

مقایسه ریزساختار و تغییرات فازی نانوذرات YSZ سنتز شده به روش های نمک مذاب و هم رسوبی

حمیدرضا کریمی، حجت الله منصوری، محمدرضا لقمان استرکی*، مجید طاووسی و حسین جمالی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، شاهین شهر، صندوق پستی ۸۳۱۴۵-۱۱۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۵/۲۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۳)

چکیده- هدف از این پژوهش مقایسه و بررسی تغییرات فازی و ریخت پودرهای اکسید زیرکونیم پایدار شده با ایتریا (YSZ) به روش های هم رسوبی و نمک مذاب است. برای سنتز پودرهای YSZ به روش هم رسوبی از عامل رسوب دهنده آمونیاک و در روش نمک مذاب از مخلوط نمک های کربنات سدیم و کربنات پتاسیم به عنوان نمک مذاب مرکب استفاده شد. مشخصه یابی نمونه ها با روش های پراش سنجی پرتوی ایکس، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه، آزمون توزین حرارتی و آزمون گرماسنجی تفاضلی انجام شد. بررسی نتایج نشان داد که تنها نمونه هم رسوبی تهیه شده از پیش ماده اکسی کلرید زیرکونیم و نیترات ایتریم دارای تک فاز اکسید زیرکونیم پایدار شده با ایتریا با شبکه بلوری تراگونال و توزیع اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۵۵ نانومتر هستند. پودر سنتز شده به روش نمک مذاب دارای مخلوط فازی از زیرکونیا با شبکه بلوری مونوکلینیک و زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با شبکه بلوری تراگونال و اندازه ذرات ۲۰۰ نانومتر است.

واژه های کلیدی: زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)، هم رسوبی، نمک مذاب.

۱- مقدمه

توربین های هوایی و زمینی، کاربردهای ناشی از خواص اپتیکی، کاربرد به عنوان مواد زیستی و بالاخره کاربرد در مواد مرکب طبقه بندی کرد [۱].
زیرکونیای خالص یک ماده چندشکلی^۱ است؛ به این معنی که در طول گرم و سرد شدن، شبکه بلوری آن تغییر می کند. بر این اساس، از صفر تا ۱۱۷۰ درجه سانتی گراد زیرکونیای مونوکلینیک، از ۱۱۷۰ تا ۲۳۷۰ درجه سانتی گراد زیرکونیای تراگونال و از ۲۳۷۰ درجه سانتی گراد تا نقطه ذوب (۲۶۸۰ درجه سانتی گراد) زیرکونیای مکعبی پایدار است. در حین سرد

دی اکسید زیرکونیم (زیرکونیا، ZrO_2) با نقطه ذوب ۲۷۰۰ درجه سانتی گراد و مقاومت شیمیایی کم نظیر در صنعت سرامیک دارای اهمیت فراوانی است. کاربرد زیرکونیا بیشتر بستگی به ساختار بلوری، ریخت، اندازه دانه و پایداری حرارتی آن دارد. اما در کل کاربردهای زیرکونیا را می توان به کاربردهای ناشی از هدایت الکتریکی، کاربرد به عنوان دیرگداز، کاربردهای برگرفته شده از خواص مکانیکی، کاربردهای ناشی از خواص شیمیایی و کاتالستی، کاربردهای پوششی (پوشش عایق حرارتی تیغه

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlestaraki@mut-es.ac.ir.

شده در سال‌های اخیر، می‌توان به قابلیت کاربرد بسیار وسیع آن اشاره کرد. در اثر کاهش اندازه دانه، خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی نانوپودرهای زیرکونیا به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. همچنین، دمای تف‌جوشی این مواد کاهش می‌یابد. به‌عنوان مثال دمای تف‌جوشی مواد نانوبلور ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کمتر از دمای تف‌جوشی مواد میکروبلور است. با کاهش دمای تف‌جوشی، انرژی ذخیره شده و فرصت‌های جدیدی برای ساخت ابزارهایی مانند روکش‌های دندان، پوشش‌های عایق حرارتی و غیره ایجاد می‌شود [۵-۷].

اندازه و شکل نانومواد تأثیر زیادی بر خصوصیات آنها دارد. بنابراین، بررسی روش‌های مناسب برای تهیه زیرکونیا در کنترل ریخت و اندازه ذرات آن مهم و ضروری است. روش‌های متعددی برای ساخت نانوپودرهای زیرکونیا توسط پژوهشگران مختلف استفاده شده‌اند. برای سنتز نانوذرات YSZ سه روش ساخت در حالت‌های جامد، مایع و گاز وجود دارد. روش حالت جامد شامل فرایندی طولانی است و محصول با گلوله‌های آسیاب آلوده می‌شود. روش‌های حالت گازی نیاز به تجهیزات خاص و گران‌قیمت دارند. ولی روش‌های حالت مایع مانند روش‌های شیمیایی دارای مزایایی نظیر ارزان بودن فرایند ساخت و یکنواختی محصول هستند و همین امر سبب استفاده از آنها در این پژوهش شده است. تاکنون روش‌های مختلف شیمیایی برای تهیه دی‌اکسید زیرکونیم مانند هیدروترمال [۸]، مایکروویو [۹]، سل-ژل [۱۰]، تجزیه حرارتی [۱۱]، رسوب‌دهی [۱۲]، سونوشیمیایی [۱۳]، هم‌رسوبی [۱۴] و نمک مذاب [۱۵] ارائه شده است. روش هم‌رسوبی^۳ یکی از قدیمی‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات است. در این روش، مخلوطی از رسوب که شامل دو یا چند گونه نامحلول است، ایجاد می‌شود که این رسوبات به‌صورت همزمان از محلول جدا می‌شوند. اصول روش رسوب‌دهی و هم‌رسوبی یکسان است اما در روش رسوب‌دهی تنها یک گونه شیمیایی رسوب می‌کند. مزیت روش هم‌رسوبی ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است. همچنین، می‌توان در حجم کم واکنش مقدار زیادی نانوذره ساخت.

شدن زیرکونیا، استحاله تترائگونال به مونوکلینیک در دمای حدود ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد روی می‌دهد که همراه با انبساط حجمی حدود ۳ تا ۴ درصد است. همچنین در هنگام گرم کردن تبدیل فاز مونوکلینیک به تترائگونال صورت می‌گیرد و این امر همراه با کاهش حجمی در حدود ۹ تا ۱۰ درصد است [۲]. تنش‌های ناشی از این انبساط و انقباض‌ها، باعث به‌وجود آمدن ترک‌هایی در زیرکونیای خالص می‌شود که باعث خرد شدن سرامیک‌های ساخته شده از این ماده، حین سرد شدن از دمای تف‌جوشی و یا گرم کردن تا این دما می‌شود. زیرکونیای پایدار شده با استفاده از بعضی اکسیدهای فلزی مانند CaO، MgO، Y_2O_3 ، CeO_2 و In_2O_3 باعث جلوگیری از استحاله فازی، پایدار شدن فاز در دمای بالا و حذف تغییرات حجمی می‌شود [۳]. از بین این پایدارکننده‌ها، پرکاربردترین آنها، ایتریا (Y_2O_3) است و این به‌خاطر پایداری طولانی مدت فاز در آلیاژ اکسیدی است. زیرکونیای پایدار شده با ایتریا^۲ در مقایسه با بسیاری از سرامیک‌های دیگر دارای هدایت حرارتی پایین و ضریب انبساط حرارتی به‌نسبت بالایی است. همچنین، YSZ مقاومت به فرسایش خوبی دارد و این موضوع به‌خاطر حضور ذرات ساینده با سرعت بالا در فضای گازهای مورد استفاده در موتور توربین‌های زمینی و هوایی، از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرکونیای پایدار شده با شش تا هشت درصد وزنی Y_2O_3 ، به‌دلیل پایداری بالا در برابر چرخه‌های حرارتی، پرکاربردترین ترکیب در مقایسه با اکسید زیرکونیای پایدار شده با سایر اکسیدهای فلزی است. میزان ایتریای کمتر از هفت درصد وزنی از استحاله فازی از فاز تترائگونال به فاز مونوکلینیک جلوگیری نمی‌کند. همچنین میزان ایتریای بیش از هفت درصد وزنی، فاز مکعبی را پایدار می‌کند که چقرمگی و استحکام کافی ندارد. از سوی دیگر با افزایش مقدار ایتریا، مقاومت فرسایشی به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد در نتیجه، زیرکونیای پایدار شده با هفت درصد وزنی ایتریا (که به‌صورت 7YSZ نوشته می‌شود) به‌صورت یک استاندارد صنعتی درآمده است [۴]. از مزایای مهم استفاده از نانوپودر زیرکونیای پایدار

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی	مقدار (گرم)
اکسی کلرید زیرکونیم هیدراته	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	۳۲۲/۲۹	۲/۴۳۰
استات زیرکونیم هیدراته	ZrC ₈ H ₁₂ O ₈ .6H ₂ O	۴۳۵/۴۹	۳/۲۸۷
نیترات ایتريم هیدراته	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	۳۸۲/۹۱	۰/۲۳۷
آمونیاک	NH ₃	۱۷/۰۳	-
نیترات سدیم	NaNO ₃	۸۴/۹۹	۴۳/۰۰
نیترات پتاسیم	KNO ₃	۱۰۱/۱۰	۵۰/۵۵

انجام پذیرفت.

