فصل‌نامه علمی ـ پژوهشی
مواد پیشرفته در مهندسی

تأثیر افزودن سیلیکای آمورف بر استحاله مارتنزیتی زیرکونیا و بررسی مکانیزم‌های پایدارسازی ساختار تتراگونال زیرکونیا

موسی فرهادیان*، کیوان رئیسی و محمدعلی گلعذار
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۱۱– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۵/۱۱)

چکیده– هدف از این تحقیق بررسی تأثیر افزودن SiO_2 آمورف در تحولات فازی و ریزساختاری ZrO_2 است. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد، به‌دلیل تشابه ساختاری بین زمینه آمورف و ساختار تتراگونال ZrO_2، اولین فازی که از زمینه آمورف جوانه می‌زند فاز شبه‌پایدار تتراگونال است. این فاز در نمونه ZrO_2 خالص ناپایدار بوده و در دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به فاز پایدار مونوکلینیک تبدیل می‌شود. درحالی که با افزودن SiO_2 به ساختار ZrO_2، فاز شبه‌پایدار تتراگونال حتی تا دمای حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌ماند. محدوده دمایی پایداری ساختار تتراگونال شبه‌پایدار از حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در ذرات ZrO_2 خالص به حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 با محتوای ۱۰ درصد مولی SiO_2 افزایش پیدا کرد. با افزایش بیشتر محتوای SiO_2 به ۳۰ درصد مولی، محدوده پایداری دمایی ساختار تتراگونال شبه‌پایدار ثابت ماند ولی میانگین اندازه ذرات نسبت به ذرات خالص ZrO_2، حدود ۱/۶ برابر کاهش یافت. پایداری ساختار تتراگونال شبه‌پایدار ZrO_2 به‌دلیل اثر محدودکنندگی SiO_2 و ایجاد پیوندهای شیمیایی جدید Zr-O-Si در فصل مشترک ذرات است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، زیرکونیا، سیلیکای آمورف، پایدارساز، سل– ژل.

Effect of Amorphous Silica Addition on Martensitic Phase Transformation of Zirconia and Investigation of its Tetragonal Structure Stability Mechanisms

M. Farhadian*, K. Raeissi and M. A. Golozar

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

Abstract: *This work is focused on the effect of amorphous SiO_2 addition on the phase transformation and microstructural evolution of ZrO_2 particles. Considering the structural similarities between the amorphous ZrO_2 and its tetragonal structure, XRD results showed initial nucleation of metastable tetragonal ZrO_2 from its amorphous matrix upon heat treatment. This metastable phase is unstable in pure ZrO_2 sample and transforms to a stable monoclinic phase at around 600 °C. However, addition of amorphous SiO_2 to ZrO_2 structure causes metastable tetragonal phase to remain stable up to around 1100 °C. The temperature range for stability of metastable tetragonal ZrO_2 structure increased from about 150 °C in pure ZrO_2 particles to*

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mousa.farhadian@ma.iut.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

around 500 °C in ZrO_2-10 mol.% SiO_2 composite powders. A further increase in SiO_2 content up to 30 mol.% did not change the stabilization temperature range but the average particle size reduced around 1.6 times compared to pure ZrO_2 particles. Stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 explained by constrained effect of SiO_2 layer surrounding zirconia nuclei. The thickness of this SiO_2 layer enhanced by increasing SiO_2 content which limited the growth of ZrO_2 nuclei resulting in finer particle sizes.

Keywords: *Composite, Zirconia, Amorphous silica, Stabilizer, Sol-gel.*

۱- مقدمه

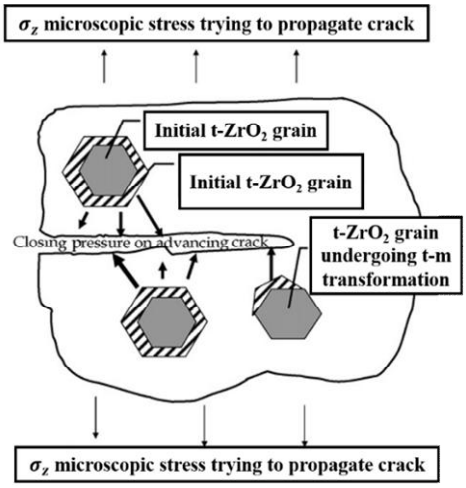
زیرکونیا (ZrO_2) در سال ۱۷۸۹ میلادی توسط شیمی‌دان آلمانی به نام مارتین هنریچ کلاپورف معرفی شد. مقدار آن در طبیعت به‌نسبت زیاد است و حدود ۰/۰۲ درصد از عناصر پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. پایداری ابعادی و شیمیایی عالی، تافنس، مدول یانگ و استحکام مکانیکی مشابه با آلیاژهای فولاد زنگ‌نزن، آن را به‌عنوان یک بیوسرامیک ایده‌آل برای کاربردهای پزشکی تبدیل کرده است. عمده‌ترین کاربرد زیرکونیا، استفاده از آن به‌عنوان جایگزین برای گردی سر استخوان ران است که در سال ۱۹۸۸ میلادی معرفی شد. همچنین پوشش‌های زیرکونیایی به‌منظور تقویت مقاومت به خوردگی و سایش کاشتنی‌های فلزی توسعه یافته است [۱]. دو محدودیت مهم زیرکونیا در کاربردهای بیولوژیکی «زیست‌خنثی بودن» و وقوع «پدیده پیرشدگی» است. هنگامی که زیرکونیا در بدن کاشته می‌شود بدون هیچ‌گونه پیوند بیولوژیکی یا شیمیایی با بافت‌های اطراف خود، فقط از نظر مورفولوژیکی تثبیت می‌شود. به‌همین دلیل از مواد زیست‌فعال (مانند زیست‌مواد شیشه‌ای و هیدروکسی آپاتیت) برای پوشش‌دهی سطح زیرکونیا و یا ساخت کامپوزیت به‌منظور دستیابی به خواص زیست‌فعالی پوشش همراه با استحکام و پایداری شیمیایی بالا استفاده می‌شود [۲].

تغییرات ساختار بلوری در زیرکونیای خالص با افزایش دما به‌صورت رابطه (۱) است. بر اساس منحنی فازی زیرکونیای خالص، اولین فازی که از ساختار آمورف جوانه‌زنی می‌کند، فاز شبه‌پایدار تتراگونال است. این فاز ناپایدار بوده و با افزایش بیشتر دما به فاز پایدار مونوکلینیک تبدیل می‌شود به‌طوری که در بالاتر از دمای ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد فاز خالص مونوکلینیک به‌دست می‌آید. با افزایش بیشتر دما، فاز مونوکلینیک در دمای ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد دوباره به فاز تتراگونال پایدار و سپس فاز تتراگونال در دمای ۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد به فاز مکعبی تبدیل می‌شود. فازهای مکعبی و تتراگونال زیرکونیای خالص در دماهای پایین پایدار نیستند و با کاهش دما به‌ترتیب تبدیل فازهای $c \rightarrow t$ و $t \rightarrow m$ اتفاق می‌افتد که جزء استحاله‌های غیرنفوذی است. با انجام استحاله $t \rightarrow m$ افزایش حجم حدود پنج درصد حجمی در ساختار ماده ایجاد می‌شود که با افزایش تافنس ماده از رشد ترک و گسترش آن به داخل ماده جلوگیری می‌کند (شکل ۱):

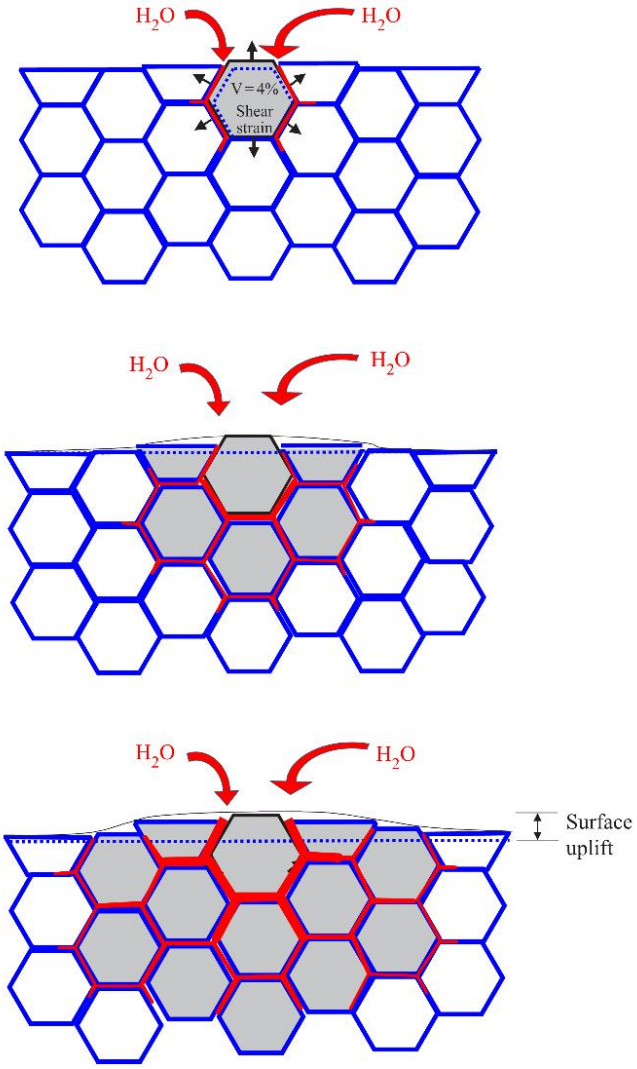
$$\text{Amorphous} \xrightarrow{۴۴۰^\circ C} \text{metastable tetragonal} \xrightarrow{۵۷۵^\circ C} \text{monoclinic} \xrightarrow{۱۱۷۰^\circ C} \text{tetragonal} \xrightarrow{۲۳۷۰^\circ C} \text{Cubic} \quad (۱)$$

پیرشدگی[1] زیرکونیا زمانی اتفاق می‌افتد که سطح زیرکونیای با ساختار بلوری تتراگونال در معرض آب (یا مایعات بدن) قرار گرفته و تبدیل به فاز مونوکلینیک شود. پیرشدگی در دماهای بالاتر، حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، بسیار سریع است و حتی در دمای اتاق نیز رخ می‌دهد. رادیکال‌های آب با نفوذ به شبکه بلوری زیرکونیا باعث افزایش تنش‌های کششی در دانه‌های سطحی شده و استحاله مارتنزیتی را تسهیل می‌کنند. به‌دلیل افزایش حجم ناشی از انجام استحاله مارتنزیتی در یکی از دانه‌ها، تنش‌های کششی به دانه‌های مجاور منتقل شده و استحاله مارتنزیتی ناشی از تنش، منجر به ایجاد ترک در سطح ماده می‌شود. با ایجاد ترک، راه برای رسیدن مولکول‌های آب به داخل ماده تسهیل شده و پیرشدگی از سطح به توده ماده گسترش پیدا می‌کند (شکل ۲) [۴]. از طرفی ذرات کنده شده ناشی از تخریب، وارد بافت‌های اطراف کاشتنی شده و باعث تحریک ماکروفاژها می‌شوند. ماکروفاژها، سیتوکسین‌های التهابی را آزاد کرده که منجر به جذب و تخریب استخوان و

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



شکل ۱- نمادینی از نحوه افزایش تافنس شکست توسط استحاله t→ m در زیرکونیا [۴]



شکل ۲- پیرشدگی زیرکونیا با انجام استحاله مارتنزیتی در اثر تماس با مولکول‌های آب [۵]

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

پدیده استئولیز[۲] شده و درنهایت باعث شل‌شدگی کاشتنی خواهد شد (شکل ۲) [۴].

دوپ کردن زیرکونیا با دوپانت‌های مناسب با غلظت‌های پایین (کمتر از هشت درصد مولی) باعث پایداری فاز تتراگونال و با غلظت‌های بالاتر (حدود هشت درصد مولی) باعث پایداری فاز مکعبی می‌شود. پایداری فازهای تتراگونال و مکعبی زیرکونیا در دمای اتاق به‌ترتیب منجر به افزایش تافنس مکانیکی به مقادیری بسیار بالاتر نسبت به سرامیک‌های دیگر می‌شود [۵]. گروه تحقیقاتی پاسرینی و روف [۳] اثبات کردند که با آلیاژ کردن زیرکونیا با اکسیدهای مکعبی دیگر (پایدارسازها[۳])، می‌توان ساختار تتراگونال و حتی مکعبی زیرکونیا را به‌صورت شبه‌پایدار در دمای اتاق ایجاد کرد و از ترک برداشتن و شکست ماده جلوگیری کرد. امروزه برای جلوگیری از پدیده پیرشدگی پایدارسازهایی مانند CaO، MgO، Y_2O_3، CeO_2، Er_2O_3، Eu_2O_3، Gd_2O_3، Sc_2O_3، La_2O_3 و Yb_2O_3 استفاده می‌شود که از بین آنها، CaO، MgO، Y_2O_3 و CeO_2 در کاربردهای پزشکی بیشتر برای مطالعه استفاده می‌شود ولی فقط ترکیب ZrO_2-Y_2O_3 به مرحله عملی برای کسب استاندارد ایزو در کاربردهای جراحی‌های پزشکی رسیده است [۵]. تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر نشان داده است که حتی دوپ کردن با یون‌های Ba^{2+} [۶] و Tb^{3+} [۷] نیز باعث پایدارسازی فاز شبه‌پایدار تتراگونال زیرکونیا شده است.

علاوه بر نوع ساختار بلوری، ریزساختار ماده شامل تراکم، اندازه دانه، همگنی و ویژگی‌های سطحی کاشتنی نقش بسیار مهمی در پدیده پیرشدگی دارد. تراکم بالای ماده، اصلی‌ترین فاکتور برای جلوگیری از رخداد پدیده پیرشدن است. تراکم کم و وجود ترک، باعث نفوذ آسان مولکول‌های آب نه تنها در سطح، بلکه در توده ماده می‌شود. بنابراین، ماده کاشتنی استحکام داخلی خود را از دست داده و خواص مکانیکی آن افت کرده و دچار شکست خواهد شد [۴]. بسیاری از پژوهشگران بر اهمیت تأثیر اندازه دانه بر فرایند پیرشدگی زیرکونیا تأکید کرده‌اند و اثرات مفید کاهش اندازه در سینتیک پیرشدگی اثبات شده است [۸]. در اثر کاهش اندازه دانه، تافنس ماده افزایش و حد بحرانی گسترش ترک به‌دلیل کاهش اثرات استحاله مارتنزیتی، کاهش می‌یابد. ثابت شده است که اگر اندازه دانه فاز تتراگونال از مقدار بحرانی (۳۰ نانومتر) بیشتر شود، فاز تتراگونال به مونوکلینیک تبدیل خواهد شد. برخی دیگر از پژوهشگران، پایداری فاز تتراگونال در دمای پایین و استحاله بسیار کند تتراگونال به مونوکلینیک را به عوامل دیگری مانند بخار آب، شباهت ساختاری بین ژل‌های آمورف پیش‌ماده و زیرکونیای تتراگونال بلوری، مرزهای دانه، جاهای خالی آنیونی، جوانه‌زنی غیرهمگن و جوانه‌زنی ناشی از تنش ارتباط می‌دهند [۹].

مکانیزم‌های پایدارسازی مختلفی با افزایش اکسیدها به ترکیب زیرکونیا ارائه شده است. برخی از پژوهشگران اعتقاد دارند که با جایگزینی کاتیون‌ها در شبکه بلوری زیرکونیا، شبکه دچار اعوجاج شده و منظم شدن آنیون‌ها در شبکه بلوری تسهیل می‌شود. برخی دیگر از پژوهشگران اعتقاد دارند که تغییر در تعادل بار الکتریکی که با جایگزینی کاتیون‌های با بار مثبت M^{n+} (n=۴) به‌جای Zr^{4+} رخ می‌دهد، منجر به پایدارسازی می‌شود. جاهای خالی اکسیژنی و نیز تنش‌های داخلی به‌دلیل اختلاف شعاع اتمی نیز در پایدارسازی بسیار مؤثر هستند [۱۰].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت زیرکونیا- سیلیکا به‌روش سل- ژل با استفاده از کاتالیست اسیدی سنتز شده و دمای شروع تحول فاز شبه‌پایدار تتراگونال زیرکونیا به فاز مونوکلینیک حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۱۱]. هدف از تحقیق حاضر ارزیابی تأثیر کاتالیست بازی در مرحله سنتز به‌روش سل- ژل بر پایداری دمایی فاز تتراگونال زیرکونیا در نانوکامپوزیت زیرکونیا- سیلیکا است. برای این منظور نانوکامپوزیت‌های زیرکونیا- سیلیکا با درصدهای مولی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سیلیکا سنتز شد و دمای تحولات فازی تتراگونال شبه‌پایدار و مکانیزم غالب برای پایدارسازی بررسی شد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

جدول ۱- مقادیر پیش‌ماده‌های استفاده شده برای سنتز ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2

