

ممبران‌های فوتوکاتالیستی

انواع، خواص، کاربرد

سپیده پورهاشم، وحیده تاجر کجینه‌باف، حسین سرپولکی

گروه سرامیک، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده: ممبران‌ها نقش مهمی را در تصفیه آب، ضد عفونی کردن فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، نمک‌زدایی آب و ریشه‌کنی بیماری‌های ایجاد شده از طریق آب، بازی می‌کنند. در سال‌های اخیر نیز تلاش‌های زیادی در زمینه گسترش تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها به منظور استفاده در فرآیندهای حفاظت از محیط زیست مانند ضد عفونی کردن آب و تصفیه هوا با روش‌های مختلف و بخصوص استفاده از ممبران‌ها صورت گرفته است. این تکنولوژی دوستدار محیط زیست و کم هزینه بوده و روشی مناسب برای تصفیه آب و هواست. با استفاده از روش ممبران‌های فوتوکاتالیست می‌توان محیط مورد نظر را از آلاینده‌های آلی و میکروارگانیسم‌ها پاک‌سازی کرد و محصولات و مواد جانبی واکنش فوتوکاتالیستی را نیز از محیط خارج نمود. در مقاله حاضر، نگاهی اجمالی به ممبران‌های فوتوکاتالیست، خواص و کاربرد آن‌ها شده و چگونگی عملکرد چنین سیستمی به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. همچنین پس از بررسی نحوه عملکرد انواع راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیست، به تعدادی از کارهای پژوهشی صورت گرفته در این راستا توسط سایر محققین و گروه حاضر اشاره شده است.

کلمات کلیدی: ممبران، فوتوکاتالیست، ممبران‌های فوتوکاتالیست، راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی، تیتانیوم، تصفیه آب.

۱- مقدمه

افزایش بی‌رویه جمعیت از مهمترین مشکلات فزاینده در قرن بیست و یکم است و بی شک آب یکی از مهمترین کلیدهای زنده ماندن بشریت در این قرن خواهد بود. میزان دسترسی به آب سالم و بهداشتی در نقاط مختلف دنیا متفاوت است. در کشورهایی مانند کانادا که از نظر منابع آبی غنی هستند، سالانه بیش از $۱۰^۳$ لیتر آب آشامیدنی برای هر نفر در سال وجود دارد؛ این در حالی است که در مالت، لیبی و دیگر کشورهای فقیر این مقدار به سختی به حدی می‌رسد که بتواند یک وان حمام را پر کند. حال این سوال مطرح است که آب مورد نیاز نسل‌ها و جمعیت‌های آینده از کجا بایستی تامین شود؟ راه‌های گوناگونی برای رسیدن به این مهم در چشم‌انداز دولت‌های مختلف جهان قرار گرفته است. بی شک استفاده صحیح از آب در بخش‌های مختلف صنعتی، کشاورزی و ... می‌تواند اساسی‌ترین گام برای رسیدن به این هدف باشد؛ اما این راهکار به تنهایی در دراز مدت کافی نخواهد بود. با توجه به اینکه دو سوم کره زمین را آب شور غیر قابل استفاده فراگرفته، تصفیه و جداسازی یک راه حل مفید و نهایی برای مشکل مذکور است؛ ممبران‌های نیمه‌نفوذپذیر و پوشش‌های آنتی باکتریال از جمله موضوعات ارزشمند این قرن هستند [۱].

به طور کلی ممبران را می‌توان به عنوان سدی نیمه تراوا و یا یک الک ریز تعریف کرد که از ارتباط نزدیک دو فاز هموزن جلوگیری کرده و اجازه عبور فاز خاصی را فراهم می‌کند. امروزه ممبران‌ها جایگاه مهمی را در تکنولوژی شیمیایی به دست آورده‌اند؛ به گونه‌ای که در محدوده وسیعی از کاربردها، به کار گرفته می‌شوند. ویژگی کلیدی و مهم ممبران‌ها، توانایی آن‌ها در کنترل سرعت نفوذ گونه‌های شیمیایی هنگام عبور است. ممبران‌ها گذشته از جداسازی، از طریق فراهم ساختن سطح مخصوص بالا می‌توانند در فرآیندهای

کاتالیستی به کار گرفته شوند و انجام فرآیندهایی مانند واکنش شیمیایی و نفوذ را فراهم سازند. انتخاب یک ممبران توسط چندین پارامتر تعیین می‌گردد که این فاکتورها شامل وزن مولکولی و نوع ماده مورد حذف، خواص و ویژگی‌های کیفی منبع مصرفی، کیفیت لازم برای محصولات جداسازی شده، اندازه حفره‌های ممبران، دما، فشار و پیکربندی سیستم ممبران است. از لحاظ اقتصادی این تکنولوژی در مقایسه با اکثر فرآیندهای مرسوم تصفیه جایگاه مناسبی دارد و همچنین، کاهش هزینه‌های انرژی، امکان بازیابی مواد، کاهش تأثیرات زیست‌محیطی و تحقق یک فرآیند پیوسته از عواملی هستند که قابلیت رقابت روش جداسازی ممبرانی در برابر روش‌های دیگر جداسازی را فراهم می‌کنند؛ اما، یکی از مشکلات ممبران‌های فیلتراسیون تجاری، تمایل زیاد آن‌ها به رسوب‌گیری توسط آلاینده‌هاست [۶-۲].

از سوی دیگر با استفاده از خواص ارزشمند فوتوکاتالیستی مواد، امکان تخریب آلاینده‌ها و یا تبدیل آن‌ها به موادی که توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند، فراهم می‌شود. در تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش و یا نور خورشید برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود. از روش‌های فوتوکاتالیستی برای پاک‌سازی محلول‌ها از مواد رنگی، فنول‌ها، ترکیبات حاوی کلر، باکتری‌های بیماری‌زا، مواد سمی و نیترات‌ها در شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌گردد. اما استفاده از روش‌های فوتوکاتالیستی برای تصفیه باعث تشکیل مولکول‌هایی از آلاینده‌ها می‌گردد که تحت تخریب کاتالیستی قرار نگرفته‌اند و همچنین محصولات میانی و فرآورده‌های جانبی اکسیداسیون کاتالیستی در محلول تصفیه شده باقی می‌ماند و راندمان تصفیه را کاهش می‌دهد. به علاوه، مشکل جداسازی کاتالیست برای استفاده مجدد نیز وجود خواهد داشت [۹-۶].

در این شرایط، استفاده همزمان از دو فرآیند جداسازی ممبرانی و فوتوکاتالیستی راهی برای حل مشکلات مذکور خواهد بود که کاربرد آن در اروپا و آمریکا موفقیت‌آمیز گزارش شده است. این سیستم مرکب، از خواص فوتوکاتالیستی برای تجزیه مواد آلی و از خواص جداسازی ممبرانی به عنوان سدی در برابر مواد سمی تجزیه نشده و محصولات فرعی تخریب کاتالیستی بهره می‌برد و در نتیجه، جداسازی کامل مواد آلی را تضمین می‌کند. لازم به ذکر است که جداسازی این مواد از طریق ترکیب فرآیند فوتوکاتالیستی با سیستم ممبرانی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و تراوش تبخیری^۱ می‌تواند به دست آید [۶، ۷، ۱۰].

بررسی‌ها نشان می‌دهد بازار صنعتی برای تجهیزات تصفیه و استفاده مجدد آب در اروپا و خاورمیانه به بیش از ۲۷۹ میلیون دلار در دوره سه ساله ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵ رسیده است. با تخمین رشد سالانه به میزان ۷٪، این بازار دارای پتانسیل ۵۳۱ میلیون دلار از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۴ خواهد بود. سهم بازار تجهیزات تصفیه فاضلاب ایالات متحده در سال ۲۰۰۴ بالغ بر ۷۷۴/۴ میلیون دلار بوده و تخمین زده می‌شود در سال ۲۰۱۱ به ۱۳۳۴/۱ میلیون دلار برسد. علاوه بر رشد جمعیت، افزایش هزینه آب سالم و آگاهی عمومی در زمینه حفظ منابع آب همگی سبب افزایش تقاضای تجهیزات تصفیه فاضلاب شده‌اند. در ایالات متحده بازار ممبران‌های مورد استفاده در کاربردهای جدایش و غیرجدایش در حال حاضر ۵ میلیارد دلار تقریب زده می‌شود که با متوسط رشد سالانه ۶/۶٪ و مطابق با گزارش شرکت ارتباطات تجارت (BCC) انتظار می‌رود به ۶/۹ میلیارد دلار در سال ۲۰۰۹ برسد. سیستم ممبران‌های جدایش مایع و گاز با ارزش فعلی ۲/۲ میلیارد دلار پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۰۹ به ۹/۹ میلیارد دلار برسد. بازار ممبران‌های غیرجدایش مورد استفاده با کارایی بالا نیز دارای ارزش ۲/۸ میلیارد دلار است. ارائه این ارقام نشان‌دهنده اهمیت بسیار زیاد ممبران‌ها و توجه روز افزون به آن‌ها در صنایع تصفیه و پالایش است. بر این اساس می‌توان پیش‌بینی نمود ممبران‌های فوتوکاتالیست به دلیل دارا بودن ویژگی‌های برتر تقاضای بیشتری را به خود اختصاص دهند [۱۱].

^۱ Pervaporation

۲- انواع ممبران‌ها

ممبران‌ها را بر اساس معیارهای مختلفی از قبیل جنس، ترکیب شیمیایی و ساختار فیزیکی، اندازه حفرات و نوع مدول طبقه‌بندی می‌کنند. ممبران‌ها از لحاظ جنس به دو دسته آلی (پلیمری) و غیر آلی (سرامیکی، فلزی) تقسیم‌بندی می‌شوند. ممبران‌ها از نظر فعالیت کاتالیستی، فعال یا خنثی، از نظر تخلخل، متخلخل یا متراکم و از دید ساختاری، متقارن یا نامتقارن هستند. ممبران‌های متقارن دارای ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی یکسان در طول سطح مقطع خود بوده؛ در حالی که ممبران‌های نامتقارن در طول سطح مقطع خود یکنواخت نبوده و شامل لایه‌هایی هستند که از لحاظ ساختار و یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر تفاوت دارند. با توجه به نوع ماده ممبران، شکل‌های موجود برای ممبران متفاوت خواهد بود. در انواع ممبران‌های پلیمری با چهار شکل مواجه هستیم: تخت، لوله‌ای شکل، حلزونی شکل و الیاف توخالی؛ ولی در نوع سرامیکی امکان تهیه نوع ماریچی وجود ندارد. گرادیان فشار، پتانسیل الکتریکی، غلظت و دما از انواع نیروهای محرکه برای فرایندهای ممبرانی هستند. ممبران‌ها با نیروی محرکه فشاری بر اساس اندازه حفره خود به اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون تقسیم‌بندی می‌شوند؛ در ترتیب ذکر شده اندازه حفره‌های ممبران افزایش می‌یابد [۵، ۱۱، ۱۲].

۳- ممبران‌های فوتوکاتالیستی

۳-۱- معرفی

ممبران‌های فوتوکاتالیست در حقیقت سیستم‌هایی هستند که امکان استفاده از خواص فوتوکاتالیستی و فرآیند جداسازی ممبران‌ها را به طور همزمان فراهم می‌کنند. در این سیستم‌ها، از ممبران‌های فعال کاتالیستی که به طور مستقیم در فرآیند تخریب مواد به علت خواص فوتوکاتالیستی‌شان حضور دارند، استفاده می‌شود. ممبران‌های کاتالیستی فعال از طریق تشکیل یک لایه دینامیک از ذرات یک ماده که از نظر کاتالیستی فعال است، بر زیرپایه‌ای متخلخل و نیمه‌نفوذپذیر و یا به وسیله غیر متحرک کردن کاتالیست بر زیرپایه‌ای مناسب و متخلخل ساخته می‌شوند و برای جداسازی مواد آلی مختلف از محلول و یا هوا به کار گرفته می‌شوند [۷، ۱۰، ۱۹-۱۴].

۳-۱-۱- خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست

- از مهمترین خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷، ۱۰، ۱۹-۱۴]:
- عملکرد فوتوکاتالیستی و جداسازی ممبران در یک سیستم یکپارچه که به طور پیوسته قابل استفاده است، صورت می‌گیرد.
 - استفاده موثر از نور فرابنفش و فعالیت فوتوکاتالیستی با محدود کردن فوتوکاتالیست به محیط واکنش با استفاده از ممبران انجام‌پذیر است.
 - زمان باقی ماندن مولکول‌ها در سیستم تصفیه قابل کنترل است.
 - فرایندهای اضافه مانند کوآگولاسیون، فلوکولاسیون و رسوب‌گیری جهت جداسازی کاتالیست از محلول تصفیه‌شده، لازم نبوده و از مزایای آن، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و کاهش ابعاد تاسیسات است.
 - امکان استفاده مجدد از فوتوکاتالیست در دفعات بعدی تصفیه وجود داشته و در واقع، مشکل جداسازی ذرات معلق فوتوکاتالیست از سوسپانسیون حذف می‌شود.
 - به دلیل کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم بین حجم سیال و سطح فوتوکاتالیست، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

۳-۱-۲- کاربرد ممبران‌های فوتوکاتالیست

آلودگی‌های محیط زیست که در جهان و زندگی روزمره در حال رشد است، مشکلی جدی است که نباید

نسبت به آن بی توجه بود. نمونه‌هایی از این آلودگی‌ها به شرح زیر است:

- آلودگی‌های آب در اثر فاضلاب‌های صنعتی و خانگی
 - بیماری‌های تنفسی به وسیله آلاینده‌های هوا مانند SO_x و NO_x
 - آلاینده‌های هوای اتاق به وسیله ترکیبات آلی خارج شده از مواد جدید ساختمانی
 - خروج دیوکسین هنگام سوختن مواد رزینی
- در چنین شرایطی نیازمند موادی هستیم که بتوانند با استفاده از انرژی طبیعی و ارزان قیمت، به آرامی محیط زیست آلوده را اصلاح کرده و به حالت اول برگردانند [۲۰]. در تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود. عملکرد فوتوکاتالیست‌ها را می‌توان به ۵ دسته اصلی تقسیم نمود [۲۱]:
- پاک‌سازی آب
 - جلوگیری از آلودگی
 - خواص آنتی‌باکتریال
 - از بین بردن بوی نامطلوب
 - پاک‌سازی هوا

ممبران‌های فوتوکاتالیست کاربرد گسترده‌ای در کنترل و بهبود محیط زیست دارند و آلاینده‌هایی که توسط ممبران‌های فوتوکاتالیست تخریب می‌شوند، گستره وسیعی از ترکیبات آلی و غیرآلی و حتی عوامل بیماری‌زا مانند ویروس‌ها و باکتری‌ها را شامل می‌شوند.

محیط کاربرد ممبران‌های فوتوکاتالیست به دو دسته کلی تقسیم می‌شود: (۱) محیط‌های گازی و (۲) محیط‌های آبی [۲۱]. در محیط‌های گازی، از ممبران‌های فوتوکاتالیست برای تصفیه هوای اتاق، پاک‌سازی محیط‌های آلوده و اتمسفرهای صنعتی و در محیط‌های آبی برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، تصفیه آب آشامیدنی، کاربردهای خانگی و تولید آب‌های فوق‌العاده تمیز استفاده می‌شود [۲۲].

هوای داخل اتاق یکی از عوامل موثر در سلامتی است و راه‌های جلوگیری از آلودگی هوای اتاق به سه دسته تقسیم می‌شود: (۱) از بین بردن منبع آلودگی و یا کنترل مواد خروجی از آن، (۲) تهویه و (۳) پاک‌سازی هوا. اگرچه روش سوم را نمی‌توان جایگزین روش اول و دوم دانست؛ ولی روش پاک‌سازی، راه حل مناسبی برای حل مشکلات است. معمولاً پالایند‌های هوا درون دریچه‌ها و منافذ هواکش قرار می‌گیرند و یا به صورت یک دستگاه قابل حمل در داخل اتاق قرار داده می‌شوند. سیستم‌هایی که استفاده تجاری دارند، شامل فیلتراسیون، رسوب‌گیری الکترواستاتیکی، تولیدکننده ازن، تبادل گرهای یونی و میکروپوش‌های فرابنفش هستند. تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها دارای محصولات تجاری در حال رشدی است که تمایل به استفاده از آن‌ها در سال‌های اخیر افزایش چشم‌گیری داشته‌است [۲۳].

لازم به ذکر است با توجه به سرعت بالای صنعتی شدن در دهه‌های گذشته، تامین آب آشامیدنی با کیفیت به عنوان منبعی گران‌بها مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، آلودگی منابع آب با مواد شیمیایی آلی خطرناک که در صنعت و کشاورزی استفاده می‌شوند، یک مشکل جدی است. صنایع غذایی، داروسازی، رنگرزی پارچه، آفت‌کشی و غیره حجم زیادی از فاضلاب‌ها را تولید می‌کنند و از بزرگترین آلاینده‌های صنعتی به شمار می‌آیند. کمیابی منابع طبیعی آب در جهان زمینه‌ساز گسترش روش‌های تصفیه آب شده است تا این منابع حفظ و نگهداری شوند [۲، ۲۴، ۲۵].

۳-۱-۳- خواص فوتوکاتالیستی

فوتوکاتالیست به موادی گفته می‌شود که به منظور تشدید سرعت یک واکنش نوری به عنوان یک کاتالیست استفاده می‌شوند و یا به موادی گفته می‌شود که به نور حساس هستند و در اثر تابش نور، دگرگونی فیزیکی

یا شیمیایی نوری در ذرات مولکولی آنها اتفاق می‌افتد. یک کاتالیست نوری، انرژی اکتیواسیون واکنش‌ها را کم کرده و در نتیجه با اعمال نور، ذراتی با توانایی اکسیداسیون و احیاء قوی ایجاد می‌گردد. در تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود و خواص سوپراکسیدانی که فوتوکاتالیست روی سطح مواد ایجاد می‌کند، باعث ایجاد خواص ضد مه، ضد عفونی‌کنندگی، بوزدایی، پاک‌سازی، تصفیه آب و هوا می‌گردد [۲۶]. بطور کلی ۵ مرحله اساسی در واکنش‌های فوتوکاتالیستی وجود دارد:

۱- انتقال واکنش‌کننده‌ها از محیط به سطح فوتوکاتالیست

۲- جذب واکنش‌کننده

۳- انجام واکنش شامل:

۱. جذب فوتون توسط کاتالیست

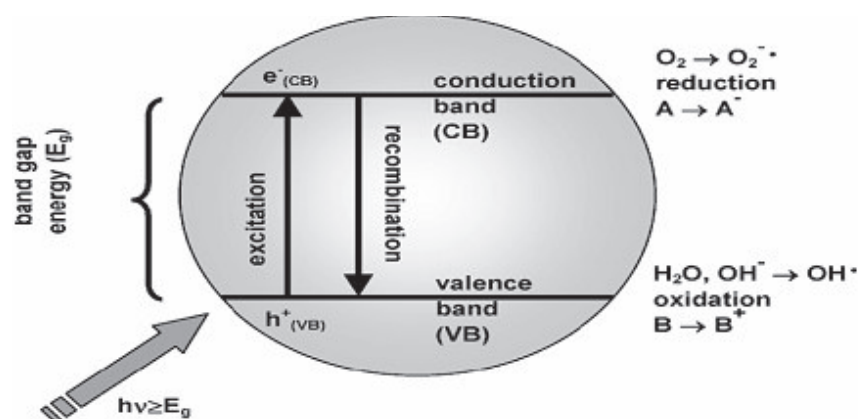
۲. تولید الکترون - حفره

۳. واکنش‌های انتقال الکترون

۴- واجدبی محصولات

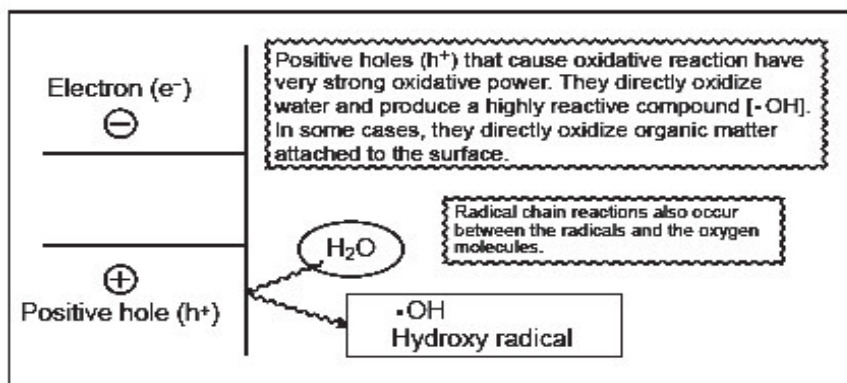
۵- جدایش محصولات از سطح جدایش کاتالیست محیط [۲۷].

بطور کلی برای اینکه واکنش فوتوکاتالیستی صورت پذیرد لازم است ابتدا نور با طول موج معینی متناسب با نوار ممنوعه به کاتالیست مورد نظر برخورد کرده و با ایجاد یک جریان الکتریکی در سطح آن، شرایط لازم برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون- احیا را فراهم کند. نتیجه این برخورد، پیدایش جفت الکترون (e^-) و حفره (h^+) است که حرکت آنها در داخل ماده، جریان الکتریکی مورد نیاز برای انجام واکنش را به ارمغان خواهد آورد. شکل ۱ شماتیک چگونگی انجام فرایند فوتوکاتالیستی را نمایش می‌دهد. رسیدن این بارها به سطح ماده و انجام واکنش‌های اکسایش- احیا منطبق با نوع بارها منجر به تجزیه مواد آلی و معدنی خواهد شد. بنابراین انجام این واکنش مستلزم مراحل مختلفی است که عوامل ساختاری به شکل‌های گوناگون بر روی آن تأثیرگذار هستند [۲۸-۳۰].

