

تأثیر افزودن نانو ذرات زیر کونیا بر خواص فیزیکی و رفتار پرسی پذیری

پودر زیر کونیایی سنتز شده به روش هم رسوبی

ملیسا باقری نیا^۱، حمیدرضا رضایی^۱، جعفر جوادپور^۱، حسین قصاعی^۱، امیر قاسمی^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،

^۲ دانشکده دندانپزشکی، دانشگاه شهید بهشتی

hrezaie@iust.ac.ir

چکیده: در این پژوهش پودر زیر کونیا با استفاده از نمک‌های اکسی کلراید زیر کونیوم و نیترات سربم بعنوان پایدارساز، در نوع ۰ و ۱۰٪ وزنی نانو ذرات زیر کونیایی افزوده شده در حین سنتز، به روش هم رسوبی، تهیه گردید. دمای مناسب برای تبلور رسوب خشک شده و خواص فیزیکی پودرهای کلسینه شده با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی (DTA)، پراش اشعه ایکس (XRD)، پراکنش نور لیزر (DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نانو ذرات زیر کونیایی بعنوان مراکز جوانه زنی ناهمگن عمل نمودند، لذا اندازه بلورک‌ها افزایش یافتند. همچنین مقایسه رفتار پرسی پذیری پودرهای کلسینه شده نشان داد، نسبت شیب منحنی تغییر دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار پرسی نمونه بدون ذرات افزوده شده زیر کونیا در ناحیه سوم به دوم ($\alpha = A_3 / A_2$)، از عدد کوچکتري برخوردار باشد، نمونه قابلیت پرسی پذیری بیشتری دارد. لذا طبق مشاهدات بدست آمده افزایش دانسیته خام در نمونه ۰٪ وزنی ذرات زیر کونیا نسبت به نمونه ۱۰٪ حاوی ۱۰٪ وزنی بیشتر بود.

کلید واژه: پودر زیر کونیا، بلورک، ذره اولیه، آگلومره، منحنی پرسی پذیری.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به توسعه نانو سرامیک‌ها، توجه بسیاری به تهیه و تولید ترکیبات متنوعی از این گروه مواد شده است. در این میان نانو پودرهای زیر کونیایی بدلیل خواصی مثل نقطه ذوب بالا، چقرمگی شکست مناسب و همچنین سازگاری با بدن انسان، کاربرد فراوانی در زمینه دیرگذاها، کاتالیست‌ها و بیو مواد پیدا کرده‌اند [۱]. در میان سرامیک‌های زیر کونیایی، زیر کونیای تتراگونال پایدار شده با ۱۲٪ مولی سریا (۱۲Ce-TZP)، بدلیل دارا بودن محدوده وسیع فاز تتراگونال، تجزیه پذیری کمتر در محیط رطوبی و چقرمگی شکست بالا، از توجه خاصی برخوردار می‌باشند [۲]، با این وجود این سرامیک‌ها در مقایسه با سرامیک‌های زیر کونیایی پایدار شده با ایتربا، استحکام شکست کمتری دارند. در مورد بهبود خواص سرامیک‌های Ce-TZP، ترکیبات کامپوزیتی گوناگونی تهیه شده است. بطور مثال تحقیقات بسیاری جهت بررسی اثر افزودن نانو ذرات Al_2O_3 و ZrO_2 بر خواص سرامیک‌های Ce-TZP، صورت گرفته است. نتایج نشان داده‌اند نانو ذرات با ایجاد مرزهای فرعی، دانه‌هایی در اندازه کوچکتر تشکیل می‌دهند. این امر باعث پایداری فاز تتراگونال در اندازه بحرانی گشته و منجر به افزایش تنش بحرانی لازم برای استحاله $t \rightarrow m$ و در نتیجه باعث افزایش استحکام می‌گردد [۳-۵].

در میان روش‌های سنتز پودرهای زیرکونیایی، روش هم‌رسوبی، به دلیل مزیت‌های فراوان، از جمله تولید نانو ذرات با قابلیت زینترشدن بالاتر، یکنواختی بهتر و هزینه مصرفی کمتر، در مقایسه با روش‌هایی مانند هیدروترمال، سنتز احتراقی، بسیار مناسب می‌باشد [۶]. خواص پودر حاصل از این روش، به شدت وابسته به پارامترهایی مانند: مواد اولیه، pH، دمای محیط واکنش، نوع شستشو و خشک کردن، است [۹-۶]. غالباً پودر سنتز شده به روش هم‌رسوبی از ۳ بخش ریزساختاری شامل؛ (۱) بلورک، (۲) بلورک‌های فشرده شده در ذرات اولیه، (۳) آگلومره‌های ضعیف و متخلخل حاوی ذرات اولیه، تشکیل می‌شود [۱۰].

