

اثر pH بر فرآیند تولید و مشخصات نانو ذرات کاربید زیرکونیم تهیه شده به روش سل-ژل

محمود شایسته فر^{۱*}، سعید باغشاهی^۲، بهمن میرهادی^۳

چکیده

در این پژوهش نانو ذره کاربید زیرکونیم به روش سل-ژل تهیه شد. روش سل-ژل معمولاً برای سنتز ترکیبات اکسیدی به کار می‌رود، اما در این تحقیق یک پودر کاربیدی بسیار ارزشمند با این روش تهیه شده است. به منظور تهیه پودر فوق از زیرکونیم پروپکساید و ساکاروز به ترتیب به عنوان منابع زیرکونیم و کربن استفاده شد. سل اولیه در پنج pH متفاوت تهیه و اثر pH بر خواص پودر به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت. با عملیات حرارتی بر روی ژل‌های تهیه شده در محدوده دمایی ۱۴۰۰-۷۰۰ °C به ترتیب مخلوط پودری کربن و زیرکونیا و به دنبال آن کاربید زیرکونیم حاصل شد. آنالیز حرارتی برای بررسی رفتار حرارتی ژل‌های ساخته شده، پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختاری و میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ریزساختاری پودر تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد افزایش pH نقش موثری در افزایش راندمان واکنش جهت تولید پودر کاربید زیرکونیم به همراه دارد. همچنین نتایج نشان داد افزایش pH نقش چشم‌گیری هم در کاهش محدوده اندازه ذرات دارد. به نحوی که اندازه ذرات پودرهای تهیه شده در pH های ۴/۲، ۵/۲ و ۶/۲ به ترتیب در محدوده ۱۳۰-۹۰، ۱۵۰-۱۰۰ و ۵۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین مشخص شد، تغییرات pH تأثیری بر مورفولوژی ذرات که کروی شکل هستند، ندارد.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، نانو ذره، کاربید زیرکونیم، اندازه ذرات.

^۱ - کارشناسی ارشد سرامیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

^۲ - دانشیار، دانشکده مهندسی، گروه مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

^۳ - استادیار، دانشکده مهندسی، گروه مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

* - نویسنده مسوول مقاله: m.shayestefar@gmail.com

پیشگفتار

یکی از مهم‌ترین کاربردهای دیرگداز که توجه زیادی را به خود جلب کرده، کاربید زیرکونیم (ZrC) است. این کاربید به دلیل دارا بودن ترکیبی از پیوندهای کوالانت، یونی و فلزی خواص بسیار برجسته و متنوعی را از خود بروز می‌دهد [۱]. کاربید زیرکونیم از جمله ترکیبات سخت شناخته شده با میکرو سختی حدود ۲۵ GPa است [۲]. از دیگر خواص مهم این کاربید می‌توان به نقطه ذوب بالا (۳۵۵۰°C)، مقاومت بالا در برابر خوردگی، پایداری شیمیایی مناسب، مقاومت در برابر شوک حرارتی، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا اشاره کرد [۲-۴]. مجموعه‌ای از خواص عالی سبب شده تا این ترکیب از کارایی بالایی در اکثر صنایع و تجهیزات برخوردار باشد که از آن نمونه می‌توان به صنایع هسته‌ای [۵]، صنایع هوافضا [۶]، تجهیزات الکترونیکی [۷] و ایمپلنت‌های جراحی [۸] اشاره کرد.

با توجه به اهمیت فرآوری کاربیدها در چند دهه گذشته، تکنیک‌های گوناگونی جهت تولید این مواد ابداع و توسعه داده شده‌اند. برای تهیه کاربید زیرکونیم معمولاً از مخلوط‌های پودری کربن و زیرکونیم، هیدرید زیرکونیم و یا اکسید زیرکونیم استفاده می‌شود. روش خود احتراقی دما بالا [۹]، رسوب شیمیایی فاز بخار [۱۰]، واکنش مستقیم زیرکونیم با منابع کربنی از قبیل گرافیت [۱۱] و احیاء کربوترمال [۱۲] از جمله روش‌های است که جهت تولید این ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکثر روش‌های فوق از جمله احیاء کربوترمال نیازمند دماهای بالا جهت انجام واکنش و تولید ZrC می‌باشند. نوعاً محدوده دمایی ۲۲۰۰-۱۸۰۰°C که چندین ساعت زمان نگهداری در این دماها ضروری است [۱۳]. بر این اساس با توجه به دمای بالای واکنش و اندازه نسبتاً بزرگ ذرات واکنش دهنده در فاز جامد، ذرات محصول معمولاً درشت هستند. لذا فرآیندهای تکمیلی از قبیل پرس گرم جهت تولید قطعاتی با چگالی حجمی بالا اجتناب ناپذیر است. تحقیقات نشان می‌دهد در صورتی که از روش‌های مبتنی بر مواد اولیه محلول استفاده شود دمای فرآیند تهیه پودرها به مراتب کم می‌شود [۱۴-۱۶]. معمولاً سرعت نفوذ واکنشگرها در فاز مایع چندین برابر بیش‌تر از فاز جامد است به همین دلیل

سنتز مواد فاز مایع در دمای کمتری انجام شده و از رشد دانه‌ها نیز جلوگیری می‌شود. در بین روش‌های شیمیایی، سل-ژل را می‌توان متداول‌ترین روش تولید نانو ذرات در فاز مایع دانست. روش سل-ژل این امکان را فراهم می‌آورد تا پودرهایی با میزان خلوص بالا و همگن تولید شود. از طرف دیگر، روش فوق نسبتاً ساده بوده و نیازمند تجهیزات پیچیده و گران قیمت نیز نمی‌باشد [۱۷ و ۱۸].