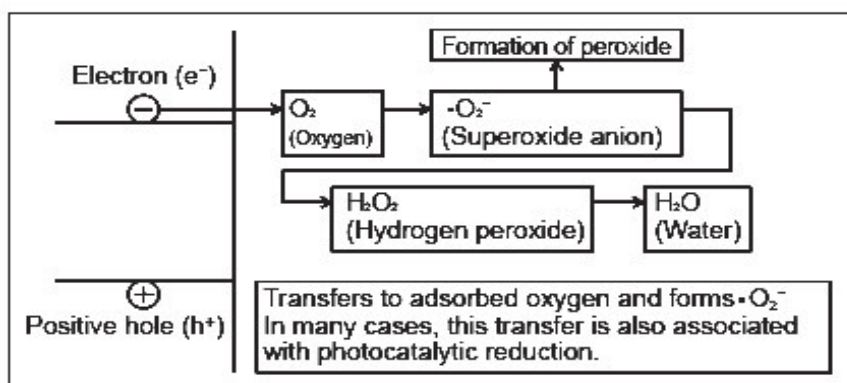


شکل ۱- واکنش‌های اکسایش- احیا روی سطح فوتوکاتالیست [۲۹]

گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نقش مهمی را در فرآیند تخریب فوتونی ایفا می‌کنند؛ بنابراین در طی یک واکنش اکسایشی حفره‌های تولید شده با فوتون واکنش داده و باعث تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر $OH\cdot$ می‌شوند که بسیاری از آلودگی‌ها خصوصاً ترکیب‌های آلی را به ترکیب‌های معدنی بی‌ضرر مانند آب، CO_2 و یون‌های دیگر تبدیل می‌کنند. همچنین نقش غیرمستقیم در تولید رادیکال‌های اکسیژن داشته و از جفت شدن مجدد الکترون- حفره جلوگیری می‌کنند [۳۱]. مکانیزم‌های اکسایش و احیا به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۹ و ۳۲].



Oxidation mechanism



Reduction mechanism

شکل ۲- مکانیزم‌های اکسایش- احیا [۲۹]

۲-۳- انواع راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی

ترکیب فرآیند جداسازی ممبران‌ها و فوتوکاتالیستی در یک سیستم "راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی"^۱ نامیده می‌شود که به اختصار آن را PMR می‌نامند. البته واژه‌های دیگری نیز از جمله راکتور شیمیایی ممبران^۲، راکتور ممبران^۳، فوتوراکتور ممبرانی^۴ و راکتور اولترافیلتراسیون-فوتوکاتالیست^۵ برای معرفی آن به کار برده می‌شود؛ ولی از آنجایی که همه این نام‌ها به معنای پیوند فرآیند ممبران با خواص فوتوکاتالیستی است، استفاده از واژه "راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی" مناسب‌تر از سایرین به نظر می‌رسد [۱۴].

"راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی" محتمل‌ترین نوع راکتورهای قابل استفاده برای تصفیه هستند. راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی را می‌توان به دو گروه کلی تقسیم نمود [۷]:

- راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی^۶ که اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها و جداسازی محلول مورد تصفیه توسط ممبران در گام‌هایی جداگانه انجام می‌گیرد.

- راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب^۷ که تخریب فوتوکاتالیستی و فرآیند ممبران همزمان در یک مکان صورت می‌گیرد.

¹ photocatalytic membrane reactor

² membrane chemical reactor

³ membrane reactor

⁴ membrane photoreactor

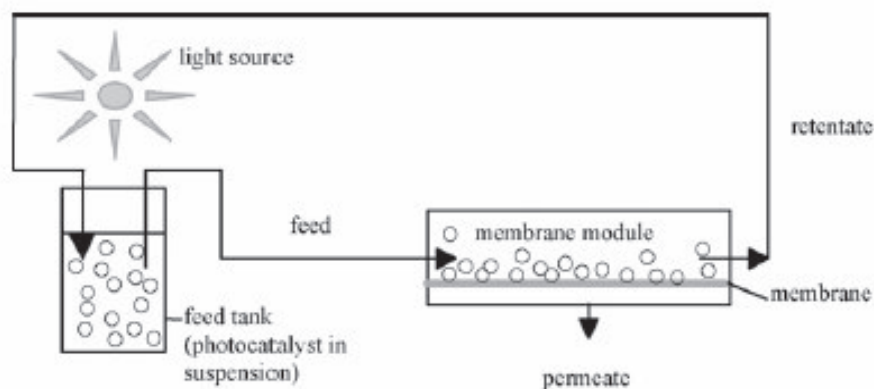
⁵ photocatalysis- ultrafiltration reactor

⁶ sequential PMRs

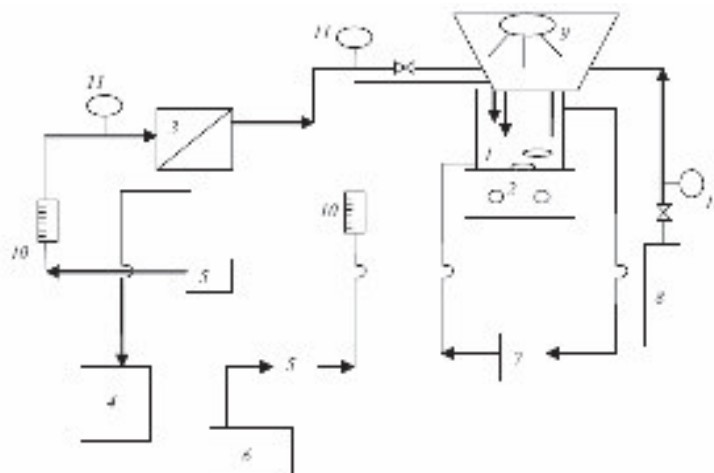
⁷ combined PMRs

۳-۲-۱- راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی

در این راکتورها، ابتدا اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها صورت گرفته و سپس محلول حاصل به قسمت تصفیه ممبران تغذیه می‌گردد. شکل ۳ و ۴ نمایشی از راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی را نشان می‌دهند. محلولی که باید از آلاینده‌های آلی پاک‌سازی گردد با کاتالیست‌هایی معلق مخلوط می‌شود و در شرایط مخلوط شدن پیوسته، این محلول تحت تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرد تا فرآیند فوتوکاتالیستی جهت تخریب این مواد آغاز شده و در ادامه به مرحله جداسازی توسط ممبران‌ها منتقل گردد. محلول نفوذ کرده از ممبران و تصفیه شده، ذخیره می‌شود؛ در حالی که مواد پس‌زده شده توسط ممبران دوباره به سیستم راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی باز می‌گردد. به منظور فعال کردن فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، اکسیژن به سیستم وارد می‌شود [۷ و ۱۴].



شکل ۳- استفاده از راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی: تابش فرابنفش به مخزن محلول حاوی فوتوکاتالیست‌های معلق در آن [۱۴]

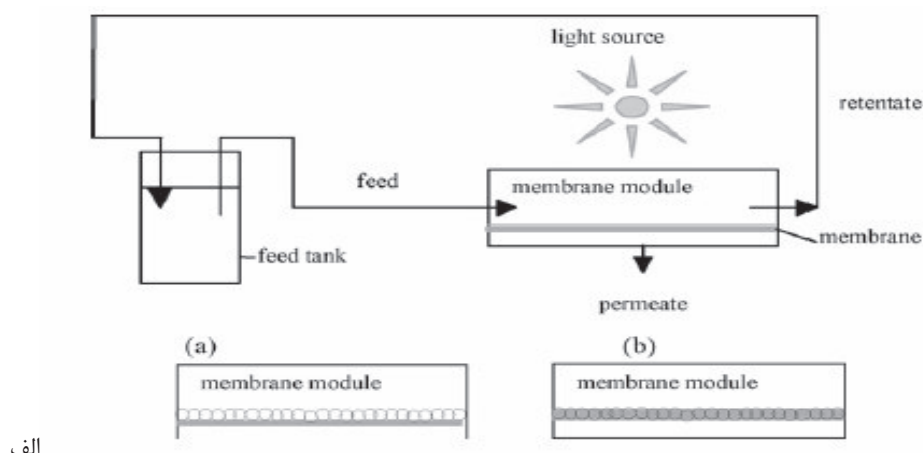


شکل ۴- نمایشی از راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی: (۱) مخزن گردان (۲) واحد اختلاط (۳) ممبران (۴) منبع ذخیره مواد نفوذ کرده از ممبران (۵) پمپ (۶) منبع تغذیه (۷) ترموستات (۸) مخزن اکسیژن (۹) لامپ UV (۱۰) جریان سنج (۱۱) فشار سنج [۷]

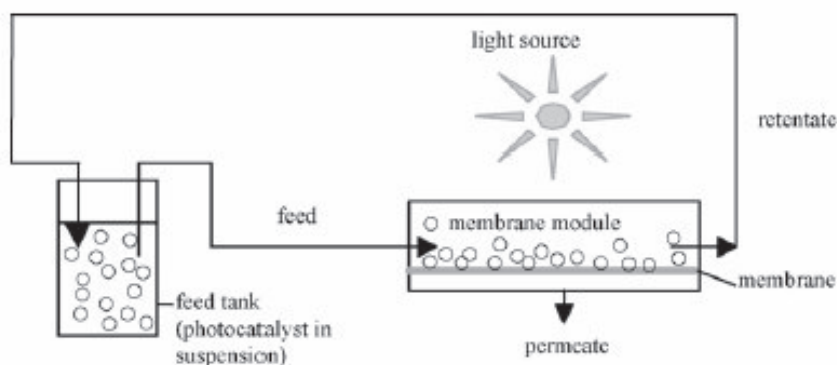
۳-۲-۲- راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب

تفاوت اصلی راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب با راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی این است که در نوع مرکب، فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی و جداسازی ممبران در یک زمان و مکان انجام می‌گیرد. شکل ۵ و ۶ نمایش کلی از راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب را نشان می‌دهند. محلولی که باید تصفیه گردد به فضای بین ممبران و منبع تابش فرابنفش تغذیه می‌شود و به طور همزمان تحت تابش

فرابنفش قرار می‌گیرد. مواد نفوذ کرده از ممبران در قسمت خارجی سیستم جمع‌آوری و از رآکتور خارج می‌گردند. کاتالیستی که در این نوع رآکتور استفاده می‌شود یا به صورت ذراتی معلق است و یا بر سطحی متخلخل که معمولاً از سرامیک‌ها و یا پلیمرها ساخته می‌شود، ثابت و غیر متحرک می‌گردد [۶، ۷، ۱۴، ۲۱].



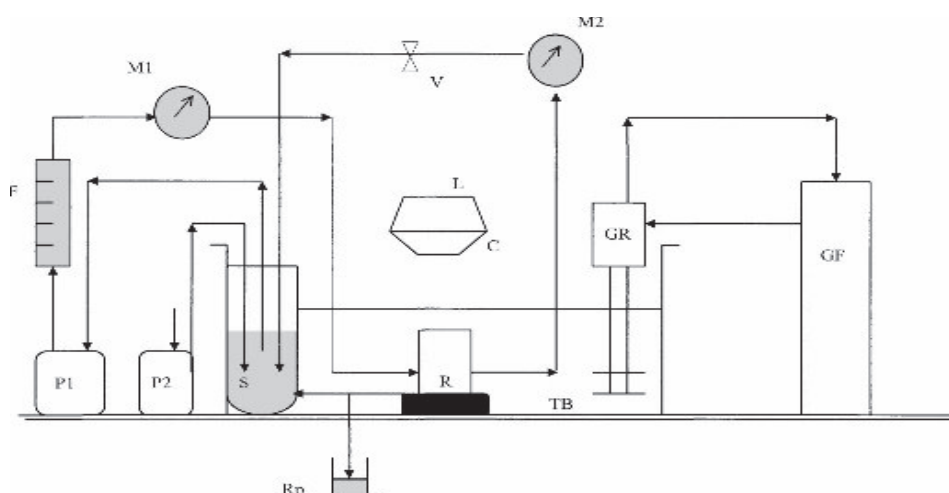
الف



ب

شکل ۵- الف: نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: با استفاده از فوتوکاتالیست‌های ثابت و غیر متحرک (a) بر سطح ممبران و (b) در داخل ساختار ممبران [۱۴]

ب: نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: با استفاده از ذرات فوتوکاتالیست معلق در محلول [۱۴]



شکل ۶- نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: (F) جریان‌سنج؛ (M1 و M2) فشارسنج؛ (S) مخزن گردان؛ (P1) پمپ؛ (P2) پمپ هوا یا سیلندر اکسیژن؛ (RP) مخزن مواد نفوذ کرده؛ (R) رآکتور ممبران فوتوکاتالیستی؛ (L) لامپ فرابنفش؛ (C) مخروط تمرکز اشعه؛ (V) دریچه کنترل فشار؛ (GR) گروه ترموستاتی؛ (TB) حمام آب ترموستاتیکی؛ (GF) گروه مبرد [۶]

۳-۲-۳- انواع ممبران‌های فوتوکاتالیست

هنگامی که از ممبران‌های فوتوکاتالیست استفاده می‌شود، باید ممبران تحت تابش نور فرابنفش قرار گیرد؛ ترکیبات آلی موجود در محلول تغذیه‌شده تحت تابش نور فرابنفش بر سطح و یا در داخل حفرات ممبران تجزیه می‌شوند و منبع نوری در سمت تغذیه قرار گرفته‌است. مواد نفوذ کرده از ممبران حاوی حلال، محصولات تجزیه، فرآورده‌های جانبی تجزیه و یا آلاینده‌های تجزیه نشده است. ترکیب مواد نفوذ کرده به خواص فیزیکی- شیمیایی آلاینده‌ها، راندمان تجزیه آن‌ها و خواص جداسازی ممبران بستگی دارد. مهمترین مزیت این روش، کاهش رسوب‌گیری ممبران و افزایش فلاکس مواد نفوذکننده است. در نتیجه، اگر از ممبران‌های پلیمری استفاده می‌شود، احتمال تخریب ممبران به وسیله نور فرابنفش و یا رادیکال‌های آزاد وجود دارد؛ در حالی که، ممبران‌های سرامیکی و یا فلزی پایداری بیشتری دارند. در راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی که ممبران آن از لایه نشانی پوششی با خاصیت فوتوکاتالیستی بر زیرپایه ساخته شده‌است، ممبران به عنوان جایگاهی برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی و همچنین مانعی در برابر مولکول‌های موجود در مایع (ترکیبات اولیه، محصولات واکنش و فرآورده‌های جانبی تجزیه آن‌ها) عمل می‌کند. وقتی از ممبرانی با خواص فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود، تجزیه نوری آلاینده‌ها بر سطح و یا در داخل حفرات ممبران صورت می‌گیرد؛ بنابراین، سیستم ممبران باید در برابر تابش نور قرار گیرد [۱۴ و ۲۹].

اغلب انواع عملی فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به صورت فیلم هستند که محکم به یک زیرپایه خنثی مثل شیشه یا سرامیک متصل شده‌اند [۲۴]. مشخصه اصلی فلزهای اکسیدی نیمه‌هادی، نیروی اکسیداسیون قوی حفرات آن‌ها است. در نتیجه الکترون‌ها در یک واکنش احیا با اکسیژن مولکولی موجود در محیط واکنش داده و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید تولید می‌کنند. خواص رسانایی الکتریکی مواد نیمه‌هادی حد واسط فلزات و عایق‌هاست. بر خلاف فلزات که حالت الکترونی پیوسته دارند، نیمه‌هادی‌ها دارای یک ناحیه خالی از انرژی هستند که در آن هیچ سطح انرژی وجود ندارد. به عبارت دیگر نیمه‌هادی‌ها از نظر انرژی دارای ساختار نواری هستند. نیمه‌هادی‌ها دارای نوار ممنوعه (شکاف نواری) باریکی بین نوار ظرفیت پرشده و نوار هدایت هستند که تعیین‌کننده حساسیت آن‌ها به طول موج تابش است و فرآیندهای الکترونی و فوتوشیمیایی به دنبال تهییج شکاف نواری نیمه‌هادی رخ می‌دهند [۳۳].

ممبران‌های فوتوکاتالیستی از مواد و با روش‌های مختلف ساخته می‌شوند و معمولاً از همان فوتوکاتالیست‌های معمول در فرآیندهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود که نیمه‌هادی‌های مختلفی از جمله اکسیدهای TiO_2 ، ZrO_2 ، ZnO ، WO_3 ، CeO ، V_2O_5 ، Fe_2O_3 و سولفیدهای CdS ، ZnS و غیره را شامل می‌شود. همچنین، گزارش‌هایی از فوتوکاتالیست‌های کامپوزیتی مانند $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ، SrTiO_3 ، BaTiO_3 ، Ti/RuO_2 ، ZnO-ZnS ، $\text{K}_2\text{La}_2\text{TiO}_3$ و یا کامپوزیت‌های TiO_2 به همراه مواد افزودنی مانند SnO_2 ، WO_3 ، Fe^{3+} ، CeO_2 ، SiO_2 و ZrO_2 و غیره نیز ارائه شده است [۵، ۱۱، ۳۴، ۳۵].

۳-۲-۳-۱- تیتانیا؛ اعجازی در میان مواد فوتوکاتالیست

تیتانیا در میان نیمه‌هادی‌ها مزایایی چون پایداری فوتوشیمیایی زیاد، هزینه کم، غیر سمی بودن و امکان فعال شدن با نور خورشید را داراست. تیتانیا شاخص شکست و درجه شفافیت بالایی در محدوده طیف مرئی نور دارد. اگرچه TiO_2 فقط حدود ۵٪ از نور خورشید را جذب می‌کند، اما بهترین نیمه‌هادی تحقیق شده در زمینه تبدیلات شیمیایی و ذخیره‌سازی انرژی خورشید است [۴ و ۳۳]. برخی خواص تیتانیا به تفکیک عبارتند از [۳۳]:

۱- نیمه‌هادی نیمه شفاف در منطقه نور مرئی

۲- قابلیت تولید ماده بسیار متخلخل با سطح مخصوص زیاد

۳- قیمت ارزان جهت تولیدات صنعتی

۴- خنثی از نظر شیمیایی

۵- غیر سمی و زیست سازگار

۳-۳- بررسی برخی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه ممبران‌های فوتوکاتالیست

در ایران طی سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری در خصوص سل‌ها، ذرات و پوشش‌های تیتانیایی و خواص فوتوکاتالیستی آن‌ها [۵۱-۳۶] و همچنین، انواع غشاها و ممبران‌های مختلف پلیمری و سرامیکی [۶۷-۵۲] صورت گرفته است. اما پژوهش‌های محدودی در زمینه ممبران‌های سرامیکی تیتانیایی با خواص فوتوکاتالیستی انجام شده است [۷۱-۶۸، ۳۵]. راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیست دارای ممبران‌های فوتوکاتالیست برای جداسازی ترکیبات آلی مختلف مانند سدیم دو دسیل بنزووات، مواد رنگی، فنول‌ها، کلروفنول‌ها، ۴-نیتروفنول‌ها، تری‌کلراتیلن و مواد دیگر از آب هستند [۷، ۱۴، ۲۶]. ممبران‌های فوتوکالیست از مواد و بر اساس روش‌های مختلف قابل تولید است ولی از آنجا که در میان مواد مختلف تیتانیا از خاصیت فوتوکاتالیستی بسیار ارزنده‌ای برخوردار است، در سال‌های اخیر کاربرد چشمگیری از این ماده در صنعت ممبران‌های فوتوکاتالیست گزارش شده است. این موارد شامل ممبران‌های کامپوزیتی $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، TiO_2 پوشش داده شده بر ممبران‌های پلیمری و فلزی و یا ممبران‌های پلیمری حاوی ذرات TiO_2 به دام افتاده در ساختار ممبران در طول فرآیند ساخت ممبران است [۱۹]. جدول ۱، خلاصه‌ای از نتایج برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه ممبران‌های فوتوکاتالیست تیتانیایی که در داخل و یا خارج از کشور انجام شده، نشان می‌دهد.

جدول ۱- نتایج برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه ممبران‌های فوتوکاتالیست

نوع ممبران	نتایج تحقیق
لایه‌نشانی تیتانیا بر زیرپایه‌ای آلومینایی با روش سل- ژل [۳۵، ۶۸ و ۶۹]	- عدم تخریب متیل با قرار گرفتن در برابر نور فرابنفش در بازه زمانی طولانی بدون حضور ممبران تیتانیایی
	- وابستگی خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا به ساختار فازی، اندازه کریستال و سطح ویژه تیتانیا
لایه‌نشانی تیتانیای پلیمری دوپ شده با نقره با بر زیرپایه‌ای از آلومینا پوشش- داده شده با سل کلئیدی تیتانیا [۷۰]	- بهبود چشمگیر ویژگی‌های ساختاری و خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا توسط نقره
	- افزایش ۲۹٪ فعالیت فوتوکاتالیستی ممبران تهیه شده نسبت به ممبران تیتانیایی دوپ نشده
	- افزایش راندمان جداسازی در ممبران دوپ شده
	- عدم گرفتگی و افزایش طول عمر ممبران دوپ شده
لایه‌نشانی سل کامپوزیتی تیتانیا- آلومینا بر زیرپایه آلومینایی [۷۱]	- تخریب ۹۵٪ مالاکیت سبز تحت تابش نور فرابنفش توسط ممبران‌های کامپوزیتی در طی ۳ ساعت
	- جبران عدم فعالیت فوتوکاتالیستی آلومینا از طریق افزایش سطح مخصوص (افزودن آلومینا به تیتانیا تا مقادیر خاص) بدون ایجاد تاثیر منفی بر فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا
	- بالارفتن دمای کاربرد ممبران
ساخت ممبران‌های نانو سیم (nanowire) از تیتانیا با استفاده از روش جداسازی هیدروترمال hydrothermal- (filtration) [۲]	- عملکرد بسیار خوب در جداسازی و تجزیه فوتوکاتالیستی هیومیک اسید (humic acid) موجود در آب به صورت همزمان
	- کاهش گرفتگی ممبران ناشی از حضور هیومیک اسید به علت همزمان بودن تجزیه فوتوکاتالیستی و جداسازی ممبران
ساخت ممبران کامپوزیتی $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ با روش سل- ژل کلئیدی [۲۴]	- عملکرد رفتار جداسازی و خواص فوتوکاتالیستی به طور همزمان
	- افزایش راندمان راکتور ممبرانی
	- راه حلی برای تصفیه آب و رفع مشکلات آلودگی آب
ساخت میکرو کره‌های (microspheres) تیتانیا/آلومینا با روش سل-اسپری- کلسیناسیون (sol-spray-calcination) [۲۲]	- افزایش زمینه‌های کاربرد سیستم ممبران/ فوتوکاتالیست
	- پتانسیل کاربرد برای تصفیه آب و فاضلاب

سنتز ممبران TiO_2 و ممبران کامپوزیتی - تجزیه و تخریب متیل بلو (آبی) و کراتینین موجود در آب
 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ از طریق لایه‌نشانی سل - نفوذپذیری بالا
 تیتانیا بر زیر پایه آلومینا [۷۳]

۴- نتیجه‌گیری

راه‌اندازی سیستمی که فرایند فوتوکاتالیستی و جداسازی ممبرانی را به طور همزمان در یک مکان انجام می‌دهد، علاوه بر افزایش سرعت فرایند پالایش، منجر به کاهش فضای مورد نیاز سیستم‌های تصفیه می‌گردد. ممبران‌های فوتوکاتالیست، تکنولوژی مناسب و زیست‌سازگار برای تصفیه محیط‌های مختلف است که می‌تواند زمان باقی‌ماندن آلاینده‌ها در رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیست را کنترل کند؛ در نتیجه، راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی افزایش یافته و امکان جداسازی کامل آلاینده‌ها از آب فراهم آمده و از گرفتگی ممبران جلوگیری می‌شود. در این راستا تحقیقات و پژوهش‌های زیادی بر روی مواد فوتوکاتالیست و روش تولید ممبران‌ها انجام شده است. مطالعه بر پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد در میان مواد فوتوکاتالیست، تیتانیا و در بین روش‌های تولید، فرایند سل-ژل به عنوان بهترین انتخاب جهت تولید ممبران‌های فوتوکاتالیست گزارش شده است. ارائه گزارش‌های موجود در این مقاله نیز دلیلی بر صحت این ادعاست. این پژوهش‌ها نشان می‌دهد تیتانیا به صورت جداگانه و یا در قالب مواد کامپوزیتی، ترکیب مناسبی برای ممبران‌های فوتوکاتالیست بوده و به صورت پوشش بر سطح زیرپایه‌های مختلف علاوه بر ارائه خاصیت فوتوکاتالیستی، زمینه جداسازی مواد مختلف را نیز فراهم می‌آورد.

