

## سینتر سرد: مروری بر فرآیند جدید سینتر نانو سرامیک‌ها در دمای کمتر از $300^{\circ}\text{C}$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هادی برزگر بفرولی\*، مهدی فیض پور

استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه میبد، یزد

\* hadi.barzegar@meybod.ac.ir

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ دی ۱۳۹۸

### چکیده:

شاید استفاده از دو کلمه‌ی «سینتر» و «سرد» در کنار یکدیگر برای یک مهندس سرامیک یک تناقض آشکار به حساب آید چرا که در مهندسی سرامیک، فرآیند سینتر همواره با یک نوع فرآیند گرمادهی به ویژه در دماهای بالا همراه بوده است. اما اخیراً فرآیندی برای سینتر فوق دمای پایین سرامیک‌ها معرفی و توسعه یافته است که به فرآیند سینتر سرد (Cold Sintering Process (CSP)) معروف است. با کمک این فرآیند محدوددهی وسیعی از مواد سرامیکی را می‌توان تحت فشار  $500-1000\text{ MPa}$  و در دمای کمتر از  $300^{\circ}\text{C}$  سینتر کرد. توسعه‌ی این تکنیک به کاهش چشمگیر زمان و دمای فرآیند سینتر کمک می‌کند. همچنین استفاده از این روش می‌تواند نویدبخش کاهش قابل توجه هزینه‌های اقتصادی، میزان مصرف انرژی و اثرات مخرب زیست محیطی ناشی از استفاده از فرآیندهای متداول سینتر سرامیک‌ها باشد. همچنین به دلیل دمای بسیار پایین سینتر، می‌توان انتظار ریزساختار و خواص ویژه‌ای از ترکیب را نیز داشت. این مقاله‌ی مروری در نظر دارد تا جدیدترین یافته‌های گزارش شده در مورد روش سینتر سرد برای ساخت نانو سرامیک‌ها را به صورت خلاصه ارائه نماید. در این مقاله تاریخچه‌ی فرآیند سینتر سرد، معرفی تجهیزات و اجزاء فرآیند، مکانیزم‌های پیشنهادی ارائه شده برای چگالش و نیز فرصت‌ها و چالش‌های این روش مورد بررسی و بحث قرار می‌گیرد. در انتها، برخی سرامیک‌های تولید شده با استفاده از این روش به طور مختصر با شرح پارامترهای فرآیندی معرفی خواهند شد.

### کلید واژه:

فرآیند سینتر سرد؛ محلول گذرا؛ چگالش؛ مکانیزم؛ سرامیک‌ها

## ۱- مقدمه

سرامیک‌های پیشرفته بسیاری توسعه یافته‌اند اما هنوز مباحث زیادی دیگری وجود دارد که شاید دهه‌ها باید در مورد آن تحقیق صورت بگیرد. به دلیل ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی خاص مواد سرامیکی، تولید آنها به وسیله‌ی تغییر شکل پلاستیک،

تحقیقات اخیر در زمینه‌ی سرامیک‌ها منجر به سنتز و تولید مواد جدید با ویژگی‌های کاربردی عالی و متنوعی شده است که توانسته بسیاری از چالش‌های مورد نیاز قرن بیست و یکم را برآورده سازد [۱-۲]. اگرچه در دهه‌های گذشته



منجر به کاهش دما و زمان سینتر شود، مسیر چالش‌های تحقیقاتی آینده در این زمینه را نشان می‌دهد.

علاوه بر مسایل مربوط به انرژی و محیط زیست، تحقیقات در زمینه سینتر نیز از جمله انگیزه‌های فنی جهت توسعه و بهبود فرآیند و تکنیک‌های سینتر بوده است. به طور مثال، توسعه‌ی کاربدها، نیتربدها و بُربدها با ویژگی‌های دیرگدازی بالا نشان داد که استفاده از کوره‌های مرسوم و روش‌های متداول سینتر، دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر در ساخت این نوع سرامیک‌ها را بسیار سخت و در برخی موارد عملاً غیرممکن ساخته است. از طرف دیگر، استفاده از تکنیک‌های مرسوم گرمادهی موجب می‌شود برخی از مواد در حین فرآیند سینتر، دچار تغییرات فازی ناخواسته در دمای بالا شوند که از این قبیل موارد می‌توان به ترکیبات حاوی فسفات کلسیم به عنوان یک ترکیب بیوسرامیک و یا شیشه‌های مورد استفاده جهت دفع زباله‌های هسته‌ای را نام برد. از آنجا که در بسیاری از سرامیک‌ها و به ویژه در الکتروسرامیک‌ها، کنترل ریزساختار از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، در فرآیندهای گرمادهی متداول دستیابی به چنین ریزساختارهایی از دغدغه‌های اصلی محققان است به ویژه اینکه در حین سنتز و سینتر به علت وجود برخی عناصر با فشار بخار بالا، ترکیب استوکیومتری آنها دستخوش تغییراتی خواهد شد [۴].

می‌توان دو استراتژی اساسی با هدف دستیابی به چگالش سریع‌تر در دماهای پایین را در نظر گرفت. از آنجایی که سرعت فرآیند سینتر با عکس اندازه‌ی ذرات ارتباط مستقیم دارد بنابراین اولین استراتژی می‌تواند کاهش اندازه‌ی ذرات پودر مورد استفاده در فرآیند سینتر باشد. استراتژی دوم،

ماشینکاری و ریخته‌گری بسیار دشوار و در برخی موارد عملاً غیرممکن است. بنابراین روش رایج در تولید آنها شکل‌دهی به روش پرس، ریخته‌گری دوغابی و روش‌های شکل‌دهی پلاستیک و در نهایت پخت آنها در دماهای بالا می‌باشد که در سرامیک‌ها به فرآیند سینتر معروف است [۱]. لازمه‌ی فرآیند سینتر، فعال کردن مکانیزم‌های انتقال جرم است تا با ایجاد گرده بین ذرات، سبب چگالش و رشد دانه‌ها شود.

شکل‌دهی و پخت سرامیک‌ها تا قبل از آغاز عصر مس و ذوب فلزات (۵۰۰۰-۳۰۰۰ سال قبل از میلاد) توسعه یافته بود. قدیمی‌ترین مصنوعات سرامیکی به حدود ۲۳۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌رسد و شامل قطعات رسی پخته شده می‌باشد. برخی از شواهد باستان‌شناسی نشان می‌دهد که اولین محصولات سفالی به حدود ۱۰۰۰۰ قبل از میلاد بر می‌گردد [۲].

فرآیند سینتر، از آنجایی که معمولاً در دماهای بالا انجام می‌شود، مستلزم مصرف انرژی بالایی نیز هست و منجر به تولید گازهای مخرب گلخانه‌ای از جمله  $CO_2$  می‌شود که منشا از بین رفتن گیاهان و طبیعت است. در سال ۲۰۰۷ م، کمیسیون انرژی اروپا، «اسناد مرجع در مورد بهترین تکنیک‌های موجود در صنعت سرامیک» را مصوب کرد که در آن میزان مصرف انرژی برای تولید سرامیک‌های مختلف را شرح داده است [۳]. از اینرو تحقیقات در مورد فناوری‌های تولید دوستدار محیط زیست هدفی چالش برانگیز برای صنعت قرن بیست و یکم است. بنابراین کاهش هزینه‌های انرژی مرتبط با فرآیند سینتر مواد سرامیکی و به تبع آن توسعه‌ی روش‌های فرآیندی جدید که



جهت این نامگذاری را انجام دادند که در فرآیند پیشنهادی آنها سرامیک‌ها و فلزات در فشار بسیار بالا (در حد گیگا پاسکال) و دمای نسبتاً پایین مترکم می‌شدند. در سال ۱۹۸۶ م. مفهوم پرس گرم- هیدروترمال ارائه شد که این روش مبتنی بر ترکیب دو روش پرس گرم و فرآیند هیدروترمال بود. با استفاده از این روش سرامیک‌هایی با دانسیته‌ی نسبی حدود ۹۰٪ ساخته شد. برای مثال قطعات آلفا - کوارتز نانومتری با استفاده از ماده‌ی سیلیکا ژل به طور موفقیت‌آمیزی در دمای پایین تهیه شد [۳۱]. در سال ۲۰۱۶ م. گروه تحقیقاتی Randall در دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا با الهام از پژوهش‌های قبلی، نوع جدیدی از فرآیند سینتر سرد برای سرامیک‌ها ارائه کرد [۱۹]. در این فرآیند از طریق اضافه کردن حلال گذرا به پودر و اعمال دما ( $25-300^{\circ}\text{C}$ ) و فشار ( $100-500\text{ MPa}$ ) انتقال جرم صورت گرفته و فرآیند سینتر در قطعه اتفاق می‌افتد.

### ۳- مراحل فرآیند سینتر سرد

همانطور که در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود فرآیند سینتر سرد را می‌توان در مقیاس‌های میکرو و ماکرو شرح داد. با توجه به شکل ۱، در ابتدا حلال گذرا در فصل مشترک بین ذرات قرار می‌گیرد به طوری که سطح همه‌ی ذرات توسط این حلال تر می‌شود. سپس پودر با اعمال فشار مترکم می‌شود. در اینجا حلال به عنوان روان کننده، فرآیند مترکم شدن را تسهیل می‌کند. در نهایت، تحت تأثیر فشار و گرمای اعمالی، لبه‌های تیز ذرات توسط حلال حل می‌شود و در تخلخل‌ها یا فضاهای خالی بین ذرات رسوب می‌کند. در نهایت پس از حذف کامل محلول، سینتر قطعه به اتمام می‌رسد [۳۲].

استفاده از کمک سینتر است که چگالش را از طریق تشکیل فاز مذاب و اصلاح شیمی عیوب بهبود می‌دهد. از منظر فنی نیز چگالش را می‌توان با تغییر سرعت گرمایش [۵]، اعمال نیروی خارجی، میدان مغناطیسی یا جریان و میدان الکتریکی تسریع کرد [۶-۱]. با توجه به مباحث خاص مطرح شده در زمینه‌ی تکنیک‌های جدید سینتر از ابتدای قرن بیست و یکم تا کنون تلاش‌های زیادی در این زمینه صورت گرفته است و روش‌های جدید سینتر شامل Spark [۷-۱۰] Microwave Sintering (MS) و Plasma Sintering (SPS) [۱۱-۱۵] Flash و Sintering (FS) [۱۶-۱۸] گسترش پیدا کرده‌اند. از سال ۲۰۱۶، فرآیند سینتر جدیدی با عنوان سینتر سرد (Cold Sintering) توسعه پیدا کرده است و به ویژه در یک سال گذشته به شدت مورد توجه و برای تعداد قابل توجهی از ترکیبات سرامیکی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۹-۲۹].

در این مقاله، مرور کلی از فرآیند سینتر سرد ارائه شده است تا محدودیت‌ها و پتانسیل‌های کاربرد صنعتی این روش مشخص شود. برای اینکه این مقاله مورد استفاده کسانی که با این روش آشنا نیستند نیز قرار بگیرد، در ابتدا تاریخچه‌ای از این فرآیند آورده شده است. در ادامه، مراحل فرآیند سینتر سرد و پارامترهای تأثیرگذار در این روش به تفصیل شرح داده شده و مکانیزم‌های چگالش مورد بحث قرار می‌گیرد. در انتها، برخی تلاش‌های صورت گرفته در این زمینه نیز ارائه خواهد شد.

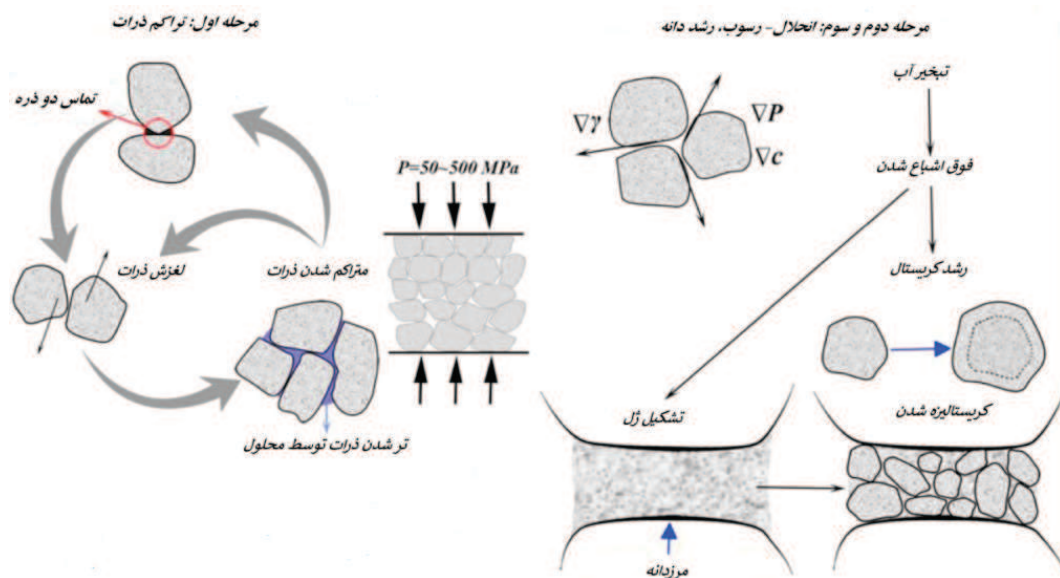
### ۲- تاریخچه‌ی فرآیند سینتر سرد

اصطلاح سینتر سرد برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ م. توسط گروه تحقیقاتی Gutmanas معرفی شد [۳۰]. آنها از این

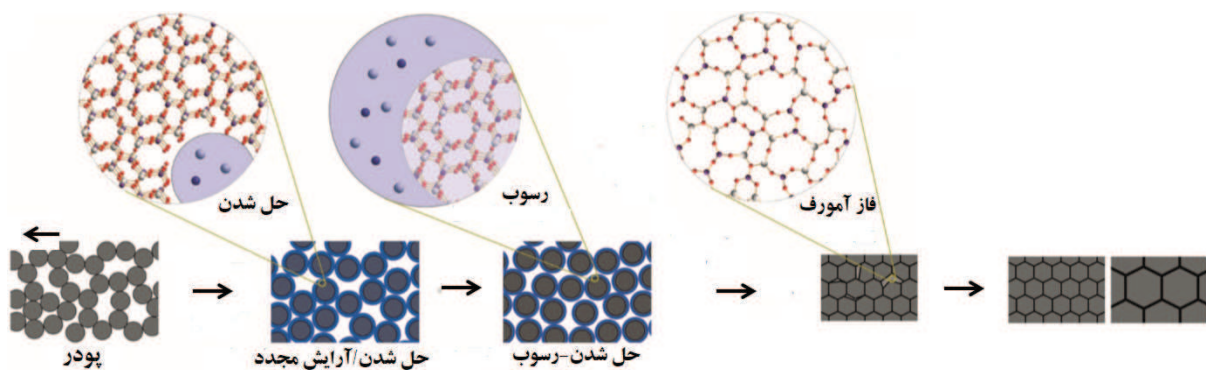


نواحی دور از تماس دو ذره یعنی در تخلخل‌ها یا فضاهای خالی بین ذرات رسوب می‌کنند. در نهایت، ممکن است پس از پایان سینتر در نواحی مرزدانه فاز آمورف تشکیل شود که منجر به جلوگیری از نفوذ یا حرکت مرزدانه می‌شود. این امر سبب محدود شدن رشد دانه می‌شود. از این رو با توجه به این مکانیزم امکان ساخت قطعات سرامیکی نانوساختار فراهم می‌شود [۲۱].

با توجه به مشاهدات ریزساختاری، مراحل تغییرات ریزساختاری (میکرو) را می‌توان مطابق شکل ۲ نشان داد. در مرحله اول پس از تر شدن سطح ذرات توسط محلول گذرا، انحلال و آرایش مجدد آنها در سطح کریستال‌ها اتفاق می‌افتد. در مرحله ی بعد فرآیند انحلال- رسوب در اثر فوق اشباع شدن محلول اتفاق می‌افتد. در این مرحله یون‌ها یا اتم‌ها از طریق فاز مایع نفوذ می‌کنند و روی ذرات در



شکل ۱- مراحل فرآیند سینتر سرد در مقیاس ماکرو [۳۲].



شکل ۲- مکانیزم فرآیند سینتر سرد در مقیاس میکرو [۲۱].



## ۴- پارامترهای موثر بر فرآیند سینتر سرد پارامترهای موثر بر فرآیند سینتر سرد

شده‌ای از ترکیب مورد نظر تهیه گردد و به عنوان محلول گذرا مورد استفاده قرار گیرد تا فرآیند آرایش مجدد ذرات، رشد و چگالش بتواند اتفاق بیافتد.

۳- برای موادی که قابلیت حل شدن در آب یا سایر حلال‌های گذرا را ندارند، ایجاد محلولی حاوی اجزاء شیمیایی ماده‌ی اولیه، مشابه شرایط دوم، پیشنهاد می‌شود.

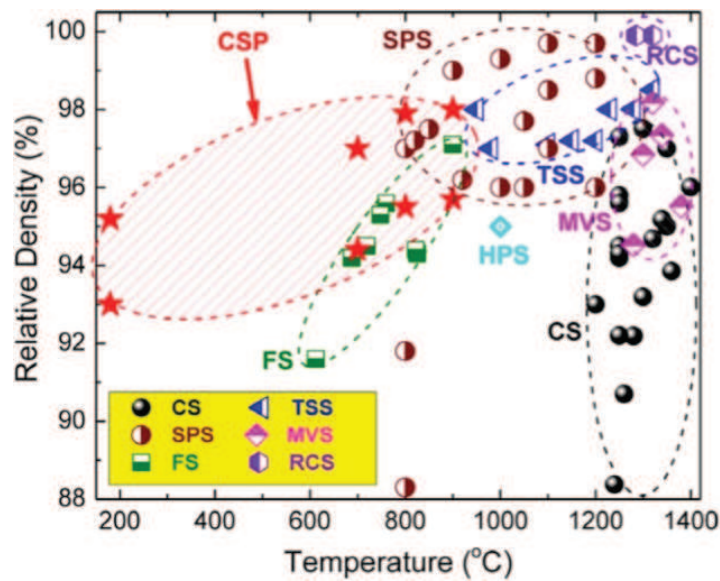
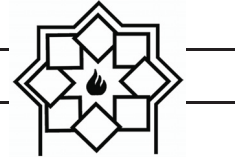
در مقایسه با فرآیندهای سینتر متداول، سینتر سرد در محدوده‌ی دمایی نسبتاً پایینی اتفاق می‌افتد. برای درک این مطلب، همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، برای ترکیب  $BaTiO_3$ ، دمای مورد نیاز برای سینتر سرد تنها  $120^\circ C$  است و نمونه‌ها در ادامه برای دستیابی به ریزساختار و خواص بهینه در دمای نه چندان بالای  $900^\circ C$  به مدت دو ساعت عملیات حرارتی شده‌اند. با این حال، حتی با احتساب دمای مورد نیاز برای انجام عملیات حرارتی، دمای سینتر نمونه‌ها در سایر روش‌های سینتر در مواردی تا  $300^\circ C$  بالاتر از این دما می‌باشد [۳۷].

از آنجایی که با استفاده از تکنیک سینتر سرد می‌توان به سرامیک‌هایی با دانسیته بالا در دماهای سینتر پایین دست یافت، این مسأله به وضوح نشان می‌دهد مسیری که برای کاهش انرژی آزاد گیس در فرآیند سینتر سرد طی می‌شود باید مسیری کوتاه‌تر، ساده‌تر و با پیچیدگی‌های کمتر نسبت به سایر مسیرهای طی‌شده در دیگر فرآیندهای سینتر متداول باشد. همانطور که به صورت شماتیک و در شکل ۴ نیز آورده شده است، کاهش انرژی آزاد گیس در روش سینتر سرد به علت تبدیل سد انرژی سینتر متداول به سدهای انرژی کوچک‌تر، راحت‌تر انجام می‌گیرد [۳۲].

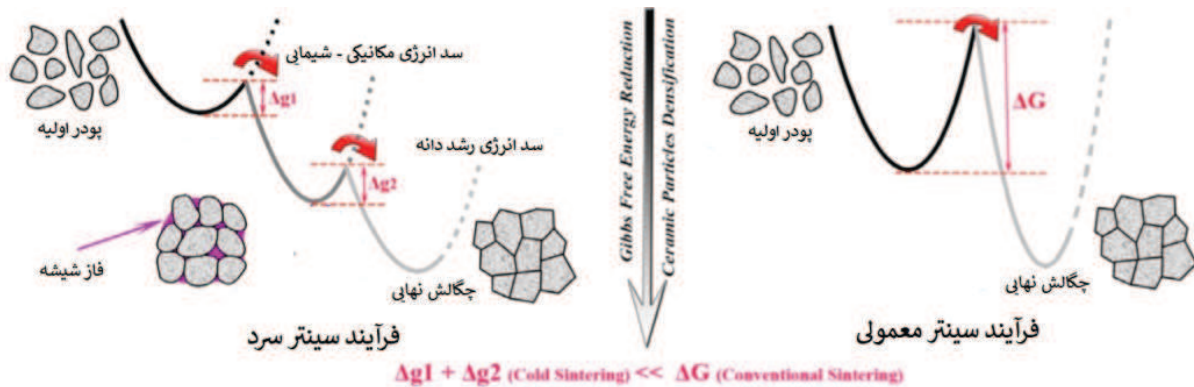
چندین عامل فیزیکی و شیمیایی از قبیل مواد اولیه، حلال و پارامترهای فیزیکی از قبیل دما، فشار و زمان بر روی نتیجه‌ی نهایی در فرآیند سینتر سرد تاثیرگذار است. مهمترین مرحله در این فرآیند انتخاب مناسب سیستم محلول است که بتواند محیطی برای واکنش‌های شیمیایی ایجاد کند [۳۶-۳۳]. با توجه به ماهیت انحلال مواد اولیه سه شرایط متفاوت به صورت تجربی به دست آمده است [۳۸-۳۷]:

۱- اگر مواد اولیه جهت سینتر سرد دارای حلالیت کامل یا جزئی در آب باشند (مانند  $NaCl$ ،  $NaF$ ،  $K_2CO_3$  و  $KH_2PO_4$  و ...)، فرآیند نسبتاً ساده است و از آب می‌توان به عنوان حلال گذرا استفاده نمود. در این حالت، ابتدا سطح پودرها و گوشه‌های ذرات توسط آب حل می‌شود. انحلال بیشتر این ذرات در آب باعث می‌شود تا محلول از آنها غنی‌تر گردد. این ذرات در نهایت و پس از فوق اشباع شدن محلول، در فضاهای خالی مابین ذرات رسوب می‌کنند و بدین گونه فرآیند سینتر عملاً آغاز می‌شود و ادامه می‌یابد.

۲- در شرایطی که فرآیند سینتر سرد برای موادی اعمال شود که دارای حلالیت بسیار کمی در آب هستند از قبیل ترکیباتی با ساختار پروسکایت و اسپینل و به ویژه زمانی که اندازه‌ی ذرات پودر اولیه میکرونی باشد، فرآیند حلالیت و رسوب‌دهی بسیار محدود خواهد بود و عملاً چگاش و رشد دانه‌ای رخ نخواهد داد. پیشنهاد شده تا برای حل این مسأله، محلول استوکیومتری و اشباع



شکل ۳- دانسیته نسبی  $BaTiO_3$  تهیه شده با استفاده از روش سینتر سرد در مقایسه با روش های دیگر؛  
MVS: Microwave sintering, SPS: Spark Plasma Sintering, TSS: Two Step Sintering, CS: Conventional Sintering  
RCS: Rate Controlled Sintering, FS: Flash Sintering, sintering [۳۷].



شکل ۴- تغییرات انرژی آزاد گیبس در طول فرآیند سینتر سرد [۳۲].

از مقایسه سد انرژی سینتر و تغییر انرژی آزاد گیبس در روش سینتر سرد با سایر روش های سینتر می توان پی برد که فرآیند کاهش انرژی آزاد گیبس در روش سینتر سرد نه در یک مرحله بلکه به صورت پله کانی و در چند مرحله صورت می گیرد. بنابراین، سد انرژی در هر مرحله مقدار آن چنان زیادی نخواهد بود که برای غلبه بر آن لزوماً به

به بیان ساده تر، سد انرژی لازم برای سینتر که همواره و در تمام روش های سینتر قطعات سرامیکی وجود دارد، در روش سینتر سرد به چند سد انرژی کوچک تر تبدیل می شود. در نتیجه، برای عبور از این سدهای انرژی به انرژی کمتری نیاز است که سبب می شود بتوان قطعات سرامیکی را در دماهای پایین تر نسبت به دمای مورد نیاز در سایر روش ها سینتر کرد.



خود، مکانیزم نسبتاً کاملتری را نسبت به سایر محققین ارائه کرده است. این مکانیزم به صورت شماتیک در شکل ۵ نمایش داده شده است. بر اساس این مکانیزم، مرحله ی اول مرحله متراکم شدن یعنی فشرده شدن پودر و محلول گذرا می باشد. این مرحله مشابه با فرآیندی است که در پرس تک محوره نیز اتفاق می افتد. همانطور که در شماتیک مکانیزم پیشنهادی نیز نمایش داده شده است، این مرحله شامل آرایش مجدد ذرات، لغزش پودرها روی یکدیگر به کمک محلول گذرا و خزش مرزدانه ای می باشد. علاوه بر این، در این مرحله گوشه های تیز ذرات نیز با کمک فشار و گرادیان دمایی ایجاد شده حل می شود. در عین حال حلال محلول اضافی نمونه ی پرس شده به علت آب بند نبودن کامل قالب تبخیر می شود و از سیستم خارج می شود. در ادامه و با تبخیر حلال، فاز مایع به حالت فوق اشباع درآمده و فرآیند رسوب آغاز می شود. در همین مرحله، انتقال جرم تحت تأثیر گرادیان های فشار و انحناء در مرزدانه ها افزایش می یابد. سرانجام پس از تبخیر کامل مایع، کریستال ها در سطح ذرات و نیز در مرزدانه ها شروع به جوانه زنی می کنند.

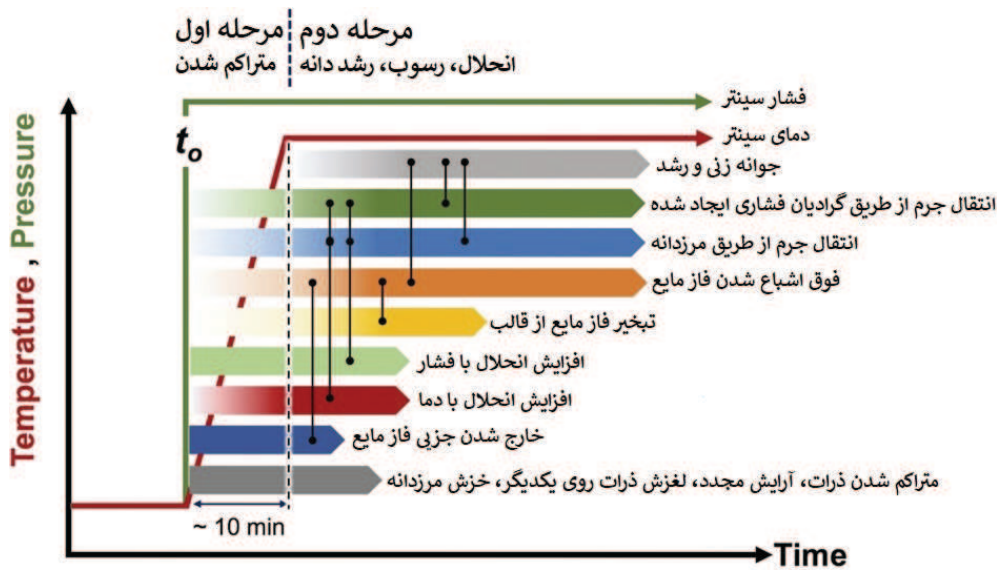
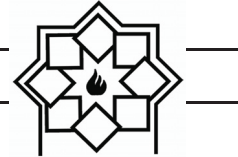
مکانیزم پیشنهادی توسط Randall با کار تحقیقاتی Sebastian و همکارانش برجسته شد و مورد تأیید قرار گرفت [۳۹]. آنها نشان دادند که برای کامپوزیت  $Al_2O_3$ -NaCl به علت ماهیت هیدروکسیلی NaCl می توان به دانسیته نسبتی ۹۶٪ رسید. همچنین مشاهده شد که ترکیبات بین فازی نیز مطابق با پیش بینی مکانیزم ایجاد شده است.

دماهای بالا نیاز باشد؛ بلکه به راحتی می توان با کمک اثرات مکانیکی - شیمیایی و واکنش هایی مشابه با آن چه در فرآیند هیدروترمال رخ می دهد، در دماهای پایین بر این سدهای انرژی کوچک غلبه کرد.

در واقع، انرژی آزاد گپس در فرآیند سینتر سرد به دلیل ترکیب دو پدیده ی لغزش ذرات روی یکدیگر به کمک محلول گذرا و سینتر ذرات که شامل ایجاد گلوبی و جوش خوردن ذرات با یکدیگر و در نهایت چگالش قطعه می شود، کاهش می یابد. پایه و اساس روش سینتر سرد همان روش سنتز پودر به روش هیدروترمال است. در فرآیند سنتز هیدروترمال، به علت وجود فشار بالا در محفظه، فرآیند نفوذ در دماهای پایین رخ می دهد و ترکیب مورد نظر سنتز می شود. در فرآیند سینتر سرد نیز به توجه به اعمال فشار بالا، مکانیزمی مشابه با مکانیزم سنتز ذرات به روش هیدروترمال اتفاق می افتد با این تفاوت که در اینجا فشار اعمالی بیشتر بر روی میزان انحلال، سرعت فوق اشباع شدن و میزان رسوبدهی تأثیر گذار است.

## ۵- مکانیزم های پیشنهادی برای فرآیند سینتر سرد

در حال حاضر، استفاده از فرآیند سینتر سرد برای چندین ماده سرامیکی و پلیمری گزارش شده است. با این حال تاکنون مکانیزم اثبات شده ای برای این فرآیند ارائه نشده است. در ادامه مروری بر مکانیزم های پیشنهادی توسط محققان مختلف خواهیم داشت. گروه تحقیقاتی Randall [۳۶]، بر اساس یافته های قبلی



شکل ۵- تصویر شماتیکی از مکانیزم‌های موجود در فرآیند سینتر سرد [۳۶].

بوده است. از طرفی، در فشارهای اعمالی بالا در محدوده ی ۲۰۰-۳۰۰ MPa، آنها تغییر شکل مکانیکی را فاکتور مؤثر در متراکم شدن پودرهای NaCl می‌دانند. به علت سختی پایین کریستال‌های NaCl، ذرات می‌توانند در فشارهای اعمالی بالا به راحتی آرایش مجدد پیدا کرده و تغییر شکل دهند. بنابراین، به عنوان یک مکانیزم جدید که به ویژه در فشارهای بالا می‌تواند در سینتر سرد فعال شود، افزایش دانسیتهٔ سرامیک NaCl را می‌توان به توانایی تغییر شکل پلاستیک آن در حین فرآیند سینتر سرد مرتبط دانست.

اگرچه فرآیند سینتر سرد بر روی تعدادی از مواد سرامیکی آزمایش شده است اما این روش هنوز در مراحل اولیه ی تحقیق و بررسی قرار دارد. بنابراین هنوز نمی‌توان مکانیزم قطعی برای این روش ارائه کرد. انتظار می‌رود با افزایش تحقیقات و دستیابی به یافته‌های بیشتر این امر محقق شود.

اخیراً Guillon و همکارانش مشاهده کردند که در فرآیند سینتر سرد ZnO، مکانیزم حلالیت - رسوب پیشنهادی توسط گروه Randall برای فرآیند چگالش کافی نیست و مکانیزم سینتر در این نوع سرامیک‌ها متفاوت است [۴۰]. آنها مکانیزم پیشنهادی خود را به این صورت ارائه دادند: به علت نفوذ یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  در کریستال ZnO، غلظت بالایی از عیوب در مرزدانه‌ها پدید می‌آید. بنابراین، عیوب ایجاد شده مسیرهای نفوذ زیادی را برای تسهیل انتقال جرم در دماهای پایین ایجاد می‌کنند.

Chen و همکارانش با مقایسه ی رفتار مکانیکی نمونه ی NaCl تهیه شده توسط روش سینتر سرد و روش پرس معمولی فرضیه ی جدیدی را برای مکانیزم فرآیند سینتر سرد ارائه نمودند [۴۱]. آنها مشاهده نمودند که در فشارهای اعمالی پایین، دانسیته ی نمونه ی تهیه شده با استفاده از پرس سرد به دلیل تأثیر فرآیند انحلال-رسوب، بالاتر از دانسیتهٔ نمونهٔ تهیه شده با روش پرس معمولی





## ۶- مروری بر سرامیک‌های تهیه شده

### به روش سینتر سرد

تاکنون تعداد زیادی از ترکیبات سرامیکی جهت کاربردهای مختلف با استفاده از روش سینتر سرد تهیه شده‌اند. در بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده، فشار، دما و زمان فرآیند به ترتیب در محدوده‌ی ۱۰۰-۵۰۰ MPa، ۳۰۰-۶۰۰°C و ۶۰-۱۵ دقیقه گزارش شده است. در جدول ۱ نمونه‌ای از سرامیک‌هایی که با استفاده از روش سینتر سرد تهیه شده‌اند

به همراه کاربردهای مختلف آنها آورده شده است.

### ۷- مزایا و معایب روش سینتر سرد

با توجه به تحقیقاتی که تاکنون انجام شده است، مزایا و معایب روش سینتر سرد در جدول ۲ جمع‌بندی شده است. نباید از نظر دور داشت که گسترش این روش جهت استفاده در کاربردهای صنعتی، مستلزم تقویت مزایای آن و بر طرف کردن یا کاهش معایب آن در آینده خواهد بود.

جدول ۱- معرفی سرامیک‌های تهیه شده با روش سینتر سرد به همراه کاربردهای مختلف آنها

مرجع	کاربرد	زمان (min)	فشار (MPa)	دما (°C)	ترکیب
۴۲	فوتولتائیک	-	۲۵۰-۵۰۰	۱۵۰	TiO <sub>2</sub> (Anatase)
۴۳	پیزوالکتریک	۱۵-۷۵	۲۵۰-۵۵۰	۱۸۰	Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>
۴۴	نیمه‌هادی	۴۵	۳۵۰	۷۰-۲۶۵	SnO <sub>2</sub>
۴۵	سنسور	۴۵	-	۱۴۰	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PEDoT:PSS
۴۶	الکترولیت-پیل سوختی	۶۰	۳۰۰	۱۲۰-۲۰۰	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
۴۷	بایومترال	۱۰	۵۰۰	۲۰۰	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)
۴۸	مایکروویو دی الکتریک	۶۰	۳۰۰	۱۸۰	Li <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> TiO <sub>6</sub>
۴۹	سلول خورشیدی	۶۰	۳۵۰	۲۵۰	ZnO
۵۰	تارگت	۱۰	۱۰۰-۳۵۰	۲۵-۱۸۰	InGaZnO <sub>4</sub>
۵۱	کاتد-باتری	۱۰	۲۴۰	۱۸۰	LiFePO <sub>4</sub>

جدول ۲- مزایا و معایب استفاده از روش سینتر سرد

مزایا	معایب
دمای سینتر بسیار پایین (۷۰۰-۱۰۰°C) و زمان سینتر کوتاه	امکان ایجاد فازهای آمورف و غیر کریستالی در مرزخانه
امکان تولید کامپوزیت‌های پلیمر-سرامیک	محدودیت در حلالیت ذرات
امکان تولید مواد با عناصر فرآر و دارای استحاله‌های فازی	باقی ماندن تخلخل در قطعه در صورت استفاده از ذرات درشت
تولید مواد نانو ساختار	سرعت انحلال متفاوت برای مواد مختلف
تجهیزات نسبتاً ساده و امکان صنعتی کردن سیستم	تغییر یون‌های سطح ذرات به دلیل حل شدن و رسوب کردن



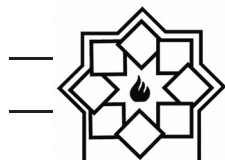
- European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 115-143, 2019.
- [5] H. H. Zhang, Y. L. Xu, B. Wang, X. Zhang, J. F. Yang, K. Niihara, "Effects of heating rate on the microstructure and mechanical properties of rapid vacuum sintered translucent alumina", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 12499-12503, 2015.
- [6] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 10, pp. 53001, 2009.
- [7] Morteza Oghbaei, Omid Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 494, pp. 175-189, 2010.
- [8] M. Feizpour, H. Barzegar Bafrooei, R. Hayati, T. Ebadzadeh, "Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 871-877, 2014.
- [9] H. Barzegar Bafrooei, E. Taheri Nassaj, C. F. Hu, Q. Huang, T. Ebadzadeh, "Microwave sintering of nanopowder  $ZnNb_2O_6$ : Densification, microstructure and microwave dielectric properties", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 454, pp. 35-41, 2014.
- [10] M. Maleki Shahraki, P. Mahmoudi, M. Abdollahi, T. Ebadzadeh, "Fine-grained  $SnO_2$  varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications", *Materials Letters*, Vol. 230, pp. 9-11, 2018.
- [11] O. Guillon, C. Elsässer, O. Gutfleisch, J. Janek, S. Korte-Kerzel, D Raabe, C.A. Volkert, "Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials", *Materials Today*, Vol. 21, pp. 527-536, 2018.
- [12] M. Karimi-Jafari, K. Kowal, E. Ul-Haq, S. A. M. Tofail, *Comprehensive*

## ۸- نتیجه گیری

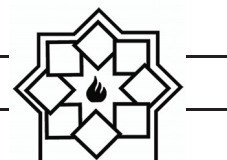
روش سینتر سرد روشی بسیار جدید، ساده، دوستدار محیط زیست و کم هزینه برای تولید انواع سرامیک‌ها در زیر دمای  $300^\circ\text{C}$  می‌باشد. با طراحی و مهندسی صحیح فرآیند و انتخاب محلول گذرای مناسب، تمام سرامیک‌ها را می‌توان با استفاده از این روش ساخت. اگرچه تاکنون مکانیزم مشخصی برای چگالش در این روش ارائه نشده اما مکانیزم‌های پیشنهادی غالب جهت انتقال جرم که منجر به چگالش می‌شود ترکیبی از مکانیزم‌های موجود در سینتر فاز مایع، پرس گرم و سنتز پودر به روش هیدروترمال می باشد. تاکنون نزدیک به پنجاه ترکیب تک فازی، دو فازی و چند فازی با کاربردهای گوناگونی از قبیل مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و شیمایی با استفاده از روش پرس سرد تولید شده است. گرچه بسیاری از جنبه‌های تکنیکی و فنی این روش هنوز شفاف بیان نشده اما توسعه و کاربردی شدن آن منجر به کاهش مصرف انرژی، امکان ساخت قطعات با اندازه دقیق، تولید مدارهای مجتمع الکتریکی و طراحی کامپوزیت‌های سرامیک-پلیمری در دماهای نزدیک به دمای اتاق خواهد شد.

## مراجع

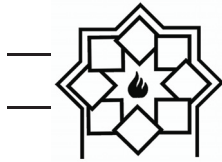
- [1] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, New York, USA, 1996.
- [2] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2007.
- [3] European Comission, "Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry", pp. 210-211, 2007.
- [4] M. Biesuz, V. M. Sglavo, "Flash sintering of ceramics", *Journal of the*



- Lanagan, E. R. Kupp, G. L. Messing, C.A. Randall, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 55, pp. 11457-11461, 2016.
- [22] W. B. Hong, L. Li, H. Yan, X.M. Chen, "Cold sintering and microwave dielectric properties of dense HBO<sub>2</sub>□II ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 102, pp. 5934-5940, <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/toc/15512916/0/ja2019>.
- [23] L. Li, W. B. Hong, X. J. Yan, X. M. Chen, "Preparation and microwave dielectric properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, pp. 2047-2052, 2019.
- [24] L. Li, W. B. Hong, Sh. Yang, H. Yan, X.M. Chen, " Effects of water content during cold sintering process of NaCl ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 787, pp. 352-357, 2019.
- [25] S. S. Faouri, A. Mostaed, J. S. Dean, D. Wang, D. C. Sinclair, Sh. Zhang, W.G. Whittow, Y. Vardaxoglou, I.M. Reaney, "High quality factor cold sintered Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites for microwave applications", *Acta Materialia*, Vol. 166, pp. 202-207, 2019.
- [26] S. Venkatesan, M. Hassan, H. J. Ryu, "Adsorption and immobilization of radioactive ionic-corrosion-products using magnetic hydroxyapatite and cold-sintering for nuclear waste management applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 514, pp. 40-49, 2019.
- [27] T. Charoonsuk, U. Sukkha, T. Kolodiazhnyi, N. Vittayakorn, "Enhancing the densification of ceria ceramic at low temperature via the cold sintering assisted two-step sintering process", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. s54-s57, 2018.
- [28] H. Leng, J. Huang, J. Nie, J. Luo, "Cold sintering and ionic conductivities of Materials Finishing, Spark Plasma Sintering of Lead-Free Ferroelectric Ceramic Layers, Elsevier, 2017.
- [13] R. Kali, A. Mukhopadhyay, "Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective", *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 920-931, 2014.
- [14] B. Raju, G. B. Basu, *Spark Plasma Sintering of Nanoceramic Composites, Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, 2017.
- [15] L. Wang, J. Zhang, W. Jiang, "Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 103-112, 2013.
- [16] Jian Luo, "The scientific questions and technological opportunities of flash sintering: From a case study of ZnO to other ceramics", *Scripta Materialia*, Vol. 146, pp. 260-266, 2018.
- [17] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, Th. Saunders, M.J. Reece, "Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling", *Advances in applied ceramics*, Vol.116, pp.24-60, 2017.
- [18] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, "Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850 °C", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, pp. 3556-3559, 2010.
- [19] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C. A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, pp. 20909-20915, 2016.
- [20] J. Guo, S. S. Berbano, H. Guo, A. L. Baker, M. T. Lanagan, C. A. Randall, "Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials", *Advanced Functional Materials*, Vol. 26, pp. 7115-7121, 2016.
- [21] J. Guo, H. Guo, A. L. Baker, M. T.



- Nanotechnology and the Cold Sintering Process", ACS Nano, Vol. 10, pp. 10606-10614, 2016.
- [38] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, "Cold sintering process for 8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics", Journal of European Ceramic Society, Vol. 37, pp. 2303-2308, 2017.
- [39] I. J. Induja, M. T. Sebastian, "Microwave dielectric properties of cold sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl composite", Materials Letters, Vol. 211, pp. 55-57, 2018.
- [40] J. Gonzalez-Julian, K. Neuhaus, M. Bernemann, J. Pereira da Silva, A. Laptev, M. Bram, O. Guillon, "Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy", Vol. 144, pp. 116-128, 2018.
- [41] Y. Liu, Q. Sun, D. Wang, K. Adair, J. Liang, X. Sun, "Development of the cold sintering process and its application in solid-state lithium batteries", Journal of Power Sources, , Vol. 393, pp.193-203, 2018.
- [42] V. Medri, F. Servadei, R. Bondoni, A.N. Murri, A. Vaccari, E. Landi, "Nano-to-macroporous TiO<sub>2</sub> (anatase) by cold sintering process", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 2453-2462, 2019.
- [43] H. Q. Huang, J. Tang, J. Liu, "Preparation of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics by hydrothermal-assisted cold sintering", Ceramics International, Vol. 45, pp. 6753-6758, 2019.
- [44] S. H. Bang, Th. Herisson, D. Beauvoir, C. A. Randall, "Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 1230-1236, 2019.
- [45] Y. Zhao, S. S. Berbano, L. Gao, K. Wang, J. Guo, K. Tsuji, J. Wang, C.A. Randall, "Cold-sintered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-PEDOT:PSS nanocomposites for negative temperature coefficient Na<sub>3.256</sub>Mg<sub>0.128</sub>Zr<sub>1.872</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolytes", Journal of Power Sources, Vol. 391, pp. 170-179, 2018.
- [29] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, "Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO<sub>2</sub>-based ceramics", Scripta Materialia, Vol. 136, pp.141-148, 2017.
- [30] E. Gutmanas, A. Rabinkin, M. Roitberg, "Cold sintering under high pressure", Scripta Metallurgica, Vol. 13, pp. 11-15, 1979.
- [31] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Kanahara, "A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application", Journal of Materials Science letters, Vol. 5, pp. 355-356, 1986.
- [32] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall, D. Johnson, " Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low - Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 99, pp. 3489-3507, 2016.
- [33] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C. A. Randall, "Cold sintering process for ZrO<sub>2</sub>-based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO<sub>2</sub>", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100, pp. 491-495, 2017.
- [34] J. Guo, A. L. Baker, H. Guo, M. Lanagan, C. A. Randall, "Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100, pp. 669-677, 2017.
- [35] J.-P. Maria, X. Kang, R. D. Floyd, E. C. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi, C.A. Randall, "Cold sintering: Current status and prospects", Journal of Materials Research, Vol. 32, pp. 3205-3218, 2017.
- [36] C. A. Randall, J. Guo, A. Baker, M. Lanagan, H. Guo, in, Google Patents, 2017. Google Scholar.
- [37] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall, "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of



- materials", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 1257-1262, 2019.
- [46] H. Nakaya, M. Iwasaki, Th. H. Beauvoir, C. A. Randall, "Applying cold sintering process to a proton electrolyte material:  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 39, pp. 396-401, 2019.
- [47] M. Hassan, H. J. Ryu, "Cold sintering and durability of iodate-substituted calcium hydroxyapatite (IO-HAp) for the immobilization of radioiodine", Journal of Nuclear Materials, Vol. 514, pp.84-89, 2019.
- [48] Y. Liu, P. Liu, Ch. Hu, "Low-temperature preparation and microwave dielectric properties of cold sintered  $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$  nanocrystalline ceramics", Ceramics International, Vol. 44, pp. 21047-21052, 2018.
- [49] Y. Jing, N. Luo, Sh. Wu, K. Han, X. Wang, L. Miao, Y. Wei, "Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment", Ceramics International, Vol. 44, pp. 20570-20574, 2018.
- [50] J.-A. Liu, C.-H. Jing-Jing, Sh.J.Ming, W.R. Feng, G. Yu, Sh. Shi, "Preparation of high-density InGaZnO4 target by the assistance of cold sintering", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 84, pp. 17-23, 2018.
- [51] J.-H. Seo, K. Verlinde, J. Guo, D.S. BabaHeidary, R. Rajagopalan, Th.E. Mallouk, C.A. Randall, "Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless  $\text{LiFePO}_4$  cathode with high volumetric capacity", Scripta Materialia, Vol. 146, pp. 267-271, 2018.