الف- روش هم‌رسوبی: در این روش به‌منظور سنتز نانوذرات زیرکونیایی پایدار شده با هفت درصد وزنی ایتریا (7YSZ) از دو نوع پیش‌ماده زیرکونیمی و یک نوع پیش‌ماده ایتريمی برای ساخت دو نمونه 7YSZ استفاده شد. از پیش‌ماده‌های ZrOCl₂.8H₂O و ZrC₈H₁₂O₈.6 H₂O و Y(NO₃)₃.6H₂O به‌عنوان منابع یون‌های فلزی، Zr⁴⁺ و Y³⁺ و از آمونیاک به‌عنوان عامل رسوب دهنده^۵ و کنترل کننده pH استفاده شد. ابتدا مقادیر استوکیومتری از پیش‌ماده زیرکونیا (ZrOCl₂.8H₂O) یا ایتریا (Y(NO₃)₃.6H₂O) درون بشرهای جداگانه حاوی آب یون‌زدایی شده ریخته و توسط همزن مغناطیسی حل شد. سپس، دو محلول با یکدیگر مخلوط و دوباره ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس، آمونیاک به‌صورت قطره قطره تا pH=۱۰ (همچنان که محلول در حال به‌هم خوردن بود) اضافه شد. با افزودن آمونیاک به‌تدریج رسوبات سفیدرنگ تشکیل شد. رسوبات به‌مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی (ساخت شرکت هایدولف، آلمان) هم‌زده شد و سپس چندین مرتبه توسط آب یون‌زدایی شده، ساترفیوژ و شستشو شد. رسوبات شسته شده درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شوند و در نهایت برای تکلیس در کوره (ساخت شرکت نابترم، آلمان) با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت دو ساعت قرار داده شد.

پودرهای سنتز شده به‌روش هم‌رسوبی در جدول (۲) ارائه شدند.

روش نمک مذاب^۴ نیز یکی از ساده‌ترین روش‌های سنتز پودر خالص و استوکیومتری اکسیدهای چندجزئی است. در این روش، نمک‌های مذاب به‌عنوان حلال یا واکنش دهنده یا گاهی اوقات هر دو مورد، استفاده می‌شوند [۱۴-۱۶]. در بسیاری از پژوهش‌های گذشته، پژوهشگران ساخت پودر YSZ را تنها به یک روش بررسی کرده‌اند، به‌عنوان مثال ژو و همکاران [۱۴] تغییر مقادیر ایتریا بر ساختار فازی و اندازه بلورک‌ها در سنتز به‌روش هم‌رسوبی و دسموند [۱۶] تغییر نوع نمک مذاب و پیش‌ماده ایتریا بر ریزساختار و ریخت در سنتز YSZ به روش نمک مذاب را بررسی کردند و هیچ‌یک به مقایسه نتایج حاصل از این دو روش نپرداخته‌اند. اما این تحقیق، به‌منظور بررسی اثر استفاده از دو نوع پیش‌ماده زیرکونیایی (استات زیرکونیم و اکسی کلرید زیرکونیم هیدراته) در روش هم‌رسوبی بر ریزساختار و ریخت پودر و مقایسه نتایج با روش نمک مذاب انجام شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) خلاصه شده است. تمامی این مواد از شرکت مرک آلمان بوده و از خلوص بالایی (۹۹/۹ درصد) برخوردار هستند؛ به‌نحوی که هیچ خلوص‌سازی مجددی بر مواد اولیه مورد استفاده انجام نگرفته است.

۲-۲- روش ساخت نانوذرات YSZ

ساخت نانوذرات YSZ به دو روش هم‌رسوبی و نمک مذاب

جدول ۲- نام‌گذاری نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش هم‌رسوبی

کد نمونه	نوع پیش‌ماده‌ها	دمای کلسینه کردن (درجه سانتی‌گراد)	زمان کلسینه کردن (ساعت)
C1	اکسی‌کلرید زیرکونیم، نیترات ایتريم	۸۰۰	۲
C2	استات زیرکونیم، نیترات ایتريم	۸۰۰	۲

جدول ۳- نام‌گذاری نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش نمک مذاب

کد نمونه	نوع پیش‌ماده‌ها	ترکیب نمک مذاب	دمای کلسینه کردن (درجه سانتی‌گراد)	زمان کلسینه کردن (ساعت)
M1	ZrOCl ₂ .8H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	مول ۰/۵KNO ₃ و مول ۰/۵NaNO ₃	۶۰۰	۲
M2	ZrOCl ₂ .8H ₂ O, Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	مول ۰/۵KNO ₃ و مول ۰/۵NaNO ₃	۶۰۰	۲

اندازه گام ۰/۰۵ درجه، زمان هر گام یک ثانیه و در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد. تعیین نوع فازها در الگوی پراش پرتوی ایکس با استفاده از نرم‌افزار X Pert High Score 2.03 انجام شد و با استفاده از نرم‌افزار MAUD مقدار کمی هر فاز تعیین شد.

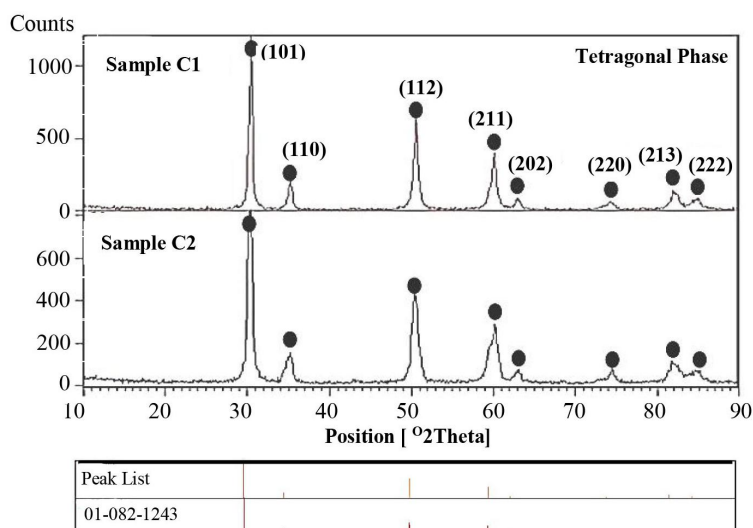
برای بررسی ریخت نانوذرات فرآوری شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۷ (FESEM) مدل FEG Quanta 250 ساخت شرکت FEI آمریکا (واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان) استفاده شد. همچنین میانگین اندازه ذرات در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با استفاده از نرم‌افزار دیجی‌مایزر محاسبه شد.

به‌منظور تعیین نوع گروه عاملی در نانوذرات از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۸ (FTIR) مدل TENSOR 27 ساخت شرکت BURKER کشور آلمان استفاده شد. برای تهیه طیف، پودرها همراه با مقدار کمی KBr به‌صورت قرص درآمد. آزمون گرماسنجی افتراقی^۹ (DSC)، با استفاده از مدل METTLER TA4000 ساخت کشور آمریکا در جو هوا و با آهنگ حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به‌دست آمد.

ب- روش نمک مذاب: در این روش مقدار ۲/۴۳ گرم ZrOCl₂.8H₂O و ۰/۲۳۷ گرم Y(NO₃)₃.6H₂O و مخلوط نمک‌های مذاب مورد استفاده ۰/۵ مول (۴۳ گرم) KNO₃ و ۰/۵ مول (۵۰/۵۵ گرم) NaNO₃ استفاده شد. پیش‌ماده‌ها و نمک‌ها با یکدیگر مخلوط شد. سپس، درون کوره (ساخت شرکت نابترم، آلمان) با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند تا نمک‌ها ذوب شده و واکنش انجام شود. پس از خارج کردن پیش‌ماده‌ها از کوره و سرد شدن، نمک‌ها توسط سانتریفیوژ و آب یون‌زدایی شده شستشو و توسط آون خشک شد. در نهایت پودر تحت دو عملیات تکلیس جداگانه ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت دو ساعت قرار گرفتند. پودرهای ساخته شده به‌روش نمک مذاب در جدول (۳) ارائه شدند.

