

## سنتز نانو پودر کاربید زیرکونیوم به روش خود پیش‌رونده دما بالا

رضا تجلی<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>، حسین عبدی‌زاده<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۳- دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۳/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۲/۳۰)

**چکیده** - در این پژوهش سنتز نانو ذرات ZrC به روش سنتز خود پیش‌رونده دما بالا<sup>۱</sup> از مخلوط پودری  $\text{ZrO}_2$ ، C، Mg و رقیق کننده NaF یا NaCl بررسی شد. تاثیر مقادیر مختلف مواد اولیه، زمان آسیاب کاری، ترکیب رقیق کننده مورد استفاده و هم‌چنین اسیدشویی بر سنتز ZrC بررسی شد. تحلیل پراش اشعه ایکس<sup>۲</sup> نشان داد که مقدار بهینه منیزیم و فلورید سدیم برای سنتز ZrC به ترتیب برابر با ۲/۸ مول و ۲ مول است. آسیاب کاری به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه باعث کاهش فاصله نفوذی میان مواد اولیه و افزایش پیشرفت واکنش احتراقی شد. تحلیل‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> نشان دادند که رقیق کننده NaF نسبت به NaCl باعث کاهش بیش‌تری در اندازه ذرات ZrC و افزایش پیشرفت واکنش احتراقی می‌شود. نمونه‌های سنتز شده به منظور حذف ناخالصی MgO توسط 37% HCl و به منظور حذف NaF یا NaCl با آب مقطر شستشو داده شدند. مقادیر اندازه ذرات ZrC نمونه‌های مختلف در محدوده ۹۰-۵۰ نانومتر قرار گرفت.

واژگان کلیدی: سنتز خود پیش‌رونده دما بالا، کاربید زیرکونیوم، نانو پودر، رقیق کننده

## Synthesis of Nano Powder Zirconium Carbide (ZrC) Using Self-Propagating High Temperature

R. Tajalli<sup>1\*</sup>, H. Baharvande<sup>2</sup>, H. Abdizadeh<sup>3</sup>

1- Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran

2- School of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

3- Department of Materials and Metallurgical Engineering, Tehran University, Tehran

**Abstract:** In this research, ZrC nano particles were synthesized by self-propagating high temperature (SHS) using the mixed powder of  $\text{ZrO}_2$ -C-Mg and NaF or NaCl diluent. The effect of different proportions of raw materials, milling time, composition

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: tajalli\_reza@yahoo.com

of the diluent and also pickling on the synthesis of ZrC was investigated. Optimal amounts of magnesium and sodium fluoride for the synthesis of ZrC were 2.8 and 2 mol, respectively. Milling process of 120 minutes decreased the diffusion gap of raw material and increased the combustion reaction progress. XRD and SEM analysis showed that the NaF diluent more than NaCl caused a reduction in the size of the particles of ZrC and increased the progress of the combustion reaction. Synthesized samples were subjected to pickling in order to remove impurities of MgO by 37% HCl, and distilled water was used to wash off NaF and NaCl residues. ZrC particle size of different samples were in the range of 50-90 nm.

**Keywords:** Self-propagation high temperature synthesis, Zirconium carbide, Nano powder, Milling.

## ۲- مقدمه

کاربید زیرکونیوم (ZrC) دارای خواصی منحصر به فرد مانند نقطه ذوب بالا ( $3550^{\circ}\text{C}$ )، سختی زیاد (۲۵Gpa)، مدول یانگ بالا (۴۲۰Gpa)، چگالی کم نسبت به سایر کاربیدها، مقاومت به سایش و خوردگی زیاد، هدایت الکتریکی و گرمایی مناسب است [۱]. این ترکیب دارای کاربردهای زیادی مانند استفاده از آن در ساخت قطعات مقاوم به سایش، ساخت ابزارهای برشی و جاذب نوترون در رآکتورهای هسته‌ای است [۲]. امروزه از روش‌های مختلفی نظیر آلیاژسازی مکانیکی، احیای کربوترمیک، سنتز خود پیش رونده دما بالا و سل-ژل برای سنتز ZrC استفاده می‌شود [۳-۶]. سنتز به روش خود پیش‌رونده (SHS) دارای مزایای زیادی مانند زمان کوتاه برای انجام واکنش (چند ثانیه تا چند دقیقه)، نیاز به فناوری و تجهیزات ساده، مصرف کم انرژی و هزینه پایین کل فرایند است [۷]. از ویژگیهای بارز فرایند سنتز احتراقی، گرمای شدید تولیدی ناشی از انجام واکنش شیمیایی است. بخش عمده این گرما انرژی فعال‌سازی لازم برای ادامه واکنش به صورت خودکفا را تامین می‌نماید و باعث گرم شدن سیستم تا دمای احتراق می‌شود. در اکثر موارد برای رساندن واکنشگرها به دمای اشتعال، از روش‌هایی نظیر تشعشعات گرمایی یک سیم ملتهب (المان گرمایی)، استفاده از تشعشعات میکروویو، انرژی اشعه لیزر، ایجاد شعله و قرار دادن نمونه در کوره‌های الکتریکی استفاده می‌شود [۸]. در گذشته سنتز ZrC به روش SHS مورد مطالعه قرار گرفته است. فو و همکارانش [۹] سنتز ZrC را با استفاده از مواد اولیه  $\text{ZrO}_2$ ، C و Mg انجام دادند و اثرات اضافه کردن منیزیم بر روی سنتز ZrC به روش SHS را بررسی نمودند. نتایج نشان داد

اضافه نمودن ۲۰ درصد وزنی منیزیم علاوه بر مقدار استوکیومتری واکنش موجب کاهش دمای احتراق و در نتیجه کاهش اندازه دانه ZrC می‌شود. هو و همکارانش [۱۰] سنتز ZrC به روش SHS را با استفاده از مواد اولیه Zr، Fe، C انجام دادند. نتایج نشان داد اندازه ذرات ZrC از ۱۰ میکرومتر به حدود چند نانومتر با تغییر مقدار Fe از صفر در صد وزنی به ۳۰ درصد وزنی کاهش پیدا کرده بود. سانگ<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۱] سنتز ZrC به روش SHS را با استفاده از مواد اولیه Zr، Al، C و انجام دادند. نتایج آنها نشان داد اندازه ذرات ZrC از ۸ میکرومتر به ۵۰ نانومتر با تغییر مقدار Al از صفر درصد وزنی به ۴۰ درصد وزنی کاهش پیدا کرده است. در این پژوهش برای اولین بار سنتز ZrC به روش SHS با استفاده از مواد اولیه  $\text{ZrO}_2$ ، C، Mg و رقیق کننده (NaF یا NaCl) و همچنین تاثیر رقیق کننده بر روی سنتز ZrC بررسی شد و مناسب‌ترین نتیجه با تغییر نسبت استوکیومتری مواد اولیه و مدت زمان آسیاب کردن به دست آمد.

