

تولید سرامیک نیمه شفاف از نانو پودر  $Al_2O_3$ 

## به روش تف جوشی بدون فشار

حسن عباس زاده، اصغر رحمانی، زهرا اصغری

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه مالک اشتر

asqaryzahra.88@gmail.com

**چکیده:** در این تحقیق، تأثیر نوع و میزان افزودنی بر روی رفتار تف جوشی و خواص سرامیک نیمه شفاف پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نانو پودر  $\alpha-Al_2O_3$  با مقادیر مختلفی از افزودنی های  $MgO$  و  $La_2O_3$  تحت فشار  $300\text{ MPa}$  فشرده شده و در دو دمای  $1700^\circ\text{C}$  و  $1875^\circ\text{C}$  تف جوشی گردید. ریزساختار نمونه های تف جوشی شده توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روشی مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار افزودنی  $MgO$  احتمال تشکیل فازهای ثانویه اسپینل درون دانه ها افزایش یافته که این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل می کند و سبب کاهش شفافیت نمونه می شود. با افزودن  $La_2O_3$ ، آلومینا با دانه هایی عاری از تخلخل و ساختار ریز و فشرده حاصل می شود. همچنین مشخص شد که نمونه حاوی  $0.12\%$  درصد وزنی  $MgO$  و  $0.2\%$  درصد وزنی  $La_2O_3$  که به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $1875^\circ\text{C}$  تف جوشی شده، حداکثر عبور  $60\%$ ، سختی  $1840$  ویکرز و چگالی  $99.95\%$  چگالی تئوری را از خود نشان می دهد.

**کلید واژه:** متالورژی پودر، سرامیک نیمه شفاف، آلومینا،  $La_2O_3$ ،  $MgO$ .

## ۱- مقدمه

در سال های اخیر سرامیک های شفاف مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته اند. کاربردهای اصلی این دسته از سرامیک ها شامل لیزر، ابزار برش، درجه های شفاف و وسایل دید در شب می باشد. مواد شفاف فروسرخ (IR) کنونی اغلب حد میانه ای از خواص نوری و مکانیکی دارند. اخیراً ساخت سرامیک های شفاف یا نیمه شفاف از روش های تف جوشی پیشرفته میسر شده است [۱-۳]. آلومینا یکی از موادی است که به دلیل کاربردهای مهندسی آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. محققین توانسته اند آلومینای پلی کریستال شفاف با چگالی بالا و عاری از عیوب تولید کنند [۴-۶]. حصول آلومینای بس بلور شفاف با استفاده از عناصر افزودنی امکان پذیر است. نتایج گزارش شده نشان می دهد مقادیر کمی از  $MgO$ ، به عنوان ممانعت کننده از رشد دانه عمل کرده و باعث ریزدانه گی و چگال شدن آلومینای بس بلور خواهد شد. در واقع جدایش  $MgO$  حل شده در مرزدانه ها، رشد دانه های آلومینا را در حین تف جوشی کنترل می کند [۷ و ۸]. بر اساس نتایج تحقیقات اخیر افزودن  $0.5-0.6\%$  درصد وزنی  $MgO$  به پودر آلومینا سبب عبور خطی نسبتاً بالا در نمونه خواهد شد. با این حال مقادیر زیاد  $MgO$  سبب تشکیل فاز ثانویه اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) شده که سبب افزایش پراکندگی نور در ماده به دلیل ضریب شکست متفاوت آلومینا و اسپینل می گردد [۹ و ۱۰]. در این تحقیق، تأثیر نوع و میزان افزودنی بر رفتار تف جوشی و خواص سرامیک شفاف پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

نانو پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) با اندازه ذرات کم تر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان ماده اولیه استفاده شد. توزیع اندازه ذرات پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  توسط روش PSA اندازه گیری گردید. به منظور بررسی تأثیر نوع و میزان افزودنی، افزودنی های  $\text{MgO}$  و  $\text{La}_2\text{O}_3$  با مقادیر مختلف به پودر اولیه اضافه شد. جدول ۱ ترکیبات مورد استفاده را نشان می دهد. جهت مخلوط سازی از آسیاب و گلوله های آلومینایی و محیط اتانول استفاده گردید. دوغاب به مدت ۲۴ ساعت در بالمیل آسیاب شد. دوغاب حاصل از فرایند مخلوط سازی در دمای  $150^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت در کوره با اتمسفر هوا خشک شده و از الک با مش ۴۰ عبور داده شد.

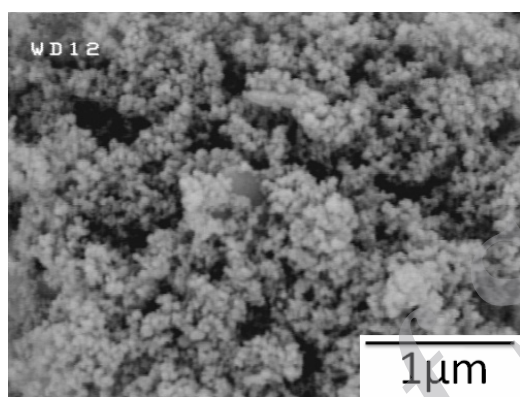
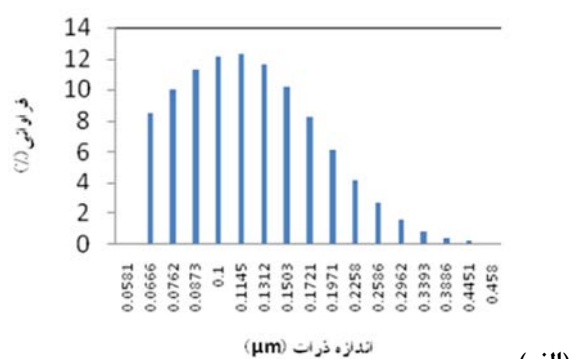
عملیات فشرده سازی با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) تحت فشار ۳۰۰ MPa انجام گرفت. جدول ۱ پارامترهای مورد استفاده در فرایند تف جوشی را نشان می دهد. نمونه ها ابتدا سنگ زنی و سپس با استفاده از پودر الماس ۳، ۱ و ۰/۵ میکرون پولیش شدند. برای چگالی سنجی نمونه های مختلف از روش ارشمیدوس استفاده گردید. جهت بدست آوردن درصد عبوردهی نمونه ها از دستگاه FTIR استفاده شد. سختی نمونه ها با استفاده از فرورونده نوپ الماس با دستگاه ریزسختی سنج اندازه گیری شد. نمونه های پولیش شده در دمای  $1450^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت ترمال اچ شدند. ریزساختار نمونه های تف جوشی شده توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA, TESCAN, Republic Czech) مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیبات مورد استفاده و پارامترهای تف جوشی آلومینای نیمه شفاف.

کد نمونه	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (wt%)	$\text{La}_2\text{O}_3$ (wt%)	$\text{MgO}$ (wt%)	دمای تف جوشی ( $^\circ\text{C}$ )	زمان تف جوشی (h)	نرخ گرمایش ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )
M056	۹۹/۹۵	-	۰/۰۵	۱۷۰۰	۶	۳
M106	۹۹/۹۰	-	۰/۱	۱۷۰۰	۶	۳
M1512	۹۹/۸۵	-	۰/۱۵	۱۸۷۵	۱۲	۱۰
ML1220	۹۹/۶۸	۰/۲	۰/۱۲	۱۸۷۵	۱۲	۱۰

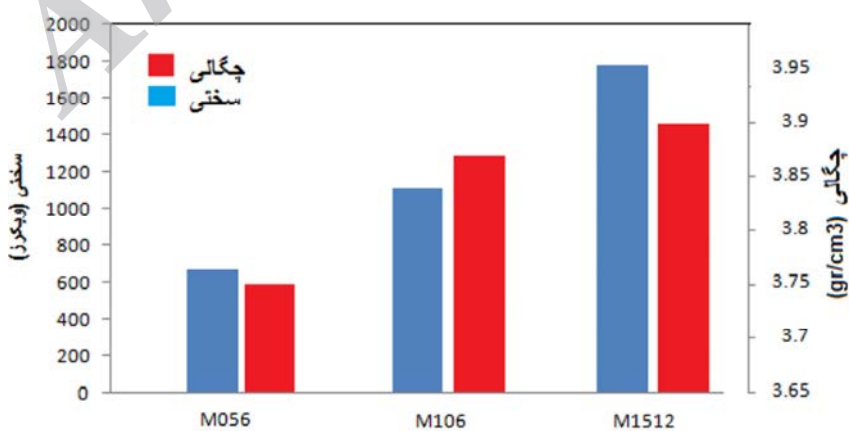
## ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM و توزیع اندازه ذرات نانو پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  را نشان می دهد. جهت تولید سرامیک شفاف از مواد اولیه با اندازه ذرات ریز و خالص استفاده می شود. شکل ۲ سختی و چگالی نمونه های حاوی مقادیر مختلف افزودنی  $\text{MgO}$  را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ دیده می شود با افزایش مقدار افزودنی  $\text{MgO}$  و همچنین افزایش دما و زمان تف جوشی، سختی نمونه ها افزایش می یابد. افزایش سختی نمونه ها به دلیل افزایش چگالی نمونه ها می باشد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه های تف جوشی شده M056 و M106 را نشان می دهد. توزیع اندازه دانه های یکسان تر، برای نمونه ی M106 نسبت به نمونه M056 دیده می شود.

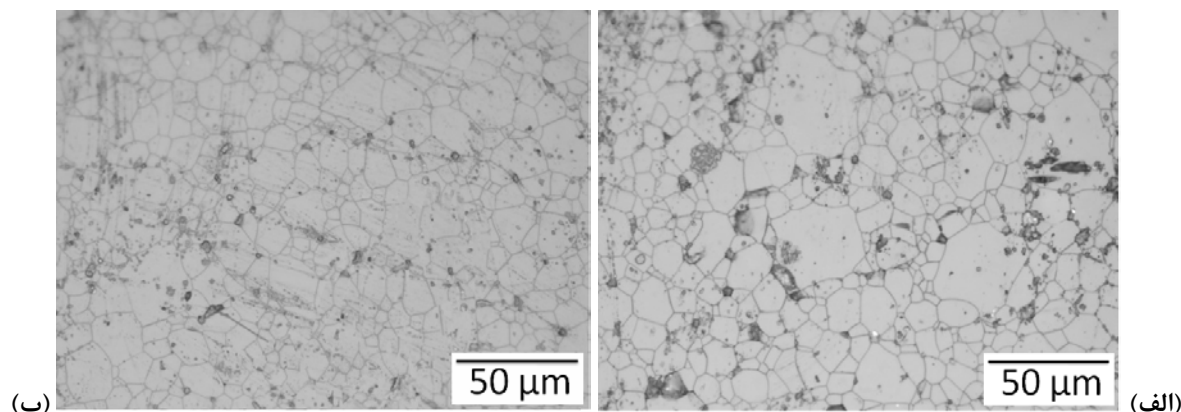


شکل ۱- الف) توزیع اندازه ذرات پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، ب) تصویر SEM پودر  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

افزایش مقدار MgO در محدوده انحلال برای رسیدن به چگالی تئوری و جلوگیری از رشد غیر پیوسته دانه‌ها و همچنین جلوگیری از تشکیل فاز ثانویه الزامی است. در حضور MgO از حرکت مرز دانه‌ها به وسیله ذرات اسپینل جلوگیری می‌شود. با افزایش میزان MgO (M106)، فاصله تخلخل - تخلخل کمتر و در نتیجه فاصله مرز دانه - تخلخل کاهش خواهد یافت. در هر مرحله از چگالش شیب غلظت جای خالی در نمونه M106 بیشتر از نمونه M056 است. بنابراین در مرحله نهایی تف جوشی، شیب غلظت جای خالی احتمالاً بر نرخ تف جوشی حاکم بوده و در نتیجه نمونه M106 به چگالی بالاتری دست خواهد یافت. مقدار شفافیت در نمونه M106 برای طول موج نزدیک به ۳ میکرومتر ۳۵٪ و در نمونه A056 کمتر از ۲۰٪ بدست آمده است.



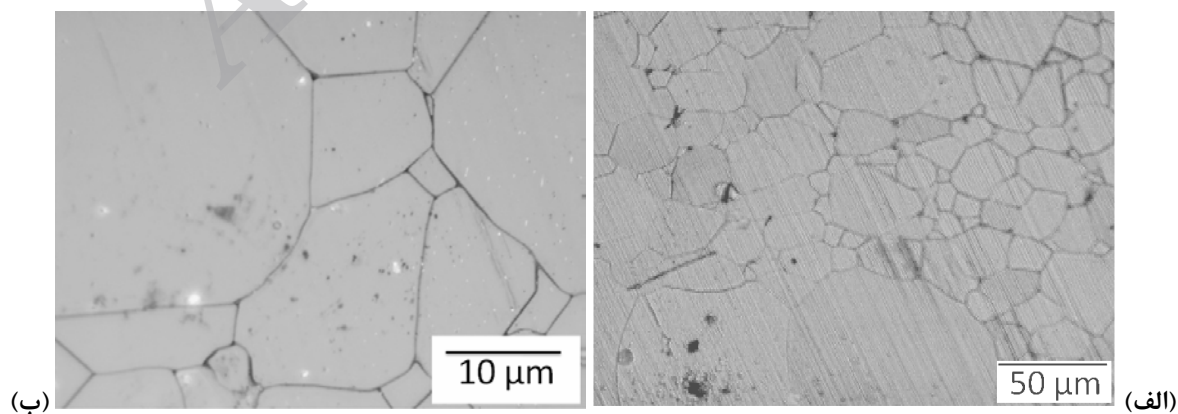
شکل ۲- سختی و چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده M056، M106 و M1512.



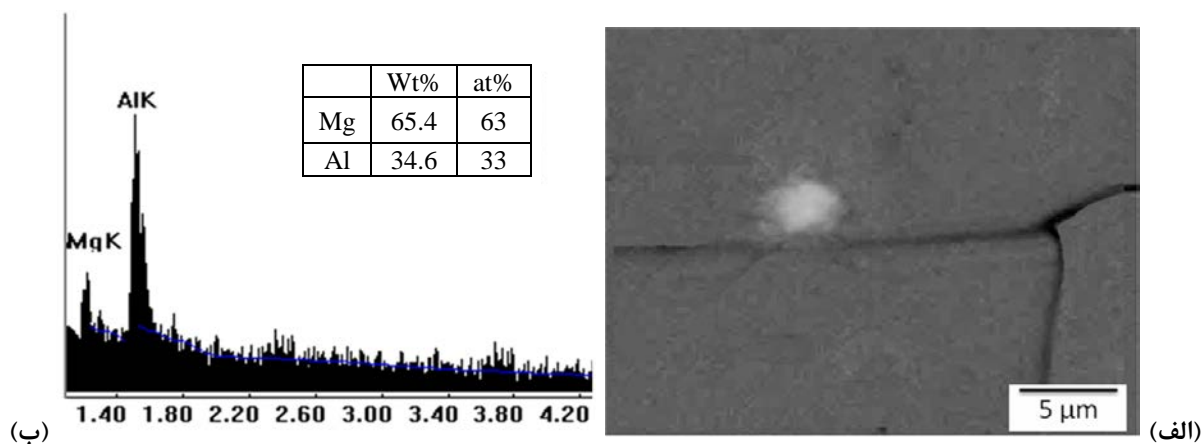
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه الف (M056) ب (M106).

در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512 در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. افزایش دما و زمان تفجوشی سبب افزایش چگالی (شکل ۲) و افزایش اندازه دانه‌ها شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، تخلخل‌های باز به طور کامل از بین رفته و تعدادی تخلخل در درون دانه‌ها به تله افتاده‌اند. توزیع کامل افزودنی MgO در افزایش نرخ تفجوشی بسیار حائز اهمیت است. کمترین ناهمگنی سبب رشد غیر پیوسته دانه‌ها و در ادامه منجر به افزایش تخلخل با نرخ انقباض بسیار آهسته خواهد شد. در دمای  $1875^{\circ}\text{C}$  بخار MgO از سطح نمونه سبب رشد غیر پیوسته دانه‌ها و کاهش عبور خواهد شد [۱۱].

شکل ۴ ب تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512 را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. وجود تخلخل‌های بسته و همچنین ذرات فاز ثانویه به خوبی دیده می‌شود. اندازه تخلخل‌ها تقریباً کمتر از ۲ میکرومتر می‌باشند. بنابراین نمونه در طول موج‌های کمتر از ۲ میکرومتر نباید عبور مناسبی نشان دهد. در صورتی که اندازه تخلخل با اندازه طول موج عبوری برابر باشد، پراکندگی شدیدی رخ می‌دهد. بنابراین تخلخل‌های به دام افتاده در درون دانه‌ها سبب افزایش پراکندگی و کاهش عبور نور می‌شوند [۱۲] و [۱۳]. آنالیز EDS حضور Mg را در نقاط روشن نشان می‌دهد (شکل ۵). بر طبق دیاگرام فازی MgO و آلومینا ممکن است در نمونه‌های تفجوشی شده فاز اسپینل ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) تشکیل شده باشد. این ماده معمولاً به رنگ‌های سایه‌ای از آبی، سبز، زرد و قرمز مشاهده می‌شود [۱۴]. این امر می‌تواند توضیحی بر کاهش شفافیت نمونه باشد. فازهای ثانویه به صورت مجزا در درون دانه‌ها شکل می‌گیرند. این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل کرده و سبب کاهش شفافیت نمونه می‌گردد.

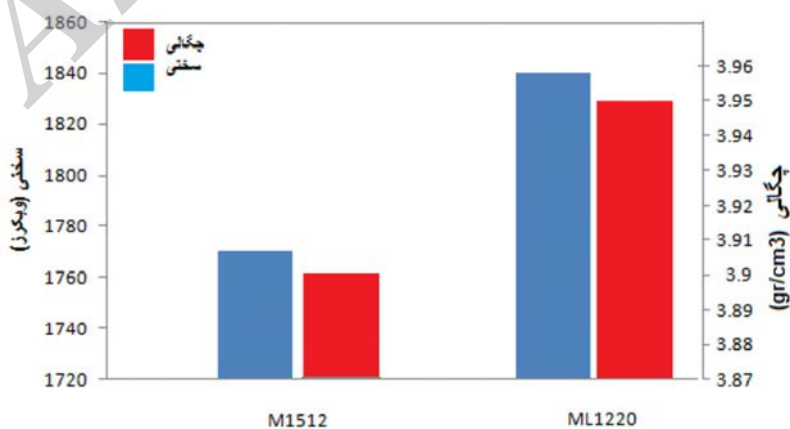


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه M1512



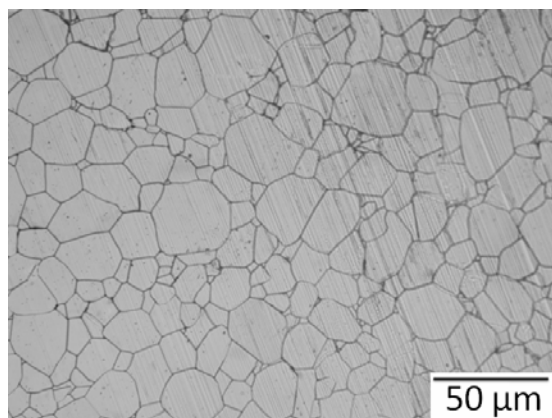
شکل ۵- الف) تصویر SEM نمونه A1512، ب) آنالیز EDS از نقطه مشخص شده در تصویر.

در شکل ۶ سختی و چگالی نمونه‌های ML1220 و M1512 مقایسه شده است. نمونه ML1220 بیشترین سختی و چگالی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷ الف، با افزودن  $La_2O_3$  اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر،  $La_2O_3$  مرز دانه‌های آلومینا را شدیداً پایدار می‌سازد. این امر به دلیل تفاوت زیاد در شعاع یونی  $Al^{3+}$  ( $r=0.053$  nm) و  $La^{3+}$  ( $r=0.103$ ) بوده که با حضور کامل  $La_2O_3$  در مرز دانه‌های آلومینیم توجیه می‌شود [۱۵]. حرکت مرز دانه‌های آلومینا توسط  $La_2O_3$  کند شده و در نتیجه تخلخل‌ها در دانه‌های آلومینا باقی نمی‌مانند و هنگامی که سرعت حرکت مرز دانه‌ها برابر با سرعت حرکت تخلخل باشد، تخلخل‌ها در مرز دانه‌ها باقی خواهند ماند. در این حالت تخلخل‌ها سریعاً به یکدیگر ملحق شده و حذف می‌شوند. در نتیجه آلومینا با ساختاری ریز دانه و کاملاً فشرده حاصل می‌شود. قبلاً اشاره شد، که در دماهای تف جوشی بالاتر از  $1700^\circ C$  درجه سانتیگراد، به علت فشار بخار بالا، تبخیر MgO از سطح افزایش یافته که این امر سبب رشد بیش از حد دانه‌ها و کاهش عبور نور می‌شود. لانتانیم پایدارساز اسپینل است بنابراین رشد دانه‌ها را در دماهای بالاتر از  $1700^\circ C$  درجه سانتیگراد کنترل می‌کند. علاوه بر این، لانتانیم ضریب شکست اسپینل و آلومینا را بهم نزدیک و در نتیجه پراکندگی نور را کاهش می‌دهد [۱۵]. شکل ۸ الف مقدار عبور نمونه‌های M106، M1512 و ML1220 را نشان می‌دهد. درصد عبور نمونه‌ها از ۳۵ تا ۶۰ درصد متغیر بوده و نمونه ML1220 بیشترین عبور را نشان می‌دهد. شکل ۸ ب تصویر نمونه ML1220 را نشان می‌دهد.



شکل ۶- سختی و چگالی نمونه‌های تف جوشی شده M1512 و ML1220.

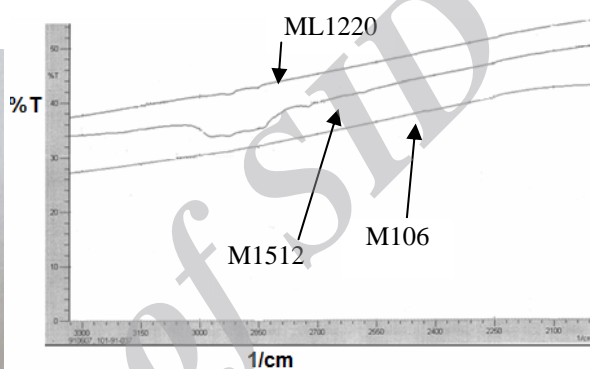




شکل ۷- تصویر میکروسکوپ نوری نمونه ML1220.



(ب)



(الف)

شکل ۸- الف) نمودار درصد عبوردهی موج فرسرخ نمونه‌های M106، M1512 و ML1220،

ب) تصویر نمونه ML1220 با ضخامت ۱ میلی‌متر.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- با افزایش مقدار افزودنی MgO، سختی نمونه‌ها به علت افزایش چگالی و کاهش اندازه دانه‌ها، افزایش می‌یابد.
- افزایش دما در نمونه‌های حاوی افزودنی MgO از ۱۷۰۰ به ۱۸۷۵ درجه سانتیگراد سبب رشد غیر پیوسته دانه‌ها می‌شود.
- افزایش مقدار افزودنی MgO از ۰/۱ به ۰/۱۵، منجر به تشکیل فازهای ثانویه اسپینل در درون دانه‌ها شده و این نقص به عنوان نقطه پراکندگی نور عمل می‌کند.
- افزودن ۰/۲ وزنی  $La_2O_3$  به ترکیب پودر سبب ریزدانه‌تر شدن ساختار، چگالی بالاتر و در نتیجه عبور و سختی بیشتر می‌شود.
- نمونه حاوی ۰/۱۲ درصد وزنی MgO و ۰/۲ درصد وزنی  $La_2O_3$  که به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتیگراد تفجوشی شده است حداکثر عبور ۶۰٪، سختی ۱۸۴۰ ویکرز و چگالی ۹۹/۹۵٪ چگالی تئوری را از خود نشان می‌دهد.

#### ۵- مراجع

1. Guillaume .B., Christian G., Nathalie M., "Sintering of an Ultrapure  $\alpha$ -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design" Int. J. Appl.

- Ceram. Technol., 8 [2], (2011), 366–382.
2. Guillaume B., Christian G. Ahmed A., “Sintering of an Ultrapure  $\alpha$ -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design” , Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8 [2] (2011) 366–382.
  3. Kaneno, M. & Oda, I., “Effect of the properties of translucent alumina tube on lamp efficiency of high pressure sodium lamp”, Mat. Sci. Monogr., 6 (1979) 1114-1122.
  4. Yechezkel Ashuach, “The Influence of Sintering Additives on the Microstructure and Properties of ALON” Submitted to the Senate of the Technion – Israel Institute of Technology TEVET (2003).
  5. Rolf A. and Michel P. B., “Transparent Alumina: A Light-Scattering Model” , J. Am. Ceram. Soc., 86 [3] (2003) 480–86.
  6. Schroeder, J. & Rosolowski, J. H., “Light scattering in polycrystalline materials”, Proc. SPIE, 297 (1981) 156-168
  7. Peelan, J. G. J., “Influence of MgO on the evolution of the microstructure of  $Al_2O_3$ ” , Mater. Sci. Res., 10 (1975) 443-453.
  8. Coble, R. L., “Transparent alumina and method of preparation”, US Patent No. 3026210 (1962).
  9. Hartnett, T. M., Bernstein, S. D., Maguire, E. A. & Tustison, R. W., “Optical properties of ALON (aluminum oxynitride)”, Proc. SPIE, 3060 (1997) 284-295.
  10. Peerlen, J. G. J. & Metselaar, R., “Light scattering by pores in polycrystalline materials: transmission properties of alumina”, J. Appl. Phys. 45 (1974) 216-220
  11. Yang Qihong, “Effect of  $La_2O_3$  on Microstructure and Transmittance of Transparent Alumina Ceramics”, JOURNAL OF RARE EARTHS 24 (2006) 72 – 75.
  12. Apetz, R. & van Bruggen, M. P. B., Transparent alumina: a light scattering model, J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 480-486.
  13. Van, H. C., Light Scattering by Small Particles. John Wiley & Sons, New York (1957).
  14. S. Ma, “Sintering of translucent alumina” , Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 4711–4715.
  15. Kobayashi, K. & Kaneno, M., “Utilizing mixtures of yttria, magnesia, and lanthanum oxide in manufacture of transparent alumina”, US Patent No. 3792142 (1974).