

مطالعه رفتار تف جوشی نانوذرات اکسید روی با هدف کنترل رشد دانه ها

مهدی مظاهری، علی محمد زاهدی، خطیب الاسلام صدرنژاد، عبدالرضا سیم چی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده - در این پژوهش با بهره گیری از شیوه جدید تف جوشی دو مرحله ای، رشد افراطی دانه‌ها در مرحله نهایی تف جوشی نانو ذرات ZnO کنترل شد. تف جوشی دومرحله‌ای با دماهای 800°C برای مرحله اول و 750°C برای مرحله دوم صورت پذیرفت. در حالیکه تف جوشی معمولی به صورت غیرهم دما در محدوده دمایی 600°C تا 1200°C انجام گرفت. مطالعات ریزساختاری تف جوشی معمولی بیانگر رشد شدید دانه‌ها در مرحله نهایی تف جوشی است، به طوریکه اندازه دانه قطعات چگالش یافته (چگالی $< 98\%$) در حدود $4\ \mu\text{m}$ است. در مقابل انجام فرآیند تف جوشی دو مرحله‌ای ($T_1=850^{\circ}\text{C}$ و $T_2=750^{\circ}\text{C}$) دستیابی به ساختاری با اندازه دانه های زیر میکرون (nm) را میسر ساخت.

کلید واژه- نانو زینترینگ، تف جوشی دومرحله ای، سرامیکها

۱- مقدمه

ها در ساختار آن می باشد [۴] و [۵] Kiselev / و همکارانش نشان دادند که افزایش اندازه دانه می تواند خواص پیزوالکتریکی (هدایت غیرخطی) نانو ساختارهای ZnO را کاهش دهد. همچنین Duran و همکارانش [۱] گزارش کرده اند که ولتاژ شکست برای ورستورها با کاهش اندازه دانه افزایش می یابد.

ZnO به عنوان یک ماده مناسب برای کنکاش در زمینه فرآیند تف جوشی تلقی می گردد. این ماده علاوه بر داشتن یک ساختار ساده، امکان انجام تف جوشی در دماهای پایین (1100°C) در مقایسه با سایر سرامیکها را فراهم می کند، بدون آنکه استحاله فازی در حین تف جوشی رخ دهد [۲،۵].

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه تف جوشی و رشد دانه های نانو کریستال های ZnO صورت گرفته است. به طور مثال Gupta و Coble [۶] از طریق تف جوشی بدون فشار پودر خالص ZnO در 1200°C به ساختاری با چگالی 97% و اندازه نهایی دانه معادل $9\ \mu\text{m}$ دست پیدا کرده اند. و یا Senda و Bradt [۷] با انجام تف جوشی پودر خالص ZnO در 1100°C به یک چگالی معادل 98% رسیده اند. به علاوه این محققین گزارش کرده اند که افزودن Bi_2O_3 می تواند اندازه دانه در قطعات ZnO را افزایش دهد.

Chen و Wang [۸] برای Y_2O_3 روش جدید به نام "تف جوش دو مرحله ای" طراحی کرده اند که برای سرامیکهای

مواد نانو ساختار در سالهای اخیر توانسته اند، بخاطر ویژگی های ممتاز الکتریکی [۱]، اپتیکی [۲]، مکانیکی [۳] و شیمیایی توجهات زیادی را به خود جلب کنند. سطح ویژه بالای ذرات در این مواد می تواند نیرو محرکه زیادی برای انجام تف جوشی ایجاد کند و در نهایت منجر به کاهش انرژی فعالسازی تف جوشی می گردد. بدین دلیل است که انجام تف جوشی به دماهای پایین تری منتقل می گردد [۴]. اکسید روی (ZnO)، به عنوان یک ماده سرامیکی جذاب، کاربردهای الکتریکی، اپتیکی و پزشکی متفاوتی دارد. خاصیت فلولومیناسانس در ZnO امکان استفاده از این ماده را تجهیزات نمایش دهنده رنگ سبز فراهم آورده است. اخیراً GaO , Wang [۲] با استفاده از تف- جوشی پلاسمای جرقه ای گزارش کرده اند که بخاطر بالا بودن حجم مرزدانه ها در نانوذرات ZnO، این مواد می توانند انتشارات قوی سبز و در مقابل انتشار ضعیف فرابنفش را داشته باشند. علاوه بر ویژگی های اپتیکی، خواص الکتریکی سرامیکهای نانو ساختار ZnO بسیار جالب توجه هستند. از جمله می توان به کاربرد ZnO در تولید ورستورها و توربین های گازی اشاره کرد که از خاصیت پیزوالکتریکی ZnO منشأ می گیرد [۱ و ۲]. خواص الکتریکی این مواد شدیداً متأثر از چگالی و یکنواختی ریزساختار می باشد [۱]. به طور مثال، خواص ورستورهای ZnO شدیداً تحت تأثیر حجم مرزدانه-

۲-۲ شکل دهی پودر و تف جوشی پودر آزمایش شده به وسیله پرس تک محوری با فشار ۲۰۰ Mpa درون قالب به قطر ۱۰ mm شکل دهی شد. قطر قرص های پرس شده نیز حدود ۳ mm است. با توجه به چگالی نظری ZnO ($5.6 \frac{gr}{cm^3}$) میانگین چگالی خام قرص ها حدود ۶۱٪ بود.

تف جوشی بدنه های خام توسط روشهای معمولی و دو مرحله‌ای انجام شد. تف جوشی معمولی در محدوده دمایی $600-1200^\circ C$ در هوا و با نرخ حرارت دهی $\frac{0.5^\circ C}{s}$ صورت گرفت. به منظور همگن کردن دما در تمام قطعه، نمونه ها به مدت ۶۰s در دمای حداکثر، نگهداری شدند. در تف جوشی دو مرحله ای، نمونه‌ها تحت شرایط مشابه تف جوشی معمولی حرارت داده شدند. سرعت سرد شدن نمونه ها بین ۲ مرحله $\frac{1^\circ C}{s}$ بود. در نهایت نمونه ها در دمای T_2 تا ۷۲ ks نگهداری شدند تا به چگالی بالاتری دست پیدا کنیم.

چگالی نمونه های تف جوشی شده بوسیله روش ارشمیدس و با ترازوی با دقت ۱۰ gr اندازه گیری شد. مطالعات ریزساختاری از سطح شکست نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد و متوسط اندازه دانه ها توسط نرم افزار تحلیل مقادیر محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی پودر

از طریق جایگذاری نتایج آزمون BET در معادله (۱)، میانگین اندازه ذرات در پودر نانو نزدیک به ۳۱ nm می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس که در شکل ۱ آمده است، مربوط به نانو کریستال های ZnO است. این الگو دارای تطابقی منطقی با کارت ICDD با شماره ۱۴۵۱-۳۶ بوده که مربوط به زینسایت (ZnO) است. میانگین اندازه کریستال های پودر نزدیک به ۱۱ nm بوده که با کمک الگوی پراش اشعه ایکس و معادله شرر (معادله (۲)) بدست آمد.

کاملاً متراکم با اندازه دانه‌های $100\text{ nm} <$ ، بسیار کارآمد است.

علاوه بر Y_2O_3 این روش در تف جوشی فریت Ni-Cu- Zn ، $BaTiO_3$ و Al_2O_3 و تف جوشی به کمک فاز مایع SiC با موفقیت صورت گرفته است.

در این پژوهش، با انجام مقایسه‌ای کامل بین عملیات تف جوشی معمولی و دو مرحله ای، نکات مثبت تف جوشی دومرحله‌ای و مزایای آن در ایجاد خواص نهایی بهینه در قطعه تف جوشی شده به روشنی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- بررسی مشخصات پودر

در این پژوهش از نانو پودر اکسید روی (تولید شرکت Inframmat advanced Materials, USA) استفاده شد. میزان سطح ویژه پودر توسط سازنده با انجام آزمون BET 35 gr/cm^2 گزارش شده است. با استفاده از معادله شماره (۱) و با فرض کروی شکل بودن ذرات، اندازه ذرات (D) با استفاده از نتایج آزمون BET محاسبه گردید.

$$D = \frac{\sigma}{sp} \quad (1)$$

در معادله (۱)، D اندازه ذرات، S سطح ویژه بدست آمده از آزمون BET و ρ چگالی نظری پودر می‌باشد.

مطالعات فازی بوسیله دستگاه XRD (Philips X'pert, Netherlands) و با استفاده از پرتو CuKa انجام شد. ضمناً اندازه کریستال‌ها با استفاده از شیوه پهن شدن بیکها و معادله شرر (معادله (۲)) محاسبه گردید.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{sample} \cos(\theta)} \quad (2)$$

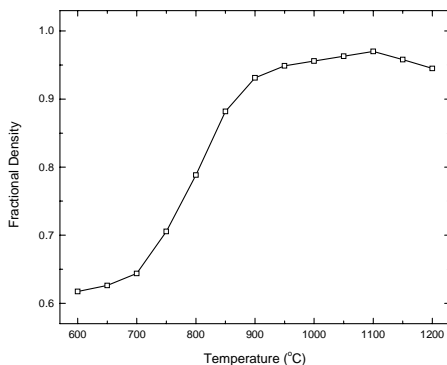
در معادله (۲)، λ طول موج، γ زاویه پراش و β_{sample} پهنای بلندترین پیک (FWHM) در الگوی XRD پودر مربوطه است.

برای تعیین مقدار دقیق "FWHM" تصحیحات ابزاری با بهره گیری از رابطه گوسین- گوسین (معادله (۳)) صورت پذیرفت.

$$\beta_{sample}^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2 \quad (3)$$

در معادله (۳)، "FWHM" پودر توسط β_{exp} و همان شاخص برای نمونه استاندارد با β_{ins} نشان داده می‌شوند.

علت این مطلب را می توان در وجود گازهای غیرقابل حلی دانست که در حفره ها به دام افتاده اند .

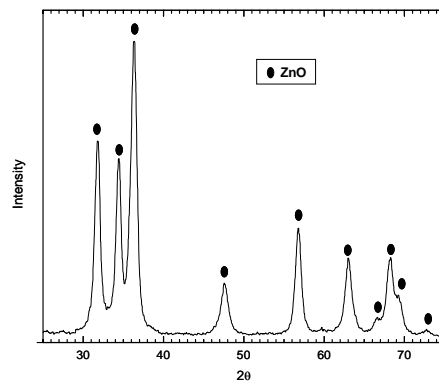


شکل ۲- اثر دمای تف جوشی بر چگالی نمونه ها به روش تف جوشی معمولی

شکل ۳ نشان دهنده تغییرات اندازه دانه نمونه های تف جوشی شده با افزایش چگالی است. در محدوده مرحله میانی تف جوشی (چگالی بین ۰.۶۵ تا ۰.۹۵) تغییر چندانی در میانگین اندازه نانو کریستال های ZnO مشاهده نمی-گردد. با توجه به شکل ها، در زمانی که اندازه دانه تغییری کمتر از $1 \mu m$ را تجربه می کند (از حدود ۹۵nm تا ۹۰۰nm)، چگالی نسبی، ۲۳٪، یعنی از ۰.۶۵ تا ۰.۸۸ افزایش پیدا می کند. تا کنون مطالعات زیادی [۷ و ۹] علت جلوگیری از رشد دانه در مرحله میانی تف جوشی را به قفل شدن مرز دانه ها توسط حفره های باز و پخش شده در ریزساختار دانست که از مهاجرت مرز دانه ها ممانعت می کنند. شکل ۲ افزایش تند اندازه دانه از $1/2 \mu m$ تا $1 \mu m$ را در مرحله آخر تف جوشی نشان می دهد (چگالی نسبی $< 90\%$). این در حالی است که در مرحله آخر تف جوشی، چگالی افزایش چندانی نشان نداده است (از ۰.۹۳ تا ۰.۹۷). در مرحله آخر تف جوشی، حفرات باز مرحله میانی تبدیل به حفرات بسته می شوند. از آنجا که دیواره این حفره ها نقش بسزایی در انجام عمل قفل کردن حفره ای و در نتیجه جلوگیری از مهاجرت مرز دانه ها دارند، بسته شدن این حفرات سبب رشد شدید دانه ها در مرحله آخر تف جوشی می گردد.

۳-۳- تف جوشی دو مرحله ای

در این پژوهش تف جوشی دو مرحله ای طبق آنچه درباره روند کلی انجام این روش در بخش مقدمه پیش تر توضیح



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس پودر خریداری شده.

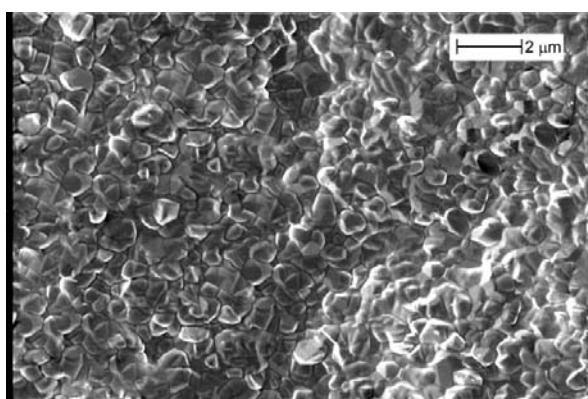
۳-۲- تف جوشی معمولی

شکل ۲، اثر دمای تف جوشی بروی نمونه های بدست آمده از نانو پودر ZnO را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، در محدوده دمای $600^{\circ}C$ تا $1100^{\circ}C$ ، منحنی چگالی برحسب دما سیگموئیدال شکل است. واضح است که چگالش قابل توجهی در پایین تر از دما $650^{\circ}C$ رخ نداده است.

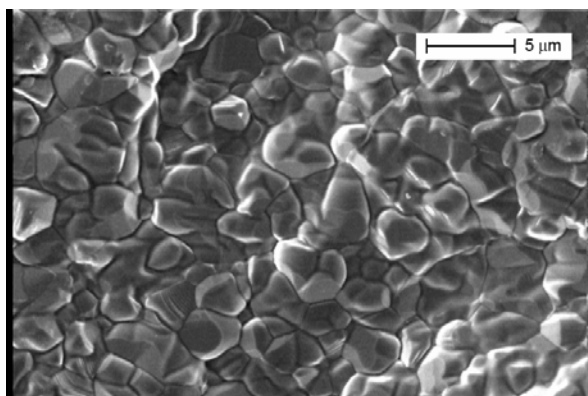
با توجه به شکل، سرعت تف جوشی در دمای $700^{\circ}C \sim$ به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده و به همراه آن در حدود $900^{\circ}C$ چگالش در خور توجهی رخ داده است. همانطور که مشاهده می شود، افزایش معادل $200^{\circ}C$ در دما از $700^{\circ}C$ تا $900^{\circ}C$ تغییر در مقدار چگالی نسبی از ۰.۶۵ تا ۰.۹۳ را به همراه دارد. افزایش بیشتر دما از $900^{\circ}C$ تا $1100^{\circ}C$ نیز افزایش کمی تا حدود ۴٪ را برای چگالی نتیجه داده است. Hynes و همکارانش [۹] علت این موضوع را برای نانو کریستال های ZnO به صورت پدیده ای بنام "درشت شدن ساختار" گزارش کرده اند که شامل رشد دانه و رشد حفره می باشد.

همراه شدن این پدیده با چگالش سبب می شود که چگالش با سرعت کمتری ادامه یابد. لذا در دمای بالای $950^{\circ}C$ پدیده درشت شدن دانه ها نهایتاً غالب شده و یک کاهش قابل تأمل از سرعت چگالش را تا دمای $1100^{\circ}C$ به سیستم تحمیل می کند. علاوه بر آن افزایش دما از $1100^{\circ}C$ تا $1200^{\circ}C$ سبب می شود، اندازه دانه از نزدیک $3/9 \mu m$ به حدود $5 \mu m$ افزایش پیدا کرده در حالی که یک کاهش پیوسته در مقدار چگالی به وقوع می پیوندد.

که ۷۲ ks در شرایط تف جوشی دو مرحله ای می باشد، ذرات بهم متصل شده ودانه های کاملاً قابل تشخیص بوجود آورده است. علاوه بر آن دانه ها بسیار ریز به نظر آمده که این مشاهدات همگی بیانگر آنست که تف جوشی دومرحله ای قادر است ریز ساختاری با حالت متراکم ایجاد کند، در حالی که از رشد افراطی دانه ها در مرحله نهایی تف جوشی ممانعت بعمل آورد. شکل ۴ ب نیز تصویر نمونه تف جوشی معمولی را در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. مشخص است که اندازه دانه ها در این روش به مراتب بزرگتر از شیوه دومرحله ای می باشد.



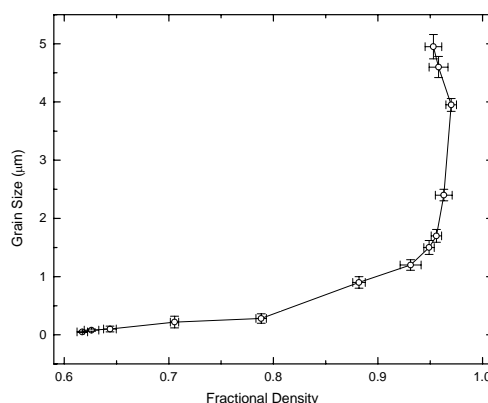
(الف)



(ب)

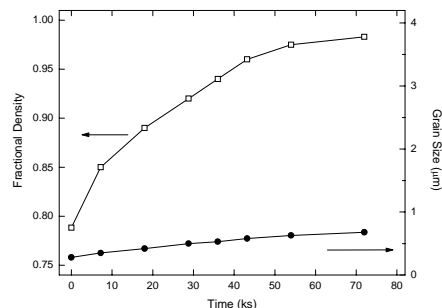
شکل ۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) نمونه تف جوشی در تف جوشی دومرحله ای ب) نمونه تف جوشی معمولی

آنطور که Wang و Chen [۸] می گویند برای دستیابی به چگالش قابل ملاحظه بدون رشد دانه ها، لازم است که در عین فعال نگهداشتن نفوذ مرزدانه ای، جلوی حرکت و مهاجرت مرزدانه ها گرفته شود. یکی از راه های نیل به این هدف، قفل کردن مرز دانه ها از طریق نقاط سه گانه برخورد



شکل ۲- اندازه دانه بر حسب چگالی نمونه های تف جوشی شده نرمال.

داده شده، صورت گرفت. دمای مرحله اول تف جوشی دومرحله ای 800°C و دمای مرحله دوم 750°C تعیین گردید. طبق اطلاعاتی که از شکل ۲ که مربوط به نمونه های تف جوشی معمولی هستند، می توان استخراج کرد، چگالی در 800°C یعنی در انتهای مرحله اول تف جوشی دو مرحله ای، ۷۸٪ می باشد. شکل ۳ دانسیته جزئی و اندازه دانه نمونه هایی که تحت تف جوشی دومرحله ای قرار گرفته اند را به صورت تابعی از زمان تف جوشی نشان می دهد. آنگونه که در شکل مشخص است، در حالی که چگالی نسبی تا ۹۸٪ افزایش یافته است، میانگین اندازه دانه ها به میزان بسیار کمی رشد نشان داده است، بعبارت دیگر اندازه دانه ها از 280nm برای نمونه ای بدون نگهداری در دمای T_2 به حدود 680nm برای نمونه ای که 72ks تحت تف جوشی دو مرحله ای قرار گرفته است، افزایش پیدا می کند.



شکل ۳. دانسیته جزئی و اندازه دانه نمونه هایی که تحت تف جوشی دومرحله ای به صورت تابعی از زمان.

همانطور که در شکل ۴ الف مشاهده می شود، برای نمونه ای

- Nanostructured Materials*. Edited by G.M. Chow and N.I. Noskova, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998.
- [5] A. N. Kiselve, F. Sarrazit, E. A. Stepantsov, E. Olsson, T. Claeson, V. I. Bondarenko, R. C. Pond, and N. A. Kiselev, "High Resolution Electron Microscopy of ZnO Grain Boundaries in Bicrystals Obtained by the Solid-Phase Inetergrowth Process," *Philos. Mag. A*, **76**, 633-55 (1997).
- [6] T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [9] 521-5 (1968).
- [7] T. Senda and R. C. Bradt, "Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1296-1302 (1991).
- [8] I.-W. Chen and X.-H. Wang, "Sintering Dense Nanocrystalline Oxide With-out Final Stage Grain Growth," *Nature*, **404**, 168-71 (2000).
- [9] A. P. Hynes, R. H. Doremus, and R. W. Siegel, "Sintering and Characterization of Nanophase Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1979-87 (2002).

دانه هاست. در واقع در حین رشد دانه رقابتی بین دو شاخص حرکت مرز دانه‌ای و حرکت نقاط سه گانه صورت می‌گیرد. هر زمان که سرعت حرکت نقاط سه گانه نسبت به مرز دانه‌ها کمتر شود، جلوی حرکت مرزها را گرفته و مانع از رشد دانه‌ها می‌گردد. در دمای پایین جایی که نقاط سه گانه تقریباً بی حرکت هستند، چنین اتفاقی رخ می‌دهد. در واقع در مرحله دوم تف جوشی دو مرحله ای که دما نسبتاً پایین است، نفوذ مرزدانه همچنان فعال بوده و چگالش ادامه می‌یابد، در حالی که بخاطر بی حرکت ماندن نقاط سه گانه و حبس شدن مرزها توسط آنها، مهاجرت مرزدانه که عامل رشد دانه است متوقف می‌شود. لذا تف جوشی دو مرحله ای، ساختاری با تراکم بسیار بالا را در عین کم بودن رشد دانه‌ها ارائه می‌دهد [۸].

۲- نتیجه‌گیری

انجام تف جوشی معمولی بر نمونه‌های پرس شده اکسید روی در محدوده دمایی 600°C تا 1200°C با وجود ایجاد ساختارهای متراکم (چگالی $< 98\%$) در نهایت منجر به درشت شدن اندازه نهایی دانه‌ها ($4\ \mu\text{m}$) در مرحله آخر تف جوشی گردید. برای جلوگیری از رشد شدید دانه‌ها، تف جوشی دو مرحله ای با دماهای 800°C برای مرحله اول و 750°C برای مرحله دوم صورت گرفت. علیرغم فعال بودن نفوذ مرز دانه‌ای در 750°C ، مهاجرت مرز دانه‌ها به دلیل عدم تحرک نقاط سه گانه در دماهای پایین صورت نگرفته و در نتیجه چگالش بدون رشد دانه ادامه می‌یابد. لذا در نهایت هدف اصلی انجام تف جوشی که همان دستیابی همزمان به چگالی بالا ($< 98\%$) و اندازه دانه کوچک ($1\ \mu\text{m}$) می‌باشد، توسط تف جوشی دو مرحله ای محقق گردید.

مراجع

- [1] P. Duran, J. Tartaj, and C. Moure, "Fully Dense, Fine-Grained, Doped Zinc Oxide Varistors With Improved Nonlinear Properties by Thermal Processing Optimization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [8] 1326-29 (2003).
- [2] L. Gao, Q. Li, and W. Luan, "Preparation and Electric Properties of Dense Nanocrystalline Zinc Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [4] 1016-18 (2002).
- [3] B. A. Cottom and M. J. Mayo, "Fracture Toughness of Nanocrystalline $\text{ZrO}_2 - 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ Determined by Vickers Indentation," *Scripta Mater.*, **34** [5] 809-814. (1996).
- [4] M.J. Mayo, "Nanocrystalline Ceramics for Structural Applications: Processing and Properties"; pp. 361-385, in

Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth

M. Mazaheri, A. M. Zahedi, S. K. Sadmezhaad, A. Simchi

Department of Materials and Engineering, Sharif University of Technology

Two-step sintering was applied on nanocrystalline ZnO to control the accelerated grain growth occurring during the final-stage of sintering. The grain size of high density ($>98\%$) ZnO compact produced by the two-step sintering was smaller than $1\ \mu\text{m}$; while the grain size of those formed by conventional sintering method was $\sim 4\ \mu\text{m}$. The results showed that temperature of both sintering steps plays a significant role in densification and grain growth of the nanocrystalline ZnO compacts. Based on the obtained results, the optimum regime consisted of heating at 800°C (step 1) and 750°C (step 2) resulting in the formation of a structure containing submicron grains ($0.68\ \mu\text{m}$).

Abstract- In this paper we try to describe our experimental or theoretical results. This abstract should be about 100 words.

Keywords: Nanosintering, Two-step sintering, Ceramics

PACSNo: