

## سنتز زیرکونات کلسیم به روش سرامیکی\*

علیرضا رضایی<sup>(۱)</sup> رحیم نقی زاده<sup>(۲)</sup> حمیدرضا رضایی<sup>(۳)</sup>

### چکیده

دو مخلوط شامل کربنات کلسیم و زیرکونیا و دوگمیت و زیرکونیا با نسبت مولی مساوی تهیه شد و پس از فشردن شدن، در دماهای مختلف بین  $1300^{\circ}\text{C}$  تا  $1670^{\circ}\text{C}$  پخته شدند. آزمون تعیین فازها در مورد نمونه‌های پخته شده انجام شد. پیک غالب در تمام نمونه‌ها به زیرکونات کلسیم مربوط بود. در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{ZrO}_2$  تک‌مابلی شناسایی شد و شدت آن در نمونه‌های دوگمیتی بیش‌تر بود. با افزایش دما، از شدت پیک  $\text{ZrO}_2$  کاسته شد و زیرکونیا پایدار شده با کلسیا ( $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ ) ظاهر شد و شدت پیک مربوط به آن، در نمونه‌های حاوی دوگمیت بیش‌تر بود.

**واژه‌های کلیدی** زیرکونات کلسیم، زیرکونیا، کربنات کلسیم، دوگمیت، زیرکونیا پایدار شده.

## Synthesis of Calcium Zirconate by Ceramic Methods

A. Rezaie

R. Naghizadeh

H. Rezaie

### Abstract

Two mixtures consisting of calcium carbonate- zirconia and dolomite- zirconia with the molar ratio of 1:1 were prepared. After mixing the powders, the samples were pressed and then fired at different temperatures between  $1300$  to  $1670^{\circ}\text{C}$ . The phase evaluation was done by X-ray diffraction (XRD) method. Calcium zirconate was formed in all samples. At  $1300^{\circ}\text{C}$ , monoclinic zirconia phase was observed whose intensity in the samples containing dolomite was greater than those of other samples. With increasing temperature, the intensity of  $\text{ZrO}_2$  phase decreased and calcia stabilized zirconia ( $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ ) was observed. The intensity of this phase in the samples containing dolomite was greater than those of other samples.

**Key Word** Calcium Zirconate, Zirconia, Calcium Carbonate, Dolomite, Stabilized Zirconia.

\* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱۲/۱۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۴/۶/۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

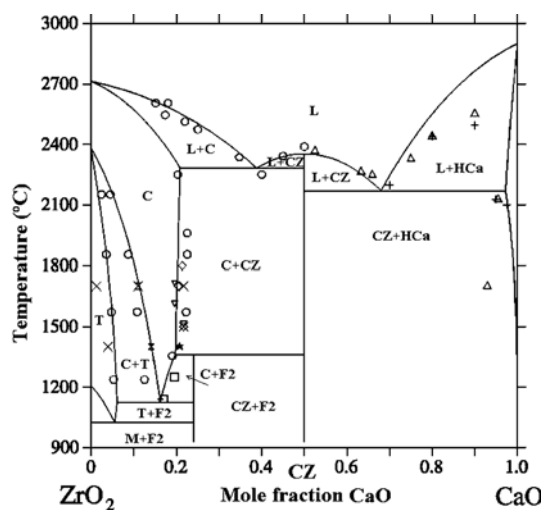
زیرکونات کلسیم، به دلیل داشتن خواص با ارزشی از جمله دیرگدازی خوب، پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک بالا، ضریب انبساط حرارتی کم، استحکام بالا و مقاومت به خوردگی عالی، ماده‌ی سرامیکی با کاربردهای متنوع عملی و بالقوه می‌باشد. از جمله‌ی این کاربردها، می‌توان به آجر و نازل دیرگداز، هادی یونی برای الکترودها در سلول‌های سوختی، دی الکتریک در خازن‌های سرامیکی چندلایه، انواع حس‌گرها، فیلترها و پایه‌ی کاتالیست‌ها، اشاره کرد [4]. دیرگدازهای  $\text{MgO-CaZrO}_3$ ، در بخش پخت کوره‌ی سیمان، چسبندگی عالی پوشش و مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان داده‌اند. اما، در مناطق تحت تنش‌های بالای مکانیکی، کمی ضعیف هستند و قطعه‌های بسیار کوچکی از آن جدا می‌شوند [5].

برای تهیه‌ی پودر زیرکونات کلسیم، از روش‌های مختلفی مانند حالت جامد (مخلوط پودرها یا روش سستی) [6]، نمک مذاب [7]، روش‌های شیمیایی تر [8]، و روش سنتز احتراقی [9]، استفاده شده است. روش مرسوم و تجاری، با وجود داشتن معایب مختلف، سنتز حالت جامد است. در این روش، اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌های حاوی کاتیون‌های مورد نظر، پس از مخلوط شدن به نسبت‌های مورد نظر، در دمای مناسب حرارت داده می‌شوند و پس از آن محصول به دست آمده، برای رسیدن به دانه‌بندی مورد نظر، آسیا می‌شود. لی و همکاران [10]، از کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) و زیرکونیای تک‌مایلی با خلوص ۹۹ درصد دوغابی با ۷۰ درصد وزنی جامد تهیه و پس از ریخته‌گری به شکل میله، آن را در کوره‌ی الکتریکی در دمای  $1300-1500^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۳ ساعت تف‌جوشی کرده‌اند. مطابق با نتایج آزمون افتراق حرارتی (DTA)، دمای شروع تشکیل زیرکونات کلسیم،  $1135^\circ\text{C}$  و مطابق با نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، دمای از بین رفتن  $\text{ZrO}_2$  حدود  $1400^\circ\text{C}$  بوده است. در این دما، افزون بر فاز زیرکونات کلسیم  $\text{CaZrO}_3$ ، فاز  $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$  نیز