ترکیب شیمیایی ذرات	محلول شماره ۱			محلول شماره ۲	
	زیرکونیم پروپوکساید (میلی‌لیتر)	تترااتیل ارتو سیلیکات (میلی‌لیتر)	۲- متوکسی اتانول (میلی‌لیتر)	آب دیونیزه (pH= ۱۱) (میلی‌لیتر)	۲- متوکسی اتانول (میلی‌لیتر)
ZrO_2	۴۴/۸۲	۰	۲۰	۴	۴۰
Z10S	۴۰/۳۵	۲/۲۷	۲۰	۴	۴۰
Z20S	۳۵/۸۶	۴/۵۵	۲۰	۴	۴۰
Z30S	۳۱/۳۸	۶/۸۳	۲۰	۴	۴۰

۲- مواد و روش تحقیق

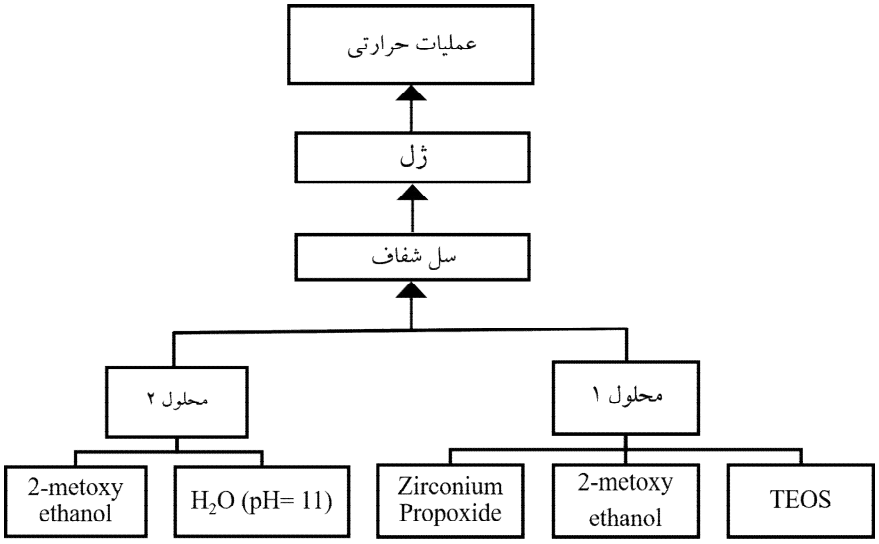
۲-۱- مواد

در این تحقیق از زیرکونیم پروپوکساید[۴] ۷۰ درصد وزنی در پروپانول ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$، آلدریچ)، تترااتیل ارتو سیلیکات[۵] ($Si(OC_2H_5)_4$، مرک)، اتانول مطلق (C_2H_5OH، مرک)، ۲- متوکسی اتانول[۶] ($C_3H_8O_2$، مرک) و محلول آمونیاک (NH_3، مرک) استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2

ذرات کامپوزیت ZrO_2-SiO_2 به‌روش سل- ژل با استفاده از کاتالیست بازی سنتز شدند. از زیرکونیم پروپوکساید و تترااتیل ارتو سیلیکات به‌ترتیب به‌عنوان پیش‌ماده‌های آلی ZrO_2 و SiO_2 استفاده شد. از حلال آلی ۲- متوکسی اتانول به‌عنوان عامل کی‌لیت‌کننده برای جلوگیری از جدایش فازی ناشی از تفاوت در سرعت هیدرولیز دو پیش‌ماده آلی استفاده شد. به این منظور، ابتدا دو محلول جداگانه (محلول شماره ۱ و ۲) طبق جدول (۱) تهیه و محلول شماره ۲ به محلول شماره ۱ اضافه شد. محلول شماره ۱ شامل پیش‌ماده‌های زیرکونیم پروپوکساید و تترااتیل ارتو سیلیکات است که در حلال آلی ۲- متوکسی اتانول حل شده است. محلول شماره ۲ حاوی کاتالیست بازی (آب با pH= ۱۱) رقیق شده در حلال آلی ۲- متوکسی اتانول است. pH با محلول آمونیاک تنظیم شد. علت رقیق کردن کاتالیست بازی، پیشگیری از انجام واکنش هیدرولیز و تراکم به‌صورت موضعی و به‌دست آوردن محصولی با ترکیب شیمیایی یکنواخت است. با افزودن محلول شماره ۲ به محلول شماره ۱، «هیدرولیز[۷]» پیش‌ماده‌های آلی در حضور کاتالیست بازی انجام شد و بعد از اختلاط کامل سل شفافی به‌دست آمد. پس از اختلاط پیش‌ماده‌های آلی، سل خاص برای جلوگیری از ترکم موضعی پیش‌ماده‌ها، به‌مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. سپس برای اطمینان از اختلاط کامل و تشکیل سل یکنواخت و پایدار، محلول با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت یک‌ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. مرحله بعدی، «فرایند تراکم[۸]» است که در آن پیش‌ماده‌های هیدرولیز شده با هم واکنش داده و با آزاد کردن آب، به‌هم متصل شده و شبکه سه‌بعدی به‌هم پیوسته‌ای را تشکیل می‌دهند که منجر به تشکیل ژل می‌شود. مرحله تبدیل سل شفاف به ژل زمان‌بر است و با افزایش کسر مولی پیش‌ماده تترااتیل ارتو سیلیکات کاهش می‌یابد. ژل به‌دست آمده، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱۲ ساعت خشک شد و به‌منظور استخراج حلال آلی ۲- متوکسی اتانول، ژل خشک شده در محلول اتانول/ آب با نسبت حجمی ۵/۹۵ در یک ظرف سربسته در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. برای اطمینان از استخراج کامل حلال آلی، مرحله شستشوی سه بار متوالی (هر ۶ ساعت یک‌بار) انجام گرفت. گفتنی است که درصورت عدم استخراج کامل حلال آلی، ذرات در مرحله عملیات حرارتی رنگ سیاه و یا متمایل به خاکستری خواهند داشت. درنهایت ژل به‌دست آمده به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک و به‌مدت چهار ساعت در در

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



شکل ۳- مراحل سنتز ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 به‌روش سل- ژل

دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (به‌منظور بررسی تحولات فازی زیرکونیا) عملیات حرارتی شد. مراحل سنتز به‌طور نمادین در شکل (۳) آورده شده است. در این تحقیق ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 با محتوای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد مولی SiO_2 آمورف، به‌ترتیب با کدهای Z10S، Z20S و Z30S مشخص شده‌اند.

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

ترکیب فازی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس[9] (XRD) با دستگاه Philips مدل X'pert- MPD (ساخت هلند) محدوده 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه با استفاده از تابش kα تولید شده توسط لامپ مسی در پتانسیل ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر با نرخ روبش سه درجه بر دقیقه و اندازه گام ۰/۰۲ درجه انجام شد. از نرم‌افزار Highscore X'pert برای تحلیل الگوهای پراش با بانک اطلاعاتی PDF2 استفاده شد. مورفولوژی و اندازه ذرات با تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی[10] (SEM) با استفاده از میکروسکوپ FEI Helios (ساخت آمریکا) انجام گرفت. از اسپکتروسکوپی مادون قرمز با تبدیل فوریه[11] مدل Spectrume GX (ساخت هلند) برای تحلیل پیوندهای تشکیل شده استفاده شد. توزیع اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه Beckman counter Delsanano مدل Submicron N5 (ساخت آمریکا) اندازه‌گیری شد. به این منظور ابتدا ذرات در حلال اتانول با غلظت یک گرم بر لیتر در حمام اولتراسونیک به‌مدت ۱۵ دقیقه پخش شدند. سپس سوسپانسیون تهیه شده در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول خالص رقیق شد. قبل از بارگذاری نمونه در دستگاه، سوسپانسیون رقیق شده از فیلتری با قطر تخلخل‌های کمتر از دو میکرومتر عبور داده شد. برای اطمینان از صحت و دقت داده‌ها هر نمونه سه بار تکرار شد.