به‌منظور ارائه اندیشه‌ای نوین در این حوزه و تبیین راه در زمینه ممبران‌های پیشرفته لازم است نگاهی مجدد به اهمیت این نوع ممبران‌ها داشت. با توجه به اهمیت موضوع ممبران‌های فوتوکاتالیست، چشم‌انداز وسیع و روشنی را می‌توان در آینده نزدیک در راستای بهبود خواص این ممبران‌ها پیش‌بینی نمود. مطالعه مواد مختلف با خاصیت فوتوکاتالیستی، به‌کارگیری سایر تکنیک‌های تولیدی موجود، بهره‌گیری از مواد مختلف همچون سیلیکا و زیرکونیا جهت تولید ترکیبات کامپوزیتی، استفاده از انواع دوپنت‌های فلزی چون نقره و آهن و غیرفلزی مانند نیتروژن و کربن می‌تواند از جمله راه‌های بهبود خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست باشد. تنوع پژوهش‌های در حال انجام مرتبط با این موضوع در دنیا نیز نشان از اهمیت بیش از پیش بحث ممبران‌های فوتوکاتالیست و پتانسیل کاربردی آن دارد. گروه حاضر در این مقاله نیز در راستای بهبود خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست تیتانیایی، پروژه‌های متنوعی را انجام داده و هم‌اکنون بحث ممبران‌های فوتوکاتالیست کامپوزیتی از دیگر پژوهش‌های در حال انجام توسط یک گروه پژوهشی شامل نویسندگان این مقاله است. این تحقیقات به تازگی در ایران آغاز شده که همین تیم تحقیقاتی در گروه سرامیک دانشگاه علم و صنعت ایران به آن مشغول هستند. مقاله حاضر می‌تواند به‌عنوان راه‌گشایی برای طرح اهمیت موضوع پژوهش برای دانش‌جویان و محققین داخل کشور باشد.

مراجع

۱. حسین سرپولکی، "سرامیک‌ها در هزاره جدید از دیدگاه پروفیسور R. E. Newnham"، خبرنامه سرامیک ایران، فصل ۶، شماره ۲۰، تابستان ۸۲، دانشگاه علم و صنعت ایران.
2. Xiwang Zhang, Alan Jianhong Du, Peifung Lee, Darren Delai Sun, James O. Leckie, "TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water", Journal of Membrane Science 313 (2008) 44-51.
۳. علی عالم، حسین سرپولکی، حسین قصاعی، "نقش و اهمیت کاربرد ممبران‌ها در صنعت تصفیه آب"، فصلنامه سرامیک ایران، سال سوم، شماره ۸ و ۹، صفحه ۳۵-۴۵، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶.
4. Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current states and prospective",

- separation and purification technology, 25 (2001) 39-55.
5. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, 1996.
6. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, "Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification", Catalysis Today, 55 (2000) 71-78.
7. V. M. Kochkodan, E. A. Rolya, and V. V. Goncharuk, "Photocatalytic Membrane Reactors for Water Treatment from Organic Pollutants", Journal of Water Chemistry and Technology, 31(4) (2009) 227-237.
8. Walter A. Zeltner, PhD Dean T. Tompkins, PhD, PE, "Shedding Light on Photocatalysis", American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning, Engineers, Inc. (www.ashrae.org), 2005, Volume 111, Part 2.
9. Dmitry G. Shchukin, Rachel A. Caruso, Inorganic macroporous films from preformed nanoparticles and membrane templates: synthesis and investigation of photocatalytic and photoelectrochemical properties. J. Advanced functional materials 13 (2003) 789.
10. CUI Peng, ZHAO Xianzhi, ZHOU Minjie, WANG Longde, "Photocatalysis-Membrane Separation Coupling Reactor and Its Application", Chinese journal of catalysis, 27(9) (2006) 752-754.
11. WWW.BCC.com
12. Kang Li, Ceramic Membranes for Separation and Reaction, John Wiley & Sons, 2007.
13. Anne Julbe, David Farrusseng, Christian Guizard, "Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas", Journal of Membrane Science 181 (2001) 3-20.
14. Sylwia Mozia, "Separation and Purification Technology", Separation and Purification Technology 73 (2010) 71-91.
15. Sylwia Mozia, Maria Tomaszewska, Antoni W. Morawski, "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—Effectiveness of removal of three azo dyes from water", Catalysis Today 129 (2007) 3-8.
16. Sylwia Mozia, Antoni W. Morawski, "Hybridization of photocatalysis and membrane distillation for purification of wastewater", Catalysis Today 118 (2006) 181-188.
17. Raffaele Molinari, Cesare Grande, Enrico Drioli, Leonardo Palmisano, Mario Schiavello, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", Catalysis Today 67 (2001) 273-279.
18. Raffaele Molinari, Leonardo Palmisano, Enrico Drioli, Mario Schiavello, "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification", Journal of Membrane Science 206 (2002) 399-415.
19. Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", water research 44 (2010) 2997-3027.
20. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates, "Photo catalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results", J. Chem. Rev. 95 (1995) 735.
21. J. Ryu, W. Choi, K.-H. Choo, "A pilot-scale photocatalyst-membrane hybrid reactor: performance and characterization", Water Science & Technology, 2005, 51(6-7), 491-497, QIWA Publishing.
22. B. Kalweit, "Photocatalysis: an analysis of its application and market potential", USA, 1998.
23. Michael Birnie, Saffa Riffat, and Mark Gillott, "Photocatalytic reactors: design for effective air purification", International Journal of Low Carbon Technologies 1/1.
24. Haimin Zhang, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, Yazhi Zhao, "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water", Separation and Purification Technology 50 (2006) 147-155.
25. Ignazio Renato Bellobono, Franca Morazzoni, and Paola Maria Tozzi, "Photocatalytic membrane modules for drinking water purification in domestic and community appliances", International Journal of Photoenergy 7 (2005) 109-113.
26. Daniela Lisi, Self- cleaning Glass, 2001/2002.
27. Sarah M. Mercer, Heterogeneous Photocatalysis, Ottawa, Canada, 2006.
28. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and selected results", Chem. Rev 95 (1995) 735-758.
29. Harvey Malloy, "Environmentally friendly", ceramic tile, Ceramic Industry; Sep. 1999, 149, 10, Business Module.
30. Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdulla, "Heterogeneous Photocatalytic degradation Of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review Of Fundamentals, Progress and Problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1-12.
31. U. Cernigoj, U. L. Stangar, P. Trebse, U. O. Krasovec, S. Gross, "Preparation and photoelectric properties of ordered mesoporous titania thin films" Thin Solid Films 495 (2006) 327-332.
32. Richard J.Higgins, Bruce A.Bishop, Robert L.Goldsmith, "A Photocatalytic Membrane Reactor for Enhanced Destruction of Chloro-organics In Aqueous Media", CeraMen Corporation.
33. Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Technical News Issued, 2004. Mechanisms,

- and Selected Results", Chem. Rev 95 (1995) 735-758.
34. Sylwia Moziaa, Antoni W. Morawskia, Masahiro Toyodab, Michio Inagakic, "Application of anatase-phase TiO₂ for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor", Desalination 241 (2009) 97-105.
 35. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Mehrdad Keshmiri, "Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications", Ceramic international 35(5) (2009) 1837-1843.
۳۶. عالیہ افضل القوم، تاثیر عملیات حرارتی بر خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیای مزوپوروس منظم، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
۳۷. محمد مظلوم، تاثیر شرایط سنتز و افزودنی ها بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیای نانو ساختار، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
38. Mahshid Pourmand, Nima Taghavinia, "TiO₂ nanostructured films on mica using liquid phase deposition", Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 449-455.
 39. Houman Yaghoubi, Nima Taghavinia, Eskandar Keshavarz Alamdari, "Self cleaning TiO₂ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties", Surface & Coatings Technology 204 (2010) 1562-1568.
 40. E. Ghadiri, P. Rohani, N. Taghavinia, M. R. Aghabozorg, A. Irajizad, "Self-standing hybrid hydroxyapatite/TiO₂ nanofibers for photocatalytic applications", Submitted to Appl. Catal. B.
 41. R. Mohammadpour, A. Irajizad, M. M. Ahadian, N. Taghavinia, A. Dolati, "Comparison of various anodization and annealing conditions of titanium dioxide nanotubular film on MB degradation", Euro. Phys. J. In press.
 42. S. Shadmehr, S. M. Mahdavi, N. Taghavinia, A. Azarian, "Growth of TiO₂ nanoparticles by pulsed laser ablation (PLA) in liquid media and study of photocatalytic properties", Int. J. Modern Phys. B 22 (2008) 3193-3200.
 43. M. Kh. Aminian, N. Taghavinia, A. Irajizad, S. M. Mahdavi and M. Chavoshi, "Synthesis of Titania Nanofibers for Photocatalytic Applications", Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 37 (2007) 457-460.
 44. S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi and N. Taghavinia, "Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", Appl. Catal. B. 73 (2007) 327-336.
 45. M. Khajeh Aminian, N. Taghavinia, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, "Adsorption of TiO₂ nanoparticles on glass fibers", J. Phys. Chem. C. 194 (2007) 9794-9798.
۴۶. مژگان چاوشی و نیما تقوی، ساخت نانو ذرات TiO₂ جهت پوشش های خود تمیز شونده، مجموعه مقالات اولین کنفرانس فناوری نانو منطقه جنوب، ۲۰-۱۸ بهمن ۱۳۸۵، شیراز.
۴۷. محسن خواجه امینیان، نیما تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، ساخت نانورشته های TiO₂ با ساختار فرکتالی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، مجموعه مقالات کنفرانس سالانه فیزیک، ۱۳۸۵، شاهرود، صفحات ۵۴-۵۶.
۴۸. مهشید پورمند، مژگان چاوشی، نیما تقوی نیا، "ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک در اکسید تیتانیوم"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۷۰۳-۷۰۸.
۴۹. محسن خواجه امینیان، نیما تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، "تثبیت نانو ذرات TiO₂ بر روی الیاف شیشه ای جهت خواص فوتوکاتالیستی"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۱۹-۱۰۱۱.
۵۰. مژگان چاوشی، نیما تقوی نیا، "لایه نشانی نانو ذرات TiO₂ به روش الکتروفورسیس و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۲۸-۱۰۲۱.
۵۱. رقیه قاسم پور، نیما تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد و سید محمد مهدوی، "ساخت و بررسی لایه های TiO₂ به روش سل - ژل"، مجموعه مقالات کنفرانس فیزیک، ۱۳۸۳، تهران، صفحات ۳۷۴-۳۷۲.
52. Ehsan Saljoughi, Mohtada Sadrzadeh, Toraj Mohammadi, "Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes", Journal of Membrane Science 326 (2009) 627-634.
 53. Morteza Asghari, Toraj Mohammadi, Armin Samimi and Majid Fouladi, "Ion-exchanged zeolite X membranes: synthesis and characterization, Membrane Technology (2008) 9-11.

54. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Separation of water/UDMH mixtures using hydroxysodalite zeolite membranes", *Desalination* 181 (2005) 1-7.
 55. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Preparation of NaA zeolite membranes for separation of water/UDMH mixtures", *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 173-178.
 56. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, Mehrdad KARBASSIAN, Masoud Golshan, "Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane", *Desalination* 168 (2004) 201-205.
 57. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry", *Desalination* 204 (2007) 213-218.
 58. Mansoor Kazemimoghadam, Afshin Pak, Toraj Mohammadi, "Dehydration of water/1-1 dimethylhydrazine mixtures by zeolite membranes", *Microporous and Mesoporous Materials* 70 (2004) 127-134.
 59. Toraj Mohammadi, "Chemical cleaning of a polyamide membrane", *Desalination* 139 (2001) 381.
 60. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination", *Desalination* 206 (2007) 547-553.
 61. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, "Making zeolite A membrane from kaolin by electrophoresis", *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 81-88.
 62. Toraj Mohammadi, Ehsan Saljoughi, "Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes", *Desalination* 243 (2009) 1-7.
 63. Mohammad Ali Alaei, Toraj Mohammadi, "Preparation and characterization of BaxSr1-xCo0.8Fe0.2O3-δ perovskite type membrane", *Membrane Technology* (2009) 7-11.
 64. Elham Gorouhi, Mohtada Sadrzadeh, Toraj Mohammadi, "Microfiltration of oily wastewater using PP hydrophobic membrane", *Desalination* 200 (2006) 319-321.
 65. M. Asghari, T. Mohammadi, R. F. Alamdari, F. Agend, "Thin-layer template-free polycrystalline mordenite membranes on cylindrical mullite supports", *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 148-154.
 66. A. A. Jalali, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, "Effects of Process Conditions on Cell Voltage, Current Efficiency and Voltage Balance of a Chlor-Alkali Membrane Cell", *Desalination* (2009)
 67. S. N. Ashrafizadeh, Z. Khorasani, "Amonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors", *Chemical Engineering Journal*, Volume 162, Issue 1, 1 August 2010, Pages 242-249.
۶۸. علی عالم، بررسی و ساخت ممبران‌های تیتانیایی نانوساختار، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۶.
69. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Mehrdad Keshmiri, "Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity". *J. European ceramic society* 29 (2009) 629- 635.
 70. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1469-1472.
۷۱. علی‌اکبر حبیب‌پناه، ساخت و بررسی خواص ممبران‌های کامپوزیتی نانوساختار تیتانیا-آلومینا، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
72. Shiping Xu, Xiwang Zhang, Jiawei Ng and Darren Delai Sun, "Preparation and application of TiO2/Al2O3 microspherical photocatalyst for water treatment", *water science and technology; water supply* 2009.
 73. Hyeok Choi a, Elias Stathatos b, Dionysios D. Dionysio, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO2 films and TiO2/Al2O3 composite membranes for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 60-67.

مروری بر اثر فعال سازی مکانیکی و افزودنی در تشکیل مولایت در دو دهه گذشته

آرزو سیفاله زاده، تورج عبادزاده، مسعود علیزاده

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

seifolahzadeh@yahoo.com

چکیده: مولایت به عنوان یکی از سرامیک های ساختاری و الکترونیکی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. کاربرد گسترده آن به استحکام مکانیکی خوب، شوک پذیری حرارتی و مقاوت خزشی عالی، هدایت حرارتی کم و پایداری حرارتی در دماهای بالا نسبت داده می شود. همچنین ساختار مولایت به گونه ای است که در صورتیکه رشد دانه های مولایت بدون محدودیت رخ دهد، آنها به صورت آنیزوتروپ رشد می کنند. از روش های معمول تولید این گونه دانه ها سنتز بخار- جامد و فرآوری درجا است؛ که به علت معایب این روش ها پژوهشگران تلاش نموده اند تا با فعال سازی مکانیکی مخلوط پودرهای اولیه، تشکیل مولایت را بهبود بخشند. افزودنی های اکسیدی نیز دمای تشکیل مولایت را از مخلوط مواد اولیه کاهش می دهند. لذا در این مطالعه تلاش می شود تا با بررسی اثر فعال سازی مکانیکی و افزودنی ها به مواد اولیه تشکیل دهنده مولایت، بهبود خواص مولایت ذکر گردد.

کلمات کلیدی: فعال سازی مکانیکی، مولایت، افزودنی، رشد دانه.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

مولایت یک فاز سرامیکی مهم است که علاوه بر استفاده در سرامیک های سنتی به صورت ظروف رومیزی، سرامیک های ساختاری و دیرگذاها، در مواد پیشرفته دما بالا، جابجاکننده های حرارت، فیلترها، ابزار اپتیکی و غیره نیز استفاده می شود. همچنین کامپوزیت های مولایتی دارای پتانسیل بالایی برای استفاده در موتور توربین های گازی ثابت و هواپیماها هستند [۱].

مولایت و کامپوزیت های زمینه مولایتی به علت داشتن خواص مکانیکی عالی در دمای بالا، مقاوت شیمیایی خوب، ضریب انبساط حرارتی و ثابت دی الکتریک پایین، مقاومت خزشی بالا و غیره بسیار مورد توجه می باشند [۲]. در بسیاری از موارد از کائولن به عنوان یک ماده کلیدی برای سنتز سرامیک های مولایتی استفاده شده است. تشکیل مولایت از کائولن مستلزم گذراندن یکسری واکنش می باشد. در فرآیند گرمایش و در دماهای پایین، کائولن آب پیوند فیزیکی خود را ازدست می دهد؛ در دماهای بالاتر به متاکائولن آمورف تجزیه شده و در نهایت به مولایت تبدیل می شود [۳،۴].

مولایت با فرمول $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ دارای ساختار کریستالی منحصر به فردی است که در آن زنجیره هایی با پیوند قوی در امتداد محور c کریستالوگرافی قرار دارند؛ بنابراین دانه های آن امکان رشد آنیزوتروپ در یک محیط بدون محدودیت را دارند. در نتیجه الیاف مولایت می توانند به راحتی از سنتز بخار- جامد یا فلاکس نمک مذاب تولید شوند. اما تولید با این روش ها مقرون به صرفه نمی باشد؛ زیرا سنتز بخار- جامد نیازمند امکاناتی برای ایجاد خلاء است که هزینه بر بوده و از سوی دیگر واکنشی که شامل فازهای گازی باشد، فرآیند را پیچیده می کند. سرامیک های مولایتی مقاوم همچنین می توانند با روش فرآوری درجا تولید شوند. رشد دانه آنیزوتروپ درجا معمولاً در دماهای بسیار بالا اتفاق می افتد. سرامیک های مولایتی ساخته شده به این روش دارای چقرمگی مطلوبی نیستند. چقرمگی شکست کم این سرامیک ها به علت رشد بیش از حد دانه، در زمان رشد آنیزوتروپ می باشد. بنابراین توسعه روش هایی برای تولید الیاف مولایت در دماهای نسبتاً

پایین دارای اهمیت زیادی است [۹-۵، ۲].

اخیراً kong و همکارانش [۱۰] ثابت کرده‌اند که الیاف مولایت می‌توانند به سرعت و در دماهای نسبتاً پایین در مخلوطی از Al_2O_3 و SiO_2 که با فرآیند آسیاب پرانرژی فعال شده‌اند (آلیاژسازی مکانیکی)، ایجاد شوند؛ چگالی ابزار خردایش، نوع مواد اولیه و زمان آسیاب در اندازه الیاف و دمای تبدیل به مولایت بسیار مؤثر است.

پژوهشگران [۱۱-۱۳] تشکیل مولایت در زینتر واکنشی جفت آلومینا و کوارتز را با مکانیزم انحلال-رسوب این گونه توضیح دادند. ابتدا در دمای خاصی یک فاز مایع غنی از SiO_2 تشکیل و سپس Al_2O_3 در فاز مایع حل می‌شود؛ با رسیدن غلظت Al_2O_3 به مقدار بحرانی، جوانه‌زنی مولایت رخ می‌دهد. بر طبق دیاگرام فاز $Al_2O_3-SiO_2$ فاز مایع در ترکیب غنی از SiO_2 در دمای بالای دمای یوتکتیک ($1590 \pm 10^\circ C$) تشکیل می‌شود. ولی به علت کاهش بسیار زیاد اندازه ذرات مواد اولیه در مخلوط‌های اکسیدی که با آسیاب پر انرژی آسیاب می‌شوند، فاز مایع در دماهای پایین‌تر تشکیل شده و سرعت انحلال Al_2O_3 در فاز مایع بیشتر می‌شود (سرعت انحلال Al_2O_3 وابسته به ویسکوزیته فاز مایع و اندازه ذرات Al_2O_3 است) که این دو عامل باعث کاهش دمای مولایتی شدن می‌شوند. علاوه بر آسیاب پرانرژی، افزودنی‌های اکسیدی نیز ویسکوزیته شیشه را کاهش داده و تحرک اجزا نفوذکننده را بیشتر می‌کنند.

با توجه به اینکه آسیاب پرانرژی مواد اولیه اثر بسزایی روی دمای تشکیل فاز مولایت و ابعاد دانه‌های مولایت داشته و اینکه افزودنی‌های اکسیدی دمای تشکیل فاز مولایت را از مخلوط Al_2O_3 و SiO_2 کاهش می‌دهند [۱۴، ۱۵]، در این گزارش چگونگی بهبود خواص مولایت در اثر آسیاب پرانرژی و افزودنی بررسی شد؛ به عبارتی کاهش دمای تشکیل و دانه‌بندی مواد اولیه اکسیدی تشکیل‌دهنده مولایت به همراه افزودنی‌های TiO_2 ، WO_3 ، CuO ، B_2O_3 و اکسیدهای واسطه که فعال‌سازی مکانیکی شدند، بررسی شد.

