مجموعه مقالات
هفتمین کنگره سرامیک ایران
۸ و ۹ اردیبهشت ماه ۱۳۸۸
شیراز

مطالعه رفتار چگالش و رشد دانه‌ها در حین تف جوشی نانو پودر اکسید روی با استفاده از پرس گرم

مهدی مظاهری[۱ و ۲]، سید علی حسن زاده تبریزی[۱]، مسعود امین زارع[۱] سید خطیب الاسلام صدرنژاد[۱]
mehdi.mazaheri@epfl.ch

[۱] پژوهشگاه مواد و انرژی، [۲] دانشگاه پلی تکنیک لوزان، سویس

چکیده:

در تحقیق حاضر، فرایند پرس گرم نانو پودر اکسید روی و اثر این فرایند بر روی رشد دانه‌ها و چگالی بررسی می‌شود. مواد اولیه در این تحقیق نانو پودر اکسید روی می‌باشد که این پودر در درجه حرارت‌های مختلف در فشار ۵۰ مگا پاسکال پرس گرم شد و اثر این فرایند بر چگالی و رشد نهایی دانه‌ها بررسی شد. برای مقایسه این روش با دیگر روش‌ها یک نمونه از نانو پودر، سینتر معمولی و یک نمونه سینتر دو مرحله‌ای شد و نتایج حاصل در پایان با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهد که بالاترین چگالی در روش پرس گرم در دمای ۸۵۰°C بدست می‌آید به طوری که چگالی بدست آمده در پرس گرم، تف جوشی دو مرحله‌ای و سینترینگ معمولی به ترتیب برابر ۹۹، ۹۸/۳ و ۹۷ درصد چگالی تئوری می‌باشند. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که رشد دانه‌ها با افزایش درجه حرارت در روش پرس گرم مانند تف‌جوشی معمولی رفتار سهمی گونه‌ای نشان می‌دهد اما شدت رشد دانه‌ها در مراحل پایانی سینتر در پرس گرم نسبت به سینتر معمولی بسیار کمتر می‌باشد. هر چند کوچکترین اندازه دانه‌ها مربوط به سینتر دو مرحله‌ای می‌باشد اما زمان طولانی سینتر و چگالش کمتر این روش نسبت به پرس گرم از عوامل محدود کننده این روش می‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش پرس گرم روش بسیار موثری برای کنترل ریز ساختار و رسیدن به چگالی‌های بالا در زمان‌های کوتاه و دمای های پایین سینتر می‌باشد.

۱- مقدمه

مواد نانو ساختار به علت خواص ویژه و پتانسیل استفاده در صنایع مختلف در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نتایج تحقیقات نشان داده است با کاهش اندازه دانه‌ها خواص مکانیکی و فیزیکی این مواد بهبود می‌یابد [۱].

اکسید روی (ZnO) از سرامیک‌های مطرح می‌باشد که کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف دارد و از آن جمله می‌توان به ساخت وریستورها، سنسورهای گازی و سلول‌های خورشیدی اشاره کرد [۲]. نتایج نشان می‌دهد کاهش اندازه دانه باعث بهبود خواص فیزیکی این ماده می‌شود. به طوری که نشان داده شده است با کاهش اندازه دانه ولتاژ شکست افزایش می‌یابد. اکسید روی در حین تف جوشی معمولی با رشد زیادی همراه است بنابراین به نظر می‌رسد کنترل رشد دانه‌ها در مرحله سینتر از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد [۱]. برای کنترل رشد دانه‌ها در اکسید روی از سه راه استفاده می‌شود. اولین راه اضافه کردن فاز ثانویه می‌باشد که با قفل کردن مرز دانه از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند [۳]. راه دوم استفاده از تف جوشی دو مرحله‌ای می‌باشد [٤]. در این روش ابتدا نمونه در درجه حرارت بالا قرار می‌گیرد و سپس در حین تف‌جوشی دما کاهش یافته و مدت زمان نسبتا زیادی در این دما نگهداری می‌شود تا فرایند تف جوشی نمونه کامل شود. سومین روش استفاده از روش‌های فشاری مثل پرس گرم می‌باشد در این روش‌ها اثر همزمان دما و فشار باعث سینتر نمونه‌ها در دماهای پایین تر شده که در نتیجه باعث ساخت قطعه با چگالش بالا و دانه‌های ریز می‌شود [٥].

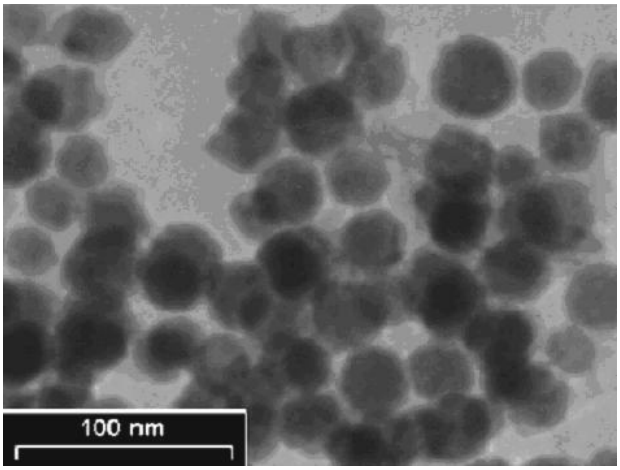
در تحقیق حاضر، فرایند پرس گرم نانو پودر اکسید روی و اثر این فرایند بر روی رشد دانه‌ها و چگالش بررسی می‌شود. شد. برای مقایسه این روش با دیگر روش‌ها یک نمونه از نانو پودر، سینتر معمولی و یک نمونه سینتر دو مرحله‌ای شد و

نتایج حاصل در پایان با یکدیگر مقایسه شدند.

۲-فعالیت تجربی

در تحقیق حاضر از پودر اکسید روی (Farmington, CT, USA) با خلوص بالاتر از ۹۹/۷ از استفاده شد. برای انجام پرس گرم نمونه‌ها، پودر اکسید روی در قالب گرافیتی که با پودر BN پوشش داده شده است قرار گرفت و سپس در دماهای مختلف با فشار MPa ۵۰ پرس شد. نمونه‌ها در دمای ماگزیمم به مدت ۱ دقیقه قرار داده شدند. همچنین همانطور که اشاره شد برای مقایسه نمونه‌هایی سینتر معمولی و سینتر دو مرحله‌ای شدند. برای این منظور ابتدا پودر تحت فشار MPa ۳۰۰ پرس سرد شد و سپس نمونه در درجه حرارت‌های مختلف سینتر شد. همچنین برای سینترینگ دو مرحله از رژیم حرارتی موجود در مرجع ٤ استفاده شد.

برای بررسی اندازه دانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM 200 FEG شرکت Philips استفاده شد. چگالی نمونه‌ها توسط روش ارشمیدس محاسبه شد. برای بررسی سطح مقطع نمونه‌های سینتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL 30 شرکت Philips استفاده شد. از نرم افزار Image analyzer برای تعیین اندازه دانه‌ها استفاده شد.

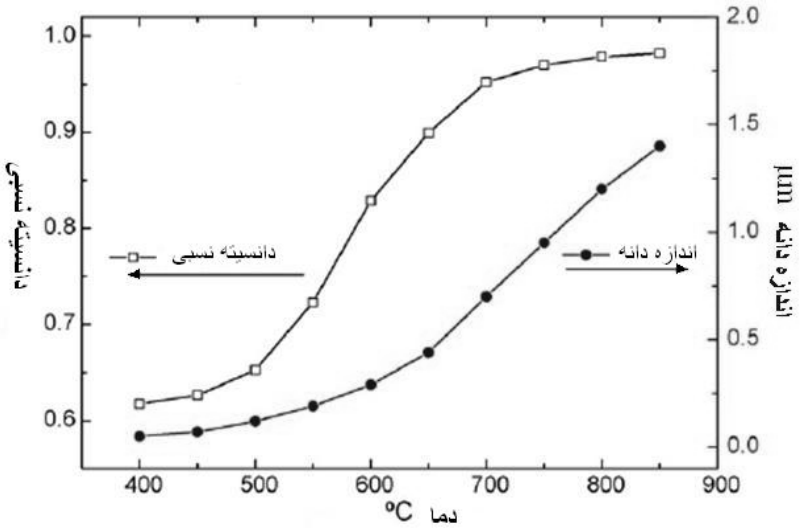


شکل ۱-تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر اولیه

۳-نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری را از پودر اکسید روی نشان می‌دهد. اندازه پودرها حدود۲۰ تا ٤٠ nm می‌باشد و شکل آنها به صورت کروی است. سطح ویژه پودر در حدود $35\ m^2/g$ می‌باشد.

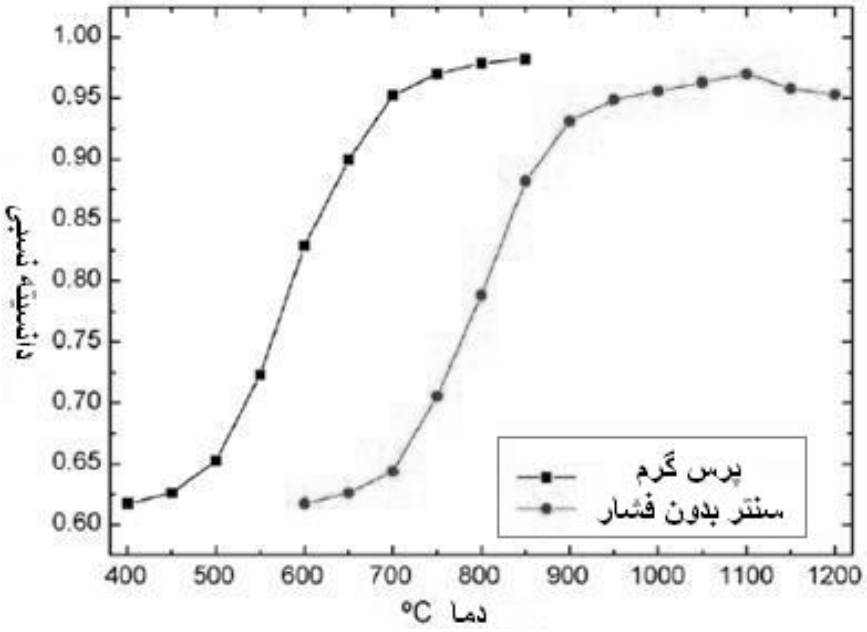
شکل ۲ تغییرات چگالی و اندازه دانه‌های نمونه‌ها را با دمای پرس گرم نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است فرایند افزایش چگالی از ٤٥٠°C شروع می‌شود. سرعت افزایش چگالی با افزایش درجه حرارت پس از ٦٠٠°C سریعا افزایش می‌یابد به طوری که ۲۰۰°C افزایش درجه حرارت باعث افزایش چگالی از ٦٥ به ۹۵ درصد می‌شود. نمونه‌های که در ۸۵۰°C پرس گرم شده‌اند به چگالی ۹۹ درصد می‌رسند. همچنین این شکل نشان می‌دهد افزایش درجه حرارت باعث رشد دانه‌ها می‌شود به طوری که سرعت رشد دانه‌ها پس از ٦٥٠°C افزایش می‌یابد. نمونه سینتر شده در ۸۵۰°C اندازه دانه‌ای حدود ۱/٤ µm دارد.



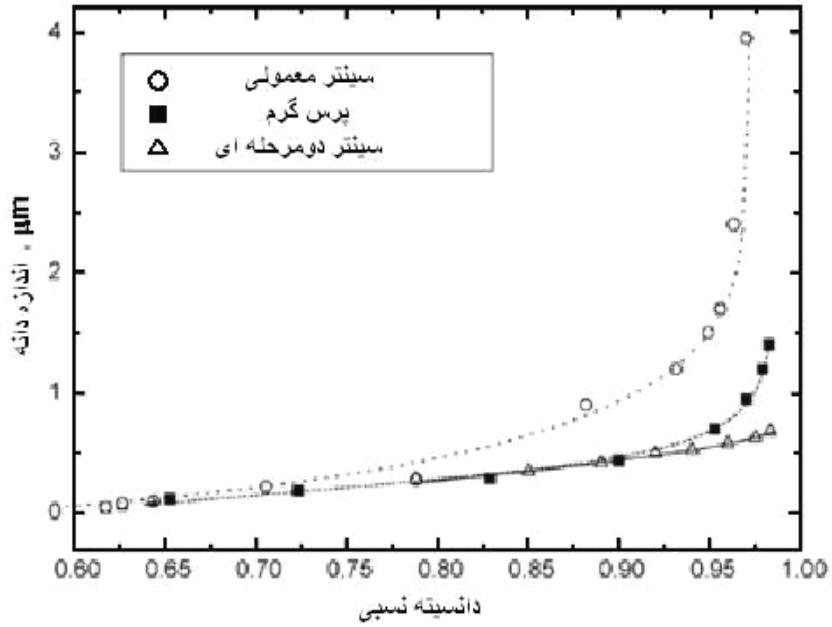
شکل ۲-تغییرات چگالی و اندازه دانه های نمونه ها را با درجه حرارت

تغییرات چگالی با درجه حرارت برای دو نمونه پرس گرم و سینتر معمولی در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است نمونه‌ای که به روش معمولی سینتر شده است دارای چگالی پایین‌تری نسبت به نمونه پرس گرم در یک دمای برابر است به طوری که به نظر می‌رسد برای رسیدن به یک چگالی برابر، حدود ۲۰۰°C دمای نمونه‌های پرس گرم شده پایین‌تر می‌باشد. در فرایند سینتر دو مرحله‌ای اکسید روی، دو مشکل اصلی باعث جلوگیری از افزایش چگالی بیشتر از ۹۷ درصد دانسیته تئوری می‌شوند. اولین مشکل حضور گازها در تخلخل‌ها می‌باشد در این حالت در درجه حرارت‌های بالا، فشار گاز افزایش یافته و از بسته شدن تخلخل‌ها جلوگیری می‌کند. دومین مشکل به علت تبخیر اکسید روی از سطح نمونه به دیواره‌های کوره با افزایش درجه حرارت بیش از ۱۱۰۰°C می‌باشد [٦]. همانطور که مشخص است افزایش درجه حرارت بیش ۱۱۰۰°C نه تنها باعث افزایش چگالی نمی‌شود بلکه چگالی نمونه‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین این درجه حرارت باعث رشد زیاد دانه‌های اکسید روی می‌شود که در نتیجه خواص فیزیکی نمونه را تخریب می‌کند.

شکل ٤ تغییرات اندازه دانه‌ها را با افزایش چگالی برای نمونه پرس گرم، سینتر دو مرحله‌ای و معمولی نشان می‌دهد. رشد دانه‌ها در نمونه‌ای پرس گرم و سینتر معمولی به خوبی نمایان است اما رشد در مورد نمونه‌های پرس گرم کمتر از نمونه سینتر معمولی می‌باشد. علت کوچکتر بودن ریز ساختار در دانه‌های اکسید روی پرس گرم شده به دو دلیل می‌باشد. اولا حضور فشار همزمان با درجه حرارت باعث کاهش دمای تف جوشی شده و در نتیجه باعث جلوگیری از رشد در مراحل پایانی می‌شود. ثانیا زمان نگهداری نمونه در درجه حرارت ماگزیمم در نمونه پرس گرم، بسیار کوتاه وحدود ۱ دقیقه می‌باشد و زمان رشد برای دانه‌ها بسیار اندک می‌باشد. همچنین همانطور که می‌توان دید سرعت رشد دانه‌ها در نمونه‌های پرس گرم پس از چگالی ۹۵ درصد افزایش می‌یابد در حالی که در نمونه سینتر معمولی رشد از چگالی‌های پایین‌تر آغاز می‌شود. کوچکترین ریز ساختار مربوط به نمونه سینتر شده در دو مرحله می‌باشد. اما چگالی نهایی این نمونه حدود ۹۸ درصد چگالی تئوری می‌باشد و حدود ۱ درصد از نمونه‌های پرس گرم کمتر می‌باشد. در سینتر دو مرحله‌ای به علت دمای پایین‌تر مرحله دوم سینتر و همچنین قفل شدن مرز دانه‌ها توسط تخلخل‌ها از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌شود. اما به علت طولانی بودن مرحله دوم سینتر عملا کاربرد صنعتی این روش محدود می‌باشد.

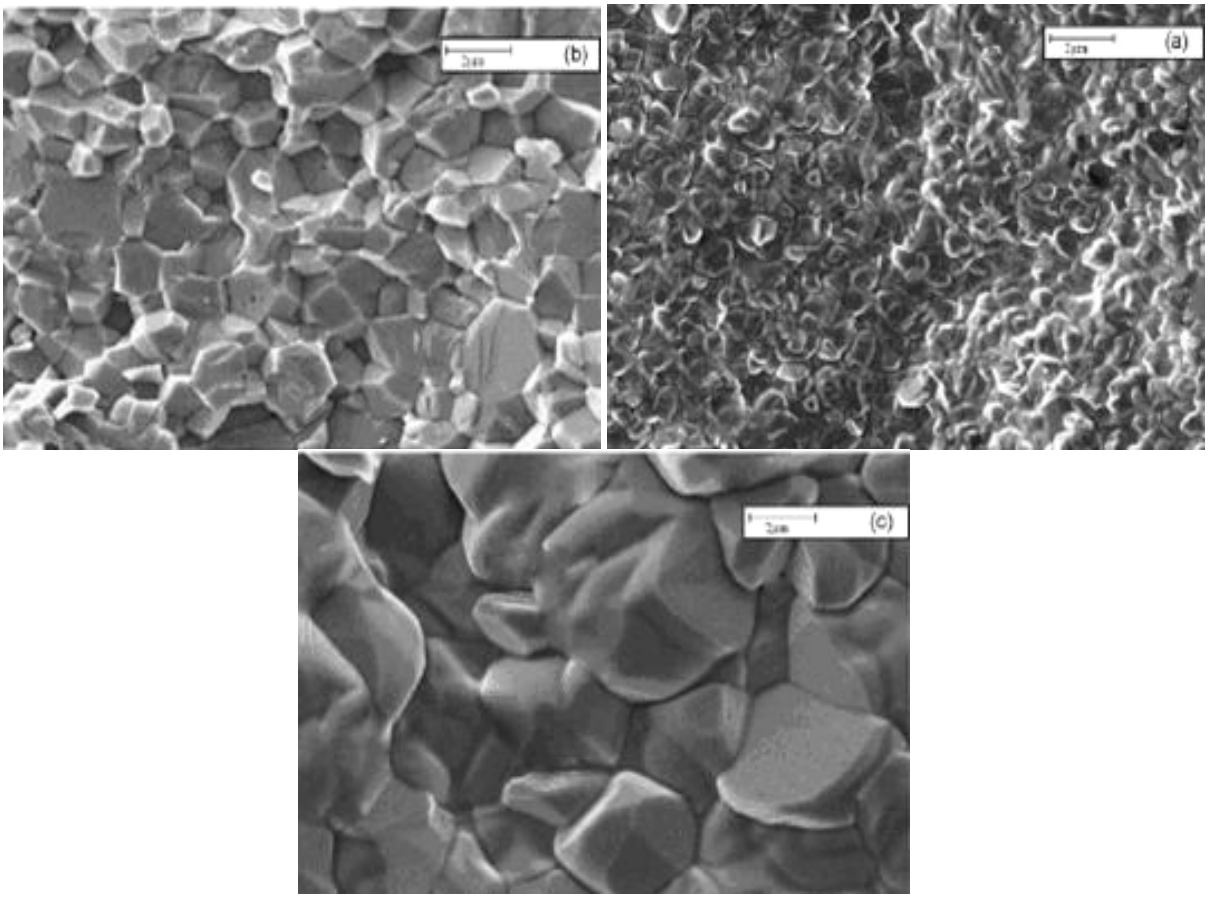


شکل ۳-تغییرات چگالی با درجه حرارت برای دو نمونه پرس گرم شده و سینتر معمولی شده



شکل ۴-تغییرات اندازه دانه‌ها با افزایش چگالی برای نمونه پرس گرم، سینتر دو مرحله‌ای و معمولی

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع شکست نمونه‌ها را در بالاترین چگالی بدست آمده نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد دانه‌های نمونه سینتر دو مرحله‌ای رشد چندانی نداشته و در یک محدوده باریک از ابعاد قرار دارند در حالی که در نمونه پرس گرم بعضی از دانه‌ها رشد بیشتر نشان می‌دهند و یک محدوده وسیع‌تری را از نظر ابعاد دانه دارا می‌باشند. در نمونه سینتر معمولی تقریبا همه دانه‌ها رشد نشان می‌دهند.



شکل ۵-تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع شکست نمونه‌ها a) سینتر دومرحله‌ای b) پرس گرم c) سینتر معمولی.

۴-نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، فرایند پرس گرم نانو پودر اکسید روی و اثر این فرایند بر روی رشد دانه‌ها و چگالی بررسی شد و نتایج زیر بدست آمد:

- چگالی نسبی ۹۹ درصد برای نمونه‌های پرس گرم بدست آمد همچنین این فرایند با رشد دانه‌ها همراه بود به طوری که اندازه دانه‌ها از حدود ٤٠ nm در پودر اولیه به حدود ١/٤ µm در قطعه سینتر شده می‌رسد.
- نتایج مقایسه‌ای نشان داد که روش پرس گرم نسبت به روش سینتر معمولی و دو مرحله‌ای روش مناسب‌تری برای تولید قطعات اکسید روی با دانسیته بالا می‌باشد.
- اندازه دانه‌های نمونه پرس گرم از نمونه سینتر دو مرحله‌ای بزرگتر می‌باشد اما چگالی پایین‌تر و زمان طولانی پروسه برای نمونه سینتر دو مرحله‌ای کاربرد عملی آن را محدود می‌کند.

مراجع

1. P. Duran, J. Tartaj, C. Moure, Fully dense, fine-grained, doped zinc oxide varistors with improved nonlinear properties by thermal processing optimization, J. Am. Ceram. Soc. 86 (8) (2003) 1326–132.

2. J. Wang, L. Gao, Photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO ceramics prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering, J Am. Ceram. Soc. 88 (6) (2005) 1637–1639.
3. J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, Densification and grain growth of Aldoped ZnO, J. Mater. Res. 16 (2) (2001) 459–468.
4. M. Mazaheri, A.M. Zahedi, S.K. Sadrnezhaad, Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 56–63.
5. A.P. Hynes, R.H. Doremus, R.W. Siegel, Sintering and characterization of nanophase zinc oxide, J. Am. Ceram. Soc. 85 (8) (2002) 1979–1987.
6. M. Mazaheri, A.M. Zahedi, S.K. Sadrnezhaad, Two-step sintering of
7. nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 56–63