ساکس و همکارانش [۱۹]، پودر کاربید زیرکونیم را از طریق سل-ژل و در محدوده دمایی ۱۸۰۰-۱۴۰۰°C تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند افزایش دما تاثیر چشم‌گیری در کاهش میزان ناخالصی‌های پودر به‌همراه دارد. یان و همکارانش [۲۰] نیز پودر ZrC را توسط روش سل-ژل سنتز کردند و به بررسی دمای واکنش بر ترکیب نهایی پودر پرداختند. بررسی پژوهش‌های صورت پذیرفته در زمینه تهیه کاربید زیرکونیم به روش شیمیایی از جمله سل-ژل نشان می‌دهد که عمده این تحقیقات به بررسی دمای واکنش احیاء بر خواص نهایی پودر پرداخته است. یافته‌های این پژوهش‌ها حاکی از آن است که افزایش دما اگرچه سبب افزایش خلوص ترکیب و کاهش فاز اکسیدی موجود در ساختار می‌شود؛ اما سبب بزرگ‌تر شدن اندازه بلورها نیز خواهد شد [۱۹-۲۲]. بررسی تحقیقات موجود نشان می‌دهد تا کنون تحقیق خاصی در زمینه اثرات تغییر pH بر خواص پودر ZrC تهیه شده به روش سل-ژل صورت نپذیرفته است. از این‌رو با توجه به مزایای روش سل-ژل، پژوهش حاضر به تهیه نانو ذره کاربید زیرکونیم با این روش پرداخته است و هم‌چنین برای اولین بار تاثیرات pH بر خواص پودر حاصل جهت تهیه پودری با کوچک‌ترین اندازه ذرات و حداقل میزان کلوخه‌ای شدن را بررسی کرده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از زیرکونیم پروپوکساید (محصول Sigma-Aldrich) و ساکاروز (محصول Merck) به ترتیب به عنوان منابع زیرکونیم و کربن استفاده شد. از اسید استیک (محصول Merck) به عنوان عامل اصلاح‌کننده جهت کاهش واکنش پذیری زیرکونیم پروپوکساید و از هیدروکسید آمونیم نیز به عنوان عامل تنظیم‌کننده pH استفاده شد.

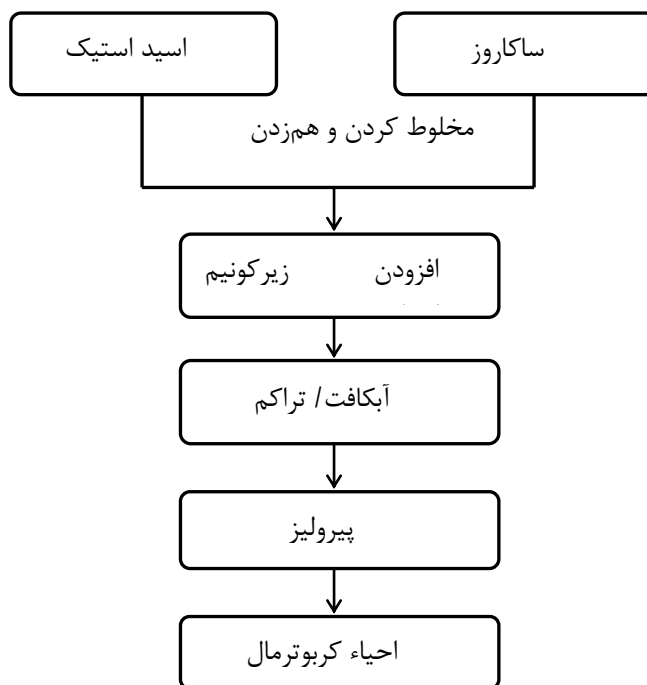
در ابتدا براساس نسبت استوکیومتری، ساکاروز در ۲۵ میلی لیتر اسید استیک که از قبل به دمای 80°C رسیده بود، حل شد. به دنبال آن با افزودن زیرکونیم پروپوکساید $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ تحت شرایط هم‌زدن پیوسته به مواد فوق، سل اولیه تهیه گردید. میزان pH سل اولیه عدد ۳/۲ را نشان داد. با اضافه کردن هیدروکسید آمونیم به سل تهیه شده در حین هم‌زدن pH سل‌های اولیه در مقادیر ۴/۲، ۵/۲، ۶/۲ و ۷/۲ ثابت نگه داشته شد. پس از هم‌زدن سل‌های اولیه تحت شرایط یکسان (دمای 40°C و سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm) ژل مورد نظر با رنگ قهوه‌ای حاصل گردید. به دنبال آن پیرسازی و پس از آن عملیات خشک‌کایش در دمای 90°C به مدت ۳ ساعت بر روی ژل‌ها انجام شد. زیروژل‌های حاصل شده در کوره تیوپی که در آن گاز آرگون جریان دارد، قرار داده شد تا عملیات پیرولیز و احیاء کربوترمال صورت پذیرد. جهت عملیات پیرولیز، نمونه‌ها با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۲۵ دقیقه در دمای 700°C قرار گرفتند. سپس از دمای ۷۰۰ تا 1400°C با نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حرارت دهی و به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای

برای انجام واکنش احیاء کربوترمال نگه داشته شدند و در نهایت نانو ذره کاربید زیرکونیم به دست آمد. شکل ۱ طرح شماتیک فرآیند سنتز پودر مورد نظر را نشان می‌دهد.