## مقدمه

زیرکونات کلسیم ( $\text{CaZrO}_3$ ) با نقطه‌ی ذوب برابر با  $2340^\circ\text{C}$ ، به عنوان یک ترکیب دیرگداز شناخته می‌شود. از نقطه نظر ساختار بلوری،  $\text{CaZrO}_3$  یک پروسکایت مکعب مستطیل شامل هشت وجهی‌های معوج  $\text{ZrO}_6$  است که در دمای  $1750^\circ\text{C}$ ، در یک استحاله‌ی چندشکلی، به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود [1].

زیرکونات کلسیم، پایدارترین ترکیب در دستگاه دوتایی  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  می‌باشد (شکل (۱)). محدوده‌ی پایداری این ترکیب بسیار باریک است. بنابراین، محلول جامد  $\text{CaO}$  یا  $\text{ZrO}_2$  در  $\text{CaZrO}_3$ ، تاکنون تشخیص داده نشده است، اما، محلول‌های جامد  $\text{CaO}$  در  $\text{ZrO}_2$  کاملاً شناخته شده‌اند [2,3]. وجود دو ترکیب دیگر به شکل  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  و  $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$  نیز تأیید شده است، ولی محدوده‌ی پایداری آن‌ها بحث‌انگیز شده است. در شکل (۱)، نمودار فازی دستگاه  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  نشان داده شده است که در آن، L نشان‌دهنده‌ی فاز مذاب، C، T و M به ترتیب، نشان‌دهنده‌ی زیرکونیای مکعبی، راست وجهی، تک‌مایلی،  $\text{HCa}$  نشان‌دهنده‌ی  $\text{CaO}$ ،  $\text{CZ}$  بیان‌گر  $\text{CaZrO}_3$  و F2 نشان‌دهنده‌ی  $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$  می‌باشد.



شکل ۱ نمودار فازی دستگاه  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  [3].

فازهای حاصل از وجود ناخالصی‌ها در مواد اولیه مثل  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  هم وجود دارند. کارهای تحقیقاتی قبلی، بیش‌تر بر روی استفاده از موادی با خلوص بالا و یا نانومتری و یا با افزودن موادی مانند اکسید ایندیم برای تشکیل ترکیب زیرکونات کلسیم، تمرکز یافته‌اند. هدف از انجام این تحقیق، سنتز زیرکونات کلسیم با استفاده از مواد اولیه میکرونی با خلوص صنعتی و رسیدن به پودرهای بلورین درشت با تخلخل کم به منظور کاربرد در تهیه محصولات دیرگداز بوده است. قبل از این، تمرکز تحقیقات بر روی سنتز زیرکونات کلسیم از مخلوط دوگمیت و زیرکن ( $\text{ZrSiO}_4$ ) بوده است. در این تحقیق، هدف سنتز زیرکونات کلسیم از مخلوط دوگمیت و زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) و یا کلسیت- زیرکونیا می‌باشد.

### مواد و روش‌های آزمایش

ماده‌ی اولیه‌ی مورد استفاده در این تحقیق، زیرکونیا تجاری دارای کد ZCO-E6 با اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۵/۵۱ میکرومتر بوده است (جدول (۱)).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرکونیا مصرفی در این تحقیق

اکسید	$\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
درصد	۹۸/۸	۰/۰۲	۰/۳۷	۰/۱۴	۰/۱۸

کربنات کلسیم و دوگمیت تجاری که در این تحقیق استفاده شد، کم‌تر از ۲۰۰ مش ( $73\ \mu\text{m}$ ) و با خلوص بالای ۹۸ درصد بود. برای تف‌جوشی زیرکونات کلسیم، از دو روش زیر استفاده شد:

الف- استفاده از مخلوط کربنات کلسیم و زیرکونیا

ب- استفاده از مخلوط دوگمیت و زیرکونیا

در روش اول، مواد اولیه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:



شناسایی شد [10]. پالت و همکاران [11]، کربنات کلسیم و زیرکونیا شیمیایی با خلوص ۹۹/۹۵ درصد را مخلوط کرده‌اند و پس از پرس کاری به شکل دیسک، آن‌ها را در دماهای مختلف تف‌جوشی کرده‌اند. آن‌ها مشاهده کرده‌اند که پس از تجزیه‌ی کربنات کلسیم، واکنش تشکیل  $\text{CaZrO}_3$  در حدود دمای  $1000^\circ\text{C}$  شروع می‌شود و تقریباً در دمای  $1300^\circ\text{C}$  کامل می‌شود. افزون بر این، با اضافه شدن  $\text{LiNO}_3$ ، دمای تف‌جوشی حدود  $50^\circ\text{C}$  کاهش یافت [11]. هان و همکاران [12]، کربنات کلسیم و زیرکونیا خالص در حد نانومتری را در محیط اتانول آسیا کرده‌اند و مخلوط به دست آمده را پس از خشک کردن، در دماهای مختلف به مدت یک تا ده ساعت، گلسینه کرده‌اند. نتیجه‌ی کار آن‌ها نشان می‌دهد که تشکیل زیرکونات کلسیم، به دو روش واکنش مستقیم  $\text{CaO}$  حاصل از گلسینه شدن  $\text{CaCO}_3$  با  $\text{ZrO}_2$  و واکنش محصول اولیه‌ی  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  به دست آمده در دمای حدود  $731^\circ\text{C}$  با باقی مانده‌ی  $\text{CaO}$ ، رخ می‌دهد. مطابق با نتایج کار این محققین، انرژی فعال‌سازی تشکیل زیرکونات کلسیم حدود  $120\ \text{kJ/mol}$  می‌باشد و واکنش در لحظه‌های اولیه سریع و سپس کند رخ می‌دهد. آن‌ها با افزودن  $\text{In}_2\text{O}_3$  با اندازه‌ی ذره‌ی یک‌صد نانومتری به مخلوط زیرکونیا ۱۲۰ نانومتری و کربنات کلسیم ۵۰۰ تا  $700\ \text{nm}$  نانومتری، ترکیب  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3.8}$  را در دمای  $1000^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۶ ساعت تف‌جوشی کردند و پس از تهیه‌ی قطعات و تف‌جوشی آن‌ها در دمای  $1400^\circ\text{C}$ ، توانسته‌اند به میزان حدود  $200^\circ\text{C}$  پایین‌تر از سایر روش‌های حالت جامد، به ۹۸/۲ درصد چگالی تئوری برسند.

چند محقق، سنتز مواد مرکب حاوی زیرکونات کلسیم از مخلوط  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  را بیش‌تر با هدف کاربرد به عنوان مواد دیرگداز انجام داده‌اند [6,13,14]. در این حالت، افزون بر فازهای اصلی زیرکونات کلسیم و پری‌کلاز ( $\text{MgO}$ )، فازهای فرعی سیلیکاتی مانند  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ،  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  و زیرکونیا دارای  $\text{CaO}$

زمان نگهداری در دمای بیشینه حدود ۳/۵ ساعت در نظر گرفته شد. در هر دما، سه نمونه از هر دو مخلوط پخته شد. برای مطالعه‌ی تحولات فازی و تعیین شرایط بهینه‌ی سنتز، از آزمون پراش پرتوی ایکس کمک گرفته شد. برای این منظور، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل PW1800 PHILIPS استفاده شد. به کمک این دستگاه و با استفاده از پرتوی  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۱ آنگستروم، الگوی پراش نمونه‌های پودری (زیر ۱۷۰ مش) در محدوده‌ی زاویه‌ی  $2\theta$  برابر با ۵ تا ۹۰ درجه تهیه شد. افزون بر این، برای بررسی ریزساختاری، نمونه‌های کد ۷ و ۸ آماده و پولیش شدند و به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پرتوی ایکس (SEM/EDS) ارزیابی شدند.

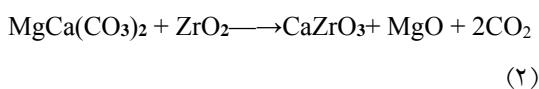
جدول ۲ کدگذاری نمونه‌ها بر اساس دما و ترکیب مخلوط

ZrO <sub>2</sub> - MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> - CaCO <sub>3</sub>	مخلوط دما
کد ۲	کد ۱	۱۳۰۰ °C
کد ۴	کد ۳	۱۴۰۰ °C
کد ۶	کد ۵	۱۵۰۰ °C
کد ۸	کد ۷	۱۶۷۰ °C

### نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های مخلوط کربنات کلسیم و زیرکونیای تجاری پخت شده در دماهای ۱۳۰۰ °C، ۱۴۰۰ °C، ۱۵۰۰ °C و ۱۶۷۰ °C، به ترتیب با کدهای ۱، ۳، ۵ و ۷ و نمونه‌های مخلوط دولمیت و زیرکونیای تجاری در همان دماها، به ترتیب با کدهای ۲، ۴، ۶ و ۸ در شکل ۲ آورده شده‌اند. در دماهای پخت ۱۳۰۰ °C تا ۱۵۰۰ °C، زیرکونات کلسیم فاز اصلی مورد نظر بود. در تمام نمونه‌ها، افزون بر فاز اصلی، فازهای فرعی زیرکونیای تک‌مابلی و مقدار کم‌تری زیرکونیای تثبیت شده با کلسیا

در روش دوّم، مواد اولیه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:

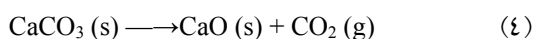
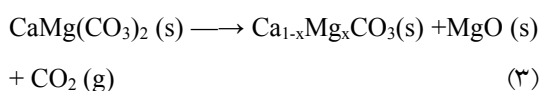


مطابق با دو واکنش فوق، مقادیر مواد اولیه به صورت استوکیومتری محاسبه شد و با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ گرم، وزن شدند. برای همگن کردن مخلوط مواد اولیه، دوغابی با نسبت برابر از آب و ماده‌ی خشک آماده شد. کار اختلاط درون آسیای سریع یک لیتری با جداری تفلون و گلوله‌های آلومینایی، به مدت زمان ۱۵ دقیقه انجام شد. سرد کردن دوغاب با استفاده از آلك ۸۰ مش انجام شد. خشک کردن دوغاب مواد اولیه درون خشک‌کن الکتریکی در دمای ۶۰ °C به مدت زمان ۲۰ ساعت انجام شد. بعد از خشک شدن دوغاب، مواد آن دوباره کاملاً نرم شدند و برای کلوخه‌سازی و دانه‌بندی، از آلك ۲۰ مش عبور داده شدند. به این ترتیب، دو مخلوط کلی، یکی حاوی مخلوط استوکیومتری کربنات کلسیم و زیرکونیا و دیگری حاوی مخلوط استوکیومتری دولمیت و زیرکونیا، تهیه شد. با استفاده از دستگاه پرس چند منظوره آزمایشگاهی (Tokyo Koki -100t) (Seizosho)، استوانه‌هایی به قطر ۲ و ارتفاع تقریبی ۱/۵ سانتی‌متر (وزن حدود ۱۰ گرم) با نیروی ۱۰۰۰ Kgf پرس شدند. از هر مخلوط، ۱۵ نمونه آماده شد. پس از آن، پخت نمونه‌ها در سه دمای ۱۳۰۰ °C، ۱۴۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C در کوره‌ی گازی و در دمای ۱۶۷۰ °C در کوره‌ی تونلی، انجام شد. برای مشخص شدن نمونه‌ها، کدگذاری مطابق با شرح جدول (۲) انجام شد. سرعت افزایش دما حدود ۱۰ °C بر دقیقه بود و زمان نگهداری در دمای بیشینه، سه ساعت تعیین شد (درون کوره‌ی گازی). بعد از پخت نمونه‌ها، کوره‌ی گازی خاموش شد و سرد شدن نمونه‌ها درون آن انجام شد. چرخه‌ی پخت نمونه‌ها درون کوره‌ی تونلی به مدت ۵۲ ساعت و

حرارت‌دهی تا دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ ، فاز زیرکینای تک‌مایلی از بین می‌رود. این تفاوت را می‌توان به درشت‌تر بودن زیرکینا در این تحقیق نسبت به تحقیق لی و همکاران نسبت داد.

هان و همکاران [12]، ذکر کرده‌اند که اندازه و شکل محصول نهایی (زیرکینات کلسیم)، عمدتاً به وسیله‌ی دمای تف‌جوشی و شکل ذرات اولیه‌ی  $\text{ZrO}_2$  کنترل می‌شود، زیرا  $\text{CaCO}_3$  قبل از واکنش به  $\text{CaO}$  تجزیه می‌شود.

در مخلوط دوگمیت و زیرکینا حین حرارت‌دهی در محیط معمولی در نزدیکی دمای  $750^{\circ}\text{C}$ ، ابتدا دوگمیت به منیزیا ( $\text{MgO}$ ) و کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) تجزیه می‌شود و سپس در نزدیکی دمای  $850^{\circ}\text{C}$  تجزیه‌ی کربنات کلسیم رخ می‌دهد و در نتیجه، مخلوط شبه‌یوتکتیکی ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ) حاصل می‌شود. رودری‌گواز و همکاران [13]، واکنش تجزیه را به صورت دو مرحله‌ای زیر گزارش کرده‌اند:



در ادامه‌ی کار، امکان وقوع واکنش  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  با  $\text{ZrO}_2$  در نزدیکی دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  وجود دارد، اما با توجه به فعالیت زیاد  $\text{CaO}$  و موضوع انرژی آزاد،  $\text{MgO}$  با  $\text{ZrO}_2$  عملاً واکنش نمی‌دهد، تنها در بالاتر از دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، محلول جامد راست‌وجهی زیرکینا تولید می‌شود. پس از آن، زیرکینات کلسیم در بین ذرات  $\text{CaO}$  و  $\text{ZrO}_2$  تشکیل می‌شود. ادامه‌ی واکنش، بسته به نفوذ یون کلسیم ( $\text{Ca}^{2+}$ ) از میان ترکیب فوق و وقوع واکنش با  $\text{ZrO}_2$  رخ می‌دهد [6, 14]. با ادامه‌ی مرحله‌ی گرمایش، منیزیا با  $\text{CaZrO}_3$  نه به صورت محلول در می‌آید و نه با آن واکنش می‌دهد. بنابراین، منیزیا به صورت آزاد باقی می‌ماند.

( $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ )، به جز کد ۱، وجود داشت. به نظر می‌رسد که با افزایش دما به  $1670^{\circ}\text{C}$  (کدهای ۷ و ۸)، میزان فاز زیرکینای تثبیت شده بسیار کاهش یافته است و یا میزان آن در حد شناسایی پرتوی ایکس نبوده است. در نمونه‌های پخت شده حاصل از مخلوط دوگمیت و زیرکینا، مقداری فاز پری‌کلاز ( $\text{MgO}$ ) مشاهده شد.

