

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



فصل ۲

سنتز پودرها

۲-۱- مقدمه

همان‌گونه که در فصل اول شرح داده شد، ویژگی‌های پودر، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی فرآیند بعدی دارند نظیر تراکم پودر و تبدیل آن به بدنه خام^۱ و پختن آن برای تولید ریزساختار مطلوب. در نتیجه سنتز پودر برای سرامیک‌سازی بسیار مهم است. در این فصل، ابتدا طبق مفاهیم کلی، ویژگی‌های مطلوبی که یک پودر برای تولید موفقیت‌آمیز سرامیک‌ها باید داشته باشد را بیان می‌کنیم و سپس برخی از روش‌های اصلی به کار رفته جهت سنتز پودرهای سرامیکی را مورد توجه قرار می‌دهیم. انتخاب یک روش آماده‌سازی پودر به هزینه تولید و قابلیت این روش جهت دستیابی به مجموعه ویژگی‌های مطلوب بستگی خواهد داشت. برای راحتی کار، روش‌های سنتز پودر را به دو گروه روش‌های مکانیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم می‌کنیم. سنتز پودر به روش‌های شیمیایی، یک رشته فرآیند سرامیک است که بسیار مورد توجه قرار گرفته است و در ۲۵ سال گذشته تغییرات قابل ملاحظه‌ای پشت سر گذاشته است. همچنین انتظار می‌رود در آینده نیز پیشرفت‌های جدید دیگری در این زمینه تحقق یابد.

۲-۲- ویژگی‌های مطلوب پودر

برای سرامیک‌های سنتی معمولاً باید ملزومات کمتری را نسبت به سرامیک‌های پیشرفته برآورده ساخت زیرا که از لحاظ شیمیایی می‌توانند غیریکنواخت (ناهمگن) بوده و ریزساختارهای پیچیده‌ای داشته باشند؛ برخلاف سرامیک‌های پیشرفته، واکنش شیمیایی در طول مدت پخت غالباً یک شرط لازم محسوب می‌شود. از این‌رو مواد اولیه برای ساخت سرامیک‌های سنتی شامل مخلوط‌های پودرها با واکنش‌پذیری^۲ از پیش‌مشخص هستند. به طور مثال، پودرهای اولیه یک چینی عایق می‌توانند به

^۱ Green body

^۲ Reactivity

صورت مخلوط رس (حدود ۵۰ درصد وزنی)، فلدسپار (حدود ۲۵ درصد وزنی)، و سیلیکا (حدود ۲۵ درصد وزنی) باشند. اندازه ذرات ریز برای واکنش پذیری شیمیایی مناسب، مطلوب می‌باشد. پودرها باید طوری انتخاب شوند که چگالی تراکمی^۱ بالایی نشان دهند که برای کاهش انقباض و تغییر شکل^۲ بدنه در طول مدت پخت مؤثر باشند. رس‌ها ماده اصلی را تشکیل می‌دهند و از این‌رو برای بیشتر سرامیک‌های سنتی، پودری را با اندازه ذرات ریز در مخلوط اولیه فراهم می‌سازند. به طور کلی، برای تولید سرامیک‌های سنتی از روش‌های آماده‌سازی پودر کم‌هزینه استفاده می‌شود.

سرامیک‌های پیشرفته باید ویژگی بسیار خاصی را برآورده سازند و از این‌رو ترکیب شیمیایی و ریزساختار آنها باید کاملاً کنترل شود. کیفیت پودرهای اولیه باید مورد توجه دقیق قرار بگیرند. برای سرامیک‌های پیشرفته، از جمله ویژگی‌های مهم پودر، اندازه، توزیع اندازه، شکل، حالت کلوخه‌شدگی، ترکیب شیمیایی و ترکیب فازی است؛ همچنین ساختار و ویژگی شیمیایی سطح نیز گاهی مهم است.

اندازه، توزیع اندازه، فرم و حالت کلوخه‌شدگی تأثیر مهمی بر روی مرحله تراکم پودر و ریزساختار بدنه پخته‌شده دارند. اندازه ذرات بزرگتر از حدود ۱ میکرون معمولاً استفاده از روش‌های چگالش کلوئیدی را موجب می‌شود؛ چون زمان ته‌نشینی ذرات در این روش نسبتاً کوتاه است. همان‌گونه که پس از این نشان خواهیم داد، سرعتی که بدنه چگال می‌شود، برطبق کاهش اندازه ذرات به شدت افزایش می‌یابد. به طور عادی اگر عوامل دیگر سبب بروز مسائل چشمگیر در طول مدت پخت نشوند اندازه ذره کوچکتر از ۱ میکرون سبب می‌شود که چگالی زیادی طی یک زمان قابل قبول به دست آید.

در صورتی که پودری با توزیع گسترده اندازه ذره (غالباً موسوم به «پودر چندپخشی^۳») باعث ایجاد چگالی تراکمی زیادتر در بدنه خام می‌شود؛ این مزیت معمولاً به علت کنترل ریزساختاری در طول مدت زینترشدن بسیار مهم‌تر است. یک مسئله رایج آن است که دانه‌های بزرگ با صرف دانه‌های

^۱ Packing density

^۲ Distortion

^۳ Poly disperse

کوچکتر سریعاً ضخیم می‌شوند و امکان دستیابی به چگالی زیاد با اندازه کنترل شده دانه را غیرممکن می‌سازند. تراکم یکنواخت پودر با توزیع اندازه محدود (یعنی پودر تقریباً یکنواخت) معمولاً امکان کنترل بیشتر ریزساختار را فراهم می‌سازد و ذرات کروی یا هم‌محور برای کنترل یکنواختی تراکم، مفید است.

کلوخه‌ها باعث ایجاد تراکم ناهمسان در بدنه خام می‌شوند که به نوبه خود در طول مدت مرحله پخت باعث کلوخه‌شدگی متفاوت می‌شود. هنگامی که بخش‌های مختلف بدنه با سرعت‌های متفاوت منقبض می‌شوند کلوخه‌شدگی متفاوتی مشاهده می‌شود. این امر ممکن است به مسائل مهم نظیر رشد حفرات بزرگ و خلأهای ترک مانند در جسم پخته شده منجر گردد (به شکل ۱-۲۴ نگاه کنید). به‌علاوه میزان چگال‌شدن بدنه تقریباً مشابه با میزان چگال‌شدن یک بدنه دانه درشت با اندازه ذره معادل با اندازه کلوخه‌ها است. از این‌رو در هنگامی که چگالی زیاد همراه با یک ریزساختار دانه ریز، مطلوب باشد پودر کلوخه‌شده برای سرامیک‌سازی محدودیت‌های جدی دارد. کلوخه‌ها به دو نوع طبقه‌بندی می‌شوند:

کلوخه‌های نرم که ذرات بر اثر نیروهای واندروالس در آنها به هم نزدیک می‌شوند و کلوخه‌های سخت که ذرات موجود در آنها به وسیله پل‌های قوی باهم پیوند شیمیایی برقرار می‌کنند. وضعیت ایده‌آل، جلوگیری از کلوخه‌شدگی در پودر است. اما در بیشتر موارد، این امر امکان‌پذیر نیست. در چنین مواردی ترجیح می‌دهیم که کلوخه‌های نرم داشته باشیم نه کلوخه‌های سخت. کلوخه‌های نرم نسبتاً آسان‌تر با روش‌های مکانیکی (به طور مثال پرس کردن یا آسیاب کردن) یا بر اثر پخش در یک مایع تجزیه می‌شوند. کلوخه‌های سخت به آسانی تجزیه نمی‌شوند و از این‌رو باید از پودر جدا شوند.

ناخالصی‌های سطح تأثیر مهمی بر روی پخش پودر در یک مایع دارند اما جدی‌ترین تأثیرات تغییر ترکیب شیمیایی در مرحله پخت به چشم می‌خورند. ناخالصی‌ها باعث تشکیل میزان کمی از فاز مایع در دمای زینترشدن می‌شوند که دانه‌های بزرگی را رشد می‌دهد (شکل ۱-۲۳). در چنین حالتی به دست آوردن یک اندازه یکنواخت و ریز غیرممکن می‌باشد. همچنین واکنش‌های شیمیایی بین فازهایی که به طور ناقص با هم واکنش نشان داده‌اند موجب مسائل دیگری می‌شود. بنابراین ترجیح می‌دهیم

که در طول مدت پخت هیچ‌گونه تغییر شیمیایی در پودر نداشته باشیم. برای برخی موارد تبدیل چندریختی بین ساختارهای بلورین متفاوت نیز منشأ مسائل حادی برای کنترل ریزساختار محسوب می‌شود. مثال‌های رایج عبارتند از: ZrO_2 که ترک خوردگی برای این عنصر در هنگام سرمایش یک مسئله حاد به شمار می‌آید و Al_2O_3 که در اینجا تبدیل به فاز α باعث ایجاد رشد سریع دانه و تأخیر شدید بر حسب میزان چگالش می‌شود. به طور خلاصه، ویژگی‌های مطلوب پودر برای ساخت سرامیک‌های پیشرفته در جدول ۱-۲ ذکر شده‌اند.

۲-۳- روش‌های سنتز پودر

روش‌های متعددی برای سنتز پودرهای سرامیکی وجود دارد. در این کتاب آنها را به دو دسته تقسیم می‌کنیم: روش‌های مکانیکی و روش‌های شیمیایی. برای سنتز پودرهای سرامیک‌های سنتی از مواد خامی که در طبیعت یافت می‌شوند از روش‌های مکانیکی استفاده می‌کنیم. سنتز پودر به روش‌های مکانیکی یک موضوع نسبتاً جا افتاده در فرآیند سرامیکی می‌باشد که حیطة توسعه و پیشرفت‌های نوین در این زمینه نسبتاً کم است؛ اما در سال‌های اخیر سنتز پودرهای ریز برخی سرامیک‌های پیشرفته به روش مکانیکی اعم از آسیاب کردن با سرعت‌های زیاد مورد توجه قرار گرفته است. جدول ۱-۲- خواص مطلوب پودر برای سرامیک‌های پیشرفته.

| ویژگی مطلوب | خواص پودر |
|----------------------------------|------------------|
| ریز (کوچکتر از ۱ میکرون) | اندازه ذره |
| محدود یا یکنواخت | توزیع اندازه ذره |
| کروی یا هم محوری | شکل ذره |
| بدون کلوخه‌شدگی یا کلوخه‌های نرم | حالت کلوخه‌شدگی |
| خلوص زیاد | ترکیب شیمیایی |
| تک‌فاز | ترکیب فاز |

معمولاً برای سنتز پودرهای سرامیک‌های پیشرفته از (۱) مواد سنتزی یا (۲) مواد خامی که در طبیعت یافت می‌شوند، از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود که نوع دوم مراحل قابل ملاحظه‌ای از تصفیه

شیمیایی را پشت سر گذاشته است. برخی از روش‌هایی که به عنوان شیمیایی طبقه‌بندی شده‌اند یک مرحله آسیاب کردن مکانیکی را به عنوان بخشی از فرآیند تشکیل می‌دهند. مرحله آسیاب کردن معمولاً برای تجزیه کلوخه‌ها و به دست آوردن ویژگی‌های فیزیکی پودر مطلوب نظیر اندازه متوسط ذره و توزیع اندازه ذره لازم و ضروری است. سنتز پودر به روش شیمیایی یک موضوع از فرآیند سرامیک‌هاست که شاهد پیشرفت‌های جدیدی در ۲۵ سال گذشته در آن بوده‌ایم و پیشرفت‌های جدید دیگری در آینده انتظار می‌رود. جدول ۲-۲ خلاصه‌ای از روش‌های رایج سنتز پودر برای سرامیک‌ها را ارائه می‌دهد.

۲-۴- سنتز پودر به روش‌های مکانیکی

۲-۴-۱- خردایش

فرآیندی که ذرات کوچک با کاهش اندازه ذرات بزرگتر به وسیله نیروهای مکانیکی تولید می‌شوند معمولاً «خردایش^۱» نامیده می‌شوند. این فرآیند شامل عملیاتی نظیر خردشدن^۲، آسیاب کردن^۳ و ساییدن^۴ است. برای سرامیک‌های رسی سنتی از دستگاه‌هایی مانند خردکن‌های فک^۵، چرخشی^۶ و مخروطی^۷ برای کاهش اندازه درشت ماده خام^۸ استخراج شده استفاده می‌شود تا ذراتی به اندازه ۱-۱/۰ میلی‌متر تولید کنند. تجهیزات و فرآیندهای به کار رفته در تولید این ذرات درشت کاملاً در مراجع توصیف و تشریح شده‌اند [۱-۳]. فرض کنید ذراتی درشت (با اندازه کوچکتر از ۱ mm) در دسترس است و فرآیندهای به کار رفته برای کاهش اندازه جهت تولید یک پودر ریز را نیز در نظر می‌گیریم. رایج‌ترین روش برای کاهش اندازه، «ساییدن» آنهاست. یک یا چند نوع ساینده (آسیاب) از جمله

^۱ Comminution

^۲ Crushing

^۳ Grinding

^۴ Milling

^۵ Jaw crusher

^۶ Gyratory crusher

^۷ Cone crusher

^۸ Coarse raw material

آسیاب‌های غلتکی بسیار فشرده^۱، آسیاب‌های فورانی (جت‌میل^۲) همچنین موسوم به آسیاب‌های انرژی سیال^۳ و آسیاب‌های گلوله‌ای (بال‌میل^۴) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳، ۴]. آسیاب‌های گلوله‌ای بسته به روش به کار رفته برای حرکت گلوله‌ها (مانند غلتاندن، ارتعاش و هم‌زدن) به انواع متعدد طبقه‌بندی می‌شوند.

در این زمینه، «مصرف انرژی^۵» در این روش‌ها را به صورت نسبت مساحت سطح جدید به وجود آمده به کل انرژی مکانیکی فراهم‌شده تعریف می‌کنیم. «سرعت سایش^۶» به عنوان مقدار مساحت سطح جدید به وجود آمده در واحد جرم ذرات به ازای واحد زمان بیان می‌شود. آشکار است که رابطه‌ای میان این دو اصطلاح وجود دارد. در خردایشی که انرژی زیادی مصرف می‌شود، میزان سایش بالایی نیز انتظار است تا اندازه معینی از ذره طی یک دوره زمانی کوتاهتری به دست آیند. برای یک روش معین نیز می‌خواهیم بدانیم که از چه لحاظ میزان ساییدگی به عوامل تجربی متعدد بستگی دارد.

جدول ۲-۲- روش‌های مرسوم آماده‌سازی پودرهای سرامیکی.

| روش سنتز پودر | مزایا | معایب |
|----------------------|--|--|
| مکانیکی | | |
| خردایش مکانیکی | کم هزینه، کاربرد گسترده | خلوص کم، یکنواختی محدود، اندازه ذره بزرگ |
| سنتز مکانیکی-شیمیایی | اندازه ذره ریز، مناسب برای غیراکسیدها، روش دما پایین | خلوص محدود، یکنواختی محدود |
| شیمیایی | | |

^۱ High-compression roller mill

^۲ Jet mill

^۳ Fluid energy mills

^۴ Ball mill

^۵ Energy utilization

^۶ The rate of grinding

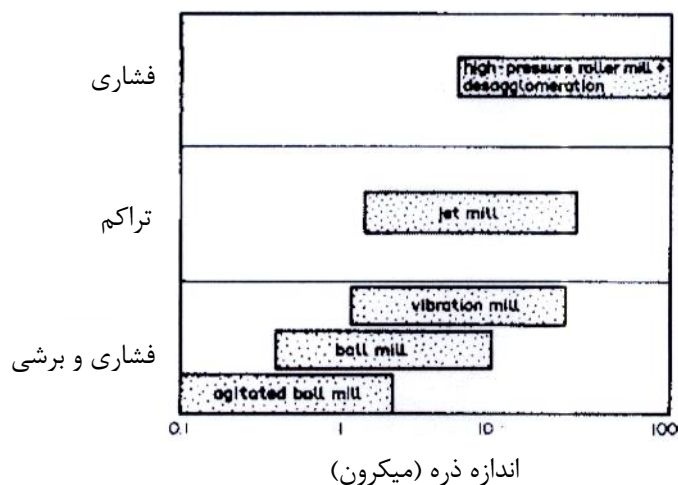
| | | |
|---|---|--|
| واکنش بین جامدات | دستگاه ساده، کم هزینه | پودر کلوخه شده، یکنواختی محدود برای پودرهای چندجزئی |
| روش های مایع | | پرهزینه، نامناسب برای غیراکسیدها، کلوخه شدگی پودر یک مسئله به شمار می آید. |
| رسوب یا هم رسوبی محلول ها، تبخیر حلال (اسپری درایر، پیرولیز افشانه ای، خشک کردن و سرد کردن)، جریان های ژل (سل-ژل، پکنیکی، ژل سیترات، نیترات گلیسین) | خلوص زیاد، اندازه ذره کوچک، کنترل ترکیب، همگنی شیمیایی | محدود به غیراکسیدها |
| واکنش مایعات غیرآبی | خلوص زیاد، اندازه ذره ریز | |
| واکنش فاز بخار | | |
| واکنش گاز-جامد | برای اندازه ذره بزرگ معمولاً کم هزینه است | خلوص نسبتاً کم، پرهزینه برای پودرهای ریز |
| واکنش گاز-مایع | خلوص زیاد، اندازه ذره کوچک | پرهزینه، کاربرد محدود |
| واکنش بین گازها | خلوص زیاد، اندازه ذره کوچک، کم هزینه برای اکسیدها | پرهزینه برای غیراکسیدها، کلوخه شدگی معمولاً یک مشکل محسوب می شود |

در فرآیند آسیاب، ذرات به علت فشردگی، برخورد یا تنش برشی با محیط آسیاب یا با ذرات دیگر در نقاط تماسشان تحت فشارهای مکانیکی قرار می گیرند. فشارهای مکانیکی باعث ایجاد تغییر شکل کشسانی و غیرکشسانی می شوند و اگر این فشار بیش از استحکام نهایی ذره باشد به شکستگی ذرات منجر می گردد. انرژی مکانیکی فراهم شده برای این ذره نه تنها برای ایجاد سطوح جدید مورد استفاده

قرار می‌گیرد بلکه برای به وجود آمدن سایر تغییرات فیزیکی در ذره نیز به کار می‌رود (به طور مثال، تغییر شکل غیرکشسانی، افزایش دما و همچنین بازآرایی شبکه در داخل ذره). تغییرات از لحاظ خواص شیمیایی (خصوصاً ویژگی‌های سطح) نیز مشاهده می‌شود (خصوصاً بعد از آسیاب کردن طولانی‌مدت یا پرانرژی). در نتیجه، مصرف انرژی فرآیند تحت این شرایط، می‌تواند کم باشد (از محدوده کمتر از ۲۰٪ برای نیروهای فشردگی تا کمتر از ۵٪ برای خردایش با ضربه). شکل ۱-۲ مکانیزم‌های فشار و گستره اندازه ذره به دست آمده از انواع مختلف آسیاب‌ها برای تولید پودرهای ریز را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

۲-۴-۱-۱- آسیاب‌های غلتکی پرفشار

در آسیاب‌های غلتکی پرفشار^۱، ماده بین دو غلتک فشرده می‌شود. در اصل این فرآیند با یک آسیاب غلتکی معمولی، مشابه است اما فشار تماس بسیار بیشتر است (در گستره ۳۰۰-۱۰۰ MPa). منبع ذرات درشت به صورت گرد درمی‌آید و فشرده می‌شود. از این‌رو برای تولید پودر، این فرآیند باید همراه با فرآیند آسیاب‌کردن دیگر مورد استفاده قرار گیرد (به طور مثال آسیاب گلوله‌ای).



شکل ۱-۲- گستره اندازه ذره به دست آمده از انواع مختلف آسیاب‌ها [۴].

^۱ High-Compression Roller Mills

اگرچه این فرآیند برای تولید اندازه ذره کوچکتر از حدود $10\ \mu\text{m}$ نامناسب است اما دو مزیت چشمگیر دارد. اول آنکه مصرف انرژی نسبتاً مناسب است چون انرژی مکانیکی فراهم شده در غلتک‌ها مستقیماً صرف خردایش ذرات می‌شود. برای تولید همین اندازه ذرات از یک منبع ذرات درشت، استفاده از یک آسیاب غلتکی پرانرژی همراه با یک آسیاب گلوله‌ای، مؤثرتر از آن است که فقط از آسیاب گلوله‌ای استفاده شود. دومین مزیت آن است که چون تنها میزان کمی از ماده با غلتک‌ها تماس پیدا می‌کند و سایش بین پودر و بدنه نسبتاً کم است (به طور مثال بسیار کمتر از آسیاب گلوله‌ای).

۲-۴-۱-۲- آسیاب‌های فورانی

آسیاب‌های فورانی (اصطلاحاً جت‌میل^۱) با طرح‌های متعددی ساخته می‌شوند. معمولاً عملیات شامل واکنش متقابل یک یا چند جریان گاز پرسرعت است که منبع ذرات درشت را با جریان پرسرعت دیگر در بر می‌گیرد. خردایش به وسیله برخوردی ذرات با هم دیگر صورت می‌گیرد. در برخی طرح‌ها، خردایش به وسیله برخوردهای بین ذرات در جریان پرسرعت و یک دیوار (ثابت یا متحرک) در داخل آسیاب به دست می‌آید. ذرات آسیاب شده در جریان ناگهانی سیال از آسیاب خارج می‌شوند و معمولاً در یک اتاقک چرخه باد^۲ خارج از آسیاب جمع‌آوری می‌شوند. گاز جریان پرسرعت معمولاً به صورت هوای فشرده است اما گازهای خنثی مانند نیتروژن یا آرگون نیز برای کاهش اکسیداسیون مواد غیراکسید خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. میانگین اندازه ذره و توزیع اندازه ذره پودر آسیاب شده به عواملی از جمله اندازه، توزیع اندازه، سختی و کشسانی ذرات سوخت، فشاری که گاز تحت آن تزریق می‌شود، ابعاد اتاقک آسیاب کردن و استفاده از طبقه‌بندی ذره همراه با آسیاب کردن بستگی دارند.

برای فراهم نمودن برخوردهای متعدد بین ذرات می‌توان افشانک‌های درون‌گازی متعددی در برخی از این طرح‌های آسیاب با انرژی سیال ترکیب کرد که به موجب آن فرآیند غبارسازی تقویت می‌شود. در

^۱ Jet mill

^۲ Cyclone chamber

برخی موارد، جریان ذرات در مسیر پرسرعت گاز برای طبقه‌بندی آنها در اتاقک آسیاب مورد استفاده قرار می‌گیرد. ذرات سوخت در منطقه سایش باقی می‌مانند تا اینکه به اندازه نسبتاً ریز تبدیل شوند و سپس از اتاقک آسیاب کردن برداشته می‌شوند. یک مزیت آسیاب‌های فورانی آن است که وقتی با یک ابزار طبقه‌بندی ذره ترکیب شوند یک روش سریع برای تولید پودر با توزیع اندازه محدود برای اندازه ذره کمتر از $1\ \mu\text{m}$ فراهم می‌سازند. مزیت دیگر آن است که در برخی طراحی‌ها، ذرات با سطوح اتاقک آسیاب کردن تماس برقرار نمی‌کنند، بنابراین آلودگی یک مسئله و مشکل محسوب نمی‌شود.

۲-۴-۱-۳- آسیاب‌های گلوله‌ای

آسیاب‌های غلتکی پرفشار و آسیاب‌هایی فورانی توصیف شده بدون استفاده از محیط‌های سایش می‌توانند مواد را خردایش کنند. برای آسیاب‌هایی که با وسایل سایش ترکیب شده‌اند (گلوله‌ها یا غلتک‌ها)، این حالت به وسیله فشردگی، برخورد یا برش (اصطکاک) بین محیط‌های سایش متحرک و ذرات به وجود می‌آید. آسیاب‌های غلتکی^۳ برای تولید پودرهای ریز مناسب نیستند در صورتی که آسیاب گلوله‌ای برای تولید اندازه ذره از $10\ \mu\text{m}$ تا کسری از یک میکرومتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. آسیاب گلوله‌ای برای آسیاب خشک یا تر مناسب است.

آسیاب گلوله‌ای یک فرآیند نسبتاً پیچیده‌ای است که تجزیه و تحلیل تئوری آنها ساده نمی‌نماید. سرعت سایش به عواملی از جمله پارامترهای آسیاب، خواص محیط‌های آسیاب‌کردن خواص ذراتی که ساییده می‌شوند، بستگی دارد [۳]. به طور کلی، آسیاب‌های گلوله‌ای که تحت سرعت‌های پایین به کار می‌روند، حاوی گلوله‌های بزرگی هستند، چون مقدار زیاد انرژی مکانیکی فراهم‌شده در ذره به صورت انرژی پتانسیل است. آسیاب‌هایی که با سرعت‌های زیاد کار می‌کنند، حاوی گلوله‌های کوچکی هستند، چون در این صورت، مقدار زیاد انرژی تأمین شده در ذره به صورت انرژی سینتیکی می‌باشد. از این‌رو

^۱ Ball

^۲ Rod

^۳ Rod mills

پیشنهاد می‌شود، وسایل سایش بزرگ حتی‌الامکان برای موادی با چگالی بالا به کار رود. عملاً انتخاب وسیله سایش معمولاً بر حسب هزینه، محدود می‌باشد.

بستر سایش نیز نکته مهمی در این میان است. بستر سایش کوچک معمولاً بهتر از بزرگ است. به ازای یک حجم معین، تعداد گلوله‌ها به صورت توان سوم شعاع کاهش می‌یابد. با فرض اینکه میزان سایش به تعداد نقاط تماس بین گلوله‌ها و پودر بستگی دارد و تعداد نقاط تماس به نوبه خود به مساحت سطح گلوله‌ها بستگی دارد آنگاه میزان سایش با شعاع گلوله‌ها کاهش خواهد یافت. اما گلوله‌ها نمی‌توانند بسیار کوچک باشند چون باید انرژی مکانیکی کافی در بین ذرات تقسیم کنند تا شکستگی رخ دهد.

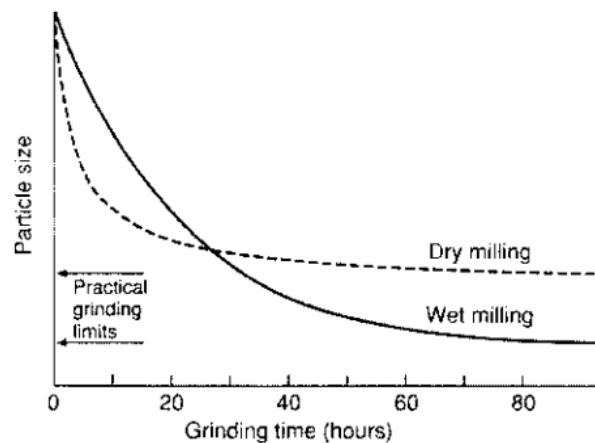
سرعت سایش نیز به اندازه ذره بستگی دارد. سرعت با کاهش اندازه ذره کاهش یافته و وقتی ذرات نسبتاً ریز می‌شوند دستیابی به کاهش بیشتر اندازه، بسیار دشوارتر می‌شود تا یک کران سایش عملی^۱ به دست می‌آید (شکل ۲-۲). این محدوده به چندین عامل بستگی دارد؛ یک عامل مهم در کاهش اندازه ذره، تمایل افزایش یافته ذرات برای کلوخه‌شدن است. از این رو تعادل فیزیکی در بین فرآیندهای کلوخه‌شدن^۲ و خردایش به وجود می‌آید.

عامل دیگر، کاهش احتمال خردایش با کاهش اندازه ذره است. سرانجام با کاهش اندازه ذره، احتمال شکستگی با اندازه معین کاهش می‌یابد یعنی ذره مقاوم‌تر می‌شود. کاهش اندازه محدود ذره به وسیله آسیاب تر برخلاف آسیاب خشک (شکل ۲-۲) و با استفاده از یک پخش‌کننده (دیسپرزانت) معدنی در آسیاب تر (شکل ۲-۳) و با آسیاب چند مرحله‌ای [۳] به دست می‌آید. در مورد آسیاب چند مرحله‌ای، وقتی ذرات ریزتر می‌شوند، به بخش دیگر آسیاب یا آسیاب دیگری که با گلوله‌های کوچکتر، انتقال داده می‌شوند.

^۱ Practical grinding limit

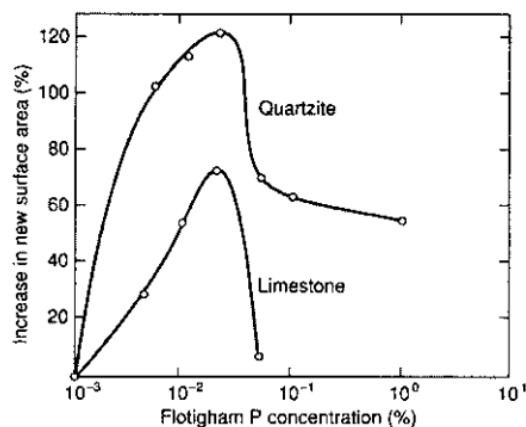
^۲ Agglomeration

ایراد عمده آسیاب گلوله‌ای آن است که ساییدگی وسایل سایش ممکن است نسبتاً زیاد باشد. برای سرامیک‌های پیشرفته که پیشتر شرح داده شد، وجود ناخالصی‌ها در پودر یک مسئله جدی به شمار می‌آید. بهترین راه حل، استفاده از آسیاب‌هایی است که ترکیبشان مانند ترکیب پودر است. اما این تنها در موارد بسیار کم امکان‌پذیر بوده و حتی برای این موارد، هزینه نسبتاً زیادی را در بردارد. راه حل دیگر، استفاده از یک وسیله سایش است که از لحاظ شیمیایی در دمای پخت جسم، خنثی است (مانند گلوله‌های زیرکونیا) یا آنکه با شستشو از پودر حذف می‌شود (مثل گلوله‌های فولادی). مورد متداول، استفاده از آسیاب‌های چینی یا آسیاب‌های Al_2O_3 با خلوص کم است که به سهولت ساییده می‌شوند و میزان کمی SiO_2 به پودر وارد می‌کنند ولی مذاب سیلیکاتی معمولاً در دمای پخت شکل می‌گیرند و کنترل ریزساختاری را بسیار دشوار می‌سازند. فهرستی از آسیاب‌های سایشی تجاری موجود و چگالی هر یک در جدول ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲- اندازه ذره برحسب زمان سایش برای آسیاب گلوله‌ای [۳].