جهت تعیین دمای کلسیناسیون بهینه پودرها و بررسی عملکرد حرارتی بر روی نمونه خام، آنالیز گرمایی هم‌زمان به وسیله دستگاه (STA, Netzsch, PC 409) صورت پذیرفت. فازهای بلوری تشکیل شده با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips, $\text{CuK}\alpha$) شناسایی شد. هم‌چنین اندازه متوسط بلورها (d) با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد [۲۳].

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع و θ زاویه پراش است. برای بررسی ریزساختاری نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM, Tescan, Vega2) استفاده شد.

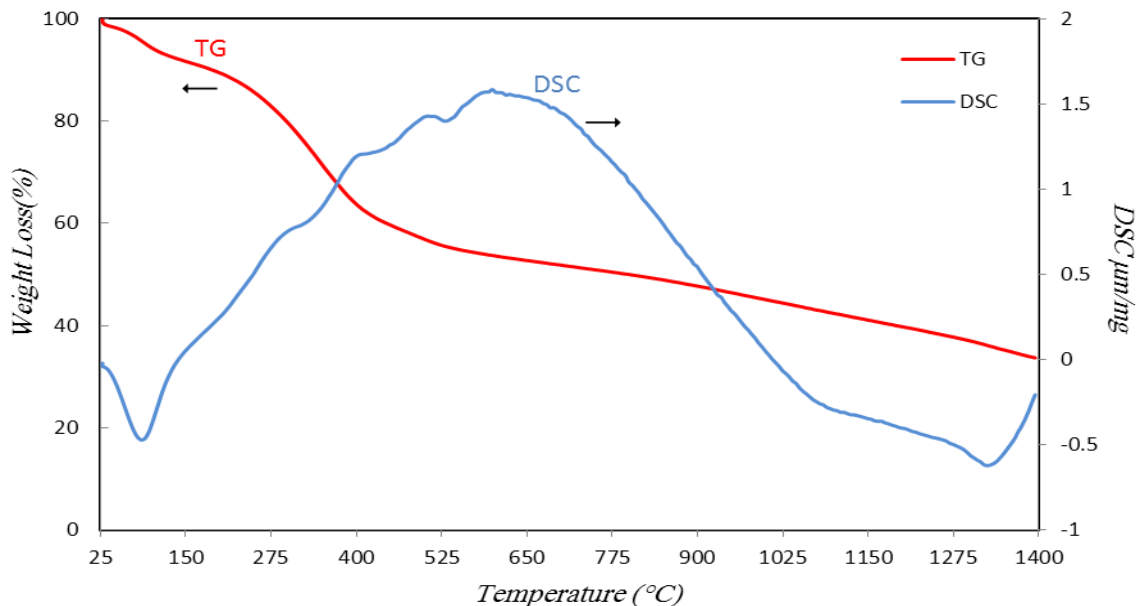


شکل ۱- شماتیک فرآیند تولید کاربید زیرکونیم

نتایج و بحث

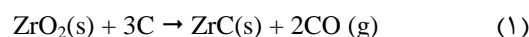
شکل ۲ آنالیز گرمایی هم‌زمان ژل تهیه شده در pH=۳/۲ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در محدوده دمایی ۱۰۰°C کاهش وزنی حدود ۱۰٪ را شاهد هستیم که مربوط به خروج آب‌های جذب شده می‌باشد. با افزایش دما، میزان کاهش وزن افزایش می‌یابد و پیک گرمایی نیز یک شیب صعودی به خود می‌گیرد که این امر ناشی از سوختن و تجزیه مواد آلی داخل ترکیب می‌باشد. با افزایش دما پیک گرمایی را در محدوده ۵۵۰°C شاهد هستیم. در دمای ۶۰۰-۷۰۰°C نیز یک پیک گرمایی دیگر مشاهده می‌شود. دو پیک گرمایی فوق با تطابق قابل قبولی در آنالیز حرارتی تحقیق انجام شده توسط یان و همکارانش [۲۰] مشاهده می‌شود. این محققین بر این باورند که پیک گرمایی اول در محدوده دمای ۵۵۰°C بر تبدیل زیرکونیا از حالت آمورف به حالت بلوری دلالت دارد. از طرفی پیک گرمایی دوم در محدوده دمایی ۶۰۰-۷۰۰°C نیز به این دلیل است که زیرکونیا از فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک تبدیل شده است؛ اما مرحله اصلی نمودار فوق

پیک گرماگیر مشاهده شده در محدوده دمایی ۱۴۰۰°C-۱۳۰۰ است که این امر بیانگر واکنش احیاء کربوترمال بین فاز زیرکونیا و کربن موجود و حصول فاز کاربید زیرکونیم می‌باشد. طی فرآیند سل-ژل ساکاروز به طور کامل در محلول حل شده و ژل نهایی از همگنی بالایی برخوردار است. بعد از حرارت دهی ژل، ساکاروز به اتم‌های کربن تجزیه شده و در تخلخل‌های زیرکونیا قرار می‌گیرد. سپس در دمای احیاء کربوترمال زیرکونیا توسط کربن احیاء شده و ZrC تولید می‌شود. دمای احیاء برای تهیه ZrC بین مواد اولیه حالت جامد عموماً بالای ۱۸۰۰°C گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. این در حالی است که براساس شکل ۲ دمای احیاء برای نمونه مورد بررسی کم‌تر از ۱۴۰۰°C به دست آمده است. بنابراین در مقایسه با پژوهش‌های صورت پذیرفته در حالت جامد این کاهش دما علاوه بر آن که می‌تواند مانع از رشد بیش‌تر ذرات شود، تاثیر به‌سزایی نیز در کاهش مصرف انرژی و افزایش راندمان تجهیزات گرمایشی به‌همراه دارد.