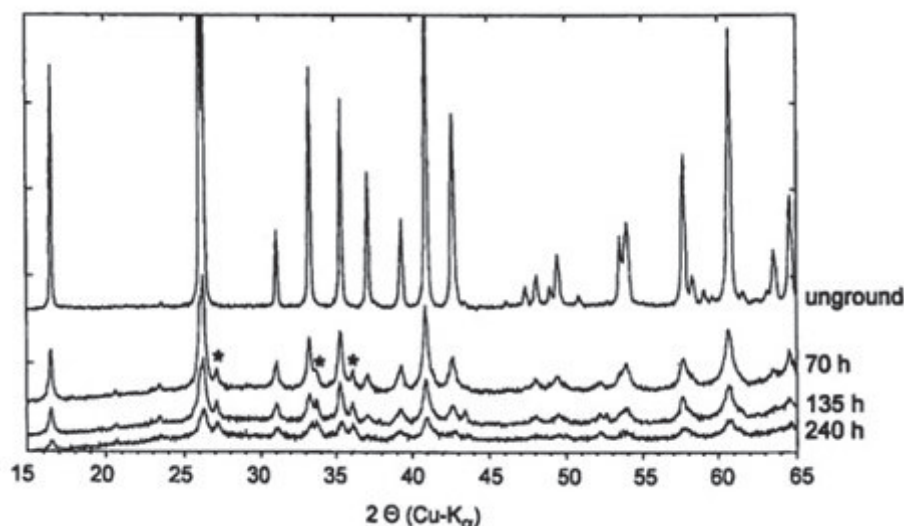
۱-۱- فعال‌سازی مکانیکی

فعال‌سازی مکانیکی یک روش آسیاب پرانرژی است که در آن از انواع مختلفی آسیاب استفاده می‌شود. طی این فرآیند مخلوطی از پودرهای مختلف تحت نیروهای فشاری بسیار قوی قرار گرفته و امکان ایجاد آلیاژها با شکست و جوش سرد مکرر ذرات پودری که معمولاً قابل مخلوط شدن هستند، وجود دارد. این روش معمولاً برای تولید پودرهای فلزی ترکیبی با ریزساختار کنترل شده و ریز و همچنین آلیاژهایی که تولید آنها به روش‌های ذوب و ریخته‌گری معمول، سخت و یا غیر ممکن است، بکار می‌رود. همچنین به دلیل سادگی این روش در تولید مواد نانوبلوری در دمای اتاق، اخیراً برای سنتز مواد سرامیکی نیز از آن استفاده شده است [۱۶، ۱۷].

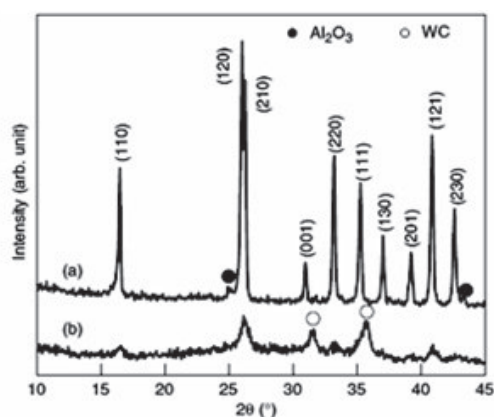
۱-۱-۱- فعال‌سازی مکانیکی مولایت

مطالعات زیادی در مورد فعال‌سازی مکانیکی مولایت انجام شده است. Schmücker و همکارانش [۱۸] پودر فیوز مولایت را به عنوان ماده اولیه کریستالی در زمان‌های ۷۰، ۱۳۵ و ۲۴۰ ساعت با محفظه و گلوله‌هایی از جنس نیتريد سیلیکون با نسبت گلوله به پودر ۱:۱ در محیط ایزوپروپیل الکل آسیاب پرانرژی کردند. در شکل ۱ الگوهای اشعه X پودرهای آسیاب شده در زمان‌های مختلف آورده شده است که علاوه بر کاهش اندازه ذرات، یک فرآیند آمورفی‌شدن را نیز نشان می‌دهد.

در تحقیق دیگری [۲] پودر مولایت تجاری با محفظه و گلوله‌های کاربید تنگستن با نسبت گلوله به پودر ۱/۴ به مدت ۱۰ ساعت، با سرعت ۲۰۰ rpm آسیاب سیاره‌ای شد. بعد از آسیاب، پیک‌های پراش شدیداً کوتاه و پهن شدند که علت آن ریزشدن و یا حتی آمورفی‌شدن ذرات مولایت در اثر آسیاب پر انرژی بیان شد (شکل ۲).



شکل ۱- الگوهای اشعه X مولایت آسیاب نشده و مولایت آسیاب شده در زمان های ۷۰، ۱۳۵ و ۲۴۰ ساعت [۱۸].



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X پودر مولایت (a) قبل و (b) بعد از ۱۰ ساعت آسیاب پراثری [۲].

نتایج نشان می دهند که چگالی بیشتر ابزار آسیاب و نیز بالاتر بودن نسبت گلوله به پودر، اثر قابل ملاحظه ای در رسیدن به نتایج مشابه در زمان های بسیار کمتر آسیاب دارد [۲، ۱۸].

۱-۱-۲- اثر فعال سازی مکانیکی در تشکیل مولایت

پژوهشگران نشان داده اند که می توان بسادگی الیاف مولایت را از فعال سازی مکانیکی مخلوط SiO_2 و Al_2O_3 تهیه کرد. ایجاد این الیاف به علت واکنش پذیری بالای اجزای اکسیدی بوده که در اثر آسیاب پراثری بدست می آید [۱۰]. همچنین به دلیل ساختار آنیزوتروپ مولایت، دانه های آن تمایل دارند در همان زمانی که مولایت در محیط بدون محدودیت (قبل از تراکم) تشکیل می شود، به صورت آنیزوتروپ رشد کنند در صورتیکه در واکنش های حالت جامد معمولی تراکم قبل از تشکیل مولایت انجام شده و امکان رشد دانه ها به صورت آنیزوتروپ وجود ندارد. به علت ایجاد اینگونه دانه ها بدنه های مولایتی تشکیل شده با این روش دارای چگالی بسیار کمی (۷۰٪ چگالی تئوری) هستند [۱۱، ۱۲].

۱-۱-۳- ایجاد مولایت کامپوزیت ساختاری با آسیاب پراثری

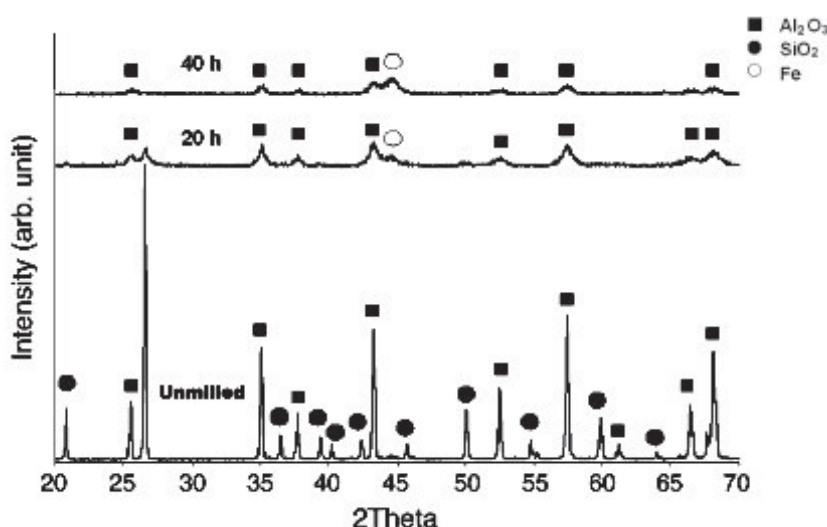
باتوجه به اینکه سرامیک های مولایتی با دانه های هم محور دارای چقرمگی شکست نسبتاً کم هستند، در کاربردهای عملی از سرامیک های مولایتی مقاوم که با افزودن الیاف مولایت به زمینه مولایت تک محوری ایجاد می شوند، استفاده می شود. ورود این الیاف فرآیند را پیچیده کرده و برای جلوگیری از شکست آنها، مراقبت و کنترل زیادی باید صورت گیرد. روش دیگر تولید سرامیک های مولایتی مقاوم، رشد دانه آنیزوتروپ

درجا می‌باشد که در مقایسه با روش قبل بسیار ساده‌تر است ولی به علت دمای بسیار زیاد برای القا رشد دانه آنیزوتروپ به زمینه مولایت تک محوری، رشد غیر عادی دانه مولایت صورت گرفته و چقرمگی شکست مطوب بدست نمی‌آید.

Kong و همکارانش [۱۹] سرامیک‌های مولایتی با ساختارهای آنیزوتروپ درجا که شامل مولایت با دانه‌های معمولی و الیاف مولایت بود، را تولید کردند. آنها برای این کار مواد اولیه اکسیدی آسیاب شده و مواد اولیه آسیاب نشده را با نسبت‌های وزنی $^{۷۵}/_{۲۵}$ ، $^{۵۰}/_{۵۰}$ و $^{۲۵}/_{۷۵}$ مخلوط کردند. پودرهای آسیاب‌نشده منبعی برای دانه‌های مولایت هم‌محور هستند درحالی‌که پودرهای آسیاب‌شده منجر به ایجاد دانه‌های مولایت آنیزوتروپ می‌شوند. رفتار خوب مولایتی‌شدن با مکانیزم جوانه‌زنی توجیه می‌شود؛ کریستال‌های مولایت تشکیل شده از پودر آسیاب شده در دمای پایین به عنوان جوانه عمل کرده و دمای مولایتی‌شدن پودر آسیاب‌نشده را کاهش می‌دهند. با افزایش نسبت پودر آسیاب‌شده به پودر آسیاب نشده، مولایتی‌شدن در دمای پایین‌تری اتفاق می‌افتد.

۱-۱-۴- تشکیل مولایت نانوساختار در اثر فعال‌سازی مکانیکی

بهمنش و همکارانش [۱۲] مولایت با ساختار نانو را از پخت مواد اولیه اکسیدی (SiO_2 و Al_2O_3) که در زمان‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت با نسبت گلوله به پودر $^{۲۰}/_{۱}$ و با سرعت چرخش ۳۰۰ rpm آسیاب پرانرژی شدند، بدست آوردند. درالگوی اشعه X پودرهای آسیاب‌شده (شکل ۳) SiO_2 دیده نمی‌شود که علت آن ساختار آمورف SiO_2 است. با افزایش زمان آسیاب، پیک‌های Al_2O_3 در مقایسه با این پیک‌ها در نمونه آسیاب‌نشده به طور قابل توجهی پهن شدند که بیان‌کننده کاهش اندازه کریستالیت‌ها به ابعاد نانومتری و تجمع میکروکرنش‌ها در شبکه است. الگوهای اشعه X نمونه‌های پخته شده در $1450^{\circ}C$ فاز غالب مولایت را در نمونه‌ها نشان می‌دهند.



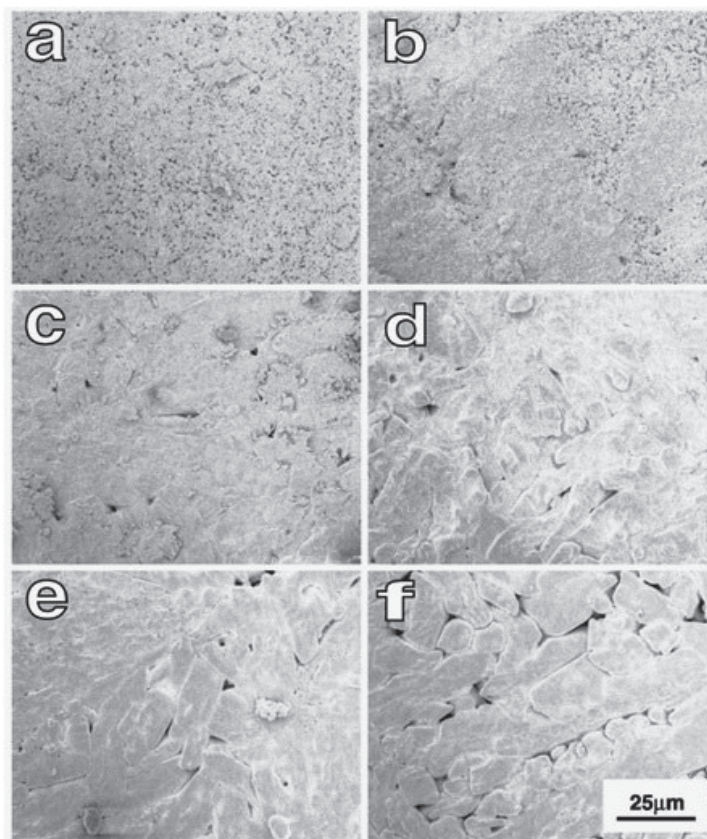
شکل ۳- الگوهای اشعه X نمونه‌های آسیاب‌شده در آسیاب سیاره‌ای [۱۲].

۱-۲- فعال‌سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه تشکیل دهنده مولایت و CuO

در تحقیقی که توسط Kong و همکارانش [۲۰] صورت گرفت، اکسیدهای اولیه Al_2O_3 و SiO_2 با ۲٪ وزنی CuO به مدت ۵ ساعت با محفظه و گلوله‌های فولاد ضد زنگ و کاربید تنگستن با نسبت گلوله به پودر $^{۴۰}/_{۱}$ ، آسیاب پرانرژی شدند. سپس نمونه‌ها به شکل قرص پرس شده و در دماهای بین $1000-1500^{\circ}C$ پخته شدند.

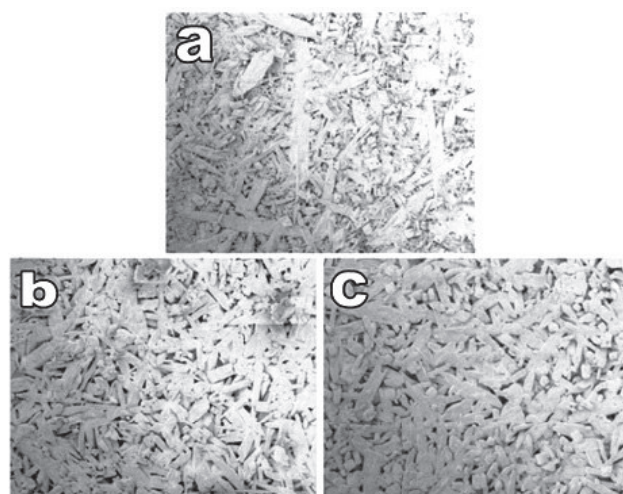
نتایج نشان می‌دهند که در کلیه نمونه‌های آسیاب شده، تشکیل مولایت در دمای $1200^{\circ}C$ کامل می‌شود

که این دما بسیار کمتر از دمایی است که برای همان نمونه‌ها و بدون آسیاب پرانرژی لازم می‌باشد. در تصاویر SEM مربوط به پودرهای آسیاب شده با فولاد ضد زنگ و پخته شده در دماهای مختلف، تا دمای 1300°C رشد دانه آنیزوتروپ دیده نمی‌شود. با افزایش دمای پخت، هم ابعاد و هم آنیزوتروپی دانه‌ها بیشتر می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های آسیاب شده با فولاد ضد زنگ و پخته شده در دمای (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C (e) 1400°C (f) 1500°C [۲۰].

برخلاف نمونه‌های آسیاب شده با فولاد ضد زنگ، الیاف مولایت در پودرهای آسیاب شده با کاربید تنگستن (شکل ۵) تشکیل شده و در 1200°C همه دانه‌ها تبدیل به الیاف می‌شوند اما با بالا رفتن دمای پخت ابعاد این الیاف ثابت می‌ماند [۲۰].

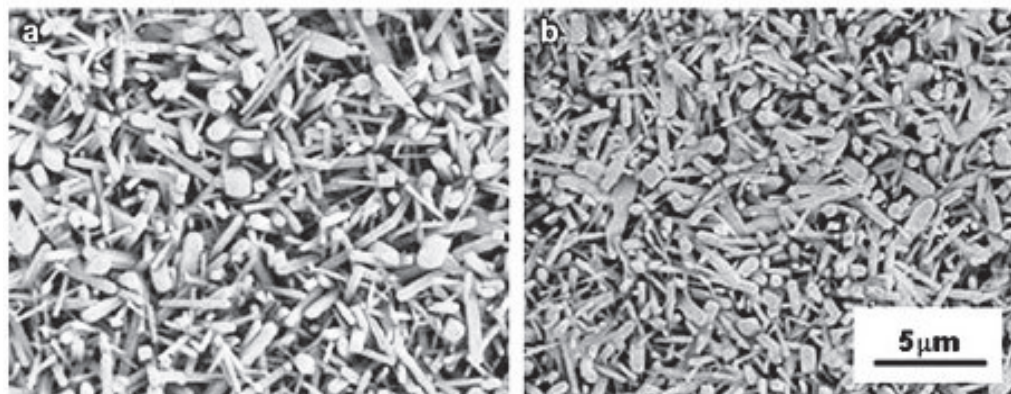


شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های آسیاب شده با کاربید تنگستن و پخته شده در دماهای (a) 1100°C (b) 1200°C (c) 1300°C [۲۰].

۳-۱- فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه تشکیل دهنده مولایت و B_2O_3

باتوجه به اینکه سازگار تشکیل فاز مولایت با واکنش انحلال-رسوب کنترل می شود و در بین اکسیدهای مختلف مؤثرترین اکسید B_2O_3 می باشد، در پژوهشی [۲۱] اکسیدهای اولیه و مقادیر مختلفی B_2O_3 (تا ۲۰٪ مولی) به مدت ۴ ساعت با محفظه ها و گلوله های فولاد ضد زنگ و کاربید تنگستن با نسبت گلوله به پودر به ترتیب $\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{4}$ ، آسیاب پرانرژی شده و به صورت قرص هایی تهیه و در دماهای بین $1000-1500^\circ C$ پخته شدند. نتایج نشان می دهند که دمای تشکیل مولایت در مخلوط پودرهای اولیه و B_2O_3 بدون آسیاب پرانرژی کمتر از این دما برای مخلوط مواد اولیه بدون B_2O_3 و بدون آسیاب پرانرژی است که به نقطه ذوب پایین B_2O_3 و کمک به تشکیل فاز مایع غنی از SiO_2 و بهبود واکنش Al_2O_3 در SiO_2 نسبت داده می شود. دمای تشکیل مولایت در مخلوط آسیاب شده با کاربید تنگستن کمتر از این دما در مخلوط آسیاب شده با فولاد ضد زنگ است. مقادیر بالای B_2O_3 باعث ایجاد الیاف کوچکتر با توزیع اندازه یکنواخت تر می شود (شکل ۶).

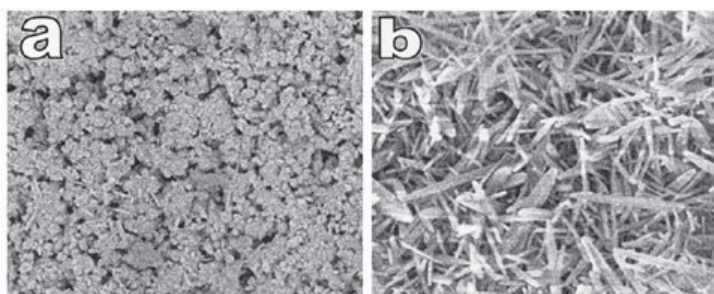
برخلاف ترکیبات آسیاب شده با فولاد ضد زنگ، در پودرهای آسیاب شده با کاربید تنگستن و پخته شده در دماهای مختلف، الیاف مولایت با شکل های منظم تشکیل شده و با افزایش دمای پخت ابعاد الیاف زیاد می شود.



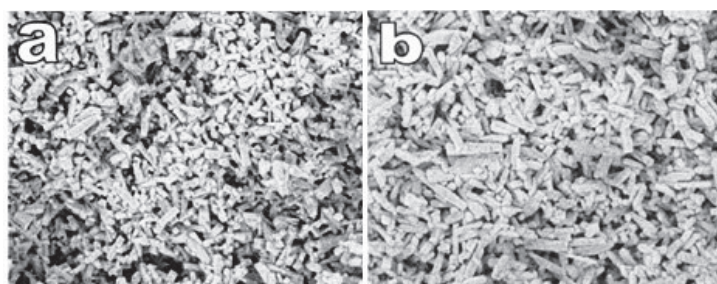
شکل ۶- تصویر SEM نمونه آسیاب شده با کاربید تنگستن و پخته شده در $1400^\circ C$ با (a) ۵٪ مولی و (b) ۲۰٪ مولی B_2O_3 [۲۱].

۴-۱- فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه تشکیل دهنده مولایت و WO_3

در پژوهش صورت گرفته [۱۱] نشان داده شد که فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه و WO_3 (تا ۲۰٪ مولی) با آسیاب سیاره ای به مدت ۵ ساعت، در محفظه و گلوله هایی از جنس کاربید تنگستن و با نسبت گلوله به پودر $\frac{1}{4}$ اثر بسزایی بر دمای تشکیل مولایت و نیز مورفولوژی دانه های مولایت دارد. در نمونه های با مقادیر مختلف WO_3 ، مولایتی شدن در دمای $1100^\circ C$ کامل شده و دانه های مولایت از ابتدا به صورت الیاف منظم و با ویژگی های تک کریستال ظاهر می شوند. همانطور که در بخش مقدمه به آن اشاره شد، افزودن اکسیدهایی مانند WO_3 می تواند باعث کاهش ویسکوزیته فاز مایع شده که کاهش ویسکوزیته فاز مایع به تشکیل مولایت کمک می کند. تصور می شود که WO_3 به عنوان مراکز هتروژن جوانه زنی عمل کرده و باعث ایجاد جوانه مولایت در دمای پایین تر می شود. افزودن مقدار بیشتر WO_3 ، موجب بیشتر شدن مراکز جوانه زنی و کاهش دمای تشکیل مولایت می شود. علت کوتاه شدن اندازه الیاف در مقادیر زیاد WO_3 ، تعداد زیاد مراکز جوانه زنی است (شکل های ۷ و ۸).



شکل ۷- تصویر SEM نمونه دارای ۵٪ مولی WO_3 پخته شده در دمای: (a) $1000^\circ C$ (b) $1100^\circ C$ [۱۱].