موضوع متراکم کردن نانو پودرها چالش‌ها و مشکلات خاص خود را دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که مواد اولیه، نوع سنتز و ریزساختار پودرهای سرامیکی بر رفتار تراکم‌پذیری نانو پودرها موثر است. از روش‌های بررسی تراکم‌پذیری، مطالعه‌ی منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب فشار پرس می‌باشد که اثر دمای کلسیناسیون بر رفتار متراکم شدن پودرهای خام بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۹-۶ و ۱۱].

در این تحقیق تلاش شده است اثر افزودن نانو ذرات زیرکونیایی بر خواص فیزیکی پودر، مانند اندازه بلورک‌ها و آگلومره‌ها بررسی گردد. همچنین تاثیر این نانو ذرات بر قابلیت تراکم‌پذیری پودرها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

برای تهیه زیرکونیای پایدار شده با ۰/۱۲ مول سریم، از نمک‌های $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ محصول شرکت Merck، از حلال ایزوپروپانول و عامل هیدرولیزکننده آمونیاک، محصول شرکت LOBACHemie، به عنوان مواد اولیه استفاده گردید.

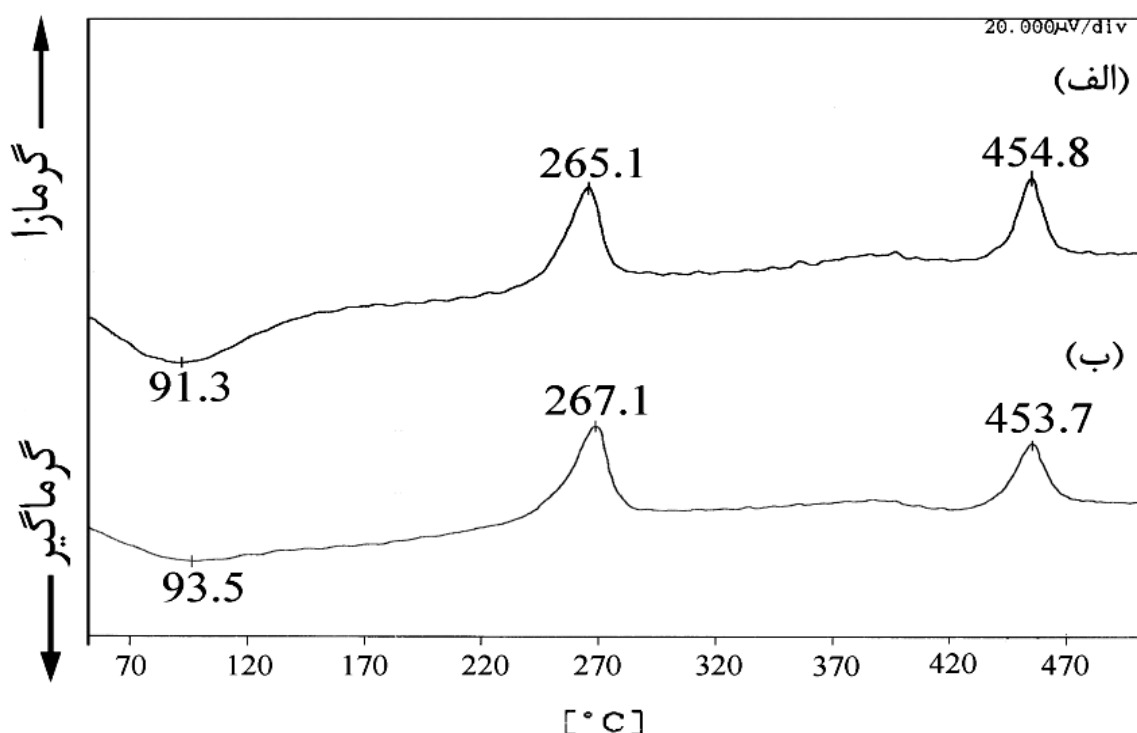
در مرحله اول، بر اساس وزن محصول موردنظر، محلول شفاف ۰/۲ مولار از حلال و نمک‌های سریم و زیرکونیوم تهیه شد. بعد از اختلاط این دو محلول و تشکیل محلول مخلوط شفاف، آمونیاک رقیق شده با نسبت معین، (به محلول درحال هم خوردن با همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰ rpm، به منظور تشکیل رسوب هیدروکسیدهای Ce^{+3} و Zr^{+4} اضافه گردید. pH در طول رسوب‌دهی ۹-۱۰ تنظیم گردید. به منظور تکمیل فرآیند تشکیل رسوب، رسوب ژل مانند، ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار گرفت. در مرحله بعد رسوب حاصله، یک مرتبه با آمونیاک رقیق شده با ایزوپروپانول و چهار مرتبه با ایزوپروپانول به منظور حذف آنیون‌های موجود، مورد شستشو قرار گرفت. عملیات خشک کردن ۲۴ ساعت در دمای 90°C انجام شد. نهایتاً رسوب خشک شده تحت سایش با هاون قرار گرفت و در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت کلسینه گردید. پودر بدست آمده در این مرحله $\text{Ce-TZP}(\%)$ نامگذاری گردید. در مرحله دوم برای تهیه پودر زیرکونیایی حاوی ۱۰٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیا، در ابتدا جهت کاهش آگلومره‌های موجود در پودر کلسینه شده‌ی مرحله اول، عملیات آلتراسونیک انجام شد و بعد پودر حاصله در حین سنتز هم‌رسوبی قبل از مرحله رسوب‌دهی به مخلوط محلول‌ها افزوده شده و به مدت یک ساعت با حداکثر دور ۸۰۰ rpm مخلوط گردید. ادامه عملیات سنتز مشابه توضیحات مرحله اول می‌باشد. پودر حاصله از مرحله دوم نیز $\text{Ce-TZP}(\%)$ نامگذاری شد. جهت بررسی فازهای موجود در نمونه کلسینه شده از آنالیز XRD با پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم (مدل Philips