شکل ۲- آنالیز حرارتی TG-DSC ژل تهیه شده در pH=۳/۲ از دمای محیط تا دمای ۱۴۰۰°C

معادله ۱ واکنش احیاء کربوترمال جهت تولید ZrC را نشان می‌دهد.



بررسی‌ها نشان می‌دهد ZrO₂ و C که با روش‌های شیمیایی تهیه می‌شوند، عموماً تشکیل یک ساختار پوسته - هسته‌ای می‌دهند به نحوی که ذرات کربن همچون پوسته‌ای اطراف ذرات ZrO₂ قرار می‌گیرند. لذا این ساختار با کاهش مسیر نفوذ ذرات می‌تواند آثار چشم‌گیری بر فرآیندهای نفوذی به همراه داشته باشد [۲۲].

در فرآیند سل - ژل دو واکنش آبکافت و تراکم در حال رقابت با یکدیگر بوده و پارامترهای متعددی از قبیل pH بر روی سرعت آبکافت، تراکم و در نتیجه بر کیفیت محصول نهایی موثر هستند. فرآیند آبکافت آلکوکسیدهای فلزی بدین صورت است که گروه‌های آلکوکسیدی از قبیل (OC₃H₇) با گروه (OH) موجود در محلول جایگزین می‌شود. تراکم نیز ناشی از واکنش مولکول‌های هیدروکسی دار و سایر گروه‌های آلکوکسیدی می‌باشد که به دنبال آن پل‌های اکسیژنی نظیر Zr-O-Zr تشکیل شده و در نتیجه ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد [۱۷].

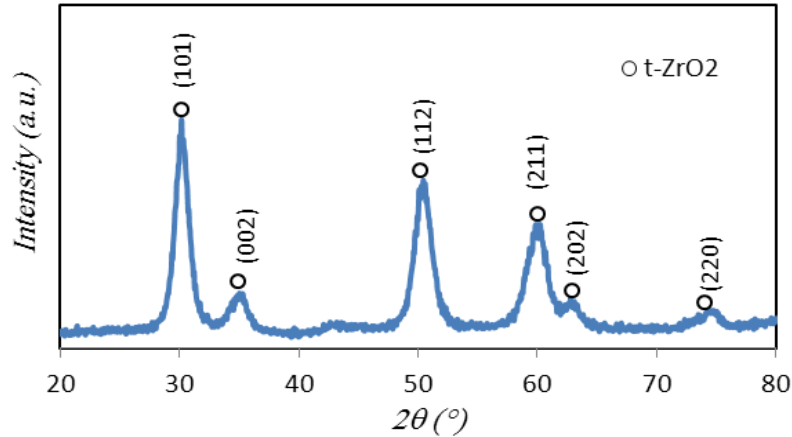
طبق نتایج به دست آمده در pHهای ۷/۲ و بالاتر پس از گذشت ۵ ساعت هیچ‌گونه تغییری در سل مشاهده نگردید.

دلیل این امر، افزایش سرعت واکنش آبکافت با افزایش pH است. نتیجه آبکافت سریع، تجزیه کامل آلکوکسید و رسوب آن در فرآیند سل - ژل بسیار نامطلوب است. از این رو به نظر می‌رسد در این pH با شرایط دمایی فوق امکان تهیه ژل عملاً مقدور نباشد. جدول ۱ مدت زمان لازم جهت هم‌زدن سل‌های اولیه تحت شرایط کاملاً مشابه از نظر دما و سرعت هم‌خوردن تا تولید ژل را نشان می‌دهد. همان‌گونه که جدول ۱ نشان می‌دهد با افزایش pH زمان فرآیند بسیارش یا فرآیند تشکیل ژل به طرز چشم‌گیری افزایش یافته است. افزایش عملیات هم‌زدن این امکان را به سل می‌دهد که به طور نسبتاً خوبی همگن شده و از عدم یکنواختی ژل جلوگیری شود.

بر اساس معادله ۱ عملیات پیرولیز (تجزیه پیش‌ماده‌ها به زیرکونیا و ساکاروز) جهت انجام واکنش احیاء کربوترمال ضروری است. برای بررسی این موضوع یک نمونه از زیروژل‌ها در دمای ۷۰۰°C به مدت ۲۵ دقیقه در کوره اتمسفر خنثی با گاز آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD این نمونه در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، تنها فازی که در الگوی XRD نمونه فوق مشاهده می‌شود فاز زیرکونیا است. از آنجایی که کربن تولید شده در مرحله پیرولیز به صورت آمورف است [۲۱]؛ بنابراین در الگوی XRD دیده نمی‌شود.

جدول ۱- مدت زمان هم‌زدن سل‌ها به منظور تهیه ژل

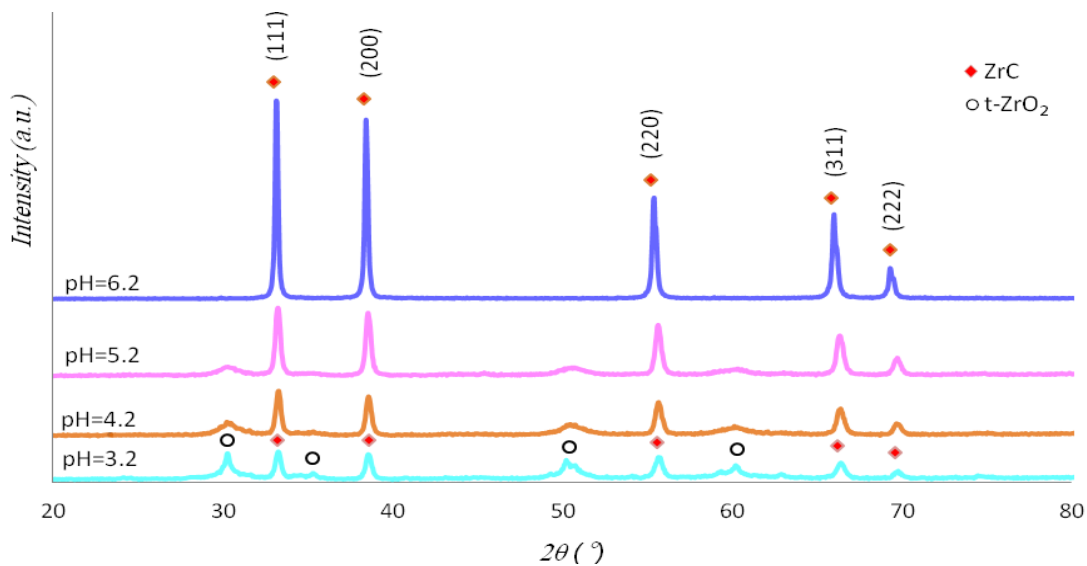
نمونه	pH	زمان هم‌زدن سل (دقیقه)
۱	۳/۲	۲۰
۲	۴/۲	۵۵
۳	۵/۲	۸۷
۴	۶/۲	۱۱۵



شکل ۳- الگوی XRD نمونه پیرولیز شده در دمای ۷۰۰°C به مدت ۲۵ دقیقه

روش‌های حالت جامد است. همان‌گونه که بیان شد به منظور انجام واکنش احیاء کربوترمال و تهیه پودر مورد نظر، عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰°C انجام می‌شود. شکل ۴ الگوی XRD این نمونه‌ها و جدول ۲ نیز اندازه بلورهای ZrC به دست آمده را نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج، اندازه بلورهای زیرکونیا ۱۲nm محاسبه شد. در پژوهش انجام شده به روش سل-ژل، Dolle و همکارانش [۲۱] اندازه بلور زیرکونیای به دست آمده از نمونه پیرولیز شده تحقیق خود را که الگوی XRD بسیار مشابهی با پژوهش حاضر دارد، گزارش کرده‌اند. این مطلب را به نوعی می‌توان دستاورد روش سل-ژل دانست که افزون بر همگنی و یکنواختی زیاد در مقیاس مولکولی، اندازه بلورهای مواد واکنش دهنده نیز به مراتب کم‌تر از سایر



شکل ۴- الگوی XRD پودرهای سنتز شده در pHهای ۳/۲ تا ۶/۲

جدول ۲- تغییرات اندازه بلور کاربید زیرکونیم بر اساس pH

میزان pH	۳/۲	۴/۲	۵/۲	۶/۲
اندازه بلور کاربید زیرکونیم (nm)	۵۲	۳۶	۲۹	۲۷

نشان می‌دهد. با بررسی تصاویر SEM مشخص می‌شود که اندازه ذرات با افزایش pH کاهش یافته است. به نحوی که