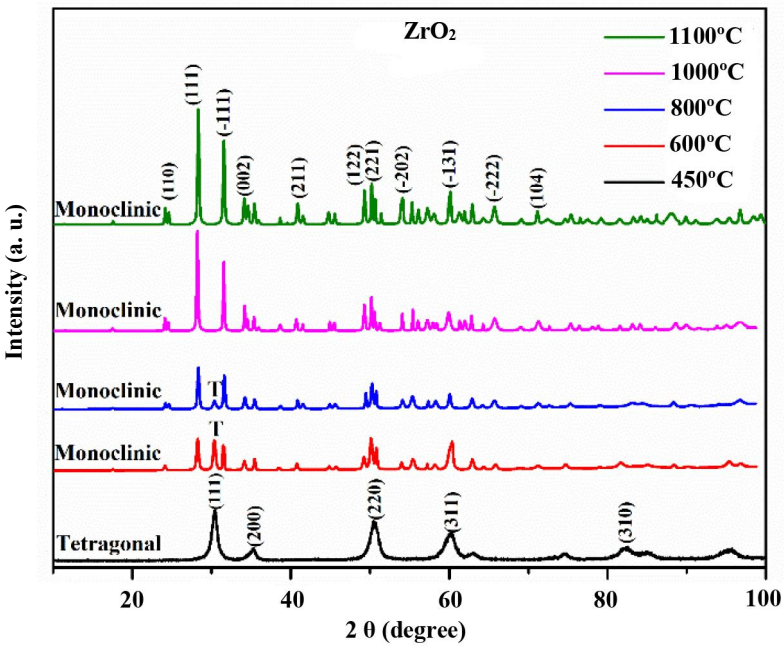
۳- نتایج و بحث

در این تحقیق، چهار نوع ذره با ترکیب شیمیایی ZrO_2، Z10S، Z20S و Z30S سنتر و به‌مدت چهار ساعت در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌منظور بررسی تأثیر افزودن SiO_2 آمورف در تحولات فازی ZrO_2 با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه بر دقیقه عملیات حرارتی شد. همچنین تغییر در اندازه ذرات سنتز شده با افزایش محتوای SiO_2 بررسی شد.

۳-۱- پراش پرتو ایکس

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس گرفته شده از ذرات ZrO_2

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



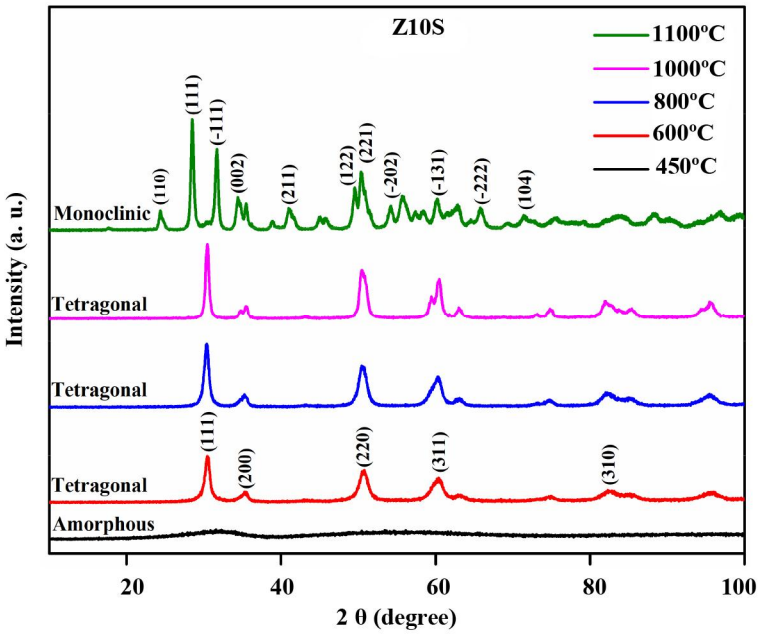
شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ZrO_2 عملیات حرارتی شده در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

خالص در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۴) نشان داده است. همان‌طور که مشخص است، اولین فازی که از ساختار آمورف ZrO_2 جوانه‌زنی می‌کند فاز شبه‌پایدار تتراگونال است. دلیل این امر به تشابه ساختاری بیشتر فاز تتراگونال با ساختار آمورف ZrO_2 نسبت داده شده است، به‌طوری که انرژی مورد نیاز برای جوانه‌زنی این فاز بلوری نسبت به سایر ساختارهای بلوری کمتر است. ساختار شبه‌پایدار تتراگونال ایجاد شده، ناپایدار بوده و با افزایش دما به فاز پایدار مونوکلینیک تبدیل می‌شود [۱۲]. همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحول ساختار تتراگونال شبه‌پایدار به مونوکلینیک اتفاق افتاده و در این دما ترکیبی از این دو فاز وجود دارد. دمای آغاز استحاله تتراگونال شبه‌پایدار به مونوکلینیک در مرجع [۱۳] حدود ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد عنوان شده است که در این پژوهش نیز این دما بین ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است و با نتایج گرفته شده در تحقیقات اخیر کاملاً همخوانی دارد. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، استحاله کامل شده و ساختار خالص مونوکلینیک ایجاد می‌شود.

با افزایش بیشتر دما به ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز مونوکلینیک همچنان پایدار مانده و به‌دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها، شدت پیک‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. بر اساس دیاگرام‌های فازی، فاز مونوکلینیک تا دمای ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد پایدار مانده و سپس به ساختار تتراگونال پایدار تبدیل می‌شود [۱۴].

اگر بتوان محدوده دمایی پایداری ساختار تتراگونال شبه‌پایدار، که از ساختار آمورف در دمای حدود ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد جوانه می‌زند، را افزایش داد، می‌توان این ساختار تتراگونال را با اندازه دانه‌های ریزتر در دمای پایین‌تر سنتز کرد. مهم‌ترین مزیت پایدارسازی ساختار تتراگونال، جلوگیری از استحاله مارتنزیتی ناشی از تبدیل ساختار تتراگونال ZrO_2 به مونوکلینیک است که به‌دلیل افزایش حجم باعث محدودیت کاربرد آن به‌خصوص در کاشتنی‌ها می‌شود. افزایش دما، تماس با آب و همچنین تنش‌های اعمال شده می‌توانند نیروی محرکه استحاله مارتنزیتی تتراگونال به مونوکلینیک ZrO_2 باشند. به‌طور مثال در کاربردهایی پزشکی، تماس ZrO_2 با محیط‌های بیولوژیکی و همچنین در بخش‌هایی از بدن که کاشتنی تحت

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



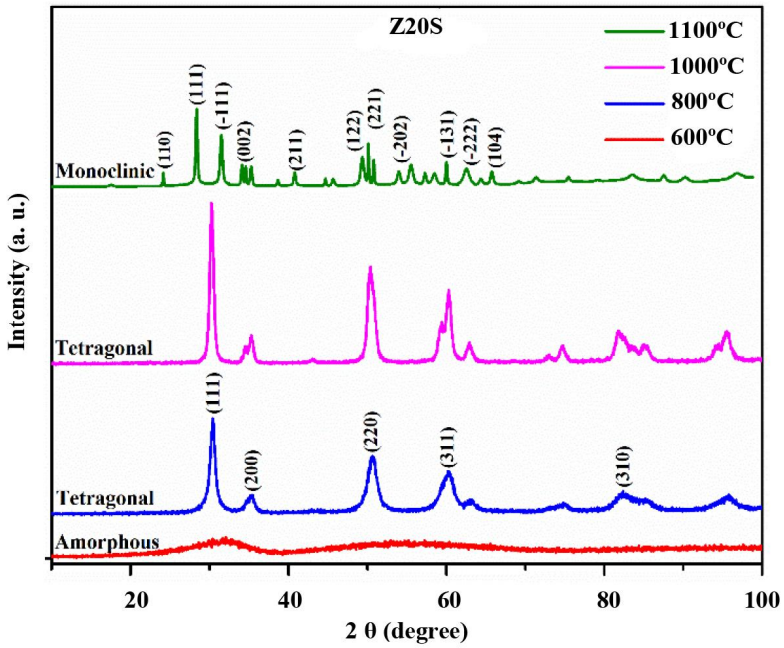
شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Z10S عملیات حرارتی شده در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

تنش قرار می‌گیرد، می‌تواند محرک آغاز این استحاله بوده و منجر به کاهش عمر مفید و یا حتی پس‌زدگی کاشتنی شوند [۱۵].

در این تحقیق، تأثیر افزودن SiO_2 آمورف به ساختار ZrO_2 به‌روش سل- ژل با کاتالیست بازی بررسی شده است. SiO_2 به‌عنوان یکی از اجزای اصلی سازنده بیومواد شیشه‌ای است که به‌دلیل بار منفی ناشی از رهایش پروتون از گروه‌های سایلانول (Si-O-H) موجود در سطح آن در محیط‌های بیولوژیکی، به‌عنوان مراکز جذب یون‌های کلسیم عمل کرده و جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت را تسریع می‌کند. بنابراین با افزودن SiO_2 به ساختار ZrO_2 علاوه بر پایدارسازی ساختار تتراگونال ZrO_2 و جلوگیری از استحاله مارتنزیتی، می‌توان خواص زیست‌فعالی ذرات را افزایش داد [۱۶].

