فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۸

بررسی سینتیک رشد دانه‌ها در منیزیای متراکم شده به روش زینتر قوس پلاسما

نوع مقاله: علمی پژوهشی

رضا پورنجف[۱*]، سید علی حسن زاده تبریزی[۱]، رضا ابراهیمی کهریزسنگی[۱]، امیر الحاجی[۲]، امیرعباس نوربخش[۳]

[۱] مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

[۲] دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران

[۳] دانشکده مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

* Rezapournajaf@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۶ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

منیزیا، انرژی فعال‌سازی، رشد دانه، سینتیک، زینتر قوس پلاسما

چکیده:

در این پژوهش متراکم سازی نانو پودر منیزیای خالص با میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۰۰ نانومتر توسط زینتر قوس پلاسما با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال و محدوده‌ی دمایی ۱۰۰۰°C تا ۱۴۰۰°C و نرخ گرمایش ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. دانسیته نمونه‌ها با افزایش دمای زینترینگ تا دمای ۱۲۰۰°C به طور آهسته افزایش یافت و بعد از آن با افت دانسیته و افزایش رشد دانه‌ها همراه بود. رشد دانه‌ها در طی فرایند زینترینگ با تئوری کلاسیک رشد دانه‌ها تحلیل شد. نتایج بررسی نرخ تراکم نسبت به دما نشان داد بیشترین افزایش دانسیته در دمای ۱۱۰۰°C اتفاق افتاده است. انرژی فعال‌سازی رشد دانه به دست آمده برابر با ۴۵۲/۲۴ کیلوژول بر مول به دست آمد. بیشترین میزان عبور امواج مادون قرمز در طول موج ۵/۶ میکرومتر برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲۰ دقیقه به میزان ۶۷ درصد به دست آمد.

۱- مقدمه

در زمینه اپتیک، شفافیت خصوصیتی فیزیکی از مواد است که اجازه عبور نور از مواد بدون تفرق یافتن را می‌دهد [۱]. مواد اپتیکی شفاف متداول، اساساً شامل شیشه‌ها و پلیمرها می‌باشند که به طور گسترده در صنایع و زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود این مواد استحکام مکانیکی نسبتاً ضعیفی را دارا بوده و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی کافی ندارند. مهم‌تر این‌که، مواد شفاف متداول دارای جذب قوی در محدوده مادون قرمز می‌باشند که برای استفاده در این محدوده طیف مناسب نمی‌باشد. همچنین آن‌ها معمولاً دمای ذوب یا نرم شوندگی نسبتاً پایین کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را از خود نشان

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

می‌دهند، بنابراین نمی‌توانند برای کاربردهای دما بالا استفاده شوند [۱]. بنابراین برای کاربردهای فوق نیاز به مواد شفاف جدید می‌باشد.

سرامیک‌های شفاف دارای خواص ویژه‌ای هستند که در مواد دیگر وجود ندارند. زینتر و رسیدن به چگالی تئوری، به دلیل عدم توانایی کنترل دقیق پارامترهای فرایند زینتر و ویژگی‌های پودر اولیه امری مشکل می‌باشد. کلید موفقیت برای رسیدن به خواص نهایی مطلوب، فهم روابط موجود بین پارامترهای موجود در حین تشکیل بدنه خام و زینتر می‌باشد. اندازه ذرات، تخلخل، ناخالصی‌های در ساختار، مواد افزودنی‌و پارامترهای فرایند زینتر همچون فشار، دما، زمان، نرخ حرارت دهی و همچنین نحوه اعمال هر کدام می‌توانند از عوامل تعیین کننده خواص نهایی قطعه مورد نظر می‌باشند [۲-۹]. به طور خلاصه، استراتژی جهت توسعه سرامیک‌های شفاف جهت کاهش تمامی موقعیت‌های تفرق ممکن، شامل چگالی بالا بیش از ۹۹/۹ ٪ چگالی تئوری، عدم وجود حفرات ویا فاز ثانویه و ناخالصی یا فاز شیشه‌ای در مرزدانه (اختلاف قابل چشم پوشی در خواص نوری بین دانه‌ها و مرزدانه‌ها) اندازه کوچک دانه در مقایسه با طول موج نور مرئی با توزیع اندازه یکنواخت، ساختار شبکه بلوری ایزوتروپیک و سطح نهایی با کیفیت می‌باشد [۱۰-۱۴].

روش‌های مختلفی برای ایجاد سرامیک‌های شفاف به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به زینتر بدون فشار، پرس گرم، پرس گرم ایزواستاتیک و زینتر با قوس پلاسما اشاره کرد. زینتر کردن بوسیله قوس پلاسمایی (SPS)[1] یک روش اخیراً توسعه یافته جهت دستیابی به سرامیک‌های کاملاً متراکم شفاف و ریزدانه در دماهای پایین در مدت زمان بسیار کوتاه می‌باشد [۱۰]. در پرس کردن گرم معمولی، گرم کردن به صورت خارجی با گرم شدن یک سیم پیچ ایجاد می‌گردد در حالی که SPS از یک فلاکس جریان با چگالی بالا در حال جریان از طریق نمونه و قطع آن جهت ایجاد حرارت ژول درون نمونه ایجاد می‌گردد [۵]. روش SPS دارای می‌تواند مستحکم شدن پودر را در یک زمان کوتاه کامل نماید [۱۰]. این روش پتانسیل متراکم کردن پودرهای نانواندازه را بدون رشد دانه قابل توجه دارد که در طول روش‌های معمول بیشتر رخ می‌دهد [۶].

از مهمترین سرامیک‌های شفاف اکسید منیزیم می‌باشد. سرامیک‌های MgO دارای خواص حرارتی و مکانیکی عالی نسبت به مواد اپتیکی معمول، با نقطه ذوب بالای ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و ساختار کریستالی مکعبی ایزوتروپیک با شبکه NaCl می‌باشند [۷, ۱۳, ۱۵]. MgO پلی‌کریستال شفاف یک ماده مناسب جهت پنجره‌های مادون قرمز و محافظ برای سنسورها می‌باشد. به علت دمای بالای زینتر شدن لازم برای ایجاد تراکم کامل در MgO، ساخت سرامیک‌های شفاف MgO هنوز یک چالش می‌باشد [۱۶]. در روش‌های زینتر بدون فشار منیزیا حداقل دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد نیاز می‌باشد. به دلیل زمان بالای مورد نیاز برای زینتر بدون فشار منیزیا در دماهای بالا امکان رشد غیر نرمال دانه‌های آن وجود دارد [۱۷]. تحقیقات زیادی در خصوص زینتر کردن منیزیا با روش‌های تحت فشار برای ساخت منیزیای شفاف صورت گرفته است. از جمله چن[2] و همکاران [۱۷] مکانیزم زینتر و رشد دانه‌های

[1] Spark Plasma Sintering

[2] Chen

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

منیزیای با خلوص بالا در پرس گرم را بررسی کردند. آن‌ها منیزیای با خلوص ۹۹/۹۹٪ را در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰°C و فشار ۲۰ تا ۳۵ مگاپاسکال در پرس گرم زینتر کردند. نتایج آن‌ها نشان داد در مرحله‌ی اولیه زینتر مکانیزم اصلی تغییر شکل پلاستیک بوده و در مراحل پایانی چند مکانیزم مختلف می‌تواند بر شرایط حاکم باشد.

چیم[3] و همکاران [۱۵] ذرات نانو ساختار منیزیا را با استفاده از روش SPS زینتر کردند. دمای مورد بررسی آن‌ها بین ۷۰۰ تا ۸۲۵ در جه سانتی گراد و فشار اعمالی آن‌ها بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ مگاپاسکال بود. چیم و همکارش در تحقیق دیگری [۱۸] با استفاده از مدل پرس ایزواستاتیک گرم، مکانیزم زینتر نانو پودر منیزیا را در SPS بررسی کردند. مقادیر چگالی به دست آمده از مدل ارائه شده در تحقیق مذکور، حاصل از فشار، دما و اندازه دانه‌های اولیه در مدل پرس ایزواستاتیک گرم تطابق بسیار زیادی را با آزمایشات نشان داد. آن‌ها گزارش کردند که مکانیزم‌های متراکم سازی با SPS را می‌توان با تغییر شکل پلاستیکی و نفوذ مورد استفاده در HIP توضیح داد. طبق گزارش آن‌ها یکی از فاکتورهای موثر بر زینتر و متراکم سازی پودرهای نانوکریستالی، سطح ویژه بالای آن‌هاست که به عنوان نیروی محرکه زینتر و متراکم سازی عمل می‌کند.

هدف این تحقیق بررسی تراکم و رشد دانه‌های منیزیا در طول فرایند زینتر به روش قوس پلاسما می‌باشد. در فرایند زینتر قوس پلاسما پارامترهای مختلفی هم‌چون دما، زمان، فشار، نحوه اعمال فشار، نرخ حرارت دهی و غیره موثر می‌باشد. برای رسیدن به یک ریزساختار مطلوب، فهم تاثیر هر پارامتر بسیار دارای اهمیت است. یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثر گذار موجود بر ساز و کار تراکم در سرامیک‌ها دمای زینتر می‌باشد. با توجه به تاثیر بسزای دمای فرایند زینتر روی رشد دانه‌ها و نیز تغییرات دانسیته آن‌ها برای رسیدن به ریزساختار و خواص مطلوب، بررسی تاثیر دما در زینتر نانوذرات منیزیا موضوعی با اهمیت بالا می‌باشد. معمولا در مراحل نهایی زینتر رشد دانه‌ها به صورت سریع رخ می‌دهد که باعث افت خواص مطلوب اپتیکی و مکانیکی آن می‌شود. بنابراین کنترل رشد دانه‌ها و میزان تراکم از موضوعات جذاب در این زمینه است که با عوامل مختلف می‌توان آن‌ها را تغییر داد. در تحقیق حاضر نانو پودر منیزیا در دماهای مختلف زینتر شده و ویژگی‌های آن بررسی شده است. همچنین میزان تراکم و نرخ تراکم آن با افزایش دما بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی پودر منیزیا

در این تحقیق با استفاده از منیزیای نانو سایز با اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر خریداری شده از شرکت US-Nano تمام مراحل و تست‌های زینتر انجام گرفت. همچنین در مراحل آسیاکاری به منظور آگلومره شکنی پودر منیزیای خریداری شده از اتانول مرک استفاده شد. برای زینتر منیزیا، ابتدا پودر مورد نظر به منظور کاهش و از بین بردن آگلومره بودن آن تا حد امکان، توسط آسیای گلوله‌ای سیاره ای ساخت شرکت امین آسیای فناور پارس به مدت ۱۵ ساعت با سرعت دورانی ۲۰۰ دور بر دقیقه، در محیط اتانول و با استفاده از محفظه آلومینایی و گلوله‌های منیزیایی و نسبت گلوله به پودر ۶ به ۱

[3] Chaim

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

آسیاکاری شد. سپس برای خشک کردن پودر آسیاکاری شده به مدت ۱۰ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پودر به دست آمده از الک آزمایشگاهی با مش ۲۳۰ (معادل با ۶۳ میکرون) عبور داده شد.

۲-۲- زینتر پودر منیزیا

به منظور زینتر پودر به روش زینتر پلاسمای جرقه‌ای ابتدا در هر تست مقدار ۲ گرم از پودر منیزیای آسیاکاری شده درون قالب گرافیتی با قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر و قطر خارجی ۴۰ میلی‌متر ریخته شد. ارتفاع قالب مورد استفاده نیز ۴۰ میلی‌متر بود. برای جلوگیری از چسبیدن پودر به قالب از فویل گرافیتی استفاده شد. برای تشخیص دمای قالب از پیرومتر نوری استفاده شد که نور پیرومتر روی مرکز قالب مورد استفاده تنظیم شد. پس از تنظیم سیکل‌های مورد نظر و تعیین کردن دما، زمان، فشار و نرخ اعمال آن‌ها برای زینتر در سیستم رایانه‌ای، قبل از شروع عملیات زینتر، محفظه زینتر دستگاه تحت خلا قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق ساخت دانشگاه مالک اشتر اصفهان بود. قابل ذکر است که در تمامی سیکل‌ها گرمایش ابتدا تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و پس از رسیدن به این دما فشار مورد نظر اعمال شد. به طور کلی نگه‌داری در دمای اوج برای تمامی سیکل‌ها در زمان ثابت ۲۰ دقیقه انجام شد و نرخ حرارت دهی در تمامی سیکل‌ها ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود.