Expert) و به منظور تعیین اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، ریزساختار و دمای تبلور به ترتیب از تکنیک‌های BET (مدل Micromeritics 2375)، DLS (مدل Malvern4.6)، SEM (مدل VEGA\\TESCAN) و DTA (مدل Shimadzu50) استفاده گردید.

با استفاده از قالب فولادی استوانه‌ای، با قطر داخلی ۱cm، قطعات دیسکی شکل، در فشارهای ۴۰۰ تا ۸۰۰psi، توسط دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره، تهیه گردید. دانسیته خام نسبی با استفاده از روش حجمی محاسبه شد.

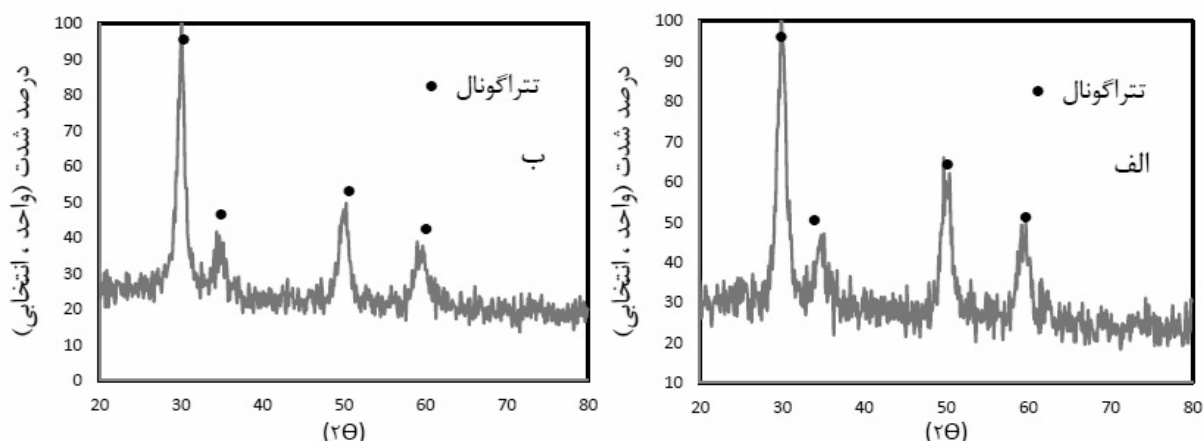
۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی تحولات فازی، پودر خام حاصله، تحت آزمون DTA، در بازه دمایی ۵۰ تا ۵۰۰°C با نرخ گرمایشی ۱۰°C/min قرار گرفت. با توجه به شکل (۱)، پیک گرماگیر در محدوده دمای ۹۲°C، بیانگر خروج گروه‌های هیدروکسیل با باندهای ضعیف و یا مولکول‌های آب موجود که از طریق اتمسفر جذب سطحی شده‌اند می‌باشد. ۲ پیک گرمازا در محدوده دمایی ۲۶۶ و ۴۵۴°C نشان دهنده سوختن ایزوپروپانول (پیک اول) و تبدیل فاز آمورف به بلوری (پیک دوم) هستند.



شکل ۱- نمودار DTA با نرخ گرمایشی ۱۰°C/min، (الف) نمونه Ce-TZP (۰٪) و (ب) Ce-TZP (۱۰٪).

بررسی نوع فاز ایجاد شده در دمای ۵۰۰°C توسط آنالیز نرم‌افزاری X Pert High Score نشان داد، پیک‌های موجود مطابق الگوی پراش اشعه ایکس کارت، با شماره مرجع (۵-۱۰۸۹): JCPDS(S)، مشخصه‌ی حضور فاز زیرکونیای تتراگونال هستند.



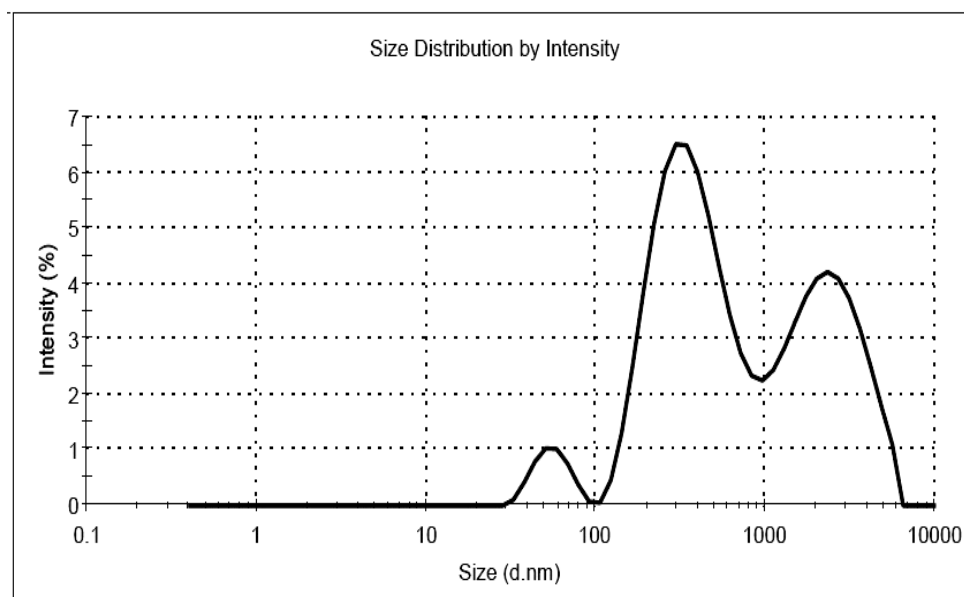
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های، الف) Ce-TZP (۰٪)، ب) Ce-TZP (۱۰٪) در دمای ۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت.

بدلیل مشابهت دو پودر، جهت اثبات وجود بلورک، ذره اولیه و آگلومره، آزمون‌های XRD، BET و DLS فقط برای نمونه پودری Ce-TZP (۰٪) انجام شد. متوسط اندازه بلورک‌های ذرات کلسینه شده Ce-TZP (۰٪) در دمای ۵۰۰°C با استفاده از رابطه دبی-شرر و نرم‌افزار X Pert High Score، محاسبه شد و برابر با $d_x = 10/6 \text{ nm}$ بدست آمد. میانگین اندازه ذرات طبق فرمول (۱)، با استفاده از آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) پودر Ce-TZP (۰٪)، برابر $11/9 \text{ nm}$ بدست آمد.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_T \times S_{\text{BET}}} \quad (1)$$

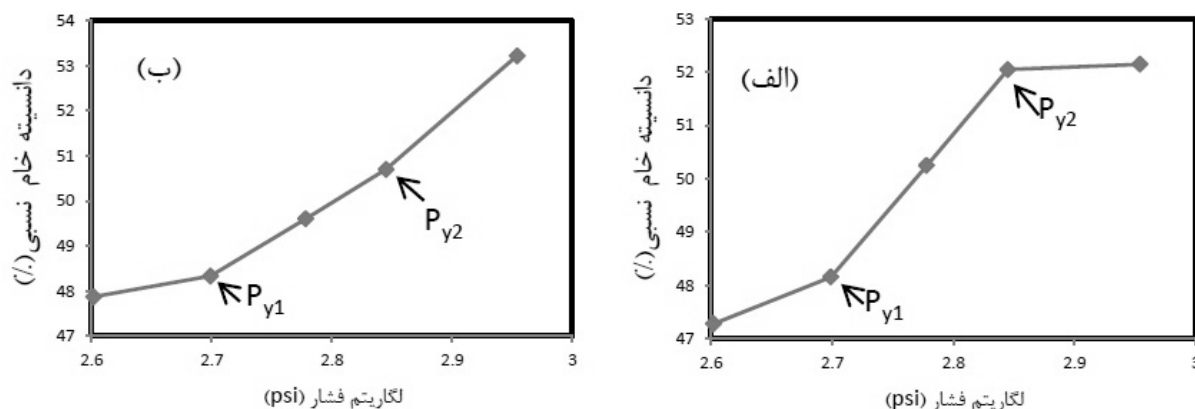
d_{BET} = اندازه ذرات (nm)، ρ_T = دانسیته تئوری (gr/cm^3) و S_{BET} = سطح ویژه ذره (m^2/gr)، که در این آزمون برابر (m^2/gr) ۸۰ حاصل شد. با مقایسه بین d_x و d_{BET} ، بدلیل بزرگتر بودن اندازه ذرات حاصل از آزمون BET، اندازه حاصله مربوط به اندازه ذره اولیه‌ها می‌باشد. همچنین بررسی نتایج حاصل از آزمون توزیع اندازه ذرات با پراکنش نور لیزر (DLS)، (شکل (۳))، تشکیل آگلومره، با متوسط اندازه 417 nm را، تایید می‌نماید. لذا با توجه به نتایج، هر ۳ ساختار بلورک، ذره اولیه و آگلومره در پودرهای حاصل از سنتز مشاهده گردید.

متوسط اندازه بلورک بدست آمده از آزمون XRD، برای نمونه Ce-TZP (۱۰٪) کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C، برابر $17/1 \text{ nm}$ می‌باشد. با توجه به اینکه دمای تبلور هر دو نمونه یکسان است، اینطور به نظر می‌رسد نانو ذرات افزوده شده بعنوان مراکز جوانه‌زنی ناهمگن عمل نموده لذا انرژی لازم برای جوانه‌زنی، صرف رشد بلورک‌ها شده است.



شکل ۳- نمودار توزیع اندازه ذرات ترکیب (۰.۰) Ce-TZP.

در بررسی رفتار تراکم‌پذیری منحنی دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار، ۲ نقطه شکست P_{y1} و P_{y2} مشاهده گردید. نقطه تغییر آرایش و شکسته شدن ساختار آگلومره‌ای است و در P_{y2} ، آگلومره‌ها شکل اولیه خود را از دست داده‌اند. لذا تغییر آرایش در ساختار داخلی آنها رخ می‌دهد و به هم فشردگی ذرات اولیه اتفاق می‌افتد.



شکل ۴- منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب لگاریتم فشار، الف) (۰.۰) Ce-TZP و ب) (۰.۱) Ce-TZP.

در منحنی دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار نسبت شیب نمودار در ناحیه سوم به شیب نمودار در ناحیه دوم، با فاکتور α ، مشخص می‌شود که بیانگر قابلیت پرس‌پذیری است. $\alpha = \frac{A_3}{A_2}$ شیب منحنی ناحیه دوم (بعد از تغییر آرایش و خرد شدن آگلومره‌ها) و A_3 شیب منحنی ناحیه سوم (بعد از تغییر آرایش و یا به هم فشردگی ذره‌های اولیه) می‌باشد. هر چقدر عدد α ، به صفر نزدیکتر باشد بیانگر تراکم بهتر و متعاقباً وجود آگلومره‌های نرمتر است [۱۰]. محاسبه α ، ۲ ترکیب در جدول (۱)، آورده شده است.

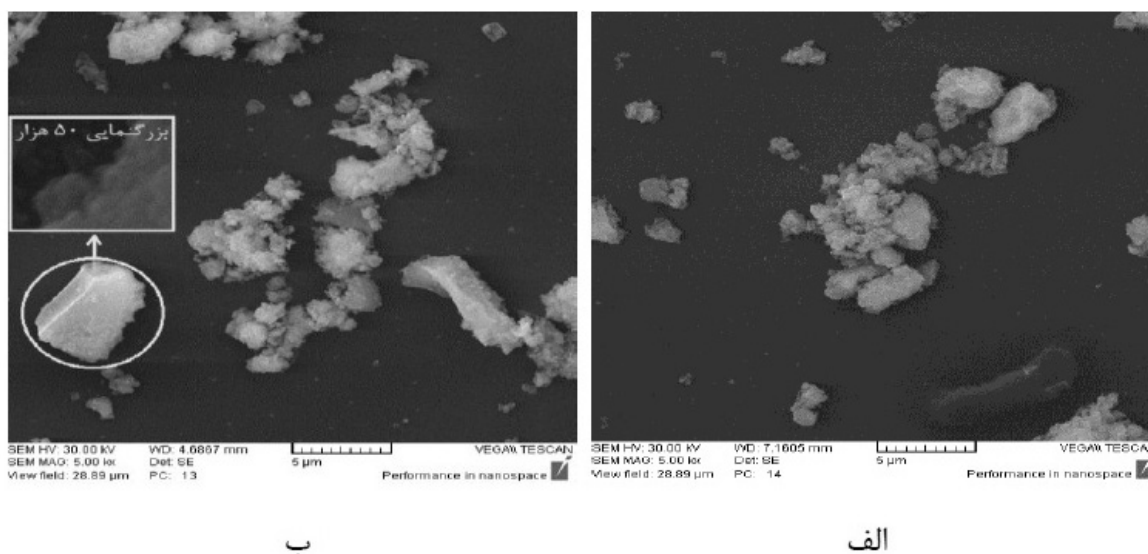
جدول ۱- محاسبه مقادیر α ، ۲ ترکیب (۱۰ و ۰) Ce-TZP.

نمونه	Ce-TZP (%)	Ce-TZP (%۱۰)
α	۰/۰۸	۲/۸۶

بررسی اندازه بلورک‌ها در تایید تغییر شیب منحنی‌های لگاریتم فشار بر حسب دانسیته خام در ناحیه سوم، می‌باشد. در مواد با اندازه بلورک کوچک، اندازه ذره اولیه نیز کوچک خواهد بود [۱۲]، لذا با افزایش سطح ذرات، نقاط تماس بین ذرات اولیه بیشتر شده و اصطکاک بین آنها افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه در ناحیه سوم، لغزش و تغییر آرایش مربوط به اجزاء ذره‌های اولیه است لذا تغییرات دانسیته خام کمتر می‌گردد. بنابراین با توجه به شکل (۴)، شیب منحنی ترکیب (۰) Ce-TZP با اندازه بلورک‌های ۱۰/۶ nm، نسبت به شیب منحنی ترکیب (۱۰) Ce-TZP با اندازه بلورک‌های ۱۷/۱ nm، کمتر شده است. همچنین با توجه به نتایج جدول (۱)، ترکیب (۰) Ce-TZP از آگلومره‌های نرمتری نسبت به (۱۰) Ce-TZP برخوردار است. هر چه استحکام آگلومره کمتر باشد شکست آن آسانتر می‌گردد و دانسیته تراکم افزایش می‌یابد. لذا با در نظر گرفتن مقادیر دانسیته‌های موجود در شکل (۴)، چنین روندی مشاهده می‌شود:

$$\alpha_{\text{Ce-TZP}(\%0)} < \alpha_{\text{Ce-TZP}(\%10)} \quad \text{و} \quad d_{\text{gr.Ce-TZP}(\%10)} < d_{\text{gr.Ce-TZP}(\%0)}$$

