

## مطالعه چگالش نانوذرات آلومینا در اثر بارگذاری تک محوری و تف جوشی

زهرة رضوی حسایی، مهدی مظاهری و سید خطیب الاسلام صدرنژاد

mmazaheri@gmail.com

پژوهشگاه مواد و انرژی

### چکیده:

در این مقاله، نتایج حاصل از تحقیق در باره چگالش نانوذرات آلومینا با اندازه متوسط ۳۵ نانومتر در بارگذاری تک محوری ارائه می شود. این ذرات معمولاً به علت اندرکنش ناشی از نیروهای واندرالس به صورت اگلومره در می آیند، لذا به منظور تعیین اثر اگلومراسیون بر رفتار چگالش، نانوذرات آلومینا به مدت ۳ و ۲۰ دقیقه آسیاب شدند. منحنی چگالش پودر آسیاب شده نشان داد که شکسته شدن بخشی از کلوخه ها در هنگام آسیابکاری، حداکثر ۱۰ درصد افزایش در چگالی قطعات خام را سبب می شود. نتایج چگالی سنجی نمونه های تف جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد حاکی از این بود که حتی با آسیاب کردن نانوذرات، چگالی نمونه ها پس از تف جوشی کمتر از ۸۰ درصد تئوری است. به منظور بررسی اثر فشار پرس در مرحله فشرده سازی بر شکسته شدن کلوخه ها، چندین نمونه با فشارهای معادل ۱ و ۱/۲۵ گیگا پاسکال پرس شدند. نتایج نشان داد که با افزایش فشار پرس، چگالی قطعات خام می تواند به بیش از ۵۰ درصد تئوری برسد.

### کلیدواژه:

نانوذرات- آلومینا- آسیاب مکانیکی- چگالش- اگلومراسیون

### ۱- مقدمه

آلومینا به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد از قبیل مقاومت به سایش، پایداری در برابر خوردگی، دیرگداز بودن و خواص دی الکتریکی مطلوب کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف تولیدی و خدماتی دارد [۱-۴]. از آنجا که به لحاظ تردی ذاتی، استفاده از این ماده در شرایط عادی با محدودیت مواجه است، لذا کاهش اندازه دانه و تولید ساختار بسیار ریز کاری مفید به نظر می رسد [۵]. ساخت قطعات ریز دانه با استفاده از نانو ذرات در سال های اخیر اهمیت فراوانی کسب کرده است [۶ و ۷]. با کاهش اندازه ذره، به سبب اندرکنش ناشی از نیروهای واندرالس، احتمال اگلومره شدن ذرات افزایش می یابد. این امر منجر به کاهش قابلیت چگالش نانوذرات و غیر یکنواختی ساختار می گردد [۸]. در تحقیقات قبلی، کرل Krell و همکارانش [۹] برای حذف اگلومره های نانوذرات و افزایش چگالی از روش های شکل دهی تر<sup>۱</sup> استفاده کردند. لی Li و همکارش [۵] نیز برای افزایش چگالی نمونه خام، فشار پرس را به بیش از یک گیگا پاسکال افزایش دادند. برای شکستن اگلومره ها و گردنه های ایجاد شده بین نانو ذرات در حین فرآیند تولید، فرکل Ferkel و همکارانش [۸] از روش آسیابکاری مکانیکی استفاده نمودند. در این روش اعمال نیروهای برشی سبب شکسته شدن اتصالات بین ذرات می شود. ساتو Sato و همکارانش [۱۰] نیز نشان دادند که با استفاده از پودرهای زیر میکرونی با توزیع اندازه ذرات گسترده تر چگالی خام افزایش می یابد ولی تف جوشی به صورت غیر یکنواخت رخ می دهد. در تحقیق حاضر، نانوپودر آلومینا با ساختار کریستالی آلفا بکار گرفته شده است. به منظور شکستن اگلومره ها و افزایش چگالی نمونه نهایی از روش آسیابکاری مکانیکی استفاده شده است. سپس تاثیر فرآیند آسیابکاری مکانیکی و تغییر فشار پرس بر چگالش نانوذرات آلومینا بررسی گردیده و نتایج بدست آمده برای کاربرد در زمینه ساخت قطعات نانو ساختار ارائه شده است.

<sup>1</sup> Wet Shaping Methods

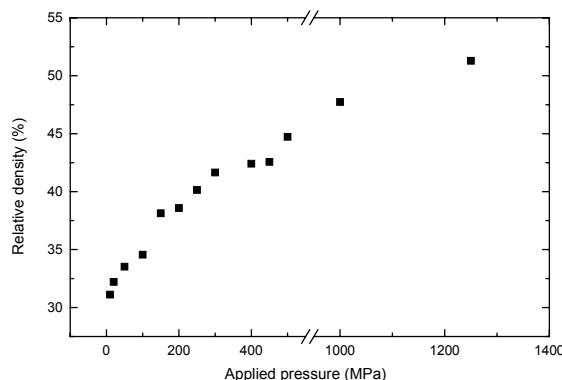
## ۲- روش تحقیق

از نانوپودر آلومینا ساخت شرکت Alfa Aesar (USA) با ساختار کریستالی آلفا و اندازه متوسط ۳۵ نانومتر استفاده شد. با استفاده از پرس تک محوری در قالب فولادی به قطر ۱۰ میلیمتر، نانوذرات با فشارهای مختلف فشرده شدند (ضخامت نمونه ها بر حسب فشار در محدوده ۳-۵ میلیمتر قرار دارد) و چگالی قطعات خام با روش چگالی سنجی حجمی اندازه گیری شد. در فشارهای کمتر از ۵۰ مگاپاسکال به دلیل کافی نبودن استحکام نمونه خام، امکان خروج قطعه از داخل قالب وجود نداشت، لذا ابعاد نمونه در داخل قالب اندازه گیری شد. به منظور بررسی اثر حذف آگلومره ها بر چگالش نانوذرات، بخشی از پودر به مدت ۳ و ۲۰ دقیقه در یک آسیاب ارتعاشی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۸ آسیاب شد.

برای بهبود کیفیت سطحی و افزایش استحکام نمونه خام ۲ درصد وزنی چسب PVA به صورت محلول ۵ درصد وزنی به پودر اضافه شد [۱]. چگالی خام قطعات تولید شده از پودر آسیاب شده نیز بر حسب فشار اندازه گیری شد. برای بررسی رفتار تف جوشی، نمونه های پرس شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت تف جوشی شد. همچنین به منظور مقایسه اثر فشار پرس بر شکسته شدن آگلومره ها با آسیاب کردن پودر قبل از فشرده سازی، نمونه هایی با فشار ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ مگاپاسکال پرس شد و در دو دمای ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تف جوشی شد. شکل، اندازه و میزان آگلومراسیون پودر خریداری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. به این منظور ابتدا نانوذرات در داخل اتانول با خلوص بالا، با اعمال امواج اولتراسونیک توزیع شده و سپس بر روی شبکه مسی مخصوص نشانده شد تا به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شود.

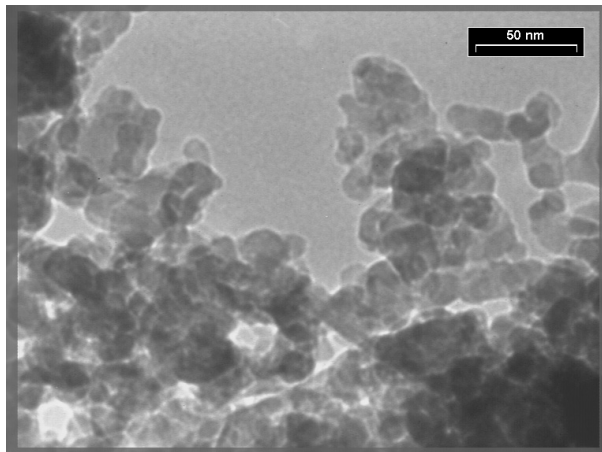
## ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تغییر چگالی خام قطعات تهیه شده از نانوپودر آلومینا را بر حسب فشار اعمالی نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش فشار پرس چگالی افزایش می یابد. در فشارهای بیش از ۱۰۰۰ مگاپاسکال چگالی حدود ۵۲ درصد حاصل می شود. این نتایج با نتایج تحقیق لی Li و همکارانش مطابقت دارد [۵]. آنها نیز گزارش کرده اند که در مورد نانوپودر آلومینا با اندازه متوسط ۴۸ نانومتر در فشار ۱۴۲۰ مگاپاسکال، چگالی به حدود ۵۶ درصد مقدار تئوری می رسد. علت این امر را می توان به وجود آگلومره ها و وجود اتصالات بین ذرات نسبت داد به طوری که بین ذرات مجاور گردنه هایی وجود دارد که منجر به افزایش اتصال بین ذرات می گردد و امکان جداسدن ذرات را به هنگام بارگذاری کاهش می دهد. تحت این شرایط فقط ذراتی که با نیروهای ضعیف و اندروالسی به یکدیگر متصل شده اند می توانند در هنگام فشرده شدن به راحتی به درون فضاهای خالی حرکت کنند در حالیکه برای شکسته شدن اتصالات قوی تر بین ذرات که احتمالاً در هنگام فرآیند تولید نانوذرات ایجاد شده اند نیاز به اعمال نیروهای برشی زیاد است تا این گردنه ها شکسته شوند و امکان لغزش این ذرات فراهم شود [۸].



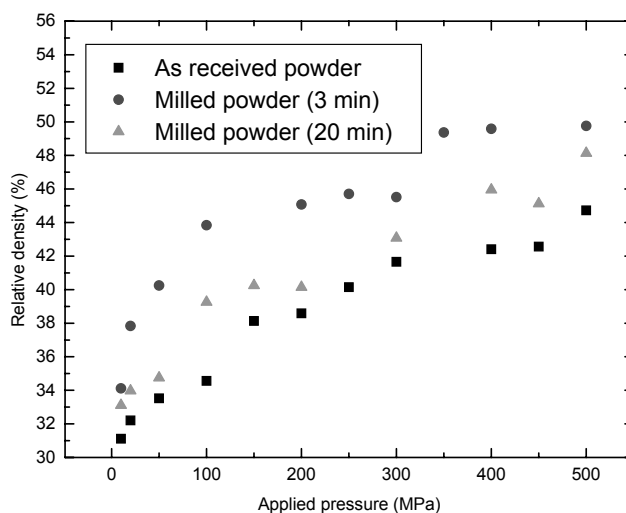
شکل ۱- منحنی چگالش نانوپودر آلومینا بر حسب فشار پرس.

شکل (۲) تصویر TEM نانوذرات استفاده شده در این تحقیق را نشان می دهد. همانطور که در تصویر دیده می شود نانوذرات به صورت مجزا از یکدیگر وجود ندارند و توده ای از نانوپودرها در کنار یکدیگر قابل مشاهده است. بنابراین وجود اتصالات بین ذرات مانع از لغزش پودرها بر روی یکدیگر و افزایش چگالی می گردد.



شکل ۲- تصویر TEM نانوپودر آلومینای خریداری شده.

به منظور بهبود قابلیت فشرده سازی نانوذرات آلومینا و شکستن آگلومره ها از روش آسیاب مکانیکی استفاده شد. جدول (۱) چگالی نمونه های تهیه شده از نانوذرات آسیاب شده بر حسب فشار اعمالی را نشان می دهد. اثر فرآیند آسیاب مکانیکی بر منحنی چگالش در شکل (۳) نیز نشان داده شده است. مطابق شکل (۳) افزایش قابل ملاحظه ای در چگالی نمونه های آسیاب شده به مدت ۳ دقیقه نسبت به نمونه های تهیه شده از پودر آسیاب نشده دیده نمی شود. با افزایش زمان آسیاب مکانیکی چگالی خام افزایش می یابد (شکل ۳). به طوری که در مقایسه با پودرهای اولیه چگالی حداکثر به میزان ۱۰ درصد افزایش یافته است. علت این امر را می توان به شکسته شدن آگلومره ها در حین فرآیند آسیاب مکانیکی نسبت داد. لغزش نانوذرات و باقیماندن آگلومره های کوچکتر در حفرات در حین فشرده سازی منجر به افزایش چگالی خام قطعات می گردد.



شکل ۳- چگالی خام بر حسب فشار پرس برای پودرهای خریداری شده و آسیاب شده

شکل (۴) چگالی نمونه های تف جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت را بر حسب فشار پرس نشان می دهد. با افزایش فشار اعمالی چگالی قطعات پس از تف جوشی نیز افزایش می یابد. لی نیز اثر مشابهی را در تف جوشی نانوپودر آلومینا گزارش کرده است [۵]. آنها افزایش چگالی پس از تف جوشی را با افزایش فشار پرس به افزایش

چگالی خام و کاهش اندازه حفرات موجود در ساختار نسبت داده اند. در فرآیند تف جوشی حذف حفرات کوچکتر به مراتب از حذف حفرات بزرگ تر آسان تر است. لذا تحت شرایط یکسان از نظر دما و زمان تف جوشی چگالی نهایی قطعاتی بیشتر است که چگالی خام آنها بیشتر و اندازه حفرات موجود در ساختار کوچک تر است.

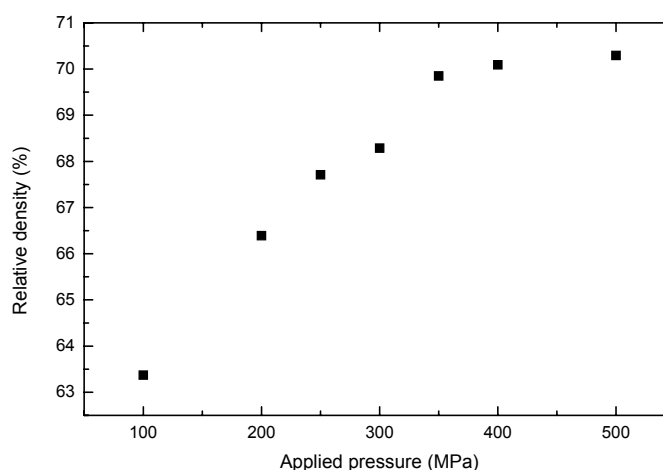
جدول ۱- چگالی خام بر حسب فشار پرس برای پودر خریداری شده و پودر آسیاب شده به مدت ۲۰ دقیقه

	فشار پرس (MPa)	۱۰	۲۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰
درصد چگالی تئوری	نانوپودر خریداری شده	۳۱/۱۲	۳۲/۲	۳۳/۵	۳۴/۵۶	۳۸/۵۸	۴۱/۶۵	۴۲/۴۱	۴۴/۷۳
	نانوپودر آسیاب شده	۳۴/۱۲	۳۷/۸۴	۴۰/۲۵	۴۳/۸۴	۴۵/۰۷	۴۵/۵۱	۴۹/۵۸	۴۹/۷۵

قابل ذکر است که چگالی نمونه پرس شده در فشار ۵۰۰ مگاپاسکال پس از تف جوشی در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد حدود ۲۰ درصد افزایش یافته است و تقریباً به ۷۱ درصد مقدار تئوری رسیده است. همچنین به منظور مقایسه اثر افزایش فشار پرس به جای آسیاب کردن ذرات پودر بر قابلیت تف جوشی، دیسک هایی از نانوذرات در فشارهای معادل ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ مگاپاسکال پرس شدند و در دماهای ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد تف جوشی گردید. چگالی نمونه ها قبل و بعد از تف جوشی در جدول (۲) آورده شده است. همچنین چگالی نمونه های تهیه شده از نانوذرات آسیاب شده که با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال پرس شد قبل و بعد از تف جوشی برای مقایسه آورده شده است.

جدول ۲- چگالی نمونه های تف جوشی شده در دماهای ۱۵۰۰ °C و ۱۶۰۰ °C به مدت ۱ ساعت

درصد چگالی تئوری	پودر پرس شده با فشار ۱۰۰۰ مگاپاسکال	پودر پرس شده با فشار ۱۲۵۰ مگاپاسکال	پودر آسیاب شده به مدت ۲۰ دقیقه و پرس شده با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال
قبل از تف جوشی	۴۷/۷۴	۵۱/۲۸	۴۹/۷۶
پس از تف جوشی در دمای ۱۵۰۰ °C	۶۷	۷۳/۱۳	۷۰/۳
پس از تف جوشی در دمای ۱۶۰۰ °C	۸۱/۹	۸۰/۸۲	-

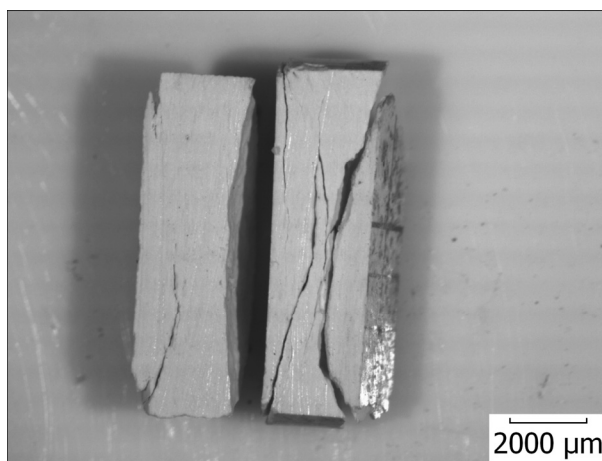


شکل ۴- چگالی پس از تف جوشی قطعات تهیه شده از پودرهای آسیاب شده بر حسب فشار پرس (نمونه ها در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تف جوشی شدند).

همانطور که مشاهده می شود اثر افزایش فشار پرس تا ۱۲۵۰ مگاپاسکال بر افزایش چگالی مشابه اثر آسیاب کردن نانوذرات قبل از فشردن سازی است، به طوری که چگالی قطعات تهیه شده به این روش تقریباً ۵۰ درصد مقدار تئوری است. قابل توجه است که چگالی نهایی این نمونه ها پس از تف جوشی در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد نیز تقریباً یکی است و در

حدود ۷۰ درصد مقدار تئوری است. نتایج چگالی سنجی دو نمونه پس از تف جوشی در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت نشان می دهد که با وجود اختلاف چگالی خام، چگالی نهایی نمونه ها برابر و نزدیک ۸۰ درصد مقدار تئوری است. به عبارتی با افزایش دمای تف جوشی می توان با اعمال فشار کمتر به همان چگالی دست یافت. نتایج تحقیق حاضر با نتایج گزارش شده توسط Ferkel و همکارانش [۸] مطابقت دارد. آنها گزارش کردند که با تف جوشی نمونه تهیه شده از نانوپودر آلومینا با متوسط اندازه ذرات ۳۳ نانومتر و چگالی خام حدود ۵۳ درصد، چگالی نهایی به حدود ۸۰ درصد مقدار تئوری می رسد. قابل ذکر است که آنها با اعمال فشار ۴۴۰ مگاپاسکال به چگالی خام حدود ۵۳ درصد دست یافتند. بنابراین مستقل از فشار اعمالی افزایش چگالی نهایی به چگالی اولیه قطعات وابسته است. نتایج بدست آمده از تف جوشی نمونه ها در دماهای ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد که با وجود استفاده از پودرهای نانومتری با نسبت سطح به حجم بالاتر و نیروی محرکه بیشتر برای تف جوشی در مقایسه با پودرهای میکرومتری، دمای لازم برای تف جوشی کاهش نیافته است. بوون Bowen و همکارش [۱۱] علت این امر را به تشکیل حفرات میکرونی بین آگلومره ها نسبت داده اند به طوری که برای حذف آنها نیاز به دمای تف جوشی بالا است.

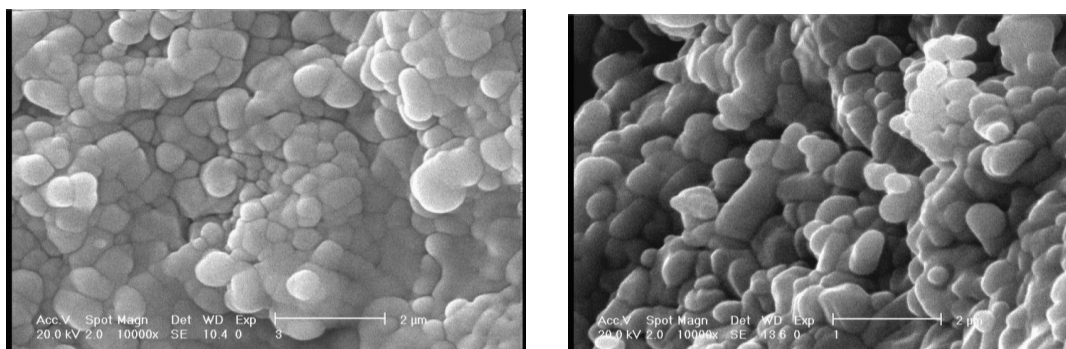
شکل (۵) نیز سطح مقطع بریده شده نمونه های پرس شده با فشار ۱۰۰۰ مگاپاسکال را در جهت محور اعمال فشار نشان می دهد. ترک های عرضی در این نمونه بر اثر فشار بالای پرس ایجاد شده اند و شاید حضور این ترک ها مانع از افزایش چگالی قطعه به هنگام تف جوشی می گردد. قابل ذکر است که پس از خروج قطعات خام از قالب پدیده ورقه ای شدن یا ترک های عرضی در سطح خارجی نمونه ها با چشم قابل مشاهده نبود.



شکل ۵- سطح مقطع نمونه پرس شده با فشار ۱۰۰۰ مگاپاسکال در جهت پرس

شکل (۶) تصویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه های تف جوشی شده در دماهای ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد را عمود بر جهت پرس نشان می دهد. همانطور که دیده می شود ساختار حاصل از تف جوشی پس از پرس تک محوری نانوذرات در فشار بیش از یک گیگاپاسکال، متشکل از دانه های متصل به یکدیگر است. اندازه دانه ها در حدود ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر است که بیانگر رشد دانه ها بیش از ۱۰ برابر اندازه اولیه پودرها است. با افزایش دمای تف جوشی با حذف بیشتر حفرات میکرونی بین آگلومره ها، چگالی تقریباً ۱۰ درصد افزایش یافته است. با وجود آنکه به نظر می رسد چگالش به مقدار قابل ملاحظه ای انجام شده ولی چگالی در حدود ۸۲ درصد مقدار تئوری است که علت آن را می توان به وجود ترک های عرضی نسبت داد. شکل (۷) تصویر SEM نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد را برای نمونه تهیه شده از نانوپودر آسیابکاری شده به مدت ۲۰ دقیقه نشان می دهد. قابل ذکر است که فشار پرس تقریباً ۵۰ درصد فشار لازم برای فشردن سازی نانوپودرهای آسیاب نشده است. با وجود آنکه آسیابکاری پودرهای نانومتری منجر به افزایش چگالی خام می شود ولی چگالی پس از تف جوشی معادل ۷۰ درصد تئوری است. قابل توجه است در این نمونه ترک های عرضی

مشاهده نشد و درصد بالای تخلخل در ساختار عامل پایین بودن چگالی است. آلوده شدن سطح نانوذرات آلومینا با زیرکونیا را به هنگام آسیابکاری می توان مانعی برای تف جوشی نانوذرات در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد دانست [۲].

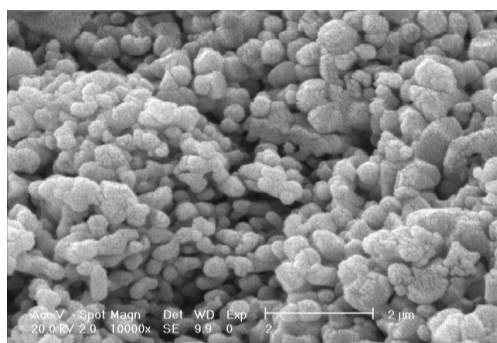


ب

الف

شکل ۶- تصویر SEM سطح شکست نمونه پرس شده در فشار ۱۲۵۰ MPa پس از تف جوشی

(الف) در دمای ۱۵۰۰ °C (ب) در دمای ۱۶۰۰ °C



شکل ۷- تصویر SEM سطح شکست نمونه تهیه شده از نانوذرات آسیاب شده پس از تف جوشی در دمای ۱۵۰۰ °C

#### ۴- نتیجه گیری و جمع بندی

فرآیند آسیابکاری مکانیکی می تواند با شکستن اگلومره ها و اتصالات بین نانوذرات آلومینا منجر به افزایش چگالی خام نمونه شود. همچنین با کاهش اندازه حفرات باقیمانده در ساختار سبب افزایش چگالی پس از تف جوشی نیز می گردد. افزایش فشار پرس بیش از ۱۰۰۰ مگاپاسکال نیز اثر مشابهی بر افزایش چگالی دارد ولی می تواند منجر به ایجاد ترک های عرضی در نمونه شود. چگالی نمونه ها پس از تف جوشی نشان می دهد که میزان چگالش به چگالی خام و دمای تف جوشی وابسته است.

#### ۵- مراجع

1. C.L. Huang, J.J. Wang and C.Y. Huang, "Sintering behavior and microwave dielectric properties of nano-alpha alumina", *Materials Letters*, 59, 3746-3749, 2005.
2. A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler and M. Nebelung, "Processing of high density submicrometer  $Al_2O_3$  for new application", *Journal of American Ceramic Society*, 86, 546-553, 2003.
3. A. Krell, P. Blank, "The influence of shaping method on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina", *Journal of American Ceramic Society*, 16, 1189-1200, 1996.
4. A. Krell, p. Blank, H. Ma and T. Hutzler, "Transparent sintered corundum with high hardness and strength", [1]. J. Li and Y. Ye, "Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics during pressureless sintering", *Journal of American Ceramic Society*, 86, 12-18, 2003.

5. J. Li and Y. Ye, "Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics during pressureless sintering", Journal of American Ceramic Society, 89,139-143, 2006.
6. J.C. Goldsby, "High temperature mechanical behavior of poly crystalline alumina from mixed nanometer and micrometer powders", Ceramics International, 27, 701-703, 2001.
7. K. Bodisova and P. Sajgalik, "Two stage sintering of alumina with submicrometer grain size", [1]. J. Li and Y. Ye, "Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics during pressureless sintering", Journal of American Ceramic Society, 90, 330-332, 2007.
8. H. Ferkel and R.J. Hellmig, "Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behavior", Nanostructured Materials, 11, 617-622, 1999.
9. A. Krell and J. Klimke, "Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina", [1]. J. Li and Y. Ye, "Densification and grain growth of  $Al_2O_3$  nanoceramics during pressureless sintering", Journal of American Ceramic Society, 89, 1985-1992, 2006.
10. E. Sato and C. Carry, "Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -alumina", Journal of the European Ceramic Society, 15, 9-16, 1995.
11. P. Bowen and C. Carry, "From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides", Powder Technology, 128, 248-255, 2002.