

# تأثیر اندازه ذرات مواد اولیه بر سنتز نانو زیر کونات کلسیم به روش نمک مذاب

رحمان فضلی<sup>۱\*</sup>، مهدی فضلی<sup>۲</sup>، فرهاد گلستانی فرد<sup>۳</sup>، علیرضا میرحبیبی<sup>۴</sup>

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 زیر کونات کلسیم با استفاده از روش نمک مذاب، با موفقیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد سنتز شد و تأثیر اندازه ذرات مواد اولیه بر روی تشکیل زیر کونات کلسیم بررسی شد. کربنات سدیم، کلرید کلسیم، نانو زیر کونیا و میکرو زیر کونیا 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 زیر کونیا و تشکیل زیر کونات کلسیم فراهم کرد. نتایج نشان دادند که زیر کونات کلسیم، هم در نمونه‌های حاوی نانو زیر کونیا و هم در نمونه‌های حاوی میکرو زیر کونیا از حدود دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد شروع به تشکیل کرد و پس از آن با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، مقادیر زیر کونات کلسیم در مخلوط پودری حاصل، افزایش یافته و مقادیر کربنات کلسیم و زیر کونیا، به طور چشمگیری کاهش یافتند. پس از شستشوی مخلوط حاصل با آب مقطر داغ، نمونه‌های حاوی نانو و میکرو زیر کونیا که به ترتیب در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت سنتز شده بودند، تکفاز زیر کونات کلسیم شدند که اندازه ذراتشان به ترتیب ۹۰-۷۰ نانومتر و ۴۵۰-۴۰۰ نانومتر بود. علاوه بر این، ذرات زیر کونات کلسیم سنتز شده، اندازه ذره و مورفولوژی زیر کونیای اولیه را به خود گرفتند که نشان از حاکم بودن یک مکانیزم الگودار در تشکیل زیر کونات کلسیم به روش نمک مذاب داشت.

**واژه‌های کلیدی:** روش نمک مذاب، زیر کونات کلسیم، مکانیزم رشد الگودار

## ۱- مقدمه

پراکندگی پایین، یک ماده اولیه بسیار مهم برای دیرگدازها و سرامیک‌های پیشرفته است. روش‌های متعددی برای سنتز این ماده وجود دارد. زیر کونات کلسیم معمولاً از طریق یک

زیر کونات کلسیم به علت خواص حرارتی و الکتریکی مطلوبش مثل دمای ذوب بالا (۲۳۴۰°C)، ثابت دی الکتریک بالا و فاکتور

نانو زیر کونیا بر ریزساختار و دمای سنتز، عملیات حرارتی با حضور زیر کونیای میکرونی (ساب میکرون) نیز انجام شده است. هم چنین مکانیزم سنتز نیز بررسی شده است.

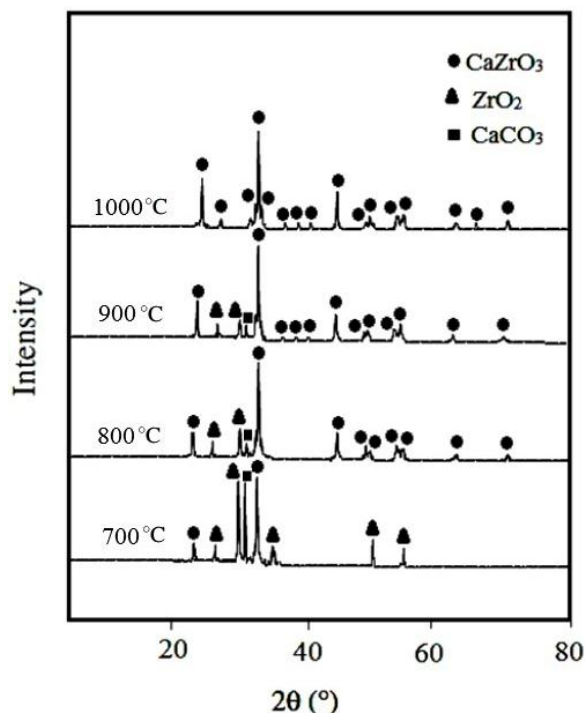
## ۲- مواد و روش تحقیق

کربنات سدیم (خلوص بالای ۹۹/۵٪، متوسط اندازه دانه ۱ میلی متر)، کلرید کلسیم (خلوص بالای ۹۹/۵٪، متوسط اندازه دانه ۴ میلی متر)، نانو زیر کونیا (خلوص ۹۹٪، متوسط اندازه دانه ۷۰ نانومتر) و میکرو زیر کونیا (خلوص ۹۹٪، متوسط اندازه دانه ۳۰۰ نانومتر) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا کربنات سدیم و کلرید کلسیم در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت گرم شدند تا کاملاً خشک شوند. نانو زیر کونیا نیز که آگلومره شده است، در آب مقطر که pH آن با استفاده از اسید کلریدریک به ۴ رسانده شده است، پراکنده سازی می شود. برای شکسته شدن بیشتر آگلومره ها، محلول به مدت ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک قرار گرفت.

پس از آن که نانو زیر کونیا کاملاً پراکنده سازی شد، کربنات سدیم و کلرید کلسیم که توسط یک هاون، کاملاً مخلوط و همگن شده اند، به نانو زیر کونیای پراکنده سازی شده اضافه گردیده و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت هم زده شد تا به حداکثر همگنی برسد. نسبت مولی مخلوط برابر  $1/2 : 1 : 1$   $\text{ZrO}_2 : \text{CaCl}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3$  است. سپس آب محلول حاصل در خشک کن تبخیر شد. آگلومره های پودر حاصل که مخلوطی کاملاً همگن از مواد اولیه است، در هاون ریخته شده و مخلوط شد تا کاملاً بشکنند. سپس از یک الک با مش ۳۲۵ (۴۵ میکرون) عبور داده شد. برای آماده سازی مخلوط حاوی میکرو زیر کونیا از اختلاط خشک استفاده گردید. برای این منظور، مواد اولیه با نسبت مولی قبلی، در یک هاون ریخته شده و کاملاً 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

واکنش دما بالای جامد - جامد ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) بین پودرهای CaO (یا  $\text{CaCO}_3$ ) و زیر کونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) (که به روش سنتی اختلاط اکسیدی مشهور است)، سنتز می شود. چون واکنش ها عموماً توسط مکانیزم های کند نفوذ کنترل می شوند، برای کامل شدن واکنش ها 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]. روش های دیگری مثل سنتز شیمیایی تر، روش احتراقی و روش آلیاژسازی مکانوشیمیایی نیز برای سنتز این ماده گزارش شده است. تقریباً تمام روش های بالا از عیب دمابالا بودن رنج می برند و برای انجام این روش ها، به دما و انرژی گرمایی بالایی نیاز است که از نظر اقتصادی چندان مقرون به صرفه به نظر نمی رسد. علاوه بر این، زمان زیادی هم برای این روش ها مورد نیاز است. بنابراین باید دنبال روش هایی بود که دما و زمان سنتز را کاهش دهند [۲]. در کنار روش های بالا، یک روش سنتز دما پایین، یعنی روش نمک مذاب، برای سنتز این ماده مطرح است. اگرچه این روش فعلاً بیشتر برای سنتز الکتروسرامیک های با دمای ذوب پایین استفاده می شود، اما روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب می کند. چرا که اخیراً ترکیبات اکسیدی با دمای ذوب بالا، مثل اسپینل آلومینات منیزیم و زیر کونات کلسیم نیز با این روش سنتز شده اند. در این روش چون از یک واسط فعال (نمک مذاب) استفاده می شود، واکنش ها سریع تر بوده و لذا سنتز در دمایی پایین تر و زمانی کوتاه تر انجام می شوند [۳]. شاید تنهاترین و مهمترین تحقیقی که روی سنتز زیر کونات کلسیم به روش نمک مذاب انجام گرفته است، کار زوشولی و ژنگ [۳] باشد که موفق شدند زیر کونات کلسیم را با استفاده از کربنات سدیم، کلرید کلسیم و زیر کونیا، سنتز کنند و در  $1100^{\circ}\text{C}$ ، به تک فاز زیر کونات کلسیم با متوسط اندازه ذرات ۷۰۰ نانومتر دست یابند. در تحقیق حاضر، زیر کونات کلسیم از طریق حرارت دادن مخلوط کربنات سدیم، کلرید کلسیم و زیر کونیا سنتز شده است. برای بررسی تأثیر استفاده از

تیزتر شدن پیک‌ها، تأیید می‌شود. هم‌چنین در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۹۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش الیه 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 نسبتاً "پهن‌تر می‌شوند. شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های حاوی میکرو زیرکونیا که در دماهای مختلف سنتز شده‌اند، نشان می‌دهد.



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

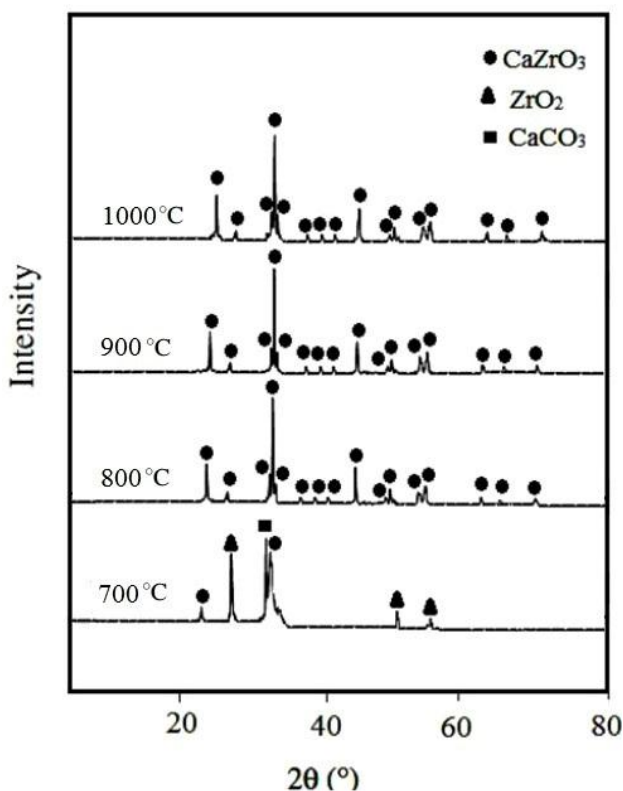
با توجه به شکل مشاهده می‌شود که دمای بهینه برای مخلوط حاوی میکرو زیرکونیا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است که تک فاز زیرکونات کلسیم حاصل شده است و فازهای دیگر مثل کربنات کلسیم و زیرکونیا حذف شده‌اند و به اصطلاح سنتز کامل شده است. هم‌چنین با افزایش دما از ۷۰۰ درجه تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، شدت پیک‌ها افزایش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

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

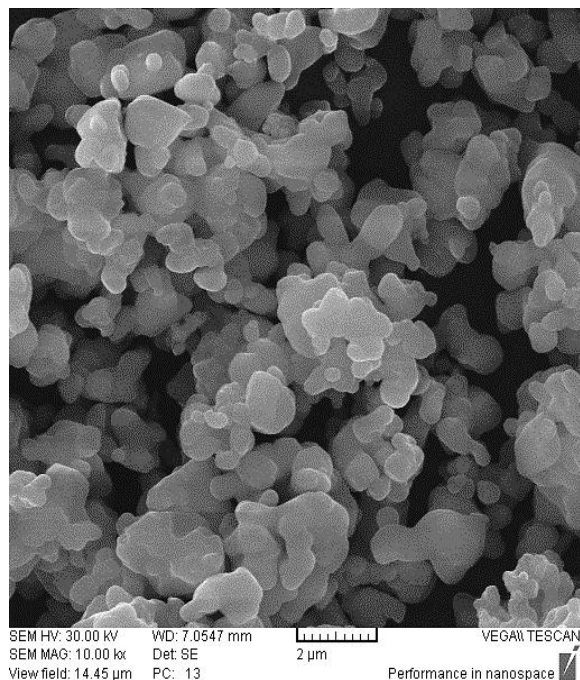
#### ۳-۱- تعیین دمای بهینه

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  $800^\circ\text{C}$  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



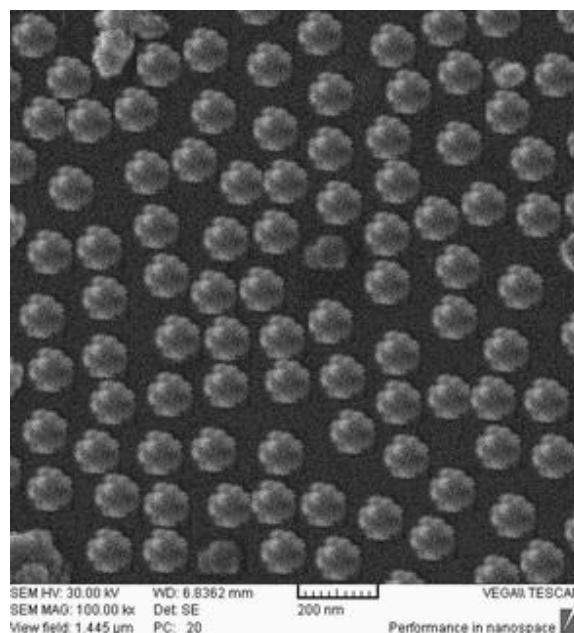
شکل (۴): تصویر تهیه شده توسط TEM از نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در ۸۰۰°C سنتز شده اند.

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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> باشد.

مثل کربنات کلسیم و زیرکونیا حذف می‌شوند. لذا افزایش دما عاملی بسیار مهم و مؤثر در کامل تر 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.

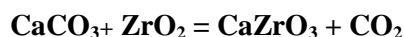


شکل (۳): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه‌های حاوی نانو زیرکونیا که در ۸۰۰°C سنتز شده اند.

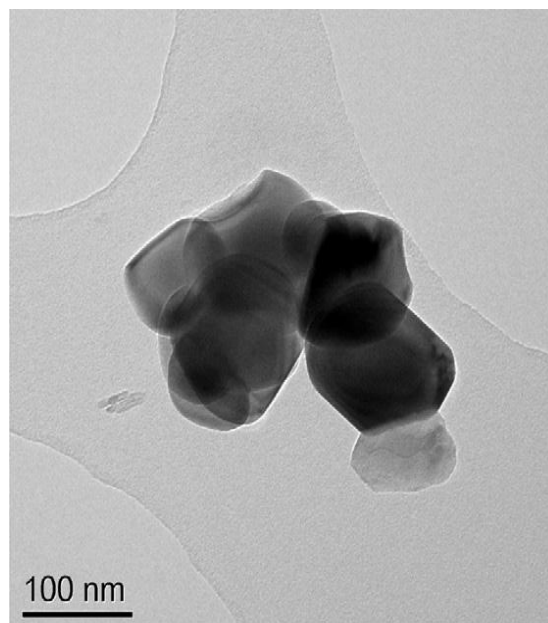
با توجه به این شکل دیده می‌شود که در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه حاوی نانو زیرکونیا، سنتز تقریباً کامل شده است و تک فاز زیرکونات کلسیم به دست آمده است و فازهای دیگر مثل نانو زیرکونیا یا کربنات کلسیم یا وجود ندارند و یا بسیار اندک می‌باشند. لذا مطابق نتایج قبلی، دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه 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 نانو سائز قرار دارد. این نتایج با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری این نمونه‌ها نیز تأیید می‌شود (شکل ۴).

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 فاز  $Na_2CO_3 - NaCl$ ، دمای ذوب این نمک یوتکتیک برابر  $632^\circ C$  است. در حالی که دمای ذوب دو نمک NaCl و  $Na_2CO_3$  به ترتیب برابر  $801^\circ C$  و  $858^\circ C$  می‌باشد. هم‌چنین دمای لیکوئیدوس این نمک یوتکتیک برابر  $780^\circ C$  است [۵] که در این دما نمک یوتکتیک کاملاً 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  $600^\circ C$  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  $632^\circ C$  که دمای ذوب یوتکتیک  $NaCl - Na_2CO_3$  است، این نمک یوتکتیک تشکیل می‌شود. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که واکنش ۲ در دمایی حدود  $670^\circ C$  شروع می‌شود. لذا با رسیدن به این دما، این واکنش انجام شده و مقداری زیرکونات کلسیم حاصل می‌شود.

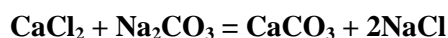


$$\Delta G^0 = 193400 - 289T \quad (2)$$



شکل (۵): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه‌های حاوی میکرو زیرکونیا که در  $1000^\circ C$  سنتز شده‌اند.

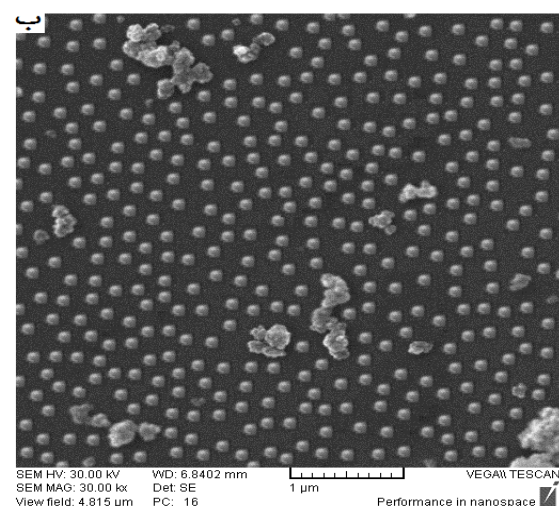
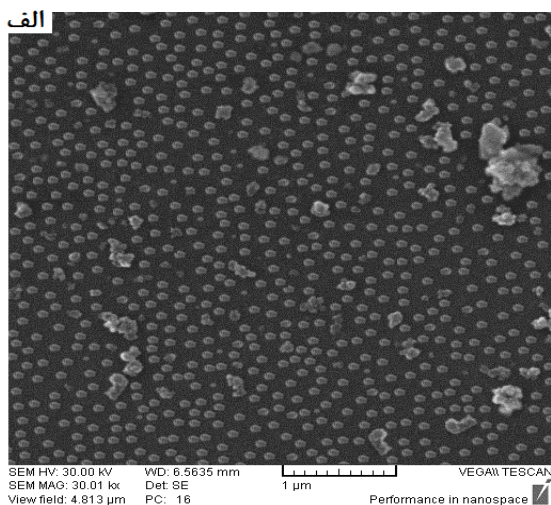
اما به دلیل پایین بودن دمای ذوب نمک یوتکتیک نسبت به نمک‌های غیر یوتکتیک، نمک مورد استفاده، نمک یوتکتیک انتخاب می‌شود. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، کربنات سدیم، کلرید کلسیم و زیرکونیاست که با هم به نسبت معین مخلوط شده و در کوره قرار داده می‌شود. با شروع گرمایش مخلوط، اولین واکنشی که انجام می‌پذیرد،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