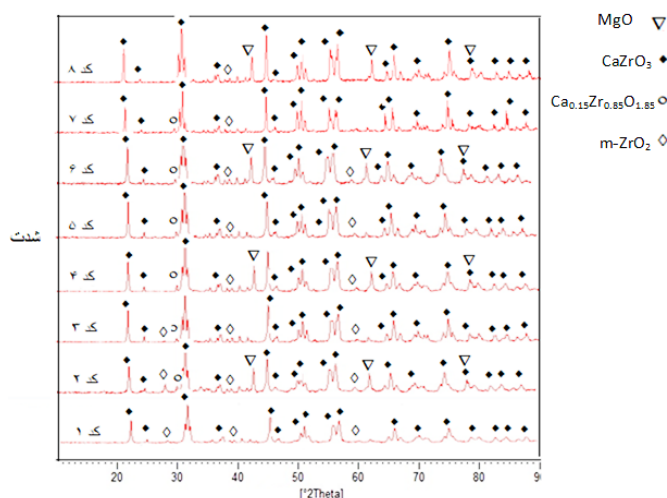
همان‌طور که قبلاً گفته شد، تشکیل زیرکینات کلسیم از مخلوط‌های با خلوص بالا و ریز دانه و بسیار ریزدانه‌ی کربنات کلسیم با زیرکینا، از حدود دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  شروع شده و در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ ، به مقدار قابل توجهی می‌رسد [10-12]. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، تشکیل زیرکینات کلسیم در هر دو مخلوط حاصل از پودرهای تجاری کربنات کلسیم با زیرکینا و دوگمیت با زیرکینا در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  قابل توجه است. این موضوع نشان می‌دهد که بدون نیاز به مواد اولیه‌ی با خلوص بالا و بسیار ریزدانه نیز می‌توان ترکیب فوق را به منظور کاربرد در دیرگدازها، تهیه کرد. فازهای جانبی حاصل مانند زیرکینای تک‌مایلی، زیرکینای تثبیت شده یا کلسیا و منیزیا، دیرگدازند و بر روی زیرکینات کلسیم حاصل، اثر مخرب ندارند.

در مخلوط کربنات کلسیم و زیرکینا حین حرارت‌دهی، ابتدا کربنات کلسیم در نزدیکی دمای  $800^{\circ}\text{C}$  تجزیه می‌شود و سپس، با زیرکینا در حدود دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، شروع به انجام واکنش می‌کند. این‌که واکنش مستقیم بین  $\text{CaO}$  و  $\text{ZrO}_2$  انجام می‌شود و یا ابتدا فاز واسطه‌ای مانند  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  تشکیل می‌شود و پس از آن، محصول نهایی زیرکینات کلسیم ( $\text{CaZrO}_3$ ) به دست می‌آید، دقیقاً معلوم نیست. در نمونه‌های تهیه شده توسط لی و همکاران [10]، در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ ، افزون بر فاز اصلی زیرکینات کلسیم، فازهای فرعی زیرکینای تک‌مایلی و زیرکینای تثبیت شده‌ی مکعبی ( $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ ) شبیه به نمونه‌ی با کد ۱ در این مطالعه وجود داشته است، متنها در آن تحقیق، با

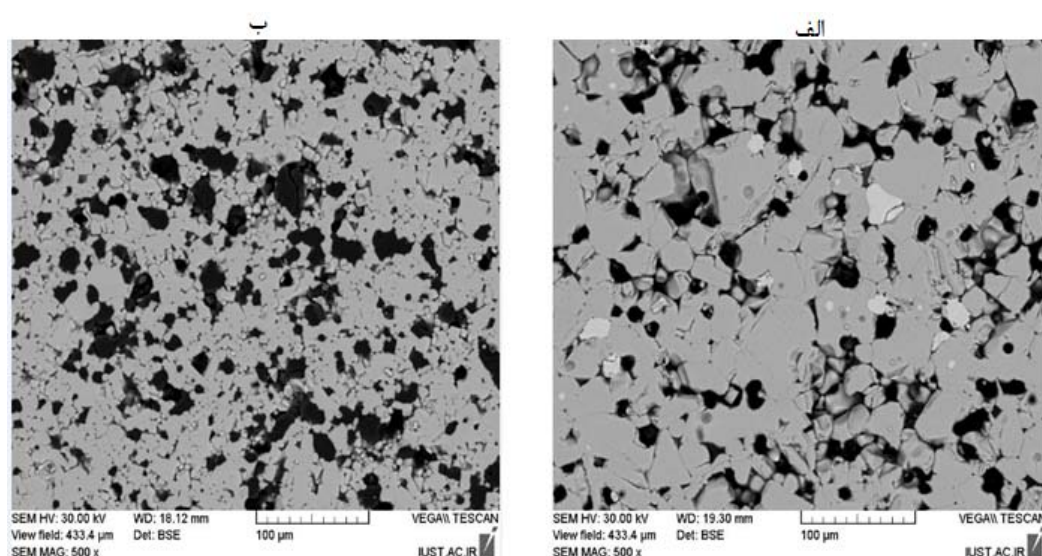
ایکس، زیرکنیای باقی مانده یا زیرکنیای تثبیت شده با کلسیا می‌باشند.

