٤٩٣٦٦

برای دانشجویان

پژوهشگاه مواد و انرژی

سنتز میکروفیلتر آلومینایی با اندازهٔ حفرات کنترل شده به روش باند واکنشی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - سرامیک

۱۳۸۲/۸/۲۰

سید نوید رضوی اردستانی

از اطلاعات مدارک علمی ایران

استادان راهنما

دکتر کاووس فلامکی

دکتر علیرضا آقایی

شهریور ۱۳۷۸

۴۹۳۶۶

تقدیم به آنان که در کودکی به من گفتند:

"علم بهتر از ثروت است"

و تاکنون فداکارانه پای حرف خود ایستاده اند.

تقدیم به پدر و مادر بزرگوارم

سپاس نامه

ایزد یکتایی را که بی نیاز از تشکر من است شکرگزارم؛ بخاطر وجودم و هر چه که دارم.

خود را موظف می دانم از افرادی که مرا در انجام این کار تحقیقاتی یاری نموده اند قدردانی نمایم.

از آقای دکتر فتح الله مضطرزاده ریاست پژوهشگاه مواد و انرژی بخاطر حمایتهای بی دریغ از این تحقیق.

از آقای دکتر کاووس فلامکی (استاد راهنما) بخاطر پشتکار عجیب و کم نظیر ایشان درانجام کار وحمایتهای فکری و عملی ایشان، که در سخت ترین شرایط، پیشرفت را ممکن می نمودند.

از آقای دکتر علیرضا آقایی (استاد راهنما) که با هوش سرشار خود و اشاره به نکات و راه حل های کلیدی تاریکی های مسیررا روشن می کردند.

از آقایان دکتر مهران صولتی هشجین و دکتر بیژن افتخاری یکتا، ریاست ومعاونت محترم پژوهشکدهٔ سرامیک بخاطر راهنمایی ها وهمکاری دلسوزانه در انجام امور اداری.

از آقای مهندس فرگام رحمانیان بخاطر کمکهای فکری و عملی در مراحل مختلف.

از آقایان حسن کاویانی نیا، سید نصرالله صفوی، ابراهیم جباری، ابوالحسن طلایی فر، عباس کشاورز وعباسعلی نصرآبادی (کادر اجرایی پژوهشکدهٔ سرامیک)، به خاطر همکاری در مراحل مختلف کارهای عملی و اداری.

از آقایان دکتر کاووس فلامکی و نصر الله صفوی بخاطر انجام آزمایشات XRD.

از خانم مهندس صدیقه خطیب زاده وآقای مهندس سید بهزاد طباطبایی بخاطر انجام آزمایشهایPSA

از آقایان دکتر تورج عبادزاده، حسن کاویانی نیا و مسعود نصیری بابت انجام آزمایش سنجش استحکام.

از آقای دکتر امیر علی یوز باشی ودکتر محمد علی بهره ور، (ریاست گروه شناخت مواد در دو مقطع زمانی)، بخاطر مساعدت در انجام امور اداری مربوط به آسیاب و بررسی های میکروسکوپ الکترونی.

از آقای مهندس محمد حسین مرادلی، خانم مهندس مهناز خنجری وآقای طاهر دین محمد پور، بخاطر زحمات دلسوزانه و ارزشمند ایشان در انجام بررسی های میکروسکوپ الکترونی.

از آقای مهندس هوشنگ عزیزی بابت راهنمایی هایی که در ساخت دستگاه فرا تراوا ارائه نمودند.

از آقای سید حسین بهراد بخاطر زحمات زیادی که در مراحل مختلف کار متقبل شدند.

از آقایان رضا بهرامپور، علیرضا یگان و محمود کلهری بخاطر ساخت قطعات کارگاهی دستگاه فراتراوا.

از آقای بهروز ضرغامی بابت زحماتی که در خرید مواد و قطعات متحمل شدند.

از آقای جعفر امانی بخاطر زحماتی که در امور انبار داری و تحویل مواد و وسایل متحمل شده اند.

از خانمها دولت سامیا کلانتری، مینا شفیعی، مریم ایزدیار وآقای مجید مصطفایی نعیم، بابت خدمات دلسوزانه و متعهدانه ای که در یافتن مقالات و امور کتابخانه به اینجانب ارائه کرده اند.

از آقای دکتر اسفندیار افشاری بخاطر انجام جستجوی کامپیوتری.

از آقایان دکتر رحیم نانی، آرش رضایی و محمد دولابی بخاطر رسیدگی به امور اداری تحصیلات تکمیلی.

از خانمها قره حسن لو و ناهید بخاطر زحمات ارزشمندی که برای تایپ پایان نامه متحمل شدند.

از آقایان دکتر کمال عباسپور ثانی و مهندس سعید صافی نجف آبادی بخاطر همکاری بی منت ایشان درآماده کردن پایان نامه برای ارائه.

وبالاخره از تمامی کسانی که به نحوی مرا در انجام این پروژه یاری کرده اند و نام ایشان از قلم افتاده است تشکر می کنم.

چکیده:

فرآیند RBAO برای سنتز میکروفیلترهای آلومینایی با اندازه حفرات راه بدر بین ۰/۲ و ۱μm مورد بررسی قرار گرفت.

با آسیاب کوتاه مدت پودر اولیه (۱ ساعت) ، اثر پارامترهای زیر بر خواص فیزیکی قطعات پخته شده مطالعه شد: ۱) مقدار Al در مخلوط پودر اولیه (۱۵ تا ۴۰٪ وزنی) ۲- دمای زینترینگ (۱۲۵۰ تا ۱۴۵۰ °C) و ۳) فشار پرس (۹۵۵ و ۱۹۱۰ kg/cm^2) .

مخلوط پودر اولیه در محیط استن آسیاب تر شد و سپس با استفاده از پرس تک محوره، قرصهایی با ابعاد تقریبی ۲۰mm قطر و ۱mm ارتفاع تهیه شد. نمونه ها در اتمسفر اکسیدی (هوای ساکن) با سرعت ۱۰ °C/min تا دمای اکسیداسیون (۱۱۰۰°C) گرم شده و یک ساعت در این دما باقی ماندند؛ سپس با سرعت ۵°C/min تا دمای پخت گرم شده و ۲ ساعت در آن دما باقی ماندند.

نشان داده شد که افزایش مقدار Al در مخلوط اولیه باعث کاهش نفوذپذیری، اندازه بزرگترین حفرات راه بدر، تخلخل (برای مقادیر Al کمتر از ۳۰٪ وزنی) شده و استحکام خمشی را افزایش می دهد.

افزایش فشار پرس، استحکام خمشی را افزایش داده و نفوذپذیری را برای مقادیر Al کمتر از ۴۰٪ وزنی می کاهد. همچنین این عامل باعث کاهش مقدار تخلخل و اندازه بزرگترین حفرات راه بدر می شود.

افزایش دمای زینترینگ باعث افزایش نفوذپذیری، اندازه بزرگترین حفرات راه بدر و استحکام شده ولی اثر قابل توجهی بر مقدار تخلخل ندارد.

برای اندازه گیری نفوذپذیری در حالت خشک و تر دستگاه خاصی طراحی و ساخته شد (فراتراوا).

آزمایشهای STA نشان دادند که مرحله اکسیداسیون عمدتاً از طریق واکنش گاز-مایع پیش می رود.

با این روش می توان به نفوذپذیری و استحکام بالاتری نسبت به غشاهای آلومینایی ساخته شده با روش سنتی (زینترینگ پودر آلومینا) دست یافت؛ این در حالی است که تخلخلهای دو نوع بدنه قابل مقایسه است.

نشان داده شد که استحکام این نوع بدنه ها از مدل Dutta و Waghپیروی می کند.

با استفاده از اهرمهای فوق (مقدار Al، فشار پرس و دمای پخت) می توان خواص قطعه نهایی را طراحی نمود.

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

فصل اول: مرور منابع مطالعاتی ۱

۱- مقدمه ۲

۲- دسته بندی مواد متخلخل راه بدر ۵

۲-۱ فیلترها ۵

۲-۲ غشاها ۵

۲-۳ غربالهای مولکولی ۱۳

۲-۴ کاتالیست ها ۱۳

۳- فرآیند ساخت بدنه های RBAO ۱۵

فصل دوم : فعالیتهای تجربی ۲۲

۱- مواد اولیه ۲۳

۲- فرآیند ساخت ۲۵

۳- آزمایشها ۲۶

۳-۱ توزیع اندازه ذرات ۲۶

۳-۲ رفتار حرارتی ۲۷

۳-۳ بررسی های فازی ۲۷

۳-۴ دانسیته و تخلخل ۲۷

۳-۵ دستگاه فراتراوا ۲۷

۳-۵-۱ مناسبت نامگذاری ۲۸

۳-۵-۲ تئوری ۲۸

۳-۵-۳ کاربردها ۲۹

۳-۵-۴ شماتیک دستگاه ۳۰

۳-۵-۵ محاسبات ۳۱

۳-۵-۶ خطاها ۳۳

۶-۳ بررسی های ریزساختاری ۳۴
۷-۳ سنجش استحکام ۳۴

فصل سوم: نتایج و بحث ۳۵
۱- آسیاب ۳۶
۲- بررسی های حرارتی ۳۹
۳- اثر متغیرها بر خواص مورد بررسی ۴۴
۱-۳ اثر افزایش مقدار Al ۴۴
۲-۳ اثر افزایش فشار پرس ۵۰
۳-۳ اثر افزایش دمای زینترینگ ۵۸
۴- بررسی های ریز ساختاری ۶۰
۵- بررسی رابطه استحکام و تخلخل ۷۰
نتیجه گیری ۷۲
پیشنهادات ۷۳
مراجع ۷۴

فصل اول

مرور منابع مطالعاتی

۱- مقدمه:

چند سالی است که تمایل روز افزونی نسبت به توسعه و کاربرد بدنه های متخلخل سرامیکی با ریزساختار کنترل شده و پایداری مکانیکی و حرارتی، بوجود آمده است. شرایط کاری و نوع طراحی قطعه تعیین کننده ویژگیهایی از قبیل پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، مقاومت ویژه در برابر جریان سیال و چگونگی نفوذ اجزاء مختلف به داخل ریزساختار است. ثابت شده است که در زمینه های خاصی بدنه های متخلخل سرامیکی کار آیی بالایی داشته و توانایی ورود به بازارهای جهانی را دارند. پیش بینی می شود که در دهه های آینده کاربردهای جدیدتری برای این محصولات پیدا شود [۱].

در بحث تعیین و طراحی ویژگیهای یک بدنه متخلخل سرامیکی دو مسئله در خلاف جهت یکدیگر مطرحند: از طرفی شرایط کاری قطعه خواصی را می طلبد، و از طرف دیگر طبیعت سرامیکی قطعه محدودیتهایی را موجب می شود (مثلاً در مورد خواص مکانیکی).

عوامل زیر در انتخاب پایه مناسب برای غشاها، کاتالیستها و صافی ها دخیلند [۲]:

- خنثی بودن ماده پایه در شرایط کاری
- خواص مکانیکی مطلوب شامل سختی، استحکام فشاری و مقاومت در برابر سایش
- پایداری تحت شرایط واکنش شیمیایی (در کاتالیستها)
- سطح مخصوص (معمولاً - اما نه همیشه - سطح مخصوص بیشتر مطلوب تر است)
- مقدار و اندازهٔ تخلخل (شامل متوسط اندازه حفره ها و توزیع اندازه حفره ها)
- قیمت پائین

سرامیکها به دلیل ماهیت پیوندی و ساختاری خود، بیشتر خواص مورد نظر را دارند و یا به راحتی می توانند احراز کنند. در این میان اما، نقطه ضعف سرامیکها همچنان در خواص مکانیکی است. واقعیت اینست که مدول الاستیسیته (E) و استحکام (σ) در سرامیکهای متخلخل بسیار کمتر از $E \times \left(\frac{\rho}{\rho_{th}}\right)$ و $\sigma \times \left(\frac{\rho}{\rho_{th}}\right)$ است (ρ دانسیته قطعه و ρ_{th} دانسیته تئوریک می باشد)، این حالت ناشی از وجود عیوب ساختاری و یک پارچه نبودن بدنه است که منجر به تمرکز تنش در نقاط خاص می شود [۱]. این مشکل، عده زیادی از محققین را به تحقیق وا داشته و آنها نیز ثابت کرده اند که با شناخت بهتر ساز و کار شکست و کنترل دقیقتر ریزساختار می توان به خواص تازه ای دست یافت. دو روش برای افزایش استحکام عبارتند از:

- مسلح نمودن بدنه سرامیکی با انواع الیاف که معمولاً از جنس آلومینوسیلیکاتی می باشند.

– افزایش تعداد نقاط اتصال بین دانه های تشکیل دهنده بدنه از طرق مختلف از قبیل افزودن کمک زینتر ، انتخاب دانه بندی های مناسب و ایجاد باند واکنشی.

لازم به ذکر است که گاهی وجود ریز ترکها مفید است (در صورتیکه خواص مکانیکی در حد قابل قبولی باقی بمانند). وجود ریز ترکها باعث افزایش سطح ویژه و افزایش نفوذپذیری[1] قطعه متخلخل می شود. راه دیگر افزایش سطح ویژه، زبر و خشن کردن سطوح داخلی و خارجی قطعه متخلخل با استفاده از مواد خورنده مناسب است.

در جدول ۱ به طور مختصر به انواع روشهای ساخت بدنه های متخلخل سرامیکی اشاره شده است.

جدول ۱- روشهای ساخت بدنه های متخلخل سرامیکی

روش	توضیحات
۱- اسفنج پلیمری [۱ و۲]	اشباع اسفنج مناسب از دوغاب ← حذف اسفنج و مواد آلی ← پخت حدود اندازه حفرات: ۳ mm
۲- سل - ژل [۲]	تهیه محلول مناسب ← ایجاد شبکه نیمه جامد متخلخل در محلول از طرق مختلف از جمله تغییر دما، PH و افزودن مواد مناسب ← خشک کردن ← پخت حدود اندازه حفرات <۵۰ nm
۳- زینترینگ فاز جامد [۲]	پودر سرامیکی ← شکل دهی ← خشک کردن ← پخت حدود اندازه حفرات: ۱۰۰۰ - ۱۰۰ nm
۴- اختلاط مواد اولیه با ماده ای قابل اشتعال [۱و۲]	پودر سرامیکی + ماده قابل اشتعال ← شکل دهی ← خشک کردن ← پخت حدود اندازه حفرات: < ۰/۵ mm
۵- باند واکنشی [۳]	پودر اصلی + موادی که در اثر واکنش پودر اصلی را سنتز می کنند ← شکل دادن ← خشک کردن ← پخت

[1]- Permeability

۶- اکسیداسیون آندی [۴]	یک طرف ورقه ای فلزی که در نقش آند قرار می گیرد اکسید می شود ← قسمتی از ورقه که بصورت فلزی باقی مانده با اسید شسته می شود ← پخت حدود اندازه حفرات: ۱- بدنه اصلی <۰/۱ nm ۲- لایه در تماس با فلز: چند صد انگستروم
۷- ریخته گری دوغابی [۴]	تهیه پایه متخلخل مناسب ← اعمال دوغاب مناسب روی پایه ← خشک کردن ← پخت
۸- سایر روشها [۲]	- شستشوی بدنه های مختلف با مواد شیمیایی مناسب و ایجاد تخلخل (مانند بدنه های vycor) - انبساط سریع مایعات فوق اشباع و خشک کردن آنها (aerogel) ...

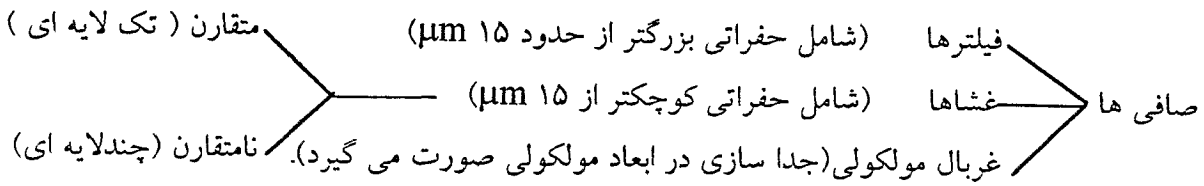
بدنه های متخلخل کاربردهای فراوانی دارند که به چند مورد اشاره می شود [۲]:

- صافی ها و قطعات لانه زنبوری
- حامل های کاتالیزور
- دمنده های هوا
- جداسازی مخلوط گازها
- کاربرد در نیروگاههای هسته ای
- به عنوان احساس گر (Sensor)
- جمع کننده های گرد و غبار
- کاربرد در صنعت الکترونیک
- عایق های صوتی
- کاربرد در صنایع بیوتکنولوژیک و بیومدیکال
- بصورت قطعات موتور و مبدل های حرارتی در خودروها

جنس این بدنه ها بسیار متنوع است . می توان آنها را بر پایه آلومینا، سیلیکون کاربید، آلومینوسیلیکاتها، مولایت، کئوردیریت و بسیاری ترکیبات دیگر تهیه نمود. آلومینا، سیلیکا و کربن فعال شده خصوصیات ذکر شده برای پایه های متخلخل را دارا هستند که از این میان آلومینا از نظر صنعتی بیشترین کاربرد را دارد؛ زیرا اولاً آلومینا ماده ای ارزان قیمت است و ثانیاً با کنترل روی استحاله های آن می توان به محدوده وسیعی از سطح ویژه و تخلخل که برای انواع کاربردها مناسب است دست یافت.

۲- دسته بندی مواد متخلخل راه بدر[۱]:

مواد متخلخل راه بدر در دو گروه کلی صافی و پایه کاتالیست تقسیم بندی می شوند. در شکل ۱ تقسیم بندی جزئی تر در مورد صافی ها نشان داده شده است.



شکل ۱: تقسیم بندی صافی ها

در ادامه به توضیح هر مورد از تقسیم بندی های فوق می پردازیم.

۱-۲- فیلترها:

فیلترها از روشهایی که منجر به حفرات بزرگ می شوند (مانند زینترینگ فاز جامد، ریخته گری دوغابی، اسفنج پلیمری و . . .) تهیه می شوند. برای تامین استحکام لازم برای فیلتر، ضخامت فیلتر باید زیاد باشد. در چنین ضخامتی برای تامین جریان مناسب باید ابعاد حفرات از حدی، که توسط شرایط کاری تعیین می شود، بزرگتر باشد [۲و۵].

۲-۲- غشاها:

غشاهای پلیمری، به دلیل امکان طراحی و کنترل دقیق ریز ساختار، ترکیب شیمیایی و ابعاد، گسترده ترین نوع غشاها هستند. این گروه از غشاها معایبی نیز دارند که کاربرد آنها را محدود می کند؛ از جمله محدودیتهای کاربرد آنها می توان به دمای کاری پائین، مقاومت شیمیایی کم و تخریب در محیطهای خورنده اشاره نمود. جالب اینکه این نقاط ضعف، در غشاهای سرامیکی همگی به نقاط قوت تبدیل می شوند. به همین دلیل از سال ۱۹۸۰ تحقیقات گسترده ای در زمینهٔ تهیه و ساخت غشاهای غیر آلی بخصوص غشاهای سرامیکی آغاز شده است. غشاهای سرامیکی به دلیل ماهیت پیوندی و ساختاری خود دارای ویژگیهای مناسبی هستند، از جمله:

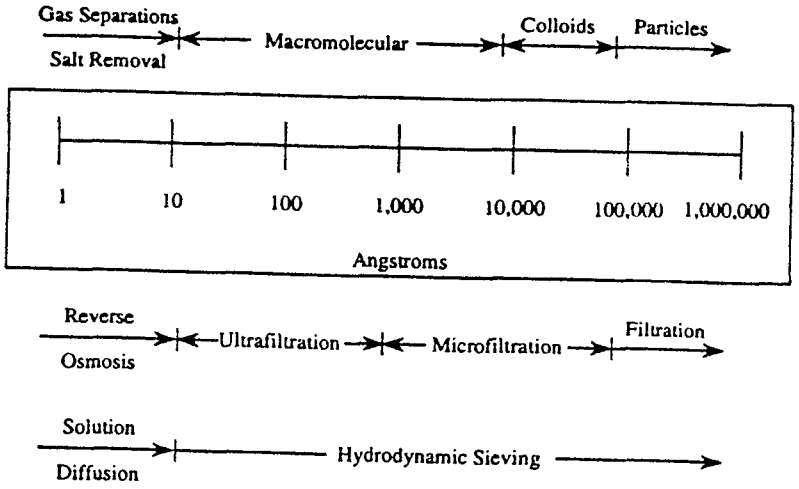
- پایداری حرارتی (عموماً تا دمای ^{o}C ۱۰۰۰ پایدارند)
- مقاومت در برابر سایش

۱- permeable

- مقاومت در برابر حملات شیمیایی (شستشو با اسیدها، بازها، هر نوع مادهٔ پاک کننده و بخار آب)
- تحمل فشارهای بالا (تا ۳۰ atm = ۲/۹ MPa) (این خاصیت در فرآیند شستشوی معکوس مفید است)

با این وجود هنوز باید در زمینه های خواص مکانیکی، ساده سازی فرآیند ساخت، و اندازه های کنترل شده تر و ریز تر حفره ها کار شود.

معمولاً ویژگی مشخصهٔ غشاها، یا اندازهٔ حفرات آنها است و یا ابعاد ماده ای که قرار است توسط غشاء جداسازی شود. در غشاهای اسمز معکوس[۱] اندازهٔ حفرات کمتر از ۱nm است. غشاهای اولترافیلتر حفراتی در محدودهٔ ۱۰۰-۲ nm دارند و غشاهای میکرو فیلتر نیز شامل حفراتی در محدودهٔ ۱۰۰۰۰-۱۰۰ nm هستند. شکل ۲ تقسیم بندی غشاها را بر اساس نحوه عملکردشان نشان می دهد.



شکل ۲- تقسیم بندی غشاها بر اساس نحوه عملکرد [۶]

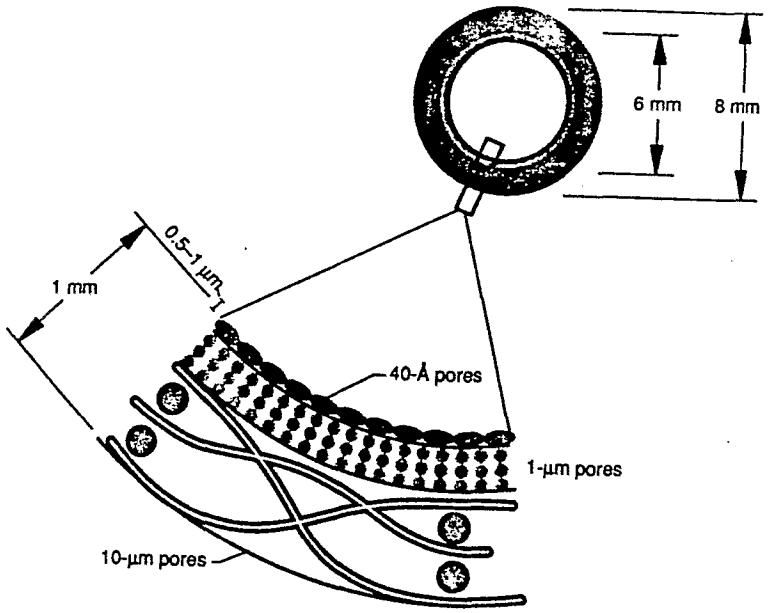
خاصیت عبور انتخابی[۲] در غشاهای تک لایهٔ ریز حفره، فرآیندهای جدا سازی در مقیاس مولکولی را ممکن می سازد؛ اما باضخامتهای معمول سرعت این جدایش بسیار آهسته است. اساساً می توان غشاها را آنقدر نازک تهیه کرد که سرعت جدایش به حد قابل قبولی برسد، اما شکل دادن و حمل و نقل چنین غشاهای نازکی بسیار مشکل است؛ علاوه بر اینکه فشارهای وارده حین کاربرد را نیز به سختی تحمل می کنند. از طرف دیگر غشاهای شامل تخلخلهای میکرونی سرعت عبوردهی بسیار بالا و قدرت جذب انتخابی بسیار کمی برای مولکولهای کوچک دارند. یکی از بزرگترین پیشرفتها در فن آوری غشاهای

۱- Hyperfiltration or Reverse Osmosis

۲- Selective

سرامیکی ابداع غشاهای نامتقارن بود که در آنها لایه های بسیار نازک غشاهای ریز حفره بر روی پایه های درشت حفره قرار می گیرند [۶].

یک سیستم غشاء سرامیکی نامتقارن معمولاً شامل یک پایه است که با لایه های میانی و فوقانی پوشش داده می شود. لایهٔ فوقانی وظیفهٔ اصلی غشاء را انجام می دهد در حالی که پایه اصولاً تأمین کننده استحکام بوده و لایهٔ میانی وظیفهٔ هماهنگ کردن این دو لایه را به عهده دارد. شکل ۳ نمونه ای از ساختار چنین غشایی را نشان می دهد.



شکل ۳- نمایش ساختار یک نوع غشاء چند لایه ای (نامتقارن) [۲]

اهمیت مادهٔ پایه، که دراکثر موارد آلومینای متخلخل است، اغلب دست کم گرفته می شود. این سهل انگاری معمولاً دلیل اصلی برای مشکل بودن ایجاد یک پوشش فاقد عیب روی پایه است. ساختار پایه باید به کل سیستم استحکام بخشد و همزمان کمترین افت فشار در شرایط کاری بوجود آید. برای این منظور، ریز ساختار باید حفره هایی را شامل شود که اولاً به اندازهٔ کافی بزرگ بوده، اثری بر نفوذ پذیری[۱] کل غشاء نداشته باشند و ثانیاً به اندازهٔ کافی کوچک باشند تا ضمن تضمین استحکام، اعمال یک لایهٔ میانی بر روی آن ممکن شود. معمولاً تخلخل پایه نباید از ۵۰٪ کمتر باشد و این در حالی است که اندازهٔ لازم برای تخلخلها توسط اندازهٔ حفرات و نفوذپذیری لایه (های) روی پایه تعیین می شود. معمولاً غشاها و پایه های متخلخل، ۳۰ تا ۶۰٪ حجمی تخلخل دارند؛ در این محدوده تعادل خوبی بین نفوذپذیری و استحکام برقرار می شود. به علاوه ساختار پایه باید به گونه ای باشد که پیوند مناسب

۱- Permeability