$$\Delta G^0 = -118123 + 198T \quad (1)$$

توجیه انجام این واکنش این است که طبق بررسی‌های ترمودینامیکی،  $\Delta G^0$  این واکنش در دماهای بین  $600 - 25^\circ C$  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

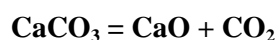
واکنش گره‌های حل شده، سنتز خواهد شد (مکانیزم انحلال-رسوب). در این حالت مورفولوژی دانه‌های فاز محلول با مورفولوژی واکنش گره‌ها متفاوت خواهد بود. از طرف دیگر، اگر حلالیت یکی از واکنش گره‌ها در نمک خیلی بیشتر از واکنش گر دیگر باشد، ابتدا واکنش گر با حلالیت بیشتر، در نمک حل شده و سپس به سطح واکنش گر با حلالیت 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 واکنشگر با حلالیت کمتر است (مکانیزم رشد الگودار) [۶].



شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط SEM از (الف) نانو زیرکونیا (ب)

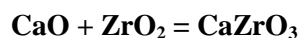
زیرکونات کلسیم سنتز شده

نمک یوتکتیک که در این دما به صورت نیمه مذاب درآمده است، با ایجاد بستری مذاب، سبب سریع تر شدن واکنش مذکور می‌شود. طبق شکل (۱)، در اولین دمایی که سنتز انجام شد ( $700^{\circ}\text{C}$ )، 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  $780^{\circ}\text{C}$  که دمای لیکوئیدوس نمک یوتکتیک بین  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  است، این نمک کاملاً 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  $910^{\circ}\text{C}$  که دمای تجزیه کربنات کلسیم است، طبق واکنش ۳ در اثر تجزیه کربنات کلسیم، گاز  $\text{CO}_2$  و  $\text{CaO}$  تولید می‌شوند.



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

واکنش ۴ در دمایی حدود  $670^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود. لذا از دمای  $910^{\circ}\text{C}$  به بعد،  $\text{CaO}$  وارد واکنش شده و تولید زیرکونات کلسیم می‌کند.



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

بنابراین، تا دمای  $910^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، مسئولیت واکنش با زیرکونیا و تولید زیرکونات کلسیم بر عهده  $\text{CaCO}_3$  بوده و از این دما به بعد این مسئولیت بر عهده  $\text{CaO}$  خواهد بود. حلالیت واکنش گره‌ها 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

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.

### ۵- 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. Rodri'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.

طبق مراجع [۷]،  $\text{CaO}$  و  $\text{CaCO}_3$  هر دو در نمک‌های مذاب کلریدی حل می‌شوند. میزان حلالیت آن‌ها در نمک مذابی که پایه  $\text{NaCl}$  دارد (مانند نمک یوتکتیک  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ )، در دمای  $700-1000^\circ\text{C}$ ، در حدود  $10^{-3}$  (نسبت وزنی) است که حدود هزار برابر بالاتر از حلالیت  $\text{ZrO}_2$  (حدود  $10^{-6}$ ) است. بنابراین، در حین فرآیند سنتز،  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$  در نمک مذاب به مقدار خیلی بیشتری حل شده و با "الگوی  $\text{ZrO}_2$ " که خیلی کمتر حل می‌شود، واکنش می‌دهد تا زیرکونات کلسیم درجا تشکیل شود. هم‌چنین طبق شکل (۶) مورفولوژی و اندازه دانه‌های  $\text{CaZrO}_3$  سنتز شده، مشابه دانه‌های  $\text{ZrO}_2$  اولیه است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که در تحقیق حاضر، سنتز با مکانیزم رشد الگودار انجام گرفته است.

### ۴- 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  $800^\circ\text{C}$  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  $1000^\circ\text{C}$  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