## ۲- مواد و روش پژوهش

در این پژوهش سنتز نانو ذرات کاربید زیرکونیوم به روش سنتز خود پیش‌رونده دما بالا با استفاده از پودرهای  $\text{ZrO}_2$ ، C و Mg همراه با عوامل رقیق کننده NaF و NaCl انجام شد. در جدول (۱) مشخصات پودرهای اولیه و در شکل (۱) مورفولوژی آن‌ها نشان داده شده است. در روش سنتز خود پیش‌رونده دما بالا پودرهای اولیه بر اساس جدول (۲) و فرمول مول برابر با جرم/جرم مولکولی وزن شدند و درون محفظه‌های آسیاب ریخته شدند. در این پژوهش از آسیاب پر انرژی

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه به کار برده شده در این پژوهش.

| نام پودر         | خلوص % | اندازه ذرات | نام شرکت/کشور |
|------------------|--------|-------------|---------------|
| ZrO <sub>2</sub> | ۹۹     | ۴۵ nm       | JHD / چین     |
| (black) C        | ۹۹     | ۵۰ nm       | JHD / چین     |
| Mg               | ۹۸/۵   | ۵۰ μm       | مرک / آلمان   |
| NaF              | ۹۹     | ۵ μm        | JHD / چین     |
| NaCl             | ۹۹     | ۵ μm        | JHD / چین     |

جدول ۲- شرایط نمونه‌های سنتز شده به روش SHS با مقادیر مختلف مولی.

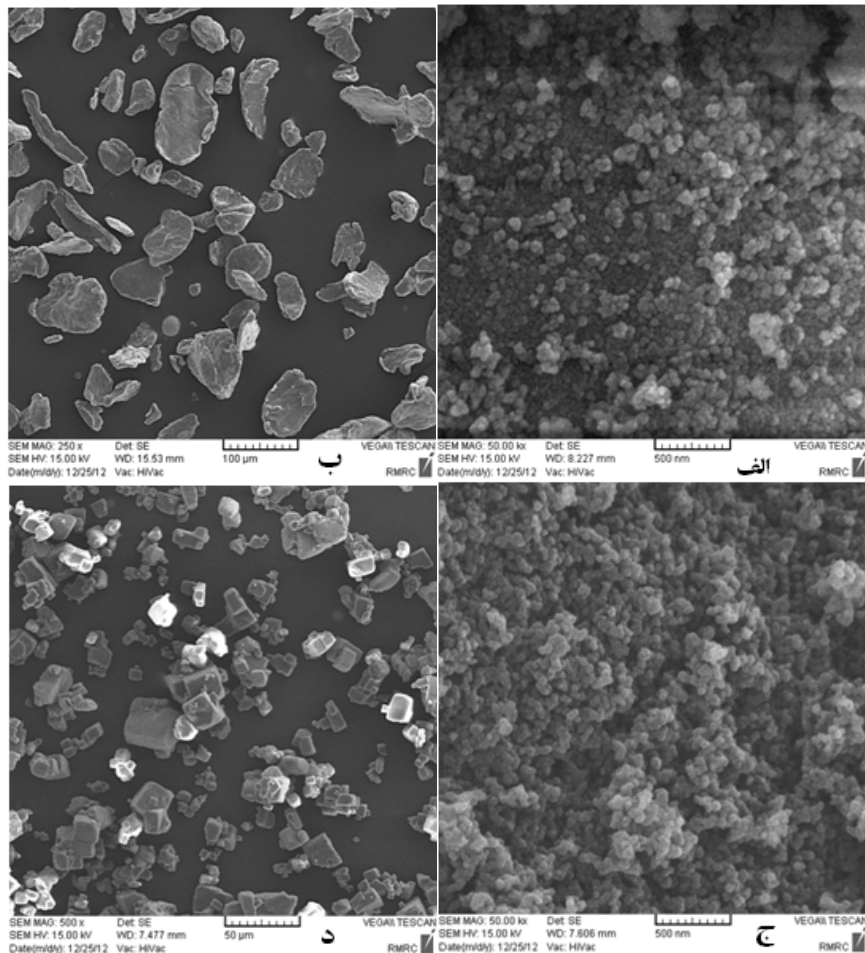
| شماره نمونه | Mg(mol) | NaF(mol) | زمان آسیاب کردن (min) | NaCl(mol) | اسید شویی |
|-------------|---------|----------|-----------------------|-----------|-----------|
| ۱           | ۲       | ۵/۱      | ۳۰                    | -         |           |
| ۲           | ۴/۲     | ۵/۱      | ۳۰                    | -         |           |
| ۳           | ۸/۲     | ۵/۱      | ۳۰                    | -         |           |
| ۴           | ۲/۳     | ۵/۱      | ۳۰                    | -         |           |
| ۵           | ۸/۲     | ۱        | ۳۰                    | -         | *         |
| ۶           | ۸/۲     | ۲        | ۳۰                    | -         | *         |
| ۷           | ۸/۲     | ۲        | ۰                     | -         |           |
| ۸           | ۸/۲     | ۲        | ۶۰                    | -         |           |
| ۹           | ۸/۲     | ۲        | ۱۲۰                   | -         | *         |
| ۱۰          | ۸/۲     | -        | ۱۲۰                   | ۲         | *         |

وارد محفظه و از طرف دیگر خارج شد، به گونه ای که کاملاً جایگزین هوای درون محفظه شود. سپس منفذ خروجی محفظه بسته شد تا گاز آرگون کاملاً محفظه را پر نماید. برای محفظه یک درب شیشه ای پیش بینی شده بود به گونه ای که بتوان شروع فرایند را مشاهده نمود. جریان برق شهری از طریق پیچ بلند فولادی به گرافیت دارای نوک سوزنی شکل منتقل شد و با چرخاندن پیچ فولادی و تماس گرافیت با پودر، اشتعال صورت پذیرفت.

