

## بررسی اثر متغیرهای SPS (سینتر به روش جرقه پلاسما) بر روی چگالی ZnSe تفجوشی شده

یادداشت پژوهشی

سامان صفیان\*<sup>۱</sup>، محمد ذاکری<sup>۱</sup>، محمدرضا رحیمی‌پور<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۴/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۳/۹

**چکیده** در پژوهش حاضر تفجوشی پودر سلنیدروی با روش SPS با موفقیت انجام شد. اثر متغیرهای دما و فشار این روش بر روی دانسیته بالک قطعه بررسی گردید. برای اندازه‌گیری دانسیته از روش ارشمیدسی، برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپی نوری و میکروسکوپی الکترونی روبشی و برای بررسی فازها از الگوی پرتو اشعه X استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که دما و سپس فشار بیشترین اثر را دارند و بالاترین دانسیته نسبی (۹۹/۳٪) در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۷۰ مگاپاسکال و کمترین دانسیته نسبی (۹۹/۱٪) در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰ مگاپاسکال (زمان نگه‌داری در دمای نهایی ۲۵ دقیقه) حاصل شد. همچنین پدیده جهت‌گیری صفحات کریستالوگرافی توسط الگوی پراش اشعه X مشاهده و توسط میکروسکوپی الکترونی روبشی تایید گردید.

**کلمات کلیدی:** SPS، جهت‌گیری، سلنید روی.

## Effect of the SPS Parameters on the Density of Sintered ZnSe

Saman Safian\*<sup>1</sup>, Mohammad Zakeri<sup>1</sup>, Mohammad Reza Rahimipoor<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials and Energy Research Institute, Institute of Ceramics, Karaj, Iran

**Abstract** In the present study, zinc selenide powder sintered by SPS method successfully completed. The effects of temperature and pressure parameters of SPS on the bulk density were investigated. To measure the density, Archimedes method, to investigate the microstructure, optical microscopy and SEM and to phase study, XRD were used. The results indicated that temperature and then pressure are the most effective and the maximum density (99.3%) and minimum density (91.1%) was obtained at 1100 °C, 70 MPa and 1000 °C, 30 MPa respectively (25 min soaking time). Also the phenomenon of plate's crystallographic orientation was observed by XRD and was confirmed by SEM.

**Keywords:** SPS, orientation, ZnSe.

## ۱- مقدمه

مواد عبوری فروسرخ در ۵۰ سال اخیر، موضوع مورد علاقه بسیاری از محققین می‌باشد. این مواد کاربردهای متنوعی دارند که یکی از مهم‌ترین آن‌ها، پنجره‌های فروسرخ بوده که ویژگی بارز آن‌ها میزان عبور بالای امواج مادون قرمز در محدوده ۱۴-۸ میکرومتر است. همچنین این مواد باید خواص مکانیکی مناسبی از خود نشان دهند. در مقایسه با نور مرئی تعداد انگشت شماری ماده وجود دارد که قابلیت عبور امواج مادون قرمز در این محدوده را داشته و مناسب برای چنین کاربردهایی باشند. اگرچه می‌توان با استفاده از قطعات نوری ساخته شده از جنس الماس بر بسیاری از محدودیتها غلبه کرد ولی به دلیل هزینه‌های بالای ساخت، به ندرت به کار می‌روند [۴-۱].

یکی از بهترین موادی که به‌طور وسیع برای چنین کاربردهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، سلنیدروی است که از جمله خواص مطلوب آن می‌توان به جذب پایین در ناحیه فروسرخ، محدوده عبور وسیع، تغییرات کم ضریب جذب با دما، دمای کارکرد بالا و خواص مکانیکی و ترمومکانیکی مناسب آن اشاره کرد [۵]. مهم‌ترین حوزه کاربردی سلنیدروی استفاده از آن برای ساخت قطعات نوری به‌کار رفته در لیزرهای توان بالای CO<sub>2</sub> است که در حال حاضر برای این منظور از گرید تجاری با نام Lasertran ZnSe استفاده می‌شود. همچنین از گریدهای با کیفیت کم‌تر برای ساخت انواع لنزها، پنجره‌های محافظ و ... نیز استفاده می‌شود [۶-۷]. کاهش تخلخل‌ها، ناخالصی‌ها، نواقص و مرزهای دانه همگی در بهبود کیفیت قطعه ساخته شده موثر هستند و دلیل آن کاهش میزان جذب و پراکندگی امواج مادون قرمز می‌باشد. از طرفی افزایش چگالی رابطه معکوس با میزان تخلخل‌ها دارد و هرچه چگالی این قطعات بالاتر باشد، خواص نوری و مکانیکی آن‌ها بهبود می‌یابد [۸].

تاکنون روش‌های مختلفی مانند رسوب شیمیایی از فاز بخار، رسوب فیزیکی از فاز بخار، رشد مذاب (رشد تک‌بلور) و نیز پرس گرم برای ساخت قطعات بالک سلنید روی به کار

رفته است. امروزه قطعات بالک تجاری سلنید روی، معمولاً با استفاده از روش رسوب شیمیایی از فاز بخار تولید می‌شوند که میزان عبور بالایی را از خود نشان می‌دهند ولی به دلیل گران بودن این روش تولیدی و زمان زیاد که برای تولید صرف می‌شود، باید به دنبال روش‌های جایگزین دیگر رفت [۸-۷]. روش SPS یک روش نوین و موثر برای سینتر سریع‌تر بسیاری از مواد مانند فلزات، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها و ... در یک زمان کوتاه است و به دلیل ویژگی‌های این روش، رسیدن به چگالی‌های بالا را ممکن می‌سازد. به دلیل زمان‌های کوتاه‌تر و دماهای پایین‌تر این روش نسبت به روش‌های دیگر (به ویژه روش پرس گرم)، از رشد افراطی دانه‌های سلنید روی جلوگیری می‌شود و بنابراین می‌توان خواص مکانیکی قطعات حاصل را بهبود بخشید. از طرف دیگر، در دماهای بالا احتمال تصعید سلنید روی وجود دارد و در نتیجه کاهش دمای سینتر در روش SPS برای جلوگیری از این پدیده موثر بوده بنابراین باید اشاره کرد که این روش شکل‌دهی مناسب برای تفجوشی ماده سلنید روی است [۹-۱۰].

روش SPS در واقع نوعی پرس گرم پیشرفته محسوب می‌شود. تاکنون از روش پرس گرم برای ساخت قطعات تجاری سلنید روی توسط شرکت Kodak استفاده شده است. برای این منظور Richard و همکارانش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۸۰ مگاپاسکال و زمان نگهداری ۲ ساعت قطعات با قطر ۱۷ سانتی‌متر را تفجوشی کردند. همچنین Donald و همکارانش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰۴ مگاپاسکال و زمان نگهداری ۳۰ دقیقه این کار را انجام میدادند [۱۱-۱۲].

سینتر قطعات بالک سلنید روی با روش SPS تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. در این تحقیق، سینتر پودر سلنید روی برای ساخت یک قطعه سرامیکی با چگالی بالا (به صورت قرص) با استفاده از تکنیک SPS و تاثیر متغیرهای آن شامل دمای نهایی و فشار بر روی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

در نظر گرفته شد. این حالت‌ها شامل دماهای ۱۰۰۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اعمالی ۳۰، ۵۰ و ۷۰ مگاپاسکال بود. مدت زمان نگهداری در دمای نهایی برای همه نمونه‌ها ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در جدول (۱) این متغیرها دسته‌بندی شده‌اند:

جدول ۱. متغیرهای SPS برای تفجوشی سلنیدروی.

