سنتز نانو پودرهای سرامیکی به روش هیدروترمال

الهام خطیبی، پریسا اکبر شاهی، پرستو خوش اخلاق، حسین سرپولکی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

۱- مقدمه

تکنیک هیدروترمال در سالهای اخیرمنجر به پیشرفتهای شگرفی در زمینه سنتز پودر شده‌است ولی در مورد تعریف دقیق آن اتفاق نظری وجود ندارد.

بطور کلی معنی لغوی هیدروترمال به آب گرم و اثر گرمائی آن در تولید چشمه ها و مواد معدنی و توزیع آنها اتلاق می شود[۱]. واژهٔ هیدروترمال معمولاً به هر واکنش هتروژن در کنار حلال‌های آبی یا مینرالیزرهایی تحت شرایط دما و فشار بالا برای حل کردن و تبلور مجدد موادی که تحت شرایط معمولی غیر قابل حل هستند اطلاق می‌شود.

در سال ۱۹۱۳دو محقق دیگر، Morey & Niggli، سنتز هیدروترمال ر ا به صورت زیر تعریف کردند:

در سنتز هیدروترمال اجزا در دماهایی غالباً بالاتر یا نزدیک به دمای بحرانی آب (^{o}C ۳۷۰) درظروف دربسته (closed bombs) و همچنین در فشارهای بالا که منجر به افزایش قابل توجه حلالیت می‌شود در معرض واکنش باآب قرار می‌گیرند[۲].

بر طبق نظر Laudise (۱۹۷۰) رشد هیدروترمال به معنای رشد از محلول آبی در حالت محدود یا نیمه‌محدود میباشد[۳]. در حالیکه سه سال بعد Lobachev آن را به عنوان گروهی از روش‌ها که در آنها کریستالیزاسیون از محلول‌های آبی فوق گرمایش در فشارهای بالا انجام می‌شود،تعریف می‌کند[۴]. در سال ۱۹۸۵ Rabenau نیز سنتز هیدروترمال را به عنوان واکنش‌های هتروژن در محیط آبی در دماهای بالاتر از ^{o}C ۱۰۰ و فشارatm ۱ تعریف کرد [۵].

Roy(۱۹۹۴) بیان می کند در سنتزهای هیدروترمال آب به عنوان کاتالیست و گاه به عنوان جزیی از فازهای جامد در دمای بالا (بیشتر از^{o}C ۱۰۰) و فشار بیشتر از چند اتمسفر عمل می کند [۶].

همچنین Yoshmura (۱۹۹۴) تعریف زیر را برای هیدروترمال ارائه داد:

واکنش‌هایی که تحت شرایط دما و فشار بالا (atm ۱< و^{o}C۱۰۰<) در محلولهای آبی در یک سیستم بسته اتفاق میافتد [۷].

اغلب نویسندگان، سنتز هیدروترمال را مثلاً برای دمای بالای ^{o}C ۱۰۰ و فشار بالای atm ۱ تعریف می کنند اما در سالهای اخیر در اغلب نشریه‌ها شرایط هیدروترمال بصورت زیر تعریف شده‌است:

"هر واکنش شیمیایی هتروژن که با حضور حلال(آبی یا غیرآبی) در بالای دمای محیط و در فشار بالای یک اتمسفر در سیستم بسته انجام شود فرایند هیدوترمال نامیده می شود [۸]. "

علاوه بر این، با توجه به کاربرد فراوان واژه هیدروترمال و به علت عدم اتفاق نظر در تعاریف، ناهماهنگی بسیاری مشاهده می شود. مثلاً شیمیدانها از اصطلاح وسیع‌تر سولووترمال "solvothermal" که به معنی هر واکنش شیمیایی در حضور یک محلول در شرایط فوق بحرانی یا نزدیک به فوق بحرانی است، استفاده می‌کنند. این واژه اخیراً معرفی شده‌است و در واقع آخرین کار در این زمینه توسط زمین‌شناسانی که از CO_2 استفاده می‌کردند صورت پذیرفته‌است[۹،۱۰].

از واژه‌های دیگری نیز مانند glycothermal، alcothermal، ammonothermal و مشابه آنها، بسته به نوع

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

حلال مصرفی در چنین واکنش‌های شیمیایی، استفاده شده است. اگرچه هدف استفاده از حلال‌های متفاوت در واکنش‌های شیمیایی،کاهش دما و فشار می‌باشد اما در این زمینه Yoshimura عنوان جدید"فرآیند محلول یکنواخت" (soft solution processing) را برای فرآیندهایی که در دما و فشار نزدیک یا بالای شرایط محیط بودند را معرفی کرد[۱۱] .

با وجود اینکه این واژه معنای گسترده‌ای دارد، فقط بخشی از تحقیقات هیدروترمال را می‌پوشاند و عمدتاً به فرآیندهای انحلال در شرایط محیطی و یا نزدیک به آن مربوط می‌شود. شکل (۱) تصویر بلورهای کوارتز سنتز شده به روش هیدرو ترمال را نشان می دهد.



شکل ۱- بلورهای هیدروکوارتز سنتز شده به روش هیدرو ترمال

۲- تاریخچه روش هیدروترمال

مطابق نظرات پروفسور Seittaro Tsuboi واژه هیدروترمال در اوایل سال۱۸۴۹وسط زمین شناسی انگلیسی(Sir.Rodcrick.Murchison 1792–1871) در رابطه با تاثیر آب و دمای بالا در ایجاد تغییرات در پوسته زمین مورد استفاده قرار گرفته است[۱۲]. در فرهنگ زمین شناسی و در رابطه با پروسه ای که در هر مرحله نزدیک به مرحله انجماد ماگما (magma،گدازه،آمیزه خمیرمانند) باشد این واژه بسیار دیده می شود. بخصوص هنگامیکه یک ماگما سرد شده به مرحله‌ای می رسد که مایع باقیمانده شامل یک نسبت بزرگ از ترکیبات فرار و بخارشدنی (volatile) و عمدتاً آب است و سرد کردن بیشتر سبب ایجاد مینرال های خاص یا ذخایر معدنی می شود.

بیشتر توجه Tsubio به عنوان یک پترولوژیست در تشریح طبیعت وچگونگی واکنش های مختلف درگیر با پروسه های هیدروترمال بود. قابل توجه است که در دهه های بعد آزمایشات وسیعی در دما و فشارهای بالا که آب در آنها نقش مهم واصلی را ایفا می کند در آزمایشگاه ها قابل اجرا گردید که این امر مدیون توسعه ابزارها و روش های جدید می باشد. بغیر از مباحث زمین شناسی، محققان سنتز مواد مهندسی نیز در بسیاری موارد با عکس العمل های هیدروترمال مواجه هستند و مطالعات زیادی در خصوص این سنتز مواد با این روش به طور وسیع و مؤثر تحقیق می کنند.

در علوم مهندسی مواد به طور معمول واژه سنتز هیدروترمال به "واکنش های هتروژن در محیط های نیمه آبی بالای دمای ۱۰۰°C وفشار یک اتمسفر اطلاق می شود.

تا قبل از سال ۱۹۰۰ میلادی، روش هیدروترمال جهت سنتز مینرالهای کوارتز، فلدسپار، ولاستونیت و

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

بسیاری از مینرالهای دیگر به کار برده می شد[۱۳]. متاسفانه اطلاعات مربوط به چنین تحقیقاتی کاملا شناخته شده نبوده و اغلب در بدست آوردن شرایط رشد حدس و گمان به کار برده شده است.

شاید بتوان گفت اولین تجربه موفق در زمینه رشد کریستال توسط روش هیدروترمال در حدود ۸۰ سال پیش با استفاده از یک هسته کریستالی صفحه ای شکل در یک محلول آبی بوده است. به طوری که در آن زمان کریستالهای درشت کوارتز آلفا را از این روش بدست آورده اند[۱۴،۱۵].

در ژاپن برای اولین بار در سال ۱۹۲۶توسط Dr.Katsurai تحقیقی تحت عنوان رفتار سودا در سنگ معدن آلومینیوم با استخراج هیدروترمال صورت گرفت. در طی جنگ جهانی دوم به دلیل عدم دسترسی برخی از کشورها به کریستالهای کوارتز طبیعی، روش هیدروترمال در تولید مصنوعی این ماده مورد توجه قرار گرفت. پس از خاتمه جنگ کشورهای آمریکا و انگلستان مبادرت به صنعتی کردن تولید کریستال کوارتز به روش هیدروترمال نمودند همراه با پیشرفتهای تکنولوژیک، تحقیقات تئوریک و ارائه مدلهای فیزیکی در مورد مکانیزم رشد، سرعت رشد، حلالیت و خواص اکوستیکی کریستالهای رشد یافته نیز سیر تکمیلی خود را طی نموده است[۱۶].

بعد از ۱۹۵۰ محققان دیگری، Prof. E. F.Osborn وProf. O. F Tuttle وProf. Rustum Roy، از دانشگاه پنسیلوانیا از فرایند هیدروترمال برای سنتز مواد و همچنین جهت مطالعات فازی استفاده نمودند.

آماده سازی هموژن مواد اولیه در مطالعات تعادل فازی بسیار مهم است و به همین دلیل از شرایط هیدروترمال برای آماده سازی استفاده می شود.

تحقیق در موردنوعی بمب بنام morey که پس از جنگ جهانی دوم مورد استفاده شد توسط پروفسور کیورا، Prof.Raisaku Kiyoura، در سال ۱۹۵۲ از طریق دگرگونی و سنتز هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت[۱۷].

در اواسط دهه ۷۰ نیز گزارش های گوناگونی مربوط به واکنش های هیدروترمال تهیه شد. نظر به اینکه این واکنش ها می توانند برای پروسه های سرامیکی مثلاً برای آماده سازی پودر، زینترینگ ودیگر موارد بکار روند، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. پودری که از این روش بدست می آید متراکم نیست بسیار ریز دانه است و توزیع اندازه ذرات آن بسیار محدود است و شامل تک کریستالها می باشد.

سپس اولین سیمپوزیم بین المللی در خصوص واکنش های هیدروترمال در مارس ۱۹۸۲ با هدف برقراری روابط بین محققان علمی در زمینه های مختلف را که با موضوع هیدروترمال سروکار دارند آغاز به کار کرد. بالاخره در ۲۵ سپتامبر همان سال گروه تحقیقاتی در زمینه واکنش های هیدروترمال شروع به کار کرد[۱۷].

۳- چگونگی فرآیند هیدروترمال

اخیراً در تکنولوژی های پیشرفته صنعت سرامیک تهیه پودرهای دانه‌ریز بویژه سنتز نانو پودرها از اهمیت زیادی برخوردار شده است. روش های آماده سازی پودر های ریز را می توان به دو پروسه زیر تقسیم نمود :

۱. پروسه خردایش (کاهش سایز–breakdown)
۲. پروسه افزایش تدریجی سایز(build up)

در روش اول ذرات درشت به صورت فیزیکی و مکانیکی از طریق خرد کردن ،آسیاب کردن و سایش به ذرات ریز تبدیل می شوند.

روش دوم اخیراً برای ایجاد پودر های بسیار ریز پیشرفت کرده است .در این روش ذرات ریز به صورت شیمیایی از ذرات کوچکتر مثلاً توسط فرایندهای رسوب، سل ژل و آماده سازی هیدروترمال ساخته می شوند.

بطور کلی پودرهای ایده آل دارای خواص زیر می باشد:

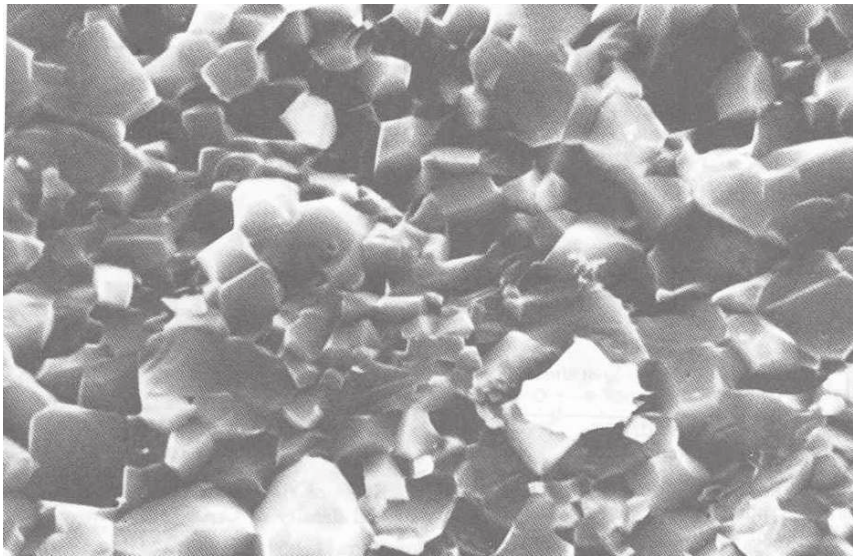
۱. ذرات پودر باید ریزتر از ۱ میکرو متر باشند.
۲. محدوده توزیع ذرات باریک باشد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

۳. آگلومره های ماکروسکوپی کم و یا اصلاًوجود نداشته باشد.
۴. یکنواختی یا هموژنیتی
۵. ترکیب و خلوص کنترل شده
۶. خواص مکانیکی کنترل شده
۷. ریز ساختار کنترل شده

بمنظور دست یابی به پودری با چنین مشخصات، یکی از بهترین روشهای پیشنهادی روش سنتز هیدروترمال می باشد. در این روش مواد اولیه باید ترکیبات شناخته شده ای باشند که تا حد امکان خالص ،ریز وهمـوژن شده اند[۱۸]. شکل ۲ ریزساختار پودر ریزدانه اکسید کروم سنتز شده بـه روش هیدروتـــــرمال تحـت فـشار ۱۰۰ MPa و دمای ۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت را نشان می دهد.



شکل ۲- ریز ساختار پودر اکسید کروم تهیه شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ مگاپاسکال و دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۳ ساعت

همانطور که گفته شد رشد کریستالی هیدروترمال پروسه ایست که در آن یک محلول آبی در دما و فشار بـالا قرار داده می شود تا با انحلال یک ماده در یک بخش از سیستم و انتقال آن به بخش دیگر سیستم و ذخیره بر روی یک دانه یا بر روی کریستال های کوچک که به مخزن حامل epitaxy (رونـشانی ،رشـد یـک مـاده بلورین روی یک بلور فرعی که در آن بلور فرعی ساختار بلور محصول را تعیین می کند) چسبیده اند صـورت گیرد.

این مرحله معمولاًدر یک اتوکلاو عمودی آب بندی شده (sealed) با یک اختلاف دمای T که در دو سر بـالا و پایین آن وجود دارد و در فشار معینی انجام می شود.

معمولاً تغذیه یا nutrient در پایین ترین و گرمترین نقطه از اتوکلاو جای می گیرد و دانه ها در قسمت بالا و خنک تر انباشته می شوند. دانه ها صفحات تک کریستالی هستند که به طور صـحیحی بـر روی یـک قـاب سیمی مناسب جهت گیری کرده و انباشته شده اند.

در شرایط هیدروترمال، واکنش‌دهنده‌ها یی که به سختی حل می‌شوند، با واکنش مینرالایزرها یا حلال‌ها، بـه عنوان کمپلکس وارد محلول می‌شوند. از این‌رو می‌توان انتظار شرایط واکنش‌های انتقالی شیمیایی را داشـت. به همین دلیل، برخی از کسانی که روی این مسأله کـار مـی‌کننـد، واکـنش هیـدروترمال را نـوع خاصـی از واکنش‌های انتقالی می‌دانند. به خاطر خواص ویژه فیزیکی، خصوصاً توان بالای انحلال، قابلیت فشردگی بالا و انتقال جرم حلالها می‌توان انتظار وقوع هر یک از کاربردهای زیر را داشت:

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

- سنتز فازهای جدید یا پایداری کمپلکس‌های جدید
- رشد کریستال چندین ترکیب غیر ارگانیک
- آماده‌سازی مواد میکروکریستال مجزا با سایز و شکل مناسب جهت کاربردهای خاص
- خالص‌سازی سنگ‌های معدنی در استخراج فلزات
- تجزیه ،اصلاح، خوردگی، اچ کردن

روش های گوناگونی جهت تولید پودرهـای ریـز تحـت شـرایط هیـدروترمال وجـود دارد کـه از آن جملـه اکسیداسیون هیدروترمال،کریستالیزاسیون هیدروترمال، سنتز هیدروترمال، تجزیه هیدروترمال، رسـوب دهـی هیدروترمال را میتوان نام برد[۱۷].

٤- مزایای روش هیدروترمال

گرچه در هنگام بررسی این روش, از عبارت دمای بالا جهت کریستالیزاسیون استفاده می شود ولی در عمـل دمای مورد استفاده در سنتز هیدروترمال در مقایسه با نقطه ذوب ماده بسیار کمتر بوده و کلیه مزایـای دمـای پایین کریستالیزاسیون در آن قابل حصول می باشد که عبارتند از:

۱- الف- ممانعت از تغییرات پلی مرفیک ناخواسته
ب- جلوگیری ازافزایش فشار بخار برخی از مواد در دماهای بالا
ج- جلوگیری از ذوب غیر متجانس (incongruent melting)
د-جلوگیری از تجزیه برخی ترکیبات در دماهای بالا
ه- کاهش حلالیت زیاد ناخالصیهای ناشی از دمای بالا
و- طراحی ساده تر تجهیزات و سهولت کاربرد آنها
ز- کاهش کرنشهای یا تنش حرارتی و بنابراین کاهش مرزدانه با زاویه کم
ح- کنترل افت افزودنی ها(dopanta) ناشی از فراریت آنها و بنابراین ایجـاد یـک توزیـع مناسـب از دوپانت در کریستال
ط- امکان رشد پلی فرمهای دما پایین برخی از مواد

۲- استفاده از یک سیستم بسته، توانائی کنترل اتمسفر و شرایط اکسیدی و یا احیـای محـیط و امکـان سنتز مواد تحت شرایط اتمسفر معین را فراهم می آورد.

۳- از آنجا که محلولهای هیدروترمال نسبت به محلولهای تحت شرایط معمولی ویسکوزیته پایین تری دارند کنوکسیون محلول و انتقال جرم به طور مؤثری انجام گرفته، سبب ایجاد سرعتهای زیاد رشد می گردد.

۴- انتقال جرم در این روش توسط کنوکسیون انجام گرفته سبب ایجاد کریستالهای درشت در زمانهای معین می گردد.

۵- فرایند هیدروترمال حاوی یک فرایند جوانه زنی بوده، بنابرین امکان تولیـد انبـوه کریـستالهای بـا کیفیت و یکنواختی مطلوب را فراهم می آورد.

٥- تجهیزات روش هیدروترمال

اتوکلاو، کوره ها، ترموکوپل ها، کنترلـر هـای دمـایی از جملـه تجهیـزات اساسـی مـورد نیـاز بـرای فراینـد هیدروترمال می باشند.

٥-١-اتوکلاو

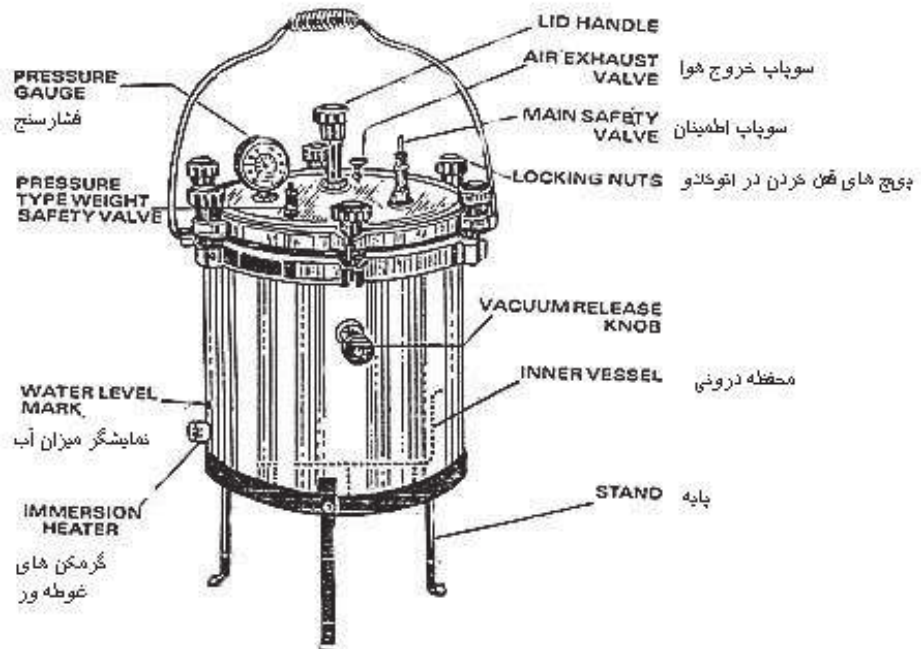
اتوکلاو مهمترین وسیله مورد استفاده بوده و بایستی بـه گونـه ای طراحـی شـده باشـد کـه توانـایی تحمـل

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

فشارهای بالا (تا۳۰۰۰atm) که همراه با افزایش دما را داشته باشد. ماده مورد مصرف می باید دارای مشخصه های استحکام بالا و مقاومت زیاد در برابر خوردگی قلیایی ها و محلولهای اسیدی باشد. در عین حال باید بتوان دستگاه را به راحتی آب بندی نموده و پس از خاتمه فرایند نیز به سهولت آن را باز نمود. شکل ۳ تصویر شماتیک اتوکلاوهای مصرفی را نشان میدهد.

تاکنون هیچ اتوکلاو ایده آلی طراحی نشده، بنابراین بایستی توجهات لازم در استفاده از دما ، فشارو محلول مناسب در ارتباط با نوع اتوکلاو به کار بسته شود. سیستمهای موجود و مورد استفاده را بر اساس فشارهای کم، متوسط و زیاد طبقه بندی می نماید. انواع محفظه های مورد استفاده به طور خلاصه به شرح زیر می باشد:

- فشار پایین: محفظه های شیشه ای
- فشار متوسط: محفظه های فولادی
- فشار بالا: درپوشهای جوش داده شده
- روش بریجمن(Bridgeman) اصلاح شده [۱۹]
- درپوشهای مخروطی



شکل ۳- تصویر شماتیک یک اتوکلاو

۵-۲-کوره ها و اندازه گیری دما

نوع کوره های مورد استفاده در محفظه های هیدروترمال بستگی به چگونگی کنترل دمای مورد نیاز و گرادیان های حرارتی مورد استفاده جهت کریستالیزاسیون دارد. از صفحات داغ گرم شده توسط نوارهای نیکروم می توان جهت رسیدن به دماهای تا ۴۰۰°C استفاده کرد. برای دماهای بالاتر یا تغییرات حرارت کنترل شده تیوب های سرامیکی که توسط سیمهای نیکروم یا کنتال پیچیده شده باشند، مناسب هستند. با تغییر نحوه سیم پیچی و فاصله بین حلقه های آن می توان به محدوده وسیعی از گرادیانهای حرارتی دست یافت.

جهت کنترل نه چندان دقیق دما می توان از یک ترانسفورماتور متغیر (variac) جهت منظم کردن کار کوره استفاده کرد. اندازه گیری دما عموماً توسط ترموکوپل های کرومل - آلومل که در خارج از محفظه قرارمی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

گیرند انجام می شود. برای اندازه گیری داخلی از ترموکوپل های صفحه ای با ظرفیت حرارتی کم استفاده می شود. بر خلاف انتظار بایستی خاطر نشان کرد که گرادیان های حرارتی در میان دیواره محفظه بسیار کم و در حدود چند درجه است.

٦- معایب روش هیدروترمال

با وجود مزایای زیاد این روش، وجود برخی معایب مهم مانع از گسترش زیاد آن نسبت به سایر روشهای رشد کریستال شده است، به طوری که روش هیدرو ترمال اصولا جهت تحقیق اولیه بر روی کریستالیزاسیون یک ماده به کار نمی رود و از آن در بررسیهای دقیق تر و یا تولید صنعتی موادی که در مورد آنها اطلاعات اولیه ای وجود دارد استفاده می گردد.

عمده ترین معایب روش هیدروترمال به صورت زیر میباشد:

۱- لزوم یک طراحی دقیق و مطمئن و استفاده از آلیاژهای مخصوص جهت محفظه فشار بالا
۲- لزوم خنثی بودن شیمیایی، همچنین مقاومت در برابر خوردگی برای محفظه رشد
۳- استفاده از دستگاهای بسیار پیچیده
۴- سرعت کم رشد در مقایسه با روشهای رشد کریستال از مذاب
۵- عدم مشاهده پیشرفت فرایند در حین رشد
۶- نیاز به تعیین دقیق شرایط رشد قبل از شروع فرایند
۷- نیاز به حضور مینرالایزر که منجر به تعیین شرایط رشد پس از تجربیات طولانی مدت می گردد.
۸- افزایش هزینه آزمایشات در تجربیات ناموفق
۹- عدم وجود اطلاعات تئوری کافی در مورد شیمی رشد
۱۰- نیاز به وجود هسته های کریستالی با ابعاد قابل قبول و کیفیت بالا

در ادامه برای آشنایی بیشتر به بررسی چند مثال در زمینه سنتز پودرهای سرامیکی ZrO_2 و $LaCr_2O_3$ به روش هیدروترمال می پردازیم:

مثال۱- سنتز هیدروترمال اکسید زیرکونیوم ZrO_2

اکسیدزیرکونیوم ماده ای دیرگداز است که دارای دانسیته بالا در حدود g/cm^3 ۶-۵ و سختی و چقرمگی شکست بالاست. این اکسید دارای هدایت حرارتی پائینی است و از لحاظ الکتریکی نیز بالای ^oC ۶۰۰ رساناست و به همین دلیل به عنوان سنسور اکسیژن کاربرد دارد. این ماده دارای پایداری شیمیایی مناسبی است و دمای کاربردی آن در حدود ^oC۲۴۰۰است.

اکسید زیرکونیم دارای کاربردهای فراوانی از جمله در سنسور اکسیژن، قالب پرس، رولر،گرمکن کوره های القائی و گلوله های آسیاب می باشد.

در کریستالیزاسیون هیدروترمال ZrO_2 ماده اولیه زیرکونیای آبدار آمورف است که از محلول $ZrCl_4$ در محلول ۳ نرمالNH_4OH بدست می آید. رسوب حاصل را در ^oC ۱۲۰ خشک کرده، و تحت شرایط هیدروترمال زیر فشار ۱۰۰atm و در ^oC۳۰۰بمدت ۲۴ ساعت قرار داده تا کریستالیزه شود. ZrO_2منوکلینیک با اندازه دانه ۲۰ و ۴۰ نانومتر در محلول های KF و NaOH بدست می آید. هم زیرکونیای منوکلینیک و هم زیرکونیای تتراگونال در محلول های آب خالص یا LiCl و یا KBr تهیه می شوند. میانگین اندازه کریستالها از طریق اندازه گیری با پراش اشعهX برای ZrO_2 منوکلینیک کمتر از ۲۰nm و برای تتراگونال زیر ۱۵nm بدست آمده‌است. تأثیر فشار بر روی محصول بین محدوده ۱۰۰MPa و ۱۰MPa نامحسوس می باشد.

برای رسوب‌دهی هیدروترمال ZrO_2 از محلول$ZrOCl_2.8H_2O$ و $YCl_3.6H_2O$ به همراه $CO(NH_2)_2$ و ۳٪ مولی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

Y_2O_3-ZrO_2 استفاده می شود. رسوب دهی یکنواخت هیدروترمال را تحت فشار atm ۷-۳ در دمای ۱۵۰-۲۲۰°C به مدت ۲۴ ساعت انجام داده میشود. در دمای ۱۵۰°C محصول بدست آمده آمورف شده و در بالای۱۶۰°Cتک کریستالهای مکعبی یا منوکلینیک خواهیم داشت. میانگین اندازه کریستال ها برای زیرکونیای مکعبی از ۶ تا ۱۵ نانومتر است که با افزایش دما بیشتر خواهد شد و برای زیرکونیای منوکلینیک با افزایش دما از ۱۶۰°C تا ۲۰۰°C اندازه بلورها به ۷ تا ۱۴nm افزایش می یابد. این توزیع اندازهای بدست آمده در مقایسه با روشهای دیگر مانند رسوب دهی همزمان (co-percipitation) و مخلوط کردن اکسیدهای جامد بسیار مناسب می باشد. پس از فرایند هیدروترمال پودرها را شستشو داده و خشک می کنند. آخرین گام در زینترینگ، مقاومت در برابر آگلومراسیون در محصولات است که بسیار مهم است.

برای اکسیداسیون هیدروترمال ZrO_2 از پودر زیرکونیوم بعنوان ماده اولیه استفاده می شود. فلز با آب و یا محلول های تقطیر مجدد(redistilled) در تیوبی از طلا یا پلاتین قرار می گیرد. این کپسول در محفظه های آزمایشی در دمای بالای ۷۰۰°C در فشار ۱۰۰atm حرارت دیده، در ۳۰۰°C زیرکونیوم با آب واکنش داده و زیرکونیای منوکلینیک وآب تولید می نمایند.

برای ۴۰۰°C، زیرکونیای منوکلینیک تنها محصول واکنش است. حین اکسیداسیون و هیدراتاسیون دانه های فلز زیرکونیوم به ذرات ریزتر به اندازه ۳۰-۲۰nm تقسیم می شوند. اگر محلول $Ca(NO_3)$ یا $Y(NO_3)_3$ به جای آب خالص مورد استفاده قرار گیرند، زیرکونیای مکعبی در دمای بالای ۵۰۰°C تشکیل خواهد شد.

مثال۲- سنتز هیدروترمال کرومات لانتانیوم $LaCrO_3$

$LaCrO_3$ و محلول های جامد ساخته شده از آن به علت دمای ذوب بالا (T> ۲۴۰۰°C)، دارای هدایت الکتریکی خوب و مقاوت شیمیایی زیادی در مقابل اکسیداسیون و خوردگی در دماهای بالا می باشد[۱۷].

تلاشهای زیادی در زمینه تهیه نمونه های خالص و متراکم این ماده صورت گرفته اما متأسفانه این ماده به سادگی و از طریق زینتر کردن توسط واکنش های حالت جامد بدست نمی آید. به طور مثال از حرارت دادن مخلوط La_2O_3 و Cr_2O_3 در هوا و در دمای ۱۴۰۰ °C فاز منفرد $LaCrO_3$ به سادگی تشکیل نمی شود. زینترینگ کرومات لانتانیوم نیز به دمای بالای ۱۶۰۰°C نیاز دارد، که در چنین دمایی مشکل فراریت ترکیبات اکسید کروم پیش می آید.

$LaCrO_3$ خالص می تواند از طریق تبخیر و تجزیه حرارتی محلول لانتانیوم و کروم بدست آید که دمای مورد نیاز این واکنش ۸۰۰ °C است. در ادامه نتایج بدست آمده از سنتز $LaCrO_3$ از طریق روش هیدروترمال که نسبت به روشهای دیگر مشکلات کمتری دارد مورد بررسی قرار می گیرد:

برای سنتز هیدروترمال کرومات لانتانیوم از هیدروکسید کروم به همراه $LaCrO_3$ به عنوان ماده اولیه و به منظور واکنش پذیری بهتر استفاده می شود. هیدروکسید کروم انتخابی $Cr_2O_36/42H_2O$ دارای اگریگیت‌های ریزدانه و طبق نتایج پراش اشعه X آمورف است.

La_2O_3 انتخابی نیز دارای مقدار کمی هیدروکسید، $La(OH)_3$ بوده که ترکیب آن توسط آنالیزهای حرارتی L.O.I و TG-DTA به صورت $La_2O_3.0.95H_2O$ بدست آمده‌است.

La_2O_3 و Cr_2O_3 با نسبت مولی ۱:۱ کاملاً در استون با هم مخلوط می شوند. در حدود g ۰/۱ از مخلوط توسط قوس الکتریکی در یک کپسول پلاتینی با قطر داخلی۲/۷ و ضخامت mm ۰/۱۵ و طول ۳۵mm تقطیر شده، سپس کپسول تحت فشار بخار آب MPa ۱۰۰در دمایی بین ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد و برای مدت ۳ تا ۲۴ ساعت حرارت داده می شود. اندازه گیری دما از طریق ترموکوپل کالیبره شده پلاتینی که به دیواره خارجی ظرف وصل است صورت می گیرد.

به منظور بررسی تأثیر اتمسفر، ۰/۶ گرم پودر کروم به مخلوط داخل کپسول اضافه می گردد. کروم در فشار

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

بالا با H_2O واکنش داده H_2 و Cr_2O_3 تولید کرده در نتیجه فشار اتمسفر داخل کپسول بتدریج کاهش می یابد.

مخلوط $LaCrO_3$ بدست آمده از مخلوط اولیه تا دمای ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در یک بوته پلاتینی حرارت داده شده و سپس به سرعت سرد می گردد.

سنتز $LaCrO_3$ تحت شرایط هیدروترمال

از نتایج آنالیز فازی (XRD) به نظر می رسد که محصولی که در ^oC ۳۰۰ حرارت داده شده شامل $La(OH)_3$ بلورین و مقدار کمی $LaCO_3(OH)$ باشد. چون در این محصول هیچ ترکیب بلورین یافت نمی شود ممکن است که هیدروکسید کروم هنوز به حالت آمورف وجود داشته باشد.

محصول ^oC ۴۰۰ تقریباً همان $LaCrO_3$ بلورین است که نشان دهنده واکنش بین هیدروکسید لانتانیوم و هیدروکسید کروم و آزاد کردن H_2O است. این محصول شامل $LaCrO_3$ ریز دانه با قطری در حدود ۰/۱ میلیمتر و بلورهای $LaCO_3OH$ که به طور هیدروترمال رشد کرده اند می باشد. با افزایش دمای واکنش، میزان و اندازه بلورهای $LaCO_3OH$ کاهش می یابد در حالی که میزان تولید $LaCrO_3$ افزایش می یابد. در دمای ^oC ۷۰۰ تنها بلور های $LaCrO_3$ در محصول مشاهده می شود که دارای دانه های هموژنی با سایز ۰/۷ میلیمتر می باشد.

$LaCrO_3$ بدست آمده به روش هیدروترمال دارای ساختمان اورتورمبیک با ثابت $a=5.477\ A^\circ$, $b=5.511A^\circ$ و $c=7.758A^\circ$ است. برای $LaCrO_3$ خالص که در هوا تحت دمای بالای ^oC۱۰۰۰بدست آمده، $a=5.476\sim5.479A^\circ$، $b=5.512\sim5.515A^\circ$ و $c=7.752\sim7.758\ A^\circ$ است. همانطور که می بینیم نتایج با هم مطابقت قابل قبولی دارند.

این نتایج نشان می دهد که تشکیل $LaCrO_3$ در دمایی در حدود ^oC ۷۰۰ تحت شرایط هیدروترمال در زمان کوتاهی در حدود ۳ ساعت کامل می شود.

در آزمایشات انجام شده با پودر کروم، سنتز $LaCrO_3$ در دمای بالای ^oC۴۰۰ در داخل کپسول نیز انجام شده‌است. محصول در آزمایش با پودر کروم با محصول آزمایشهای بدون پودر کروم کاملاً مشابه بود. کاهش فشار اتمسفر توسط تولید هیدروژن در اثر واکنش زیر:

$$2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2$$

در دماهای بالای ^oC ۶۰۰ تأثیر ناچیزی در تشکیل $LaCrO_3$ داشته‌است.

وقتی همان مخلوط اولیه La_2O_3 و هیدروکسید کروم، که در آزمایشات هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفت، در هوا و فشار اتمسفر حرارت داده شده منجر به تشکیل $LaCrO_3$ در دمای بالاتر از ^oC۷۰۰ گردیده اما در دماهای پائین تر(مثلا ^oC ۶۰۰) $LaCrO_3$ تشکیل نشده است. ولی مخلوطی از La_2CrO_6 همراه با مقدار کمی مخلوط La_2O_3 و Cr_2O_3 یافت شده است. مطابق نتایج حاصل از XRD وTG_DTA می توان گفت پروسه واکنش تشکیل $LaCrO_3$ در هوا به صورت زیر می باشد:

$$La_2O_3\ containing\ La(OH)_3 + Cr\ \ hydroxide \xrightarrow{440^\circ C} La_2O_3\ containing\ LaOOH + Cr_2O_3$$
$$\xrightarrow{\approx 550^\circ C} La_2O_3 + Cr_2O_3 \xrightarrow{600^\circ C} La_2CrO_6 + Cr_2O_3 \xrightarrow{900} La\ CrO_3$$

تشکیل LaCrO3 به همراه اکسیداسیون اکسید کروم از مشخصه های واکنش بین La2O3 و Cr2O3 در هوا است. پودر LaCrO3 بدست آمده در هوا و در دمای بالای ^oC۹۰۰ به طور غیر عادی متراکم است.

منابع و مراجع

۱- فرهنگ پیشرو آریانپور (شش جلدی), منوچهر آریانپور کاشانی- بخرام دلگشایی, نشر الکترونیکی و اطلاع رسانی جهان رایانه, ۱۳۷۷ - جلدسوم

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]

2- Morey,G. W. and Niggli, P., *The Hydrothermal Formation of Silicates*, A Review., J. Am. Chem. Soc., 35:1086-1130(1913)
3- Laudise, R. A., *The Growth of Single Crystals*, pp. 278-281, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1970)
4- Lobachev, A. N., (ed.), *Crystallization Processes under Hydrothermal* Rabenau, A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem*., (English Ed.), 24:1026-1040 (1985) *Conditions*, pp. 1-255, Consultants Bureau, New York (1973)
5- Roy, R., Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses., *J. Solid State Chem*., 111:11-17 (1994)
6- Yoshimura, M. and Suda, H., Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite:
7- Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), pp. 45–72, CRC Press, Inc (1994)
8- handbook of hydrothermal processing/by K.Byrappa and Masahiro Yoshimura – provided by William Andrew Inc. - 2001
9- Roy, R., Fifty-year Perspective on Hydrothermal Research, in: *Proc. Workshop on Solvothermal and Hydrothermal Reacts*., pp. 1.1–1.20, Sun Mess Kogawa (Jan. 22–24, 1996)
10- Tamma, G., *The State of Aggregation*, D. Van Nostrand Company (1925) 11-Yoshimura, M., Why, and How about Advanced Inorganic Materials, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*. 32: I–IV (1995)
11- Sir Roderick Murchison (1840s), (cited by S. Somiya)
12- Morey. G. W. J. Am . Ceram . Soc . 36 (1953)
13- Schafthaul, K. F. E., *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad*., 20:557, 569, 575, 592 (1845)
14- Nacken, R., Hydrothermal Synthese als Grundlage fur Zuchtung Quarz-Kristallen, *Chem. Z*., 74:745-749 (1950)
15- Ballman A. A., and R.A.laudise "*The art and science of crystal growth*" , Ed by J.J.Gilman Wiley,Newyork , 1963. p.231
16- hydrothermal reactions for materials science and engineering, Editted by S. Somiya, Elsevier Applied Science, 1989
17- Advanced Ceramics 3 , Ed by Shigeyuki Somiya , "*Hydrothermal synthesis in acid solutions- A review* " . 1990 . p . 163
18- Bridgman, p.w , " *The physics of high pressure*" , Bell , London , 1949

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-09]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.3.6]