

تأثیر دما و زمان بر روی سینتر ترکیب دو جزئی $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

مسعود علیزاده*، امیر مقصودی پور و فهیمه قادری

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۴/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۹/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۶/۱۲/۲۳

چکیده در این مقاله، رفتار حرارتی اکسیدبیس‌موت حاوی ۲۵ درصد مولی Y_2O_3 با آنالیز حرارتی و پراش پرتو ایکس مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که استحاله منوکلینیک به مکعبی در دمای 750°C اتفاق افتاده و نمونه به صورت فاز مکعبی پایدار در دمای اتاق به دست آمده است. سپس به کمک اندازه‌گیری انقباض شعاعی و چگالی نسبی و همچنین مطالعات میکروسکوپی، رفتار سینتر نمونه‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد بهترین دما و زمان برای سینتر، دمای 950°C و زمان ۳۶ ساعت است. همچنین مطالعات میکروسکوپی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش زمان سینتر پس از ۵ ساعت در نمونه‌ها رشد دانه اتفاق افتاده است.

کلمات کلیدی اکسیدبیس‌موت، اکسیدایتریم، سینتر، فاز مکعبی.

Effect of Sintering Time and Temperature on $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

M. Alizadeh*, A. Maghsoudipoor and F. Ghaderi

Materials and Energy Research Center

Abstract Thermal behavior of 25% mol Yttrium-Bismuth Oxide was investigated by Differential Thermal Analysis (DTA) and X-ray Diffraction (XRD) techniques. Result showed that monoclinic ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) to cubic ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) phase transformation was occurred at 750°C and cubic phase stabilized at room temperature. Also, sintering behavior of these samples was investigated by measuring of relative density and radial shrinkage. According to these measurements the optimum temperature and time for sintering of 25% mol Y_2O_3 doped Bismuth Oxide were 950°C and 36h.

Keywords Bismuth Oxide, Yttrium Oxide, Sintering, Cubic Phase.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پیام‌نگار: m-alizadeh@merc.ac.ir

۱- مقدمه

مناسب برای سینتر نمونه‌ها برای دستیابی به بالاترین مقدار چگالی نسبی مدنظر بوده است.

اکسیدبیسیموت دو ساختار بلوری مختلف دارد. ساختار منوکلینیک از دمای اتاق تا دمای 730°C پایدار است و فاز مکعبی آن ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) از دمای 730°C تا نقطه ذوب (835°C) پایدار است.

۲- نحوه انجام آزمایش

مواد استفاده شده شامل اکسیدبیسیموت با خلوص ۹۹ درصد محصول شرکت مرک^۱ آلمان با اندازه متوسط ذرات ۱۵ میکرون و اکسید ایتیریم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت آلفا ایسر^۲ و اندازه متوسط ذرات ۴/۴ میکرون است.

ترکیب موردنظر حاوی ۷۵ درصد مولی اکسیدبیسیموت و ۲۵ درصد مولی اکسیدایتیریم است و پس از توزین مقادیر مناسب از هر دو پودر، درون ظرف پلی اتیلن همراه با استن و تعدادی گلوله آلومینایی در جار میل به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شدند. مخلوط تهیه شده درون خشک کن به مدت ۶ ساعت قرار داده شد.

برای ساخت نمونه‌ها ابتدا مقدار ۱ درصد مولی اتیلن گلیکول به پودر اضافه و درون دستگاه همزن به مدت نیم ساعت هم زده شد تا مخلوط یکنواختی به دست آید. سپس با عبوردادن پودر به دست آمده از الک با مش ۳۰، گرانول‌های مناسب تهیه شدند. پس از تهیه گرانول با استفاده از پرس تک محور تحت فشار ۲ تن بر سانتی مترمربع نمونه‌های قرصی شکل تهیه شدند. سپس شکل دهی نهایی با دستگاه پرس ایزواستاتیک با فشار ۱۸۷۰ bars صورت گرفت.