متغیرها	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم
دما (°C)	۱۰۰۰	۱۰۵۰	۱۱۰۰
فشار	۳۰	۵۰	۷۰

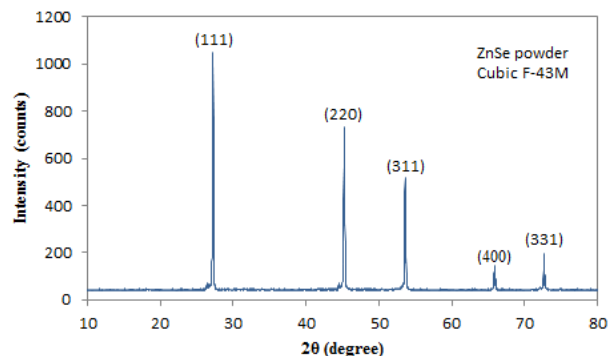
برای کاهش تعداد آزمون‌ها و نیز جلوگیری از انجام آزمون‌های تکراری که نتایج آن‌ها با توجه به آزمون‌های دیگر قابل پیش‌بینی است، از طراحی آزمون به صورت زیر استفاده شد تا تعداد آزمون‌های بهینه مشخص شود. بنابراین روش ارائه شده در جدول (۲) برای شرایط مختلف سینتر پیش‌بینی شد:

جدول ۲. مشخصات آزمون‌های انجام شده

شماره آزمون	دما (°C)	فشار (MPa)	زمان (Min)
N.1	۱۱۰۰	۷۰	۲۵
N.2	۱۱۰۰	۵۰	۲۵
N.3	۱۱۰۰	۳۰	۲۵
N.4	۱۰۵۰	۳۰	۲۵
N.5	۱۰۰۰	۳۰	۲۵

پس از اتمام فرآیند، برای جداسازی کربن باقی‌مانده روی سطح قطعات (مربوط به فویل گرافیتی) از پولیش کاری استفاده شد. سپس برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها از روش ارشمیدسی استفاده شد. در این آزمون از ترازوی آزمایشگاهی دیجیتال ساخت شرکت Sartorius مدل ED2245 با دقت ۰/۱ میلی‌گرم استفاده شد. سپس نمونه‌ها مورد تجزیه و تحلیل سراموگرافی قرار گرفتند تا ریزساختار آن‌ها و وضعیت تخلخل‌ها بررسی شوند. این کار توسط دستگاه میکروسکوپی نوری شرکت Olympus مدل DP72 انجام شد. آزمون دیگری که انجام گرفت، آزمون پراش پرتو X بود تا فازهای موجود مشخص شود. برای این منظور از دستگاه پراش پرتو X شرکت Philips مدل PW3710 با ولتاژ 40 KV و ۳۰ میلی‌آمپر، مجهز به تیوپ آند مس ( $\lambda = 1/54 \text{ \AA}$ ) و محدوده زاویه تابش ( $2\theta$ )

در این پژوهش از پودر اولیه سلنید روی با خلوص ۹۹/۹۹٪ محصول شرکت جنرال الکتریک با اندازه دانه کم‌تر از ۲ میکرومتر استفاده شد. برای اطمینان از خلوص پودر، دستگاه ICP ساخت شرکت ARL سوئیس مدل ICP 3410 مورد استفاده قرار گرفت. در شکل (۱) الگوی پراش اشعه X مربوط به پودر اولیه مشاهده می‌شود. قالب مورد استفاده از جنس گرافیت با دانسیته ۱/۷۲ و استحکام فشاری ۹۰ مگاپاسکال و شناسه محصول R4340 ساخت شرکت SGL آلمان بود. شکل قالب به صورت یک استوانه توخالی بود که ارتفاع، قطر داخلی و قطر خارجی آن به ترتیب برابر با ۵۰، ۱۳ و ۶۰ میلی‌متر است. برای ساخت هر نمونه از ۵ گرم پودر و برای جلوگیری از چسبیدن پودر به پانچ و قالب، از فویل گرافیتی با ضخامت ۰/۵ میلی‌متر بین پودر و پانچ و نیز در قسمت داخلی قالب استفاده گردید. همچنین جهت جلوگیری از اتلاف حرارتی، دور قالب پتوی گرافیتی پیچیده شد. برای سینتر پودر سلنید روی از دستگاه SPS ساخت شرکت Easy Fashion مدل SPS-20T با توان 10 KW ۱۰۰ استفاده شد. همه نمونه‌ها قبل از شروع فرآیند در داخل قالب تحت فشار ۲۰ مگاپاسکال پیش پرس شدند و در حین سینتر فشار مورد نظر اعمال گردید. از ترموکوپل نوع K برای خواندن دما و برای ایجاد خلاء داخل محفظه دستگاه (۱۰ Pa) یک پمپ گردان مورد استفاده قرار گرفت و همچنین سرعت گرمایش نمونه‌ها ۵۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه X مربوط به پودر اولیه سلنید روی

متغیرهای موجود در این پژوهش عبارتند از دمای نهایی سینتر و فشار اعمالی که با توجه به مطالعات انجام شده بر روی تحقیقات مشابه، برای هر کدام از این متغیرها سه حالت

بیشتر دما کارساز نباشد، برای رسیدن به چگالی بالاتر باید فشار را افزایش داد، همان طور که در مراجع مربوط به پرس گرم به این موضوع اشاره شده بود [۱۲-۱۱].

تصویر شماره (۳) ریزساختار مربوط به نمونه‌های N.1 و N.3 را نشان می‌دهد که با استفاده از میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر گرفته شده است. برای این منظور نمونه‌ها پس از پولیش کاری با خمیر الماسه ۱ میکرومتر، به مدت یک دقیقه در محلول اچ قرار گرفتند. محلول مناسب برای اچ کردن شامل ۱۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک ۱۸ مولار، ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی‌گرم پرمنگنات پتاسیم بود. همان‌طور که در تصویر نیز دیده می‌شود، هر دو نمونه چگالی بالایی دارند و تفاوت در میزان تخلخل‌ها است. با توجه به این که دمای سینتر و مدت زمان نگهداری در دمای نهایی برای هر دو نمونه یکسان بوده، اعمال فشار بالاتر در نمونه شماره N.1 باعث شده که میزان تخلخل‌های کم‌تری دیده شود و ابعاد آن‌ها کوچک‌تر شده باشد. نکته بعدی که از این تصویر می‌توان دریافت، متوسط اندازه دانه هاست که در حدود ۲۰ میکرومتر بوده و با توجه به اندازه اولیه دانه‌های پودر که زیر ۲ میکرومتر بود می‌توان نتیجه گرفت که رشد دانه رخ داده است. اگرچه روش SPS یک فرآیند سریع برای تفجوشی مواد و جلوگیری از رشد دانه بوده، ولی با توجه به مدت زمان نگهداری در دمای نهایی نسبتاً بالا (۲۵ دقیقه) این رشد دانه عادی است. البته این رشد دانه برای قطعه سلنید روی تا حدی مجاز است، چرا که به کاهش تخلخل‌ها و افزایش چگالی قطعه بالک کمک می‌کند و از طرفی هر چقدر اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر شود و به دنبال آن مزدانه کاهش یابد، عبور امواج مادون قرمز بهتر انجام می‌گیرد [۸]. با این حال رشد بیش از حد دانه باعث کاهش استحکام و در نتیجه تضعیف خواص مکانیکی می‌شود بنابراین در نظر گرفتن زمان‌های طولانی‌تر منطقی به نظر نمی‌رسد.

در شکل (۴) نتیجه آنالیز دستگاه پراش اشعه X مربوط به دو نمونه N.1 و N.3 دیده می‌شود. سه پیک اصلی و با شدت بالاتر به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند و با توجه به محل قرارگیری پیک‌های اصلی و مقایسه با نمونه‌های استاندارد می‌توان دریافت که فاز اضافه‌ای تشکیل نشده است. از طرفی در نمونه N.1 شدت پیک‌های

۸۰-۱۰ درجه و همچنین فیلتر جاذب نیکل برای ایجاد طول موج مورد نظر استفاده شد. نمونه با بیش‌ترین چگالی توسط SEM مورد آنالیز قرار گرفت. به این منظور از دستگاه SEM شرکت ZEISS مدل Merlin Compact استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده توسط دستگاه SPS با شرایط مختلف (دما و فشار مختلف که زمان نگهداری در دمای نهایی همه نمونه‌ها ۲۵ دقیقه بود) در جدول (۳) نشان داده شده است.

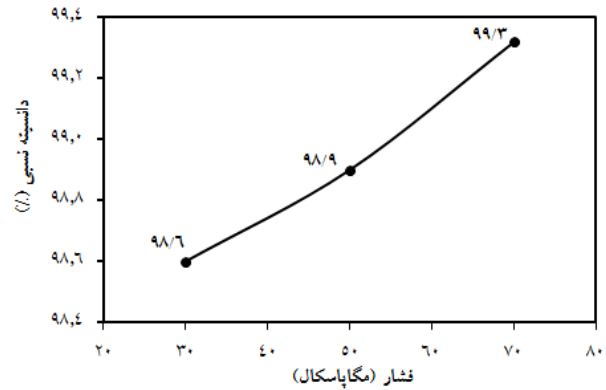
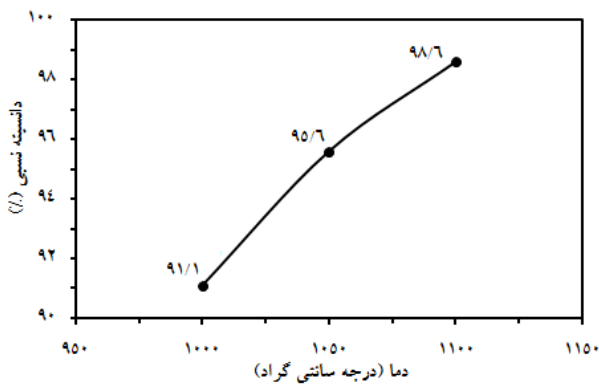
جدول ۳. دانسیته نمونه‌های تفجوشی شده

شماره آزمون	دانسیته ( $\text{g/cm}^3$ )	دانسیته نسبی (%)
N.1	۵/۲۳	۹۹/۳
N.2	۵/۲۱	۹۸/۹
N.3	۵/۱۹	۹۸/۶
N.4	۵/۰۴	۹۵/۶
N.5	۴/۸۰	۹۱/۱

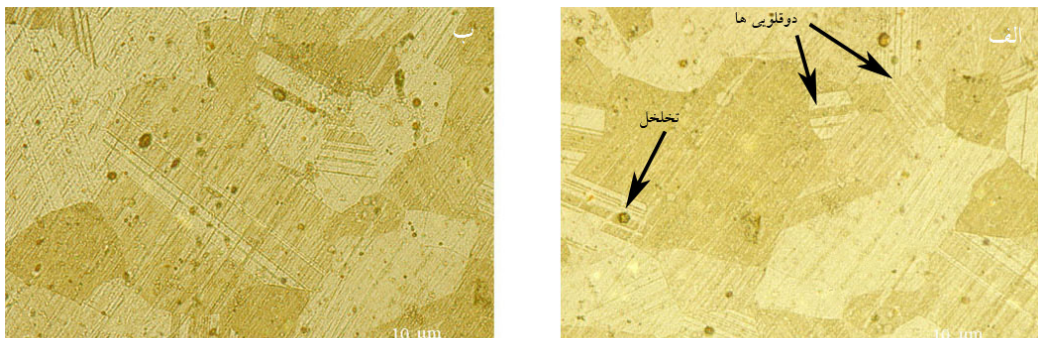
شرایط مختلف سینتر با توجه به مطالعه مراجع در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دمای سینتر باعث افزایش چگالی قطعه سلنید روی شده است. علاوه بر آن، افزایش فشار نیز همین تاثیر را در افزایش چگالی داشته است. در هر دو حالت بررسی متغیرهای دما و فشار، زمان نگهداری در دمای نهایی ثابت و برابر با ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد. شرایط سینتر نمونه N.1 شامل دمای نهایی ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۰ مگاپاسکال، بهترین چگالی را از بین همه نمونه‌ها ایجاد کرده است. چگالی تئوری گزارش شده برای سلنید روی برابر با  $5/27 \text{ gr/cm}^3$  می‌باشد [۸]. با مقایسه اعداد و توجه به نمودار سمت چپ شکل (۲) می‌توان دریافت که به دلیل افزایش دما، چگالی در حال افزایش است. از روی شیب نمودار که در حال کاهش است می‌توان دریافت که افزایش بیشتر دما تاثیر کم‌تر بر روی افزایش چگالی خواهد داشت. در حالت دوم دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت در نظر گرفته شد تا تاثیر متغیر فشار بررسی گردد. با توجه به شیب نمودار سمت راست می‌توان دریافت که وقتی افزایش

