

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات ZrB_2 با استفاده از روش سل-ژل

ابوالحسن نجفی^{۱*}، غلامرضا خلج^۱، میلاد رحمانی آزاد^۲

۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران.

۲- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران.

* ab_najafi@iust.ac.ir



چکیده

در تحقیق حاضر، نانو ذرات ZrB_2 با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. از آلکوکسیدزیرکونیوم به عنوان منبع Zr و از اسید بوریک به عنوان منبع بور استفاده گردید. اندازه ذرات پیش سازنده در ابعاد نانومتری با استفاده از پارامتر pH در داخل سل کنترل شدند و تشکیل جوانه‌های اولیه فاز ZrB_2 و میزان بلوری شده آن‌ها با استفاده از پارامتر دما بررسی گردید. به منظور ارزیابی مکانیسم تشکیل محصول در طی فرآیند سل-ژل، از روش‌های TEM، SEM، DTA / TG، RAMAN، XRD، FTIR و DLS استفاده شده است. تجزیه و تحلیل DLS نشان داد که اندازه ذرات پیش سازنده در داخل سل در عدد pH کمتر از ۵، زیر ۱۰ nm بودند. اندازه‌گیری ویسکوزیته و پتانسیل زتا در داخل سل نشان داد که در منطقه اسیدی با افزایش pH پایداری ذرات کاهش می‌یابد. مخلوط کردن ذرات پیش سازنده در ابعاد مولکولی در داخل سل یکی از دلایل مهم در کاهش دمای سنتز ذرات ZrB_2 بود. تجزیه و تحلیل FTIR روی پیوندهای شیمیایی نشان داد که پیوند Zr-B در داخل پودر ژل تشکیل شده است. تجزیه و تحلیل DTA نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات ZrB_2 در دمای حدود ۱۳۲۰ °C تشکیل شده است. مشاهدات XRD نشان داد که جوانه‌های اولیه فاز ZrB_2 در دمای حدود ۱۵۰۰ °C کریستالیزه شده و رشد یافته‌اند. تحقیقات سطحی نشان داد که سطح ویژه ذرات سنتز شده ZrB_2 معادل ۱۱۵ مترمربع در گرم است و همچنین سطوح این ذرات متخلخل بوده و اندازه این تخلخل‌ها در محدوده مزو است. تجزیه و تحلیل SEM نشان داد که اندازه ذرات ZrB_2 با مورفولوژی همگن در محدوده ۵۰ nm است. در نهایت، تجزیه و تحلیل ریزساختاری TEM نشان داد که ذرات ZrB_2 به‌طور یکنواخت و منظم در ابعاد بسیار ریز تشکیل شده است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۸

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۳

کلید واژگان:

نانو مواد

مزوپور

فرآیند سل-ژل

دی بوراید زیرکونیوم

Synthesis and Characterization of ZrB_2 Nano Powder by Sol-Gel Method

Abolhassan Najafi^{*1}, Gholamreza Khalaj¹, Milad Rahmani-Azad²

1- Associate professor, Department of Materials Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

2- M.Sc., Department of Materials Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

* ab_najafi@iust.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

20.1001.1.24233226.1401.16.4.4.7

Keywords:

Nano Materials

Mesoporous

Sol-Gel Process

Zrb₂

Abstract

In the present study, ZrB_2 nano powders were synthesized using sol-gel method. Zirconium alkoxide was used as the source of zirconium and boric acid as the source of boron. The size of precursor nanoparticle was controlled using the pH parameter inside the sol, and the formation of primary nuclei of ZrB_2 phase and their crystallized amount were investigated using the temperature parameter. To evaluate the mechanism of product formation during the sol-gel process, TEM, SEM, DTA / TG, RAMAN, XRD, FTIR, and DLS methods were used. DLS analysis showed that the size of precursor particle inside the sol at pH less than 5 was below 10 nm. Measurements of viscosity and zeta potential inside the sol showed that in the acidic range, the particle stability decreases with increasing pH. Mixing of precursor particles at molecular level inside the sol was one of the important reasons in reducing the synthesis temperature of ZrB_2 particles. FTIR analysis on chemical bonds showed that Zr-O-B bond was formed inside the gel powder. DTA analysis showed that the primary nuclei of ZrB_2 particles were formed at a temperature of about 1400 °C. XRD observations proved that the primary nuclei of the ZrB_2 phase crystallized and grew at a temperature of about 1500°C. Surface research revealed that the specific surface area of the synthesized ZrB_2 particles is equivalent to 115 m²/g, and also the surfaces of these particles are porous, and the size of these porosities is in meso range. SEM analysis showed that the particle size of ZrB_2 having homogeneous morphology is about 50 nm. TEM microstructural analysis revealed that ZrB_2 particles were formed uniformly and orderly in very fine dimensions

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Abolhassan Najafi, Gholamreza Khalaj, Milad Rahmani-Azad, Synthesis and Characterization of ZrB_2 Nano Powder by Sol-Gel Method, New Process in Material Engineering, 2023, 16(4), 41-52.

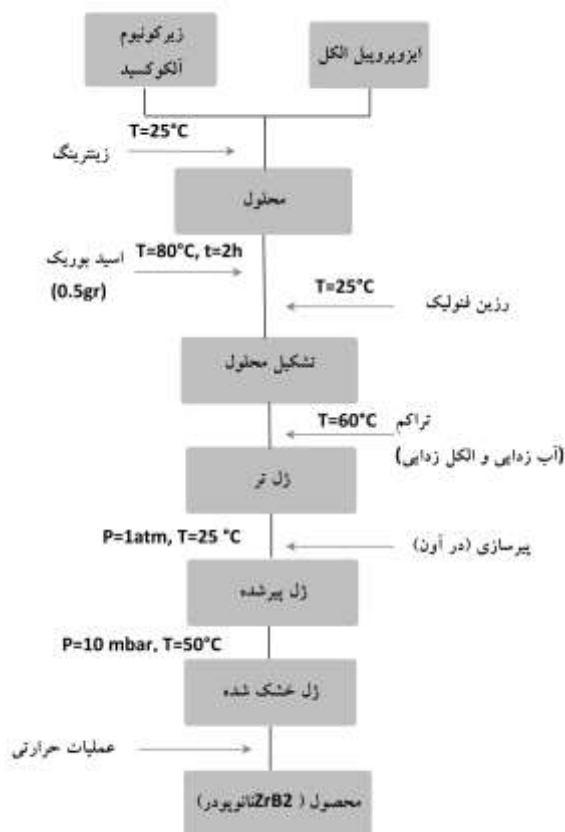
۱- مقدمه

اخیراً، سرامیک های غیر اکسیدی به دلیل خواص منحصر به فرد و استراتژیک مخصوصاً در دمای بالا (بالای $1500^\circ C$)، کاربردهای فراوان در صنایع مختلف دارند؛ که در این بین بوریدها زیرمجموعه مهم و حائز اهمیتی از سرامیک های غیر اکسیدی را به عنوان سرامیک های دمای فوق بالا^۱ (UHTC) تشکیل داده اند [۱-۲].