نمونه‌های آماده شده تحت عملیات سینتر طبق مراحل زیر قرار گرفتند:

- سینتر در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۹۷۵ و 1000°C و به مدت ۲۴ ساعت.
- سینتر در زمان‌های ۰ تا ۳۶ ساعت در دمای 950°C (منظور زمان صفر خروج نمونه‌ها از کوره بدون وقفه

علاوه بر دو پلی مرف فوق دو فاز میانی تراگونال ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) و مکعبی مرکزدار ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) نیز به صورت نیمه پایدار مشاهده شده است [۵-۱].

ساختار $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ از نوع CaF_2 مکعبی است که به دلیل داشتن ۲۵ درصد جای خالی فضاهای آنیونی، هدایت یونی بالایی دارد [۸-۴، ۶-۱]. این مسئله موجب شده است تا این اکسید به منزله هادی یونی مطرح شود و از آن به صورت پمپ اکسیژن، حسگرهای اکسیژن و الکترولیت پیل سوختی استفاده شود. یکی از مشکلات موجود در کاربرد اکسیدبیسیموت تبدیل فاز $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ آن به فاز منوکلینیک طی فرآیند سرمایش است که به تغییر حجم و تخریب نمونه ساخته شده منجر می شود [۱۰-۱، ۳-۹]. برای استفاده از سرامیک‌های بر پایه اکسید بیسموت، می باید فاز مکعبی آن را پایدار ساخت. تحقیقات نشان داده است که با افزودن اکسیدهای خاکی کمیاب و اکسیدهای قلیایی خاکی از جمله اکسیدایتیریم می توان فاز مکعبی دمای بالا را پایدار کرد [۷، ۱۱-۱]. یکی دیگر از پارامترهای مهم برای الکترولیت‌های پیل سوختی چگالی بالای آن و عاری بودن از تخلخل است. بررسی منابع مطالعاتی موجود نشان داده است که رفتار سینتر شدن اکسیدبیسیموت به طور دقیق بررسی نشده است و در تحقیقات انجام شده قبلی فقط به یک محدوده دمای برای سینتر نمونه‌ها اشاره شده است؛ بنابراین بررسی رفتار سینتر اکسیدبیسیموت از موارد قابل توجه است و در این تحقیق نیز علاوه بر پایدارسازی فاز $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ در دمای اتاق با افزودن ۲۵٪ مولی Y_2O_3 ، دما و زمان

1. Merck Extra Pure.

2. Alfa Aesar, Art. No. 11181.

نمونه‌هایی با ترکیب ۷۵mol% اکسید بیسموت و ۲۵mol% اکسید ایتیریم (BY25) مدنظر قرار گرفت. قبلاً بررسی رفتار در مرحله اول، برای بررسی رفتار سینتر، تأثیر دمای سینترینگ شدن بر دو عامل انقباض شعاعی و چگالی نسبی نمونه‌هایی با ترکیب ۷۵mol% اکسید بیسموت و ۲۵mol% اکسید ایتیریم (BY25) مدنظر قرار گرفت. قبل از بررسی رفتار سینتر شدن در ابتدا رفتار حرارتی نمونه‌ها با آنالیز حرارتی DTA بررسی شد.

آنالیز حرارتی DTA نمونه با کد BY25 در شکل ۱ نشان داده شده است. دو شکستگی (پیک) در منحنی دیده می‌شود. اولی یک پیک گرما زا در دمای ۲۰۰°C است که مربوط به خروج مواد فرار از قبیل اتیلن گلیکول افزوده شده طی فرآوری است. پیک دوم که گرماگیر است و در دمای ۷۳۰°C ایجاد شده، مربوط به تغییر فاز منوکلینیک به مکعبی در محلول جامد اکسید بیسموت و اکسید ایتیریم است. برای تأیید این استحالته از آنالیز فازی پراش پرتو ایکس استفاده شد. همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود آنالیز فازی نمونه‌های سینتر شده در دمای ۶۰۰°C و ۹۵۰°C (محدوده دمایی بالا و پایین ۷۳۰°C به مدت ۲۴ ساعت، نشان می‌دهد که نمونه سینتر شده در دمای ۶۰۰°C شامل فاز منوکلینیک است؛ در حالی که نمونه سینتر شده در دمای ۹۵۰°C شامل تک فاز مکعبی است که استحالته منوکلینیک به مکعبی مربوط به پیک گرماگیر ۷۳۰°C را توجیه می‌کند.