الگوی پراش پرتو ایکس ذرات کامپوزیتی Z10S در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات هنوز ساختار آمورف دارند که مشخصه آن وجود یک پیک پهن در زوایای بین ۲۰ تا ۴۰ درجه است. درحالی که در ZrO_2 خالص، جوانه‌زنی ساختار بلوری تتراگونال شبه‌پایدار از فاز آمورف، در دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده بود. با افزایش دما تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز شبه‌پایدار تتراگونال از زمینه آمورف جوانه می‌زند. به این ترتیب می‌توان گفت دمای شروع جوانه‌زنی ساختار شبه‌پایدار تتراگونال ZrO_2 در ذرات کامپوزیتی Z10S، حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است که نسبت به مورد مشابه در ذرات خالص ZrO_2، حداقل ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش نشان می‌دهد. با افزایش دما حتی تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز شبه‌پایدار تتراگونال پایدار مانده و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به فاز مونوکلینیک تبدیل شده است. دمای تقریبی برای شروع تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک به محتوای SiO_2 آمورف در نانوکامپوزیت ZrO_2-SiO_2 بستگی دارد، ولی نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که این تحول فازی در محدوده دمایی ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد [۱۷]. در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار تتراگونال شبه‌پایدار هنوز پایدار است و شدت پیک‌های آن اندکی افزایش یافته است. با افزایش دما تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار شبه‌پایدار تتراگونال ZrO_2 به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شود. بنابراین دمای شروع جوانه‌زنی فاز تتراگونال

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

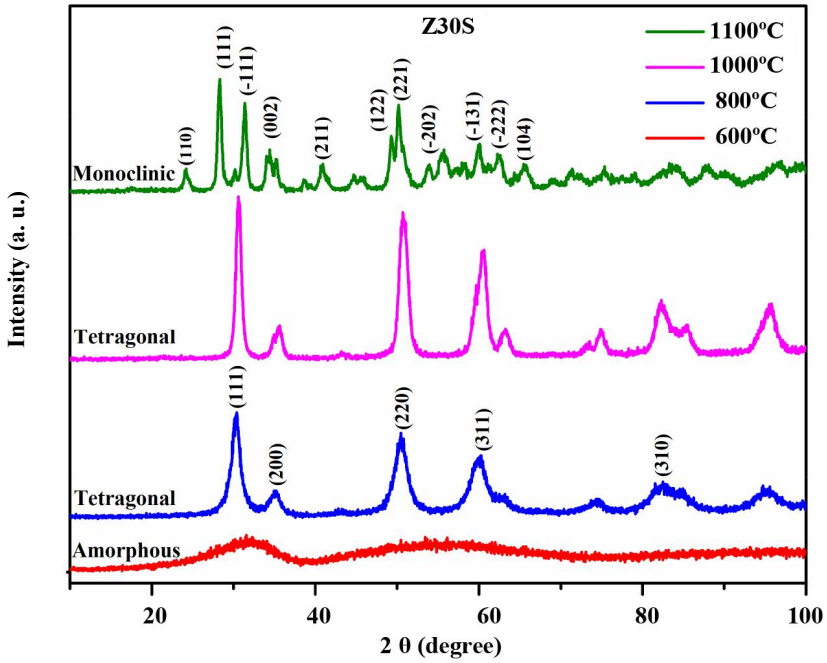


شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Z20S عملیات حرارتی شده در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

شبه‌پایدار از حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در ذرات ZrO_2 خالص به حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در ذرات Z10S افزایش نشان می‌دهد که تأثیر قابل توجه افزودن SiO_2 آمورف در افزایش محدوده دمایی پایداری ساختار تتراگونال شبه‌پایدار را نشان می‌دهد. بسته به درصد مولی SiO_2 آمورف، دلایل مختلفی برای پایداری فاز تتراگونال ZrO_2 مطرح است. در درصدهای مولی کم SiO_2 آمورف (۱۰ درصد مولی و کمتر)، لایه‌ای نازک از SiO_2 آمورف در اطراف ذرات تتراگونال ZrO_2 تشکیل می‌شود و از رشد بیشتر ذرات جلوگیری می‌کند. در استحاله مارتنزیتی تتراگونال به مونوکلینیک ZrO_2 افزایش حجمی در حدود پنج درصد اتفاق می‌افتد. SiO_2 به‌دلیل ماهیت آمورف سطح تماس بسیار خوبی با ذرات تتراگونال ZrO_2 برقرار می‌کند و به‌دلیل تشکیل لایه‌ای نازک و پیوسته با ممانعت از افزایش حجم ناشی از استحاله مارتنزیتی، فاز تتراگونال ZrO_2 را پایدار می‌کند. این پدیده به «اثر محدودکنندگی[۱۲]» شناخته می‌شود که مانع از رشد ذرات در حین افزایش دما می‌شود [۱۸]. همان‌طور که از الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل (۵) مشخص است، شدت پیک‌ها در ذرات Z10S نسبت به ذرات ZrO_2 کاهش پیدا کرده و پهن‌تر شده‌اند.

شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس ذرات کامپوزیتی Z20S را نشان می‌دهد. با افزایش محتوای SiO_2 به ۲۰ درصد مولی، جوانه‌زنی فاز تتراگونال از زمینه آمورف به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. در نمونه Z10S، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز بلوری تتراگونال شبه‌پایدار از زمینه آمورف تشکیل شده و با افزایش دما تحول فازی آن در دمای ۱۰۰۰ درجه کامل می‌شود. درحالی که در نمونه Z20S، در دمای مشابه ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، هنوز ساختار آمورف پایدار بوده و بلوری شدن رخ نداده است. بنابراین با افزایش محتوای SiO_2 به ۲۰ درصد مولی، جوانه‌زنی ساختار بلوری تتراگونال از زمینه آمورف به تعویق افتاده و به دماهای بالاتر منتقل شده است. با افزایش دما تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار بلوری تتراگونال از زمینه آمورف تشکیل شده و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به ساختار بلوری مونوکلینیک تبدیل می‌شود. شدت پیک‌ها در ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 با افزایش محتوای SiO_2 آمورف، حتی نسبت به ذرات Z10S کمتر شده و همچنین پهنای پیک‌ها افزایش بیشتری پیدا کرده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



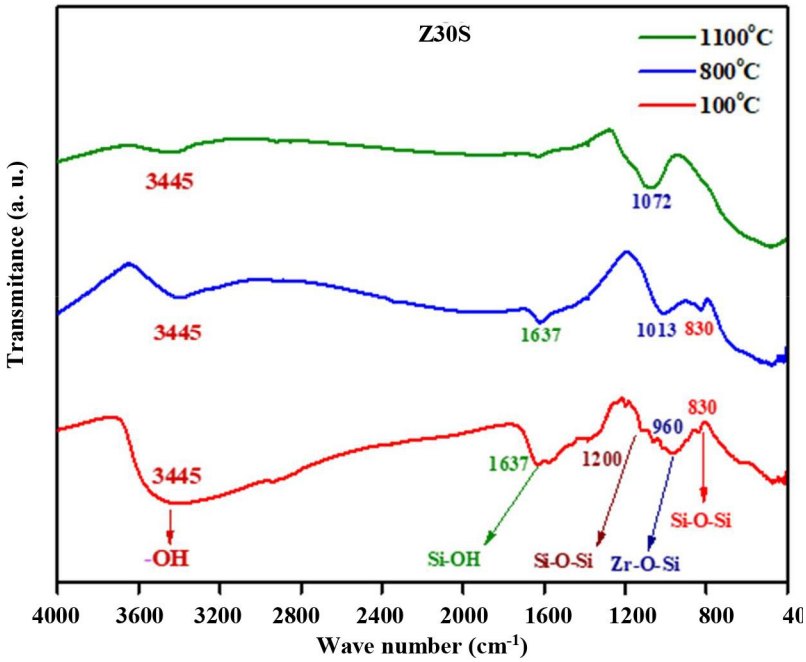
شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Z30S عملیات حرارتی شده در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۲- اندازه بلورک محاسبه شده به‌روش شرر برای نمونه‌های ذرات خالص ZrO_2 و ذرات کامپوزیتی Z30S در دماهای مختلف

نمونه/دمای عملیات حرارتی (درجه سانتی‌گراد)	۴۵۰	۶۰۰	۸۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۰
ZrO_2	۲۳/۲۳	۲۷/۵	۳۲/۵	۳۶/۹	۴۷/۱۲
Z10S	–	۲۴/۴	۳۱/۶	۳۳/۴۵	۴۱/۹۴
Z20S	–	–	۲۶/۷	۳۱/۱۸	۳۴/۵۲
Z30S	–	–	۲۳/۸۲	۲۳/۸۱	۳۱/۷۱

شکل (۷)، الگوی پراش پرتو ایکس ذرات کامپوزیتی Z30S را نشان می‌دهد. در این ذرات تغییرات مشابه با ذرات Z20S است؛ به‌طوری که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، هنوز ساختار آمورف پایدار بوده و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ساختار تتراگونال شبه پایدار تبدیل می‌شود. در نمونه Z30S، شدت پیک‌ها به مقدار اندکی نسبت به نمونه Z20S کاهش یافته و پهنای پیک‌ها مقداری افزایش یافته است. اثر محدودکنندگی در درصدهای مولی بالاتر SiO_2 آمورف (ذرات Z20S و Z30S) بسیار شدیدتر است زیرا در این حالت به‌دلیل تشکیل لایه‌ای ضخیم‌تر در اطراف ذرات تتراگونال ZrO_2، موانع بیشتر و مؤثرتری برای جلوگیری از رشد ذرات وجود داشته و درنتیجه ممانعت از انجام استحاله مارتنزیتی شدیدتر است. میانگین اندازه بلورک‌ها برای ذرات خالص ZrO_2 و ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 با استفاده از رابطه شرر ($d_{hkl} = k\lambda / B \cos(2\theta)$) محاسبه و در جدول (۲) گزارش شده است [۱۹]. در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس ($CuK\alpha$= 0.15406 nm)، k عدد ثابت، B پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) و θ زاویه پراش است. همان‌طور که مشخص است ذرات خالص ZrO_2 بیشترین اندازه بلورک را دارند. اندازه بلورک در ذرات کامپوزیت ZrO_2-SiO_2، با افزایش

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



شکل ۸- الگوی مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به نمونه Z30S در دماهای ۱۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

محتوای SiO_2 کاهش پیدا کرده است که ناشی از اثر سدی SiO_2 آمورف است که اطراف جوانه‌های در حال رشد ZrO_2 را احاطه کرده است.

در ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 معیاری به‌نام «اندازه دانه بحرانی[۱۳]» تعریف می‌شود. درصورتی که اندازه ذرات ZrO_2 از اندازه دانه بحرانی آن کمتر باشد ساختار تتراگونال پایدار می‌ماند. حضور تنش‌های شبکه‌ای و مراکز عیوب در شبکه بلوری مانع از انجام استحاله مارتنزیتی تتراگونال به مونوکلینیک در اندازه ذرات کمتر از اندازه دانه بحرانی می‌شود. برای ZrO_2 خالص، اندازه دانه بحرانی حدود ۳۰ نانومتر گزارش شده است. به‌عبارتی در اندازه دانه‌های پایین‌تر از ۳۰ نانومتر، فاز تتراگونال پایدار است و استحاله مارتنزیتی انجام نمی‌گیرد. اندازه دانه بحرانی در ذرات کامپوزیت ZrO_2-SiO_2 بیشتر از ذرات خالص ZrO_2 است، به‌همین دلیل ساختار شبه‌پایدار تتراگونال در ذرات کامپوزیتی نسبت به ذرات خالص ZrO_2 تا دماهای بالاتری پایدار می‌ماند [۲۰]. مطابق با شکل (۴)، دمای تحول ساختار تتراگونال شبه‌پایدار به ساختار مونوکلینیک در ذرات خالص ZrO_2 حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد، درحالی که دمای این تحول در ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2، حدود ۱۱۰۰ درجه است. پژوهشگران بر این باورند که افزایش اندازه دانه بحرانی به‌دلیل اعوجاج در ساختار تتراگونال ZrO_2 است. دلیل اعوجاج ساختاری، تشکیل پیوندهای جدید Zr-O-Si در فصل مشترک ذرات کامپوزیتی عنوان شده است [۱۲]. این رفتار در ساختارهای کامپوزیتی مشابه مانند TiO_2-SiO_2 نیز گزارش شده است که در آن دلیل اصلی پایداری فاز آناتاز TiO_2، تشکیل پیوندهای Ti-O-Si عنوان شده است [۲۱]. بسیاری از پژوهشگران اعتقاد دارند که دلیل دیگر برای اعوجاج ساختاری تتراگونال، وجود پیوندهای $Si\text{-}O^-$ است [۲۲].

به‌منظور بررسی دقیق‌تر دلیل اعوجاج ساختار تتراگونال ZrO_2 در ذرات سنتز شده، آزمون مادون قرمز با تبدیل فوریه از ذرات Z30S عملیات حرارتی شده در سه دمای مختلف ۱۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت (شکل ۸). همان‌طور که گفته شد، ذرات کامپوزیتی Z30S به‌روش سل-ژل سنتز شده‌اند. در این روش پیوندهای Zr-O-Si که مسئول پایداری ساختار تتراگونال (Zr-O-Si) هستند ممکن است در مرحله تراکم ژل تشکیل شوند [۲۳]. به‌همین دلیل از ذرات

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

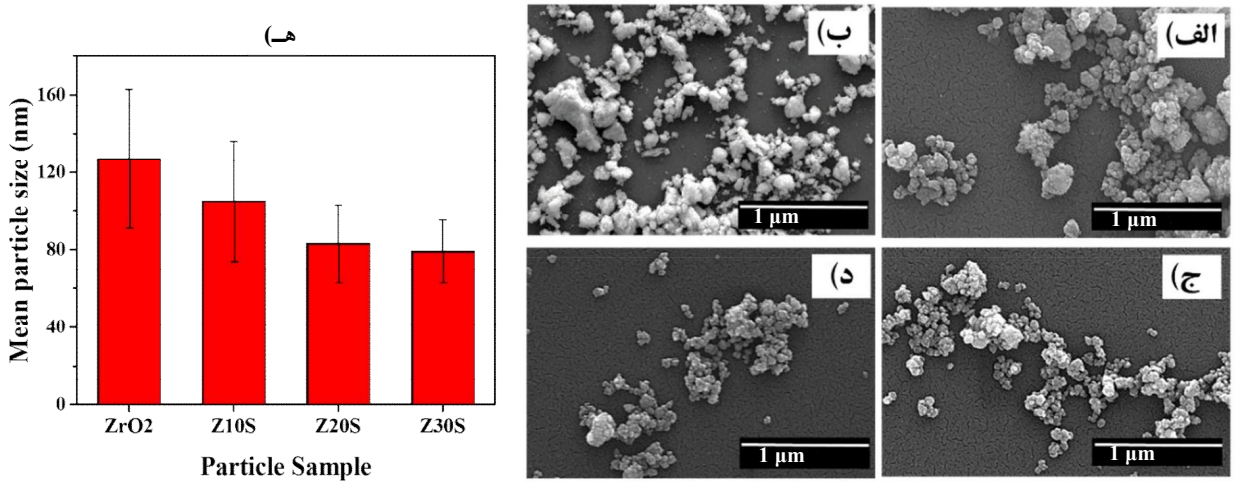
Z30S پس از خشک شدن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز آزمون مادون قرمز با تبدیل فوریه انجام گرفت. همچنین این پیوندها ممکن است در دماهای بالاتر نیز به‌دلیل نفوذ اتمی در فصل مشترک ذرات کامپوزیتی ZrO_2-SiO_2 تشکیل شوند. بنابراین، ذرات Z30S عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد که در آن ساختار تتراگونال شبه‌پایدار ZrO_2 پایدار است و نیز ذرات Z30S عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که ساختار شبه‌پایدار تتراگونال به ساختار مونوکلینیک ZrO_2 تبدیل شده است، برای آزمون مادون قرمز با تبدیل فوریه انتخاب شدند.

پیک پهن ظاهر شده در نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در بسامد ۳۴۴۵ هرتز، مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) است. با افزایش دما به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی گروه‌های هیدروکسیل کم شده و شدت آنها کاهش پیدا می‌کند. همچنین شدت این پیک در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه، بسیار ناچیز است که بیانگر حذف این گروه‌های عاملی در دماهای بالا است. پیک ظاهر شده در بسامد ۳۴۵۵ هرتز، ناشی از ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل سایلانول (≡Si-OH) و نیز Zr-OH موجود در سطح ساختار آمورف کامپوزیت Z30S است. پیک ظاهر شده در بسامد ۱۶۳۷ هرتز، مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های سایلانول (≡Si-OH) است. شدت این پیک نیز در نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر بوده و با افزایش دما شدت آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند [۲۴].