در این بین ZrB_2 یکی از ترکیبات مهم این خانواده بشمار می رود. ZrB_2 از جمله سرامیک های مهندسی دیرگدازی است که طی سال های اخیر، پژوهش ها و فعالیت های زیادی در این خصوص انجام شده است [۳-۴]. دمای ذوب بسیار بالای آن (بالا تر از $3200^\circ C$) نشان از خاصیت دیرگدازی آن دارد. در کنار آن این ماده دارای دانسیته بالایی در تقابل با اکثر سرامیک ها (به خصوص اکسیدی ها) است. سختی بالای آن در حدود 3313 گیگاپاسکال، هدایت حرارتی مناسب آن و مقاومت حرارتی فوق العاده آن که به دلیل پیوند کووالانت آن ممکن شده است. خواصی چون پایداری شیمیایی خوب در برابر اسیدها، هدایت حرارتی بالا، هدایت الکتریکی بالا و سختی بالا سبب شده اند که به عنوان یک کاندیدای بالقوه و بالفعل در صنایع هوافضا (اتاقک احتراق موشک، پیشرانه ی موشک یا پرتابه و ...) و کاربردهای سایشی، ابزار برش و توربین ها، بوته های ذوب و نگهداری مذاب فلزات، نازل های اسپری های دما بالا و افزودنی در سیستم های کامپوزیتی جهت بهبود خواص مکانیکی و حرارتی مطرح شود [۵-۷].

ترکیب این خواص، منجر به کاربرد بسیار ZrB_2 و سرامیک های بر پایه ZrB_2 در صنایع مختلف شده است که از جمله می توان به پوشش های مقاوم در دماهای بالا و مقاوم در برابر اکسیداسیون و خوردگی، نازل های پاشش دما بالا، صنایع نظامی، پیشرانه موشک، قطعات الکترونیکی، ابزارهای برش، اجزای موتور برای پروازهای مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، بوته های ذوب فلزات، الکترودهای دما بالا و پوشش های محافظ برای فولادها اشاره نمود [۸-۱۱]. تاکنون، روش های

مختلفی برای سنتز بوریدها استفاده شده است. با این حال، تمایل به استفاده از روش های شیمیایی جهت دستیابی به ساختار همگن در سنتز مواد سرامیکی پیشرفته لازم و ضروری است [۱۲-۱۴]. روش های شیمیایی نوین را می توان به عنوان یک رویکرد دقیق جهت سنتز پودرهای سرامیکی با ابعاد بسیار ریز (در ابعاد نانو) با کمترین خطر آگلومریزاسیون در نظر گرفت. مسئله بسیار قابل توجه این است که اجزای پیش سازنده را می توان در داخل یک سوسپانسیون در ابعاد مولکولی اختلاط کرد که این موضوع، منجر به کاهش دمای واکنش تشکیل فازهای سرامیکی می گردد [۱۵-۱۷]. در این میان، روش سل-ژل به عنوان یکی از روش های معمول شیمیایی مطرح می باشد. در این روش می توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد 1 تا 100 nm تولید کرد. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفاده از مواد پیش سازنده غیر آلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می شوند [۱۸-۱۹]. سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل سنتز می باشد که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار مؤثر خواهند بود. آلکوکسیدها مهم ترین پیش سازنده ها در روش سل ژل برای سنتز پودرهای بسیار خالص با ترکیب شیمیایی هموزن هستند [۲۰-۲۱]؛ بنابراین، در این مطالعه از آلکوکسید مناسب برای سنتز محصول نهایی با ترکیب شیمیایی همگن و خواص مطلوب استفاده شده است. تا به امروز، تعداد محدودی مطالعه در مورد انتخاب آلکوکسیدها به عنوان پیش سازنده ها سنتز پودر ZrB_2 با استفاده از فرایند سل ژل منتشر شده است. بر این اساس، به چند نمونه از تحقیقات گذشته اشاره می شود. چن و همکاران^۲ با استفاده از تکنیک احیای بروکربوترمال کریستال های ZrB_2 با مورفولوژی شبیه میله سنتز کردند [۲۲]. شین و همکارانش^۳ ذرات ZrB_2 را با استفاده از افزودنی های متنوع از طریق روش هم زمان سل-ژل و احیای کربوترمال سنتز کردند [۲۳]. یانگ و همکارانش^۴ ذرات شش گوشه ZrB_2 را با استفاده از عامل احیا کننده فروکتوز به روش سل-ژل سنتز کردند. در این



شکل (۱): فلوچارت فعالیت‌های عملی.

بدین منظور ابتدا ۲ گرم الکوکسید زیرکونیوم در ۵۰ گرم حلال ایزوپروپیل الکل ریخته و توسط همزن مغناطیسی تا رسیدن به یک محلول یکنواخت هم زده شد. در مرحله بعد ۰/۵ گرم اسید بوریک به سیستم اضافه شد و سپس مخلوط به دست آمده در دمای $25^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت هم زده شد. شایان ذکر است در این مرحله جهت جلوگیری از خروج حلال و مواد فرار از مبرد ماریچ استفاده شد. در مرحله بعد ۲ گرم محلول ۲۰ درصد وزنی رزین فنولیک در اتانول و به دنبال آن مخلوطی از آب دو بار تقطیر و ایزوپروپیل الکل به سیستم اضافه شد و در دمای $25^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در ادامه جهت ژلاسیون دمای سیستم را به $60^{\circ}C$ افزایش داده تا فرآیند ژلاسیون تکمیل گردد. به دست آمده در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت جهت تکمیل مرحله پیرسازی نگهداری و سپس در دمای $50^{\circ}C$ و در خلأ ۱۰ میلی بار به مدت ۵ ساعت خشک شد. در نهایت ژل خشک شده با استفاده از هاون عقیق به خوبی خرد شده و در دماهای مختلف تحت اتمسفر خنثی آرگون عملیات

تحقیق فروکتوز به عنوان منبع کربن نیز استفاده شده است. دمای سنتز ذرات ZrB_2 در حدود ۱۵۵۰ گزارش شده است و اندازه ذرات سنتز شده ۸/ میکرون می باشد [۲۴]. جی و همکارانش^۵ نانو پودرهای ZrB_2 را با استفاده از ماده مؤثر سوربیل در ابعاد حدود ۱۰۰ nm سنتز کردند؛ که با اضافه کردن سوربیل و تشکیل پیوند $Zr-O-C-B$ باعث کاهش دمای واکنش احیای کربونئیک می شوند [۲۵].

در این تحقیق، سنتز نانو پودر ZrB_2 با استفاده از الکوکسید زیرکونیوم و رزین فنولیک به ترتیب به عنوان پیش سازهای زیرکونیوم و کربن گزارش شده است. ابتدا بررسی‌های لازم در مورد سل صورت گرفت. برای رسیدن به یک سل بهینه احتیاج به کنترل پارامترهای اساسی مانند pH می باشد.

مهم ترین هدف، رسیدن به هموزئینه بسیار بالا همراه با ترکیب شیمیایی مناسب محصول است. در صورت محقق شدن این هدف، می توان انتظار داشت محصول دارای خلوص شیمیایی بسیار بالا باشد. همین طور جهت رسیدن به محصول بهینه لازم است که پارامترهای دما و زمان نیز کنترل شود. در این تحقیق، اثر هم زمان پارامترهای مؤثر بر ریز ساختار ذرات و اندازه آن‌ها در مقیاس نانو مورد مطالعه قرار گرفته است و یک روش جدید برای حفظ اندازه ذرات در سل در سطح نانومتری توسعه داده شد. از پارامترهای متغیر pH، دما و نسبت پیش سازنده‌ها به منظور جلوگیری از پدیده آگلومریزاسیون استفاده شد.

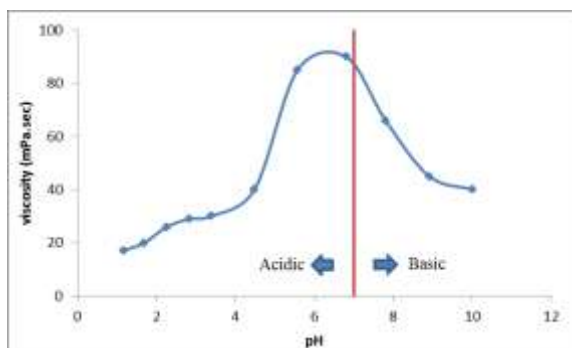
۲- مواد و روش‌های آزمایش

شکل (۱) فلوچارت فعالیت‌های عملی انجام گرفته جهت سنتز نانو ذرات ZrB_2 به روش سل-ژل مشاهده می‌شود.

طیف سنج رامان پراکنده (Almega Thermo Nicolet) اندازه گیری شد. لیزر ۵۳۲ نانومتری به عنوان منبع نور تحریک استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL JSM-7600F, SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEOL JSM-2100F, TEM) برای بررسی اندازه و آگلو مرها و همچنین تجزیه و تحلیل کمی و کیفی و برای تعیین اندازه، شکل و توزیع ذرات در پودر سنتز شده استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

پارامتر pH یکی از اصلی ترین پارامترها در فرآیند سل-ژل بشمار می رود. در واقع تنظیم pH به اتصال کنترل شده اجزای پیش سازنده و سنتز کنترل شده نانو ذرات می انجامد و از این رو بهینه سازی این پارامتر از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. در شکل (۲) تغییرات ویسکوزیته سل حاوی ذرات پیش سازنده بر حسب pH نشان داده شده است.



شکل (۲): تغییرات ویسکوزیته سل حاوی ذرات پیش سازنده بر حسب pH

همان طور که ملاحظه می گردد در pH های میانی و در محدوده (۶-۷) سل حاوی ذرات پیش سازنده دارای بالاترین ویسکوزیته می باشد و به عبارت دیگر در این محدوده از pH جاذبه بین ذرات داخل سل افزایش می یابد که این امر به کاهش سیالیت سل در اثر اتصال ذرات، منجر می شود؛ بنابراین در این محدوده از pH توانایی نگهداری ذرات در ابعاد بسیار ریز وجود ندارد. در محدوده pH های

حرارتی شد. پس از عملیات حرارتی پودر به دست آمده در محلول ۱۰ مولار سود به مدت ۱ ساعت ریخته شد تا ناخالصی های اکسیدی باقیمانده در آن حل و از سیستم خارج شود. در نهایت با استفا ده از مخلوط آب و اتانول پودر به دست آمده شستشو داده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا محصول نهایی به دست آید. چندین تکنیک مشخصه یابی برای شناسایی خواص سل از جمله اندازه گیری پایداری ذرات با استفاده از دستگاه اندازه گیری پتانسیل سطح (Malvern DTS, Zeta sizer) و آنالیز رئومتری انجام شده (MCR300, Physica) در دمای کنترل شده از دمای محیط تا $120^{\circ}C$ استفاده شد. ویسکوزیته با نرخ برش ثابت $2600 s^{-1}$ در دمای $25^{\circ}C$ اندازه گیری شد. رفتار رئولوژیکی سوسپانسیون های حاوی ذرات نانو با اندازه گیری ویسکوزیته و کشش برشی به عنوان تابعی از مقادیر برشی و pH مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه گیری اندازه ذرات به روش پراکنده نور دینامیکی^۶ (DLS, Malvern DTS) انجام شد. در این روش، میزان حلالیت بر اساس روشنایی پرتو لیزر با طول موج کمتر از ۱۰۰ nm در ذرات نانومتری حاوی سل اندازه گیری می شود. نانو پودر ZrB_2 سنتز شده با استفاده از تکنیک های تحلیلی مختلف از جمله FTIR (SHIMADZU 8400S) به منظور توصیف انواع باند موجود در نمونه پودر سنتز شده توسط فرآیند سل-ژل مورد استفاده قرار گرفت. اعداد موج برای آنالیز FTIR در محدوده $400-4000 cm^{-1}$ بودند. از آنالیز وزن سنجی گرمایی/حرارتی مقایسه ای (تفاضلی)^۷ هم زمان (DTA/TG, 404 PC) برای بررسی دگرگونی های فاز در دماهای متناظر تا $1500^{\circ}C$ با نرخ گرمایش $10^{\circ}C$ در دقیقه در آرگون استفاده شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD, Philips xpert) نیز برای مطالعه فازها استفاده شد. توزیع اندازه ذرات نیز از طریق ابزار HORIBA LB 550 بررسی شد که فرآیند آن بر اساس پراش دینامیکی ذرات پراکنده در یک محیط مایع است. از دستگاه Micromeretic Gemini 2375V4.02 برای تعیین سطح ویژه ذرات دریافتی استفاده شد. طیف رامان بر روی

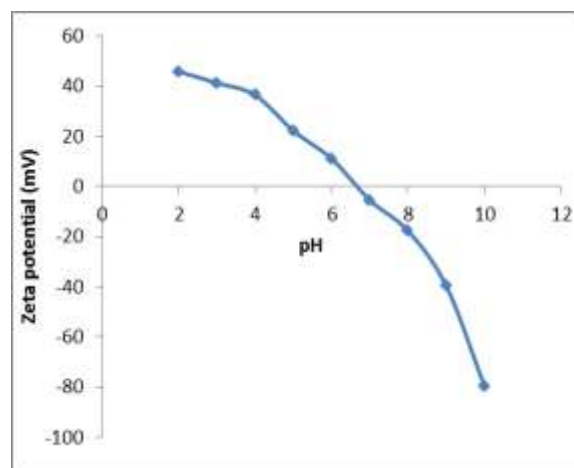
محدوده از pH به علت کاهش ضخامت لایه مضاعف، ذرات داخل سل در اثر نیروی جاذبه به هم می چسبند و در نتیجه اندازه ذرات افزایش یافته و آگلومراسیون رخ می دهد؛ اما در pH های اسیدی حدود (۳-۲/۵) پتانسیل زتا حداکثر مقدار را دارا می باشد و به علت افزایش ضخامت لایه مضاعف، ذرات داخل سل دارای دافعه الکترواستاتیکی لازم جهت عدم آگلومره شدن می گردند. همین طور در شرایط بازی (pH های حدود ۱۰-۸) پتانسیل زتا از نظر قدر مطلق مقدارش بالا بوده و یک سیستم کلونیدی پایدار را تشکیل داده است. این موضوع را می توان این گونه تفسیر نمود که هر ذره کلونیدی دارای بار الکتریکی می باشد و این بار الکتریکی موجب بروز نیروی دافعه میان ذرات در حالت تعادل می گردد. به عبارتی اگر این بار الکتریکی به حد کافی زیاد باشد، ذرات پیش سازنده می تواند کاملاً مجزا و پایدار بمانند. با کاهش بار الکتریکی میان ذرات و یا حذف شدن آن، ذرات درون یک سیستم در اثر نیروی جاذبه و اندروالس به هم می چسبند و توده بزرگی را تشکیل می دهند که این امر امکان رسوب این توده را فراهم می نماید. این تئوری تقابل بین نیروهای دافعه الکترواستاتیک و نیروهای جاذبه و اندروالس ذرات داخل سل را بیان می کند. ذرات اولیه که در داخل سل جوانه می زنند می توانند توسط یک نیروی دافعه قوی پراکنده شوند و تا پایان فرآیند پایدار بمانند. رابطه (۱) ارتباط بین پتانسیل زتا و عدم آگلومره شدن ذرات را نشان می دهد.

