند کربوترمال سه فاکتور مهم در نظر گرفته شده است: (۱) از دست رفتن و جبران بور: در فرایندهای احیایی، ممکن

رویشی نشان می‌دهد که رزین بعد از تجزیه به صورت رشته‌ها و پودر کمتر از یک میکرومتر کربن درمی‌آید.

شکل (۶) طیف پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه کربن باقیمانده از رزین را نشان می‌دهد که برای بررسی ترکیب شیمیایی توده مشاهده شده، در مجاور ذرات  $\text{HfB}_2$  انجام شده



شکل ۶- طیف پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه کربن باقیمانده از رزین فنولیک

رشد دانه  $HfB_2$  می‌تواند به‌طور مؤثر با نرخ حرارت دادن سریع مرتبط و تحت تأثیر آن باشد [۲۰]. با استفاده از فرمول شرر<sup>۱۰</sup> اندازه بلورک در نمونه R7 محاسبه شد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

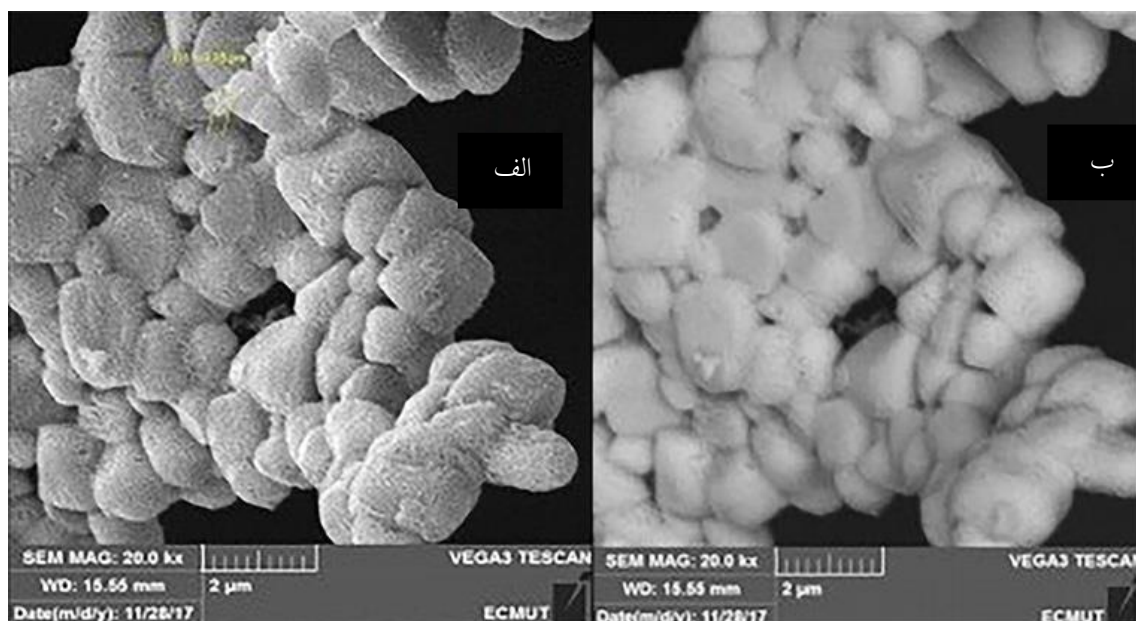
از نمونه حاوی رزین فنولیک R7 نیز بعد از عملیات حرارتی و آزمون پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و پراکندگی الکترون بازگشتی<sup>۱۱</sup> (BSE) تهیه شد که در شکل (۷- الف و ۷- ب) نشان می‌دهد. پراکندگی الکترون بازگشتی از نمونه R7 نشان می‌دهد تنها فاز  $HfB_2$  تشکیل شده است و تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه R7 فقط تشکیل  $HfB_2$  را نشان می‌دهد. اندازه ذرات پودر در حدود ۲-۴ میکرومتر بود و ریزساختار آنها اشکال نامنظم را نشان داد که با ذرات دیگر خوشه تشکیل داده‌اند و در بعضی سطوح به یکدیگر چسبیده‌اند. از نمونه‌های R7، آزمون عنصری طیف‌سنجی توزیع انرژی به‌صورت ناحیه‌ای گرفته شد. این نمونه در آزمون

است انواع گازها از قبیل  $B_2O_3$  گازی در طول فرایند شکل بگیرد که در نتیجه باعث از دست رفتن منابع بور از مخلوط پودر اولیه می‌شود.

تعداد بین خلوص و اندازه دانه: مواد واکنش‌دهنده به‌طور اجتناب‌ناپذیر حاوی ناخالصی‌ها هستند. به‌علاوه اگر  $HfO_2$  به‌کار رفته در واکنش احیا به‌طور کامل مصرف نشود، در پودرهای محصول به‌عنوان ناخالصی‌های اکسیژن باقی خواهد ماند. دماهای سنتز بالاتر می‌تواند ناخالصی‌ها را حذف کند مانند  $B_2O_3$  که در دمای بالاتر تبخیر می‌شود. به‌عبارت دیگر، دماهای بالاتر باعث افزایش رشد دانه می‌شود که برخلاف خواسته پودرهای ریزتر است. بنابراین اثر متقابل بین خلوص و اندازه دانه بایستی با اندیشه صحیح انتخاب شود. یک راه تعادل بین آنها انتخاب دماهای سنتز مناسب و زمان‌های نگهداری مناسب برای به‌دست آوردن خلوص بالا و پودرهای بسیار ریز  $HfB_2$  است [۲۵].

کاهش بیشتر اندازه ذرات پودر  $HfO_2$  نقش مهمی در تولید پودر خالص و کاهش اندازه پودر  $HfB_2$  ایفا می‌کند. به‌علاوه





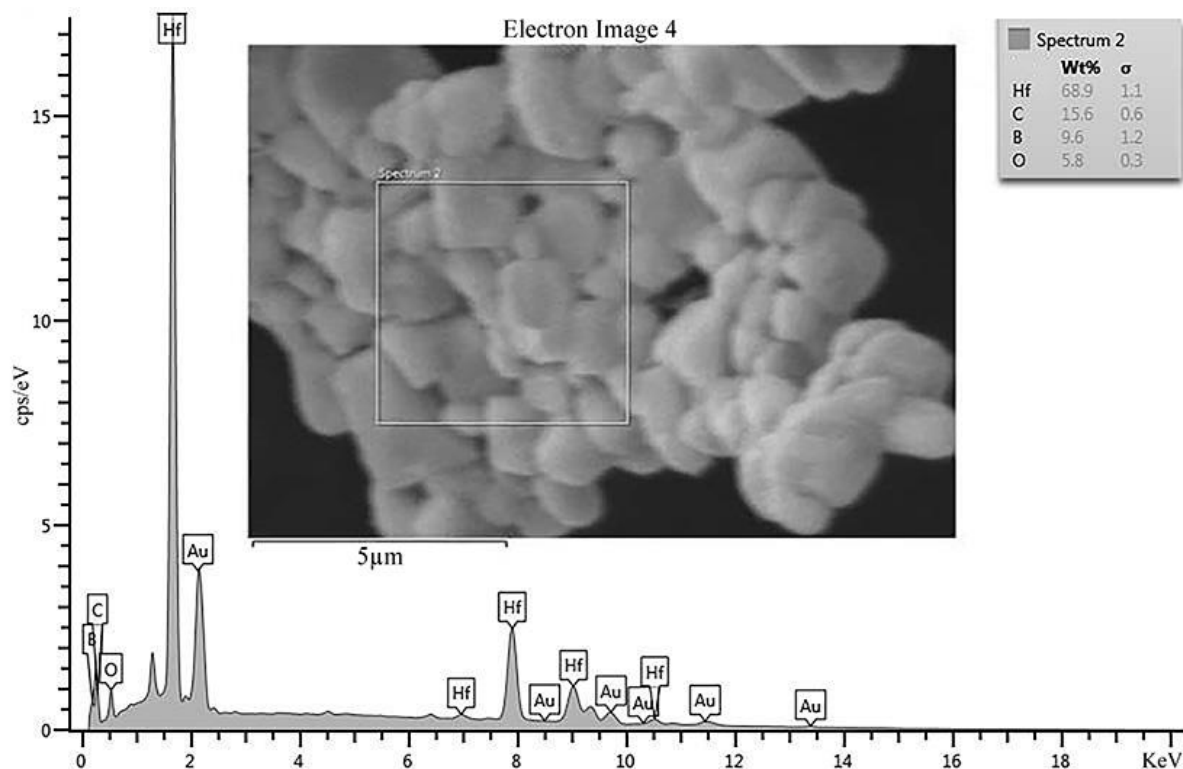
شکل ۷- الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه R7 و ب) تصویر پراکندگی الکترون بازگشتی R7

واکنش پذیری افزایش می یابد. مهم ترین ماده اولیه در این واکنش  $HfO_2$  است که با کاهش و یکنواخت بودن اندازه پودر آن توسط آسیا در مقیاس نانومتر دستیابی به اندازه کوچک تر پودر  $HfB_2$  امکان پذیر خواهد شد. از طرفی یکنواخت بودن پودر مواد اولیه با کوچک تر شدن ذرات و افزایش زمان آسیا بهبود می یابد و با فعال سازی سطح ذرات دمای عملیات حرارتی برای سنتز، به طور قابل توجهی کاهش یافته و این خود باعث کاهش رشد ذرات در دمای بالای عملیات حرارتی خواهد شد و حتی دستیابی به پودر نانو  $HfB_2$  تسهیل خواهد شد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پودر  $HfB_2$  با استفاده از پودر مواد اولیه  $HfO_2$ ، اسید بوریک و با دو منبع کربن متفاوت یعنی کربن اکتیو و رزین فنولیک به وسیله عملیات حرارتی در دمای ۱۶۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت، با موفقیت سنتز شد. بهترین نمونه در بین نمونه های آزمایش شده حاوی کربن نمونه C19 و در بین نمونه های حاوی رزین فنولیک نمونه R7 بود، که هر دو سه مول اسید بوریک اضافه داشتند. اندازه بلورک

پراش پرتو ایکس سنتز کامل  $HfB_2$  را نشان داده است. شکل (۸) آزمون طیف سنجی توزیع انرژی نمونه R7 را نشان می دهد که حاوی کربن رزین فنولیک به میزان اضافی ۱۰ درصد وزنی و دارای اسید بوریک اضافی به مقدار سه مول بود. ناخالصی کربن و اکسیژن ممکن است مربوط به کربن و  $B_2O_3$  باقیمانده از واکنش در بین ذرات پودر باشد. شدت های Au مربوط به اعمال پوشش طلا روی پودر برای تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی است. ناخالصی های موجود در پودر را می توان به وسیله شستشو با آب مقطر و جداسازی با غربال ۱۲ تصفیه کرده و به پودر با خلوص بیشتری دست یافت. کربن اضافی موجود در پودر به عنوان یک مانع مکانیکی در عملیات حرارتی عمل کرده و مانع رشد ذرات پودر و اتصال آنها به یکدیگر در حین عملیات حرارتی می شود. یکی از عوامل تأثیرگذار در سنتز پودر نانو  $HfB_2$  در سنتز حالت جامد یا فعال سازی مکانیکی شیمیایی، زمان آسیای پودر مواد اولیه است. هرچه اندازه ذرات مواد اولیه کوچک تر باشد سطح تماس ذرات افزایش یافته مولکول های موجود در سطح بیشتر شده و پیوندهای موجود در سطح ذره می شکنند و سطح ذرات فعال شده و



شکل ۸- طیف پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه R7 از یک ناحیه از پودر

پرتو ایکس این نمونه‌ها نشان داد میزان اکسیژن باقیمانده در نمونه C19 ۱۵ درصد وزنی و در نمونه R7 تقریباً ۳۳ درصد وزنی بوده است که می‌توان با شستشوی پودر محصول با آب مقطر توسط حرارت و سپس غربال کردن پودر این مقدار را کاهش داد.

پودر  $HfB_2$  در نمونه R7 با روش شرر، در حدود  $60^\circ$  نانومتر محاسبه شد. مقدار  $HfB_2$  سنتز شده در نمونه C19 به میزان ۸۲ درصد وزنی و در نمونه R7 به میزان  $100^\circ$  درصد وزنی توسط نرم‌افزار X'Pert محاسبه شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو نمونه R7 و C19، اندازه ذرات پودر در این دو نمونه کمتر از چهار میکرومتر بود. طیف پراش انرژی

## واژه‌نامه

1. ultra high temperature ceramics
2. transition metals
3. mechano chemical activation
4. phenolic resin:  $[(hoc_6h_4)_2ch_2]$
5. char yield
6. planetary ball mill
7. energy-dispersive spectroscopy
8. X-Ray diffraction
9. scanning electron microscope
10. scherrer equation
11. backscatter electron
12. screen

## مراجع

1. Fahrenholtz, W. G., *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*, pp. 33-60, 2014.
2. Fahrenholtz, W. G., "Synthesis of Ultra-Refractory Transition Metal Diboride Compounds", *Journal of Materials Research*, Vol. 31, No. 18, pp. 2757-2772, 2016.