پیک مشخصه ظاهر شده در بسامد ۱۲۰۰ هرتز در نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مربوط ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si است. با افزایش دما حتی در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، این پیک ناپدید می‌شود. دلیل این امر به نفوذ اتم‌های زیرکونیم (Zr^{4+}) به ساختار آمورف SiO_2 و جانشینی آن با اتم‌های Si نسبت داده شده است [۲۵]. به‌دلیل وجود SiO_2 در کنار ZrO_2 احتمال تشکیل پیوند Zr-O-Si نیز در ساختار ماده وجود دارد. در صورت تشکیل این پیوند، انرژی ارتعاشات مربوط به ZrO_2 موجود در سیستم اکسید دوتایی ZrO_2-SiO_2 نسبت به حالت خالص آن کاهش می‌یابد، زیرا تشکیل یک پیوند جدید باعث تغییر انرژی پیوندهای دیگر می‌شود. پیک ظاهر شده در بسامد ۹۶۰ هرتز به تشکیل پیوند Zr-O-Si ارتباط داده شده است. ظاهر شدن این پیوند در نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بیانگر آن است که این پیوند در فصل مشترک ZrO_2 با SiO_2 آمورف در مرحله تراکم ژل تشکیل می‌شود و با افزایش دما به بسامدهای بالاتر انتقال پیدا می‌کند به‌طوری که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به بسامد ۱۰۱۳ هرتز و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به بسامد ۱۰۷۲ هرتز جابه‌جا شده است. اکثر پژوهشگران اعتقاد دارند که باند جذبی در بسامد ۹۶۰ هرتز به‌دلیل تشکیل پیوند Zr-O-Si است ولی تمایز این باند جذبی به‌دلیل همسایگی آن با باند جذبی تیز و پهن ناشی از ساختار آمورف SiO_2 بسیار دشوار است. علاوه بر آن پیک موجود در بسامد ۹۶۰ هرتز می‌تواند ناشی از پیوندهای $Si\text{-}O^-$ نیز باشد [۲۶].

پیک ظاهرشده در بسامد ۸۳۰ هرتز به تشکیل پیوند Si-O-Si در ساختار آمورف SiO_2 ارتباط داده شده است. با افزایش دما شدت این پیک در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. با افزایش دما نفوذ اتم‌های زیرکونیم به ساختار آمورف SiO_2 افزایش یافته و با افزایش تشکیل پیوندهای Zr-O-Si از تعداد پیوندهای Si-O-Si و همچنین تعداد پیوندهای Si-OH کاسته می‌شود. پیک ظاهر شده در بسامد ۴۶۰ هرتز به ارتعاشات ناشی از ساختار بلوری مونوکلینیک ZrO_2 و همچنین به پیوندهای Si-O-Si در ساختار آمورف SiO_2 ارتباط دارد. معمولاً پیک‌های مشخصه فاز مونوکلینیک در محدوده بسامدهای ۳۴۵، ۴۱۶، ۴۹۸، ۵۷۴ و ۷۳۲ هرتز در الگوی مادون قرمز با تبدیل فوریه ظاهر می‌شود که ممکن است با باندهای جذبی مربوط به گروه $Si\text{-}O^-$ که علاوه بر بسامد ۹۶۰ هرتز در بسامد ۶۰۰ نیز ظاهر می‌شوند، همپوشانی داشته باشد [۲۷].

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ذرات: الف) ZrO_2، ب) Z10S، ج) Z20S ، د) Z30S و هـ) نمودار اندازه متوسط ذرات

اثـر انـدازه ذرات در پایدارسـازی فـاز تتراگونـال توسـط «اثـر استوالد[۱۴]» نیز قابل توجیه است. طبق اثر اسـتوالد، هنگـامی کـه یک ماده در بیش از یک فرم وجـود داشـته باشـد، ابتـدا حالـت ناپایدارتر تشکیل شده و سپس به حالتی با پایداری بیشتر تبدیل می‌شـود. انـرژی سـطحی سـاختار مونوکلینیـک در مقایسـه بـا ساختار تتراگونال و مکعبی ZrO_2 بـالاتر اسـت [۲۸] ؛ بنـابراین طبق تحولات فـازی گفتـه شـده در معادلـه (۱)، ابتـدا سـاختار مونوکلینیک تشـکیل شـده و بـا افـزایش دمـا بـه فـاز پایـدارتر تتراگونال تبدیل می‌شود. لـیکن بـه‌دلیـل تشـابه سـاختاری بـین ساختار تتراگونال و زمینه آمورف ZrO_2، ابتدا ساختار تتراگونـال شـبه‌پایـدار از زمینـه آمـورف جوانـه زده و سـپس بـه سـاختار مونوکلینیک تبدیل می‌شود [۲۹].

شکل (۹)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به‌همـراه نمودار توزیع اندازه ذرات عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت چهار ساعت را نشان مـی‌دهـد. اثبـات شـده اسـت کـه در روش سـل- ژل سـنتز ذرات ZrO_2-SiO_2، ذرات ZrO_2 توسط لایه‌ای از SiO_2 آمورف محصـور مـی‌شـوند [۱۴]. این لایه آمورف SiO_2 تنش‌هایی را به دانـه‌هـای در حـال رشد وارد مـی‌کنـد کـه مورفولـوژی نهـایی ذرات را مشـخص می‌کند. بنـابراین، مورفولـوژی ذرات سـنتز شـده تـابع ترکیـب شیمیایی ذرات است. به‌نظر می‌رسـد کـه ذرات ZrO_2 و Z10S، مورفولوژی شبیه به چندضلعی‌های نامنتظم دارنـد. عـدم وجـود تنش‌های یکنواخت بیرونی در ذرات خالص ZrO_2 و تنش‌هـای ناهمگن از طرف لایـه نـازک و غیریکنواخـت در ذرات Z10S، دلیل تشکیل ذراتی با مورفولوژی چندوجهی اسـت. بـا افـزایش محتـوای SiO_2 آمـورف در ذرات Z20S و Z30S، لایـه SiO_2 آمورف تشکیل شده در اطراف جوانه‌هـای ZrO_2، ضـخیم‌تـر و یکنواخت‌تر شده و به ایـن ترتیـب تـنش‌هـای همگـن‌تـری بـه دانه‌های در حال رشد وارد می‌شود که منجر به تشکیل ذراتی با مورفولوژی شبه‌کروی می‌شود. مورفولوژی‌های به‌دست آمده در این پژوهش، مشابه با مورفولـوژی‌هـای چنـدوجهی و بیضـوی ذرات ZrO_2 در کامپوزیت ZrO_2-SiO_2 هستند که به‌روش سـل- ژل در محیط اسیدی سنتز شده‌اند [۱۴].

طبق شکل (۹- هـ)، متوسط اندازه ذرات با افزایش محتوای SiO_2 روند کاهشی نشان می‌دهـد. میـانگین انـدازه ذرات ZrO_2 حدود ۱۳۰ نانومتر به‌دست آمده است کـه بـا افـزایش محتـوای SiO_2 به ۳۰ درصد مـولی بـه حـدود ۸۰ نـانومتر کـاهش یافتـه است. به‌عبارتی میانگین اندازه ذرات با افزایش ۳۰ درصد مـولی SiO_2 آمورف به ذرات خالص ZrO_2، حـدود ۱/۶ برابـر کـاهش یافته است که اهمیت نقش SiO_2 آمورف در کاهش اندازه ذرات

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

را نشان می‌دهد. دلیل کاهش اندازه ذرات با افزایش محتوای SiO_2 با مکانیزم «اثر محدودکنندگی» قابل توجیه است. طبق این مکانیزم، لایه‌ای از سیلیکای آمورف در اطراف جوانه‌های ZrO_2 تشکیل می‌شود که از رشد دانه‌ها جلوگیری کرده و میانگین اندازه ذرات را کاهش می‌دهد. با افزایش بیشتر محتوای سیلیکا، ضخامت لایه آمورف تشکیل شده در اطراف جوانه‌های زیرکونیا بیشتر شده و اثر سدی در برابر رشد دانه‌ها افزایش یافته و اندازه دانه‌ها ریزتر می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر افزودن سیلیکای آمورف به ساختار زیرکونیا در افزایش محدوده دمایی پایداری فاز تتراگونال شبه‌پایدار بررسی شد. برای این منظور، ذرات خالص زیرکونیا و همچنین ذرات کامپوزیتی زیرکونیا- سیلیکا با محتوای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد مولی سیلیکای آمورف، سنتز و مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد که ترتیب تشکیل ساختارهای بلوری در ذرات کامپوزیتی مشابه با ذرات خالص زیرکونیا است به‌طوری که در تمام ذرات سنتز شده، ابتدا ساختار تتراگونال شبه‌پایدار از زمینه آمورف جوانه زده و سپس با افزایش دما به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شود. در ذرات خالص زیرکونیا، محدوده دمایی پایداری ساختار تتراگونال شبه‌پایدار پس از تشکیل در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد، درحالی که این محدوده دمایی برای همه ذرات کامپوزیتی به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا کرد و فاز تتراگونال شبه‌پایدار در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به فاز مونوکلینیک تبدیل شد. این اختلاف در محدوده دمایی پایداری، به‌دلیل اعوجاج در شبکه بلوری تتراگونال شبه‌پایدار است. دلیل این اعوجاج، تشکیل پیوندهای جدید Zr-O-Si در فصل مشترک ذرات در مرحله تراکم سل- ژل و همچنین به اثر محدودکنندگی لایه سیلیکای آمورف در اطراف جوانه‌های زیرکونیا است. طبق نتایج به‌دست آمده، در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد هیچ پیک مشخصی مربوط به فاز مونوکلینیک وجود نداشته و فاز خالص شبه‌پایدار تتراگونال تنها فاز موجود در ساختار نانوکامپوزیت است. درحالی که در ذرات کامپوزیتی زیرکونیا- سیلیکا که در تحقیقات اخیر به‌روش سل- ژل در محیط کاتالیست اسیدی سنتز شده بود در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد درصدی از فاز تتراگونال شبه‌پایدار به فاز مونوکلینیک تبدیل شده بود. بنابراین سنتز ذرات کامپوزیتی زیرکونیا- سیلیکا با کاتالیست بازی نسبت به کاتالیست اسیدی باعث افزایش دمای پایداری فاز تتراگونال شبه پایدار می‌شود. همچنین متوسط اندازه ذرات با افزایش محتوای SiO_2 کاهش پیدا کرد.

