

## کلراسیون زیرکونیای آسیابکاری شده

مسعود کثیری عسگرانی\*، علی سعیدی\*\* و محمد حسن عباسی\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۷/۶/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۸۸/۱/۱۰)

چکیده - تاثیر عملیات مکانوشیمی بر تغییرات فازی زیرکونیای منوکلینیک (m) توسط آسیاب گلوله‌ای پر انرژی سیاره ای در زمانهای مختلف آسیابکاری مورد بررسی قرار گرفت. عملیات مکانیکی در آسیاب باعث ریز شدن دانه‌ها، افزایش کرنش شبکه، تغییر فاز و تولید فازهای ناپایدار تتراگونال (t) و مکعبی (c) شد. بررسیهای XRD و TEM وجود مقادیر قابل توجهی از فاز آمورف ایجاد شده در حین آسیابکاری را نشان داد. کاهش سطح مخصوص اندازه‌گیری شده به روش BET در زمانهای طولانی آسیابکاری نشانگر آگلومره شدن زیرکونیا و با کمک فاز آمورف به عنوان چسب است. عملیات مکانیکی، واکنش پذیری زیرکونیا را با گاز کلر به شدت افزایش داد. همچنین آنیل کردن زیرکونیای آسیابکاری شده در اتمسفر کلر منجر به ایجاد جاهای خالی آنیونی، کریستاله شدن فاز آمورف و تبدیل آن به فازهای مکعبی و تتراگونال و افزایش دمای پایداری این فازها به ترتیب تا  $800^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  شد. در این شرایط کوچک بودن انرژی مرز دانه‌ها و وجود جاهای خالی اکسیژن، نقش اساسی را در پایداری فازهای تتراگونال و مکعبی به عهده دارد.

واژگان کلیدی: زیرکونیا، کلراسیون، مکانوشیمی

## Chlorination of Ball-milled Zirconia

M. Kasiri Asgarani, A. Saidi, and M. H. Abbasi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

**Abstract:** The effects of mechanochemical treatment of monoclinic zirconia in high energy planetary ball mill on its phase transformation were investigated. The mechanical treatment in ball mill reduces the grain size, increases microstrain, and causes phase transition to metastable nanostructured tetragonal and cubic phases. XRD and TEM results show considerable amounts of amorphous phase during ball milling. Surface area measurements by BET method over long milling times reveal that  $\text{ZrO}_2$  particles are agglomerated with an amorphous phase as a binder. The mechanical treatment increases the reactivity of zirconia in chlorine gas. Annealing of ball milled zirconia in the chlorine atmosphere produces oxygen vacancy in zirconia ( $\text{ZrO}_{2-x}$ ) and

\*\* - استاد

\* - دانشجوی دکتری

causes the amorphous phase to be crystallized and to change into cubic and tetragonal phases. The chlorine atmosphere increases the stability temperatures of cubic and tetragonal phases to 800°C and 1000°C, respectively. In this situation, the energy of grain boundary and oxygen vacancy play important roles in the stability of tetragonal and cubic phases.

**Keywords:** Zirconia, Chlorination, Mechanochemical.

## ۱- مقدمه

در بیست سال اخیر زیرکونیا و مواد پایه آن به علت دارا بودن خواصی از جمله پایداری حرارتی بالا، هدایت حرارتی کم، تافنس شکست و استحکام مکانیکی فوق‌العاده و خواص سطحی منحصر به فرد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زیرکونیا یک ترکیب پلی مورفیسیم با سه ساختار کریستالی منوکلینیک (m)، تتراگونال (t) و مکعبی (c) است. فاز منوکلینیک در دماهای زیر ۱۱۷۰°C، فاز تتراگونال از دمای ۱۱۷۰°C تا ۲۳۷۰°C و فاز مکعبی از دمای ۲۳۷۰°C تا نقطه ذوب زیرکونیا (۲۶۸۰°C) پایدار است. ساختار زیرکونیا تحت فشار بالا می‌تواند به صورت رمبوهدرال نیز ظاهر شود. [۴-۱]

مکانیزم تبدیل فازی  $m \leftrightarrow t$  از نوع مارتنزیتی یا برشی است. در ضمن سرد شدن و تبدیل فاز تتراگونال به منوکلینیک ۳ تا ۵ درصد افزایش حجم دیده می‌شود. در این استحاله جا به جایی اتمها بسیار کمتر از فاصله اتمی و این جا به جایی توسط اتمهای اکسیژن نسبت به اتمهای زیرکونیم انجام می‌گیرد [۵]. تبدیل فازی  $c \leftrightarrow t$  یک فرایند غیرمارتنزیتی و شامل جوانه زنی و رشد است با این حال اطلاعات دقیق و کاملی راجع به مکانیزم این استحاله وجود ندارد [۴-۲].

به منظور جلوگیری از انقباض و انبساط مخرب ناشی از استحاله مارتنزیتی از فرایند تثبیت (پایدارسازی)<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. فرایند تثبیت عبارت است از پایدار کردن فازهای مکعبی و تتراگونال زیرکونیا در دمای اتاق و کاهش درصد فاز منوکلینیک. تثبیت فازهای تتراگونال و مکعبی بسیار مهم است زیرا خواصی از جمله پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی بالا، خواص مکانیکی عالی و نیز هدایت اکسیژن، تمایل به استفاده از آن را در صنایع سرامیک، نسوز، کاتالیستها،

سنسورهای اکسیژن و پیل‌های سوختی روز به روز افزایش می‌دهد. برای تثبیت فازهای یاد شده از اضافه کردن اکسیدهای  $MgO$ ،  $CaO$ ،  $Y_2O_3$ ،  $CeO_2$  و چند اکسید دیگر به زیرکونیا استفاده می‌شود. پارامترهای متعددی در فرایند تثبیت اثر دارد که از جمله مهمترین آنها وجود جاهای خالی آنیونی اکسیژن است زیرا کاتیون اکسیدهای افزودنی دارای ظرفیت کمتر از زیرکونیم بوده و باعث ایجاد بار منفی در کریستال می‌شود که با ایجاد جای خالی اکسیژن، این شارژ الکتریکی منفی از بین می‌رود [۳-۵].

در سالهای اخیر مطالعات زیادی به منظور تولید فازهای ناپایدار زیرکونیای تتراگونال و مکعبی خالص در دمای اتاق و بدون حضور مواد افزودنی تثبیت کننده انجام شده است. برای تولید زیرکونیای تتراگونال خالص از روشهای تجزیه حرارتی (مثل کلسینه کردن کلرید زیرکونیل در دمای بالا [۶-۸] یا کلسینه کردن نیترات زیرکونیل در دمای پایین [۷] یا تجزیه حرارتی هیدروکسید زیرکونیم آمورف [۲])، رسوب از محلول (مثل رسوب از محلول آبی آلکالین [۷])، تابش پرتو الکترونی بجای حرارت (مثل کلسینه کردن هیدروکسید زیرکونیم آمورف [۶])، کندانس گازی در فشار بالا [۹] و آسیابکاری فاز منوکلینیک [۶] و [۱۰] استفاده می‌شود. برای تولید زیرکونیای مکعبی خالص نیز از روشهایی نظیر حرارت دادن زیرکونیای آمورف در محلول هیدروکسید سدیم و تجزیه حرارتی آلکوکسید زیرکونیم استفاده می‌شود [۱۱].

مهمترین دلیل پایداری فازهای تتراگونال و مکعبی خالص در دمای اتاق را مربوط به اختلاف در انرژی سطحی فازهای مختلف زیرکونیا عنوان کرده‌اند. به عبارتی انرژی سطحی فاز تتراگونال ( $\gamma_t$ ) و فاز مکعبی ( $\gamma_c$ ) کمتر از انرژی سطحی فاز منوکلینیک ( $\gamma_m$ ) است و با ریزش ذرات زیرکونیا تمایل به

استحاله فازی فراهم می‌آید و بر همین اساس اندازه بحرانی پایداری فاز تتراگونال را کمتر از ۳۰ nm گزارش کرده اند به عبارت دیگر با بزرگتر شدن اندازه دانه به بیش از ۳۰ nm فاز تتراگونال به منوکلینیک تبدیل خواهد شد [۷]. قطر بحرانی تبدیل فاز مکعبی به تتراگونال نیز کمتر از ۱۰ nm گزارش شده است [۲ و ۱۲]. در عین حال این فازها دارای سطح مخصوص بسیار بالا نیز هستند به نحوی که سطح مخصوص اندازه‌گیری شده به روش BET برای فاز تتراگونال بین  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  تا  $192 \text{ m}^2/\text{g}$  و برای فاز مکعبی حداقل  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  و شکل آن به صورت کروی گزارش شده است [۲].

به عبارت دیگر تولید نانو کریستالهای زیرکونیا منجر به تولید زیرکونیای تتراگونال و مکعبی می‌شود و از آنجایی که همزمان سطح مخصوص آنها نیز بالاست معمولاً نانو ذرات، نانو کریستال‌اند. جدول (۱) انرژی سطحی ( $\gamma$ ,  $\text{J}/\text{m}^2$ )، آنتالپی تغییر فاز ( $\Delta H_{\text{trans}}$  (KJ/mol)، اندازه دانه (nm) و سطح مخصوص ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) نانو کریستال فازهای مختلف زیرکونیا را نشان می‌دهد.

امروزه یکی از روشهای تولید نانو کریستالها استفاده از روش آسیابکاری است. از این رو تحقیقاتی در خصوص تبدیل فاز منوکلینیک به تتراگونال و به کمک آسیابکاری انجام شده است [۶، ۱۰ و ۱۳]. این مطالعات نشان می‌دهد شکسته شدن و کوچک شدن اندازه دانه ناشی از کار مکانیکی شرایط لازم را برای ایجاد فاز تتراگونال یا مکعبی فراهم می‌آورد اما دمای پایداری حرارتی این فازها بسیار کم است و در اثر حرارت دیدن در اتمسفرهای مختلف سریعاً به فاز منوکلینیک تبدیل می‌شود [۱۰ و ۱۱].

هدف از این تحقیق بررسی دقیقتر فرایند تبدیل فاز منوکلینیک زیرکونیا به تتراگونال یا مکعبی در حین آسیابکاری و با استفاده از مطالعات TEM و BET و همچنین مطالعه و بررسی تاثیر اتمسفر کربن بر استحاله‌های فازی زیرکونیای آسیابکاری شده در عملیات آنیل کردن است.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر زیرکونیا، گاز کلر و گاز آرگون بود. پودر زیرکونیای منوکلینیک تهیه شده از شرکت بین المللی سارنگ تدارک با اندازه ذرات کمتر از  $10 \mu\text{m}$  و ترکیب شیمیایی طبق جدول (۲) مورد استفاده قرار گرفت. معمولاً هافنیوم (Hf) به صورت محلول جامد و به مقدار ۱ تا ۳ درصد در شبکه کریستالی زیرکونیا وجود دارد.

گازهای کلر با خلوص ۹۹/۹۹٪ تولیدی کارخانه "نیرو کلر" واقع در شهرک صنعتی اشتراجان و گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت "تکنیکال گاز سرویس" منطقه آزاد عجمان عربستان سعودی نیز به منظور استفاده در عملیات آنیل زیرکونیا مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- تجهیزات و روش کار

نمونه‌های ۷ گرمی از پودر اولیه زیرکونیا در آسیاب گلوله‌ای پرانرژی سیاره‌ای در زمانهای ۱ تا ۸۰ ساعت تحت عملیات آسیابکاری قرار گرفتند. گلوله‌ها و محفظه آسیاب از جنس فولاد مقاوم به سایش کرم دار بود و با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ عمل آسیابکاری انجام شد.

به منظور تحلیل فازی از دستگاه دیفرکتومتری اشعه ایکس مدل Xpert philips Analytical B۰V۰ تابش اشعه  $\text{CuK}\alpha_1$  فیلتر شده به کمک نیکل استفاده شد. نمونه‌ها در زوایای  $2\theta$  بین ۲۰ تا ۱۴۰ و با فاصله پله‌ای ۱۰/۰ و زمان هر پله ۲ ثانیه روبش شدند. از آنجایی که در نمونه‌های زیرکونیا با فازهای مختلف رابطه زیر وجود دارد [۱۴]:

$$I_M(111) + I_M(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = I_{t,c}(111) \quad (1)$$

بنابراین نسبت مقدار فاز منوکلینیک به فازهای تتراگونال یا مکعبی در نمونه‌ها از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\text{درصد فاز منوکلینیک} (\%m) = \frac{[I_M(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_M(111)] \times 100}{I_{c,t}(111) + I_M(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_M(111)} \quad (2)$$

جدول ۱- انتالپی تغییر فاز، انرژی سطحی، اندازه دانه و سطح مخصوص نانو کریستالهای مختلف زیرکونیا [۱۲,۵,۲]

اندازه دانه (D) (nm)	انتالپی تغییر فاز (KJ/mol)	انرژی سطحی ( $J/m^2$ )	فاز
$D > 30$	-	6.4	منوکلینیک (m)
$\sim 10 < D < 30$	$t \rightarrow m$ -10.6	2.1	تتراگونال (t)
$10 > D$	-	-	مکعبی (c)
-	$am \rightarrow m$ -34.3 $am \rightarrow t$ -22.5	0.5	آمورف (am)

جدول ۲- تحلیل شیمیایی پودر زیرکونیا

ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	LOI (1000OC)%
99.4%	0.03	0.29	0.09	0.11	<0.1

سرعت گرم کردن نمونه‌ها  $25^\circ C/min$  بود که بعد از رسیدن به دماهای مورد نظر (۵۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و  $1000^\circ C$ ) در آن دماها نیز به مدت یک ساعت نگهداری شده و بعد از اتمام کلراسیون شیر گاز کلر بسته و همزمان شیر گاز آرگون با همان دبی داخل لوله دمیده و این عمل تا کاهش دمای نمونه به دمای اتاق ادامه می‌یافت. درصد تغییرات وزن نمونه‌ها (r) در اثر عملیات کلراسیون از رابطه زیر محاسبه شد:

$$r = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

به طوری که  $m_i$  جرم اولیه پودر زیرکونیا و  $m_f$  جرم نهایی زیرکونیا پس از کلراسیون است.

### ۳- نتایج و بحث

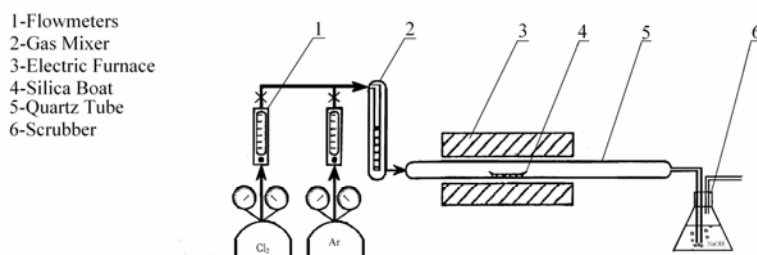
#### ۳-۱- آسیابکاری

شکل (۲) طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های مختلف زیرکونیا که تا  $80^\circ$  ساعت آسیابکاری شده است را نشان می‌دهد. با افزایش زمان آسیابکاری شدت پیکها به علت پدید آمدن فاز

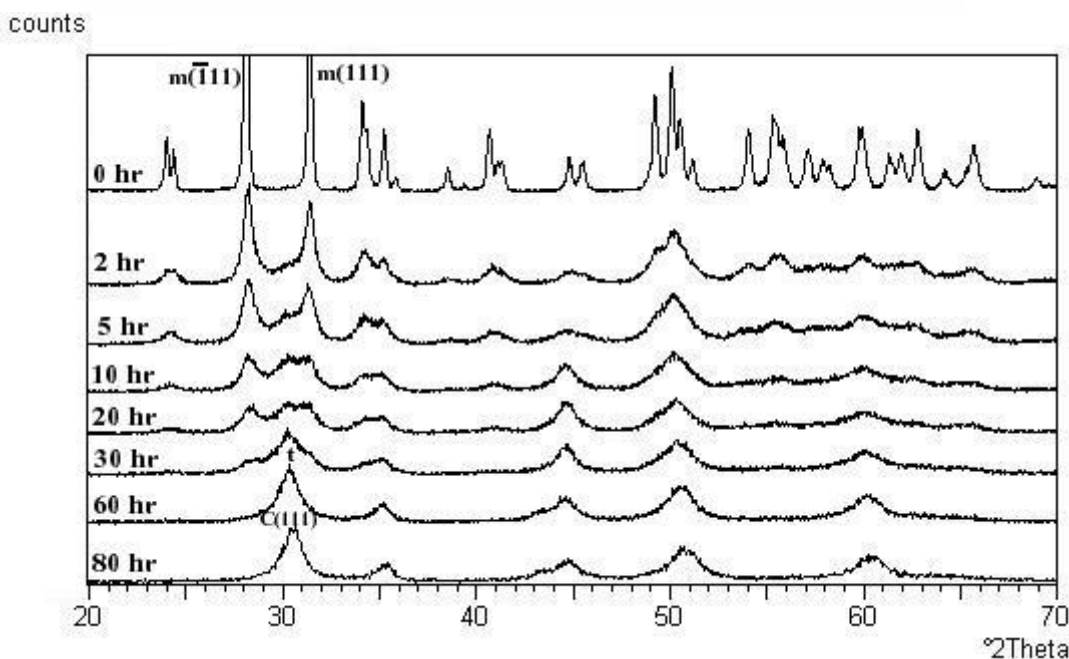
به طوری که  $I_M(111)$  و  $I_M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  به ترتیب نشان دهنده شدت پراش پرتو ایکس از صفحات (111) و  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  فاز منوکلینیک و  $I_{t,c}(111)$  نشان دهنده شدت پراش اشعه ایکس از صفحات (111) فاز مکعبی یا تتراگونال است. برای اندازه‌گیری سطح مخصوص پودرهای مورد آزمایش از جذب نیتروژنی در دستگاه BET مدل Micrometric استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل Philips CM200 با ولتاژ اعمالی 200kv و به منظور اندازه‌گیری اندازه دانه و بررسی نوع فازها و میکروسکوپ الکترونی SEM مدل LEO به منظور بررسی اندازه ذرات و مورفولوژی آنها مورد استفاده قرار گرفت.

از کوره لوله‌ای و تجهیزات جانبی دیگری که در شکل (۱) نشان داده شده به منظور عملیات کلراسیون زیرکونیا استفاده شد. برای این کار نمونه‌ها در قایق کوارتزی داخل لوله‌ای با همان جنس قرار داده شد و سپس این لوله به خوبی آب بندی شده و جریان گاز کلر بادبی  $150 ml/min$  از آن عبور داده شد.



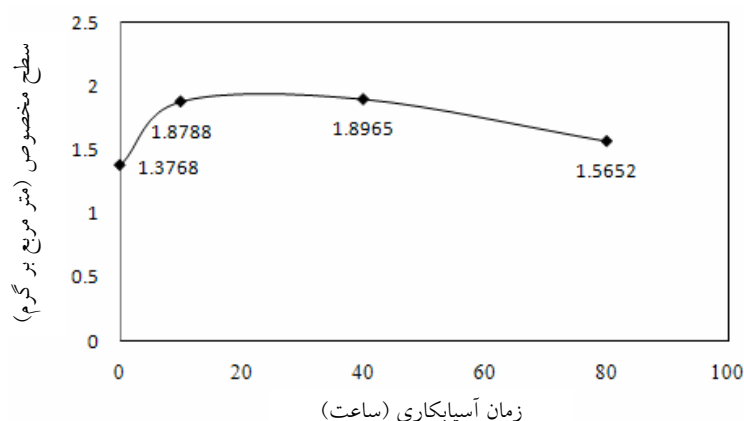
شکل ۱- تجهیزات لازم برای کلرآسیون زیرکونیا.



شکل ۲- طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های زیرکونیا آسیابکاری شده در زمانهای مختلف.

نتایج حاصل از آزمایشهای اندازه‌گیری سطح مخصوص به روش BET و در زمان آسیابکاری ۱۰ ساعت نشان می‌دهد که سطح مخصوص زیرکونیا به علت خرد شدن ذرات و کاهش اندازه آنها از  $1/3768 \text{ m}^2/\text{g}$  به  $1/8788 \text{ m}^2/\text{g}$  افزایش می‌یابد ولی با افزایش زمان آسیابکاری علی‌رغم اینکه می‌دانیم زیرکونیا یک فاز ترد است سطح مخصوص آن کاهش می‌یابد که نشان دهنده جوش سرد بین ذرات است، شکل (۳). با ایجاد و افزایش فاز آمورف، جوش سرد ناشی از عملیات آسیابکاری افزایش می‌یابد به نحوی که در نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری شده سطح مخصوص آن به  $1/5652 \text{ m}^2/\text{g}$  کاهش می‌یابد. سایر روشهای تولید فازهای ناپایدار زیرکونیای تتراگونال یا

آمورف کاهش می‌یابد. همچنین پهن شدن این پیکها نشان‌دهنده ریزش اندازه دانه و کرنش باقیمانده در آن است. با ریزش اندازه دانه ها، ساختار منوکلینیک رفته رفته به تتراگونال تبدیل می‌شود به نحوی که با افزایش زمان آسیابکاری پیکهای اصلی ساختار منوکلینیک تحت زوایای  $28/172^\circ$  و  $31/46^\circ$  به پیک اصلی ساختار تتراگونال تحت زاویه  $30/16^\circ$  تبدیل می‌شود که بعد از ۳۰ ساعت آسیابکاری مقادیر کمی از فاز منوکلینیک باقیمانده و بعد از ۶۰ ساعت آسیابکاری تمام فاز کریستالی باقیمانده به تتراگونال تبدیل می‌شود و با رسیدن به زمان ۸۰ ساعت آسیابکاری فاز مکعبی با مشخصه پیک در زاویه  $30/482^\circ$  پدید می‌آید.



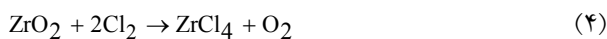
شکل ۳- تغییرات سطح مخصوص نسبت به زمان آسیابکاری.

چسبیدن ذرات به یکدیگر شود.

### ۲-۳- آنیل کردن

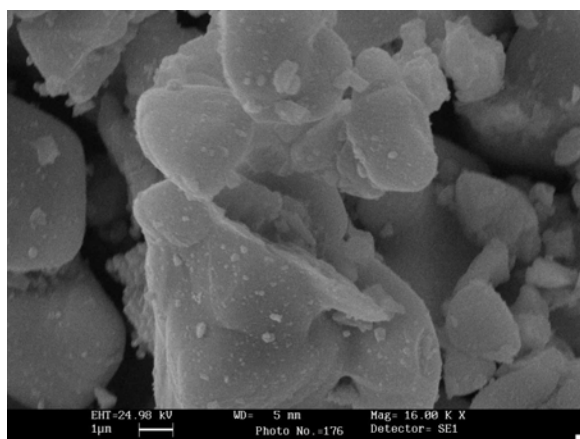
شکل (۶) تاثیر اتمسفرکلر بر درصد تغییرات وزن نمونه های زیرکونیای آسیابکاری شده که در زمانهای مختلف و در دماهای متفاوت آنیل شده‌اند را نشان می‌دهد. در این فرایند پودر اولیه خود نشان نداد و در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  نیز به مقدار ناچیزی (حدود ۲٪) از وزن آن کاسته شد. در حالی که آنیل زیرکونیایی که به مدت ۸۰ ساعت آسیابکاری شده در دماهای یاد شده، به ترتیب ۱۵، ۲۷ و ۳۰ درصد کاهش وزن از خود نشان داد. بنابراین تاثیر عملیات مکانیکی بر کلراسیون زیرکونیا بسیار بالاست. البته افزایش وزن نمونه‌هایی که ۱، ۵ و ۱۰ ساعت آسیابکاری و تا دمای  $500^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شده‌اند مربوط به افزایش سطح مخصوص این پودر در اثر آسیابکاری و ایجاد شرایط مناسب برای جذب فیزیکی و شیمیایی کلر بر سطح آن است.

مطالعات قبلی نشان می‌دهد که سرعت کلراسیون زیرکونیا بر اساس واکنش (۴) و بدون حضور یک عامل احیا کننده نظیر کربن و حتی در دماهای بالاتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  بسیار کم و قابل اغماض است [۱۵].

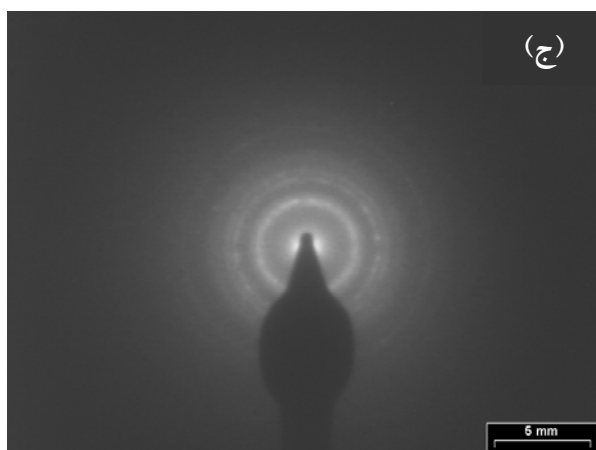
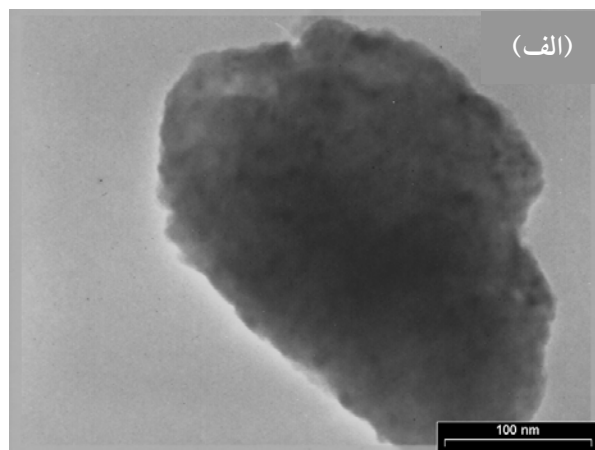
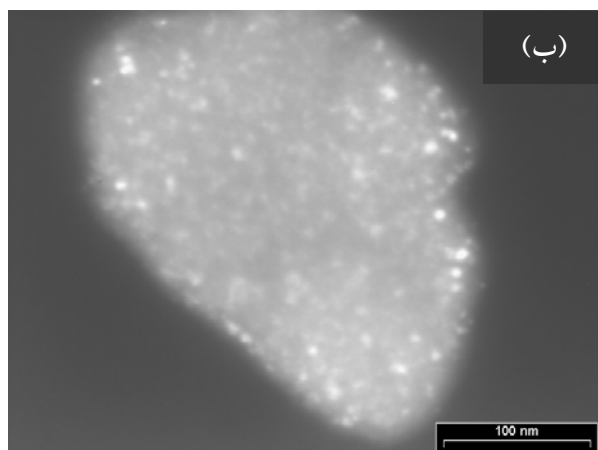


مکعبی خالص که در مقدمه به آنها اشاره شد، دارای سطح مخصوص بسیار بالاست و بسته به روش تولید مقادیر آن متفاوت است. در این روشها سطح مخصوص اندازه‌گیری شده به روش BET برای فاز تتراگونال حداقل  $5/7 \text{ m}^2/\text{g}$  [۵] و حداکثر  $194 \text{ m}^2/\text{g}$  [۷] و شکل ذرات به صورت کروی گزارش شده است و این مقدار برای فاز مکعبی نیز بایستی بیشتر از  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  باشد [۲]. این اختلاف فاحش در مقدار سطح مخصوص فازهای حاصل از آسیابکاری و سایر روشها نشان دهنده آگلومره شدن زیرکونیاست ولی در عین حال ملاحظه می‌شود که اندازه ذرات نسبت به پودر اولیه تغییر چندانی نکرده است، شکل (۴). بنابراین نیروی مکانیکی صرف ریزتر شدن دانه ها و تولید فاز آمورف در داخل هر ذره خواهد شد.

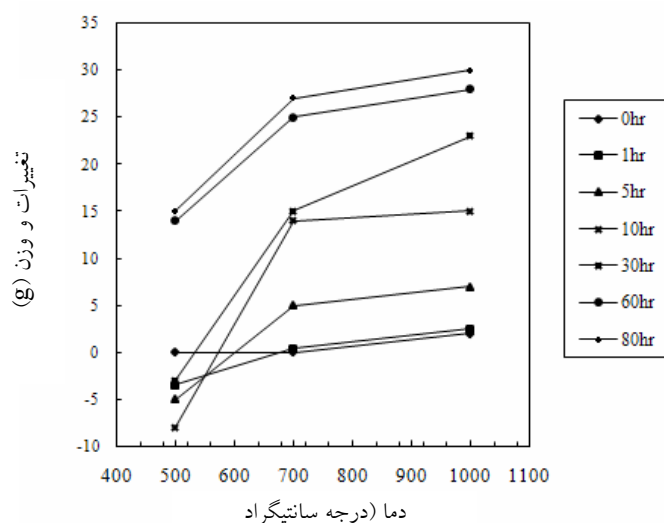
تلاش برای تهیه تصویر به روش TEM از یک دانه منفرد و بدون حضور فاز آمورف نیز از نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری شده ناممکن بود و هر ذره با مقادیر قابل توجهی فاز آمورف همراه بود، شکل (۵-الف)، و به نظر می‌رسید که فاز آمورف ذرات کریستالی مکعبی و تتراگونال را در خود احاطه کرده است، شکل (۵-ب). مات بودن حلقه‌های پراش الکترونی و منفک نبودن این حلقه‌ها نیز دلیل بر وجود فاز آمورف و به عنوان فاز غالب در نمونه است، شکل (۵-ج). بنابراین فاز آمورف می‌تواند به عنوان یک چسب باعث ایجاد جوش سرد و



شکل ۴- تصویر SEM زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری شده.



شکل ۵- تصاویر TEM و طیف تفرق الکترونی از زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری شده. (الف) تصویر میدان روشن (ب) تصویر میدان تاریک و (ج) طیف تفرق الکترونی.



شکل ۶- تغییرات وزن زیرکونیا در فرایند کلراسیون.

آسیابکاری که در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C آنیل شده را نشان می‌دهد. همان طوری که ملاحظه می‌شود با افزایش دمای آنیل، شدت پیکها افزایش و پهنای آنها در حال کاهش است که به ترتیب نشان دهنده کاهش فاز آمورف و بزرگ شدن اندازه دانه‌هاست. به عبارت دیگر فاز آمورف موجود در نمونه‌ها رفته رفته به فاز مکعبی و تتراگونال تبدیل می‌شود.

هر چند شناسایی فازهای زیرکونیای مکعبی و تتراگونال به علت نزدیک بودن اندازه پارامترهای شبکه آنها (در شبکه کریستالی مکعبی  $a_c = 5/05 \text{ \AA}$  و در شبکه کریستال تتراگونال  $a_t = 5/09 \text{ \AA}$  و  $b_t = 5/18 \text{ \AA}$ ) با کمک پراش پرتو ایکس مشکل است با این حال تحلیل دقیق XRD نشان می‌دهد که محصول نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری و سپس آنیل شده در اتمسفر کلر و در دمای ۸۰۰°C، فاز مکعبی است زیرا پیک ماکزیمم زیرکونیای مکعبی از صفحاتی است که فاصله صفحات آن  $d=2/92 \text{ \AA}$  باشد در حالی که پیک ماکزیمم زیرکونیای تتراگونال از صفحاتی است که فاصله صفحات اتمی آن  $d=2/96 \text{ \AA}$  باشد [۶]. همچنین در تبدیل فاز مکعبی به تتراگونال بر روی پیکهای (۴۰۰) در زاویه  $74/69^\circ$  و (۳۱۱) در زاویه  $60/48^\circ$

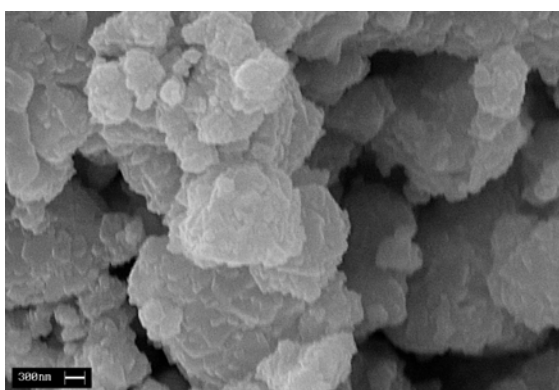
از طرف دیگر همان طوری که در تصویر SEM، (شکل ۷)، یک نمونه از زیرکونیای آسیابکاری و سپس آنیل شده در اتمسفر کلر و در دمای ۸۰۰ °C ملاحظه می‌شود با اینکه کاهش وزن این نمونه ناشی از عملیات کلراسیون حدود ۲۷ درصد است ولی همچنان لبه‌های ذرات به صورت تیز دیده می‌شوند و تاثیر خوردگی حاصل از کلراسیون زیرکونیا توسط گاز کلر، واکنش (۴)، دیده نمی‌شود و با عنایت به اینکه زیرکونیا می‌تواند یون اکسیژن را انتقال دهد بنابراین مقداری از این کاهش وزن می‌تواند مربوط به خارج شدن اکسیژن زیرکونیای فعال شده و براساس واکنش زیر باشد



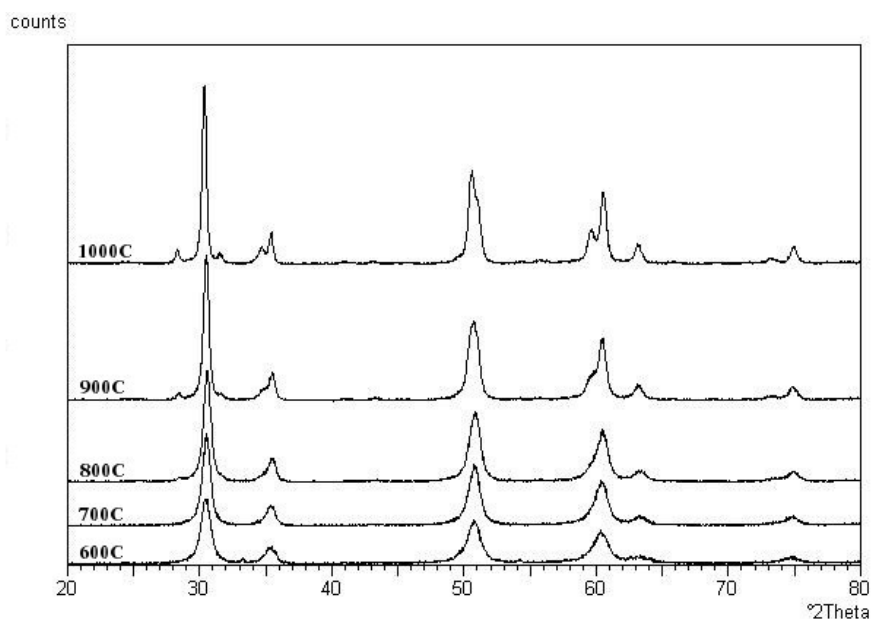
با توجه به شفافیت جداره لوله کوارتزی، رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای ایجاد شده بر جدار لوله بیانگر امکان تشکیل  $\text{Cl}_2\text{O}$  کندانس شده در قسمت سرد خروجی لوله است. ترکیب  $\text{Cl}_2\text{O}$  به محض قرارگیری در معرض هوا ابتدا به رنگ خرمایی و سپس زرد تبدیل و در نهایت از بین می‌رود. خصوصیت فیزیکی و شیمیایی  $\text{Cl}_2\text{O}$  در منابع دیگر و با همین ترتیب عنوان شده است [۱۶].

شکل (۸) طیف پراش پرتو ایکس نمونه ۸۰ ساعت





شکل ۷- تصویر SEM زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری شده و سپس آنیل شده در محیط کلر و دمای  $800^{\circ}\text{C}$ .

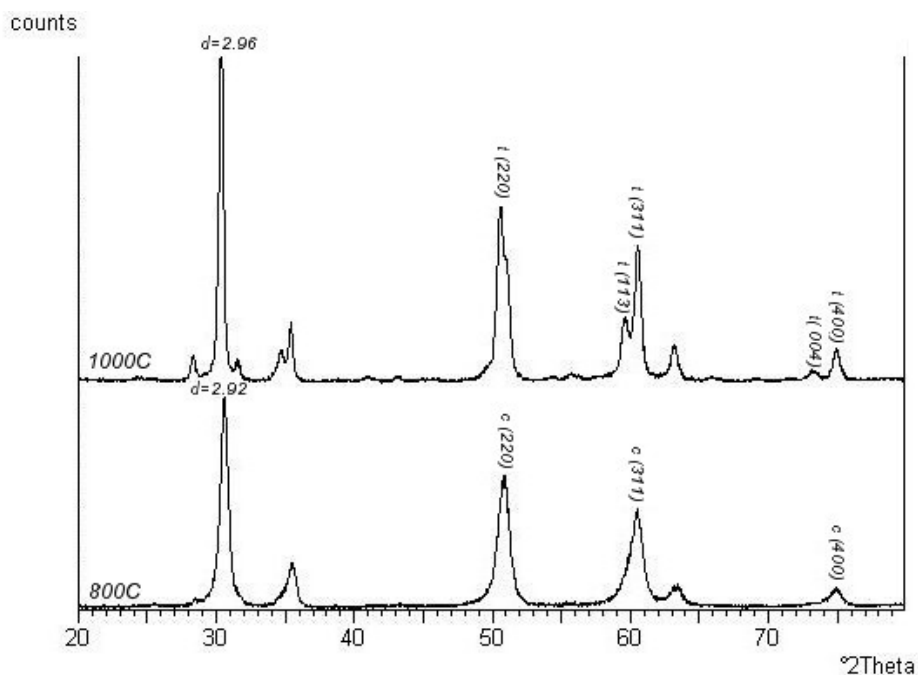


شکل ۸- طیف پراش پرتو ایکس نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری شده که در دماهای مختلف تحت گاز کلر آنیل شده‌اند.

اکسیژن می‌تواند با مکانیزم نفوذ حرکت کند (برخلاف برای نفوذ یون اکسیژن). از این رو در دمای آنیل با تزریق کلر در کوره لوله‌ای شرایط لازم برای خروج اکسیژن از درون زیرکونیا فراهم می‌آید که باعث تولید و پایداری فازهای ناپایدار مکعبی یا تتراگونال می‌شود. مطالعات قبلی دمای پایداری زیرکونیای مکعبی و تتراگونال خالص را در سایر اتمسفرها (هوا یا خنثی) حداکثر به ترتیب  $400^{\circ}\text{C}$  [۷] و  $600^{\circ}\text{C}$  [۲۱] گزارش کرده است که البته روش تولید و اندازه دانه‌ها براین پایداری موثر است، اما آنیل کردن این فازها در اتمسفر کلر باعث افزایش دمای پایداری فاز مکعبی و تتراگونال به ترتیب تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  می‌شود، شکل (۹).

یک شکاف ایجاد و به دو پیک تبدیل می‌شود [۱۷ و ۱۸] که در شکل (۹) نیز ملاحظه می‌شود و از طرف دیگر فاز مکعبی در زوایای  $2\theta$  بالا ( $100^{\circ}$  تا  $140^{\circ}$ ) نیز دارای پیک است که در تتراگونال دیده نمی‌شود که یکی دیگر از وجوه تمایز این دو فاز خواهد بود [۱۸].

با توجه به نمودار فازی  $\text{Zr-ZrO}_2$  با افزایش جای خالی اکسیژن منطقه پایداری فازهای مکعبی و تتراگونال افزایش می‌یابد [۱۹]. همچنین آنیل کردن زیرکونیا در محیطهای با فشار اکسیژن پایین [۲۰] و در محیط حاوی بخار کلر [۵] باعث افزایش غلظت جای خالی اکسیژن که نهایتاً منجر به تولید فاز مکعبی در دمای پایین، می‌شود. در زیرکونیا فقط جای خالی



شکل ۹- مقایسه ساختار زیرکونیای تتراگونال با مکعبی.

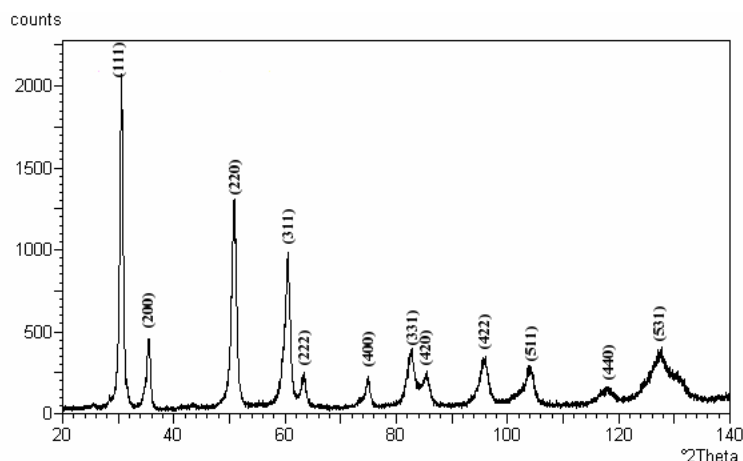
وضوح تاکنون گزارش شده است.

وقتی نمونه مذکور (زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری شده) تحت همین سیکل حرارتی ولی در اتمسفر آرگون حرارت داده شده استحال فاز مکعبی یا تتراگونال به منوکلینیک به سرعت انجام گرفته و فاز اصلی بعد از این عملیات حرارتی، فاز منوکلینیک خواهد بود. شکل (۱۱) تاثیر اتمسفر کوره بر استحالته فازی را نشان می‌دهد.

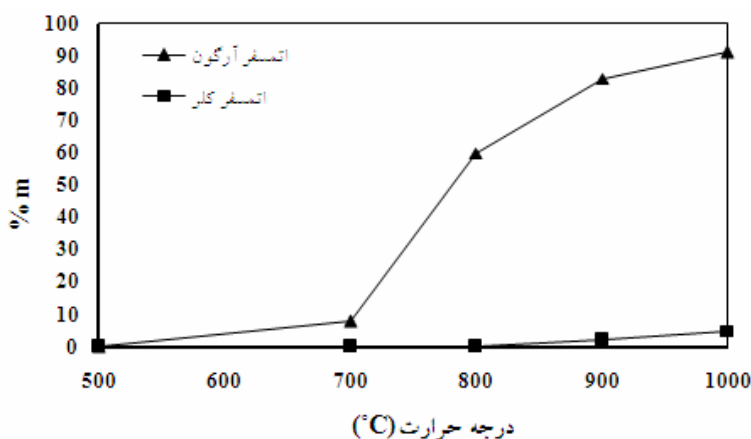
در بررسی تصاویر TEM شکل (۱۲- الف) مربوط به نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری و آنیل شده در اتمسفر کلر و دمای ۸۰۰ °C ملاحظه می‌شود با اینکه این نمونه فاز مکعبی است اندازه دانه‌ها بیش از ۱۹ nm است. این در حالی است که اندازه بحرانی دانه برای تبدیل فاز مکعبی به تتراگونال کمتر از ۱۰ nm گزارش شده است [۲ و ۱۲]. بنابراین وجود اتمسفر کلر در حین آنیل کردن زیرکونیا باعث افزایش اندازه بحرانی دانه‌ها شده است. شکل (۱۲- ب) نیز تصویر TEM فصل مشترک سه دانه و (۱۲- ج) یک دانه از این نمونه را نشان می‌دهد. صفحات و لایه‌های منظم اتمی در این شکلها نشان دهنده کامل شدن عمل

تشابه فاصله و نحوه فرارگیری اتمها در فاز آمورف با فاز تتراگونال و شرایط آسان جوانه‌زنی و رشد تتراگونال از فاز آمورف [۲۲] از یک طرف و خارج شدن اکسیژن طبق واکنش (۵) و ایجاد جاهای خالی اکسیژن ( $ZrO_2-X$ ) از طرف دیگر شرایط لازم برای ایجاد فاز مکعبی را فراهم می‌آورد [۳، ۴ و ۱۹]. بنابراین اتمسفر کلر در ایجاد فازهای مکعبی و تتراگونال از آمورف و نیز پایداری حرارتی این فازها بسیار موثر است.