تصویر شکل (۳-ب)، ریزساختار نمونه‌ی کد ۸ حاصل از پخت مخلوط دوگمیت و زیرکنیای در دمای  $1670^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. در این تصویر، مناطق روشن فاز اصلی  $\text{CaZrO}_3$  هستند. در برخی از مناطق، ذرات تیره وجود دارند که مطابق با الگوی پراش پرتوی ایکس (شکل ۲)، منیزیا هستند.

شکل (۳)، تصویرهایی از ریزساختارها را نشان می‌دهد که با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه‌های کد ۷ و ۸ تهیه شده‌اند. تصویر شکل (۳-الف) که حاصل از پخت کربنات کلسیم با زیرکنیای در دمای  $1670^{\circ}\text{C}$  است، عمدتاً حاوی مناطق روشن به همراه ذرات زیرکونات کلسیم با اندازه‌ی ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر می‌باشد. در این تصویر، چندین نقطه‌ی روشن‌تر وجود دارد که با توجه به الگوی پراش پرتوی



شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های با کد یک تا هشت

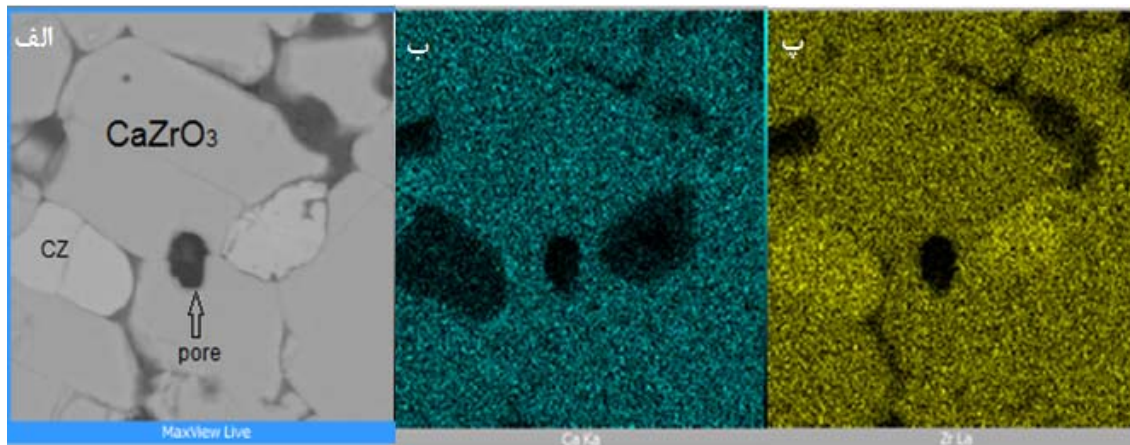


شکل ۳ تصویرهای ریزساختار نمونه‌ها حاصل از میکروسکپ الکترونی روبشی،

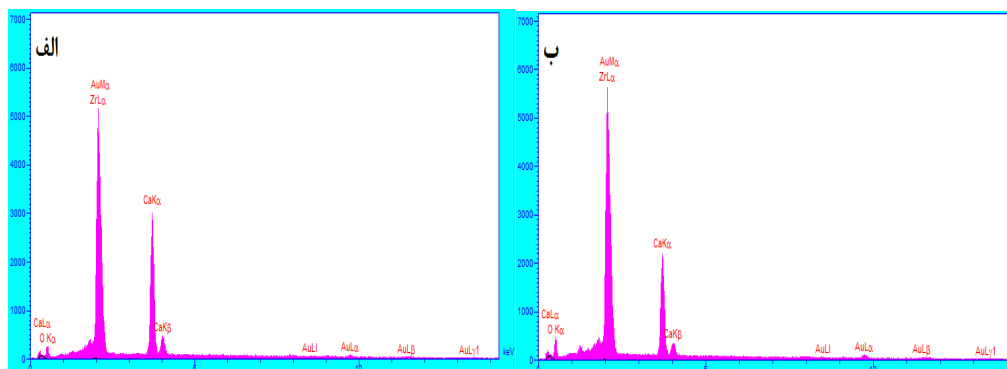
الف) نمونه‌ی با کد ۷ و ب) نمونه‌ی با کد ۸

رنگ)، مقدار جزئی از فاز CZ (زیرگنای پایدار شده با کلسیا) به رنگ سفید و تخلخل مشاهده می‌شوند. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویرهای ریزساختاری و آزمون‌های تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای و تحلیل سطحی به دست آمده از مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی مجهز به طیف-سنج پرتوی ایکس (SEM-EDS)، نمونه‌های پخته شده در دمای  $1670^{\circ}\text{C}$  حاوی کربنات کلسیم، از نقطه نظر تشکیل فاز زیرگنات کلسیم از شرایط بهتری برخوردارند.