الف- تأثیر دمای سینتر شدن

منحنی انقباض شعاعی نمونه‌های سینتر شده در دماهای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۳ آمده است. ملاحظه می‌شود با افزایش دمای سینتر شدن، انقباض نمونه‌ها به مقدار بیشتری در دمای حدود ۹۵۰°C می‌رسد و سپس با افزایش دما تا ۹۷۵°C انقباض تقریباً ثابت است و با افزایش بیشتر دما تا ۱۰۰۰°C انقباض کاهش می‌یابد.

پس از رسیدن به دمای ۹۵۰°C است). نمونه‌ها پس از سینتر شدن در دماها و زمان‌های مختلف، از کوره با دمای بالا خارج شد و پس از سرد شدن، انقباض نمونه‌ها با اندازه‌گیری ابعاد قبل و بعد از سینتر ارزیابی شد و درصد انقباض طبق این رابطه محاسبه شد:

$$100 \cdot (D_1 - D_2) / D_1 = \text{درصد انقباض}$$

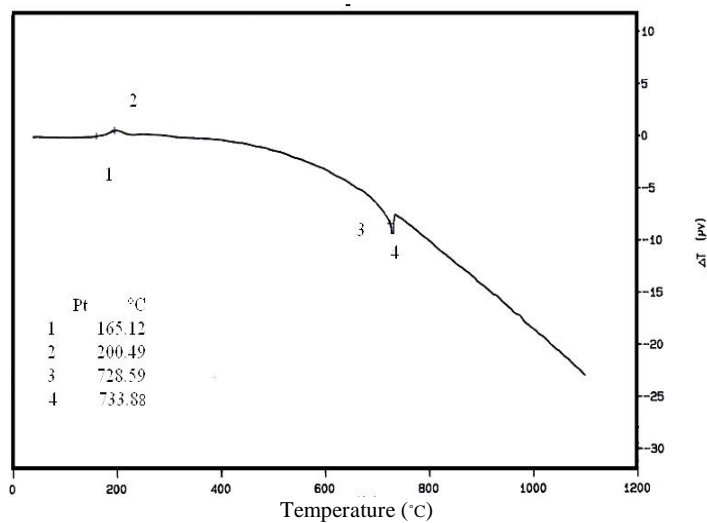
D_1 : قطر اولیه (قبل از سینتر).

D_2 : قطر ثانویه (بعد از سینتر).

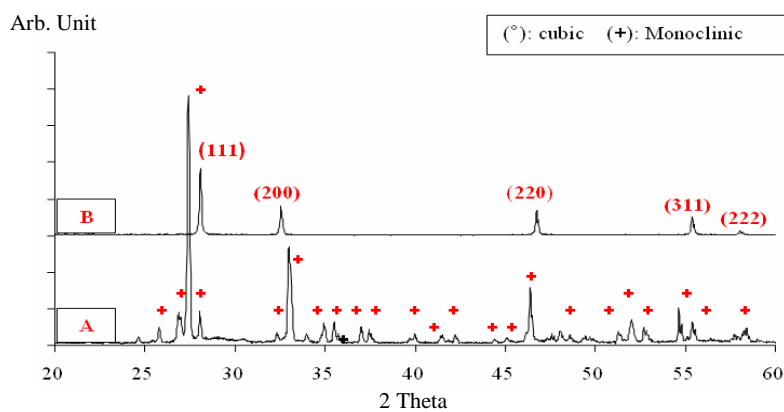
علاوه بر انقباض، چگالی نسبی نمونه‌ها نیز از طریق تقسیم چگالی حجمی به چگالی پودر محاسبه شد. برای اندازه‌گیری چگالی حجمی از روش ارشمیدس مطابق استاندارد ASTM C373 استفاده شد و برای اندازه‌گیری چگالی پودر نیز از دستگاه پیکنومتر گازی استفاده شد. رفتار حرارتی نمونه (DTA) با دستگاه آنالیز حرارتی مدل (PLSTA1620) بررسی شد. همچنین برای آنالیز فازی نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW3710 محصول شرکت فیلیپس در زوایای ۲۰ تا ۶۰ درجه استفاده شد. همچنین برای ارزیابی ریزساختار سطح شکست نمونه‌ها نیز از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cambridge Sterioscan S 3600 استفاده شد. در بررسی روند رشد دانه‌ها نیز از روش آماری و شمارش اتفاقی دانه‌ها در جهت‌های مختلف و به تعداد ۳۰۰ دانه برای هر نمونه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

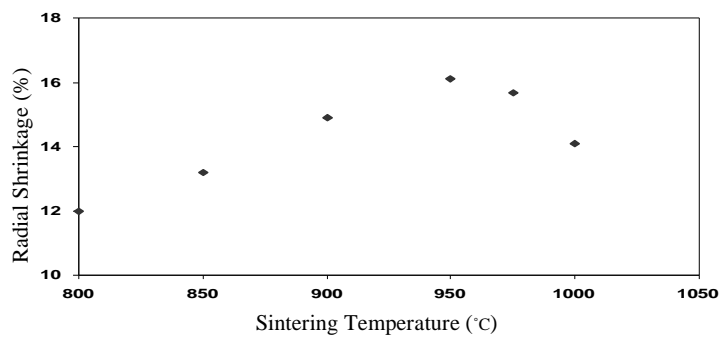
در مرحله اول، برای بررسی رفتار سینتر، تأثیر دمای سینترینگ شدن بر دو عامل انقباض شعاعی و چگالی نسبی



شکل ۱. آنالیز حرارتی BY25



شکل ۲. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه سیتترشده در دماهای (A) ۶۰۰ و (B) ۹۵۰°C به مدت ۲۴ ساعت.



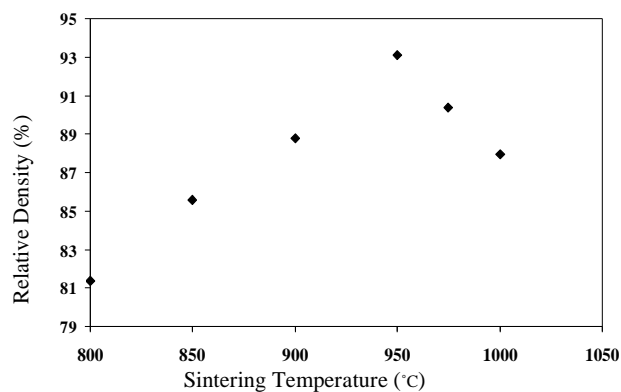
شکل ۳. تغییر انقباض شعاعی نمونه‌ها با دمای سیتتر.

انقباض شعاعی و چگالی نسبی با دما مربوط به پیشرفت فرآیند سینترشدن و حذف تخلخل هاست.

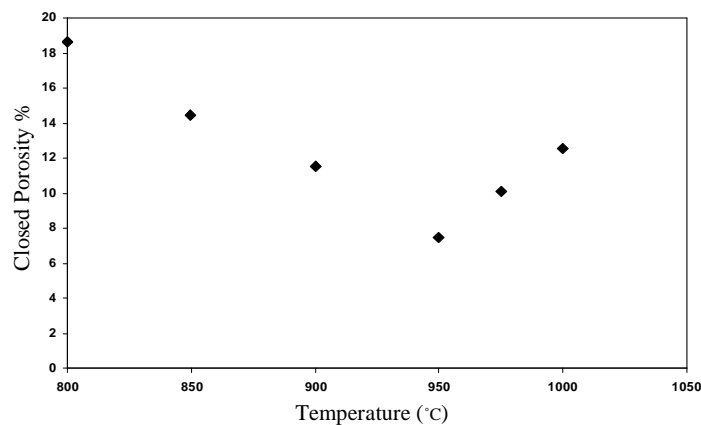
برای بررسی روند کاهش تخلخل ها، تغییرات درصد تخلخل های بسته برحسب دما در شکل ۵ گزارش شده است. همان طور که در این شکل نشان داده شده است تخلخل های بسته با افزایش دما تا 950°C کاهش یافته و سپس با افزایش دما تا 1000°C افزایش می یابد.

با افزایش دما همزمان دو پدیده در نمونه ها اتفاق می افتد؛

در واقع این منحنی نشان می دهد که دمای 950°C ، دمای مناسب برای سینترشدن است. از طرفی تغییرات چگالی نسبی نمونه های سینترشده در دمای 800°C تا 1000°C نیز که در شکل ۴ نشان داده شده است بیانگر آن است که تغییرات چگالی نسبی نمونه ها مشابه انقباض شعاعی آن است؛ به طوری که ملاحظه می شود با افزایش دمای سینتر، چگالی نسبی به مقدار بیشتری می رسد و سپس با افزایش مجدد دما چگالی نسبی نیز کاهش می یابد. نتایج شکل ۳ و ۴ نشان می دهد که افزایش



شکل ۴. تغییر چگالی نسبی با دمای سینتر.



شکل ۵. تغییر درصد تخلخل بسته با دمای سینترشدن.

یکی فرآیند سینتر همراه با انقباض است و به از بین رفتن تخلخل‌ها کمک می‌کند و دیگری فرآیند رشد دانه است که موجب رشد تخلخل‌ها و حبس شدن آنها می‌شود.

مقایسه تغییرات انقباض، چگالی نسبی و تخلخل‌های بسته با دما (شکل‌های ۳، ۴ و ۵) نشان می‌دهد که نمونه‌های سینتر شده در دمای 950°C زمان لازم برای حداکثر انقباض را دارند؛ به گونه‌ای که بالاترین چگالی نسبی و کمترین تخلخل بسته را دارند. اما نمونه‌هایی که در دمای 1000°C سینتر شده‌اند، از دمای 950°C به سرعت عبور کرده‌اند و زمان کافی برای از بین رفتن تخلخل‌ها در این نمونه‌ها وجود نداشته است؛ بنابراین فرصت کافی برای رسیدن به حداکثر چگالی را نداشته‌اند و همچنین به دلیل رشد تخلخل‌ها در دمای 1000°C سینتر متوقف می‌شود و نمونه‌ها از چگالی کمتری برخوردارند و در نتیجه انقباض کمتری نیز از خود نشان می‌دهند.

مرحله اول، مرحله میانی و مرحله پایانی: مرحله اول در واقع مرحله تشکیل گردنه و افزایش چگالی از ۵۰ تا ۶۰ درصد است. در مرحله میانی سینتر، شبکه به هم پیوسته‌ای از تخلخل و پودر فشرده شده شکل یافته و چگالی نمونه تا ۹۲-۹۵ درصد افزایش می‌یابد. مرحله پایانی سینتر را نیز حذف تخلخل‌ها و رشد دانه‌ها تشکیل می‌دهد.

در تحقیق حاضر، تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های BY25 با زمان سینتر در شکل ۶ گزارش شده است. ملاحظه می‌شود که چگالی نمونه سینتر شده در دمای 950°C و زمان صفر ساعت تقریباً $64/7$ درصد می‌باشد.

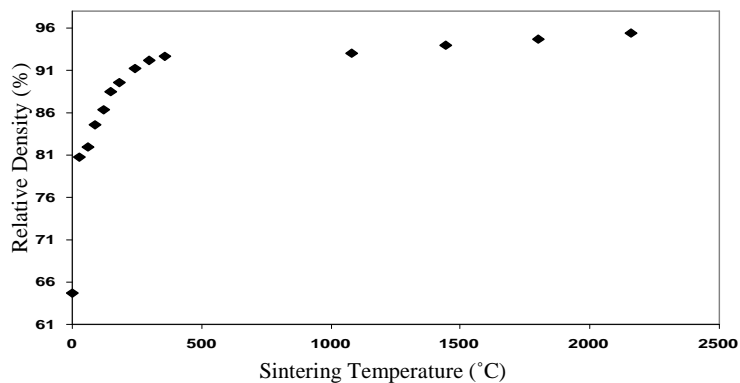
آنالیز میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) از سطح شکست نمونه سینتر شده در دمای 950°C به مدت صفر ساعت (به محض رسیدن دما به 950°C) در شکل ۸ نشان می‌دهد که بین دانه‌ها گردنه‌ها تشکیل شده است و اطراف دانه‌ها را تخلخل‌های کانالی شکل فراگرفته است. این مسئله و چگالی $64/7$ درصدی در نمونه‌ها نشان‌دهنده مرحله میانی سینتر نمونه‌هاست. با توجه به شکل ۷ مشخص است که از ۳ تا ۵ ساعت سینتر، شیب منحنی انقباض کاهش یافته و دوباره با افزایش زمان سینتر تا ۳۶ ساعت انقباض حدوداً به مقدار 17% افزایش یافته است. با توجه به تغییرات ایجاد شده در شیب منحنی‌های چگالی و انقباض در زمان‌های ۳ تا ۵ ساعت، می‌توان گفت که سینتر وارد مرحله سوم شده است.

ب- تأثیر زمان سینتر

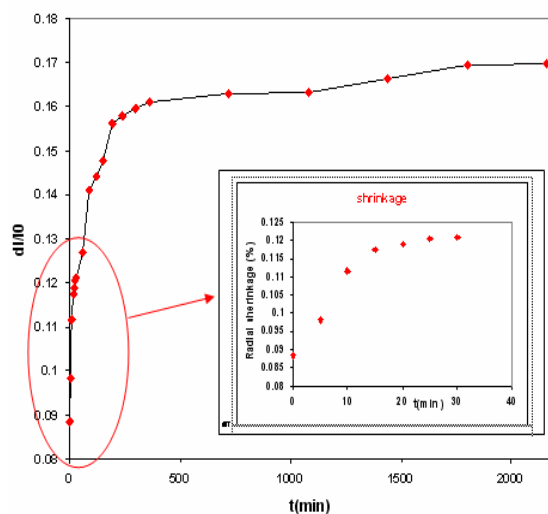
نتایج بررسی زمان سینتر نشان داد که دمای 950°C بهترین دما برای سینتر نمونه‌ها با ترکیب BY25 است. در نتیجه برای بررسی تأثیر زمان سینتر، نمونه‌های مورد نظر در دمای 950°C در زمان‌های مختلف سینتر شدند.

تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های سینتر شده با زمان در شکل ۶ گزارش شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان تا ۳۶ ساعت چگالی افزایش یافته است.

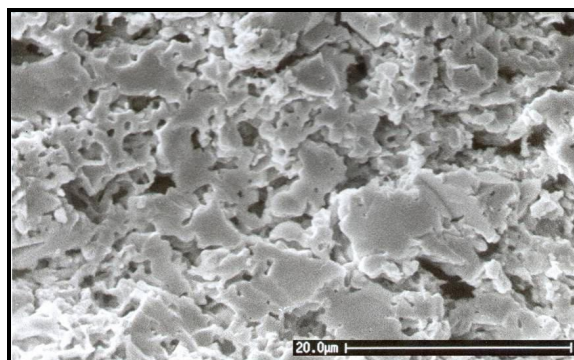
انقباض شعاعی نمونه‌های سینتر شده در دمای 950°C و زمان‌های نگهداری مختلف در دمای 950°C (۰ تا ۳۶ ساعت) در شکل ۷ آمده است. ملاحظه می‌شود انقباض نمونه سینتر شده در زمان صفر (بدون اقامت در دمای 950°C)، در حدود $8/7$ درصد است و با افزایش زمان سینتر تا ۳ ساعت، مقدار انقباض



شکل ۶. تغییر چگالی نسبی با زمان سینتر در دمای ۹۵۰°C.



شکل ۷. تغییر انقباض تف جوشینگ بر حسب زمان سینتر.



شکل ۸. سطح شکست نمونه به محض رسیدن به دمای ۹۵۰°C.

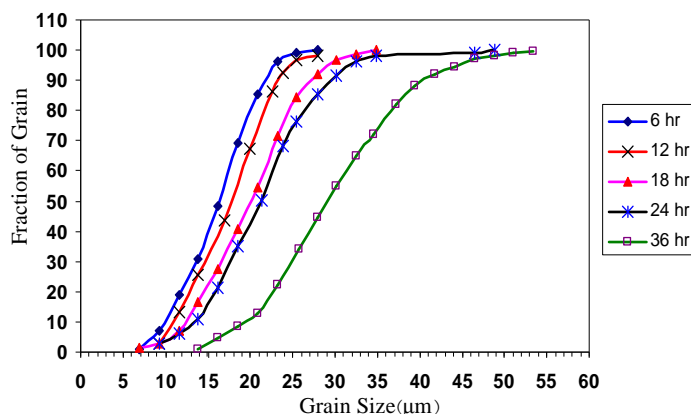
منحنی تغییرات $\log d$ برحسب $\log t$ رسم شود باید خط حاصل شیبی بین ۰/۱ تا ۰/۵ داشته باشد [۱۲].

$$(d - d_0) = (2k)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

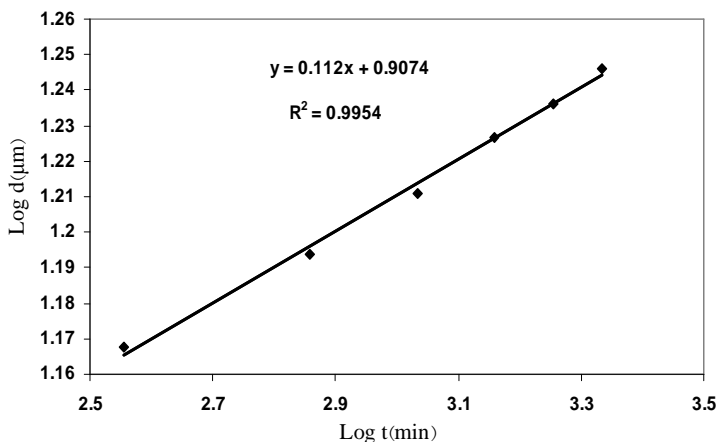
در این معادله k : ثابت، d : متوسط اندازه دانه ها بعد از زمان (t) و d_0 : متوسط اندازه دانه ها در زمان صفر است. با رسم نمودار $\log d$ برحسب $\log t$ ، (شکل ۱۰) یک خط راست به دست

در فرآیند سینتر سرامیک ها، همان گونه که اشاره شد، رشد دانه ها طی زمان سینتر صورت می گیرد. در نمونه های آزمایشی این پژوهش نیز این مسئله مشاهده شد.

به طوری که در شکل ۹ ملاحظه می شود، توزیع اندازه دانه های نمونه های سینتر شده در دماهای ۶ تا ۳۶ ساعت کاملاً با هم متفاوت است و حاکی از رشد دانه هاست. برطبق مدل عرضه شده توسط محققان [۱۲]، رابطه بین اندازه دانه های کریستالی (d) و زمان تفجوشی شدن (t) به این شکل است: در صورتی که



شکل ۹. توزیع اندازه ذرات با زمان سینتر.



