مقایسه فازهای ایجاد شده در نمونه های زیرکونیای پایدار شده با اکسید سریم و اکسید ایتریم

محمدی فر، محمد*(۱)- عباسیان، احمدرضا (۱)-حسنی بربران (۲)- جهانگیر-بنانج، علیرضا (۲)

۱- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده مواد

۲- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده لیزر و اپتیک

چکیده:

زیرکونیا به خاطر دیرگدازی، مقاومت به خوردگی و تشعشع بالا و همچنین سطح مقطع هسته ای پایین، به عنوان ماده ساختاری جذابی برای کاربردهای هسته ای در نظر گرفته شده است. در این پژوهش به منظور پایدار کردن فاز مکعبی و تتراگونال زیرکونیا به ترتیب ۸ و ۱۰ درصد وزنی ایتریا و سریا با استفاده از روش حالت جامد به زیرکونیا اضافه می‌شوند، نمونه های پرس شده در دو دمای ۱۳۰۰و ۱۷۰۰درجه سانتی‌گراد به ترتیب در مدت زمان‌های ۱۰ و ۵ ساعت زینتر می‌شوند. از آنالیز XRD برای تشخیص فازهای موجود و از تصاویر SEM به منظور بررسی مورفولوژی استفاده می‌شود.

کلمات کلیدی: *زیرکونیای پایدار شده، زینتر، ایتریا، سریا، دیرگدازی*

مقدمه:

تحقیق در مورد زیرکونیا به طور روزافزونی ادامه یافته و دلیل موجه و محکم برای این مطالعات، کاربردهای تجاری این سرامیک مهندسی می‌باشد. به منظور رسیدن به خواص بهینه زیرکونیا، خصوصیات این اکسید تا میزان زیادی با اضافه کردن اکسیدهای تثبیت کننده تعدیل می شود. این اکسیدها می‌توانند به مقدار کافی اضافه شوند تا زیرکونیای به طور جزئی تثبیت شده یا زیرکونیای کامل تثبیت شده تشکیل شود. افزایش مقادیر متفاوت اکسیدهای تثبیت کننده به زیرکونیا به ویژه MgO، CaO، Y_2O_3 و CeO_2 توسعه مواد سرامیکی بدیع و تازه‌ای را که تغییرات تکنولوژیکی قابل ملاحظه‌ای را ایجاد می‌کنند ممکن ساخته است[۱]. از کاربردهای هسته ای این ماده می‌توان به حفاظ حرارتی و شیمیایی در زیر هسته راکتور[۲] یا اجزای داخل هسته راکتور[۳] اشاره کرد.پوشش‌های زیرکونیایی به عنوان پوشش‌های ضد حرارتی در لوله های خنک کن راکتور هسته ای کاربرد دارند[۴]. این ماده به عنوان میزبان، جهت نگهداری پسماندهای هسته ای نظیر اکتنیدها و عناصر خاک‌های کمیاب استفاده می‌شود[۵]. زیرکونیا به صورت وسیع به عنوان تکیه گاه کروماتوگرافی

تبادل یون، خصوصاً در صنعت هسته ای، جهت بازیافت و تصفیه پسماندها استفاده شده است [۶]. زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا ماده ای است که به دلیل خصوصیات منحصر به فرد به طور گسترده ای استفاده می‌گردد. در واقع خصوصیات مکانیکی زیرکونیا به خصوص سختی و استحکام در کنار ویژگی‌های الکتریکی، نوری و یونی، این ماده را تبدیل به ماده ای مناسب برای بسیاری از کاربردها نموده است. می‌توان از این میان موارد استفاده گوناگون این ماده به کاربردهای نظیر پایه کاتالیست، سنسور اکسیژن و الکترولیت جامد در پیل های سوختی اکسید جامد مورد استفاده اشاره کرد[۷]. زیرکونیای پایدار شده، به خصوص زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، متداول‌ترین الکترولیت مورد استفاده در پیلهای سوختی اکسید جامد است. زیرا این ماده دارای هدایت یون- اکسیژن بالایی نسبت به هدایت الکتریکی است و همچنین پایداری مناسبی در اتمسفرهای اکسیدی و احیایی در دماهای بالا از خود نشان می‌دهد[۸]. اضافه نمودن ایتریا (Y_2O_3) به زیرکونیا منجر به پایدار شدن ساختار مکعبی از دمای اتاق تا دمای ذوب و تولید جای خالی برای اکسیژن در شبکه زیرکونیا خواهد شد. به طور کلی جاهای خالی اکسیژن، موجب افزایش هدایت یونی زیرکونیا می‌گردند. بدین ترتیب با پایدار کردن فاز مکعبی، زیرکونیا تبدیل به ماده ای بسیار مناسب به منظور استفاده در پیلهای سوختی اکسید جامد به عنوان الکترولیت می‌شود[۹].

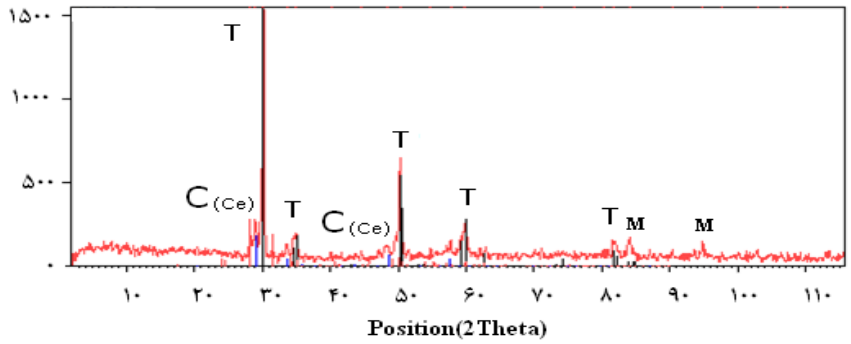
روش کار:

در داخل یک هاون چینی مقداری پودر زیرکونیای صنعتی با اندازه ذرات ۵۰ میکرون و خلوص ٪۹۵ را همراه با هشت درصد مولی پودر ایتریا با اندازه ذرات ۱۰ میکرون و خلوص ٪۹۹/۹ ریخته و در هاون به آرامی آسیاب و مخلوط می‌شود. بعد مقدار ٪۵ وزنی محلول PVA ٪۲ به پودر اضافه می‌شود. سپس ترکیب بدست آمده را در کیسه فریزر ریخته به مدت ۲۴ ساعت نگهداری می‌کنیم تا رطوبت آن یکنواخت شود. سپس از پودر بدست آمده تعدادی نمونه ۲ گرمی وزن کرده و در داخل قالب فولادی ریخته، و تحت فشار ۳۰۰MPa به صورت قرص‌هایی با قطر یک سانتیمتر پرس می‌شود. قرص‌های بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰°C خشک می‌شود. بعد از سپری شدن این زمان نمونه ها در داخل کوره با آهنگ ۱۰ درجه بر هر دقیقه به دمای ۱۳۰۰°C حرارت دهی و به مدت ۱۰ ساعت در این دما نگهداری می‌شود تا عملیات زینتر روی نمونه ها انجام شود. تعداد دیگری از نمونه ها نیز در دمای ۱۷۰۰°C و با ۵ ساعت نگهداری زینتر می‌شود. به منظور مقایسه بین افزودنی‌ها عملیات فوق را با ده درصد مولی پودر سریا با اندازه ذرات ۱۰ میکرون و خلوص ٪۹۹/۹

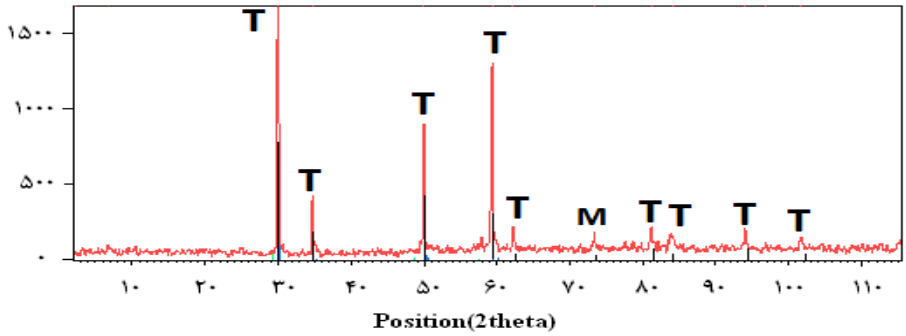
تکرار می‌کنیم. بعد از ساخت نمونه‌ها، آنالیزهای XRD و SEM به ترتیب جهت بررسی‌های فازی و ریزساختاری انجام شد.

نتایج و بحث:

شکل ۱ آنالیز XRD قرص ZrO_2-10%CeO_2 زینتر شده در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و شکل ۲ آنالیز XRD قرص ZrO_2-10%CeO_2 زینتر شده در ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود عمده فاز تشکیل شده فاز تتراگونال می‌باشد که با افزایش دما پیک مربوط به فاز تتراگونال بلندتر شده و فاز کوبیک سریا که به دلیل عدم تشکیل محلول جامد در دمای ۱۳۰۰ دیده می‌شود در دمای ۱۷۰۰ درجه حذف شده است. با مقایسه فازهای مختلف ایجاد شده در نمونه که در شکل ۶ دیده می‌شود درصد فاز جزئی منوکلینیک که در دمای پایین دیده می‌شود در دمای بالاتر کمتر شده است.

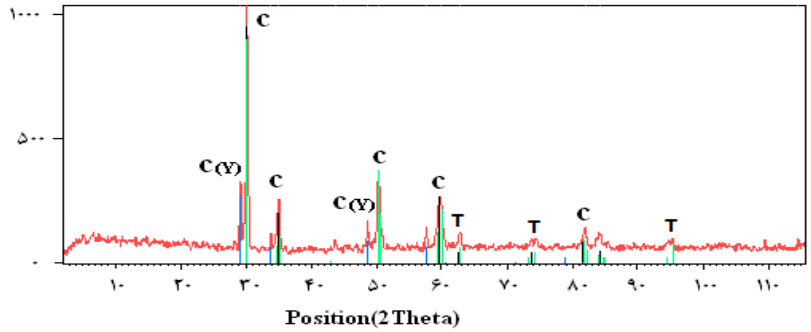


شکل(۱): آنالیز XRD قرص ZrO_2-10%CeO_2 نگهداری شده به مدت ۱۰ ساعت در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

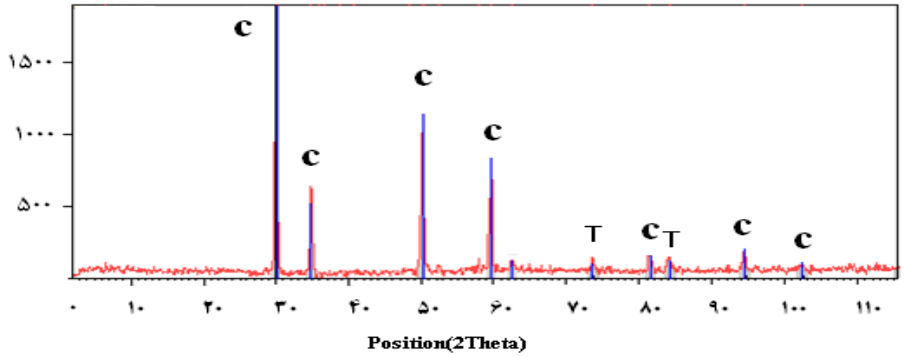


شکل(۲): آنالیز XRD قرص ZrO_2-10%CeO_2 نگهداری شده به مدت ۵ ساعت در ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

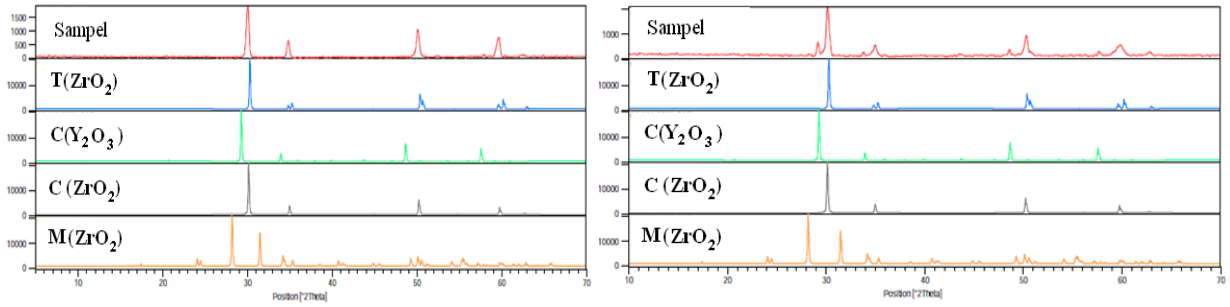
با توجه به شکل‌های ۳ و ۴ این‌گونه متوجه می‌شویم که فاز کوبیک ایتریا که در دمای ۱۳۰۰ درجه تشکیل شده بود با افزایش دما به ۱۷۰۰ درجه حذف شده که می‌تواند به علت تشکیل محلول جامد در دمای بالا باشد و همچنین مطابق شکل ۵، با افزایش دما پیک‌های کوبیک زیرکونیا شارپتر شده و میزان فاز تتراگونال زیرکونیا کاهش یافته است.



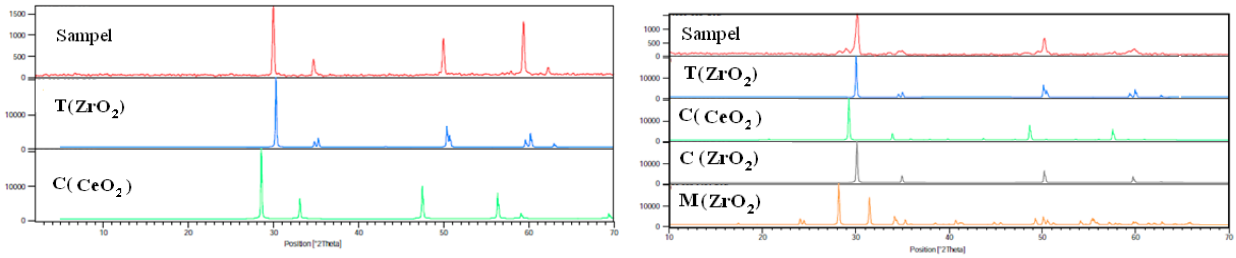
شکل(۳): آنالیز XRD قرص ZrO_2-8%Y_2O_3 نگهداری شده به مدت ۱۰ ساعت در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل(٤): آنالیز XRD قرص ZrO_2-8%Y_2O_3 نگهداری شده به مدت ۵ ساعت در ۱۷۰۰درجه سانتی‌گراد

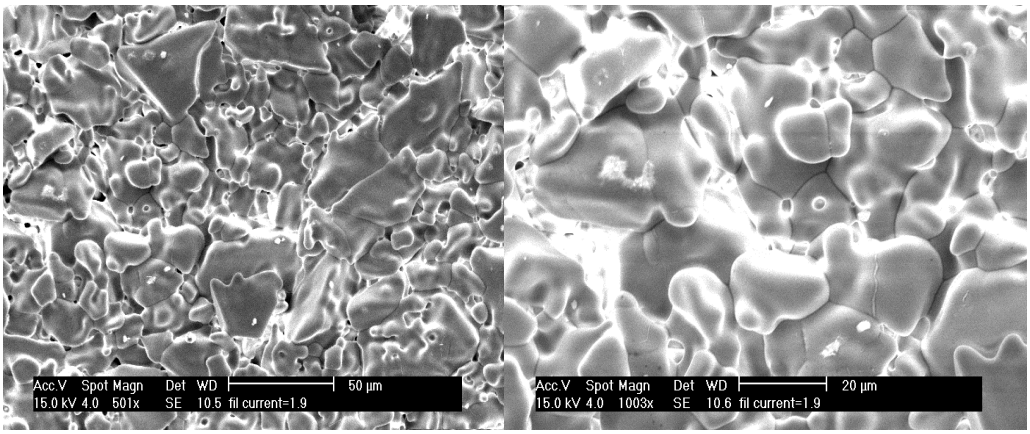


شکل(۵): مقایسه XRD قرص ZrO_2-8%Y_2O_3 نگهداری شده در دمای ۱۷۰۰ (سمت راست) و ۱۳۰۰ (سمت چپ) درجه سانتی‌گراد با فازهای احتمالی موجود در ساختار

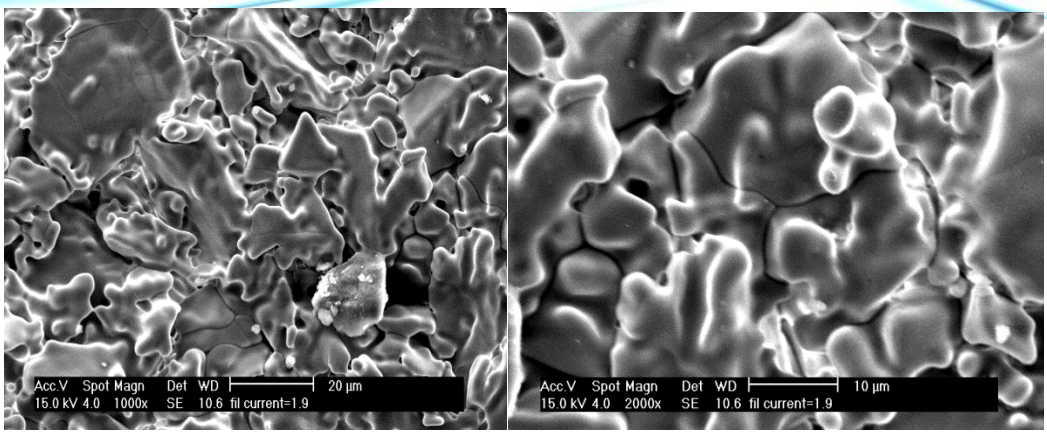


شکل(٦): مقایسه XRD قرص ZrO_2-10%CeO_2 نگهداری شده در دمای ۱۷۰۰ (سمت راست) و ۱۳۰۰ (سمت چپ) درجه سانتی‌گراد با فازهای احتمالی موجود در ساختار

از نمونه با بالاترین چگالی و کمترین تخلخل با افزودنی‌های سریا و ایتریا تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه و در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است در افزودنی با سریا شاهد دانه بندی بهتری در مقایسه با افزودنی ایتریا هستیم و در هر دو مورد متوسط اندازه دانه حدود ۲۰ میکرون می‌باشد.



شکل(۷): تصاویر SEM از ZrO_2-10%CeO_2، زینتر شده در دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت



شکل(۸): تصاویر SEM از ZrO_2-8%Y_2O_3، زینتر شده در دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت

نتیجه گیری:

۱- در صورت اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی سریا و زینتر کردن در دمای ۱۳۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار عمدتاً تتراگونال و مقداری فازی منوکلینیک می‌باشد که با افزایش دما مقدار فاز تتراگونال افزایش و فاز منوکلینیک کاهش می‌یابد.

۲- با توجه به آنالیز XRD نمونه‌های پایدار شده، در نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۳۰۰ درجه فاز کوبیک ایتریا و کوبیک سریا قابل مشاهده می‌باشد در این حالت محلول جامد به صورت کامل تشکیل نشده است. با افزایش دمای زینترینگ به ۱۷۰۰ درجه فاز کوبیک ایتریا و سریا حذف شده و محلول جامد به صورت کامل تشکیل شده است.

۳- مرز دانه‌ها در نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۷۰۰ درجه مشهودتر از نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۳۰۰ درجه می‌باشد.

۴- در صورت اضافه کردن ۸ درصد وزنی ایتریا به عنوان پایدارساز به ایتریا و زینتر کردن در دمای ۱۳۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار عمدتاً کوبیک و مقداری فاز تتراگونال، خواهد بود. همچنین با افزایش دما مقدار فاز تتراگونال کاهش یافته است و شاهد پیک‌های شارپتری از فاز کوبیک خواهیم بود.

۵- در افزودنی با سریا شاهد دانه بندی بهتری در مقایسه با افزودنی ایتریا هستیم و در هر دو مورد افزودنی متوسط اندازه دانه حدود ۲۰ میکرون می‌باشد.

مراجع:

1- B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics", International Materials Reviews, 50, 239-256 (2005).
2- I. Brikby, R. Stevens, "Applications of zirconia ceramics", Key engineering materials, 122-124,527-552 (1996).
3- T. Shibata, J. Sumita, S. Baba, M. Yamaji, M. Ishihara, T. Iyoku, N. Tsuji, "Basic concept on structural design criteria for zirconia ceramics applying to nuclear components", Key engineering materials, 297-300,728-733 (2005).
4- C.Degueldre, Ch.Guéneau, "Introducing the nuclear material challenges", Nuclear Materials, 352, ix–xiii (2006)
5- N.K. Kulkarni, S. Sampath,V. Venugopal, "Studies on stabilised zirconia as host phase for the fixation of actinides, rare-earths and sodium", Ceramics international 27, 839-846 (2001).
6- M.P. Rigney, E.F. Funkenbusch, P.W. Carr,' physical and chemical characterization of microporous zirconia" chromatography A, 499, 291-304 (1990).
7- C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart and A. Barnab´e, "Alloys and Compounds" (2006).
8- X. Changrong, C. Huaqiang, W. Hong, Y. pinghua, M. Guangyao and P. Dingkun, Membrane Science ,162, 181-188 (1999).
9- M. Keshmiri and O. Kesler ,"Acta Materialia", 54, 4149–4157 (2006)