واژه‌نامه

1. Aging
2. Osteolysis
3. Stabilizer
4. Zirconium propoxide
5. Tetra Ethyl Orthosilicate (TEOS)
6. 2-methoxy ethanol
7. Hydrolysis
8. Condensation
9. X-ray Diffraction (XRD)
10. Scanning Electron Microscope (SEM)
11. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
12. Constrained effect
13. Critical Particle Size (CPS)
14. Ostwal's effect

مراجع

1. Mochales, C., Frank, S., Zehbe, R., Traykova, T., Fleckenstein, C., Maerten, A., Fleck, C., and Mueller W., "Tetragonal and Cubic Zirconia Multilayered Ceramic Constructs Created by EPD", *The Journal of Physical Chemistry B,* Vol. 117, No. 6, pp. 1694-1701, 2012.
2. Soon, G., Pingguan- Murphy, B., Lai, K. W., and Akbar, S. A., "Review of Zirconia-Based Bioceramic: Surface Modification and Cellular Response", *Ceramics International,* Vol. 42, No. 11, pp. 12543-12555, 2016.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]

[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]

3. Lashneva, V. V., Shevchenko, A. V., and Dudnik, E. V., "Bioceramic Based on Zirconium Dioxide", *Glass and Ceramics,* Vol. 66, No. 3, pp. 140-143, 2009.
4. Lughi, V., and Sergo, V., "Low Temperature Degradation -Aging- of Zirconia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry", *Dental Materials,* Vol. 26, No. 8, pp. 807-820, 2010
5. Chevalier, J., "What Future for Zirconia as a Biomaterial?", *Biomaterials*, Vol. 27, No. 4, pp. 535-543, 2006..
6. Ahemen, I., Dejene, F. B., and Botha, R., "Strong Green-Light Emitting Tb^{3+} Doped Tetragonal ZrO_2 Nanophosphors Stabilized by Ba^{2+} Ions", *Journal of Luminescence,* Vol. 201, pp. 303-313, 2018.
7. Ramos-Guerra, A. I., Martínez-Merlín, I., and Falcony, C., "The Role of the Stabilizing Agent on the Structural and Luminescent Properties of Hydrothermally Synthesized ZrO_2:Tb^{3+} Phosphors", *Ceramics International,* Vol. 44, No. 12, pp. 13744-13749, 2018.
8. Lawson, S., "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 15, No. 6, pp. 485-502, 1995.
9. Srinivasan, R., Rice, L., and Davis, B. H., "Critical Particle Size and Phase Transformation in Zirconia: Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction Studies", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 73, No. 11, pp. 3528-3530, 1990.
10. Green, D., Hannink, R., and Swain, M., *Transformation Toughening of Ceramics*, Boca Raton, FL: CRC, 1989.
11. del Monte, F., Larsen, W., and Mackenzie, J. D., "Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in ZrO_2-SiO_2 Binary Oxides", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 83, No. 3, pp. 628-634, 2000.
12. Osendi, M. I., Moya, J. S., Serna, C. J., and Soria, J., "Metastability of Tetragonal Zirconia Powders", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 68, No. 3, pp. 135-139, 1985.
13. Finsel, M., Hemme, M., Döring, S., Rüter, J., Dahl, G., Krekeler, T., Kornowski, A., Ritter, M., Weller, H., and Vossmeyer, T., "Synthesis and Thermal Stability of ZrO_2-SiO_2 Core-Shell Submicron Particles", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 9, No. 46, pp. 26902-26914, 2019.
14. Garvie, R. C., "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", *The Journal of Physical Chemistry,* Vol. 82, No. 2, pp. 218-224, 1978.
15. Gulino, A., La Delfa, S., Fragalà, I., and Egdell, R. G., "Low-Temperature Stabilization of Tetragonal Zirconia by Bismuth", *Chemistry of Materials,* Vol. 8, No. 6, pp. 1287-1291, 1996.
16. Li, P., Ohtsuki, C., Kokubo, T., Nakanishi, K., Soga, N., and de Groot, K., "The Role of Hydrated Silica, Titania, and Alumina in Inducing Apatite on Implants", *Journal of Biomedical Materials Research,* Vol. 28, No. 1, pp. 7-15, 1994.
17. Monte, F., Larsen, W., and Mackenzie, J. D., "Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in ZrO_2-SiO_2 Binary Oxides", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 83, No. 3, pp. 628-634, 2000.
18. Del Monte, F., Larsen, W., and Mackenzie, J. D., "Chemical Interactions Promoting the ZrO_2 Tetragonal Stabilization in ZrO_2-SiO_2 Binary Oxides", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 83, No. 6, pp. 1506-1512, 2000.
19. Miao, L., Jin, P., Kaneko, K., Terai, A., Nabatova-Gabain, N., and Tanemura, S., "Preparation and Characterization of Polycrystalline Anatase and Rutile TiO_2 thin Films by Rf Magnetron Sputtering", *Applied Surface Science,* Vol. 212, pp. 255-263, 2003.
20. Nagarajan, V., and Rao, K., "Crystallization Studies of ZrO_2-SiO_2 Composite Gels", *Journal of Materials Science,* Vol. 24, No. 6, pp. 2140-2146, 1989.
21. Yoshinaka, M., Hirota, K., and Yamaguchi, O., "Formation and Sintering of TiO_2 (Anatase) Solid Solution in the System TiO_2-SiO_2", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 80, No. 10, pp. 2749-2753, 1997.
22. Miranda Salvado, I. M., Serna, C. J., and Fernandez Navarro, J. M., "ZrO_2-SiO_2 Materials Prepared by Sol-Gel", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 100, No. 1, pp. 330-338, 1988.
23. Parashar, V. K., Raman, V., and Bahl, O. P., "Thermal Evolution of Sol-Gel Derived Zirconia and Binary Oxides of Zirconia-Silica", *Journal of Materials Science Letters,* Vol. 15, No. 18, pp. 1625-1629, 1996.
24. Bosman, H. J. M., Kruissink, E. C., Vanderspoel, J., and Vandenbrink, F., "Characterization of the Acid Strength of SiO_2-ZrO_2 Mixed Oxides", *Journal of Catalysis,* Vol. 148, No. 2, pp. 660-672, 1994.
25. Okasaka, K., Nasu, H., and Kamiya, K., "Investigation of Coordination State of Zr^{4+} Ions in the Sol-Gel-Derived ZrO_2-SiO_2 Glasses by EXAFS", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 136, No. 1-2, pp. 103-110, 1991.
26. Dang, Z., Anderson, B. G., Amenomiya, Y., and Morrow, B. A., "Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction", *The Journal of Physical Chemistry,* Vol. 99, No. 39, pp. 14437-14443, 1995.
27. Nogami, M., "Glass Preparation of the ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 69, No. 2, pp. 415-423, 1985.
28. Grant, J., and Lind, S., "Hackh's Chemical Dictionary", *The Journal of Physical Chemistry,* Vol. 50, No. 5, pp. 445-445, 1946.
29. Tani, E., Yoshimura, M., and Sōmiya, S., "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Powder under Hydrothermal Conditions", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 66, No. 1, pp.11-14, 1983.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1399.39.2.4.4]
[DOI: 10.47176/jame.39.2.18051]