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

به‌منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس^۶ مدل AW-DX300 ساخت شرکت ASEWARE کشور چین و دارای آند مسی با طول موج (Cu K α) ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم استفاده شد. آزمون با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر،



شکل ۱- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش هم‌رسوبی نمونه‌های C1 و C2

جدول ۴- ثابت شبکه فاز تتراگونال در نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی C1 و C2

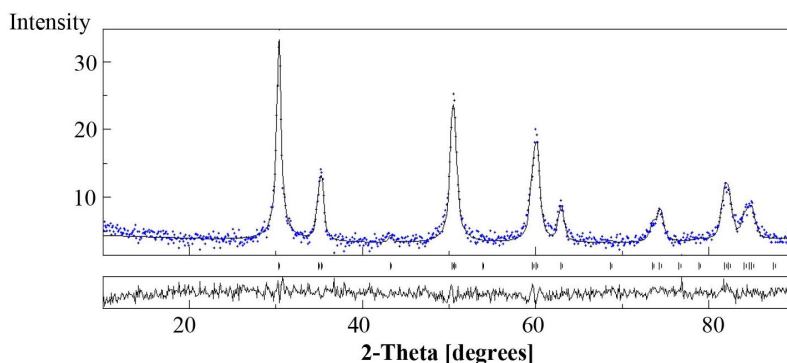
ثابت‌های شبکه (نانومتر)	نسبت $\frac{c}{a\sqrt{2}}$
$a = 3.6309$	
$b = 3.6309$	1.003
$c = 5.1532$	

مربوط به ساختار زیرکونیای تتراگونال هستند و ساختار مونوکلینیک مشاهده نشد. با قرار دادن پارامترهای شبکه در فرمول $\frac{c}{a\sqrt{2}}$ طبق جدول (۴) می‌توان تعیین کرد که زیرکونیای سنتز شده دارای ساختار تتراگونال استحال ناپذیر (t) یا استحال ناپذیر (t) است و با توجه به اینکه این عدد در محدوده $1.01-1.00$ قرار دارد از این‌رو ساختار زیرکونیای استحال ناپذیر است [۱۰]. ساختار و ترکیب فازی پودرهای زیرکونیایی سنتز شده بیشتر به دو عامل درصد ایتریا و درجه حرارت تکلیس وابسته است. در دو نمونه بررسی شده فوق، تمامی شرایط تهیه نانوذرات YSZ مانند pH محلول، شرایط خشک کردن، دمای کلسیناسیون، مدت زمان کلسیناسیون، پیش- ماده ایتریمدار و عامل رسوب‌دهنده مشابه هستند. تنها تفاوت این دو نمونه در پیش‌ماده حاوی زیرکونیم است که شامل زیرکونیم اکسی کلرید هیدراته و استات زیرکونیم هیدراته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی نانوذرات YSZ

در شکل (۱) الگوهای پراش نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی مشاهده می‌شود. بررسی الگوهای پراش نشان می‌دهد این الگوها مطابق با شماره کارت (ICSD 01-082-1243) است، یعنی تمامی پیک‌ها ناشی از فاز تتراگونال زیرکونیای پایدار شده با ایتریا است، بدون اینکه هیچ‌گونه پیک‌ی مربوط به ایتریا باشد. این مطلب نشان می‌دهد که ایتریا به‌طور کامل در شبکه زیرکونیا حل شده است [۱۷]. با توجه به شکل (۱) پیک‌های شاخص فاز تتراگونال YSZ در زوایای 2θ ، 30.36° ، 35.25° ، 50.46° ، 60.21° ، 62.96° ، 74.31° ، 82.08° ، 84.85° درجه به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۲۱۳)، (۲۲۲) به خوبی قابل تشخیص است. در الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس این دو نمونه تمامی پیک‌ها



شکل ۲- آزمون پراش سنجی پرتوی ایکس نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی (C1) با نرم‌افزار MAUD برای تعیین اندازه بلورک‌ها

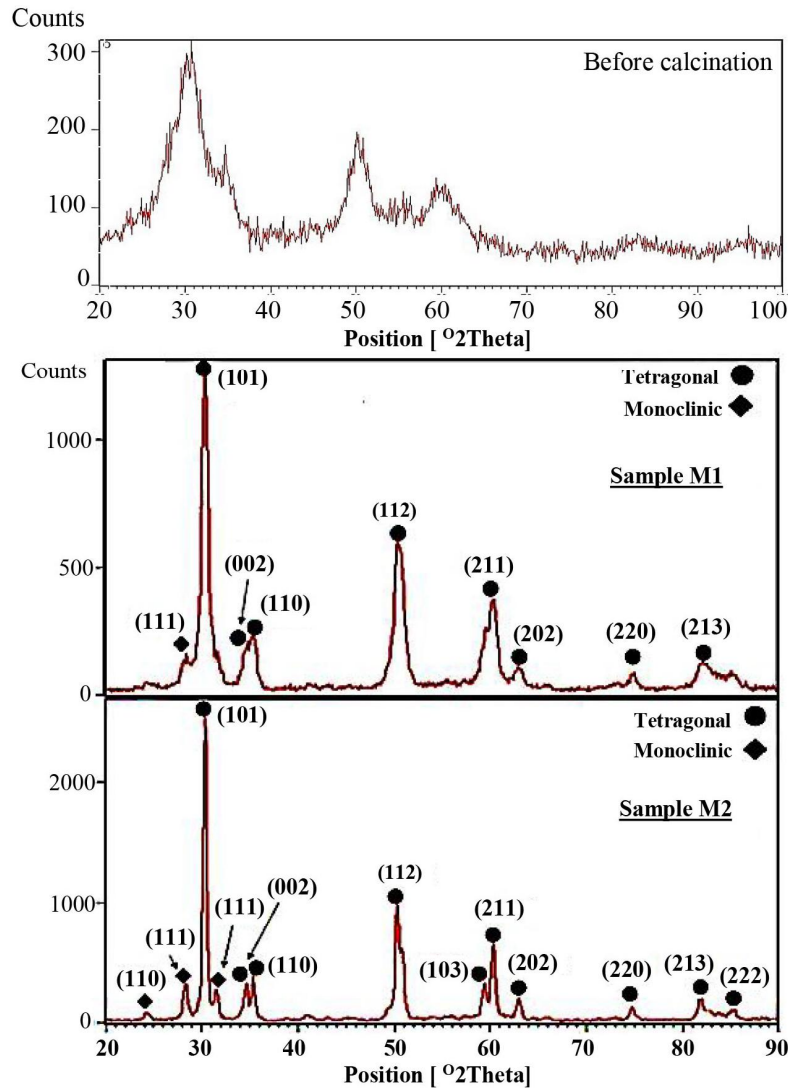
جدول ۵- اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش هم‌رسوبی

نام نمونه	اندازه بلورک (نانومتر)
C1	34 ± 2
C2	24 ± 3

شکل (۳) الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سنتز شده به روش نمک مذاب قبل و پس از تکلیس شدن را نشان می‌دهد. نمونه قبل از تکلیس دارای ساختار آمورف به همراه بلورک‌های بسیار ریز زیرکونیا است. الگوی پراش پرتوی ایکس این ماده آمورف تحت دماهای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت نیز در شکل (۳) آورده شده است. مطابق الگوهای پراش، هیچ یک از نمونه‌ها تک‌فاز نبوده و هر دو دارای ساختار بلوری زیرکونیای مونوکلینیک (بادلیت) و تراگونال هستند. این الگوها مطابق با کارت‌های استاندارد (ICSD) (01-082-1243) مربوط به فاز زیرکونیای پایدار شده با ایتریای تراگونال با پارامتر شبکه $a=b=3/6309$ و $c=5/1532$ نانومتر و $\gamma=\beta=\alpha=90^\circ$ و کارت استاندارد (00-007-0343) مربوط به فاز زیرکونیای مونوکلینیک (بادلیت) با پارامتر شبکه $a=5/143$ نانومتر، $b=5/204$ نانومتر، $c=5/311$ نانومتر، $\gamma=90^\circ$ و $\alpha=\beta=80/75^\circ$ درجه هستند. به نظر می‌رسد، با وجود محاسبات استوکیومتری در این واکنش‌ها، میزان کافی ایتریا در ساختار زیرکونیا برای رسیدن به ساختار زیرکونیای تراگونال داپ نشده است. علت حالت دوتایی پیک‌ها در زاویه $2\theta = 35^\circ$ و 60° در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۶۰۰ درجه با وجود مکان یکسان پیک‌ها، به علت پهن شدن پیک در دمای پایین‌تر به دلیل اندازه بلورک‌های کوچک‌تر است.

با توجه به درصد یکسان استفاده از پیش‌ماده حاوی ایتریم و شرایط یکسان کلسیاسیون، تشکیل فاز بلورین کاملاً مشابه قابل توجیه است. به عبارت دیگر تغییر نوع پیش‌ماده زیرکونیم تأثیری بر ساختار بلوری نانوذرات YSZ نداشته است. به منظور تعیین اندازه بلورک، طبق شکل (۲) الگوی پراش پرتوی ایکس آزمایشگاهی به همراه الگوی شبیه‌سازی شده بر اساس فایل cif در نرم‌افزار MAUD اجرا شد. پارامترهای خروجی این نرم‌افزار شامل $R_{wp}=20/664$ ، فاکتور پروفیل $R_p=15/7633$ و فاکتور $\chi^2=1/3109$ یا فاکتور خوبی تطابق بین محاسبات نرم‌افزار و مشاهده شده (GF) و اندازه بلورک (جدول ۵) هستند. نرخ افزایش اندازه بلورک‌ها با دما برای زیرکونیای خالص بیشتر از زیرکونیای پایدار شده با ایتریا است، چنانچه ایتریا بتواند در مرز بلورک‌ها جدایش یابد آنگاه شاید بتوان با کاهش حرکت مرز به اندازه و نرخ رشد کمتر بینجامد؛ پس اضافه کردن ایتریا به ساختار موجب جلوگیری از رشد بلورک‌ها می‌شود [۱۰].

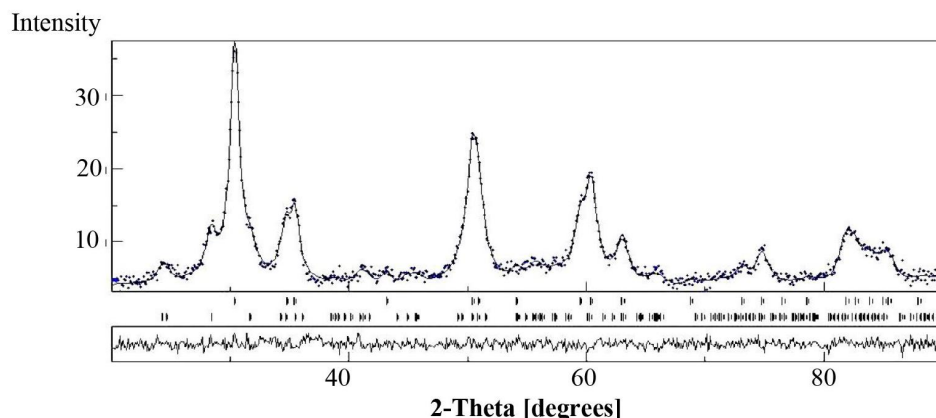
مطابق جدول (۵) متوسط اندازه بلورک‌ها در سنتز نانوذرات اکسید زیرکونیم با استفاده از پیش‌ماده $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ در این پژوهش ۳۴ نانومتر و برای پیش‌ماده استات زیرکونیم ۲۴ نانومتر به دست آمد.



شکل ۳- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش نمک مذاب، قبل و بعد از تکلیس کردن

مشاهده شده (GF) و تجزیه کمی (جدول ۶) هستند. نتایج تجزیه کمی فازی نشان می‌دهد با افزایش دمای تکلیس از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، درصد فاز زیرکونیای مونوکلینیک افزایش می‌یابد. در اینجا نمونه‌های تهیه شده با مخلوط نمک‌های مذاب پتاسیم نیترات و سدیم نیترات، تنها از لحاظ دمای کلسیناسیون با هم تفاوت دارند. سایر پارامترهای مؤثر در سنتز با روش نمک مذاب در این دو نمونه کاملاً مشابه است. در محدوده دمایی بررسی شده برای کلسیناسیون این نمونه‌ها، با افزایش دما از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، درصد فاز مونوکلینیک افزایش و از ۱۶ به ۲۴ درصد رسیده است.

البته شدت کمتر پیک‌ها در دمای کمتر نشان‌دهنده میزان بلورینگی کمتر است. در شکل (۴) الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سنتز شده به روش نمک مذاب و تکلیس شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط نرم‌افزار MAUD برای تعیین تجزیه فازی آورده شده است. به منظور تجزیه کمی، طبق تصویر الگوی پراش پرتوی ایکس آزمایشگاهی به همراه الگوی شبیه‌سازی شده بر اساس فایل cif در نرم‌افزار MAUD اجرا شد. پارامترهای خروجی این نرم‌افزار شامل $R_{wp} = 9/502$ ، فاکتور پروفیل $R_p = 11/308$ و فاکتور $\chi^2 = 1/064$ یا فاکتور خوبی تطابق بین محاسبات نرم‌افزار و



شکل ۴- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه M1 توسط نرم افزار MAUD به منظور تجزیه کمی فازی

جدول ۶- تجزیه کمی فازی نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به روش نمک مذاب

نام نمونه	ZrO ₂ (Tetragonal) درصد حجمی فاز	ZrO ₂ (Monoclinic) درصد حجمی فاز
M1	٪۸۴	٪۱۶
M2	٪۷۶	٪۲۴

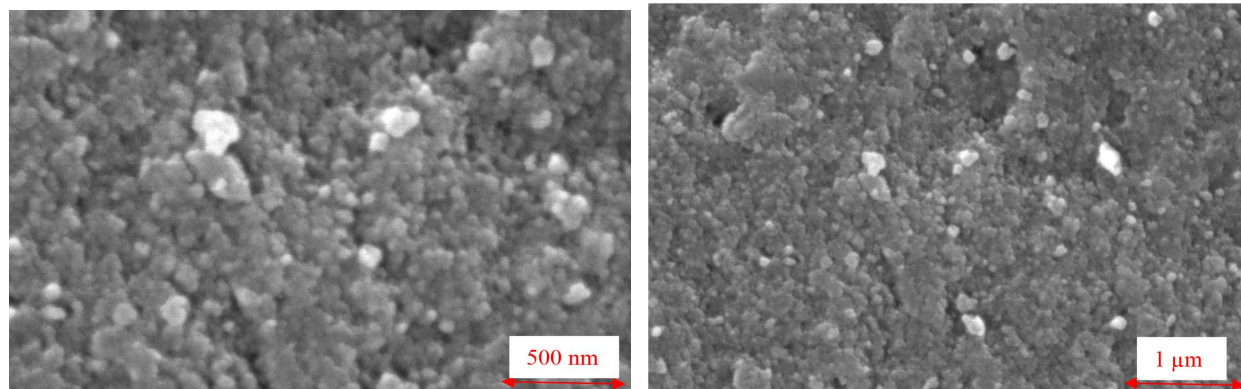
سطحی یکسانی باشند. وقتی اندازه دانه با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش می‌یابد، اندازه دانه اکسید زیرکونیم فراتر از حد بحرانی خواهد شد. از این رو اختلاف بین انرژی سطح فازهای تتراگونال و مونوکلینیک اکسید زیرکونیم کاهش یافته و در نتیجه فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک تبدیل می‌شود [۱۸ و ۱۹].

۳-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از

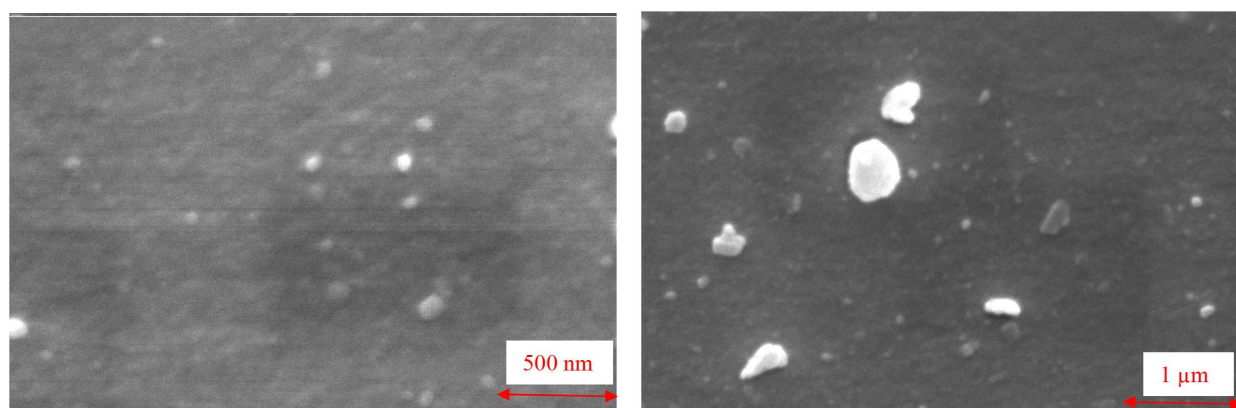
پودرهای YSZ

در شکل‌های (۵) و (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی در دو بزرگنمایی متفاوت به ترتیب مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی C1 و C2 آورده شده است. در نمونه C1، نانوذرات کروی YSZ در کنار یکدیگر و به صورت مجزا تشکیل شده‌اند و ۸۵ درصد اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۵۵ نانومتر است که این موضوع توزیع اندازه ذرات با دامنه محدود را نشان می‌دهد. در نمونه C2 بیش از ۸۰ درصد ذرات در حدود ۶۰-۳۵ نانومتر هستند و یکسری از نانوذرات آگلومره شده و در محدوده ۳۰۰-۲۰۰ نانومتر قرار دارند.

مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ساختار زیرکونیا، درصد ایتریا و دمای کلسیناسیون است و با افزایش درصد ایتریا، استحاله تتراگونال به مونوکلینیک در دماهای بالاتری اتفاق می‌افتد و با کاهش درصد ایتریا، این استحاله در دماهای پایین رخ خواهد داد. بنابراین، علت تشکیل فاز زیرکونیای مونوکلینیک در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و افزایش درصد این فاز با افزایش دما، ناکافی بودن درصد ایتریای داپ شده در ساختار در حضور نمک مذاب نیترات سدیم و نیترات پتاسیم است. افزایش مدت زمان کلسیناسیون منجر به بزرگ‌تر شدن اندازه بلورک‌ها و در نهایت افزایش درصد فاز مونوکلینیک می‌شود. این پدیده با اندازه دانه بحرانی اکسید زیرکونیم و انرژی سطح آن مرتبط است. به این صورت که نانوذرات اکسید زیرکونیم در دماهای کلسیناسیون پایین، اندازه دانه به نسبت کوچک‌تری داشته و پایین‌تر از حد بحرانی است. از این رو، فاز تتراگونال در دمای اتاق غالب است. چرا که در مقایسه با فاز مونوکلینیک اکسید زیرکونیم، دارای انرژی سطحی پایین‌تری است [۱۸]. مقدار بحرانی اندازه دانه زمانی مطرح است که فاز تتراگونال و مونوکلینیک دارای انرژی



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه C1 با بزرگنمایی ۸۰ هزار و ۱۵۰ هزار برابر



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه C2 با بزرگنمایی ۸۰ هزار و ۱۵۰ هزار برابر

تراکم شده و منجر به تشکیل ذرات آگلومره بزرگتر از صد نانومتر نیز شده است [۲ و ۱۰].

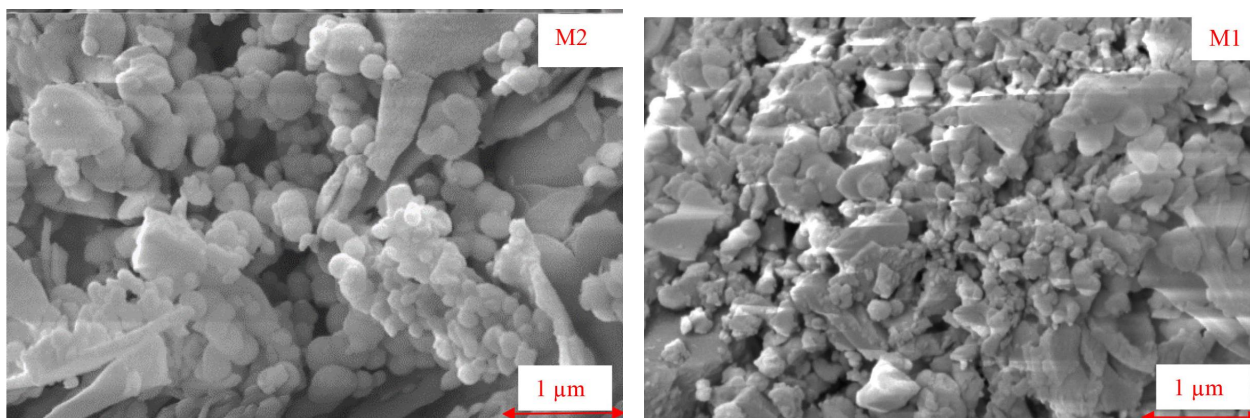
در شکل (۷) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های زیرکونیایی سنتز شده به روش نمک مذاب M1 و M2، آورده شده است. در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از این نمونه‌ها مشاهده می‌شود که اندازه ذرات بزرگتر از ۲۰۰ نانومتر است و در دمای ۶۰۰ درجه میزان بلورینگی ذرات کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. افزایش درصد بلورینگی نانوذرات YSZ با افزایش دمای تکلیس، قابل مشاهده است.

۳-۳- نتایج آزمون توزین حرارتی / گرماسنجی تفاضلی

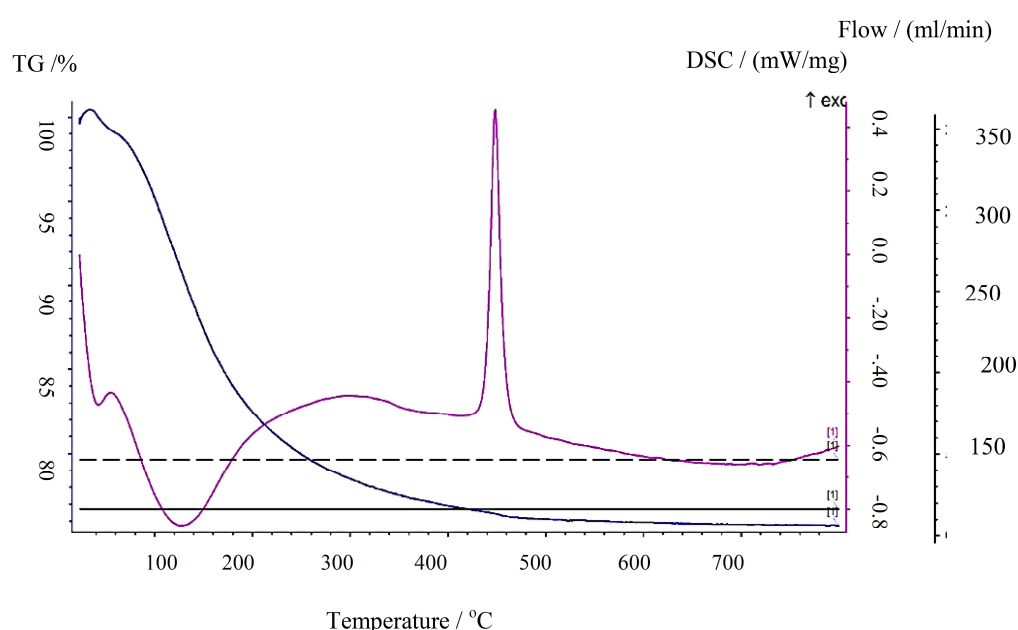
نتایج آزمون توزین حرارتی / گرماسنجی تفاضلی برای نمونه C1 در شکل (۸) نشان داده شده است. دمای نمونه از حدود

در روش‌های شیمیایی به علت ساخت ذرات ریز، آگلومره شدن ذرات برای کاهش انرژی سطحی قابل توجیه است. از جمله علت‌های تفاوت در خواص و ریخت و اندازه بلورک‌ها و اندازه ذرات در پژوهش‌های مختلف ناشی از تفاوت‌ها در نوع فرایند، روش سنتز، نوع پیش‌ماده‌ها، شرایط خشک کردن و کلسیناسیون است. با توجه به اینکه در این دو نمونه غلظت پیش‌ماده‌ها و pH محلول و دما و شرایط خشک کردن و کلسیناسیون یکسان است و تنها تفاوت در نوع پیش‌ماده زیرکونیا است، پس می‌توان یکی از دلیل‌های تفاوت در ریخت و توزیع اندازه ذرات را همین مورد دانست.

دلیل این مشاهده می‌تواند مربوط به این موضوع باشد که استات زیرکونیم یک آلکوکسید فلزی است و در شرایط مورد استفاده در این پژوهش، بخشی از پیش‌ماده دچار آبکافت /



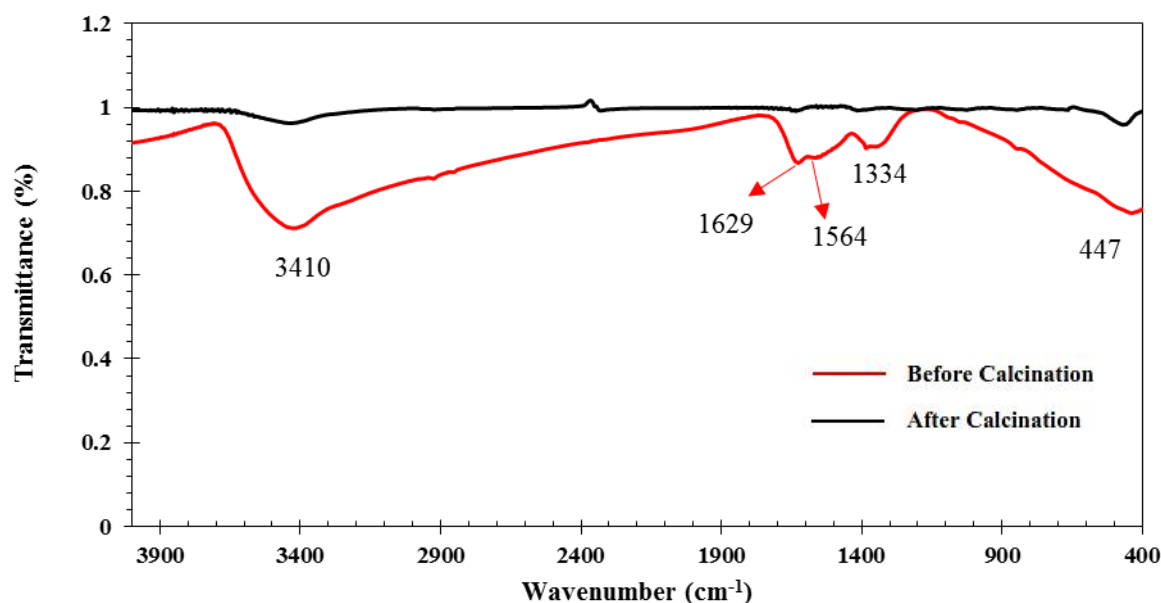
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های M1 و M2