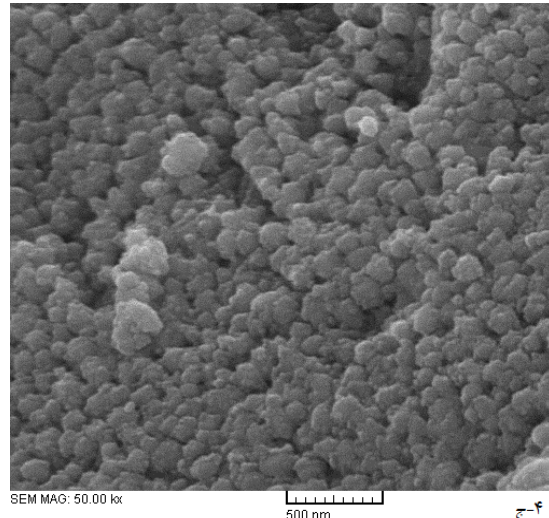
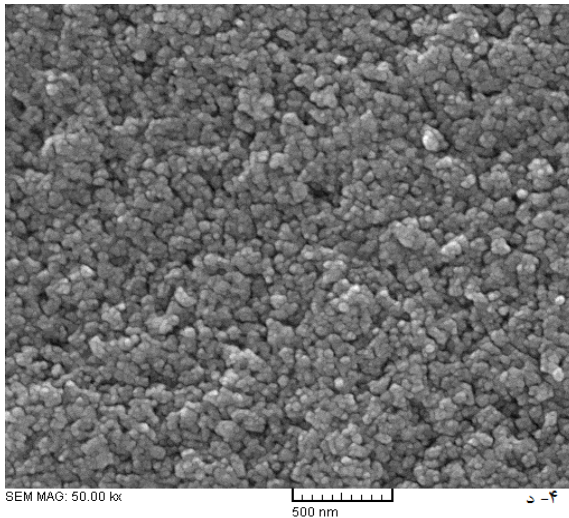
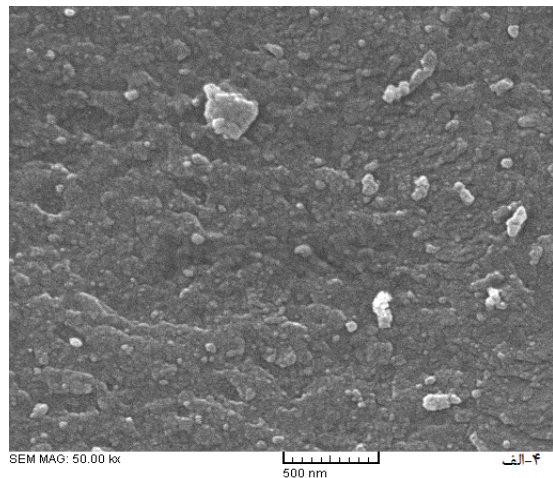
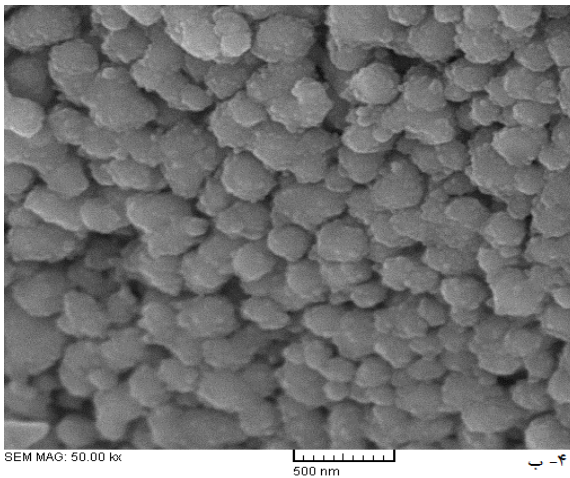
اندازه ذرات در pH های ۴/۲، ۵/۲ و ۶/۲ به ترتیب در محدوده ۱۹۰-۱۳۰، ۱۵۰-۹۰ و ۱۰۰-۵۰ نانومتر می‌باشد. این در حالی است که متوسط اندازه ذرات ZrC تهیه شده توسط یان و همکاران [۲۰] و نیز Dolle و همکارانش [۲۱] که از روش سل-ژل تهیه شده‌اند در حدود ۲۰۰ nm گزارش شده است. لازم به ذکر است به منظور کاهش خطای انسانی و بررسی دقیق‌تر اندازه دانه در کنار روش جداسازی، تصاویر SEM به کمک نرم افزار Microstructure Image Processing و همچنین روش جداسازی مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه‌ای که دارای کم‌ترین مقدار pH است ذراتی به صورت کاملاً آگلومره دارد. به عبارت دیگر، نمونه فوق با توجه به سرعت تراکم بالاتری که دارد سریعاً از حالت سل به ژل تبدیل شده که این به نوبه خود عدم یکنواختی ژل را سبب می‌شود. در نتیجه با توجه به اختلاف غلظت بالای اتم‌های کربن و زیرکونیم در مناطق مجاور یکدیگر در ژل، نفوذ ذرات در یکدیگر یا به عبارتی اتصال ذرات به یکدیگر و ایجاد حالت آگلومراسیون دور از انتظار نیست؛ اما در تصاویر مربوط به نمونه‌هایی با مقادیر بالاتر pH، آن‌گونه که مشخص است ذرات دیگر به حالت آگلومره نمی‌باشند. از آنجایی که با افزایش pH سرعت تراکم کاهش یافته است، زمان فرآیند پلیمریزاسیون افزایش یافته لذا زنجیره‌های پلیمری شکل گرفته در pH های بالا، با سرعت کم‌تری نسبت به زنجیره‌های پلیمری شکل گرفته در pH های پائین به هم می‌پیوندند. این امر سبب افزایش همگنی و یکنواختی هر چه بیش‌تر ژل خواهد شد. همان‌گونه که از قبل بیان شد در فرآیندهای

بر اساس الگوی XRD پودرهای تهیه شده، با افزایش pH از شدت پیک‌های مرتبط با زیرکونیا کاسته و بر شدت پیک‌های مرتبط با کاربید زیرکونیم افزوده شده است به نحوی که در بالاترین مقدار pH فقط فاز کاربید زیرکونیم مشاهده می‌شود. با افزایش pH و به دنبال آن همگنی بیش‌تر ژل، ZrO₂ بیش‌تری احیاء می‌شود به گونه‌ای که در بالاترین مقدار pH تمامی ZrO₂ احیاء شده و در الگوی XRD دیگر اثری از فاز زیرکونیا نیست. این امر بیانگر آن است که با افزایش pH راندمان واکنش احیاء کربوترمال که همان تولید ZrC می‌باشد، افزایش یافته است. با توجه به روند افزایشی پهنای پیک‌های مرتبط با ZrC همزمان با افزایش pH احتمال تغییر در اندازه بلورهای ZrC وجود داشت. بدین منظور، اندازه بلورهای کاربید زیرکونیم محاسبه شد که نتیجه آن همان‌گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است حاکی از کاهش اندازه بلورهای ZrC بر اساس تغییرات pH می‌باشد. در فرآیندهای نفوذی، اگر بتوان زمان واکنش را به حداقل رساند، می‌توان اثر نامطلوب گرمای واکنش بر اندازه بلورهای تشکیل شده را کاهش داد. با افزایش pH و به دنبال آن افزایش یکنواختی ژل تشکیل شده، کربن و زیرکونیای تشکیل شده در مرحله پیرولیز به‌طور یکنواخت اطراف یکدیگر قرار می‌گیرند. این امر سبب تسهیل نفوذ کربن به درون ساختار زیرکونیا شده که به دنبال آن واکنش احیاء با سرعت بیش‌تری انجام می‌شود. بنابراین با کاهش مدت زمان واکنش، زمان تماس واکنش دهنده‌ها با گرمای واکنش کم‌تر شده که نتیجه آن کاهش اندازه بلورهای تشکیل شده می‌باشد.

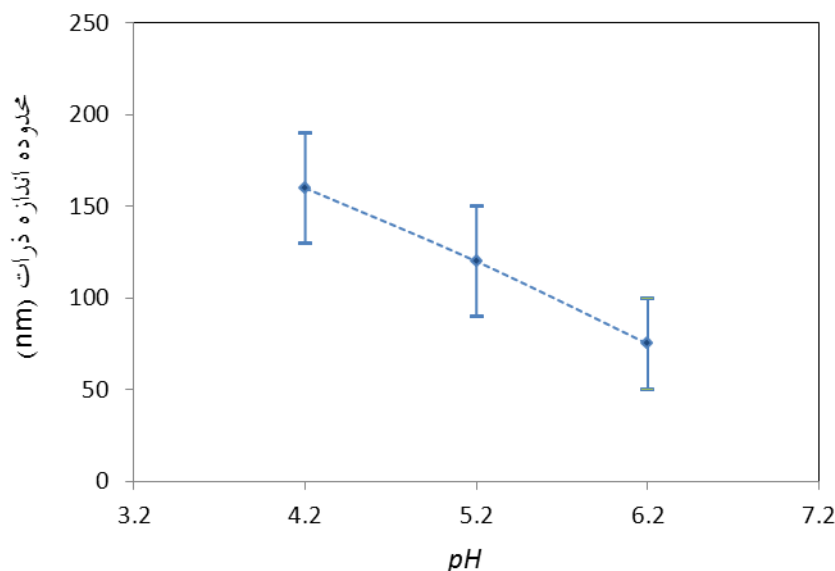
شکل ۵ تصویر SEM پودرهای سنتز شده و شکل ۶ نیز نمودار محدوده اندازه ذرات پودرهای فوق بر اساس pH را

کمک کند، می‌تواند مانع از رشد ذرات بیشتر ZrC نیز شود. این فرآیند تا زمان واکنش کربن موجود با زیرکونیا باقی مانده ادامه می‌یابد. از این‌رو افزایش pH می‌تواند به کوچک‌تر شدن اندازه ذرات تهیه شده کمک کند. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهد، اکثر ذرات تقریباً کروی شکل هستند و این مطلب حاکی از آن است که تغییرات pH تاثیر چندانی بر مورفولوژی ذرات نداشته است.

شیمیایی ذرات کربن، همچون پوسته‌ای اطراف ذرات زیرکونیا قرار می‌گیرد. این در حالی است که ذرات کربن هنگام تشکیل ZrC در مرز دانه‌های ZrC نیز قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر، ذرات کربن این توانایی را دارند که همچون سدی محکم مانع از اتصال ذرات ZrC طی فرآیند تولید شوند. بنابراین، توزیع ذرات کربن اهمیت قابل توجهی دارد. با افزایش pH و در نتیجه افزایش همگنی ژل، ذرات کربن با یکنواختی بیشتری توزیع می‌شوند. نتیجه این امر علاوه بر آن‌که می‌تواند به نفوذ بهتر کربن به ساختار زیرکونیا



شکل ۵- تصویر SEM پودرهای سنتز شده در الف) $pH=3/2$ ب) $pH=4/2$ ج) $pH=5/2$ د) $pH=6/2$



شکل ۶- محدوده اندازه ذرات تهیه شده بر اساس pH

نتیجه گیری

طرفی شدت پیک‌های مرتبط با ZrC نیز افزایش یافته که این تبلور بهتر ترکیب را نشان می‌دهد. تحقیق فوق نشان داد که افزایش pH و به دنبال آن همگنی و یکنواختی بیش‌تر ژل، در کاهش اندازه ذرات پودرهای تهیه شده موثر است. نتایج حاصل از SEM نشان داد، پودر تهیه شده در بالاترین مقدار pH دارای ریزترین اندازه ذرات با محدوده کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. هم‌چنین توسط تصاویر فوق مشخص شد، تغییرات pH تاثیر چندانی بر مورفولوژی ذرات ندارد و اکثر ذرات تقریباً کروی شکل هستند.