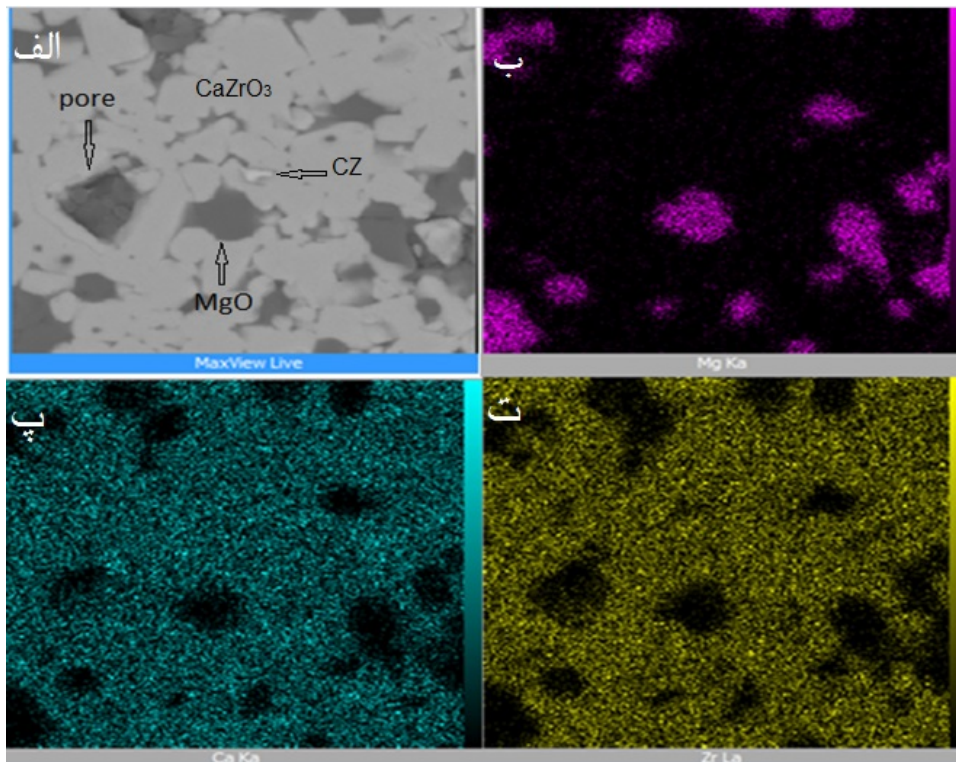
شکل‌های (۴) و (۵)، تصویرهای ریزساختاری به همراه نتایج تحلیل سطحی (map) و تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به نمونه‌ی با کد ۷ را نشان می‌دهند. در این نمونه، همان‌طور که انتظار می‌رفت، فاز غالب مربوط به زیرگنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقدار جزئی از فاز زیرگنای پایدار شده با کلسیا (CZ) به رنگ سفید مشاهده می‌شود. نقاط سیاه رنگ، مربوط به تخلخل می‌باشند. شکل‌های (۶) و (۷)، این تصویرها را برای نمونه‌ی با کد ۸ نشان می‌دهند. در این نمونه، فاز غالب زیرگنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقداری از فاز MgO (سیاه)



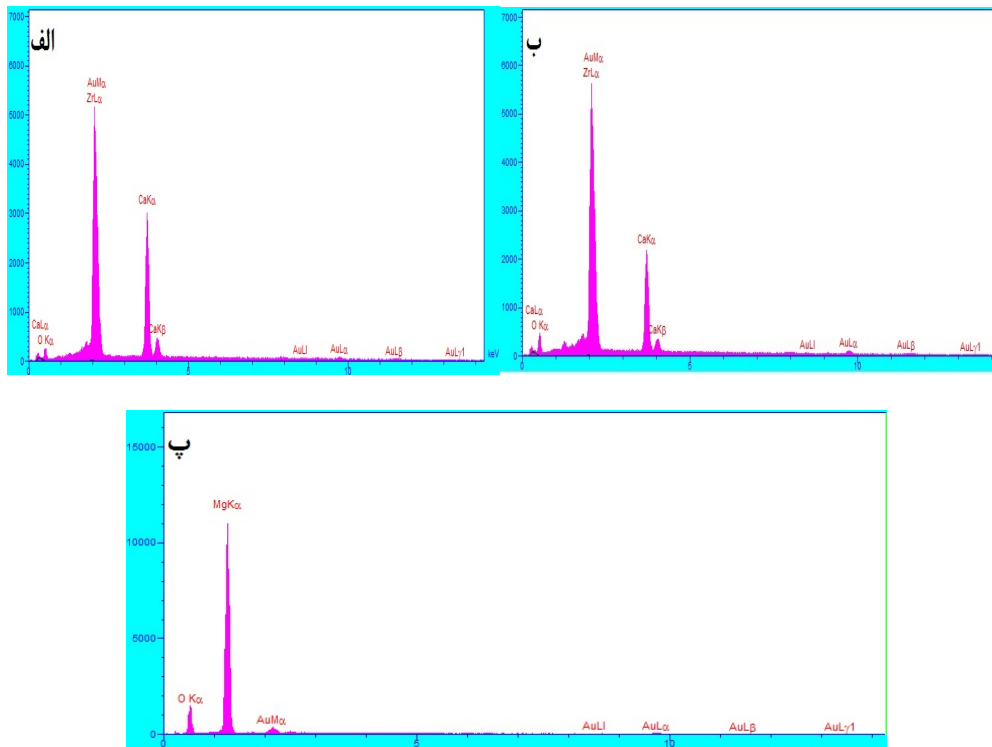
شکل ۴: تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی (map) نمونه‌ی کد ۷، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM+EDS) (الف) ریزساختار نمونه (ب) EDS نقاط کلسیم دار (پ) EDS نقاط زیرکونیم دار