پیک صفحه (۱۱۱) کاهش و پیک (۴۰۰) نیز ناپدید شده است

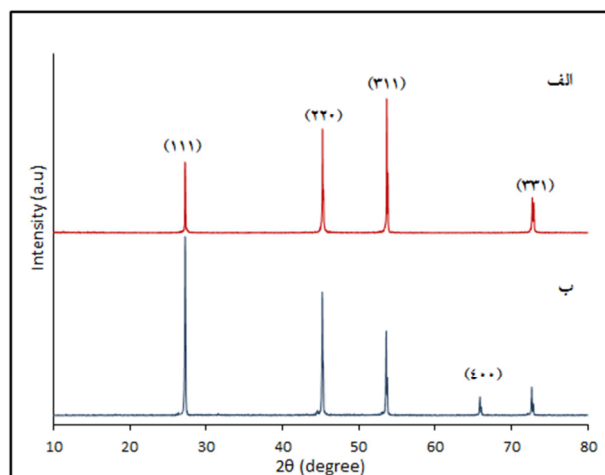
مربوط به صفحات دچار تغییر شده و در واقع شدت پیک صفحه (۳۱۱) نسبت به نمونه N.2 افزایش و همچنین شدت



شکل ۲. نمودارهای تاثیر دما بر دانشیه (چپ) و تاثیر فشار بر دانشیه (راست).



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی نوری، الف) نمونه N.1، ب) نمونه N.3



شکل ۴. الگوی پراش پرتوی X برای نمونه‌های الف) N.1، ب) N.3 سلیس روی (ZnSe).

است [۱۳]. در شکل (۵) تصویر مربوط به SEM نمونه N.1 مشاهده می‌شود که با توجه به تشکیل دوقلویی‌ها، این جهت‌گیری باز هم اثبات می‌شود. البته در این تصویر ذرات سفید رنگی نیز مشاهده شده که در تصاویر میکروسکوپی

با توجه به این تغییر شدت‌ها و عدم جابه‌جایی محل پیک‌ها و از آنجایی که فشارهای اعمالی بالا بوده، می‌توان دریافت که پدیده جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها رخ داده و این تغییرات در الگوی پراش اشعه X نمونه N.1 ناشی از این جهت‌گیری بوده

#### ۴- نتیجه گیری

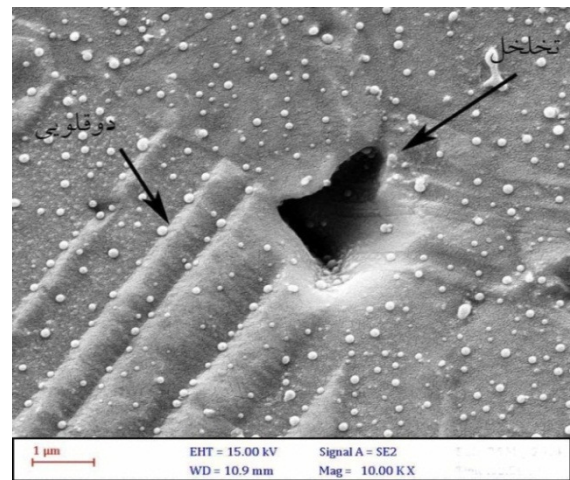
اثر متغیرهای دما و فشار SPS بر تفجوشی پودر سلنید روی بررسی و پس از مقایسه دانسیته نمونه‌ها و آنالیز آن‌ها نتایج زیر به دست آمد:

۱. بهترین نمونه با دانسیته نسبی  $99.3\%$  در دمای  $1100^\circ\text{C}$  درجه ساتی‌گراد، فشار  $70$  مگاپاسکال و زمان نگه‌داری  $25$  دقیقه در دمای نهایی تفجوشی شد.
۲. متغیر دما بیشترین اثر در تفجوشی پودر سلنید روی را داشت.
۳. متغیر فشار پس از دما موثرترین متغیر برای تفجوشی بود و دست‌یابی به دانسیته‌های بالاتر فقط با اعمال فشار میسر می‌شود.
۴. با افزایش فشار پدیده جهت‌گیری ترجیحی صفحات کریستالوگرافی رخ داد که تغییر در شدت پیک‌های XRD و تشکیل دوقلوبی‌ها نشان دهنده این پدیده است.
۵. به دلیل زمان نگه‌داری طولانی در دمای نهایی ( $25$  دقیقه) پدیده رشد دانه‌ها رخ داد.

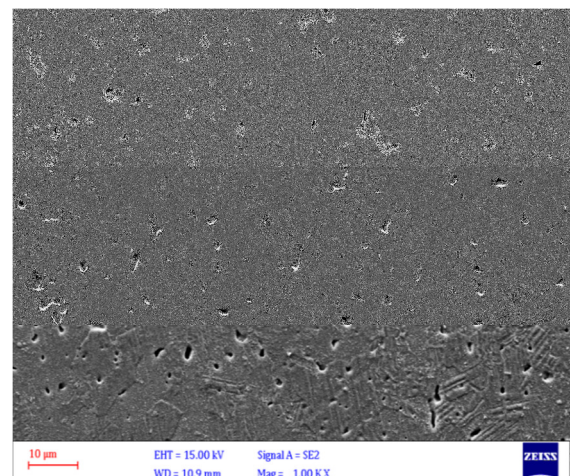
#### مراجع

1. Hilton, A.R., Infrared transmitting materials, *J. Electron.Mater*, 1973.
2. Deutsch, T.F., Laser window materials—an Overview, *J. Electron.Mater*, 1975.
3. Marsh, K.J., Savage, I.A., Infrared optical materials for 8–13  $\mu\text{m}$ : Current development and future prospects, *Infrared Phys*, 1974.
4. Harris, D.C., Diamond: the ultimate durable infrared window material, *Naval Res. Rev*, 1992.
5. Pierson, H.O., Norwich, Ed., Handbook of chemical vapor deposition, William Andrew, 1999.
6. Patel, B.S., Optical suitability of window materials for carbon dioxide lasers, *Appl. Opt*, 1977.
7. Gavrushchuk, E.M., Polycrystalline zinc selenide for IR optical applications, Institute of Chemistry of High-Purity Substances, *Russian Academy of Sciences*, 2003.
8. Harris, Daniel C., Infrared window and dome materials, *International Society for Optical Engineering*, 1992.
9. Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi, M., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, 2006.
10. Chlique, C., Delaizir, G., A comparative study of ZnS powders sintering by hot uniaxial pressing and spark plasma sintering, *Optical Materials*, 2001.
11. Donald, W., Rochester, N.Y., Method of forming zinc selenide infrared transmitting optical elements, *US Patent*, No 3454685, 1969.

نوری دیده نشده است. به نظر می‌رسد این ذرات سفید رنگ ناشی از مرحله اچ کردن و باقی ماندن ذرات اضافی باشد که فقط در تصاویر SEM و پس از پوشش‌دهی طلا خود را نشان داده است. در تصویر (۶)، تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی از ریزساختار نمونه N.3 دیده می‌شود که البته به دلیل زمان‌های اچ کم، مرزهای دانه به خوبی خورده نشده‌اند و تصاویر میکروسکوپی نوری نسبت به میکروسکوپی الکترونی روبشی واضحتر بودند.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه N.1 مربوط به دوقلوبی‌های تشکیل شده.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه N.3

13. A. Gallian, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov., Hot-pressed ceramic  $\text{Cr}^{2+}$ : ZnSe gain-switched Laser, Institute of Scintillation Materials, *NAS Ukraine*, 2000.
12. Richard E., Clark, Rochester, N.Y., Plurality optical element pressing process, *US Patent*, No 3589880, 1971.