تهیه پودر کامپوزیتی ZrO_2/nano TiO_2 به روش سل - ژل

ابراهیم محمدی [۱]، حسین عبدی زاده [۲]، علیمحمد هادیان [۳]، و حمیدرضا بهاروندی [۴]

[۱،۲،۳] دانشکده مهندسی متالورژی و مواد- دانشگاه تهران

[۴] دانشکده مواد- دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده – اثر غلظت *TTIP* ، مقدار آب مقطر و دمای کلسینه کردن بر روی مورفولوژی و اندازه توزیع ذرات پودرهای *ZrO2/nanoTiO2* بررسی گردید. مخلوط *ZrO_2/nano TiO_2* به روش سل – ژل تهیه می گردد. غلظت مولی*TTIP* از۰/۰۰۲ تا ۰/۱ می باشد. سبت *H_2O* به *TTIP* از ۲تا ۸ و زمان هم زدن یا پیر سازی بین ۱۰*h*-۲متغیر است. پودرهای *ZrO_2/nanoTiO2* آماده شده بوسیله *SEM* و *XRD* مورد مطالعه قرار می گیرند. پودرها در محدوده دمایی *^oC* ۲۵۰ تا ۷۸۰ به مدت ۱/۵*h* کلسینه شدند. نتایج نشان می دهند که دمای کلسینه کردن تا ثیر آشکاری بر روی اندازه ذرات وتغییرات فازی در پودرهای *ZT* تولید شده دارد.

کلید واژه- روش سل – ژل، کلسینه کردن، مورفولوژی، ZrO_2/nano TiO_2, TTIP

۱- مقدمه

ZrO_2 دارای سه حالت آلوتروپی است: مونوکلینیک، تتراگونال و کوبیک. تغییرات حجمی زیاد دراستحاله تتراگونال به مونوکلینیک باعث شده است که ذرات زیرکونیای خالص برای ترکیبات مهندسی کاربردی نداشته باشند. زیرکونیا را می توان با مقادیر مختلفی از ایتریم وسریم در مقابل تغییر فاز در اثر دما پایدار کرد. زیرکونیای پایدار شده با ایتریم در دمای اتاق دو خصوصیت سختی وتافنس را به طور همزمان دارا می باشد[۱]. این ماده همچنین دارای مقاومت به خوردگی بالایی در محیطهای بیولوژیکی می باشد. ولی علیرغم این ویژگی، تحقیقات فیزیکو شیمیایی نشان از عدم توانایی آن در ایجاد باندهای شیمیایی با بافتهای زنده می دهد. به همین دلیل فقط به عنوان مواد استخوان استفاده می شود[۲و۱]. Titania (TiO_2) یک ماده سرامیکی است که در صنعت برای تهیه رنگ سفید و کاتالیستها کاربرد دارد [۴و۳]. ذرات ریز TiO_2 با توزیع یکنواخت برای تولید سرامیکهای پیشرفته با ضریب اطمینان بالا بسیار مطلوب می باشند[۵]. در سالهای اخیر ذرات ریز TiO_2 به طور وسیع مورد توجه محققان بیولوزیست، فیزیک وشیمی قرار گرفته است. لایه های TiO_2 پوشش داده شده بر روی زیر لایه های فلزی به طور فوق العاده ای با محیطهای بیولوژیکی سازگار می باشد[۶]. پوشش تیتانیا تولید شده بوسیله فرایند سل – ژل اخیراً پتانسیلهای بیولوژیکی امید بخشی از خود نشان داده است. تیتانیا توانایی تشکیل باندهای شیمیایی با استخوانهای زنده رادارد [۷]. علیرغم خواص مکانیکی ضعیف تیتانیا، پایداری آن در محیط بدن برای تهیه implant بسیار مورد توجه است. تیتانیای خالص در معرض تحول فازی آناتاس به روتیل قرار می گیرد. مقدار کمی زیرکونیا تبدیل فازی آناتاس به روتیل را به تاخیر می اندازد. زیر کونیا در این حالت به صورت محلول جامد با میزبان تیتانیا قرار می گیرد [۸]. با وجود زیرکونیا فاز آناتاس حتی بعد از آنیل در دمای ۱۰۰۰^oC به مدت یک ساعت همچنان پایدار خواهد ماند [۹]. به هر حال اضافه کردن زیرکونیا به تیتانیا باعث تشکیل $ZrTiO_4$ می گردد که وابسته به هموژنیتی مخلوط ودمای زینترینگ می باشد. مخلوط پودر TiO_2/ZrO_2 با نسبت مولی ۱به۱ در دماهای پایین آمورف است، در حالی که همین مخلوط در دمایی حدود ۷۰۰ ^oC به کریستالهای $ZrTiO_4$ تبدیل می شود [۱۰و۱۱].مخلوطهای مرسوم

زیرکونیا و تیتانیا بعد از کلسینه شدن در محدوده دمایی ۱۲۰۰ -۱۶۰۰°C به $ZrTiO_4$ تبدیل می شوند [۱۲]. مزایا و محدودیتهای تیتانیا وزیرکونیا راهنمای خوبی برای تحقیق در مورد کامپوزیتهای $ZrO_2/nanoTiO_2$ به منظور نائل آمدن به ساخت مواد بیولوژیکی با استحکام مکانیکی بالا می باشد. به هرحال زینتر کردن زیرکونیای پایدار شده با ایتریم نیاز به دمای بالایی دارد. از طرفی، اگر فاز آناتاس باقی بماند ترکیبات زیرکونیا به طور کامل زینتر نمی شوند، که نتیجه آن حذف دو مزیت استحکام و تافنس فاز زیرکونیاست. موادی که در ایمپلنتها استفاده می شوند نیاز به یک هسته مستحکم ویک لایه bioactive دارد. هسته های ساخته شده با $Y\text{-}ZrO_2/ZrTiO_2$ نیاز به دمای بالای زینترینگ دارند، در حالیکه لایه و هسته ساخته شده از $ZrO_2/nanoTiO_2$ نیاز به دمای زینترینگ بالا ندارد. هدف از این تحقیق تهیه مواد هسته، با تاکید بر روی ریزساختار و بررسی تاثیر دماهای مختلف زینترینگ بر روی کامپوزیتهای $ZrO_2/nanoTiO_2$ میباشد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد خام

پودر ZrO_2-3%yattria ساخت شرکت Tosoh ژاپن که اندازه میانگین ذرات آن ۱ µm وسطح ویژه آن (BET) برابر m^2/g ۱۶ است وهمچنین ماده پیشرو برای فرایند سل – ژل تیتانیم، تترا ایزو پروپوکساید ۹۷٪ (TTIP) ساخت شرکت Alfa Aesar آلمان به عنوان مواد خام انتخاب شده است. ماده پیشرو بوسیله اتانول رقیق می شود.

۲-۲- تهیه کردن پودر $ZrO_2/nano\ TiO_2$

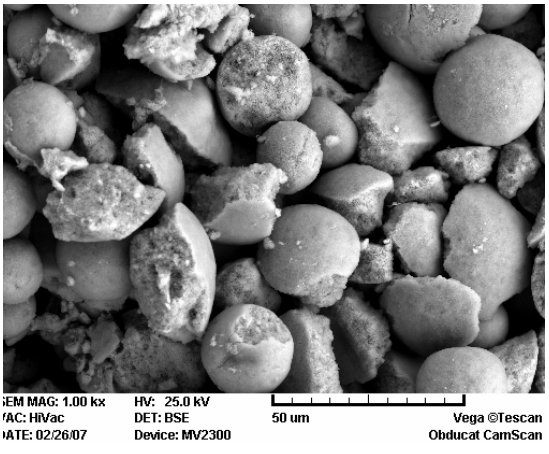
برای پوشش دادن دی اکسید تیتانیم، پودر زیرکونیا دراتانول پخش می گردد و با هم زن مغناطیسی کاملاً به هم زده می شود. TTIP و آب مقطر متعاقباً به سوسپانسیونی که در حال هم خوردن است اضافه می شود. این فرایند در دمای اتاق ودر Ph =۷ انجام می گیرد. آب مقطری که برای هیدرولیز استفاده می شود، برای جلوگیری از هیدرولیز سریع TTIP بوسیله اتانول رقیق می گردد. برای انجام فرایند سل – ژل سه محلول با غلظتهای مختلف TTIP ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۶۴و۰/۱و۰/۱ مول آماده می شوند. مقدار آب مقطر مورد استفاده ۲ تا ۸ برابر TTIP می باشد. محلولها در دمای اتاق تحت سرعت ثابت برای ۸h-۲هم زده می شوند. بعد از آن پودرها در داخل خشک کن قرار داده می شوند تا در دمای ۶۰ °C به طور کامل خشک شوند. پودرها به منظور حذف رطوبت جذب شده، الکل و بدست آوردن ذرات و یا پوشش TiO_2 در حالیکه درون بوته های آلومینایی ریخته شده اند در اتمسفر محیط در محدوده دمایی ۲۵۰-۷۸۰°C به مدت ۱/۵ h حرارت داده می شوند. سپس اثر دمای کلسینه کردن، غلظت TTIP، مقدار آب مقطر و زمان هم زدن توسط XRD و SEM مورد مطالعه قرار می گیرد.

۳- بحث

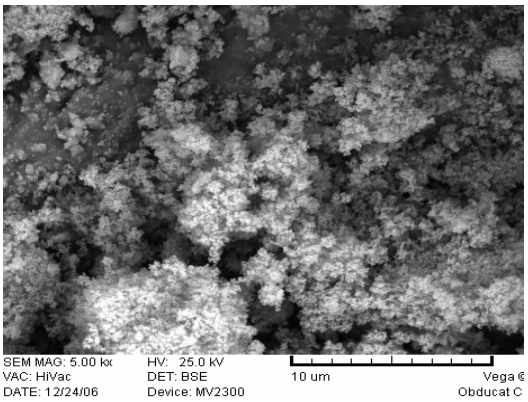
نانو ذرات TiO_2 را می توان بوسیله هیدرولیز و عملیات حرارتی از ماده پیشرو TTIP تولید کرد. واکنشهایی که رخ می دهند عبارتند از :

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 4H_2O = Ti(OH)_4 + 4C_3H_7OH \quad (1)$$
$$Ti(OH)_4 = TiO_2 + 2H_2O$$

برای تولید nano-TiO_2 پوشش داده شده بر روی پودر ZrO_2 شرایط موثر بر هیدرولیز TiO_2 مورد مطالعه قرار می گیرد. در یک محلولی که دارای غلظتی از ماده پیشرو می باشد، هیدرولیز زمانی اتفاق می افتد که مقدار $Ti(OH)_4$ رفته رفته با زمان افزایش پیدا کند. وقتی که محلول به کمینه غلظت برای جوانه زنی رسید، جوانه زنی رخ می دهد. این پدیده باعث کاهش غلظت محلول می شود. اگر غلظت محلول به کمتر از مقدار خود برای جوانه زنی برسد، رشد اتفاق می افتد [۱۲]. شکل ۱ و ۲ به ترتیب مورفولوژی پودرخام ZrO_2 و ذرات ریز کروی $Ti(OH)_4$ پراکنده شده روی ذرات ZrO_2 را نشان می دهند.

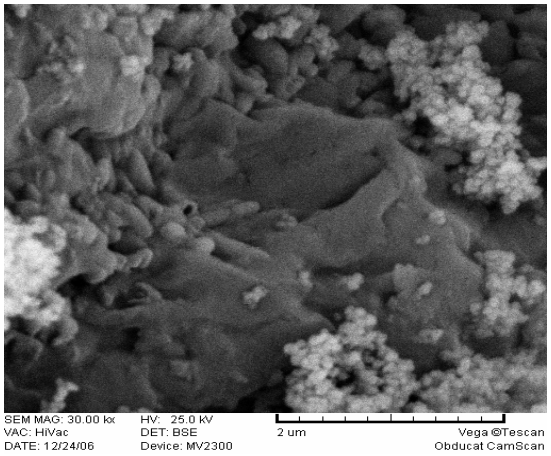


شکل۱: پودر خام ZrO_2 قبل پوشش



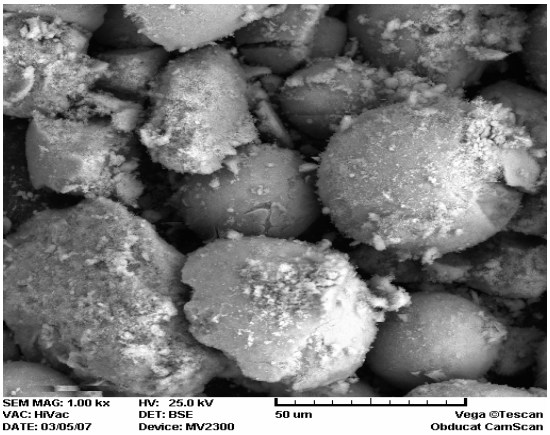
شکل۲: پودرZrO_2 همراه با نانو ذرات کروی $Ti(OH)_4$،غلظت TTIP ۰/۰۱مولار است.

نانو ذرات $Ti(OH)_4$ در محدوده غلظتی ۰/۵- ۰/۰۱ مولار TTIP بوجود می آیند. از آنجا که جوانه زنی هتروژن از لحاظ انرژی مطلوب تر است، معمولا این فرایند در یک غلظت کمتر از جوانه زنی هموژن آغاز می شود. سطح پودر ZrO_2 که در محلول پخش شده است، ممکن است به عنوان مکانهای جوانه زنی عمل کند: همچنان که در شکل۳ نشان داده شده است.



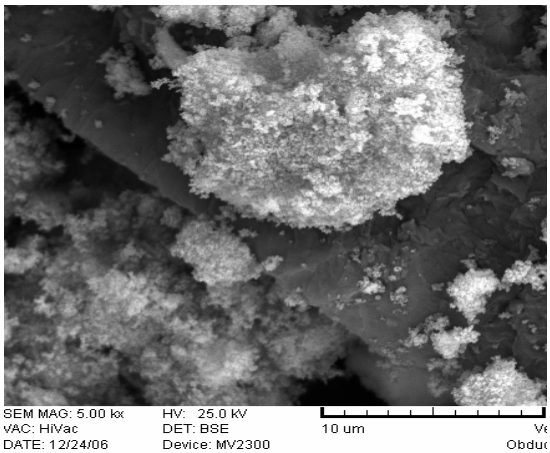
شکل ۳: تشکیل نانو ذرات$Ti(OH)_4$ بر روی سطح ZrO_2

وقتی که غلظت بالاتر از مقدار کمینه برای جوانه زنی هموژن باشد، فاز $Ti(OH)_4$ جدا از سطح پودر ZrO_2 جوانه می زند که نتیجه آن مخلوطی از ZrO_2 و $Ti(OH)_4$ می باشد. نتایج نشان می دهند که رنج ۰/۱ تا ۰/۰۱ مولار TTIP محدوده جوانه زنی هموژن می باشد. وقتی پودرها در 370^oC عملیات حرارتی شدند، XRD به روشنی پیکهای TiO_2 را نشان می دهد. وقتی غلظت TTIP کمتر از ۰/۰۱ مولار و زمان پیر سازی نسبتاً کوتاه باشد (h ۲-۱)، تشکیل ذرات کروی $Ti(OH)_4$ مشاهده نمی شود. شکل ۴ مورفولوژی پودر ZrO_2 همراه با محلول ۰/۰۳۲مولار TTIP که برای ۲hپیر شده است را نشان می دهد. تفاوت کمی بین پودر خام (شکل ۱) و پودر پوشش داده شده مشاهده می شود.



شکل ۴: مورفولوژی پودر ZrO_2 همراه با محلول ۰/۰۳۲مولار TTIP که برای ۲hپیر شده است.

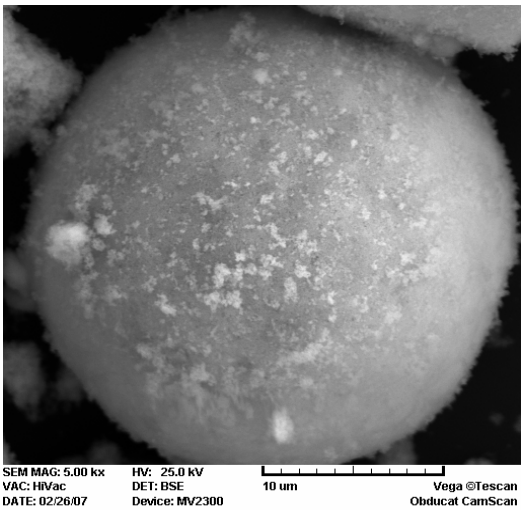
همانطور که در شکل ۵ مشاهده می گردد وقتی که زمان پیر سازی طولانی تر ومقدار آب بیشتر شود، ذرات ZrO_2 پوشش داده شده همراه با آگلومره های $Ti(OH)_4$ مشاهده می شود.



شکل ۵: لایه پوشش همراه با تعدادی ذرات آگلومره مستقل. سطح پودر ZrO_2 با غلظت TTIP برابر شکل ۲، اما با آب و زمان هم زدن بیشتر

حال اگر غلظت TTIP ومقدار آب بهینه گردد، پودرهای پوشش داده شده بدون ذرات کروی از محلول ۰/۰۳۲ مولار TTIP و۰/۲۵۶ مولار آب با حداکثر ۸h زمان پیر سازی بدست می آید(شکل۶). شکل ۷، ترکهای تولید شده در

طول خشک کردن پودر ZrO_2 را نشان می دهد. فاز TiO_2 به صورت آگلومره هایی از ذرات ریز بر روی سطح ZrO_2 دیده می شود. به هر حال فاز TiO_2 بعد از عملیات حرارتی قابل تشخیص است. مورفولوژی و اندازه پودر ZrO_2 نقش مهمی در تعیین روش جوانه زایی ایفا می کند. به علاوه فرایند پوشش دهی نه فقط توسط غلظت ماده پیشرو ومقدار آب بلکه بوسیله نوع حلال، زمان پیر سازی، دما و Ph محلول نیز کنترل و بهینه می شود. جوانه زنی هتروژن در غلظتی کمتر از جوانه زنی هموژن اتفاق می افتد. سطح پودر ZrO_2 پخش شده در محلول به عنوان مکانهای جوانه زنی فاز TiO_2 عمل می کند که نتیجه آن یک لایه پوششی می باشد. به منظور دست یافتن به یک پوشش موثر، غلظت محلول باید بین کمینه مقدار جوانه زنی هتروژن و جوانه زنی هموژن باشد. محلول ۰/۰۳۲مولار TTIP مطابق با این محدوده است.

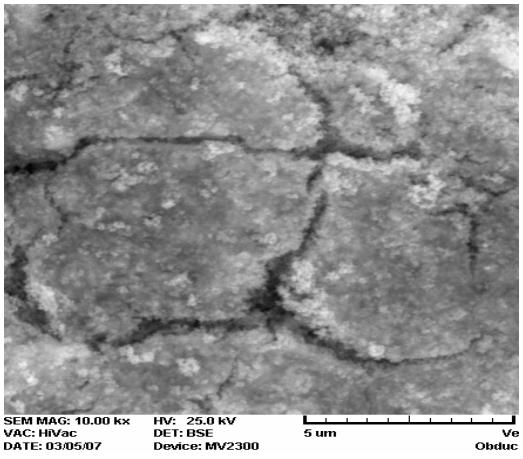


شکل۶ : پودر ZrO_2 همراه با لایه TiO_2 بعد از عملیات حرارتی (۱/۵ h و۳۷۰°C)

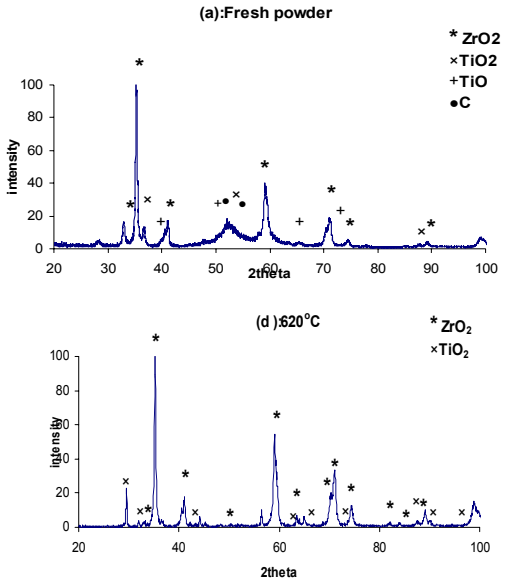
۳-۱- بررسی اثر دمای کلسینه کردن بر مورفولوژی به وسیله XRD و SEM

الگوهای XRD شکل ۸ (a,b) نشان می دهند که با افزایش دمای کلسینه کردن، پیکهای TiO_2 تیزتر می گردند. بر طبق معادله مشهور شرر: $D = k\lambda/h_{1/2}Cos\theta$

D: میانگین اندازه کریستالها، k: ثابت شرر، λ: طول موج تابش، $h_{1/2}$: عرض نصف پیک ماکزیمم و θ: زاویه پیک ماکزیمم.

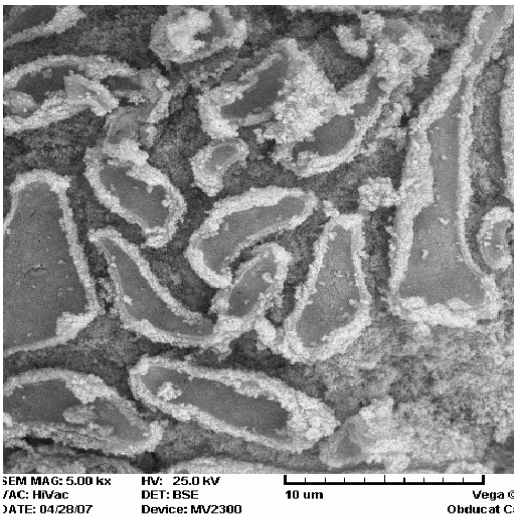


شکل ۷: ترکهای ایجاد شده در لایه در طول عملیات حرارتی



شکل۸:دیاگرام XRDمربوط به پودری غلظت TTIP وH_2O به ترتیب ۰/۰۳۲و۰/۲۵۶مولار باشد و زمان پیر سازی 8h باشد.

هرچه پیکهای حاصل پهن تر باشند فازها ریز تر خواهند بود. با افزایش دما پدیده درشت شدن ذرات اتفاق می افتد. در این پدیده ذرات با انرژی کمتر، ذراتی که دارای انرژی بیشتر هستند را از بین می برند وخود رشد می کنند. کاهش انرژی به دلیل کاهش فصل مشترک وسطح کلی ذرات اتفاق می افتد. شکل۹، یک ذره ZrO_2 پوشش داده شده با nano-TiO_2 بعد از کلسینه شدن در دمای ۷۸۰°C به مدت ۱/۵h نشان می دهد. ترکهای سطحی در اثر خروج مواد فرار در طول خشک کردن وعملیات حرارتی بوجود آمده اند.



شکل۹:ذرات ZrO2 پوشش داده شده با nano-TiO2 مشابه شرایط شکل ۶، ولی بعداز کلسینه شدن در دمای $780^{o}C$ به مدت ۱/۵h.

۴- نتیجه گیری

۱- برای پودرها با غلظت بالای TTIP که در دمای $780^{o}C$، تصاویر SEM تعداد زیادی ترک رودخانه ای را نشان می دهد، که دلیل اصلی آن حذف آب می باشد.

۲- نتایج اولیه این تحقیق نشان می دهد که اگر غلظت TTIP وH_2O به ترتیب ۰/۰۳۲و۰/۲۵۶مولار باشد و زمان پیر سازی ۸h باشد، بهترین پوشش به صورت یک فیلم نازک نانو متری بر روی ذرات ZrO_2 بدست می آید.

