تأثیر اندازه ذرات مواد اولیه بر سنتز نانو زیرکونات کلسیم به روش نمک مذاب

رحمان فضلی[1*]، مهدی فضلی[2]، فرهاد گلستانی فرد[3]، علیرضا میرحبیبی[4]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد زنجان، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، زنجان، ایران

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

* rhmnfazli@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۷)

چکیده

نانو زیرکونات کلسیم با استفاده از روش نمک مذاب، با موفقیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد و تأثیر اندازه ذرات مواد اولیه بر روی تشکیل زیرکونات کلسیم بررسی شد. کربنات سدیم، کلرید کلسیم، نانو زیرکونیا و میکرو زیرکونیا به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. در حین گرمایش، کربنات سدیم با کلرید کلسیم واکنش داد تا نمک کلرید سدیم و کربنات کلسیم درجا تشکیل شوند. نمک مذاب یوتکتیک کربنات سدیم-کلرید سدیم، یک بستر مذاب برای واکنش بین کربنات کلسیم و زیرکونیا و تشکیل زیرکونات کلسیم فراهم کرد. نتایج نشان دادند که زیرکونات کلسیم، هم در نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا و هم در نمونه‌های حاوی میکروزیرکونیا از حدود دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تشکیل کرد و پس از آن با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقادیر زیرکونات کلسیم در مخلوط پودری حاصل، افزایش یافته و مقادیر کربنات کلسیم و زیرکونیا، به طور چشمگیری کاهش یافتند. پس از شستشوی مخلوط حاصل با آب مقطر داغ، نمونه‌های حاوی نانو و میکرو زیرکونیا که به ترتیب در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت سنتز شده بودند، تکفاز زیرکونات کلسیم شدند که اندازه ذراتشان به ترتیب ۹۰-۷۰ نانومتر و ۴۵۰-۴۰۰ نانومتر بود. علاه بر این، ذرات زیرکونات کلسیم سنتز شده، اندازه ذره و مورفولوژی زیرکونیای اولیه را به خود گرفتند که نشان از حاکم بودن یک مکانیزم الگودار در تشکیل زیرکونات کلسیم به روش نمک مذاب داشت.

واژه‌های کلیدی: روش نمک مذاب ، زیرکونات کلسیم ، مکانیزم رشد الگودار

۱- مقدمه

زیرکونات کلسیم به علت خواص حرارتی و الکتریکی مطلوبش مثل دمای ذوب بالا (۲۳۴۰°C)، ثابت دی الکتریک بالا و فاکتور پراکندگی پایین، یک ماده اولیه بسیار مهم برای دیرگدازها و سرامیک‌های پیشرفته است. روش‌های متعددی برای سنتز این ماده وجود دارد. زیرکونات کلسیم معمولا" از طریق یک

Archive of SID

www.SID.ir

واکنش دما بالای جامد – جامد ($<1300^{o}C$) بین پودرهای CaO (یا $CaCO_3$) و زیرکونیا (ZrO_2) (که به روش سنتی اختلاط اکسیدی مشهور است)، سنتز می‌شود. چون واکنش‌ها عموما" توسط مکانیزم‌های کند نفوذ کنترل می‌شوند، برای کامل شدن واکنش‌ها بایستی پودرهای اولیه بسیار فعال، دمای بالا و زمان طولانی مورد استفاده قرار گیرند. محصول به دست آمده یک جرم سخت است که اغلب برای دستیابی به اندازه دانه مورد نظر و مطلوب، نیاز به شکسته شدن و خرد شدن دارند [۱]. روش‌های دیگری مثل سنتز شیمیایی‌تر، روش احتراقی و روش آلیاژسازی مکانوشیمیایی نیز برای سنتز این ماده گزارش شده است. تقریبا" تمام روش‌های بالا از عیب دمابالا بودن رنج می‌برند و برای انجام این روش‌ها، به دما و انرژی گرمایی بالایی نیاز است که از نظر اقتصادی چندان مقرون به صرفه به نظر نمی‌رسد. علاوه بر این، زمان زیادی هم برای این روش‌ها مورد نیاز است. بنابراین باید دنبال روش‌هایی بود که دما و زمان سنتز را کاهش دهند [۲]. در کنار روش‌های بالا، یک روش سنتز دما پایین، یعنی روش نمک مذاب، برای سنتز این ماده مطرح است. اگرچه این روش فعلا" بیشتر برای سنتز الکتروسرامیک‌های با دمای ذوب پایین استفاده می‌شود، اما روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب می‌کند. چرا که اخیرا" ترکیبات اکسیدی با دمای ذوب بالا، مثل اسپینل آلومینات منیزیم و زیرکونات کلسیم نیز با این روش سنتز شده‌اند. در این روش چون از یک واسط فعال (نمک مذاب) استفاده می‌شود، واکنش‌ها سریع‌تر بوده و لذا سنتز در دمایی پایین‌تر و زمانی کوتاه‌تر انجام می‌شوند [۳]. شاید تنهاترین و مهمترین تحقیقی که روی سنتز زیرکونات کلسیم به روش نمک مذاب انجام گرفته است، کار زوشولی و ژنگ[۳] باشد که موفق شدند زیرکونات کلسیم را با استفاده از کربنات سدیم،کلرید کلسیم و زیرکونیا، سنتز کنند و در $1100^{o}C$، به تک فاز زیرکونات کلسیم با متوسط اندازه ذرات ۷۰۰ نانومتر دست یابند. در تحقیق حاضر، زیرکونات کلسیم از طریق حرارت دادن مخلوط کربنات سدیم، کلرید کلسیم و زیرکونیا سنتز شده است. برای بررسی تأثیر استفاده از نانو زیرکونیا بر ریزساختار و دمای سنتز، عملیات حرارتی با حضور زیرکونیای میکرونی (ساب میکرون) نیز انجام شده است. هم‌چنین مکانیزم سنتز نیز بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

کربنات سدیم (خلوص بالای ۹۹/۵٪، متوسط اندازه دانه ۱ میلی‌متر)، کلرید کلسیم (خلوص بالای ۹۹/۵٪ ، متوسط اندازه دانه ۴ میلی‌متر)، نانو زیرکونیا (خلوص ۹۹٪، متوسط اندازه دانه ۷۰ نانومتر) و میکروزیرکونیا (خلوص ۹۹٪، متوسط اندازه دانه ۳۰۰ نانومتر) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا کربنات سدیم و کلرید کلسیم در دمای $150^{o}C$ به مدت ۱۲ ساعت گرم شدند تا کاملا" خشک شوند. نانو زیرکونیا نیز که آگلومره شده است، در آب مقطری که pH آن با استفاده از اسید کلریدریک به ۴ رسانده شده است، پراکنده سازی می‌شود. برای شکسته شدن بیشتر آگلومره‌ها، محلول به مدت ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار گرفت.

پس از آن که نانو زیرکونیا کاملا" پراکنده سازی شد، کربنات سدیم و کلرید کلسیم که توسط یک هاون، کاملا" مخلوط و همگن شده‌اند، به نانو زیرکونیای پراکنده سازی شده اضافه گردیده و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت هم زده شد تا به حداکثر همگنی برسد. نسبت مولی مخلوط برابر $ZrO_2 : CaCl_2 : Na_2CO_3 = 1 : 1 : 1/2$ است. سپس آب محلول حاصل در خشک کن تبخیر شد. آگلومره‌های پودر حاصل که مخلوطی کاملا" همگن از مواد اولیه است، در هاون ریخته شده و مخلوط شد تا کاملا" بشکنند. سپس از یک الک با مش ۳۲۵ (۴۵ میکرون) عبور داده شد. برای آماده سازی مخلوط حاوی میکرو زیرکونیا از اختلاط خشک استفاده گردید. برای این منظور، مواد اولیه با نسبت مولی قبلی، در یک هاون ریخته شده و کاملا" مخلوط شدند. سپس از الک مذکور عبور داده شدند تا مخلوطی همگن حاصل شود. سپس هر کدام از دو مخلوط در یک بوته آلومینایی ریخته شده و درپوش آن نیز قرار داده شد. سپس در ۴ دما (۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه

Archive of SID

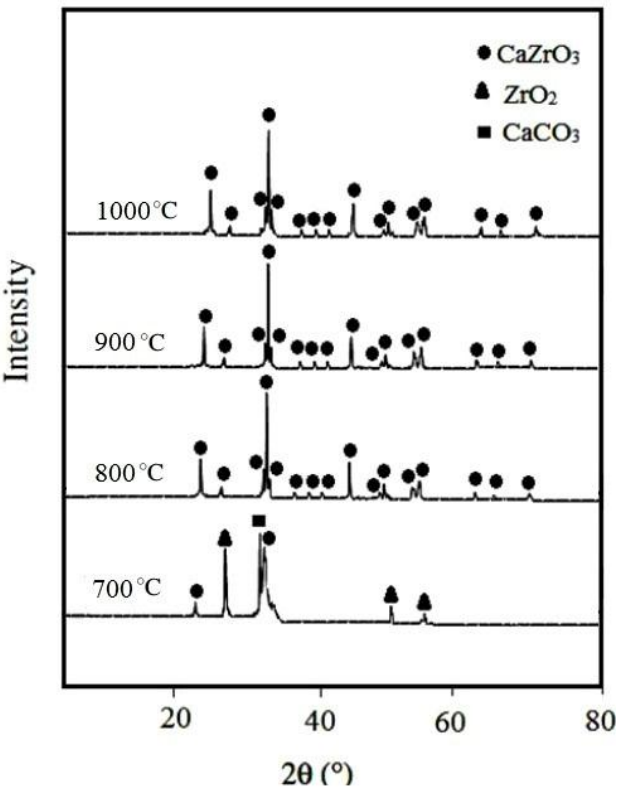
www.SID.ir

سانتی‌گراد) مورد عملیات حرارتی قرار گرفت. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، پودر سنتز شده توسط شستشو با آب داغ و فیلتراسیون، جدا شده و مورد آنالیز قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

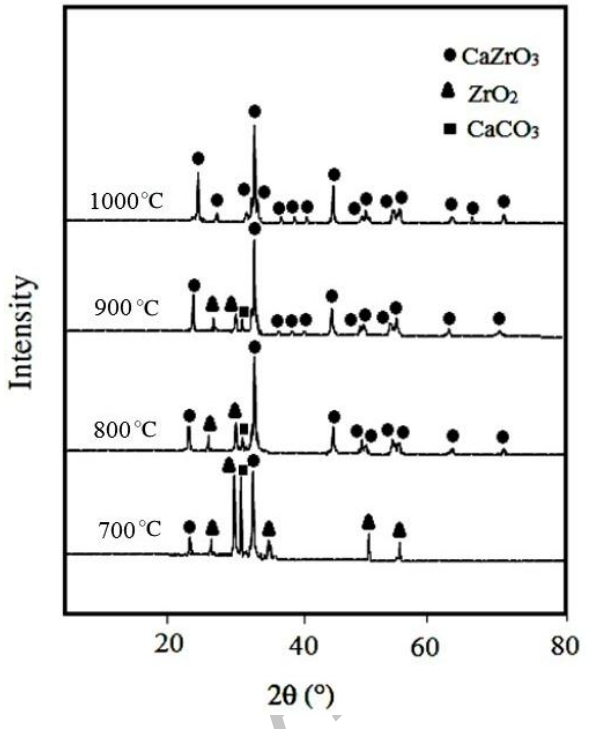
۳-۱- تعیین دمای بهینه

شکل (۱) الگوهای پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در دماهای مختلف سنتز شده‌اند، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل دیده می‌شود که دمای بهینه برای مخلوط حاوی نانو زیرکونیا برابر $800^{o}C$ است که در این دما تک فاز زیرکونات کلسیم به دست آمده است.



شکل (۱): الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در دماهای مختلف سنتز شده‌اند.

پس از آن، با افزایش دما تغییری در تک فاز بودن زیرکونات کلسیم حاصل نمی‌شود و فقط خاصیت کریستالیتی آن بالاتر می‌رود که این امر هم با افزایش شدت پیک‌ها و به اصطلاح تیزتر شد ن پیک‌ها، تأیید می‌شود. هم‌چنین در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۹۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهشی البته اندک در شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از نزدیک شدن زیرکونات کلسیم به دمای تجزیه آن باشد، چرا که هرچه فرآیند تجزیه زیرکونات کلسیم به کربنات کلسیم و زیرکونیا نزدیک‌تر شود، شدت پیک‌های آن کم‌تر شده و پیک‌ها نسبتا" پهن‌تر می‌شوند. شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های حاوی میکروزیرکونیا که در دماهای مختلف سنتز شده اند، نشان می‌دهد.

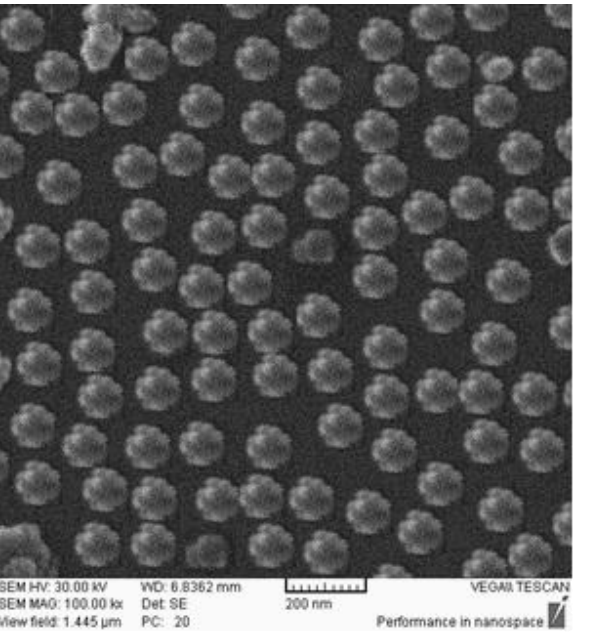


شکل (۲): الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی میکرو زیرکونیا که در دماهای مختلف سنتز شده اند.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود که دمای بهینه برای مخلوط حاوی مکیرو زیرکونیا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است که تک فاز زیرکونات کلسیم حاصل شده است و فازهای دیگر مثل کربنات کلسیم و زیرکونیا حذف شده‌اند و به اصطلاح سنتز کامل شده است. هم‌چنین با افزایش دما از ۷۰۰ درجه تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، شدت پیک‌ها افزایش یافته و فازهای مزاحم

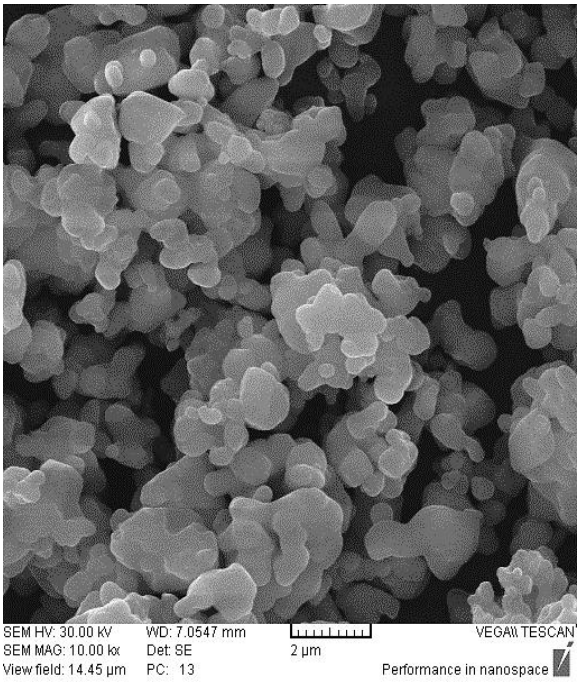
www.SID.ir

مثل کربنات کلسیم و زیرکونیا حذف می‌شوند. لذا افزایش دما عاملی بسیار مهم و مؤثر در کامل‌تر شدن فرآیند سنتز می‌باشد. در شکل (۳)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در ۸۰۰°C سنتز شده‌اند، نشان داده شده است.



شکل (۳): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در ۸۰۰°C سنتز شده اند.

با توجه به این شکل دیده می‌شود که در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه حاوی نانو زیرکونیا، سنتز تقریبا" کامل شده است و تک فاز زیرکونات کلسیم به دست آمده است و فازهای دیگر مثل نانو زیرکونیا یا کربنات کلسیم یا وجود ندارند و یا بسیار اندک می‌باشند. لذا مطابق نتایج قبلی، دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه برای نمونه حاوی نانو زیرکونیاست و در این دما سنتز کامل می‌شود. هم‌چنین دیده می‌شود که اندازه ذرات زیرکونات کلسیم در حدود ۷۰ تا ۸۰ نانومتر است. لذا این نمونه در محدوده نانوسایز قرار دارد. این نتایج با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری این نمونه‌ها نیز تأیید می‌شود (شکل ۴).



شکل (۴): تصویر تهیه شده توسط TEM از نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در ۸۰۰°C سنتز شده اند.

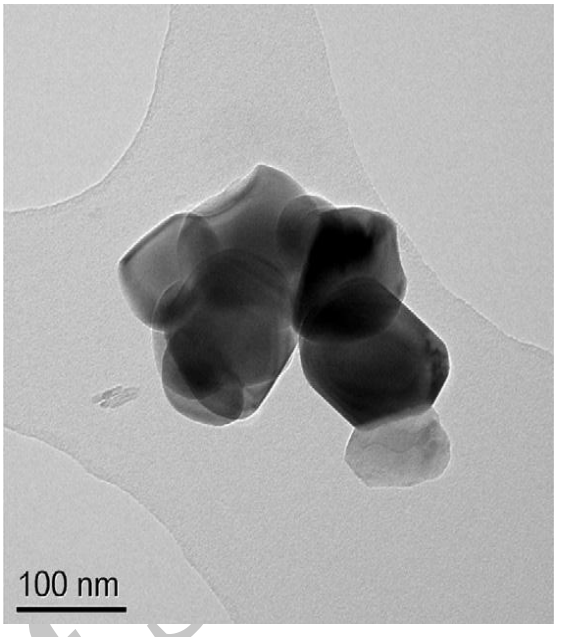
در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های حاوی میکرو زیرکونیا که در ۱۰۰۰°C سنتز شده‌اند، نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در دمای ۱۰۰۰°C سنتز این نمونه‌ها کامل شده است و فقط تک فاز زیرکونات کلسیم دیده می‌شود و فازهای دیگر حذف شده‌اند. لذا مطابق نتایج بالا، این دما، دمای بهینه برای مخلوط حاوی میکرو زیرکونیاست. اندازه ذرات زیرکونات کلسیم هم در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر است.

۳-۲- تعیین مکانیزم سنتز

نمک مورد استفاده در پژوهش می‌تواند نمک NaCl یا نمک یوتکتیک $NaCl–Na_2CO_3$ باشد.

Archive

www.SID.ir



شکل (۵): تصویرتهیه شده توسط SEM از نمونه‌های حاوی میکرو زیرکونیا که در ۱۰۰۰°C سنتز شده‌اند.

اما به دلیل پایین بودن دمای ذوب نمک یوتکتیک نسبت به نمک‌های غیر یوتکتیک، نمک مورد استفاده، نمک یوتکتیک انتخاب می‌شود. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، کربنات سدیم، کلرید کلسیم و زیرکونیاست که با هم به نسبت معین مخلوط شده و در کوره قرار داده می‌شود. با شروع گرمایش مخلوط، اولین واکنشی که انجام می‌پذیرد، طبق رابطه ۱، واکنش بین کربنات سدیم و کلرید کلسیم می‌باشد.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$$

$$\Delta G^0 = -118123 + 198T \qquad (۱)$$

توجیه انجام این واکنش این است که طبق بررسی‌های ترمودینامیکی، ΔG^0 این واکنش در دماهای بین ۶۰۰-۲۵°C مقداری منفی است [۴]. لذا واکنش ۱ در دماهای پایین مثل دمای اتاق انجام پذیر است. به محض شروع گرمایش مخلوط، این واکنش انجام می‌شود. با انجام این واکنش، کربنات کلسیم و نمک NaCl تولید می‌شوند. هم‌چنین با انجام این واکنش همه کربنات سدیم و کلرید کلسیم مصرف می‌شوند. لذا بایستی در مخلوط اولیه، مقدار کربنات سدیم مقداری بیشتر از مقدار استوکیومتری انتخاب شود تا آن مقدار اضافی صرف تشکیل نمک یوتکتیک بین NaCl و کربنات سدیم شود. نسبت مولی بین این دو نمک برای تشکیل ترکیب یوتکتیک برابر $NaCl : Na_2CO_3 = 2 : 0/2$ است [۵]، یعنی به ازای هر دو مول NaCl (نسبت استوکیومتری) بایستی ۰/۲ مول کربنات سدیم موجود باشد تا یوتکتیک تشکیل شود. یا به عبارت ساده تر، در اثر واکنش بین یک مول کلرید سدیم با ۰/۱ مول کربنات سدیم، یوتکتیک $NaCl - Na_2CO_3$ تشکیل می‌شود. طبق نمودار فازی $Na_2CO_3 - NaCl$ ، دمای ذوب این نمک یوتکتیک برابر ۶۳۲°C است. در حالی که دمای ذوب دو نمک NaCl و Na_2CO_3 به ترتیب برابر ۸۰۱°C و ۸۵۸°C می‌باشد. هم‌چنین دمای لیکوئیدوس این نمک یوتکتیک برابر ۷۸۰°C است [۵] که در این دما نمک یوتکتیک کاملا" ذوب می‌شود و بستری مذاب و بسیار فعال برای انجام واکنش بین کربنات کلسیم و زیرکونیا و تشکیل زیرکونات کلسیم فراهم می‌کند. لذا انتخاب این نمک یوتکتیک، انتخابی مؤثر و دارای توجیه علمی است. طبق بررسی‌های ترمودینامیکی [۴]، واکنش ۲ در دمایی برابر حدود ۶۰۰°C به تعادل رسیده و کامل می‌شود. لذا از این دما به بعد، کلرید کلسیم و کربنات سدیم استوکیومتری حذف شده و نمک کلرید سدیم، کربنات سدیم اضافی و کربنات کلسیم باقی می‌مانند.

با افزایش دما به ۶۳۲°C که دمای ذوب یوتکتیک $NaCl–Na_2CO_3$ است، این نمک یوتکتیک تشکیل می‌شود. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که واکنش ۲ در دمایی حدود ۶۷۰°C شروع می‌شود. لذا با رسیدن به این دما، این واکنش انجام شده و مقداری زیرکونات کلسیم حاصل می‌شود.

$$CaCO_3 + ZrO_2 = CaZrO_3 + CO_2$$

$$\Delta G^0 = 193400 - 289T \qquad (۲)$$

Archive of SID

www.SID.ir

نمک یوتکتیک که در این دما به صورت نیمه مذاب درآمده است، با ایجاد بستری مذاب، سبب سریع‌تر شدن واکنش مذکور می‌شود. طبق شکل (۱)، در اولین دمایی که سنتز انجام شد (۷۰۰°C)، مقدار کمی زیرکونات کلسیم مشاهده می‌شود که این امر می‌تواند به کم بودن مقدار نمک مذاب، حلالیت پایین واکنشگرها در نمک‌های مذاب و نفوذ کند نمونه‌ها در نمک‌ها مربوط باشد. با افزایش دما به ۷۸۰°C که دمای لیکوئیدوس نمک یوتکتیک بین NaCl و Na_2CO_3 است، این نمک کاملا" ذوب می‌شود و لذا مقدار مذاب موجود در واکنش به حداکثر خود می‌رسد. به همین جهت در دماهای بالای این دما، مقدار زیرکونات کلسیم سنتز شده بیشتر شده است، تا جایی که در مخلوط حاوی نانوزیرکونیا، سنتز کامل شده است. با افزایش دما به ۹۱۰°C که دمای تجزیه کربنات کلسیم است، طبق واکنش ۳ در اثر تجزیه کربنات کلسیم، گاز CO_2 و CaO تولید می‌شوند.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

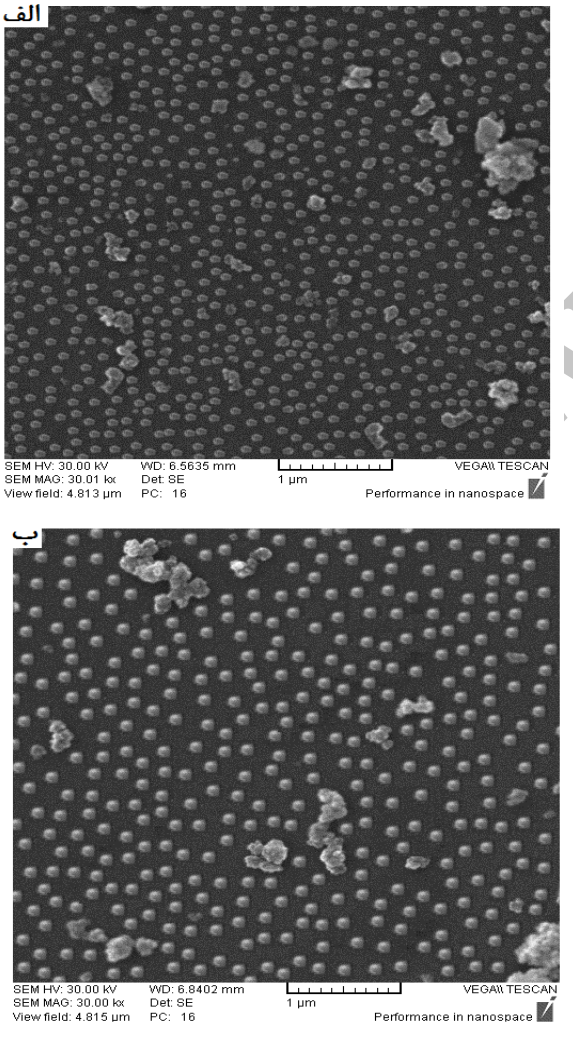
$$\Delta G^0 = 168400 - 18T \quad (۳)$$

واکنش ۴ در دمایی حدود ۶۷۰°C شروع می‌شود. لذا از دمای ۹۱۰°C به بعد، CaO وارد واکنش شده و تولید زیرکونات کلسیم می‌کند.

$$CaO + ZrO_2 = CaZrO_3$$

$$\Delta G^0 = 193400 - 289T \quad (۴)$$

بنابراین، تا دمای ۹۱۰ درجه سانتی‌گراد، مسئولیت واکنش با زیرکونیا و تولید زیرکونات کلسیم بر عهده $CaCO_3$ بوده و از این دما به بعد این مسئولیت بر عهده CaO خواهد بود. حلالیت واکنش گرها در نمک مذاب نقشی مهم در فرآیند سنتز با نمک مذاب ایفا می‌کند. این امر نه تنها سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه بر مورفولوژی دانه‌های سنتز شده هم اثر دارد. اگر هر دو واکنش گر در نمک مذاب حل شوند، فاز محصول، به آسانی توسط رسوب از نمک حاوی واکنش‌گرهای حل شده، سنتز خواهد شد (مکانیزم انحلال– رسوب). در این حالت مورفولوژی دانه‌های فاز محلول با مورفولوژی واکنش گرها متفاوت خواهد بود. از طرف دیگر، اگر حلالیت یکی از واکنش گرها در نمک خیلی بیشتر از واکنش گر دیگر باشد، ابتدا واکنش گرِ با حلالیت بیشتر، در نمک حل شده و سپس به سطح واکنش گرِ با حلالیت کمتر نفوذ کرده و به صورت درجا با آن واکنش می‌دهد و در نتیجه فاز محصول تشکیل می‌شود. در این حالت، مورفولوژی دانه‌های سنتز شده، بسیار شبیه مورفولوژی واکنشگرِ با حلالیت کمتر است (مکانیزم رشد الگودار) [۶].