$$V \quad (1)$$

در رابطه فوق VB سد انرژی جهت جلوگیری از آگلومره شدن بین دو ذره، A ثابت Hamaker، κ پارامتر Deby-Huckel، a قطر ذره، ϵ ثابت دی الکتریک محیط مایع و ψ پتانسیل سطحی می باشد. در بخش اول رابطه فوق که دارای علامت منفی است، سهمی است که به دلیل نیروهای جاذبه و اندروالس ذرات داخل سل، ایجاد می شود و بخش دوم که دارای علامت مثبت است، سهمی است که به دلیل نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین ذرات ایجاد می گردد. بر

خیلی پایین (۴-۲/۵) و خیلی بالا (>۷) ذرات پیش سازنده در داخل سل به خوبی پراکنده شده و سیالیت سل افزایش یافته است و در نتیجه تحرک پذیری ذرات افزایش می یابد و پایداری سل نیز بیشتر خواهد شد. مکانیزم ناپایداری ذرات و افزایش سیالیت در pH های میانی به دلیل کاهش ضخامت لایه مضلع یا همان لایه محافظ ذرات است که این لایه از چسبیدن ذرات به همدیگر جلوگیری می کند. حال هر چقدر از pH های میانی فاصله می گیریم دافعه بین ذرات به دلیل افزایش ضخامت لایه مضاعف بیشتر می شود و خطر آگلومراسیون کمتر می شود [۲۴].

نتایج به دست آمده نشان می دهد که امکان تهیه سل با کنترل مناسب اندازه ذرات در کمترین میزان ویسکوزیته (که معرف کمترین احتمال آگلومراسیون است) در محدوده های pH خیلی پایین مقدور می باشد. جهت درک بهتر این موضوع در مرحله بعد، اثر pH بر پتانسیل زتا سل حاوی ترکیبات پیش سازنده Zr-B-C مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳) تغییرات پتانسیل زتا را بر حسب pH نشان می دهد.



شکل (۳): تغییرات پتانسیل زتا را بر حسب pH.

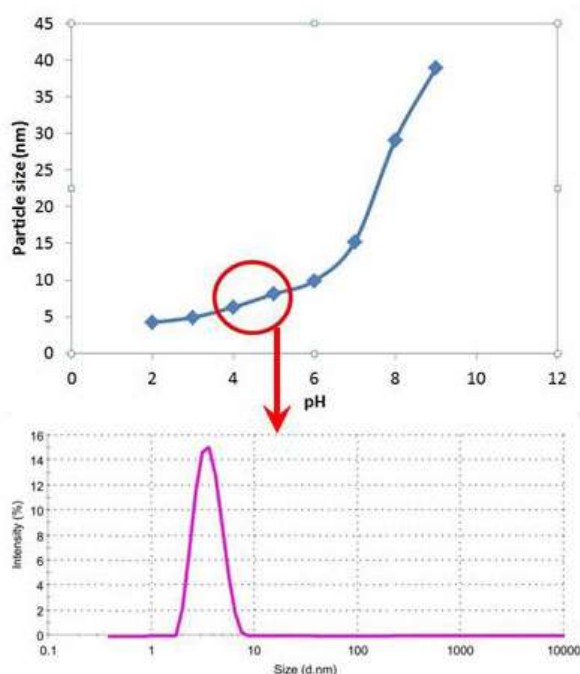
همان طور که ملاحظه می گردد ضخامت لایه مضاعف و پتانسیل زتا با تغییر میزان pH تغییر می یابد و مشاهده می شود که در pH های میانی (۴-۷) اندازه پتانسیل زتا به حداقل خود رسیده است و کمترین پایداری ذرات در داخل سل (به دلیل کاهش ضخامت لایه مضاعف و عدم فعال سازی مکانیزم دفع الکترواستاتیکی) مشاهده می گردد. در این

همان طور که در شکل (۴) (الف) تصویر مشخص است در شرایط اسیدی و در مقادیر pH پایین، ذرات ریزتر هستند، زیرا در این محدوده از pH (کمتر از ۵) غلظت یون های OH بسیار کم است؛ بنابراین سرعت حلالیت پایین و واکنش هیدرولیز بسیار کند پیش می رود؛ اما برای مقادیر pH بالا غلظت یون های OH افزایش می یابد که عامل باعث تشکیل و رشد هم زمان ذرات در داخل سل می گردد؛ و در نهایت ذرات درشت تر می شوند. شکل (۴) (ب) نمودار توزیع ذرات پیش سازنده داخل سل را در محدوده pH ۴ تا ۵ نشان می دهد. همان طور که مشخص است، ذرات پیش سازنده زیر کونیوم و کربن در محدوده اندازه زیر ۱۰ nm و دارای توزیع همگن می باشند که این موضوع نشان دهنده کنترل مناسب شرایط سنتز جهت تولید مواد پیش سازنده است [۲۶]. همین طور توزیع باریک از این ذرات و پیوستگی در اندازه ذرات نشان از کنترل واکنش های هیدرولیز و چگالش مواد پیش سازنده در حین فرآیند ساخت سل می باشد؛ به عبارت دیگر کنترل عوامل هیدرولیز و پایدارکننده سل باعث جلوگیری از رشد ناهمگن ذرات و آگلومره شدن آنها در داخل سل گردید.

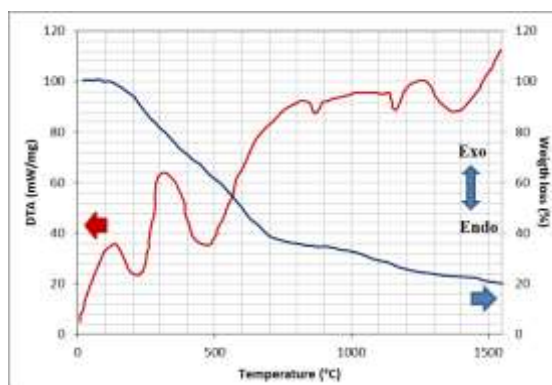
یکی از مواردی که جهت دستیابی به نانو ذرات ZrB_2 با خواص یکسان مورد نیاز است وجود یکنواختی در ساختار ژل تهیه شده است. بعبارت دیگر اگر اتم های زیر کونیوم، بور و کربن در ساختار ژل به طور هموزن در کنار یکدیگر قرار نگیرند نمی توان انتظار داشت که نانو ذرات منتج از ژل تهیه شده از نظر خواص از ویژگی های یکسانی برخوردار باشند. در این راستا از آنالیز طیفسنجی تبدیل فوری مادون قرمز استفاده شد و طیف به دست آمده از ژل تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل (۵)).

طبق رابطه (۱)، سد انرژی با کاهش پتانسیل زتا یا کاهش ضخامت لایه مرزی، کاهش می یابد و جاذبه بین ذرات بیشتر می شود بنابراین در pH های اسیدی خیلی پایین (۴-۲/۵) که ذرات پیش سازنده پتانسیل زتا بالایی دارند، پارامتر دوم بر پارامتر اول غالب است و ذرات تمایل دارند همدیگر را دفع کنند این در حالی است که در pH های میانی (۷-۴) به دلیل کاهش چشمگیر پتانسیل زتا پارامتر جاذبه بر دافعه ذرات غلبه می کند و در نتیجه خطر آگلومره شدن افزایش می یابد و به عبارتی دیگر سل حالت ناپایدار پیدا می کند [۲۵].

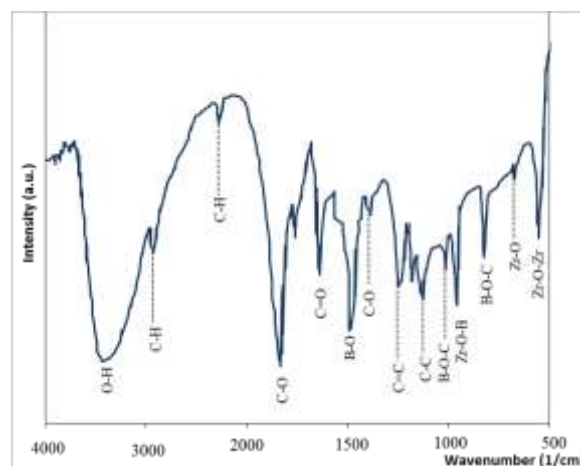
بنابراین انتخاب pH های اسیدی خیلی پایین جهت تولید سل پایدار در این تحقیق به عنوان راهکاری جهت حفظ پایداری سل مورد نظر قرار گرفت. البته لازم به ذکر است که در pH های بازی (۱۰-۸) نیز با افزایش قدر مطلق پتانسیل زتا، VB افزایش یافته و در نتیجه پایداری سل افزایش می یابد. شکل (۴) اثر pH بر اندازه ذرات داخل سل حاوی پیش سازنده های حاوی عناصر زیر کونیوم، بور و کربن را نشان می دهد.



شکل (۴): اثر pH بر الف) اندازه ذرات داخل سل و ب) توزیع ذرات.



شکل (۶): آنالیز حرارتی DTA/TG ژل پودر سنتز شده.



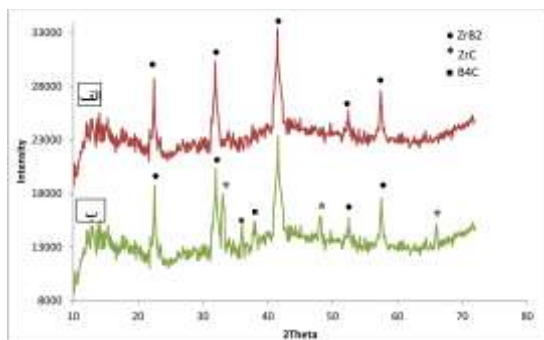
شکل (۵): طیف سنجی FTIR ژل خشک شده.

همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود در منحنی DTA به‌دست آمده از ژل خشک دو پیک گرماگیر در محدوده دمایی $600-1500^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که به ترتیب به خروج آب آزاد و آب ساختاری موجود در ساختار ژل مربوط است. همچنین دو پیک گرماگیر نیز در دماهای بالا و در محدوده‌های $1400-600^{\circ}C$ در این منحنی وجود دارد که به فعال شدن واکنش‌های اصلی بین پیش‌سازنده های ژل خشک شده نسبت داده می‌شود [۲۸]. بر طبق نتایج آنالیز حرارتی کلیه واکنش‌های شیمیایی در محدوده زیر دمای $1400^{\circ}C$ انجام شده و در بالای این دما هیچ واکنشی بین اجزا رخ نمی‌دهد. منحنی افت وزنی این نمونه نیز نشان می‌دهد که در حین عملیات حرارتی در محدوده دمای محیط تا دمای $1500^{\circ}C$ دو مرحله افت وزنی مشاهده می‌شود. در مرحله اول افت وزنی که از دمای محیط تا دمای $600^{\circ}C$ ادامه دارد خروج آب آزاد، آب ساختاری و ترکیبات فرار نظیر گروه های آلی آل کوکسیدی و رزین فنولیک عامل اصلی کاهش ۲۰ درصدی وزن نمونه است. در مرحله دوم که از محدوده $600^{\circ}C$ الی $1400^{\circ}C$ ادامه دارد افت وزنی به واکنش های احیایی و خروج بخشی از محصولات واکنش به صورت گاز مربوط است که در این مرحله افت وزنی ۵۰ درصدی مشاهده می‌گردد. لذا می‌توان راندمان سنتز ترکیب ZrB_2 از پیش‌سازنده مورد استفاده را از نظر وزنی در حدود ۳۰ درصد تعیین نمود که عدد قابل قبولی بشمار می‌رود. با توجه به نتایج آنالیز حرارتی انجام گرفته فرآیند تشکیل جواهرهای اولیه ZrB_2 در سیستم حاضر در محدوده دمایی $1400^{\circ}C$ رخ می‌دهد. از این رو ۲ دمای

همان‌طور که شکل (۵) مشاهده می‌شود طیف به‌دست آمده از ژل حاوی پیش‌سازنده‌های زیرکونیوم، بور و کربن از پیک‌های متعددی در 500 الی 4000 cm^{-1} تشکیل شده است. بررسی پیک‌های این طیف نشان می‌دهد که علاوه بر پیک‌های مربوط به ارتعاشات باندهای $Zr-O$ ، $B-O$ و $C-O$ پیک‌های دیگری نیز وجود دارد که به اتصالات بین اتم‌های زیرکونیوم، بور، اکسیژن و کربن مربوط است [۲۷]. در نتیجه وجود پیک‌های اشاره شده در طیف FTIR نمونه ژل تهیه شده از پیش‌سازنده‌های عناصر Zr و B می‌توان گفت اختلاط بین پیش‌سازنده‌ها به خوبی انجام شده و هدف اصلی در برقراری اتصالات اتمی بین اتم‌ها و در کنار هم قرار دادن آن‌ها به‌دست آمده است. این امر موجب می‌شود تا در نهایت بتوان انتظار داشت با عملیات حرارتی ژل به‌دست آمده و با صرف کمترین انرژی به ترکیب ZrB_2 دست پیدا نمود.

جهت تعیین دمای عملیات حرارتی مناسب ژل به‌دست آمده از پیش‌سازنده‌های مورد استفاده جهت سنتز ترکیب در بوراید زیرکونیوم از آنالیز حرارتی DTA/TG استفاده شد (شکل (۶)). تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی به کمک آنالیز حرارتی موجب می‌شود تا علاوه بر تعیین حداقل دمای لازم جهت تشکیل ZrB_2 ، از عملیات حرارتی در دماهای بالاتر که عمدتاً به رشد غیرمتعارف دانه‌ها می‌انجامد، جلوگیری نمود.

