



# The Effect of pH and Calcination on the Optical Transmittance of SPS Alumina Ceramics

Masoumeh Shahriari Kallemasihi<sup>1</sup>, Mohammad Reza Loghman Estarki<sup>2\*</sup>, Hojjatollah Mansouri<sup>3</sup>, Hossein Jamali<sup>3</sup>, Mehran Sardarian<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph. D. Student, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran

<sup>4</sup> Ph. D., EBAD Company, Iranian Research Organization for Science Technology (IROST), Tehran, Iran

\*Corresponding Author's Email: [mrlestarki@mut-es.ac.ir](mailto:mrlestarki@mut-es.ac.ir) (M. R. Loghman Estarki)

## Paper History:

Received: 2023-01-07

Revised in revised form: 2023-03-01

Scientific Accepted: 2023-03-14

## Keywords:

Alumina,  
Chemical Deposition,  
Transparency,  
Transmission,  
Sintering Aid

**Abstract** In this research, transparent alumina ceramic was synthesized through the Spark Plasma Sintering (SPS) process. In this respect, its chemical deposition in the presence of Magnesium Nitrate and Lanthanum Nitrate, as the sintering agents, was surveyed. For this purpose, two types of alpha alumina powders (200 and 1000 nm) were used to prepare samples containing 100 ppm Magnesium Oxide and 100 ppm Lanthanum Oxide. In the chemical deposition process, the pH factors were compared, and the absence of powder calcination was investigated. In order to evaluate the phases, the samples were compared before and after SPS using X-Ray Diffraction (XRD) analysis, and deliberation of the microstructure was done using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis. Further, SPS was performed at 1500 °C at the rate of 50 °C/min under the pressure of 70 MPa for 15 min. The results of the IR transmittance test showed that the pH was adjusted and calcination was performed in 65 % of the 200-nm sample. EDS-Line analysis was then done to determine the mechanism of the sintering aids. The obtained results revealed the placement of Lanthanum oxide along the Alumina grain boundaries and the exclusion of the growth of Alumina grains during the sintering process while Magnesium oxide formed a spinel lattice to increase the density of alpha Alumina. Of note, pH adjustment and calcination reaction had significant effects on the enhanced transparency of the samples produced through the chemical deposition process.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_168519.html](https://www.jamt.ir/article_168519.html)

## 1. INTRODUCTION

Fabrication of transparent ceramics has significantly drawn researchers' attention in recent years. According to a study by Abbas Zadeh, in case  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanopowder was used with MgO and  $\text{La}_2\text{O}_3$  as the sintering aids, increasing the percent of MgO from 0.1 up to 0.15 wt % led to the formation of the secondary phases that degraded the transparency of the samples. He further observed that introduction of  $\text{La}_2\text{O}_3$  sintering aid would enhance the light transmission of the sample up to 60 % [1]. The introduction of magnesium oxide, lanthanum oxide, yttrium oxide, zirconium oxide, and other rare earth elements, as the sintering aids, to the Alumina powder via different methods (e.g., mechanical alloying, chemical deposition, etc.) enhanced the light transmission. Alumina transparency can be greatly improved by reducing the light scattering points, such as grain boundaries, cavities, and pores [2]. Upon increasing the content of magnesium oxide, the probability of the formation of the secondary spinel phases within the grains will increase, and this defect tends to scatter the light, thereby reducing the transparency of alumina ceramic. Increasing the percent of lanthanum oxide, however, helps obtain alumina with

nonporous grains and a fine and compact structure. In the presence of the magnesium oxide, movements along the grain boundaries are limited by the spinel phase. In case the sintering temperature rises above 1700 °C, magnesium oxide is evaporated and consequently, emission of the magnesium oxide vapour from the sample surface results in inconsistent particle growth, thus lowering the light transmittance. The particle size decreases by adding lanthanum oxide [3]. The lanthanum oxide stabilizes the alumina grain boundary due to the large difference in the atomic radius. It should be noted that this stabilization is achieved upon complete placement of the lanthanum oxide along the alumina grain boundary. Lanthanum oxide tends to slow down the movements along the alumina grain boundaries so that the pores will no longer remain within the alumina grains. In fact, when the boundary movement rate equals the pore movement rate, the pores will remain within the grain boundaries where they join one another and then disappear.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Commercial-grade 200-nm alpha alumina powder (purity: 99.99 %, a product of US-nano Company,

Please cite this article as: Shahriari Kallemasihi, M., Loghman Estarki, M. R., Mansouri, H., Jamali, H., Sardarian, M., "The effect of pH and calcination on the optical transmittance of SPS Alumina ceramics", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 1-11. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265>).

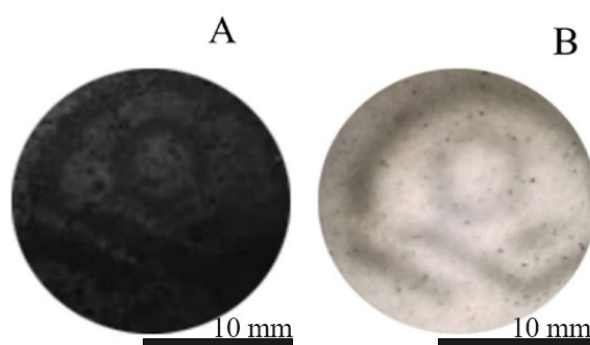


average particle size: 200-300 nm, specific surface area: 12.8 m<sup>2</sup>/g) and 1000-nm alpha alumina powder (purity: 99.99 %, a product of US-nano Company, average particle size: 800-1000 nm, specific surface area: 8.9 m<sup>2</sup>/g) as well as the sintering alides of magnesium nitrate and lanthanum nitrate with the purity of 99.99 % were procured from Sigma Aldrich Company. Phase characterization of the alumina powders was done using a Philips XRD apparatus operating in CuK $\alpha$  mode at 40 kV. As the sintering aids, 100 ppm of magnesium nitrate and lanthanum nitrate were completely dissolved in deionized water, and the effects of pH adjustment on the transparency of the 200-nm alpha alumina sample were investigated. In order to precipitate the magnesium nitrate and lanthanum nitrate in the form of La (OH)<sub>3</sub> and Mg (OH)<sub>2</sub>, the pH was adjusted to 9.5. The effect of calcination on the produced 200-nm powder was also evaluated. In general, calcination was done at 800 °C for a period of 120 min to release NO<sub>3</sub> gases and convert the hydroxide of the sintering aid metals into the corresponding metallic oxides. Sintering was also performed at 1500 °C through the SPS 6010 at the heating rate of 50 °C/min within the holding time of 15 min under the pressure of 70 MPa. During the

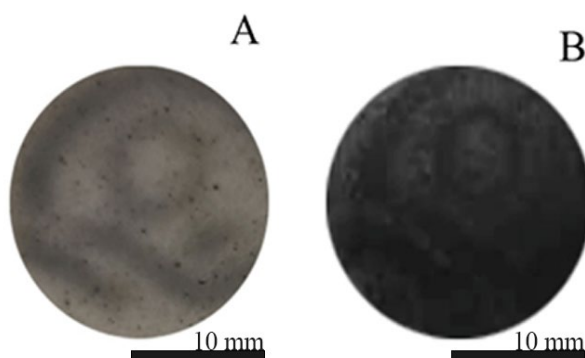
preparation of a disk of 2 cm in diameter, they were polished and subjected to IR light transmittance test by means of a Lumex InfraLUM FT-08 FTIR spectrometer. EDS-Line analysis was further performed to determine the mechanism of the sintering agent.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

PH Adjustment leads to the precipitation of magnesium nitrate and lanthanum nitrate salts (Mg (OH)<sub>2</sub> and La (OH)<sub>3</sub>, respectively), and calcination before SPS releases NO<sub>3</sub> gases and converts hydroxide of the sintering aid metals into the corresponding metallic oxides, which itself affects the sample transparency. Figure 1 demonstrates the effect of this process on the IR transmittance. Through pH adjustment, the IR transmittance of 65 % at the wavenumber of 1500 1/cm was achieved while the corresponding figure was 60 % when no pH adjustment was applied. This indicates an enhancement in the IR transmittance with pH adjustment. Moreover, at the wavenumber of 1500 1/cm, elimination of the calcination stage reduced the IR transmittance.



**Figure 1.** Images of the 200-nm alpha alumina samples upon sintering at 1500 °C: (A) without pH adjustment, and (B) with pH adjustment, on solutions containing the sintering agent salts



**Figure 2.** Images of the 200-nm alpha alumina samples upon sintering at 1500 °C: (A) with pH adjustment and calcination and (B) without pH adjustment and without calcination in solutions containing the sintering aid salts

### 4. CONCLUSION

The IR light transmittance depends on the sintering temperature and time. In the case of the 1000-nm sample, excessive particle growth led to an IR transmittance of only 5 % (which is pretty insignificant) at the wavenumber of 1550 1/cm. On the contrary, in the 200-nm sample, the limited presence of pores and

particle growth upon sintering resulted in an IR light transmittance of 65 % at the same wavenumber of 1500 1/cm.

### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of this article would like to appreciate Dr Mohammad Reza Loghman Astaraki for facilitating the

receipt of the Labsnet Grant from the Iran Nanotechnology Innovation Council.

## REFERENCES

1. Abbaszadeh, H., Rahmani, A., Asghari, Z., "Preparation of translucent ceramic from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder by pressureless sintering method", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, Vol. 2, No. 1, (2013), 17-23. <https://civilica.com/doc/1206444>
2. Parikh, P. B., "Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. 54, No. 5, (1995), 179-184. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1995.10804716>
3. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G. E., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B., "Transparent ceramics: Processing, materials and applications", *Progress In Solid State Chemistry*, Vol. 41, No. 1-2, (2013), 20-54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
4. Stuer, M., Zhao, Z., Aschauer, U., Bowen, P., "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 6, (2010), 1335-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.001>



## مقاله کامل پژوهشی

## اثر pH و کلسیناسیون بر عبور اپتیکی سرامیک‌های آلومینایی SPS شده

معصومه شهریار کله مسیحی<sup>۱</sup>، محمدرضا لقمان استرکی<sup>۲\*</sup>، حجت‌اله منصوری<sup>۳</sup>، حسین جمالی<sup>۳</sup>، مهران سرداریان<sup>۴</sup><sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران<sup>۲</sup> دانشیار، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران<sup>۳</sup> استادیار، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران<sup>۴</sup> دکتری، شرکت گسترش کاربرد باریکه الکترون، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

## تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۰/۱۷

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۳

## کلیدواژه‌ها:

آلومینا،

رسوب شیمیایی،

شفاف،

عبور،

کمک‌تف‌جوش

**چکیده** در این پژوهش، سرامیک آلومینای شفاف با فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما (SPS) تولید شد. در این راستا، در تحقیق حاضر، فرایند تولید این سرامیک‌ها با استفاده از روش رسوب شیمیایی در حضور کمک‌تف-جوش‌های نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم و با استفاده از پودر آلفا-آلومینا با اندازه ذرات (۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر) انجام شد. دوغاب حاصل از پودر آلومینا، نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد و کلسیناسیون در ۸۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. به این منظور، سوسپانسیون از نانوذرات آلومینا با ۱۰۰ ppm اکسید منیزیم و ۱۰۰ ppm اکسید لانتانیم با استفاده از نمک‌های نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم تولید شدند. به منظور ارزیابی خواص ساختاری و ریزساختاری پودرهای تولیدشده، بر روی نمونه‌ها آزمونهای پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام شد. تف‌جوشی در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، مدت‌زمان نگهداری ۱۵ دقیقه و فشار ۷۰ مگاپاسکال انجام شد. آزمون عبور نور مادون قرمز نشان داد که در حضور کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای منیزیم و لانتانیم، عبور نور در نمونه ۲۰۰ نانومتر، ۶۵ درصد حاصل شد. نمونه ۱۰۰۰ نانومتر SPS شده، از شفافیت بسیار کمی برخوردار شد و دانسیته بالک این نمونه ۹۶ درصد دانسیته تئوری آلفا-آلومینا را شامل شد. از سوی دیگر، حضور کمک‌تف‌جوش‌ها به واسطه افزایش چگالی نمونه‌ها و نیز جلوگیری از رشد دانه در مرحله تف‌جوشی سبب ایجاد شفافیت در سرامیک تولیدی شد. به منظور تعیین سازوکار کمک‌تف-جوش‌ها آنالیز EDS-Line انجام شد و نشان داد که اکسید لانتانیم در مرز دانه‌های آلومینا قرار گرفته و از رشد دانه آلومینا در طی تف‌جوشی ممانعت کرده است و اکسید منیزیم با تشکیل شبکه اسپینل افزایش چگالی آلفا-آلومینا را در پی داشته است و همین سازوکار منجر به شفافیت در نمونه‌ها شده است. همچنین، تنظیم pH و عملیات کلسیناسیون در روش رسوب شیمیایی منجر به افزایش عبور نور مادون قرمز از ۶۰ به ۶۵ درصد در عدد موجی ۱/۱۵۰۰ cm شده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_168519.html](https://www.jamt.ir/article_168519.html)

## ۱- مقدمه

منیزیم (MgO) و لانتانیم ( $La_2O_3$ ) نشان داد که افزایش اکسید منیزیم از ۰/۱ به ۰/۱۵ درصد وزنی منجر به تشکیل فازهای ثانویه درون دانه‌های ریزساختار شده که این امر باعث کاهش شفافیت نمونه‌ها شد. همچنین مشاهده کردند که با افزودن اکسید لانتانیم، مقدار سختی و چگالی افزایش یافته و میزان عبور نور

تولید سرامیک‌های شفاف آلومینایی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. بررسی‌های عباس‌زاده با استفاده از نانوپودر آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای

\*عهده دار مکاتبات: محمدرضا لقمان استرکی

نشانی: ایران، اصفهان، شاهین‌شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، تلفن: ۰۳۱-۴۵۹۱۴۲۷۱، دورنگار: -

پیام‌نگار: [mrlestarki@mut-es.ac.ir](mailto:mrlestarki@mut-es.ac.ir)

آلفا-آلومینا (۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر)، عواملی از قبیل pH و کلسیناسیون و تأثیر آنها بر شفافیت ظاهری و عبور نور مادون-قرمز بررسی شده است. نتیجه‌ای که حاصل شده این است که با کنترل pH و کلسیناسیون پودر، نمونه هم از لحاظ ظاهری شفاف‌تر شده و هم این‌که عبور نور مادون‌قرمز بعد از تف‌جوشی در نمونه آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر از ۶۰ به ۶۵ درصد افزایش یافته است.

## ۲- روش تحقیق

پودر آلفا-آلومینای تجاری ۲۰۰ نانومتر (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، تولید شرکت US-nano، متوسط اندازه ذرات ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و سطح ویژه در حدود ۱۲/۸ مترمربع بر گرم)، آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر (خلوص ۹۹/۹ درصد، تولید شرکت-US nano، متوسط اندازه ذرات ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر و سطح ویژه ۸/۹ مترمربع بر گرم) و کمک‌تف‌جوش‌های نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخت شرکت سیگما آلدیج مورد استفاده قرار گرفته است. فازبندی پودرهای آلومینا با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس<sup>۲</sup> (XRD) (مدل Philips .CuKα، ۴۰ کیلوولت) انجام شده است. کمک‌تف-جوش‌های نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم هرکدام به میزان ppm ۱۰۰ در آب دیونیزه به‌طور کامل حل شدند و تنظیم و عدم تنظیم pH بر شفافیت نمونه ۲۰۰ نانومتر آلفا-آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور تنظیم pH ابتدا با توزین نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم، این نمک‌ها را در آب دیونیزه به‌حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، کامل حل کرده و پس از گذشت ۱۰-۵ دقیقه، pH این محلول نمکی با افزودن آمونیاک تنظیم شد. پس از آن پودر آلومینا کم کم به محلول اضافه شد.

در حالت کلی، به‌منظور رسوب دادن نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم به‌صورت  $Mg(OH)_2$ ،  $La(OH)_3$  عدد pH بر روی ۹/۵ تنظیم شده است. تأثیر انجام و نیز عدم انجام عملیات کلسیناسیون بر روی پودر ۲۰۰ نانومتر تولیدشده نیز بررسی شد. به‌صورت کلی، کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت به‌منظور آزاد شدن گازهای  $NO_3$  و تبدیل

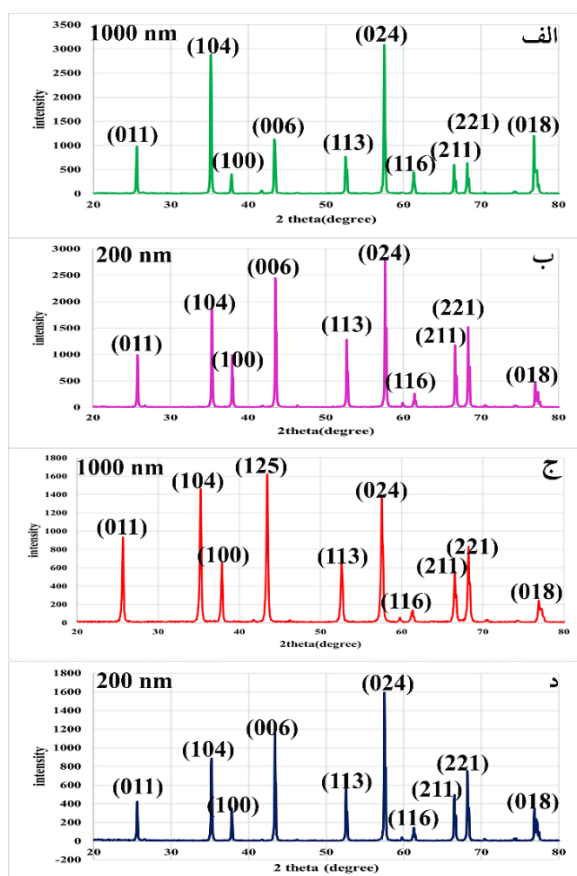
به ۶۰ درصد رسیده است [۱]. افزودن کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای منیزیم، لانتانیم، ایتیم، زیرکونیوم و سایر اکسید عناصر نادر خاکی به پودرهای آلومینا با روش‌های مختلف آسیاب‌کاری، رسوب شیمیایی و غیره منجر به افزایش درصد عبور نور شده است. در شفافیت آلومینا، کاهش مراکز پراکندگی نور از جمله مرزدانه‌ها، حفرات و تخلخل‌ها بسیار اهمیت دارد [۲]. با افزایش مقدار اکسید منیزیم، احتمال تشکیل فازهای ثانویه اسپینل درون دانه‌ها افزایش یافته و این نقص به‌عنوان عامل پراکندگی نور، باعث کاهش شفافیت سرامیک آلومینا می‌شود. با افزایش اکسید لانتانیم، آلومینا با دانه‌های بدون تخلخل و ساختار ریز و فشرده حاصل می‌شود. در حضور اکسید منیزیم از حرکت مرز دانه به‌وسیله فاز اسپینل جلوگیری می‌شود. با افزایش دمای تف‌جوشی به بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سلسیوس، اکسید منیزیم تبخیر شده و بخار اکسید منیزیم از سطح نمونه باعث رشد غیر پیوسته دانه‌ها و کاهش درصد عبور نور می‌شود. با افزودن اکسید لانتانیم اندازه دانه کاهش می‌یابد [۳]. اکسید لانتانیم مرزدانه آلومینا را پایدار کرده و این امر به‌دلیل تفاوت زیاد در شعاع اتمی حاصل شده است که با حضور کامل اکسید لانتانیم در مرز دانه آلومینا حاصل می‌شود. حرکت مرزدانه‌های آلومینا توسط اکسید لانتانیم کند می‌شود و تخلخل‌ها درون دانه‌های آلومینا باقی نمی‌مانند و هنگامی که سرعت حرکت مرزدانه با سرعت حرکت تخلخل‌ها یکسان باشد، تخلخل‌ها درون مرز دانه باقی مانده و به‌یکدیگر ملحق و حذف می‌شوند. استوئر<sup>۱</sup> [۴] اظهار کرد درصد تخلخل در نمونه دارای عوامل افزودنی ( $MgO, Y_2O_3, La_2O_3$ ) کمتر از نمونه آلفا-آلومینا خالص شد. در واقع نواحی مرزدانه به‌وسیله عناصر ایتیم و لانتانیم پر شده و مراکز فاز ثانویه به‌دلیل کم بودن مقدار این عناصر تشکیل نشده و عبور نور بهبود یافته است. در سایر پژوهش‌ها، استفاده از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما در ساخت سرامیک‌های آلومینایی شفاف نشان داد که رشد بی‌رویه دانه‌ها در فرایند تف-جوشی اثر مطلوبی بر تراکم‌پذیری و شفافیت ندارد و نرخ افزایش دما در فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما منجر به ریزساختار همگن‌تر شده است.

در این مقاله علاوه‌بر تأثیر دو اندازه ذره مختلف پودر

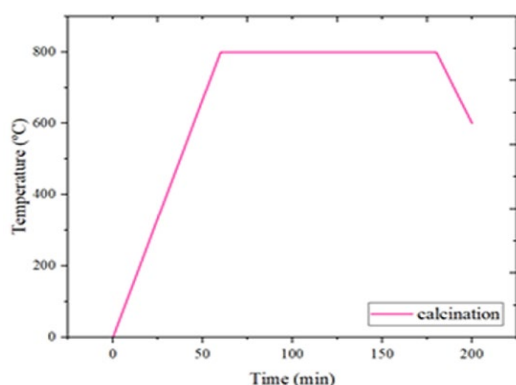
<sup>2</sup> X-Ray Diffraction

<sup>1</sup> Stoer

کلسیناسیون قبل از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما، منجر به آزاد شدن گاز  $\text{NO}_3$  از پودرهای کمک‌تف‌جوش شده و تأثیر انجام و نیز عدم انجام این عملیات بر میزان عبور نور مادون قرمز بررسی شده است. همچنین تأثیر تنظیم pH به منظور رسوب کردن نمک‌های نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم بر درصد عبور نور مادون قرمز نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

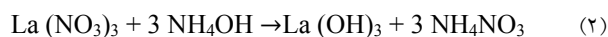


شکل ۱. الگوی پراش پرتوی ایکس آلفا-آلومینا (الف) ۱۰۰۰ نانومتر قبل از SPS، (ب) ۲۰۰ نانومتر قبل از SPS، (ج) ۱۰۰۰ نانومتر بعد از SPS و (د) ۲۰۰ نانومتر بعد از SPS



شکل ۲. نمودار دمای کلسیناسیون پودرهای آلومینا بعد از فرایند رسوب شیمیایی

هیدروکسید فلزات کمک‌تف‌جوش به اکسید فلزی مطابق با واکنش‌های (۱) و (۲) صورت گرفت.



تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما با استفاده از دستگاه sps 6010، در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، مدت‌زمان نگهداری ۱۵ دقیقه و میزان فشار ۷۰ مگاپاسکال انجام شد. تصاویر سطح قرص‌های تهیه‌شده (به قطر ۲ سانتی‌متر) بعد از پولیش و آماده‌سازی نهایی، با استفاده از دوربین canon مدل EOS 4000D تهیه شدند.

درصد عبور نور مادون قرمز با استفاده از FTIR-Infracum FT-08, LUMEX) انجام شد. همچنین دانسیته بالک به روش ارشمیدس اندازه‌گیری و آنالیز EDS-Line به منظور تعیین سازوکار عملکرد کمک‌تف‌جوش‌ها انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱)، الگوی پراش پرتوی ایکس آلفا-آلومینای ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر همراه با کمک‌تف‌جوش‌های اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم را قبل و بعد از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما نشان می‌دهد. در شکل (۱-الف و ب)، تمام پراش‌های نانوپودرهای آلفا-آلومینای ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر منطبق بر قله‌های آلفا-آلومینا (با کارت پرتوی ایکس ۱۱۲۴-۷۱) هستند و پارامتر شبکه  $a=b=0.47544$  نانومتر،  $c=1.297$  نانومتر و ساختار بلوری آلفا-آلومینا به صورت شش‌گوش می‌باشد.

شکل (۱-ج و د) الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های SPS شده را نشان می‌دهد. از آنجاکه آلفا پایدارترین فاز آلومیناست، با افزایش دما هیچ‌گونه تغییر فازی مشاهده نشده است و با توجه به کم بودن درصد کمک‌تف‌جوش‌های مورد استفاده، قله‌های مربوط به اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم در آنالیز پراش پرتوی ایکس ظاهر نشده است. در آنالیز پراش پرتوی ایکس این نمونه‌ها، هیچ نوع فاز اضافی یا تجزیه‌شده مشاهده نشده و شدت قله‌ها افزایش یافته است.

شکل (۲)، انجام کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس را با مدت‌زمان ماندگاری ۲ ساعت در این دما نشان می‌دهد. عملیات

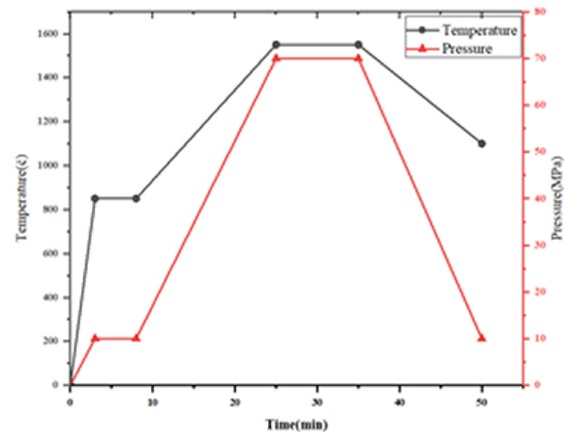
مطابق با آنالیز EDS-Line در شکل (۵)، تغییرات غلظت

آلومینیوم، منیزیم، اکسیژن و لانتانیم در نواحی مرزدانه‌ها و روی و کنار دانه آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۵-الف) مسیر طی شده به منظور بررسی تغییرات غلظت را نشان می‌دهد. هریک از عناصر در شکل (۵-ب) از یک دانه آلومینا شروع شده و از مرز دانه رد شده و به دانه مجاور نقطه-گذاری شده است و آنالیز EDS در (۵-ج)، نشان‌دهنده طیف جذبی عناصر اکسیژن، لانتانیم، منیزیم و آلومینیوم است. مطابق با این آنالیز و برطبق ترکیب شیمیایی (شامل بیش از ۹۹ درصد اکسید آلومینیوم)، شدت اکسیژن و آلومینیوم در مقایسه با منیزیم و لانتانیم بسیار بالاتر نشان داده شده است. برطبق نمودار شکل (۵-الف) در ابتدا که روی دانه آلومینا مسیریابی شده است، غلظت آلومینیوم بسیار بالاست. فاصله طی شده ۳/۵ میکرون است. به‌عنوان نمونه، در فاصله ۲۰۰ نانومتر و بر روی دانه آلومینا غلظت لانتانیم و آلومینیوم بالاتر از سایر عناصر است. با نزدیک شدن به مرزدانه، غلظت لانتانیم کمتر شده و در مرزدانه کمتر شده است. غلظت منیزیم در کل مسافت طی شده یکسان است و این نشان‌دهنده وجود عنصر منیزیم روی دانه آلومینا و در مرزدانه‌ها و پخش شدن این عنصر به‌طور یکنواخت در کل نمونه است. استشعاع یونی  $Al^{3+}$  (۰/۰۵۳ نانومتر) و  $La^{3+}$  (۰/۱۰۳ نانومتر) است و این اختلاف زیاد شعاع یونی، حضور کامل اکسید لانتانیم در مرزدانه‌های آلومینیم را توجیه می‌کند.

بنابراین می‌توان این‌گونه توصیف کرد که کمک‌تف‌جوش افزایش منیزیم با قرارگیری روی و کنار دانه آلومینا، منجر به افزایش چگالی شده و اکسید لانتانیم با قرارگیری در نواحی مرزدانه از رشد دانه آلومینا در دماهای بالا جلوگیری کرده و به‌عنوان ممانعت‌کننده از رشد دانه آلومینا و پایدارکننده شبکه اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) عمل می‌کند و این سازوکار منجر به افزایش شفافیت نمونه‌ها در حضور کمک‌تف‌جوش‌های اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم خواهد شد. درحین فرایند تف‌جوشی، رشد دانه منجر به حرکت مرزدانه‌ها می‌شود؛ ولی فاز اسپینل یک فاز سخت است و از حرکت مرزدانه‌ها ممانعت می‌کند. جدایش  $MgO$  حل شده در مرزدانه، رشد دانه‌های آلومینا را درحین تف‌جوشی کنترل می‌کند.

در شکل (۳)، چرخه اعمال دما و فشار در فرایند تف-

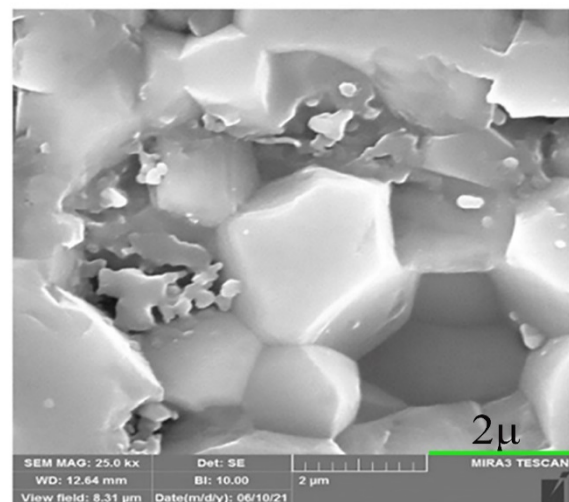
جوشی جرقه‌ای پلاسما نشان داده شده است. دمای تف‌جوشی در هر دو نمونه ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، نرخ گرمایش ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و بیشترین فشار اعمال شده ۷۰ مگاپاسکال است.



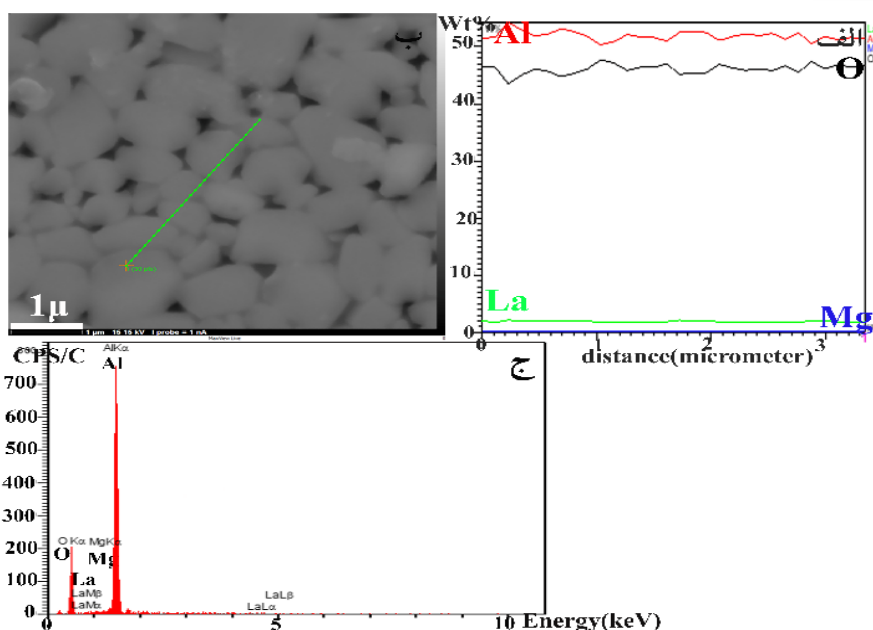
شکل ۳. نمودار تغییرات دما و فشار در فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما

شکل (۴) تصویر میکروسکوپی آلفا-آلومینای ۲۰۰

نانومتر را بعد از حکاکی حرارتی به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. مطابق با این تصویر نواحی مرزدانه و دانه قابل شناسایی است. ریزساختار بیشتر به شکل دانه‌های شش‌گوش همراه با دانه‌های شبه‌کروی و در برخی نواحی، دانه‌هایی به صورت نامنظم و بی‌شکل دیده می‌شود.

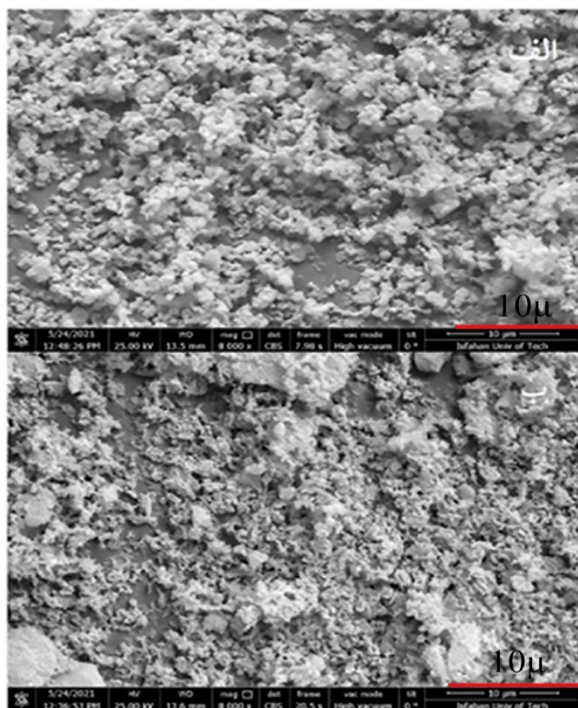


شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر، حکاکی حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت



شکل ۵. آنالیز EDS-Line نمونه آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر همراه با کمک‌تف‌جوش‌های اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم تف‌جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) مسافت طی شده ب) تغییرات غلظت عناصر اکسیژن، لانتانیم، آلومینیوم، منیزیم برحسب مسافت طی شده و ج) آنالیز EDS

در عدد موجی (۱۵۰۰ 1/cm) به ۶۵ درصد و بدون تنظیم pH به ۶۰ درصد رسیده است بنابراین عبور نور مادون قرمز با تنظیم عامل pH افزایش یافته است. همچنین عدم عملیات کلسیناسیون منجر به کاهش عبور نور مادون قرمز در عدد موجی (۱۵۰۰ 1/cm) شده است.



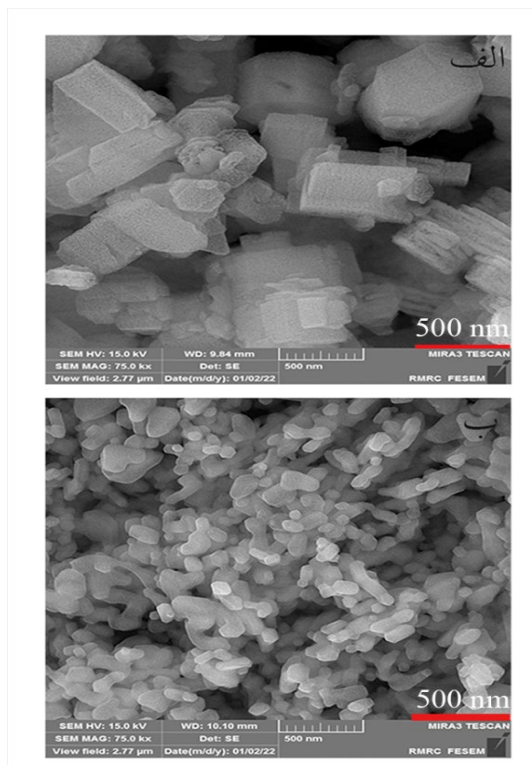
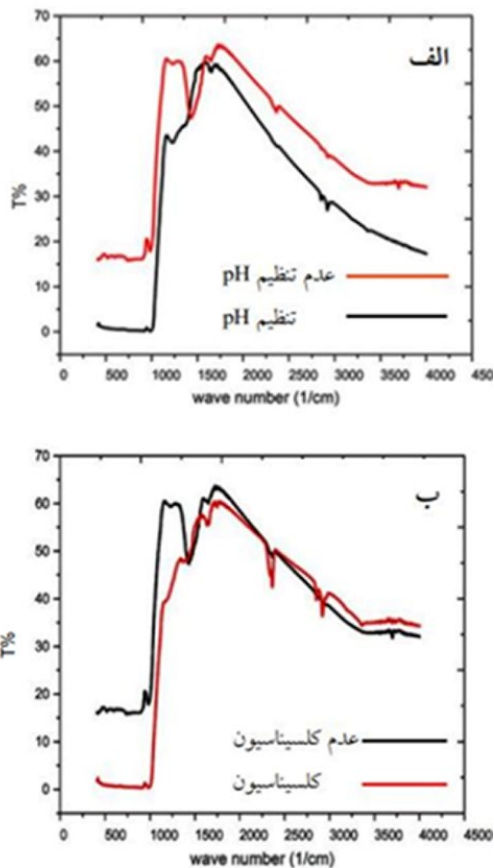
شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای آلفا-آلومینای رسوب شیمیایی شده و قبل از کلسیناسیون، الف) آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر و ب) آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر

شکل (۶) و (۷) مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدانی پودرهای آلفا-آلومینای ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر به همراه کمک‌تف‌جوش‌های نمکی نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم است. مطابق با این تصاویر شکل پودرها با انجام عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس بدون تغییر مانده است؛ ولیکن به هم‌چسبیدگی پودرها به‌ویژه در نمونه ۲۰۰ نانومتر، با اندازه ذرات کوچک‌تر، بیشتر است. رشد دانه آلومینا در این دما بسیار کم و ناچیز است. تغییر رنگ از سفید به خاکستری تیره در هر دو نمونه در اثر افزایش دما به وجود آمده است. همچنین در این تصاویر، شکل پودر آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر شبه‌کروی و پودر ۱۰۰۰ نانومتر به صورت مکعب مستطیل است.

در شکل‌های (۸) و (۹)، تأثیر تنظیم pH و انجام عملیات کلسیناسیون پودر بر شفافیت آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر بررسی شده است.

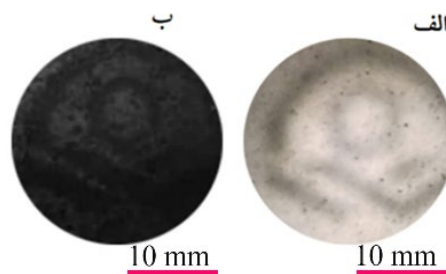
تنظیم pH، منجر به رسوب نمک‌های نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم به صورت  $Mg(OH)_2$  و  $La(OH)_3$  خواهد شد و عملیات کلسیناسیون قبل از تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما، باعث آزاد شدن گازهای  $NO_3$  و تبدیل هیدروکسید فلزات کمک‌تف-جوش به اکسید فلزی می‌شود که خود از عوامل تأثیرگذار بر شفافیت نمونه‌هاست و در شکل (۱۰) تأثیر این عملیات بر میزان عبور نور مادون قرمز بررسی شده است. با تنظیم pH، میزان عبور





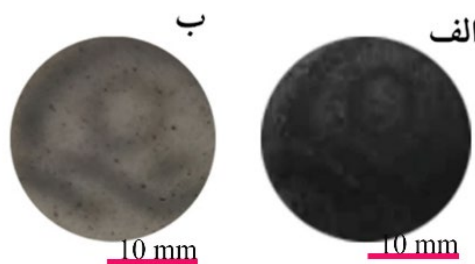
شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی پودرهای آلفا-آلومینای رسوب شیمیایی شده و بعد از کلسیناسیون، الف) آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر و ب) آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر

شکل ۱۰. آزمون عبور نور مادون قرمز آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) بررسی تأثیر pH محلول نمکی کمک تفجوشها و ب) بررسی تأثیر کلسیناسیون پودر بر درصد عبور نور مادون قرمز



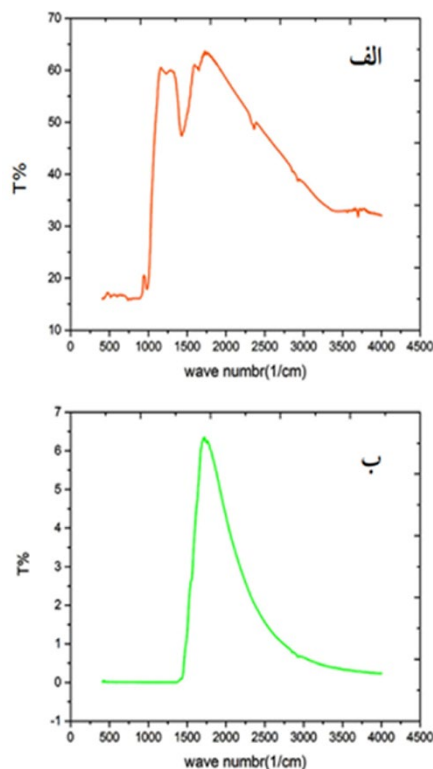
شکل ۸. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) عدم تنظیم pH و ب) تنظیم pH، بر روی محلول حاوی نمک‌های کمک تفجوش

در شکل (۱۱)، ریزساختار نمونه‌های ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر بعد از تفجوشی مورد مقایسه قرار گرفته است. نمونه ۲۰۰ نانومتر، دارای کم‌ترین میزان تخلخل نسبت به نمونه ۱۰۰۰ نانومتر است. در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر فضای باز در بین ذرات و عدم همگنی ریزساختار مشاهده می‌شود. همین عوامل بر روی شفافیت ظاهری نمونه تأثیر گذاشته و این نمونه نسبت به نمونه ۲۰۰ نانومتر از شفافیت ظاهری کمتری برخوردار است که در شکل (۱۲) به وضوح قابل مشاهده است. دانه‌های سیاه بر روی نمونه‌ها نشان‌دهنده جذب گرافیت در فرایند تفجوشی جرقه‌ای پلاسما است. همچنین در هر دو نمونه عامل کنترل شده و عملیات کلسیناسیون قبل از تفجوشی بر روی پودرها انجام شده است. نمونه ۱۰۰۰ نانومتر دارای شفافیت کمتری نسبت به نمونه ۲۰۰ نانومتر است. علت این عدم شفافیت به بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات پودر ۱۰۰۰ نانومتر مربوط می‌باشد که منجر به رشد دانه بیشتر و وجود منافذ باز بین دانه‌ای بیشتر بعد از تفجوشی

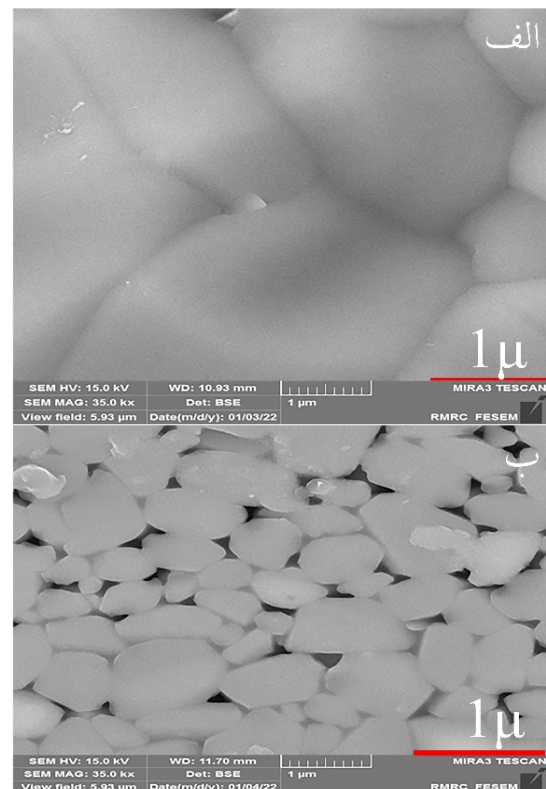


شکل ۹. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر تفجوشی- شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) عدم تنظیم pH و عدم کلسیناسیون و ب) تنظیم pH و کلسیناسیون در فرایند آماده‌سازی دوغاب و پودر

و زمان تف‌جوشی بالاتر منجر به عبور نور مادون‌قرمز بالاتر خواهد شد. با بزرگ‌تر شدن دانه‌های آلومینا در طی تف‌جوشی، حفرات و منافذ ایجاد می‌شود که مناطق کارآمدی در پراکندگی نور مادون‌قرمز هستند و میزان عبور نور مادون‌قرمز را کاهش می‌دهند. باتوجه به تصاویر میکروسکوپی ارائه‌شده در شکل (۱۱)، در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، حفرات بیشتری در بین دانه‌ها بعد از تف‌جوشی وجود دارد و این عوامل منجر به کاهش میزان عبور نور مادون‌قرمز در این نمونه شده است.

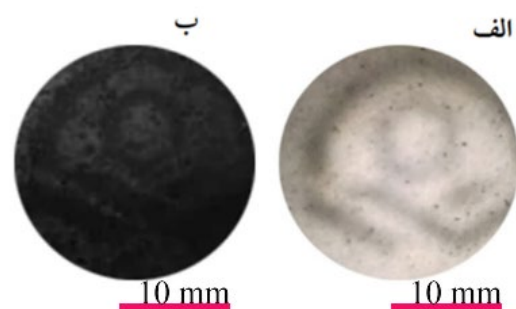


شده است و در نتیجه چگالی نمونه کاهش یافته و از میزان شفافیت آن کاسته شده است.



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، SPS شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۱۳. مقایسه درصد عبور نور مادون‌قرمز آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، که pH آن تنظیم و کلسیناسیون انجام شده است



شکل ۱۲. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، SPS شده در ۱۵۰۰ درجه سلسیوس

۴- نتیجه‌گیری  
در این پژوهش تأثیر پارامترهای فرایند رسوب شیمیایی از جمله عامل pH و کلسیناسیون پودر بر عبور نور مادون‌قرمز مورد بررسی قرار گرفت.

- تنظیم pH و انجام کلسیناسیون، منجر به افزایش عبور نور مادون‌قرمز و افزایش شفافیت ظاهری در نمونه ۲۰۰ نانومتر شد و میزان عبور نور مادون‌قرمز از ۶۰ به ۶۵ درصد در عدد موجی ۱/۱۵۰۰ رسید.

در شکل (۱۳)، میزان عبور نور مادون‌قرمز در عدد موجی ۱/۱۵۵۰ در نمونه ۲۰۰ نانومتر، ۶۵ درصد و در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، ۵ درصد به دست آمده است. از عوامل تأثیرگذار بر عبور در ناحیه نور مادون‌قرمز، نرخ گرمایش و زمان تف‌جوشی خواهد بود و نرخ گرمایش آهسته

افزایش چگالی شد؛ همچنین با وجود MgO، فاصله تخلخل‌ها کاهش یافت و جاهای خالی در نمونه کمتر شد و چگالی بالک نمونه به چگالی تئوری نزدیک‌تر شده و بنابراین عبور نور بهبود یافت.

## ۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از جناب آقای دکتر محمدرضا لقمان استرکی بابت جذب پژوهانه لبز نت از ستاد نانوفناوری جمهوری اسلامی ایران تشکر می‌کنند.

## مراجع

1. Abbaszadeh, H., Rahmani, A., Asghari, Z., "Preparation of translucent ceramic from  $Al_2O_3$  nanopowder by pressureless sintering method", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, Vol. 2, No. 1, (2013), 17-23. <https://civilica.com/doc/1206444>
2. Parikh, P. B., "Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. 54, No. 5, (1995), 179-184. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1995.10804716>
3. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G. E., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B., "Transparent ceramics: Processing, materials and applications", *Progress In Solid State Chemistry*, Vol. 41, No. 1-2, (2013), 20-54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
4. Stuer, M., Zhao, Z., Aschauer, U., Bowen, P., "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 6, (2010), 1335-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.001>

• سازوکار عملکرد کمک‌تف‌جوش اکسید منیزیم با قرارگیری در کنار دانه آلومینا و روی سطح آلومینا منجر به تشکیل شبکه اسپینل و افزایش چگالی آلفا-آلومینا شد و اکسید لانتانیم با قرارگیری در نواحی مرزدانه به‌عنوان ممانعت‌کننده از رشد دانه آلومینا عمل کرد و این سازوکارها منجر به افزایش شفافیت در هر دو نمونه ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر شد.

• اندازه ذرات پودر آلومینا تأثیر زیادی بر شفافیت ظاهری بعد از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما دارد و با بزرگ شدن اندازه ذرات پودر، حفرات بین‌دانه‌ای و رشد دانه آلومینا بعد از تف‌جوشی ایجاد شد که به‌عنوان مناطق پراکندگی نور عمل کردند و شفافیت ظاهری نمونه را کاهش دادند.

• میزان عبور نور مادون‌قرمز به دما و زمان تف‌جوشی بستگی دارد و با رشد زیاد دانه‌های نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، میزان عبور نور مادون‌قرمز به ۵ درصد در عدد موجی  $1/cm$  ۱۵۵۰ رسید که این میزان عبور بسیار ناچیز است. در مقابل، در نمونه ۲۰۰ نانومتر به‌دلیل کمتر بودن میزان حفرات و کمتر بودن رشد دانه بعد از تف‌جوشی، میزان عبور نور مادون‌قرمز به ۶۵ درصد در این عدد موجی رسید.

• باتوجه‌به واکنش اکسید منیزیم و آلومینا، ترکیب اسپینل  $(MgAl_2O_4)$  تشکیل می‌شود. این ساختار منجر به