پژوهشگاه نیرو

اصلاح فرایند سینترینگ الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد با هدف کاهش دمای سینترینگ



مدیر پروژه: حامد محبی

مجری: شهریار بزرگمهری

NRI-ER-734-PNEPN28-00-L

DOI: 10.30503/nripress.2020.157


بسم الله الرحمن الرحيم

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

اصلاح فرایند سینترینگ الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد با هدف کاهش دمای سینترینگ

مدیر پروژه:

حامد محبی

همکاران پروژه:

سیاوش محمدعلیزاده

محمد گل‌محمد

مجری:

شهریار بزرگمهری

انتشارات پژوهشگاه نیرو

۱۴۰۰

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

کد گزارش: NRI-ER-734-PNEPN28-00-L

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی انرژی‌های تجدیدپذیر

اصلاح فرایند سینترینگ الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد با هدف کاهش دمای سینترینگ/ مدیر پروژه: حامد محبی. ویراستار: عاطفه سهرابی کاشانی. کارفرما: پژوهشگاه نیرو، ۱۴۰۰.

۴۹ ص.: مصور، نمودار، جدول

۱. محمدعلیزاده، سیاوش، همکار پروژه. ۲. گل‌محمد، محمد، همکار پروژه. ۳. بزرگمهری، شهریار، مجری.

انتشارات پژوهشگاه نیرو

گروه پژوهشی انرژی‌های تجدیدپذیر

کلیهٔ حقوق قانونی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای بلوار شهید دادمان، پژوهشگاه نیرو، کدپستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳

تلفن: ۹-۸۸۰۷۹۴۰۱

نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶

وبگاه: *www.nri.ac.ir*

پست الکترونیک انتشارات: *publications@nri.ac.ir*

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

فرم تعهدنامهٔ اصالت اثر

اینجانب حامد محبی متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب و همکاران به شرح زیر است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است.

کلیهٔ حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

همکاران:

۱. سیاوش محمدعلیزاده

۲. محمد گل‌محمد

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

پیشگفتار

گزارش حا ضر گزارش نهایی پروژۀ «ا صلاح فرایند سینترینگ الکترولیت پیل سوختی اک سید جامد با هدف کاهش دمای سینترینگ» است که به ارائۀ گزارش فعالیت‌های انجام‌شده در خصوص افزودن کمک‌سینتر به الکترولیت $8YSZ$ پرداخته است. در الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد، علاوه بر اهمیت دانسیته، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و الکتریکی نیز دارای اهمیت هستند. لذا در این پژوهش، اثر افزودنی اکسید آهن به‌عنوان یکی از کاندیداهای اصلی برای کاهش دمای سینترینگ الکترولیت $8YSZ$ بررسی شده است. در این پژوهش، علاوه بر بررسی اثر اکسید آهن در کاهش دمای سینترینگ و افزایش دانسیتۀ حاصل، هم‌زمان به بررسی تأثیر آن بر خواص الکتریکی الکترولیت به‌ویژه هدایت یونی آن پرداخته شده است و پس از بررسی در صدهای مختلف آهن به‌عنوان کمک سینتر، ترکیب بهینه به‌منظور دستیابی به حداکثر دانسیتۀ ممکن در حداقل دما به‌همراه حداکثر هدایت یونی معرفی شده است.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

فهرست مطالب

مقدمه ۱

۱- مروری بر منابع مطالعاتی ۳

۱-۱- معرفی فرایند سینتر ۳

۱-۲- مکانیسم‌های فرایند سینتر ۵

۱-۳- بهبود رفتار سینتر ۶

۱-۴- مراحل فرایند سینتر ۸

۱-۴-۱- مرحلهٔ آغازین ۸

۱-۴-۲- مرحلهٔ میانی ۸

۱-۴-۳- مرحلهٔ پایانی ۹

۱-۵- سینترینگ در فاز مایع ۹

۲- روند پژوهش ۱۲

۲-۱- ساخت دوغاب ۱۲

۲-۲- ریخته‌گری نواری ۱۴

۲-۳- اندازه‌گیری و مشخصه‌یابی‌ها ۱۵

۳- نتایج و بحث ۱۷

۴- نتیجه‌گیری ۳۴

منابع و مراجع ۳۶

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

فهرست اشکال

شکل ۱- الف) مراحل کار سفال‌گری؛ از شکل‌دهی تا پخت، ب) طرح‌واره‌ای از وضعیت تراکمی ماده قبل و بعد از پخت در کوره ۴

شکل ۲- متراکم شدن و درشت شدن دانه در فرایند سینتر ۴

شکل ۳- شش مکانیسم انتقال جرم در فرایند سینتر ۵

شکل ۴- اثر توزیع اندازهٔ دانهٔ دوقله‌ای در ساختار فشردهٔ قطعهٔ خام ۷

شکل ۵- نمودار چگالی برحسب زمان در طی فرایند سینتر ۸

شکل ۶- کاهش سطح با افزایش چگالی تا رسیدن به نقطه‌ای که تخلخل‌ها در اتصال سه‌گانه منزوی می‌شوند (نمودار سمت چپ) و رفتار رشد دانه و شدت گرفتن آن بعد از آنکه تخلخل‌ها به‌صورت منزوی درآمدند (نمودار سمت راست). ۹

شکل ۷- شمایی از اثر بازدارندگی عنصر محلول ناشی از جدایش دوپنت در مرزدانه ۱۰

شکل ۸- ابزار ریخته‌گری نواری دستی (سمت چپ) و آگلومره‌سنج (سمت راست) ۱۴

شکل ۹- دستگاه ریخته‌گری نواری ۱۵

شکل ۱۰- نمونه‌ای از تصاویر گرفته‌شده از نمونه‌ها در دمای بالا به‌منظور دیلاتومتری نوری ۱۶

شکل ۱۱- ستاپ مورداستفاده برای اندازه‌گیری دانسیته به روش ارشمیدس ۱۶

شکل ۱۲- نمودار درصد انقباض برحسب دما و زمان در حالت دمای ثابت ۱۸

شکل ۱۳- تغییرات دانسیتهٔ نسبی نمونه‌های 8YSZ با مقادیر متفاوت Fe_2O_3 سینتر شده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۱۹

شکل ۱۴- نتایج XRD نمونه‌های 8YSZ با ۰، ۱، ۲، ۳، ۵ و ۷ درصد مولی اکسید آهن سینترشده در ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۰

شکل ۱۵- تغییرات پارامتر شبکهٔ نمونه‌های 8YSZ با مقدار افزودنی اکسید آهن سینترشده در ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۱

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

شکل ۱۶- ریزساختار نمونه‌های 8YSZ سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با (b،a) ۱٪ مولی (d،c) ۳٪ مولی (f،e) ۵٪ مولی اکسید آهن ۲۲

شکل ۱۷- ریزساختار نمونه‌های 8YSZ سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با (b،a) ۱٪ مولی (d،c) ۲٪ مولی (f،e) ۳٪ مولی (h،g) ۴٪ مولی (j،i) ۵٪ مولی اکسید آهن ۲۳

شکل ۱۸- تغییرات اندازهٔ دانه نمونه‌های 8YSZ با مقادیر متفاوت Fe2O3 در دو دمای سینتر ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۴

شکل ۱۹- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۳۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۵

شکل ۲۰- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۵

شکل ۲۱- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۶

شکل ۲۲- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۶

شکل ۲۳- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۷

شکل ۲۴- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۳۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۷

شکل ۲۵- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۸

شکل ۲۶- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۲۸

شکل ۲۷- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد. ۲۹

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

شکل ۲۸- انرژی فعال‌سازی هدایت دانه برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد..... ۳۰

شکل ۲۹- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($\mathrm{Log}(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد. ۳۱

شکل ۳۰- انرژی فعال‌سازی هدایت دانه برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد..... ۳۲

شکل ۳۱- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($\mathrm{Log}(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد. ۳۲

شکل ۳۲- مقایسهٔ نمودار هدایت $\mathrm{Log}(\sigma T)$ نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد. مثلث مشکی نشان‌دهندهٔ هدایت نمونهٔ استاندارد (نمونهٔ سینترشده بدون آهن در دمای ۱۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۴ ساعت) است. ۳۳

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

فهرست جداول

جدول ۱- مکانیسم‌های سینترینگ در مواد پلی‌کریستال ۶

جدول ۲- درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهندهٔ دوغاب 8YSZ..... ۱۲

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

مقدمه

پیل سوختی اکسید جامد ($SOFC$[۱]) یکی از تکنولوژی‌های نوینی است که پتانسیل تولید انرژی الکتریسیته در مقیاس بالا در کاربردهای مختلف را دارد. به همین دلیل در دهۀ اخیر بخش اعظمی از پژوهش‌های مربوط به انرژی‌های تجدیدپذیر به پیل سوختی اکسید جامد اختصاص داشته است. از طرفی هنوز مشکلات و چالش‌های فراوانی بر سر راه تجاری کردن این تکنولوژی وجود دارد. اصلی‌ترین جزء پیل سوختی اکسید جامد، الکترولیت آن است که راندمان، دمای کاری و طول عمر کاری دستگاه را تعیین می‌کند. از مرسوم‌ترین مواد مورداستفاده به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد می‌توان $8YSZ$[۲]، GDC[۳]، SDC[۴]، ESB[۵]، $LSGM$[۶] را نام برد که البته ترکیبات و کامپوزیت‌های دیگری بر پایۀ همین مواد نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما در حال حاضر YSZ به‌علت داشتن رسانایی یونی کافی (حدود S/cm ۰/۱ در دمای ۸۰۰ درجۀ سانتی‌گراد) و پایداری فازی در هر دو محیط احیایی و اکسایشی، بیش از گزینه‌های دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. البته برای حصول رسانایی یونی بالا و کارآیی کافی در پیل سوختی دانسیتۀ بالای ۹۹٪ دانسیتۀ تئوری مورد نیاز است. در تمام روش‌های موجود برای ساخت الکترولیت، عامل تعیین‌کننده برای دانسیتۀ بالا، فرایند سینتر است. دمای سینتر $8YSZ$ حدود ۱۴۵۰ الی ۱۵۰۰ درجۀ سانتی‌گراد است که باید در این دما حداقل دو ساعت نگهداری شود. این دما نسبتاً دمای بالایی محسوب می‌شود و انرژی بالایی را صرف می‌کند. ضمن این‌که اگر قرار باشد نیم سل متشکل از الکترولیت و آند به‌طور هم‌زمان سینتر شوند، دمای بالا باعث تشکیل فاز میانی بین الکترولیت و آند می‌شود. بنابراین کاهش دمای سینتر الکترولیت YSZ پیل سوختی اکسید جامد از اصلی‌ترین نیازهای پیش رو برای پیشبرد این فناوری است.

در سالیان اخیر روش‌های نوینی برای سینتر مواد سرامیکی توسعه داده شده‌اند که نسبت به روش معمولی، دما و زمان سینتر پایین‌تری دارند. از این جمله می‌توان فلش سینتر، SPS[۷]، سینتر سرد[۸] و همچنین پرس گرم و پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) را نیز نام برد. البته این روش‌ها نیز با چالش‌هایی روبه‌رو هستند، ضمن این‌که راه‌اندازی

۱. Solid Oxide Fuel Cell

۲. 8% mol Yttria Stabilized Zirconia

۳. Gadolinia Doped Ceria

۴. Samaria Doped Ceria

۵. Er2O3 Stabilized Bi2O3

۶. Lanthanum Gallate, Strontium and Magnesium Doped

۷. Spark Plasma Sintering

۸. Cold Sinter

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

تجهیزاتشان نیز هزینه‌بر است. روش بسیار کاربردی و موردتوجه دیگر برای کاهش دمای سینتر، اضافه کردن افزودنی مناسب یا اصطلاحاً کمک‌سینتر[1] به ماده است. این کار تحت مکانیسم‌های مختلفی، بسته به جنس ماده و افزودنی، می‌تواند منجر به بهبود رفتار سینتر شود که از این جمله می‌توان، تشکیل فاز مایع، پین کردن دانه‌ها و جلوگیری از رشد دانه، رسوب در مرزدانه‌ها، تشکیل فاز ثانویه را نام برد. در این روش، انتخاب افزودنی و تعیین مقدار بهینهٔ آن چالش‌برانگیزترین مسئله است. یک افزودنی نامناسب می‌تواند با ماده واکنش دهد و ترکیب ناخواسته‌ای ایجاد کند یا این‌که در پایداری فازهای ماده اختلال ایجاد کند و منجر به استحاله‌های فازی شود. ممکن است افزودنی حین سینتر دچار تبخیر و یا تصعید شود و در ماده تخلخل ایجاد کند. از سوی دیگر، باید احتمال تأثیر مخرب اتمسفر را نیز در نظر گرفت. نکتهٔ دیگر این است که حتی اگر افزودنی‌ای در رفتار سینتر کاملاً مؤثر عمل کند، ممکن است در خواص نهایی ماده تغییراتی ایجاد کند که برای کاربرد مدنظر مناسب نباشد. برای مواد زیرکونیایی به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد باید تأثیر افزودنی بر دانسیتهٔ نهایی و رسانایی یونی را در نظر داشت. تا به امروز عناصر و ترکیبات گوناگونی به شکل‌های مختلف اکسیدی، نیتراتی و غیره مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. Al_2O_3، Fe_2O_3، ZnO، NiO، Co_2O_3 رایج‌ترین افزودنی‌هایی هستند که برای YSZ تاکنون به‌کار رفته‌اند.

با توجه به این‌که در منابع مطالعه مدونی در خصوص تأثیر کمک‌سینترها بر روی YSZ به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد انجام نشده است، لذا در این پژوهش اکسید آهن به‌عنوان افزودنی $8YSZ$ انتخاب شد و نمونه‌هایی با مقادیر مختلف افزودنی ساخته شد. ریزساختار، پایداری فازی، دانسیته و امپدانس الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت تا در گام اول مؤثر بودن همه‌جانبهٔ این افزودنی در کاربرد پیل سوختی اکسید جامد تأیید شود و سپس مقدار بهینهٔ آن مشخص شود.

۱. Sintering Aid

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

۱-۱- معرفی فرایندهای سینتر

سینترینگ، فرایند شکل‌دهی یک بدنهٔ جامد سرامیکی یا فلزی از پودر فشرده‌شده با کمک انرژی حرارتی است که می‌تواند همراه با اعمال فشار یا بدون آن باشد. سینتر از طریق رشد محل تماس پودرها اتفاق می‌افتد که نفوذ حرارتی در انجام این امر مساعدت می‌کند. در نتیجهٔ این اتفاق دانه‌های پودر گرد هم جمع می‌آیند و تخلخل‌ها حذف می‌شود و درنهایت قطعه متراکم می‌گردد. برای نفوذ حالت جامد در سرامیک‌ها، دمای بالا مورد نیاز است؛ زیرا پیوندهای اتمی بسیار قوی هستند. به‌عنوان مثال دمای سینتر آلومینا ۱۵۰۰-۱۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد [۱]، زیرکونیا ۱۵۰۰-۱۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد [۲] و تیتانیا ۱۲۰۰-۱۰۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد [۳] است.

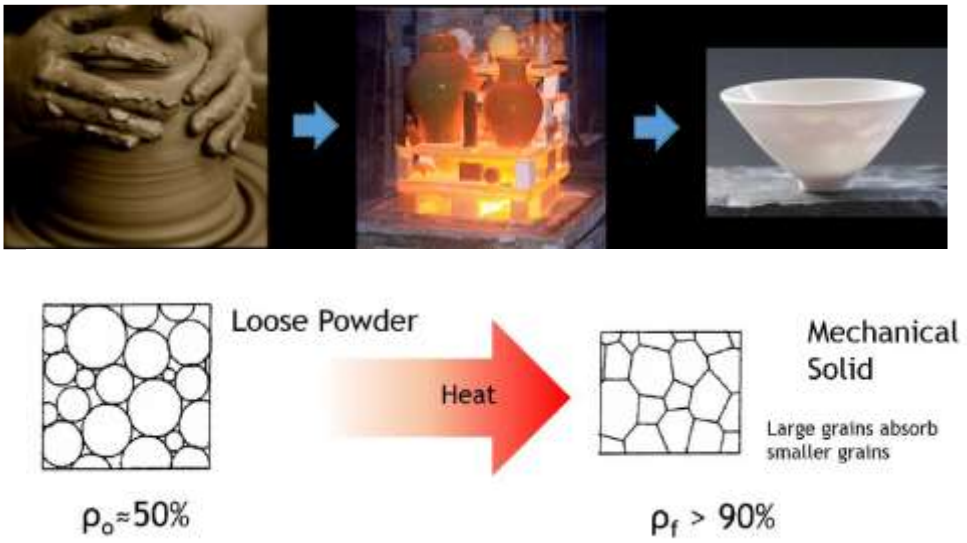
یک مثال قدیمی از سینترینگ، سفال‌گری است که در آن قطعهٔ رسی به‌شکل دلخواه درمی‌آید و در کوره با دمای بالا تحت حرارت قرار می‌گیرد. مراحل کار در شکل ۱-الف نشان داده شده است. پخت در دمای بالا باعث نفوذ جرم و انجام واکنش و متعاقباً استحکام‌دهی به قطعه می‌شود. در مقیاس ماکروسکوپی قطعه یکسان باقی می‌ماند، اما سایز قطعه کاهش می‌یابد؛ زیرا بدنهٔ متخلخل تبدیل به بدنهٔ متراکم شده است. این موضوع به‌طور شماتیک در شکل ۱-ب مشخص است [۴].

نیرومحرکهٔ سینترینگ در مقیاس سایز دانه‌های پودر ناشی از کاهش انرژی سطحی است. انرژی سطحی کل با رابطهٔ γA بیان می‌شود که γ انرژی سطحی و A مساحت سطح است. مشتق‌گیری از رابطهٔ انرژی سطحی کل در رابطهٔ ۱ آورده شده است [۵].

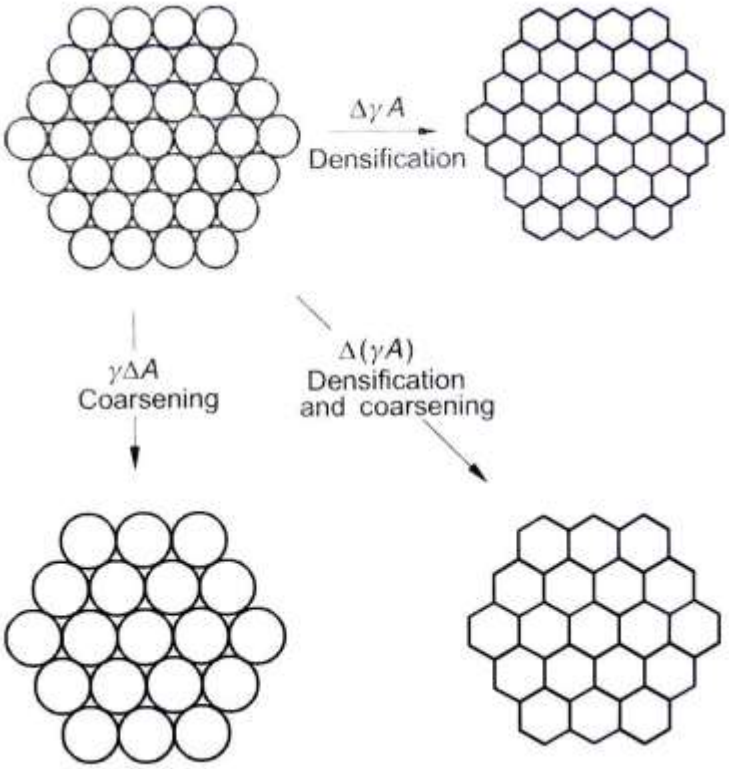
$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma . A + \gamma . \Delta A \quad (۱)$$

جزء اول $\Delta\gamma . A$ مربوط به کاهش انرژی سطحی ناشی از جابه‌جایی سطح آزاد بین دانه _ تخلخل با سطح مشترک دانه _ دانه (مرزدانه) است که درنهایت منجر به متراکم شدن قطعه می‌شود. جزء دوم $\gamma . \Delta A$ مربوط به کاهش سطوح درونی ناشی از درشت شدن دانه است (حجم یکسان باقی می‌ماند، درحالی‌که سایز تخلخل‌ها افزایش می‌یابد) که در شکل ۲ به‌طور شماتیک نشان داده شده است. درواقع فرایند سینتر ترکیب این دو جزء در مراحل متفاوت است.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱- الف) مراحل کار سفال‌گری؛ از شکل‌دهی تا پخت ب) طرح‌واره‌ای از وضعیت تراکمی ماده قبل و بعد از پخت در کوره

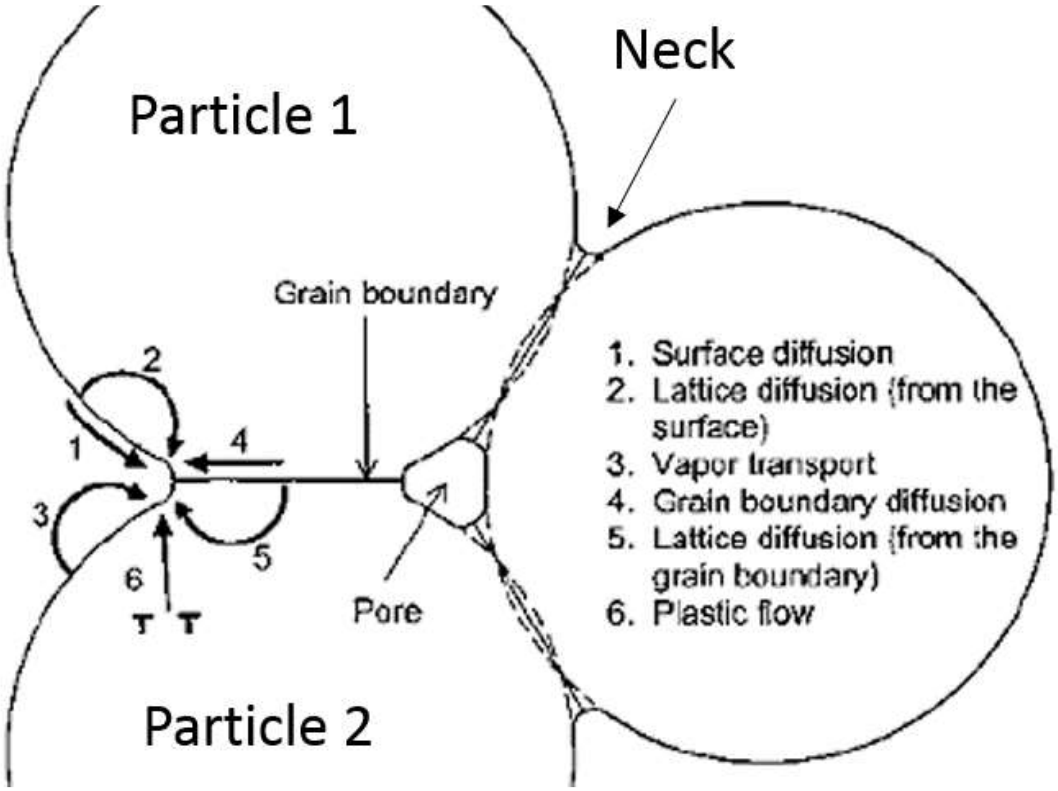


شکل ۲- متراکم شدن و درشت شدن دانه در فرایند سینتر [۵]

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۱-۲- مکانیسم‌های فرایند سینتر

سینترینگ در مواد پلی‌کریستال با انتقال جرم نفوذی و حذف تخلخل‌ها از طریق نفوذ حالت جامد صورت می‌گیرد. نفوذ از مسیرهای متفاوتی می‌تواند اتفاق بیفتد که همین مسئله مکانیسم سینتر را تعیین می‌کند. مواد از نواحی با پتانسیل شیمیایی بالاتر که نقش منبع را ایفا می‌کنند، به‌سمت نواحی با پتانسیل شیمیایی پایین‌تر حرکت می‌کنند. به‌طور کلی شش مکانیسم جداگانه برای انتقال جرم در این فرایند می‌تواند مطرح شود [۴, ۶] که در شکل ۶ به‌طور شماتیک نمایش داده شده است. هر شش مکانیسم بر پایهٔ رشد محل تماس میان دانه‌های پودر و ایجاد پیوند بین آن‌هاست که استحکام را افزایش می‌دهد، اما تنها سه مورد از آن‌ها منجر به متراکم شدن می‌شود. سه مورد اول یعنی نفوذ سطحی، نفوذ شبکه‌ای از سطح و انتقال جرم از طریق فاز بخار از سطح به گلوگاه (محل تماس دانه‌ها) باعث رشد گلوگاه می‌شود، اما هیچ تخلخلی حذف نخواهد شد. همچنین این مکانیسم‌ها با رشد گلوگاه و متعاقباً کم شدن انحنای آن باعث کاهش نیرومحرکهٔ سینتر می‌شوند. در سه مکانیسم آخر، ماده از مرزدانه‌ها و بالک حذف می‌شود و به گلوگاه می‌رود؛ درنتیجه مراکز دانه‌ها را گردهم جمع می‌کند و متراکم‌سازی اتفاق می‌افتد.



شکل ۳- شش مکانیسم انتقال جرم در فرایند سینتر [۴]

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

جدول ۱- مکانیسم‌های سینترینگ در مواد پلی‌کریستال[۴]؛ ردیف‌های برجسته‌شده بیانگر مکانیسم‌هایی است که منجر به متراکم‌سازی می‌شوند.

مکانیسم	منبع	مقصد
نفوذ سطحی	سطح	گلوگاه
نفوذ شبکه‌ای از سطح	سطح	گلوگاه
انتقال جرم از فاز بخار	سطح	گلوگاه
نفوذ مرزدانه‌ای	مرزدانه	گلوگاه
نفوذ شبکه‌ای از مرزدانه	مرزدانه	گلوگاه
جریان پلاستیک	بالک	گلوگاه

۱-۳- بهبود رفتار سینتر

رابطهٔ ۲ نرخ تراکم یک ماده را در حین فرایند سینتر نشان می‌دهد که در آن ρ چگالی، A ثابت عددی، D ثابت نفوذ، γ انرژی سطح آزاد، Ω حجم اتمی اجزای نفوذکننده، G اندازهٔ متوسط دانه‌های پودر، m ثابت عددی وابسته به نوع غالب نفوذ (اگر نفوذ شبکه‌ای غالب باشد، برابر با ۳ و اگر نفوذ مرزدانه‌ای غالب باشد، برابر با ۴)، k ثابت بولتزمن، T دما است [۷].

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{AD\gamma_{SV}\Omega}{\rho G^m kT} \qquad (۲)$$

بر اساس این معادله راه‌های گوناگونی برای اصلاح و ارتقای رفتار سینتر در یک ماده وجود دارد. اصلاحاتی که مطلوب ماست کاهش زمان یا دمای سینتر و یا هردو با هم است. راه‌های بهبود عبارتند از:

۱) کاهش سایز پودر،
۲) افزایش دما،
۳) تغییر ضریب نفوذ،
۴) افزایش چگالی خام.

مؤثرترین روش اصلاح رفتار سینتر و نرخ متراکم شدن، کاهش سایز پودر است. با کاهش سایز پودر، فاصلهٔ نفوذی کاهش می‌یابد، فارغ از این‌که نفوذ شبکه‌ای داشته باشیم یا نفوذ مرزدانه‌ای. یک تغییر کوچک در سایز پودر تأثیر چشمگیری در نرخ متراکم شدن دارد که علت آن توان m در معادله است. کاهش سایز پودر مزیت‌های خودش را دارد، اما خواص قطعهٔ نهایی را دستخوش تغییر می‌سازد [۸]. همچنین پودر ریز داشتن به‌منزلهٔ صرف انرژی و زمان بیشتر است، اگر نیاز به آماده‌سازی مکانیکی باشد.

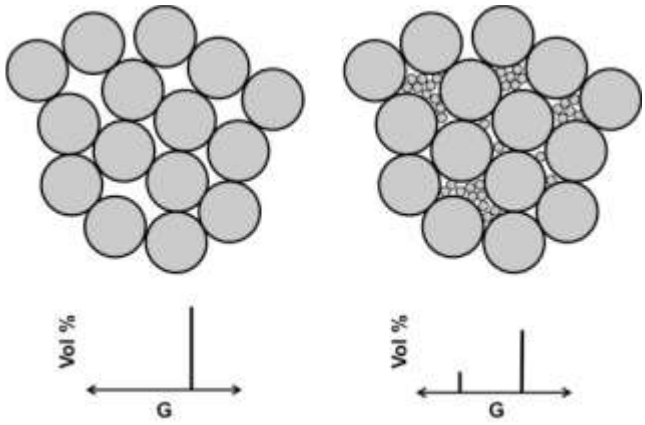
DOI: 10.30503/nripress.2020.157

ازآنجایی‌که سینتر یک فرایند نفوذی است، آسان‌ترین راه برای سرعت بخشیدن به متراکم شدن، افزایش دماست؛ زیرا حرکت اتم‌ها آسان‌تر می‌شود. قبل از این باید دو نکته را مورد توجه قرار داد: اول این‌که افزایش دما ممکن است موجب فعال شدن واکنش‌ها و فرایندهای دیگری مانند رشد دانه، تبلور مجدد و رسوب فاز ثانویه شود که این مسئله می‌تواند منتج به ارتقا و یا افت کارآیی مادهٔ سرامیکی گردد. انتخاب دمای سینتر معمولاً بر پایهٔ توازنی بین مزیت زمان سینتر کوتاه و داشتن کنترل بر واکنش فازهای ثانویه است. نکتهٔ دوم در انتخاب دمای سینتر، درنظر داشتن محدودیت‌های فنی کوره و مصرف انرژی آن است. همچنان که دمای سینتر بالا می‌رود، کوره باید از مواد خاص‌تری ساخته شود تا توانایی دست‌یابی به آن دما و مقاومت در برابر آن را داشته باشد. همچنین انرژی مصرفی موردنیاز برای کار در چنین دمایی می‌تواند عامل بازدارنده باشد

روش‌های گوناگونی برای اصلاح ضریب نفوذ می‌تواند به کار رود، اما غالباً این کار دشوار است؛ زیرا این پارامتر یکی از خصوصیات ماده است. اولین روش، استفاده از افزودنی‌هایی است که منجر به تشکیل یک فاز ثانویه (معمولاً مایع) در مرزدانه‌ها می‌شوند و سرعت نفوذ را افزایش می‌دهند. به‌عنوان مثال افزودن حداکثر ۰/۲ درصد مولی MgO به Al_2O_3 دمای سینتر را کاهش می‌دهد و منجر به ریزساختار دانه ریزتر می‌شود.

افزایش چگالی خام یا چگالی اولیهٔ قطعه، ρ_0، نقطهٔ شروع فرایند را به مرحلهٔ پیشرفته‌تری سوق می‌دهد. ایدهٔ کلی این است که تماس میان دانه‌های پودر به بیشترین حد برسد و تخلخل‌های اولیه که باید حذف شود کاهش یابد. با افزایش فشار پرس در حین ساخت قطعات خام می‌توان اطمینان حاصل کرد که تمامی آگلومره‌ها که حاوی تخلخل‌های زیاد هستند شکسته‌اند و درنتیجه چگالی خام با دانه‌های ریز محاسبه می‌شود.

با تنظیم توزیع اندازه‌دانهٔ پودرها نیز می‌توان قطعهٔ خام با تخلخل اولیهٔ کمتری ایجاد کرد. اگر توزیع اندازه‌دانه به‌صورت دوقله‌ای باشد، ساختار به‌صورت زمینه‌ای از پودرهای درشت خواهد بود که میان تخلخل‌های آن‌ها را دانه‌های ریز پر کرده است (شکل ۴). این مسئله چگالی خام را افزایش می‌دهد و نقاط تماس بیشتری بین دانه‌های بزرگ آن ایجاد می‌کند. تنظیم توزیع اندازه‌دانه می‌تواند بسیار دشوار باشد و این یکی از پیچیدگی‌های فرایندهای پودری است.

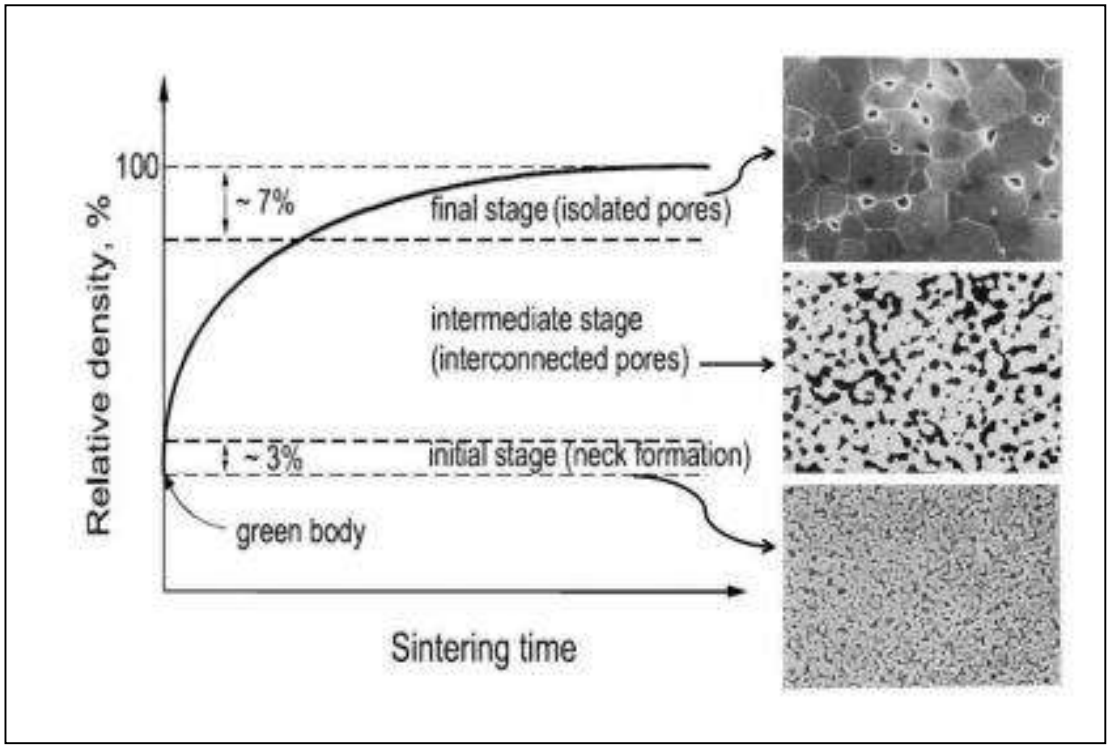


شکل ۴- اثر توزیع اندازه‌دانهٔ دوقله‌ای در ساختار فشردهٔ قطعهٔ خام

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۱-۴- مراحل فرایند سینتر

رفتار سینتر در سه مرحله دسته بندی شده است. نموداری برحسب چگالی نسبت به زمان در دمای سینتر مناسب و تصاویر ریزساختار نواحی مختلف آن در شکل ۵ آورده شده است [۳، ۹].



