

تأثیر متغیرهای فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک بر ریزساختار و میزان شفافیت بدنه آلومینایی نانوساختار ساخته شده توسط زینتر پلاسمای جرقه‌ای

مصطفی میلانی^۱، سید محمد میر کاظمی^۲، سید محمد زهرایی^{۱*}

^۱ پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* smzahraee@irost.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵
پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۶

کلید واژه:

بدنه آلومینایی نانو ساختار، آلومینای شفاف، رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD)، ریزساختار

چکیده:

کنترل اندازه تخلخل و همگن بودن ریزساختار بدنه خام اولیه در ساخت سرامیک‌های شفاف آلومینایی یکی از مهم‌ترین چالش‌های تکنیکی در ساخت این بدنه‌ها می‌باشد. بدنه‌های اولیه توسط فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک تهیه شد و سپس با استفاده از فرایند زینتر پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۳۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ و ۱۵ دقیقه در اتمسفر خلأ و فشار ۸۰ و ۱۰۰ مگاپاسکال زینتر شدند. بدنه آلومینایی بدست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس فاز کوراندوم کاملاً تشکیل شده و دانسیته نسبی بدنه‌ها به بیش از ۹۹/۹۹ درصد رسید. با زینتر بدنه‌ها در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال، متوسط اندازه دانه‌ها کمتر از ۱۵۰ نانومتر است. همچنین نتایج طیف‌سنجی نشان می‌دهد که در بدنه‌های مذکور میزان عبور نور مادون قرمز بالاتر از ۸۰ درصد (در طول موج ۵ میکرون) است. مشخص گردید که افزایش میزان نور عبوری (در محدوده طول موج ۳ تا ۵ میکرون) وابسته به عوامل موثر در فرایند شکل‌دهی بدنه خام بوده و با کنترل اندازه تخلخل در این بدنه‌ها که با تغییر پتانسیل رسوب‌دهی و فاصله بین الکترودها بدست می‌آید، می‌توان ریزساختار بعد از زینتر را کنترل کرده و در نهایت به عبور نوری برابر با مقادیر تئوری دست پیدا کرد.

۱- مقدمه

خود معمولاً دارای خواص مکانیکی و نوری ضعیفی بودند. به دلیل برخی از ویژگی‌های ذاتی آلومینا مانند ساختار غیر مکعبی و ایجاد پدیده دو شکستی در ساختار چند بلوری، استفاده از این ماده محدود شده است. در واقع دو شکستی پدیده‌ای است که در ساختارهای غیرمکعبی دیده می‌شود.

اولین کاربرد سرامیک نیمه شفاف آلومینایی در دهه ۱۹۶۰ در کاربردهایی نظیر لامپ‌های سدیمی فشار بالا بوده است. این سرامیک‌ها به دلیل شرایط زینتر و شکل‌دهی خاص



شده‌اند. در این شرایط و با استفاده از بهبود فرایندهای شکل‌دهی، آلومینای با ریزساختار زیر میکرون (کمتر از $0.7 \mu\text{m}$ میکرون) و با دانسیته کامل (تخلخل کمتر از 0.05%) ایجاد شده است. چنین ساختاری دارای خواص نوری بسیار خوبی بوده و خواص مکانیکی مناسبی نیز خواهد داشت ($HV10^1 > 20\text{GPa}$ و استحکام 650MPa تا 850MPa) [۷, ۳]. برای رسیدن به این ویژگی‌ها استفاده از پودرهای با خلوص بالاتر از $99/99$ درصد و بسیار ریز ($D_{50}=150\text{nm}$) اجتناب ناپذیر است.

دستیابی به بدنه‌های آلومینایی کاملاً شفاف مستلزم مطالعه دقیق برهمکنش‌های میان عیوب ریزساختار بلوری و نور است. از این رو برهمکنش بین دانه‌ها و تخلخل‌ها با میزان نور عبوری خطی^۲ (RIT) به دقت توسط محققین بررسی شده است [۸, ۹]. بر اساس یافته‌های هریس [۱] پراکنش در بلورهای غیر مکعبی وقتی که اندازه دانه کمتر از اندازه طول موج عبوری (در محدوده کوچکتر از یک بیستم) باشد قابل چشم‌پوشی است. تئوری‌های موجود نشان می‌دهد که برای داشتن عبور مناسب در آلومینای چند بلوری در مقایسه با سافایر (با در نظر گرفتن عبور خطی واقعی RIT) در محدوده نور مرئی باید قطر اندازه دانه زیر 250 نانومتر باشد و دانسیته به بالاتر از $99/995$ درصد حجمی برسد ($\text{Sapphire} = 86\%$ و $\text{PCA} > 80\%$).

مقدار RIT به میزان تخلخل باقی‌مانده، اندازه دانه و تغییرات ضریب شکست متوسط (Δn) بین دو دانه آلومینای مجاور، خیلی حساس است. در کل افزایش اندازه دانه مقدار

وقتی نور از داخل یک بلور با ریز ساختار حاوی دانه‌های تصادفی در یک ساختار بلوری غیر مکعبی عبور می‌کند، در هر مرزدانه بازتاب می‌یابد و یا دچار شکست می‌شود. لذا مقداری از نور عبوری در مرزدانه‌ها دچار پراکندگی می‌شود [۱]. از این رو است که در مواد چند بلوری یک ساختار مکعبی برای کاهش پراکندگی ترجیح داده می‌شود. به همین دلیل است که استفاده از آلومینا به عنوان یک سرامیک شفاف و نوری سال‌ها به تک بلور آن محدود شد و سافایر به عنوان یک سرامیک با استحکام و سختی بالا کاربردهای زیادی پیدا کرد [۲].

روند توسعه آلومینا به صورت یک سرامیک چند بلوری تا دهه اخیر ادامه پیدا کرد و اولین تلاش‌ها برای ساخت پنجره‌های آلومینایی شفاف با ابعاد قابل توجه و ساختار چند بلوری زیر میکرونی به سال 2003 برمی‌گردد [۳]. البته قبل از آن نیز از این ماده در ساخت محفظه لامپ‌های سدیمی نیز استفاده فراوانی شده است [۴].

در سال‌های قبل از 2000 میلادی شکل‌دهی یک بدنه آلومینایی با خلوص بالا و دانسیته نزدیک به دانسیته تئوری مستلزم استفاده از دماهای خیلی بالا (بیشتر از 1700°C) و زمان‌های طولانی زینتر (بالاتر از 40 ساعت) بوده است که منجر به رشد افراطی دانه (بیشتر از 15 میکرون)، استحکام محدود (در حد 300MPa) و سختی پایین (حدود 18GPa) می‌شده است [۵, ۶]. اما در دهه اخیر با توسعه فرایندهای سنتز، شکل‌دهی و زینتر که هر یک نقش اساسی در کاهش دما و زمان زینتر داشته‌اند، سرامیک‌های شفاف آلومینایی چند بلوری در دماهایی نزدیک به 1400°C و حتی کمتر و در زمان‌های در حد چند ساعت تا حتی چند دقیقه ساخته

^۱ سختی ویکرز

^۲ RIT



تخلخل‌هاست. برای این کار یک روش سرعت بخشیدن به انتقال جرم از ذرات به سمت حفرات به وسیله زینتر در دماهای بالا است. در دهه اخیر کاهش تخلخل‌ها با افزایش دمای زینتر برای رسیدن به شفافیت بالا حتی به افزایش اندازه دانه‌ها ترجیح داده شده است. اما در حال حاضر چالش بزرگ این است که باید این قضیه با زینتر در حالت جامد و توسط یک جامد کاملاً خالص انجام گیرد در حالی که کمترین رشد دانه ایجاد شود و به عبارت دیگر کمترین حد دمایی به کار گرفته شود [۱۱]. در واقع کلید ساخت بدنه‌های آلومینایی شفاف کنترل رشد دانه است [۱۲]. اگرچه بدنه‌های خام تولید شده در فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک دارای تخلخل کمی هستند اما دانسیته بالا بعد از زینتریگ را تضمین نمی‌کنند و این دانسیته بالا در شرایط بهینه زینتر بدست می‌آید [۱۳].

نتایج بدست آمده در تحقیقات گوناگون نشان می‌دهد که چگال شدن و رشد دانه در بدنه‌های آلومینایی نانو ساختار در محدوده‌های دمایی متفاوت اتفاق می‌افتد و این باعث می‌شود که بدنه‌های چگال بدون رشد سریع دانه در این سرامیک‌ها قابل دسترس باشد. چگال شدن آلومینای نانو ساختار اساساً بین دماهای 1300°C تا 1450°C اتفاق می‌افتد در حالی که رشد سریع دانه در دماهای زینتر بالاتر از 1450°C اتفاق می‌افتد [۱۴]. همانطور که در نتایج ژانگ و همکارانش [۱۴] و همینطور لی و یه [۱۵] دیده شد؛ افزایش دانسیته بدنه‌ها خام از نانوپودرهای آلومینا بیشتر در دمای بین 1200°C و 1450°C اتفاق می‌افتد و بیشترین نرخ انقباض در حدود 1380°C دیده می‌شود. در این مطالعات اندازه دانه متوسط آلومینای نانو ساختار به کندی با

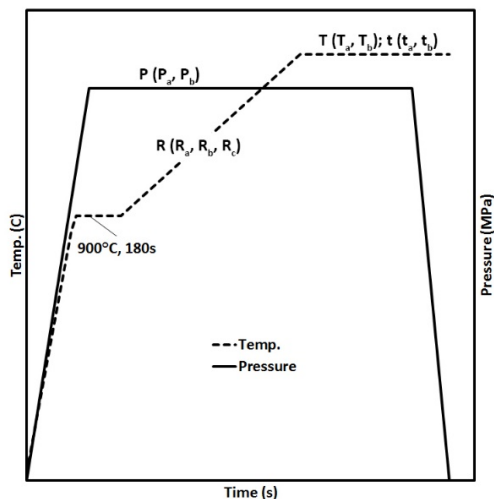
RIT را کاهش می‌دهد (بدنه‌ها نیمه شفاف می‌شوند) و افزایش تخلخل هم منجر به کدر شدن می‌شود (بدنه‌ها سفید و یا شیری می‌شوند) [۹، ۱۰].

از آنجایی که بزرگ‌ترین مزیت زینتر حذف تخلخل‌ها است لذا باید این تخلخل‌ها در شکل‌دهی اولیه در حدی باشند که در فرایند زینتر حذف شوند. بر خلاف روش‌های شکل‌دهی مبتنی بر پرس مانند پرس سرد ایزواستاتیک (CIP) یا پرس گرم ایزواستاتیک (HP)، در روش‌های شکل‌دهی تر، در قطعه خام ذرات پودر به صورت کاملاً یکنواخت و همگن قرار می‌گیرند. به علاوه با بهینه کردن شرایط شکل‌دهی در روش‌هایی مانند ریخته‌گری ژلی یا رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک شکل‌های خیلی پیچیده قابل ساختن خواهند بود [۳]. همگنی‌ای که به وسیله فرایندهای شکل‌دهی تر ایجاد می‌شود سبب خواهد شد که ساخت بدنه‌ها با چگالی خیلی بالا (در حدود چگالی تئوری) با کمترین میزان رشد دانه تضمین شود (به دلیل افزایش نیافتن بیش از حد دمای زینتر)؛ که عدم رشد دانه تاثیر مثبتی بر افزایش استحکام نیز دارد چراکه ریز ساختار ایجاد شده در اثر دمای کم زینتر، عیوب ریزساختاری که ممکن است در قسمت‌های اولیه فرایند شکل‌دهی ایجاد شده باشند را کنترل کرده و از رشد آنها جلوگیری می‌کند. کرل و همکارانش [۳] اهمیت توزیع یکنواخت تخلخل‌ها در قطعه خام را به دقت بررسی کرده‌اند. طبق بیان آنها بازمانده آگلومره‌های سخت بجای مانده از پرس و تخلخل‌های بزرگ بین آنها، علی‌رغم چگالش کامل داخل آگلومره‌ها، در حین زینتر بسته نمی‌شوند.

بعد از مرحله شکل‌دهی بزرگ‌ترین چالش تکنولوژیکی در ساخت بدنه‌های سرامیک‌های شفاف، حذف کامل



بعد از فرایند رسوب‌نشانی الکترودها به دقت از دوغاب خارج شدند و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. تفجوشی بدنه‌ها در دستگاه زینتر پلاسمای جرقه‌ای SPS IUT 2000 انجام گرفت. بدنه‌های آماده شده در داخل قالب گرافیتی با قطر ۲cm قرار گرفته و سپس به صورت همزمان تحت برنامه حرارت دهی و فشار قرار داده شد (شکل ۱). بدنه‌ها به وسیله عبور جریان DC پالسی از داخل قالب، حرارت‌دهی شدند. کنترل فرایند SPS به وسیله دماسنج نوری از روی سطح قالب گرافیتی انجام شد.



شکل ۱- چرخه اعمال دما و فشار در فرایند زینتر پلاسمای جرقه‌ای. T_a ، ۱۴۵۰ درجه سلسیوس، T_b ، ۱۳۵۰ درجه سلسیوس، t_a ، ۱۰ دقیقه، t_b ، ۱۵ دقیقه، R_a ، R_b و R_c به ترتیب ۲۰، ۱۰۰ و ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، P_a و P_b به ترتیب ۸۰ و ۱۰۰ مگاپاسکال.

چرخه‌های مختلف برای این کار انتخاب شد که شرح آنها در جدول ۱ و جدول ۲ آمده است. پس از اتمام فرایند و خارج کردن بدنه‌ها از قالب، سطح آنها کاملاً با گرافیت پوشیده شده و ضخامت آنها تقریباً ۳mm بود. به منظور زدودن گرافیت از سطح بدنه‌ها و همچنین کم نمودن

افزایش دمای زینتر در زیر ۱۴۵۰°C افزایش می‌یابد اما با افزایش دما به بالاتر از ۱۴۵۰°C این مقدار به شدت افزایش می‌یابد. با توجه به تمام این تحقیقات می‌توان نتیجه گرفت که زینتر در دماهای بالاتر از ۱۴۵۰°C منجر به افزایش سریع اندازه متوسط دانه می‌شود. البته پارامترهای دیگری نیز در زینتر تاثیرگذار هستند. از جمله سرعت گرم کردن که یک متغیر مهم دیگر در رسیدن به دانسیته‌های بالاتر بعد از زینتر است. در روش‌های زینتر بدون فشار دیده شده است که سرعت گرمایش بیشتر منجر به دستیابی به دانسیته‌های کمتری شده است [۱۳].

در این تحقیق اثر هم‌زمان پارامترهای شکل‌دهی و زینتر بر ریزساختار و RIT بدنه آلومینایی در محدوده طول موج مادون قرمز نزدیک بررسی شده است. برای شکل‌دهی قطعه خام از روش رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک استفاده شده است و برای زینتر بدنه‌ها نیز از روش زینتر پلاسمای جرقه‌ای (SPS) بهره گرفته شد.

۲- شرح آزمایش

به منظور ساخت قطعه خام از دوغابی حاوی نانوپودر کورانوم با اندازه متوسط ذرات ۸۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۹۵ درصد (US Nano Research, US 3008) استفاده شد. فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک در اختلاف پتانسیل الکتریکی مورد نظر (۷۰، ۶۰ و ۵۰ ولت) و فاصله بین الکترودهای ۱ سانتی‌متر در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه انجام گرفت. تخلخل بدنه‌های خام با روش فشار جیوه (Pascal 440, Thermo Scientific, USA) اندازه‌گیری شد. شرح کامل ساخت بدنه‌های اولیه طبق مطالعات قبلی انجام گرفت [۱۶].



۳- نتایج و بحث

شکل ۲ ریزساختار پودر آلومینای (بدون اعمال فرایند شکل دهی) زینتر شده با SPS را طبق شرایط C01 (جدول ۱) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در این بدنه تخلخل‌های بسیار درشت در حدود ۲ میکرون و رشد غیر همگن دانه‌ها و ایجاد دانه‌هایی تا اندازه ۵ میکرون کاملاً مشخص است. بیشترین درصد عبور مادون قرمز در طول موج ۵ میکرون نیز به ۵۰ درصد نمی‌رسد. البته میزان عبور در طول موج ۲/۵ میکرون کمتر از ۱۰ درصد است.

ضخامت تا ۰/۸mm، بدنه‌ها از هر دو طرف به وسیله فرآیند سنگ‌زنی نازک شدند. پس از آن با استفاده از خمیر الماس (۱۰۰ نانومتر)، سطح بدنه‌ها کاملاً پولیش شد تا برای آزمون عبور مادون قرمز آماده شوند.

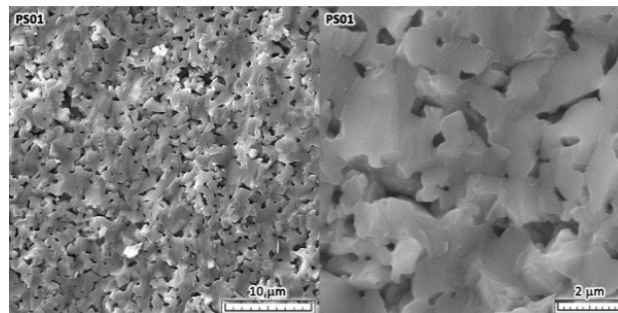
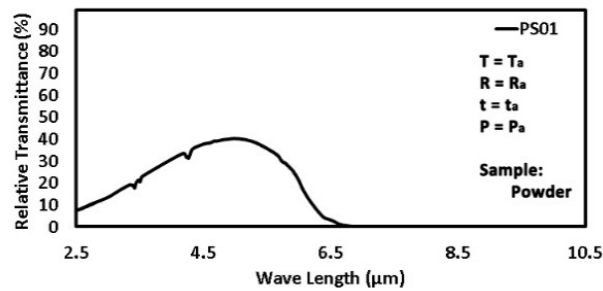
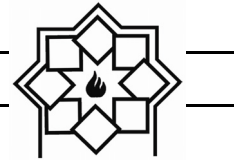
برای بررسی ریزساختار بدنه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, Tescan, Mira 3, Czech) استفاده شد. آزمون FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) به وسیله دستگاه SHIMADZU 8400S در بازه 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با تفکیک پذیری 4 cm^{-1} انجام شد.

جدول ۱- چرخه‌های مختلف زینتر پلاسمای جرقه‌ای

نام چرخه	دمای نهایی زینتر (°C)	فشار نهایی زینتر (MPa)	سرعت گرمایش (°C/min)	زمان نگهداری در بیشترین دما (min)
C01	۱۴۵۰	۸۰	۲۰	۱۰
C02	۱۴۵۰	۸۰	۱۰۰	۱۰
C03	۱۳۵۰	۸۰	۱۰۰	۱۰
C04	۱۳۵۰	۸۰	۵۰	۱۰
C05	۱۳۵۰	۸۰	۵۰	۱۵
C06	۱۳۵۰	۱۰۰	۵۰	۱۵

جدول ۲- شرایط زینتر بدنه‌ها تحت عملیات زینتر پلاسمای جرقه‌ای

کد نمونه	روش پر کردن قالب	چرخه عملیات حرارتی	شرایط تهیه بدنه خام
PS01		C01	
PS02	پودر (بدون شکل‌دهی)	C02	ندارد
PS03		C03	
ES01		C01	
ES02		C02	
ES04		C04	SL15, ۷۰۱, U
ES05	استفاده از بدنه خام تهیه شده به روش الکتروفوریتیک	C05	
ES06		C06	
ES07		C06	SL15, ۶۰۱, U
ES08		C06	SL15, ۵۰۱, U



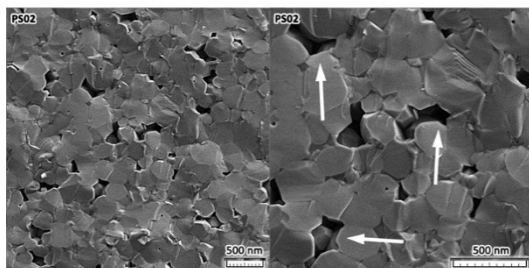
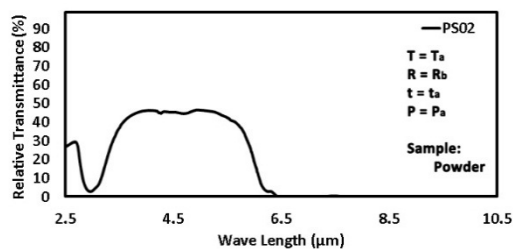
شکل ۲- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS01 زینتر شده تحت شرایط دمای T_a ، سرعت گرمایش R_a ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a .

رسیده که نشان از غیر یکنواخت بودن مرزدانه‌ها دارد. شکل ۳ بدنه ES01 را با همان شرایط زینتر (C01) نشان می‌دهد. در این بدنه از قطعه تهیه شده تحت فرایند رسوب نشانی الکتروفور تیک استفاده شد. بدنه در پتانسیل الکتریکی ۷۰ ولت و فاصله بین الکترود ۱ سانتی‌متر تهیه شد. همانطور که در ریزساختار نشان داده شده دیده می‌شود، دانه‌ها نظم بهتری پیدا کرده و همچنین تخلخل‌ها نسبت به بدنه پودری کاهش چشم‌گیری پیدا کرده‌اند. در این بدنه اندازه دانه‌ها بیشتر از ۵۰۰ نانومتر است در حالی که در بدنه پودری اندازه دانه‌ها در حدود ۱ میکرون و بیشتر است. کاهش اندازه دانه سبب شده است میزان عبور در ناحیه میانی نمودار افزایش یابد. همچنین یکنواختی بیشتر بدنه و تشکیل دانه‌های چند وجهی با مرزدانه‌های منظم و نقاط سه گانه سبب شده است طول موج قطع به بالاتر از ۶ میکرون منتقل شود. همچنین مقدار عبور در ناحیه بین ۶/۵ تا ۸/۵

نمودار عبور نور را می‌توان به سه بخش عمده تقسیم کرد عبور در ناحیه ابتدایی نمودار یا زیر سه میکرومتر، عبور در ناحیه میانی یا محدوده سه تا پنج میکرومتر و عبور در ناحیه انتهایی. در ناحیه انتهایی قسمت مهم طول موجی است که در آن عبور شروع به کاهش می‌کند. این طول موج معروف به Cut of Wavelength یا طول موج قطع است. عبور در ناحیه اول وابسته به تخلخل‌هاست، در ناحیه دوم میزان عبور وابسته به اندازه دانه‌هاست و طول موج قطع را مرزدانه‌ها و خواص ذاتی ماده تعیین می‌کند [۱، ۱۷، ۱۸]. بنابراین کاهش عبور در شکل ۲ در قسمت اول (به خصوص ۲/۵ تا ۴/۵ میکرون) به دلیل تخلخل‌های درشت و بسیار زیادی است که در اثر زینتر ناقص بدنه بوجود آمده‌اند. در تصویر رشد بیش از حد دانه‌ها و غیر نرمال بودن این رشد نیز دیده می‌شود که سبب شده عبور در ناحیه دوم کاهش قابل توجهی پیدا کند. طول موج قطع نیز به کمتر از ۵/۵ میکرون

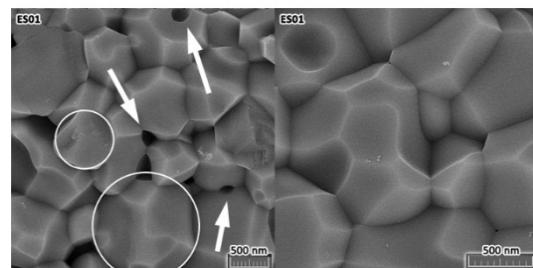
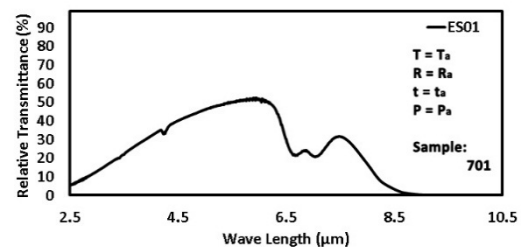


دوم افزایش یافته است و یک پیک جذب عمیق در ناحیه حدود سه میکرون دیده می‌شود. بر اساس معیار هریس [۱] این جذب ناشی از تخلخل‌هایی با اندازه حدود ۱۵۰ نانومتر است. عدد ۱۵۰ نانومتر بر اساس تقسیم طول موج جذب بر عدد ۲۰ بدست می‌آید که از نتایج تجربی حاصل شده است. این اندازه تخلخل‌ها به خوبی در تصویر ریزساختار دیده می‌شود. طول موج قطع نیز نسبت به بدنه PS01 کمی افزایش یافته است. سطح عبور نمودار در ناحیه میانی نیز چند درصدی افزایش یافته است. عبور در طول موج ۲/۵ میکرون حدود ۲۵ درصد است که در بدنه PS01 این مقدار کمتر از ۱۰ درصد بود.



شکل ۴- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS02 زینتر شده تحت شرایط دمای T_a ، سرعت گرمایش R_b ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a . در بدنه ES02 نیز مانند PS02 اندازه دانه‌ها کاهش یافته و تخلخل‌های کمتری دیده می‌شود. میزان نسبی عبور نور در طول موج ۲/۵ میکرون به حدود ۸۰ درصد رسیده است و عبور در ناحیه میانی ۶۰ درصد است. اما طول موج قطع

میکرون نیز افزایش یافته است. پس نظم ایجاد شده در اثر فرایند رسوب نشانی الکتروفوریتیک سبب تاثیر بهتر فرایند زینتر شده است. اما در هر صورت میزان عبور همچنان با مقادیر تئوری فاصله زیادی دارد.

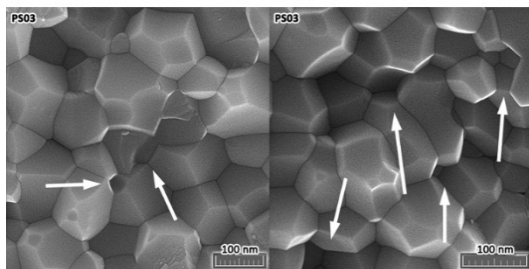
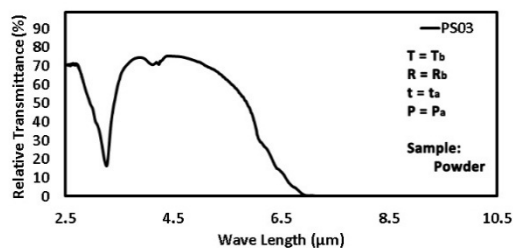


شکل ۳- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES01 زینتر شده تحت شرایط دمای T_a ، سرعت گرمایش R_a ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a .

از آنجایی که در بدنه PS01 و ES01 رشد دانه زیادی مشاهده شد این امر مربوط به سرعت کم فرایند زینتر بود. لذا زینتر با سرعت بیشتری در دو بدنه پودری و تهیه شده به وسیله رسوب نشانی الکتروفوریتیک انجام گردید (شرایط چرخه C01 در جدول ۱). شکل ۴ ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج عبوری از بدنه پودری و شکل ۵ بدنه رسوب‌دهی شده به روش الکتروفوریتیک را نشان می‌دهد. در بدنه پودری رشد دانه کمتر شده و اندازه دانه‌ها به کمتر از ۲۵۰ نانومتر رسیده است و البته میزان تخلخل‌ها کاهش زیادی نیافته است. لذا میزان عبور نسبت به میزان عبور با سرعت گرمایش پایین‌تر در دو ناحیه اول و



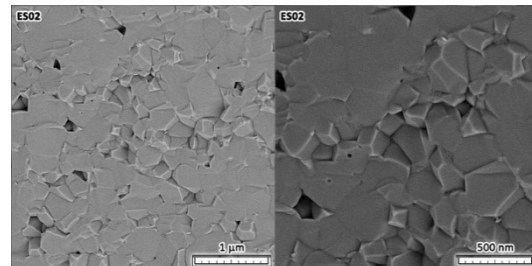
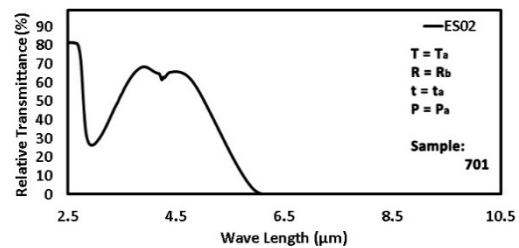
قوی در ناحیه حدود ۳ میکرون دیده می‌شود که ناشی از تخلخل‌های بزرگ است. برای این شرایط زینتر (C03) بدنه اولیه تهیه شده در فرایند الکتروفوریتیک زینتر نشد و شرایط زینتر به C04 تغییر داده شد. در این شرایط سرعت گرمایش کاهش یافت و به محدوده‌ای مابین R_a و R_b تغییر داده شد تا کاهش دمای زینتر با استفاده از کاهش سرعت گرمایش جبران شود و تخلخل‌های بدنه‌ها حذف گردد.



شکل ۶- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS03 زینتر شده تحت شرایط دمای T_a ، سرعت گرمایش R_b ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a .

شکل ۷ بدنه تهیه شده در شرایط زینتر C04 را نشان می‌دهد. بدنه خام تحت فرایند رسوب نشانی الکتروفوریتیک تهیه گردید. در این بدنه دانه‌ها کمی رشد کرده‌اند اما زینتر بدنه بهتر شده و تخلخل‌ها کوچک شده‌اند. مرزدانه‌ها منظم‌تر شده و لذا طول موج قطع افزایش یافته است. عبور در ناحیه میانی بهتر شده که نتیجه کنترل تخلخل‌هاست اما عبور در طول موج ۲/۵ میکرون کاهش یافته که ناشی از رشد دانه‌ها تا محدوده حدود ۳۰۰ نانومتر است. برای

نسبت به سه بدنه دیگر کاهش یافته. سرعت گرمایش بالا سبب شده مرزدانه‌های تمیزی تشکیل نشود هرچند رشد دانه کمتر شده است. در این بدنه نیز نظم تشکیل شده در اثر فرایند رسوب نشانی الکتروفوریتیک سبب شده است عبور و ریز ساختار نسبت به بدنه پودری افزایش یابد.



شکل ۵- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES02 زینتر شده تحت شرایط دمای T_a ، سرعت گرمایش R_b ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a .

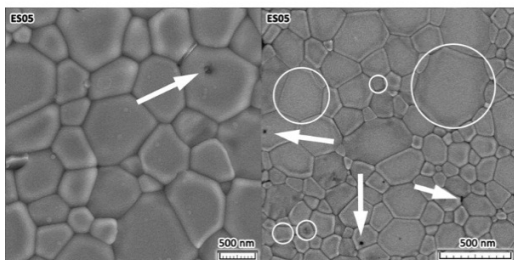
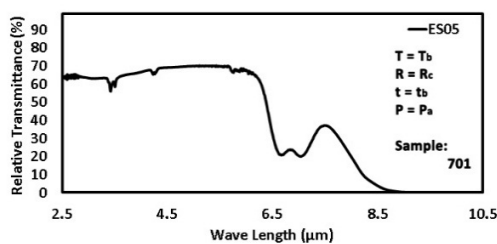
از آنجایی که در دو چرخه بالا رشد دانه بسیار زیادی دیده می‌شود می‌توان این رشد دانه را به دمای بالای زینتر نسبت داد. لذا بدنه‌ها در دمای زینتر پایین‌تری زینتر شدند (چرخه C03). در این چرخه سرعت گرمایش تغییر نکرده است. کاهش دمای زینتر سبب شده است که رشد دانه در محدوده ۲۰۰ نانومتر متوقف شود (شکل ۶). اما همچنان تخلخل‌های درشت وجود دارد. عبور بدنه PS03 نسبت به PS02 در طول موج ۲/۵ میکرون تغییری نکرده، در ناحیه میانی عبور به مقادیر تئوری نزدیک‌تر شده و طول موج قطع تغییر چندانی نکرده است. همچنین هنوز یک پیک جذب



عبور نور تئوری است. برای جبران این مشکل فشار زینتر در فرایند زینتر پلاسمای جرقه‌ای افزایش یافت.

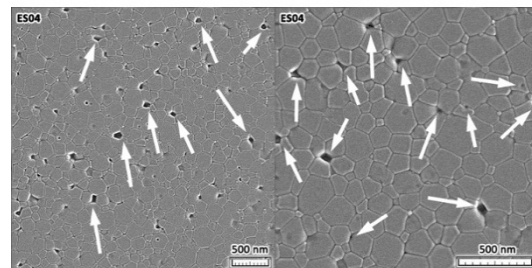
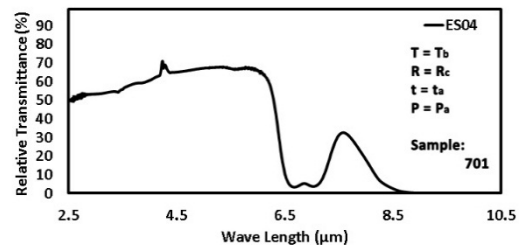
شکل ۱۰ نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج و ریزساختار بدنه زینتر شده در شرایط فشار بالاتر را نشان می‌دهد. با این کار اندازه دانه‌های غیرنرمال بسیار کمتر شدند و عبور در ناحیه میانی افزایش یافت. میزان جذب نور در ناحیه بعد از ۶/۵ میکرون کمتر شد و طول موج قطع چند نانومتر افزایش پیدا کرد. اما هنوز هم مقداری رشد دانه غیر نرمال دیده می‌شود.

در تمام بدنه‌ها شرایط رسوب نشانی الکتروفور تیک در میدان ۷۰ ولت و فاصله بین الکتروده ۱ سانتی‌متر انجام گرفت. نتایج تخلخل‌سنجی (شکل ۹) نشان داد که این بدنه‌ها دارای تخلخل‌های ۱۰۱ نانومتری هستند. این اندازه تخلخل در بدنه‌های اولیه می‌تواند سبب رشد دانه غیر نرمال و همچنین برخی تخلخل‌های باقیمانده در بدنه زینتر شده باشد. لذا چرخه زینتر C06 برای بدنه‌های تهیه شده در فرایند ۶۰ ولت و فاصله الکتروده ۱ سانتی‌متر تکرار شد.



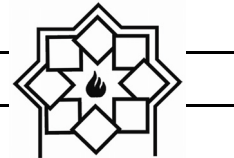
شکل ۸- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES05 زینتر شده تحت شرایط دمایی T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_a .

افزایش چگالی بعد از زینتر و کاهش میزان تخلخل‌ها زمان نگهداری در دمای زینتر بهینه شد.

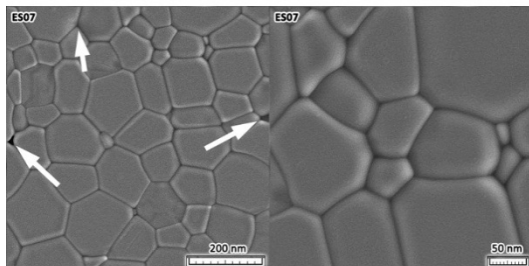
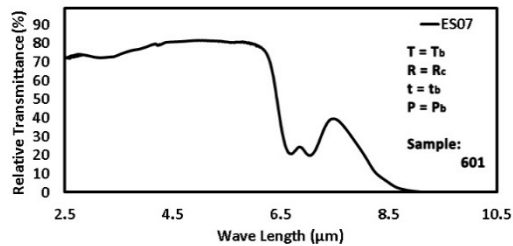


شکل ۷- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES04 زینتر شده تحت شرایط دمایی T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی P_a .

شکل ۸ نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج و ریزساختار بدنه زینتر شده تحت چرخه عملیات حرارتی C05 را نشان می‌دهد. با افزایش زمان نگهداری در دمای زینتر میزان عبور نور در ناحیه میانی تغییر چندانی نکرده اما میزان عبور نور در طول موج ۲/۵ میکرون افزایش یافته است. همچنین میزان جذب نور در محدوده میانی نمودار کاهش یافته. هر دو مورد در اثر کنترل اندازه و میزان تخلخل‌هاست که در اثر زینتر مطلوب بدنه ایجاد شده است. در تصویر ریزساختار شکل ۸ نیز تخلخل‌های کمتری دیده می‌شود. اما در اثر افزایش زمان زینتر مقداری رشد غیر نرمال دانه‌ها دیده می‌شود. به طوری که دانه‌های بسیار ریز در کنار دانه‌های بسیار درشت دیده می‌شوند. این رشد غیر نرمال سبب کاهش میزان عبور نور در ناحیه میانی نسبت به میزان

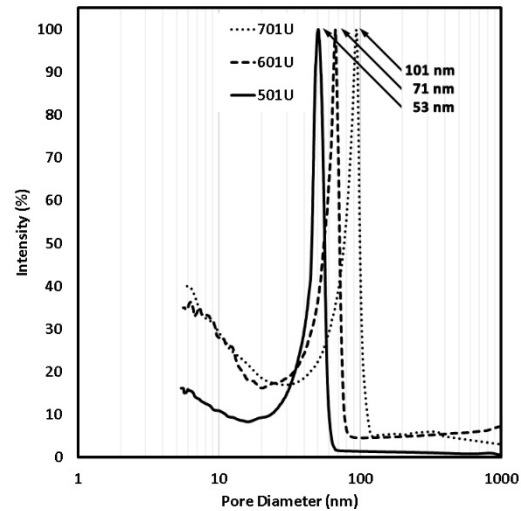


میزان تخلخل در بدنه زینتر شده نیز کاهش پیدا کرده است. رشد غیر نرمال دانه‌ها کاهش یافته است و میزان عبور در طول موج ۲/۵ میکرون افزایش یافته است. سطح عبور ناحیه میانی نیز به مقادیر بالاتری افزایش یافته است.

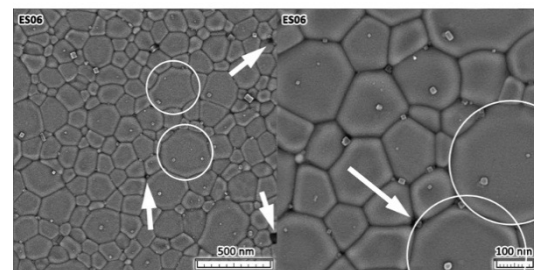
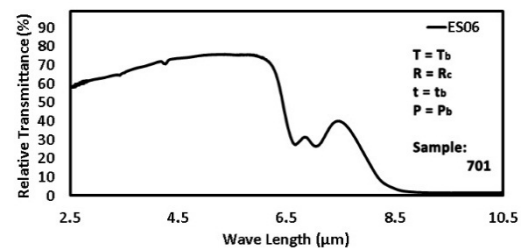


شکل ۱۱- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES07 زینتر شده تحت شرایط دمایی T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b .

با کاهش اندازه تخلخل بدنه اولیه به میزان ۵۳ نانومتر در بدنه ۵۰۱ (شکل ۹) و استفاده از همان چرخه زینتر، میزان عبور از ابتدای نمودار تا طول موج قطع از یک سطح برخوردار بوده و به میزان تئوری افزایش یافته است (شکل ۱۲). در ریز ساختار مشاهده شده نیز هیچ‌گونه تخلخلی دیده نمی‌شود و مرز دانه‌ها تمیز و رشد غیر نرمال دانه‌ها نیز دیده نمی‌شود. این ریزساختار سبب شده است که میزان عبور نور به میزان تئوری افزایش یابد. لذا با کاهش اندازه تخلخل بدنه اولیه و ایجاد یک ریزساختار منظم و با توزیع تخلخل مناسب در مرحله ساخت بدنه اولیه می‌توان در مرحله زینتر



شکل ۹- توزیع تخلخل در بدنه‌های ۷۰۱، ۶۰۱ و ۵۰۱ بعد از بهینه‌سازی زمان اولتراسونیک و پیرسازی در بار جامد ۱۵ گرم آلومینا در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول

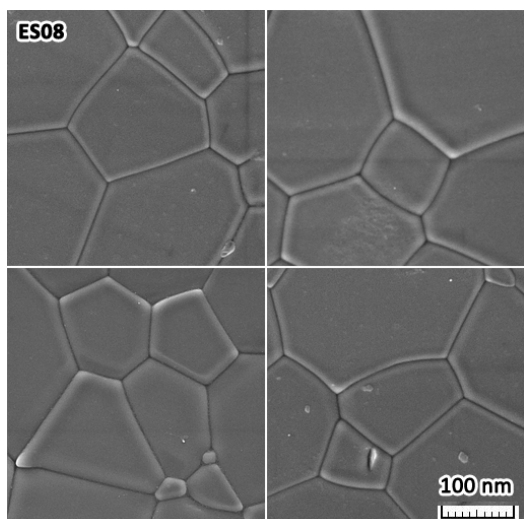


شکل ۱۰- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES06 زینتر شده تحت شرایط دمایی T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b .

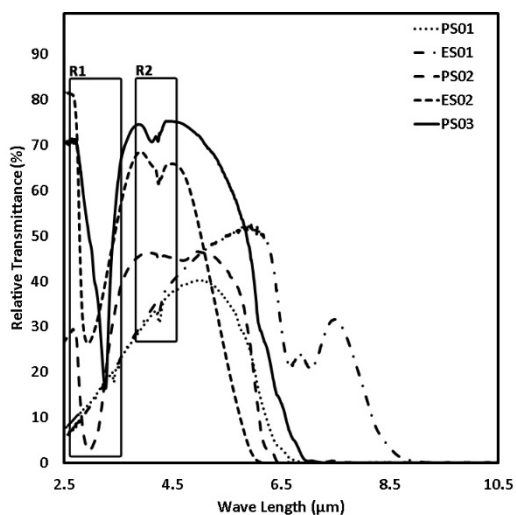
شکل ۱۱ ریزساختار و عبور بدنه ۶۰۱ را تحت چرخه زینتر C06 نشان می‌دهد. با کاهش اندازه تخلخل بدنه اولیه



محدوده مناسب برای طیف مادون قرمز نزدیک است در تصویر با دقت بیشتری نشان داده شده است. عبور از حدوده ۵۲ درصد تا ۷۷ درصد در طول موج ۳ میکرون با تغییر فرایند زینتر و تهیه بدنه خام اولیه تغییر کرده است.

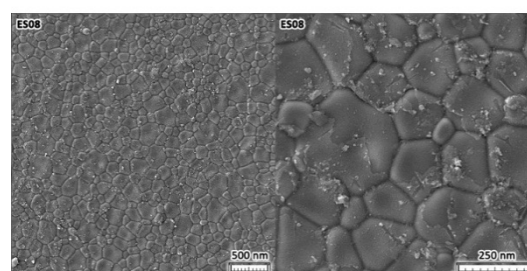
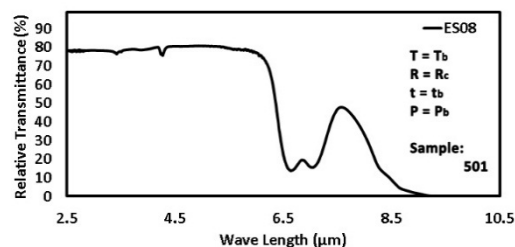


شکل ۱۳- ریزساختار بدنه ES08 زینتر شده تحت شرایط دمای T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b با بزرگنمایی بالاتر نسبت به شکل ۱۲



شکل ۱۴- تغییرات درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج نور مادون قرمز در بین بدنه‌های پودری و تولید شده از بدنه‌ها تهیه شده به روش الکتروفوریتیک.

نیز عبور بدنه را افزایش داده و از ایجاد پیک‌های جذبی جلوگیری کرد. لذا بهترین شرایط زینتر زمانی موثر خواهد بود که ریزساختار بدنه اولیه مناسب باشد.



شکل ۱۲- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES08 زینتر شده تحت شرایط دمای T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b .

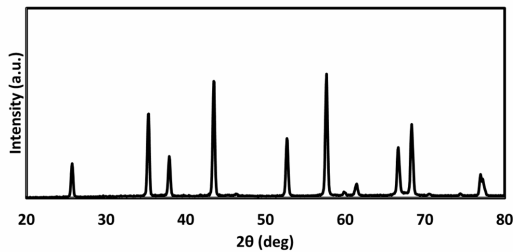
شکل ۱۳، تصاویر ریزساختار بدنه ES08 را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است مرزخانه‌ها کاملاً تمیز هستند و ناخالصی و تخلخل در نقاط سه‌گانه کاملاً حذف شده‌اند.

برای مقایسه بین تغییرات عبور نور در بدنه‌های مختلف نمودارهای عبور بدنه‌ها با یکدیگر مقایسه شدند. شکل ۱۴ تفاوت بین بدنه‌های پودری و بدنه‌هایی که با قطعه خام تولید شده از فرایند الکتروفوریتیک تولید شده‌اند را نشان می‌دهد.

در شکل ۱۵ نیز عبور بدنه‌های مختلف که بدنه خام آنها از طریق فرایند الکتروفوریتیک تولید شده است، با یکدیگر مقایسه شده‌اند. محدوده عبور نور ۳ تا ۵ میکرون که



که برابر با $3/987$ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد بدست آمد.



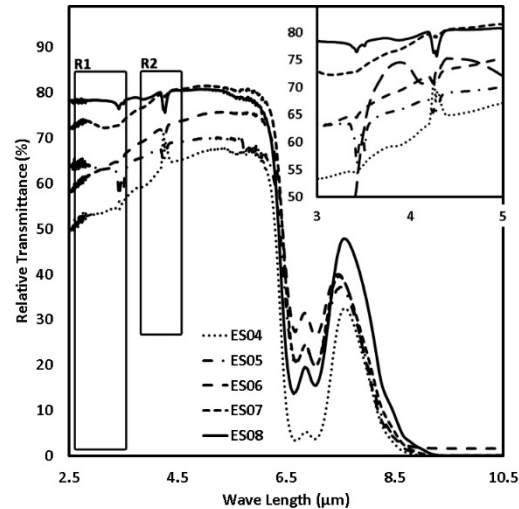
شکل ۱۶- آنالیز اشعه ایکس بدنه ES08. فاز ساختار ایجاد شده کاملاً کوراندوم بوده و ساختارهای دیگر آلومینایی مشاهده نمی‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک در پتانسیل الکتریکی 50 ولت و فاصله بین الکترودهای 1 سانتی‌متر اندازه تخلخل بدنه بدست آمده به 53 نانومتر رسید. با زینتر این بدنه در دمای 1350 درجه سلسیوس به مدت 15 دقیقه و با سرعت گرم کردن 50 درجه بر دقیقه، بدنه‌ای با میزان عبور نور بالاتر از 80 درصد در طول موج $2/5$ میکرون بدست آمد.

مراجع

- [1] Harris DC, "Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance" SPIE Press. 1999.
- [2] Schmid F, Khattak CP, Rogers HH, et al. "Current status of very large sapphire crystal growth for optical applications", pp 70-76, 1999.
- [3] Krell A, Blank P, Ma H, et al "Processing of High-Density Submicrometer Al_2O_3 for New Applications." J Am Ceram Soc, Vol 86, pp 546-553, 2003.
- [4] Bernard-Granger G, Guizard C,



شکل ۱۵- تغییرات درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج نور مادون قرمز در بین بدنه‌های مختلف تولید شده از طریق فرایند الکتروفوریتیک.

در این شکل‌ها دو نکته قابل توجه است یکی پیک جذب دوگانه در ناحیه حدود $4/5$ میکرون (مشخص شده با محدوده R2 در شکل) و یک پیک جذب در ناحیه حدود $3/5$ میکرون (مشخص شده با محدوده R1 در شکل)، که به ترتیب به مد ارتعاشی و مد تقارنی پیوند C-O مربوط می‌شود. این دو پیک به دلیل انجام آزمون در هوا دیده می‌شوند.

آنالیز اشعه ایکس همه نمونه‌ها نشان داد که فاز تشکیل شده کاملاً به صورت کوراندوم بوده و دیگر فازهای آلومینا در ساختار (البته با دقت این آنالیز دیده نمی‌شود (شکل ۱۶)). از تمام نمونه‌های زینتر شده که قبلاً به وسیله فرایند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک شکل داده شده بودند به روش چگالی سنجی ارشمیدس آزمون چگالی سنجی انجام شد. همه نمونه‌ها دارای دانسیته نسبی $99/9$ درصد به بالا بودند. این عدد با در نظر گرفتن دانسیته آلومینا با ساختار کوراندوم



- Vol 25, pp 723–726. 1999.
- [15] Li J, Ye Y. "Densification and Grain Growth of Al_2O_3 Nanoceramics During Pressureless Sintering". *J Am Ceram Soc*, Vol 89, pp 139–143, 2006.
- [16] Milani M, Zahraee SM, Mirkazemi SM. "Influence of Electrophoretic deposition parameters on pore size distribution of doped nano alumina paltes". *Ceramics-Silikáty*, Vol 60, pp 299-307, 2016.
- [17] Harris DC. "Durable 3-5 μm transmitting infrared window materials". *Infrared Phys Technol*, Vol 39, pp 185–201, 2016.
- [18] Tropf WJ, Harris DC. "Mechanical, Thermal And Optical Properties Of Yttria And Lanthana-Doped Yttria". pp 9–19, 1989.
- Monchalin N. "Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design". *Int J Appl Ceram Technol*, Vol 8:, pp 366–382, 2011.
- [5] Wei GC, Hecker A, Goodman DA. "Translucent polycrystalline alumina with improved resistance to sodium attack". *J Am Ceram Soc*, Vol 84, pp 2853–2862, 2001.
- [6] Scott C, Kaliszewski M, Greskovich C, Levinson L. "Conversion of Polycrystalline Al_2O_3 into Single-Crystal Sapphire by Abnormal Grain Growth". *J Am Ceram Soc*, Vol 85, pp 1275–1280. 2002.
- [7] Krell A, Schädlich S. "Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics". *Mater Sci Eng A*, Vol 307, pp 172–181. 2001.
- [8] Peelen JGJ, Metselaar R. "Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina". *J Appl Phys*, Vol 45, pp 216–220. 1974.
- [9] Apetz R, van Bruggen MPB. "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model". *J Am Ceram Soc*, Vol 86, pp 480–486. 2003.
- [10] Du H. "Mie-Scattering Calculation". *Appl Opt* 43:1951, 2004.
- [11] Krell A, Klimke J, Hutzler T. "Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications" *J Eur Ceram Soc*, Vol 29, pp 275–281, 2009.
- [12] Yang Q, Zeng Z, Xu J, et al. "Effect of La_2O_3 on Microstructure and Transmittance of Transparent Alumina Ceramics". *J Rare Earths*, Vol 24, pp 72–75, 2006.
- [13] Powers R, Mitoff S, King R, Bielawski J A "beta-alumina fabrication scheme with some special features". *Solid State Ion*, Vol 5, pp 287–290, 1981.
- [14] Zeng W, Gao L, Gui L, Guo J "Sintering kinetics of α - Al_2O_3 powder". *Ceram Int*,