اسید شویی در دمای محیط انجام شد. میزان اسید کلریدریک به قدری تعیین شد که بتواند اکسید منیزیم را کاملاً در خود حل نماید. پودر پس از ریخته شدن به داخل بشر حاوی اسید، در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت و محلول از داخل صافی با سیستمی مکنده عبور داده شد و در نهایت محصول

سیاره‌ای مدل Fritsch P5 با دو محفظه آسیاب کاری از جنس فولاد ابزار پر کروم همراه با گلوله‌های فولادی پر کروم با قطر ۱۲ میلی‌متر استفاده شد. برای محدود نمودن متغیرهای فرایند، نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت آسیاب کاری ثابت و به ترتیب برابر با ۱۸:۱ و ۱۶۰rpm در نظر گرفته شد و آسیاب کردن تحت اتمسفر آرگون انجام شد. پودرهای اولیه پس از آسیاب کاری به مدت زمان‌های مختلف، درون ظرف کاغذی گرافیتی ریخته، در محفظه انجام واکنش SHS قرار داده شد. در این پژوهش از روش ایجاد شعله برای رساندن واکنشگرها به دمای اشتعال، استفاده شد و فرایند SHS توسط سیستم ساخته شده شکل (۲) صورت پذیرفت.

ابتدا پودرهای اولیه درون ظرف گرافیتی در داخل محفظه قرار گرفت، سپس به مدت یک دقیقه گاز آرگون از یک طرف



شکل ۱ - تصاویر SEM پودرهای الف:  $ZrO_2$ ، ب: Mg، ج: C (black) و د: NaF

آماده سازی توسط دستگاه پوشش دهی پراکنشی با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد. هم چنین تحلیل کمی عناصر توسط دستگاه تحلیل سنج شدت انرژی طیف پرتو ایکس<sup>۴</sup> (EDS) انجام پذیرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فازی و ریز ساختاری

نمونه‌ها مطابق جدول (۲) شماره گذاری شدند. واکنش سنتز احتراقی با استفاده از مواد اولیه  $ZrO_2$  و C و Mg به صورت رابطه (۱) است.



بر اساس رابطه (۱) مقادیر مولی  $ZrO_2$ ، C و Mg برای

واکنش که به صورت توده سیاه رنگ و بسیار ترد است، در داخل ظرف کاغذی گرافیتی به طور کامل خرد و جهت شناسایی فاز و ریز ساختار آماده شد. بعد از انجام فرایند SHS و سنتز پودر، محصول به دست آمده حاوی مقادیر مختلفی از فازهای جانبی بود (MgO و NaF یا NaCl) که این فازها توسط فرایند اسید شویی و شستشو با آب مقطر از بین رفتند. در این مرحله از HCl 37% برای اسید شویی استفاده شد. برای شناسایی ترکیب فازی ذرات پودری سنتز شده تحت شرایط مختلف، از دستگاه XRD مدل Philips PW-3710 مجهز به تولید کننده پرتو Cu-Ka و با ولتاژ شتاب دهنده 40 kv استفاده شد. برای بررسی ریز ساختار، اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan استفاده شد. برای وضوح بالاتر تصویر در بزرگ‌نمایی بالا، سطح نمونه‌ها پس از

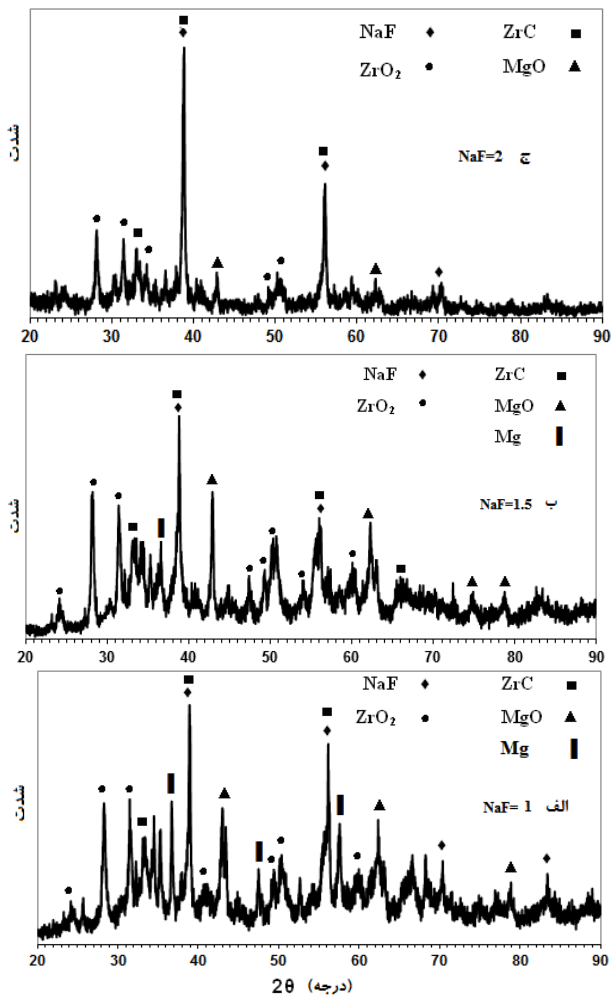


شکل ۲ - تصویر محفظه ساخته شده انجام واکنش خود احتراقی (اشتعال نمونه توسط شعله).

با توجه به معیار مرزانوف واکنش‌هایی را می‌توان به روش خود احتراقی سنتز نمود که دمای آدیاباتیک آن‌ها بیش‌تر از  $1800^\circ\text{C}$  درجه کلون باشد. در نتیجه حداکثر مقدار منیزیم موجود در مخلوط پودری اولیه  $2/4$  مول است. اما با توجه به اضافه نمودن ماده رقیق‌کننده به مخلوط پودری به صورت تجربی مشاهده می‌شود که می‌توان تا  $2/8$  مول منیزیم در مخلوط پودری استفاده نمود.

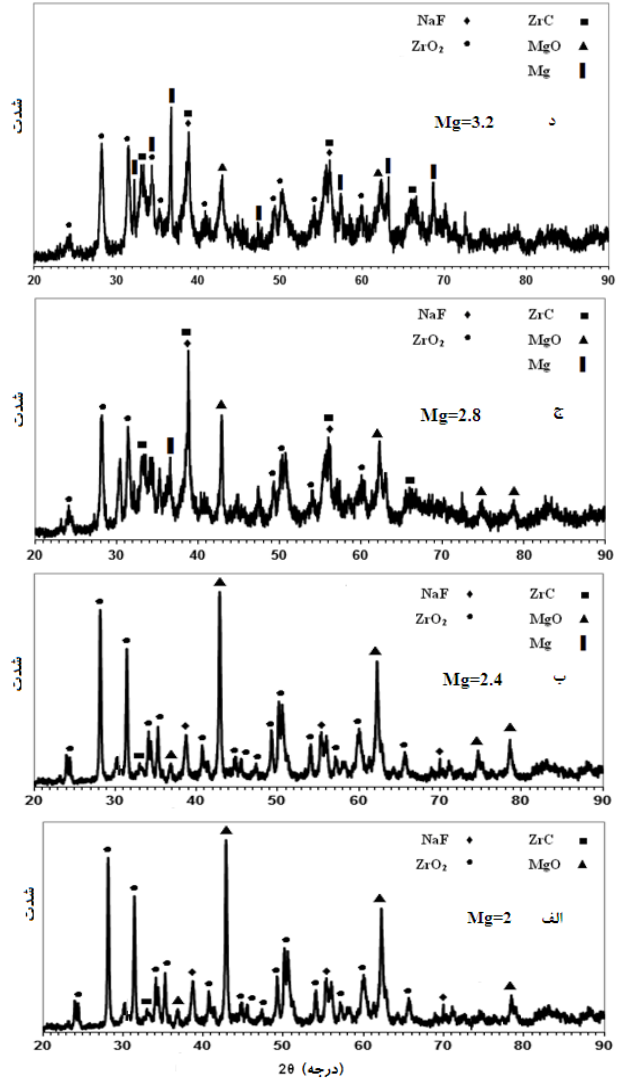
شکل (۴) الگوی پراش پرتو X نمونه‌های ۵، ۳ و ۶ جدول (۲) را نشان می‌دهد. در نمونه (الف) مقدار NaF استفاده شده یک مول است. این مقدار برای انجام کامل واکنش کم است و مقداری منیزیم واکنش نکرده در نمونه وجود دارد که نشان می‌دهد که واکنش به طور کامل انجام نشده است. در نمونه (ب) مقدار NaF استفاده شده  $1/5$  مول است و همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار منیزیم واکنش نکرده، کاهش می‌یابد و  $ZrO_2$  بیش‌تری مصرف و  $ZrC$  بیش‌تری تولید می‌شود. با افزایش مقدار NaF، به ۲ مول همه منیزیم موجود در نمونه مصرف و مقدار کمی  $ZrO_2$ ، باقی مانده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، NaF اثری بر مکانیزم واکنش SHS ندارد

نمونه شماره ۱ تعیین شد و مطابق جدول (۲) افزایش یا کاهش مقادیر مولی Mg و NaF بر روی نمونه‌های دیگر بررسی شد تا مقادیر بهینه مولی واکنش‌دهنده‌ها به دست آید. شکل (۳) الگوی پراش پرتو X نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ جدول (۲) را نشان می‌دهد. در نمونه (الف) مقدار منیزیم ۲ مول است که تمامی منیزیم مصرف و منیزیمی باقی نمانده است. پیک کوچکی از ZrC مشاهده می‌شود و پیک مربوط به  $ZrO_2$  بیش‌ترین شدت را دارد و نشان‌دهنده این است که واکنش به طور کامل انجام نشده است. با افزودن مقدار منیزیم به  $2/4$  مول تغییر محسوسی در شدت پیک ZrC مشاهده نمی‌شود و فقط شدت پیک MgO افزایش پیدا می‌کند. با افزایش مقدار منیزیم به  $2/8$  مول شدت پیک ZrC افزایش می‌یابد و نیز مقدار کمی از منیزیم واکنش نکرده در نمونه دیده می‌شود و با افزایش مقدار منیزیم به  $3/2$  مول پراش بیش‌تری از منیزیم دیده می‌شود که نشان‌دهنده مقدار بیش از اندازه منیزیم است. بنابراین اگرچه در نمونه (ج) پیک منیزیم دیده می‌شود ولی چون مقدار شدت پیک ZrC نسبت به نمونه‌های (الف) و (ب) بیش‌تر است، در نتیجه مناسب‌ترین مقدار برای منیزیم  $2/8$  مول است.



شکل ۴ - الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف مولی NaF الف: ۱، ب: ۱/۵ و ج: ۲.

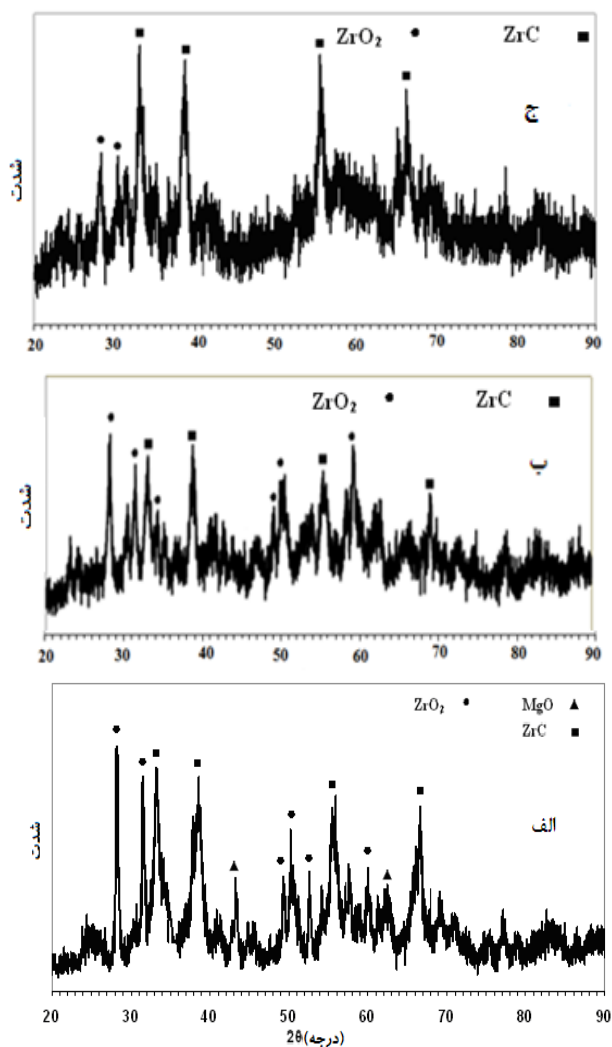
شکل‌های (الف-۵)، (ب-۵) و (ج-۵) به ترتیب الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ۷، ۸ و ۹ جدول (۲) را نشان می‌دهد. نمونه (الف) بدون آسیاب کردن سنتز شده است. مواد اولیه به طور همگن در نمونه پخش نشده‌اند و سنتز SHS به طور کامل انجام نشده است. به همین دلیل تعدادی پیک پراشی از منیزیم در نمونه سنتز شده، مشاهده می‌شود. با افزایش زمان آسیاب کردن به ۶۰ دقیقه پیشرفت واکنش بهبود یافته است و اثری از منیزیم در نمونه سنتز شده مشاهده نمی‌شود. به علاوه در این نمونه نسبت به نمونه (الف) پیک‌های مربوط به ZrC عریض‌تر شده‌اند که نشان می‌دهد ذرات ZrC ریزتر شده‌اند. با افزایش زمان آسیاب‌کاری



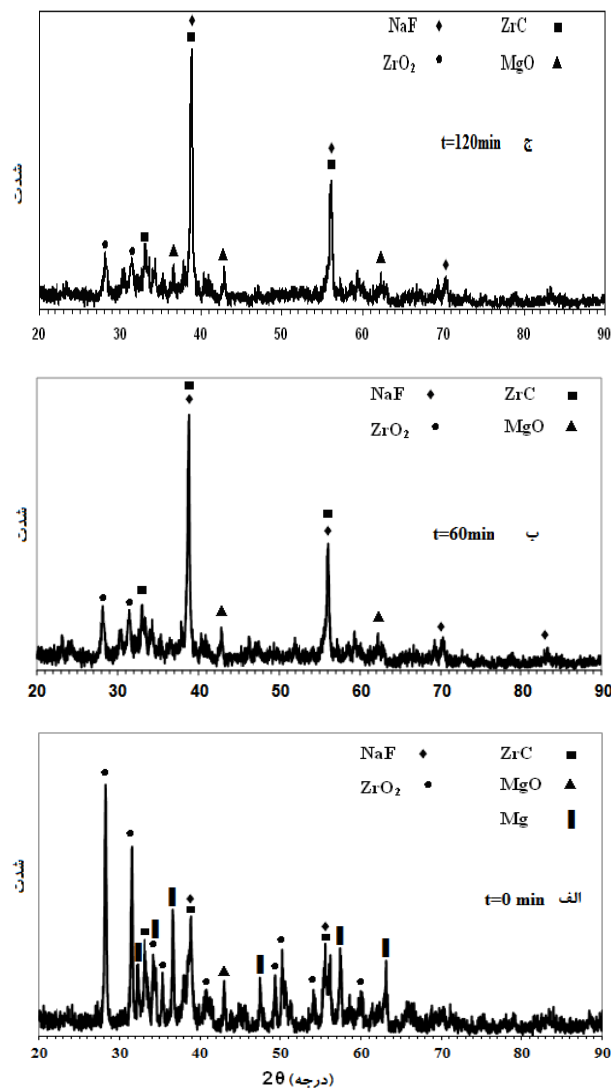
شکل ۳ - الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده با

نسبت‌های مختلف مولی Mg الف: ۲، ب: ۲/۴، ج: ۲/۸ و د: ۳/۲.

و NaF خنثی باقی می‌ماند که با نتایج مطالعات انجام شده در توافق است [۱۲]. نتیجه مهمی که می‌توان از این داده‌ها گرفت آن است که NaF با کاهش دمای آدیباتیک موجب پیشرفت واکنش SHS و همچنین باعث کوچکتر شدن اندازه دانه ZrC تولیدی می‌شود. افزایش زمان آسیاب‌کاری می‌تواند فاصله نفوذی میان ذرات پودر را کاهش دهد. فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودرهای اولیه، انرژی فعال‌سازی برای شروع واکنش را کاهش می‌دهد. در نتیجه، دمای آدیباتیک واکنش کاهش می‌یابد [۱۳]. این پدیده کاملاً از مشاهدات تجربی قابل رویت است.



شکل ۶ - الگوی پراش اشعه X نمونه سنتز شده الف: شماره ۵، ب: شماره ۶ و ج: شماره ۹ جدول (۲) پس از اسید شویی.

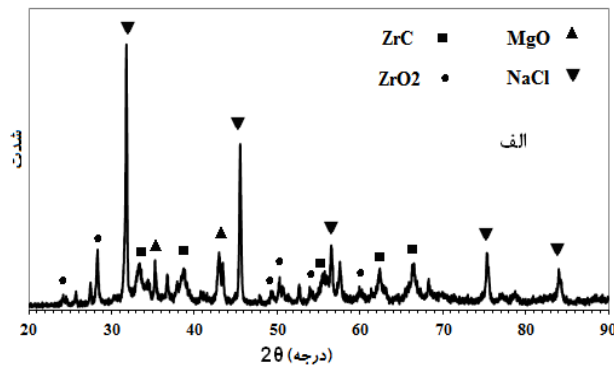
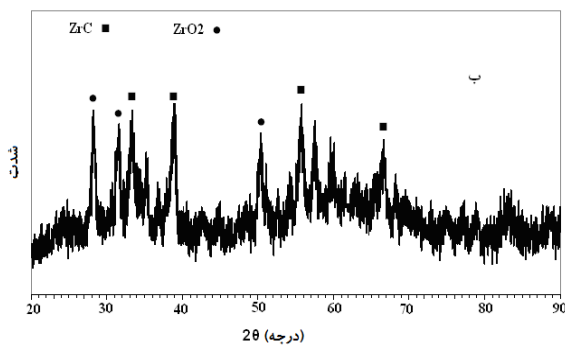


شکل ۵- الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده با مدت زمان مختلف آسیاب کاری الف: ۰، ب: ۶۰ و ج: ۱۲۰ دقیقه.

۶ و ۹ جدول (۲) را پس از اسید شویی نشان می‌دهد. در نمونه شماره ۵، MgO محصور میان ذرات آگلومره شده از بین نرفته است که می‌تواند به علت کافی نبودن مدت زمان آسیاب کاری اولیه باشد. در نمونه شماره ۶، MgO کاملاً از بین رفته است و NaF هم توسط آب مقطر حذف شده است، اما  $ZrO_2$  هم چنان باقی مانده است و محصول به دست آمده کامپوزیتی از  $ZrO_2$ -ZrC است. در نمونه شماره ۹ بعد از اسیدشویی با HCl، نمونه مورد نظر چندین دفعه با آب مقطر شستشو داده شد و ترکیب  $ZrO_2$ -ZrC ۸٪ به دست آمد که با توجه به انرژی

به ۱۲۰ دقیقه تغییر چندانی در پیک‌ها مشاهده نمی‌شود و تنها پیک‌ها کمی عریض‌تر شده‌اند.

پس از انجام عملیات سنتز ترکیبات نامطلوبی مانند MgO و NaF یا NaCl در نمونه‌ها مشاهده می‌شود و با پیدا کردن حلال این ترکیبات می‌توان به محصولی با خلوص بالا دست یافت. برای از بین بردن MgO از ۳۷٪ HCl استفاده شده است و همچنین برای از بین بردن NaCl و NaF از آب مقطر استفاده شد. شکل (۶) الگوی پراش اشعه X نمونه سنتز شده شماره ۵،



شکل ۷- الگوی پراش اشعه x نمونه شماره ۱۰ جدول (۲) الف: قبل اسیدشویی و ب: بعد اسیدشویی.

پوشاند و واکنش احیا می‌تواند ادامه پیدا کند و محصولی با خلوص بالاتر به دست آید [۱۳].

شکل (۸) تصویر SEM و EDS نمونه سنتز شده به روش SHS قبل از اسیدشویی با ترکیب ۲/۸ مول Mg و ۲ مول NaF (نمونه شماره ۹) را نشان می‌دهد. مخلوطی از ذرات ریز ZnC و شاید کمی ZnO (نواحی روشن) که توسط ذرات ورقه‌ای شکل (نواحی تیره) MgO احاطه شده است مشاهده می‌شود. در قسمت A پیک مربوط به ذرات NaF هم مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد این ذرات در زیر ذرات ورقه‌ای شکل MgO پنهان شده‌اند. باید توجه شود که به خاطر طبیعت فرایند SHS، برخی از ذرات به هم چسبیده و انرژی سطحی خود را با کم کردن سطوح کاهش می‌دهند.

شکل (۹) تصویر SEM و EDS نمونه سنتز شده به روش SHS قبل از اسیدشویی با ترکیب ۲/۸ مول Mg و ۲ مول NaCl (نمونه شماره ۱۰) را نشان می‌دهد. فاز شیشه‌ای مربوط به NaCl است که ذرات ZnC در روی آن پراکنده شده است. در قسمت A ناحیه روشن مربوط به ZnC و یا ZnO است و در زیر آن‌ها ذرات MgO و NaCl پراکنده شده‌اند.

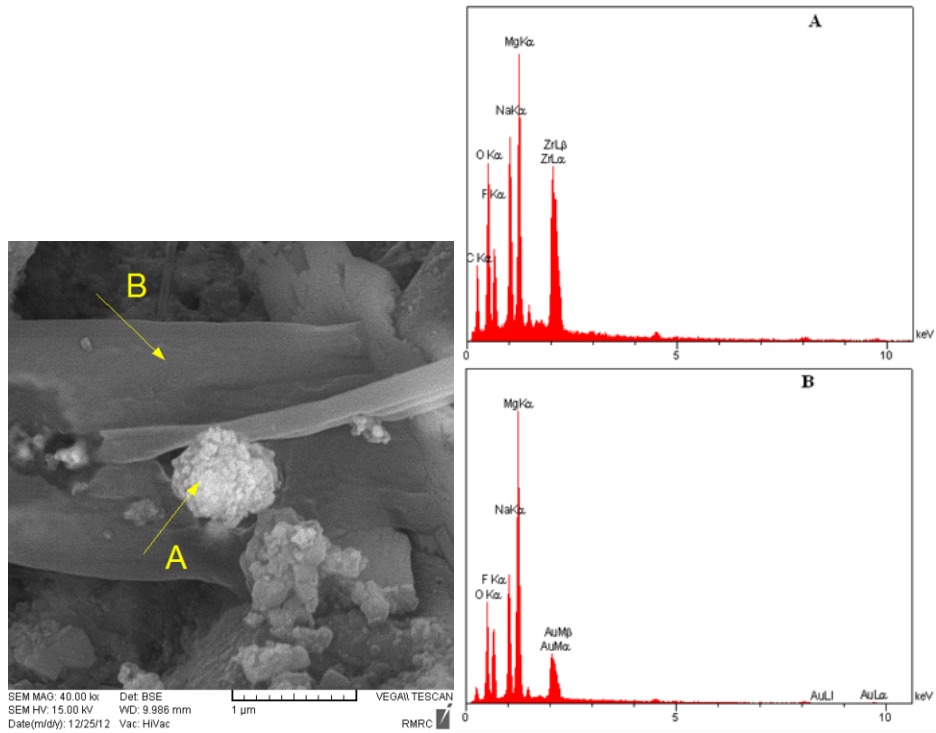
شکل (۱۰) الف تصویر SEM نمونه شماره ۵ جدول (۲) بعد از اسیدشویی و شستشو با آب مقطر را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات ZnC، ۸۰ نانومتر و غیر یکنواخت است که به صورت آگلومره در آمده‌اند. به نظر می‌رسد که ذرات از یک سمت بهم جوش خورده‌اند که به دلیل ماهیت فرایند SHS و دمای بالای این روش است. شکل (۱۰-ب) تصویر SEM

آزاد گیپس و آنتالپی این واکنش همواره مقداری ZnO در مخلوط پودری سنتز شده وجود خواهد داشت.