شکل (۱۰) طیف پراش پرتو ایکس زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری شده و سپس آنیل شده در دمای ۸۰۰°C و در اتمسفر کلر را نشان می‌دهد. طیف پراش پرتو ایکس گزارش شده از زیرکونیای مکعبی و تتراگونال خالص تولید شده در سایر روشها (در مقدمه به آنها اشاره شد) به علت ریز بودن اندازه دانه‌ها دارای پیکهای بسیار پهن، با شدت کم و همپوشانی زیادند در حالی که در این طیف، شکل (۱۰)، پیکهای آن به خوبی از یکدیگر جدا و متمایزند و شدت و وضوح عالی از خود نشان می‌دهند به عبارت دیگر این اولین طیف پراش پرتو ایکس از یک نمونه زیرکونیای مکعبی خالص است که با این



شکل ۱۰- طیف پراش پرتو ایکس زیرکونیای ۸۰ ساعت آسیابکاری و آنیل شده در اتمسفر کلر و دمای ۸۰۰°C



شکل ۱۱- تاثیر اتمسفر کوره براستحاله فازی زیرکونیای آسیابکاری شده.

زیرکونیای مکعبی خالص ( $\gamma_c$ ) تا کنون گزارش نشده ولی بر اساس همین نظریه و اینکه انرژی سطحی فاز مکعبی بایستی کمتر از فاز تتراگونال باشد رابطه‌ای مشابه رابطه (۱) برای تبدیل فاز تتراگونال به مکعبی و به شکل زیر وجود دارد:

$$(G_c - G_t) + (S_c \gamma_c - S_t \gamma_t) \leq 0 \quad (۸)$$

بنابراین شرایط پایداری این فازها بر اساس انرژی سطحی آنها استوار است.

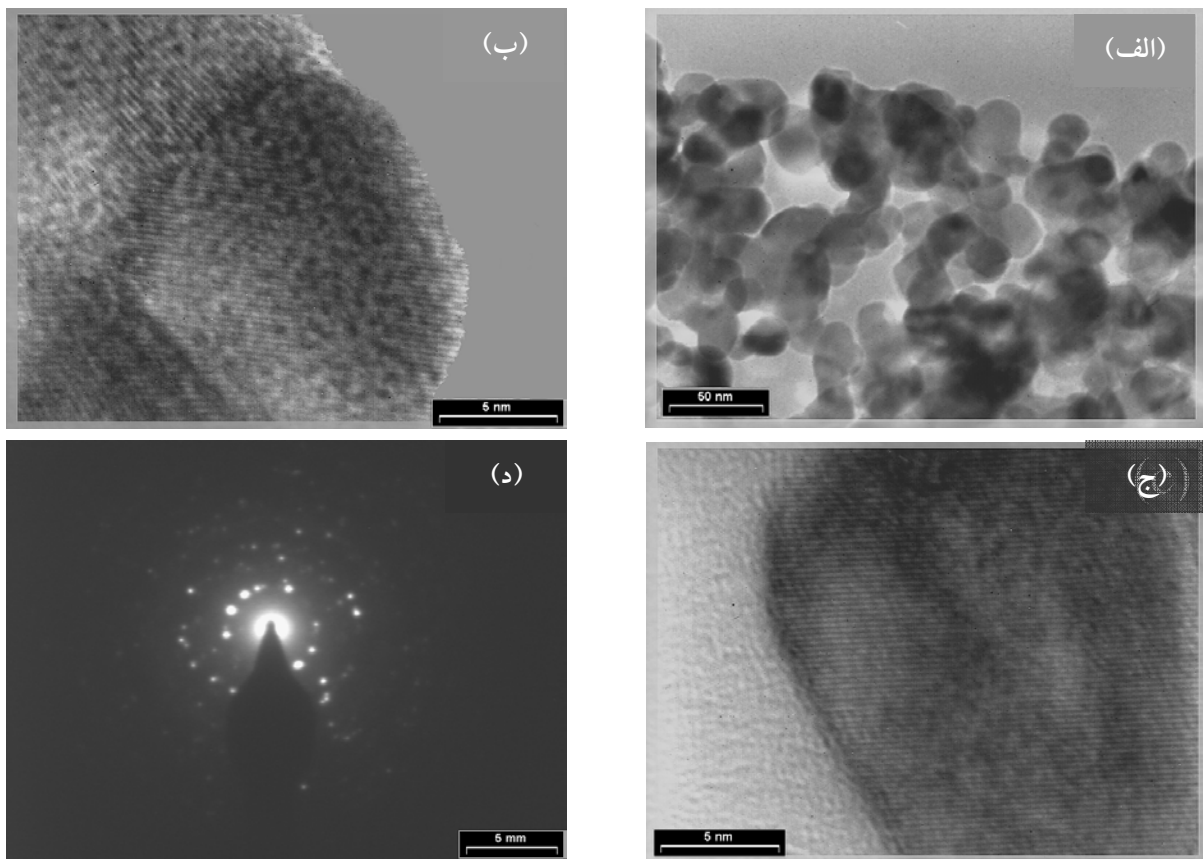
قبلا اشاره شد که در سایر روشهای تولید زیرکونیای خالص مکعبی سطح مخصوص بسیار بالاست (بیشتر از  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) به عبارت دیگر نانو کریستالها در آن روشها عموماً نانو ذره اند اما نکته قابل توجه در اینجا مربوط به سطح مخصوص به دست آمده از نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری و آنیل شده در اتمسفر کلر

کریستاله شدن فاز آمورف است. پراش پرتو الکترونی، شکل (۱۲-ج) نیز موید این مطلب است.

نظریه گراوی [۷] مهمترین دلیل پایداری فازهای تتراگونال و مکعبی خالص در دمای اتاق را مربوط به اختلاف در انرژی سطحی فازهای مختلف زیرکونیا عنوان کرده است. او بر اساس اینکه انرژی سطحی فاز تتراگونال ( $\gamma_t$ ) کمتر از انرژی سطحی فاز منوکلینیک ( $\gamma_t$ ) است، پایداری فاز تتراگونال را در دمای پایین مربوط به بحث ترمودینامیکی آن می‌داند که در این شرایط برای تبدیل فاز منوکلینیک به تتراگونال بایستی:

$$(G_t - G_m) + (S_t \gamma_t - S_m \gamma_m) \leq 0 \quad (۷)$$

که  $G$  نشان دهنده انرژی آزاد مولار تک کریستال،  $\gamma$  انرژی سطحی و  $S$  سطح خارجی ذرات است. هر چند انرژی سطحی



شکل ۱۲- تصاویر TEM (الف)، (ب) و (ج) و پراش پرتو الکترونی (د) نمونه ۸۰ ساعت آسیابکاری و سپس آنیل شده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر کلر.

از آنجایی که سطح خارجی (S) فازهای تولید شده به این روش در مقایسه با مقدار مرزدانه (A) بسیار کمتر است بنابراین تاثیر سطح خارجی در این استحاله فازی کم خواهد بود بنابراین می توان از عبارات  $(S_t\gamma_t - S_m\gamma_m)$  و  $(S_c\gamma_c - S_t\gamma_t)$  صرف نظر کرده و در این شرایط روابط (۹) و (۱۰) را به شکل زیر خلاصه کرد.

$$(G_t - G_m) + (A_c\delta_{t-t} - A_m\delta_{m-m}) \leq 0 \quad (11)$$

$$(G_c - G_t) + (A_c\delta_{c-c} - A_t\delta_{t-t}) \leq 0 \quad (12)$$

بنابراین از مباحث بالا می توان چنین نتیجه گیری کرد که انرژی مرز دانه و جای خالی اکسیژن نقش اساسی را در پایداری فازهای تتراگونال و مکعبی به عهده دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

عملیات مکانیکی روی ذرات زیرکونیای منوکلینیک علاوه

در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  است. از آنجایی که می دانیم محصول این فرایند فاز مکعبی است اما سطح مخصوص اندازه گیری شده به روش BET از آن برابر  $3/5771 \text{ m}^2/\text{g}$  که نشان دهنده مقادیر قابل توجهی مرز دانه نسبت به سطح خارجی (S) است. از این رو می توان روابط (۷) و (۸) را به شکل زیر و برای این حالت خاص به صورت زیر تکمیل کرد.

در تبدیل  $m \rightarrow t$

$$(G_t - G_m) + (S_t\gamma_t - S_m\gamma_m) + (A_c\delta_{t-t} - A_m\delta_{m-m}) \leq 0 \quad (9)$$

و در تبدیل  $t \rightarrow c$

$$(G_c - G_t) + (S_c\gamma_c - S_t\gamma_t) + (A_c\delta_{c-c} - A_t\delta_{t-t}) \leq 0 \quad (10)$$

که A نشان دهنده سطح مرز دانه و  $\gamma_i$  انرژی مرز دانه (i = m, t, c) است.

با ایجاد ساختار  $ZrO_2-X$  ناشی از جای خالی آنیونی اکسیژن شرایط جوانه‌زنی و رشد فازهای تتراگونال و مکعبی از آمورف فراهم می‌آید. به علت پایین بودن سطح مخصوص اندازه‌گیری شده محصول این فرایند نسبت به سایر روشهای تولید زیرکونیای تتراگونال و مکعبی خالص، مقادیر قابل توجهی مرز دانه در آن به وجود خواهد آمد. اساس پایداری این فازها پایین بودن انرژی مرز دانه و نیز جای خالی اکسیژن است. محیط کلر همچنین دمای پایداری نانوکریستالهای مکعبی و تتراگونال را به ترتیب تا  $800^\circ C$  و  $1000^\circ C$  افزایش می‌دهد.

بر ریز کردن دانه‌ها، باعث تولید مقادیر قابل توجهی فاز آمورف خواهد شد. بر اثر ریز شدن دانه‌ها ساختار کریستالی زیرکونیا ابتدا به ساختار تتراگونال و در نهایت به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود. آسیابکاری در زمانهای طولانی تأثیر چندانی بر اندازه ذرات نداشته و فاز آمورف به عنوان یک چسب نانوکریستالهای تتراگونال یا مکعبی را به صورت آگلومره در می‌آورد.

فعالسازی مکانیکی بر فرایند کلراسیون زیرکونیا بسیار موثر است. کاهش وزن زیرکونیای فعالسازی شده در عملیات کلراسیون، بیشتر مربوط به خارج شدن یون اکسیژن از آن است

## واژه‌نامه

1. binder
2. stabilization

## مراجع

1. OECD Nuclear Energy Agency, ed. *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Vol. 8, p.119, 2005.
2. Pitcher, M.W., Ushakov, S.V., Navrotsky, A., Woodfield, B.F., Li, G. Ggoates, J.B., and Tissue, B.M., "Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88 No.1, pp.160-167, 2005.
3. Subbara, E. C., "Zirconia-an Overview," *Advances in Ceramics Science and Technology of Zirconia I*, Vol. 3, pp.1-25, 1981.
4. Heuer, A. H. and Ruhle, M. "Phase Transformation in  $ZrO_2$ -Containing Ceramics:I, The Instability of C-Zr $O_2$  and the Resulting Diffusion Controlled Reactions," *Advance in Ceramics Science and Technology of Zirconia II*, " Vol. 12, pp.1-14, 1984.
5. Karapetrova, E., Platzer, R., Gardner, J.A., Torne, E., Sommers, J.A., and Evenson, W.E., "Oxygen Vacancies in Pure Tetragonal Zirconia Powders: Dependence on the Presence of Chlorine during Processing," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 84 No. 1, pp.65-70, 2001.
6. Kuznetsov, P.N., Kuznetsova, L.I., Zhyzhaev, A.M., Kovalchuk, V.I., Sannikov, A.L. and Boldyrev, V.V. "Investigation of Mechanically Stimulated Solid Phase Polymorphic Transition of Zirconia," *Applied Catalysis A:General*, Vol. 298, pp. 254-260, 2006.
7. Gravie, R.C., "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *The journal of physical chemistry*, Vol. 69[M], pp.1238-1243, 1965.
8. Benedetto, A., Fagherazzi, G., and Pinna, F. "Preparation and Structural Characterization of Ultrafine Zirconia Powders," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 3, pp.467-469, 1989.
9. Skandan, G., Hahn, H., Roddy, M., and Roger, W. C., "Ultrafine-Grained Dense Monoclinic and Tetragonal Zirconia," *Journal of American Ceramic Society* Vol. 77, No. 7, pp.1706-1710, 1994.
10. Scian, A.N., Aglietti, E.F., Caracoché, M.C., Rivas, P.C., Pasquevich, A.F., and Lopez Garcia, A.R., "Phase Transformations in Monoclinic Zirconia Caused by Milling and Subsequent Annealing", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.77, No.6, pp.1525-1530, 1994.
11. Roy, S., and Ghose, J., "Synthesis of Stable Nanocrystalline Cubic Zirconia," *Materials Research Bulletin*, Vol.35, pp.1195-1203, 2000.
12. Wang, J.W. "Critical Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles," *American Chemical Society*, Vol. 3, No.7, pp. 875-882, 2003.
13. Bailey, J.E., Lewis D., Librant, Z.M., and Porter, L.J., "Phase Transformation in Milled Zirconia," *Transaction Journal of British Ceramic Society*, Vol. 71, No. 1, pp.25-30, 1965.
14. Gravie, R.C., and Nicholson, P.S., "Phase Analysis in Zirconia Systems," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 55, No.6, pp.303-305, 1973.
15. Landsberg, A., Hoatson, C.L., and Block, F.E., "The Chlorination Kinetics of Zirconia Dioxide in the Presence of Carbon Monoxid," *Metallurgical Transaction*, Vol.3, pp. 517-523, 1973.
16. Othmer. K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third edition, Vol. 5, p.582, 1979.

17. Lamas, D.G., Rosso, A.M., Amzorena, M. S., Fernandez, A., Bellino, M.G., Cabezas, M.D., Walsoe de Reza, N.E. and Craievich, A.F., "Crystal Structure of Pure  $ZrO_2$  Nanopowders," *Scripta Materialia* Vol.55, pp.553-556, 2006.
18. I C D D, International Centre for Diffraction Data, Version SET 49-1.0, Powder Diffraction File Card No. 14-0534 and 27-0997.
19. Rauh, E. G. and Gary, S. P., "The  $ZrO_{2-x}$  (cubic)- $ZrO_{2-x}$  (cubic + tetragonal) Phase Boundary," *Journal of American Ceramic Society Discussion and Note* Vol. 63, No. 3-4, pp.239-2340, 1980.
20. Niels, M., Lee, T., and Gardner, J.A., "Stability of Monoclinic and Tetragonal Zirconia at Low Oxygen Partial Pressure," *Journal of Materials Research*, Vol.15, No.2, pp.377-381, 2000.
21. Jagadish, C.R., Ranjam, K., and Pati, P.P., "Chemical Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline of Pure Zirconia and Yttria Stabilized Zirconia (YST)," *Journal of European Ceramic Society*, Vol.20, pp.1289-1295, 2000.
22. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C., "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide," *Journal of American Ceramic Society*, Vol.6, pp. 349-353, 1968.