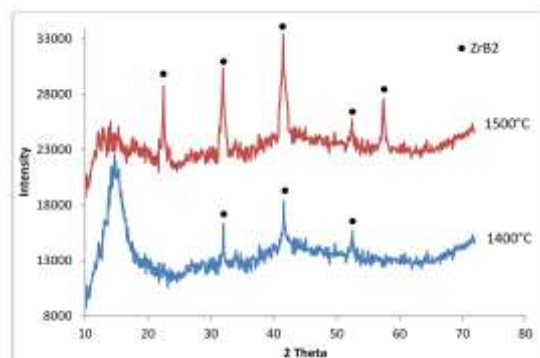
دستیابی به ترکیب ZrB_2 با ذرات حاوی کریستالیت های نانومتری مناسب است. یکی از موارد مهمی که در تعیین شرایط مناسب فرآیندی بسیار حائز اهمیت است تعیین نسبت مواد اولیه حاوی پیش سازنده های مدنظر است. در واقع اگر نسبت وزنی (و یا تجمع اتمی) عناصر زیر کونیوم، بور و کربن از نسبت بهینه خارج شود تشکیل ترکیبات ناخواسته و پایین آمدن خلوص محصول نهایی رخ می دهد. در این راستا نمونه هایی با نسبت وزنی الکوکسید زیر کونیوم به محلول ۲۰ درصد وزنی رزین فنولیک برابر ۱ و ۰.۵ تهیه و تأثیر تغییر نسبت مواد اولیه در ترکیب فازی محصول نهایی بررسی گردید. در شکل (۸) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در دمای عملیات حرارتی $1500^\circ C$ به مدت ۱ ساعت آورده شده است.



شکل (۸): الگوی پراش اشعه ایکس برای پودر عملیات حرارتی در دمای $1500^\circ C$ به مدت ۱ ساعت (الف) نسبت ۱ و (ب) نسبت ۰.۵

همان طور که در شکل (۸) مشاهده می شود در نمونه سنتز شده در نسبت پیش سازنده زیر کونیوم و کربن برابر ۱ محصول نهایی از فاز ZrB_2 تشکیل شده و هیچ پیک مشخصه ای مربوط به ترکیبات ناخالصی در الگوی پراش اشعه ایکس آن مشاهده نمی شود (شکل (الف)). با این حال با افزایش پیش سازنده کربنی در سیستم ظهور پیک های مربوط به ترکیبات ZrC و B_4C در محصول نهایی وجود دارد (شکل (ب)). در این نمونه ترکیب ZrC با درصد وزنی بیشتری نسبت به B_4C تشکیل شده است که این امر به تفاوت انرژی آزاد تشکیل واکنش های $Zr+C \rightarrow ZrC$ و $4B+C \rightarrow B_4C$ مربوط است. با این حال

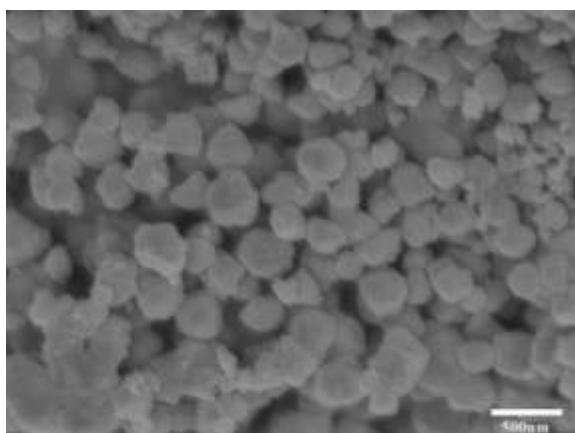
$1400^\circ C$ و $1500^\circ C$ به عنوان دماهای عملیات حرارتی انتخاب و به مدت ۱ ساعت در هر یک از این دماها نگهداری و الگوی پراش اشعه ایکس از آن ها تهیه گردید که نتایج آن در شکل (۷) آمده است.



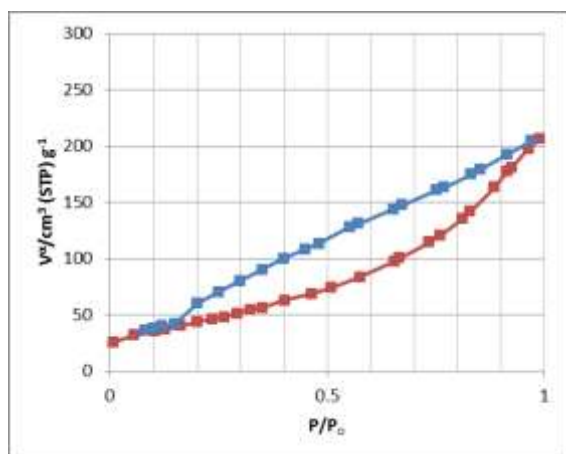
شکل (۷): الگوهای پراش اشعه ایکس برای پودر عملیات حرارتی شده در دمای (الف) $1400^\circ C$ و (ب) $1500^\circ C$ در دقیقه زمان نگهداری به مدت ۱ ساعت.

همان طور که در شکل (۷) (الف) مشاهده می شود نمونه تهیه شده در دمای $1400^\circ C$ از الگوی پراش اشعه ایکس حاوی پیک های بسیار ضعیف و پهن تشکیل شده است و از این رو می توان ریزساختار حاصل در این نمونه را به یک ریزساختار آمورف نسبت داد. در واقع گرچه بر طبق نتایج آنالیز حرارتی در این دما ترکیب ZrB_2 می بایست تشکیل شود، با این حال بحث های مرتبط با سینتیک واکنش و نفوذ دوربرد اجزای سازنده این ترکیب موجب شده تا در دمای $1400^\circ C$ ریزساختار با بلورینگی بالا ایجاد نشود. با این حال با افزایش دمای عملیات حرارتی به دمای $1500^\circ C$ پیک های مربوط به ZrB_2 به خوبی ظاهر شده اند (در شکل (۷) (ب)) و پهنای آن ها به خوبی مؤید تشکیل کریستالیت های نانومتری در این دماست [۲۹]. در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه تمامی پیک ها به فاز ZrB_2 مربوط است که این امر خلوص بالای نمونه سنتز شده را نشان می دهد. لذا با توجه به نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های ژل خشک عملیات حرارتی شده در ۲ دمای مختلف اشاره شده می توان گفت دمای عملیات حرارتی $1500^\circ C$ جهت

می گردد اولاً محصول به دست آمده پودری بوده و تمام ذرات سطح مقطع یکسان و کاملاً کروی است. همین طور اندازه های این ذرات یکسان و دارای توزیع یکنواخت و اصطلاحاً تک سایز می باشند. ثانیاً ذرات تولید شده بسیار ریز و در ابعاد زیر 50 nm است. بررسی های سطحی از پودر سنتز شده، نشان داد که سطوح ذرات ZrB_2 دارای حفرات با ابعاد بسیار ریز می باشند. شکل (۱۱) منحنی ایزوترم جذب و واجذب پودر کامپوزیتی ZrB_2 را در دمای 1500°C زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می دهد.



شکل (۱۰): میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو پودرهای ZrB_2 در دمای 1500°C به مدت ۱ ساعت.

