

تأثیر عملیات حرارتی بر تحولات فازی، تغییرات مورفولوژیکی و اندازه نانوپودرهای زیر کونیایی سنتز شده با روش سل - ژل

اسماعیل نوری^{۱*}، محمد شامیری^۲، حمید رضا رضایی^۳ و فاطمه طلائیان^۴

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

*enouri@metaleng.iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۴/۱۵)

چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای زیر کونیایی با استفاده از هیدروکسید استات زیر کونیوم در یک فرآیند سل - ژل سنتز گردیده و در دماهای مختلف عملیات حرارتی شده‌اند. نانوپودرهای حاصله با استفاده از تحلیلگرهای طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای توزین حرارتی و حرارتی افتراقی (TG/DTA)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داده است که این فرایند منجر به تشکیل فاز زیر کونیایی تتراگونال با درجه تبلوری بالا در دمای ۸۰۰°C شده و سپس در گستره دمایی ۱۲۰۰ - ۸۰۰°C ساختار به فاز زیر کونیایی منوکلینیک تبدیل شده است. نتایج بدست آمده از تحلیلگر تعیین مساحت سطح ویژه (SBET) هم نشان می‌دهد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، مساحت سطح نانوپودرها کاهش و در نتیجه اندازه متوسط ذرات افزایش می‌یابد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی هم نشان دهنده آن بود که مورفولوژی نانوپودرهای زیر کونیایی بر اساس دماهای عملیات حرارتی تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

نانوپودرهای زیر کونیایی، فرایند سل - ژل، عملیات حرارتی، مساحت سطح ویژه، اندازه و مورفولوژی.

۱- مقدمه

ویژه آنها می‌باشد. ابعاد ریز این پودرها اغلب خواص مکانیکی و فیزیکی قطعات تولیدی مانند سختی، استحکام و دمای استحاله فازی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱].

نانوپودرها در مقایسه با پودرهای میکرو، خواص کاملاً متمایزی را به نمایش می‌گذارند که علت آن بودن مساحت سطح

ذوب (2680°C) وجود دارد. استحاله شبه مارتزیتی زیرکونیا از فاز تتراگونال به منوکلینیک با تغییر حجمی بالغ بر ۴ درصد و کرنش برشی حدود ۰/۱۶ همراه است [۸]، لذا سنتز پودرهای زیرکونیایی با ساختار بلوری تتراگونال در دماهای پایین از چالش‌های مطالعاتی بسیار مهم می‌باشد. هدف اصلی این تحقیق نیز تلاش برای سنتز زیرکونیای تتراگونال با استفاده از فرآیند سل - ژل در دمای پایین بوده است. علاوه بر آن با استفاده از تحلیلگرهای SEM، XRD، TG-DTA، FT-IR، S_{BET} ، اثر دماهای سنتز بر ساختار بلوری، اندازه و مورفولوژی نانوپودرها بررسی شده است.

۲- بررسی آزمایش

۲-۱- مواد و روش تحقیق

مقدار سه گرم از پودر اولیه هیدروکسیداستات زیرکونیوم $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y$ در ۵۰ سی سی اتانول تدریجاً حل شده و به عنوان منبع تولید زیرکونیا مورد استفاده قرار گرفته است، محلول حاصل به منظور جلوگیری از تشکیل هیدروکسید زیرکونیم با ۲/۵ سی سی استون مخلوط شده و میزان ۳ سی سی اسید اکریلیک هم به منظور کمک به تشکیل زیرکونیای تتراگونال به محلول اضافه گردیده است. با توجه به تغییرات پتانسیل زتای محلول‌های زیرکونیایی (شکل (۱)) PH نهایی محلول با کمک اسید نیتریک در حدود ۳/۲ ثابت و بوسیله‌ی یک ارتعاشگر مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق همگن شده و بعد از آن با استفاده از یک صافی $0.22\mu\text{m}$ فیلتر شده است. پس از پیرسازی ۲۴ ساعته، محلول با چکاندن قطرات آمونیاک در $\text{PH} = 5/8$ به ژل تبدیل شد. ژل حاصله در دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیده و بعد از آسیاب شدن به وسیله یک ارتعاشگر آلتراسونیک به مدت یک ساعت تمام آلگومره‌های احتمالی موجود از بین رفته و نهایتاً در محدوده دمایی $1000 - 300^{\circ}\text{C}$ تحت اتمسفر محیط و با سرعت ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه حرارت داده شد و بعد از آن به مدت ۵۰ دقیقه در هر یک از دماها کلسینه گردید.

پودرهای زیرکونیایی اساساً مساحت سطح ویژه پایینی دارند، به همین خاطر افزایش مساحت سطح ویژه آن‌ها از طریق تولید ذرات ریز، هنوز موضوع مطالعات تحقیقاتی فراوانی می‌باشد [۲-۳]. با توجه به وابستگی خواص مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و ساختاری قطعات زیرکونیایی بر اندازه ذرات پودرهای اولیه، کنترل اندازه ذرات آن از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرکونیا به خاطر داشتن ترکیبی از خواص بی‌نظیر از قبیل دیرگدازی و پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی، استحکام مکانیکی، هدایت یونی بالا، هدایت حرارتی پایین در دماهای بالا و ضریب انبساط حرارتی بالا کاربردهای صنعتی فراوانی دارد مانند ساخت قطعات سرامیکی پیشرفته، سنسورهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن، باتری‌ها، پیل‌های سوختی، الکترولیت‌های جامد، خازن‌های الکتروشیمیایی، پوشش‌های ضد خوردگی سازگار با محیط‌زیست، کاتالیزور واکنش‌های شیمیایی و پوشش‌های محافظ حرارتی [۱].

شاید سنتز نانو پودرهای زیرکونیایی با درجه خلوص بالا، مورفولوژی یکنواخت، ابعاد ریز و عاری از آلگومراسیون مهم‌ترین مرحله تولید قطعات زیرکونیایی نانوبلوری با ریزساختار و خواص مطلوب باشد. ذرات ریز زیرکونیا با استفاده از روش‌های متعددی مانند آسیاب مکانیکی، روش‌های شیمیایی، هیدروترمال، سنتز شیمیایی بخار، رسوب‌دهی از محلول‌های نمکی آلی، تراکم گازهای خنثی و فرآیند سل - ژل سنتز گردیده‌اند. از بین این روش‌ها، فرآیند سل - ژل به خاطر داشتن ویژگی‌هایی مانند دمای سنتز پایین، قیمت مناسب‌تر، راحتی کنترل پارامترهای سنتز و قابلیت فوق‌العاده آن در کنترل ترکیب شیمیایی و اختلاط آغازگرهای گوناگون برای ساخت نانوپودرهای کامپوزیتی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱] و [۴-۷].

زیرکونیای معمولی دارای سه آلوتروپی متمایز می‌باشد، بدین صورت که فاز منوکلینیک تا حدود 1170°C پایدار است و در این دما به فاز تتراگونال تبدیل می‌شود، فاز تتراگونال هم تا دمای 2370°C پایدار بوده و از آن به بعد فاز مکعبی تا نقطه

اطلاعات XRD صفحات (۱۱۱) فاز تتراگونال و (۱۱۱) فاز منو کلینیک، اندازه بلور نانوپودرهای زیرکونیایی تعیین گردیده است:

$$d = \frac{k\lambda \cos \theta}{\beta} \quad (۴)$$

در این رابطه d قطر بلور (nm)، k یک فاکتور تصحیح ($k=0/9$)، λ طول موج هدف مسی ($\lambda=1/5406 \text{ \AA}$)، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف پیک و θ زاویه براگ می‌باشند. تغییرات مورفولوژیکی ذرات زیرکونیایی نیز توسط SEM (WEGA\TESCAN) در دماهای مختلف بررسی شده است. مساحت سطح ویژه ذرات هم بوسیله یک تحلیل گر S_{BET} (Belsorp-mini مدل ۰۰۱۶۵) برآورد گردیده است.

۳- نتایج و بحث

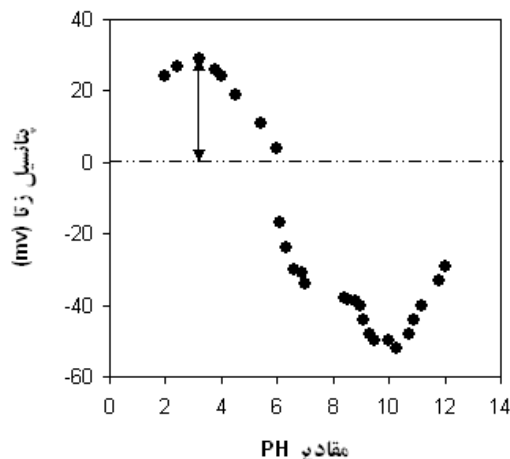
۳-۱- آنالیز حرارتی

تکامل تدریجی نانوپودرهای زیرکونیایی تا مرحله تبلور کامل و استحاله فازی آن به صورت تابعی از دما به وسیله FT-IR مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک گسترده موجود در عدد موج 1077 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه $Zr=O$ می‌باشد، پیک‌های متعلق به این عدد موج نشان می‌دهند که در دمای 700°C هنوز پیوندهای $Zr=O$ کاملاً به $Zr-O$ تبدیل نشده‌اند. پیک‌های کمتر از 670 cm^{-1} مبین ارتعاشات پیوندهای $Zr-O$ هستند و پیک موجود در 499 cm^{-1} هم تشکیل فاز زیرکونیایی تتراگونال را تأیید می‌کند. پیک‌های متعلق به فاز زیرکونیایی تتراگونال در عدد موج‌های 443 ، 574 و 667 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. این طیف‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما ارتعاشات جذبی ناشی از پیوندهای $Zr=O$ کاهش یافته و نهایتاً ناپدید می‌شوند، در حالیکه پیک‌های مربوط به $Zr-O$ ، با افزایش دما به شدت تقویت می‌شوند و سرانجام در دماهای 800°C و 900°C زیرکونیایی بلوری ظاهر می‌شود.

آنالیزهای TG-DTA در محدوده دمایی $1200 - 25^\circ\text{C}$ با

۲-۲- بررسی‌های ساختاری

تجزیه حرارتی و تحول تدریجی ساختار نانوپودرهای زیرکونیایی در حین حرارت‌دهی با استفاده از FT-IR (SHIMADZU-Irsolution سری ۸۴۰۰S) و نیز TG-DTA



شکل (۱): منحنی پتانسیل زتا برای محلولهای زیرکونیایی.

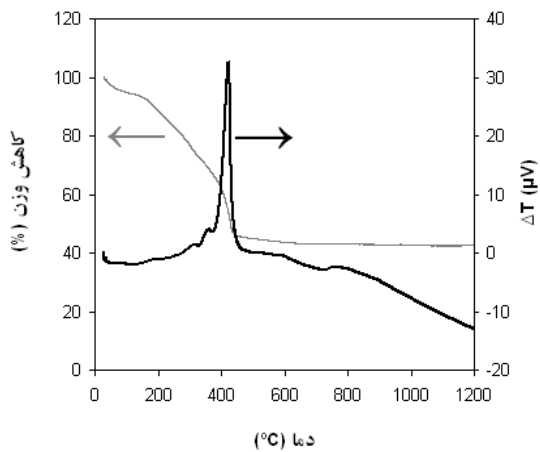
(PL-STA سری ۱۶۴۰) مورد مطالعه قرار گرفته است. تعیین نوع و مقدار فازها و نیز اندازه بلور نانوپودرهای بوسیله XRD (PHILIPS-PW1800) با پرتو $Cu \text{ K}\alpha$ ($\lambda=1/5406 \text{ \AA}$) در اختلاف پتانسیل ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام شده و کسر حجمی فازهای زیرکونیایی تتراگونال (V_t) و زیرکونیایی منوکلینیک (V_m) با استفاده از روابط ارائه شده توسط گروه تحقیقاتی Toroya [۹] تخمین زده شده اند (روابط (۱) الی (۳)):

$$x = \frac{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_t(101)} \quad (۱)$$

$$V_t = 1 - V_m \quad (۲)$$

$$V_m = \frac{1.31Ix}{1 + 0.31Ix} \quad (۳)$$

در این روابط I_t و I_m بیانگر شدت پیک‌های مربوط به صفحاتی مشخص به ترتیب از فازهای زیرکونیایی منوکلینیک و تتراگونال هستند. علاوه بر آن با استفاده از فرمول دبای - شرر (رابطه (۴)) و

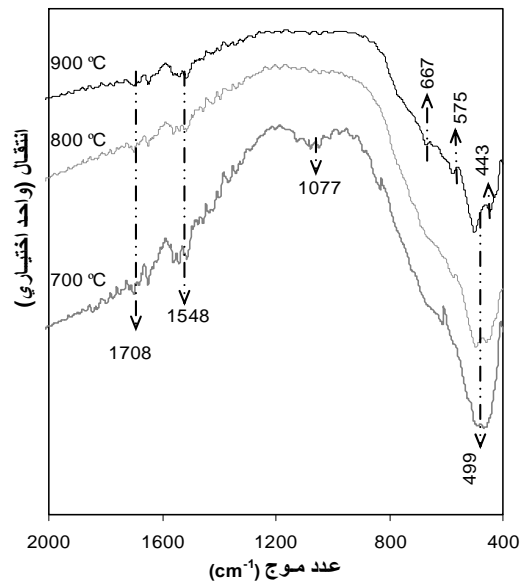


شکل (۳): نمودارهای TG-DTA نانوپودرهای زیرکونیایی با سرعت گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر محیط.

پیوندهای H_2O و حذف ترکیبات آلی می‌باشد و در همین مرحله در منحنی DTA دو واکنش گرمازا در دماهای 320°C و 370°C اتفاق می‌افتد. در مرحله سوم منحنی TGA یک کاهش وزن شدید مشاهده می‌شود که بر پیک گرمای قوی در منحنی DTA منطبق است. احتمالاً اکسید شدن ترکیبات نیتریدی حاصل از اسیدنیتریک علت وقوع این واکنش گرمای شدید بوده است. وقتی که نمونه‌ها در دماهایی بالاتر از 600°C حرارت‌دهی شدند، دیگر هیچ کاهش وزنی در اثر حذف ترکیبات آلی مشاهده نمی‌شود و آن مبین متبلور شدن زیرکونیا در این دما می‌باشد. صعود مجدد منحنی DTA در حدود دمای 800°C نشان می‌دهد که در طول فرآیند کلسیناسیون انرژی گرمایی تولید شده است که علت آن می‌تواند استحاله فاز تتراگونال به منوکلینیک در زیرکونیا باشد.

۳-۲- بررسی بلوری

ارتباط بین اندازه بلور و مساحت سطح نانوپودرهای زیرکونیایی در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این شکل مبین آن است که افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به کاهش مساحت سطح BET و به تبع آن افزایش اندازه متوسط ذرات شده است. در شکل (۵) الگوی



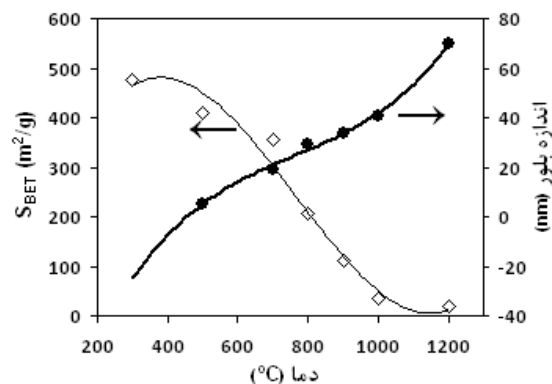
شکل (۲): طیف FT-IR نانوپودرهای زیرکونیایی در دماهای مختلف.

سرعت گرمایشی معادل $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر محیط بر روی نمونه انجام و نمودارهای حاصل در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، منحنی TGA را می‌توان به سه مرحله کاهش وزن تقسیم‌بندی کرد. اولین مرحله: حدود ۸ درصد کاهش وزن در محدوده دمایی $170-25^{\circ}\text{C}$ ، مرحله دوم: حدود ۲۴ درصد کاهش وزن در محدوده دمایی $390-170^{\circ}\text{C}$ و مرحله سوم: حدود ۲۲ درصد کاهش وزن در محدوده دمایی $450-390^{\circ}\text{C}$. منحنی DTA را هم می‌توان به چهار مرحله تقسیم‌بندی کرد. مرحله اول: اختلاف دمایی منفی در محدوده دمایی $180-25^{\circ}\text{C}$ ، مرحله دوم: اختلاف دمایی مثبت در محدوده دمایی $390-290^{\circ}\text{C}$ ، مرحله سوم: یک پیک گرمای قوی در محدوده دمایی $470-390^{\circ}\text{C}$ و مرحله چهارم: افزایش مجدد اختلاف دمایی در حوالی دمای 800°C . با توجه به تقسیم‌بندی‌های صورت گرفته اطلاعات حاصل از TGA قابل انطباق بر اطلاعات DTA می‌باشند، بدین صورت که مرحله اول TGA مربوط به حذف فیزیکی آب و اتانول از سطح پودر می‌باشد و در همین مرحله منحنی DTA یک اختلاف دمایی منفی را نشان می‌دهد که بر یک واکنش گرماگیر دلالت می‌کند. مرحله دوم کاهش وزن در TGA مربوط به شکستن

جدول (۱): کسرهای حجمی نانوپودرهای تتراگونال در دماهای مختلف.

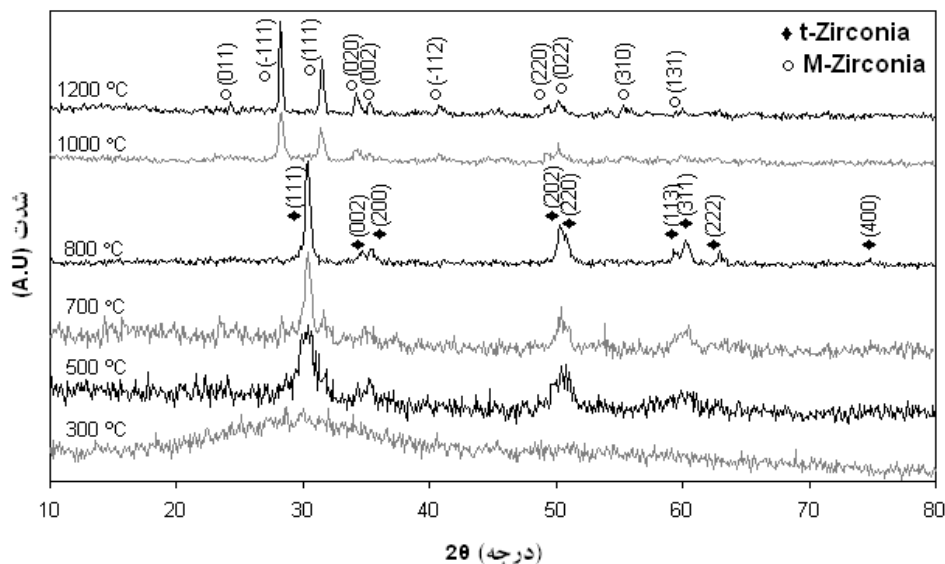
کسر حجمی فاز تتراگونال	دما (°C)
۰/۵۷	۸۰۰
۰/۳۹	۹۰۰
۰/۱۸	۱۰۰۰
۰/۱۳	۱۱۰۰
۰/۹	۱۲۰۰

علت ظاهر شدن فاز تتراگونال در دماهای کمتر از فاز منوکلینیک در نانوپودرهای زیرکونیایی را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که انرژی آزاد سطحی ویژه در فاز تتراگونال ($\gamma = 0.77 \text{ J/m}^2$) کمتر از فاز منوکلینیک ($\gamma = 1.13 \text{ J/m}^2$) است و لذا مساحت سطح بالا در نانو پودرها یک عامل بازدارنده ترمودینامیکی در فاز منو کلینیک بوده و فاز تترا گونال زودتر ظاهر شده است. دمای استحاله فازی تتراگونال به منو کلینیک به پایداری نسبی این دو فاز نسبت داده شده است و پایداری این فازها هم به مجموع انرژی‌های آزاد سطحی ذرات و یا جسم بالک بستگی دارد [۱]، از آنجائیکه انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت بالک پایین‌تر از تتراگونال و برعکس انرژی آزاد سطحی ذرات نانو فاز تتراگونال پایین‌تر از منوکلینیک است، لذا زمانیکه اندازه این ذرات در یک دمای معین از یک حد بحرانی



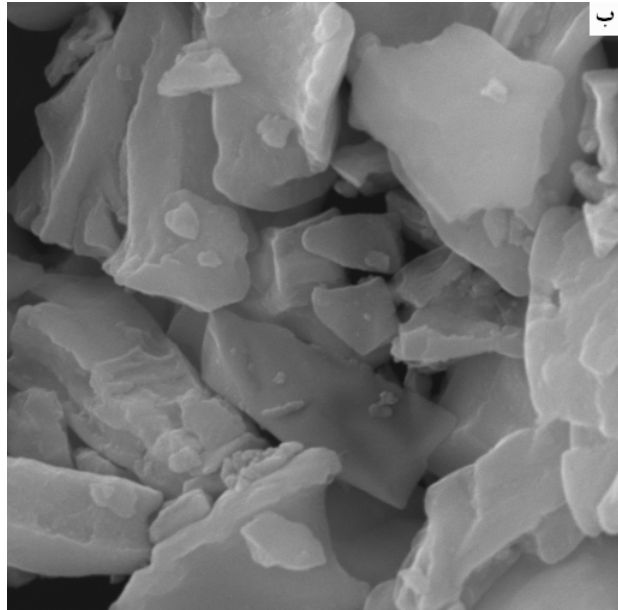
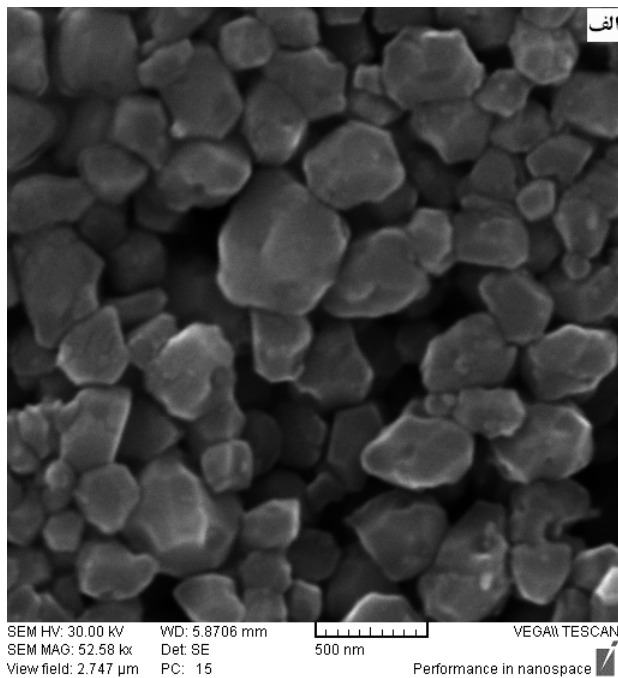
شکل (۴): وابستگی مساحت سطحی و اندازه بلورهای نانوپودرهای زیرکونیایی به دما.

پراش اشعه X پودر حاصل از محلول زیرکونیا در محدوده دمایی $1200 - 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود. با توجه به فرمول دبای - شرر (رابطه (۴)) و از روی نمودار XRD اندازه متوسط بلورهای فاز تتراگونال در دمای $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ حدود 29 nm و فاز منوکلینیک در دمای $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ حدود 70 nm محاسبه شده است (شکل (۴)). کسر حجمی فازها به کمک روابط (۱) الی (۳) و الگوی پراش اشعه X محاسبه شده اند، همانطور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود کسر حجمی فاز منوکلینیک با افزایش دما در محدوده دمایی $1200 - 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ افزایش می‌یابد.



شکل (۵): الگوهای XRD نانوپودرهای زیرکونیا در محدوده دمایی $1200 - 300 \text{ } ^\circ\text{C}$.

و ورقه‌ای شکل تغییر کرده‌اند.



شکل (۶): تصاویر SEM از پودرهای زیرکونیایی در دماهای: الف) ۷۰۰°C و

ب) ۱۰۵۰°C.

کوچک‌تر باشد، فاز تتراگونال پایدار خواهد بود، این اندازه بحرانی توسط گروه تحقیقاتی King [۱۰] بررسی شده است. زیرکونیایی که برای استحاله تتراگونال به منوکلینیک در یک دمای خاص از طریق مدنظر قرار دادن تنها عامل ترمودینامیکی (انرژی آزاد سطحی) بدست می‌آید، معمولاً از مقدار واقعی آن کوچک‌تر است یعنی در حین استحاله اندازه واقعی ذرات بزرگ‌تر از اندازه تئوری آنها است، چرا که فاکتورهایی مانند تنش‌های موجود در مرز حوزه‌های مغناطیسی، نطفه‌های جوانه زنی، جا خالی‌های آتیونی، آتیون‌ها و کاتیون‌های جذب شده به پایداری فاز تتراگونال کمک می‌کنند [۱۱-۱۲].

۳-۳- مشاهدات میکروسکوپی

تصاویر SEM حاصل از نانوپودرهای زیرکونیایی که در دماهای ۷۰۰°C و ۱۰۵۰°C سنتز شده بودند، در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر می‌توان مشاهده کرد که پودرهای سنتز شده در دمای ۷۰۰°C (فاز تتراگونال) حاوی دانه‌هایی متراکم، ریز، یکنواخت و به شکل چند وجهی (شکل (۶-الف)) می‌باشند ولی در پودرهای سنتز شده در دمای ۱۰۵۰°C (فاز منوکلینیک) دانه‌های بصورت کشیده، گوشه‌دار و ورقه‌ای شکل (شکل (۶-ب)) بوده‌اند.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از فرآیند سل-ژل نانو پودرهای خالص و همگن زیرکونیا تولید گردید. تغییر دمای عملیات حرارتی از ۳۰۰°C تا ۱۲۰۰°C منجر به تغییرات فازی و خواص نانوپودرهای زیرکونیایی شده است. زیرکونیا ابتدا آمورف بوده و با افزایش دما در محدوده دمایی ۵۰۰-۸۰۰°C به فاز بلوری تتراگونال تبدیل شده و در نهایت در دماهای بالاتر از ۸۰۰°C تدریجاً به منوکلینیک تغییر فاز داده است. افزایش دمای عملیات حرارتی باعث کاهش S_{BET} و در نتیجه افزایش اندازه متوسط ذرات گردیده است. مورفولوژی ذرات زیرکونیا هم با افزایش دما و تغییر فاز از حالت یکنواخت و چند وجهی به دانه‌های گوشه‌دار

۵. مراجع

- [7] Q. Chang, J. Zhou, Y. Wang, G. Meng, Formation mechanism of zirconia nano-particles containing pores prepared via sol-gel-hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.* In press.
- [8] James F. Shackelford, Robert H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, New York, 2008.
- [9] P. E. Meskin, V. K. Ivanov, A. E. Barantchikov, B. R. Churagulov, Y. D. Tretyakov, Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $NiO.5ZnO.5Fe_2O_4$ powders. *Ultrason. Sonochem.* Vol. 13, pp. 47-53, 2006.
- [10] T. Chraska, A. H. King, C. C. Berndt, On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, *J. Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 286, pp. 169-178, 2000.
- [11] Tomas Raming, *The synthesis of Nano-nano dual phase ceramic composites*, Netherlands, 2000.
- [12] J. R. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent Mater.* Vol. 24, pp. 289-298, 2008.
- [1] B.M. Caruta, *ceramics and composite materials: new research*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2006.
- [2] E. N. Muccillo, E. C. C. Souza, R. Muccillo, Synthesis of reactive neodymia- doped zirconia powders by the sol-gel technique, *J. Alloys Compd.* Vol. 344, pp. 175-178, 2002.
- [3] Y. Rong, Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials, *Sol. State Mater. Sci.* Vol. 9, pp. 287-295, 2005.
- [4] M. Yoshimura, S. Oh, M. Sando, K. Niihara, Crystallization and microstructural characterization of ZrO_2 (3 mol% Y_2O_3) nano-sized powders with various Al_2O_3 contents, *J. Alloys Compd.* Vol. 290, pp. 284-289, 1999.
- [5] T. Arima, K. Idemitsu, K. Yamahira, S. Torikai, Y. Inagaki, Application of internal gelation to sol-gel synthesis of ceria-doped zirconia microspheres as nuclear fuel analogous materials, *J. Alloys Compd.* Vol. 394, pp. 271-276, 2005.
- [6] C. W. Kuo, Y. H. Shen, M. Hung, S. B. Wen, H. Lee, M. C. Wang, Effect of Y_2O_3 addition on the crystal growth and sintering behavior of YSZ nanopowders prepared by a sol-gel process, *J. Alloys Compd.* Vol. 472, pp. 186-193, 2009.