آسیاب‌های گلوله‌ای از یک استوانه افقی نسبتاً چرخان تشکیل شده‌اند که تا حدودی با آسیاب‌های سایشی و ذراتی که باید ساییده شوند پر می‌شوند. علاوه بر عوامل ذکرشده، سرعت چرخش آسیاب یک متغیر مهمی است چون بر مسیر گلوله‌ها و انرژی مکانیکی فراهم‌شده برای پودر تأثیر می‌گذارد.



شکل ۲-۳- تأثیر افزودنی Flotigham P (دیسپرزانته معدنی) بر روی سایش کوارتزیت و سنگ آهک در آسیاب میله‌ای [۵].

با بیان سرعت بحرانی چرخش به عنوان سرعت مورد نیاز برای انتقال گلوله‌ها به اوج چرخش (یعنی به بالای آسیاب، در جایی که نیروی گریز از مرکز باعث موازنه نیروی جاذبه می‌شود) مشاهده می‌کنیم که سرعت بحرانی (بر حسب چرخش در واحد زمان) معادل با رابطه $(g/a)^{1/2}/(2\pi)$ می‌باشد که در اینجا a شعاع آسیاب و g شتاب به علت جاذبه می‌باشد. آسیاب‌های گلوله‌ای تحت سرعت بحرانی حدود ۷۵٪ راه‌اندازی می‌شوند تا گلوله‌ها به بالای آسیاب نرسند (شکل ۲-۴).

همان‌گونه که پیشتر شرح داده شد، فرآیند آسیاب گلوله‌ای به آسانی برای تجزیه و تحلیل فرضی دقیق مناسب نیست. از این رو می‌بایست از رابطه‌های تجربی استفاده کنیم. یک رابطه تجربی عبارتست از:

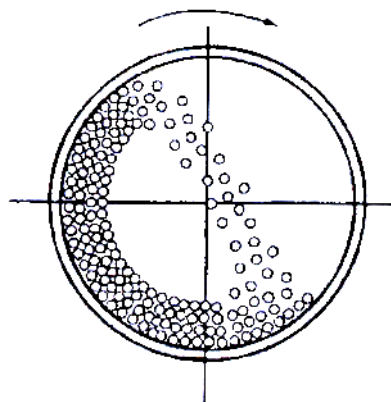
$$\text{معادله ۲-۱} \quad \text{سرعت آسیاب} = Aa^{1/2} \frac{pd}{r}$$

که در اینجا A ثابت عددی است که ویژه آسیابی است که مورد استفاده قرار گرفته و پودری که آسیاب شده است. a شعاع آسیاب است، p چگالی آسیاب است، d اندازه ذره پودر و r شعاع آسیاب‌هاست.

جدول ۲-۳- وسایل سایش تجاری موجود برای آسیاب گلوله‌ای.

| وسایل سایش | چگالی (g/cm ³) |
|------------|----------------------------|
| چینی | ۲/۳ |

| | |
|---------|--|
| ۳/۱ | نیتريد سيليكون |
| ۳/۱ | كاربيد سيليكون |
| ۳/۴-۳/۶ | آلومينا كمتر از خلوص ۹۵٪ بیشتر از خلوص ۹۹٪ |
| ۳/۹ | زيركونيا Mgo تثبيت شده Y ₂ O ₃ خلوص بالا و تثبيت شده |
| ۵/۵ | |
| ۶/۰ | |
| ۷/۷ | فولاد |
| ۱۴/۵ | كاربيد تنگستن |



شکل ۲-۴- تصویر شماتیک یک آسیاب گلوله‌ای در حرکت سیلابی [۴].

بر طبق معادله ۱-۲، سرعت با کاهش اندازه ذره کاهش می‌یابد اما این حالت تا یک نقطه خاصی صدق می‌کند، چون همان‌گونه که پیشتر شرح داده شد بعد از زمان خاصی یک محدوده سایش به دست می‌آید. تغییر سرعت سایش بر طبق شعاع آسیاب‌ها باید با احتیاط در نظر گرفته شود. آسیاب‌ها در صورتی که بسیار کوچک باشند انرژی کافی برای ایجاد شکستگی ذرات را ندارند. در فرآیند آسیاب، هدف اصلی آن است که گلوله‌ها بر روی ذرات پودر بیفتند (نه بر روی آستر آسیاب). برای آسیاب با سرعت چرخش حدود ۷۵٪ سرعت بحرانی، این حالت برای آسیاب خشک، به ازای

مخلوط ۵۰٪ گلوله و حدود ۲۵٪ مواد اولیه و برای آسیاب تر، حجمی شامل حدود ۵۰٪ گلوله و تقریباً ۴۰٪ دوغابی با غلظت حدود ۴۵-۲۵٪، مشاهده می‌شود.

آسیاب گلوله‌ای تر یک مزیتی بر آسیاب خشک دارد از این لحاظ که مصرف انرژی آن تا حدودی کمتر است (حدود ۲۰-۱۰٪). مزیت دیگر که پیشتر بدان اشاره داشتیم، توانایی تولید کسر بیشتری از ذرات ریزتر است. معایب آسیاب تر عبارتند از افزایش ساییدگی وسیله سایش، نیاز به خشک کردن پودر بعد از آسیاب و آلودگی پودر از محیط.

آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی^۱ از یک محفظه^۲ تشکیل شده‌اند که تقریباً با حجمی کاملاً متراکم از گلوله و مواد اولیه پر شده است که در سه بعد نسبتاً سریع به ارتعاش در می‌آید (۲۰-۱۰ هرتز). دستگاه سایش که معمولاً به شکل استوانه‌ای است بیش از ۹۰٪ حجم آسیاب را تشکیل می‌دهد. دامنه ارتعاشات کنترل شده بوده تا آرایش کاملاً فشرده گلوله‌ها را مختل نسازد.

حرکت سه بعدی به توزیع بار ذرات و در مورد آسیاب تر به کاهش جداسازی ذرات موجود در دوغاب کمک می‌کند. حرکت ارتعاشی نسبتاً سریع باعث تولید یک انرژی برخوردی می‌شود که بسیار بیشتر از انرژی فراهم‌شده برای ذرات موجود در آسیاب گلوله‌ای غلتان می‌باشد. از این‌رو آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی یک فرآیند خردایش سریعتری نسبت به سیاب‌های گلوله‌ای فراهم می‌سازند. همچنین بر حسب انرژی مؤثرتر از سیاب‌های گلوله‌ای می‌باشند.

آسیاب‌های گلوله‌ای همزن همچنین موسوم به آسیاب‌های هم‌سایش یا آسیاب‌های ارتعاشی^۳ از این لحاظ که اتاقک آسیاب‌شان نمی‌چرخد با سیاب‌های گلوله‌ای فرق می‌کنند و در عوض، مواد و گلوله‌ها به طور نسبتاً شدید به طور مداوم تحت فرکانس‌های ۱-۱۰ هرتز تکان می‌خورند. اتاقک سایش به طور عمودی یا افقی به وسیله همزنی که در مرکز اتاقک قرار گرفته است همراه می‌شود. گلوله‌ها حدود

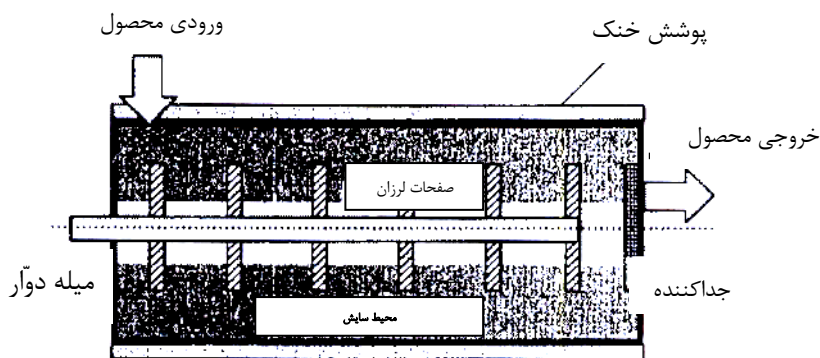
^۱ Vibratory ball mills or vibro-mills

^۲ Drum

^۳ Agitated ball mills, attrition mills or stirred media mills

۹۰-۶۰٪ حجم موجود آسیاب را تشکیل می‌دهد. اگرچه برای آسیاب خشک به کار نمی‌رود، اما بیشتر مواقع آسیاب گلوله‌ای متحرک به وسیله دوغاب‌ها انجام می‌شود. مقدار زیاد آسیاب گلوله‌ای همزن نیز به طور مداوم انجام می‌شود و دوغاب ذرات وارد یک انتها شده تا آسیاب شوند و محصول آسیاب شده در انتهای دیگر برداشته می‌شود. برای آسیاب کردن در جایی که تکان شدید وجود دارد گرمای زیادی تولید می‌شود و یک شیوه‌ای برای سرد کردن اتاقک آسیاب کردن مورد نیاز می‌باشد.

آسیاب‌های گلوله‌ای همزن مزیت متمایزی نسبت به سیاب‌های گلوله‌ای و ارتعاشی دارند. از این لحاظ که مصرف انرژی آن بسیار بالاتر است. همچنین می‌توانند ظرفیت بیشتری از جامدات موجود در دوغاب را برای آسیاب کردن جا به جا کنند. به‌علاوه، همان‌گونه که پیشتر شرح داده شد استفاده از وسیله سایش ریز، میزان آسیاب کردن را بهبود می‌بخشد. راندمان زیاد این فرآیند به همراه مدت زمان کوتاه مورد نیاز برای آسیاب کردن بدین معنی است که آلودگی پودرهای آسیاب ده در این روش نسبت به سیاب‌های گلوله‌ای یا ارتعاشی، کمتر حاد می‌باشد. با آسترکاری اتاقک آسیاب به وسیله یک ماده سرامیکی یا پلاستیک و با استفاده از همزن‌های سرامیکی و وسایل سایشی می‌توانیم آلودگی در آسیاب کردن گلوله متحرک را بیشتر کاهش دهیم.



شکل ۲-۵- تصویر شماتیک یک آسیاب گلوله‌ای متحرک.

۲-۴-۱- خردایش مکانیکی-شیمیایی

در خردایش، هدف عمدتاً دستیابی به ویژگی‌های فیزیکی خاص نظیر اندازه و توزیع اندازه ذره می‌باشد. به هر حال، استفاده از تغییرات شیمیایی در طول مدت آسیاب کردن برای سنتز پودرها در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. سایش موجب تقویت واکنش‌پذیری شیمیایی پودرها می‌شود. گسستگی پیوندها در طول مدت شکستگی ذره باعث ایجاد سطوحی با ظرفیت‌های غیرقابل قبول می‌شود. این امر همراه با مساحت زیاد سطح، مطابق با واکنش بین ذرات مختلط یا بین ذرات و محیط اطرافشان می‌باشد.

سنتز پودر به وسیله آسیاب گلوله‌ای پرنرژی با نام‌های متعددی شناخته می‌شود، از جمله سنتز مکانیکی-شیمیایی، سنتز مکانیکی، سنتز حاصل از روش مکانیکی، آلیاژکاری مکانیکی و آسیاب کردن انرژی-بالا^۱. درحالی‌که هیچ اصطلاحی در همه جا مورد قبول نمی‌باشد در این کتاب از عبارت سنتز مکانیکی-شیمیایی استفاده می‌کنیم. این روش در ۲۰ سال گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است یا برای تولید پودرهای فلزات و آلیاژها نیز مورد توجه قرار می‌گیرد. درحالی‌که توجه کمی به ساختارهای

^۱ Mechanochemical synthesis, mechano-synthesis, mechanical driven synthesis, mechanical alloying, and high energy milling

غیرآلی شده است این روش برای سنتز انواع پودرها از جمله اکسیدها، کاربیدها، نیتريدها، بوریدها و سیلیسیدها مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۲].

سنتز مکانیکی-شیمیایی در آسیاب‌های کوچک نظیر آسیاب اسپکس^۱ برای سنتز نمودن چند گرم پودر یا در آسیاب‌های سایشی^۲ برای مقادیر بزرگتر انجام می‌گیرد. در آسیاب اسپکس، یک بطری استوانه‌ای که حاوی گلوله‌های سایش و مواد اولیه می‌باشد، ارتعاشات دامنه بزرگی را در سه بعد با فرکانس حدود ۲۰ هرتز پشت سر می‌گذارد. مواد اولیه، حدود ۲۰٪ حجم بطری را اشغال می‌کند و حجم گلوله‌ها (با قطری حدود ۵-۱۰ mm)، ۱۰-۲ برابر وزن مواد اولیه را تشکیل می‌دهد. آسیاب معمولاً برای ده‌ها ساعت برای مجموعه شرایط ذکر شده اجرا می‌شود. از این‌رو، این روش مستلزم آسیاب کردن ارتعاشی بسیار شدید برای زمان‌های طولانی می‌باشد.

یک مزیت سنتز مکانیکی-شیمیایی، سهولت تولید پودرهایی است که با دیگر روش‌ها به دشواری تهیه می‌شوند نظیر پودرهای سیلیسیدها و کاربیدها. به طور مثال بیشتر کاربیدهای فلزی به وسیله واکنش بین فلزات یا هیبریدهای فلزی و کربن تحت درجه حرارت زیاد (گاهی بیش از ۲۰۰۰ °C) تشکیل می‌شوند. به‌علاوه برخی کاربیدها و سیلیسیدها یک گستره ترکیبی محدود دارند که به روش‌های دیگر به سختی تولید می‌شوند. عیب آنها تشکیل ناخالصی‌ها از آسیاب و محیط آسیاب کردن به داخل پودر است.

مکانیزم سنتز مکانیکی-شیمیایی، هنوز کاملاً شناخته شده نیست؛ یک احتمال، وقوع واکنش نفوذ حالت جامد است. چون نفوذ از لحاظ انرژی گرما-فعال^۳ است، این امر مستلزم کم‌بودن چشمگیر انرژی فعال‌سازی یا افزایش قابل ملاحظه دمای موجود در آسیاب یا ترکیب این دو حالت می‌باشد.

^۱ Spex mill

^۲ Attrition mill

^۳ Thermally activated

از آنجایی که حین آسیاب گرمایش داریم، دمایی بسیار کمتر از دمای یک مکانیزم واقعی حالت جامد مورد نیاز می‌باشد، احتمال دوم این است که این واکنش بر طبق ذوب موضعی در طول مدت فرآیند آسیاب، صورت گیرد، ضمن آنکه ذوب ذرات با واکنش‌های بسیار گرمازا همراه می‌باشد که برای مکانیزم بعدی شرح داده می‌شود، دلایل شکل‌گیری ترکیب با ذوب موضعی، روشن نیست.

احتمال سوم، وقوع واکنش خود انتشاری در دمای بالا^۱ است. در واکنش‌های بسیار گرمازا مانند تشکیل سیلیسیدهای تیتانیوم و مولیبدن از مخلوط‌های اصلی‌شان، گرمایی که آزاد می‌شود اغلب برای حفظ و پایدار ماندن واکنش، کافی است [۱۳، ۱۴]. اما برای آنکه این واکنش در ابتدا صورت بگیرد منبع انرژی باید در دسترس باشد تا دمای بی دررو^۲ سیستم را به دمای مورد نیاز برای پایدار ماندن افزایش دهد. انرژی سطح پودرهای بسیار ریز، قبل از واکنش کلی، کاملاً زیاد است.

به طور مثال، میانگین اندازه ذره پودرهای Mo و Si قبل از شکل‌گیری MoSi₂ به ترتیب به صورت ۲۰ و ۱۰ nm گزارش شده است [۱۳]. انرژی سطحی ذرات به تنهایی در حدود ۱۰-۵ درصد گرمای شکل‌گیری MoSi₂ (۱۳۱/۹ kJ/mol در دمای محیط) تخمین زده می‌شود. این انرژی زیاد سطحی همراه با انرژی کرنشی ذخیره‌شده (عمدتاً در ذرات Mo)، منبع انرژی مناسبی را برای پایدارسازی^۳ واکنش فراهم می‌سازند. یک مرحله بحرانی برای واکنش شکل‌گیری در سنتز مکانیکی-شیمیایی، تولید یک اندازه ذره ریز است به طوری که انرژی کرنشی و سطحی موجود، برای خودپایدارسازی واکنش کافی باشد.

از لحاظ تجربی، واکنش برای MoSi₂ و سایر سیلیسیدها، ویژگی‌هایی را نشان می‌دهد که مختص فرآیند انتشار خودبه‌خودی می‌باشند. همان‌گونه که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است بعد از یک زمان

^۱ Self-propagating process at high temperature

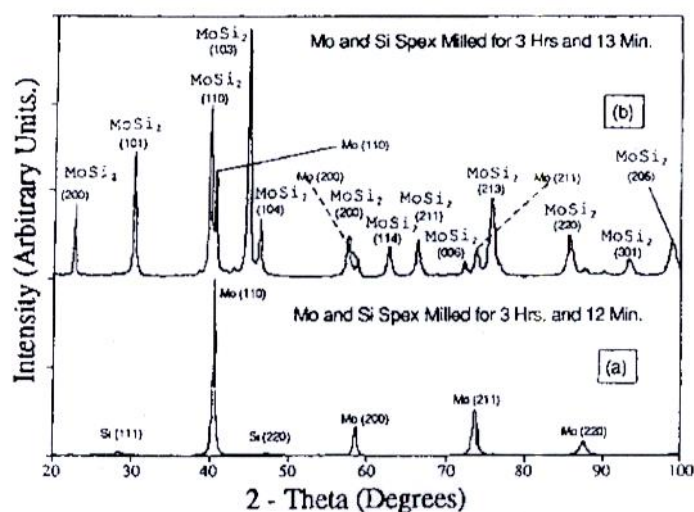
^۲ Adiabatic

^۳ Sustaining

نهفتگی^۱، واکنش به طور کاملاً ناگهانی صورت می‌گیرد. احتمالاً بعد از آنکه بخش کوچکی از پودرهای اصلی در طول مدت فرآیند آسیاب کردن واکنش نشان دهد پودرهای اصلی به محصول تبدیل می‌شوند. معلوم نیست که آیا تشکیل مایع یا ذوب محصول در طول مدت واکنش سریع اتفاق می‌افتد. فوراً بعد از این واکنش، محصول بسیار کلوخه می‌شود. برای MoSi_2 معلوم شد که اندازه کلوخه، حدود $100 \mu\text{m}$ است که از ذرات اولیه به قطر حدود $0.3 \mu\text{m}$ تشکیل شده‌اند (شکل ۲-۷).

۲-۵- سنتز پودر به روش‌های شیمیایی

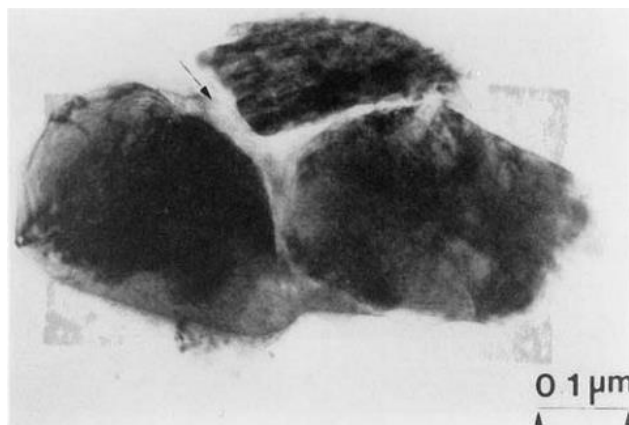
گستره وسیعی از روش‌های شیمیایی برای سنتز پودرهای سرامیکی وجود دارد و برخی مراجع در این باره نیز در دسترس می‌باشند [۲۰-۱۵]. برای راحتی، این روش‌ها را در سه مقوله نسبتاً گسترده مورد ملاحظه قرار می‌دهیم: (۱) واکنش‌های حالت جامد، (۲) سنتز از محلول‌های مایع و (۳) واکنش‌های فاز-بخار.



شکل ۲-۶- شکل پراش اشعه x یک مخلوط استوکیومتری پودرهای Mo و Si بعد از آسیاب کردن برای الف) ۳ ساعت و

۱۲ دقیقه، ب) ۳ ساعت و ۱۳ دقیقه که بیانگر شکل‌گیری نسبتاً ناگهانی MoSi_2 است [۱۳].

^۱ Induction period



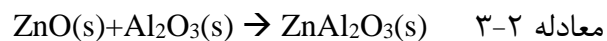
شکل ۲-۷- تصویر TEM MoSi₂ در نمونه آسیاب شده به مدت ۳ ساعت و ۱۳ دقیقه که بیانگر سه ذره‌ای است که به وسیله Mo از هم جدا شده‌اند [۱۳].

۲-۵-۱- واکنش‌های حالت جامد

واکنش‌های تجزیه شیمیایی که در آنها یک واکنش‌کننده جامد برای تولید جامد دیگر به علاوه یک گاز، گرم می‌شود، معمولاً برای تولید پودرهای اکسیدهای ساده از کربنات‌ها، هیدروکسیدها، نیترات‌ها، سولفات‌ها، استات‌ها، اکسالیته‌ها، آلکوکسیدها و سایر نمک‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یک نمونه، تجزیه کربنات کلسیم (کلسیت) برای تولید اکسید کلسیم و گاز دی اکسید کربن می‌باشد:



واکنش‌های شیمیایی بین مواد اولیه جامد، معمولاً به صورت پودرهای مختلط برای تولید پودرهای اکسیدهای پیچیده نظیر تیتانات‌ها، فریت‌ها و سیلیکات‌ها متداول می‌باشند. این واکنش‌کننده‌ها معمولاً از اکسیدهای ساده، کربنات‌ها، نیترات‌ها، سولفات‌ها، اکسالیته‌ها یا استات‌ها تشکیل شده‌اند. یک نمونه، واکنش بین اکسید روی و آلومینا برای تولید آلومینات روی است:



این روش‌ها که شامل تجزیه جامدات یا واکنش شیمیایی بین جامدات می‌باشد در مقالات سرامیکی «کلیسناسیون^۱» نامیده می‌شوند.

۲-۵-۱-۱- تجزیه^۲

به علت مزایای صنعتی و علمی، حجم گسترده‌ای از مطالب علمی در مورد اصول، سینتیک و خواص شیمیایی واکنش‌های تجزیه وجود دارد. برخی متون جامع و کلی در مورد این موضوع در دسترس هستند [۲۱-۲۳]. بیشترین ساختارهایی که مورد مطالعه گسترده قرار گرفته‌اند عبارتند از: CaCO_3 ، MgCO_3 و Mg(OH)_2 . در اینجا به ترمودینامیک اصلی، مکانیزم واکنش و پارامترهای فرآیند مربوط به تولید پودرها خواهیم پرداخت.

با در نظر گرفتن علم ترمودینامیک، برای تجزیه CaCO_3 تعریف شده بر طبق معادله ۲-۲، گرمای استاندارد (آنتالپی) واکنش در 298 K به اندازه $44/3\text{ kcal/mol}$ است [۲۴]. این واکنش بسیار گرماگیر است (یعنی ΔH_R° مثبت است) که برای بیشتر واکنش‌های تجزیه، مناسب است. این بدین معناست که برای حفظ تجزیه، گرما باید برای واکنش‌کننده تأمین شود. تغییر انرژی آزاد گیبس مربوط به هر واکنش به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln K \quad \text{معادله ۲-۴}$$

که در اینجا ΔG_R° تغییر انرژی آزاد برای واکنش می‌باشد که در این هنگام واکنش‌کننده‌ها در وضعیت استانداردشان هستند. R ثابت گاز، T دمای مطلق و K ثابت تعادل برای واکنش می‌باشد. برای واکنشی که به صورت معادله ۲-۲ تعریف شده است:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = P_{\text{CO}_2} \quad \text{معادله ۲-۵}$$

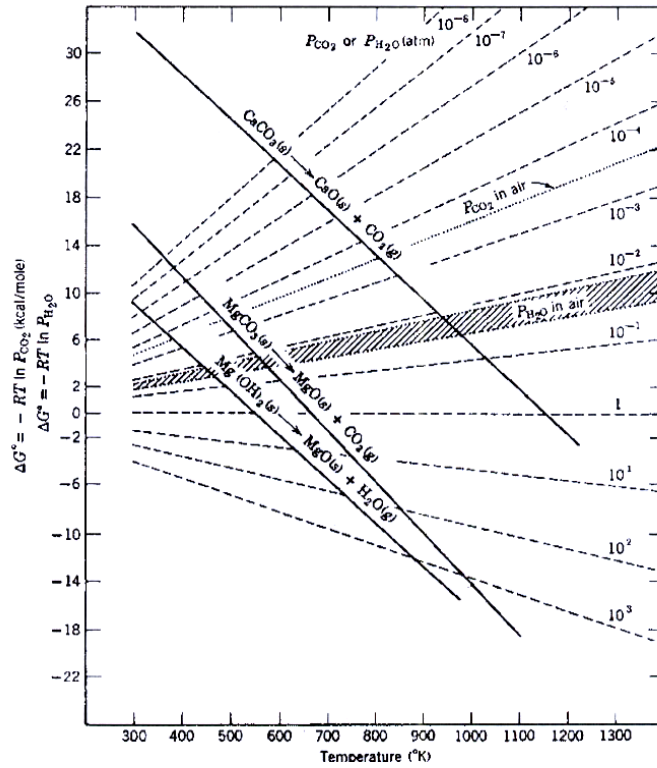
^۱ Calcination

^۲ Decomposition

که در اینجا a_{CaO} و a_{CaCO_3} به ترتیب فعالیت‌های جامدات خالص CaO و $CaCO_3$ هستند و a_{CO_2} فعالیت CO_2 است که به عنوان فشار جزئی گاز در نظر گرفته شده است. در حالت تعادل، رابطه $\Delta G_R=0$ وجود دارد و با ترکیب نمودن معادلات ۲-۴ و ۲-۵ به رابطه زیر دست می‌یابیم:

$$\Delta G^{\circ}_R = -RT \ln P_{CO_2} \quad \text{معادله ۲-۶}$$

انرژی استاندارد آزاد برای تجزیه $CaCO_3$ ، $MgCO_3$ و $Mg(OH)_2$ در شکل ۲-۸ همراه با فشار جزئی تعادل گاز برای هر یک از واکنش‌ها رسم شده است [۲۵]. با فرض این که وقتی فشار جزئی محصول گازی بالای جامد، معادل با فشار جزئی گاز در اتمسفر مجاور باشد ترکیبات ناپایدار می‌شوند. برای تعیین دماهایی که در هنگام گرمایش در هوا ناپایدار می‌شوند می‌توانیم از شکل ۲-۸ استفاده کنیم. به طور مثال، $CaCO_3$ بالای 810 K ناپایدار می‌شود و $MgCO_3$ بالای 480 K و بسته به رطوبت نسبی، $Mg(OH)_2$ بالای $445-465 \text{ K}$ ناپایدار می‌شود. به علاوه، استات‌ها، سولفات‌ها، اکسالیات‌ها و نیترات‌ها اساساً دارای فشار جزئی صفر گاز محصول موجود در اتمسفر محیط می‌باشند، به طوری که آنها ناپایدار شناخته می‌شوند. این واقعیت که این ترکیبات در دمای بسیار بالاتر پایدار می‌شوند بیانگر آن است که ترکیب آنها تحت کنترل عوامل سینتیکی قرار می‌گیرد نه ترمودینامیکی.



شکل ۲-۸- انرژی آزاد استاندارد واکنش به عنوان تابع دما. خطوط نقطه چین بیانگر فشار گاز تعادل بالای اکسید/کربنات و اکسید/هیدروکسید هستند [۲۵].

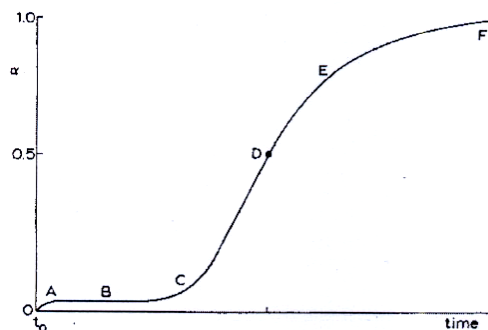
تحقیقات سینتیکی واکنش‌های تجزیه، اطلاعاتی در مورد مکانیزم‌های واکنش و تأثیر متغیرهای فرآیند نظیر دما، اندازه ذره، جرم واکنش‌کننده و دمای محیط ارائه می‌دهند. آنها به طور همدم یا تحت سرعت گرمایش ثابت انجام می‌گیرند. در مطالعات همدم، حفظ دمای ثابت عملاً امکان‌پذیر نیست چون زمان محدودی برای گرم کردن نمونه تا دستیابی به یک دمای مورد نیاز، لازم می‌باشد. اما تجزیه و تحلیل سینتیک‌های تجزیه همدم آسانتر است.

پیشرفت واکنش معمولاً بر حسب اتلاف وزن اندازه گرفته می‌شود و داده‌ها به عنوان کسری از واکنش‌کننده رسم می‌شوند که α برخلاف زمان t تجزیه می‌شود و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\alpha = \frac{\Delta W}{\Delta W_{\max}} \quad \text{معادله ۲-۷}$$

که در اینجا ΔW و ΔW_{\max} به ترتیب عبارتند از اتلاف وزن در زمان t و بیشینه اتلاف وزن بر طبق واکنش تجزیه.

هیچ‌گونه تئوری کلی در مورد واکنش‌های تجزیه وجود ندارد. اما یک منحنی زمان برخلاف α مشابه با منحنی نشان داده شده در شکل ۲-۹ غالباً مشاهده می‌شود [۲۲]. مرحله A یک واکنش اولیه است که اغلب مربوط به تجزیه ناخالصی‌ها یا ماده مصنوعی ناپایدار می‌باشد. B یک زمان نهفتگی است که معمولاً با رشد هسته‌های پایدار پایان می‌یابد. درحالی‌که C دوره تسریع رشد این هسته‌ها می‌باشد که اغلب با جوانه‌زنی بیشتر همراه هستند و به بیشینه سرعت واکنش در D گسترش می‌یابد بعد از آن، رشد مداوم هسته‌ها به علت تنش و مصرف واکنش‌کننده، دیگر غیرممکن می‌باشد و این امر باعث پیدایش یک دوره میانی^۱ به نام E می‌شود که تا زمان تکمیل واکنش F ادامه می‌یابد. عملاً یک یا چند تا از این ویژگی‌ها (به جز D) وجود ندارند یا نامحسوس می‌باشند.



شکل ۲-۹- رسم کلی α برخلاف زمان که رفتار سینتیکی ویژه مشاهده شده برای تجزیه همدمای جامدات را به طور خلاصه نشان می‌دهد. α نشان دهنده اتلاف وزن تقسیم بر بیشینه اتلاف وزن می‌باشد.

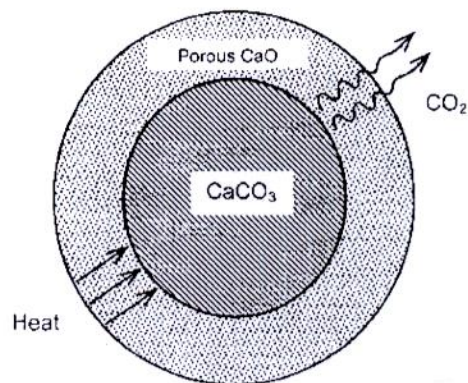
حجم مولی محصول جامد معمولاً کمتر از حجم مولی واکنش‌کننده است به طوری که اغلب این محصول یک لایه متخلخل در اطراف هسته نامتخلخل واکنش‌کننده تشکیل می‌دهد. همانند بیشتر واکنش‌های حالت جامد، این واکنش ناهمسان است چون در یک حدّ واسط بسیار معین صورت می‌گیرد. سینتیک

^۱ Decay period

فرآیند به وسیله هر یک از سه فرآیند زیر تحت کنترل قرار می‌گیرند: (۱) واکنش در حد واسط بین واکنش‌کننده و محصول جامد، (۲) انتقال گرما به سطح واکنش یا (۳) نفوذ گاز یا نشت از سطح واکنش از میان لایه متخلخل محصول. همان‌گونه که از جدول ۲-۴ مشاهده می‌شود برخی عبارات برای تجزیه و تحلیل سینتیک واکنش توسعه یافته‌اند. معمولاً فرض بر این است که حد واسط با یک سرعت ثابت به سمت داخل حرکت می‌کند به طوری که برای یک واکنش‌کننده کروی با شعاع اولیه r_0 ، شعاع هسته بدون واکنش در زمان t به صورت زیر نشان داده شده است:

$$r = r_0 - Kt \quad \text{معادله ۲-۸}$$

که در اینجا K یک ثابت است. وقتی سرعت واکنش در حد واسط تحت کنترل قرار گیرد عباراتی متفاوت، فرضیات متفاوتی در مورد جوانه‌زنی و رشد ذرات پایدار محصول از واکنش‌کننده منعکس می‌سازند (معادلات جوانه‌زنی در جدول ۲-۴). اگر مرحله جوانه‌زنی سریع باشد این معادله‌ها فقط به شکل هندسی مدل بستگی دارند (مدل‌های هندسی). شکل هندسی برای تجزیه پودر به صورت پیچیده است.



شکل ۲-۱۰ - تصویر شماتیک تجزیه کربنات کلسیم.

جدول ۲-۴- معادلات سرعت برای تجزیه و تحلیل داده‌های سینتیکی در واکنش‌های تجزیه [۲۲].

| معادله | فرمول | مرجع |
|--------------------------------|---|------|
| جوانه‌زنی | | |
| قانون توان | $\alpha^{1/m} = kt$ | [۱] |
| قانون نمایی | $\alpha \ln = Kt$ | [۲] |
| آورامی-ارف ^۱ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = Kt$ | [۳] |
| | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = Kt$ | [۴] |
| | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4} = Kt$ | [۵] |
| پروت-تامپکین ^۲ | $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = Kt$ | [۶] |
| مدل‌های هندسی | | |
| ضخامت انقباض | $\alpha = Kt$ | [۷] |
| مساحت انقباض | $1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt$ | [۸] |
| حجم انقباض | $1-(1-\alpha)^{1/3} = Kt$ | [۹] |
| نفوذ | | |
| یک بعدی | $\alpha^2 = Kt$ | [۱۰] |
| دو بعدی | $(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = Kt$ | [۱۱] |
| سه بعدی | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = Kt$ | [۱۲] |
| گینسلینگ-برونشتین ^۳ | $(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1-\alpha)^{2/3} = Kt$ | [۱۳] |
| مرتب‌ه واکنش | | |

^۱ Avrami-Erofe'ev

^۲ Prout-Tompkins

^۳ Ginstling-Brounshtein

| | | |
|-----------|--------------------------|------|
| مرتبۀ اول | $- \ln(1 - \alpha) = Kt$ | [۱۴] |
| مرتبۀ دوم | $(1 - \alpha)^{-1} = Kt$ | [۱۵] |
| مرتبۀ سوم | $(1 - \alpha)^{-2} = Kt$ | [۱۶] |

برای بلورهای CaCO_3 نازک (کلسیت)، شکل ۲-۱۱ نشان می‌دهد که سینتیک تجزیه که تحت شرایطی نظیر اینکه حدّ واسط واکنش در یک بعد پیشرفت پیدا می‌کند اندازه گرفته شده است. یک معادله واکنش خطی مطابق با معادله ۷ در جدول ۲-۴ دنبال می‌کند.

در هنگام استفاده از نمونه‌های بزرگ، ضخامت افزاینده لایه محصول متخلخل، مانعی برای فرار گاز محصول به وجود می‌آورد. معادله‌های سینتیکی برای تجزیه CaCO_2 که بر طبق میزان حذف گاز محصول یا میزان انتقال گرما به حدّ واسط واکنش کنترل می‌شوند توسط هیلز^۱ توسعه یافته‌اند [۲۶]. جدول ۲-۴ معادلاتی برای میزان واکنش کنترل شده بر طبق نفوذ ترکیبات شیمیایی واکنش‌کننده را نشان می‌دهد. سینتیک واکنش‌های شیمیایی غالباً از لحاظ مرتبه واکنش طبقه‌بندی می‌شوند. با در نظر گرفتن حالت ساده که واکنش‌کننده A در آن حالت تجزیه می‌شود:



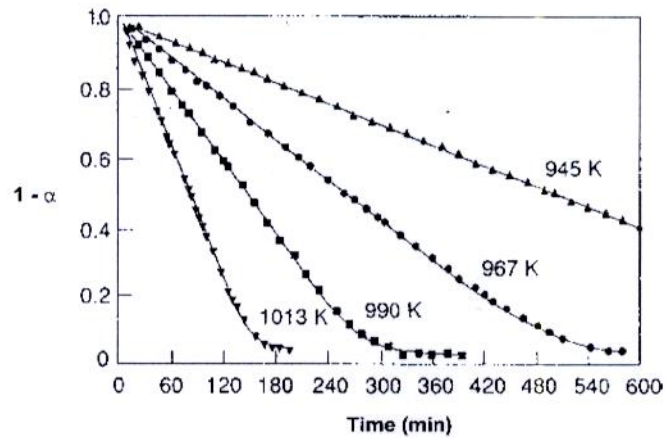
میزان واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\text{معادله ۲-۱۰} \quad - \frac{dC}{dt} = KC^\beta$$

که در اینجا C، غلظت واکنش‌کننده A در زمان t، k ثابت سرعت واکنش و β یک توان است که مرتبه واکنش را تعریف می‌کند. اگر $\beta=1$ باشد واکنش در مرتبه اول است و اگر مساوی با ۲ باشد در مرتبه

^۱ Hills

دوم است و به همین ترتیب. معادلات سینتیکی برای واکنش‌های مرتبه اول، دوم و سوم در جدول ۴-۲ گنجانده شده‌اند.



شکل ۲-۱۱- سنیتیک تجزیه همدمای تک‌بلور کلسیت [۲۷].

با مقایسه بهترین تطابق، بین داده‌های تجربی با محاسبات تئوری، واکنش به صورت یک معادله خاص با مکانیزمی که واکنش مشابه آن می‌باشد (نه اثبات آن) بیان می‌گردد^۱. اغلب مشاهده می‌شود که داده‌ها را می‌توان با صحت یکسان بر طبق دو یا چند معادله سرعت بر اساس مکانیزم‌های متفاوت، متناسب ساخت. برای به دست آوردن اطلاعات مکانیزم، تحلیل سینتیکی باید با تکنیک‌های دیگر همانند مشاهدات ساختار به وسیله میکروسکوپ الکترونی تلفیق شود.

میزان تجزیه مشاهده شده و ویژگی‌های پودر به دست آمده از واکنش تجزیه به عواملی فرآیند و ماده بستگی دارد از جمله ماهیت شیمیایی واکنش‌کننده‌ها، اندازه اولیه و توزیع اندازه ذرات واکنش‌کننده، اتمسفر، درجه حرارت و زمان. داده‌های سرعت هم دما که در دماهای متفاوت اندازه گرفته شده‌اند نشان می‌دهند که سرعت عمل تجزیه از رابطه آرنیوس پیروی می‌کند: ثابت سرعت k در معادلات سینتیکی به صورت زیر نشان داده می‌شود:

^۱ Equation is consistent with, but not proof of!

$$K = A \exp \frac{-Q}{RT} \quad \text{معادله ۱۱-۲}$$

که در اینجا A ثابتی است که «ضریب پیش توان» یا «ضریب فرکانس» نامیده می‌شود. Q انرژی فعال‌سازی، R ثابت گاز و T دمای مطلق است. بیشتر مقادیر انرژی فعال‌سازی گزارش شده برای تجزیه‌های CaCO_3 با آنتالپی واکنش [۲۷] شباهت دارند. معادله ۱۱-۲ برای فرآیندهای فاز گازی بر طبق تئوری برخوردی سرعت‌های واکنش تعیین شده است. دلیل اینکه چرا این حالت برای واکنش‌های تجزیه صدق می‌کند و واکنش‌کننده در شبکه یک فاز جامد، بی حرکت می‌شود موضوع برخی مباحث بوده است [۲۲].

با استفاده از واکنش توصیف شده بر طبق معادله ۲-۲، به عنوان مثال واکنش‌های تجزیه معمولاً تحت شرایطی که تعادل به سمت راست سوق داده می‌شود انجام می‌گیرد. اما تشخیص داده شده است که سینتیک تجزیه CaCO_3 به فشار جزئی گاز CO_2 در اتمسفر محیط بستگی خواهد داشت. فشار CO_2 زیاد محیط باعث می‌شود که تعادل به سمت چپ سوق داده شود. مطالعات تأثیر تغییر فشار CO_2 محیط بر روی سینتیک تجزیه CaCO_3 نشان می‌دهد که با افزایش یافتن CO_2 ، سرعت واکنش کاهش می‌یابد [۲۸].

علاوه بر سینتیک، ریزساختار ذرات جامد محصول نیز به شرایط تجزیه بستگی دارند. یک ویژگی واکنش‌های تجزیه، توانایی تولید اندازه ذره بسیار ریز از یک واکنش‌کننده معمولاً درشت می‌باشد. اما هنگامی که واکنش تحت شرایط کنترل شده انجام بگیرد. در خلأ، واکنش تجزیه غالباً «شبه کانی^۱» است (یعنی ذره محصول غالباً همان اندازه و شکل ذره واکنش‌کننده را حفظ می‌کند). با توجه به اینکه حجم مولی آن کمتر از حجم مولی واکنش‌کننده است ذره محصول حاوی حفرات داخلی است. غالباً ذره محصول از یک کلوخه ذرات ریز و حفرات داخلی ریز تشکیل شده است. برای تجزیه ذرات CaCO_3

^۱ Pseudomorphic

۱-۱۰ میکرون که در حدود ۹۲۳ K انجام گرفت مساحت ویژه سطح محصول CaO که در خلأ تشکیل شده است با اندازه ذره و حفرات کوچکتر از ۱۰ nm، به اندازه حدود $100 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. اگر این واکنش در اتمسفر محیط صورت بگیرد نه در یک خلأ، آنگاه پودرهای زیادی تولید نمی‌شوند. در N_2 با فشار ۱ اتمسفر، مساحت سطحی ذرات CaO تنها $3-5 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

زینترشدن ذرات CaO ریز در طول مدت تجزیه نیز با افزایش یافتن فشار جزئی CO_2 در اتمسفر محیط تسریع می‌یابد [۳۰]. گاز اتمسفری باعث تسریع زینترشدن ذرات ریز می‌شود که ذرات بزرگتری به وجود آمده و مساحت سطح کاهش می‌یابد. زینترشدن ذرات ریز MgO به دست آمده از تجزیه MgCO_3 یا Mg(OH)_2 به وسیله بخار آب موجود در اتمسفر، کاتالیزه می‌شود [۳۱]. دماهای زیاد تجزیه و زمانهای تجزیه طولانی مدت باعث افزایش زینتر ذرات ریز می‌شود که منجر به ذرات کلوخه‌شده پودر با سطح ویژه پایین می‌شود. اگرچه معمولاً تلاش‌هایی برای بهینه‌سازی دمای تجزیه و برنامه زمانی صورت می‌گیرد اما کلوخه‌ها به طور اجتناب‌ناپذیری وجود دارند به طوری که برای تولید پودرها با ویژگی‌های اندازه ذره کنترل شده به یک مرحله آسیاب کردن نیاز داریم.

۲-۱-۵-۲- واکنش شیمیایی بین جامدات

ساده‌ترین ساختار شامل واکنش بین دو فاز جامد A و B است تا یک محلول جامد C تولید کند. A و B، عناصر مرسوم برای ترکیبات فلزی هستند و برای سرامیک‌ها آنها به صورت ترکیبات بلورین در نظر گرفته می‌شوند. بعد از شروع واکنش، A و B از طریق محصول واکنش جامد C از هم جدا می‌شوند (شکل ۲-۱۳). واکنش دیگر شامل انتقال اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها به وسیله برخی مکانیزم‌های احتمالی از طریق مرزهای فاز و محصول واکنش است. واکنش‌های بین پودرهای مختلف از لحاظ تکنولوژیکی برای سنتز پودر، مهم هستند. اما مطالعه و بررسی مکانیزم‌های واکنش با استفاده از تک‌بلورها بسیار آسانتر می‌شود که این امر به علت شرایط مرز و شکل هندسی ساده آن است.

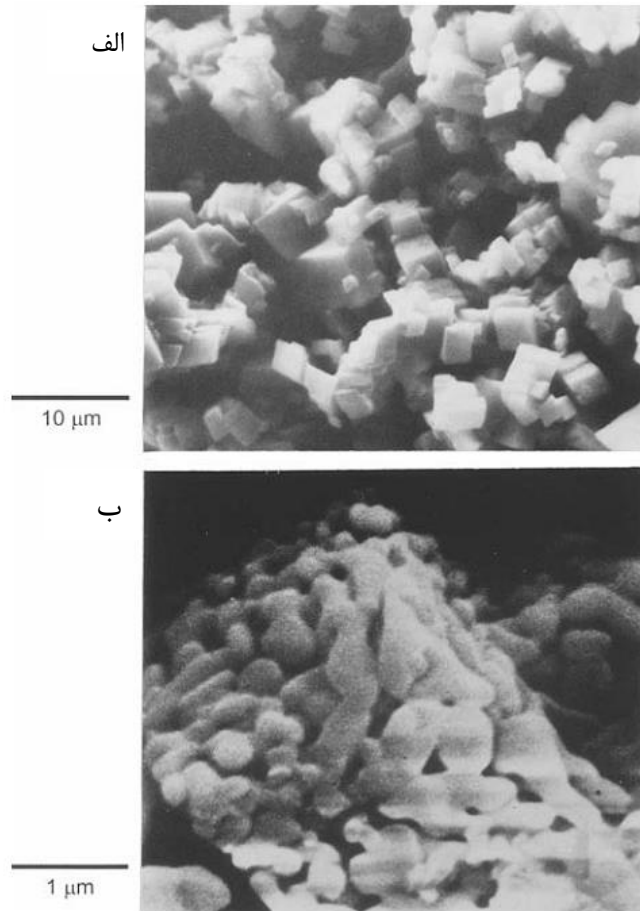
واکنش تشکیل اسپینل $AO+B_2O_3=AB_2O_4$ یکی از واکنش‌هایی است که مورد مطالعه گسترده قرار گرفته‌اند [۳۲]. شکل ۱۴-۲ تعدادی از مکانیزم‌های واکنش احتمالی را نشان می‌دهند که آنها عبارتند از: (۱) مکانیزم‌هایی که مولکول‌های O_2 از طریق فاز گاز انتقال داده می‌شوند و خنثی بودن الکترون به وسیله انتقال الکترون از میان لایه محصول نگه داشته می‌شود (شکل ۱۴-۲-الف و ب). (۲) مکانیزمی که شامل نفوذ متقابل کاتیون‌ها است و یون‌های اکسیژن اساساً در حالت سکون باقی می‌مانند (شکل ۱۴-۲-ج). (۳) مکانیزم‌هایی که یون‌های O^{2-} آنها از طریق لایه محصول پخش می‌شوند (شکل ۱۴-۲-د و ه).

در عمل، ضرایب نفوذ یون‌ها بسیار متفاوت است. به طور مثال، در اسپینل نفوذ یون‌های بزرگ O^{2-} در مقایسه با نفوذ کاتیونی نسبتاً آهسته است به طوری که مکانیزم‌های شکل ۱۴-۲-د و ه را می‌توان حذف کرد. به علاوه اگر تماس ایده‌آلی در مرزهای فاز صورت بگیرد به طوری که انتقال مولکول‌های O_2 کند باشد، آنگاه مکانیزم‌های شکل ۱۴-۲-الف و ب مهم نیستند. تحت این شرایط محتمل‌ترین مکانیزم، نفوذ متقابل کاتیون‌ها است که در اینجا جریان کاتیون‌ها برای حفظ خنثی بودن الکترون با هم جفت می‌شود. وقتی سرعت فرم‌دهی محصول از طریق لایه محصول تحت کنترل نفوذ قرار می‌گیرد ضخامت محصول یک قاعده رشد سهموی دنبال می‌کند:

$$X^2=Kt \quad \text{معادله ۱۲-۲}$$

که در اینجا K ثابت سرعت است که از رابطه آرنیوس^۱ پیروی می‌کند.

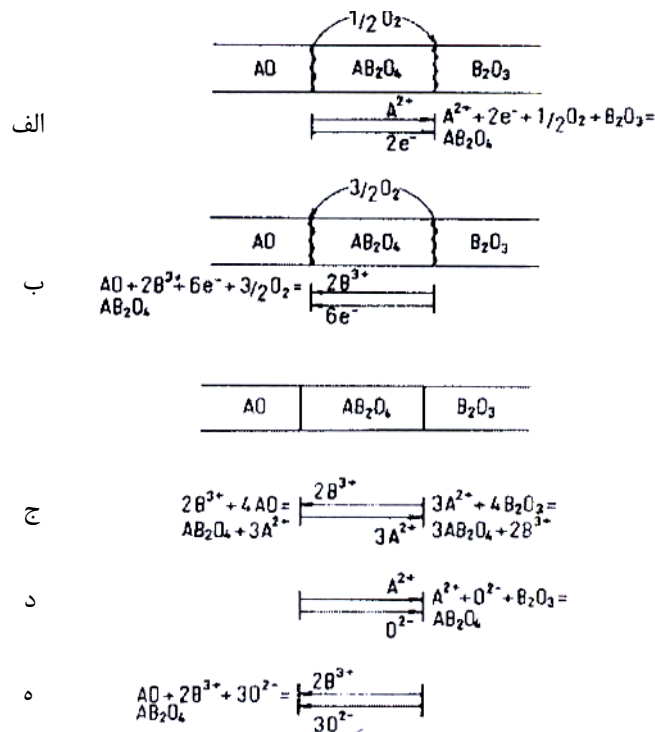
^۱ Arrhenius relation



شکل ۲-۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی CaO به دست آمده از تجزیه پودر CaCO_3 در دمای 650°C در الف) خلاً (ذرات به همان اندازه و شکل ذرات CaCO_3 اصلی می‌باشند) و ب) N_2 خشک در فشار اتمسفری.



شکل ۲-۱۳- تصویر شماتیک واکنش حالت جامد در تک‌بلورها.



شکل ۲-۱۴- مکانیزم‌های واکنش و واکنش‌های مرز فاز خالص متناظر برای واکنش تشکیل اسپینل $AO+B_2O_3=AB_2O_4$

[۳۲].

برخی تحقیقات بیانگر یک میزان رشد سهموی برای لایه واکنش بوده‌اند که معمولاً بدین معنی در نظر گرفته شده است که واکنش از طریق نفوذ کنترل می‌شود [۳۲]. واکنش بین ZnO و Fe_2O_3 برای تشکیل $ZnFe_2O_4$ به وسیله مکانیزم نفوذ متقابل صورت می‌گیرد که کاتیون‌ها در راستاهای مخالف حرکت می‌کنند و یون‌های اکسیژن اساساً در حالت سکون باقی می‌مانند [۳۳، ۳۴]. مکانیزم واکنش برای تشکیل $ZnAl_2O_4$ بر طبق معادله ۲-۳ واضح نیست. این واکنش از طریق یک مکانیزم حالت جامد صورت می‌گیرد که در اینجا نفوذ یون‌های فلز روی از میان لایه محصول بر سرعت آن کنترل می‌کند [۳۵]. اما همان‌گونه که در ذیل برای واکنش‌های بین پودرها توصیف شد، سینتیک واکنش نیز بر طبق یک واکنش جامد-گاز بین بخار ZnO و Al_2O_3 توصیف می‌شود.

برای واکنش‌های پودر (شکل ۲-۱۵)، شرح کامل سینتیک واکنش باید برخی پارامترها را در نظر بگیرد که به موجب آن، این تجزیه و تحلیل را بسیار پیچیده می‌سازد. فرض‌های ساده معمولاً در مشتق‌گیری

معادلات سینتیکی شکل می‌گیرند. برای شرایط واکنش‌های همدما، یک معادله‌ای که غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرد توسط جانر^۱ [۳۶] به دست آمد. در این مشتق‌گیری، فرض بر این است که کرات هم‌اندازه واکنش‌کننده A در یک محیط شبه‌پیوسته واکنش‌کننده B قرار دارند و محصول واکنش به طور یکنواخت و بهم پیوسته بر روی ذرات A تشکیل می‌شود. حجم ماده غیر واکنشی در زمان t عبارتست از:

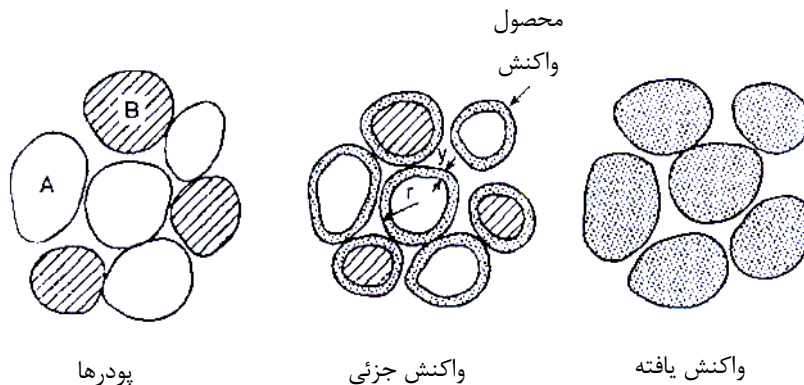
$$V = \frac{4}{3} \pi (r - y)^3 \quad \text{معادله ۱۳-۲}$$

که در اینجا r شعاع اولیه ذرات کروی واکنش‌کننده A بوده و y ضخامت لایه واکنش می‌باشد. حجم ماده غیرواکنشی نیز به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 (1 - \alpha) \quad \text{معادله ۱۴-۲}$$

که در اینجا α کسری از حجم است که پیشتر واکنش نشان داده است. با ترکیب نمودن معادلات ۱۳-۲ و ۱۴-۲ عبارت زیر به دست می‌آید:

$$y = r[1 - (1 - \alpha)]^{1/3} \quad \text{معادله ۱۵-۲}$$



شکل ۱۵-۲- تصویر شماتیک واکنش حالت جامد در پودرهای مختلف.

^۱ Jander

با فرض اینکه y بر طبق رابطه سهموی نشان داده شده بر طبق معادله ۲-۱۲ توسعه می‌یابد؛ میزان واکنش عبارت است از:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = \frac{Kt}{r^2} \quad \text{معادله ۲-۱۶}$$

معادله ۲-۱۶ که به «معادله جانر» موسوم می‌باشد که البته با دو فرض ساده‌سازی صورت گرفته کاربردش را محدود می‌سازد. فرض اول، قانون رشد سهموی که برای ضخامت لایه واکنش فرض شده بود برای واکنش یک بعدی در سرتاسر مرز مسطح، معتبر بوده نه برای سیستمی با هندسه کروی. تحت بهترین شرایط پیش‌بینی می‌شود که فقط برای مراحل اولیه واکنش پودر، معتبر باشد که در این حالت $y \ll r$ است. ثانیاً هر گونه تغییر بر حسب حجم مولی بین واکنش‌کننده و محصول نادیده گرفته می‌شود. این دو ساده‌سازی توسط کارتر^۱ [۳۷] در نظر گرفته شده‌اند که معادله زیر را به دست آورد:

$$[1+(Z-1)\alpha]^{2/3} + (Z-1)(1-\alpha)^{2/3} = Z + (1-Z)\frac{Kt}{r^2} \quad \text{معادله ۲-۱۷}$$

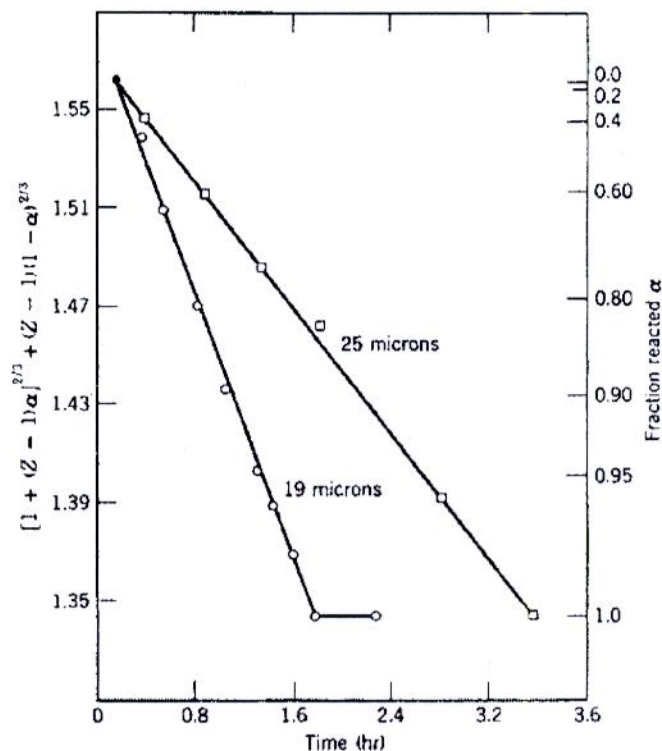
که در اینجا Z حجم محصول واکنش است که از واحد حجم واکنش‌کننده A تشکیل شده است. معادله ۲-۱۷ که به «معادله کارتر» موسوم می‌باشد برای تشکیل $ZnAl_2O_4$ به وسیله واکنش بین ZnO و Al_2O_3 حتی تا ۱۰۰٪ واکنش به کار می‌رود.

برای یک مکانیزم نفوذ حالت جامد، رشد محصول واکنش در ساختارهای پودر موجود در نقاط تماس و برای کرات تقریباً هم‌اندازه صورت می‌گیرد و تعداد نقاط تماس کم است. با این وجود برای تعدادی سیستم‌ها، معادله جانر و معادله کارتر توصیفی خوب از سینتیک واکنش برای مراحل اولیه را نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که نفوذ سطحی سریع، منبع یکنواختی از یک واکنش‌کننده بر روی دیگری را فراهم می‌سازد. به طور متناوب، اگر فشار بخار یکی از واکنش‌کننده‌ها بسیار کافی باشد (به طور مثال ZnO در معادله ۲-۳)، چگالش بر روی سطح واکنش‌کننده دیگر نیز یک منبع یکنواختی از

^۱ Carter

واکنش‌کننده دیگر را فراهم می‌سازد. در این صورت، واکنش پودر را می‌توان به صورت یک واکنش گاز-جامد توصیف کرد تا یک واکنش حالت جامد [۳۲].

در ساختارهای عملی، واکنش حالت جامد در ساختارهای پودر به برخی عوامل بستگی دارد. آنها شامل ماهیت شیمیایی واکنش‌کننده‌ها و محصول، اندازه، توزیع اندازه و شکل ذرات، اندازه نسبی ذرات واکنش‌کننده موجود در مخلوط، یکنواختی ترکیب، اتمسفر واکنش، درجه حرارت و زمان می‌باشند. میزان واکنش با افزایش اندازه ذره واکنش‌کننده‌ها کاهش خواهد یافت چون مسافت نفوذ به طور متوسط افزایش خواهد یافت. برای لایه‌های واکنش هم‌دوس و ذرات کروی مجاور، وابستگی سینتیک واکنش به اندازه ذره به صورت معادله ۲-۱۶ یا معادله ۲-۱۷ نشان داده شده است. سرعت واکنش بر طبق رابطه آرنیوس از لحاظ دما افزایش خواهد یافت. معمولاً یکنواختی ترکیب یکی از مهمترین پارامترها است که بر فاصله نفوذ بین واکنش‌کننده‌ها و تعداد نسبی تماس بین ذرات واکنش‌کننده و از این رو توانایی تولید پودرهای تک‌بلور، یکنواخت را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۲-۱۶- سینتیک واکنش بین ذرات کروی ZnO و Al₂O₃ برای فرم دهی ZnAl₂O₄ در دمای ۱۴۰۰ °C در هوا که بیانگر اعتبار معادله کارتر است [۳۲].

سنتز پودر به وسیله واکنش‌های حالت جامد معمولاً بر حسب هزینه تولید یک مزیت دارد اما همان‌گونه که پیشتر مطرح شد کیفیت پودر نیز یک نکته مهم برای سرامیک‌های پیشرفته است. پودرها معمولاً به صورت کلوخه در می‌آیند و برای تولید پودرها با ویژگی‌های بهتر، همواره به یک مرحله سایش نیاز داریم. سایش در آسیاب‌های گلوله‌ای باعث آلوده شدن پودر به ناخالصی‌ها می‌شود. واکنش‌های ناقص اساساً در پودرهایی که به طور نامناسب مخلوط شده‌اند باعث تولید فازهای نامطلوب می‌شوند. به‌علاوه، شکل پودرهای ساییده شده معمولاً به سختی کنترل می‌شود.

۲-۵-۱-۳- کاهش^۱

کاهش سیلیکا به وسیله کربن در صنعت برای تولید پودرهای کاربید سیلیکون مورد استفاده قرار می‌گیرد:



این واکنش باید تا حدودی در بالای دمای ۱۵۰۰ °C صورت گیرد اما معمولاً در دماهای بسیار بالاتر انجام می‌گیرد به نحوی که SiO₂ در واقع به صورت مایع است. این فرآیند در مقیاس صنعتی بزرگ صورت گرفته و معمولاً به نام «فرآیند اچسون^۲» خوانده می‌شود. این مخلوط به صورت خودرسانش است و به طور الکترونیکی تا دماهای تقریباً ۲۵۰۰ °C گرم می‌شود. واکنش‌های جانبی انجام می‌شوند به طوری که این واکنش پیچیده‌تر از واکنش بیان شده در معادله ۲-۱۸ می‌باشد. محصول به دست آمده بعد از چندین روز واکنش شامل یک کلوخه‌ای از بلورهای سبز یا سیاه است. برای تولید اندازه مطلوب، این ماده را خرد می‌کنند، شستشو می‌دهند، می‌سایند و طبقه‌بندی می‌کنند.

^۱ Reduction

^۲ Acheson

یک عیب فرآیند اچسون آن است که کیفیت پودر برای کاربردهای پرتقاضا مانند سرامیک‌های ساختاری پردهما بسیار کم است. با توجه به اینکه واکنش‌کننده‌ها به صورت ذرات مختلط وجود دارند اندازه واکنش بر طبق سطح تماس و ترکیب ناهمسان بین ذرات واکنش‌کننده محدود می‌شود با این نتیجه که محصول SiC حاوی مقادیر زیادی از SiO₂ و C غیر واکنشی می‌باشد. این محدودیت‌ها با یک فرآیند پشت سر گذاشته می‌شوند که ذرات SiO₂ در این فرآیند قبل از کاهش با C پوشانده می‌شوند [۳۸، ۳۹]. پودرهای SiC نسبتاً خالص با اندازه ذره ریز به وسیله این فرآیند تولید می‌شوند. همان‌گونه که پس از این شرح داده می‌شود روش‌های مقیاس آزمایشگاهی که از واکنش‌های فاز گازی استفاده می‌کنند نیز پودرهای SiC با ویژگی‌های پودر مطلوب تولید می‌کنند اما این روش‌ها پرهزینه هستند.

۲-۵-۲- محلول‌های مایع^۱

دو روند کلی برای تولید یک ماده پودر شده از یک محلول وجود دارد:

۱- تبخیر مایع^۲

۲- رسوب‌دهی با افزودن یک واکنش‌کننده شیمیایی که با این محلول واکنش نشان می‌دهد.

ممکن است خواننده با این دو روش آشنا باشد چون در آزمایشگاه‌های شیمی غیرآلی به طور مثال تولید بلورهای رایج نمک از یک محلول از طریق تبخیر مایع یا Mg(OH)₂ با افزودن محلول NaOH به محلول MgCl₂ مورد استفاده قرار می‌گیرند. درک اصول رسوب‌دهی از محلول برای دستیابی به کنترل ویژگی‌های اندازه ذره پودر مفید است.

۲-۵-۲-۱- رسوب‌دهی از محلول

سینتیک و مکانیزم رسوب‌دهی در مراجع به خوبی شرح داده شده است [۴۰]. برخی مقالات مروری نیز در مورد رسوب‌دهی از محلول، در دسترس هستند که اصول و رویه‌های سنتز ذرات با اندازه ذرات

^۱ Liquid Solutions

^۲ Evaporation of the Liquid

کنترل شده را در بر می‌گیرند. رسوب‌دهی از محلول شامل دو مرحله اصلی است: (۱) جوانه‌زنی ذرات ریز و (۲) رشد آنها با افزودن ماده بیشتر به سطوح. در عمل، کنترل ویژگی‌های پودر با کنترل شرایط واکنش جوانه‌زنی و رشد و میزان هماهنگی بین این دو فرآیند به دست می‌آید.

جوانه‌زنی^۱

نوع جوانه‌زنی که ابتدا در اینجا مدنظر است، «جوانه‌زنی همگن» نامیده می‌شود، چون در یک فاز کاملاً یکسان و همگن با هیچ‌گونه ناخالصی خارجی در محلول یا بر روی دیواره‌های محیط واکنش صورت می‌گیرد. وقتی که این ناخالصی‌ها وجود داشته باشند و به جوانه‌زنی کمک کنند، این فرآیند، «جوانه‌زنی ناهمگن» نامیده می‌شود. وقوع جوانه‌زنی ناهمگن باعث می‌شود که اندازه ذره کاملاً کنترل شده به سختی به دست آیند و معمولاً باید از این کار پرهیز کرد. همان‌گونه که پس از این خواهیم دید، جوانه‌زنی ناهمگن برای سنتز ذرات روکش‌دار مفید می‌باشد.

جوانه‌زنی همگن ذرات جامد موجود در محلول برای تبدیلات بخار به مایع و بخار به جامد معمولاً بر اساس تئوری‌های کلاسیکی توسعه یافته است و مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند که توسط کریستین^۲ [۴۷] نیز به طور مفصل شرح داده شده‌اند. ما به طور مختصر ویژگی‌های اصلی تئوری‌های کلاسیکی برای تبدیل بخار به مایع را مطرح می‌کنیم و سپس بررسی می‌کنیم که از چه لحاظ در جوانه‌زنی ذرات جامد از محلول به کار برده می‌شوند. در بخار بسیار اشباع شده که حاوی اتم‌ها (یا مولکول‌ها) است، نوسانات گرمایی منشأ پیدایش نوسانات موضعی بر حسب چگالی و انرژی آزاد سیستم می‌شوند. نوسانات چگالی باعث تولید گروه‌هایی از اتم‌ها موسوم به «تخمک^۳»ها می‌شوند که با افزودن اتم‌ها از فاز بخار می‌تواند رشد یابد. محدوده‌ای از اندازه تخمک در فاز بخار موجود خواهد بود که فرض می‌شود فشارهای بخار از معادله کلون پیروی کنند:

^۱ Nucleation

^۲ Christian

^۳ Embryo

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma v_1}{KTr} \quad \text{معادله ۱۹-۲}$$

که در اینجا p فشار بخار بسیار اشباع شده است، p_0 فشار بخار اشباع شده، γ انرژی سطحی ویژه این گروه، v_1 حجم هر مولکول قطره مایع که از چگالش بخار تشکیل شده است، k ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و r شعاع تخمک می‌باشد (که به طور کروی در نظر گرفته شده است). به علت فشار بخار بیشتر تخمک‌های کوچک، آنها مجدداً به فاز بخار تبدیل می‌شوند. تخمک‌هایی که شعاع آنها کمتر از شعاع بحرانی r_c می‌باشد، رشد نمی‌کنند؛ در صورتی که تخمک‌های $r > r_c$ می‌توانند رشد یابند. به هر حال شکل‌گیری هسته‌ها (یعنی قطره‌های تخمک) مستلزم غلبه بر یک سد انرژی است. با در نظر گرفتن تغییر انرژی آزاد برای شکل‌گیری هسته کروی با شعاع r می‌توان این موضوع را شرح داد. افزایش انرژی آزاد را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \text{معادله ۲۰-۲}$$

اولین عبارت، نقش انرژی آزاد سطحی که به دلیل نقش ممانعت‌کنندگی به صورت مثبت وارد شده است؛ دومین عبارت نیز بیانگر تغییر انرژی آزاد حجم می‌باشد که با علامت منفی موجب کاهش انرژی آزاد و موافق پیشرفت واکنش است. با در نظر گرفتن واحد حجم مایع، کاهش انرژی آزاد برای تبدیل شدن از فاز بخار به مایع به صورت زیر نشان داده می‌شود [۴۸]:

$$\Delta G_v = \frac{kT}{v_1} \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{معادله ۲۱-۲}$$

که در اینجا v_1 حجم هر مولکول مایع است. با جایگزینی ΔG_v در معادله ۲۰-۲، عبارت زیر به دست می‌آید.

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{kT}{v_1} \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{معادله ۲۲-۲}$$

برای حالتی که نسبت فوق اشباع $S=p/p_0=1$ باشد، عبارت اصلی ناپدید می‌شود و ΔG_n به صورت سهموی افزایش می‌یابد. به ازای $S<1$ ، منحنی ΔG_n به طور یکنواخت افزایش می‌یابد چون کسر جزئی S باعث می‌شود که دومین عبارت سمت راست به سمت مثبت میل کند و به علت سد انرژی آزاد سطحی این تأثیر را تشدید می‌کند. به ازای $S>1$ ، دومین عبارت منفی است و این امر وجود یک بیشینه بر حسب ΔG_n را در شعاع بحرانی r_c ایجاد می‌کند که به طور اجمالی در شکل ۲-۱۷ نشان داده شده است. شعاع بحرانی r_c بر طبق عبارت $d(\Delta G_n)/dr=0$ به دست می‌آید که نشان‌دهنده رابطه زیر می‌باشد:

$$r_c = \frac{2\gamma v_1}{kT \ln(p/p_0)} \quad \text{معادله ۲-۲۳}$$

با جایگزینی r_c در معادله ۲-۲۲، ارتفاع سد فعال‌سازی انرژی آزاد به صورت زیر است:

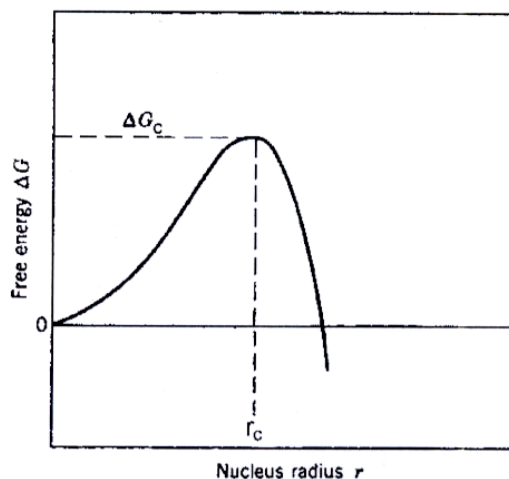
$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 v_1^2}{3[kT \ln(p/p_0)]^2} = \frac{4}{3} \pi r_c^2 \gamma \quad \text{معادله ۲-۲۴}$$

به طور خلاصه در این مرحله، افزایش کافی فوق اشباع $S=p/p_0$ سرانجام موجب افزایش سرعت بمباران اتمی (هسته‌ای) بخار شده و ΔG_c و r_c را به میزانی کاهش می‌دهد که احتمال آنکه تخمک با اندازه زیر شعاع بحرانی در فاصله زمانی کوتاهی به اندازه فوق بحرانی رشد کند بسیار افزایش می‌یابد و دیگر جوانه‌زنی همگن برای تشکیل قطرات مایع فرآیندی غالب می‌گردد.

میزان جوانه‌زنی I به میزان شکل‌گیری هسته‌های بحرانی اطلاق می‌شود چون تنها این هسته‌ها می‌توانند رشد یابند تا قطرات مایعی تولید کنند. رفتار شبه ترمودینامیکی تبدیل بخار به مایع بیانگر این امر است که I با عبارت $\exp(-\Delta G_c/kT)$ متناسب می‌باشد که در اینجا k ثابت بولتزمن است و ΔG_c به صورت معادله ۲-۲۴ نشان داده شده است. میزان رشد هسته به فرکانسی که اتم‌ها به آن متصل می‌شوند نیز بستگی خواهد داشت و این به صورت $[v \cdot \exp(-\Delta G_m/kT)]$ نوشته می‌شود که در اینجا v فرکانس ویژه و ΔG_m انرژی فعال‌سازی حرکت اتم است. با در نظر گرفتن عبارت $v=hkT$ ، که در اینجا h ثابت پلانک می‌باشد، عبارت تقریبی میزان جوانه‌زنی به صورت زیر نوشته می‌شود [۴۷]:

$$I = \frac{NkT}{h} \exp \frac{-\Delta G_m}{kT} \exp \frac{-16\pi\gamma^3 v_1^2}{3kT[kT \ln(p/p_0)]^2} \quad \text{معادله ۲-۲۵}$$

که در اینجا N تعداد اتمها در واحد حجم است.



شکل ۲-۱۷- نمودار شماتیک انرژی آزاد برحسب شعاع برای یک قطره کروی. چند اندازه بحرانی باید قبل از پایدار شدن هسته افزایش یابد.

جوانه‌زنی همگن ذرات از محلول در بسیاری از روش‌ها برای سنتز پودرهای سرامیکی صورت می‌گیرد. بررسی کلی جوانه‌زنی از مایعات و محلول‌ها توسط والتون^۱ [۴۹] مورد بحث قرار گرفته است. مشخص شده است که در محلول آبی، یون‌های فلز هیدراته می‌شوند [۵۰]. تخمک‌های یون‌های فلز هیدراته با افزودن متوالی یون‌ها به یک دیگر از طریق فرآیند پولیمریزاسیون تشکیل می‌شوند. این یون‌های چندهسته‌ای^۲، پیش ماده‌های جوانه‌زنی هستند. وقتی غلظت یون‌های چندهسته‌ای بالای مینیمم غلظت فوق‌اشباع افزایش می‌یابد جوانه‌زنی همگن برای تشکیل هسته‌های جامد یک فرآیند مؤثر محسوب می‌شود. میزان جوانه‌زنی ذرات از محلول را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۴۹]:

$$I = \frac{2Nv_s (kT\gamma)^{1/2}}{h} \exp \frac{-\Delta G_a}{kT} \exp \frac{-16\pi\gamma^3 V_s^2}{3k^3 T^3 [\ln(C_{ss}/C_s)]^2} \quad \text{معادله ۲-۲۶}$$

^۱ Walton

^۲ Polynuclear ions

که در اینجا N تعداد یون‌های هر واحد حجم موجود در محلول می‌باشد، V_s حجم یک مولکول در فاز جامد می‌باشد، γ انرژی ویژه حدّ واسط جامد-مایع است، ΔG_a انرژی فعال‌سازی برای انتقال یک یون به سطح جامد می‌باشد، C_{ss} غلظت فوق اشباع شده و C_s غلظت اشباع شده یون‌های موجود در محلول می‌باشد. میزان جوانه‌زنی به شدت به نسبت فوق‌اشباع C_{ss}/C_s وابسته می‌باشد.

رشد ذره با رسوب حلال

هسته‌ها معمولاً بسیار کوچک هستند اما حتی در طول مدت یک مرحله جوانه‌زنی کوتاه مدت، آنها تا اندازه‌های متفاوت رشد پیدا کرده اند. بنابراین ساختار اولیه رشد، یکنواخت است. هسته‌های تشکیل شده در یک محلول ابر اشباع شده می‌توانند با انتقال گونه‌های حل شده (یون‌ها یا مولکول‌ها) از طریق محلول به سطح ذره، حل‌زدایی و هم راستاشدن بر روی سطح ذره رشد یابند. مرحله تعیین سرعت در رشد ذرات می‌تواند شامل موارد زیر باشد:

۱- نفوذ به داخل ذره

۲- افزودن ماده جدید به ذره از طریق یک واکنش سطحی

وقوع مکانیزم‌های ویژه و نقش متقابل آنها، ویژگی‌های اندازه نهایی ذرات را کنترل می‌کند.

رشد کنترل‌شونده با نفوذ: با فرض اینکه ذرات از هم جدا هستند به طوری که هر یک می‌توانند به میزانی

مستقل رشد یابند، نفوذ اجزاء حل شده به ذره را می‌توان بر طبق قانون اول فیک^۱ توصیف کرد. جریان J

از میان هر پوسته کروی با شعاع x به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad \text{معادله ۲-۲۷}$$

که در اینجا D ضریب نفوذ حلال از میان محلول و C غلظت آن است. با فرض اینکه غلظت اشباع C_s در سطح ذره ثابت باشد و غلظت حلال بسیار دور از این ذره به صورت C_∞ باشد، گرادیان غلظت در

^۱ Fick

زمان r^2/D به وضعیت ایستا میل می‌کند؛ در این وضعیت، شار (J) به فاصله (x) بستگی ندارد و با انتگرال‌گیری معادله ۲-۲۷، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$J=4\pi rD(C_{\infty}-C_s) \quad \text{معادله ۲-۲۸}$$

و سرعت رشد شعاع ذره به صورت زیر است:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{JV_s}{4\pi r^2} = \frac{DV_s(C_{\infty}-C_s)}{r} \quad \text{معادله ۲-۲۹}$$

که در اینجا V_s حجم مولی جامدی است که بر روی ذره رسوب می‌کند. معادله ۲-۲۹ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{d(r^2)}{dt} = 2DV_s(C_{\infty}-C_s) \quad \text{معادله ۲-۳۰}$$

که مستقل از اندازه اولیه ذره نشان می‌دهد که توان دوم شعاع تمام ذرات به اندازه یکسان افزایش می‌یابد. روشی که باعث ایجاد معادله ۲-۳۰ می‌شود بسیار ساده‌سازی شده است اما به طور دقیق‌تر نیز نشان داده شده است که به ازای رشد کنترل‌شونده با نفوذ، $d(r^2)/dt$ به ازای تمام اندازه ذرات، یکسان تغییر می‌کند ولی بر حسب زمان لزوماً ثابت نیست [۵۱].

اگر عرض مطلق توزیع اندازه ذرات^۱ برای میانگین شعاع (r) را Δr بنامیم و Δr_0 برای شعاع متوسط سیستم اولیه (r_0) باشد، می‌توانیم از معادله ۲-۳۰ نتیجه بگیریم که:

$$\frac{\Delta r}{\Delta r_0} = \frac{r_0}{r}, \quad \frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{\Delta r_0}{r_0} \quad \text{معادله ۲-۳۱}$$

معادله ۲-۳۱ نشان می‌دهد که عرض مطلق توزیع اندازه در نسبت r_0/r محدودتر می‌شود و عرض نسبی بر حسب نسبت $(r_0/r)^2$ حتی سریعتر از قبل کاهش می‌یابد.

^۱ The absolute width of the particle size distribution

رشد کنترل‌شونده با سطح- واکنش: هر لایه جدید در اطراف ذره باید در ابتدا به وسیله فرآیندی متفاوت از آنچه در جوانه‌زنی همگن گفته شده، جوانه زند. دو مکانیزم رشد را می‌توان مشخص کرد که موسوم به «رشد تک‌هسته‌ای^۱» و «رشد چندهسته‌ای» نامیده می‌شود. در مکانیزم رشد تک‌هسته‌ای، با شکل‌گیری یک مرحله جوانه‌زنی بر روی سطح ذره، لایه، زمان لازم برای چرخیدن قبل از شکل‌گیری یک مرحله جدید را دارد. از این‌رو فرآیند رشد، لایه به لایه پیش می‌رود و سطح ذره در مقیاس ماکروسکوپی، چندوجهی به نظر می‌رسد. معادله ذیل برای رشد ذره به دست آمده است [۴۰]:

$$\frac{dr}{dt} = K_1 r^2 \quad \text{معادله ۲-۳۲}$$

که در اینجا k_1 یک مقدار ثابت است. عرض نسبی توزیع اندازه به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r}{r_0} \frac{\Delta r_0}{r_0} \quad \text{معادله ۲-۳۳}$$

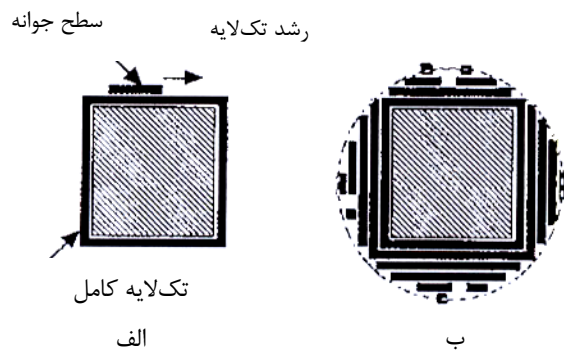
و برحسب نسبت r/r_0 افزایش می‌یابد. در مکانیزم رشد چندهسته‌ای، تشکیل مراحل جوانه‌زنی بر روی سطح ذره برای ایجاد یک لایه جدید قبل از تکمیل یک لایه قبلی به حد کافی سریع می‌باشد. میزان رشد به مساحت سطحی ذرات قبلی وابسته نبوده و به صورت زیر نشان داده می‌شود [۴۰]:

$$\frac{dr}{dt} = k_2 \quad \text{معادله ۲-۳۴}$$

که در اینجا K_2 یک ثابت است. در این مورد، عرض نسبی توزیع بر طبق رابطه زیر کاهش می‌یابد:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_0}{r} \frac{\Delta r_0}{r_0} \quad \text{معادله ۲-۳۵}$$

^۱ Mononuclear growth



شکل ۲-۱۸- جوانه‌زنی لایه‌های اطراف یک ذره به ازای الف) رشد تک‌هسته‌ای و ب) رشد چندهسته‌ای.

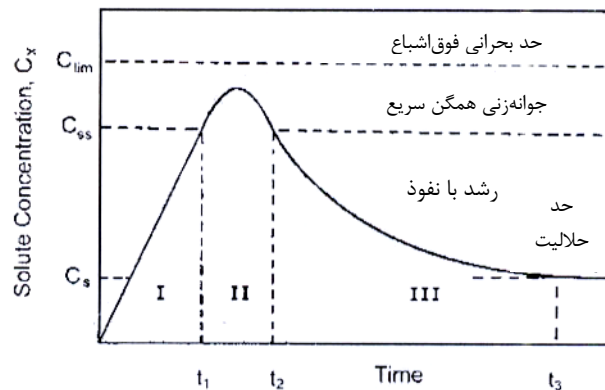
توزیع اندازه ذره کنترل شده

اصول کلی برای به دست آوردن ذراتی با یک اندازه نسبتاً یکنواخت به وسیله رسوب‌دهی از محلول تقریباً ۵۰ سال پیش توسط لامر و دینگر^۱ مطرح شده است [۵۲]. ویژگی‌های اصلی را می‌توان بر حسب نمودار نشان داده شده در شکل ۲-۱۹ بیان کرد که به نمودار لامر موسوم می‌باشد. با پیشرفت واکنش، غلظت حلالی که رسوب می‌دهد به مقدار اشباع‌شدگی یا بالای آن افزایش می‌یابد. اگر این محلول عاری از ناخالصی‌های خارجی باشد و دیواره‌های ظرف تمیز و صاف باشند آنگاه C_x می‌تواند تا از میزان C_s نیز فراتر رود تا یک محلول فوق اشباع شده را ایجاد کند. سرانجام یک غلظت فوق اشباع بحرانی C_{ss} بعد از زمان t_1 به دست خواهد آمد و جوانه‌زنی همگن و رشد ذرات حلال صورت خواهد گرفت که باعث کاهش C_x و مقادیر کوچکتر از C_{ss} بعد از زمان t_2 می‌شود. رشد بیشتر ذرات از طریق نفوذ حلال از میان مایع و رسوب‌دهی بر روی سطوح ذره صورت می‌گیرد. سرانجام رشد ذره بعد از زمان t_3 که $C_x=C_s$ می‌شود متوقف می‌شود.

بدیهی است که اگر بخواهیم ذراتی با اندازه نسبتاً یکنواخت تولید کنیم آنگاه یک جوانه‌زنی سریع در فاصله زمانی کوتاه t_2-t_1 صورت می‌گیرد. یک روش دستیابی به این وضعیت با استفاده از غلظت نسبتاً کم واکنش‌کننده می‌باشد. به‌علاوه، رشد یکنواخت ذرات مستلزم آن است که حلال به تدریج آزاد شود

^۱ LaMer and Dinegar

تا بدون ایجاد غلظت حلال و انفجارهای دیگر جوانه‌زنی، امکان نفوذ در ذرات فراهم ساخته شود. این مکانیزم جوانه‌زنی به دنبال رشد، کنترل شده با نفوذ در تشکیل ذراتی که به صورت کلوخه‌های ذرات اولیه، ریزتر می‌باشند به کار برده نمی‌شود، بلکه فقط برای ذرات اولیه اطلاق می‌شود.



شکل ۲-۱۹- نمودار شماتیک غلظت حلال برحسب زمان در فرآیند جوانه‌زنی و رشد ذرات از یک محلول [۵۲].

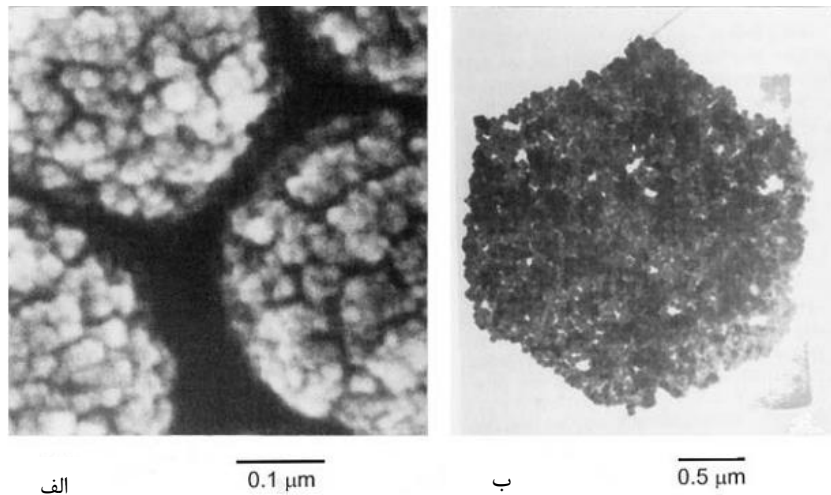
رشد ذره به وسیله کلوخه‌شدگی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی ذرات با وضوح بالا که بر طبق چندین روش سنتز شده‌اند که شامل رسوبدهی از محلول می‌باشند بیانگر آن هستند که ذرات از کلوخه‌های ذرات اولیه بسیار ریزتر تشکیل شده‌اند. ذرات تیتانیوم سنتز شده از طریق فرآیند استروبر^۱، ویژگی‌های اصلی ذره را نشان می‌دهند که کوچکتر از حدود ۱۰ nm هستند. ذرات TEM CeO_2 سنتز شده از طریق هیدرولیز نمک‌های نیترات سریم در حضور یون‌های سولفات نشان می‌دهد که ذرات شش وجهی شامل ذرات اولیه به صورت کروی هستند [۵۳]. بوگش^۲ و همکارانش [۵۴، ۵۵] بر اساس مطالعات سنتز ذره SiO_2 به وسیله فرآیند استروبر مدلی را مطرح نمودند که رشد ذره در این مدل بر اثر کلوخه‌شدن ذرات ریز صورت می‌گیرد نه با نفوذ حلال به ذرات موجود. آنها با استفاده از تئوری DLVO برای پایداری کلوئید نشان دادند که تحت چگالی‌های بار سطحی یکسان، مانع کلوخه‌شدگی بر طبق اندازه برای دو ذره هم اندازه افزایش

^۱ Stober

^۲ Bogush

می‌یابد تا میزان کلوخه‌شدگی آنها به طور تصاعدی کاهش یابد. اما ذرات ریز بسیار سریعتر از ذرات بزرگ کلوخه می‌شوند. بر طبق این مدل، در طول مدت واکنش جوانه‌زنی، اولین هسته‌ها به علت کلوخه‌شدگی به یک اندازه کلونیدی پایدار سریعاً رشد می‌یابند. سپس این ذرات از طریق عمل تعلیق محو می‌شوند و هسته‌هایی که تازه شکل گرفته‌اند و کلوخه‌های کوچکتر را انتخاب می‌کنند. شکل‌گیری ذرات با اندازه یکنواخت از طریق میزان کلوخه‌شدگی وابسته به اندازه صورت می‌گیرد.



شکل ۲-۲۰-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ذرات TiO_2 سنتز شده بر طبق فرآیند استروبر که نشان می‌دهد این ذرات از ذرات اولیه بسیار ریزتر تشکیل شده‌اند. ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ذرات شش وجهی CeO_2 سنتز شده از طریق هیدرولیز نمک‌های نیترات سریم در حضور یون‌های سولفات که بیانگر آن است که ذرات شش وجهی از ذرات اولیه بسیار کوچکتر با یک شکل کروی تشکیل شده‌اند [۵۳].

رشد ذره از طریق تکامل استوالد

ذرات موجود در یک مایع می‌توانند بر طبق فرآیندی که ذرات کوچکتر حل می‌شوند و حلال بر روی ذرات بزرگتر رسوب می‌کند رشد کنند. این نوع رشد که می‌توان آن را نوعی درشت‌شدن^۱ توصیف کرد «تکامل استوالد^۲» نامیده می‌شود. درشت‌شدن رسوبات در یک محیط جامد بر طبق یک فرآیند مشابه

^۱ Coarsening

^۲ Ostwald ripening – [Friedrich Wilhelm Ostwald (2 September 1853 – 4 April 1932)]

صورت می‌گیرد و تئوری که غالباً به تئوری لیفشیتز-سلیوزو-واگنر^۱ (LSW) نامیده می‌شود. انتقال ماده از ذرات کوچکتر به ذرات بزرگتر را می‌توان از طریق نفوذ از میان (۱) مایع یا (۲) یک واکنش واسط تحت کنترل قرار داد. میانگین شعاع $\langle r \rangle$ ذرات بر حسب زمان t بر طبق رابطه زیر افزایش می‌یابد:

$$\langle r \rangle^m = \langle r_0 \rangle^m + Kt \quad \text{معادله ۲-۳۶}$$

که در اینجا $\langle r_0 \rangle$ شعاع متوسط اولیه ذرات، K یک مقدار ثابتی است که از رابطه آرنیوس پیروی می‌کند و m توانی است که به این مکانیزم بستگی دارد (برای $m=2$ کنترل واکنش واسط و $m=3$ برای کنترل نفوذ). بدون توجه به توزیع اندازه اولیه، توزیع اندازه ذره به یک توزیع مشابه با خود دست می‌یابد چون آن فقط به $\frac{r}{\langle r \rangle}$ بستگی دارد و مستقل از زمان است. بیشینه شعاع توزیع به ازای مکانیزم واکنش واسط، $2\langle r \rangle$ است و به ازای مکانیزم نفوذ، $\langle r \rangle < \frac{3}{2}$ است. تکامل استوالد به تنهایی باعث ایجاد یک ساختار تک‌پخشی ذرات نمی‌شود.

روش‌های رسوب‌دهی از محلول

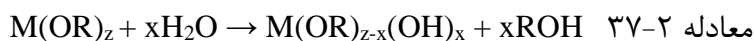
شاخص‌ترین کاربرد رسوب‌دهی برای سنتز اکسیدهای ساده یا اکسیدهای آبدار (که به هیدروکسیدها یا اکسیدهای هیدراته نامیده می‌شوند) است. رسوب‌دهی معمولاً از طریق واکنش‌های هیدرولیز به دست می‌آید. دو روش اصلی را می‌توان تشخیص داد:

هیدرولیز ترکیبات فلزی-آلی (مثلاً آلکوکسیدهای فلزی) در محلول قلیایی که به فرآیند استروبر نامیده می‌شود و هیدرولیز محلول آبی نمک‌های فلزی (که در اینجا کار زیادی توسط ماتجویک انجام گرفته است).

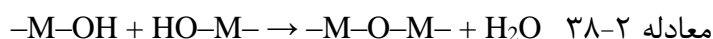
هیدرولیز محلول‌های آلکوکسیدهای فلزی

^۱ Lifshitz-Slyozov-Wagner

آلکوکسیدهای فلزی دارای فرمول کلی $M(OR)_z$ می‌باشند که در اینجا z یک عدد صحیح معادل با ظرفیت فلز M می‌باشد و R یک زنجیره آلکیل است. آنها به عنوان مشتقات الکل، ROH ملاحظه می‌شوند که در این جا هیدروژن با یک گروه آلکیل عوض می‌شود. این واکنش‌ها شامل هیدرولیز است:



که با چگالش و پلیمریزاسیون از طریق دهیدراته شدن دنبال می‌شود:

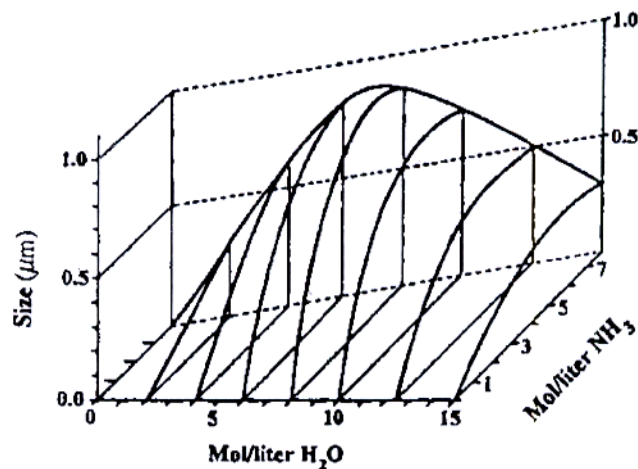
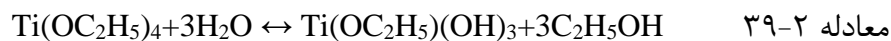


استروبر و همکارانش [۵۶] به وسیله هیدرولیز آلکوکسیدهای سیلیکون در اثر حضور NH_3 به بررسی عوامل کنترل کننده آماده‌سازی ذرات ریز و یکنواخت SiO_2 پرداخته اند. NH_3 برای تولید مقادیر pH در این گستره اصلی استفاده می‌شود. برای هیدرولیز تتراآتوکسید سیلیکون که $TEOS$ نامیده می‌شود و اتانول به عنوان حلال عمل می‌کند، اندازه ذره پودر به نسبت غلظت H_2O به $TEOS$ و به غلظت NH_3 وابسته می‌باشد اما به غلظت $TEOS$ بستگی ندارد. به ازای یک غلظت $TEOS$ مساوی با mol/dm^3 ۰/۲۸، شکل ۲-۲۱ رابطه کلی بین اندازه ذره و غلظت‌های H_2O و NH_3 را نشان می‌دهد. اندازه ذره بین ۰/۰۵ و $0.90 \mu m$ تغییر پیدا می‌کردند و همان‌گونه که در شکل ۲-۲۲ نشان داده شده است بسیار یکنواخت بوده‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که حلال‌های الکیلی یا آلکوکسیدهای سیلیکون متفاوت نیز تأثیراتی را موجب می‌شوند؛ به طوری که میزان واکنش برای متانول بسیار سریع و برای بوتانول^۱ بسیار کند بود. به طور مشابه، تحت شرایط فوق، اندازه ذره در متانول، کوچکترین اندازه و در بوتانول بزرگترین اندازه بودند. سریع‌ترین سرعت (کمتر از ۱ دقیقه) و کوچکترین اندازه‌ها (کوچکتر از ۰/۲ میلی‌متر) به وسیله تترا متوکسید سیلیکون^۲ به دست آمدند؛ درحالی که تترا پنتوکسید سیلیکون به کندی (حدود ۲۴ ساعت) واکنش نشان می‌داد و ذرات نسبتاً بزرگتری تولید می‌کرد.

^۱ n-butanol

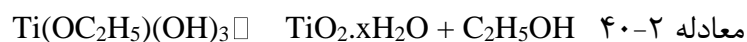
^۲ Silicon tetramethoxide

هیدرولیز کنترل شده آلکوکسیدهای فلز از آن زمان به بعد برای سنتز پودرهای ریز برخی اکسیدهای ساده مورد استفاده قرار گرفته است. در فصل اول به اثر باون-بارینگر [۵۷] برای سنتز، تراکم و زینترشدن پودرهای بسیار پراکنده TiO_2 اشاره کرده‌ایم. مکانیزم هیدرولیز $Ti(OC_2H_5)_4$ پس از آن در مقالات شرح داده شده است [۵۸]. این آلکوکسید با آب واکنش نشان می‌دهد تا یک نوع هیدرولیز مونومری بر طبق فرمول زیر تولید کند:

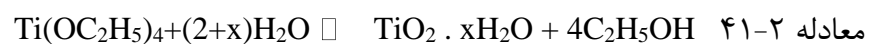


شکل ۲-۲۱- رابطه بین اندازه ذره و غلظت‌های آب و آمونیاک در هیدرولیز یک محلول 0.28 mol/dm^3 تترا اتوکسید سیلیکون در اتانول [۵۶].

اما حضور دیمرها و تریمرهای گونه‌های هیدرولیز را نمی‌توان مستثنی کرد. پلیمریزاسیون مونومر برای تولید اکسید هیدراته به صورت فرمول زیر نشان داده می‌شود:

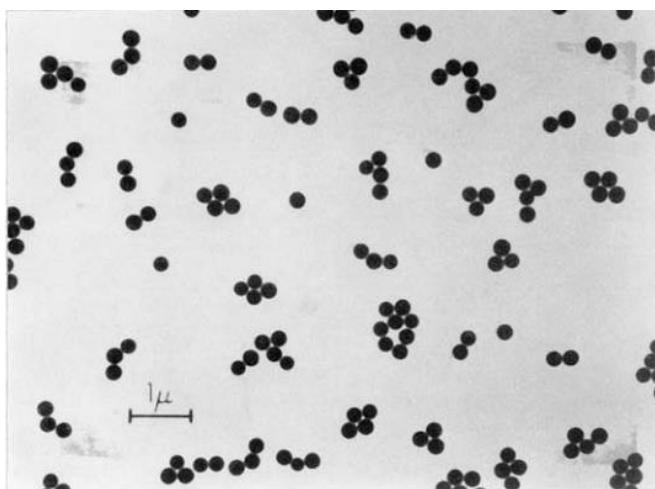


بنابراین کل واکنش به صورت زیر نشان داده می‌شود:



مشاهده شد که مقدار x بر طبق آزمون گرما-وزن سنجی^۱ بین ۰/۵ و ۱ باشد.

بیشتر آلکوکسیدهای فلزی به آسانی در حضور آب هیدرولیز می‌شوند به طوری که برای به دست آوردن پودرهایی با ویژگی‌های کنترل شده باید شرایط دقیقی حاکم باشند. این واکنش‌ها نسبت به غلظت واکنش‌کننده‌ها، pH و درجه حرارت حساس می‌باشند. پودرهای اکسید هیدراته یا اکسید تولید می‌شوند. ذرات ته‌نشین شده معمولاً بی‌شکل (آمورف) بوده و می‌توانند به صورت کلوخه‌های ذرات بسیار ریزتر مشاهده شوند (شکل ۲-۲۲-الف).



شکل ۲-۲۲- ذرات کروی سیلیکای به دست آمده از هیدرولیز محلول تترا اتوکسید سیلیکون موجود در اتانول [۵۶].

هیدرولیز محلول‌های نمک‌های فلزی

روش‌های سنتز ذرات یکنواخت از طریق هیدرولیز محلول‌های نمک فلزی رشد یافته‌اند و توسط ماتجویک^۲ مورد تجدید نظر قرار گرفته‌اند [۴۵، ۴۶، ۵۹-۶۱].

این روش در مقایسه با هیدرولیز آلکوکسیدهای فلز، توانایی تولید طیف گسترده‌تری از ترکیبات شیمیایی اعم از اکسیدها یا اکسیدهای آبدار، سولفات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سولفیدها را دارد. به هر حال تعداد پارامترهای تجربی که برای تولید ذرات یکنواخت باید تحت کنترل قرار گیرند معمولاً بیشتر

^۱ Thermogravimetry

^۲ Maitjevic

است. این پارامترها عبارتند از: غلظت نمک‌های فلزی، ترکیب شیمیایی نمک‌های مصرفی به عنوان مواد اولیه، درجه حرارت، pH محلول و حضور آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که مواد مرکب میان مرحله‌ای را تشکیل می‌دهند. ضمن آنکه اندازه‌ها و شکل‌های ذره متعددی (شکل ۲-۲۳) را می‌توان تولید کرد مورفولوژی ذرات نهایی به ندرت پیش بینی می‌شود [۵۹، ۶۰]. با اینکه ذرات آمورف و بلورین می‌توان تولید نمود اما عوامل تعیین‌کننده ساختار بلورین و آمورف، واضح نیستند [۶۱].

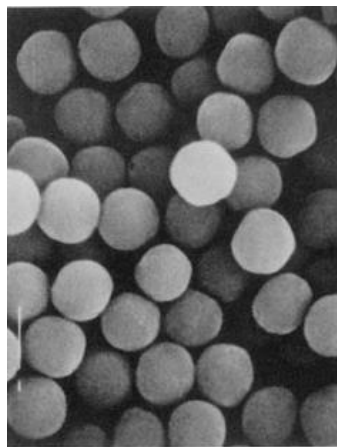
یون‌های فلزی که پیشتر شرح داده شدند، معمولاً در محلول آبی هیدراته می‌شوند [۵۰]. شرایط رسوبدهی همگن ذرات یکنواخت طبق یک تکنیک هیدرولیز اجباری به دست می‌آید. این تکنیک بر اساس پیشرفت پروتون‌زدایی کاتیون‌های هیدراته با گرم کردن محلول در دماهای بالا (۹۰-۱۰۰ °C) استوار است. به ازای یک فلز M با ظرفیت z، واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:



مواد مرکب هیدروکسیلی حل‌پذیر به دست آمده از واکنش هیدرولیز، پیش ماده‌هایی برای جوانه‌زنی ذرات تشکیل می‌دهند. آنها را می‌توان به نسبت مناسبی تولید نمود تا با تنظیم درجه حرارت و pH به جوانه‌زنی و رشد ذرات یکنواخت دست یافت. به صورت تئوری، فقط لازم است که محلول‌ها را در دماهای زیاد قرار دهیم؛ اما این فرآیند نسبت به تغییرات جزئی بسیار حساس است. همین‌طور، آنیون‌ها به غیر از یون‌های هیدروکسید، نقش قطعی در این واکنش دارند. بعضی از یون‌ها با یون‌های فلزی به شدت هماهنگ ساخته می‌شوند و از این‌رو به جامد رسوبی با ترکیب استوکیومتری ثابت ختم می‌شوند. در موارد دیگر، آنیون‌ها در اثر فرسویی^۱ به آسانی از محلول حذف می‌شوند. سرانجام در برخی موارد، آنیون‌ها بدون آنکه در جامد رسوبی ترکیب شوند بر مورفولوژی ذره تأثیر می‌گذارند. از این‌رو شرایط خاص رسوبدهی، برای دستیابی به ذرات یکنواخت باید برای هر سیستمی جداگانه تنظیم شود.

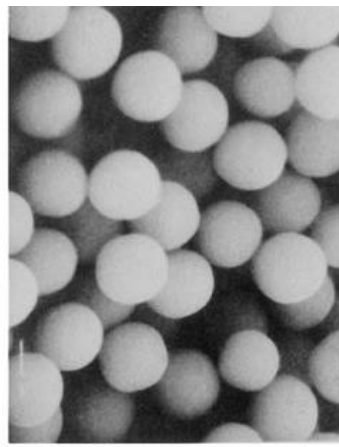
^۱ Leaching

برای مثال، از حساسیت واکنش‌ها نسبت به تغییر شرایط، می‌توانیم سنتز ذرات اکسید آلومینیم هیدراته شده کروی را با توزیع اندازه محدود در نظر بگیریم [۶۲]. محلول‌های $Al_2(SO_4)_3$ ، $KAl(SO_4)_2$ و مخلوطی از $Al(NO_3)_3$ و $Al_2(SO_4)_3$ یا مخلوطی از Na_2SO_4 و $Al_2(SO_4)_3$ در دمای $98\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت بیش از ۸۴ ساعت در لوله‌های پیرکس قرار داده شده و با درپوش‌های آستر تفلون مهر و موم شده بودند. pH محلول‌هایی که به تازگی فراهم شده‌اند ۴/۱ بود و بعد از تکمیل فرآیند و سرمایش به دمای اتاق، ۳/۱ بود. ذراتی که اندازه یکنواختی داشتند تنها زمانی که غلظت Al بین 2×10^{-4} و 10^{-3} $5 \times \text{mol/dm}^3$ بود تولید می‌شدند به شرط آنکه نسبت مولی $[Al^{3+}]$ به $[SO_4^{2-}]$ بین ۰/۵ و ۱ باشد. به ازای غلظت ثابت Al، با افزایش یافتن غلظت سولفات، اندازه ذره افزایش می‌یافت.



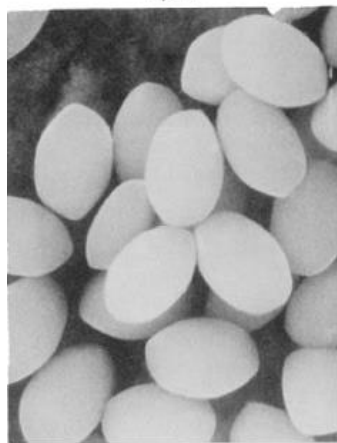
الف

1 μm



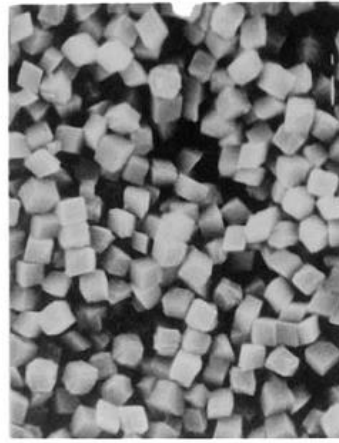
ب

1 μm



ج

1 μm



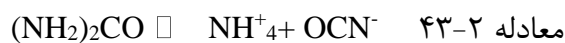
د

2 μm

شکل ۲-۲۳- نمونه‌هایی از اندازه‌ها، شکل‌ها و ترکیبات شیمیایی برای پودرهای سنتز شده از رسوب‌دهی، محلول‌های نمک فلزی تشکیل می‌دهند که ذرات الف) هماتیت، ب) سولفید کادمیم، ج) اکسید آهن و د) کربنات کلسیم را نشان می‌دهند [۵۹].

دمای تکامل، یک پارامتر بحرانی بود. هیچ ذره‌ای در زیر دمای 90°C تولید نشد در حالی که بهترین نتایج در دمای 98°C به دست آمدند. سرانجام این ذرات دارای ترکیب شیمیایی ثابت بودند که بیانگر آن است که یک یا چند کمپلکس معین سولفات آلومینیم بازی، پیش ماده‌هایی برای جوانه‌زنی ذرات هستند.

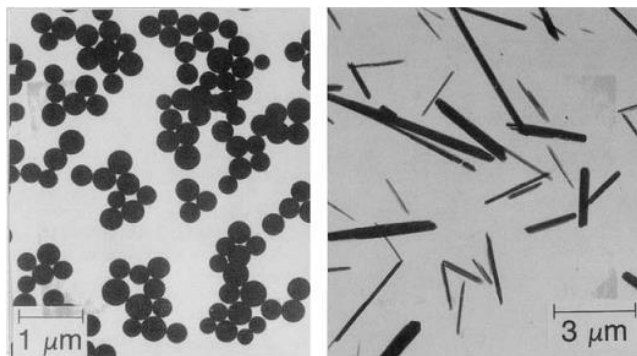
شرایط جوانه‌زنی و رشد ذرات یکنواخت موجود در محلول را می‌توان با آزادسازی تدریجی آنیون‌ها از مولکول‌های آلی نظیر اوره یا فرمامید برآورده ساخت. یک نمونه، رسوب‌دهی ذرات کربنات بازی ایتريم از محلول کلرید ایتريم (YCL_3) و اوره $^1(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ است [۶۳]. ذراتی که اندازه یکنواختی دارند با قرار دادن در یک محلول $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ YCL}_3$ و 0.5 mol/dm^3 اوره به مدت $2/5 \text{ h}$ در دمای 90°C به دست آمدند (شکل ۲-۲۴-الف). اما محلول‌های YCL_3 که حاوی غلظت‌های بیشتری از اوره هستند با تکامل در دمای 115°C به مدت ۱۸ ساعت به دست آمدند که ذرات میله مانند تا حدودی اندازه نامنظمی داشتند (شکل ۲-۲۴-ب). در دمای حداکثر 100°C ، محلول‌های آبی اوره، یون‌های سیانات و آمونیم تولید می‌کنند:



در محلول‌های اسید، یون‌های سیانات با سرعت بر طبق فرمول زیر با هم واکنش نشان می‌دهند:



^۱ Urea



شکل ۲-۲۴ ذرات به دست آمده از الف) قرار دادن آنها در محلول $1.5 \times 10^{-2} \text{YCL}_3$ و 0.5 mol/dm^3 اوره به مدت ۲/۵ ساعت در دمای 90°C و ب) قرار دادن آنها در محلول $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ YCL}_3$ و $3/3 \text{ mol/dm}^3$ اوره به مدت ۱۸ ساعت در دمای 115°C .

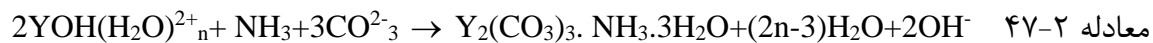
در صورتی که در محلول‌های بازی و خنثی، یون‌های کربنات و آمونیاک تشکیل می‌شوند:



یون‌های ایتیریم در آب به $\text{YOH}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ هیدرولیز می‌شوند. آزادسازی نهایی یون‌های هیدرونیوم بر طبق معادله ۲-۴۴ باعث تسریع تجزیه اوره می‌شود. واکنش کلی برای رسوب‌دهی کربنات بازی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



برای واکنشی که در دمای 115°C صورت می‌گیرد تجزیه اوره اضافی (بیش از 2 mol/dm^3) باعث تولید میزان زیادی یون‌های OH^- می‌شود که محیط را از حالت اسیدی به بازی تغییر می‌دهد. واکنش یون‌های سیانات بر طبق معادله ۲-۴۶ پیش می‌رود. از این‌رو رسوب‌دهی ذرات میله مانند را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



علاوه بر اوره اضافی و دمای تکامل بیشتر، زمان‌های طولانی‌تری از واکنش برای تولید میزان کافی آمونیاک آزاد مورد نیاز می‌باشند تا واکنش معادله ۲-۴۷ غالب باشد.

رسوب‌دهی اکسیدهای مرکب^۱

اکسیدهای مرکب به اکسیدهایی مانند تیتانات‌ها، فریت‌ها و آلومینات‌ها گفته می‌شود که در فرمول شیمیایی‌شان حاوی بیش از یک نوع فلز هستند. مشکلات واکنش حالت جامد در مخلوطی از پودرهای اکسیدی برای سنتز پودرهای ریز، با ترکیب استوکیومتری و خلوص بالا پیشتر مطرح شده است. برخی از این مشکلات با استفاده از روش هم‌رسوب‌دهی^۲ از یک محلول برطرف می‌شوند. معمولاً از اختلاط محلول آلکوکسیدها، نمک‌های مختلف یا ترکیبی از نمک‌ها و آلکوکسیدها استفاده می‌شود. یک مسئله رایج در روش هم‌رسوب‌دهی آن است که واکنش‌کننده‌های موجود در محلول، سرعت هیدرولیز متفاوتی دارند که باعث جدایش ماده رسوبی^۳ می‌شوند. از این‌رو شرایط مناسبی برای دستیابی به رسوب همگن باید در نظر گرفته شوند.

برای مثال، آماده‌سازی پودرهای $MgAl_2O_4$ را در نظر بگیرید [۶۴]. Mg و Al به صورت هیدروکسید تنه‌نشین می‌شوند اما شرایط رسوب‌دهی آنها کاملاً متفاوت است. $Al(OH)_3$ تحت شرایط اندکی بازی تنه‌نشین می‌شود و در حضور آمونیاک اضافی، محلول است، اما در اثر حضور NH_4Cl تنها کمی حلالیت نشان می‌دهد. $Mg(OH)_2$ تنها در محلول‌های بازی قوی مانند محلول $NaOH$ کاملاً رسوب می‌کند؛ برای تهیه پودر، هنگامی که محلول $MgCl_2$ و $AlCl_3$ به یک محلول همزده شده NH_4OH با $pH=9.5$ 10 اضافه شود، مخلوط اصلی $Al(OH)_3$ و $2Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ تولید می‌شود. با کلسیناسیون مخلوط تنه‌نشین شده در بالای $400^\circ C$ ، پودر $MgAl_2O_4$ با ترکیب استوکیومتری و خلوص بالا و اندازه ذرات ریز به دست می‌آید.

روش هم‌رسوب‌دهی معمولاً یک رسوب خام اولیه تولید می‌کند؛ در بسیاری از موارد، این مخلوط باید در دماهای بالا نیز تکلیس شود تا ترکیب شیمیایی مطلوب به دست آید. در نتیجه، نیاز به آسیاب کردن

^۱ Precipitation of Complex Oxides

^۲ Coprecipitation or cohydrolysis

^۳ Segregation of the precipitated material

پودر اکسیده شده می‌تواند ناخالصی‌هایی به پودر اضافه کند. آماده‌سازی پودرهای تیتانات زیرکونیم لانتانیم سرب^۱ (PLZT) یک مثال از کاربرد ترکیبی روش هم‌رسوبی، کلسیناسیون و آسیاب را در بردارد [۶۵]. بدیهی است از لحاظ اقتصادی، تولید رسوبی که به دماهای بالای عملیات کلسیناسیون و مرحله آسیاب کردن نیاز ندارد، مطلوب‌تر می‌باشد. در مواردی، پودر ته‌نشین شده، همان ترکیب کاتیونی را باید داشته باشد که محصول مطلوب دارد، یک مثال دیگر، سنتز BaTiO₃ از طریق هیدرولیز محلول ایزو پروپوکسید باریم^۲، Ba(OC₃H₇)₂ و آمیل اکسید تری‌تاری تیتانیم^۳، Ti(OC₅H₁₁)₄ توسط مازدیاسنی^۴ و همکارانش [۶۶] می‌باشد. کل واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت:



آلکوکسیدها در یک حلال قطبی (مثل ایزو پروپانول) حل می‌شوند. درحالی‌که محلول به سرعت هم زده می‌شود، قطرات آب مقطر دیونیزه به تدریج اضافه می‌شوند. برای پرهیز از رسوبدهی کربنات باریم، این واکنش در اتمسفر بدون CO₂ انجام می‌گیرد. بعد از خشک کردن رسوب در دمای ۵۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در اتمسفر هلیوم، پودر استوکیومتری BaTiO₃ با خلوص بیش از ۹۹/۹۸ درصد و اندازه ذره nm ۱۵-۵ به دست می‌آید که بیشینه اندازه کلوخه‌ها حدود ۱ μm است. افزودنی‌ها به طور یکنواخت می‌تواند به محلول آلکوکسید فلز قبل از عمل هیدرولیز اضافه شوند.

هیدرولیز مخلوط آلکوکسیدهای فلزی روش نسبتاً موفقیت‌آمیزی برای سنتز پودرهای اکسید پیچیده است [۶۷]. اما بیشتر آلکوکسیدهای فلزی پرهزینه بوده و هیدرولیز آنها مستلزم شرایط دقیقاً کنترل شده می‌باشد، چون به شدت به رطوبت حساس هستند. هیدرولیز کنترل‌شده یک مخلوطی از

^۱ Lead lanthanum zirconium titanate

^۲ Barium isopropoxide

^۳ Titanium tertiary amyloxyde

^۴ Mazdiyanski

محلول‌های نمک، دشوارتر به نظر می‌رسد اما کاربرد آن توسط ماتجویک [۶۱] برای برخی ساختارها از جمله برای تیتانات باریوم و فریت استرونتیم^۱ توضیح داده شده است.

رسوب‌دهی تحت شرایط هیدروترمال

رسوب‌دهی از محلول تحت شرایط هیدروترمال به مدت ده‌ها سال به عنوان روشی برای سنتز ذرات اکسیدی ریز و بلورین شناخته شده بوده است [۶۸]. در سال‌های اخیر توجه به این روش به علت نیاز به پودرهای ریز و خالص برای تولید سرامیک‌ها در کاربردهای الکترونیکی افزایش یافته است. این فرآیند شامل گرم‌کردن واکنش‌کننده‌ها، غالباً نمک‌های فلز، اکسید، هیدروکسید یا پودر فلز به عنوان یک محلول یا تعلیق معمولاً در آب در دماهای بین نقاط جوش و بحرانی آب و فشارهای حداکثر MPa ۲۲/۱ (فشار بخار آب در نقطه بحرانی‌اش) می‌باشد که معمولاً در یک اوتوکلاو فولاد سخت انجام می‌گیرد که سطوح داخلی آن، آستر پلاستیکی (مثل تفلون) دارند، تا خوردگی این ظروف را کاهش دهد.

انواع متفاوتی از واکنش‌ها در فرآیند سنتز هیدروترمال صورت می‌پذیرد [۶۹]؛ ویژگی مشترک آنها، رسوب‌دهی تحت فرآیند هیدرولیز اجباری در دما و فشار زیاد می‌باشد. پودرهای حاصل از این روش، ویژگی‌های مطلوبی دارند اما برخی عیوب نیز مشاهده شده است. از جمله مزایای این روش، سنتز مستقیم فاز بلورین بدون نیاز به مرحله کلسیناسیون است. پودرها با اندازه بسیار ریز (۱۰۰-۱۰ نانومتر)، توزیع اندازه محدود، ذرات تک‌بلور^۲، خلوص بالا و همگنی شیمیایی مطلوب هستند.

به عنوان مثال، شکل ۲-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر CeO_2 را نشان می‌دهد که تحت شرایط هیدروترمال از تعلیق اکسید سریم ژلاتینی آمورف^۳ تولید شده‌اند (حدود $300^\circ C$ و فشار ۱۰ MPa برای ۴ ساعت). اکسید سریم (CeO_2) یک ساختار بلور مکعبی دارد؛ ماهیت چند وجهی ذرات نشان

^۱ Strontium ferrite

^۲ Single-crystal particles

^۳ A suspension of amorphous, gelatinous cerium (hydrated) oxide

دهنده بلورین بودن آنها است. میکروسکوپ الکترونی عبوری وضوح-بالا (HRTEM) نیز آشکار ساخت که ذرات به صورت تک‌بلور هستند [۷۰].

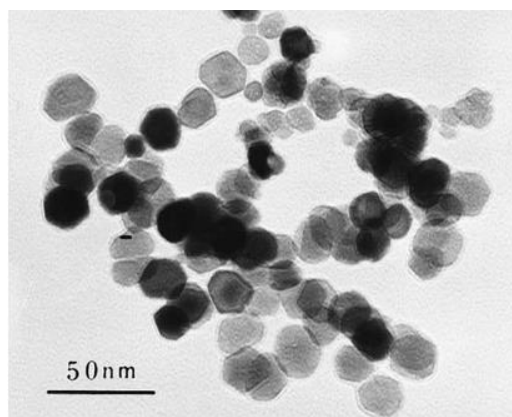
عیب پودرهای بسیار ریز آن است که تحت چگالی تراکمی زیاد به سختی می‌توانند سفت و جامد شوند و به‌خصوص در حالت خشک، بسیار در معرض کلوخه‌شدن قرار می‌گیرند. پودرها به علت سطح ویژه زیادی که دارند شامل غلظت بالایی از گروه‌های هیدروکسیل هستند که بر روی سطوحشان پیوند شیمیایی برقرار کرده‌اند. حذف ناقص گروه‌های هیدروکسیل قبل از زینتر شدن، چگالی نهایی ماده ساخته شده را کاهش می‌دهد.

سنتز هیدروترمال پودرهای $BaTiO_3$ پیش از این گزارش شده بود [۷۱]؛ در سال‌های اخیر به علت نیاز به پودرهای ریز برای تولید لایه‌های دی‌الکتریک نازک، توجه زیادی به این روش معطوف شده است. یک روش، شامل واکنش بین ژل‌های TiO_2 یا ذرات ریز آناتاز^۱ با یک محلول قلیایی قوی ($pH > 12-13$) از $Ba(OH)_2$ در دمای $150-200^\circ C$ است که بر طبق معادله زیر می‌توان آن را توصیف نمود:



مکانیزم‌های واکنش به طور مفصل در دیگر مراجع شرح داده شده‌اند [۷۲]. بسته به دما و زمان واکنش، ذرات با متوسط اندازه ۵-۲۲ nm تولید می‌شوند. روش دیگر مستلزم بلورینه‌شدن ژل استات-تیتانیم-باریم آمورف در یک محلول به شدت قلیایی هیدروکسید تترا متیل آمونیم به مدت ۱۵-۱۰ ساعت در دمای $150^\circ C$ است [۷۳]. انحلال ژل و رسوبدهی ذرات بلورین $BaTiO_3$ همراه با تکامل ذرات باعث شد یک پودر اندکی کلوخه‌شده با میانگین اندازه ذره ۲۰-۳۰۰ nm تولید شود.

^۱ Anatase



شکل ۲-۲۵- تصویر TEM پودر CeO_2 سنتز شده به روش هیدروترمال [۷۰].

پودرهای هیدروترمال BaTiO_3 ، خصوصاً پودرهای بسیار ریز (زیر 100 nm) که در دماهای پایین‌تر آماده شده‌اند، ویژگی‌های ساختاری را نشان می‌دهند که برای پودرهای درشت‌تر به دست آمده از واکنش حالت جامد در دماهای بالاتر مشاهده نمی‌شوند. پراش اشعه X یک ساختار مکعبی نشان می‌دهد که فقط در دماهای بالای دمای کوری فروالکتریکی $130-125 \text{ }^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود. دلایل احتمالی برای ساختار مکعبی و غیر فروالکتریکی ظاهری واضح نبوده و عبارتند از ایده اندازه بحرانی برای فروالکتریسیته و خصوصاً برای پودرهای سنتز شده بر اثر رسوب‌دهی از محلول، حضور غلظت زیاد نقص‌های نقطه‌ای به علت گروه‌های هیدروکسیل در این ساختار که به طور مفصل در جای دیگر مورد بحث قرار گرفته‌اند [۷۴].

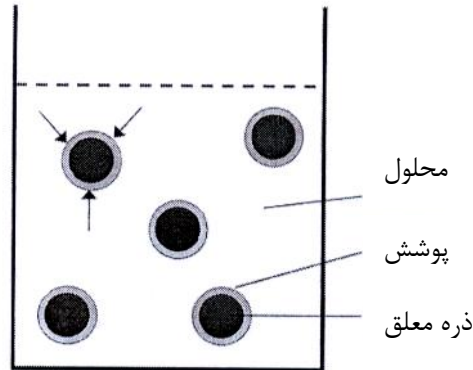
ذرات روکش دار

«ذرات روکش دار»^۱ که گاهی نیز ذرات کامپوزیت^۲ نامیده می‌شوند، از ذرات یک جامد معین تشکیل شده‌اند که به طور یکنواخت با یک لایه نازک یا ضخیمی از ماده دیگر پوشانده شده‌اند. استفاده از آنها مزایای جالب توجهی در صنعت سرامیک از لحاظ کاربرد آنها فراهم می‌سازد. روکش‌های نازک به ویژه

^۱ Coated particles

^۲ Composite particles

برای تغییر دادن ویژگی‌های سطحی تعلیقات کلوئیدی^۱ و برای ترکیب یکنواخت موادی مانند افزودنی‌ها^۲ و مواد کم‌زینتر^۳ مفید هستند. ذرات یا خوشه‌های موجود در لایه‌های ضخیم سطحی می‌توانند رفتار زینتر مواد کامپوزیت سرامیکی یا ترکیبات اکسیدهای پیچیده را بهبود بخشند [۷۷-۷۵].



شکل ۲-۲۶- تصویر شماتیک تهیه ذرات روکش دار از محلول به طریق رسوب گذاری بر تعلیق کلوئیدی.

روش‌های متعددی برای تولید ذرات روکش دار ابداع گردیده است که در اینجا به رسوب‌دهی محلول بر روی ذرات پخش شده برای تولید ذرات روکش دار با لایه‌های نازک یا ضخیم می‌پردازیم (شکل ۲-۲۶). روکش کاری موفقیت‌آمیز ذرات، مستلزم کنترل عواملی جهت ایجاد برهم‌کنش مطلوب بین ذرات معلق A و ماده‌ای است که قرار است در محلول رسوب داده شود [۷۸]؛ از این‌رو، چند نوع برهم‌کنش محتمل A-B را در نظر بگیرید:

۱- B می‌تواند به طور همگن در محلول جوانه‌زنی کند و رشد یابد تا ذراتی تشکیل دهد که با A واکنش انجام نمی‌دهند و ترکیب ساده دوتایی A و B را ایجاد نماید.

^۱ Surface characteristics of colloidal dispersions

^۲ Dopants

^۳ Sintering aids

۲- ذرات B که به طور همگن جوانه زده‌اند، رشد کرده و ناگهان با ذرات A به طور ناهمگن منعقد شود و رسوبی سفت و غیریکنواخت به خصوص اگر ذرات B بزرگ باشند، ایجاد کند.

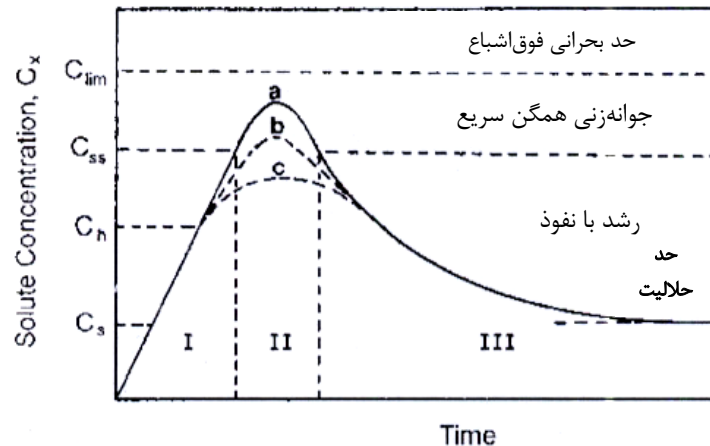
۳- ذرات B که به طور همگن جوانه زده و در مراحل اولیه با A به طور ناهمگن منعقد می‌شوند و رشد B بر روی این کلوخه‌ها ادامه پیدا می‌کند که به موجب آن یک روکش ذره‌ای B بر روی A تولید می‌کنند. این روکش ممکن است همگن‌تر از روکش تشکیل شده در مورد ۲ باشد به خصوص اگر ذرات B نسبت به A بسیار کوچک باشند.

۴- B به طور ناهمگن بر روی سطح A جوانه‌زنی می‌کند و رشد آن باعث تولید یک لایه یکنواخت B بر روی A می‌شود. این مطلوب‌ترین روش برای رسوب روکش‌های صاف بر روی ذرات ریز است.

برای تولید ذرات روکش‌دار به این روش، تعدادی از شرایط اصولی باید برقرار باشد:

تفکیک مراحل جوانه‌زنی و رشد: شکل ۲-۲۷ نوعی نمودار اصلاح شده لامر را نشان می‌دهد که پیشتر برای رسوب‌دهی همگن ذرات یکنواخت مورد بحث قرار گرفت (شکل ۲-۱۹). منحنی الف در شکل ۲-۲۷ جوانه‌زنی همگن سریع بعد از رشد را نشان می‌دهد. وقتی ذرات A در محلول وجود داشته باشند جوانه‌زنی ناهمگن بر روی سطوحشان آغاز می‌شود که در این هنگام غلظت حلال به غلظت بحرانی جوانه‌زنی ناهمگن می‌رسد. برای تولید ذراتی که روکش یکنواختی دارند لازم است یک جوانه‌زنی ناهمگن ناگهانی داشته باشیم بدون آنکه به C_{ss} برسیم.

پایداری کلوئیدی پخش: برای به دست آوردن ذرات روکش‌دار کاملاً پخش‌شده، عمل پخش باید در برابر فلکولاسیون و ته‌نشین‌شدن در طول مدت جوانه‌زنی و رشد، پایدار باشد. کلوخه‌های تشکیل شده در طول مدت این مراحل می‌توانند با لایه‌های سطح جدیداً به وجود آمده پیوند برقرار کنند و پخش آنها بسیار دشوار است.



شکل ۲-۲۷- نمودار اصلاح شده لامر برای تشکیل ذرات روکش دار بر اثر رسوبدهی از محلول.

مساحت سطحی ذرات هسته: مساحت سطحی ذرات هسته A باید کافی باشد تا غلظت حلال به C_{ss} نرسد. وگرنه، یک ساختاری از ذرات روکش دار و ذرات آزاد B به دست خواهد آمد (منحنی b). مساحت سطحی مطلوب ذرات هسته به میزان تولید حلال به وسیله واکنش r_g و میزان حذف حلال بر اثر رسوبدهی مربوط می شود. مینیمم مساحت سطحی ذرات هسته موجود برای ته نشینی، A_{min} به بیشینه غلظت حلال، C_{max} مربوط می شود تا مانع رسوبدهی همگن شود. به ازای r_g معین و با در نظر گرفتن تعلیقات نسبتاً غلیظ به نحوی که میزان واکنش حد واسط تحت کنترل قرار گیرد A_{min} بر طبق رابطه زیر تعریف می شود:

$$r_g = K A_{min} (C_{ss} - C_s) \quad \text{معادله ۲-۵۰}$$

که در اینجا K یک ثابت عددی است و $C_{max} = C_{ss}$. بیشینه مساحت سطح برای ته نشینی باید به گونه ای باشد که غلظت حلال از C_h فراتر رود، وگرنه تنها روکش جزئی به دست خواهد آمد. بنابراین معادله زیر باید تطبیق داده شود:

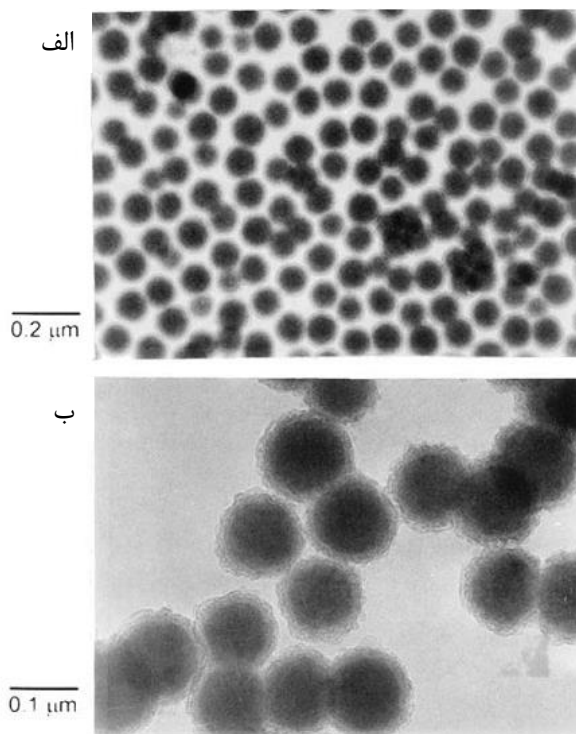
$$r_g = (C_h - C_s) \quad \text{معادله ۲-۵۱}$$

بیشینه میزان تولید و گستره شرایط تجربی به مقدار بیشینه نسبت A_{max}/A_{min} مربوط می شوند. با مساوی کردن معادلات (2-50) و (2-51) به رابطه زیر می رسیم:

$$\frac{A_{\max}}{A_{\min}} = 1 + [(C_{ss} - C_h) / (C_h - C_s)] \quad \text{معادله ۲-۵۲}$$

شرایط بهینه یعنی در نظر گرفتن روکش‌ها در تعلیقاتی با غلظت زیاد ذره، میزان زیاد تولید و سهولت فرآیند به طور بحرانی به نزدیکی مقدار C_h به C_s و به جدایش بین C_{ss} و C_h بستگی دارد. شرایط به گونه‌ای اعمال شوند که (۱) C_h به C_s نزدیک باشد تا جوانه‌زنی ناهمگن به سرعت پس از عبور از C_s شروع شود و (۲) C_{ss} بسیار بزرگتر از C_s باشد تا رسوب‌گذاری همگن از ناهمگن کاملاً مجزا شود. در عمل، A_{\min} بر طبق آزمون و خطا به ازای r_g معین و برای ذراتی که با کاهش غلظت ذرات در تعلیق به یک اندازه معینی می‌رسند، یافت می‌شود تا اینکه رسوبات آزاد نمایان شوند.

اگر مشاهده شود که A_{\min} پایین است، آنگاه بر طبق معادله ۲-۵۰، نسبتاً بزرگ است و روکش ذرات در داخل یک تعلیق امکان‌پذیر می‌باشد. آنگاه اگر شرایط اجتناب از رسوب‌دهی همگن به سختی حاصل شود یک روش آن است که سطح ذره را با یک کاتالیزگر جوانه‌زنی از قبل تحت عمل قرار دهیم. برخی نمونه‌های شرایط به کار رفته در سنتز ذرات روکش‌دار به وسیله رسوب‌دهی از محلول در مطالب نوشته شده به چشم می‌خورد از جمله SiO_2 بر روی Al_2O_3 [۷۹]، TiO_2 بر روی Al_2O_3 [۸۰]، اکسید آلومینیوم (هیدروکسید) بر روی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، اکسید (هیدروکسید) کرومیم و TiO_2 [۸۱]، پیش ماده Al_2O_3 بر روی ویسکرهای SiC [۸۲]، پیش ماده‌های Y_2O_3 یا $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ بر روی Si_3N_4 [۷۸]، کربنات بازی ایتیریم، YOHCO_3 یا Y_2O_3 بر روی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۸۳] و ZnO بر روی ZrO_2 [۸۴].



شکل ۲-۲۸- تصویر TEM ذرات کربنات بازی ایتریم (YOHCO_3) روکش کاری شده با SiO_2 که الف) وقتی واکنش در دمای اتاق انجام گیرد روکش صاف SiO_2 را نشان می‌دهد و ب) برای روکش به وجود آمده تحت درجه حرارت بیشتر واکنش، روکش سخت SiO_2 را نشان می‌دهد.

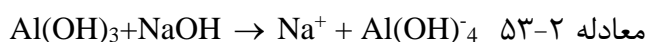
میزان تبلور رسوب تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی مورفولوژی روکش دارد. اصولاً، روکش می‌تواند به صورت آمورف، چندبلور (پلی کریستال) یا تک‌بلور باشد؛ روکش‌های صاف و یکنواخت برای پوشش‌های آمورف آسانتر به دست می‌آیند [۷۷، ۸۱]، در صورتی که لایه‌های سخت به وسیله رسوب پلی کریستال تولید می‌شوند [۸۵]. حتی برای رسوب آمورف، این مورفولوژی به شرایط واکنش بستگی دارد که در شکل ۲-۲۸ برای روکش‌های SiO_2 ته‌نشین شده بر روی YOHCO_3 در دمای اتاق و دمای 80°C نشان داده شده است [۸۶].

آماده‌سازی پودرهای صنعتی از طریق رسوب‌دهی از محلول

روش‌های توصیف شده پیشین، برای سنتز پودرهای یکنواخت و ذرات روکش‌دار، پیشرفت‌های چشمگیری به سمت تولید صنعتی انجام نداده‌اند، چون بسیار گران هستند. روش‌های هیدروترمال و

هم‌رسوبی به خصوص برای ترکیب اکسیدهای چندجزئی و برای کاربردهای الکترونیکی و پودرهای بسیار ریز، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

بیشترین کاربرد رسوب‌دهی، فرآیند بایر^۱ است که برای تولید پودرهای صنعتی Al_2O_3 به کار می‌رود. بوکسیت ماده اولیه بوکسیت^۲ در ابتدا از لحاظ فیزیکی تصفیه شده و سپس در اثر حضور NaOH در دمای زیاد خالص^۳ می‌شود. در طول مدت خالص‌سازی، بخش عمده هیدروکسید آلومینیوم به صورت آلومینات سدیم به محلول وارد می‌شود:



و ناخالصی‌های نامحلول از طریق رسوب‌دهی و تصفیه حذف می‌شوند. بعد از سرد کردن، محلول با ذرات ریز گیببیت^۴ رسوب می‌کند. در این صورت، ذرات گیببیت، مکان‌های جوانه‌زنی برای رشد $Al(OH)_3$ فراهم می‌کنند؛ رسوب به طور پیوسته طبقه‌بندی و شستشو می‌شوند تا میزان Na را کاهش دهند و سپس تکلیس می‌شوند. پودرهای $\alpha-Al_2O_3$ با گستره‌ای از اندازه ذره بر اثر کلسیناسیون در دماهای $1100-1200^\circ C$ با خردایش تولید و طبقه‌بندی می‌شوند. آلومینای ورقه‌ای^۵ بر اثر کلسیناسیون در دماهای بیشتر (حدود $1650^\circ C$) به دست می‌آید.

۲-۲-۵-۲- تبخیر مایع

همان‌گونه که پیشتر مطرح کردیم تبخیر مایع، روش دیگری برای فوق‌اشباع نمودن محلول فراهم می‌سازد که به موجب آن باعث جوانه‌زنی و رشد ذرات می‌شود. ساده‌ترین مورد، محلول یک نمک منفرد است. برای تولید ذرات ریز، جوانه‌زنی باید سریع باشد و رشد آهسته باشد. این امر مستلزم آن است که محلول به طور بسیار سریع به یک وضعیت فوق‌اشباع برسد تا تعداد زیادی از هسته‌ها در فاصله زمانی

^۱ Bayer

^۲ Bauxite

^۳ Digest

^۴ Gibbsite, $Al(OH)_3$

^۵ Tabular Alumina

کوتاه مدت تشکیل شوند. یک روش، تجزیه محلول به قطرات بسیار کوچک است تا سطحی که تبخیر بر روی آن صورت می گیرد، بسیار افزایش یابد.

برای محلولی که دو یا چند نمک دارد مسئله دیگری باید در نظر گرفته شود. معمولاً نمک‌ها غلظت‌های متفاوتی دارند و از این رو حلالیت مختلفی خواهند داشت. تبخیر مایع باعث ایجاد سرعت متفاوت رسوب‌دهی می‌شود که به جدایش^۱ جامدات می‌انجامد. در اینجا باز هم، تشکیل قطرات بسیار کوچک باعث می‌شوند که عمل جدایش در قطرات کاهش یابد، چون هیچ جرمی در بین دو قطره منتقل نمی‌شود. به علاوه، به ازای یک اندازه خاصی از قطره، اندازه ذره برای محلول‌های رقیق‌تر، کوچکتر می‌شود. این بدین معنی است که با استفاده از محلول‌های رقیق می‌توانیم مقیاس جدایش را بیشتر کاهش دهیم. اکنون برخی از روش‌های عملی تولید پودر به وسیله تبخیر محلول‌های مایع را مورد توجه قرار می‌دهیم.

اسپری‌درایر^۲

در خشک‌ایش افشانه‌ای (اسپری‌درایر)، محلول به وسیله افشانه به قطرات ریز تجزیه می‌شود و به اتاقک خشک‌کن پاشیده می‌شود. تماس بین افشانه و محیط خشک‌کن (معمولاً هوای گرم) باعث تبخیر رطوبت آن می‌شود. محصول که از ذرات خشک شده نمک فلزی تشکیل شده است، در جریان هوایی که از اتاقک بیرون می‌رود، با استفاده از یک جمع‌کننده کیسه‌ای (سیکلون^۳) جمع‌آوری می‌شود.

اصول اسپری‌درایر، تجهیزات و کاربردهای آن به طور مفصل توسط مسترز^۴ توصیف شده است. انواع افشانه‌ها در دسترس هستند و این افشانه‌ها بر طبق شیوه تأمین انرژی جهت تولید قطرات، طبقه‌بندی

^۱ Segregation

^۲ Spray Dryer

^۳ Cyclone

^۴ Masters

می‌شوند. در افشانش چرخان^۱ که اغلب «افشانش گریز از مرکز» نیز نامیده می‌شود، مایع قبل از تخلیه‌شدن به وسیله یک صفحه چرخان که در بالای اتاقک خشک‌کن قرار دارد به داخل اتاقک با سرعت زیاد پرتاب می‌شود. در افشانش با فشار، افشانه‌های تحت فشار بر طبق اختلاف زیاد فشار و تزریق آن به داخل اتاقک، باعث تجزیه محلول می‌شود. در افشانش بادی^۲، محلول تحت تأثیر جریان گاز پرسرعت از افشانه قرار می‌گیرد. افشانش فراصوتی^۳، شامل عبوردادن محلول از یک دستگاه پیروالکتریکی است که با سرعت به ارتعاش در می‌آید. قطرات کوچکتر از $10 \mu\text{m}$ تا بیش از $100 \mu\text{m}$ به وسیله این افشانه‌ها تولید می‌شوند.

معمولاً برای محلول‌های آبی نمک‌های فلزی از این روش استفاده می‌شود. سولفات‌ها و کلریدها به علت حلالیت زیادشان غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرند.

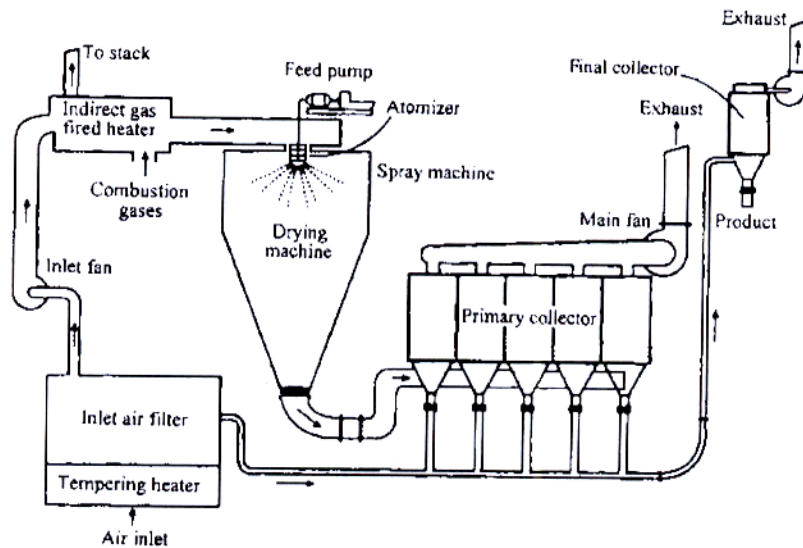
در اتاقک خشک‌کن، الگوی دما و جریان هوای گرم و نیز طراحی اتاقک از جمله عوامل تعیین‌کننده میزان حذف رطوبت از قطره و بیشینه دمای ذرات، هستند. پارامترهای کلیدی محلول، عبارتند از اندازه قطره و غلظت و ترکیب نمک فلزی. این پارامترها، اندازه ذره، اندازه و مورفولوژی گرانول (نوعی کلوخه) را کنترل می‌کنند. مورفولوژی گرانول در اسپری‌درایر محلول‌ها بسیار بحرانی نیست، چون ویژگی‌های ذره بر طبق مراحل بعدی کلسیناسیون و آسیاب تعیین می‌شوند. تحت شرایط مناسب، کلوخه‌های گروهی با اندازه اصلی ذره حدود $0.1 \mu\text{m}$ یا کمتر به دست می‌آیند. با توجه به اینکه درجه حرارت موجود در اتاقک خشک‌کن برای عمل تجزیه یا واکنش حالت جامد، غیرکافی است، نمک خشک‌شده باید در معرض مراحل فرآیندی دیگر، نظیر کلسیناسیون و آسیاب‌کردن قرار گیرد تا ویژگی‌های مطلوب فرآیند به دست آید.

^۱ Rotary atomization (centrifugal atomization)

^۲ Pneumatic atomization

^۳ Ultrasonic atomization

اسپری‌درایر محلول‌ها برای سنتز پودرهای فریت مفید بوده‌اند [۱۸۸]. برای فریت Ni-Zn، محلول سولفات‌ها از طریق افشانش چرخان به قطراتی تجزیه می‌شوند. پودر حاصل از اسپری‌درایر به صورت کرات توخالی است که اندازه آنها با اندازه قطرات اصلی یکسان است. کلسیناسیون در دمای °C ۱۰۰۰- باعث تولید یک پودر کاملاً واکنش یافته می‌شود که از کلوخه‌هایی با اندازه اصلی حدود $0.2 \mu\text{m}$ تشکیل شده است، پودر خردشده فشرده و تا چگالی تئوری زینتر خواهد شد.



شکل ۲-۲۹- نمای شماتیک اسپری‌درایر برای تولید پودر [با استفاده از L. C. De Jonghe].

پیرولیز افشانه‌ای^۱

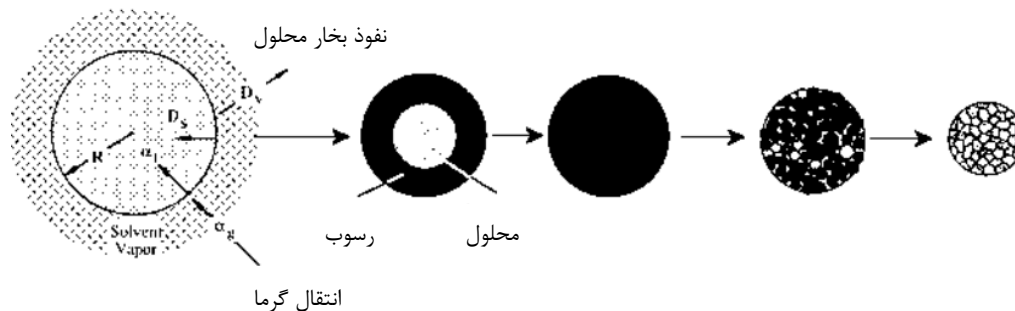
با استفاده از دماهای بالا و اتمسفر واکنش‌پذیر (مانند اکساینده) در اتاقک، محلول‌های نمک فلزی را می‌توان خشک کرد و در یک مرحله خاص مستقیماً تجزیه کرد. این روش اصطلاحاً پیرولیز افشانه‌ای، پخت افشانه‌ای، واکنش افشانه‌ای و تجزیه تبخیری محلول‌ها نیز نامیده می‌شود^۲. در این کتاب، از

^۱ Spray Pyrolysis

^۲ Spray roasting, spray reaction, and evaporative decomposition of solutions

عبارت پیرولیز افشانه‌ای استفاده می‌کنیم. یک مقاله مروری شامل اصول، پارامترهای فرآیند و کاربرد پیرولیز افشانه‌ای در سنتز پودرهای سرامیکی، توسط مسینگ^۱ و همکارانش [۸۹] منتشر شده است. مراحل ایده‌آل در تشکیل یک ذره چگال از قطره یک محلول به طور اجمالی در شکل ۲-۳۰ نشان داده شده‌اند. این قطره عمل تبخیر را پشت سر می‌گذارد و غلظت حلال در لایه خارجی بالای محدوده فوق‌اشباع افزایش می‌یابد که به ته‌نشینی ذرات ریز منجر می‌گردد. رسوب‌دهی با یک مرحله خشک کردن دنبال می‌شود که در این مرحله، بخار از میان حفرات موجود در لایه رسوبی نفوذ می‌کند. تجزیه نمک‌های ته‌نشین شده باعث تولید یک ذره متخلخل با دانه‌های کوچک می‌شود که در نهایت با حرارت‌دهی متراکم می‌گردد. در عمل، انواع مختلف مورفولوژی ذره در فرآیند پیرولیز افشانه‌ای تولید می‌شوند که برخی از آنها در شکل ۲-۳۱ نشان داده شده‌اند.

| | | | | |
|-------|------|----------|-------|-------|
| تبخیر | رسوب | خشک‌کاپش | تجزیه | زینتر |
|-------|------|----------|-------|-------|



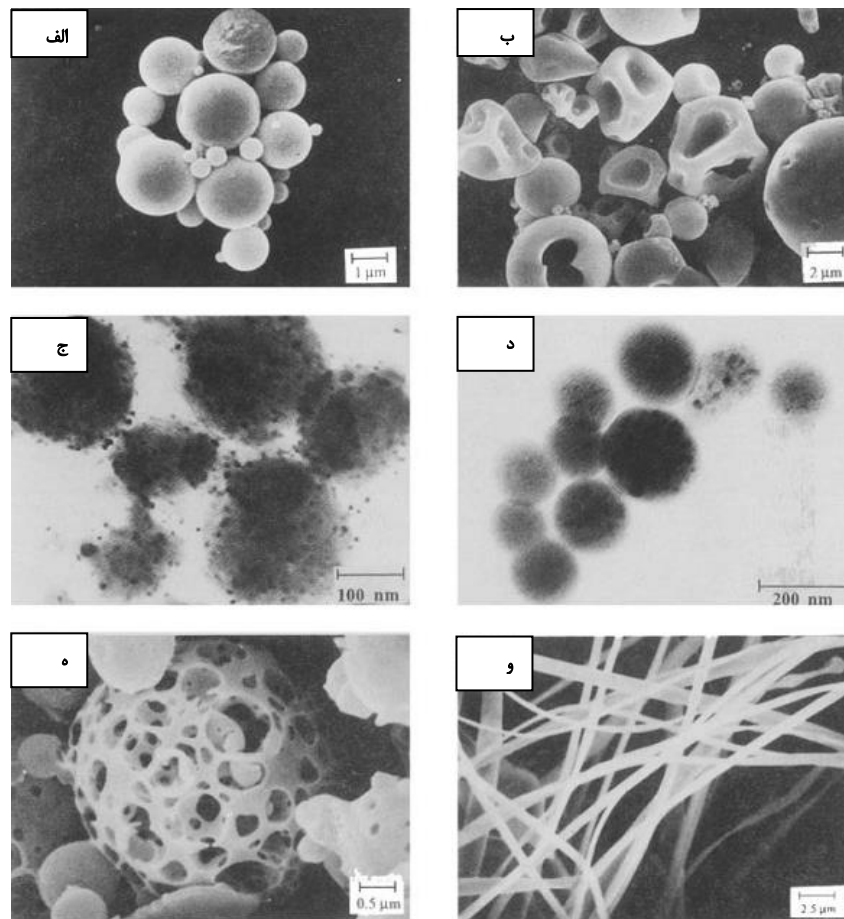
شکل ۲-۳۰- تصویر شماتیک مراحل فرآیند پیرولیز افشانه‌ای.

برای ساخت سرامیک‌های پیشرفته، ذرات متراکم به ذراتی متخلخل یا پوسته‌مانند و توخالی ترجیح داده می‌شوند، چون مرحله بعدی آسیاب کردن لازم نیست.

شکل ۲-۳۲ به طور شماتیک نشان می‌دهد که چگونه شرایط به رسوب‌دهی در قطره منجر می‌گردد و خواص شیمیایی محلول بر مورفولوژی و ریزساختار ذره تأثیر می‌گذارد. اگر ذرات چگال مورد نیاز باشند در ابتدا به جوانه‌زنی و رشد همگن در قطره دست پیدا می‌کنیم (که در شکل ۲-۳۲-الف رسوب‌دهی

^۱ Messing

حجمی^۱ نامیده شده است). این کار با یک اندازه قطره کوچک و خشک شدن تدریجی جهت کاهش گرادیان‌های دما و غلظت حلال تسهیل می‌گردد. تفاوت عمده بین غلظت فوق اشباع C_{ss} و غلظت اشباع C_s حلال موجود در محلول، میزان جوانه‌زنی را افزایش می‌دهد. همچنین C_s زیاد (یعنی حل پذیری زیاد حلال) و ضریب مثبت درجه حرارت انحلال پذیری حلال، حائز اهمیت است تا حلال کافی برای تشکیل کلوخه‌های پرشده ذرات اولیه مجاور در دسترس باشد. به علاوه، جامدات رسوبی در طول مدت مرحله تجزیه، نباید به صورت ترموپلاستیکی^۲ یا مذاب باشند. شکل ۲-۳۲-ب نشان می‌دهد که احتمالات مختلفی برای ترکیب ذرات کامپوزیت و چندجزئی که ویژگی‌های ساختاری متفاوتی دارند، وجود دارد.

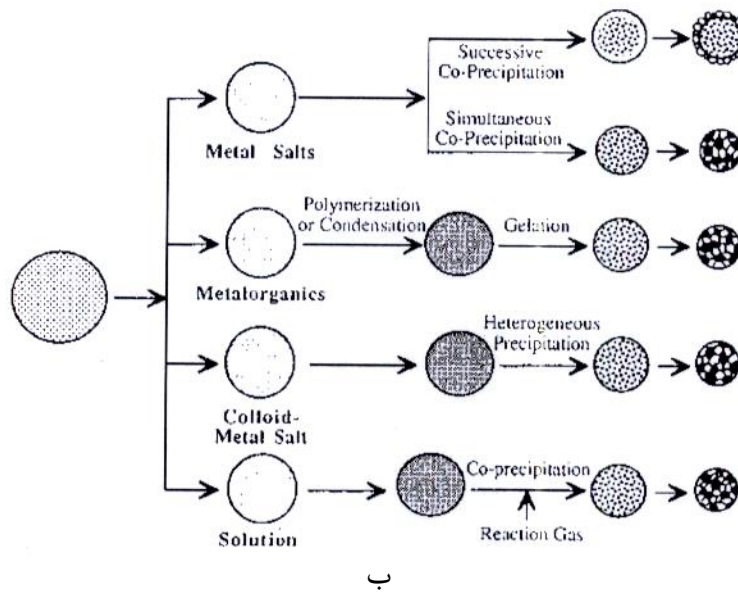
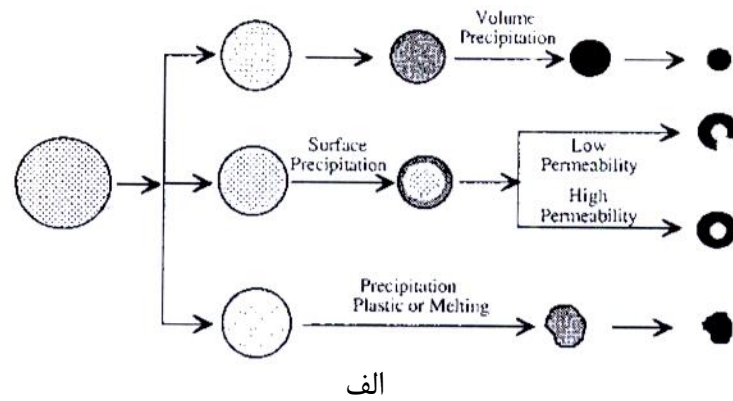


شکل ۲-۳۱-۲- نمونه‌هایی از مورفولوژی به دست آمده در فرآیند پیرولیز افشانه‌ای [۸۹].

^۱ Volume precipitation

^۲ Thermoplastic

خشک شدن یک قطره‌ای که حاوی رسوبات ریز است با خشک شدن قطره مایع کاملاً متفاوت است. رسوبات ریز در برابر انتقال جرم بخار حلال، مقاومت نشان می‌دهند و اگر دمای اتاق خشک‌کن بسیار زیاد باشد، محلول به جوش می‌آید و باعث تورم یا فروپاشی^۱ قطره می‌شود. همچنین اتصال حفرات ریز بین رسوبات و خشک شدن سریع قطره باعث ایجاد تنش‌های موئینگی و شکستگی شدید ذره می‌شود.



شکل ۲-۳۲- تأثیر شرایط رسوب‌دهی و ویژگی‌های پیش ماده بر روی (الف) مورفولوژی ذره و (ب) ریزساختار ذره مرکب

در پیرولیز افشانه‌ای [۸۹].

^۱ Inflation or disintegration

تجزیه کامل نمک‌ها در مرحله خشک‌کاهش، قبل از زینترشدن اهمیت دارد. در مقیاس آزمایشگاهی و کوچک که زمان‌های تجزیه نیز کم است، نیترات‌ها و استات‌ها به علت دماهای پایین‌تر تجزیه بر سولفات‌ها ترجیح داده می‌شوند؛ اما استات‌ها انحلال‌پذیری کمی دارند، درحالی‌که نیترات‌ها، استات‌ها و سولفات‌ها می‌توانند ناخالصی‌هایی به پودر بیافزایند. کلریدها و اکسی‌کلریدها به علت انحلال‌پذیری زیادشان در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند اما ماهیت خورنده گازهای تولید شده در طول مدت عمل تجزیه و تأثیر مضر کلرین باقی‌مانده، بر روی مراحل زینتر می‌تواند مشکل‌آفرین باشد. ذرات باید به موقع زینتر شوند تا از فرآیند پیرولیز افشانه‌ای کاملاً استفاده کنند. حفرات ریز بین ذرات اولیه و زمان کوتاه برخورد میان ذره‌ای در این فرآیند به تشکیل ذرات انفرادی چگال کمک می‌کند به شرط آنکه در معرض دمای بالا قرار گرفته باشند.

اسپری‌درایر تعلیقات^۱

تعلیقات ذرات ریز (موسوم به دوغاب^۲) نیز به وسیله اسپری‌درایر خشک می‌شوند. در این صورت، مایع به گونه‌ای حذف می‌شود که کلوخه‌شدگی پودر خشک‌شده را به میزان اندازه قطره یا کوچکتر از آن کاهش دهد. با محدود ساختن ابعاد کلوخه، مزایایی از قبلی یکنواختی کلی بهتر بدنه فشرده به دست می‌آید که به نوبه خود به بهبود زینتر منجر می‌گردد. نمونه‌ای از پودر تولیدشده به روش اسپری‌درایر یک تعلیق در شکل ۲-۳۳ برای ذرات ریز تیتانات زیرکات سرب^۳ نشان داده شده است که قبل از فرآیند اسپری‌درایر به روش رسوب‌دهی از محلول رسوب‌دهی شده‌اند. اسپری‌درایر تعلیقات در مقیاس بزرگ (صنعتی) برای دانه‌بندی پودرهای ریز مورد استفاده قرار می‌گیرد تا ویژگی‌های فشرده‌سازی و جریان‌یابی آنها را در طول عمل پرس قالب کنترل کند که در فصل ۶ مورد توجه قرار می‌گیرد. همچنین برای سایر کاربردها در صنایع داروسازی، شیمیایی و تغذیه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

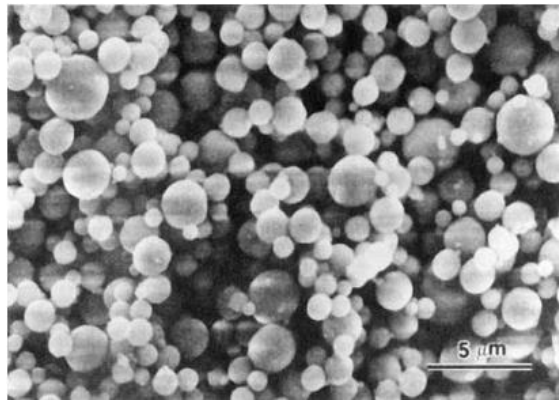
^۱ Spray Drying of Suspensions

^۲ Slurry

^۳ Lead zirconate titanate

خشک‌کایش انجمادی^۱

در عمل خشک‌کایش انجمادی، محلول نمک فلزی به وسیله یک افشانه به قطرات ریز تجزیه می‌شود که سپس با افشانش به داخل یک حمام سرد مایع مخلوط‌نشده نظیر هگزان و یخ خشک یا به طور مستقیم به داخل نیتروژن مایع، منجمد می‌شود. آنگاه قطرات یخ زده در یک اتاقک خلأ سرد قرار داده شده و تحت خلأ، حلال به وسیله تصعید بدون ذوب حذف می‌شود. ممکن است این ساختار اندکی گرم شود تا به عمل تصعید کمک کند. با این تکنیک، کلوخه‌های کروی ذرات اولیه ریز به دست می‌آید که اندازه کلوخه‌هایشان به همان اندازه قطرات منجمد است. اندازه ذرات اولیه (در گستره ۵۰۰-۱۰ nm) به پارامترهای فرآیند مانند سرعت انجماد، غلظت نمک فلزی در محلول و ترکیب شیمیایی نمک بستگی دارد. بعد از خشک‌شدن، نمک در دماهای بالا تجزیه شده و اکسید تولید می‌کند.



شکل ۲-۳۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی یک پودر تیتانات زیرکونات سرب خشک‌شده که از طریق اسپری درایر

یک تعلیق معین سنتز شده است [۹۰].

همان‌گونه که برای اسپری درایر مشاهده کردیم، تجزیه محلول به قطرات باعث محدود کردن ابعاد کلوخه یا جدایش ذرات به میزان اندازه قطره می‌شود.

همانطور که می‌دانید، انحلال‌پذیری بیشتر نمک‌ها بر حسب دما کاهش می‌یابد از این‌رو در روش خشک‌کایش انجمادی، سرمایه‌ش سریع قطره باعث به وجود آمدن حالت فوق‌اشباع بسیار سریع در قطره

^۱ Freeze Drying

می‌شود، همچنین جوانه‌زنی ذره، سریع و عمل رشد، آهسته است به نحوی که اندازه ذرات موجود در قطره منجمد می‌تواند بسیار ریز گردد. در مقایسه با تبخیر مایع در عمل اسپری‌درایر، دسترسی به فوق‌اشباع نسبتاً سریع‌تر بوده به طوری که با عمل خشک‌کاهش انجمادی، ذرات اولیه بسیار ریزتر با مساحت سطح ویژه بیشتر در واحد جرم به دست می‌آیند. مساحت‌های سطحی بالا ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) برای پودرهای این تکنیک گزارش شده‌اند.

تکنیک خشک‌کاهش انجمادی محلول‌ها در مقیاس آزمایشگاهی برای سنتز فریت و سایر پودرهای اکسیدی به کار برده شده است. روش‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی توسط شنتر^۱ و همکارانش [۹۱] توصیف شده‌اند. مشاهده گردید که پودرهای فریت لیتیم سنتز شده به روش خشک‌کاهش انجمادی محلول اکسالات‌ها دارای دماهای زینتر پایین‌تر بوده و در مقایسه با پودرهای سنتز شده از طریق اسپری‌درایر، اندازه دانه را بهتر کنترل می‌کردند. سرانجام همان‌گونه که برای عمل اسپری‌درایر شرح دادیم، این روش نیز برای خشک‌کردن دوغاب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۲]. پودرهای Al_2O_3 به دست آمده از دوغاب‌های منجمد خشک از کلوخه‌های نرمی تشکیل شده‌اند که به آسانی تجزیه می‌شوند [۹۳]. با پرس کردن این پودرها، بدنه‌های خام نسبتاً همگن به دست آمد.

۲-۵-۳- تکنیک ژل^۲

در برخی روش‌ها از تشکیل یک ژل نیمه جامد یا رزین بسیار ویسکوز حاصل از پیش‌ماده‌های مایع، استفاده شده است که به عنوان یک مرحله میانی در سنتز پودرهای سرامیکی، به خصوص برای اکسیدهای پیچیده و همگن، است. معمولاً با تجزیه ژل یا رزین بعد از آسیاب‌کردن و کلسیناسیون، با کنترل خواص ذره، پودر حاصل می‌شود؛ تشکیل ژل یا رزین، مواد تشکیل‌دهنده در مقیاس اتمی به وسیله فرآیند پلیمریزاسیون با هم مخلوط می‌شوند. به شرط آنکه هیچ‌کدام از مواد در حین فرآیند

^۱ Schnettler

^۲ Gel Routes

تجزیه و کلسیناسیون، بخار نشوند؛ از این رو ترکیب کاتیون پودر با ترکیب محلول اولیه یکسان می‌باشد. به همین خاطر این روش‌ها می‌توانند به همگنی شیمیایی مطلوب نائل آیند. یک نقطه ضعف آنها این است که تجزیه محصول به صورت یک پودر نیست بلکه از «توده‌های باردار»^۱ تشکیل شده است. این کلوخه‌ها باید ساییده و تکلیس شوند تا ویژگی‌های مطلوب پودر به دست آید. روش‌های بر مبنای ژل در پودرهای سرامیکی اصولاً در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ویژگی‌های اصلی این روش‌ها در این بخش شرح داده شده است.

فرآیند سل-ژل

روش سل-ژل برای تولید سرامیک‌ها در فصل اول مطرح گردید و در فصل ۵ با جزئیات بیشتر مورد بحث قرار خواهد گرفت. یادآوری می‌شود که این فرآیند برای تشکیل فیلم‌ها و فیبرها و با خشک کردن دقیق، برای تعداد برخی بدنه‌های سرامیکی^۲ به کار برده می‌شود. این فرآیند ضمن آنکه پرهزینه است برای تولید پودرها به کار می‌رود. این روش شامل تشکیل یک ژل پلیمری به وسیله عمل هیدرولیز، چگالش و انعقاد محلول آلکوکسید فلزی است که برای تولید پودر، خشک و ساییده می‌شود. برای تولید پودر لازم نیست که عمل خشک شدن به طور دقیق کنترل شود. ژل‌های خشک شده با ویسکوزیته کمتر به آسانی ساییده می‌شوند و میزان آلودگی به وجود آمده در طول مدت عمل سایش، کم است. تقریباً حذف مایع تحت شرایط بسیار بحرانی باعث پیدایش هیچ‌گونه انقباضی نمی‌شود. عمل سایش معمولاً در محیط‌های پلاستیکی انجام می‌گیرد. پودرهایی که ترکیب مولایت استوکیومتریکی ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) دارند و از خشک‌کایش فوق‌بحرانی ژل‌ها تولید شده‌اند، قابلیت زینتر نسبتاً بالایی دارند. پودرهای فشرده در دمای حدود $1200^\circ C$ تا چگالی نزدیک تئوری زینتر می‌شوند که بسیار بهتر از مولایت سنتز شده در واکنش پودرهای مختلط است. زینتر به علت ساختار آمورف و مساحت سطحی زیاد پودرهای به دست

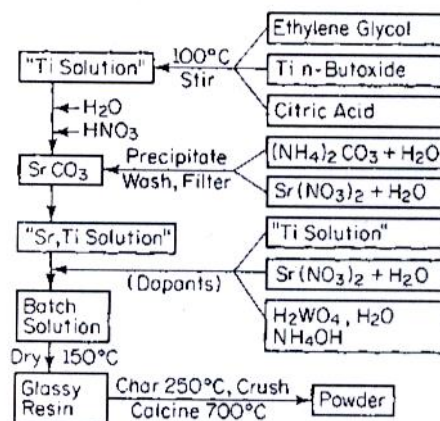
^۱ Charred lumps

^۲ Monolithic Ceramics

آمده از ژل عالی است؛ اما تبلور پودر قبل از فشرده‌شدن یا زینتر، مرحله زینتر را به شدت تضعیف می‌کند.

روش پچینی^۱

روش پچینی به فرآیند اصلی توسعه‌یافته توسط پچینی [۹۵] برای سنتز تیتانات‌ها و نیوبات‌ها^۲ در صنعت خازن اطلاق می‌شود. از آن زمان به بعد، این روش برای تعدادی ترکیبات اکسید پیچیده به کار برده شده است [۹۶، ۹۷]. یون‌های فلزی حاصل از مواد اولیه نظیر کربنات‌ها، نیترات‌ها و آلکوکسیدها در یک محلول آبی با اسیدهای آلفا-کربوکسیلی مانند اسید سیتریک کمپلکس می‌شوند. هنگامی که با یک الکل پلی هیدروکسی نظیر اتیلن گلیکول^۳ حرارت داده شوند، عمل پلی‌استرشدن صورت می‌گیرد و با حذف مایع اضافی، یک رزین شفاف به دست می‌آید؛ سپس رزین را گرم می‌کنند تا مواد آلی تجزیه شوند سپس آن را می‌سایند و تکلیم می‌کنند تا پودر تولید شود. مراحل این روش برای سنتز پودرهای SrTiO_3 در شکل ۲-۳۴ نشان داده شده‌اند [۹۸].



^۱ Pechini

^۲ Niobate

^۳ Ethylene glycol

شکل ۳۴-۲- نمودار جریان برای سنتز پودر تیتانات استرانتیوم بر طبق روش پچینی.

روش ژل سیترات^۱

روش ژل سیترات توسط مرسیلی^۲ و همکارانش [۹۹] توسعه یافت و با ترکیب ابرسانای سرامیکی $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ شرح داده می‌شود. محلول‌های نیترات Y ، Ba و Cu به محلول اسید سیتریک اضافه شدند و برای پیشگیری از رسوبدهی نیترات باریم، pH آن در حدود ۶ نگه داشته شد. با گرم کردن محلول در دمای $75^\circ C$ در هوا یک مایع ویسکوز حاوی کیلیت‌های چندبازی تولید می‌شود. گرمایش بیشتر در دمای $85^\circ C$ در خلأ سبب تولید یک مایع آمورف شد که در دمای $900^\circ C$ در هوا پیرولیز می‌شود تا پودر بلورین تولید کند.

فرآیند نیترات گلیسین^۳

فرآیند نیترات گلیسین^۴ یکی از رده‌های کلی روش‌های احتراقی^۵ برای سنتز پودرهای سرامیکی است. برای تولید پودر، یک جرم بسیار ویسکوز به دست آمده از تبخیر یک محلول نیترات‌های فلز و گلیسین^۶ سوزانده می‌شود [۱۰۱]. گلیسین که یک آمینواسید می‌باشد کمپلکس‌هایی با یون‌های فلزی در محلول تشکیل می‌دهد که با تبخیر شدن آب، حلالیت را افزایش می‌دهد و مانع رسوب یون‌های فلزی می‌شود. از این‌رو همان‌طور که پیشتر بیان شد، همگنی شیمیایی مطلوب به دست می‌آید.

گلیسین نیز کارکرد مهم دیگری دارد: این ماده یک سوخت برای مرحله احتراق^۷ فرآیند فراهم می‌کند چون به وسیله یون‌های نیترات اکسیده می‌شود. واکنش‌هایی که در طول مدت احتراق صورت می‌گیرند بسیار انفجاری هستند و در طول مدت این فرآیند توجه زیادی باید اعمال شود. معمولاً تنها مقادیر

^۱ The Citrate Gel Method

^۲ Marcilly

^۳ The Glycine Nitrate Process

^۴ The Glycine Nitrate Process

^۵ Combustion

^۶ Glycine

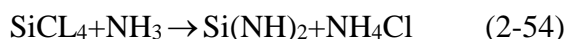
^۷ Ignition step

کمی در یک زمان سوزانده می‌شوند. تحت شرایط کاملاً کنترل شده، جرم دلخواه پودر بلورین بسیار ریز بعد از عمل احتراق به دست می‌آید (اندازه ذره کمتر از ده‌ها نانومتر است).

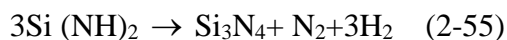
در مقایسه با روش پچینی، نیازی به ساییدن و تکلیس محصول نیست. اندازه بسیار ریز و ماهیت بلورین پودر به علت آن است که مدت زمان کوتاهی در طول مدت مرحله احتراق در معرض دماهای بالا قرار گرفته است. با کنترل کافی این فرآیند، فرآیند نیترات گلیسین یک روش نسبتاً ارزان قیمت برای سنتز پودرهای بسیار ریز و همگن ارائه می‌دهد که برای سنتز اکسیدهای ساده و نیز اکسیدهای پیچیده مورد استفاده قرار گرفته است (مثل منگنیت‌ها، کرومیت‌ها، فریت‌ها و ابرساناهای اکسیدی).

۲-۵-۴- واکنش مایع غیرآبی

واکنش‌هایی که شامل مایعات غیرآبی بوده برای ترکیب Si_3N_4 و سایر پودرهای غیراکسیدی به کار رفته‌اند [۱۸]. مزیت این روش‌ها عبارتند از خلوص بیشتر و اندازه ذره ریزتر پودر نسبت به روش‌هایی است که مستلزم سایش محصول جامد هستند. واکنش بین SiCl_4 و مایع NH_3 در مقیاس صنعتی توسط صنایع UBE ژاپن^۱ برای تولید پودر Si_3N_4 به کار رفته است. فرآورده‌های اولیه این واکنش، پیچیده هستند، با این حال، واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:



یک سری واکنش‌های دیگر صورت می‌گیرد که شامل تشکیل دی‌ایمید سیلیکون پلیمری^۲ و تری‌آمونیاک کلرید آمونیم^۳، $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$ است. دی‌ایمید سیلیکون^۴ بر طبق واکنش کلی زیر تجزیه می‌شود:



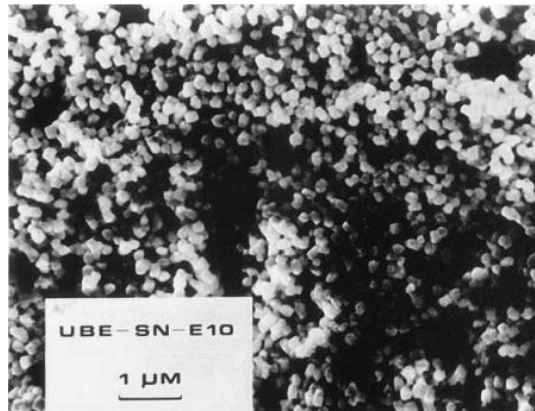
^۱ UBE Industries (Japan)

^۲ Polymeric silicon diimide

^۳ Ammonium chloride triammoniate

^۴ Silicon diimide

در این فرآیند، محصولات به دست آمده از واکنش فصل مشترک بین SiCl_4 و NH_3 جمع‌آوری می‌شوند و با آمونیاک مایع (NH_3) شستشو و در دمای 1000°C تکلیس می‌شوند تا پودر Si_3N_4 آمورف تولید شود. کلسیناسیون بعدی در دمای 1550°C در N_2 باعث به وجود آمدن پودر بلورین با اندازه ذره حدود 0.2 mm می‌شود. ویژگی‌های این پودر با ویژگی‌های سایر پودرهای تجاری Si_3N_4 در جدول ۲-۵ مقایسه می‌شوند.



شکل ۲-۳۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی پودر Si_3N_4 تجاری (UBE-SN-E10) که از طریق واکنش بین SiCl_4 و NH_3 تولید شده است [UBE, Japan].

جدول ۲-۵- خواص پودر نیتريد سيليكون تجاری.

| | Method of preparation | | | |
|--|---|-------------------------------------|--|--|
| | Liquid-phase reaction of SiCl ₄ /NH ₃ | Nitridation of Si in N ₂ | Carbothermic reduction of SiO ₂ in N ₂ | Vapor-phase reaction of SiCl ₄ /NH ₃ |
| Manufacturer | UBE | H. C. Stark | Toshiba | Toya Soda |
| Grade | SN-E 10 | H1 | — | TSK TS-7 |
| Metallic impurities (wt%) | 0.02 | 0.1 | 0.1 | 0.01 |
| Nonmetallic impurities (wt%) | 2.2 | 1.7 | 4.1 | 1.2 |
| α-Si ₃ N ₄ (wt%) | 95 | 92 | 88 | 90 |
| β-Si ₃ N ₄ (wt%) | 5 | 4 | 5 | 10 |
| SiO ₂ (wt%) | 2.5 | 2.4 | 5.6 | — |
| Surface area (m ² /g) | 11 | 9 | 5 | 12 |
| Average particle size (μm) | 0.2 | 0.8 | 1.0 | 0.5 |
| Tap density (g/cm ³) | 1.0 | 0.6 | 0.4 | 0.8 |

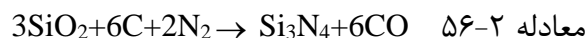
۲-۵-۳- اکنش‌های فاز بخار

واکنش‌هایی فاز بخار، برای تولید پودرهای اکسید و نانو اکسید کاربرد گسترده‌ای دارند. با توجه به سنتز پودرهای Si₃N₄ و SiC، این روش‌ها را مطرح خواهیم کرد. Si₃N₄ بلورین در دو پلی‌مرف شش وجهی متفاوت به نام آلفا و بتا وجود دارد که نوع آلفا در دمای تشکیل، انرژی آزادش کمی بیشتر است. پودرهای α-Si₃N₄، شکل ذره هم محورتر دارند و آسان‌تر از β-Si₃N₄ زینتر می‌شوند که ذرات آن به یک شکل طولی‌تر رشد می‌کنند. از این‌رو شرایط سنتز برای به حداکثر رساندن میزان α-Si₃N₄ تولید شده ترجیح داده می‌شوند. SiC در بسیاری از پلی‌مرف‌ها به دو نوع اصلی یافت می‌شوند که α و β نام دارند. نوع β در دماهای پایین‌تر پایدارتر است و در دمای ۲۰۰۰ °C به فرم α تبدیل می‌شود. از این‌رو پودرهای سنتز شده در بالای دمای ۲۰۰۰ °C از α-SiC تشکیل شده‌اند (مثل فرآیند اچسون که پیشتر شرح داده شد). هر دو نوع این پودرها برای تولید مواد SiC به کار می‌روند. اما زینتر شدن پودرهای β-SiC بالای دمای ۱۸۰۰-۱۹۰۰ °C باعث می‌شود که به فاز آلفا تبدیل شود که با رشد دانه‌های صفحه‌ای و تضعیف خواص مکانیکی همراه است. از این‌رو استفاده از پودر β-SiC مستلزم پودرهای

بسیار ریز است؛ به طوری که دمای زینتر را می‌توان پایین‌تر از حدود 1800°C نگه داشت. روش‌های سنتز فاز بخار را در مقوله‌های زیر مورد ملاحظه قرار می‌دهیم: (۱) واکنش‌های بین یک گاز و یک جامد، (۲) واکنش‌های بین یک گاز و یک مایع و (۳) واکنش‌های بین دو یا چند گاز.

۲-۵-۳-۱- واکنش جامد-گاز

روش پرکاربرد برای سنتز پودرهای Si_3N_4 به وسیله نیتريدشدن مستقیم است که پودر Si در دماهای بین 1200°C و 1400°C برای دوره‌های زمانی بین ۱۰ الی ۳۰ ساعت با N_2 واکنش نشان می‌دهد. این روش در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و پودر تولیدشده توسط شرکت استارک^۱ (آلمان) در شکل ۲-۳۶ نشان داده شده است. مکانیزم‌ها و پارامترهای فرآیند نیتريدشدن با موارد توصیف‌شده در فصل اول برای با تولید Si_3N_4 پیوند واکنشی مشابه بوده، به جز اینکه در بستری از پودر Si نه یک ماده شکل داده شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد. با کنترل دمای واکنش، فشار جزئی گاز N_2 در اتمسفر نیتريدشدن و خلوص پودر Si می‌توانیم تا حدی میزان نسبی این دو فاز را کنترل کنیم. همچنین با کاهش کربوترمیک^۲ SiO_2 در مخلوط پودرهای ریز SiO_2 و C بعد از نیتريدشدن در بین دماهای 1200°C و 1400°C می‌توان پودر نیتريد سیلیکون سنتز نمود. این فرآیند به طور صنعتی توسط شرکت توشیبا^۳ (ژاپن) مورد استفاده قرار می‌گیرد. دسترس‌پذیری گسترده C و SiO_2 ریز و خالص باعث می‌شود که این روش یک گزینه جذاب برای نیتريد شدن Si محسوب شود. درحالی‌که کل واکنش را می‌توان به این صورت نوشت:

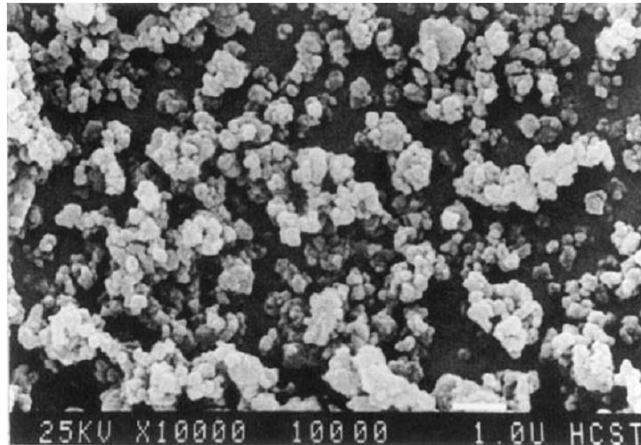
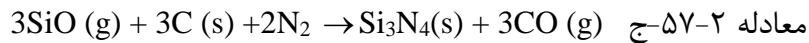
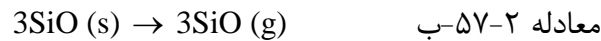
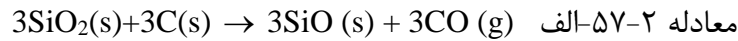


تصور می‌شود که این مکانیزم شامل مونوکسید سیلیکون گازی، SiO به صورت زیر می‌باشد:

^۱ H.C.Stark (Germany)

^۲ Carbothermic reduction

^۳ Toshiba (Japan)



شکل ۲-۳۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی پودر Si_3N_4 تجاری موجود که از عمل نیتريدشدن سیلیکون تولید می‌شود.

کربن اضافی به عنوان یک منبع اکسیژن برای تشکیل CO گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد و میزان اکسیژن موجود بر روی سطح پودر را کاهش می‌دهد. اما هرگونه C باقیمانده بعد از واکنش باید در اتمسفر کلسیناسیون سوزانده شود و این امر سبب ایجاد اکسیداسیون مجدد سطوح Si_3N_4 می‌شود. روش‌های کاهش کربوترمیک و نیتريدشدن باعث تولید کلوخه‌های Si_3N_4 می‌شود که مستلزم آسیاب کردن، شستشو دادن و طبقه‌بندی است. ناخالصی‌های اضافه شده به پودر در طول مدت مراحل فرآیند، می‌تواند سبب ایجاد کاهش چشمگیر خواص مکانیکی دما بالای ماده ساخته شده شود. یک فرآیند دو مرحله‌ای که شامل تولید ذرات فلزی بعد از اکسیداسیون آنها می‌باشد برای ترکیب کردن پودرهای اکسید با اندازه‌های کوچکتر از ده‌ها نانومتر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۲، ۱۰۳]. در این فرآیند، یک فلز (مانند تیتانیوم) در اتمسفر خنثی با فشار $\sim 100 \text{ Pa}$ تبخیر می‌شود؛ ذراتی که در اتمسفر خنثی چگال می‌شوند به وسیله جریان گاز همرفتی به یک بستر سرد انتقال داده می‌شوند که

در آنجا به هم می‌چسبند. گاز اکسیژن تحت فشار حدود ۵ KPa به اتاقک وارد می‌شود تا سبب اکسیداسیون ذرات فلزی شود. این ذرات سرانجام از بستر سرد برداشته شده و جمع‌آوری می‌شوند. این فرآیند ترکیب کم‌اکسیژن $TiO_{1.7}$ تولید می‌کند که ساختار روتایل دارد اما حرارت‌دهی بعدی در دمای $300^{\circ}C$ باعث تولید ترکیب تقریباً استوکیومتریکی $TiO_{1.95}$ می‌شود.

۲-۵-۳- واکنش بین مایع و گاز

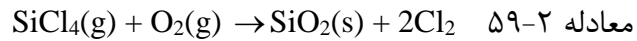
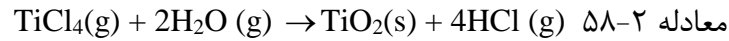
مزدیاسنی و کوک^۱ [۱۰۴، ۱۰۵] نشان دادند که واکنش بین تتراکلرید سیلیکون مایع ($SiCl_4$) و گاز NH_3 در هگزان خشک در دمای صفر درجه برای سنتز پودر ریز Si_3N_4 با مقدار کم ناخالصی‌های فلزی قابل استفاده است. همان‌گونه که پیشتر برای واکنش بین دو مایع شرح داده شد این واکنش، پیچیده بوده اما به صورت معادلات ۲-۵۴ و ۲-۵۵ خلاصه می‌شوند. پودر به دست آمده از این واکنش به صورت آمورف بوده اما بعد از گرمایش طولانی در بین دماهای $1200^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ به $\alpha-Si_3N_4$ متبلور می‌شود.

۲-۵-۳- واکنش بین گازها

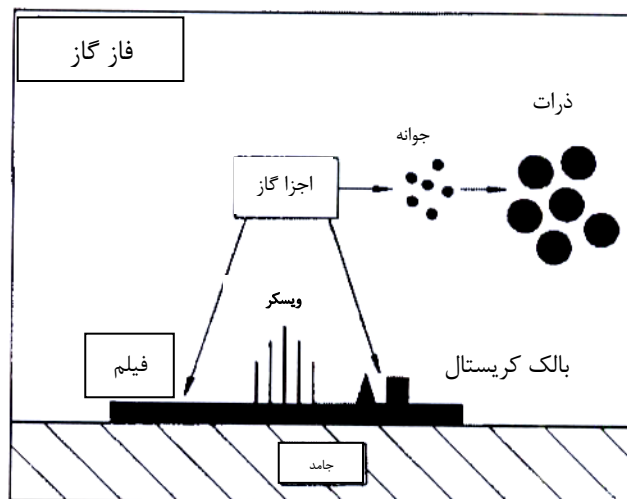
انواع رسوباتی که از واکنش‌های بین گازهای گرم شده حاصل می‌شوند در شکل ۲-۳۷ نشان داده شده‌اند [۱۰۶]. فیلم‌ها، ویسکرها و بلورهای بالک که در فصل اول شرح دادیم به وسیله عمل جوانه‌زنی ناهمگن بر روی سطح جامد از طریق فرآیندی به نام رسوب شیمیایی فاز بخار تولید می‌شوند. تشکیل این ذرات به وسیله رشد و جوانه‌زنی همگن در فاز گازی صورت می‌گیرد و همان معادلاتی که پیشتر برای جوانه‌زنی قطره‌های مایع از یک بخار فوق‌اشباع شده شرح داده شد، حاکم می‌باشد (معادلات ۲-۱۹ و ۲-۲۵). برخی واکنش‌های فاز گازی جهت تولید پودرهای سرامیکی در صنعت و همچنین در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش از روش‌های مختلف (مانند شعله، کوره، پلاسما و گرمایش لیزری) برای گرم کردن گازهای واکنش‌کننده در محفظه (راکتور) استفاده می‌کند.

^۱ Mazdiyasn and Cooke

با ترکیب شعله‌ای TiO_2 و SiO_2 ، دو تا از بزرگترین فرآیندهای صنعتی جهت سنتز پودرها از طریق واکنش‌های فاز گازی تشکیل می‌شود [۱۰۷، ۱۰۸]. این واکنش‌ها به صورت زیر نوشته می‌شوند:



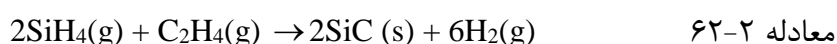
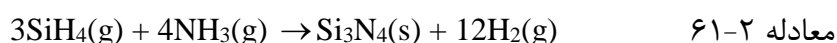
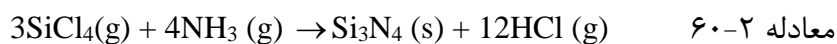
و تشکیل ذره در شکل ۲-۳۸ نمایش داده می‌شود. برای تشکیل SiO_2 ، $SiCl_4$ در یک شعله H_2 واکنش نشان می‌دهد تا قطره‌های کروی منفرد SiO_2 به وجود آورند که از طریق برخورد^۱ قطرات بزرگتر رشد می‌کنند. وقتی قطره‌های کوچک سفت و محکم می‌شوند با برخورد به هم می‌چسبند اما ادغام نمی‌شوند و کلوخه‌های جامدی به وجود می‌آورند که به نوبه خود برای تولید کلوخه‌ها (اگلومرها) با هم برخورد پیدا می‌کنند. عیب این فرآیند همان‌گونه که در شکل ۲-۳۹ برای SiO_2 نشان داده شد ماهیت کلوخه‌ای ذرات می‌باشد. مزایای آن شامل یک فرآورده بسیار خالص (در صورت مصرف گازهای بسیار خالص)، سادگی ساختار واکنش و امکان افزایش مقیاس فرآیند است که در تولید صنعتی پودرهای TiO_2 و SiO_2 نیز اثبات گردیده است.



^۱ Collision and coalescence

شکل ۲-۳۷- تصویر شماتیک که انواع ته‌نشین‌هایی که بر طبق واکنش بین گازهای گرم شده به وجود می‌آیند را نشان می‌دهد [۱۰۶].

برای تولید پودرهای Si_3N_4 و SiC به وسیله واکنش‌های فاز گازی از کوره، پلاسما و گرمایش لیزری استفاده شده است که برخی از این واکنش‌ها عبارتند از:

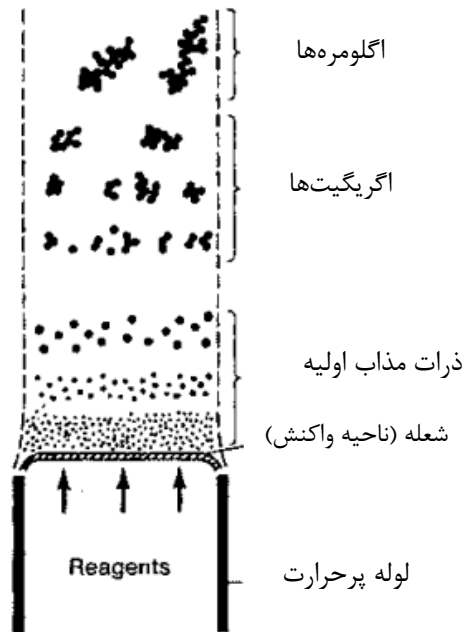


استفاده از تتراکلرید سیلیکون باعث ایجاد HCl بسیار خورنده به عنوان محصول فرعی می‌شود به طوری که سیلان علی‌رغم گران بودن و احتمال شعله‌وری در هوا به عنوان یک واکنش‌کننده مناسب ترجیح داده می‌شود. برای تولید Si_3N_4 از NH_3 استفاده می‌شود چون N_2 نسبتاً واکنش‌ناپذیر است.

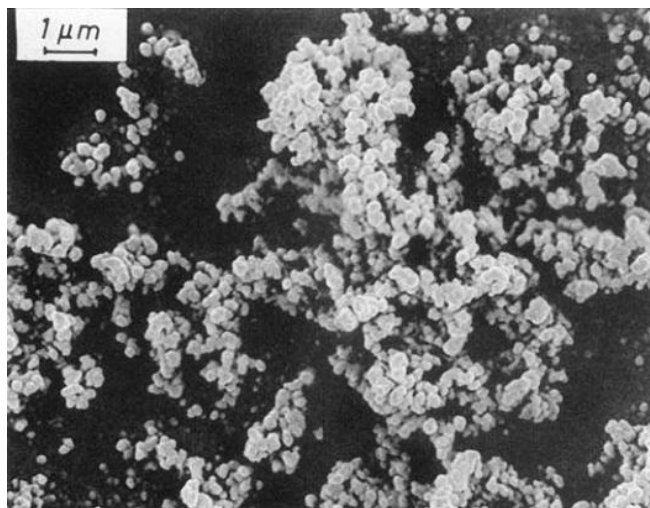
پروچازکا و گراسویچ^۱ [۱۰۹] برای تولید پودرهای ریز و آمورف Si_3N_4 از واکنش بین SiH_4 و NH_3 در دماهای بین $500-900^\circ\text{C}$ در یک لوله سیلیکا که به طور الکتریکی گرم می‌شد استفاده کردند. دو پارامتر اصلی، این واکنش را تحت کنترل قرار می‌دهند: دما و نسبت مولی NH_3/SiH_4 . برای یک نسبت مولی بیشتر از ۱۰ و دماهای بین $500-900^\circ\text{C}$ ، پودرهای تقریباً استوکیومتری با خلوص کاتیون بیشتر از ۹۹/۹۹ درصد، مساحت سطحی $10-20 \text{ m}^2/\text{g}$ و ظرفیت اکسیژن کمتر از ۲ wt% تولید شده‌اند. تکلیس در دما حدود 1350°C باعث تولید پودر بلورین $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ شد. واکنش بین SiCl_4 و NH_3 به طور تجاری توسط توپا-سودا^۲ برای تولید پودر Si_3N_4 مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدول ۲-۵ ویژگی‌های پودر توپا-سودا و سایر پودرهای تجاری Si_3N_4 شرح داده شده در این فصل را نشان می‌دهد.

^۱ Prochazka and Greskovich

^۲ Toya Soda



شکل ۳۸-۲- تصویر شماتیک که تشکیل ذرات اولیه، کلوخه‌ها و اگریگیت‌های موجود در واکنش‌های فاز گازی گرم شده توسط شعله را نشان می‌دهد.



شکل ۳۹-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی SiO_2 شعله-ترکیب شده است.

گرمایش پلاسما چند دهه است که به عنوان یک منبع گرما برای واکنش‌های فاز گازی مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از پلاسمای فرکانس رادیویی در سطح آزمایشگاهی برای تولید پودرهای بسیار ریز اکسیدها و بیشتر برای نانوکسیدها مانند نیتریدها و کاربیدها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱۰]. پارامترهای کلیدی که ویژگی‌های پودر را کنترل می‌کنند عبارتند از: فرکانس و توان منبع پلاسما،

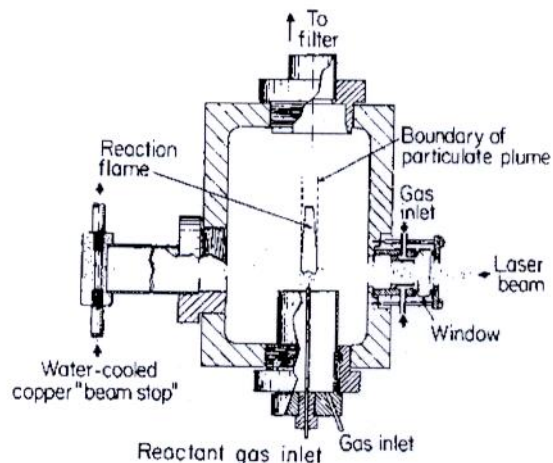
دمای جت پلاسما، میزان جریان گازها و نسبت مولی واکنش‌کننده‌ها. با اینکه پودرهای حاصل با خلوص زیاد و اندازه ذره بسیار ریز در این روش تولید می‌شوند اما هنوز کلوخه‌شدگی آنها یک مسئله جدی است.

هاگرتی^۱ و همکارانش [۱۱۱-۱۱۳] از لیزر CO₂ به عنوان منبع گرما برای ترکیب فاز گازی پودرهای SiC و Si₃N₄ استفاده کرده‌اند. گرمایش لیزری علاوه بر این که گازهای واکنش‌کننده را به دمای مورد نیاز نزدیک می‌کند، کاربرد مفید دیگری نیز دارد زیرا که فرکانس تابش را می‌توان طوری انتخاب کرد که با یکی از فرکانس‌های جذب یک یا چند واکنش‌کننده تطبیق پیدا کند. بنابراین لیزر می‌تواند منبع گرمای بسیار مؤثری در این زمینه باشد. یک سلول واکنش مقیاس آزمایشگاهی در شکل ۲-۴۰ نشان داده شده است. شعاع لیزر از طریق پنجره KCl وارد سلول می‌شود و با جریان گازهای واکنش‌کننده تقاطع پیدا می‌کند که معمولاً به وسیله یک گاز خنثی مانند آرگون رقیق می‌شود. پودرها بر روی فیلتری که بین سلول و پمپ خلأ قرار گرفته است گیر انداخته می‌شوند. مزیت این روش آن است که این واکنش‌ها با تغییر متغیرهای فرآیند نظیر فشار سلول، میزان جریان واکنش‌کننده‌ها و گازهای رقیق، شدت باریکه لیزر و دمای شعله واکنش، نسبتاً به خوبی کنترل می‌شوند. واکنش‌های توصیف شده بر طبق معادلات ۲-۶۱ و ۲-۶۲ برای تولید پودرهای SiC و Si₃N₄ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مزیت استفاده از SiH₄ بر SiCl₄ به عنوان یک واکنش‌کننده آن است که باند جذب بسیار قوی در نزدیک طول موج لیزر دارد (۱۰/۶ میکرون).

جدول ۲-۶ گستره ویژگی‌های پودر که به این روش برای پودرهای SiC و Si₃N₄ به دست می‌آید را خلاصه می‌کند. مشاهده می‌کنیم که بیشتر ویژگی‌های مطلوب پودر مطرح شده در ابتدای این فصل به دست آمده‌اند. ظرفیت اکسیژن پودرهایی که در اتمسفر خنثی نگه داشته شده‌اند، نسبتاً پایین می‌باشد اما اگر این پودرهای ریز در معرض اتمسفر اکساینده قرار بگیرند، بسیار افزایش می‌یابد. اگرچه تخمین‌ها

^۱ Haggerty

نشان می‌دهد که هزینه تولید با روش‌های دیگر (مانند روش اچسون) قابل رقابت می‌باشد به خصوص در سنتز پودرهای کوچکتر از میکرون، اما روش گرمایش لیزری شاهد کاربرد صنعتی نبوده است.



شکل ۲-۴۰- سلول واکنش مقیاس آزمایشگاهی برای سنتز پودرها از طریق گرمایش گازها [۱۱۱].

جدول ۲-۶- خلاصه‌ای از گستره ویژگی‌ها برای SiC و Si_3N_4 سنتز شده از طریق واکنش‌های فاز گازی گرم شده توسط لیزر.

| SiC | Si_3N_4 | خصوصیت پودر |
|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| ۲۰-۵۰ | ۷/۵-۵۰ | میانگین قطر |
| حدود ۲/۵ | ۲/۳ | انحراف استاندارد قطرها |
| | | ناخالصی‌ها |
| ۰/۳۳-۱/۳ | ۰/۳ | اکسیژن |
| - | کمتر از ۰/۰۱ | کل عناصر دیگر |
| - | Al, Ca | عناصر اصلی |
| 0-10 (C یا Si اضافی) | 0-60 (Si اضافی) | استوکیومتری |
| Si و SiC بلورین | آمورف - بلورین | تبلور |
| ۰/۵ تا ۱/۰ | حدود ۰/۵ | اندازه دانه: میانگین قطر |

۲-۶- نکات کلی

در این فصل طیف گسترده‌ای از روش‌های به کار رفته برای سنتز پودرهای سرامیکی را بررسی کرده‌ایم. مشخص شد که این روش‌ها از لحاظ علمی بر اساس اصول معتبر فیزیک و شیمی استوار هستند که چارچوبی برای درک چگونگی تأثیرگذاری متغیرهای فرآیند بر ویژگی‌های پودر را تشکیل می‌دهد. به طور عملی، این روش‌ها بر حسب کیفیت پودر تولید شده و هزینه تولید بسیار تغییر می‌کنند. معمولاً کیفیت بهتر پودر به هزینه تولید بالاتر منجر می‌شود. برای یک کاربرد معین، لازم است ارتباط منطقی بین هزینه بیشتر و تولید بیشتر با کیفیت بهتر در نظر گرفته شود.

1. Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook; 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 1984, Sec. 8.
2. Lowrinson, G. C. Crushing and Grinding; Butterworth: London, 1974.
3. Beddow, J. K. Particulate Science and Technology; Chemical Publishing Co.: New York, 1980.
4. Polke, R.; Stadler, R. In Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials; Brook, R. J. ed.; MIT Press: Cambridge, MA, 1991, pp. 187–193.
5. Somasundaran, P. In Ceramic Processing Before Firing; Onoda, G. Y., Hench, L.L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 105–123.
6. Gilman, P. S.; Benjamin, J. S. Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, Vol. 13, 279.
7. Sundaresan, R.; Froes, F. H. J. Metals. 1987, Vol. 39 (8), 22.
8. McCormick, P. G.; Froes, F. H. J. Metals. 1998, Vol. 50 (11), 61.
9. Lin, I. J.; Nadiv, S. Mater. Sci. Eng; 1979, Vol. 39, 193.
10. Kosmac, T.; Courtney, T. H. J. Mater. Res. 1992, Vol. 7 (6), 1519.
11. Le Cae'r, G.; Matteazzi, P.; Bauer Grosse, E.; Pinaelli, A.; Bouzy, E. J. Mater. Sci. 1990, Vol. 25, 4726.
12. El-Eskandarany, M. S.; Sumiyama, K.; Aoki, K.; Suzuki, K. J. Mater. Res. 1992, Vol. 7 (4), 888.
13. Patankar, S. N.; Xiao, S.-Q.; Lewandowski, J. J.; Heuer, A. H. J. Mater. Res. 1993, Vol. 8 (6), 1311.
14. Yen, B. K.; Aizawa, T. J. Am. Ceram. Soc. 1998, Vol. 81 (7), 1953.
15. Ganguli, D.; Chatterjee, M. Ceramic Powder Preparation: A Handbook; Kluwer: Boston, 1997.
16. Segal, D. In Materials Science and Technology; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, Vol. 17A, pp. 70–98.
17. Riman, R. E. In Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing; Pugh, R. J., Bergstrom, L. eds.; Marcel Dekker: New York, 1994.
18. Segal, D. Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Powders; Cambridge University Press: New York, 1989.
19. Johnson, D. W., Jr. In Advances in Powder Technology; Chin, G. Y. ed.; American

- Society for Metals: Metals Park, OH, 1982, pp. 22–37.
20. Johnson, D. W., Jr. *Am. Ceram. Soc., Bull.* 1981, Vol. 60 (2), 221.
 21. Young, D. A. *Decomposition of Solids*; Pergamon: Oxford, 1966.
 22. Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. *Reactions in the Solid State. Comprehensive Chemical Kinetics*; Elsevier: Oxford, 1980, Vol. 22.
 23. Tompkins, F. C. *Reactivity of Solids. Treatise on Solid State Chemistry*; Plenum: New York, 1976, Vol. 4.
 24. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*; 5th ed.; Pergamon Press: Oxford, 1979.
 25. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1976, p. 415.
 26. Hills, A. W. D. *Chem. Eng. Sci.* 1968, Vol. 23, 297.
 27. Beruto, D.; Searcy, A. W. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1974, Vol. 70, 2145.
 28. Hyatt, E. P.; Cutler, I. B.; Wadsworth, M. E. J. *Am. Ceram. Soc.* 1950, Vol. 41, 79.
 29. Ewing, J.; Beruto, D.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1979, Vol. 62 (11–12), 580.
 30. Beruto, D.; Barco, L.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 67 (2), 74.
 31. Beruto, D.; Botter, R.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70 (3), 155.
 32. Schmalzried, H. *Solid State Reactions*; 2nd ed.; Verlag Chemie: Weinheim, Germany, 1981.
 33. Linder, J. J. *Chem. Phys.* 1955, Vol. 23 (2), 410.
 34. Kuczynski, G. C. In *Ferrites, Proceedings of the International Conference*; Hoshino, Y., Iida, S., Sugimoto, M. eds.; University Park Press: Baltimore, 1971, pp. 87–95.
 35. Branson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965, Vol. 48 (11), 591.
23. Tompkins, F. C. *Reactivity of Solids. Treatise on Solid State Chemistry*; Plenum: New York, 1976, Vol. 4.
 24. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*; 5th ed.; Pergamon Press: Oxford, 1979.
 25. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1976, p. 415.
 26. Hills, A. W. D. *Chem. Eng. Sci.* 1968, Vol. 23, 297.
 27. Beruto, D.; Searcy, A. W. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1974, Vol. 70, 2145.
 28. Hyatt, E. P.; Cutler, I. B.; Wadsworth, M. E. J. *Am. Ceram. Soc.* 1950, Vol. 41, 79.

29. Ewing, J.; Beruto, D.; Searcy, A. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1979, Vol. 62 (11–12), 580.
30. Beruto, D.; Barco, L.; Searcy, A. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 67 (2), 74.
31. Beruto, D.; Botter, R.; Searcy, A. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70 (3), 155.
32. Schmalzried, H. *Solid State Reactions*; 2nd ed.; Verlag Chemie: Weinheim, Germany, 1981.
33. Linder, J. *J. Chem. Phys.* 1955, Vol. 23 (2), 410.
34. Kuczynski, G. C. In *Ferrites, Proceedings of the International Conference*; Hoshino, Y., Iida, S., Sugimoto, M. eds.; University Park Press: Baltimore, 1971, pp. 87–95.
35. Branson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965, Vol. 48 (11), 591.
36. Jander, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1927, Vol. 163, 1.
37. Carter, R. E. *J. Chem. Phys.* 1961, Vol. 34, 2010; 1961, Vol. 35, 1137.
38. Glatzmier, G.; Koc, R. U. S. Patent 5,324,494, 1994.
39. Koc, R.; Cattamanchi, S. V. *J. Mater. Sci.* 1998, Vol. 33, 2537.
40. Nielsen, A. E. *Kinetics of Precipitation*; MacMillan: New York, 1964.
41. Overbeek, J. Th. G. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1982, Vol. 15, 251.
42. Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987, Vol. 28, 65.
43. Haruta, M.; Delmon, B. *J. Chim. Phys.* 1986, Vol. 83 (11–12), 859.
44. Pierre, A. C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1991, Vol. 70 (8), 1281.
45. Matijevic, E. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1985, Vol. 15, 483.
46. Matijevic, E. *Langmuir.* 1986, Vol. 2, 12.
47. Christian, J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*; Pergamon: Oxford, 1975.
48. McDonald, J. E. *Am. J. Phys.* 1962, Vol. 30 (12), 870.
49. Walton, A. G. In *Nucleation*; Zettlemoyer, A. C. ed.; Marcel Dekker: New York, 1969, pp. 225–307.
50. Mesmer, R. E., Jr. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: New York, 1976.
51. Reiss, H. *J. Chem. Phys.* 1951, Vol. 19 (1), 482.
52. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, Vol. 72 (11), 4847.
53. Hsu, W. P.; Ronnquist, L.; Matijevic, E. *Langmuir.* 1988, Vol. 4, 31.
54. Bogush, G. H.; Zukoski, C. F. *J. Colloid Interf. Sci.* 1990, Vol. 142, 19.
55. Bogush, G. H.; Dickstein, G. L.; Lee, K. C.; Zukoski, C. F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1988), Vol. 121, 57.

56. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. *Colloid Interf. Sci.* 1968, Vol. 26, 62.
57. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (12), C-199.
58. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *Langmuir.* 1985, Vol. 1, 414.
59. Matijevic, E. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1984, pp. 334–352.
60. Matijevic, E. In *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1988, pp. 429–442.
61. Matijevic, E. In *Chemical Processing of Advanced Ceramics*; Hench, L. L., West, J. K. eds.; Wiley: New York, 1992, pp. 513–527.
62. Brace, R.; Matijevic, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, Vol. 35, 3691.
63. Aiken, B.; Hsu, W. P.; Matijevic, E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71 (10), 845.
64. Bratton, R. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 1959, Vol. 48 (8), 759.
65. Haertling, G. H. In *Ceramic Materials for Electronics*; 2nd ed.; Buchanan, R. C.; Wiley: New York, 1991, pp. 129–205.
66. Mazdidasni, K. S.; Smith, J. S., Jr. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 52 (10), 523.
67. Mah, T.-I.; Hermes, E. E.; Masdidasni, K. S. In *Chemical Processing of Ceramics*; Lee, B. I., Pope, E. J. A.; Marcel Dekker: New York, 1994.
68. Dawson, W. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988, Vol. 67 (10), 1673.
69. Somiya, S. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J.; MIT Press: Cambridge, 1991, pp. 375–377.
70. Rahaman, M. N.; Zhou, Y. C. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 15, 939.
71. Peterson, J. H. U. S. Patent 2,216,655, Oct. 22, 1940.
72. Eckert, J. O.; Hung-Houston, C. C.; Gersten, B. L.; Lencka, M. M.; Riman, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79 (11), 2929.
73. Hennings, D.; Rosenstein, G.; Schreinemacher, H. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 8, 107.
74. Frey, M. H.; Payne, D. A. *Phys. Rev.* 1996, Vol. 54 (5), 3158.
75. Sparks, R. E. In *Encyclopedia of Chemical Technology*; Grayson, M., Eckroth, D.; Wiley: New York, 1981, Vol. 15, p. 470.
76. Matijevic, E. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R.; Wiley: New York, 1986, pp. 463–481.
77. Garg, A.; Matijevic, E. *Langmuir.* 1988, Vol. 4, 38.

78. Garg, A.; De Jonghe, L. C. J. *Mater. Res.* 1990, Vol. 5 (1), 136.
79. Sacks, M. D.; Bozkurt, N.; Scheiffle, G. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74 (10), 2428.
80. Okamura, H.; Barringer, E. A.; Bowen, H. K. J. *Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69 (2), C-22.
81. Kratochvil, S.; Matijevic, E. *Adv. Ceram. Mater.* 1987, Vol. 2 (4), 798.
82. Kapolnek, D.; De Jonghe, L. C. J. *Europ. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 7, 345.
83. Aiken, B.; Matijevic, E. J. *Colloid Interface Sci.* 1988, Vol. 126 (2), 645.
84. Hu, C.-L.; Rahaman, M. N. J. *Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75 (8), 2066.
85. Gherardi, P.; Matijevic, E. J. *Colloid Interface Sci.* 1986, Vol. 109 (1), 57.
86. Giesche, H.; Matijevic, E. J. *Mater. Res.* 1994, Vol. 9 (2), 436.
87. Masters, K. *Spray Drying Handbook*; 5th ed.; Wiley: New York, 1991.
88. DeLau, J. G. M. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1970, Vol. 49 (6), 572.
89. Messing, G. L.; Zhang, S.-C.; Jayanthi, G. V. J. *Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76 (11), 2707.
90. Schwartz, R.; Eichart, D.; Payne, D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, 123.
91. Schnettler, F. J.; Montforte, F. R.; Rhodes, W. W. In *Science of Ceramics*; Stewart, G. H. ed.; The British Ceramic Society, Stoke-on-Trent: UK, 1968, Vol. 4, pp. 79–90.
92. Gallagher, P. K., Jr.; Nitti, D. J.; Schrey, F. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1974, Vol. 53 (2), 167.
93. Real, M. W. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 38, 59.
94. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Shinde, S. L.; Tewari, P. H. J. *Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71 (7), C-338.
95. Pechini, M. U. S. Patent 3,330,697, 1967.
96. Eror, N. G.; Anderson, H. U. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, 571.
97. Lessing, P. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1989, Vol. 68 (5), 1002.
98. Budd, K. D.; Payne, D. A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984, Vol. 32, 239.
99. Marcilly, C.; Courty, P.; Delmon, B. J. *Am. Ceram. Soc.* 1970, Vol. 53 (1), 56.
100. Chu, C.-T.; Dunn, B. J. *Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70 (12), C-375.
101. Chick, L. A.; Pederson, L. D.; Maupin, G. D.; Bates, J. L.; Thomas, L. E.; Exarhos, G. J. *Mater. Lett.* 1990, Vol. 10 (12), 6.
102. Birringer, R.; Gleiter, H.; Klein, H.-P.; Marquard, P. *Phys. Lett.* 1984, Vol. 102A,

365.

103. Siegel, R. W.; Ramasamy, S.; Hahn, H.; Zongquan, L.; Ting, L. J. *Mater. Res.* 1988, Vol. 3, 1367.

104. Mazdiyasni, K. S.; Cooke, C. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973, Vol. 56, 628.

105. Mazdiyasni, K. S.; Cooke, C. M. U. S. Patent 3,959,446, 1976.

106. Kato, A.; Hojo, J.; Okabe, Y. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University.* 1981, Vol. 41, 319.

107. Ulrich, G. D. *Chem. Eng. News.* 1984, Vol. 62 (32), 22.

108. George, A. P.; Murley, R. D.; Place, E. R. *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1973, Vol. 7, 63.

109. Prochazka, S.; Greskovich, C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1978, Vol. 57 (6), 579.

110. Hollabaugh, C. M.; Hull, D. E.; Newkirk, L. R.; Petrovic, J. J. *J. Mater. Sci.* 1983, Vol. 18, 3190.

111. Haggerty, J. S. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R.; Wiley: New York, 1984, pp. 353–366.

112. Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Flint, J. H.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (7), 324.

113. Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (7), 330.

114. Jean, J. H.; Goy, D. M.; Ring, T. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987, Vol. 66, 1517.