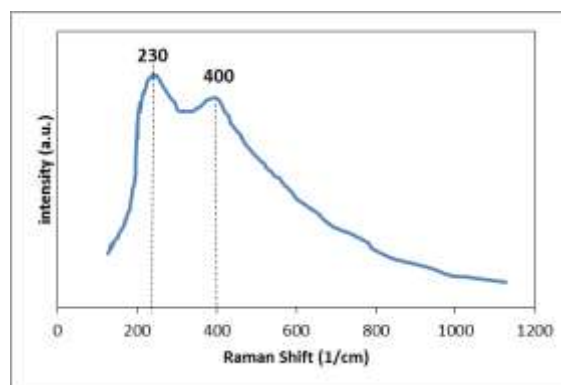


شکل (۱۱): منحنی ایزوترم جذب و واجذب پودر کامپوزیتی ZrB_2 را در دمای 1500°C زمان نگهداری ۱ ساعت.

همان طور که مشخص است، نمودار فوق بر طبق جدول استاندارد IUPAC به قسمت IV شبیه است؛ بنابراین توزیع حفرات سطحی موجود در ذرات در محدوده مزو قرار

مشخص است که در این نمونه خوراک کربنی بیش از حد مورد نیاز وجود داشته و بخشی از آن صرف تشکیل فاز کاربیدی با پیش سازنده های زیر کونیوم و بور می شود. لذا می توان نتیجه گرفت که درصد خوراک کربنی در این سیستم می بایست به دقت کنترل شود و این پیش سازنده فقط باید به حد مورد نیاز برای انجام فرآیندهای احیا به سیستم اضافه شود و در صورت افزایش درصد خوراک کربنی از حد مطلوب با تشکیل فاز های نامطلوب کاربرد زیر کونیوم و کاربرد بور مواجه وجود دارد. همچنین اگر خوراک کربنی از حد بهینه نیز کمتر انتخاب شود خطر باقی ماندن ترکیبات اکسیدی نظیر ZrO_2 ناشی از کامل نشدن فرآیند احیای پیش سازنده زیر کونیوم اصلی ترین نگرانی خواهد بود [۳۰].

شکل (۹) طیف رامان مربوط به نمونه نانو پودر ZrB_2 سنتز شده در شرایط بهینه را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود سه باند در موقعیت های 230 و 400 cm^{-1} وجود دارد که به ارتعاشات اتمی باندهای Zr-B در شبکه کریستالی ترکیب در بوراید زیر کونیوم نسبت داده می شود. همچنین در این طیف هیچ پیکی مربوط به ارتعاشات پیوندهای Zr-C و B-C مشاهده نمی شود که این امر با نتایج به دست آمده مطابقت داشته و شرایط مناسب سنتز نانو ذرات ZrB_2 و جلوگیری از تشکیل ترکیبات ناخواسته را نشان می دهد.



شکل (۹): طیف رامان نمونه نانو پودر ZrB_2 سنتز شده در شرایط بهینه.

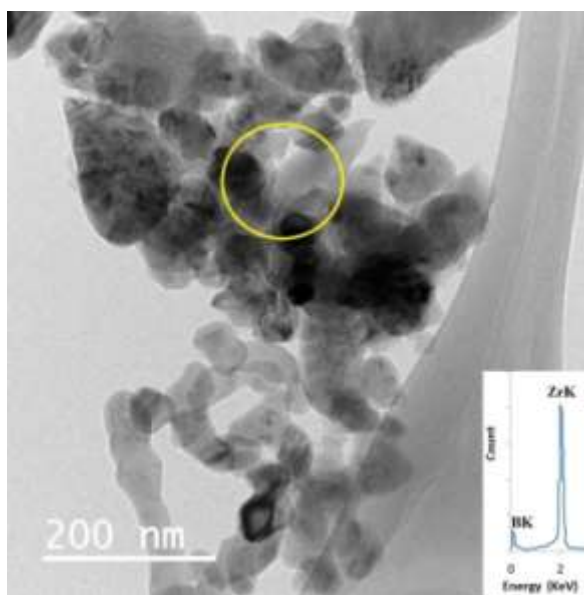
شکل (۱۰) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پودر سنتز شده در دمای 1500°C و در زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می دهند. همان طور که ملاحظه

دارند. آنالیز BET از پودر سنتز شده حاکی از بالا بودن سطح مخصوص این ذرات می باشد و عددی در حدود $115 \text{ m}^2/\text{g}$ را در این شرایط گزارش شده است؛ بنابراین وجود سطح ویژه بالای این ذرات پودری باعث شده است که این محصولات در ساخت بدنه های فوق پیشرفته در صنایع مختلف مخصوصاً صنایع نظامی کاربرد داشته باشند [۳۱].

به منظور بررسی مورفولوژی و ویژگی های ظاهری نانو ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده گردید (شکل (۱۲)). همان طور که ملاحظه می گردد ذرات سنتز شده دارای توزیع یکنواخت با مورفولوژی یکسان و در ابعاد بسیار ریز می باشند، به طوری که می توان تخمین زد که محدوده اندازه ذرات، زیر 100 nm می باشند؛ که با نتیجه به دست آمده از آنالیز تعیین توزیع اندازه ذرات کاملاً همخوانی دارد.

دست پیدا نمود. از آنجا که مواد پیش سازنده در ابعاد مولکولی در هم مخلوط شده اند به علت کوتاه شدن مسیر نفوذ، سرعت واکنش بالا رفته و مواد پیش سازنده در دمای سنتز پایین تر و زمان کوتاه تری به محصول تبدیل می شوند به طوری که آنالیز DTA نشان داد که جوانه های ذرات پودری کامپوزیت ZrB_2 در دماهای حدود 1400°C تشکیل می گردند. دما عامل بسیار مهم در بلوری شدن ذرات کاربیدی می باشد. به طوری که نتایج XRD نشان داد که در دمای عملیات حرارتی برابر 1500°C شرایط مناسب جهت تشکیل فاز ZrB_2 فراهم می شود. بررسی های سطحی، سطح مخصوص ذرات کامپوزیتی را در اعداد 115 مترمربع بر گرم نشان داد. تصاویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که مورفولوژی پودرهای کامپوزیتی متحدالشکل بوده و دارای سطح مقطع کروی می باشند؛ و همین طور پودرهای سنتز شده پلی کریستال بوده و میانگین اندازه آنها بسیار ریزدانه و در ابعاد نانو متری می باشد. به طوری که سطوح این ذرات متخلخل بوده و اندازه این حفره ها در محدوده مزو می باشد.

به منظور بررسی مورفولوژی و ویژگی های ظاهری نانو ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده گردید (شکل (۱۲)). همان طور که ملاحظه می گردد ذرات سنتز شده دارای توزیع یکنواخت با مورفولوژی یکسان و در ابعاد بسیار ریز می باشند، به طوری که می توان تخمین زد که محدوده اندازه ذرات، زیر 100 nm می باشند؛ که با نتیجه به دست آمده از آنالیز تعیین توزیع اندازه ذرات کاملاً همخوانی دارد.



شکل (۱۲): تصویر TEM از پودر سنتز شده در دمای 1500°C به مدت ۱ ساعت.

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق بررسی پارامترهای فرآیند و شرایط عملیات حرارتی بر تشکیل فازها و خواص ریزساختاری پودرهای ZrB_2 بوده است؛ که در راستای رسیدن به این اهداف در ابتدا اثر پارامترهای مؤثر بر خواص

۵- مراجع

- [11] M. S. Asl, B. Nayebi, M. Akhlaghi, Z. Ahmadi, S. A. Tayebifard, E. Salahi ... & M. A Mohammadi, "Novel ZrB_2 -based composite manufactured with Ti_3AlC_2 additive", *Ceramics International*, vol. 47, no. 1, pp. 817-827, 2021.
- [12] M. Khoeini, A. Najafi, H. Rastegar & M. Amani, "Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant", *Ceramics International*, vol. 45, no. 10, pp. 12700-12707, 2019.
- [13] A. Najafi & S. Ghasemi, "A study of APC surfactant role on the surface characteristics, size and morphology improvements of synthesized mesoporous silica nanopowder through a sol-gel process", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 720, pp. 423-431, 2017.
- [14] O. Fakhimi, A. Najafi & G. Khalaj, "A facile rout to obtain Al_2O_3 nanopowder via recycling aluminum cans by sol-gel method", *Materials Research Express*, vol. 7, no. 4, pp. 045008, 2020.
- [15] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "Synthesis and characterization of silicon carbide nano powder by sol-gel processing", *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 41-47, 2011.
- [16] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & S. P. Saeb, "Sol-Gel synthesis and characterization of $SiC-B_4C$ nano powder", *Ceramics International*, vol. 47, no. 5, pp. 6376-6387, 2021.
- [17] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "A study on sol-gel synthesis and characterization of SiC nano powder", *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 59, no. 2, pp. 205-214, 2011.
- [18] I. S. Seog & C. H. Kim, "Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method", *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 12, pp. 3277-3282, 1993.
- [19] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method. *Powder technology*, vol. 219, pp. 202-210, 2012.
- [20] A. Najafi, F. Golestani-Fard & H. R. Rezaie, "Sol-gel synthesis and characterization of B_4C nanopowder", *Ceramics International*, vol. 44, no. 17, pp. 21386-21394, 2018.
- [1] S. Q. Guo, "Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.
- [2] M. S. Asl, B. Nayebi, Z. Ahmadi, M. J. Zamharir & M. Shokouhimehr, "Effects of carbon additives on the properties of ZrB_2 -based composites: a review", *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 7334-7348, 2018.
- [3] R. Li, Y. Zhang, H. Lou, J. Li & Z. Feng, "Synthesis of ZrB_2 nanoparticles by sol-gel method", *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 58, no. 2, pp. 580-585, 2011.
- [4] Y. Zhang, R. Li, Y. Jiang, B. Zhao, H. Duan, J. Li & Z. Feng, "Morphology evolution of ZrB_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 8, pp. 2047-2052, 2011.
- [5] L. J. Yang, S. Z. Zhu, Q. Xu, Z. Y. Yan & L. Liu, "Synthesis of ultrafine ZrB_2 powders by sol-gel process", *Frontiers of Materials Science in China*, vol. 4, no. 3, pp. 285-290, 2010.
- [6] D. Medved', J. Balko, R. Sedlák, A. Kovalčíková, I. Shepa, A. Naughton-Duszová ... & J. Dusza, "Wear resistance of ZrB_2 based ceramic composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 81, pp. 214-224, 2019.
- [7] J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter & H. Wang, "Thermophysical properties of ZrB_2 and ZrB_2-SiC ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1405-1411, 2008.
- [8] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas & D. T. Ellerby, "High-strength zirconium diboride-based ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1170-1172, 2004.
- [9] Y. Kagawa & S. Guo, "Ultra-high Temperature Ceramic-Based Composites", *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*, pp. 273-292, 2014.
- [10] B. Nayebi, N. Parvin, J. A. Mohandesi & M. S. Asl, "Effect of Zr and C co-addition on the characteristics of ZrB_2 -based ceramics: role of spark plasma sintering temperature", *Ceramics International*, vol. 46, no. 16, pp. 24975-24985, 2020.

- [27] P. Kiryukhantsev-Korneev, A. Sytchenko, Y. Kaplanskii, A. Sheveyko, S. Vorotilo & E. Levashov, "Structure, Corrosion Resistance, Mechanical and Tribological Properties of ZrB_2 and Zr-BN Coatings", *Metals*, vol. 11, no. 8, pp. 1194, 2021.
- [28] C. Liu, X. Chang, Y. Wu, X. Li, Y. Xue, X. Wang & X. Hou, "In-situ synthesis of ultra-fine ZrB_2 -ZrC-SiC nanopowders by sol-gel method", *Ceramics International*, vol. 46, no. 6, pp. 7099-7108, 2020.
- [29] Y. Miao, X. Wang & Y. Cheng, "Carbon nanotube/titanium carbide sol-gel coated zirconium diboride composites prepared by spark plasma sintering", *Ceramics International*, vol. 44, no. 16, pp. 19262-19267, 2018.
- [30] S. Song, R. Li, L. Gao, C. Sun, P. Hu & Q. Zhen, "Synthesis and growth behavior of micron-sized rod-like ZrB_2 powders", *Ceramics International*, vol. 44, no. 5, pp. 4640-4645, 2018.
- [31] F. Li, Y. Cao, J. Liu, H. Zhang & S. Zhang, "Oxidation resistance of ZrB_2 and ZrB_2 -SiC ultrafine powders synthesized by a combined sol-gel and boro/carbothermal reduction method", *Ceramics International*, vol. 43, no. 10, pp. 7743-7750, 2017.
- [21] Najafi, A. Golestani-Fard, F. & Rezaie, H. R. Improvement of SiC nanopowder synthesis by sol-gel method via TEOS/resin phenolic precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75(2), 255-263, 2015.
- [22] Z. Chen, X. Zhao, M. Li, H. Wang, Q. Li, G. Shao & L. An, "Synthesis of rod-like ZrB_2 crystals by boro/carbothermal reduction", *Ceramics International*, vol. 45, no. 11, pp. 13726-13731, 2019.
- [23] H. Shen, X. Li, C. Hu, Z. Wang, X. Hu, Y. Li & J. Yan, "Effect of dispersants on the physicochemical properties of ultra-fine ZrB_2 powder in Sol-gel synthesis", *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, pp. 101162, 2021.
- [24] B. Yang, J. Li, B. Zhao, Y. Hu, T. Wang, D. Sun & T. Sato, "Synthesis of hexagonal-prism-like ZrB_2 by a sol-gel route", *Powder technology*, vol. 256, pp. 522-528, 2014.
- [25] H. Ji, M. Yang, M. Li, G. Ji, H. Fan & X. Sun, "Low-temperature synthesis of ZrB_2 nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route", *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 3, pp. 910-915, 2014.
- [26] H. Yang, J. Zhang, J. Li, Q. Shen & L. Zhang, "In-situ passivation reaction for synthesis of a uniform ZrO_2 -coated ZrB_2 powder in alkaline hydrothermal solution", *Surface and Coatings Technology*, vol. 385, pp. 125385, 2020.

۶- پی نوشت

- [1] Ultra-High Temperature Ceramics
 [2] Chen et al
 [3] Shen et al
 [4] Yang et al
 [5] Ji et al
 [6] Dynamic Light Scattering
 [7] Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis