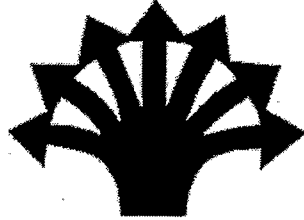


پایان نامه کارشناسی ارشد



پژوهشگاه مواد و انرژی

سنتز احتراقی پودر نانوبلورین 8YSZ با مایکروویو

دانشجو:

مهديار والفي

اساتيد راهنما:

دکتر تورج عبادزاده، دکتر مهراڻ صولتي

اساتيد مشاور:

دکتر کاووس فلامکي، دکتر اصغر کاظم زاده

تأبيستان ۸۵

کتابخانه دانشگاه گیلان
کتابخانه مرکزی
کتابخانه تخصصی مواد و انرژی

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۱۱

۹۲۹۵۷

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

| | |
|---------|--|
| I..... | فهرست مطالب |
| V..... | فهرست جدولها |
| VI..... | فهرست شکلها |
| ۱..... | چکیده |
| ۲..... | فصل اول : مقدمه |
| | فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی |
| ۳..... | ۱-۲- زیرکونیا |
| ۴..... | ۲-۱-۱- مقدمه |
| ۴..... | ۲-۱-۲- فازهای زیرکونیای خالص |
| ۶..... | ۲-۱-۳- آلیاژهای زیرکونیا |
| ۷..... | ۲-۱-۴- ساختار عیوب و خواص انتقال الکترولیتهای جامد بر پایه ZrO_2 |
| ۷..... | ۲-۱-۴-۱- تاثیر ماده افزودنی (دوپنت) |
| ۹..... | ۲-۱-۵- کاربردهای زیرکونیا |
| ۱۰..... | ۲-۲- روشهای سنتز پودر نانوبلورین |
| ۱۱..... | ۲-۲-۱- مواد نانوبلورین و طبقه بندی |
| ۱۲..... | ۲-۲-۲- روشهای سنتز |
| ۱۳..... | ۲-۲-۳- خواص YSZ نانومتری |
| ۱۵..... | ۲-۳- سنتز احتراقی |
| ۱۵..... | ۲-۳-۱- سنتز احتراقی حالت جامد |
| ۱۶..... | ۲-۳-۲- سنتز احتراقی محلول |
| ۱۹..... | ۲-۳-۱- پارامترهای کنترل کننده در سنتز احتراقی |
| ۱۹..... | ۲-۳-۱-۱- اثر نوع سوخت به کار رفته در سنتز احتراقی محلول |
| ۲۱..... | ۲-۳-۱-۲- اثر نسبت سوخت به اکسنده |

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

| | |
|----|--|
| ۲۳ | ۲-۳-۱-۳- اثر کمک احتراق |
| ۲۴ | ۲-۳-۱-۴- دیگر عوامل موثر بر سنتز احتراقی |
| ۲۵ | ۲-۳-۲- فرآیند گلايسين - نترات |
| ۲۷ | ۲-۳-۳- کاربردهای سنتز احتراقی محلول |
| ۲۸ | ۲-۳-۱- سنتز احتراقی پودرها بر پایه زیرکونیا |
| ۳۰ | ۲-۳-۲-۳- کاربردهای سنتز احتراقی در اجزای پیل سوختی |
| ۳۳ | ۲-۴- مایکروویو |
| ۳۴ | ۲-۴-۱- اصول مایکروویو |
| ۳۴ | ۲-۴-۱-۱- تاریخچه |
| ۳۵ | ۲-۴-۱-۲- طیف الکترومغناطیس |
| ۳۵ | ۲-۴-۱-۳- اجزای مایکروویو |
| ۳۶ | ۲-۴-۲- برخورد مایکروویو با ماده |
| ۳۷ | ۲-۴-۱- خواص دی الکتریکها |
| ۴۰ | ۲-۴-۳- کاربردهای مایکروویو |
| ۴۱ | ۲-۴-۱-۳- سنتز احتراقی به کمک مایکروویو |

فصل سوم: روش انجام پژوهش

| | |
|----|---|
| ۴۳ | ۳-۱- مواد و تجهیزات |
| ۴۴ | ۳-۲- آماده سازی ژل و عملیات احتراق |
| ۴۷ | ۳-۳- مشخصات پودری |
| ۴۷ | ۳-۳-۱- آنالیز فازی به کمک پراش پرتو ایکس |
| ۴۷ | ۳-۳-۲- تعیین اندازه بلورکها |
| ۴۸ | ۳-۳-۳- تعیین سطح ویژه |
| ۴۸ | ۳-۳-۴- تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات پودر |
| ۴۹ | ۳-۳-۵- دیگر آنالیزهای دستگاهی |

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

| | |
|----|---|
| ۴۹ | ۳-۳-۵-۱- آنالیز حرارتی همزمان |
| ۴۹ | ۳-۳-۵-۲- آنالیز FTIR |
| ۴۹ | ۳-۴- سیتر قطعات |
| | فصل چهارم: نتایج و بحث |
| ۵۰ | ۴-۱- سنتز احتراقی در کوره |
| ۵۰ | ۴-۱-۱- مشخصات فرآیند |
| ۵۴ | ۴-۱-۱-۱- آنالیز حرارتی همزمان و FTIR |
| ۵۶ | ۴-۱-۲- عملیات حرارتی پودر سنتز شده |
| ۵۹ | ۴-۱-۳- آنالیز فازی |
| ۵۹ | ۴-۱-۳-۱- اثر نسبت سوخت به اکسنده بر پودر سنتز شده |
| | ۴-۱-۳-۲- اثر عملیات حرارتی بر پودرهای بدست آمده از نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده |
| ۶۰ | ۴-۱-۴- سطح ویژه پودر عملیات حرارتی شده |
| ۶۵ | ۴-۱-۵- اثر کمک احتراق بر پودر سنتز شده |
| ۶۷ | ۴-۱-۶- بررسی مورفولوژی و وضعیت آگلومراسیون پودرها |
| ۷۴ | ۴-۲- سنتز احتراقی در مایکروویو |
| ۷۴ | ۴-۲-۱- مشخصات فرآیند |
| ۷۶ | ۴-۲-۲- عملیات حرارتی پودر سنتز شده |
| ۷۷ | ۴-۲-۳- آنالیز فازی |
| ۷۷ | ۴-۲-۳-۱- اثر نسبت سوخت به اکسنده بر پودر سنتز شده |
| | ۴-۲-۳-۲- اثر عملیات حرارتی بر پودرهای بدست آمده از نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده |
| ۸۰ | ۴-۲-۴- اثر نسبت سوخت به اکسنده بر سطح ویژه پودر عملیات حرارتی شده |
| ۸۳ | ۴-۲-۵- بررسی مورفولوژی و وضعیت آگلومراسیون پودرها |

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|---------------------------|
| ۸۸ | ۳-۴- سیتتر پذیری نمونه ها |
| ۹۰ | فصل پنجم: نتیجه گیری |
| ۹۲ | پیشنهاد برای کارهای آینده |
| ۹۳ | مراجع |

فهرست جدول‌ها

| صفحه | شماره |
|---------|---|
| ۶..... | جدول ۱-۲ ساختارهای فازهای زیرکونیای خالص..... |
| ۱۱..... | جدول ۲-۲ مشخصه‌های پودری مطلوب برای سرامیکهای پیشرفته..... |
| ۲۰..... | جدول ۳-۲ مشخصات تعدادی از سوخته‌های مرسوم..... |
| ۲۱..... | جدول ۴-۲ گازهای آزاد شده از احتراق کامل سوخت..... |
| ۳۱..... | جدول ۵-۲ متوسط اندازه بلورکها با نسبت مختلف گلاسیسین / فلز در دمای 600°C و 1000°C |
| ۴۳..... | جدول ۱-۳ مشخصات مواد به کار رفته در پژوهش..... |
| ۵۲..... | جدول ۱-۴ مشخصات فرآیند احتراق در کوره برای نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده..... |
| | جدول ۲-۴ درصد اتلاف بعد از عملیات حرارتی برای نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده در |
| ۵۸..... | کوره..... |
| ۶۳..... | جدول ۳-۴ میزان رشد بلورکها پس از عملیات حرارتی..... |
| ۷۵..... | جدول ۴-۴ مشخصات فرآیند احتراق در مایکروویو برای نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده..... |
| | جدول ۵-۴ درصد اتلاف بعد از عملیات حرارتی برای نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده |
| ۷۶..... | در مایکروویو..... |
| | جدول ۶-۴ اندازه بلورکهای پودر سنتز شده در مایکروویو با نسبتهای مختلف سوخت به |
| ۸۰..... | اکسنده..... |
| ۸۱..... | جدول ۷-۴ میزان رشد بلورکها پس از عملیات حرارتی..... |
| ۸۹..... | جدول ۸-۴ دانسیته قطعات سیتتر شده با نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده..... |

فهرست شکل‌ها

| شماره | صفحه |
|----------|--|
| شکل ۱-۲ | ساختار فازهای ZrO_2 خالص..... ۵ |
| شکل ۲-۲ | مکانیزم انتقال از مکانهای آنیونی اشغال شده به مکانهای آنیونی خالی در ساختار فلوریت..... ۸ |
| شکل ۳-۲ | تغییرات هدایت وانرژی اکتیواسیون با دما در زیرکونیا پایدار شده با ایتریا..... ۸ |
| شکل ۴-۲ | طبقه بندی مواد نانومتری..... ۱۱ |
| شکل ۵-۲ | شماتیکی از فرآیند سنتز احتراقی در حالت جامد..... ۱۶ |
| شکل ۶-۲ | شمایی از فرآیند سنتز احتراقی محلول..... ۱۷ |
| شکل ۷-۲ | تصویری از فرآیند احتراق گلاسیسین- نیترات..... ۲۶ |
| شکل ۸-۲ | تغییرات سطح ویژه برای زیرکونیا با تغییر میزان سوخت..... ۲۹ |
| شکل ۹-۲ | پیکهای XRD نمونه های به دست آمده با نسبتهای مولی g/n مختلف..... ۳۱ |
| شکل ۱۰-۲ | مقایسه گرمایش میکروویو و روشهای مرسوم..... ۳۴ |
| شکل ۱۱-۲ | طیف الکترومغناطیس..... ۳۶ |
| شکل ۱۲-۲ | رفتار مواد در برابر میکروویو..... ۳۷ |
| شکل ۱۳-۲ | رابطه فاکتور اتلاف دی الکتریک و توانایی جذب میکروویو برای چند ماده..... ۳۹ |
| شکل ۱۴-۲ | شماتیکی از راکتور اتوکلاو میکروویو (RAMO)..... ۴۱ |
| شکل ۱-۳ | تصویری از دستگاه میکروویو به کار رفته در این تحقیق..... ۴۴ |
| شکل ۲-۳ | مراحل انجام آزمایشها..... ۴۵ |
| شکل ۳-۳ | تصویری از پودر سنتز شده مطابق $\phi = 0.762$ (a ، $\phi = 0.762$) در میکروویو (b) در کوره..... ۴۶ |
| شکل ۱-۴ | فرآیند احتراق در مخلوط فقیر از سوخت (a) قبل از احتراق (b) حین احتراق..... ۵۱ |
| شکل ۲-۴ | تصاویری از محصولات احتراق در کوره (a) $\phi = 0.762$ (b) $\phi = 1/68$ ۵۳ |
| شکل ۳-۴ | منحنی آنالیز حرارتی (DTA/TG) (a) مخلوط زیرکونیل نیترات و ایتیریم نیترات (b) گلاسیسین (c) پریکورسر استوکیومتری..... ۵۵ |
| شکل ۴-۴ | طیف FTIR ترکیب استوکیومتری (a) پریکورسر (b) پودر سنتز شده بعد احتراق در کوره..... ۵۶ |

فهرست شکل‌ها

| شماره | صفحه |
|----------|---|
| شکل ۴-۵ | اثر عملیات حرارتی بر رشد بلورکها برای پودر سنتز شده در ترکیب استوکیومتری..... ۵۸ |
| شکل ۴-۶ | الگوی پراش پودرهای سنتز شده در کوره با نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده..... ۶۱ |
| شکل ۴-۷ | اثر نسبت سوخت به اکسنده بر اندازه بلورکهای پودر سنتز شده..... ۶۱ |
| شکل ۴-۸ | الگوی پراش پودرهای سنتز شده در کوره و عملیات حرارتی شده در 700°C با |
| ۶۲ | نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده..... |
| شکل ۴-۹ | اثر نسبت سوخت به اکسنده بر اندازه بلورکها بعد از عملیات حرارتی..... ۶۲ |
| شکل ۴-۱۰ | تغییرات سطح ویژه برای نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده پودرهای سنتز |
| ۶۴ | شده در کوره و کلسینه شده..... |
| شکل ۴-۱۱ | اثر میزانهای متفاوت به کار رفته نیترات آمونیم در ترکیب استوکیومتری بر |
| ۶۵ | شدت پیکهای XRD..... |
| شکل ۴-۱۲ | تصاویری از مراحل مختلف فرآیند احتراق 8YSZ در کوره (ترکیب استوکیومتری |
| ۶۶ | به همراه نیترات آمونیم در دمای 350°C)..... |
| شکل ۴-۱۳ | مورفولوژی پودر 8YSZ با ترکیب استوکیومتری ($\phi=1$) در احتراق پس از |
| ۶۸ | عملیات حرارتی..... |
| شکل ۴-۱۴ | تصاویر SEM پودر 8YSZ سنتز شده در کوره عملیات حرارتی شده |
| | در 700°C به مدت ۲ ساعت با نسبتهای مختلف سوخت به اکسنده: |
| | (a $\phi=0.419$ (b $\phi=0.762$ (c $\phi=1.68$ (d $\phi=1$ در حضور |
| ۶۹ | نیترات آمونیم..... |
| شکل ۴-۱۵ | تصاویر TEM: ستون a تصاویر 8YSZ با ترکیب استوکیومتری در این |
| ۷۱ | تحقیق و ستون b تصاویر زیرکونیای به دست آمده توسط Purohit می باشد..... |
| شکل ۴-۱۶ | تصاویر TEM پودر سنتز شده در کوره و عملیات حرارتی شده با نسبت |
| | (a $\phi=0.762$ تصویر یک آگلومره (b آگلومره به همراه الگوی پراش |
| ۷۲ | (c اندازه بلورکها در یک آگلومره..... |

فهرست شکل‌ها

| شماره | | صفحه |
|----------|--|------|
| شکل ۴-۱۷ | الگوی پراش پودرهای سنتز شده در میکروویو با نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده..... | ۷۸ |
| شکل ۴-۱۸ | تغییرات فاکتور اتلاف با دما برای زیرکونیاو سیلیکون کرباید..... | ۷۹ |
| شکل ۴-۱۹ | الگوی پراش پودرهای سنتز شده در میکروویو و عملیات حرارتی شده در 700°C با نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده..... | ۸۱ |
| شکل ۴-۲۰ | اثر نسبت سوخت به اکسنده بر اندازه بلورکها..... | ۸۱ |
| شکل ۴-۲۱ | تغییرات سطح ویژه برای نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده پودرهای سنتز شده در میکروویو و کلسینه شده..... | ۸۳ |
| شکل ۴-۲۲ | تصاویر SEM پودر 8YSZ سنتز شده در میکروویو و عملیات حرارتی شده در 700°C به مدت ۲ ساعت: (a) $\phi = 0.419$ (b) $\phi = 0.762$ (c) $\phi = 1$ (d) $\phi = 1/68$ | ۸۴ |
| شکل ۴-۲۳ | تصاویر TEM پودر سنتز شده در میکروویو و عملیات حرارتی شده (a) ($\phi = 1$) تصویر آگلومره به همراه الگوی تفرق (b) بزرگنمایی بالاتر..... | ۸۶ |
| شکل ۴-۲۴ | تصاویر TEM پودر سنتز شده در میکروویو و عملیات حرارتی شده با نسبت $\phi = 0.762$ (a) اندازه بلورکها در یک آگلومره (b) بزرگنمایی بالاتر..... | ۸۷ |
| شکل ۴-۲۵ | الگوی پراش قطعات 8YSZ سینتر شده در دمای 1450°C (a) پودر سنتز شده در کوره (b) پودر سنتز شده در میکروویو..... | ۸۸ |

چکیده - 8YSZ (زیرکونیای پایدار شده با ۸٪ مول ایتریا) یکی از مهمترین سرامیک‌های

پیشرفته است که دارای کاربردهای گوناگونی نظیر الکترولیت پیل سوختی، حسگرهای اکسیژن، ممبرانهای جدایش اکسیژن و پمپ‌های اکسیژنی می‌باشد.

روش مرسوم برای تولید پودرهای سرامیک اکسیدی، انجام واکنش در حالت جامد اکسیدها و کربنات‌ها می‌باشد که روشی زمان‌بر و هزینه‌بر است. ضمن اینکه رسیدن به ترکیبی یکنواخت در این روش بسیار مشکل است و پودرهای حاصل از این روش اغلب دارای ابعاد بزرگی هستند. پودرهای به‌دست آمده از روش‌های شیمیایی ریز و دارای ترکیبی هموزن هستند. در فرآوری سرامیک‌های پیشرفته، پودرهای ریز برای دستیابی به دمای سینتر پایین و ساختار با دانه‌های ریز به کار می‌روند. در میان روش‌های شیمیایی، سنتز احتراقی محلول تکنیکی ساده، کم هزینه و سریع می‌باشد که قابلیت تولید اکسیدهای چند جزئی (به صورت تک فاز) را دارا می‌باشد.

در این پژوهش پودر نانو بلورین زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با استفاده از فرآیند سنتز احتراقی محلول و به کارگیری گلاسیسین، نیترات زیرکونیل و نیترات ایتریم به عنوان مواد اولیه، تهیه شد. ارزیابی خواص پودری با دستگاه‌های TEM, SEM, BET, XRD مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهایی چون سیستم گرمایش (کوره و مایکروویو)، نسبت سوخت به اکسنده (ϕ) و افزودن کمک احتراق (نیترات آمونیم) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده این مطلب است که نسبت سوخت به اکسنده مهمترین پارامتر جهت کنترل خواص پودری می‌باشد. به نظر می‌رسد واکنش احتراقی در محدوده فقیر از سوخت ($0/839 \leq \phi \leq 0/559$) کامل‌تر انجام می‌شود. اندازه بلورک‌های محاسبه شده از رابطه شرر با تغییر نسبت سوخت به اکسنده، $7-13 \text{ nm}$ برای پودرهای سنتز شده در کوره و $7-20 \text{ nm}$ برای پودرهای سنتز شده در مایکروویو می‌باشد.

افزودن نیترات آمونیم به عنوان کمک احتراق در ترکیب استوکیومتری، تمایل به تکمیل واکنش را افزایش می‌دهد، و باعث رشد بلورک‌ها و افزایش سطح ویژه می‌شود.

نتایج نشان داد که مدت زمان واکنش احتراق برای نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده در مایکروویو کوتاه‌تر از کوره (در مایکروویو > 5 ثانیه و در کوره $8-15$ ثانیه) می‌باشد.

در نهایت برای ارزیابی سینتر پذیری، پودرهای به دست آمده از نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده در دمای 1450°C و مدت زمان ۵ ساعت سینتر شدند.

فصل اول:

مقدمه

مواد نانو بلورین در ۲۰ سال اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته اند. با توجه به نانومتری بودن ذرات، این مواد خواص جدیدی دارا بوده و نقش بسزایی در کاربردهای تکنولوژیکی از جمله میکرو تکنولوژی، بیوتکنولوژی، پوششهای سطحی در ابزار الکترونیکی و ابزار ذخیره انرژی مانند پیلهای سوختی ایفا کرده اند. در فرآوری سرامیکهای پیشرفته، پودرهای ریز برای دستیابی به دمای سینتر پایین و ساختار با دانه های ریز به کار می روند. به عنوان مثال ذرات نانومتری اهمیت خاصی در الکترولیت های پیل های سوختی پیدا کرده اند، کاهش دمای سینتر و رسیدن به دانسیته نهایی بالاتر منجر به کاهش هزینه در ساخت و بهبود کیفیت اجزای پیل سوختی می شود که در فرآیند ساخت بسیار ارزشمند می باشد.

با توجه به کاربردهای گوناگون مواد نانومتری در زمینه های مختلف، به نظر می رسد سنتز این مواد اهمیت ویژه ای داشته باشد. روشهای گوناگونی برای سنتز مواد نانو متری وجود دارد که از آن جمله می توان به آلیاژ سازی مکانیکی، سل-ژل، رسوب از فاز بخار و هیدروترمال اشاره کرد. مشکل عمده این روشها مدت زمان طولانی سنتز و عدم دستیابی به ترکیب شیمیایی مطلوب می باشد. اخیراً تکنیک سنتز احتراقی محلول به عنوان روشی مناسب جهت تولید سرامیکهای اکسیدی نانومتری با کمترین هزینه و بیشترین سرعت مورد استفاده قرار می گیرد. مشخصه این روش دمای بالا و زمان کوتاه است که تاثیر به سزایی در ذخیره انرژی ایجاد می کند. بدین معنا

که با استفاده از یک سوخت ارزان قیمت ، دمای لازم جهت بلورین شدن ذرات انجام می پذیرد و نیازی به کوره جهت بلورین کردن ذرات نمی باشد.

سنتز احتراقی به کمک مایکروویو تکنیکی جدید برای سنتز پودرهای سرامیکی نانوبلورین می باشد. سنتز به کمک مایکروویو به علت متفاوت بودن مکانیزم گرمایش ، اساساً با روشهای مرسوم گرمایش متفاوت می باشد. در اجاق مایکروویو گرما از برخورد موج الکترومغناطیس با ماده ایجاد می شود حال آنکه در گرمایشهای مرسوم گرما توسط منبع حرارتی ایجاد می شود. همچنین مایکروویو ماده را در سطوح مولکولی گرم می کند که منجر به گرمایش یکنواخت تر می شود. بنابراین به نظر می رسد سرعت گرمایش بالا و یکنواختی گرمایش تاثیر به سزایی در خواص پودر سنتز شده ایجاد نماید.

زیرکونیا و مواد بر پایه زیرکونیا از مواد سرامیکی مشهور می باشد. زیرکونیای پایدار شده با ۸٪ مولی ایتریا (8-YSZ) کاربردهایی چون الکترولیت پیل سوختی ، سنسورهای گازی و ممبرانهای اکسیژن که ناشی از هدایت یونی بالای آن است ، دارا می باشد. از جمله خواص برتر YSZ نانومتری می توان به افزایش هدایت یونی لایه نازک YSZ و بهبود خواص مکانیکی در مقایسه با نمونه های میکروبلورین اشاره کرد .

هدف از انجام این پروژه سنتز پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به روش سنتز احتراقی می باشد. فرایند سنتز با دو سیستم گرمایش کوره و مایکروویو انجام شد. سوخت به کار رفته در تمام آزمایشات گلاسیسین می باشد، که ماده ای ارزان و در دسترس می باشد. با تغییر پارامترهای موثر در روش سنتز خواص پودر بهینه شد. همچنین لازم به ذکر است که سنتز احتراقی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به کمک مایکروویو برای نخستین بار انجام شده است.

در فصل دوم این پایان نامه به مروری در زمینه زیرکونیا و کاربردهای آن و همچنین تاثیر نانوبلورین بودن بر خواص این ماده می پردازیم . در بخش دوم فصل دوم مروری بر اصول سنتز احتراقی و کاربردهای آن در سنتز مواد و همچنین کارهای انجام شده در رابطه با زیرکونیا اشاره می شود و در پایان این فصل به اصول گرمایش مایکروویو و کاربرد آن در سنتز مواد می پردازیم.

در فصل سوم روش انجام پژوهش و دستگاههای مورد استفاده بیان می شود و در فصل چهارم بحث و نتایج حاصل از این تحقیق گزارش می شود. لازم به ذکر است که نتایج به دست آمده به دو بخش سنتز در کوره و سنتز در مایکروویو تقسیم می شود. در فصل پنجم نتایج به دست آمده از این تحقیق بیان می شود.

فصل دوم:

مروری بر منابع مطالعاتی

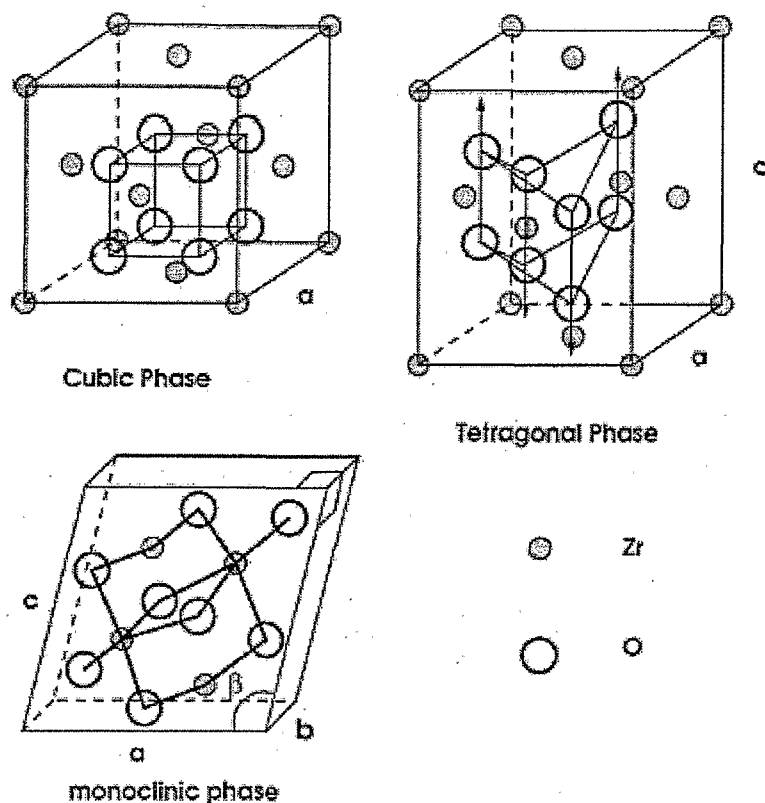
۲-۱- زیرکونیا

۲-۱-۱- مقدمه

زیرکونیا به عنوان یکی از مواد سرامیکی مهم صنعتی شناخته شده است. کاربردهای سستی ZrO_2 و مواد برپایه ZrO_2 ، ماسه‌ها ریخته‌گری، نسوزهای سرامیکی و ساینده‌ها می‌باشند. همچنین به خاطر هدایت یونی اکسیژن بالا و ضریب شکست بالا کاربردهای جدیدتری از این ماده از جمله کاتالیست، سنسور اکسیژنی، پیل سوختی، زیورآلات و بیومواد مطرح شده است. پس از انتشار مقاله معروف فولاد سرامیک توسط Garvie [۱]، کاربردهای مکانیکی زیرکونیا نیز مورد توجه قرار گرفت. علاوه بر استحکام و چقرمگی بالا، زیرکونیا دارای سختی، مقاومت سایش و مقاومت به شوک حرارتی مناسبی نیز می‌باشد. این خواص سبب شده که قطعات بر پایه زیرکونیا کاربردهای مهندسی زیادی چون قطعات موتور اتومبیل، قالبهای کشش سیم و ابزار برش دارا باشند. هدایت حرارتی کم به همراه ضریب انبساط حرارتی بالا زیرکونیا را به عنوان ماده‌ای مناسب برای پوششهای محافظ حرارتی بر روی قطعات فلزی ساخته است [۲].

۲-۱-۲- فازهای زیرکونیای خالص

در فشار اتمسفری، زیرکونیای خالص به صورت یکی از سه فاز: مکعبی، تتراگونال و منوکلینیک می‌باشد. فازهای منوکلینیک و تتراگونال را می‌توان به عنوان ساختار فلوئوریت مکعبی اعوجاج یافته در نظر گرفت. همچنین در فشارهای بالا ($3/5 \text{ Gpa}$) فاز ارتورومبیک امکان تشکیل را دارد [۳].



شکل ۱-۲- ساختار فازهای ZrO_2 خالص [۵].

فاز مکعبی

زیرکونیای مکعبی خالص فاز دمای بالا که در محدوده 2377 تا $2710^\circ C$ به صورت استوکیومتری پایدار می‌باشد [۴]. این فاز دارای ساختار فلئوریت می‌باشد که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. مشخصات ساختار آن در جدول ۱-۲ مشخص شده است [۴].

با توجه به شکل ۱-۲، هر اتم زیرکونیم با ۸ اتم اکسیژن با فاصله یکسان همسایه است. به این ترتیب مکانهای F.C.C در ساختار مکعبی توسط کاتیونها اشغال شده و ۸ اتم اکسیژن بین‌نشین در ساختار قرار گرفته‌اند.

فاز تتراگونال

فاز تتراگونال در محدوده دمای 1170 تا $2377^\circ C$ پایدار است [۴]. ساختار آن تا حدودی شبیه ساختار مکعبی ولی از دو لحاظ با آن متفاوت می‌باشد. اولاً وجود اعوجاج در شبکه که ناشی از ازدیاد طول جزئی در امتداد محور C است. ثانیاً وجود جابجایی در ستونهای اتمی اکسیژن متناوباً به سمت بالا و پایین در امتداد محور C از دیگر تفاوت‌های ساختاری در تتراگونال است. این آثار

باعث شده که چهار اتم اکسیژن به اتم زیرکونیم نزدیک تر شده و چهار اتم دیگر از آن فاصله گیرند. اتمهای زیرکونیم عدد همسایگی ۸ خود برای اکسیژن را حفظ کرده و ۴ اتم اکسیژن در فاصله $2/1 \text{ \AA}$ و ۴ اتم دیگر در فاصله $2/3 \text{ \AA}$ می باشند [۴].

فاز منوکلینیک

این فاز در محدوده دمایی کمتر از 1170°C پایدار می باشد. سلول واحد آن را می توان به صورت مکعبی اعوجاج یافته بیان کرد، اما ساختار آن به مراتب پیچیده تر از فازهای تتراگونال و مکعبی است. برخلاف فازهای قبلی، هر اتم زیرکونیم در ساختار منوکلینیک با ۷ اتم اکسیژن

جدول ۲-۱- ساختارهای فازهای زیرکونیای خالص [۴].

| (A°) پارامتر شبکه (برون یابی شده تا دمای اتاق شده تا دمای اتاق) | | | | | | مکانهای اتمی | | | | |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|----------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| فاز | محدوده پایداری C° | a | b | c | β | اتم | X | Y | Z | $\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$ |
| مکعبی | ۲۳۷۷-۲۷۱۰ | ۵/۱۱۷ | ۵/۱۱۷ | ۵/۱۱۷ | ۹۰ | Zr | 0 | 0 | 0 | ۶/۰۹ |
| | | | | | | O | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | |
| تتراگونال | ۱۲۰۵-۲۳۷۷ | ۵/۰۷۴ | ۵/۰۷۴ | ۵/۱۸۸ | ۹۰ | Zr | 0 | 0 | 0 | ۶/۱ |
| | | | | | | O | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | ۰/۲۰۴۴ | |
| منوکلینیک | ۰-۱۲۰۵ | ۵/۱۵۰۷ | ۵/۲۰۲۸ | ۵/۳۱۲۶ | ۱/۹۴ | Zr | ۰/۲۷۵۴ | ۰/۰۳۹۵ | ۰/۲۰۸۳ | ۵/۸۳ |
| | | | | | ۹۹ | O ₁ | ۰/۰۷ | ۰/۳۳۱۷ | ۰/۳۴۷۷ | |
| | | | | | | O ₂ | ۰/۴۴۱۶ | ۰/۷۵۶۹ | ۰/۴۷۹۲ | |

همسایگی داشته که پهنای باند متغیر بین $2/04 \text{ \AA}$ تا $2/26 \text{ \AA}$ و همچنین محدوده‌ای از زاویای بانندی O-Zr-O را دارا می باشد [4].

۲-۱-۳- آلیاژهای زیرکونیا

به علت استحاله مخرب $t \rightarrow m$ (در حین سرمایش در دمای استحاله تتراگونال به منوکلینیک تشکیل فاز منوکلینیک همراه با ۵-۳٪ افزایش حجم می باشد که منجر به شکست قطعات از جنس زیرکونیای خالص می شود)، زیرکونیای خالص کاربرد کمی به عنوان سرامیک مهندسی دارد. حال آنکه، آلیاژهای زیرکونیا با گستره‌ای از خواص بهبود یافته هم‌اکنون کاربردهای زیادی دارا می باشند.

از موضوعات مطرح در زمینه زیرکونیا پایدارسازی فازهای دمای بالا در دمای محیط به وسیله تشکیل محلول جامد می‌باشد.

پلی‌مرفهای دمای بالای زیرکونیای خالص با کوئچ کردن در دمای اتاق پایدار نمی‌شوند [۶]. برای تثبیت فازی معمولاً از پایدار کننده‌ها استفاده می‌شود. بسته به میزان پایدار کننده و عملیات حرارتی مخصوص سه نوع زیرکونیای پایدار شده بوجود می‌آید [۷]: زیرکونیای کاملاً پایدار شده (FSZ)، که فقط شامل پلی‌مرف مکعبی است. زیرکونیای تثبیت شده جزئی (PSZ) که شامل ذرات ریزتتراگونال در زمینه مکعبی است و در نهایت زیرکونیای تتراگونال پلی‌کریستال (TZP) که حاوی دانه‌های زیرکونیای ریز با ساختار تتراگونال می‌باشد.

کاتیونهای اکسیدهایی که فاز مکعبی زیرکونیا را تا دمای اتاق پایدار می‌کنند دارای ظرفیت کمتر از Zr می‌باشند. لازمه ایجاد تعادل بار، تشکیل کاتیونهای جانشین یا جای خالی آنیونها می‌باشد. در آلیاژهای زیرکونیا تشکیل جای خالی مرسوم می‌باشد. بنابراین عمدتاً پایداری فاز مکعبی به جاهای خالی آنیونها نسبت داده می‌شود [۴]. این افزودنیها عمدتاً MgO, CaO و Y_2O_3 و دیگر اکسیدهای خاکیهای نادر می‌باشند. این اکسیدها منجر به تشکیل محلولهای جامد با فرمول $Zr^{4+}_{1-x}M^{2+}_xO_{2-x}$ در زیرکونیا می‌شوند. بنابراین این اکسیدها با دو هدف به شبکه ZrO_2 وارد می‌شوند: (۱) پایداری شبکه (۲) ایجاد میزان جای خالی اضافی [۸].

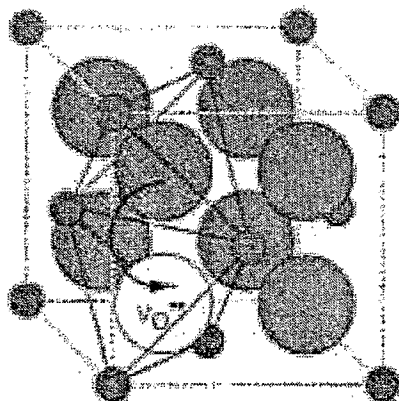
۲-۱-۴- ساختار عیوب و خواص انتقال الکترولیتهای جامد بر پایه ZrO_2

علت انتخاب اکسیدها با ساختار فلوئوریت از جمله زیرکونیای پایدار شده، هدایت یونی بالای این مواد است که با دوپ کردن کاتیونها با ظرفیت کمتر ایجاد می‌شود (شکل ۲-۲). هدایت استثنایی این ماده به دو عامل اساسی نسبت داده می‌شود: اولاً ساختار فلوئوریت ساختاری مناسب برای انتقال آنیونها، با انرژی فعالسازی نسبتاً کم می‌باشد. ثانیاً غلظت بالای جاهای خالی اکسیژن که ناشی از جبران بار حاصل از کاتیونها می‌باشد منجر به ایجاد پتانسیل بالای حاملهای بار می‌شوند [۹]. خواص انتقال زیرکونیا مکعبی در دمای بالا، هدایت یونی و نفوذ، به شدت وابسته به ساختار عیوب می‌باشد [۱۵].

۲-۱-۴-۱- تاثیر میزان ماده افزودنی (دوپنت)

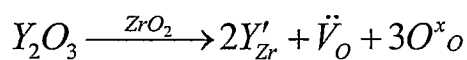
مشخص شده است که نمودارهای همدمای هدایت یونی زیرکونیای دوپ شده دارای میزان ماکزیمم در مقدارهای مشخص از دوپت مختلف می‌باشد. این ماکزیمم برای زیرکونیای دوپ شده با ایترا ۸-۹٪ مولی می‌باشد که مطابق شکل ۲-۳ مشخص می‌باشد.

افزایش هدایت یونی با افزایش میزان ماده افزودنی به واکنش عیوب در محلول جامد با عیوب زیاد، نسبت داده می‌شود [۹]. با استفاده از نشانه‌های مرسوم Kroger و Vink معادلات عیوب به صورت

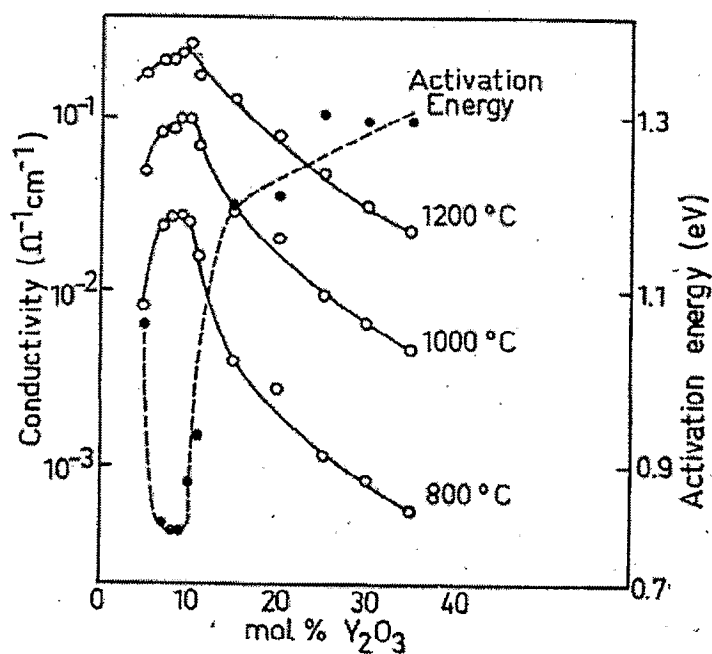
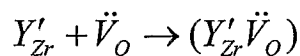


شکل ۲-۲- مکانیزم انتقال از مکانهای آنیونی اشغال شده به مکانهای آنیونی خالی در ساختار فلوئوریت

زیر می‌باشد:



با توجه به نیروی جاذبه کولمب و الاستیک میان \ddot{V}_O و Y'_{Zr} ، تجمع عیوب امکان‌پذیر می‌باشد:



شکل ۲-۳- تغییرات هدایت و انرژی اکتیواسیون با دما در زیرکونیا پایدار شده با ایتریا [۹].

تجمع عیوب باعث می‌شود تا مقداری از جای خالی اکسیژن به یونهای ایتیریم چسبیده و جای خالی اکسیژن آزاد برای هدایت وجود نداشته باشد. برای سیستم $ZrO_2-Y_2O_3$ میزان ۸٪ مولی Y_2O_3 ماکزیمم هدایت یونی را دارا می‌باشد و با افزایش میزان Y_2O_3 ، میزان جاهای خالی اکسیژن آزاد کاهش می‌یابد، که بیانگر حکم فرمائی معادله دوم در میزانهای بالای افزودنی می‌باشد [۱۱].

۲-۱-۵- کاربردهای زیرکونیا

علاقه به سرامیکهای برپایه زیرکونیا ناشی از ویژگیهای کلیدی متعدد این ماده می‌باشد. این موارد شامل مقاومت شیمیایی و نسوزندگی عالی، استحکام مکانیکی خوب، چقرمگی شکست و سختی بالا، هدایت یونی بالا، هدایت حرارتی کم در دمای بالا به همراه ضریب انبساط حرارتی نسبی بالا، ثابت دی‌الکتریک قابل ملاحظه، پایداری حرارتی و مقاومت به شوک خوب می‌باشند [۱۲]. این خواص مفید، زیرکونیا را کاندیدای مناسبی برای کاربردهای سازه‌ای و کاربردی از جمله سرامیکهای سازه‌ای پیشرفته چقرمه شده برای ابزار سایش، قطعات ماشین و موتور، ابزار ساینده و برش، سرامیکهای پیزوالکتریک و دی‌الکتریک، سنسورها برای شناسایی و انتقال اکسیژن، الکترولیت جامد در پیل‌های سوختی، پایه کاتالیست در آگروز اتومبیل و اکسیداسیون جزئی هیدروکربنها، رنگها، هادیها مخلوط که هر دو هدایت الکتریکی و یونی لازم برای ممبرانهای جدایش اکسیژن و الکترو کاتالیستها را دارا بوده، پوششهای محافظ حرارتی، نگهدارنده خوب جهت زیاله‌های هسته‌ای، کاشتنی‌ها بر پایه زیرکونیا در بیومواد می‌سازد. با توجه به محدوده وسیع کاربردهای زیرکونیا ما فقط به کاربردهای زیرکونیا کاملاً پایدار شده توسط ۸٪ مول ایتیریا که هدف این پایان نامه می‌باشد می‌پردازیم و برای سایر کاربردها و اطلاعات بیشتر مراجع را مشخص می‌نماییم [۶، ۱۲].

مهمترین کاربرد زیرکونیای پایدار شده با ۸٪ مولی ایتیریا در الکترولیت‌های پیل سوختی جامد (SOFC)، سنسورهای اکسیژنی، ممبرانهای جدایش اکسیژن و پمپهای اکسیژنی می‌باشد که ناشی از هدایت یونی بالا، استحکام مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی در دمای بالاست. به عنوان مثال، پیل سوختی جامد [۱۳، ۱۴ و ۱۵ و ۱۶] یک ابزار تبدیل کننده انرژی و تبدیل سوخت گازی به الکتریسیته با یک فرآیند الکتروشیمی با بازده بالا و میزان آلودگی کم می‌باشد. SOFC به طور ساده از دو الکتروود و یک الکترولیت تشکیل شده است. در حال حاضر زیرکونیای پایدار شده با ایتیریا مرسوم ترین الکترولیت به کار رفته در پیل‌های سوختی جامد است که به علت دارا بودن هدایت یون - اکسیژن کافی و پایداری در محیط‌های اکسند و احیایی می‌باشد. ترکیب بهینه

عموماً به عنوان ماده مورد نظر در الکترولیت به کار رفته در SOFC می‌باشد که این پدیده به دلیل هدایت یونی خوب به همراه پایداری شیمیایی و حرارتی در دمای کاری و سازگاری با کاتد ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) می‌باشد.

۲-۲- روش‌های سنتز پودر نانوبلورین

روشهای مرسوم برای تولید پودرهای سرامیک اکسیدی، انجام واکنش حالت جامد اکسیدها و کرناتها می‌باشند. این مواد اولیه با ترکیب مورد نظر مخلوط شده و سپس در دمای بالا در محیط هوا یا اکسیژن برای مدت‌های طولانی حرارت داده می‌شوند. همچنین آسیاب کردن متناوب برای رسیدن به فاز خالص، و همگن شدن نیاز می‌باشد. اگرچه این روش نسبتاً ساده می‌باشد، اما واکنشهای جامد مرسوم زمان بر و انرژی‌بر می‌باشند. اخیراً روش‌های شیمیایی متنوعی که برای تولید پودرهای همگن و ریز موثرتر بوده به کار می‌روند، اگرچه مشکل این روشها سرعت تولید کم و پیچیدگی فرآیند می‌باشد. سرامیکهای سنتی عموماً نسبت به سرامیکهای پیشرفته نیاز کمتری به خواص ویژه دارند و ممکن است از ناهمگنی شیمیایی و ریزساختار پیچیده ای برخوردار باشند. سرامیکهای پیشرفته (از جمله YSZ) باید خواص ویژه و ریزساختار و ترکیب کنترل شده‌ای داشته باشند. برای سرامیک پیشرفته، مشخصه‌های مهم پودر عبارتند از اندازه، توزیع اندازه، شکل، وضعیت آگلومره شدن، ترکیب شیمیایی و ترکیب فازی، همچنین ساختار و شیمی سطوح نیز مهم می‌باشند. از مهمترین مشخصه‌های کاهش اندازه ذرات افزایش سرعت چگالش و کاهش دمای سینتر است [۱۷]. به عنوان مثال مشخصه‌های مناسب پودری برای تولید سرامیکها پیشرفته در جدول ۲-۲ مشخص شده است.

با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، اندازه ذره یکی از مهمترین موارد در تهیه پودرهای سرامیکی است که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. مواد نانومتری به علت اندازه ذره کوچک کاربردهای جدیدی را از خود نشان می‌دهند، آنها اغلب باعث پیشرفت خواص مواد مرسوم در زمینه‌های مختلف تحقیقات شده‌اند؛ میکروتکنولوژی، بیوتکنولوژی، پوششهای سطحی و همچنین در زمینه تبدیل و ذخیره انرژی که از آن جمله می‌توان به پیشرفتهای اخیر پیل‌های سوختی اکسیدی جامد اشاره کرد [۱۸].

جدول ۲-۲- مشخصه‌های پودری مطلوب برای سرامیک‌های پیشرفته [۱۷].

| مشخصه پودر | خواص مطلوب |
|-------------------|-----------------------------|
| اندازه ذره | $1\mu m \leq$ ریز |
| توزیع اندازه ذره | باریک یا monodisperse |
| شکل ذرات | کروی یا هم محور (equiaxial) |
| وضعیت آگلومره شدن | بدون آگلومره یا آگلومره نرم |
| ترکیب شیمیایی | خلوص بالا |
| ترکیب فازی | تکفاز |

۲-۲-۱- مواد نانوبلورین و طبقه‌بندی

با ورود مواد نانو ساختار در سالهای اخیر، پیشرفتهای جدیدی در علوم فیزیک حالت جامد، شیمی حالت جامد، بیولوژی و مواد به وجود آمده است. با توجه به ریزساختار ایجاد شده این مواد خواص جدید مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری، کاتالستی و ترمودینامیکی از خود نشان می‌دهند [۱۹ و ۲۰]. این پدیده‌ها ناشی از افزایش نسبی مناطق مرزی نامنظم در ساختار و افزایش و یا پیشروی سطوح آزاد می‌باشند.

مواد نانوساختار موادی با مقیاس طول ساختاری کمتر از 100 nm در حداقل یکی از ابعاد می‌باشند [۱۹]. شکل ۲-۴ شمایی از طبقه‌بندی کنونی مواد ناساختار را نشان می‌دهد که مواد نانوبلورین دسته‌بندی ویژه‌ای از این تقسیم‌بندی می‌باشند. این مواد، موادی چند بلورین هستند که متوسط اندازه دانه آنها در محدوده‌ای از 5 nm تا 50 nm قرار دارند (ردیف بالای شکل ۲-۴). دانه‌های بلورین در شکل ۲-۴ توسط شبکه‌های منظم که آنها در مکانهای شبکه‌ای قرار گرفته مشخص شده‌اند. میان بلورکهای اتفاقی جهت گرفته، مناطق مرزی و فصل مشترک‌ها موجود می‌باشند. با کاهش اندازه بلورکها به چندین نانومتر و با این فرض که ضخامت فصل مشترک در محدوده 1 nm - 0.5 nm باشد، حجم نسبی مناطق مرزی به 50% می‌رسد [۱۹ و ۲۲]. بنابراین مواد نانوبلورین جامدهایی متشکل از بلورکها با مقیاس طولی در محدوده نانومتر در سه بعد می‌باشند.

زمانی که این مقیاس کوتاه طولی فقط در یک یا دو بعد ظاهر شوند، ماده به ترتیب شامل لایه‌ها و طولهای (rods) بلورین می‌باشد که به صورت شماتیک در ردیفهای پایین شکل ۲-۴ مشخص است. ستون وسط شکل ۲-۴ تعمیمی را نشان می‌دهد که در آن مناطق بلورین از دو بلورک متفاوت تشکیل شده که بیانگر ماده کامپوزیت می‌باشد. علاوه بر این، نانو بلورها می‌توانند در یک زمینه که