۲-۳- مشخصه‌یابی و آنالیزهای مورد استفاده

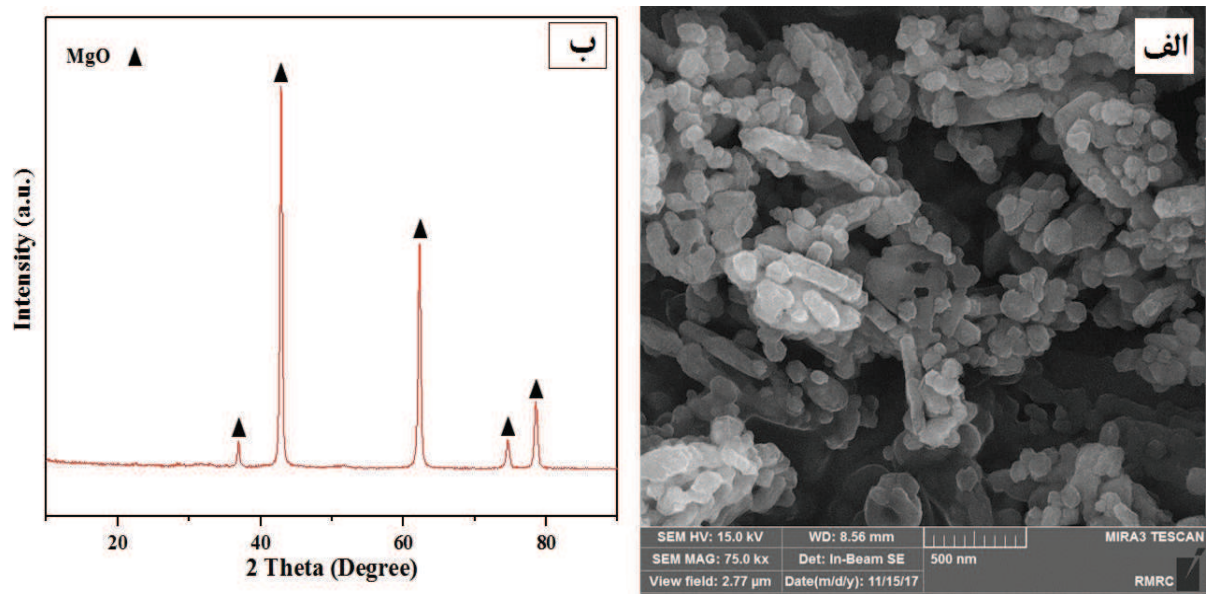
برای بررسی مورفولوژی پودر اولیه و نیز سطح شکست قرص‌های زینتر شده با استفاده از تهیه تصاویر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی استفاده شد. بدین منظور از دستگاه FE-SEM ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 LMU ساخت در جمهوری چک استفاده شد. برای بررسی فازهای پودر اولیه از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل Xpert با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. لامپ کاتدی استفاده شده از جنس مس با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم بود. به منظور آنالیز و اندازه‌گیری دانه و تحلیل تصاویر به دست آمده از نرم افزار دیجی مایزر (Digimizer v4.1.1.0, MedCalc Software, Belgium) استفاده شد. اندازه ذرات با ضریب ۱/۵۶ محاسبه شد. چگالی نمونه‌های زینتر شده به‌روش ارشمیدس طبق استاندارد ASTM C373-88 محاسبه شد. برای تعیین میزان عبور نمونه‌ی منیزیای زینتر شده در محدوده مادون قرمز، از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت شرکت Shimadzu ژاپن مدل FTIR-8400S استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

در شکل (۱- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (۱-ب) الگوی پراش پرتو ایکس از منیزیای نانو سایز با اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر بعد از ۱۵ ساعت آسیاکاری در محیط اتانول نشان داده شده است. ذرات پودر مورفولوژی خاصی نداشته و از این لحاظ تقریبا یکدست و هم‌شکل می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود پودر هنوز دارای آگلومره‌های جزئی می‌باشد. آگلومره‌های موجود در تصویر به صورت آگلومره‌های نرم به نظر می‌رسند. به طور کلی با کاهش سایز ذرات، تعداد اتم‌های موجود در سطح ذرات

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]



شکل ۱- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و ب) الگوی پراش پرتو ایکس از نانوپودر منیزیای آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت در محیط اتانول و خشک شده در دمای ۱۰۰°C و سپس عبور داده شده از الک با مش ۲۳۰

افزایش یافته و انرژی سطحی آن‌ها نیز افزایش خواهد یافت. در نتیجه ذرات سیستم پودری برای کاهش انرژی سطحی خود، به هم می‌چسبند و از این طریق سطح خود را کاهش می‌دهند [۱۹]. میانگین اندازه ذرات پودر منیزیا در حدود ۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. بررسی نتایج پراش پرتو ایکس از نمونه پودر اولیه نیز نشان می‌دهد که تمامی پیک‌ها مربوط به فاز استاندارد مکعبی از اکسید منیزیم با شماره کارت مرجع (JCPDS 45-0946) می‌باشد و هیچ گونه پیکی مبنی بر حضور فاز ناخالصی در الگوی پراش دیده نشد. پیک‌های پراش مشاهده شده در زوایای ۳۶/۶، ۴۲/۵، ۶۱/۸، ۷۴/۵ و ۷۸/۳ درجه به ترتیب مربوط به شماره صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) می‌باشند. اندازه کریستال‌های اکسید منیزیم (پریکلاز) به دست آمده با استفاده از روش شرر در حدود ۲۷ نانومتر به دست آمد.