با استفاده از روش سل - ژل نانو ذره کاربید زیرکونیم سنتز شد. به دلیل آن که کربن و زیرکونیای تهیه شده به روش سل - ژل علاوه بر اندازه ذرات کوچک (در حد نانومتر) از یکنواختی بالایی نیز برخوردارند، دمای واکنش احیاء کربوترمال توسط این روش به مراتب پایین‌تر از دمای واکنش احیاء کربوترمال بین مواد اولیه حالت جامد می‌باشد. هم‌چنین مشخص شد با افزایش pH، ترکیب از خلوص بیش‌تری برخوردار می‌شود چرا که با افزایش pH مطابق با الگوی XRD از شدت فازهای زیرکونیا کاسته شده به نحوی که در بالاترین مقدار pH اثری از فاز فوق دیده نمی‌شود. از

References:

- 1-A. Arya and E.A. Carter, Structure, bonding, and adhesion at the ZrC (100) / Fe (110) interface from first principles, Surface Science, vol.560, Issue 1, pp.103-120, 2004.
- 2- E. K. Storms, The refractory carbides, Academic Press, New York, 1971.
- 3- M. M. Opeka, I. G. Talmy, E.J. Wuchina, J. A. Zaykoxi and S. J. Causey, Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and zirconium

Compounds, Journal of the European ceramic Society, Issue 13-14, pp. 2405-2414, 1999.

4- H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publication, New Jersey, 1996.

5- K. Minato, T. Ogwa, K. Sawa, and K. Sawa, Irradiation Experiment on ZrC-Coated Fuel Particle for High Temperature

- gas-Coated Reactors, Nuclear Technology, Vol. 130, Issue 3, pp. 272-281, 2000.
- 6- X. Shen, K. li and F. Deng, The Effect of Zirconium Carbide on Ablation of carbon/carbon Composites under an Oxyacetylene Flame, Corrosion Science, Vol. 53, Issue 1, pp. 105-112, 2011.
- 7- C. Chen, and C. Puliu, Characterization of Sputtered nano Crystalline Zirconium Carbide as a Diffusion Barrier for Cu Metallization, Journal of Electronic Materials, Vol. 34, Issue 11, pp. 1408- 1413, 2005.
- 8- X. Zheng, L. Liu, and H. Zhang, Properties of Zr-ZrC Gradient Films on TiNi by the Technique Combined with PECVD, Surface and Coating Technology, Vol. 202, Issue 13, pp. 3011-3016, 2008.
- 9- J. Li, Z. Fu, W. M. Wang, H. Wang and K. Niihara, Preparation of ZrC by Self Propagating High Temperature Synthesis, Ceramics International, Vol. 36, Issue 5, pp. 1681-1686, 2010.
- 10- Q. Lin, L. Zhang, L. Cheng and Y. Wang, Morphologies and growth mechanisms of zirconium carbide films by chemical vapor deposition, Journal of Coating Technology and Research, Vol. 6, Issue 2, pp. 269-273, 2009.
- 11- G. Vasudevamurthy, T. Knight and E. Roberts, Laboratory production of zirconium carbide compacts for use in inert matrix fuels, Journal of Nuclear Materials, Vol. 374, Issue 1 pp. 241-247, 2008.
- 12- J. Dong, W. Shen, X. Liu, X.Hu, B. Zhang, F. Kang, J. Gu, D. Li and N. Chen, A new method synthesizing the encapsulated ZrC with graphitic layers, Materials Research Bulletin, Vol. 36, Issue 5-6, 933-938, 2001.
- 13- L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, New York, Academic press, 1971.
- 14- X.Y. Tao, W.F. Qiu, H.Li, and T. Zhao, One pot synthesis of a soluble polymer for zirconium carbide, Chinese Chemical Letters, Vol. 21, Issue 5, pp. 620-623, 2010.
- 15- I. Hasegawa, Y. Fukuda and M. Kajiwara, Inorganic-organic hybrid route to synthesis of ZrC and Si-Zr-C fibers, Ceramics International, Vol. 25, Issue 6, pp. 523-527, 1999.
- 16- M. M. Lopez Guerrero, A. G. Torres, E. V. Alonso, M.T. Cordero and J.M. Pavon, Quantitative determination of ZrC in new ceramic materials by Fourier transforms infrared spectroscopy, Ceramics International, Vol.37, Issue 2, pp. 607-613, 2011.
- 17- C. J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990.
- ۱۸- ا. حیدری، م. جعفری و ع. صفارتلوری، "سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسیدروی با سطح ویژه بالا نشانده شده در زمینه سیلیکا- آلومینا به روش سل-ژل" مجله مواد نوین/جلد ۴/ شماره ۱/ پاییز ۱۳۹۲.
- 19- M. D. Sacks, C. A. Wang, Z. Yang and A. Jain, Carbothermal reduction synthesis of nano crystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors, Journal of Materials Science, Vol. 39, Issue 19, pp. 6057-6066, 2004.
- 20- Y. Yan, Z. Huang, X. Liu and D. Jiang, Carbothermal synthesis of ultrafine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method, Journal of

Sol-Gel Science and Technology, Vol. 44, Issue 1, pp. 81-85, 2007.

21- M. Dolle, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone and G. Baldinozzi, Synthesis of nano sized zirconium carbide by a sol-gel route, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, Issue 4, pp. 2061-2067, 2007.

22- J. Xie, Z. Fu, Y. Wang, S. W. Lee and K. Niihara, Synthesis of nano sized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, Issue 1, pp.13-17, 2014.

23- B. D. Culity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, 1997.