شکل ۵ نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۷، تهیه شده به وسیله‌ی SEM-EDS. (الف)  $\text{CaZrO}_3$  و (ب) CZ



شکل ۶: تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی (map) نمونه‌ی کد ۸، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM-EDS) (الف) ریزساختار نمونه (ب) EDS نقاط منیزیم دار (پ) EDS نقاط کلسیم دار (ت) EDS نقاط زیرکونیم دار



شکل ۷: نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۸، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM-EDS) (الف)  $\text{CaZrO}_3$  (ب) CZ و (پ) MgO



## نتیجه‌گیری

۳- با افزایش دمای پختن نمونه‌ها از  $1300^{\circ}\text{C}$  به  $1670^{\circ}\text{C}$ ، از شدت پیک مربوط به  $\text{ZrO}_2$  کاسته شد، به طوری که نمونه‌های با کدهای ۷ و ۸ دارای مقدار جزئی از این فاز بودند. ضمن این‌که، پیک ضعیفی از زیرگنبد پایدار شده با کلسیا در الگوی پراش پرتوی ایکس مشاهده شد.

۴- در نمونه‌های حاوی دولمیت، پیک مربوط به فاز  $\text{MgO}$  به وضوح دیده شد و این نشان داد که هیچ واکنشی بین  $\text{MgO}$  و  $\text{ZrO}_2$  رخ نداده است.

۵- نمونه‌ی با کد ۷ حاوی کربنات کلسیم که در دمای  $1670^{\circ}\text{C}$  پخته شد، از نقطه نظر تشکیل فاز زیرگنات کلسیم، شرایط بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشت.

۱- با انتخاب نسبت مولی برابر در هر یک از مخلوط‌های کربنات کلسیم- زیرگنیا و دولمیت- زیرکونیا و پختن در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و بالاتر از آن، می‌توان به ریزساختاری متشکل از فاز غالب  $\text{CaZrO}_3$  بدون  $\text{CaO}$  آزاد (یا بسیار کم که با آزمون پراش پرتوی ایکس قابل شناسایی نیست)، دست یافت.

۲- به نظر می‌رسد که با انتخاب نسبت مولی بزرگ‌تر از یک در هر یک از مجموعه‌ها (یعنی  $\frac{\text{CaO}}{\text{ZrO}_2} > 1$ )، بتوان به ریزساختاری بدون زیرگنبدی آزاد دست یافت.

## مراجع

1. Ianoş, R., Barvinschi, P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , powders", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 183 (3), pp 491-496, (2010).
2. Róg, G., Dudek, M., Kozłowska-Róg, A., Bućko, M., "Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 47 (28), pp 4523-4529, (2002).
3. Serena, S., Sainz, M. A., de Aza, S., Caballero, A., "Thermodynamic assessment of the system  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  using new experimental results", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp 681-693, (2005).
4. Prasanth, C. S., Padma, Kumar, H., Razhani, R., "Synthesis, Characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline  $\text{CaZrO}_3$  ceramics", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 464, pp 306-309, (2008).
5. Saavedra, M.J., Parada, C., "Ca-Zr-O system: Synthesis and characterization of compound using several routes of preparation", *Solid state Ionics*, Vol. 63-65, pp. 213-217, (1993).
6. Szczerba, J., pedzich, Z., "The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution", *Ceramic International*, Vol. 36, pp. 535-547, (2010).
7. Li, Z., Lee, W. E., "Low-temperature synthesis of  $\text{CaZrO}_3$  powder from molten salts", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 90 (2), pp 364-368, (2007).
8. Le, J., Van Rij, L. N., Landschoot, V., Schoonman, J., "A wet-chemical method for the synthesis of In-doped  $\text{CaZrO}_3$  ceramic powders", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp 2589-

- 2591, (1999).
9. Lanos, R., Barvinschi, P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , powders", *Journal of solid state chemistry*, Vol 183, pp 491-496, (2010).
  10. Li, M., Gehre, P., Anezeris, C. G., "Investigation of calcium zirconate ceramic synthesis by slip casting and calcinations", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, pp. 2007-2012, (2013).
  11. Pollet, M., Marinel, S., Desgardin, G., " $\text{CaZrO}_3$ , a Ni-C-Co- sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 119-127, (2004).
  12. Han, J., Wen, Z., Zhang, J., Gu, Z., Xu, X., "Fabrication of dense  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics from the fine powders prepared by an optimized solid-state nucleation method", *Solid-State Ionics*, Vol. 119, pp.1108-1111, (2008).
  13. Rodriguez, J. L., Rodriguez, M. A., De Aza, S., Pena, P., "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 343-354, (2001).
۱۴. امین. محمد حسن، حکمی. محمد، صولتی. مهران و کاوه ارزانی، "بررسی تاثیر افزودنی کلینکر زیرکونات کلسیم بر تحولات فازی و ریزساختار دیرگدازهای منیزیایی، "چهارمین کنگره سرامیک ایران، (۱۳۸۱).