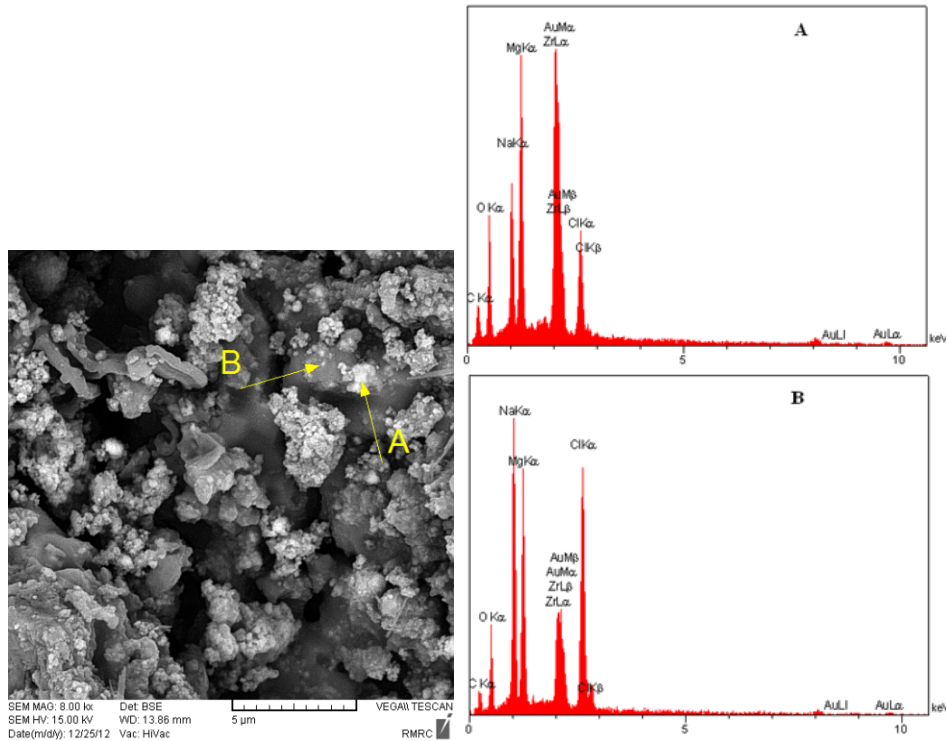
### ۳-۲- تاثیر افزودن NaCl

در نمونه شماره ۱۰ از رقیق کننده NaCl استفاده شده است. الگوی پراش اشعه x نمونه شماره ۱۰ قبل و بعد از اسیدشویی در شکل (۷) نشان داده شده است. در نمونه (الف) که مربوط به حالت قبل از اسیدشویی است تعدادی پیک ZnO مشاهده می‌شود که نسبت به نمونه شماره ۹ که از ۲ مول NaF برای سنتز استفاده شده بیش‌تر است و بعد از اسید شویی و شستشوی چندین دفعه با آب مقطر، پراش پیک ZnO قابل توجه است. علت پیشرفت نکردن واکنش و باقی ماندن ZnO نسبت زیاد، به این صورت است که هنگامی که واکنش احتراقی شروع می‌شود و دمای مخلوط به نقطه ذوب منیزیم می‌رسد Mg جامد شروع به ذوب شدن می‌کند و در این موقع Mg با ZnO واکنش می‌دهد و احیای ZnO صورت می‌گیرد. گرمای تولید شده ناشی از انجام این واکنش باعث می‌شود که دمای مخلوط افزایش یابد و به نقطه ذوب NaCl (۸۰۰°C) یا NaF (۱۰۰۰°C) برسد. بنابراین NaCl زودتر شروع به ذوب شدن می‌کند. هنگامی که NaCl ذوب شد پوششی در اطراف ذرات ZnO ایجاد می‌کند که مانع ادامه یافتن واکنش احیا می‌شود. در شرایطی که NaF به دلیل داشتن نقطه ذوب بالاتر به آرامی ذوب می‌شود و به زمان بیش‌تری نیاز دارد که اطراف ذرات ZnO را

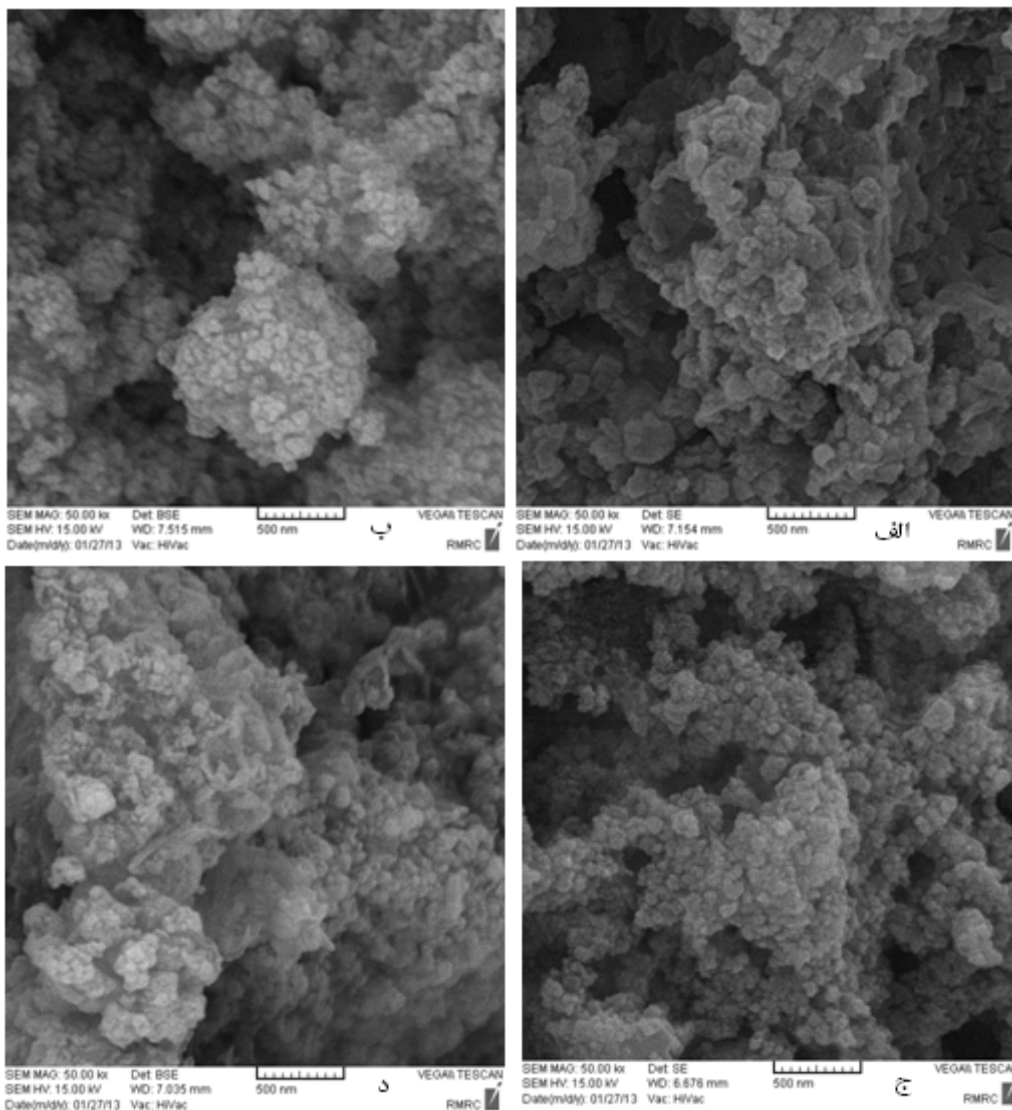




شکل ۸ - تصویر SEM و EDS نمونه شماره ۹ جدول (۲) سنتز شده به روش SHS قبل از اسیدشویی.



شکل ۹ - تصویر SEM و EDS نمونه شماره ۱۰ جدول (۲) سنتز شده به روش SHS قبل از اسیدشویی.



شکل ۱۰ - تصویر SEM نمونه شماره الف: ۵، ب: ۶، ج: ۹ و د: ۱۰ جدول (۲) بعد از اسیدشویی.

۹ جدول (۲) را بعد از اسیدشویی نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات ZrC، ۵۰ نانومتر و تقریباً به صورت یکنواخت است. افزایش زمان آسیاب کردن نسبت به نمونه (ب) موجب ریزدانه‌گی شده است. آسیاب کردن اولیه با توزیع مناسب پودرهای اولیه و کم کردن فاصله نفوذی موجب می‌شود فرایند SHS راحت‌تر انجام شود. شکل (۱۰-د) تصویر SEM نمونه سنتز شده شماره ۱۰ جدول (۲) را بعد از اسیدشویی نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات ZrC، ۹۰ نانومتر و با توزیع غیریکنواخت است. از مشاهدات تجربی نیز استنباط می‌شود که

نمونه شماره ۶ جدول (۲) را بعد از اسیدشویی نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات ZrC، ۶۰ نانومتر و با اندازه یکنواخت و توزیع یکسان در سرتاسر نمونه است. افزایش مقدار NaF نسبت به شکل (۱۰-الف) باعث کوچک‌تر شدن اندازه ذرات ZrC می‌شود که این امر به دو دلیل است. اولاً، با افزایش مقدار NaF دمای آدیاباتیک واکنش کاهش می‌یابد که کاهش دما مانع از رشد ذرات می‌شود. ثانیاً، NaF به طور موضعی ذوب و تبخیر می‌شود و یک پوششی روی ذرات ZrC ایجاد می‌کند که مانع از رشد ذرات می‌شود. شکل (۱۰-ج) تصویر SEM نمونه شماره

۲- افزودن مقادیر ۲ مول NaF و یا NaCl باعث کنترل فازهای تشکیل شده، کاهش دمای آدیباتیک و کاهش اندازه ذرات و بلورچه‌ها می‌شود، به صورتی که اندازه ذرات در این حالت یکنواخت‌تر می‌شود و در محدوده کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر قرار می‌گیرد.

۳- آسیاب‌کاری اولیه موجب کاهش فاصله نفوذی میان مواد واکنش‌دهنده می‌شود و شرایط مناسب‌تری برای پیشرفت واکنش SHS فراهم می‌کند.

۴- تاثیر افزودن NaF به عنوان رقیق‌کننده نسبت به NaCl بهتر و ساختار به دست آمده از آن در مقایسه با NaCl یکنواخت‌تر و ریزتر است.

تاثیر افزودن NaF در مخلوط از NaCl بیش‌تر است و احتراق در زمان کم‌تری صورت می‌گیرد. اندازه ذرات نمونه ۹ نسبت به ۱۰ کوچک‌تر است که نشان می‌دهد NaF بیش از NaCl موجب ریزدانه‌گی می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- مقدار احیا‌کننده Mg تاثیر مهمی بر نوع و مقادیر فازهای سنتز شده به روش SHS می‌گذارد. اگرچه در مقدار استوکیومتری، فاز ZrC نیز تشکیل می‌شود، اما بهینه مقدار Mg در نمونه ۲/۸ مول است.

#### واژه‌نامه

1. SHS- self propagating high temperature synthesis
2. X-Ray diffraction

3. scanning electron microscopy
4. energy dispersive spectroscopy

#### مراجع

1. Pierson, H.O., "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications," 1996.
2. Vasudevamurthy, G., "Laboratory Production of Zirconium Carbide Compacts for Use in Inert Matrix Fuels," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 374, pp. 241-247, 2008.
3. Tokumitsu, K., "Formation of Metal Hydride Powders and Metal Hydrogen Amorphous Powders by Mechanochemical Reaction," *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 172, pp. 153-159, 1991.
4. Dolle, M., "Synthesis of Nano Sized Zirconium Carbide by a Sol-Gel Route", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2061-2067, 2007.
5. Sacks, M.D., "Carbothermal Reduction Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Carbide and Hafnium Carbide Powders Using Solution Derived Precursors," *Journal of materials science*, Vol. 39, pp. 6057-6066, 2004.
6. Yi, H., and Moore, J., "Self Propagating High Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder Compacted Materials," *Journal of materials science*, Vol. 25, pp.1159-1168, 1990.
7. Xanthopoulou, G., and Vekinis, G., "An Overview of Some Environmental Applications of Self-Propagating High Temperature Synthesis," *Advances in Environmental Research*, Vol. 5, pp. 117-128, 2001.
8. Mossino, P., "Some Aspects in Self-Propagating High Temperature Synthesis," *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 311-332, 2004.
9. Li, J., and Fu, Z.Y., "Preparation of ZrC by Self-Propagating High Temperature Synthesis," *Ceramics International*, Vol. 560, pp. 1681-1686, 2010.
10. Zhang, M.X., Hu, Q.D., Huang, B., and Li, J.G., "Study of Formation Behavior of ZrC in the Fe-Zr-C System during Combustion Synthesis," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 29, pp.8120-8125, 2011.
11. Song, M.S., and Huang, B., "In Situ Synthesis of ZrC Particles and its Formation Mechanism by Self-Propagating Reaction from Al-Zr-C Elemental Powders," *Powder Technology*, Vol. 191, pp. 34-38, 2009.
12. Won, H.I., "Simple Synthesis of Nano Sized Refractory Metal Carbides by Combustion Process," *Journal of materials science*, Vol. 25, pp. 1-7, 2011.
13. Levashov, E., "Mechanoactivation of SHS Systems and Processes" *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, Vol. 16, pp. 46-50, 2007.