شکل ۱۰. تغییر اندازه دانه ها برحسب زمان سینتر.

- Dopants”, *Journal. Am.Cer. Soc.*, Vol.74 No.8 (1991) 1970-1980.
- Glu, O.T., Soylak, M. and Belenli, I., “Synthesis and Characterization of β Type Solid Solution in Binary System of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol.25 No.7 (December 2002).
 - Fung, K.Z., Chen, J. and Virkar, A.V., “Effect of Aliovalent Dopants on the Kinetics of Phase Transformation and Ordering in $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (RE=Yb, Er, Y, or Dy), Solid Solution”, *Journal. Am. Cer. Soc.*, Vol.76 No.10 (1993) 2403-2418.
 - Su, P. and Virkar, A.V., “Cubic to Tetragonal Displasive Transformation in $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics”, *Journal. Am. Cer. Soc.*, Vol.76 No.10 (1993) 2513-2520.
 - Medvedeva, O. N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., Novikov, D. L. and Klgn, B. M., “Electronic Structure and Chemical Bonding in $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ ”, *I. Phys. Chem. Solids*, Vol.57 No.9 (1996) 1243-1250.
 - Wachsman, Eric D., Boyapati, Sai and Raufman, M. J., Jiang, N., “Modeling of Ordered Structures of Phase – Stabilized Cubic Bismuth Oxides”, *Journal. Am. Cer. Soc.*, Vol.83 No.8 (2000) 1969-1968.
 - Su, P. and Virkar, A.V., “Ionic conductivity and Phase transformation in $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Stabilized Bi}_2\text{O}_3$ ”, *Journal. Electrochem. Soc.*, Vol.139, No.6 (June1992).
 - Ekhelkar, S. and Bichile, G.K., “Synthesis and Structural Characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} (\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ and $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} (\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ Solid Solution”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol.27 No.1 (February2004).
 - Nunn, S.D. and Payazant, E.A., “Properties of Ionic – Conducting $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Containing Mixed Dopants”, *Journal. Am. Ceram. Soc.*, Vol.85, No.11 (2002) 2633-2636.
 - Verkerk, M.J. and Burggraaf, A.J., “High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ System”, *Journal. Electrochem. Soc.*, Vol.128 No.1 (January1981).
 - Takahashi, T. and Iwahara, H., “Oxide Ion Conductors Based on Bismuth Sesquioxide”, *Mat. Res. Bull.*, Vol.13 (1978) 1447-1458.
 - Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., “Introduction to Ceramics”, Second edition, John Willy and Sons (1976).

می آید که مقدار شیب خط حاصل برابر با ۰/۱۱ است که این مقدار در محدوده تعریف شده (۰/۵-۰/۱) واقع شده است. بنابراین نتایج نشان می دهد که مرحله سوم تف جوشی شدن نمونه ها به لحاظ رشد دانه ها نیز با معادله ریاضی (۱) در مرجع [۱۲] مطابقت دارد.

۴- نتیجه گیری

نتایج آنالیز حرارتی و پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه اکسید بیسموت حاوی ۲۵ درصد مولی اکسید ایتیریم در دمای 730°C دچار استحاله فازی منوکلینیک به مکعبی می شود و این فاز در دمای اتاق پایدار می ماند. بررسی رفتار سینتر نمونه پایدار شده در فاز مکعبی نشان داد بهترین دما و زمان برای سینتر دمای 950°C و زمان ۳۶ ساعت است؛ به طوری که بالاترین چگالی نسبی را می توان به دست آورد. همچنین بررسی زمان سینتر نشان داد که از زمان ۵ ساعت به بعد در نمونه ها رشد دانه اتفاق افتاده و معادله ریاضی رشد دانه ها نیز ارائه شد.

مراجع

- Fung, K.Z. and Virkar, A.V., “Phase Stability, Phase Transformation Kinetics and Conductivity of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid Electrolytes Containing Aliovalent