در شکل (۲) اندازه دانه‌های نمونه‌های منیزیای زینتر شده در مقابل دانسیته نسبی آن‌ها در دماهای مختلف در زمان ۲۰ دقیقه با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال در طی زینتر قوس پلاسمایی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود می‌توان دید با افزایش دمای زینتر اندازه دانه‌ها و نیز دانسیته آن‌ها افزایش داشته است. این موضوع را می‌توان به کسب انرژی توسط سیستم برای رشد دانه و بستن حفرات نسبت داد. با بالا رفتن دمای فرایند زینتر اندازه دانه‌ها به طور پیوسته افزایش داشته است. دانسیته به دست آمده برای نمونه‌ی زینتر در دمای ۱۲۰۰°C تقریبا در حدود ۹۹/۹۹ درصد دانسیته تئوری بود. اما با افزایش دما بیش از ۱۲۰۰°C می‌توان دید که نه تنها دانسیته افزایش نداشته است بلکه مقداری کاهش را نشان می‌دهد و در دمای ۱۴۰۰°C به ۹۹/۶ درصد رسیده است. این کاهش احتمالا به دلیل به هم پیوستن حفرات پراکنده شده در مرز دانه در طول زینتر می‌باشد. در دماهای بالاتر به دلیل کسب

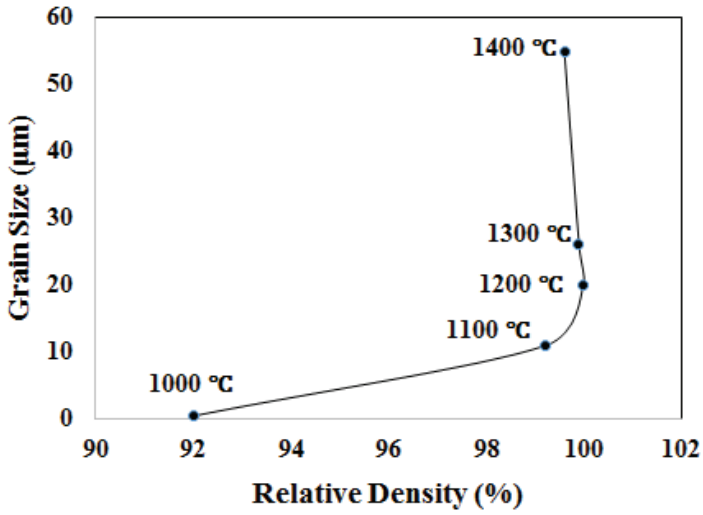
[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

انرژی افزایش تحرک مرز دانه‌ها و به هم پیوستن حفرات بسیار ریز می‌تواند رخ دهد. کاهش دانسیته با بالا رفتن دمای زینتر در برخی منابع دیگر گزارش شده است [۱۴]. نتایج نشان می‌دهد در این سیستم افزایش دما تا ۱۲۰۰°C مناسب بوده و با افزایش بیشتر دما فقط پدیده رشد دانه‌ها رخ می‌دهد. با افزایش اندازه دانه‌ها مرزدانه‌ها کمتر شده و این موضوع می‌تواند باعث کاهش خواص مکانیکی قطعه مورد نظر هم‌چون سختی و استحکام شود [۲۰, ۲۱]. همچنین در قطعاتی که خواص اپتیکی مورد نظر می‌باشد تمایل به داشتن دانه‌های کوچک‌تر می‌باشد چرا که داشتن مرزدانه‌های بیشتر می‌تواند باعث توزیع یکنواخت عیوب در مرزدانه‌ها، تشکیل عیوب با اندازه‌های کوچک و در نتیجه عدم افت خواص اپتیکی شود [۲۲, ۲۳]. بنابراین می‌توان گفت افزایش دما بیشتر از ۱۲۰۰°C فقط باعث رشد دانه‌ها در طی زینتر شده است و حتی می‌تواند باعث افت خواص اپتیکی و مکانیکی قطعه شود.

برای بررسی نرخ زینتر در دماهای مختلف از پارامتر تغییر دانسیته نسبت به تغییرات دما در برابر دما از رابطه (۱) استفاده می‌گردد [۲۴].

$$(1/\rho.d\rho/dt)=ADμb/kT(b/G)^m(gP_a/μ)^n \qquad (۱$$

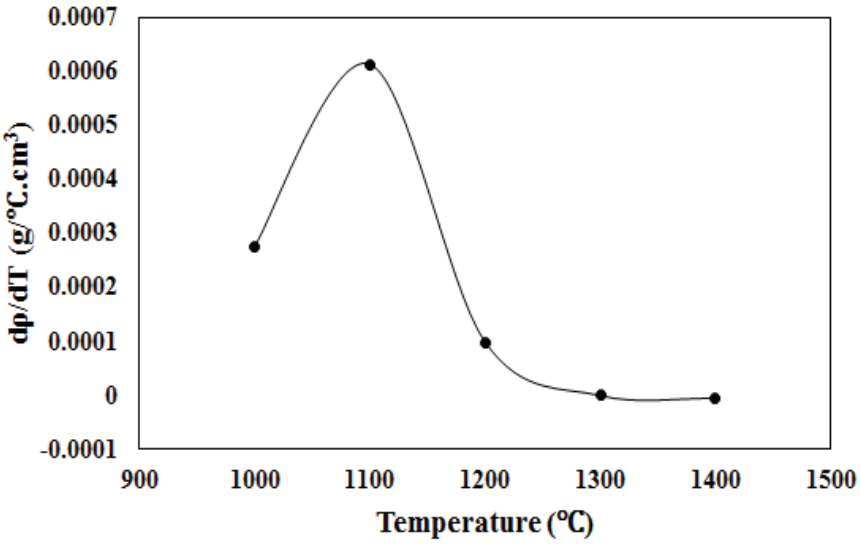
که در آن A ثابت عددی، b بردار برگرز، μ مدول برشی، G اندازه دانه، D ضریب نفوذ، k ثابت بولتزمن، T دما، g ضریب تاثیر فشار، P_a فشار اعمالی و نیز m و n توان‌های وابسته به مکانیزم تغییر فرم ذره‌ای می‌باشند. $1/\rho.d\rho/dt$ نشان دهنده نرخ تراکم می‌باشد. با تغییر رابطه فوق و ثابت در نظر گفتن زمان زینترینگ و تمامی پارامترهای دیگر به غیر از دما نرخ تراکم نسبت به دما در دماهای مختلف به دست خواهد آمد. شایان ذکر است که نمودار نشان داده شده در شکل (۳) حاصل از محاسبه نرخ تراکم با استفاده از اختلاف دانسیته‌های واقعی نمونه‌ها نسبت به اختلاف دما در دماهای مختلف زینتر می‌باشد.



شکل ۲- اندازه دانه‌های نمونه‌های منیزیای زینتر شده در مقابل دانسیته نسبی آن‌ها در دماهای مختلف در زمان ۲۰ دقیقه با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال در طی زینتر قوس پلاسمایی

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]



شکل ۳- نرخ تراکم نسبت به دما در مقابل دمای زینتر به روش SPS برای منیزیا تحت فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال و زمان ۲۰ دقیقه

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نرخ تراکم در دماهای پایین‌تر مقدار بیشتری بوده و بیشترین تغییرات دانسیته و افزایش آن در دمای ۱۱۰۰°C رخ داده است. سپس با افزایش دما نرخ تراکم کاهش داشته است و با افزایش بیشتر دما نرخ تراکم مقداری منفی به دست آمده است. این مقدار منفی نیز مربوط به به هم پیوستن حفرات و کاهش دانسیته نمونه زینتر شده می‌باشد. در طی فرایند زینتر متراکم شدن و درشت شدن دانه‌ها اغلب به صورت هم‌زمان رخ می‌دهد و هر دوی این فرایندها منجر به کاهش در انرژی یک ماده‌ی پلی‌کریستال می‌شود. درشت شدن، نیروی محرکه‌ی موجود برای متراکم شدن را کاهش می‌دهد و فاصله‌ی نفوذ را برای انتقال ماده، افزایش می‌دهد. این مسئله منجر به کاهش قابل توجه در سرعت متراکم شوندگی می‌شود. در ابتدای فرایند متراکم شدن، در اثر کاهش حفرات و افزایش سایز دانه‌ها و به هم چسبیدن آن‌ها، ابتدا نرخ تراکم افزایش یافته و در دمای ۱۱۰۰°C به بیشترین مقدار خود رسیده است. این دما برای فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال دمای بحرانی است که برای رسیدن به حداکثر دانسیته و بالاترین میزان عبور امواج مرئی و مادون قرمز، عبور از این دما در چنین فشاری لازم می‌باشد. همچنین با توجه به رشد کم‌تر اندازه دانه‌ها تا دمای ۱۲۰۰°C نسبت به دماهای بالاتر می‌توان این دما را برای رسیدن به دانسیته‌ی بالا و درعین حال عدم رشد زیاد دانه‌به منظور حاصل شدن شفافیت و عبور مناسب در محدوده مادون قرمز و نیز سختی و استحکام بالا در نظر گرفت.

بر طبق تئوری کلاسیک رشد دانه‌ها، سینتیک رشد دانه‌ها بر اساس تجزیه و تحلیل اندازه دانه‌ها به عنوان تابعی از زمان زینتر بیان می‌شود [۲۵]. با لگاریتم گیری از آن می‌توان رشد دانه‌ها را بر اساس دمای زینتر نشان داد و با استفاده از شیب خط به دست آمده، انرژی فعال‌سازی را محاسبه کرد. برای بررسی بیشتر رفتار منیزیا در حین SPS

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

در دماهای مختلف انرژی فعال‌سازی رشد دانه‌های آن‌محاسبه شد. برای این کار از روابط (۲) و (۳) استفاده شد.

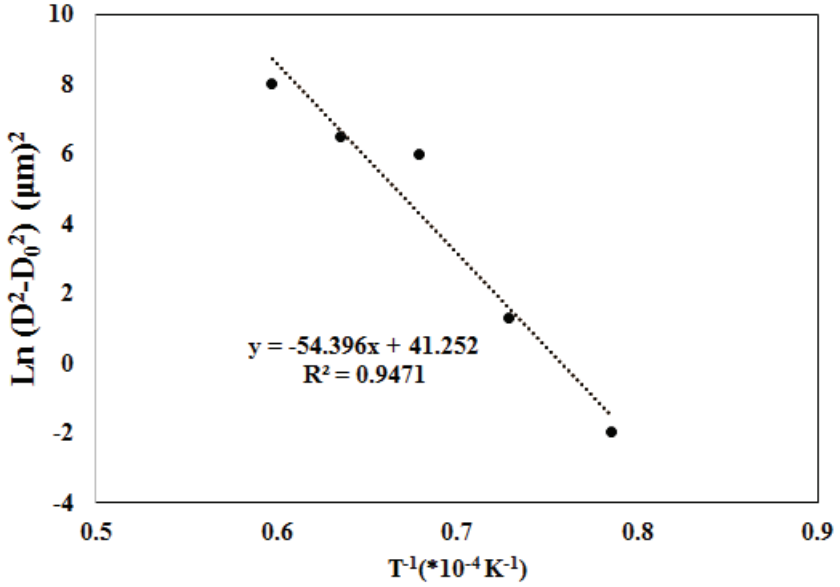
$$D^n - D_0^n = K\,(t-t_0) \qquad (۲$$

که در آن D نشان دهنده اندازه دانه در زمان t، D_0 اندازه دانه اولیه، n توان رشد دانه و K ثابت رشد ذرات می‌باشد. رابطه (۲) نشان دهنده ثابت رشد ذرات در زینتر می‌باشد.

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \qquad (۳$$

در این رابطه Q انرژی فعال‌سازی رشد دانه، R ثابت گازهای ایده‌آل و T دما می‌باشد. با قرار دادن رابطه (۲) در رابطه (۱) و رسم $(D^n - D_0^n)$ در برابر 1/T و به دست آوردن شیب آن می‌توان انرژی فعال‌سازی رشد دانه را به دست آورد. منحنی به دست آمده در شکل (۴) نشان داده شده است. طبق نتایج تحقیقات گذشته n=۲ بهترین انطباق برای سیستم تک جزئی را دارد [۲۶]. بنابراین در این تحقیق n=۲ لحاظ شد. لذا محاسبات انرژی فعال‌سازی بر این اساس صورت گرفت.

با ضرب شیب خط در ثابت گازها، انرژی فعال‌سازی به دست آمده برابر با ۴۵۲/۲ کیلوژول بر مول به دست آمد. این مقدار انرژی از انرژی لازم برای نفوذ یون‌های Mg^{2+} به مقدار ۳۳۰/۵۴ و O^{2-} به مقدار ۲۶۱/۰۸ کیلوژول بر مول مقدار بیشتری می‌باشد [۱۷]. لذا می‌توان نتیجه گرفت فرایند زینتر فقط از مکانیزم‌های نفوذی صورت نگرفته است و می‌توان گفت که مکانیزم‌های دیگری با انرژی بالاتری در آن موثر بوده است. با توجه به انرژی فعال‌سازی به دست آمده و مقایسه آن با تحقیقات صورت گرفته در این زمینه می‌توان نقش تغییر شکل پلاستیک را در آن درک نمود. باید توجه نمود که این مکانیزم‌ها در مسیر زینتر می‌توانند با هم صورت پذیرند یعنی در طی فرایند فرایندهای نفوذی نیز



شکل ۴- منحنی آرنیوس اندازه دانه در مقابل عکس دما برای منیزیای زینتر شده توسط SPS در دماهای مختلف با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

نقش داشته‌اند اما سهم اعظم این فرایند توسط تغییر شکل پلاستیک انجام گرفته است. نتیجه به دست آمده انطباق بسیار زیادی با نتیجه تحقیقات دیگر که در زمینه زینتر منیزیا توسط SPS صورت گرفته است دارد. در تحقیق ژانگ[4] و همکاران [۲۷] در تحقیق خود برای زینتر منیزیا در دمای ۱۴۲۰°C مقدار انرژی فعال‌سازی را ۴۵۰/۳ کیلوژول بر مول گزارش کردند. مکانیزم اصلی زینتر در تحقیق آن‌ها تغییر شکل پلاستیک بیان شده است.

شکل (۵) ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای ۱۲۰۰°C را نشان می‌دهد. اندازه دانه‌ها تقریبا یکدست و یکسان بوده و رشد غیر عادی در تصاویر دیده نمی‌شود. هیچ تخلخل و یا حفره‌ای بین دانه‌ها و یا در درون دانه‌ها مشاهده نمی‌شود. بیشتر شکست‌های مشاهده شده در ریزساختار از نوع درون دانه‌ای است. این امر احتمالا می‌تواند به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید در خود دانه‌ها باشد. دلیل اصلی در شکست درون دانه‌ای می‌تواند بالاتر بودن استحکام مرزدانه نسبت به دانه‌ها باشد [۲۸]. این موضوع نیز می‌تواند نشان دهنده غالب بودن تغییر شکل پلاستیک در زینتر منیزیا باشد. زینتر مرحله‌ی آخر همواره با رشد سریع دانه‌های ماده همراه است. این مسئله به دلیل افزایش نیروی محرکه‌با کاهش اندازه ذرات، رخ می‌دهد و حفظ ریزساختار را با مشکل مواجه می‌کند. هنگامی که در طی فرایند، دما افزایش پیدا می‌کند سینتیک رشد دانه نیز افزایش می‌یابد اما تراکم به خصوص در دانسیته‌های نزدیک به دانسیته‌ی تئوری، افزایش چندانی نخواهد داشت. در این مرحله کنترل پارامترهای موثر در فرایند می‌تواند باعث رسیدن به ریزساختاری مطلوب گردد. چنانچه مشاهده می‌شود در تصویر هیچ تخلخلی مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که با کنترل دما می‌توان سینتیک رشد و تراکم ماده را کنترل نمود.

توزیع اندازه‌دانه‌های اندازه‌گیری شده با ضریب ۱/۵۶ [۲۹] با استفاده از نرم افزار در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه دانه‌ها از ۸ تا ۳۰ میکرومتر پراکنده‌اند. در این نمونه میانگین اندازه دانه و اندازه ۵۰ ٪ تجمعی آن به ترتیب ۱۹/۸ و ۲۰ میکرومتر به دست آمد. دانسیته به دست آمده برای این نمونه در حدود ۹۹/۹ به دست آمد که نشان دهنده ساختار بسیار متراکم آن می‌باشد.

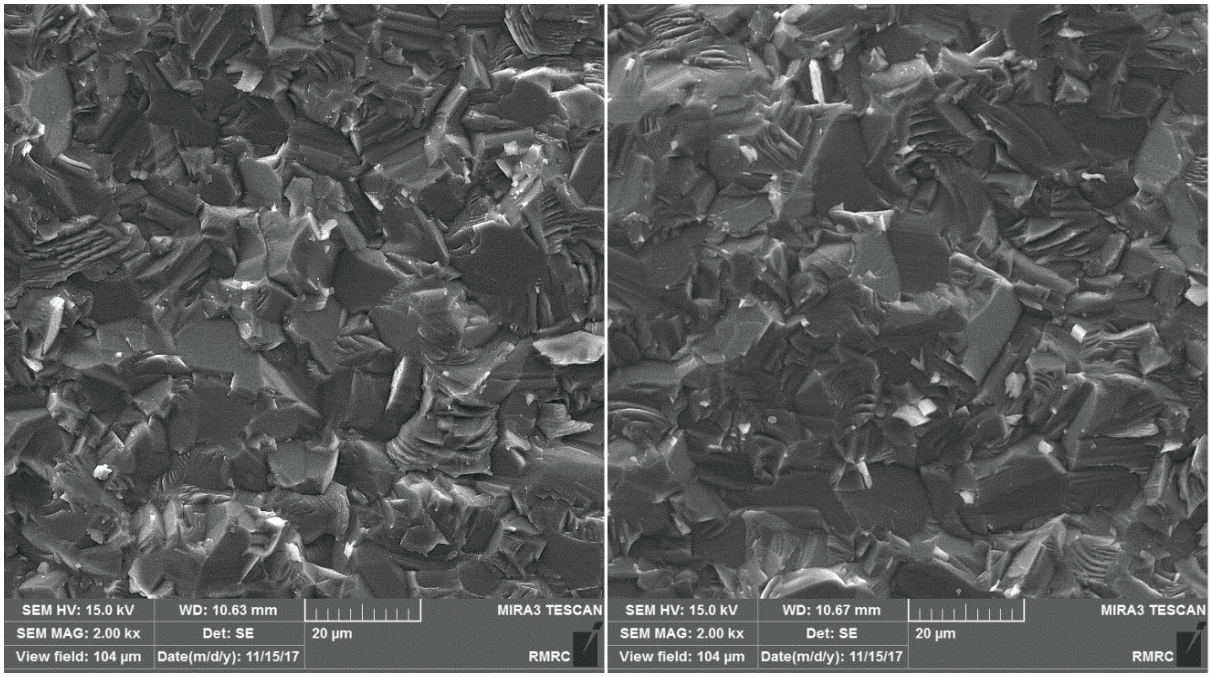
در شکل (۷) نیز تصویر نمونه مذکور نشان داده شده است که می‌توان دید نمونه عبور نور مرئی خوبی داشته اما مقداری کدر می‌باشد. این کدر شدن احتمالا به دلیل پراکندگی نور بوده است. در هنگام زینتر به روش قوس پلاسما برای جدا نمودن پودرها از دیواره قالب از ورق گرافیتی استفاده می‌شود. در هنگام زینتر به دلیل دما و فشار بالا، معمولا مقداری کربن از گرافیت به ساختار ماده نفوذ می‌کند که می‌تواند مکان‌هایی باعث پراکندگی نور و در نتیجه کدر شدن نمونه شود.

در نهایت در شکل (۸) عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص منیزیای زینتر شده توسط SPS در دمای ۱۲۰۰°C و در فشار ۸۰ مگاپاسکال پس از سنباده زنی و پولیش (به منظور از بین بردن لایه گرافیت نفوذ کرده و کاهش زبری سطح) نشان داده شده است.

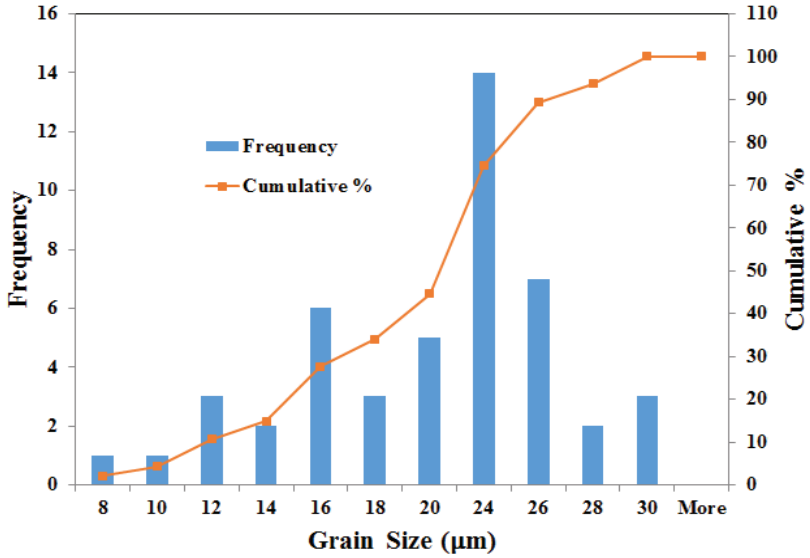
[4] Zhang

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]



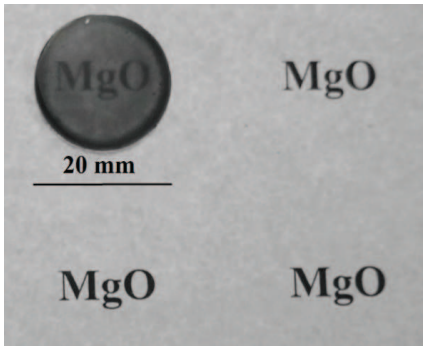
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست منیزیای زینتر شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)



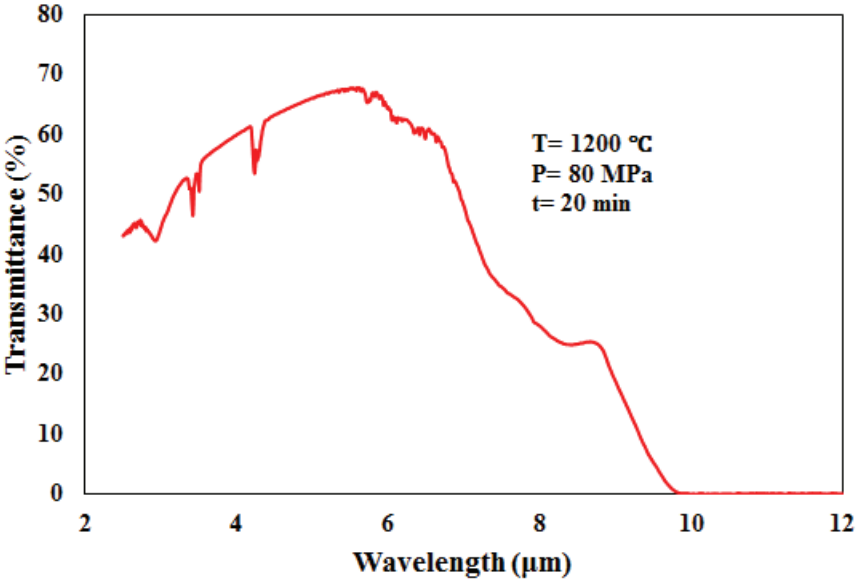
شکل ۶- توزیع اندازه دانه، فراوانی و درصد تجمعی دانه‌های موجود در سطح شکست منیزیای زینتر شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]



شکل ۷- تصویر تهیه شده توسط دوربین عکاسی ازمنیزیای زینتر شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)



شکل ۸- عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص‌منیزیای زینتر شده توسط SPS

بیشترین مقدار عبور در حدود طول موج ۵/۶۴ میکرومتر و در حدود ۶۷ درصد، می‌باشد. به طور کلی در طول موج‌های ۲/۷۳ تا حدود ۳ میکرومتر و نیز در محدوده‌ی ۶ تا ۶/۲۴ میکرمتر پیک‌های جذبی بزرگی دیده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل جذب شده در سطح و یا آب ساختاری در بروسیت تشکیل شده در سطح قرص‌ها می‌باشد [۳۰]. همچنین افت عبور در طول موج‌های در حدود ۷ میکرومتر به دلیل جذب توسط گروه‌های کربناتی باشند که از لایه گرافیتی در هنگام زینتر به سطح نمونه نفوذ کرده‌اند [۳۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو پودر منیزیای خالص با استفاده از آسیاکاری مکانیکی آگلومره‌زدایی شد و سپس در فشار ثابت ۸۰MPa و نرخ حرارتی ۵۰°C/min در بازه دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰°C در زمان ۲۰ دقیقه با استفاده از دستگاه SPS زینتر شد. بررسی رشد دانه و دانسیته‌ی نمونه‌های زینتر شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

نشان داد با افزایش دما اندازه دانه‌ها و نیز دانسیته افزایش می‌یابد. دانسیته در دمای ۱۲۰۰°C به حداکثر مقدار خود رسید و بعد از آن افت بسیار جزئی در آن رخ داد که علت آن به هم پیوستن حفرات بود. همچنین اندازه دانه‌ها از دمای ۱۲۰۰°C به بالا بسیار رشد داشته و بعد از ۱۳۰۰°C نرخ رشد دانه افزایش بسیار زیادی داشته است. انرژی فعال‌سازی رشد دانه برابر با ۴۵۲/۲ کیلوژول بر مول به دست آمد. این مقدار انرژی از انرژی لازم برای نفوذ یون‌های Mg^{2+} به مقدار ۳۳۰/۵۴ و O^{2-} به مقدار ۲۶۱/۰۸ کیلوژول بر مول مقدار بیشتری می‌باشد. بنابراین فرایند زینتر فقط از مکانیزم‌های نفوذی صورت نگرفته است و تغییر شکل پلاستیک نقش عمده‌ای در آن داشته است. بررسی نرخ چگالش نسبت به دما نشان داد بیشترین نرخ چگالش در دمای ۱۱۰۰°C بود. بررسی طیف عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص‌منیزیای زینتر شده نشان داد در دمای ۱۲۰۰°C و زمان زینتر ۲۰ دقیقه بیشترین عبور در حدود ۶۷ درصد در طول موج ۵/۶۴ به دست آمد.

مراجع

[1] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, and L. B. Kong, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," Progress in Solid State Chemistry, vol. 41, pp. 20-54, 2013.

[2] K. Morita, B. N. Kim, K. Hiraga, and H. Yoshida, "Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing," Scripta Materialia, vol. 58, pp. 1114-1117, 2008.

[3] D. Jiang and A. K. Mukherjee, "Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y_2O_3–MgO Nanocomposite," Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, pp. 769-773, 2010.

[4] B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, and H. Yoshida, "Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel," Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, pp. 2158-2160, 2010.

[5] M. Stuer, Z. Zhao, U. Aschauer, and P. Bowen, "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping," Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, pp. 1335-1343, 2010.

[6] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering," Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, pp. 1597-1602, 2011.

[7] T. Kato, G. Okada, and T. Yanagida, "Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with Mn^{2+}," Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 124, pp. 559-563, 2016.

[8] S. Cohen, B. Ratzker, M. Sokol, S. Kalabukhov, and N. Frage, "Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP)," Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, pp. 5153-5159, 2018.

[9] M. Sokol, B. Ratzker, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, E. Galun, and N. Frage, "Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering," Advanced Materials, p. 1706283, 2018.

[10] R. Chaim, R. Marder, and C. Estournès, "Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles," Scripta Materialia, vol. 63, pp. 211-214, 2010.

[11] M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, "Fifty Years

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel," Journal of the American Ceramic Society, vol. 96, pp. 3341-3365, 2013.

[12] B.-N. Kim, K. Hiraga, A. Jeong, C. Hu, T. S. Suzuki, J.-D. Yun, and Y. Sakka, "Transparent $ZnAl_2O_4$ ceramics fabricated by spark plasma sintering," Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 122, pp. 784-787, 2014.

[13] T. Kato, G. Okada, and T. Yanagida, "Dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with C," Radiation Measurements, vol. 92, pp. 93-98, 2016.

[14] R. Shoja Razavi, M. Ahsanzadeh-Vadeqani, M. Barekat, M. Naderi, S. H. Hashemi, and A. K. Mishra, "Effect of sintering temperature on microstructural and optical properties of transparent yttria ceramics fabricated by spark plasma sintering," Ceramics International, vol. 42, pp. 7819-7823, 2016.

[15] R. Chaim, Z. Shen, and M. Nygren, "Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering," Journal of Materials Research, vol. 19, pp. 2527-2531, 2004.

[16] D. Chen, E. H. Jordan, and M. Gell, "Pressureless sintering of translucent MgO ceramics," Scripta Materialia, vol. 59, pp. 757-759, 2008.

[17] M. Chen, J. He, Y. Zhang, Z. Ding, and J. Luo, "Densification and grain growth behaviour of high-purity MgO ceramics by hot-pressing," Ceramics International, vol. 43, pp. 1775-1780, 2017.

[18] R. Chaim and M. Margulis, "Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics," Materials Science and Engineering: A, vol. 407, pp. 180-187, 2005.

[19] R. Pournajaf, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, and M. Ghashang, "Effect of surfactants on the synthesis of Al_2O_3–CeO_2 nanocomposite using a reverse microemulsion method," Ceramics International, vol. 40, pp. 4933-4937, 2014.

[20] E. F. Dolzhenkova, V. A. Belous, A. G. Doroshenko, I. A. Petrusha, V. F. Tkachenko, G. N. Tolmacheva, V. Z. Turkevich, and R. P. Yavetskii, "Effect of grain size on the strength of $Y_3Al_5O_{12}$ optical ceramics," Inorganic Materials, journal article vol. 47, p. 1160, 2011.

[21] Braun, G. Falk, and R. Clasen, "Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electrophoretic Deposition," Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, vol. 37, pp. 293-297, 2006.

[22] Q. Li, G.-P. Zhang, H. Wang, and L.-W. Lei, "Effect of pores on transmission properties of transparent ceramics," Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun., vol. 5, pp. 673-676, 2011.

[23] Q. Li, G. P. Zhang, Y. Liu, H. Wang, and L. W. Lei, "Effect of Microstructure on Transmission Properties of Polycrystalline Transparent Ceramics," Materials Science Forum, vol. 704-705, pp. 842-846, 2012.

[24] J. M. Vieira and R. J. Brook, "Hot-Pressing of High-Purity Magnesium Oxide," Journal of the American Ceramic Society, vol. 67, pp. 450-454, 1984.

[25] S. K. DUTTA and R. M. SPRIGGS, "Grain Growth in Fully Dense ZnO," Journal of the American Ceramic Society, vol. 53, pp. 61-62, 1970.

[26] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi and E. Taheri-Nassaj, "The Compaction, Sintering, and Mechanical Properties of Al_2O_3–CeO_2 Composite Nanopowders," Journal of the American Ceramic Society, vol. 94, pp. 3488-3493, 2011.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]

[27] Y. Zhang, A. Song, D. Ma, X. Zhang, M. Ma, and R. Liu, "Sintering characteristics and grain growth behavior of MgO nanopowders by spark plasma sintering," Journal of Alloys and Compounds, vol. 608, pp. 304-310, 2014.

[28] C. Baudín and P. Pena, "Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200°C", Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp. 1501-1511, 1997.

[29] M. I. MENDELSON, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 52, pp. 443-446, 1969.

[30] M. Y. Nassar, T. Y. Mohamed, I. S. Ahmed, and I. Samir, "MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes," Journal of Molecular Liquids, vol. 225, pp. 730-740, 2017.

[31] D. Jiang and A. K. Mukherjee, "Synthesis of Y_2O_3-MgO nanopowder and infrared transmission of the sintered nanocomposite," in Nanophotonic Materials V, Proceedings Volume 7030, vol. 7030, 2008.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.4.3.0]