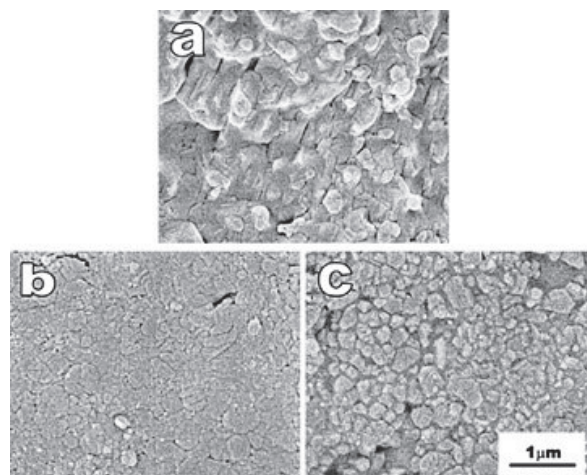


شکل ۸- تصویر SEM نمونه دارای ۲۰٪ مولی WO_3 پخته شده در دمای: (a) $1000^\circ C$ (b) $1100^\circ C$ [۱۱].

۱-۵- فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه تشکیل دهنده مولایت و اکسید فلزات واسطه

در پژوهش دیگری که توسط Kong و همکارانش [۱۳] صورت گرفت، اکسیدهای اولیه (SiO_2 و Al_2O_3) به صورت جداگانه با مقادیر یکسان Fe_2O_3 ، CoO و NiO به مدت ۵ ساعت با محفظه و گلوله های فولاد ضدزنگ با نسبت گلوله به پودر $20/1$ آسیاب پرانرژی شدند. نمونه ها به شکل قرص هایی تهیه شده و در دماهای بین $1000-1400^\circ C$ پخته شدند. الگوهای پراش اشعه X نشان داد که آسیاب پرانرژی این اکسیدها با مخلوط مواد اولیه اثر مشابهی در تشکیل مولایت دارند و در هر سه مورد، دمای تشکیل مولایت $1200^\circ C$ گزارش شد که کمتر از آن دما در فرآیند حالت جامد معمولی است. تصاویر SEM نمونه های دارای افزودنی و آسیاب شده که در دماهای مختلف پخته شدند، نشان می دهد که در بالای دمای $1200^\circ C$ و همزمان با تشکیل مولایت، دانه ها به صورت آنیزوتروپ رشد می کنند؛ در صورتیکه در زیر این دما دانه ها هم محور هستند. حداکثر چگالی این بدنه ها قبل از تشکیل فاز مولایت است.

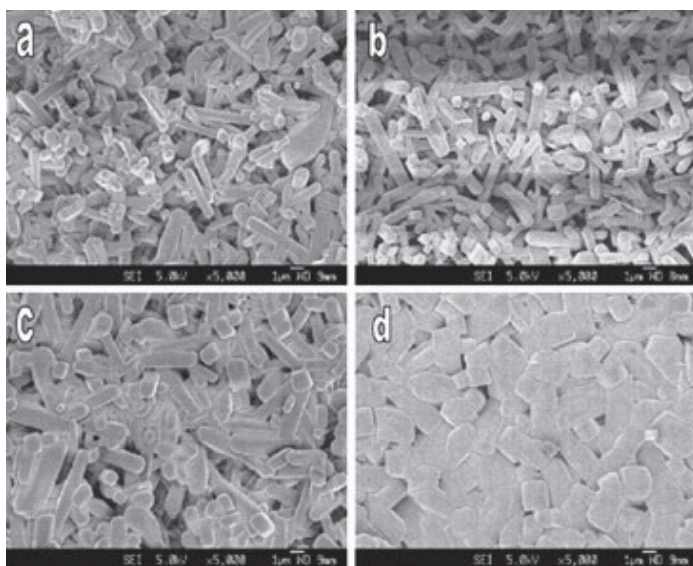
تصاویر SEM نمونه های دارای افزودنی، که آسیاب پرانرژی نشدند (شکل ۹)، نشان می دهند که علت رشد دانه آنیزوتروپ، افزودن اکسیدهای فلزی نیست؛ بلکه آسیاب پرانرژی باعث ایجاد این گونه دانه ها شده است [۱۳].



شکل ۹- تصاویر SEM مخلوط های آسیاب نشده و پخته شده در $1400^\circ C$: (a) Fe_2O_3 (b) CoO (c) NiO [۱۳].

۶-۱- فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه تشکیل دهنده مولایت و TiO_2

محققین [۵] اکسیدهای اولیه Al_2O_3 و SiO_2 با ۱ تا ۱۰ درصد وزنی TiO_2 به مدت ۵ ساعت در آسیاب سیاره‌ای، با محفظه و گلوله‌های کاربید تنگستن و با نسبت گلوله به پودر $1/4$ آسیاب پراورزی کردند و پودرهای بدست آمده را به شکل قرص پرس کرده و در دماهای بین $1500-1100^\circ\text{C}$ حرارت دادند. با توجه به الگوهای پراش اشعه X، افزودن ۱ درصد وزنی TiO_2 بیشترین تأثیر را بر تشکیل مولایت دارد؛ که به نظر می‌رسد با افزودن مقدار بیشتر TiO_2 ، از ترکیب Al_2O_3 و SiO_2 برای تشکیل مولایت جلوگیری شود. همچنین چگالی نمونه‌ها با افزایش غلظت TiO_2 بیشتر می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌های دارای مقادیر مختلف TiO_2 پخته شده در 1500°C در شکل ۱۰ آورده شده است. نمونه بدون افزودنی دارای دانه‌های سوزنی بوده و با افزودن ۱ درصد وزنی TiO_2 ابعاد دانه‌ها بیشتر می‌شود. دانه‌ها در نمونه با ۳ درصد وزنی TiO_2 نامنظم بوده و ابعاد آنها بیشتر می‌باشد.



شکل ۱۰- تصاویر SEM نمونه‌های بدست آمده از پودرهای آسیاب شده پخته شده در 1500°C به مدت ۵ ساعت: (a) بدون TiO_2 (b) دارای ۱ درصد وزنی TiO_2 (c) دارای ۳ درصد وزنی TiO_2 (d) دارای ۵ درصد وزنی TiO_2 [۵].

۲- نتیجه گیری

باتوجه به مطالعات مختلف، الیاف‌های مولایت می‌توانند از مخلوط ترکیبات اکسیدی با آسیاب پراورزی بدست آیند. آسیاب مواد اولیه به صورت قابل توجهی دمای تشکیل مولایت را کاهش می‌دهد. ابزار آسیاب با چگالی بالا (مانند کاربید تنگستن) برای ایجاد الیافی با کیفیت بالا ضروری است. آسیاب پراورزی مخلوط اکسیدهای اولیه و CuO باعث کاهش دمای تشکیل مولایت می‌شود. افزودن B_2O_3 به ترکیبات اکسیدی اولیه و آسیاب پراورزی آنها باعث بهبود رفتار مولایتی شدن مخلوط Al_2O_3 و SiO_2 می‌شود. فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدهای اولیه و WO_3 به تشکیل فاز مولایت کمک کرده و با افزایش مقدار افزودنی دمای تشکیل مولایت کاهش می‌یابد ولی اندازه الیاف کم می‌شود. افزودن اکسیدهای فلزی Ni ، Co و Fe به همراه آسیاب پراورزی، موجب تشکیل سرامیک مولایتی متراکم با ریزساختار آنیزوتروپ می‌شود. واکنش Al_2O_3 و SiO_2 با افزودن مقادیر مناسب TiO_2 و فعال سازی مخلوط، بیشتر شده و رشد دانه آنیزوتروپ در این ترکیب مشاهده شد.

مراجع

1. P. M. Souto, R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, "Sintering of Commercial Mulite Powder: Effect of MgO Dopant", J. Mater. Process. Technol. 209, pp 548-553 (2009).

2. L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Y. C. Boey, "Anisotropic Grain Growth in Mullite Powders as a Result of High-energy Ball Milling", J. Am. Ceram. Soc. 90, pp 4058-4055 (2007).
3. T. Ebadzadeh, "Effect of Mechanical Activation and Microwave Heating on Synthesis and Sintering of Nano-Structured Mullite", J. Alloy Compos. 489, pp 125-129 (2010).
4. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, "Structure and Properties of Mullite—A Review", J. Eur. Ceram. Soc. 28, pp 329-344 (2008).
5. T. S. Zhang, L. B. Kong, Z. H. Du, J. Mac, S. Li, "Tailoring the Microstructure of Mechanoactivated Al₂O₃ and SiO₂ Mixtures with TiO₂ Addition", J. Alloys Compds. 506, pp 777-783 (2010).
6. S. H. Hong, W. Cermignani, G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Seeded and B₂O₃-Doped Diphasic Mullite Gels", J. Eur. Ceram. Soc. 16, pp 133-141 (1996).
7. W. Yoon, P. Sarin, W. M. Kriven, "Growth of Textured Mullite Fibers Using a Quadrupole Lamp Furnace", J. Eur. Ceram. Soc. 28, pp 455-463 (2008).
8. I. Regiani, W. L. E. Magalhães, D. P. F. de Souza, C. O. Paiva-Santos, M.F. de Souza, "Nucleation and Growth of Mullite Whiskers from Lanthanum- Doped Aluminosilicate Melts", J. Am. Ceram. Soc. 85, pp 232-238 (2002).
9. M. D. Sacks, N. Bozkurt, G. W. Scheiffele, "Fabrication of Mullite- Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders", J. Am. Ceram. Soc. 74, pp 2428-2437 (1991).
10. L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, "Mullite Whiskers Derived from Oxide Mixture Activated by A Mechanochemical Process", Adv. Eng. Mater. 4, pp 490-494 (2002).
11. L. B. Kong, H. Huang, T. S. Zhang, J. Mab, F. Boey, R. F. Zhang, Z. H. Wang, "Growth of Mullite Whiskers in Mechanochemically Activated Oxides Doped with WO₃", J. Eur. Ceram. Soc. 23, pp 2257-2264 (2003).
12. N. Behmanesh, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie, "Role of Mechanical Activation of Precursors in Solid State Processing of Nano-Structured Mullite Phase", J. Alloys Compds. 450, pp 421-425 (2008).
13. L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Mab, F. Boey, "Anisotropic Grain Growth of Mullite in High-Energy Ball Milled Powders Doped with Transition Metal Oxides", J. Eur. Ceram. Soc. 23, pp 2247-2256 (2003).
14. C. Baudin, M. I. Osendi, J. S. Moya, "Solid Solution of TiO₂ in Mullite", J. Mater. Sci. Lett. 2, pp 185-187 (1983).
15. S. H. Hong, G. L. Messing, "Mullite Transformation Kinetics in P₂O₅-, TiO₂-, and B₂O₃-Doped Aluminosilicate Gels", J. Am. Ceram. Soc. 80, pp 1551-1559 (1997).
16. P. S. Gilman, J. S. Benjamin, "Mechanical Alloying", Annual Review of Materials Science, 13, pp. 279-300, (1983).
17. Duygu A'gao'gulları, Hasan Gökc,e, 'Ismail Duman, M. LütfiÖvec,o'glu, "Characterization Investigations of ZrB₂/ZrC Ceramic Powders Synthesized by Mechanical Alloying of Elemental Zr, B and C Blends", J. Eur. Ceram. Soc. xxx, pp xxx-xxx (2011).
18. M. Schmücker, H. Schneider, K. J. D. MacKenzie, "Mechanical Amorphization of Mullite and Thermal Recrystallization", J. Non-Cryst. Solids. 226, pp 99-104 (1998).
19. L. B. Kong, T. S. Zhang, Y. Z. Chenb, J. Mab, F. Boey, H. Huang, "Microstructural Composite Mullite Derived from Oxides via a High-Energy Ball Milling Process", Ceram. Int. 30, pp 1313-1317 (2004).
20. L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, T. S. Zhang, F. Boey, "Anisotropic Mullitization in CuO-Doped Oxide Mixture Activated by High-Energy Ball Milling", Mater. Lett. 57, pp 3660-3666 (2003).
21. L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Mac, F. Y. C. Boey, "Mullitization Behavior and Microstructural Development of B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ Mixtures Activated by High-Energy Ball Milling", Solid State Sciences. 11, pp 133-1342 (2009).

بررسی خواص اپتیکی شیشه‌سرامیک‌های شفاف سیستم لیتیوم آلومینوسیلیکات

محمد صادق شاکری^۱، محمد رضوانی^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشگاه تبریز

ms.shakeri88@ms.tabrizu.ac.ir

چکیده: شیشه‌سرامیک‌ها که از تبلور کنترل شده شیشه پایه بدست می‌آیند، خواص شیشه‌ها و سرامیک‌ها را به طور همزمان دارا هستند و به همین دلیل امروزه کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف فن‌آوری پیدا کرده‌اند. در صورتی که شرایط تبلور به گونه‌ای کنترل شود که بلورهای نانومتری مناسب در زمینه‌ی شیشه‌ای متبلور شوند، شفافیت در شیشه سرامیک ابقا می‌شود. قطعات شیشه‌سرامیکی شفاف رفتاری مشابه رفتار تک‌بلورها دارند در حالی که روش تولید آن‌ها بسیار ساده‌تر و ارزان‌قیمت‌تر می‌باشد. تبلور بلورهای نانومتری فازهای محلول جامد β -کوارتز، β -ایوکریپتیت و β -اسپودومن باعث می‌شود که شیشه‌سرامیک‌های شفاف لیتیوم آلومینوسیلیکات قابل استفاده در سیستم‌های اپتیکی تولید شوند. همچنین حضور ناخالصی‌های فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی باعث می‌شود تا ترازهای الکترونیکی به گونه‌ای تغییر یابند تا ویژگی‌های اپتیکی تحت تاثیر قرار گیرند. در این تحقیق سعی شده است تا علاوه بر بررسی رفتار تبلور فازهای مذکور به صورت نانومتری در زمینه شیشه لیتیوم آلومینوسیلیکات، تاثیر افزودنی‌های مختلف بر خواص اپتیکی از جمله جذب و نشر بحث شود.

کلمات کلیدی: شیشه‌سرامیک شفاف، شیشه‌سرامیک لیتیوم آلومینوسیلیکات، خواص اپتیکی، اسپکتروسکوپی.

۱- مقدمه

شیشه‌سرامیک‌ها مواد پیشرفته مهندسی هستند که امروزه در بسیاری از زمینه‌های حساس و مهم صنعتی، نظامی و پزشکی کاربردهای بسیاری یافته‌اند. در این زمینه می‌توان به شیشه‌سرامیک‌های لیتیوم آلومینوسیلیکات^۱ اشاره کرد که به دلیل داشتن ضریب انبساط حرارتی پایین و همچنین دارا بودن شفافیت مناسب با درصد عبور نور بالا به عنوان شیشه‌سرامیک‌های اپتیکی دقیق معرفی می‌شوند. این نوع شیشه‌سرامیک‌ها در کاربردهایی نظیر لیزرهای حالت جامد، فیبرهای نوری، شیشه‌های تلسکوپ و انواع دیگر مواد اپتیکی دقیق کاربرد دارند.

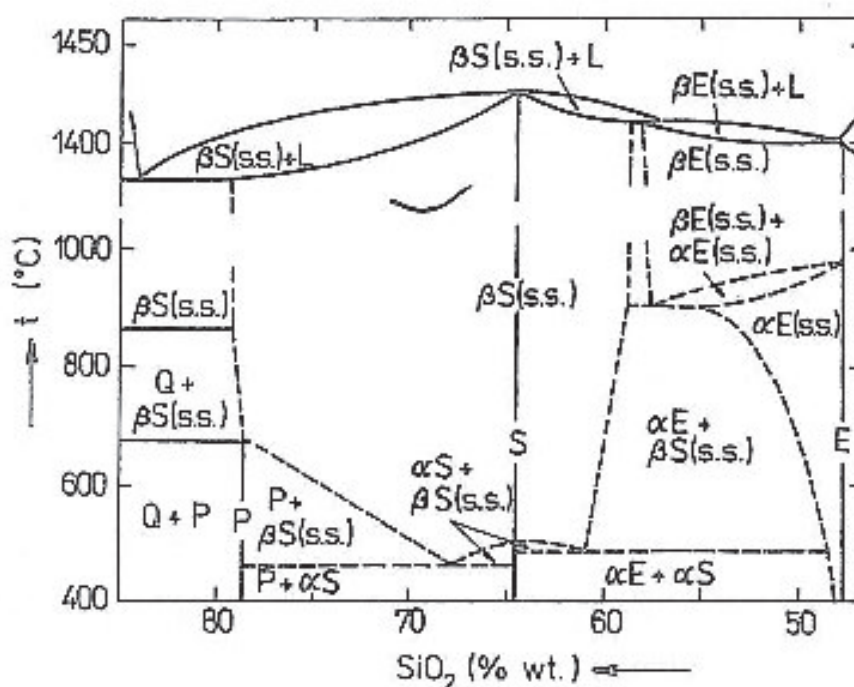
اپتیک و علوم مشابه آن نظیر فتونیک، الکترواپتیک و نانواپتیک جزء علوم به‌روز و پیشرفته به حساب می‌آیند که پایه پیشرفت‌های آتی بشریت را می‌سازند. استفاده از نور به جای الکترون برای انتقال اطلاعات به دلیل سرعت نسبی بیشتر و نیاز نداشتن به محیط مادی از عوامل تاثیر گذار در کاربرد مواد نوری در صنایع مختلف در سال‌های اخیر می‌باشد.

شیشه‌سرامیک‌ها که جزیی از مواد پیشرفته مهندسی هستند و خواص اپتیکی که جزء خواص پیشرفته مواد هستند، ما را بر آن داشت تا اطلاعات مربوط به یکی از انواع مهم و مناسب شیشه‌سرامیک‌های اپتیکی را ارائه دهیم. در پایان این مقاله و در بخش ۵ تلاش شده است تا نقاط ابهام تحقیقات گذشته و زمینه‌هایی که در آنها نیاز به تحقیقات کاملتر احساس می‌شود، بیان شود. امید است که این مقاله راهگشای پیشرفت‌های مفید و تاثیر گذار در پیشبرد هر چه بیشتر علم باشد [۴-۱].

^۱ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{LAS})$

۲- بررسی فازی سیستم LAS

شکل (۱) نمودار فازی سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ را نشان می‌دهد. در این نمودار P نشان‌دهنده فاز پتالایت ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)، S فاز اسپودومن ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)، E فاز ایوکریپتایت (LiAlSiO_4)، Q کوارتز (SiO_2)، L فاز مذاب و s.s. نشان‌دهنده فاز محلول جامد می‌باشند. با استناد به این نمودار فازی مشخص است که در دماهای بالا انواع دما پایین α -ایوکریپتایت و α -اسپودومن به صورت برگشت‌ناپذیر به انواع دما بالای نوع β تبدیل می‌شوند. همچنین با افزایش میزان سیلیس فاز پتالایت به وجود می‌آید. در نواحی غیر استوکیومتریک محلول جامد بین فازی از سه فاز ذکر شده و کوارتز تشکیل می‌شود. ترکیب شیمیایی فاز محلول جامد فرایدار β -کوارتز بین SiO_2 و ایوکریپتایت قرار گرفته است. این فاز هنگام تبلور شیشه‌پایه در محدوده تقریبی 800°C تا 900°C رسوب می‌کند. ساختار محلول جامد فرایدار β -کوارتز متشکل از چهار وجهی‌های SiO_4 است که در آن بخشی از یون‌های Si^{4+} توسط یون‌های Al^{3+} جایگزین شده و برای حفظ خنثایی الکتریکی، یون‌های Li^+ در حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی قرار می‌گیرند. گاهی به جای Li^+ یون‌های Mg^{2+} و Zn^{2+} در جاهای خالی ساختار قرار می‌گیرند. این جانشینی به علت افزایش تحرکات یونی سبب پایین آمدن دمای ذوب ساختار می‌شود، به همین دلیل در ساخت قطعات مهندسی افزودن مقداری جزیی از اکسیدهای روی و منیزیم تا هنگامی که فازهای جدید در ساختار تولید نشوند، امری مفید و معمول است. سازوکار تشکیل فازهای محلول جامد β -کوارتز، β -ایوکریپتیت و β -اسپودومن حین تبلور شیشه‌ها، تحت تاثیر جدایش فازی فرایدار صورت می‌گیرد. شایان ذکر است که به علت اختلاف پایین ضریب شکست بین فازهای ذکر شده و شیشه‌پایه، پراکنش داخلی نور بسیار جزیی است و شیشه‌سرامیک‌های تولیدی در صورت داشتن بلورهای نانومتری (کوچکتر از طول موج نور مرئی) شفاف می‌باشند [۵۰].

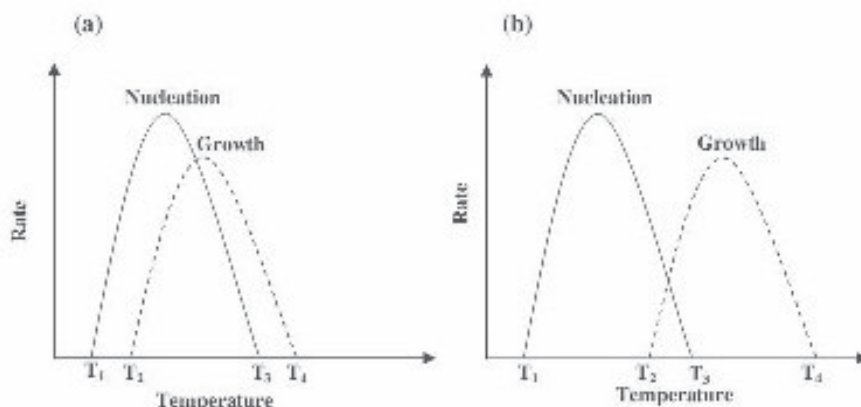


شکل ۱- نمودار فازی سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ [۵]

۳- تبلور کنترل‌ی

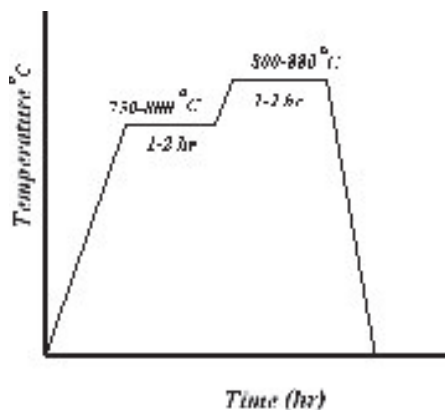
پس از تولید شیشه پایه یا در فرآیند تولید، عملیات حرارتی تبلور به منظور جدایش فازی و تولید بلور صورت می‌گیرد. شرایط عملیات حرارتی برای تولید بلورهای نانومتری مستلزم جوانه‌زنی مناسب و رشد کنترل‌شده

می‌باشد. شکل (۲) اختلاف بین دماهای جوانه‌زنی و رشد را در حالت‌های قابل کنترل و غیر قابل کنترل نشان می‌دهد.



شکل ۲- دماهای جوانه‌زنی و رشد بلور. (a) غیرقابل کنترل (b) قابل کنترل [۷]

ناکاگاو و همکارش [۷] فرآیند یک مرحله‌ای که در دماهای $750-840^{\circ}\text{C}$ را برای مدت زمان‌های مختلف انجام داده و ثوابت شبکه فازهای تولیدی را محاسبه کردند. به دلیل نداشتن کنترل مناسب و تولید جوانه‌های نسبتاً کم و رشد افراطی آنها، شیشه‌سرامیک شفافیت خود را از دست داد. در تحقیقات بعدی محققین دیگر روش دوم مرحله‌ای که شامل جوانه‌زنی در دمای پایین و رشد جوانه‌ها در دمای بالاتر بود را توسعه دادند. هالند و همکارانش [۷]، چندین ترکیب مختلف و نحوه کنترل دوم مرحله‌ای واکنش تبلور برای رسیدن به بلورهای نانومتری با بیش از ۵۰٪ حجمی شرح نمودند. شکل (۳) شماتیک فرآیند کنترلی تبلور و دماهای انجام آنها را در شیشه‌سرامیک سیستم LAS، نشان می‌دهد. در فرآیند کنترلی ابتدا و در مرحله‌ی جوانه‌زنی تعداد بسیار زیادی جوانه تولید می‌شوند و در مرحله رشد زمان کافی به آنها داده می‌شود تا به ابعاد زیر صد نانومتر برسند.



شکل ۳- شماتیک تبلور کنترلی برای فاز محلول جامد β -کوارتز [۷]

قابل ذکر است که محدوده دمایی یا زمانی شکل (۳) تابع ترکیب استوکیومتری متفاوت مواد تشکیل دهنده می‌باشد [۷-۱۲].

۴- بررسی خواص اپتیکی شیشه و شیشه‌سرامیک LAS

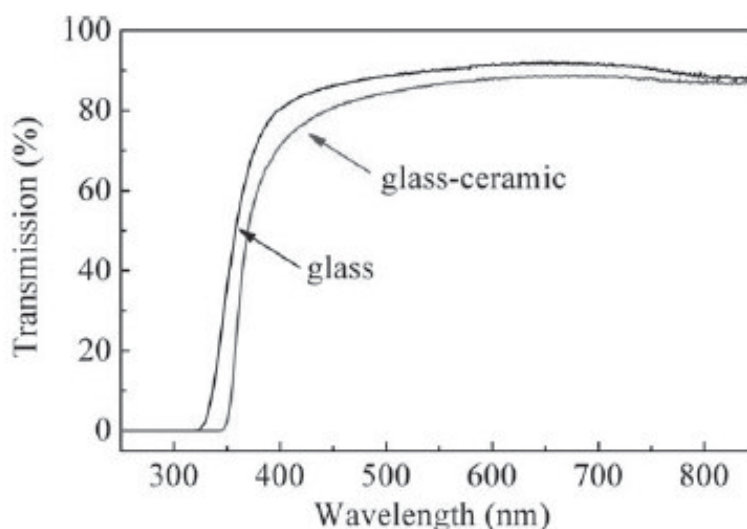
در این قسمت خواص اپتیکی شیشه‌سرامیک شفاف LAS حاوی بلورهای نانومتری شرح داده شده است. طیف‌های جذب، نشر و عبور در محدوده طول موج مرئی و در برخی از موارد بررسی طیف‌های رامان، IR و EPR آورده شده است. چنانچه قبلاً نیز اشاره شد، به علت اختلاف کم ضریب شکست بین شیشه‌ی پایه و فازهای محلول جامد β -کوارتز، β -ایوکریتیت و β -اسپودومن، پراکنش داخلی نور در ماده ناچیز است.

تولید بلورهای کوچکتر از طول موج نور مریی باعث می‌شود تا شیشه‌سرامیک شفاف بدست آید. فاز محلول جامد بتاکوارتز در فصل مشترک فازشیشه‌ای و فازهایی مانند اسپودومن و ایوکریپتیت قابلیت جدایش فازی و تشکیل را دارد. بر این اساس در ترکیبات مختلف سیستم LAS می‌توان با عملیات حرارتی مناسب فازهای مختلف را بر حسب نیاز به خواص مختلف اپتیکی، متبلور کرد. وجود عناصر مختلف از گروه فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی در مکان‌های مختلف بین‌نشینی یا در فازهای مختلف و به دلیل انرژی وابستگی مختلف باعث تغییر در طیف نشری و جذبی این ماده خواهد شد [۱۷-۱۳].

۴-۱- بررسی اسپکتروسکوپی شیشه و شیشه‌سرامیک سیستم LAS

سیستم شیشه‌ای LAS با ترکیب مولی استوکیومتری $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4$ که در آن یون لیتیوم به صورت جزئی با یون‌های منیزیم و روی جایگزین شده‌است، به منظور بررسی خواص اپتیکی با روش ذوب و ریخته‌گری بررسی شد. با انجام عملیات حرارتی دمرحله‌ای در محدوده دمای بین $700-900^\circ\text{C}$ تبلور فاز β -کوارتز انجام شد. شکل (۵) آنالیز DSC و شکل (۶) الگوی XRD شیشه و شیشه‌سرامیک تولیدی را نشان می‌دهند. به راحتی و از روی نمودارها می‌توان دلیل انتخاب دماهای عملیات حرارتی و نوع فازهای تولیدی پس از انجام عملیات حرارتی را دانست.

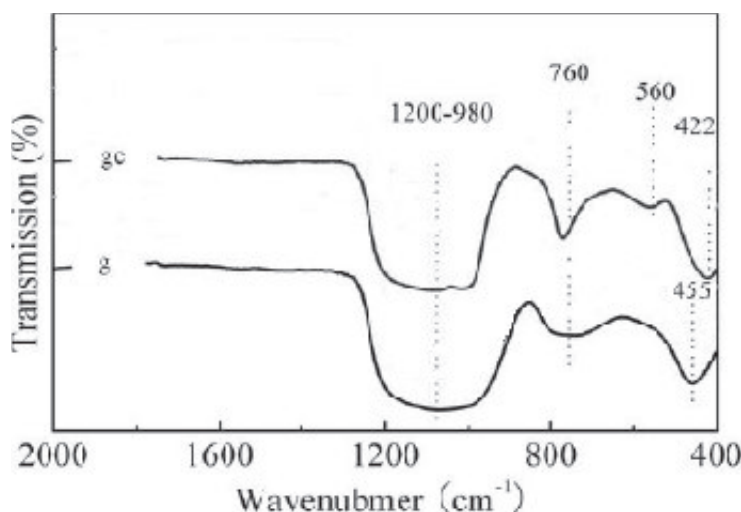
شکل (۴) طیف عبوری شیشه پایه LAS را در مقایسه با شیشه‌سرامیک همین سیستم مذکور نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود، شیشه و شیشه‌سرامیک LAS در تمامی طول‌موج‌های طیف مرئی عبوری بیش از ۸۰٪ را نشان می‌دهد. اختلاف جزئی در عبور نور و کاهش آن برای شیشه‌سرامیک به علت پراکنش جزئی در مرزهای دانه و همچنین فصل مشترک شیشه و بلور است. با مشاهده طیف EPR (Electron Magnetic Resonance) این مواد، هیچگونه پیکی مشاهده نشد. وجود نداشتن پیک در منحنی EPR به علت وجود نداشتن ناخالصی پارامغناطیس در شیشه LAS است [۱۸].



شکل ۴- طیف جذبی شیشه و شیشه‌سرامیک سیستم LAS [۱۸]

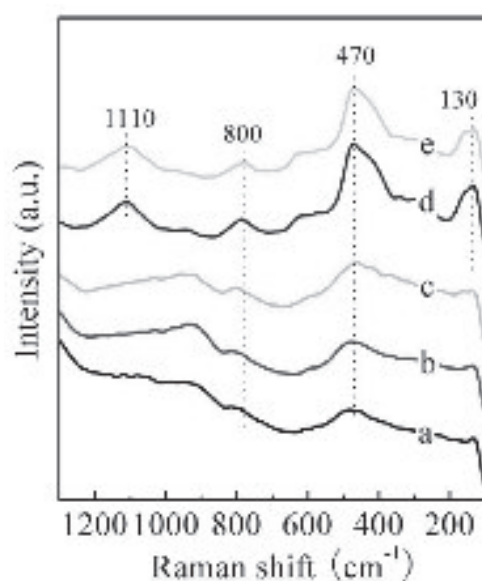
شکل (۵) طیف IR شیشه و شیشه‌سرامیک LAS را نشان می‌دهد. ۳ پیک در طول‌موج‌های مختلف IR مشاهده می‌شود. پیک اول که منطبق با عدد موج $980-1200\text{ cm}^{-1}$ که بسیار گسترده و پهن می‌باشد مربوط به پیوندهای نامتقارن Si-O-Si می‌باشد. به این دلیل که باندهای ذکر شده که با جایگزینی Al به جای Si بوجود می‌آیند (Si-O-Al) نیز در این محدوده طول‌موجی ارتعاش داشته و در نتیجه طیف IR را جذب می‌کنند. پیشبینی می‌شود قسمتی از جذب به علت حضور این نوع باندها باشد. جذب حاصل در طول‌موج 760 cm^{-1} که تیز است مربوط به ارتعاش حاصل از باندهای متقارن Si-O-Si می‌باشد. در نهایت جذب موجود در

طول موج 455 cm^{-1} مربوط به باند O-Si-O است که ویژگی سه بعدی شبکه را تکمیل می سازد. تفاوت بین طیف های مشخص شده در شیشه و شیشه سرامیک تنها به میزان پهن شدگی آنها وابسته است. شیشه سرامیک به دلیل داشتن نظم بلورین بیشتر، جذب های تیزتری نسبت به شیشه دارد [13-15]. شکل (۶) طیف رامان شیشه و شیشه سرامیک سیستم LAS را در حالت بدون افزودنی و کمک ذوب TiO_2 و ZrO_2 نشان می دهد. حضور باندهای ضعیف در 800 cm^{-1} و 470 cm^{-1} نشان دهنده ساختار کاملاً تصادفی و بدون نظم آلومینوسیلیکات است. هنگامی که عملیات حرارتی در محدوده $750-850^\circ\text{C}$ در مورد این شیشه انجام می گیرد، پیوندهای بیشتری در طیف رامان مشاهده می شود. پیوند ضعیف در 1110 cm^{-1} مربوط به لرزش پیوندهای نامتقارن $\text{Ti}^{4+}\text{-O-Si}^{4+}$ است. مشاهده می شود که باند موجود در 470 cm^{-1} شدتش افزایش یافته است.



شکل ۵- طیف IR شیشه و شیشه سرامیک LAS [۱۵]

این پیوند نشان دهنده فاز اصلی زمینه یا همان فاز β -کوارتز می باشد. باندهای جدید که در طیف رامان نسبت به شیشه پایه بوجود آمده است، در 130 cm^{-1} و 800 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فاز بلورین غیرمتقارن آنتاز و فاز شیشه ای آلومینایی می باشد [۱۸].



شکل ۶- طیف رامان شیشه و شیشه سرامیک LAS در دماهای عملیات حرارتی مختلف به مدت ۳۰ دقیقه

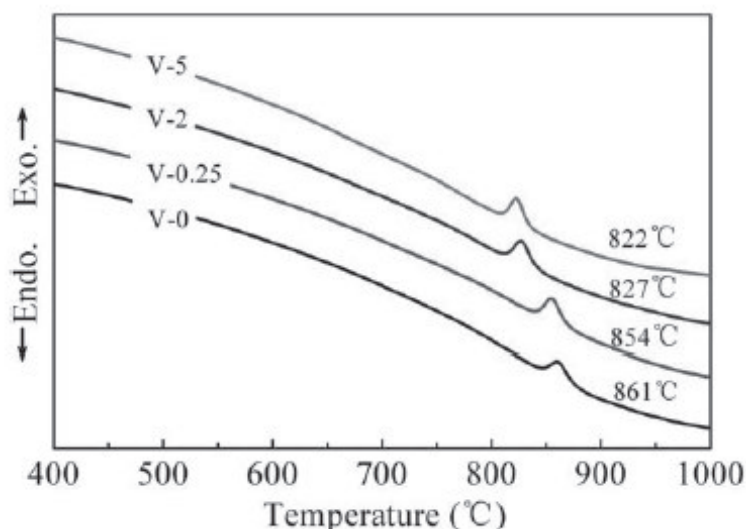
(a) شیشه پایه (b) 700°C (c) 750°C (d) 800°C (e) 850°C [۱۸]

۴-۲- بررسی اسپکتروسکوپی شیشه سرامیک LAS در حضور ناخالصی

چنانچه مشخص است، شیشه و شیشه سرامیک LAS خواص اپتیکی مناسبی دارد. در صورتی که بخواهیم از این خواص اپتیکی استفاده کنیم، اضافه کردن افزودنی‌ها به منظور ایجاد ترازهای الکترونی اضافی در ماده ضروری است. در این حالت خواص جذبی، نشری و عبوری می‌تواند تحت تاثیر قرار گیرد. در این قسمت، رفتار اپتیکی LAS در حضور ناخالصی‌های مختلف بررسی خواهد شد [۱۷].

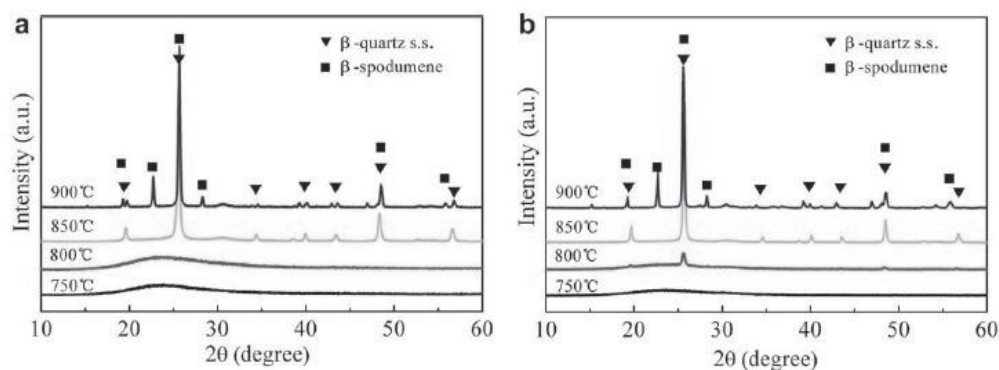
۴-۲-۱- تاثیر اکسید وانادیوم بر خواص اپتیکی LAS

شکل (۷) نمودارهای DSC شیشه سرامیک LAS را در حضور مقادیر مختلف اکسید وانادیوم نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است، افزودن وانادیوم تا ۵٪ دمای T_g شیشه را از ۸۶۱ به ۸۲۲ °C کاهش می‌دهد. مشخص است که روند کاهش دمای تبلور در مقادیر بیش از ۲٪ به شدت کاهش می‌یابد.



شکل ۷- نمودارهای DSC شیشه سرامیک LAS در حضور مقادیر مختلف اکسید وانادیوم [۱۸]

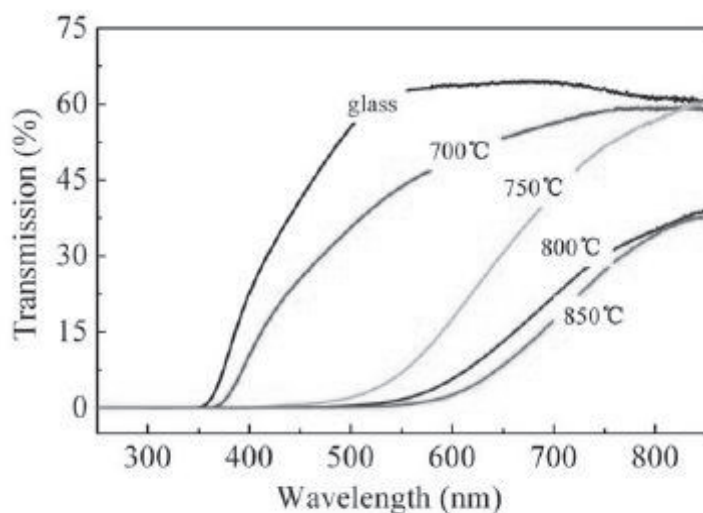
شکل (۸) نمودارهای XRD برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. تمامی نمونه‌هایی که در دمای ۷۵۰ °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، هیچگونه پیکی در الگوی XRD نشان مشاهده نمی‌شود. نمونه‌های حاوی اکسید وانادیوم از دمای ۸۰۰ °C پیک‌های فاز محلول جامد β -کوارتز را در الگوی خود نشان می‌دهند، در حالی که نمونه بدون افزودنی کماکان به صورت آمورف باقی می‌ماند. از دمای ۸۵۰ °C به بالا تمامی نمونه‌ها فاز β -کوارتز را در الگوی خود نشان می‌دهند.



شکل ۸- الگوهای XRD شیشه سرامیک سیستم LAS در دماهای عملیات حرارتی مختلف. (a) بدون حضور

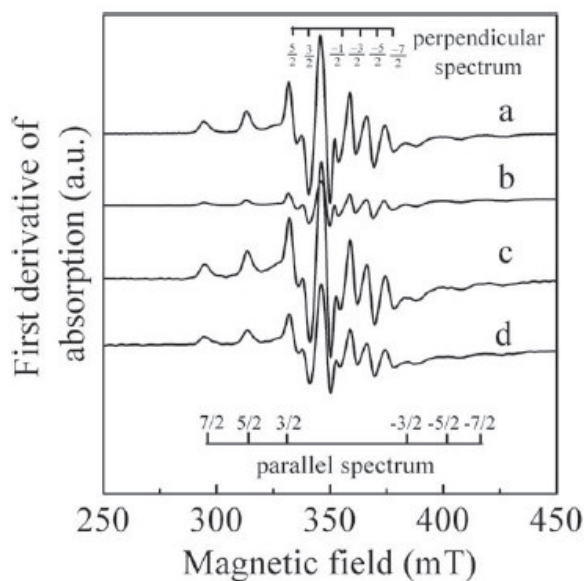
ناخالصی (b) در حضور ۲٪ V_2O_5 [۱۸]

شکل (۹) نمودار عبوری نمونه‌های LAS حاوی ۰/۲۵٪ اکسید وانادیوم که در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزایش دمای عملیات حرارتی باعث عبور انتخابی در برخی از طول‌موج‌های طیف مرئی خواهد شد. این خاصیت به علت حضور وانادیوم در جاهای خالی بین‌نشین فاز β -کوارتز و جذب انتخابی به علت تغییرات باند الکتریکی است. وانادیوم جزء عناصر عامل رنگ بوده و این رفتار قابل پیش‌بینی بود.



شکل ۹- نمودار طیف عبوری طول موج مرئی برای شیشه‌سرامیک‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف در حضور ۰/۲۵٪ V_2O_5 [۱۸]

شکل (۱۰) طیف EPR به منظور بررسی حالات ساختاری یون وانادیوم در شیشه پایه و شیشه‌سرامیک LAS را نشان می‌دهد. در نمونه بدون افزودنی، سیگنال پارامغناطیس مشاهده نشد، زیرا عنصر ناخالصی در ساختار وجود ندارد. در حضور ناخالصی وانادیوم، سیگنالی در محدوده ۳۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌تسلا مشاهده شد. این سیگنال مشابه سیگنال موجود در مواد دیگر در حضور ناخالصی وانادیوم است. وجود این سیگنال به ماهیت وانادیوم و الکترون جفت‌نشده $3d1$ در زمینه بلور نسبت داده می‌شود.



شکل ۱۰- طیف EPR شیشه و شیشه‌سرامیک سیستم LAS. (a) شیشه حاوی ۲٪ V_2O_5 (b) شیشه‌سرامیک حاوی ۲٪ V_2O_5 (c) شیشه حاوی ۵٪ V_2O_5 (d) شیشه‌سرامیک حاوی ۵٪ V_2O_5 [۱۸]

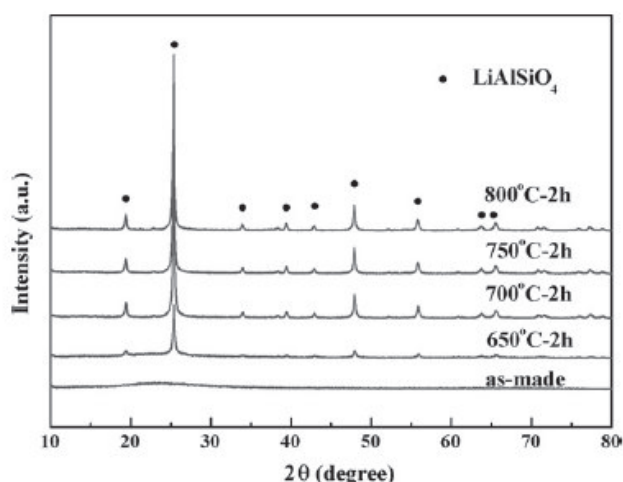


۴-۲-۲- تاثیر اکسید نیکل بر خواص اپتیکی LAS

سیستم شیشه‌ای LAS با ترکیب تقریبی استوکیومتریک $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$ به منظور بررسی خواص اپتیکی با روش ذوب و ریخته‌گری تهیه شد. با استفاده از DTA دمای شیشه‌ای شدن 585°C اندازه‌گیری شد و به همین دلیل عملیات حرارتی در محدوده $650-800^\circ\text{C}$ بررسی شد [۱۹].

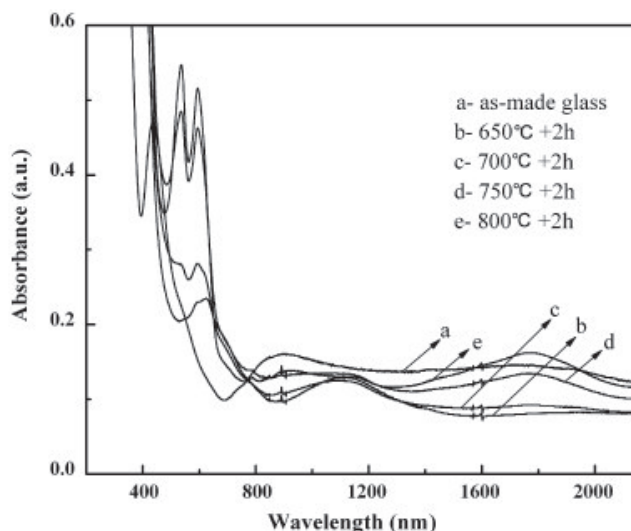
شکل (۱۱) الگوی XRD نمونه تحت عملیات حرارتی مختلف را نشان می‌دهد. جوانه‌های نانومتری β -اسپودومن به اندازه $30-40\text{ nm}$ در زمینه شیشه ایجاد شده‌اند.

شکل (۱۲) طیف جذبی نمونه‌های تحت عملیات حرارتی مختلف را نشان می‌دهد. طیف شیشه‌پایه، ۳ باند جذبی در محدوده‌های تقریبی 400 ، 900 و 1760 nm را نشان می‌دهد. در هنگام عملیات حرارتی، یون‌های Ni در مکان‌های هشت و چهاروجهی، جایگزین یون‌های Li می‌شوند. به همین علت و با تغییر سطح انرژی تهیجی، باندهای جذبی به صورت متناظر تغییر می‌یابند.



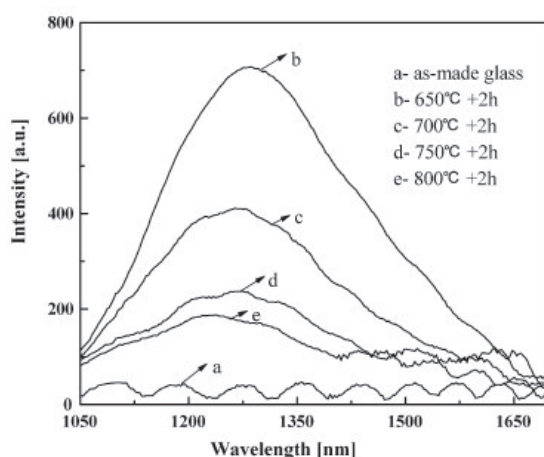
شکل ۱۱- الگوی XRD شیشه و شیشه‌سرامیک سیستم LAS در دماهای عملیات حرارتی مختلف [۱۹]

وقتی عملیات حرارتی در محدوده 650°C انجام گرفته باشد، باندهای جذبی در 685 و 1110 nm را می‌توان به گذارهای الکترونی ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ و ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$ یون Ni^{2+} در مکان‌های اکتاهدرال شبکه بلوری نسبت داد. به همین طریق می‌توان علت بوجود آمدن باندهای جذبی مختلف در شیشه‌سرامیک را به قرار گرفتن یون Ni^{2+} در مکان‌های مختلف شبکه بلوری یا مکان‌های مختلف شیشه، نسبت داد.



شکل ۱۲- طیف جذبی شیشه و شیشه‌سرامیک LAS در حضور ناخالصی Ni و در دماهای عملیات حرارتی مختلف [۱۹]

شکل (۱۳) طیف نشری شیشه و شیشه‌سرامیک مذکور را در محدوده‌ی مادون قرمز، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که شیشه‌پایه هیچگونه نشری در این ناحیه از خود نشان نمی‌دهد. اما پس از عملیات حرارتی، پیک پهن مادون قرمز مربوط به گذار الکترونی ${}^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ یون Ni^{2+} در مکان‌های اکتاهدرال شبکه‌ای، مشاهده می‌شود. با افزایش دمای عملیات حرارتی، شدت لومینسنس به علت تغییر مکان‌های یون Ni کاهش می‌یابد و طول موج آن به مقادیر کمتر (از ۱۳۰۰ به ۱۲۲۵ nm) کاهش می‌یابد. در نتیجه در این مورد، دمای عملیات حرارتی $650^\circ C$ به عنوان دمای مناسب عملیات حرارتی در نظر گرفته شد. ماده شفاف شیشه‌بلوری LAS که با یون‌های Ni^{2+} آلوده باشد، به عنوان تقویت کننده فیبر نوری و لیزر حالت جامد کاربرد دارد.

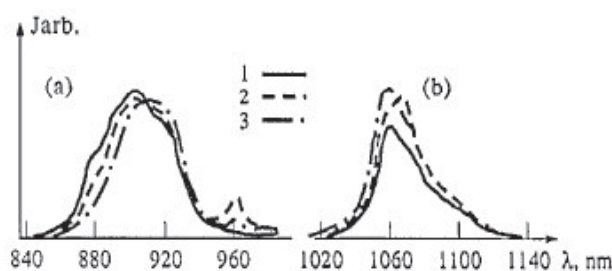


شکل ۱۳- طیف نشری شیشه و شیشه‌سرامیک LAS در حضور ناخالصی Ni و در دماهای عملیات حرارتی مختلف [۱۹]

۴-۲-۳- تاثیر اکسید نئودیمیوم بر خواص اپتیکی LAS

شیشه‌سرامیک با ترکیب شیمیایی شیشه‌پایه $73\%SiO_2 - 15\%Al_2O_3 - 12\%Li_2O$ به همراه ۳٪ عامل جوانه‌زا ZrO_2 و ۱٪-۲٪ Nd_2O_3 به عنوان ناخالصی آماده شد. سپس عملیات حرارتی در محدوده $800 - 830^\circ C$ در زمان‌های ۵۰ hr-۱ بر روی شیشه‌پایه انجام شد. با انجام عملیات حرارتی به ترتیب و با افزایش دما، فازهای محلول جامد β -ایوکریپتایت و β -اسپودومن تشکیل شدند. در طیف جذبی شیشه و شیشه‌سرامیک این سیستم تفاوتی مشاهده نشد. تنها در محدوده ماوراءبنفش طیف شیشه‌سرامیک نسبت به شیشه‌پایه، به شدت‌های بالاتر تغییر پیدا کرد. دلیل این تغییر افزایش میزان پراکنش حاصل از وجود بلورهای در محدوده طول موج فرابنفش می‌باشد [۲۰].

شکل (۱۴) طیف نشری شیشه و شیشه‌سرامیک این سیستم را نشان می‌دهد. ۲ پیک در منحنی لومینسنس این مواد مشاهده می‌شوند، که مربوط به گذارهای الکترونی ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (۸۸۰-۹۳۰ nm) و ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (۱۰۴۰-۱۱۰۰ nm) می‌باشند. این طیف‌ها به دلیل قرار گرفتن یون‌های Nd^{3+} در دو مکان مختلف شبکه یا ساختار بوجود می‌آیند.



شکل ۱۴- طیف لومینسنس یون Nd^{3+} . ۱- شیشه‌پایه، ۲- شیشه‌سرامیک بر پایه β -ایوکریپتایت، ۳- شیشه‌سرامیک بر پایه β -اسپودومن. ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (b) ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (a) [۲۰]

۵- خلاصه

انجام عملیات حرارتی کنترل شده که در دو مرحله و به صورت جوانه زنی و رشد مجزا صورت می پذیرد، احتمال بوجود آمدن بلورهای نانومتری بیش از ۵۰٪ حجمی را فراهم می آورد. در این حالت و به دلیل اختلاف کم ضریب شکست بین شیشه پایه و فازهای بلوری حاصله (پراکنش جزیی نور)، شیشه سرامیک شفاف حاصل می گردد. حضور ناخالصی های مختلف در شیشه سرامیک و بین نشینی آنها در مکان های مختلف شبکه ای باعث بوجود آمدن گذارهای مختلف الکترونی و در نتیجه خواص مختلف جذبی و نشری در طول موج های IR و مرئی خواهد شد. از این نوع شیشه سرامیک ها می توان در کاربردهای مختلف اپتیکی نظیر لیزرهای حالت جامد و تقویت کننده های نوری استفاده کرد. پیش بینی می شود که با افزودن ناخالصی های دیگر از گروه های فلزات انتقالی و عناصر نادر خاکی همچنین افزودن همزمان چند نوع از آنها بتوان خواص کاملتر و جدیدتری را در زمینه اپتیک یافت. امید است که این مقاله راهگشای تحقیقات تکمیلی آینده در زمینه مواد پیشرفته اپتیکی باشد.

مراجع

1. D. A. Duke and G. A. Chase, Glass-Ceramics for High Precision Reflective-Optic Applications, May 1968 / Vol. 7, No. 5 / APPLIED OPTICS, p 813-823.
2. Peter Hartmann, et al., Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view, 1 June 2010 / Vol. 49, No. 16 / APPLIED OPTICS, p 157-176.
3. Fouad El-Diasty, et al., Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr³⁺ ions, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 100, 093511, 2006.
4. Pannhorst Wolfgang, Development and application of glass ceramics, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 C1 (2000).
5. Wolfram Holand, George Beall, Glass Ceramics Technology, Published by The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, OH 43081.
6. Hans Bach, Dieter Krause, Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995, 2005.
7. M. Guedes, et al., Nucleation and crystal growth in some commercial LAS compositions, Journal of European Ceramic Society 21 (2001) 1187-1194.
8. Wolfram Höland, Volker Rheinberger and Marcel Schweiger, Control of nucleation in glass ceramics, Philosophical Transaction, mathematical physical and engineering science, 2010.
9. A. W. A. El-shennavi, et al., Crystallization of some aluminosilicate glasses, Ceramics international 27 (2001) 725-730.
10. K. Nakagawa, et al., Metastable phase separation and crystallization of LAS glasses, Journal of non-crystalline solids 7 (1972) 168-180.
11. A. G. Afonin, Phase Composition of Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics, Inorganic Materials, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 562-566.
12. Sean J. O'Connor, et al., Synthesis, characterisation and thermal behaviour of lithium aluminosilicate inorganic polymers, J Mater Sci (2010) 45:3707-3713.
13. A. Buch, et al., Transparent glass ceramics: Preparation, characterization and properties, Materials Science and Engineering 71 (1985) 383-389.
14. P. A. Tick, et al., The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials, Optical Materials 15 (2000) 81±91.
15. M. Mortier, et al., New progress in transparent rare-earth doped glass ceramics, Optical Materials 16 (2001) 255-267.
16. M. Clara Gonçalves, et al., Rare-earth-doped transparent glass ceramics, C. R. Chimie 5 (2002) 845-854.
17. Kyu-Han Park, et al., The correlation between the crystalline phases and optical reflectance in glassceramics for IR reflector, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 3, No. 3, pp. 153-158 (2002).
18. Yaohui Li, et al., Spectroscopy and structural state of V⁴⁺ ions in lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 502-508.
19. Gaofeng Feng, et al., Transparent Ni²⁺-doped lithium luminosilicate glass-ceramics with broadband infrared luminescence, Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 506-509.
20. A. A. Dymnikov, et al., The structure of luminescence centers of neodymium in glasses and transparent glass-ceramics of the Li₂Q--Al₂O₃--SiO₂ system, Journal of Non-Crystalline Solids 196 (1996) 67-72.



تأثیر اتمسفر سینتر بر دیرگدازهای کاربید سیلیسیم دارای بالکلی ایرانی

طاهره عارف عشقی^۱، اسماعیل صلاحی^۲، علی نعمتی^۳، مهران غفاری^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران،

^۲ دانشکده مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی،

^۳ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

tahere.aref@gmail.com

چکیده: هدف از این پژوهش بررسی اثر اتمسفر سینتر بر دیرگدازهای کاربید سیلیسیم دارای بالکلی ایرانی و بررسی استحکام خمشی و ریزساختار آنها است. به این منظور نمونه‌هایی از مخلوط ۸۰ درصد وزنی کاربید سیلیسیم با مش ۴۰۰، همراه ۱۰ درصد وزنی از بالکلی ایرانی و ۱۰ درصد وزنی آلومینا، تهیه و در دو کوره یکی با اتمسفر هوا (اکسیدی) و دیگری با اتمسفر نیتروژن، در دمای ۱۵۰۰°C و زمان ۵ ساعت سینتر شدند. این امر سبب شد که در اتمسفر اکسیدی دیرگداز کاربید سیلیسیم با اتصال رسی و در اتمسفر نیتروژن، دیرگداز کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی تشکیل گردد. سپس تخلخل، چگالی و استحکام خمشی در دمای اتاق این بدنه‌ها اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شد و مشاهده شد که با پخت نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن، تخلخل تقریباً دو برابر شده و دانسیته کاهش یافته است و خواص مکانیکی نیزافت کرده است، بطوریکه استحکام خمشی از ۴۰ MPa در نمونه سینتر شده در اتمسفر هوا به ۲۱ MPa در نمونه سینتر شده در اتمسفر نیتروژن رسید. همچنین مشاهده شد که با تغییر اتمسفر، ویژگی‌های ریزساختاری و ظاهر نمونه دچار تغییر شد.

۱- مقدمه

دیرگدازهایی با اتصال اکسیدی بخصوص اتصال رسی جزء دیرگدازهای کم هزینه و متداول کاربید سیلیسیم بوده که تولید آن‌ها از محبوبیت بالایی برخوردار است و در ساخت بوت‌های دیرگداز ریخته‌گری، ساگارهای صنعت چینی‌سازی و همچنین صفحات دیرگداز، بسیار بکار برده می‌شوند. معمولاً کاربردها، خواص مکانیکی دما بالا و مقاومت به خوردگی دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال اکسیدی توسط میزان فاز شیشه موجود در ترکیب و همچنین دمای نرم شوندگی آن محدود و مشخص می‌شود [۱]. دیرگدازهای کاربید سیلیسمی با اتصال رسی نسبت به دیرگدازهای رس-شاموت باعث افزایش ۳-۵/۲ برابر بازده کوره شده و دارای رسانش گرمایی بالاتری (تقریباً ۸ برابر) از مواد شاموت-رس هستند، در نتیجه باعث بهبود کیفیت ماده پخته شده می‌شوند [۲].

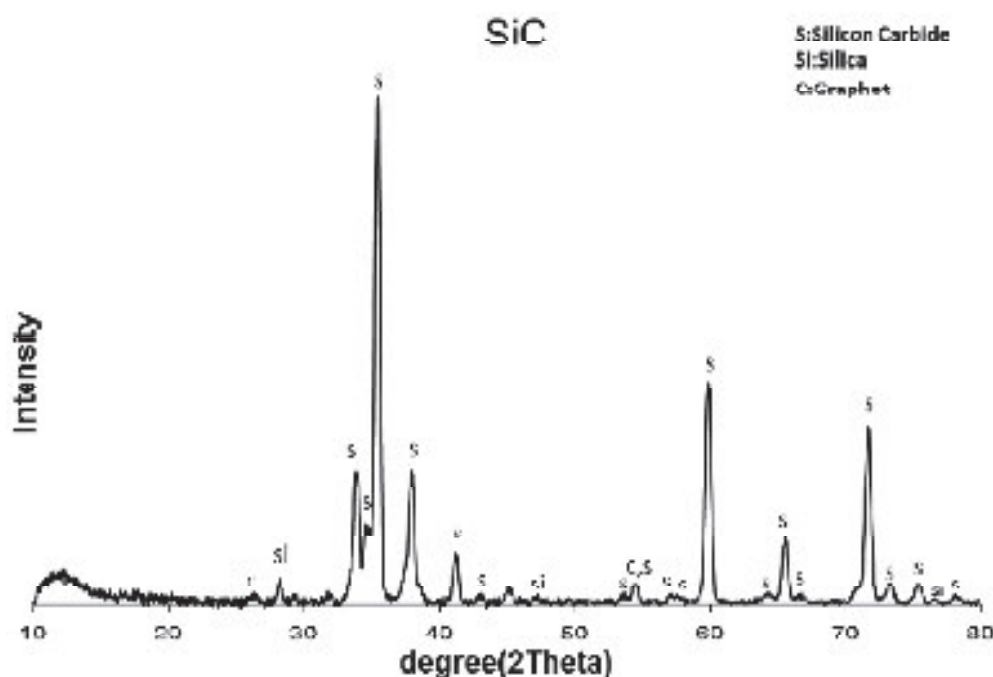
بدنه‌های کاربید سیلیسمی با اتصال سیالونی نسبت به بدنه‌های اتصال اکسیدی کاربید سیلیسمی، استحکام دمای بالا، ترانس ابعادی کم، مقاومت به شوک حرارتی بالا و خاصیت دیرگدازی بهتری دارند و در مقابله با مذاب‌های فلزی و غیر فلزی و در برابر اکسید شدن مقاومت خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند [۳-۶]. سیالون‌ها به طور وسیعی به عنوان مواد دما بالا استفاده می‌شوند زیرا دارای خواص حرارتی و مکانیکی عالی هستند، از این رو دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی به دلیل بهبود خواص دما بالا، جالب توجه هستند. از طرف دیگر فرایند جدید تهیه دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال سیالون از رس، ارزان و آسان بوده و علاوه بر ایجاد اتصال باعث بالا بردن چگالش نیز می‌شود [۷، ۸]. از طرف دیگر نوع و مقدار افزودنی

سینتر روی مرفولوژی دانه‌های سیالون و رشد آنها تاثیر می‌گذارد. همچنین دمای نرم شوندگی و گرانبوی فاز شیشه و سرعت چگالش می‌تواند به وسیله افزودنی‌های مختلف اکسیدهای فلزی تغییر داده شود [۹]. از جمله‌ای این مواد افزودنی آلومینا است که علت افزودن آن به بدنه اصلی، بهبود خواص مکانیکی و دیرگدازی بیان شده است، به طوری که اشاره شده جایگزینی ده درصد وزنی آلومینا در ترکیب بدنه می‌تواند مقاومت به اکسید شدن و شوک پذیری قطعه را افزایش دهد [۱۰-۱۲]. تصور بر این است که افزودن آلومینا به مخلوط رس و کاربید سیلیسیم در اتمسفر نیتریدی، موجب کاهش دمای تشکیل فازهای سیالونی و در نتیجه افزایش استحکام می‌شود. بنابر آن چه اشاره شد حضور آلومینا به عنوان جوانه‌زا جهت تشکیل فاز مولایت مفید است [۱۳] و طبق معادلات فرآیندهای کربوترمال، فاز مولایت تشکیل شده به فازهای سیالونی تبدیل می‌شود [۱۴، ۱۵]. طبق این معادلات، به نظر می‌رسد که هر چه مقدار فاز مولایت بیشتر باشد، احتمال افزایش مقدار تشکیل فاز بتا-سیالون بیشتر خواهد شد. در اتمسفر اکسیدی نیز آلومینا با SiO_2 حاصل از رس مصرفی واکنش داده و در نتیجه آن سهم فاز شیشه‌ای کاهش یافته و ویژگی‌های دیرگدازی بهبود می‌یابد. در این حالت، بلورهای مولایت از درون مایع ویسکوز آلومیناسیلیکاتی رشد می‌کنند و البته مرفولوژی، استوکیومتری و ترکیب مولایت تابع کامل از نوع مواد اولیه و روش تولید است [۱۰، ۱۶، ۱۱].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

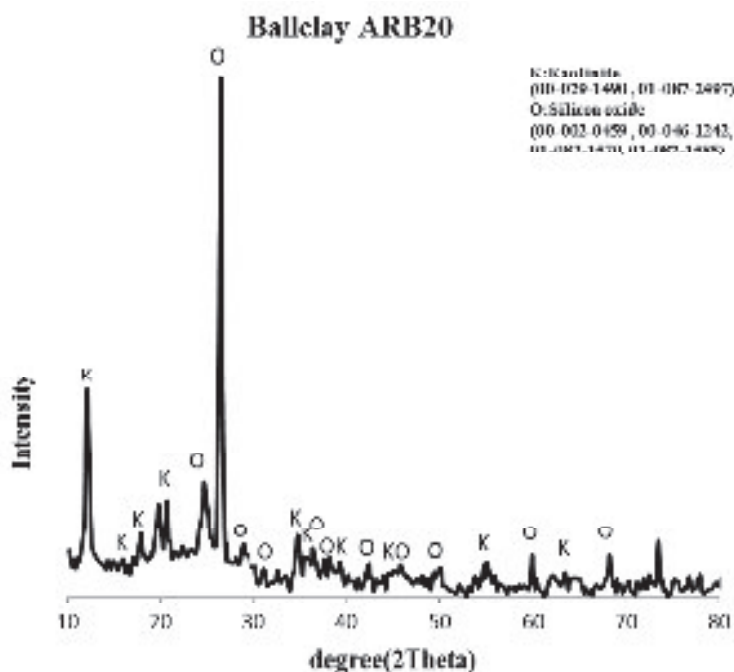
مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش کاربید سیلیسیم هگزاگونال (α)، با مش ۴۰۰ (الگوی اشعه ایکس آن در شکل ۱ آورده شده است) و بالکی ایرانی ARB20 سوراچین عقیق (ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ نشان داده شده است)، آلومینا (مش ۲۷۰) از نوع کوراندوم با الگوی اشعه ایکس نشان داده شده در شکل ۳، به همراه محلول ۱/۵ درصد وزنی چسب PVA است. نمونه‌های کاربید سیلیسیم با ترکیبات $SiC+(10\%)BallclayARB20+(10\%)Al_2O_3$ (در اتمسفر هوا و اتمسفر نیتریدی در دمای ثابت $1500^\circ C$ ، در زمان سینتر پنج ساعت پخت شده و به ترتیب با نام‌های SBOA و SBNA بیان شدند.



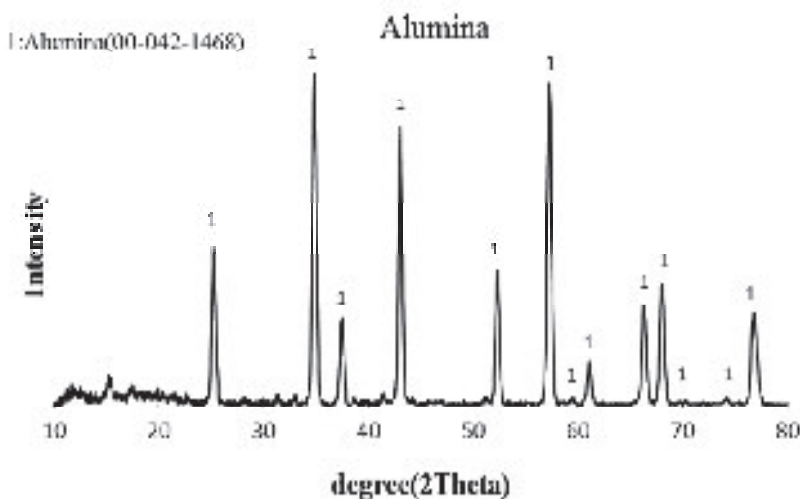
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کاربید سیلیسیم با مش ۴۰۰ مورد استفاده

جدول ۱- آنالیز شیمیایی خاک بالکلی ARB20 سوراجین عقیق بر حسب درصد وزنی

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SO ₃	L.O.I	آنالیز شیمیایی خاک بالکلی ARB20 سوراجین عقیق
۶۰	۲۱-۲۲	۱/۵	۱/۵	<۰/۵	<۲	<۰/۵	<۱	۱۲	



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس بالکلی ARB20 سوراجین عقیق مورد استفاده



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس آلومینای مورد استفاده

۲-۲- روش کار

برای تهیه نمونه ابتدا آلومینا و بالکلی آسیا شده و از الک ۲۷۰ عبور داده، مخلوط می‌شوند و آنگاه با آب ترکیب شده تا به شکل دوغاب شود. دوغاب تهیه شده را به کاربید سیلیسیم اضافه کرده و پس از مخلوط شدن، به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای ۱۱۰°C قرار گرفته تا خشک شود. پس از آن مخلوط تهیه شده را خرد کرده و از الک عبور داده و به منظور گرانول سازی به آن آب و چسب اضافه می‌شود. گرانول‌ها با فشار ۲۵۰ MPa، توسط پرس تک محوره هیدرولیک با قطر پیستون ۱۳cm پرس شده و پس از خشک شدن در دمای ثابت ۱۵۰۰°C به مدت پنج ساعت در کوره‌هایی اتمسفر کنترل با اتمسفر هوا و نیتروژن (با خلوص ۹۹/۹۹۹۹) پخت شدند.

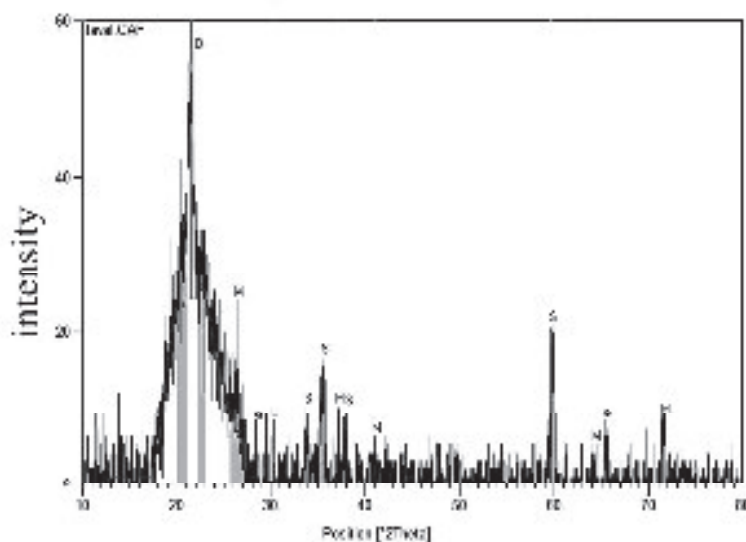
۳- بحث و بررسی

۳-۱- اثر اتمسفر سینتر بر شکل ظاهری نمونه‌ها

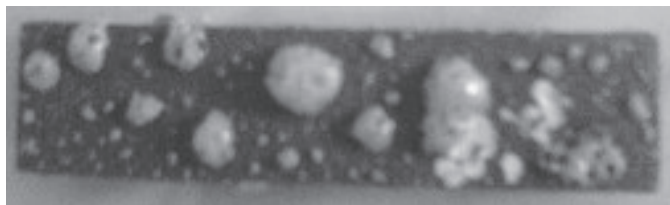
بررسی ظاهری نمونه‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر نیتريدی و با شرایط پخت بیان شده، هیچ‌گونه عیبی از قبیل لکه، تاول و دفرمگی دیده نمی‌شود (شکل ۴) و این در حالی است که در سطح نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر اکسیدی، تاول‌های شدید دیده شد. علت وجود جوش و تاول را باید در رفتار اکسید شدن و ترکیب زمینه جستجو کرد، به این صورت که در بدنه SBOA با افزایش زمان سینتر، واکنش آلومینای موجود در این بدنه‌ها با ذرات کاربید سیلیسیم و رس در حضور اکسیژن، افزایش یافته و در نتیجه مذاب آلومیناسیلیکات بیشتری تشکیل شده که مانع از خروج گاز CO تشکیل شده در این بدنه‌ها می‌گردد و در نتیجه تاول‌های شدید ایجاد می‌شود. وقتی تاول‌ها رشد می‌کنند، می‌ترکند و هوا به درون سوراخ‌های باقیمانده در ریزساختار نفوذ کرده و اکسید شدن آن قسمت تکرار می‌شود. مطابق نتایج بدست آمده توسط الگوی پراش پرتو ایکس، جنس این تاول‌ها از فازهای مولایت، کوارتز، شیشه و SiO_2 است (شکل ۵). فاز کاربید سیلیسیم موجود در این تاول‌ها نیز ناشی از تراشیده شدن کاربید سیلیسیم در هنگام کندن تاول است. شکل ۶ تصویر نمونه‌های SBOA است.



شکل ۴- تصویر نمونه‌های SBNA در دمای ثابت 1500°C و زمان سینتر ۵ ساعت



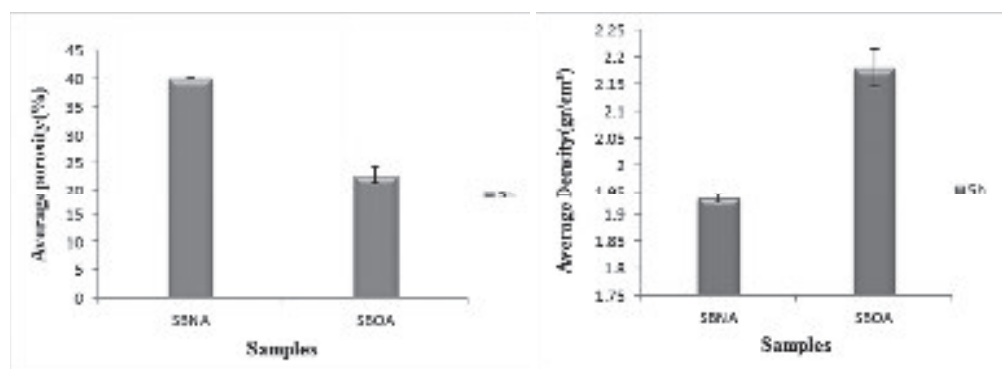
شکل ۵- تصویر الگوی پراش پرتو ایکس از تاول‌های تشکیل شده در سطح نمونه‌های SBOA



شکل ۶- تصویر نمونه‌های SBOA در دمای ثابت 1500°C و زمان سینتر ۵ ساعت

۳-۲- اثر اتمسفر سینتر بر چگالی و تخلخل ظاهری

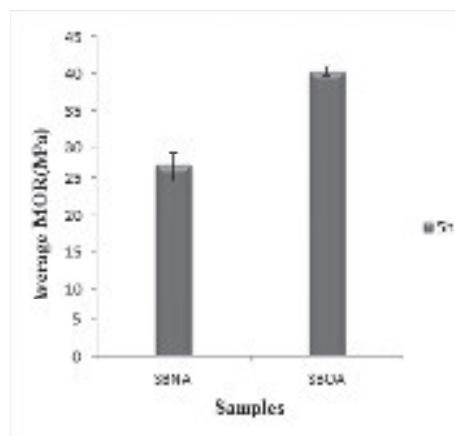
بررسی چگالی و تخلخل بدنه‌های SBNA و SBOA نشان می‌دهد که با وجود تاول‌های تشکیل شده در سطح نمونه SBOA و از بین رفتن لایه SiO_2 محافظ، چگالی این نمونه نسبت به نمونه SBNA بیشتر و تخلخل آن کمتر است (شکل ۷). دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در اتمسفر نیتریدی، آلومینا با ذرات کاربید سیلیسیم و رس واکنش می‌دهد، تاپسالون ایجاد کند. در این هنگام به دلیل احیاء شدن آلومینا تخلخل‌های باز مناسبی برای نفوذ نیتروژن ایجاد می‌شود و آن نیز سبب کاهش چگالی می‌گردد. از طرف دیگر با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شاهد حضور فاز شیشه بیشتر در نمونه SBOA بوده که این فاز شیشه، استحکام خمشی در دمای اتاق را افزایش می‌دهد. هرچه فاز شیشه بیشتر باشد تخلخل‌های بیشتری پر شده و دانسیته افزایش می‌یابد. کمتر بودن فاز شیشه در نمونه SBNA باعث افزایش میزان تخلخل‌های باز می‌گردد.



شکل ۷- (راست) میانگین تخلخل نمونه سینتر شده در اتمسفر اکسیدی و نیتریدی و (چپ) میانگین چگالی نمونه سینتر شده در اتمسفر اکسیدی و نیتریدی

۳-۳- اثر اتمسفر سینتر بر استحکام خمشی در دمای اتاق

در ابتدا تصور بر این بود که در نمونه SBOA به دلیل تاول‌های تشکیل شده در سطح نمونه که سبب از بین رفتن لایه SiO_2 محافظ در سطح آن شده و همچنین به دلیل افزایش فاز مولایت، وجود فاز بتا-سیالون و تشکیل تیغه‌ها در داخل حفرات در نمونه SBNA، استحکام خمشی در دمای اتاق در نمونه SBOA پایین از نمونه SBNA باشد، درحالی که این‌گونه نبود و مشاهده شد که مطابق شکل ۸، در زمان سینتر پنج ساعت، نمونه SBOA دارای استحکام خمشی بالاتری نسبت به نمونه SBNA است. علت این امر از یک طرف مربوط به این است که در اتمسفر نیتریدی به دلیل نفوذی بودن فرآیند نمونه SBNA به زمان بیشتری برای انجام فرایند و رشد تیغه‌ها احتیاج است تا سرتاسر تخلخل‌ها را پوشش دهد و از طرف دیگر در نمونه SBOA به دلیل



فاز شیشه زیاد تشکیل شده و تخلخل کمتر نسبت به نمونه SBNA استحکام خمشی در دمای اتاق بیشتر است. علت وجود فاز شیشه بیشتر در نمونه SBOA نسبت به نمونه SBNA، وجود اکسیژن بیشتر در اتمسفر است که سبب تشکیل فاز SiO_2 آمرف شده است. زیرا هم‌طور که می‌دانیم وجود رس در اتمسفر اکسیدی مقدار زیادی فاز آمرف ایجاد می‌کند ولی در اتمسفر نیتریدی به دلیل کمتر بودن اکسیژن در دسترس، فاز آمرف کمتری ایجاد می‌شود. در دمای اتاق حضور فاز شیشه زیاد نسبت به فازهای کریستاله سبب استحکام سرد بالاتر می‌شود.

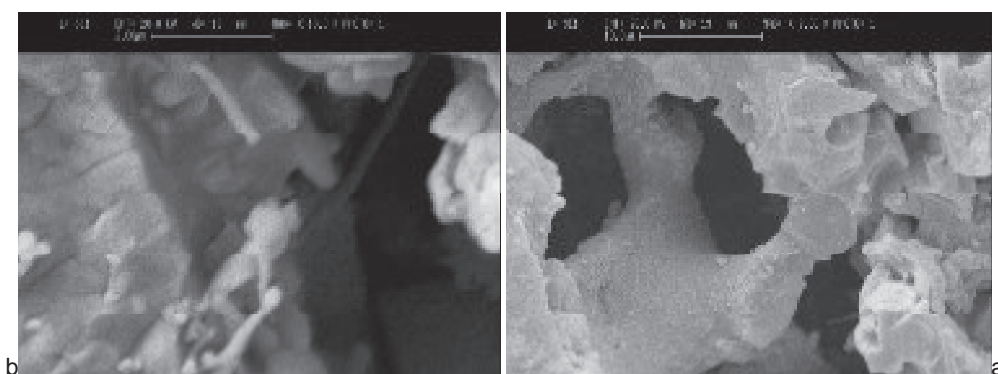
شکل ۸- استحکام خمشی در دمای اتاق نمونه سینتر شده در اتمسفر اکسیدی و نیتریدی



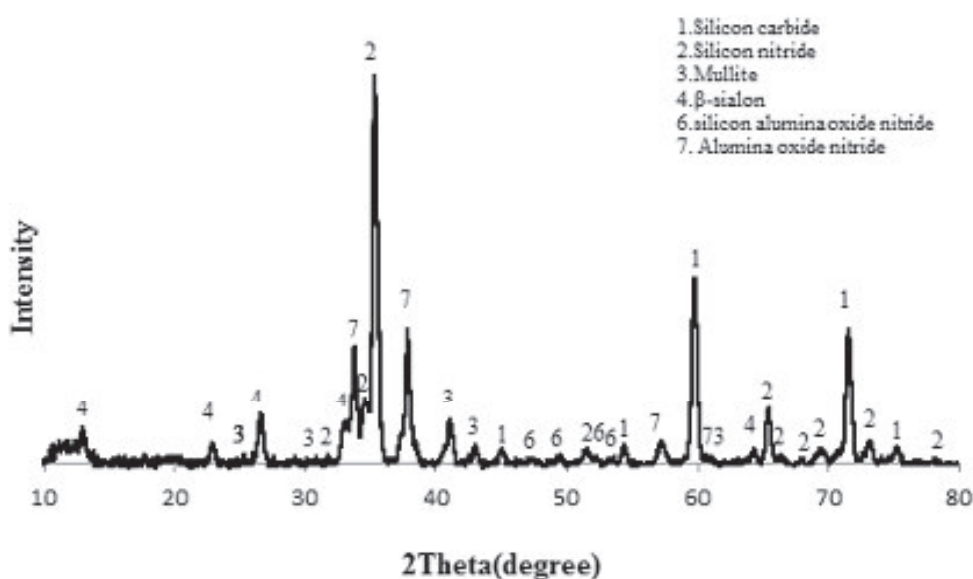
۳-۴- اثر اتمسفر سینتر بر ریزساختار

تصاویر شکل ۹ مربوط به نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر اکسیدی و در دمای ثابت 1500°C و زمان سینتر ۵ ساعت است. مشاهده می‌شود که در تصویر ۹a فاز شیشه تشکیل یک زمینه به هم پیوسته را داده که در دورن این زمینه به هم پیوسته تخلخل‌های باز وجود دارد که ناشی از خروج گاز CO_2 است. همچنین در تصویر ۹b تعدادی تیغه دیده شده است که با توجه به نوع واکنش و الگوی پراش اشعه ایکس موجود در شکل ۱۰، این تیغه‌ها مربوط به فاز مولایت باشد ولی مقدار این تیغه‌ها به اندازه‌ای نیست که کل تخلخل‌ها را پوشش دهد.

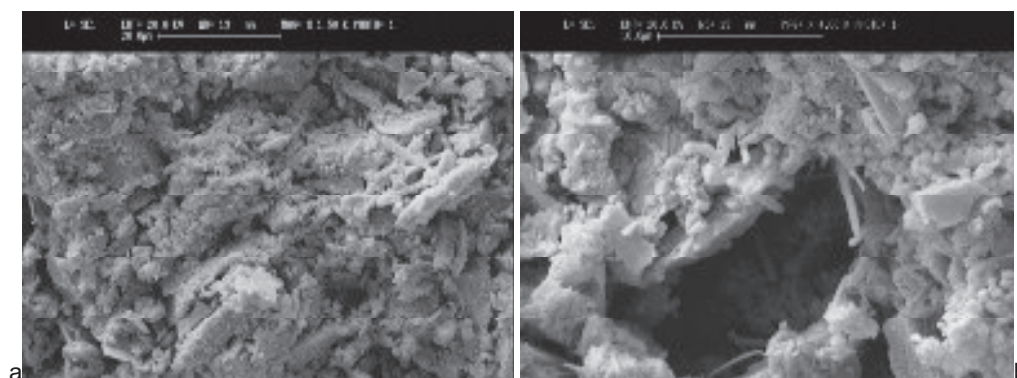
در تصویر b11 نیز تعدادی ویسکر دیده می‌شود که مربوط به فازهای مولایت و بتا-سیالون است ولی در اینجا نیز مشاهده می‌شود که مانند شکل ۹b این ویسکرها نتوانسته‌اند کل تخلخل را پوشش دهند (تصور می‌شود که این امر به دلیل کم بودن مقدار بالکلی مصرفی است) و حتی مشاهده می‌شود که برخی از آن‌ها نتوانسته‌اند به قدر کافی رشد نمایند که این امر نشان دهنده کم بودن زمان سینتر برای رشد این فازها است (نتایج XRD دقیق‌تر از نتایج EDS است و حضور فازها به روشنی در آن یافت می‌شود). بنابراین مطابق این تصاویر دیده شد که در این شرایط پخت میزان فاز شیشه در اتمسفر نیتریدی بسیار کمتر از فاز شیشه در اتمسفر اکسیدی است که علت آن، وجود اکسیژن کافی در اتمسفر اکسیدی برای تشکیل فاز SiO_2 است.



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر اکسیدی



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سینتر شده در اتمسفر نیتریدی



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر نیتريدی

۴- نتیجه‌گیری

۱- با پخت نمونه‌های کاربید سیلیسیم به همراه رس در اتمسفر نیتريدی، عیب تاول‌زدگی برطرف شد. در نتیجه یکی از مکانیزم‌های تشکیل عیب تاول‌زدگی، اکسیدشدن ذرات کاربید سیلیسیم است. در این اتمسفر پس از پخت قطعات از نظر ظاهری وضعیت مطلوبی داشتند به طوری که به نظر می‌رسد اکسیدشدن کاربید سیلیسیم متوقف شده است. در حالی که در اتمسفر اکسیدی، نمونه دچار تاول‌های شدید شد. علت این است که آلومینا با واکنش با سیلیکای حاصل از اکسیداسیون موجب کنار رفتن فیلم SiO_2 محافظ بر دانه‌های کاربید سیلیسیم شده و در نتیجه هوا به سرعت به داخل بدنه و سطح دانه‌های کاربید سیلیسیم نفوذ می‌کند.

۲- نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر اکسیدی نسبت به نمونه‌های سینتر شده در اتمسفر نیتريدی دارای استحکام خمشی در دمای اتاق بیشتری هستند که علت این امر وجود فاز شیشه بیشتر در بین ذرات کاربید سیلیسیم است.

۳- بررسی‌ها نشان می‌دهد که به ترتیب چگالی و تخلخل در نمونه SBOA بیشتر و کمتر از نمونه SBNA بوده که این امر نیز به بالاتر بودن فاز شیشه در نمونه SBOA نسبت داده می‌شود.

۴- براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به نظر می‌رسد که در نمونه SBNA توزیع تخلخل‌ها یکنواخت‌تر و تعداد تیغه‌های تشکیل شده در داخل تخلخل‌ها بیشتر شده است. اما چون در اتمسفر نیتريدی مقدار فاز شیشه تشکیل شده کمتر بوده و مقدار این تیغه‌ها کم است استحکام خمشی سرد پایین است.

مراجع

۱. ولفگانگ شوله، "مواد دیرگداز"، ترجمه طاهر محمودیان، انتشارات جانان، تهران، بهار ۱۳۷۸.
۲. V. P. Sivov, "Clay- Silicon Carbide Refractories Based on Technogenic Materials Produced by Slip Casting", Glass and Ceramics, Vol 58, Nos 9-10, 2001.
۳. W. E. Lee & W. M. Rainforth, Ceramic Microstructures book: "Property Control by Processing", Chapman & Hall PP 395-495, 1994.
۴. S. Somiya Y. Inomata, "Silicon Carbide-2", Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London.
۵. K. H. Jack, "Nitrogen Ceramic" Trans. J. Brit. Ceram. Soc, 376-384, 72, 1973.
۶. Haijun Zhang, Bo Han, Zhanjie Liu, "Preparation and Oxidation of Bauxite- based β -Sialon-bonded Sic Composite", Materials Research Bulletin, 1681-1689, 41(2006).
۷. P. Pastila, E. Lara - Curzio, A.P. Nikkila, T. Mantyla, "Microstructure and Fracture of some SiC-based Clay Bonded Hot Gas Filter Materials After Exposure to Thermal Cycling and/or High Temperature Water Vapour", Institute of Materials Science Tampere University of Technology korkeakoulunkatu 6, 2003.
۸. H. Q. Ru, N. Zhang, P. Z. Yu and X. D. Sun, "Direct Synthesis of Sialon/SiC Multiphase Refractory using Clay", Acta Metallurgical Since (English Letters), Vol 12.NO5, PP1179, October 1999.
۹. Ke Changming, J. J. Edrees and A. Hendry, "Fabrication and Microstructure of Sialon-bonded Silicon Carbide", Journal of European Ceramic Society, Volume 19, Issue12, October 1999.



10. W. E. Lee, G. P. Souza, C. J. McConville, T. Tarvornpanich and Y. Iqbal, "Mullite Formation in Clays and Clay-derived Vitreous Ceramics", Vol 28, Issue 2, PP465-471, 8 April 2007.
11. N. N. Ault, "Raw Materials for Refractories SiC and Si₃N₄", proceeding of The Raw Materials for Refractories Conference: Ceramic Engineering and Science proceeding, published by The American Ceramics Society, Inc, Columbus, 186-193, 1982.
12. J. H. Chesters, "Refractories Production and Properties", Published by the Iron and Steel Institute Carblton House Terrace, 1973.
13. C. Y. Chen, G. S. LAN, W. H. Tuan, "Preparation of Mullite by Reaction Sintering of Kaolinite and Alumina", Journal of the European Ceramic Society 2519-2525, 20(2000).
14. I. Higgins. And a. Hendry, "Production of β -Sialon by Carbothermal Reduction of Kaolinite", J. Brit. Ceram. Trans, 161-166, 85(1986).
15. E. Kokmeiger, C. Scholte, F. Blomer, R. Metselaar, "the Influence of Process Parameters and Starting Composition on the Carbothermal Production of Sialon", J.Mate.Sci.1261-1267, 25(1990).
16. Shuqiang Ding, Sumin Zhu, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang, "Fabrication of Mullite-Bonded Porous Silicon Carbide Ceramics by in Situ Reaction Bonding", Journal of the European Ceramic Society, PP 2095-2102, 27(2007).