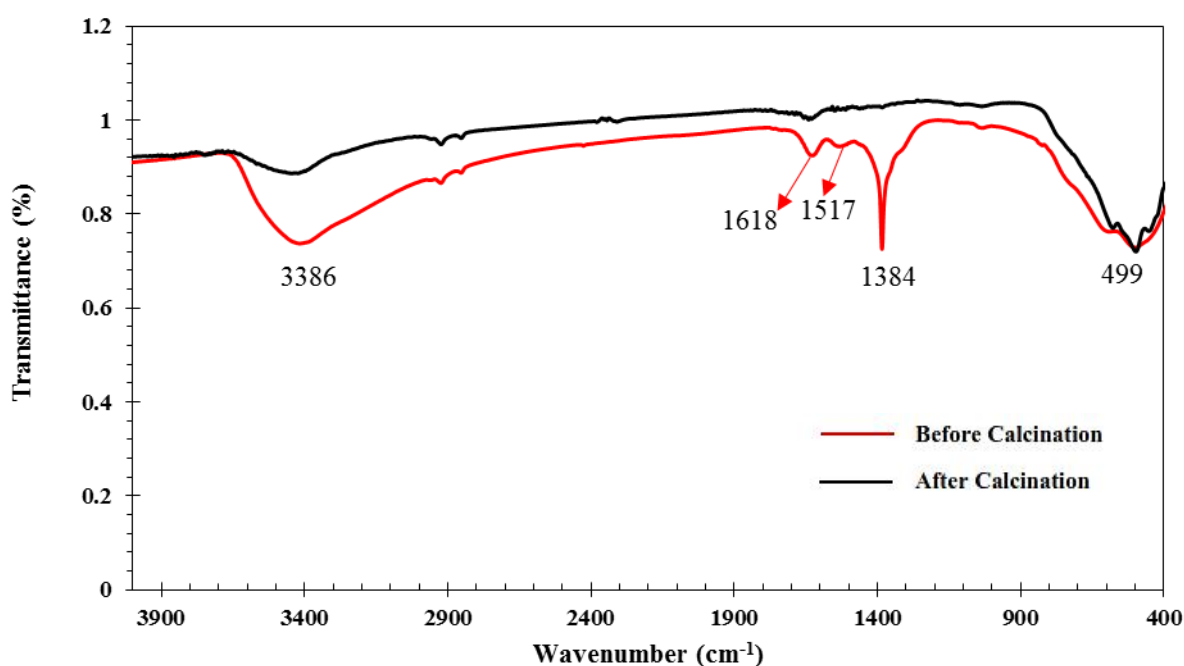
شکل ۸- نتایج آزمون توزین حرارتی و گرماسنجی افتراقی مربوط به نمونه CI

آمورف به نانوذرات بلوری YSZ است [۲۲ و ۲۳]. در نتایج آزمون گرما وزن‌سنجی این نمونه مشاهده می‌شود که کاهش وزن کلی نمونه برابر با ۲۴/۰۱ درصد بوده و از این بین کاهش وزن مربوط به مرحله بلورینه شدن کمتر از یک درصد بوده است. با توجه به این مطالب می‌توان نتیجه گرفت که فرایند بلورینه شدن در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و بنابراین این دما کمینه دمای مورد نیاز برای کلسیناسیون نمونه برای دستیابی به ساختار مکعبی فلئوریتی است [۲۱].

دمای اتاق تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه افزایش یافته است. در نمونه، دو مرحله کاهش وزن در ترموگرام قابل مشاهده است که با تطبیق آن بر منحنی‌های گرماسنجی تفاضلی یکی از آنها گرماگیر و دیگری گرماده بوده است. کاهش وزن شدید و گرماگیر رخ داده در دمای حدود ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه CI می‌تواند به تبخیر آب سطحی نمونه مربوط باشد [۲۰ و ۲۱]. مرحله دوم کاهش وزن که برای نمونه CI در دمای ۴۴۸ درجه سانتی‌گراد رخ داده است مربوط به واکنش گرماده بلورینه شدن زیرکونیای



شکل ۹ - طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه C1



شکل ۱۰ - طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه M2

ساعت مشاهده می‌شود. در شکل (۹) و در حالت قبل از تکلیس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت نوار پهن قابل مشاهده در عدد موج ۳۴۱۰ بر سانتی‌متر و همچنین پیک قابل مشاهده در ۱۵۶۴ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای O-H است [۲۵]. همچنین،

۳-۴- نتایج طیف‌بینی مادون قرمز با تبدیل فوریه پودرهای YSZ در شکل (۹) طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه C1 و در شکل (۱۰) طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه M2 قبل و بعد از تکلیس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو

رطوبت جذب سطحی شده در ۳۴۲۵ بر سانتی‌متر باقی‌مانده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱. نتایج پراش سنج پرتوی ایکس نشان داد نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به‌روشنی هم‌رسوبی دارای ساختار تک‌فاز تتراگونال استحاله‌ناپذیر هستند و اندازه بلورک‌ها کمتر از ۳۴ نانومتر است.

۲. نمونه پودر زیرکونیایی سنتز شده به‌روشنی نمک مذاب حاوی فاز زیرکونیا با شبکه بلوری مونوکلینیک و زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با شبکه بلوری تتراگونال است. با افزایش دمای تکلیس از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، درصد حجمی فاز مونوکلینیک از ۱۶ به ۲۴ درصد افزایش می‌یابد.

۳. متوسط اندازه ذرات در نمونه‌های 7YSZ سنتز شده به‌روشنی هم‌رسوبی با پیش‌ماده اکسی‌کلرید زیرکونیم حدود ۵۰ نانومتر است و این مقدار برای نمونه‌های سنتز شده به‌روشنی نمک مذاب فراتر از ۲۰۰ نانومتر است. همچنین، نمونه سنتز شده با پیش‌ماده استات زیرکونیم دارای توزیع دوگانه از نانوذرات با متوسط قطر ۵۰ نانومتر و نانوذرات آگلومره شده با اندازه ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر بود.

۴. آزمون توزین حرارتی / گرماسنجی تفاضلی روی این نمونه 7YSZ سنتز شده به‌روشنی هم‌رسوبی نشان داد که حداقل دمای مورد نیاز برای آغاز کلسیناسیون نانوپودر، ۴۴۸ درجه سانتی‌گراد است.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر برای انجام این پژوهش تقدیر و تشکر دارند. همچنین، نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ تضاد منافی برای این مقاله با هیچ شخص یا سازمانی وجود ندارد.

در این طیف، دو پیک قابل مشاهده در ۱۶۲۹ و ۱۳۳۴ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای NO_2 - و ارتعاش کششی متقارن پیوندهای O-Cl-O موجود در ترکیبات مواد اولیه باقی‌مانده در ساختار سیستم است [۲۵ و ۲۶]. پیک پهن قابل مشاهده در عدد موج ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش کششی ترکیبات حاوی زیرکونیم مانند Zr-O، Zr=O و Zr-O-Zr موجود در ترکیبات اولیه [۱۹] و همچنین ترکیبات حاوی ایتریم مانند Y-O است [۲۷ و ۲۸]. طبق طیف نشان داده شده در شکل (۱۰)، پس از دو ساعت کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ترکیبات باقی‌مانده از پیش-ماده‌ها کاملاً تجزیه شده و فقط پیوند Zr-O در عدد موج ۴۶۰ بر سانتی‌متر و همچنین مقدار اندکی رطوبت جذب سطحی شده در ۳۴۴۸ بر سانتی‌متر باقی‌مانده است.

در شکل (۱۰) و در حالت قبل از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت دوباره نوار پهن قابل مشاهده در عدد موج ۳۳۸۶ بر سانتی‌متر و همچنین نوار قابل مشاهده در ۱۵۱۷ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای O-H است [۲۴]. به علاوه در این طیف، دو نوار قابل مشاهده در ۱۶۱۸ و ۱۳۸۴ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای NO_3 - و ارتعاش کششی متقارن پیوندهای O-Cl-O موجود در ترکیبات مواد اولیه باقی‌مانده در ساختار سیستم است [۲۵ و ۲۶]. همچنین تشدید نوار واقع شده در ۱۳۸۴ بر سانتی‌متر می‌تواند به دلیل قرار گرفتن نوار ارتعاش کششی نمک‌های نیتراته در این عدد موج باشد [۲۶]. نوار پهن قابل مشاهده در عدد موج ۴۰۰ تا ۹۰۰ بر سانتی‌متر نیز دوباره مربوط به ارتعاش کششی ترکیبات حاوی زیرکونیم [۲۶] و ایتریم است [۲۷ و ۲۸]. مشاهده می‌شود که پس از دو ساعت کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ترکیبات باقی‌مانده از پیش‌ماده‌ها دوباره کاملاً تجزیه شده و فقط پیوند Zr-O تتراگونال و مونوکلینیک به ترتیب در عدد موج‌های ۴۹۹ و ۵۸۰ بر سانتی‌متر و همچنین مقدار اندکی

واژه‌نامه

1. polymorphic
2. yttria stabilized zirconia
3. co-precipitation
4. molten salt
5. precipitating agent
6. X-ray diffraction (XRD)
7. field emission electron scanning microscop (FESEM)
8. Fourier transform Infrared spectroscopy
9. differential scanning calorimetry