3. Fahrenholtz, W. G., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 5, pp. 1347-1364, 2007.
4. Ni, D., "Hot Pressed HfB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>-20 vol% SiC Ceramics Based on HfB<sub>2</sub> Powder Synthesized by Borothermal Reduction of HfO<sub>2</sub>", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 7, No. 6, pp. 830-836, 2010.
5. Andrievski, R. A., "Nanostructured Titanium, Zirconium and Hafnium Diborides: the Synthesis, Properties, Size Effects and Stability", *Russian Chemical Reviews*, pp. 540-545, 2015.
6. Ni, D. W., "Hot Pressed HfB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>-20 vol% SiC Ceramics Based on HfB<sub>2</sub> Powder Synthesized by Borothermal Reduction of HfO<sub>2</sub>", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 7, No. 6, pp. 830-836, 2010.
7. Zhang, G. -J., "Ultra-high Temperature Ceramics (UHTCs) Based on ZrB<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> Systems: Powder Synthesis, Densification and Mechanical Properties", *Journal of Physics: Conference Series*, p. 1-12, 2009.
8. Wu, W. W., "Reactive Hot Pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC Ultra High Temperature Ceramics at 1800° C", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 9, pp. 2967-2969, 2006.
9. Hayami, W., "Structural Analysis of the HfB<sub>2</sub>(0001) Surface by Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy", *Surface Science*, Vol. 415, No. 3, pp. 433-437, 1998.
10. Barraud, E., "Nanorods of HfB<sub>2</sub> from Mechanically-Activated HfCl<sub>4</sub> and B-Based Powder Mixtures", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 398, No. 1, pp. 208-218, 2005.
11. Justin, J. F., "Ultra High Temperature Ceramics : Densification, Properties and Thermal Stability", *Aerospace Lab*, Vol. 3, pp. 1-11, 2011.
12. Guo, W. -M., "Synthesis of Submicrometer HfB<sub>2</sub> Powder and Its Densification", *Materials Letters*, Vol. 83 (Supplement C), pp. 52-55, 2012.
13. Kravchenko, S. E., "Special Features of Preparation of Nanosized Hafnium Diboride of Different Dispersity", *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 85, No. 5, pp. 1019-1024, 2015.
14. Orrù, R., "Comparison of Reactive and Non-Reactive Spark Plasma Sintering Routes for the Fabrication of Monolithic and Composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) Materials", *Materials*, Vol. 6, No. 5, pp.1566-1570, 2013.
15. Chen, L., "Synthesis and Oxidation of Nanocrystalline HfB<sub>2</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 368, No. 1, pp. 353-356, 2004.
16. Venugopal, S., "Sol-Gel Synthesis and Formation Mechanism of Ultra-high Temperature Ceramic: HfB<sub>2</sub>", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 97, No. 1, pp. 92-99, 2014.
17. Balci, O., "The Production of HfO<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub> Composite Powder from HfO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg by Solid State Reaction and Subsequent Annealing", *Solid State Science and Technology*, Vol. 18, No. 2, pp. 91-98, 2010.
18. Jayaraman, S., "Hafnium Diboride Thin Films by Chemical Vapor Deposition from a Single Source Precursor", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 23, No. 6, pp. 1619-1625, 2005.
19. Li, W. Z., "Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes", *Science*, Vol. 274, No. 5293, pp. 1701-1703, 1996.
20. Stamatin, I., "The Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs) by Catalytic Pyrolysis of the Phenol-Formaldehyde Resins", *Physica E*, V. 37, No. 1-2, pp. 44-48, 2007.
21. Venugopal, S., "Synthesis and Spark Plasma Sintering of Sub-Micron HfB<sub>2</sub>: Effect of Various Carbon Sources", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, No. 6, pp. 1471-1479, 2014.
22. Wang, H., "Nano-Hafnium Diboride Powders Synthesized using a Spark Plasma Sintering Apparatus", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 5, pp. 1493-1496, 2012.
23. Ni, D. W., "Synthesis of Monodispersed Fine Hafnium Diboride Powders using Carbo/Borothermal Reduction of Hafnium Dioxide", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 8, pp. 2709-2712, 2008.
24. Choong, H. J., "Preparation of Carbon-Free B<sub>4</sub>C Powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide by Carbothermal Reduction Process", *Journal of Materials Letters*, Vol. 58, pp. 609-614, 2004.
25. Speyer, R. F., "Synthesis and Processing of Ultra-High Temperature Metal Carbide and Metal Diboride Nanocomposite Materials", Georgia Inst of Technatlanta, 2008.