شکل (۶): تصویرتهیه شده توسط SEM از (الف) نانو زیرکونیا (ب) زیرکونات کلسیم سنتز شده

Archive of SID

www.SID.ir

طبق مراجع [۷]، $CaCO_3$ و CaO هر دو در نمک‌های مذاب کلریدی حل می‌شوند. میزان حلالیت آن‌ها در نمک مذابی که پایه NaCl دارد (مانند نمک یوتکتیک $Na_2CO_3 - NaCl$)، در دمای ^oC ۱۰۰۰-۷۰۰، در حدود 10^{-3} (نسبت وزنی) است که حدود هزار برابر بالاتر از حلالیت ZrO_2 (حدود 10^{-6}) است. بنابراین، در حین فرآیند سنتز، $CaCO_3/CaO$ در نمک مذاب به مقدار خیلی بیشتری حل شده و با "الگوی ZrO_2" که خیلی کمتر حل می‌شود، واکنش می‌دهد تا زیرکونات کلسیم درجا تشکیل شود. هم‌چنین طبق شکل (۶) مورفولوژی و اندازه دانه‌های $CaZrO_3$ سنتز شده، مشابه دانه‌های ZrO_2 اولیه است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که در تحقیق حاضر، سنتز با مکانیزم رشد الگودار انجام گرفته است.

٤- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، زیرکونات کلسیم با استفاده از دو مخلوط مواد اولیه که یکی شامل کربنات سدیم، کلرید کلسیم و نانو زیرکونیا و دیگری شامل کربنات سدیم، کلرید کلسیم و میکرو زیرکونیا بود، با روش نمک مذاب سنتز گردیده و نتایج زیر به دست آمد:

۱- دمای بهینه برای مخلوط حاوی نانو زیرکونیا برابر ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد که در این دما سنتز کامل شده و تک فاز زیرکونات کلسیم به دست آمد.

۲- دمای بهینه برای مخلوط حاوی میکرو زیرکونیا برابر ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد که در این دما سنتز کامل شده و تک فاز زیرکونات کلسیم حاصل شد.

۳- متوسط اندازه ذرات زیرکونات کلسیم سنتز شده با مخلوط حاوی نانو زیرکونیا و میکرو زیرکونیا به ترتیب برابر ۹۰ – ۷۰ و ۴۰۰ -۲۵۰ نانو متر به دست آمد.

۴- مورفولوژی و نیز اندازه ذرات زیرکونات کلسیم سنتز شده، شبیه به نانو زیرکونیا بود. لذا در تحقیق حاضر، سنتز با مکانیزم رشد الگودار انجام گرفت.

٥- مراجع

[1] G. Ro´g, M. Dudek, A. Kozl owska-Ro´g, M. Buc´ko, "Calcium Zirconate: Preparation, Properties and Application to the Solid Oxide Galvanic Cells " , Electrochim. Acta ,Vol 47, PP. 4523-4529 , 2002.

[2] J.E. Contreras, G.A. CastilloT, E.A. Rodrı´guez, T.K. Das, A.M. Guzma´n, "Microstructure and Properties of Mixtures", Mechanical and Electrical Engineering", Vol 54, PP. 354– 359, 2005.

[3] Z. S. Li, S.Zhang., "Low-Temperature Synthesis of CaZrO3 Powder from Molten Salts," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, pp. 364-368, 2007.

[4] A. Kubaschewski, C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th Edition, Pergamon Press, Oxford, 1979.

[5] R.S. Roth, M.A. Clevinger, D. McKenna, in: G. Smith (Ed.)," Phase Diagrams for Ceramists", American Ceramic Society, pp. 63–66, 1984.

[6] Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee, "Molten Salt Synthesis of Zinc Aluminate Powder ", J. Eur. Ceram. Soc. Vol 27, pp. 3407–3412, 2007.

[7] V. L. Cherginets and E. G. Khailova, "On the Solubility of Bivalent Metal Oxides in Molten Alkaline Chlorides", Electrochim Acta, Vol 39, PP. 823–829,1994.

Archive of SID

www.SID.ir