مراجع

1. Jones, R. L., *Thermal Barrier Coatings. In Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Springer, Dordrecht, pp. 194-235, 1996.
2. Claussen, N., Ruhle, M., and Heuer, A. H., *Science and Technology of Zirconia II*. No. CONF-8306277-. American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1983.
3. Brady, G. S., Clauser, H. R., and Vaccari, J. A., *Materials, Their Properties and Uses, Materials Handbook*, 5th edition, McGraw-Hill, 2000.
4. Bose, S., *High Temperature Coatings*, Elsevier Science & Technology Books, Connecticut, USA, 2007.
5. Reed, R. C., *The Superalloys, Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
6. Ilavsky, J., and Stalick, J. K., "Phase Composition and its Changes During Annealing of Plasma-Sprayed YSZ", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 127, pp. 120-129, 2000.
7. Scardia, P., Galvanetto, E., Tomasi, A., and Bertaminic, L., "Thermal Stability of Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmosphere-and Temperature-Controlled Spraying", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 68, pp. 106-112, 1996.
8. Tahir, M. N., Gorgishvili, L., Li, J., Georelik, T., Kolb, U., Nasdala, L., and Teremel, W., "Facile Synthesis and Characterization of Monocrystalline cubic ZrO₂ Nanoparticles", *Solid State Sciences*, Vol. 9, p. 1105, 2007.
9. Liang, J., Deng, Z. H., Jiang, X., Li, F., and Li, Y., "Photoluminescence of Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation", *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, p. 3602, 2002.
10. Viazzi, C., Bonino, J., Ansart, F., and Barnabe, A., "Structural Study of Metastable Tetragonal YSZ Powders Produced via a Sol-Gel Route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 452, pp. 377-383, 2008.
11. Salavati-Niasari, M., Dadkhah, M., and Davar, F., "Pure Cubic ZrO₂ Nanoparticles by Thermolysis of a New Precursor", *Polyhedron*, Vol. 28, pp. 3005-3009, 2009.
12. Zinatloo-Ajabshir, S., and Salavati-Niasar, M., "Preparation of Nanocrystalline Cubic ZrO₂ with Different Shapes via a Simple Precipitation Approach", *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, pp. 3918-3928, 2015.
13. Zinatloo-Ajabshir, S., and Salavati-Niasar, "Synthesis of Pure Nanocrystalline ZrO₂ via a Simple Sonochemical-assisted Route", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 3313-3319, 2014.
14. Zhou, Y., and Yuan, W., "Effect of Y₂O₃ Addition on the Phase Composition and Crystal Growth behavior of YSZ Nanocrystals Prepared via Coprecipitation Process", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 10702-10709, 2015.
15. Roy, J. C., and Pati, R. K., "Chemical Synthesis of Nanocrystalline Zirconia by a Novel Polymer Matrix-Based Precursor Solution Method using Triethanolamine", *Material Letters*, Vol. 48, pp. 74-80, 2002.
16. Descmond, M., Brodhag, C., Thevenot, F., "Characteristics and Sintering Behaviour of 3 Mol % Y₂O₃-ZrO₂ Powders Synthesized by Reaction in Molten Salts", *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 2283-2288, 1993.
17. White, W. B., *Basic Science of Advanced Ceramics*, Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties Edited by: Somiya, S., Elsevier Academic Press, pp. 377-383, 2003.
18. Osendi, M., and Serna, S., "Metastability of Tetragonal Zirconia Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, pp. 135-139, 1985.
19. Garvie, R. C., "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, pp. 218-224, 1978.
20. Li, Y., Han, Q., Yao, Y., Li, M., Dong, P., Han, L., Zeng, X., Liu, J., Zhang, Y., and Xiao, J., "Comparative Study of Yttria-Stabilized Zirconia Synthesis by Co-Precipitation and Solvothermal Methods", *Journal of Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 71, pp. 3806-3813, 2019.
21. Patil, D. S., Prabhakaran, K., Dayal, R., Durga, C., Gokhala, N. M., Samui, A. B., and Sharma, S. C., "Eight Mole Percent Yttria Stabilized Zirconia Powders by Organic Precursor Route", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1195-1199, 2008.
22. Zarkov, A., Stanulis, A., Sakaliuniene, J., Butkute, S., Abakeviciene, B., Salkus, T., Tautkus, S. F.,

- Orliukas, A., Tamulevicius, S., and Kareiva, A., "On the Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia: a Comparative Study", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 76, pp. 309-319, 2015.
23. Elshazly, E. S., and Abdelal, O. A. A., "Nickel Stabilized Zirconia for SOFCs: Synthesis and Characterization", *International Journal of Metallurgical Engineering*, pp. 130-134, 2013.
24. Javidparvar, A. A., Ramezanzadeh, B., and Ghasemi, E., "The Effect of Surface Morphology and Treatment of Fe₃O₄ Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Epoxy Coating", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 61, pp. 356-366, 2016.
25. Thompson, M. C., and Weber, J. M., "Infrared Spectroscopic Studies on the Cluster Size Dependence of Charge Carrier Structure in Nitrous Oxide Cluster Anions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 144, 2016.
26. Sweetly, A., and Chithambarathanu, T., "Characterization of Mixed Crystals of Sodium Chlorate and Sodium Bromate and the Doped Nickel Sulphate Crystals", *International Journal of Research in Engineering and Technology*. Vol. 3, pp. 189-198, 2014.
27. Cui, Y., Chen, Z., and Liu, X., "Preparation of UV-Curing Polymer-ZrO₂ Hybrid Nanocomposites Via Auto-Hydrolysis Sol-Gel Process using Zirconium Oxochloride Octahydrate Coordinated with Organic Amine", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 100, pp. 178-187, 2016.
28. Bensaha, R., and Bensouyad, H., "Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO₂)-Doped Titanium Oxide (TiO₂) Thin Films Obtained Via Sol-Gel Process", *IntechOpen*, pp. 207-234, 201.

COMPARISON OF MICROSTRUCTURE AND PHASE EVOLUTION OF YSZ NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY CO-PRECIPIATION AND MOLTEN SALT METHODS

H. R. Karimi, H. Mansouri, M. R. Loghman Estarki*, M. Tavoosi and H. Jamali

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

(Received: 17 August 2020; Accepted: 24 May 2021)

ABSTRACT

This study aimed to compare the phase changes and morphology of yttria-stabilized zirconium oxide powders (YSZ) synthesized by co-precipitation and molten salt methods. Ammonia precipitating agent was used for the synthesis of YSZ powder by co-precipitation method and a mixture of sodium carbonate and potassium carbonate salts was used as a molten salt in the molten salt method. Samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. The results showed that only the sample prepared with zirconium oxychloride and yttrium nitrate by co-precipitation method had a single phase of yttria-stabilized zirconium oxide with tetragonal crystal lattice and particle size distribution in the range of 30 to 55 nm. The powder synthesized by the molten salt method contained a mixture of zirconia with monoclinic crystal lattice and yttria stabilized zirconia with tetragonal crystal lattice and particle size of 200 nm.

Keywords: Yttria stabilized zirconia, Co-precipitation, Molten salt.

1. INTRODUCTION

Zirconium dioxide (zirconia, ZrO_2) with a melting point of $2700^\circ C$ and unparalleled chemical resistance is of great importance in the ceramic industry. The use of zirconia mainly depends on its crystal structure, shape, grain size, and thermal stability [1].

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) has lower thermal conductivity and a relatively high coefficient of thermal expansion compared to many other ceramics. Also, YSZ has a good abrasion resistance, which is very important due to the presence of high-velocity abrasive particles in the flue gases used in ground and air turbine engines [1,2].

So far, various chemical methods for the preparation of zirconium dioxides are provided, such as hydrothermal, microwave, sol-gel, thermal decomposition, precipitation, sonochemical, hemolysis, and molten salt. The advantage of the co-precipitation method is that it is cheap and time-consuming. Also, large quantities of nanoparticles

can be fabricated in low reaction volumes. The molten salt method is also one of the simplest methods of synthesis of pure powder and stoichiometry of multicomponent oxides. In this method, molten salts are used as solvents or reactants, or sometimes both [3-10].

This study was conducted to investigate the effect of using two types of zirconia precursors (hydrated zirconium acetate and hydrated zirconium oxychloride) in the co-precipitation method on the microstructure and shape of the powder and to compare the results with the molten salt method.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Synthesis of YSZ nanoparticles

YSZ nanoparticles were fabricated by both precipitation and molten salt methods.

A. Co-precipitation method: First, stoichiometric amounts of zirconia precursor ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ or $ZrC_8H_{12}O_8 \cdot 6H_2O$) along with 7 wt.% of yttria precursor ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) were dissolved in distilled water. Then, ammonia was added dropwise up to $pH = 10$ (as the solution was

*: mrlestarki@mut-es.ac.ir

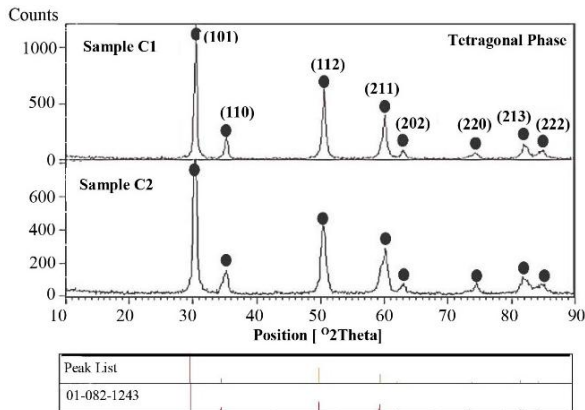


Figure 1. XRD of C1 and C2 samples synthesized by Co-precipitation method

stirring). White deposits gradually formed with the addition of ammonia. The precipitates were stirred for 30 minutes with a magnetic stirrer (manufactured by Haidolf Co., Germany) and then deionized several times with water and centrifuged. The washed precipitates were placed in an oven at 80°C for 24 hours to dry and finally placed in a furnace (manufactured by Nabertherm, Germany) at 800°C for 2 hours for the calcination process.

B. Molten salt method: In this method, the amount of 2.43 g of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and 0.237 g of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ were used and the mixture of molten salts were adjusted at 43 g KNO_3 and 50 g $NaNO_3$. The precursors and salts were mixed. Then, they were placed in a furnace at 300°C for 30 minutes to melt the salts and react. After removing the precursors from the furnace and cooling, the salts were centrifuged with deionized water and dried in an oven. Finally, the powder was subjected to two separate calcination operations at 600°C and 800°C for 2 hours.

2.2. Characterization equipment

XRD (AW-DX300) and FESEM (FEG Quanta 250 model) were employed to characterize the samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the diffraction patterns of the samples synthesized by the co-precipitation method. Examination of diffraction patterns shows that they correspond to the card number of ICSD 01-082-1243, i.e. all peaks represent the tetragonal phase of yttria-stabilized zirconia

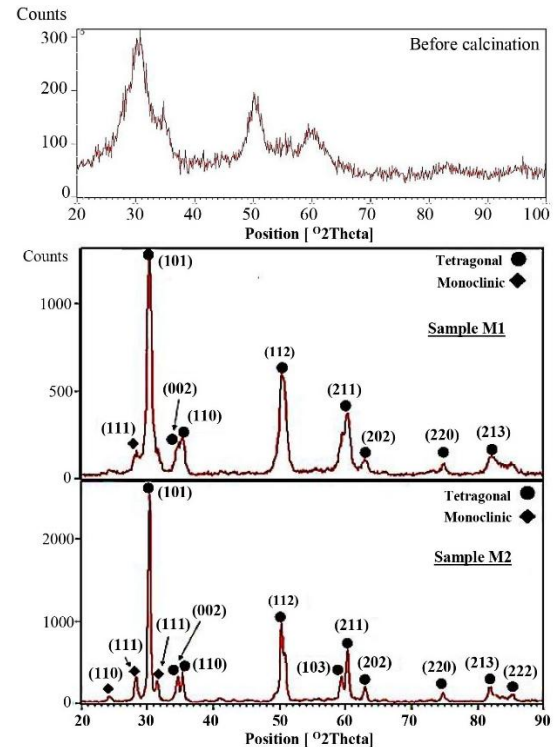


Figure 2. XRD of M1 and M2 samples synthesized by molten salt method

without any yttrium peaks. Figure 2 shows the XRD pattern of the sample synthesized by the molten salt method before and after calcination. The sample before calcination has an amorphous structure with very small zirconia diffractions. The XRD patterns of this amorphous material at temperatures of 600 and 800°C for 2 hours are also shown in Figure 2. According to diffraction patterns, none of the samples is single-phase and both have monoclinic (badlite) and tetragonal zirconia crystal structures.

In Figure 3, SEM images in two different magnifications are given for samples synthesized by C1 and C2 co-precipitation methods, respectively. In sample C1 (synthesized with zirconium oxychloride precursor), the YSZ spherical nanoparticles are formed, and 85% of the particle size is in the range of 30 to 55 nm. In the C2 sample (synthesized with zirconium acetate), more than 80% of the particles are around 35-60 nm and some of the nanoparticles are agglomerated and are in the range of 200-300 nm.

Figure 4 shows SEM images of zirconia samples synthesized by the M1 and M2 molten salt method. According to the images, the range of particle size is greater than 200 nm.

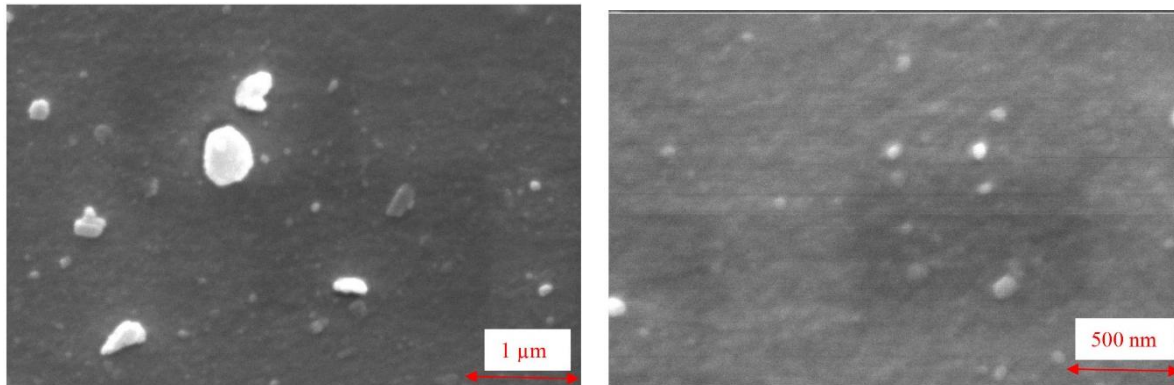


Figure 3. SEM images of C1 and C2 samples synthesized by the Co-precipitation method

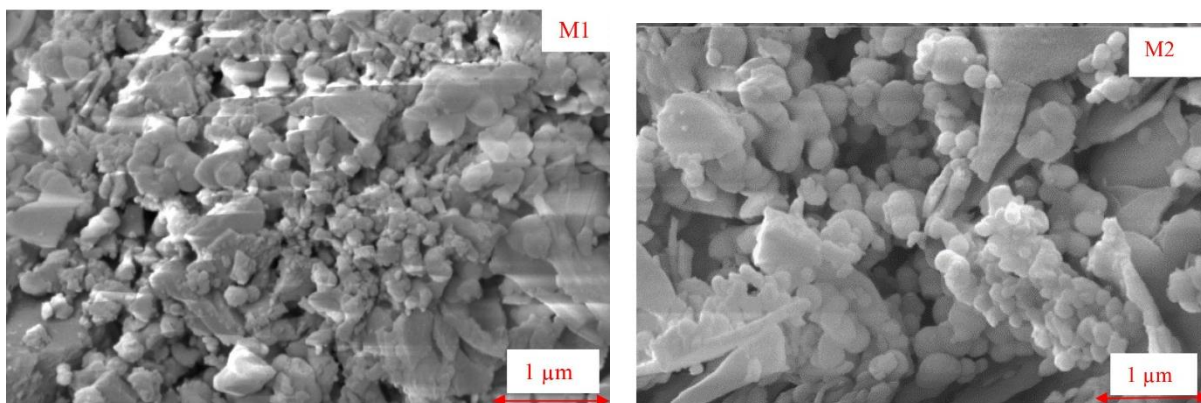


Figure 4. SEM images of M1 and M2 samples synthesized by molten salt method

4. CONCLUSION

1. The results of the X-ray diffraction patterns showed that the 7YSZ samples synthesized by the co-precipitation method had a tetragonal single-phase structure and the size of the crystals was less than 34 nm.
2. The samples synthesized by the molten salt method contained zirconia phase with monoclinic crystal lattice and yttria stabilized zirconia with the tetragonal crystal lattice. The volume percentage of the monoclinic phase increased from 16% to 24% by increasing the calcination temperature from 600 to 800°C.
3. The average particle size of 7YSZ samples synthesized by co-precipitation method in the presence of zirconium oxychloride precursor was found around 50 nm which was more than the value of 200 nm found for samples synthesized by molten salt method. Also, the samples synthesized with zirconium acetate precursor had a dual distribution of nanoparticles with an average diameter of 50 nm and agglomerated nanoparticles with a size of 200-300 nm.

ACKNOWLEDGEMENT

We Acknowledge Malek Ashtar University of technology for financial help.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest for this paper.

REFERENCES

1. Claussen, N., Ruhle, M., and Heuer, A. H., "Science and Technology of Zirconia IP" No. CONF-8306277-. American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1983..
2. Viazzi, C., Bonino, J., Ansart, F., and Barnabe, A., "Structural Study of Metastable Tetragonal YSZ Powders Produced via a Sol-Gel Route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 452, pp. 377-383, 2008.
3. Salavati-Niasari, M., Dadkhah, M., and Davar, F., "Pure Cubic ZrO₂ Nanoparticles by Thermolysis of a New Precursor", *Polyhedron*, Vol. 28, pp. 3005-3009, 2009.
4. Zinatloo-Ajabshir, S., and Salavati-Niasar, M., "Preparation of Nanocrystalline Cubic ZrO₂

- with Different Shapes via a Simple Precipitation Approach”, *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, pp. 3918-3928, 2015.
5. Zhou, Y., and Yuan, W., “Effect of Y_2O_3 Addition on the Phase Composition and Crystal Growth Behavior of YSZ Nanocrystals Prepared via Coprecipitation Process”, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 10702-10709, 2015.
 6. Roy, J. C., and Pati, R. K., “Chemical Synthesis of Nanocrystalline Zirconia by a Novel Polymer Matrix-Based Precursor Solution Method Using Triethanolamine”, *Material Letters*, Vol. 48, pp. 74-80, 2002.
 7. Descmond, M., Brodhag, C., and Thevenot, F., “Characteristics and Sintering Behaviour of 3 mol % Y_2O_3 - ZrO_2 Powders Synthesized by Reaction in Molten Salts”, *Journal of Materials Science*, Vol. 28, pp. 2283-2288, 1993.
 8. White, W. B., “Basic Science of Advanced Ceramics, *Handbook of Advanced Ceramics*”, edited by: Somiya, S., Elsevier Academic Press, pp. 377-383, 2003.
 9. Osendi, M., Serna, S., “Metastability of Tetragonal Zirconia Powders”, *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 135-139, 1985.
 10. Garvie, R. C., “Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, pp. 218-224, 1978.