شکل ۵- نمودار چگالی برحسب زمان در طی فرایند سینتر

۱-۴-۱- مرحلهٔ آغازین

با رشد گلوگاه (محل تماس دانه‌ها) دانه‌های پودر به‌هم نزدیک‌تر می‌شوند. مکانیسم شرکت‌کنندهٔ اصلی در این مرحله انتقال جرم از فاز بخار است. اختلافات اولیهٔ بزرگ در انحنای سطحی در این مرحله حذف می‌شود و متراکم شدن همراه با رشد گلوگاه پیش می‌رود. انحنای اطراف نواحی تخلخل یا نواحی دانه ـ دانه به‌صورت محدب درمی‌آید که همین عامل متراکم شدن در مرحلهٔ بعدی است. در مرحلهٔ آغازین افزایش کمی در دانسیته ایجاد می‌شود (مثلاً از ۵۰٪ به ۵۵٪ دانسیتهٔ تئوری).

۱-۴-۲- مرحلهٔ میانی

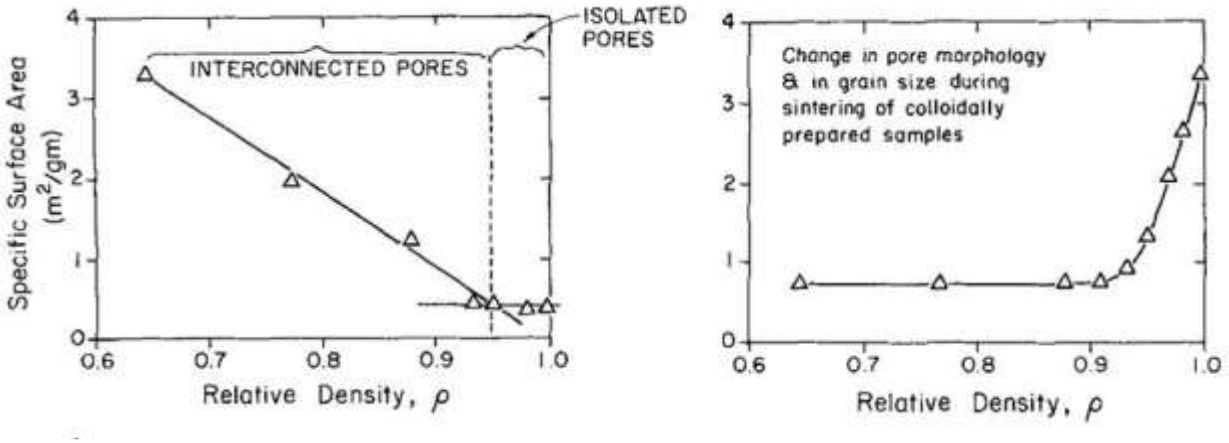
زمانی که تشکیل گلوگاه به پایان رسید، تخلخل‌ها بر اساس سایز و شکل دانه‌ها، میزان تراکم و انرژی سطحشان به شکل تعادلی خود می‌رسند. تخلخل‌ها در داخل به‌صورت شبکه‌ای و مرتبط با هم می‌مانند، اما در حجم منقبض می‌شوند. در این مرحله چگالی از ۶۰٪ به ۸۵٪ دانسیتهٔ تئوری می‌رسد که در آن نقطه، تخلخل‌ها به‌صورت منزوی درمی‌آیند.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۱-۴-۳- مرحلهٔ پایانی

این مرحله زمانی شروع می‌شود که تخلخل‌ها به‌صورت منزوی درآمده و در نقاط اتصال سه‌گانه جمع شده‌اند. بسته به مکانیسم و دما، تخلخل‌ها می‌توانند همچنان با نرخ بسیار کندتری نسبت به مرحلهٔ ۲ به‌سمت حذف شدن بروند و یا با پیوستن به‌هم تخلخل‌های بزرگ‌تری را ایجاد کنند و درنتیجه مانع از رسیدن به دانسیتهٔ تئوری شوند. همچنین رشد دانه نقش مهمی در مرحلهٔ ۳ ایفا می‌کند، طوری‌که نیرومحرکه برای ادامهٔ سینتر را کاهش می‌دهد.

برای درک بیشتر تأثیر متقابل بین رشد دانه و متراکم شدن در حین مرحلهٔ پایانی می‌توان به کار راج و همکاران [۱۰] مراجعه کرد که در آن سطح ویژه و سایز دانه برحسب چگالی در سینتر آلومینا ترسیم شده است (شکل ۶). همان‌طور که پیداست با افزایش چگالی، سطح ویژه کاهش یافته تا جایی که تخلخل‌ها بسته و منزوی می‌شوند و در یک ناحیهٔ مرزی سه‌گانه گیر می‌افتند. در این حالت چگالی تقریباً به ۹۵٪ دانسیتهٔ تئوری خود رسیده است. مسئلهٔ حائز اهمیت این است که در چه زمانی دانه‌ها به‌طور غیرخطی شروع به رشد می‌کنند. می‌توان این‌طور گفت که تا وقتی تخلخل‌ها بسته هستند، مرزهای دانه‌ها در نقطهٔ اتصال سه‌گانه نگه داشته و مانع رشد دانه می‌شوند.



شکل ۶- کاهش سطح با افزایش چگالی تا رسیدن به نقطه‌ای که تخلخل‌ها در اتصال سه‌گانه منزوی می‌شوند (نمودار سمت چپ) و رفتار رشد دانه و شدت گرفتن آن بعد از آنکه تخلخل‌ها به‌صورت منزوی درآمدند (نمودار سمت راست) [۱۰]

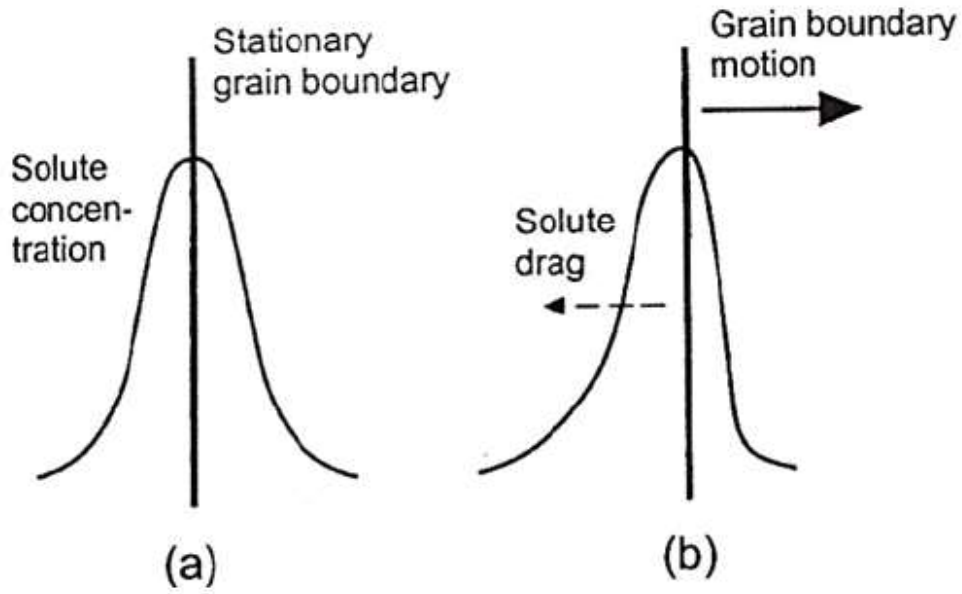
۱-۵- سینترینگ در فاز مایع

نشان داده شده است که افزودن دوپنت‌های چندظرفیتی متراکم شدن در حین فرایند سینترینگ را با افزایش نفوذ کاتیونی بهبود می‌بخشد. نفوذ کاتیونی مکانیسم غالب برای تحرک مرزدانه است. اکسید فلزات واسطه نیز به‌عنوان کمک‌سینتر به‌منظور کاهش دمای سینترینگ و افزایش نرخ متراکم شدن استفاده می‌شوند. پیشنهاد شده است که این رفتار بهبودیافته در حین فرایند سینترینگ می‌تواند به‌دلیل سینترینگ در حضور فاز مایع باشد. در سینترینگ در حضور فاز مایع، با افزایش دما، کمک‌سینتر تشکیل یک فاز مایع در مرزدانه می‌دهد که سطح جامد را تر می‌کند و ذرات را با یک

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

کانال مایع از هم جدا می‌کند. این کانال مایع جابه‌جایی جرم را افزایش و اصطکاک بین ذرات را کاهش می‌دهد، به‌گونه‌ای که بازآرایی ذرات در ماده ساده‌تر رخ می‌دهد.

نشان داده شده است که استفاده از اکسید فلزات واسطه روشی مؤثر برای کاهش دمای سینترینگ زیرکونیا است. *Flegler* [۱۱] و همکاران تأثیر افزودن ۱، ۳ و ۵ درصد مولی آهن، باریم، کلسیم، کبالت، مس، لیتیم، منگنز، روی و نیکل را با استفاده از دیلاتومتری با نرخ ثابت گرمایش بر *8YSZ* مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که اکسید آهن بهترین کاندید برای پایداری فاز مکعبی و افزایش کینتیک متراکم شدن است. نتایج تحقیقات نشان داده است که استفاده از اکسید آهن تا ۲۰۰ درجه می‌تواند دمای سینترینگ را کاهش دهد؛ گرچه افزایش بیشتر کمک‌سینتر به معنی کاهش بیشتر دمای سینترینگ نیست. با استفاده از ۲ درصد مولی اکسید آهن سینترینگ در دمای ۱۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۲ ساعت منجر به حصول دانسیتهٔ ۹۷٪ شد [۱۲]. نتایج نشان داده‌اند که استفاده از کمک‌سینتر منجر به کند شدن فرایند رشد دانه می‌شود که این امر به اثر کشش مادهٔ محلول جدایش‌یافته در مرزدانه نسبت داده شده است. این اثر کشش مادهٔ محلول در سیستم‌هایی مشاهده می‌شود که دوپنت در شبکهٔ میزبان به‌صورت جامد حل می‌شود (محلول جامد). در یک مرزدانهٔ ساکن پروفایل غلظت مادهٔ محلول در اطراف مرزدانه متقارن است که نتیجهٔ آن نیروی برآیند صفر است (شکل ۷). با آغاز حرکت مرزدانه پروفایل غلظت در اطراف مرزدانه نامتقارن می‌گردد که منجر به نیروی بازدارندگی در مقابل حرکت مرزدانه می‌شود (شکل ۷).



شکل ۷- شمایی از اثر بازدارندگی عنصر محلول ناشی از جدایش دوپنت در مرزدانه [۱۳]

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

در منابع، تأثیر آهن در افزایش متراکم شدن YSZ به فرایند نفوذ نسبت داده شده است. انحلال‌پذیری آهن در $8YSZ$ حدود ۱ تا ۱/۵ درصد مولی در ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد است [۱۴ و ۱۵]. انحلال آهن دو نوع نقص جانشین و بین‌نشین در ساختار $8YSZ$ ایجاد می‌کند که منجر به افزایش نرخ نفوذ یون‌های زیرکونیوم از طریق افزایش جاهای خالی می‌شوند [۱۵]. همچنین گزارش شده است که یون‌های آهن در حین سینترینگ از طریق جاهای خالی جابه‌جا می‌شوند که می‌تواند نرخ نفوذ اتم‌ها را افزایش دهد [۱۶]. به‌طور کلی اجماع عمومی این است که در حضور اکسید فلزات واسطه به‌عنوان کمک‌سینتر، سینترینگ حالت جامد به‌دلیل حضور آهن در ساختار زیرکونیا ارتقا می‌یابد که این امر می‌تواند مکانیسم نفوذ را غالب کند و انرژی اکتیواسیون را کاهش دهد.

علاوه بر تأثیر کمک‌سینترها بر نرخ متراکم شدن بدنه‌های زیرکونیایی، ازآنجاکه به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی هدایت یونی آن‌ها نیز دارای اهمیت است، لذا تأثیر این کمک‌سینترها بر خصوصیات هدایتی ماده نیز دارای اهمیت بسزایی است. اگرچه در منابع تحقیقات مدونی به‌منظور بررسی کمک‌سینترهای مختلف بر خصوصیات هدایتی نمونه‌های YSZ یافت نشد، اما مطالعات پراکنده‌ای در این خصوص انجام گرفته است [۱۱]. به‌طور کلی تغییر در هدایت الکتریکی به‌شدت وابسته به سهم مرزدانه است. هدایت مرزدانه به عوامل زیادی وابسته است که از آن جمله می‌توان به شرایط سینترینگ، جدایش ناخالصی‌ها و روش افزودن کمک‌سینترها اشاره کرد. بنابراین بسیار دشوار است که مقایسهٔ مستقیمی بین تأثیر کمک‌سینترهای مختلف بر خواص هدایتی انجام شود، مگر این‌که مطالعهٔ مدونی بر اساس روشی یکسان بر روی یک مادهٔ اولیهٔ مشخص انجام شود. باوجود این بر اساس مطالعات منفرد انجام‌شده، مکانیسم‌های مختلفی برای تأثیر کمک‌سینترها بر خواص هدایتی نمونه ارائه شده است. نخستین مکانیسم پیشنهادی تأثیر اکسیدهای عناصر واسطه بر پتانسیل بار فضایی در مرزدانه است [۱۷]. حضور اکسید عناصر واسطهٔ چندظرفیتی می‌تواند پتانسیل هستهٔ مرزدانه را که به‌عنوان سد انرژی برای هدایت یونی عمل می‌کند، تحت تأثیر قرار دهد. همچنین در منابع دیگر اشاره شده است که جاهای خالی ایجادشده به‌منظور حفظ خنثی بودن بار می‌توانند در منطقهٔ بار فضایی قرار گیرند که منجر به کاهش مقاومت مرزدانه می‌شود. همچنین برخی دیگر از منابع تأثیر اکسیدهای فلزات واسطه را به برهم‌کنش آن‌ها یا ناخالصی سیلیسیوم در مرزدانه نسبت داده‌اند [۱۸ و ۱۹ و ۱۴].

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۲- روند پژوهش

۲-۱- ساخت دوغاب

از پودر *8YSZ* (*Tosoh*، ژاپن) دوغابی با بار جامد ۵۰٪ ساخته شد. *terpineol*، *pvb* و *bbp* به‌ترتیب به‌عنوان عامل توزیع‌کننده[۱]، چسب[۲] و عامل پلاستیک‌کننده[۳] و همچنین *iso-propanol* و *MEK* (*Methyl ethyl ketone*) به‌عنوان حلال استفاده شدند. درصد وزنی اجزا در دوغاب در جدول ۲ آمده است:

جدول ۲- درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهندهٔ دوغاب *8YSZ*

ماده	درصد وزنی	نقش
8YSZ	*50.02*	پودر
Terpineol	*1.29*	عامل توزیع‌کننده
Bbp	*5.08*	عامل پلاستیک‌کننده
Pvb	*5.08*	چسب
MEK	*21.00*	حلال
Iso-propanol	*17.50*	حلال

برای ساخت دوغاب ابتدا یک‌سوم از مقدار کل پودر موردنیاز به ترکیب حلال شامل *MEK* و *iso-propanol* اضافه شد و با گلوله‌های زیرکونیایی با قطر ۰/۵ و ۱/۵ سانتی‌متر با نسبت وزنی ۲/۵، به‌مدت ۶ ساعت بالمیل شد. سپس یک‌سوم دیگر از پودر به‌همراه عامل توزیع‌کننده به ظرف اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت بالمیل، باقی‌ماندهٔ نهایی پودر اضافه شد و مجدد بعد از ۶ ساعت بالمیل، عامل پلاستیک‌کننده اضافه گردید. در مرحلهٔ آخر بعد از ۱۲ ساعت بالمیل دیگر، چسب اضافه شد و سیستم به‌مدت ۷۲ ساعت تحت بالمیل قرار گرفت. در تمامی مراحل قبل و بعد از افزودن مواد، فرایند توزین صورت گرفت و در فرم مربوط به ساخت دوغاب‌ها یادداشت شد تا از صحت ترکیب موردنظر اطمینان داشته باشیم.

آنچه تا اینجا گفته شد، مربوط به ساخت دوغاب بدون افزودنی اکسید آهن بود. برای ساخت دوغاب با افزودنی اکسید آهن، مقادیر ۱، ۲، ۳، ۵ و ۷ درصد مولی اکسید آهن نسبت به مقدار کل پودر را در همان مرحلهٔ اول ساخت دوغاب به ظرف اضافه می‌کنیم. برای جلوگیری از اتلاف وقت و هزینه، ابتدا دوغابی با مقدار کافی پودر *8YSZ* و ۱ درصد مولی اکسید آهن آماده شد و مقداری از آن ریخته‌گری شد و مقدار لازم اکسید آهن برای رساندن میزان آن از ۱ درصد مولی

۱. Dispersant

۲. Binder

۳. Plasticizer

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

به دو درصد مولی اضافه شد و بعد از یک روز بالمیل ریخته‌گری شد و این فرایند تا ۷ درصد مولی ادامه پیدا کرد. محاسبات مربوط به این فرایند در زیر آورده شده است (مقدار پودر $8YSZ$ به‌طور فرضی ۲۰ گرم در نظر گرفته شده است):

$$20\ g\ 8YSZ\ \times \frac{1\ mol\ 8YSZ}{349.03\ g\ 8YSZ} = 0.057\ mol\ 8YSZ$$

$$1\%\ mol\ Fe_2O_3 = 0.057 \times 0.01 = 0.00057\ mol\ Fe_2O_3\ \times \frac{159.69\ g\ Fe_2O_3}{1\ mol\ Fe_2O_3}$$
$$= 0.0910\ g\ Fe_2O_3$$

پس برای ساخت دوغابی با ۲۰ گرم پودر $8YSZ$ و ۱ درصد مولی اکسید آهن باید ۰/۰۹۱۰ گرم اکسید آهن به آن افزوده شود. برای تبدیل دوغاب ۱ به ۲ درصد مولی اکسید آهن بدین‌صورت عمل می‌کنیم (مقادیر فرضی هستند):

وزن دوغاب ۱ درصد مولی قبل از ریخته‌گری: ۱۰۰ گرم

وزن دوغاب ۱ درصد مولی بعد از ریخته‌گری: ۹۰ گرم

وزن ظرف و گلوله‌ها: ۷۰ گرم

وزن دوغاب باقی‌مانده: ۲۰ گرم

ازآنجایی‌که بار جامد دوغاب در ابتدا ۵۰ درصد تنظیم شده بود، بنابراین در دوغاب باقی‌مانده ۱۰ گرم پودر $8YSZ$ به‌همراه ۱ درصد مولی آن اکسید آهن داریم.

در این مرحله برای سادگی محاسبات و صرفه‌جویی در زمان، یک مدل ریاضی ساده تعبیه می‌کنیم؛ بدین‌گونه که فرض می‌کنیم ۱۰۰ گرم دوغاب با n درصد مولی اکسید آهن داریم و می‌خواهیم آن را تبدیل به دوغابی با $n+1$ درصد مولی کنیم. برای این کار به مقدار مشخصی اکسید آهن نیاز هست. اگر بین این دوغاب فرضی و مقدار دوغاب خودمان نسبت بگیریم مقدار اکسید آهن موردنیاز برای ازدیاد درصد مولی آن به‌دست می‌آید. بنابراین:

۱۰۰ گرم دوغاب با بار جامد ۵۰ درصد

۵۰ گرم پودر $8YSZ$ با یک درصد مولی اکسید آهن

$$50\ g\ 8YSZ\ \times \frac{1\ mol\ 8YSZ}{349.03\ g\ 8YSZ} = 0.143\ mol\ 8YSZ$$

$$2\%\ mol\ Fe_2O_3 = 0.143 \times 0.02 = 0.00286\ mol\ Fe_2O_3\ \times \frac{159.69\ g\ Fe_2O_3}{1\ mol\ Fe_2O_3}$$
$$= 0.4567\ g\ Fe_2O_3$$

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

از قبل، ۱ درصد مولی اکسید آهن یعنی نصف این مقدار در دوغاب موجود بوده، بنابراین اکنون به نصف این مقدار نیاز است.

$$0.4567 \times 0.5 = 0.2284\ g\ Fe_2O_3$$

$$\frac{0.2284\ g\ Fe_2O_3}{100\ g\ slurry} = \frac{x\ g\ Fe_2O_3}{20\ g\ slurry}$$

با کمک این مدل ریاضی، در هر مرحله فقط با داشتن مقدار گرم دوغاب باقی‌مانده بعد از ریخته‌گری، میزان اکسید آهن لازم برای افزودن به‌سادگی به‌دست می‌آید.

۲-۲- ریخته‌گری نواری[۱]

بعد از اتمام زمان بالمیل، دوغاب به‌مدت بیست دقیقه بر روی بالمیل با سرعت کم (سرعت تقریبی ۱۰ الی ۱۲ دور بر دقیقه) هوازدایی شد. قبل از انجام فرایند ریخته‌گری نواری، تست آگلومره و ریخته‌گری دستی برای اطمینان از کیفیت دوغاب انجام گرفت. ابزار آگلومره‌سنج و ریخته‌گری نواری دستی در شکل ۸ نشان داده شده است.



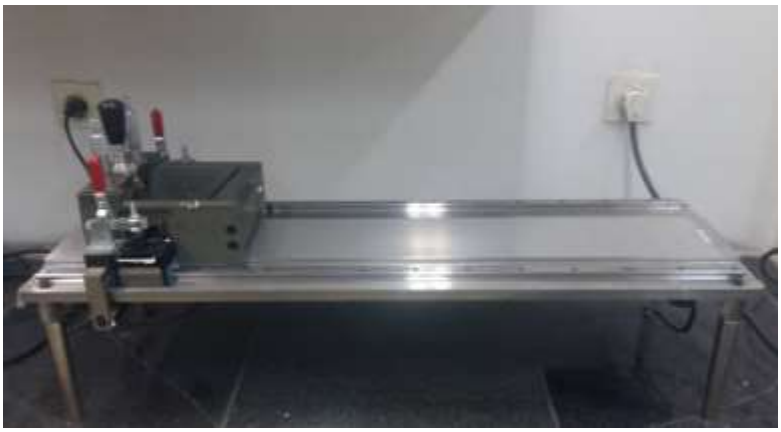
شکل ۸- ابزار ریخته‌گری نواری دستی (سمت چپ) و آگلومره‌سنج (سمت راست)

پیش از شروع کار، سطح دستگاه ریخته‌گری نواری (شکل ۹) باید با دستمال آغشته به اتانول کاملاً تمیز شود. ارتفاع تیغهٔ دستگاه با کاغذ لاتون در ۴۰۰ میکرومتر تنظیم شد و نوار با سرعت نسبتاً پایین ریخته‌گری شد. بعد از خشک شدن نوار، در مربع‌های با ضلع ۳/۵ سانتی‌متر بریده شد. ضخامت نوار بعد از خشک شدن ۶۵±۵ میکرومتر بود. با روی‌هم گذاشتن نوارها و پرس کردن، نواری با ضخامت حدود ۶۵۰±۵۰ میکرومتر تهیه شد و نمونه‌ها از آن تهیه شد. برای باییندرزدایی یک

۱. Tape cast

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

فرایند پیش‌سینتر در دمای ۱۰۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۱ ساعت انجام گرفت و بعد از آن سینتر نهایی انجام شد. ۵ نمونه با مقادیر مختلف اکسید آهن و نیز یک نمونه بدون افزودنی به‌عنوان نمونهٔ معیار در دو دمای ۱۳۰۰ و ۱۲۰۰ به‌مدت ۲ ساعت تحت سینتر قرار گرفتند. لازم به ذکر است که در مرحلهٔ سینتر بر روی نمونه‌ها باری با فشار تقریبی ۷ الی ۷٫۵ گرم بر سانتی‌متر مربع اعمال شد.



شکل ۹- دستگاه ریخته‌گری نواری

۲-۳- اندازه‌گیری و مشخصه‌یابی‌ها

برای بررسی رفتار سینتر نمونه‌ها با درصدهای مختلف افزودنی اکسید آهن، از روش دیلاتومتری نوری استفاده شد. به بیان مشخص‌تر، نمونه به‌طور عمود داخل کورهٔ استوانه‌ای قرار گرفت و در دماهای مشخص و بازه‌های زمانی مشخص، از آن عکس‌برداری شد (شکل ۱۰). سپس در نرم‌افزار *ImageJ* تغییرات ابعادی نمونه از روی عکس‌های مختلف برداشت شد و نمودار درصد انقباض تهیه شد. لازم به ذکر است که دمای بیشینه در این کار ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و زمان نگهداری ۴ ساعت بود. برای اندازه‌گیری دانسیتهٔ نمونه‌ها از روش ارشمیدس با مایع آب استفاده شد (شکل ۱۱). رسانایی یونی نمونه‌ها با کمک آزمون امپدانس الکتریکی با استفاده از دستگاه *Auotolab* مورد بررسی قرار گرفت و برای تحلیل داده‌ها، در نرم‌افزار *NOVA* مدار معادل برای آن‌ها شبیه‌سازی شد. آنالیز *XRD* برای اطمینان از پایداری فاز مکعبی، بعد از افزودن اکسید آهن انجام گرفت. تحلیل کیفی نتایج *XRD* و همچنین اندازه‌گیری پارامتر شبکه با نرم‌افزار *Xpert highscore plus* انجام پذیرفت. ریزساختار نمونه‌ها با تصاویر *SEM* مشاهده شد و اندازه‌دانه‌ها و توزیع آن بررسی شد.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۰- نمونه‌ای از تصاویر گرفته‌شده از نمونه‌ها در دمای بالا به‌منظور دیلاتومتری نوری



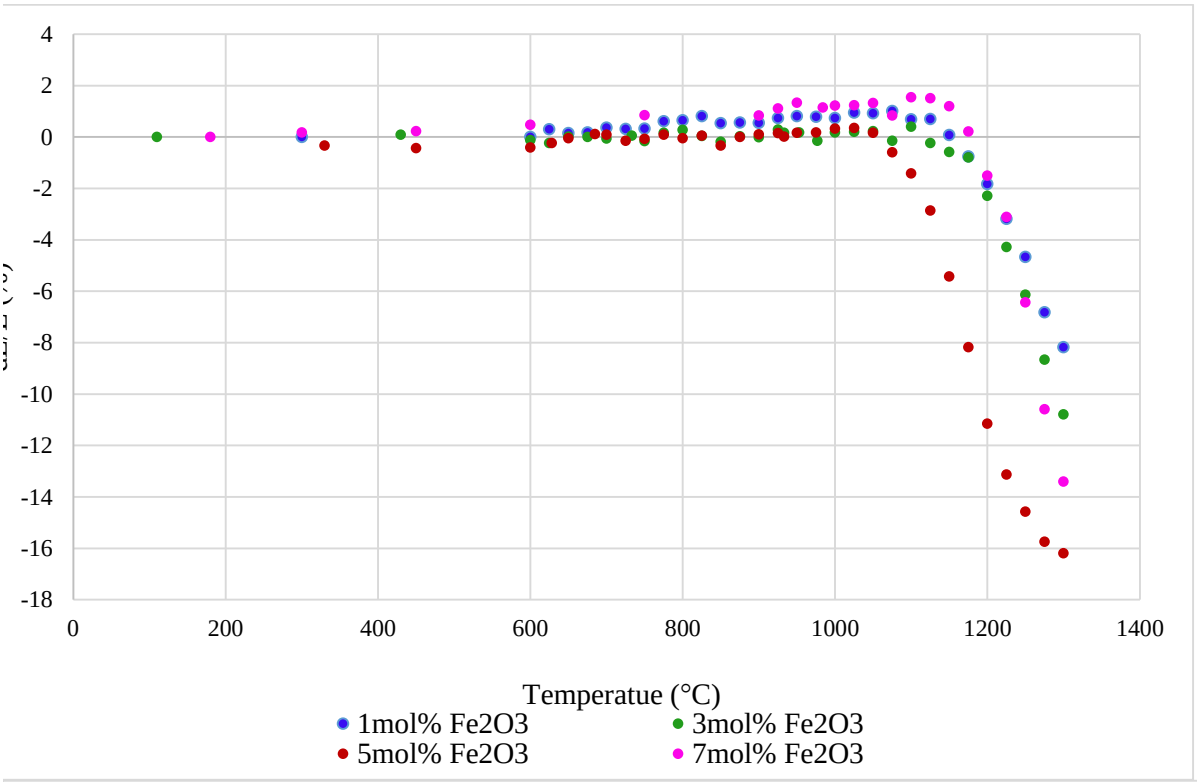
شکل ۱۱- ستاپ مورداستفاده برای اندازه‌گیری دانسیته به روش ارشمیدس

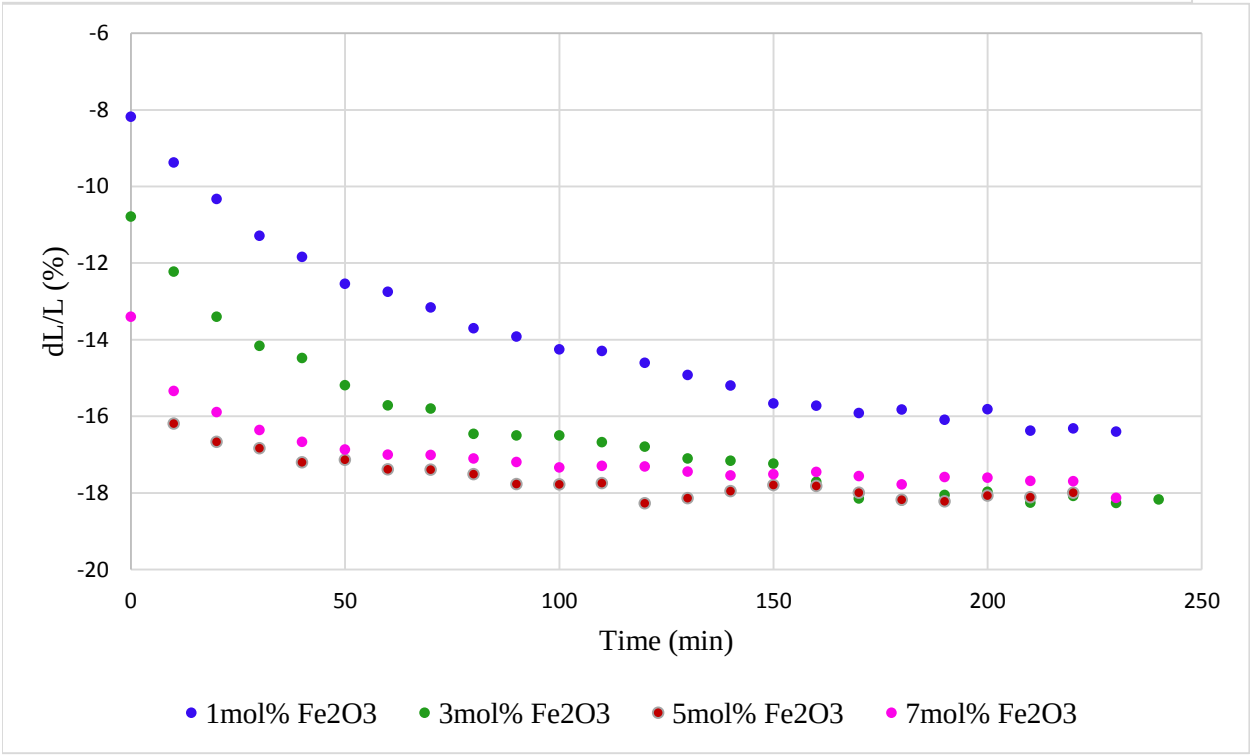
DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۳- نتایج و بحث

بر اساس نتایج دیلاتومتری (شکل ۱۲) می‌توان گفت که سینترپذیری ماده با افزایش میزان اکسید آهن از ۱٪ مولی تا ۵٪ مولی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. اما با بیشتر شدن اکسید آهن از ۵٪ مولی روند متفاوتی به‌وقوع پیوسته است و رفتار سینترینگ نمونه دچار افت شده و نزدیک به رفتار نمونه‌های ۱ و ۳٪ مولی شده است. علت این اتفاق بر اساس مقالات و مراجع مرتبط، جانشین شدن آهن در مواضع شبکه‌ای ساختار $8YSZ$ است. با جانشین شدن آهن برای برقراری خنثی بودن الکتریکی جای خالی اکسیژنی ایجاد می‌شود که انتقال جرم در حین سینتر را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر با اضافه شدن آهن به ساختار، احتمال قرارگیری یون زیرکونیوم در مواضع بین‌نشین وجود دارد که در این حالت نیز انتقال جرم ارتقا می‌یابد. برای تحلیل این نتایج نیاز به داده‌های بیشتر است و به‌تنهایی نمی‌توان قضاوتی راجع‌به علت این رفتار کرد. بعد از رسیدن به دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، نمونه به‌مدت ۴ ساعت در دمای ثابت نگه داشته شد و تست دیلاتومتری ادامه پیدا کرد. از روی نمودار ایزوترمال مشاهده می‌شود که تراکم چندانی در نمونه‌های ۵٪ و ۷٪ مولی مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه‌های ۱٪ و ۳٪، نمونه همچنان به انقباض ادامه داده است. این حاکی از کافی بودن دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد برای دو نمونهٔ ۵٪ و ۷٪ است. نتایج مربوط به اندازه‌گیری دانسیتهٔ حاصل از روش ارشمیدس (شکل ۱۳) نیز در هماهنگی با داده‌های دیلاتومتری است. به بیان دقیق‌تر در نمونه‌های ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با افزایش اکسید آهن تا ۵٪ مولی، دانسیتهٔ نسبی از ۷۶٪ تا ۹۸٪ افزایش یافته است. اما با زیادتر شدن مقدار افزودنی تا ۷٪ مولی، دانسیته کاهش پیدا کرده است. روند تغییرات دانسیته در نمونه‌های ۱۲۰۰ نیز مشابه همین رفتار است، با این تفاوت که به‌طور کلی دانسیتهٔ نمونه‌های ۱۲۰۰ از نمونه‌های ۱۳۰۰ کمتر است و رفتار بازگشتی در نمونه‌های ۱۲۰۰ دیده نمی‌شود و سیر صعودی تا نمونهٔ ۷٪ مولی حفظ شده است.

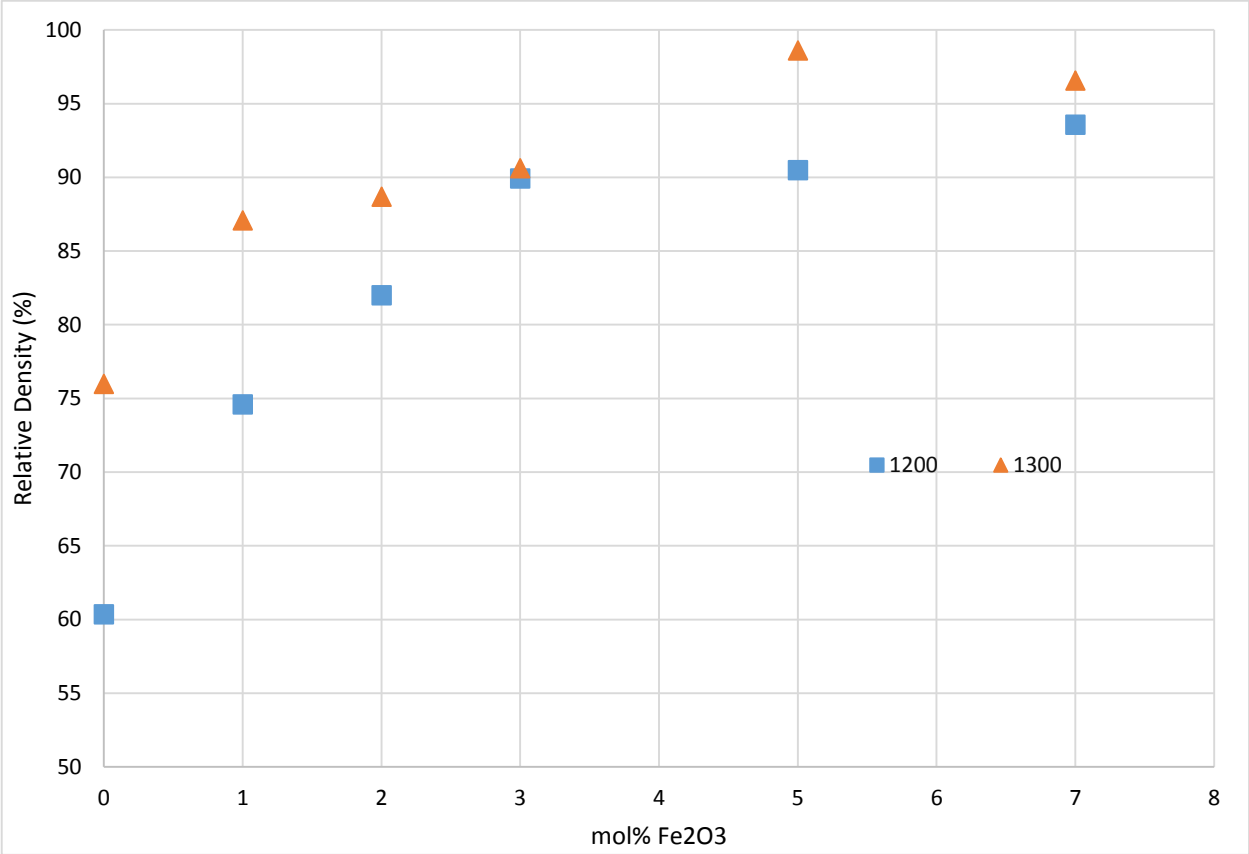
DOI: 10.30503/nripress.2020.157





شکل ۱۲- نمودار درصد انقباض برحسب دما (تصویر بالا) و زمان در حالت دمای ثابت (تصویر پایین)

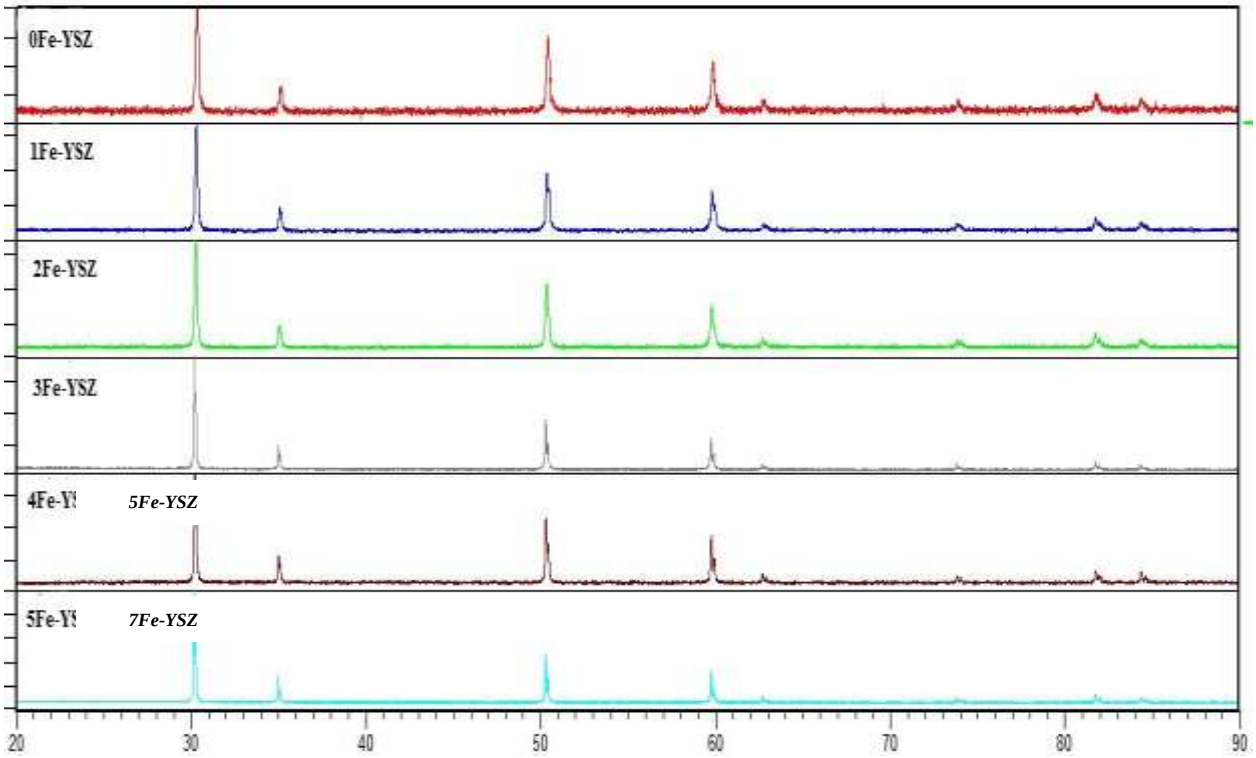
DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۳- تغییرات دانسیتهٔ نسبی نمونه‌های $8YSZ$ با مقادیر متفاوت Fe_2O_3 سینترشده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

الگوی XRD نمونه‌ها در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، فاز تشکیل‌دهندهٔ تمامی نمونه‌ها فقط $8YSZ$ مکعبی است. درنتیجه حضور اکسید آهن از ۱ تا ۵ درصد مولی، پایداری فاز مکعبی را به خطر نمی‌اندازد. زیرا طبق گزارش‌ها حضور بعضی افزودنی‌ها مثل اکسید باریم، موجب ترغیب استحالهٔ فازی و تشکیل فاز تتراگونال و مونوکلینیک می‌شود.

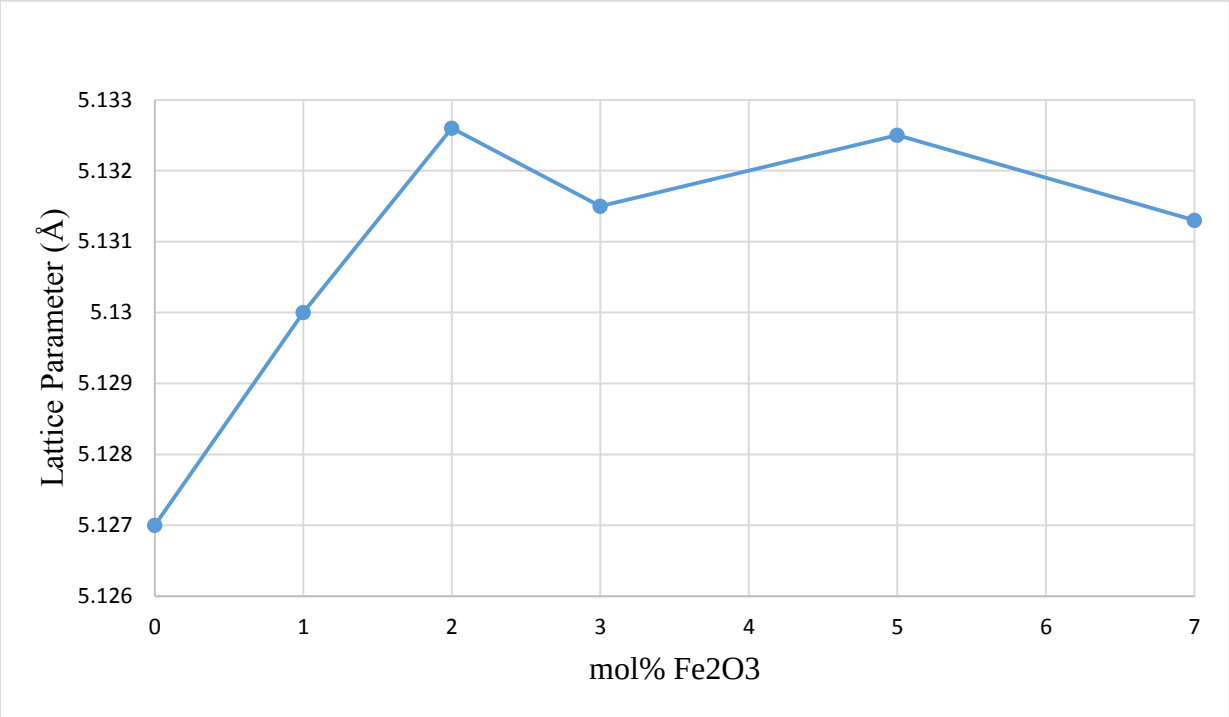
DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۴- نتایج XRD نمونه‌های $8YSZ$ با ۰، ۱، ۲، ۳، ۵ و ۷ درصد مولی اکسید آهن سینترشده در ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

با بررسی دقیق الگوی XRD یک جابه‌جایی در پیک‌ها بین نمونه‌های مختلف مشاهده می‌شود که به‌علت تغییر پارامتر شبکه در اثر افزوده شدن اکسید آهن است. شکل ۱۵ نمودار تغییرات پارامتر شبکهٔ نمونه‌ها با درصدهای مختلف اکسید آهن را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در ابتدا با افزوده شدن اکسید آهن تا ۲ درصد مولی، پارامتر شبکه از ۵/۱۲۷ آنگستروم تا حدود ۵/۱۳۲۵ آنگستروم افزایش یافته و به عبارتی حجم شبکهٔ واحد زیاد شده است و بعد از آن رفتار تناوبی اتفاق افتاده است. این مشاهدات می‌تواند بدین‌گونه توجیه شود که تا ۲ درصد مولی آهن به‌صورت بین‌نشین در شبکه قرار گرفته و موجب ازدیاد حجم شبکهٔ واحد و بزرگ شدن پارامتر شبکه شده است و با زیاد شدن مقدار افزودنی، آهن در مواضع اصلی به‌صورت بین‌نشین قرار گرفته است و ازآنجایی‌که شعاع اتمی آهن از زیرکونیا کمتر است، با جانشین شدن آن در مواضع اصلی، شبکه منقبض می‌شود و پارامتر شبکه کاهش می‌یابد.

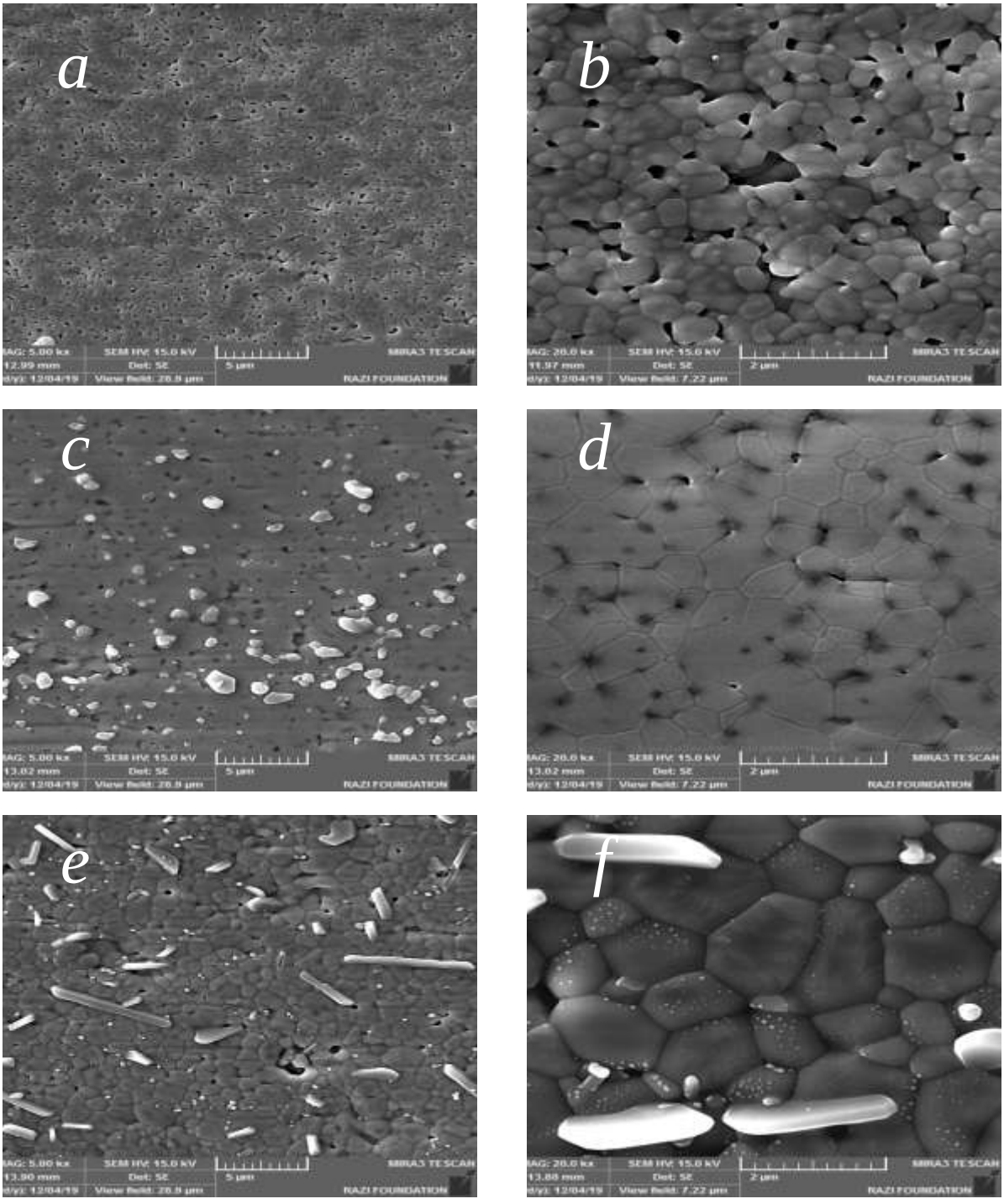
DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۵- تغییرات پارامتر شبکه نمونه‌های *8YSZ* با مقدار افزودنی اکسید آهن سینترشده در ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

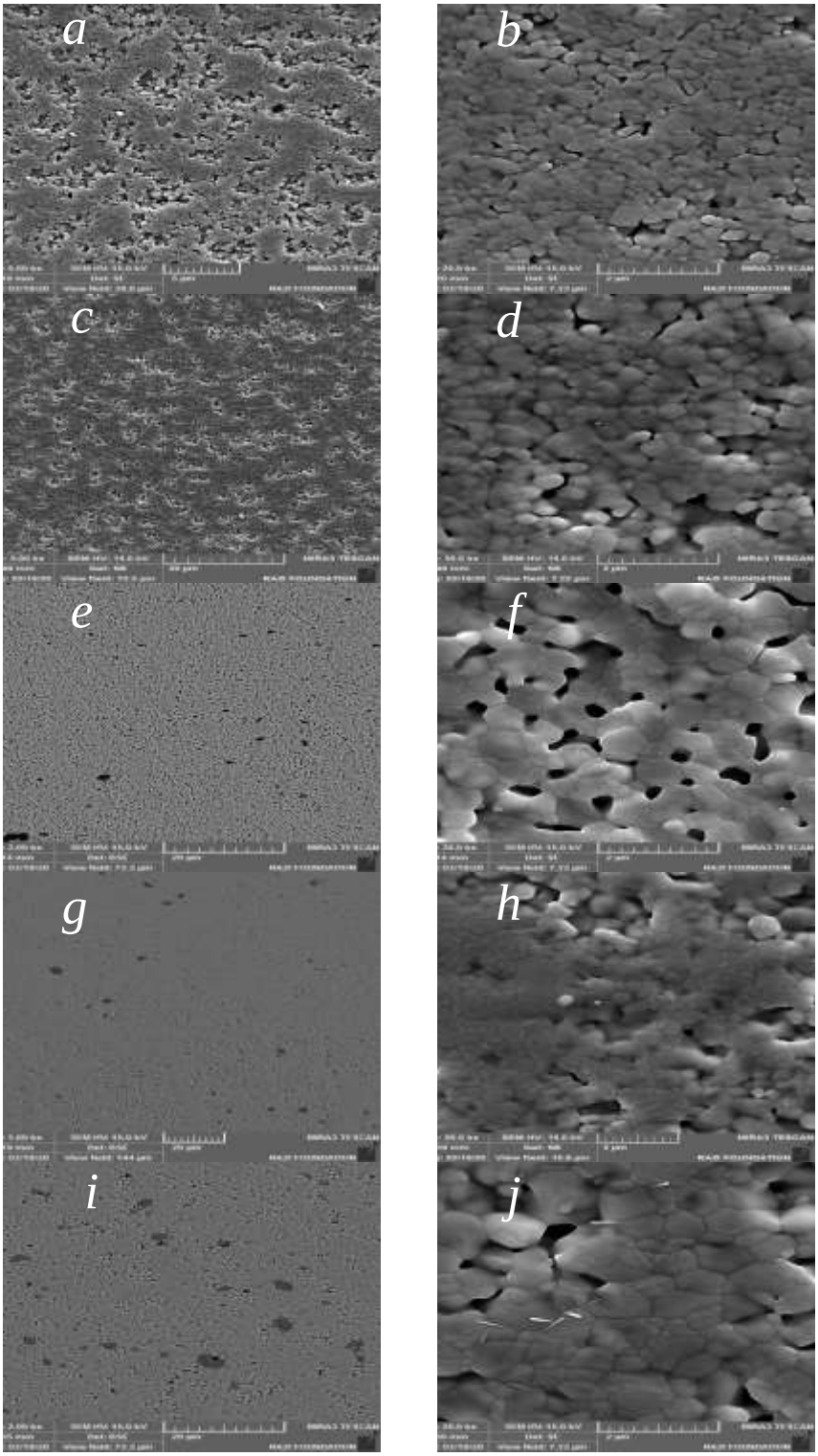
ریزساختار نمونه‌های *8YSZ* در تصاویر *SEM* (شکل‌های ۱۶ و ۱۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد اکسید آهن، تخلخل کم و ریزساختار متراکم‌تری حاصل شده است. همچنین دیده می‌شود که نمونهٔ ۵٪ نسبت به نمونهٔ ۳٪ دانه‌های درشت‌تری دارد. شکل ۸ به‌طور مشابهی تصاویر *SEM* مربوط به نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. روند رشد دانه در نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد نیز دیده می‌شود. بنابراین بر پایهٔ این مشاهدات می‌توان گفت که اکسید آهن نقش جلوگیری از رشد دانه را در زیرکونیا ایفا نمی‌کند. شکل ۱۸ نمودار تغییرات اندازه‌دانهٔ نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج با نرم‌افزار *ImageJ* گرفته شده است.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



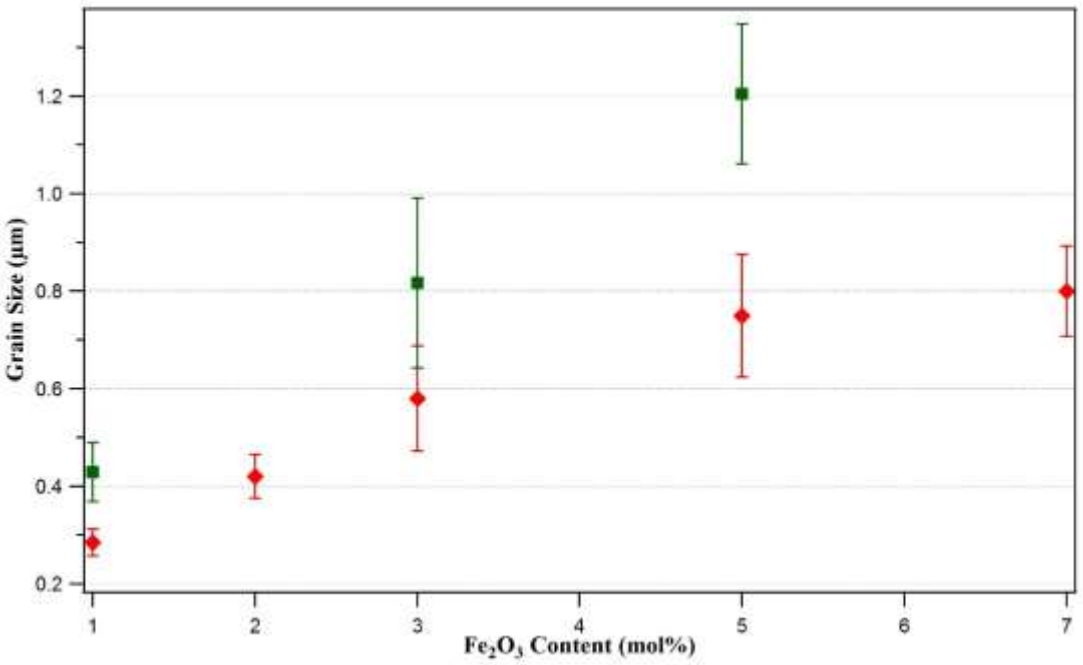
شکل ۱۶- ریزساختار نمونه‌های *8YSZ* سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با (*b*،*a*) ۱٪ مولی (*d*،*c*) ۳٪ مولی (*f*،*e*) ۵٪ مولی اکسید آهن

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۷- ریزساختار نمونه‌های *8YSZ* سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با (*b،a*) ۱٪ مولی (*d،c*) ۲٪ مولی (*f،e*) ۳٪ مولی (*h،g*) ۴٪ مولی (*j،i*) ۵٪ مولی اکسید آهن

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۱۸- تغییرات اندازه‌دانهٔ نمونه‌های *8YSZ* با مقادیر متفاوت *Fe2O3* در دو دمای سینتر ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

ازآنجاکه نمونه‌های *8YSZ* قرار است به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار گیرند، علاوه بر دانسیتهٔ مناسب باید دارای هدایت یونی مناسب نیز باشند. بنابراین باید این موضوع نیز مورد بررسی قرار گیرد که مادهٔ کمک‌سینتر چه تأثیری بر هدایت الکتریکی می‌گذارد. نمودار امپدانس نمونه‌های مختلف در شکل‌های ؟؟ تا ؟؟ نشان داده شده است. مدار از نوع *(RQ)(RQ)(RQ)* به این داده‌ها منتسب شد و بر اساس مدل مکعب _ لایه[1] مقادیر هدایت دانه و مرزدانه از هم تفکیک گردید.

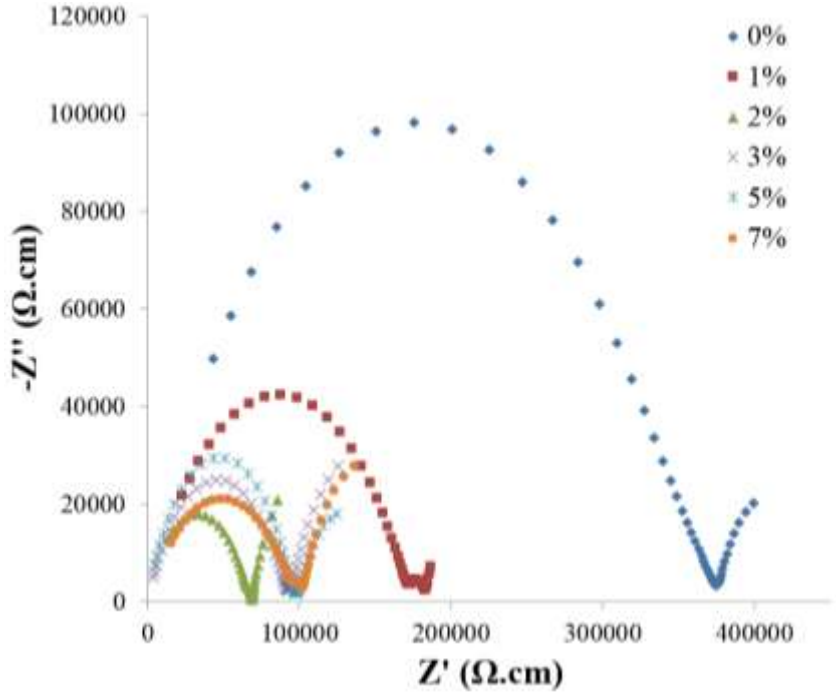
رابطهٔ آرنیوسی هدایت دانه و مرزدانه با دما به‌صورت زیر است:

$$\sigma = \frac{A}{T} exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

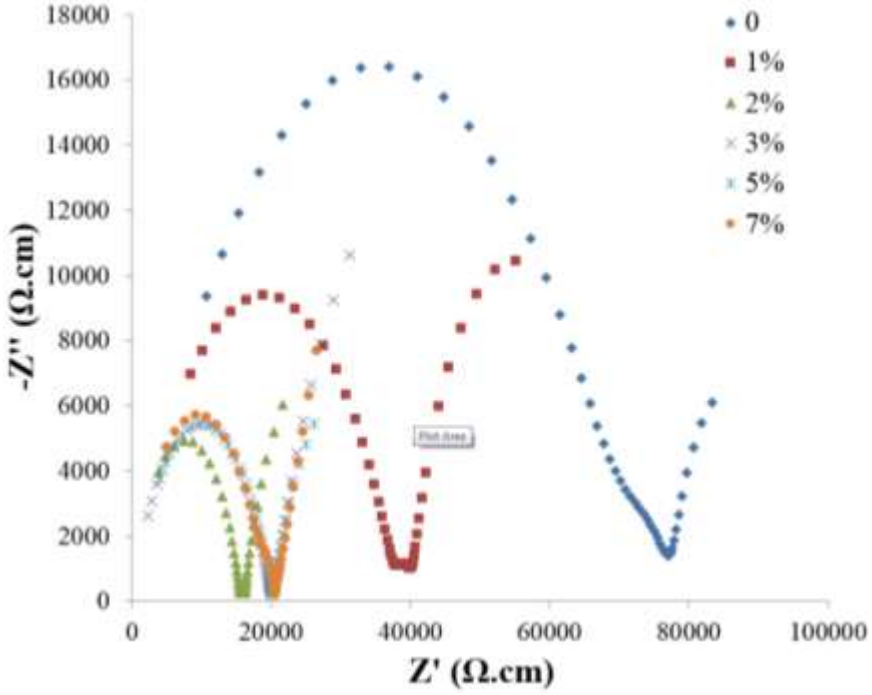
که در اینجا Q انرژی اکتیواسیون هدایت، k ثابت بولتزمان (۸/۶۱۷۳۳×۱۰$^{-۵}$ evK^{-1})، T دما و A عددی ثابت است. با توجه به این رابطه و تفکیک هدایت دانه و مرزدانه با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز امپدانس، با رسم نمودار $Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$ برای دانه و مرزدانه، انرژی اکتیواسیون هدایت دانه و مرزدانه (شیب نمودار خطی $Log(\sigma T)$-$1/T$) محاسبه گردید.

۱. Brick-Layer model

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

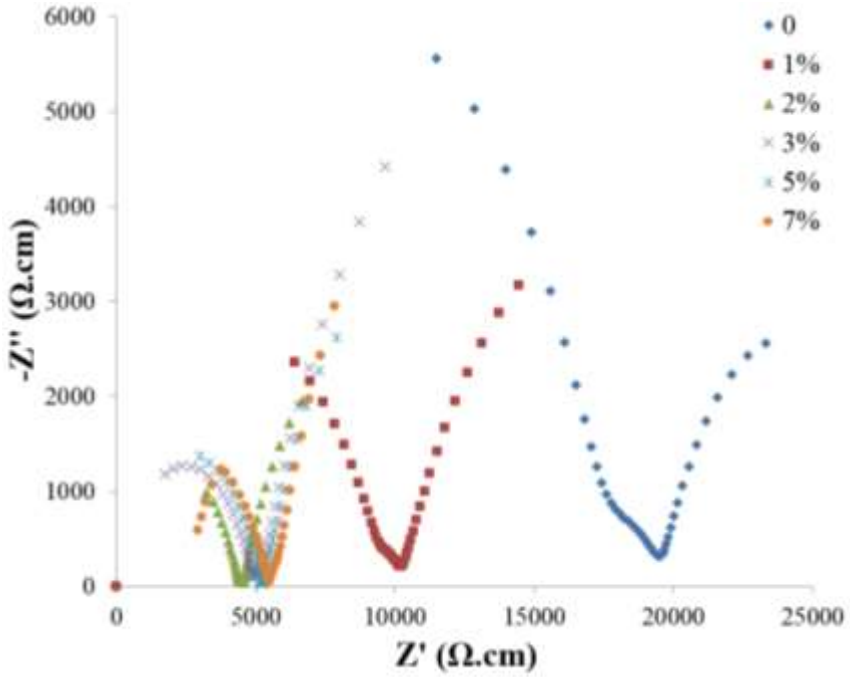


شکل ۱۹- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۳۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد

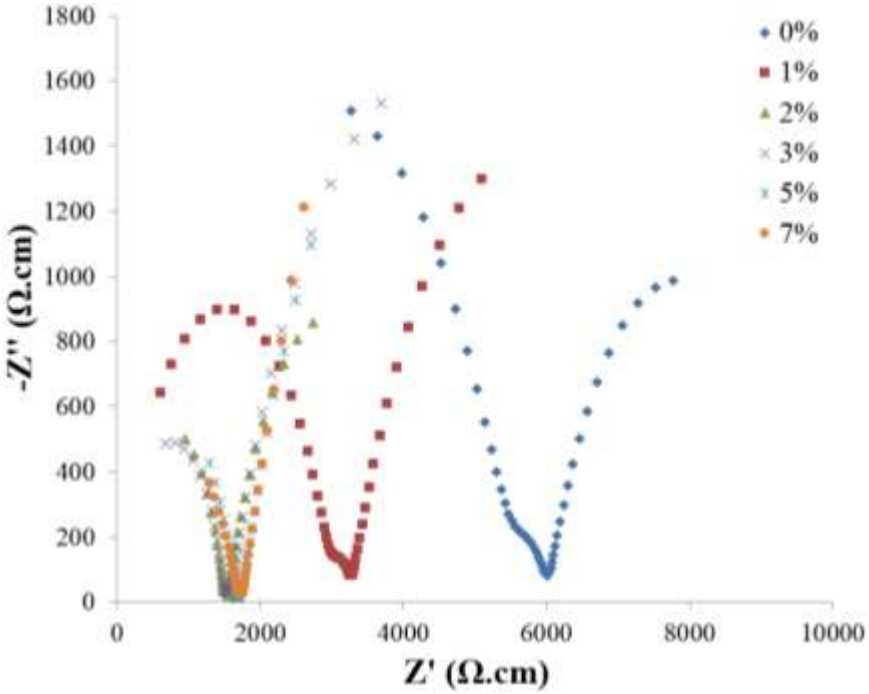


شکل ۲۰- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

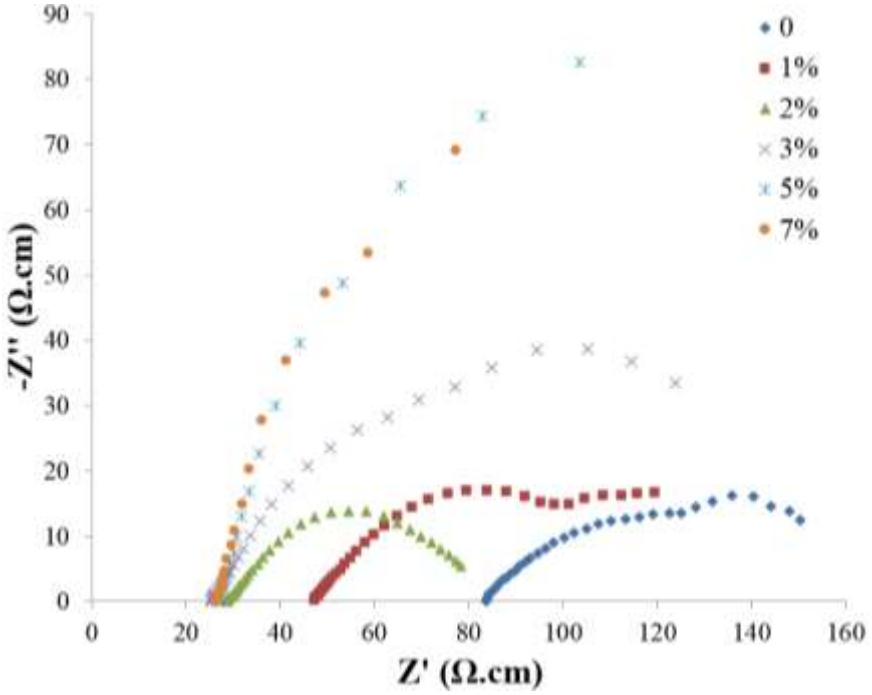


شکل ۲۱- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد

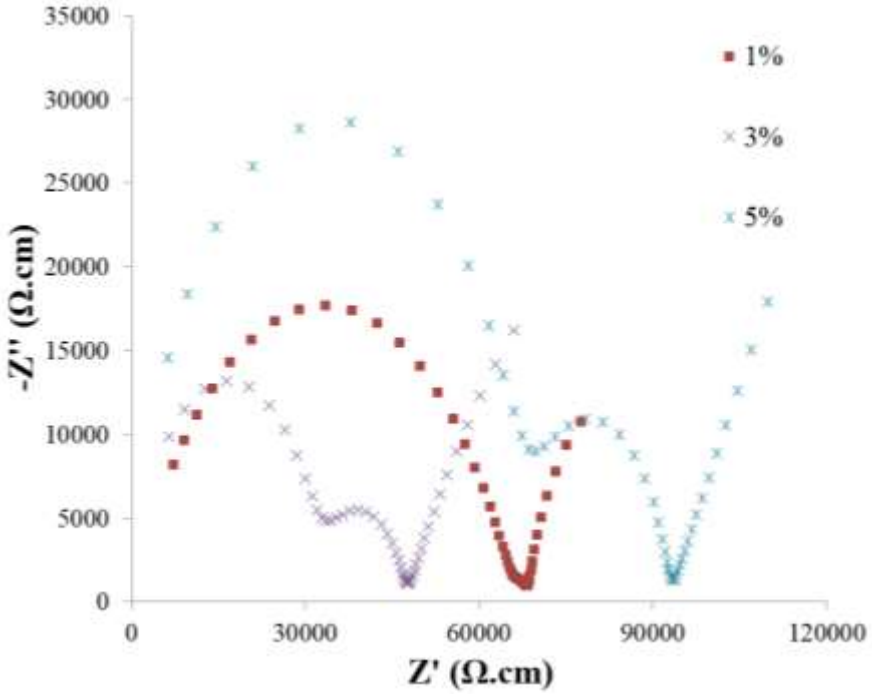


شکل ۲۲- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

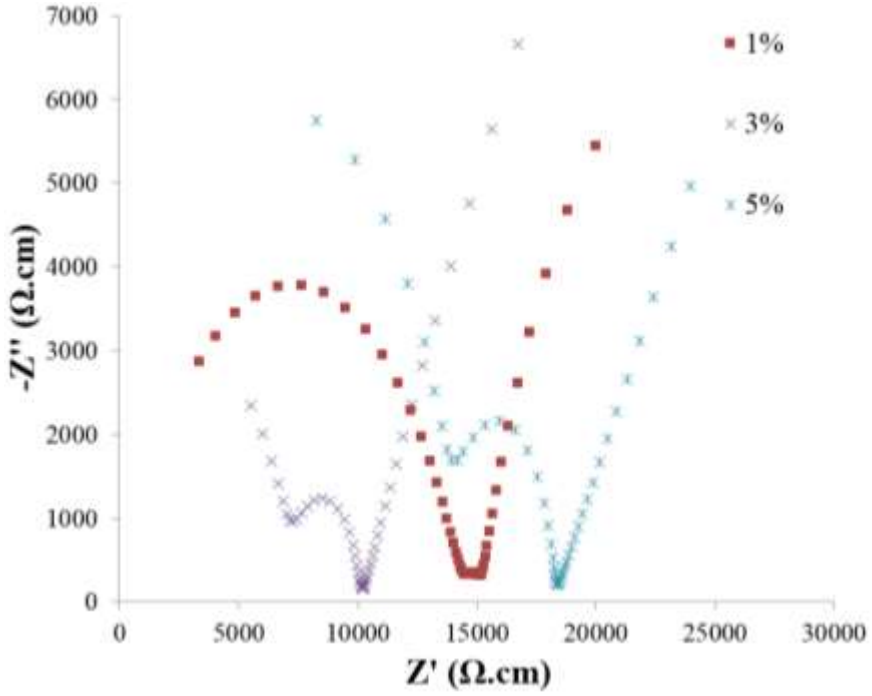


شکل ۲۳- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

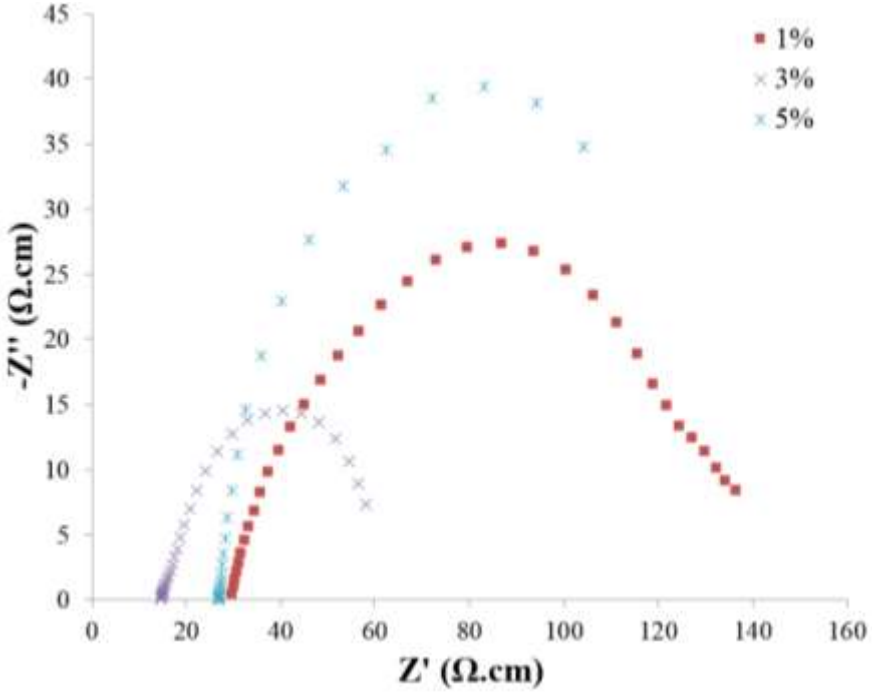


شکل ۲۴- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۳۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



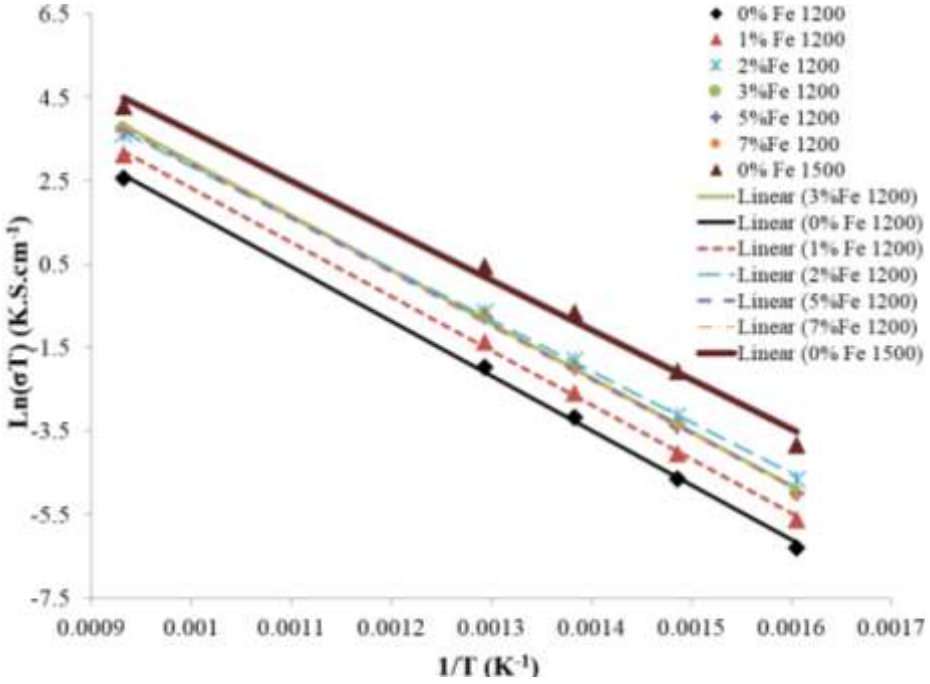
شکل ۲۵- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد



شکل ۲۶- نمودار طیف‌سنجی امپدانس نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف آهن سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

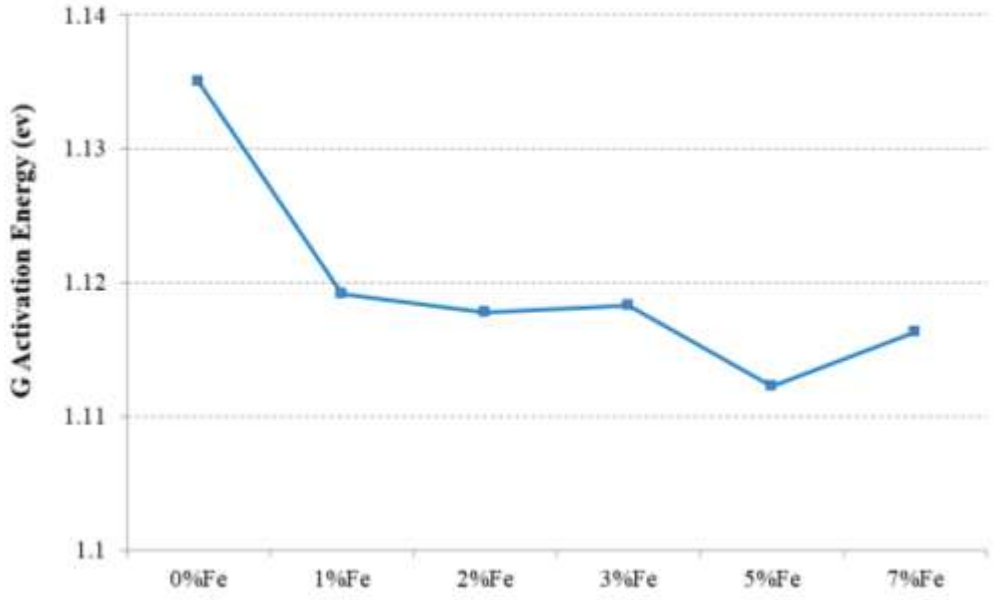
DOI: 10.30503/nripress.2020.157

نمودار $Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$ برای دانه و مرزدانه به ترتیب در شکل‌های ۲۷ و ۲۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، به‌دلیل دانسیتهٔ پایین و تخلخل نسبتاً بالای نمونهٔ سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد هدایت این نمونه پایین است؛ اما با افزودن آهن، هدایت نمونه افزایش می‌یابد و به مقدار مشخصی می‌رسد و افزودن آهنِ بیشتر منجر به افزایش هدایت نمی‌شود. البته توجه به این نکته ضروری است که هدایت تمام نمونه‌ها کمتر از نمونهٔ سینترشده در دمای ۱۵۰۰ درجه است. اما با توجه به کاهش ۳۰۰ درجه‌ای دمای سینترینگ و در مقایسه با نمونهٔ بدون آهن سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجه، افزودن آهن علاوه بر افزایش دانسیته، هدایت نمونه را نیز بهبود داده است. نتایج محاسبهٔ انرژی فعال‌سازی هدایت دانه نیز که در شکل ۲۸ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که با افزودن آهن انرژی فعال‌سازی هدایت دانه کاهش می‌یابد و به حد مشخصی می‌رسد. این نتایج با نتایج حاصل از محاسبهٔ ثابت شبکهٔ بلوری (شکل ۱۵) نیز سازگارند. درواقع با افزودن آهن، بخشی از آهن در ساختار بلوری زیرکونیا وارد می‌شود و با افزایش ثابت شبکه در ساختار انبساط به‌وجود می‌آید که عبور یون‌های اکسیژن را تسهیل می‌کند و منجر به کاهش انرژی فعال‌سازی هدایت یون اکسیژن از طریق دانه می‌شود.



شکل ۲۷- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

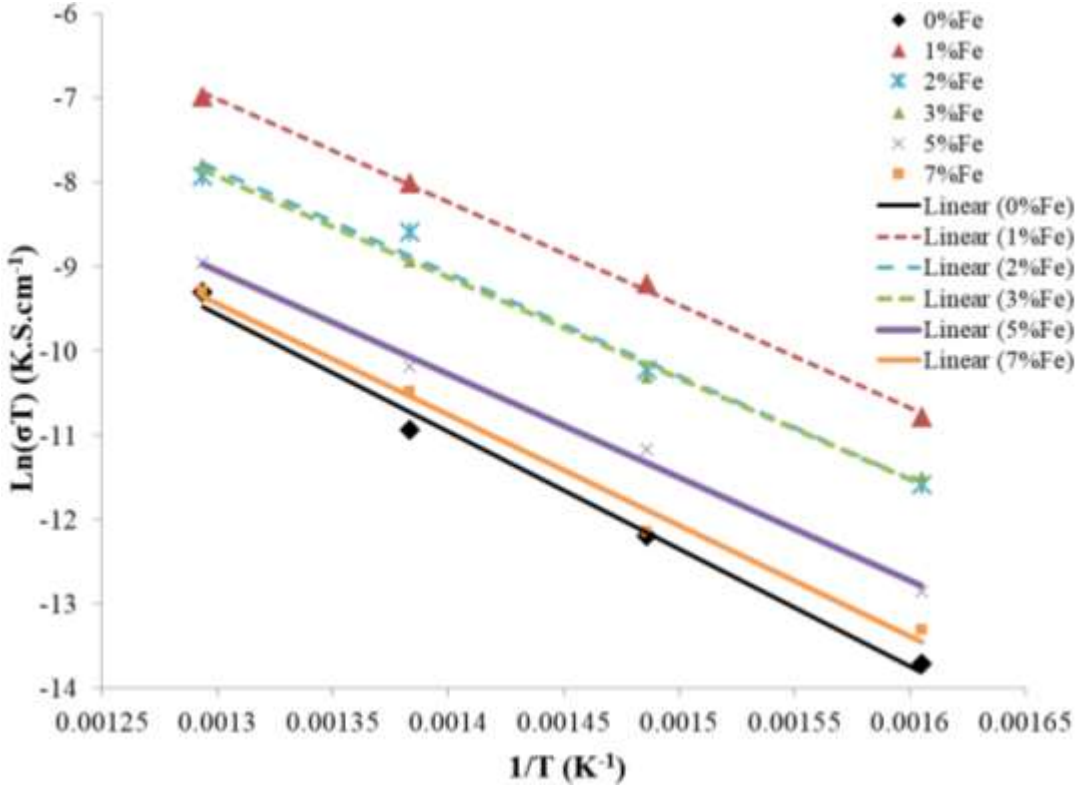
DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۲۸- انرژی فعال‌سازی هدایت دانه برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

به‌طور مشابه هدایت ویژهٔ مرزدانه نیز برای نمونه‌های مختلف محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۲۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن ۱ درصد مولی آهن هدایت مرزدانه را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داده است. اما با افزایش درصد آهن، مقاومت مرزدانه کاهش می‌یابد و به مقدار اولیهٔ آن می‌رسد.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



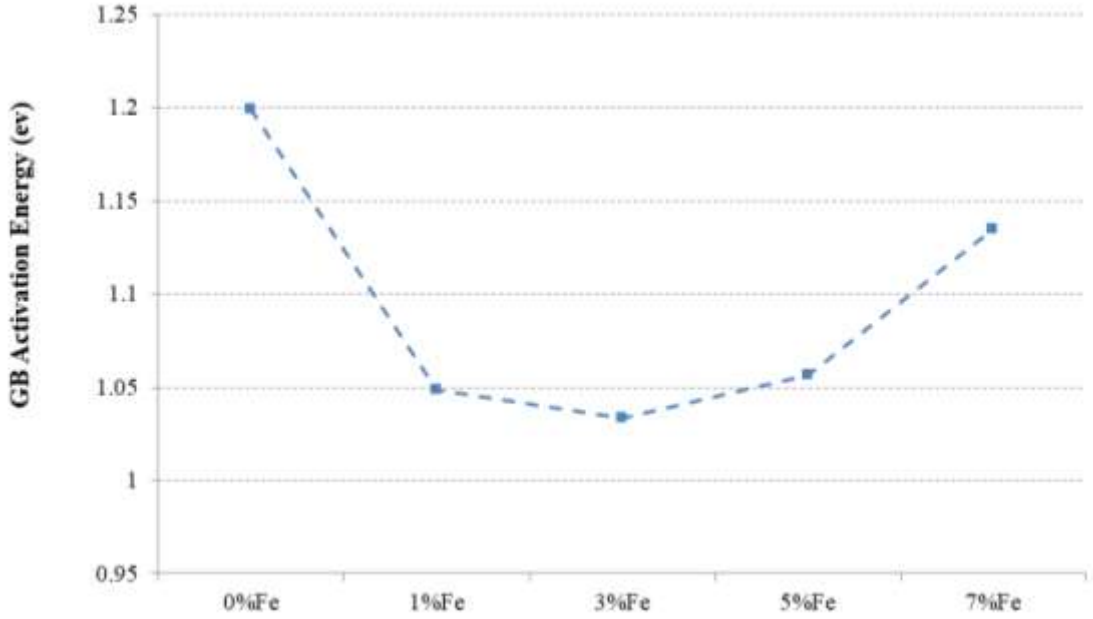
شکل ۲۹- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد.

دلیل این تغییر غلظت جاهای خالی اکسیژن در لایهٔ بار فضایی است. اضافه کردن آهن با تأثیر بر بار هستهٔ مرزدانه و همچنین غلظت جاهای خالی اکسیژن، می‌تواند مقاومت مرزدانه را تحت تأثیر قرار دهد. محاسبهٔ انرژی فعال‌سازی هدایت مرزدانه (شکل ۳۰) نیز نشان می‌دهد که با افزودن آهن انرژی فعال‌سازی هدایت مرزدانه کاهش می‌یابد. اما با افزایش درصد آهن، انرژی فعال‌سازی هدایت مرزدانه نیز افزایش می‌یابد که حاکی از کاهش هدایت مرزدانه است.

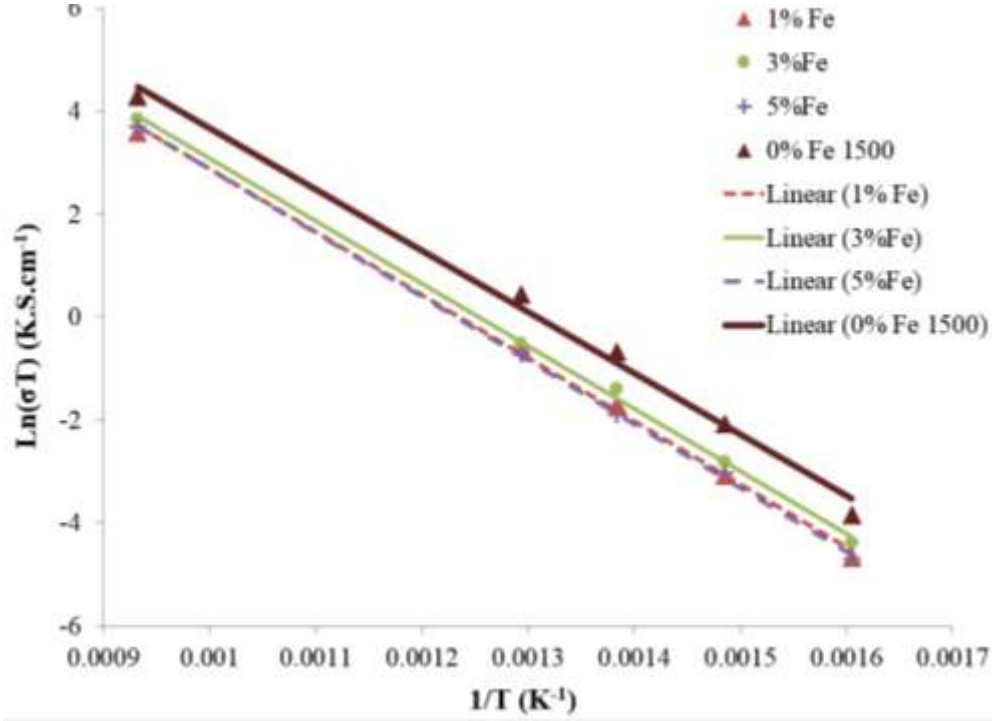
بررسی هدایت دانهٔ نمونه‌های سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجه نیز نشان داد که درصد آهن تأثیر چندانی بر هدایت دانه ندارد و مقادیر هدایت دانه بسیار نزدیک به مقادیر هدایت دانه در نمونه‌های سینترشده در مای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد است (شکل ۳۱).

هدایت نمونه‌های سینترشده در دماهای مختلف و حاوی درصدهای مختلف آهن در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد در شکل ۳۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که بیش از ۳ درصد مولی آهن افزایش درصد آهن و همچنین افزایش دمای سینترینگ تأثیری بر هدایت نمونه ندارد.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

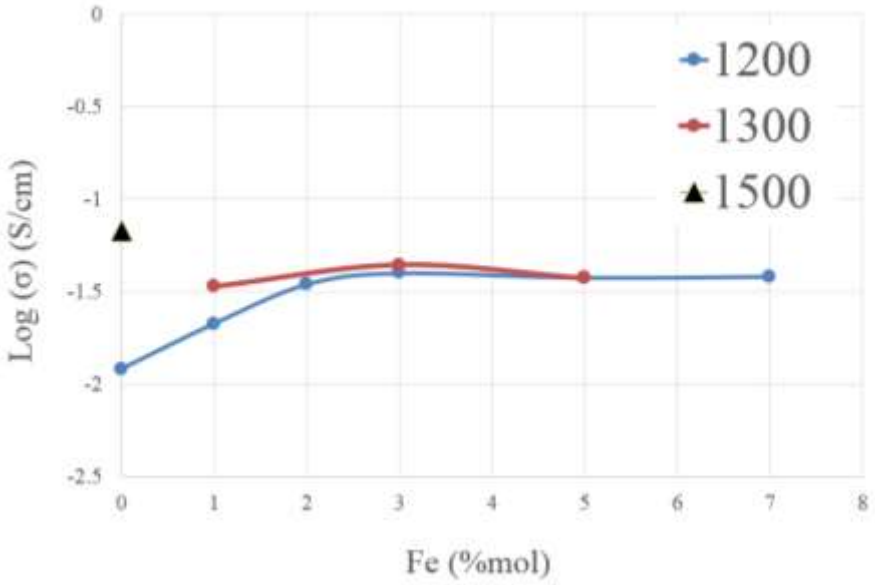


شکل ۳۰- انرژی فعال‌سازی هدایت دانه برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد



شکل ۳۱- نمودار هدایت دانه برحسب دما ($Log(\sigma T)$ برحسب $1/T$) برای نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دمای ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد

DOI: 10.30503/nripress.2020.157



شکل ۳۲- مقایسهٔ نمودار هدایت $Log(\sigma T)$ نمونه‌های با درصد آهن مختلف سینترشده در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد؛ مثلث مشکی نشان‌دهندهٔ هدایت نمونهٔ استاندارد (نمونهٔ سینترشده بدون آهن در دمای ۱۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۴ ساعت) است.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

۴- نتیجه‌گیری

افزودن اکسید آهن به‌طور کلی موجب بهبود ضریب نفوذ زیرکونیا می‌شود. حد حلالیت اکسید آهن $Fe2O3$ در $8YSZ$، ۴/۰۳٪ مولی است. با وارد شدن افزودنی اکسید آهن در زمینهٔ زیرکونیایی، دو نوع جایگذاری جانشینی[۱] و بین‌نشینی[۲] برای آهن امکان‌پذیر است که مکانیسم آن در معادلات *Kröger-vink* نشان داده شده است:

$$2Fe_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 3Fe'_{Zr} + Fe_i^{\bullet\bullet\bullet} + 6O_0^x \quad (۱)$$

$$Fe_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Fe'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_0^x \quad (۲)$$

$$O_o^x = V_O'' + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (۳)$$

$$2O_o^x \; Zr_{Zr}^x = Zr_i^{''''} + e' + O_2 \; (g) \quad (۴)$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) = V_{Zr}'''' + 4h^{\cdot} \quad (۵)$$

همان‌طور که در معادلهٔ ۱ دیده می‌شود، به‌ازای جانشینی آهن در شبکهٔ زیرکونیا، به‌دلیل جبران کمبود بار الکتریکی و خنثی شدن الکتریکی شبکه، جای خالی اکسیژنی به‌وجود می‌آید. از سوی دیگر، انتقال آهن از موضع جانشین به موضع بین‌نشین موجب تشکیل جای خالی کاتیونی می‌شود که این جای خالی مکانی برای نفوذ و جابه‌جایی یون زیرکونیوم محسوب می‌شود. طبق معادلهٔ ۳ در فشار جزئی اکسیژن پایین‌تر، جای خالی اکسیژنی بیشتری امکان تشکیل دارد و از سوی دیگر جای خالی زیرکونیوم طبق معادلهٔ ۵ در فشار جزئیِ اکسیژن بالا تولید می‌شود. به‌طور کلی در فشار اکسیژن پایین، جای خالی اکسیژنی و زیرکونیوم بین‌نشین بیشتری به‌وجود می‌آیند. درنهایت چیزی که سینترپذیری بهتر نمونه‌های حاوی آهن رو توجیه می‌کند نفوذ بهتر یون زیرکونیوم است. درواقع عیوب مختلف تشکیل‌شده در اثر اضافه شدن اکسید آهن، موجب فرکانس پرش بالاتر و تسهیل نفوذ یون زیرکونیوم می‌شود.

۱. Substitutional

۲. Interstitial

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

از سوی دیگر، ضریب نفوذ به انرژی فعال‌سازی[1] وابسته است و انرژی فعال‌سازی به استحکام پیوند کاتیون و آنیون‌ها مربوط می‌شود. ازآنجایی‌که شعاع یونی Fe^{3+} (0.55 Å) بسیار کوچک‌تر از شعاع یونی Zr^{4+} (0.84 Å) است، بنابراین پیوند $Zr\text{-}O$ تضعیف می‌شود و از سوی دیگر نفوذ یون‌های با شعاع یونی بالاتر انرژی فعال‌سازی بیشتری دارد. بنابراین درمجموع می‌توان گفت که با حضور آهن در شبکه و تشکیل پیوندهای $Zr\text{-}O$ و $Fe\text{-}O$ انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد.

کاهش رسانایی یونی در اثر اضافه شدن اکسید آهن را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که با حضور آهن، جای خالی‌های اکسیژنی آزاد ($Free\ V_O^{\cdot\cdot}$) تشکیل‌شده در اثر افزودنی ایتریا تقلیل می‌یابد. به‌عبارت دیگر طبق معادلهٔ ۱ دیده می‌شود که به‌منظور خنثی نمودن الکتریکی دو یون آهن Fe^{3+} یک جای خالی اکسیژنی را جذب می‌کند تا یک جفت عیوب ($Fe'_{Zr}, V_O^{\cdot\cdot}$) تشکیل شود. درنتیجه جای خالی اکسیژنی از حالت آزاد که عامل رسانایی است به حالت مقید درمی‌آید و رسانایی تقلیل می‌یابد. از دیگر عوامل، می‌توان به جدایش افزودنی آهن و نیز ایتریا در مرزدانه‌ها اشاره کرد که مانع انتقال جای خالی‌های اکسیژنی می‌شود.

۱. Activation Energy

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

منابع و مراجع

[1] Cologna M, S.C. Francis J, Raj R. Field Assisted and Flash Sintering of Alumina and Its Relationship to Conductivity and MgO-Doping2011. 2827-37 p.

[2] Cologna M, Rashkova B, Raj R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C. 2010;93(11):3556-9.

[3] Jha SK, Raj R. The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania. 2014;97(2):527-34.

[4] Rahaman MN. Sintering of Ceramics: CRC Press; 1 edition (July 6, 2007); 2007.

[5] Kang S-JL. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Kang S-JL, editor. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2005.

[6] Le Roy G, Embury JD, Edwards G, Ashby MF. A model of ductile fracture based on the nucleation and growth of voids. Acta Metallurgica. 1981;29(8):1509-22.

[7] De Jonghe LC, Rahaman MN. Sintering stress of homogeneous and heterogeneous powder compacts. Acta Metallurgica. 1988;36(1):223-9.

[8] Reed JS. Introduction to the Principles of Ceramic Processing: Wiley; 1988.

[9] Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. 1961;32(5):787-92.

[10 CAMERON CP, RAJ R. Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts. 1988;71(12):1031-5.

[11] FLEGLER, A. J., BURYE, T. E., YANG, Q. & NICHOLAS, J. D. 2014. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study. Ceramics International, 40, 16323-16335.

[12] GAO, Z., ZENOU, V. Y., KENNOUCHE, D., MARKS, L. & BARNETT, S. A. 2015. Solid oxide cells with zirconia/ceria Bi-Layer electrolytes fabricated by reduced temperature firing. Journal of Materials Chemistry A, 3, 9955-9964.

[13] RAHAMAN, M. N. 2003. Ceramic Processing and Sintering, Taylor & Francis.

[14] VERKERK, M. J., WINNUBST, A. J. A. & BURGGRAAF, A. J. 1982. Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia. Journal of Materials Science, 17, 3113-3122.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

[15] DONG, Q., DU, Z. H., ZHANG, T. S., LU, J., SONG, X. C. & MA, J. 2009. Sintering and ionic conductivity of 8YSZ and CGO10 electrolytes with small addition of Fe2O3: A comparative study. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 7903-7909.

[16] POWERS, J. D. & GLAESER, A. M. 1998. Grain Boundary Migration in Ceramics. Interface Science, 6, 23-39.

[17] AVILA-PAREDES, H. J. & KIM, S. 2006. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. Solid State Ionics, 177, 3075-3080.

[18] APPEL, C. C. & BONANOS, N. 1999. Structural and electrical characterisation of silica-containing yttria-stabilised zirconia. Journal of the European Ceramic Society, 19, 847-851.

[19] BOHNKE, O., GUNES, V., KRAVCHYK, K. V., BELOUS, A. G., YANCHEVSKII, O. Z. & V'YUNOV, O. I. 2014. Ionic and electronic conductivity of 3mol% Fe2O3-substituted cubic yttria-stabilized ZrO2 (YSZ) and scandia-stabilized ZrO2 (ScSZ). Solid State Ionics, 262, 517-521.

[20] Fangwei Guo, Ping Xiao, Effect of Fe2O3 doping on sintering of yttria-stabilized zirconia, Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 16, 2012, Pages 4157-4164, ISSN 0955-2219, https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.035.

[21] P. Satardekar, et al., Fe-doped YSZ electrolyte for the fabrication of metal supported-SOFC by co-sintering, Ceramics International (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.053

[22] Tinesha Selvaraj, Banjuraizah Johar, Shing Fhan Khor, Iron/zinc doped 8 mol% Yttria stabilized zirconia electrolytes for the green fuel cell technology: A comparative study of thermal analysis, crystalline structure, microstructure, mechanical and electrochemical properties, Materials Chemistry and Physics, Volume 222, 2019, Pages 309-320, ISSN 0254-0584, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.019.

[23] Qiang Dong, Z.H. Du, T.S. Zhang, J. Lu, X.C. Song, J. Ma, Sintering and ionic conductivity of 8YSZ and CGO10 electrolytes with small addition of Fe2O3: A comparative study, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 19, 2009, Pages 7903-7909, ISSN 0360-3199, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.042.

DOI: 10.30503/nripress.2020.157

[24] Banjuraizah J, Shing PK, Zaili NA. Characterization of 3 mol% Fe from Different Source Doped 8YSZ Ceramics. Materials Science Forum 2017;888:3–6. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.888.3.

[25] In-Jin Shon, In Kyoon Jeong, Jeong-Hwan Park, Byung-Ryang Kim, Ki-Tae Lee, Effect of Fe2O3 addition on consolidation and properties of 8mol% yttria-stabilized zirconia by high-frequency induction heated sintering (HFIHS), Ceramics International, Volume 35, Issue 1, 2009, Pages 363-368, ISSN 0272-8842, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.006.

[26] L. Holz, J. Macias, N. Vitorino, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, M.M. Almeida, Effect of Fe2O3 doping on colour and mechanical properties of Y-TZP ceramics, Ceramics International, Volume 44, Issue 15, 2018, Pages 17962-17971, ISSN 0272-8842, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.273.

[27] Yen-Hsin Chan, Hsin-Yi Lai, Cha'o-Kuang Chen, Enhancing oxygen iron conductivity of 8YSZ electrolytes in SOFC by doping with Fe2O3, Computational Materials Science, Volume 147, 2018, Pages 1-6, ISSN 0927-0256, https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.057.

[28] Hongbo Gao, Jiang Liu, Hongyu Chen, Shi Li, Tianmin He, Yuan Ji, Jidong Zhang, The effect of Fe doping on the properties of SOFC electrolyte YSZ, Solid State Ionics, Volume 179, Issues 27–32, 2008, Pages 1620-1624, ISSN 0167-2738, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.040.

[29] Sebastian Molin, Maria Gazda, Piotr Jasinski, Interaction of yttria stabilized zirconia electrolyte with Fe2O3 and Cr2O3, Journal of Power Sources, Volume 194, Issue 1, 2009, Pages 20-24, ISSN 0378-7753, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.031.