همچنین مورفولوژی (ریخت‌شناسی) ذرات کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C، بدون انجام عملیات پخش کردن در محیط الکلی در شکل (۵)، با بزرگنمایی ۵ هزار برابر، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، آگلومره‌های با اندازه بزرگ، محصول متراکم شدن آگلومره‌های کوچکتر می‌باشند که با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر، در داخل شکل (۵-ب)، مشخص شده‌است. تعداد آگلومره‌های بزرگ، در نمونه (۱۰) Ce-TZP بیشتر می‌باشد و با توجه به اینکه افزایش دانسیته، ناشی از متراکم شدن و شکست آگلومره‌های نرمتر است، می‌توان نتیجه گرفت مقدار نیروی بیشتری برای شکست لازم می‌گردد لذا خرد شدن آگلومره‌ها و تغییر دانسیته خام، در نمونه (۱۰) Ce-TZP کمتر اتفاق می‌افتد.



شکل ۵- مورفولوژی ذرات کلسینه شده قبل از پرس با بزرگنمایی ۵ هزار برابر، (الف) (۰) Ce-TZP، (ب) (۱۰) Ce-TZP.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پودر زیرکونیای تتراگونال پایدارشده با سریا حاصل شد و پودرهای سنتز شده به روش هم‌رسوبی از ۳ ساختار بلورک، ذره اولیه و آگلومره تشکیل شده‌اند. اندازه بلورک در پودر (۱۰٪) Ce-TZP، بزرگتر از پودر (۰٪) Ce-TZP می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد نانو ذرات بعنوان مراکز جوانه‌زنی ناهمگن بوده لذا انرژی لازم برای جوانه‌زنی، صرف رشد بلورک‌ها شده است.

در بررسی منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب لگاریتم فشار، فاکتور α ، برای نمونه (۰٪) Ce-TZP کوچکتر از نمونه (۱۰٪) Ce-TZP می‌باشد که نشان‌دهنده تراکم‌پذیری بهتر در نمونه (۰٪) Ce-TZP بود لذا افزایش دانسیته در این نمونه بیشتر مشاهده شد.

مراجع

1. W. Chen, "Ceramic Material Classes", Ceramics Science and Technology, 2(2010).
2. S. C. Shahram, N. M. Gokale, "Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique", Bull. Mater. Sci., 25(2002)15-20.
3. S. Ban, "Reliability and properties of core materials for all ceramics dental restorations", Japanese Dental Science Review (2008) 44, 3-21.
4. M. Nawa, M. Bamba, T. Sekino and K. Niihara, "The Effect of TiO₂ Addition on Strengthening and Toughening in Intragranular Type of 12Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 209-219.
5. G. Yang, J. Li, G. Wang, M. Yashima, S. Min, "Influences of ZrO₂ nanoparticles on themicrostructure and mechanical behaviorof Ce-TZP/Al₂O₃nanocomposites",Material Science, 40(2005) 6087-6090.
6. E. N. S. Muccillo, D. M. A. Â vila, "Synthesis and characterization of submicron zirconia-12 mol% ceria ceramics", Ceramics International 25 (1999) 345-351.
7. T. Sato, K. Dosaka, M. Ishitsuka, E. M. Haga and A. Okuwaki "Sintering of ceria-Doped Tetragonal Zirconia Crystallized in Organic", J. of Alloys and Compounds, 193(1993) 274-276.
8. S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, "Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders", Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1723-1728.

9. T. Sato, K. Dosaka, M. Ishitsuka, E. M. Haga and A. Okuwaki, "Sintering behaviour of ceria-doped tetragonal zirconia powders crystallized and dried using supercritical alcohols", Journal of Alloys and Compounds, 193 (1993) 274-276.
- A. A. Bukaemskiy, D. Barrier, G. Modolo, "Compressibility and sinterability of CeO_2 -8YSZ powders synthesized by a wet chemical method", Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1947-1954.
10. Joanna R. Groza, Nanocrystalline Powder Consolidation Methods, Chapter 4, 1997 .
11. S. Koley, A. Ghosh, A. KumarSahu, R. Tewari, A. KumarSuri, "Correlation of compaction pressure, green density, pore size distribution and sintering temperature of a nano-crystalline 2Y-TZP- Al_2O_3 composite", J.Ceramics International, Vol. 37, pp-731-739, (2011).