۳- با افزایش زمان پیر سازی و مقدار آب شرایط برای تشکیل نانو ذرات TiO_2 بهینه تر می شود.

مراجع

[1] L. Fu, K. A. Khor, and J. P. Lim, "Effects of yttria-stabilized zirconia on plasma-sprayed hydroxyapatite/yttria-stabilized zirconia composite coatings", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (4), 800-806 (2002)..

[2] V. J. P. Lima, K. A. Khor, L. Fu, and P. Cheang, "Hydroxyapatite–zirconia composite coatings via the plasma spraying process", *J. Mater. Process. Technol.* 89&90, 491-496(1999).

[3] [3] S. Riyas, V. A. Yasir, and P. N. M. Das, "Crystal structure transformation of TiO_2 in presence of Fe_2O_3 and NiO in air atmosphere", Bull. *Mater. Sci.* 25 (4), 267-273(2002).

[4] R. B. Zhang and L. Gao, "Effect of peptization on phase transformation of TiO_2 nanoparticles", *Mater. Res. Bull.* 36, 1957-1965 (2000).

[5] H. K. Park, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of $TiCl_4$", *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (3), 743-749 (1997.

[6] V. Faust, F. Heidenau, J. Schmidgal, F. Stenzel, G. Lipps, and G. Ziegler, "Biofunctional biocompatible titania coatings for implants", *Key Eng. Mater.* 206-213 (3), 1547-1550 (2001).

[7] V. Faust, F. Heidenau, J. Schmidgal, F. Stenzel, G. Lipps, and G. Ziegler, "Biofunctional biocompatible titania coatings for implants", *Key Eng. Mater.* 206-213 (3), 1547-1550 (2001).

[8] B. Fartash, H. Liao, J. Li, N. Fouda, and L. Hermansson, "Long-term evaluation of titania-based ceramics compared with commercially pure titanium in vivo", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 6 (8), 451-454 (1995).

[9] J. Yang and J. M. F. Ferreira, "On the titania phase transition by zirconia additive in a sol-gel derived powder", *Mater. Res. Bull.* 33 (3), 389-394 (1998).

[10] A. K. Dalai, R. Sethuraman, R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, R. V. Malyala, and N. N. Bakhshi, J. Am. Chem. Soc. Petro. Chem. Div. 44, 79 (1999).

[11] G. Colon, M.A. Aviles, J. A. Navio, and P. J. Sanchez-Soto, "Thermal behavior of a TiO2-ZrO2 micro composite prepared by chemical coating", J. Therm. Anal. Calorim. 67, 229-238 (2002).

[12] . M. Daturi, A. Cremona, F. Milella, G. Busca, and E. Vogna, "Characterization of zirconia-titania powders prepared by coprecipitation", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (8), 1079-1087 (1998

Prepration of ZrO_2/nano- TiO_2 composite powder by sol-gel method

E.Mohammadi 1, ,H.Abdizadeh 2,A.M.Hadian 3 and H.R.Baharvandi 4

1,2,3,4 Scool of Metallurgy and Engineering-University of Tehran,The Authors Affiliations

5 Malek Ashtar University of technology,Tehran

Abstract-The effects of concentration of TTIP, amount of distilled water, and calcination temperature on morphology and particle size distribution of ZrO_2/nano-TiO_2 catalysts were investigated. Mixed ZrO_2/nano-TiO_2 powders were prepared by a modified sol–gel method by varying the mole fraction of TTIP from 0.002 to 0. 1, H_2O/TTIP fraction from 2 to 8, and various stirring time (2- 10 h). The prepared ZrO_2/nano-TiO_2 powders have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Each oxide was calcined at the temperature between 250 -780 ºC. The results showed that the calcinations temperature has a pronounced effect on the phase formation and particle size of the calcined zirconium titanate (ZT) powders In this paper we try to describe our experimental or theoretical results..

Keywords:Sol-gel, calcinations, morphology, ZrO_2/nano-TiO_2,TTIP

PACSNo: