

تأثیر درصد فوم و دمای پخت بر خواص عایقهای دیرگداز فومی آلومینا

عبدالقدیر نصیری^۱، احسان طاهری نساج^۱، رحیم نقی زاده^۲، منوچهر مندگاریان^۳

^۱ دانشگاه تربیت مدرس، ^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران،
^۳ فراورده‌های نسوز پارس

چکیده: آجرهای عایق آلومینا بالا به طور گسترده ای در کوره های صنعتی مختلف و آزمایشگاهی به کار می‌روند. یکی از انواع این آجر ها نوع فومی می باشد. با روش فومی دیرگدازهای بسیار سبک با تخلخل های بسته میکرونی کروی و بدون اضافه شدن ناخالصی فلاکس قابل تولید می‌باشند. هدایت حرارتی عایقهای دیرگداز فومی از دیگر انواع عایقها بسیار کمتر بوده و از طرفی نیز دارای استحکام سرد بالاتری می باشند. در تحقیق حاضر از فوم سنگین آتش نشانی برای ایجاد تخلخل استفاده گردید و اثر میزان فوم، کائولن و دمای پخت بر خواص آجر های عایق آلومینایی بررسی شد. آجرهای عایق با ۹۰٪ آلومینا در آنالیز شیمیایی پس از پخت در دمای ۱۵۴۰°C دارای دانسیته بالک ۰/۷۵ g/cm³ و استحکام فشاری سرد ۸۵ kgf/cm² بودند.

کلمات کلیدی: عایق های دیرگداز، عایق های فومی، فوم آتش نشانی.

۱- مقدمه

در کوره های صنعتی به طور معمول ۲۵ تا ۴۵ درصد اتلاف حرارت به دلیل جذب گرما توسط بدنه کوره و انتقال حرارت از سطح کوره به محیط رخ می دهد. برای جلوگیری از انتقال حرارت می توان از دانه های پوک، جرم های ریختنی عایق، الیاف و آجر های عایق استفاده کرد. آجر های عایق از روشهای مختلف نظیر استفاده از مواد پوک و سبک، استفاده از مواد سوختنی یا فرار، استفاده از روشهای شیمیایی و استفاده از فوم تولید می شوند[۱].

در روش فومی از سه دسته مواد استفاده می گردد[۲و۳].

(الف) مواد دیر گداز نظیر شاموت، رس، آلومینا، منیزیای ددبرن شده و کرومیت.

(ب) سازندگان فوم نظیر صابون، کلوفون، ساپونین و کف آتش نشانی.

(ج) عوامل پایدار کننده کف نظیر سریشم، چسب های آلی، صمغ عربی، گچ قالبسازی و سیمان نسوز.

در روش فومی ابتدا دوغابی پایدار با دانسیته مناسب از عوامل دیر گداز و دوغابی با دانسیته مناسب از عوامل فوم و پایدار ساز ساخته می شود. سپس دو دوغاب با هم مخلوط می شوند. لذا دانسیته دوغاب فومی تعیین کننده دانسیته آجر خام خواهد بود [۲و۴]. سپس دوغاب در درون قالب چوبی یا مقوایی و یا فلزی ریخته می شود و در نهایت عملیات خشک شدن و پخت و پرداخت انجام می شود. حسن روش فومی ایجاد تخلخل های ریز و کروی می باشد که از نظر عایق بودن و استحکام مکانیکی مطلوب می باشند [۵ و ۶]. مشکلات روش فومی زمان خشک کردن طولانی و حساس بودن دانسیته دیر گداز به تغییرات جزئی متغیرها می باشد [۷].

۲- فعالیت های تجربی:

آلومینای کلسینه و کائولن زئوز سوپر، فوم سنگین آتش نشانی، سیمان نسوز آلومینایی سکار ۸۰ به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند که مشخصات آنها در جدول ۱ آورده شده است. دانه بندی آلومینای زیر ۱۰۰ μm

بود. فوم سنگین آتش نشانی از نوع سورفکتانت فلورینی و سولفات های الکلی با $PH=7$ ، وزن مخصوص $1/09 \text{ g/cm}^3$ ، ویسکوزیته 10 mm/s در دمای 20°C درجه سانتیگراد بود. ابتدا فرمولاسیون های مختلفی با نسبت های مختلف آلومینا، کائولن و انواع مختلف کف ساز و پایدار ساز انتخاب گردید که در نهایت دوغاب مناسب برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی (درصد وزنی)

نوع ماده اولیه	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	L.O.I
آلومینای کلسینه شده	۹۹/۵	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۰	۰/۳۶	۰
کائولن زنوز سوپر	۲۰/۹۳	۶۶/۹	۱/۴	۰/۰۵	۰/۴	۰/۴۲	۰/۲	۹/۷
سیمان سکار ۸۰	۸۰/۵	۰/۱	۱۹	۰/۱	۰	۰/۳	۰	۰

دوغابی با ترکیب وزنی 54% آلومینا، 6% کائولن و 40% آب ساخته شد و سپس فوم سنگین آتش نشانی با آن مخلوط گردید. سرعت، روش و زمان هم زدن طوری انتخاب گردید که بیشترین حباب را وارد دوغاب کند و افزایش حجم مناسبی را به دوغاب بدهد که در جدول ۲ این مشخصه همراه با ویژگی های دیگر آورده شده است. دور موتور همزن برقی 300 rpm و زمان هم زدن حداکثر ۳ دقیقه بود. سیمان نسوز جهت پایدارسازی در زمان هم زدن به دوغاب اضافه گردید و ۳ دقیقه هم زده شد تا دوغاب فومی و سیمان کاملاً هموزن شوند. سپس دوغاب در قالب فلزی ریخته گری گردید. قطعات ریخته گری شده به مدت ۲۴ ساعت در محیط باقی ماندند و آن گاه در خشک کن خشک شدند که این فرایند به دلیل آب زیاد و استحکام خام پائین آجر بسیار مهم و حساس می باشد. سرعت زیاد خشک کردن احتمال ترک و لایه لایه شدن قطعه و سرعت کم احتمال ته نشینی دوغاب را دارد و نیز ارزش اقتصادی کار را از بین می برد. پس از تکرار آزمایشها منحنی خشک کردن بدست آمد که در آن سه مرحله قابل توجه می باشد. در مرحله اول در مدت ۲۴ ساعت رطوبت از 40% به 30% در دمای محیط کاهش می یابد تا دوغاب به حالت انعقاد اولیه برسد و ذرات از همدیگر جدا نشوند، در مرحله دوم رطوبت از 30% به زیر 6% در دمای $75-80^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد در خشک کن می رسد تا قطعه استحکام اولیه یافته و ترک نخورد و در مرحله سوم قطعه از قالب خارج شده و دوباره به خشک کن منتقل می شود و در مدت ۲۴ ساعت دمای خشک کن به 100°C درجه سانتیگراد افزایش می یابد تا نمونه کاملاً خشک گردد.

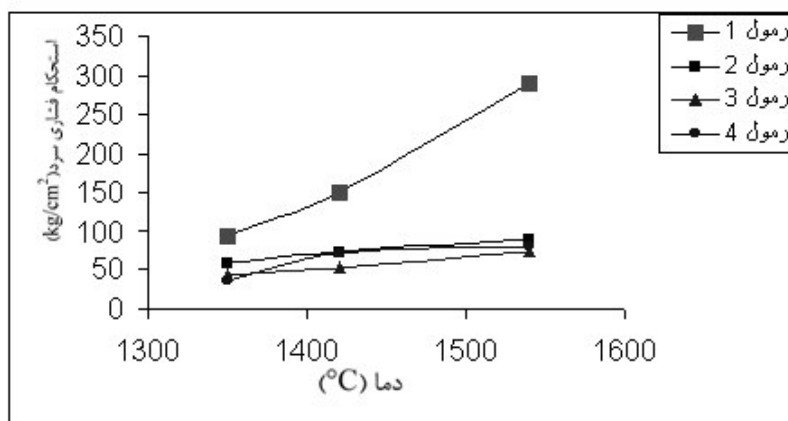
جدول ۲- درصد فوم و پایدار ساز و پارامتر های فرایند ساخت

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴
درصد فوم (بر اساس وزن دوغاب)	۰/۲۵	۰/۵	۰/۷۵	۱
درصد سیمان آلومینات کلسیم بر اساس وزن دوغاب	۷/۵	۷/۵	۷/۵	۷/۵
وزن لیتر دوغاب (g/lit)	۱۱۰۰	۱۰۰۰	۹۰۰	۸۰۰
درصد افزایش حجم دوغاب	۶۰	۸۳	۱۳۰	۱۶۰
انقباض پخت (درصد طولی)	۱-۱/۵	۲-۳/۵	۳/۵	۳/۵

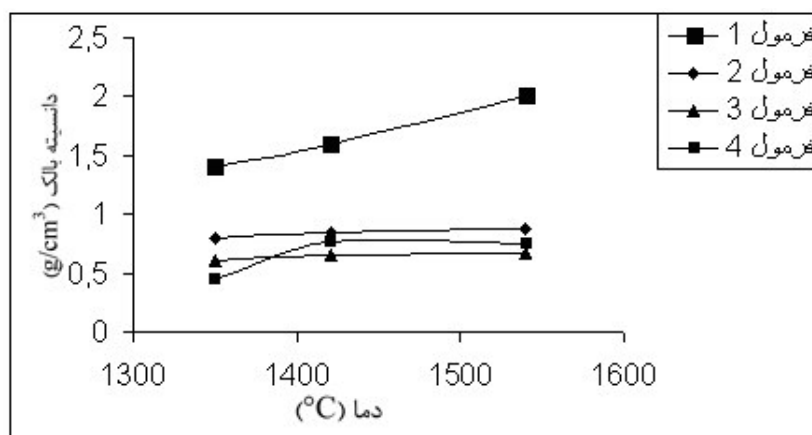
پخت نمونه ها در کوره مافلی در سه دمای مختلف 1350°C درجه سانتیگراد و 1420°C درجه سانتیگراد و 1540°C درجه سانتیگراد با زمان نگهداری $2/5$ ساعت در دمای ماکزیمم انجام گرفت پس از پخت عملیات ماشینکاری و پرداخت نمونه ها انجام شد. استحکام فشاری سرد مطابق استاندارد ASTM - C93 و دانسیته بالک نمونه ها مطابق ASTM - C134 تعیین شد. از فرمول شماره ۳ الگوی پراش اشعه X با دستگاه XRD مدل (Philips MPD Xpert) و مطالعات میکروسکوپی با دستگاه SEM مدل Cambridge 360 به عمل آمد.

۳- نتایج و بحث

نتایج استحکام فشاری سرد و دانسیته کلی نمونه حاوی درصد های مختلف فوم از ۱-۲۵ درصد بر اساس وزن دوغاب در دما های 1540°C - 1350°C در شکل های ۱ و ۲ آورده شده است. با افزایش درصد فوم چند پدیده رخ می دهد. اول این که میزان تخلخل های باقی مانده در قطعه بیشتر می شود که می تواند موجب کاهش دانسیته بالک گردد و از طرف دیگر احتمال وصل شدن حبابهای هوا (فومهای گازی) در دوغاب و در نتیجه خروج آنها و یا ایجاد تخلخل های بزرگ نیز افزایش می یابد. چنانچه پدیده خروج حبابها غلبه یابد ممکن است دانسیته بالک نمونه ها افزایش یابد. به هر حال افزایش فوم چنانچه منجر به افزایش تخلخل های ریز و کروی گردد منجر به کاهش استحکام با نرخ کمتر می شود ولیکن چنانچه منجر به افزایش تخلخل های بزرگ گردد کاهش استحکام با نرخ بیشتری رخ می دهد.



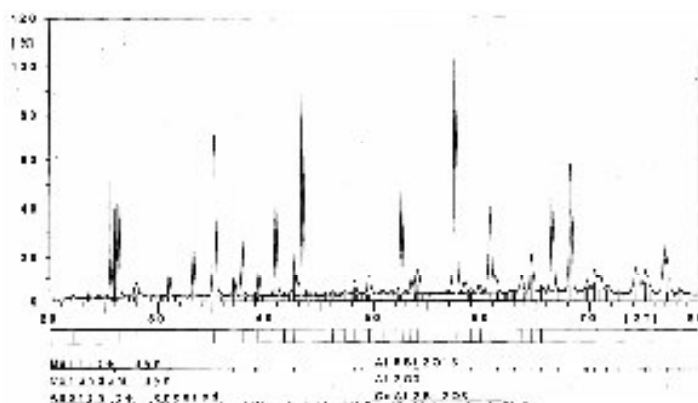
شکل ۱- تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه ها با افزایش دمای پخت



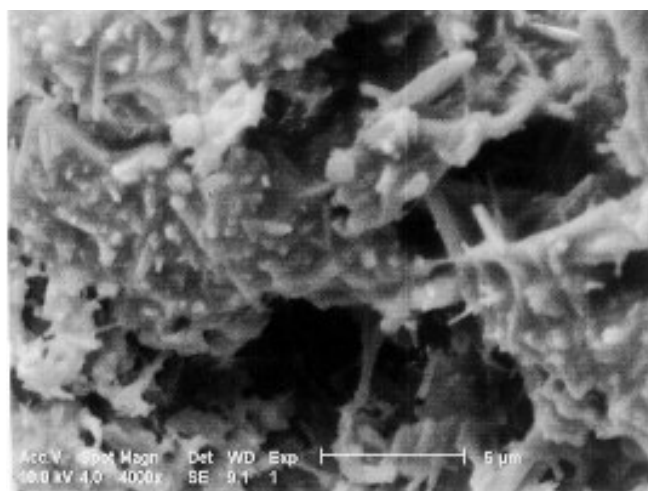
شکل ۲- تغییرات دانسیته بالک نمونه ها با افزایش دمای پخت

نتایج دانسیته بالک مطابق شکل ۲ نشان می دهد که فرمول یک با ۲۵ درصد فوم دارای دانسیته های بالای 1.7 gr/cm^3 می باشد که در تعریف آجر عایق قرار نمی گیرد مطابق ASTM C155 آجر های عایق گروه ۲۸ با دانسیته بالک کمتر از 0.96 cm^3 و انقباض خطی دائمی کمتر از ۲٪ پس از حرارت دادن به مدت ۲۴ ساعت در دمای 1510°C باشند. همچنین نتایج حاکی است که فرمول های دو تا چهار با درصد های فوم ۱-۵ درصد وضعیت مناسبی را از لحاظ گروه ۲۸ دانسیته بالک دارند. منتها نمونه های شماره چهار با یک درصد فوم با وجود خواص تقریباً مطلوب به دلیل عدم یکنواختی توزیع تخلخل نامناسب تشخیص داده شد و بهترین نمونه ها از نظر ظاهر و خواص نمونه های حاوی ۷۵ درصد فوم انتخاب شد

که پس از پخت در دمای 1540°C دارای دانسیته بالک $67/0\text{ g/cm}^3$ و استحکام فشاری سرد 74 kg f/cm^2 بود. از این نمونه ها انقباض خطی مجدد مطابق ASTM C155 در دمای 1510°C گرفته شد که حوالی $1/3\%$ بود.



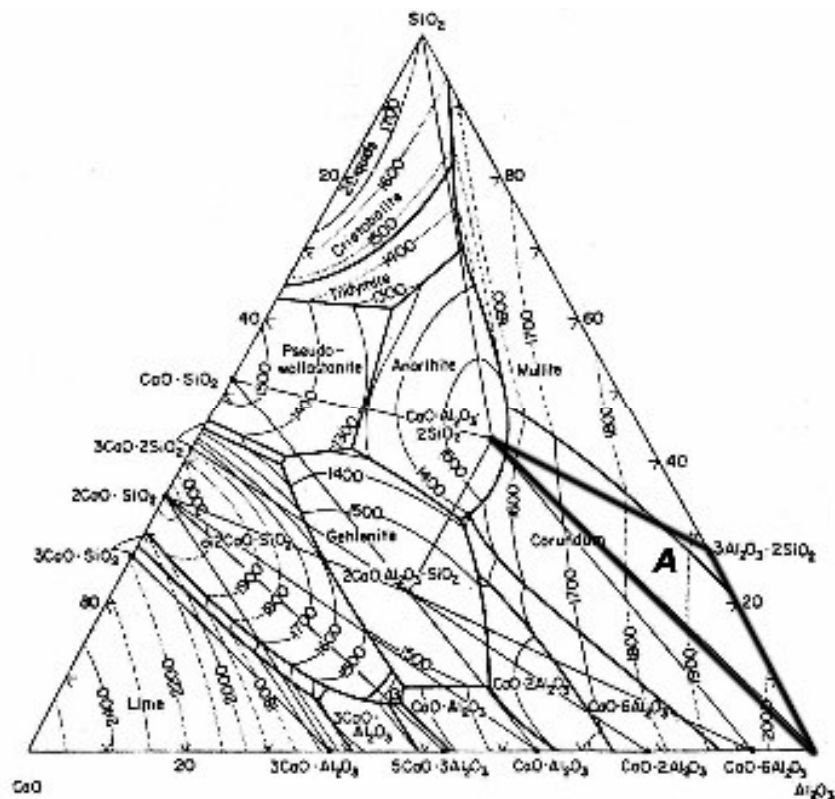
شکل ۳- الگوی اشعه X نمونه ۳ پخته شده در دمای 1540°C



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ۳ پخته شده در دمای 1540°C با بزرگنمایی $\times 4000$

الگوی پراش اشعه X این نمونه (نمونه ۳) پس از پخت در 1540°C درجه سانتیگراد مطابق شکل ۳ نمایش دهنده وجود فازهای کوراندوم، مولایت و آنورتیت می باشد. با توجه به درصد مواد اولیه مصرفی و آنالیز شیمیایی آنها (جدول ۱)، آنالیز بدنه شماره ۳ بعد از پخت شامل $75/2\%$ Al_2O_3 و $19/5\%$ SiO_2 و CaO و $2/9\%$ و $2/4\%$ سایر اکسیدهای Fe_2O_3 ، TiO_2 ، K_2O و Na_2O می باشند. با توجه به دیاکرام سه جزئی $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (شکل ۵) و پیدا کردن نقطه ترکیب (A) مشاهده می شود که این نقطه در مثلث ترکیبی کوراندوم - مولایت - آنورتیت قرار می گیرد و نقطه ذوبی در حدود 1850°C درجه سانتیگراد دارد و نقطه شروع فاز مذاب در آن حدود 1500°C درجه سانتیگراد می باشد. با توجه به زینتر نمونه های مورد مطالعه در دماهای 1350°C درجه سانتیگراد تا 1540°C درجه سانتیگراد به نظر می رسد که وجود اکسیدهای Fe_2O_3 ، TiO_2 ، Na_2O ، K_2O نقطه شروع زینتر در حضور فاز مایع را به دماهای پائین تر از 1500°C درجه سانتیگراد انتقال می دهد و احتمال وجود فاز شیشه را نیز زیاد می کنند.

مطابق شکل ۴ ریز ساختار مشاهده شده با میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده وجود سوزن هایی است که با توجه به الگوی پراش اشعه X می توان آنها را مولایت در نظر گرفت وجود فاز شیشه پیرامون سوزن های مولایت نشان دهنده زینتر در حضور فاز مایع می باشد.



شکل ۵- دیاگرام فاز سه‌تایی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [۴]

مراجع

1. F. Singer and S. Singer, "Industrial Ceramics", Chapman and Hall Ltd. London, 1964. PP.425-30.
2. P. P. Budnikov, "The Technology of Ceramic and Refractories", by Scripta Technica the M. I. T. Press, Massachusette, 1964. PP. 364-74.
3. B. B. Subramanian, B. B.Machhoya, Sarsani and K. N.Miti, "Preparation of Hot-Face Insulation Bicks by Foming", Interceram, 45 (1996) 4. PP. 272-76
4. F. H. Notron, "Refractories", MC Graw-Hill Book Company, 1968. PP. 143-4
5. N. V. Pisarera and E. Aksel Rod, "A New Ultralight Corundum Thermal Insulation Material", Translated From Ogneupory, September.(1991) 9. PP. 25-27.
6. P. W. Minnear, "Processing of Foamed Ceramics", GE Corporate Research and Development, Optical and Electrical Ceramics, 2000. PP. 149-156.
7. K. Leper and M. H.Fuhres, "Heat Insulation Materials", Material in Refractory, Engineering, PP. 24-39.

فرآوری سیلیس جشنی سقز جهت بکارگیری در صنایع شیشه

عطاء... بهرامی^۱، علی خدارحمی^۲، مهدی ایران نژاد^۲، علیرضا میرحبیی^۳

^۱ گروه مهندسی معدن دانشکده فنی دانشگاه ارومیه، ^۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ دانشگاه علم و صنعت ایران

ataallah@asia.com

چکیده: معدن کانسار سیلیس جشنی در فاصله ۸ کیلومتری شمال شرق شهرستان سقز واقع شده است. در آزمایشات شناسایی اولیه این کانسار مشخص شد که مقدار Al_2O_3 و Fe_2O_3 جهت بکارگیری در اغلب صنایع بیشتر از حد استاندارد است، لذا در تحقیق حاضر به منظور کاهش Al_2O_3 و Fe_2O_3 عملیات فراوری شامل خردایش، نرمه‌گیری، شستشو، فلوئاسیون و جداسازی مغناطیسی انجام شد. در نتیجه انجام عملیات خردایش و شستشو کاهش زیادی در میزان Al_2O_3 و Fe_2O_3 مشاهده شد از طرف دیگر و عملیات فلوئاسیون به دلیل وجود محدودیت ساینز مصرفی صنایعی نظیر شیشه در عدم رسیدن ذرات به درجه آزادی لازم، کاهش زیادی در میزان Fe_2O_3 نشان نداد. در نهایت کاربردهای سیلیس جشنی در صنایع شیشه‌سازی، فروسیلیس، نسوز، پشم شیشه، ماسه ریخته‌گری بررسی و فلوشیت مقدماتی فراوری این کانسار جهت بکارگیری در صنایع طراحی شد.

کلمات کلیدی: سیلیس، فرآوری، اکسید آهن، شیشه.

۱- مقدمه

معدن کانسار سیلیس جشنی در فاصله ۸ کیلومتری شمال شرق شهرستان سقز و مجاورت روستای کانی جشنی واقع شده است. محدوده معدنی بین طول جغرافیایی $46^{\circ}21'$ الی $46^{\circ}22'$ و عرض جغرافیایی $36^{\circ}18'$ الی $36^{\circ}20'$ قرار دارد. از نظر آب و هوایی این منطقه جزء مناطق سردسیر کشور محسوب می‌شود. کانسار سیلیس جشنی مربوط به افق تاپ کوارتزیت سازند لالون می‌باشد که بصورت افق سیلیسی سفید رنگ در بالای ماسه سنگ‌های کوارتزیتی قرمز رنگ واقع شده است. بر اساس اکتشافات انجام شده ذخیره این کانسار حدود ۱۱/۵ میلیون تن برآورد گردیده است [۱]. این کانسار از لحاظ مجموعه کانی‌شناسی شامل کوارتز و فازهای فرعی رس و ترکیبات آهن‌دار است. مقدار رس و آهن در این کانسار به حدی است که مصرف آن بدون عملیات فراوری در اغلب صنایع، با مشکل مواجه می‌شود. به همین جهت به منظور فراوری این کانسار جهت استفاده در صنایع بررسی‌هایی انجام گرفته است.

۲- روش تحقیق

در تحقیق حاضر پس از مطالعه گزارشات موجود و منابع مرتبط با موضوع تحقیق [۲]، نمونه‌برداری سیستماتیک از کانسار جشنی انجام و نمونه متوسط کانسار با بهره‌گیری از روشهای دقیق متعارف تهیه شد. با هدف بررسی فازهای کانی‌شناسی و ترکیبات مضر (گانگ) در ماده معدنی از بررسیهای میکروسکوپی به روش عبوری و انعکاسی با استفاده از میکروسکوپهای ساخت شرکت Zeiss و Olympus استفاده شد. عملیات خردایش توسط سنگ شکن‌های فکی ساخت شرکت دانش فراوران و آسیای میله‌ای و گول‌های ساخت همان شرکت به انجام رسیده و از دستگاههای جدایش مغناطیسی و سلول فلوئاسیون برای انجام آزمایشات بهره گرفته شد. در مراحل مختلف تشخیص جهت تعیین ترکیبات مینرالوژیکی شیمیایی خوراک و محصول بدست آمده از روشهای XRF و XRD ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد.

۳- نمونه برداری از کانسار سیلیس جشنی

جهت نمونه برداری از کانسار سیلیس جشنی و دسترسی به آنالیز متوسط و معرف کانسار یک شبکه نمونه برداری بصورت مربعات 250×250 متر مربع طراحی و ترسیم شبکه انجام شد. از محل برخورد پروفیل ها عملیات نمونه برداری به طریق لپیری انجام گرفت و در مجموع ۲۲ کیلوگرم نمونه تهیه شد. پس از خردایش در سنگ شکن فکی، توسط دستگاه ریفیل عملیات تقسیم کردن نمونه انجام شد. در نهایت مقداری از نمونه اولیه بعنوان نمونه متوسط کانسار جهت انجام آنالیزهای XRD و XRF انتخاب گردید که نتایج آنالیز نمونه ها در جداول شماره (۱) و (۲) نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج آنالیز XRD نمونه سیلیس جشنی.

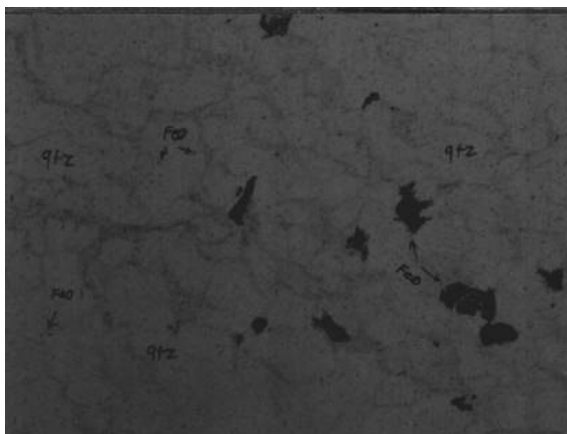
Major phase (s)	Minor phase (s)	Trace phase (s)
Quartz (SiO_2)	—	Muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

جدول ۲- نتایج آنالیز XRF نمونه متوسط سیلیس جشنی بر حسب درصد وزنی اکسیدها

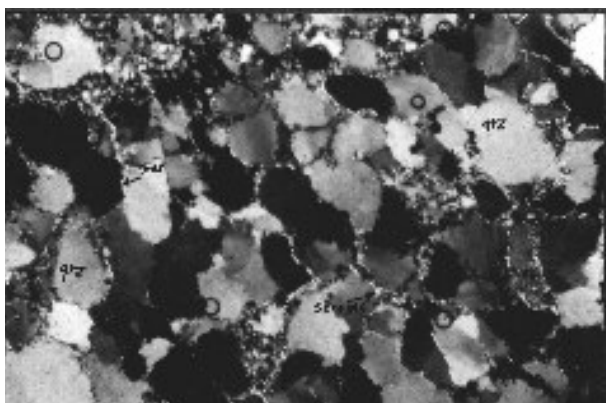
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	L.O.I
95.45	2.49	0.58	0.22	0.04	0.05	0.74	0.062	0.001	0.032	0.31

۴- کانی شناسی و مینرالوگرافی

به منظور شناخت دقیق ترکیب کانی از مطالعات پتروگرافی و مینرالوگرافی بهره گرفته شد. بر اساس بررسیهای میکروسکوپی نمونه از نوع سنگ های رسوبی غنی از کوارتز دگرگون شده بوده و در حقیقت نوعی کواتزیت است. کوارتز تشکیل دهنده اصلی نمونه بوده و ابعاد ذرات آن عمدتاً در حد ۱۰۰ الی ۳۵۰ میکرون می باشد. ضمن اینکه دانه های با ابعاد ۲۰۰ تا ۲۵۰ میکرون فراوانی بیشتری دارند. علاوه بر کوارتز تشکیل دهنده های با فراوانی اندک شامل ذرات و اجتماعات ریز از نوع سرسیت، موسکویت و کانی های رسی است که اغلب در فضای بین ذرات کوارتز تجمع دارند. علاوه بر آن در نمونه کانی های اوپاک (ترکیبات آهن دار) نیز مشاهده می شود که بر دو نوع می باشند. نوع اول شامل قطعات نیمه شکل دار نسبتاً درشت با ابعاد ۵۰ تا ۱۵۰ میکرون که عموماً در فضای بین کوارتزها تجمع دارند و نوع دیگر ترکیبات آهن دار بصورت خالهای (انکلوژیون) ریز در داخل کوارتزها می باشند که ابعاد آنها در حد چند میکرون (کوچکتر از ۵ میکرون) هستند. در شکل های شماره (۱) و (۲) تصاویر میکروسکوپی که نشان دهنده ترکیب کانی شناسی و نحوه درگیری کوارتز با سایر تشکیل دهنده های فرعی (گانگ) است [9].



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی از نمونه شماره Kg-51 در نور معمولی (PPL)، با بزرگنمایی $\times 40$ کوارتز (qtz)، اکسیدهای آهن (Fe_2O_3)



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی از نمونه شماره Kg-52 در نورپلاریزه (CPL)، با بزرگنمایی 40× کوارتز (qtz)، موسکویت (MS)، سرسیت (Ser)

۵- خردایش و تعیین درجه آزادی

مهمترین هدف خردایش در کانه آرای، آزاد کردن کانی‌های با ارزش که در این نمونه کوارتز (SiO_2) می‌باشد از کانی‌های باطله همراه شامل کانیهای رسی و ترکیبات آهن‌دار (Al_2O_3 , Fe_2O_3) در درشت‌ترین ابعاد ممکن است. با توجه به مطالعات میکروسکوپی انجام گرفته بر روی کانسار سیلیس جشنی، درجه آزادی بهینه در ذرات با ابعاد حدود ۱۵۰ میکرون (۱۰۰ مش) مشخص شده و برای ادامه بررسیها انتخاب گردید.

۵-۱- خردایش و آماده سازی نمونه

نمونه ابتدا توسط سنگ شکن فکی با گلوگاه خروجی ۲ سانتی‌متر خرد شده، محصول توسط سنگ‌شکن مخروطی با خروجی ۲ میلیمتر در مسیر بسته مورد خردایش و دانه‌بندی قرار گرفت. محصول قابل مصرف در صنایع شیشه سیلیس بین ۳۰ تا ۱۰۰ مش می‌باشد و مواد زیر ۱۰۰ مش به عنوان باطله محسوب می‌شود که از آن می‌توان در صنایع دیگر از جمله ساینده‌ها و پرکننده‌ها و ... استفاده کرد.

جدول ۳- آنالیز سرندي محصول خروجی آسیای گلوله‌ای سرامیکی نمونه سیلیس جشنی.

شماره سرندي (مش)	سایز سرندي (میکرون)	وزن ذرات زیر سرندي (گرم)	درصد وزنی روی سرندي	درصد وزنی تجمعی زیر سرندي
+20	850	583	2.8	97.2
+30	500	570.5	4.88	95.12
+45	355	438.5	26.88	73.12
+60	250	383.5	36.05	63.95
+80	180	192.5	68.75	31.25
+100	150	169.5	71.65	28.35
+120	125	79.5	86.65	13.35
-120	125	-	100	-

۵-۲- خردایش توسط آسیا

سیلیس مصرفی در اغلب صنایع نظیر شیشه به آهن حساسیت زیادی داشته و داشتن آهن بالا باعث نامرغوب شدن محصول شیشه می‌گردد لذا عملیات خردایش توسط آسیای گلوله‌ای سرامیکی انجام شد. در این مرحله محصول خروجی سنگ‌شکن مخروطی وارد آسیای گلوله‌ای سرامیکی شده و درصد جامد پالپ ۴۰ درصد در نظر گرفته شد. عملیات خردایش توسط آسیا بعمل آمده و سپس نمونه‌ها تحت عملیات شستشو و نرمه‌گیری قرار گرفته و عملیات طبقه‌بندی بر روی آن انجام گرفت که نتایج مربوط به آن در جدول شماره (۳) آورده شده است. بعد از عملیات شستشو و نرمه‌گیری مقداری از نمونه به روش چهار قسمتی، جهت آنالیز

انتخاب شد که نتایج مربوط به آن که در جدول شماره (۴) می‌باشد، نشان می‌دهد با استفاده از عملیات خردایش و نرمه‌گیری می‌توان میزان Al_2O_3 و همچنین آهن موجود در نمونه را به میزان چشمگیری کاهش داد.

جدول ۴- نتایج آنالیز XRF بر روی نمونه‌های حاصل از عملیات شستشو و نرمه‌گیری (بر حسب درصد).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I
98.25	0.85	0.27	0.11	<0.01	0.01	0.26	0.070	0.001	0.020	0.08

۶- آزمایش‌های فلوتاسیون

فلوتاسیون بر اساس اختلاف بار سطحی ذرات (پتانسیل زتا ZP) در یک pH معین انجام می‌شود. در pH کمتر از ۱/۸ ذرات کوارتز و کانی‌های آهن‌دار دارای بار سطحی مثبت می‌باشند و در pH بین ۱/۸ و ۶/۴ ذرات کوارتز دارای بار سطحی منفی و کانی‌های آهن‌دار دارای بار سطحی مثبت می‌باشند. در این شرایط می‌توان از یک کلکتور آنیونی نظیر سولفانات‌ها یا سولفات‌ها استفاده نمود و کانی‌های آهن‌دار را فلوته کرد در این سیستم، pH محیط در حدود ۲ تا ۲/۵ تنظیم می‌شود [۲ و ۱۰]

جدول ۵- اطلاعات آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه سیلیس جشنی با زمان کف‌گیری (۱۰ دقیقه)، میزان روغن خنثی (۵۰ gr/ton)، نوع روغن خنثی (نفت سفید)، درصد پالپ (۳۰)، pH (۲-۲/۵)، زمان آماده‌سازی ۵ دقیقه

ردیف	نوع کلکتور	نوع کف‌ساز	میزان کلکتور (gr/ton)	میزان کف‌ساز
۱	Aero promeoter 801	MIBC	۲۵۰	یک قطره
۲	Aero promeoter 825	frother65	۲۵۰	یک قطره
۳	Aero promeoter 801,825	frother65	۲۵۰	یک قطره
۴	Aero promeoter 801,825	frother65	۵۰۰	دو قطره
۵	Aero promeoter 801,825	frother65	۷۵۰	دو قطره
۶	Aero promeoter 801,825	frother65	۱۰۰۰	دو قطره
۷	Aero promeoter 801	frother65	۱۰۰۰	دو قطره

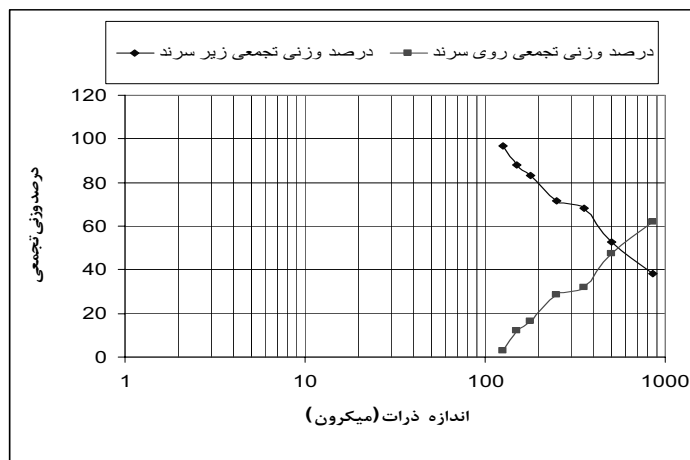
جدول ۶- نتایج آنالیز XRF حاصل از نمونه‌های فرآوری شده به روش فلوتاسیون (درصد)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
97.19	1.73	0.26	0.05	0.02	0.01	0.42	0.041	0.001	0.011

به منظور انجام آزمایش‌های فلوتاسیون، نمونه بعد از مرحله سنگ‌شکنی، توسط آسیای گلوله‌ای سرامیکی تحت خردایش قرار گرفت. از آنجایی که ابعاد قابل قبول برای صنایع شیشه ۳۰ تا ۱۰۰ مش می‌باشد لذا خردایش نمونه‌ها تا $d_{80}=30 \text{ mesh}$ ادامه یافت. آزمایشات فلوتاسیون با استفاده از مواد شیمیایی مصرفی شامل نفت سفید، درصد جامد ۳۰ درصد، pH ۲/۵ تا ۳ انجام گرفت که مشخصات آن در جدول شماره (۵) آورده شده است. با توجه به آزمایشات مختلف انجام شده، بهترین زمان آماده‌سازی ۵ دقیقه تعیین شد که با اضافه کردن کلکتور طی دو مرحله نتیجه بهتری نسبت به اضافه کردن در یک مرحله به دست آمد. میزان کف ساز دو قطره و میزان کلکتور تا حد ۱۰۰۰ گرم بر تن حد بهینه را بدست داد. از بهترین نتیجه این آزمایشات مقداری نمونه به روش چهار قسمتی انتخاب و مورد آنالیز XRF قرار گرفت که نتیجه آنالیز طبق جدول شماره (۶) می‌باشد.

با توجه به آنالیز نمونه فرآوری شده به روش فلوتاسیون، نتیجه می‌شود که درصد اکسید آهن تغییر خاصی نسبت به عملیات فرآوری به روش شستشو نداشته است و به نظر می‌رسد دلیل این امر عدم رسیدن ذرات به درجه آزادی لازم، در محدوده دانه‌بندی سیلیس مصرفی در صنایع شیشه می‌باشد. از اینرو بررسی‌ها و

آزمایشات نشان داد که انجام عملیات فلوتاسیون با هدف دسترسی به سیلیس قابل مصرف در صنایع شیشه از کانسار جشنی نتیجه بخش نمی‌باشد.



شکل ۳- نمونه ای از یک سلول فلوتاسیون آزمایشگاهی

۷- آزمایش‌های مغناطیسی

در این روش از اختلاف در خاصیت مغناطیسی برای جداسازی کانی‌های با ارزش از باطله استفاده می‌شود. در جدایش کوارتز از هماتیت، کوارتز جزء مواد دیامغناطیس و هماتیت جزء مواد پارامغناطیس می‌باشد که برای جدایش این مواد از جدایش مغناطیسی با شدت بالا استفاده می‌شود [۳] در مورد کانسار سیلیس جشنی، نمونه پس از خردایش توسط سنگ‌شکن‌ها و آسیای گلوله‌ای سرامیکی به دانه‌بندی مورد نظر ۳۰ تا ۱۰۰ مش رسانده شد. عملیات مغناطیسی شدت بالا به روش‌تر با شدت ۱/۲ تسلا بر روی نمونه انجام گرفت که نتیجه آنالیز کنسانتره به دست آمده حاصل از عملیات مغناطیسی طبق جدول شماره (۷) می‌باشد. از نتیجه آنالیز مشاهده می‌شود که درصد اکسید آهن تا حد ۰/۲۳ کاهش یافته است که به دلیل نرسیدن ذرات به درجه آزادی لازم به خاطر محدودیت دانه‌بندی در صنایع شیشه جام، کاهش قابل توجهی نمی‌باشد و از آنجایی که حداکثر مقدار اکسید آهن برای صنایع شیشه جام ۰/۱ درصد می‌باشد، لذا محصول عملیات مغناطیسی نیز برای این نوع شیشه‌ها مناسب نمی‌باشد. از طرف دیگر بدلیل اینکه میزان مجاز درصد اکسید آهن در تولید شیشه‌های رنگی، برای شیشه‌های سبز رنگ ۰/۳ درصد و در مورد شیشه‌های کهربائی و قهوه‌ای رنگ یک درصد می‌باشد. می‌توان از محصول فرآوری شده در ساخت شیشه‌های رنگی مانند شیشه دارو استفاده کرد [۴،۵].

جدول ۷- نتایج آنالیز XRF کنسانتره مغناطیسی شدت بالا بر روی نمونه‌های سیلیس جشنی (درصد)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
97.03	1.83	0.23	0.11	0.02	0.01	0.39	0.06	0.001	0.018

۸- کاربردهای سیلیس جشنی در صنایع به ترتیب انجام کمترین عملیات فرآوری

کانسار سیلیس جشنی پس از فرآوری با استفاده از روشهایی مانند خردایش و شستشو، فلوتاسیون و مغناطیسی به عنوان خوراک مناسب کارخانه شیشه جام (غیر رنگی) تشخیص داده نشد ولی در تولید شیشه‌های رنگی قابل مصرف است [۷۶]. لذا جهت یافتن کاربرد این کانسار، به مقایسه آنالیز اولیه کانسار و محصول فرآوری شده با استانداردهای سایر مصارف در جدول شماره (۹) اشاره می‌شود.

جدول ۸- مقایسه استاندارد شیشه جام [۳] و سیلیس جشنی

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب (درصد)
۰/۱	۰/۲	۹۶	استاندارد شیشه جام
۰/۵۸	۲/۴۹	۹۵/۴۵	سیلیس جشنی فرآوری نشده
۰/۲۷	۰/۸۵	۹۸/۲۵	سیلیس جشنی شستشو شده
۰/۲۶	۱/۷۳	۹۷/۱۹	سیلیس جشنی فلوتاسیون شده
۰/۲۳	۱/۸۳	۹۷/۰۳	سیلیس جشنی مغناطیسی شده

جدول ۹-مقایسه بین سیلیس مصرفی صنایع مختلف [۳] با سیلیس جشنی

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب درصد وزنی
۰/۵۸	۲/۴۹	۹۵/۴۵	کانسار سیلیس جشنی
۰/۴	-	-	پشم شیشه
۵	۲	۸۸	سیلیس مورد استفاده صنایع سیمان
۱/۵	۱	۹۶	ماسه ریخته‌گری
کمتر از ۷	-	۹۷	صنایع فرو سیلیس

صنایع سیمان به آهن و رس حساسیت زیادی ندارند، بنابراین با انجام عملیات خردایش بر روی کانسار سیلیس جشنی می‌توان این کانسار را جهت استفاده در صنایع سیمان بکار برد. مهمترین ترکیب در پشم شیشه اکسید آهن می‌باشد که باید عیار آن زیر ۰/۴ درصد باشد. با توجه به آنالیز سیلیس جشنی که میزان اکسید آهن آن ۰/۵۸ درصد می‌باشد، با خردایش اولیه توسط سنگ‌شکن و شستشو می‌توان به راحتی عیار اکسید آهن را به زیر ۰/۴ درصد رسانده و آن را در صنایع پشم شیشه بکار برد. همچنین با مقایسه استانداردهای صنایع ماسه ریخته‌گری و صنایع فرو سیلیس (جدول شماره ۹) با کمترین عملیات کانه‌آرایی مانند خردایش اولیه و شستشو می‌توان از کانسار موردنظر برای صنایع ریخته‌گری و فرو سیلیس استفاده کرد. سیلیس جشنی را می‌توان در شیشه‌های با کیفیت پایین، صنایع فیلتراسیون، صنعت سایش و سندبلاست نیز بکار برد [۸،۷].

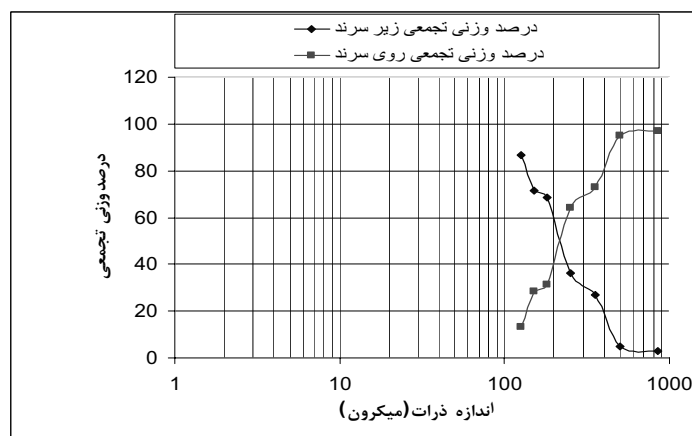
۹- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

بر اساس مطالعات میکروسکوپی درجه آزادی کانسار سیلیس جشنی ۱۵۰ میکرون می‌باشد کاربرد سیلیس جشنی در صنایعی که حساسیت زیاد به ترکیباتی نظیر Fe₂O₃ و Al₂O₃ ندارند مانند صنایع سیمان، فیلتراسیون، سایش و سندبلاست بدون انجام عملیات فرآوری امکانپذیر می‌باشد [۸].

۱- کاربرد سیلیس جشنی در صنایع فروسیلیس، نسوز و پشم شیشه با انجام عملیات فرآوری ساده و حذف مختصر ترکیبات آهن و رس امکان پذیر می‌باشد.

۲- سیلیس جشنی در صنایع شیشه جام بدلیل عدم کاهش آهن در حد مورد نیاز، به خاطر محدودیت دانه‌بندی و عدم رسیدن ذرات به درجه آزادی مناسب، امکانپذیر نمی‌باشد ولی در تولید شیشه‌های رنگی قابل مصرف است [۱۱ و ۱۲].

۳- فلوشیت پیشنهادی خط فرآوری سیلیس جشنی طبق شکل شماره (۴) می‌باشد. در این فلوشیت دو محصول در نظر گرفته شده است محصول اول پس از عملیات سنگ شکنی که قابل مصرف در صنایع فیلتراسیون، سندبلاست و با یک مرحله شستشو برای صنایع نسوز به کار می‌رود و محصول دوم پس از خردایش توسط سنگ شکن و انجام عملیات نرمه‌گیری و جدایش مغناطیسی برای شیشه‌های با کیفیت پایین می‌تواند مصرف شود.



شکل ۴-فلوشیت پیشنهادی خط فرآوری سیلیس جشنی

۱۰- تشکر و قدردانی

در تکمیل و ارائه این تحقیق از راهنمایی‌ها و خدمات ارزنده کارشناسان سازمان توسعه و نوسازی معادن ایران، سازمان صنایع و معادن استان کردستان و شرکت تحقیقات و کاربرد مواد معدنی ایران استفاده گردیده است که نهایت تشکر و قدردانی از این عزیزان به عمل می‌آید.

۱۱- منابع و مأخذ

۱. برنا، بهروز و عشق‌آبادی، مرتضی، ۱۳۷۵، گزارش اکتشاف کانسار سیلیس در محدوده‌های کانی جشنی و پیرونس.
۲. اصغری دستجردکی، رجب، ۱۳۷۹، کاهش میزان آهن در سیلیس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
۳. میر محمد علی، میرمحمدی، ۱۳۶۹، مواد اولیه صنایع شیشه نشریه کیمیا شماره ۹ صفحه ۱۹-۱۲.
۴. شکوهی رازی، مهرداد، ۱۳۷۵، سیلیس از معدن تا مصرف، شرکت مهندسين مشاور کاوشگران.
۵. نگاهی به بازار و تولید سیلیس در ایران، نشریه تکنولوژی شیشه شماره ۱۶ و ۱۷، صفحه ۷۵-۷۳.
۶. عربشاهی، علی هومن، ۱۳۷۶، خواص زمین‌شناسی معادن سیلیس مجله تکنولوژی شیشه، شماره ۱۶ و ۱۷، صفحه ۱۸-۱۵.
۷. شرکت مهندسين مشاور معدنکاو، گزارش پرعيارسازی سیلیس یارم قیه برای صنایع شیشه، ۱۳۶۹.
۸. کریم‌پور، محمدحسن، ۱۳۷۲، کانی‌ها و سنگ‌های صنعتی، دانشگاه فرودسی مشهد، صفحه ۶۳-۶۲.
9. Biskupski, V. S., 1965, The Rapid Determination of silica in Rocks and Mineral
10. Luuk K. Koopal, Tanya Goloub, Arie de Keizer and Marianna P. Sidorova, 1999, The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 151, Issues 1-2, 15 June, Pages 15-2
11. <http://www.weldtechnology.com/disp/silica-sand blasting-sand- Blaster- glass>.
12. <http://www.koicarp.net>

آشنایی با پوشش‌های سرامیکی محافظ حرارت و روش‌های اعمال

حمیدرضا زرگر، حسین سرپولکی، حمیدرضا رضایی

گروه سرامیک دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران

zargarh@metaleng.iust.ac.ir

چکیده: پوشش‌های محافظ حرارت (TBC) نقش مهمی در حفاظت اجزای ماشین‌هایی که در دمای بالا کار می‌کنند، مانند موتورهای مصرفی در صنایع هوافضا و توربین‌های گازی، ایفا می‌کنند. با استفاده از این پوشش‌ها به علت هدایت حرارتی بسیار کم و قابلیت تحمل شیب‌های حرارتی، امکان افزایش دمای کاری توربین و به دنبال آن افزایش بازده ایجاد می‌شود. در این مقاله نقش مهم این پوشش‌ها در افزایش بازده موتورهای دیزل و توربین‌های گازی و همچنین موادی که به عنوان پوشش محافظ حرارت به کار می‌روند و نیز روش‌های اعمال آنها مورد بررسی قرار گرفته است. **کلمات کلیدی:** پوشش سرامیکی، پوشش محافظ حرارت، توربین گاز، موتور دیزل.

۱- مقدمه

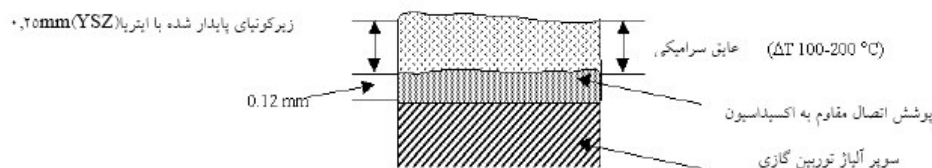
گسترش جمعیت و به موازات آن تقاضای بیشتر برای استفاده از انرژی از یک طرف و افزایش روز افزون هزینه تولید انرژی، شرایطی را ایجاد کرده است که تلاش محققین را در تمامی زمینه‌های علمی، به سمت تولید و توسعه محصولاتی با مصرف سوخت و هزینه کمتر و در مقابل، طول عمر بیشتر سوق می‌دهد. توربین‌های گازی و موتورهای دیزل از جمله پر کاربردترین تجهیزاتی هستند که به طور گسترده‌ای در تولید برق، موتور خودرو و هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین هرگونه پیشرفت در بهینه‌سازی که منجر به کاهش مصرف سوخت و افزایش بازده آنها شود، منجر به صرفه جویی خواهد شد. استفاده از پوشش‌های محافظ حرارت در توربین‌های مصرفی در صنایع تولید برق و هوا فضا باعث کاهش مصرف سوخت آنها به میزان ۱-۲٪ می‌شود که این مقدار معادل ده‌ها میلیون دلار صرفه جویی در سال می‌باشد. به علاوه تحقیقات انجام شده در چند سال اخیر در زمینه کاربرد این پوشش‌ها در موتور خودروها، بویژه در خودروهای دیزلی، نشان داده که استفاده از این پوشش‌ها می‌تواند منجر به بازایی ۱۵-۲۰٪ انرژی حرارتی تولیدی توسط موتور شود. اهمیت توربین‌های گازی در تولید انرژی از یک طرف و مشخص شدن نقش کلیدی استفاده از پوشش‌های محافظ حرارت در کاهش مصرف انرژی توربین‌ها از طرف دیگر، باعث شد تا شرکت جنرال الکتریک آمریکا که در سال ۱۹۹۵ تقریباً ۳۴٪ کل بازار توربین‌های گازی جهان را در دست داشت، در جهت توسعه بیشتر این صنعت، پروژه ملی برنامه پیشرفت تکنولوژی (Advance Technology Program) را با اهداف کاهش هزینه نگهداری، افزایش بازده توربین‌های گازی و افزایش سازگاری با محیط زیست تعریف کند. برای انجام این پروژه بیش از ۲۰ دانشگاه و ده‌ها مرکز تحقیقاتی و صنعتی همکاری داشتند و در نهایت این پروژه باعث شد که میزان بازده توربین‌های تولیدی این شرکت در طی ۱۰ سال از ۵۴/۵٪ به بیش از ۶۰٪ افزایش یابد. به این ترتیب فروش این شرکت که در سال ۱۹۹۷ در حدود ۸ میلیارد دلار بود در سال ۲۰۰۲ به بیش از ۲۳ میلیارد دلار، معادل ۶۴٪ کل بازار توربین‌های گازی، رسید. با توجه به اهمیت موضوع تأمین هزینه انرژی در جهان بویژه در کشورهای در حال توسعه، به نظر می‌رسد که توسعه صنعت تولید پوشش‌های محافظ حرارت می‌تواند نقش تعیین کننده‌ای در اقتصاد کلان این کشورها داشته باشد.

۲- پوشش های محافظ حرارت

پوشش های محافظ حرارت اغلب از دو لایه تشکیل شده اند:

- **واسط^۱:** که وظیفه آن فراهم کردن شرایط سطحی مناسب برای چسبیدن لایه سطحی (Top Coat) می باشد. ترکیب این لایه به صورت MCrAlY که در آن M= Co, Ni, Co/Ni است. در بعضی موارد ممکن است این پوششها به عنوان یک لایه محافظ خوردگی نیز مورد استفاده قرار گیرد. علت اصلی انتخاب Co و Ni به مکانیزم غالب خوردگی در سطح قطعه مورد نظر بستگی دارد. حضور Al و Cr در ترکیب این لایه تنها بدلیل لایه های اکسیدی بسیار چسبنده و مقاومی است که تشکیل Y نیز به تشکیل این لایه های اکسیدی کمک می کند. در حین کار، این لایه به علت دارا بودن آلومینیم به عنوان یک اکسیدکننده هم عمل می کند. در واقع در دماهای بالا این لایه اکسیدی که بین BC/TC ایجاد می شود، از اکسیداسیون بیشتر BC جلوگیری می کند. از آنجا که این لایه در اثر حرارت ایجاد می شود به آن لایه اکسیدی حرارتی^۲ (TGO) گفته می شود.

- **لایه سطحی^۳:** که وظیفه آن کاهش دمای سطح قطعه است و در واقع لایه اصلی محافظ حرارت می باشد. در شکل ۱ شمایی از یک پوشش محافظ حرارتی دولا لایه نشان داده شده است. [۱]



شکل ۱- شمای سطح مقطع یک پوشش محافظ حرارتی دولا لایه

۲-۱- مواد مصرفی به عنوان پوشش های محافظ حرارت

انتخاب مواد مناسب به عنوان پوشش محافظ حرارت با در نظر گرفتن ویژگی های اولیه مورد نیاز آن که عبارتند از: نقطه ذوب بالا، عدم ایجاد تغییر فاز بین دمای محیط و دمای کاری آنها، هدایت حرارتی پایین، خنثایی شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی متناسب با فلز پایه، چسبندگی خوب به فلز پایه، نرخ زینتر شدن پایین ساختار متخلخل، انجام می شود. با توجه به موارد فوق مهمترین موادی که به منظور استفاده به عنوان پوشش محافظ حرارت استفاده می شوند عبارتند از: مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)، زیرکونیای پایدار شده با ایتربا (YSZ)، زیرکونات لانتانیم $La_2Zr_2O_7$.

۲-۱-۱- مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

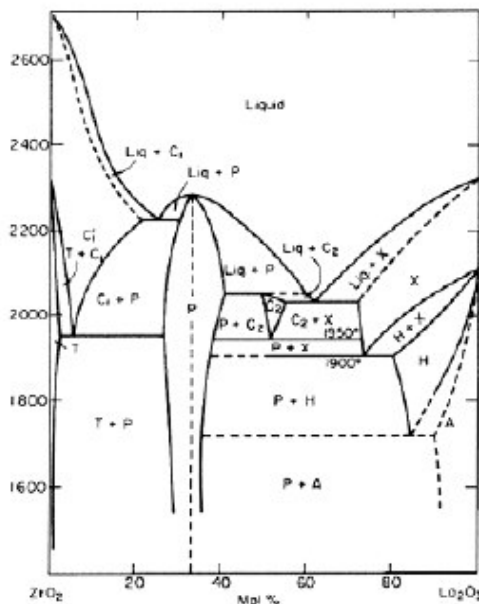
مولایت به دلیل دانسیته پایین ($2/8 gr/cm^3$)، پایداری حرارتی خوب، پایداری در محیط های شیمیایی، هدایت حرارتی کم ($3/3 WM^{-1}K^{-1}$)، رفتار خزشی و استحکام مطلوب، یک ماده سرامیکی مهم می باشد. این ماده در مقایسه با YSZ، ضریب انبساط حرارتی بسیار کمتر و هدایت حرارتی زیادتری دارد و نسبت به نفوذ اکسیژن مقاومت بسیار بیشتری دارد. در کاربرد هایی مثل موتورهای دیزل، که دماهای سطحی آنها بسیار پایین تر از توربین های گازی است و تغییرات دمایی در عرض پوشش بسیار زیاد می باشد، مولایت یک جانشین بسیار عالی برای زیرکونیا به عنوان یک پوشش محافظ حرارت می باشد. آزمون هایی که بر روی

¹ Bond Coat

² Thermally Grown Oxide

³ Top Coat

موتورهای دیزل با هر دو نوع پوشش انجام شده نشان می دهند که عمر پوشش موتور در حالتی که مولایتی باشد به طور بارزی بیشتر از حالتی است که از پوشش زیرکونیایی استفاده شود. از سوی دیگر در دماهای بالاتر از 1273°K ، عمر حرارتی پوشش های مولایتی بسیار کمتر از عمر حرارتی پوشش های زیرکونیایی می باشد علت این مسئله امکان تبلور پوشش مولایتی در دماهای بالای 1023°K است که با انقباض حجمی همراه می باشد و در نتیجه منجر به ترک و در نهایت از بین رفتن اتصال می شود. لازم به ذکر است که این پوشش را معمولاً با روشهای اسپری حرارتی مانند پلاسما اسپری بر روی سطح پایه اعمال می کنند و به این دلیل پوشش مولایتی تا دمای 1023°K ، آمرف می باشد. مولایت برای پایه های SiC مطمئن ترین پوشش می باشد زیرا ضریب انبساط حرارتی یکسانی با آن دارد [۲].



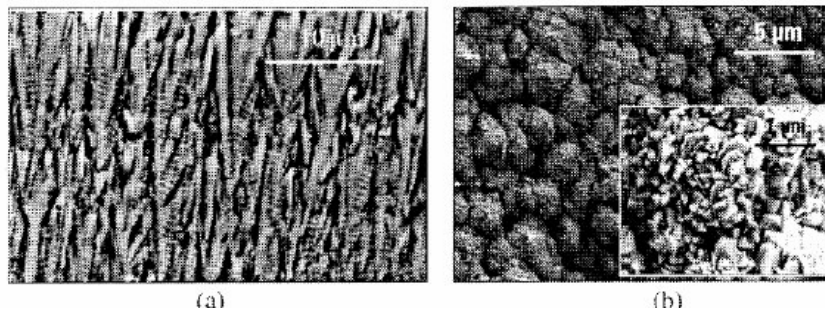
شکل ۲- نمودار فازی $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

۲-۱-۲- زیرکونات لانتانیم $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

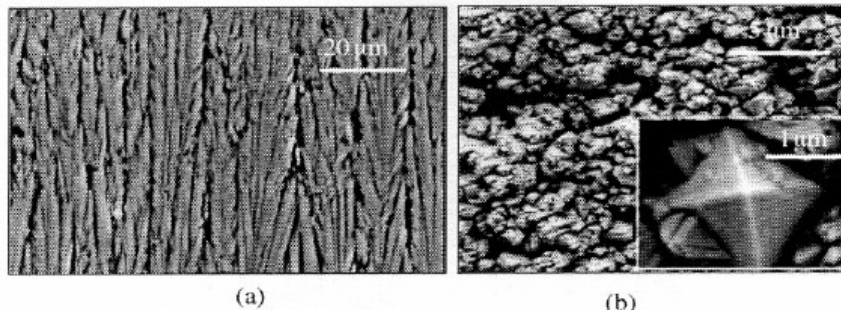
این ماده اخیراً به عنوان یک ماده مناسب جهت تولید پوششهای محافظ حرارت پیشنهاد شده است. این ماده ساختار مکعبی پیروکلر (Cubic Pyrochlore) دارد، ساختار کریستالی از هشت وجهی های ZrO_6 که از گوشه به هم متصل شده اند تشکیل شده که ساختمان شبکه را ایجاد کرده است، یون های لیتیم (Li^{+3}) نیز درون حفره هایی که از کنار هم قرار گیری ۶ هشت وجهی ZrO_6 تشکیل می شوند جای می گیرند. این ساختار بدون اینکه تغییر فازی در آن اتفاق بیافتد، می تواند حضور جاهای خالی را در محل های Li^{+3} , Zr^{+4} و O^{2-} تحمل کند. مواضع Li^{+3} و Zr^{+4} می توانند به طور گسترده ای توسط سایر عناصر با شعاع یونی مشابه جانشین شوند تا اینکه خنثایی الکتریکی آنرا تأمین و قابلیت های حرارتی آن را تا حد امکان افزایش دهند. هدایت یونی این مواد بستگی به غلظت جاهای خالی متحرک و میزان تحرک آنها دارد. پیروکلرها (pyrochlore) بسته به ترکیبشان مقدار هدایت یونی متفاوتی نشان می دهند. این ماده یکی از محدود اکسیدهایی است که در بالاتر از دمای ذوب خود پایدار هستند (شکل ۲) و این اصلی ترین دلیلی است که آنها را به عنوان پوشش های محافظ حرارت انتخاب می کنند. از طرف دیگر $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ هدایت حرارتی ($1.56 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) کمتری نسبت به YSZ دارد، با این وجود، عمر حرارتی این پوشش ها به علت ضریب انبساط حرارتی پایین ($9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) و چقرمگی کم آنها نسبت به YSZ کمتر است [۲].

معمولاً این ماده را با استفاده از تکنیک های اسپری حرارتی و یا رسوب از فاز بخار بر روی سطح

پایه (substrate) پوشش می دهند. ریزساختار این ماده که با استفاده از روش EBPVD^۴ بر روی سطح پایه اعمال شده است نشان می دهد که سطح مقطع پوشش به صورت ستونی بوده و هر یک از ستونها نیز به صورت شاخه شاخه می باشند (شکل ۳). سطح پوشش نیز به صورت یک ساختار گل کلمی شکل در می آید. این چنین ریزساختاری موجب کاهش سختی و افزایش نرخ فرسایش پوشش خواهد شد بنابراین با افزودن Y_2O_3 ریزساختار اصلاح شده با ستونهای مرتب بدست می آید، در این شرایط سر هر یک از ستونها به صورت هرمی در می آید که بیشترین سختی و مقاومت به فرسایش را برای پوشش ایجاد می کند (شکل ۴).



شکل ۳- تصویر SEM پوششهای عایق حرارتی EBPVD- $La_2Zr_2O_7$ بدون Y_2O_3 (a) تصویر سطح مقطع پوشش (b) تصویر نوک ستونها



شکل ۴- تصویر SEM پوششهای عایق حرارتی EBPVD- $La_{2-x}Y_xZr_2O_7$ (a) تصویر سطح مقطع پوشش (b) تصویر نوک ستونها

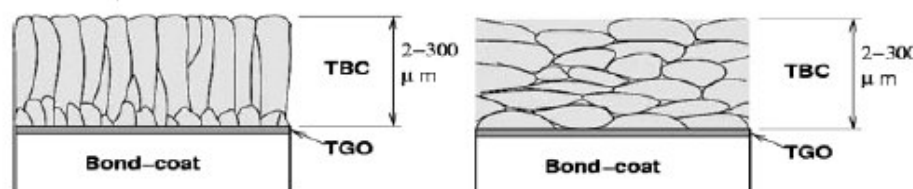
۲-۱-۳- زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)^۵

زیرکونیای خالص در $(273^\circ K)$ دارای شبکه مونوکلینیک می باشد اما با افزایش دما این ماده تغییر ساختار داده و ابتدا به صورت تتراگونال و سپس به صورت مکعبی (ساختار فلوئوریتی) در می آید (ساختار فلوئوریتی: یک ساختار FCC است که در آن اتمهای کلسیم در مواضع مکعب و اتمهای فلوئور در حفرات چهار قرار دارند). با توجه به به تغییر حجم زیاد ناشی از این استحاله نمی توان از زیرکونیای خالص در صنایع حساس بویژه در کاربردهایی که شیب های دمایی وجود دارد استفاده کرد. بعلاوه به علت سایر خواص مناسب زیرکونیا از جمله ضریب انبساط حرارتی و نفوذ گرمایی پایین نمی توان این ماده را به کلی کنار گذاشت از این رو همواره تلاش هایی برای پایدار کردن این ماده انجام شده است. هم اکنون مهمترین روشی که برای پایدارسازی آن به کار می برند افزودن اکسیدهایی با ظرفیت پایین مانند CaO ، MgO ، Y_2O_3 است که فاز نامناسب مونوکلینیک را به صورت فازهایی با ساختارهای کریستالی متقارن تر مانند تتراگونال (t) یا مکعبی (c) پایدار می کنند. زیرکونیای پایدار شده به علت ضریب انبساط حرارتی بالا، هدایت حرارتی کم و مقاومت به شوک

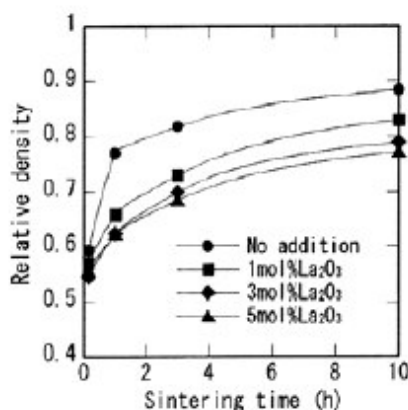
⁴ Electron Beam Physical Vapor Deposition

⁵ Ytria Stabilized Zirconia

حرارتی بالا یک ماده صنعتی بسیار مهم بویژه در زمینه تولید پوششهای محافظ حرارت می باشد. مقدار افزودنی مورد نیاز برای پایداری کامل زیرکونیا نسبتاً زیاد، تقریباً ۸٪ مولی می باشد [۳]. استفاده از YSZ، علاوه بر مزایای ذکر شده یکسری محدودیت هم ایجاد می کند که مهمترین آن، کاهش دمای کاربرد آن ($T < 1473^{\circ}\text{K}$) در مدت زمانهای طولانی کاربری می باشد. در واقع در دماهای بالاتر از 1473°K استحاله تتراگونال به مکعبی و سپس به مونوکلینیک اتفاق می افتد که تغییر حجم زیاد در این استحاله به ترک خوردن پوشش منتهی می شود. البته باید به این نکته نیز اشاره کرد که ویژگیهای ذکر شده تا حد زیادی به نحوه اعمال این پوشش بستگی دارد. به عنوان مثال ریزساختار حاصل از YSZ که با روش EBPVD^۶ اعمال شده به صورت ستونی می باشد، چنین ریزساختاری باعث افزایش هدایت حرارتی پوشش خواهد شد، ولی ریزساختار حاصل از YSZ پلاسما اسپری شده (ps) از یک سری ذرات پهن شدهای^۷ تشکیل شده که روی هم قرار گرفته اند (شکل ۵).



شکل ۵- ریزساختار سطح مقطع (a) پلاسما اسپری شده (b) EBPVD



شکل ۶- تأثیر افزودن La_2O_3 بر روی زینترپذیری پودرهای پرس شده 4YSZ در اتمسفر هوا، دمای 1300°C و فشار ۰/۱ MPa

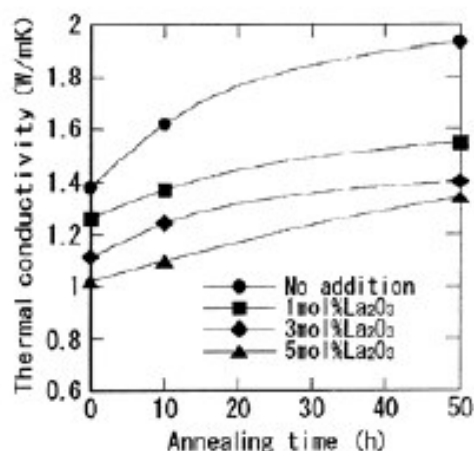
همانطور که پیشتر اشاره شد، با توجه به اهمیت YSZ تلاشهای زیادی برای بهبود ویژگیهای این ماده مانند کاهش هدایت حرارتی و افزایش مقاومت به خوردگی و فرسایش آن انجام شده است. یکی از مهمترین این روشها اضافه کردن مقداری افزودنی به ترکیب YSZ می باشد. مهمترین افزودنی هایی که امروزه به YSZ اضافه می شوند عبارتند از La_2O_3 ، CeO_2 ، SiO_2 . به تازگی کشف شده است که La_2O_3 در میان سایر افزودنی هایی که مورد بررسی قرار گرفته اند، بهترین و بیشترین تأثیر را بر روی کاهش چگالش و دانسیته پودرهای پرس شده YSZ می گذارد (شکل ۶).

همچنین مشخص شده است که با افزودن La_2O_3 میزان هدایت حرارتی نیز کاهش می یابد، افزودن La_2O_3 باعث کاهش تتراگونالیت فاز تتراگونال می شود. این کاهش تتراگونالیت نشان می دهد که La_2O_3 در زمینه حل شده و همانند یک پایدار کننده زیرکونیا رفتار می کند با این تفاوت که حلالیت La_2O_3 در

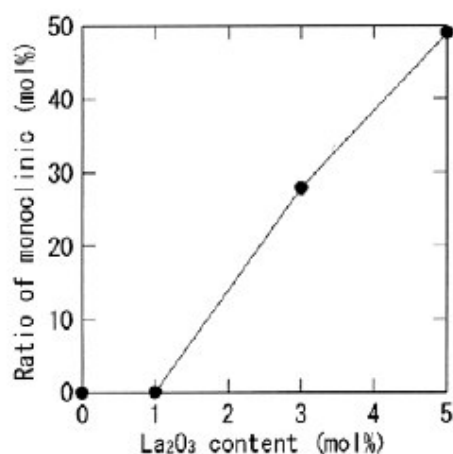
^۶ Electron Beam Physical Vapor Deposition

^۷ splat

حالت تعادلی در ZrO_2 کمتر از ۱ درصد مولی می باشد. درحقیقت از آنجا که La نسبت به Zr عدد کوالانسی کمتری دارد، با افزودن La_2O_3 به منظور تأمین خنثایی الکتریکی شبکه، مقادیری جاهای خالی اکسیژن در ساختار ایجاد می شود (همانند اتفاقی که با افزودن Y_2O_3 می افتد) [۴]. یون های La به علت شعاع یونی بزرگتری که دارند کرنش بزرگتری در شبکه ایجاد می کنند که این امر باعث کاهش هدایت حرارتی بیشتر از طریق کاهش میانگین مسیر آزاد فونون (phonon) می شود (شکل ۷).



شکل ۷- تأثیر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب هدایت حرارتی پوشش های اسپری و آنیل شده



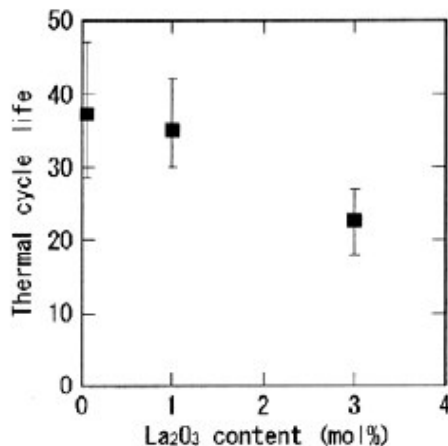
شکل ۸- تأثیر افزودن La_2O_3 بر روی نسبت مولی فاز مونوکلینیک در نمونه های که دمای $1400^{\circ}C$ به مدت ۲۰۰ ساعت آنیل شده است.

لازم به ذکر است افزودن La_2O_3 محدودیتهایی را نیز به دنبال دارد که عبارتند از:

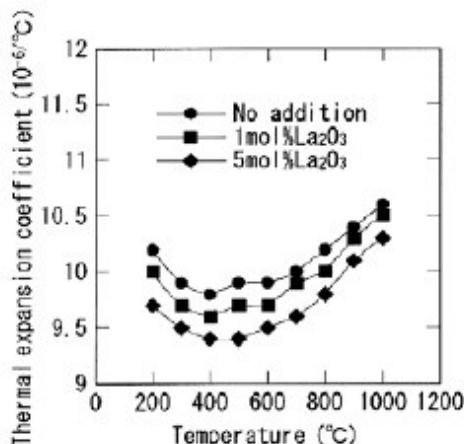
۱- با افزودن La_2O_3 پایداری فاز تتراگونال کاهش می یابد که این امر به تشکیل رسوب $La_2Zr_2O_7$ نسبت داده شده است. در واقع در اثر تشکیل $La_2Zr_2O_7$ افزایش حجم ایجاد می شود که در نهایت منجر به انجام استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک خواهد شد. در شکل ۸ مشخص شده است که با افزایش درصد La_2O_3 مقدار فاز مونوکلینیک افزایش می یابد [۴].

۲- با افزودن La_2O_3 تعداد سیکل های حرارتی کاهش می یابد (شکل ۹). همانطور که می دانیم با افزایش درصد Y_2O_3 به میزان ۶ الی ۸ درصد جرمی تعداد سیکل حرارتی پوشش افزایش می یابد و با افزایش بیشتر Y_2O_3 تعداد سیکل حرارتی کاهش می یابد. به نظر می رسد که با افزودن La_2O_3 از آنجا که La_2O_3 خود نیز مانند یک پایدار کننده رفتار می کند، مجموع درصد $Y_2O_3 + La_2O_3$ از مقدار تعادلی بیشتر شده و به این

دلیل تعداد سیکل حرارتی کاهش می یابد. یکی دیگر از علل کاهش تعداد سیکل حرارتی را میتوان ضریب انبساط کمتر پوشش های dope شده دانست. در واقع با افزایش درصد La_2O_3 ضریب انبساط حرارتی کاهش می یابد (شکل ۱۰) به این ترتیب اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پایه و پوشش بیشتر شده و تعداد سیکل های حرارتی کمتر می شود [۴].



شکل ۹- تأثیر افزودن La_2O_3 بر روی عمر سیکل حرارتی پوشش 4YSZ



شکل ۱۰- تأثیر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب انبساط حرارتی پوشش 4ysZ

با توجه به مجموعه عوامل گفته شده می توان بیان کرد در صورتیکه افزودن La_2O_3 تا ۱ درصد مولی انجام شود معایب استفاده از آن کاهش می یابد. همانطور که گفته شد علاوه بر La_2O_3 موادی مانند SiO_2 و CeO_2 نیز اضافه می شوند که در این مورد میزان مقاومت پوشش به خوردگی داغ درمقابل نمک های مذاب افزایش خواهد یافت. علت این امر آن است که CeO_2 بیشتر تمایل دارد که در دمای بالا تشکیل CeO_2 دهد تا اینکه با نمک مذاب واکنش کرده و تولید CeVO_4 نماید. به این ترتیب مقاومت به خوردگی در مقابل نمک مذاب برای پوشش های دوپ^۸ شده با سریا، بیشتر می باشد. در اثر افزودن SiO_2 به پوشش، میزان چسبندگی پوشش به سطح پایه و نیز مقاومت به شوک حرارتی پوشش افزایش می یابد. در واقع به علت زینترینگ درحالت مایع در حضور SiO_2 چسبندگی بهتری بین دو سطح ایجاد می شود، در مقابل علت افزایش مقاومت به شوک حرارتی به کاهش میزان تنش باقیمانده و ایجاد ریزترکها در پوشش که در اثر

⁸ dope

تبخیر SiO_2 ایجاد می شود، نسبت داده می شود.

۳- روشهای اعمال پوششهای محافظ حرارت

همانطور که تاکنون گفته شده است یکی از عوامل مهم در تعیین ویژگیهای یک پوشش محافظ حرارت، روش اعمال آن بر روی سطح پایه می باشد. روشهای مختلفی برای اعمال پوششها تاکنون معرفی شده است که مهمترین این روشها عبارتند از :

- روشهای بر پایه اسپری حرارتی (TS)^۹
- رسوب فیزیکی از فاز بخار با استفاده از باریکه الکترونی (EBPVD)^{۱۰}
- روش تفنگ انفجاری (D-GUN)^{۱۱}
- رسوب شیمیایی از فاز بخار با استفاده از لیزر (LCVD)^{۱۲}
- روش ترکیبی استفاده همزمان از لیزر و اسپری (LHS)^{۱۳}
- روش ترکیبی پلاسما اسپری (HTPS)^{۱۴}
- روش اسپری حرارتی با استفاده از پلاسمای لایه ای با فشار کم (LPLPS)^{۱۵}

در بین روشهای معرفی شده، روش پلاسما اسپری که زیر مجموعه روشهای اسپری حرارتی می باشد به علت ارزانی فرآیند پر کاربرد ترین روش اعمال پوششهای محافظ حرارت می باشد. البته این روش مشکلاتی هم دارد که مهمترین آنها ریزساختار پوسته ای بدست آمده می باشد که باعث خواص ضعیف مقاومت به سایش آنها میشود. البته مزایای این چنین ریزساختاری را می توان ضریب هدایت حرارتی کمتر این پوشش در مقایسه با پوششهای EBPVD دانست.

۳-۱- روش پلاسما اسپری

در این فرآیند با توجه به نوع مواد به کار رفته برای پوشش و دمای بالای فرآیند پلاسما اسپری، امکان اعمال پوششهایی برای کاربردهای مختلف مانند خوردگی دمای بالا، حفاظت از سایش (wear) و نیز کاربردهای خاص در زمینه های حرارتی، الکتریکی و بیومواد فراهم می شود. در طی فرآیند یک قوس الکتریکی که با یک جرقه با فرکانس بالا ایجاد شده است، منبع تأمین انرژی در پلاسما اسپری می باشد. قوس در یک تفنگ پلاسمای جریان مستقیم (DC) بین کاتد سیلندری شکل تنگستنی و آند شعاعی و هم مرکز اصلی که نازل هم می باشد می سوزد. در این نازل گازهای قوس Ar یا He و یا N_2 و گاهی هم مخلوطی از آنها وارد می شود. [۵۶]

هنگامی که این گازها از قوس عبور می کنند در اثر واکنشهای بین اتمهای آنها با قوس ایجاد می شود پلاسما ایجاد می کنند. پس از تشکیل پلاسما مواد تغذیه که اکثراً به صورت پودر می باشند به آن تزریق شده و در طول آن شتاب می گیرند، سرعت ذرات ممکن است در این روش به $300-700 \text{ m/s}$ برسد که این امر وابسته به عوامل مختلفی از جمله طراحی فرآیند، نوع گازهای پلاسما و مواد تغذیه می باشد. این ذرات پس از برخورد بر روی سطح پوشش به صورت ذرات پهن شده در آمده و منجر به تشکیل لایه پوشش

⁹ Thermal Spraying

¹⁰ Electron Beam Physical Vapor Deposition

¹¹ Detonation Gun

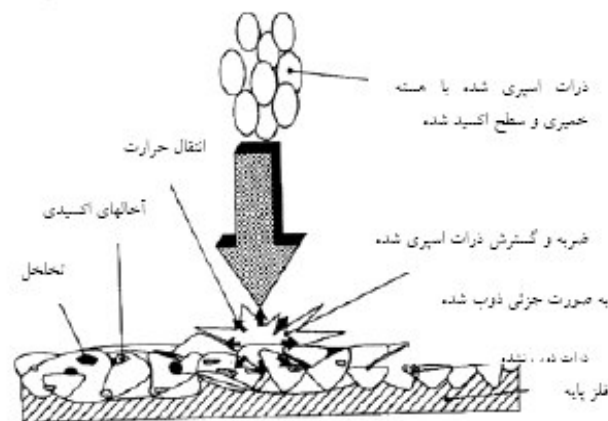
¹² Laser Chemical Vapor Deposition

¹³ Laser Hybrid Spraying

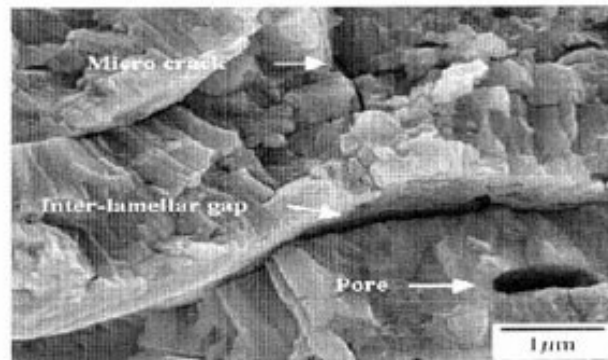
¹⁴ Hybrid Thermal Plasma Spraying

¹⁵ Low Pressure Laminar Plasma Spraying

می شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- ریزساختار معمول یک پوشش پلاسما اسپری



شکل ۱۲- شماتیک ریزساختار معمول یک پوشش اسپری حرارتی

در این روش پارامترهایی نظیر نرخ جریان جرم (mass flow rate) و سرعت مشعل پلاسما و تعداد پاس ها، ضخامت نهایی پوشش را تعیین می کنند ($d=50-250 \mu m$). این فرآیند می تواند در اتمسفرهای گوناگون و با فشارهای مختلف انجام شود [۷]. ریزساختار ناشی از این روش در شکل ۱۲ به نمایش در آمده است. همانطور که در این شکل مشخص است ریز ساختار از تعداد زیادی ریزترکها و حفرات آخالها تشکیل شده است. این عیوب باعث می شوند که امکان نفوذ جریان های مذاب فلزات و یا نمکهای مذاب موجود در محیط فراهم شده و امکان خوردگی پوشش اتصال و در نهایت شکست و تخریب قطعه فراهم شود. با توجه به هزینه کم که مهمترین ویژگی این روش می باشد تلاشهای مختلفی جهت بهبود ریزساختار حاصل از این روش پیشنهاد شده است. مهمترین این روشها عبارتند از:

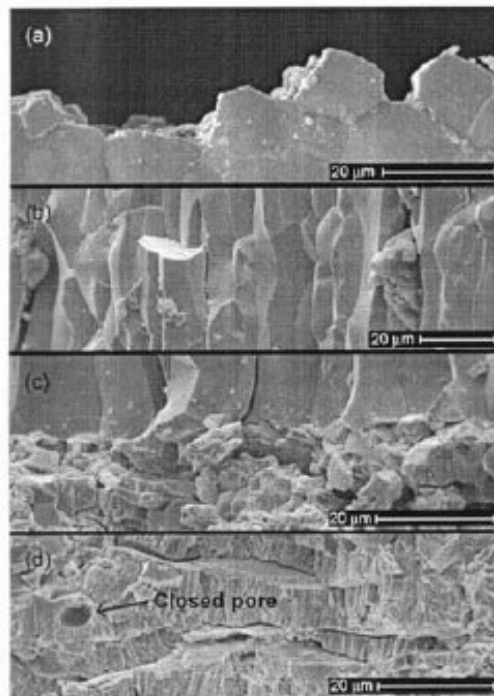
- پرداخت کاری لیزری (LG)^{۱۶}
- سوراخ کاری با لیزر (LD)^{۱۷}
- استفاده از یک گرادیان ترکیبی (FGM)^{۱۸}
- استفاده از نانو زیرکونیا
- پوشش دادن سطح پوشش با یک لایه آلومینا

¹⁶ Laser Glazing

¹⁷ Laser Drilling

¹⁸ Functionally Graded Materials

در روش پرداخت کاری لیزری، بعد از اعمال پوشش با پلاسما اسپری، سطح پوشش را با اشعه لیزری جاروب می کنند. در اثر این عمل یک شبکه پیوسته از ترکها ایجاد می شود که این شبکه باعث افزایش مقاومت به شوک حرارتی از طریق کاهش تنشهای پسماند شده و علاوه به علت صاف شدن سطح پوشش میزان مقاومت به فرسایش افزایش می یابد. از دیگر ویژگیهای ریزساختار پوشش بعد از عملیات پرداخت کاری لیزری، ایجاد یک ساختار ستونی شکل می باشد که در زیر سطح پوشش ایجاد می شود (شکل ۱۳) در نتیجه به علت کاهش میزان عبور نمکهای مذاب به درون پوشش به علت بسته شدن ترکهای باز، میزان مقاومت به اکسیداسیون BC نیز به مقدار زیادی افزایش می یابد (تقریباً ۴ برابر) [۸].

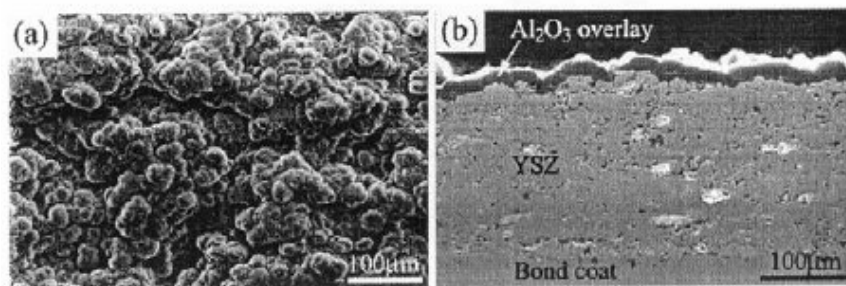


شکل ۱۳- (a) مورفولوژی سطحی ریزساختار ستونی و چند وجهی (b) تصویر سطح مقطع ناحیه ستونی ذوب شده (c) ناحیه فصل مشترک (d) ناحیه پلاسما اسپری شده که تحت تأثیر حرارت قرار گرفته است.

تکنولوژی سوراخ کاری توسط لیزر (LD) یک روش بدون تماس، دقیق و قابل تکرار می باشد که برای تولید سوراخ های کوچک تا قطر $100\mu\text{m}$ بکار می رود. علل استفاده از این تکنیک عبارتند از کاهش هدایت حرارتی و کاهش میزان پوسته شدن در اثر کاهش سطح تنش باقیمانده در پوشش. در اثر LD کردن سطح سوراخ ایجاد شده به صورت موضعی ذوب می شود یعنی سطح پوشش سرامیکی دوباره ذوب شده و به سرعت سرد می شود، این امر باعث به دام انداختن ترک های اطراف حفره شده و باعث بهبود چقرمگی فصل مشترک می شود. با این حال علاوه بر مزایای مذکور در اثر اعمال فرآیند LD عیوبی نیز ایجاد می شود. یکی از مهمترین عیوب، ایجاد ترک در فصل مشترک پایه با لایه واسط می باشد [۹]. علاوه بر روشهای فوق، تکنیک های جدیدتری در زمینه بهینه سازی ساختار حاصل از روش پلاسما اسپری ارائه شده است. مثلاً روش پوشش دادن سطح TBC با یک لایه آلومینا که به این روش اصطلاحاً روکش دهی آلومینایی^{۱۹} می گویند (شکل ۱۴). در این روش سطح خارجی پوشش YSZ با روش EBPVD توسط یک لایه آلومینا به ضخامت حدود ۲۵ میکرومتر پوشیده می شود تا یک سطح صاف بدون ترک و بدون پستی بلندی ایجاد شود. آلومینا نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی بالایی نشان می دهند، یعنی در دمای بالا تغییر فازی ایجاد

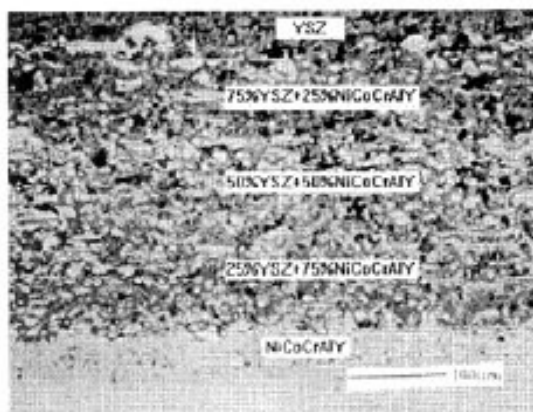
¹⁹ Over Layer Al_2O_3

نمی‌شود. از طرف دیگر، با توجه به حلالیت بسیار کم آلومینا بویژه در نمک مذاب انتظار می‌رود که چنین پوششی مقاومت به خوردگی بالایی نیز نشان دهد [۱۰].



شکل ۱۴- تأثیر افزودن Al_2O_3 بر روی سطح YSZ به عنوان overlay شده است.

در مورد شکست پوشش‌های محافظ حرارت به این نکته اشاره شد که به علت اختلاف بین ضریب هدایت حرارتی سطح پوشش با پایه و حتی پوشش اتصال، امکان پوسته شدن و ورقه شدن در پوشش‌های محافظ حرارت وجود دارد. یکی از جدیدترین روشهایی که برای رفع این مشکل ابداع شده است، اعمال پوششی با گرادیان ترکیبی می‌باشد که به این ترتیب امکان کاهش اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فراهم می‌آید. به این روش استفاده از FGM^۱ ها گفته می‌شود که در آن، یک تغییر ترکیب آهسته از سرامیک‌های مقاوم به حرارت تا فلزات مقاوم به شکست معرفی می‌شود تا آثار سوء این مشکلات را کم کند. نتایج نشان می‌دهند که ضریب انبساط حرارتی و ضریب هدایت حرارتی و نفوذ حرارتی در طول پنج لایه به صورت تدریجی تغییر می‌کند به این صورت که با افزایش مقدار $NiCoCrAlY$ این مقادیر افزایش می‌یابد. مقاومت به خستگی حرارتی در FGM پنج مرتبه بهتر از پوشش‌های دو لایه می‌باشد. همچنین نشان می‌دهند که FGM ها در شرایط اکسیداسیون دراز مدت بهتر از پوشش‌های دو لایه عمل می‌کنند (شکل ۱۵). FGM ها به منظور کاهش تنشهای باقیمانده و بهبود کارایی طولانی مدت پوشش‌های عایق حرارتی استفاده می‌شوند. از آنجایی که این پوشش‌ها در دماهای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند و همچنین قابلیت تحمل بار هم دارند، خواص حرارتی آنها باید مورد تحقیق قرار گیرد [۱۱].

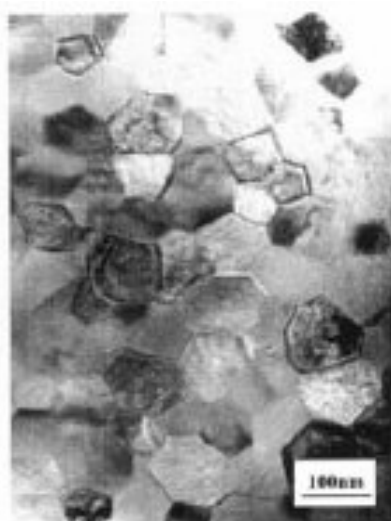


شکل ۱۵- ریزساختار یک پوشش FGM پنج لایه

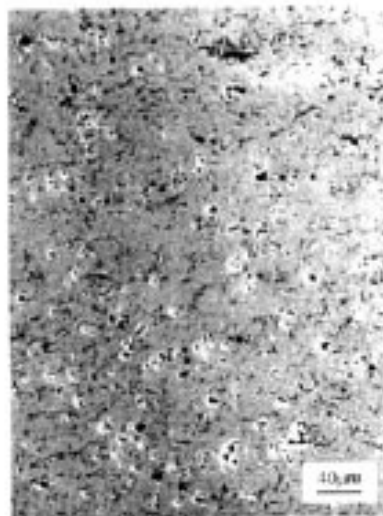
۳-۱-۱- نانو تکنولوژی و پوشش‌های محافظ حرارت

استفاده از زیرکونیا در ابعاد نانو را می‌توان جدیدترین روش بهینه سازی کاربری پوشش‌های عایق حرارتی دانست. امروزه آماده کردن پوشش‌های نانو زیرکونیا زمینه جدیدی در صنعت اسپری حرارتی ایجاد کرده است. گزارش شده است که توسعه پوشش نانو YSZ ممکن است باعث افزایش کارایی پوششهای محافظ

حرارت، به علت ضریب هدایت حرارتی کم و ضریب انبساط حرارتی بالا، خواص مکانیکی عالی این نوع پوشش ها شود. علت این امر این است که دانه های ریزتر باعث استحکام و سختی بالاتر پوشش می گردند و نیز به علت سطح مرز در واحد حجم بالا این پوششها هدایت حرارتی کمتری ایجاد می شود [۱۲]. شکل ۱۶ تصویر های SEM ساختارهای معمول پوشش های نانو زیرکونیای اسپری شده را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که حفرات دارای توزیع یکنواخت هستند و کلیه آنها ایزوله می باشند و قطر آنها نیز اغلب کمتر از $10\mu m$ می باشد. تصویر TEM نشان می دهد که پوشش ها از دانه های ریز با اندازه ای بین $30-110nm$ تشکیل شده اند که در شکل ۱۷ نشان داده شده است. نکته ای که در زمینه این پوششها مطرح است رشد دانه ریز ساختار در دماهای بالای کاری می باشد که باعث افزایش هدایت حرارتی پوشش و کاهش استحکام آن خواهد شد.



شکل ۱۶- تصویر TEM پوشش نانو زیرکونیای اسپری شده نانو ساختار

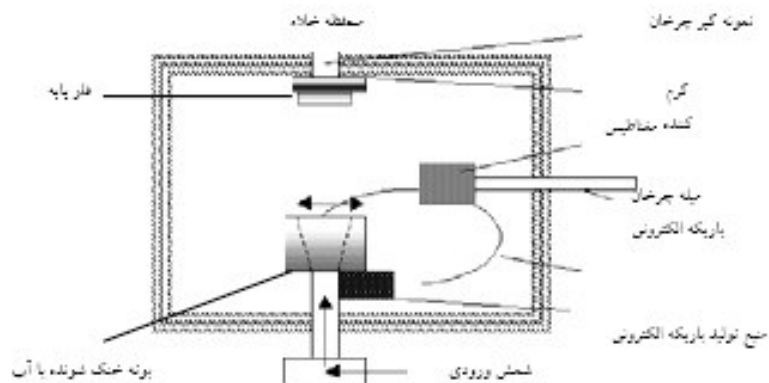


شکل ۱۷- تصویر SEM پوشش نانو زیرکونیای اسپری شده نانو ساختار

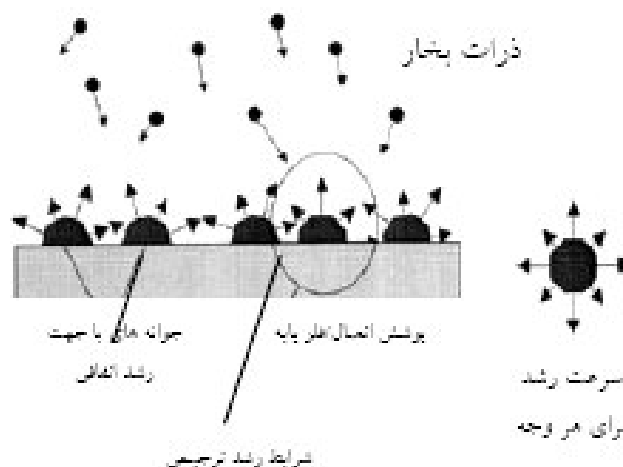
۳-۲- روش رسوب از فاز بخار با استفاده از باریکه الکترونی

علاوه بر روش پلاسما اسپری، روش EBPVD یکی از پرکاربردترین روشهای اعمال پوششهای محافظ حرارت می باشد. همانطور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است دستگاه از یک محفظه خلاء تشکیل شده

است که کل تجهیزات در آن قرار می گیرد. در این محفظه در حین انجام عملیات فشار خلاء در حدود $(10^{-4} - 10^{-8} \text{ torr})$ می باشد [۱۳].



شکل ۱۸- تصویر شماتیک از دستگاه EB-PVD



شکل ۱۹- شماتیک نحوه رشد ستون ها در EB-PVD

همچنین در این دستگاه یک میله قابل گردش وجود دارد که با ایجاد یک میدان مغناطیسی باعث چرخش باریکه الکترونی (Electron Beam) می شود. یک منبع تولید باریکه الکترونی وجود دارد که معمولاً در این روش توانی حدود چندین کیلووات تولید می کند. بعلاوه یک بوتله سرد شونده با چرخش آب وجود دارد که از انتها تغذیه می شود، در بالای این بوتله نیز یک گیره وجود دارد که پایه در روی آن قرار می گیرد و گیره قابلیت چرخش حول محور خود را دارد تا اینکه امکان اعمال پوشش در تمامی سطح پایه وجود داشته باشد. مکانیزم فرآیند به این صورت است که بیم الکترونی بر روی سطح مواد تغذیه برخورد می کند و باعث تبخیر آن می شود سپس این بخارات بر روی سطح پایه نشسته و پوشش را ایجاد می کند (شکل ۱۹). ساختار حاصل از این روش، ساختار ستونی می باشد و همین ساختار است که باعث خواص بی نظیر این پوشش ها می شود (شکل ۲۰). این ساختار ستونی باعث می شود که میزان هدایت حرارتی این پوشش نسبت به پوشش های پلازما اسپری بیشتر باشد، با این حال از این پوشش ها به علت عمر بالای آنها، مقاومت به سایش بالاتر و مقاومت به شوک حرارتی بهتر نسبت به پوشش های پلازما اسپری شده، در طی ده سال گذشته به مقدار زیادی استفاده شده و تحقیقات گسترده ای در زمینه پیدا کردن ارتباط بین ساختار و پارامترهای دستگاه EB-PVD انجام شده است. یکی از مهمترین پارامترهایی که بر روی ساختار حاصل از این روش تأثیر می گذارد، دمای پیش گرم پایه است. نتایج تحقیقات نشان می دهند که که تنها در دمای

This SEM image shows the cross-section of the epoxy resin layer. The layer is relatively uniform in thickness and appears as a dark, textured band between the more granular layers above and below it. A scale bar at the bottom indicates 48.0 μm.

نتیجہ گیری

با توجه به تفاوت محسوس خواص مواد در ابعاد نانو و مواد در ابعاد معمول به نظر می‌رسد که با استفاده از پوشش‌های نانو ساختار بتوان ویژگی‌های آنها را افزایش داد. علاوه بر توجه به نقش انکار ناپذیر پوشش‌های محافظ حرارت در کاهش هزینه‌های نگهداری و تامین سوخت، در صنایعی که از توربین‌های گازی استفاده می‌کنند، مانند صنعت تولید برق، صنعت هوا و فضا و...، به نظر می‌رسد که میتوان با گسترش تحقیقات در زمینه تولید پوشش‌های محافظ حرارت در کشور، در راستای اهداف کاهش مصرف و تولید انرژی سبز گام‌های بلندی برداشت.

تقدیر و تشکر

از آقای مهندس نجفی به دلیل همکاری در زمینه جمع آوری اطلاعات در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می شود.

منابع

1. G. Qian , T. Nakamura , C. C Berndt, Effects of thermal gradient and residual stresses on thermal barrier coating fracture. *Mechanics of Materials* 27 (1998) 91-110.
2. X. Q. Cao , R.Vassen , D. Stoeve, Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1-10.
3. Stefano Fabris , Anthony T. Paxtone , Michael W. Finnis, Stabilization mechanism of Zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia* 50 (2002) 5171-5178.
4. M. Matsomoto , K. Aoyama , H. Matsubara , K. Takayama, Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 coatings. *Surface and Coating Technology* 194 (2005) 31-35.
5. Taymaz , A. Mimaroglu , E. Avci, V. Ycat , M. Gur ,Comparison of thermal stresses developed in Al_2O_3 -SG , ZrO_2 -,12%Si+Al, and ZrO_2 -SG thermal barrier coating systems with NiAl , NiCrAlY and NiCoCrAlY interlayer materials subjected to thermal loading . *Surface and Coating Technology* 116-119 (1999) 690-693.
6. Herbert Herman,Christopher C.Berndt and Hougong, Plasma sprayed ceramic coatings.
7. Otto KnotK, Thermal spraying and detonation gun processes.
8. C. Batista, A. Portinha , R. M.Ribeiro, V. Teixeira , M. F.Costa, C. R. Oliveira, Morphological and Microstructural characterization of laser-glazed plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coating Technology* xx (2004) xxx-xx. (Article in press)
9. K. T. Voisey, T. W. Clyne, Laser drilling of cooling holes through plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coating Technology* 176 (2004) 296-306.
10. Zheng Chen, N. Q. Wu, J. Singh, S. X. Mao, Effect of Al_2O_3 overlay on hot corrosion behavior of Yttria stabilized coating in molten sulfate-vanadate salt. *The Solid Films* 443 (2003) 46-52.
11. K. A. Khor, Y. W. Gu, Thermal properties of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films* 372 (2000) 104-113.
12. Huang Cjen, Xiaming Zhou, Chuanxian Ding, Investigation of the thermo mechanical properties of a plasma sprayed nano-structured zirconia. *Journal of European Ceramic Society* 23 (2003) 1449-1455.
13. http://www.mspusch.de-images-fig3_gif.htm
14. KunihiKo Wada , Norio Yamaguchi , HideaKi Matsubara, Crystallographic texture evolution in ZrO_2 - Y_2O_3 layers produced by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coating Technology* 184 (2004) 52-62.
15. S. GU, T. J. LU, D. D. Hass and H. N. G. Wadley, Thermal conductivity of zirconia coatings with ZIG-ZAG pore microstructures. *Acta mater* 49 (2001) 2539-2547.

سنتر نانوپودر آلومینا با روش آلیاژسازی مکانیکی

مسعود بداغی^۱، حسام ذوالفنون^۲، علیرضا میرحبیبی^۳

^۱ پژوهشکده صنایع رنگ ایران ^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی ^۳ دانشگاه علم و صنعت ایران

Mfd_bodaghi@yahoo.com

چکیده: با توجه به اهمیت نانوذرات آلومینا در صنایع و مراکز تحقیقاتی در این مقاله سعی شده است روش‌های تولید این نانوذرات مورد بررسی قرار گیرد و معایب و مزایای این روش‌ها روشن گردد در این میان سنتر این مواد با روش مکانیکی به دلیل سهولت این فرآیند و هزینه پایین آن از اهمیت خاصی برخوردار بوده و در این مقاله بیشترین کار بر روی این روش متمرکز شده است و پارامترهای مختلف در این فرآیند از جمله نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان عملیات مکانیکی و دانسیته گلوله مورد آنالیز قرار گرفت. بررسی حاصله حاکی از آن است که با استفاده از گلوله‌های فولادی، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و مدت آسیاب حدود ۲ ساعت می‌توان نانو ذرات آلومینایی با اندازه زیر ۵۰ نانومتر سنتر نمود.

کلمات کلیدی: آلومینا، آلیاژهای مکانیکی.

۱- مقدمه

نانوتکنولوژی به عنوان "علم بزرگ در مقیاس کوچک Little big science"، جنبشی برای انقلاب صنایع آینده می‌باشد. توانایی کار در مقیاس مولکولی، برای ایجاد ساختارهای بزرگ با خواص جدید و کار آمد، نیازمند کسب علم و تکنولوژی در مقیاس نانو می‌باشد [۱].

ادامه پیشرفت‌های اخیر در زمینه صنعت، نیازمند حضور مواد مهندسی با خواص برتر می‌باشد. برای تولید مواد مزبور از روش‌هایی همانند انجماد سریع، رسوب از بخار و آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. ماشین‌هایی که در دماهای بالا کار می‌کنند نیازمند موادی با خواص سازگار با این دما می‌باشند. این مواد بایستی با افزایش دما، استحکام نسبی خود را از دست ندهند، وزن کمی داشته و در محیط‌های خورنده، مقاومت لازم را داشته باشند. در این میان مواد سرامیکی به دلیل خواص منحصر به فرد مانند نقطه ذوب و سختی بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی در شرایط خورنده و غیره از اهمیت زیادی برخوردارند. این ویژگی‌ها را که عمدتاً به پیوند قوی کووالانت سرامیک‌ها نسبت داده می‌شود به ندرت می‌توان در گروه‌های دیگر مواد یافت. یکی از روش‌های افزایش استحکام مواد، ساخت آنها بصورت نانو کریستال می‌باشد. با این وجود، سرامیک‌ها یک ضعف ذاتی دارند که آن هم ناشی از ماهیت باند کووالانت است. این ضعف تردی نام دارد. بعبارت دیگر اگر اندازه دانه‌های مواد مهندسی در ابعاد نانومتر باشد، این مواد دارای استحکام ویژه بسیار مطلوبی خواهند بود [۲].

سرامیک‌هایی با اندازه دانه نانومتری در یک دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. دانه با اندازه کوچک و میزان زیاد مرزدانه‌ها منجر به خواص ترمومکانیکی غیرمعمول می‌شود به عبارتی سختی و پلاستیسیته افزایش می‌یابد [۳].

در بین مواد سرامیکی آلومینا گستره کاربردی وسیعی در صنایع دما بالا دارد. از طرفی بدنه‌های سرامیکی متعدد و متنوعی از اکسید آلومینیوم ساخته می‌شوند که خواصشان به شدت بستگی به اندازه ذره و شرایط فرآیند دارد [۴].

آلفا آلومینا خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری فوق‌العاده دارد و به طور گسترده‌ای در ساینده‌ها، پلاسماسپری، مواد نوری و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلفا آلومینا سخت‌ترین و چگال‌ترین شکل اکسید آلومینیوم

است و از حرارت پلی‌مرف‌های دیگر آلومینا یا هیدرات آلومینا در دمای بالا به دست می‌آید. آلفا آلومینا بیشتر از فرآیند ذوب حاصل می‌شود که در آن هیدرات آلومینا تا بیش از 2000°C حرارت داده می‌شود و سپس سرد و خرد می‌شود. این حرارت بالا باعث می‌شود که بلورهای آلفا آلومینا تا ده‌ها میکرومتر رشد کنند و به یکدیگر چسبیده و ماده‌ای بسیار سخت را ایجاد کند. سختی و چگالی بالای آلومینای حاصل از این روش، فرآیند خرد کردن آن را بسیار دشوار می‌سازد. برای دستیابی به ذرات ریز، باید پیوندهای بین ذرات را شکست و حتی اگر بخواهیم به ابعادی در حد میکرون یا کمتر دست یابیم، باید بلورهای اولیه را نیز خرد کنیم. بدیهی است این امر بسیار مشکل و نیازمند صرف انرژی زیادی است. اخیراً پودرهای نانومتری با روش‌هایی مانند آلیاژسازی مکانیکی، سل - ژل، این مشکلات را برطرف کرده است و خواص قطعات ساخته شده را بهبود بخشیده‌اند [۵].

در این مقاله روش‌های مختلف ساخت نانوپودر آلومینایی با تکیه بر روش آلیاژسازی مکانیکی و تحقیقات صورت گرفته بر روی سنتز آلومینا با این روش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش‌های سنتز نانوپودر آلومینا

آلومینا یک ماده اولیه سرامیکی است که ضمن داشتن خواص بسیار منحصر به فرد، نسبتاً فراوان و ارزان است. دلیل دیگر اهمیت آلومینا ناشی از پایین بودن دمای سینترینگ آن نسبت به سرامیک‌های مهندسی دیگر است که کاربرد صنعتی آن را مقرون به صرفه‌تر از سرامیک‌ها مهندسی دیگر می‌سازد. به دلایل فوق کاربرد آن در صنایع مختلف بی‌شمار است، لذا شاید اغراق نباشد اگر بگوییم آلومینا برای سرامیست‌ها همانقدر اهمیت دارد که فولاد برای متالورژیست‌ها (جدول ۱). در ضمن به همین دلیل آلومینا بیش از دیگر سرامیک‌های مهندسی مورد بررسی تئوری قرار گرفته است و خواص مختلف آن (از جمله سینترپذیری) به عنوان یک ماده کلاسیک مدل‌سازی شده است [۶].

جدول ۱- روش‌های عمومی سنتز پودرهای سرامیکی [۶]

روش تولید پودر	مزایا	معایب
مکانیکی: ۱- آسیاب ۲- سنتز مکانیکی شیمیایی	کاربرد وسیع به علت ارزان و اقتصادی بودن غیر اکسیدی‌ها، روش دما پایین	خلوص کم، هموژنیته کم، اندازه ذرات بزرگ خلوص کم، هموژنیته کم
شیمیایی: ۱- واکنش‌های تجزیه‌ای حالت جامد، واکنش میان جامدها ۲- رسوب محلول مایع یا هم رسوبی: تبخیر حلال spraydrying, spray pyrolysis, freeze drying واکنش مایع غیر آبی	دستگاه‌های ساده، ارزان	تولید پودرهای آلوده شده، هموژنیته کم، برای پودرهای چند جزئی
۳- واکنش فاز بخار واکنش‌های گاز-جامد واکنش‌های گاز-مایع	عموماً برای تولید پودرهایی با اندازه ذرات بزرگ، ارزان	گران، عدم استفاده برای غیر اکسیدی‌ها، تولید پودرهای آلوده شده عموماً یک مشکل این روش است. محدود به غیر اکسیدی‌ها
واکنش میان گازها	خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک، ارزان برای اکسیدی‌ها	عموماً دارای خلوص کم هستند. برای تولید پودرهایی با اندازه کوچک ذرات، گران هستند.

امروزه مطالعات و تحقیقات برای دستیابی به مواد سرامیکی با نرمی و سختی قابل توجه در دمای پایین به سمت سنتز پودر با اندازه دانه‌ای تا حد ممکن پایین هدایت می‌شوند [۷]. از زمانهای خیلی دور، همه تلاشها در مورد مواد آلومینایی، رسیدن به مواد نانوکریستالین با اندازه حدود ۱۰۰nm بوده است [۸]. تکنیک‌های جدید تولید پودر به چندین علت توسعه داده شده‌اند که عبارتند از:

- خلوص بالاتر
- اندازه ذرات یکسان و کوچک
- شکل اندازه ذرات کنترل شده
- ترکیبات جدید

روش‌های مختلفی برای سنتز پودرهای سرامیکی وجود دارد ولی به طور کلی دو روش برای سنتز پودر وجود دارد:

- روش‌های مکانیکی
- روش‌های شیمیایی

روش‌های مکانیکی معمولاً برای سنتز پودرهای سرامیک‌های سنتی از مواد اولیه طبیعی استفاده می‌شوند.

جدول ۱ خلاصه‌ای از روش‌های معمول سنتز پودر را نشان می‌دهد [۶].

تکنیک‌های متفاوت ساخت نانوذرات آلومینا ممکن شامل فرآیندهای متفاوتی از قبیل فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی یا ترکیب تعدادی از این فرآیندها می‌باشد. در اینجا تعدادی از روش‌های سنتز نانوذرات آلومینا به صورت خلاصه توضیح داده می‌شود [۱].

جدول ۲- نمونه‌هایی از مواد سرامیکی سنتز شده به روش فعال‌سازی مکانیکی [۱۲]

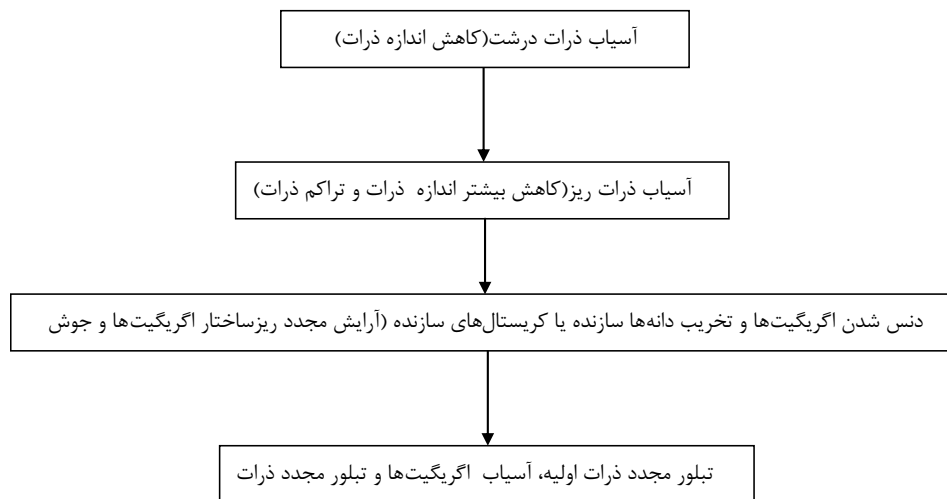
سرامیک‌های نانوکریستالی	محدوده اندازه ذرات
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiAl_3 , $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$	5-15 μm
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$	10nm<
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-20nm
Al_2TiO_5	50nm~
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	50nm~
BaTiO_3	10-15nm (اندازه کریستالیت)
	16-20nm
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	30nm
CaTiO_3	20nm

۲-۱- فرآیند مکانیکی شیمیایی

فرآیند مکانیکی شیمیایی به عنوان توسعه طبیعی فرآیند مکانیکی در نظر گرفته می‌شود. این فرایند، نه فقط شامل کاهش فیزیکی در اندازه ماده می‌شود بلکه از انرژی آسیاب کردن این فرآیند برای واکنش شیمیایی اولیه بین موادی که آسیاب می‌شوند استفاده می‌شود. برای انجام این واکنشها محیط آسیاب شامل دو یا چند واکنشگر می‌باشد. انرژی حرارتی تولید شده در حین آلیاژسازی مکانیکی موجب سادگی انجام واکنش‌های شیمیایی و منجر به تشکیل اجزاء می‌شود [۱]. اغلب اکسیدها با معرفی احیاء کننده فلز جامد از طریق واکنش احتراقی غیرپایدار که مشابه آن در طبیعت، سنتز دما بالای خود به خودی احتراقی می‌باشد، احیاء می‌شوند [۹ و ۱۰]. در مقایسه با واکنش‌های حالت جامد در روش‌های متداول سرامیکی در دمای بالا، فعال‌سازی مکانیکی منجر به تشکیل اندازه ذراتی در مقیاس نانو می‌شود [۱۱]. تعداد زیادی از اکسیدهای ساده، نمونه‌هایی از آنها شامل: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , TiO_2 ، توسط فعال سازی مکانیکی سنتز شده‌اند. در این فرآیند با یک نمک غیرآلی مانند کلراید، اکسید می‌تواند تحت واکنش جایگزینی در حین فعال‌سازی مکانیکی آزاد شود و بعد از عمل آسیاب، عملیات حرارتی در محدوده

۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. جدول ۲ نمونه‌هایی از مواد سرامیکی نانو کریستالین سنتز شده به روش فعال سازی مکانیکی را نشان می‌دهد [۱۲].

امروزه فرآیندهای مکانیکی در انواع مختلف ماشین‌های آسیاب (آسیاب گلوله‌ای، ماهواره‌ای، لرزشی و غیره) انجام می‌شود که در آن انرژی مکانیکی توسط ظرف آسیاب به ماده منتقل می‌شود که در نمودار ۱ شرح داده می‌شود [۲].



شکل ۱- فلوچارت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی [۲]

۲-۲- سنتز نانو ذرات آلومینا به روش فعال سازی مکانیکی

مواد سرامیکی به صورت سنتی توسط واکنش‌های حالت جامد اجزای اولیه (مانند اکسیدها، غیراکسیدی‌ها، کربناتی‌ها و مواد اولیه) در دماهای بالا سنتز می‌شوند. با این وجود توسط فرآیندهای متداول ساخت سرامیک رسیدن به نانو کریستال‌ها مشکل می‌باشد چرا که دمای بالای کلسیناسیون منجر به رشد دانه و کلوخه شدن ذرات ریز سرامیکی می‌شود. به طور مشابه، اغلب روش‌های فرآوری بر پایه شیمی تر برای رسیدن به ساختارهای نانو کریستالین سرامیکی ناموفق بوده است، که به خاطر حضور ذرات ناخواسته و کریستالیت‌های درشت و آگریگیت‌ها در دمای کلسیناسیون می‌باشد، با این وجود مرحله کلسیناسیون مرحله غیر قابل اجتناب می‌باشد. در یک روش کاملاً متفاوت، تشکیل فاز در فعال سازی مکانیکی در دمای اتاق به کمک یک یا چند واکنش شیمیایی در اثر عملیات مکانیکی، هسته گذاری و رشد از حالت آمورف، تجزیه و انتقالات فازی، وابسته به نوع ماده سرامیکی انجام می‌شود. طی ۱۰ سال گذشته پیشرفت کمی در سنتز مواد سرامیکی با فعال سازی مکانیکی با توجه به پتانسیل این تکنیک سنتز صورت گرفته است، اگرچه آلیاژسازی مکانیکی فلزات و بین فلزی‌ها بیش از ۳۰ سال پیش اختراع شد. در ۵۰ سال گذشته، شتاب فوق العاده‌ای برای بکارگیری فعال سازی مکانیکی در تولید انواع مختلفی از مواد سرامیکی نانو کریستالی شامل اکسیدهای سرامیکی، اکسیدهای پروسکایت کمپلکس، ساختارهای لایه‌ای و اسپینلی، غیراکسیدی‌ها، سرامیک‌های مغناطیسی، الکتروسرامیک‌ها و نانو کامپوزیت‌ها سرامیکی شده است [۱۲].

تا به حال آزمایشات بسیاری در مورد سنتز نانو پودر آلومینا به روش آلیاژسازی مکانیکی انجام شده است. به طور مختصر برخی از این پژوهش‌ها و تحقیقات در این بخش آورده شده است.

A.V.Somers آلومینای راکتیو را با نسبت وزنی گلوله فولادی به پودر ۳۲ به ۱ به مدت ۵ ساعت، سرعت rpm ۵۰ و ۴ کیلوگرم گلوله ۱ اینچی در آسیاب ۱/۳ گالونی بدست آورد [۱۳].

Kirshenbaum و Poluboyarinov نشان دادند که آسیاب خشک آلومینای بایر با گلوله‌های فولادی

سریعتر از گلوله‌های چینی صورت می‌گیرد. چرا که انجام آسیاب با گلوله‌های فولادی نیازمند آسیاب ۴ تا ۶ ساعته می‌باشد در حالی که با گلوله‌های چینی نیازمند ۱۰ تا ۱۵ ساعت آسیاب می‌باشد. میزان ورود آهن خیلی ناچیز و اثری بر کیفیت نهایی محصول ندارد. آلومینای کلسینه شده می‌تواند به واحدهای کریستالیتی در مدت ۱/۴ ساعت در آسیاب آزمایشگاهی با سرعت ۷۰ rpm در حضور ۱۲ کیلوگرم گلوله فولادی ۱/۴ و ۱ کیلوگرم آلومینا، تبدیل شود [۱۳].

Poluboyarinov و Ershova (۱۹۴۹) دریافتند که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌های چینی، تا دمای ۱۷۵۰ درجه سانتیگراد به شرایط زینترینگ نرسیده است در حالی که آلومینای آسیاب شده با گلوله‌های فولادی (لیچ شده با HCl) به شرایط زینترینگ در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط یکسان می‌رسد [۱۳]. Yiguan Wang و همکارانش نانوذرات آلومینا را از گاما آلومینا بدست آوردند. آنها پودر گاما آلومینا را از دو منبع مختلف تهیه کردند. یکی گاما آلومینای خالص با اندازه ذرات 50nm تهیه شده از Dalin Luming Nanometr Mater Ltd و دیگری گاما آلومینای 50nm حاوی مقدار کمی آلومینا تهیه شده از Buehler Ltd بود. این پودرها در آسیاب ماهواره‌ای مدل SPEX 8000D در دمای اتاق با استفاده از گلوله‌ها و ظرف فولادی ضد زنگ آسیاب شدند. گلوله‌هایی به قطر ۱/۲ و ۱/۴ اینچ استفاده شدند و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ بود [۱۴].

در تحقیقی مشابه E.Kostic و همکارانش توسط آسیاب لرزشی Pulverisett 9 (Fritsch) ذرات گاما آلومینا را به آلومینا تبدیل کردند. در این پژوهش پودر گاما آلومینای با مشخصات ارائه شده در جدول در بیج‌های ۱۰، ۲۰، ۶۰ گرمی در رنج زمانی ۲ تا ۶۰۰ دقیقه تحت عمل آسیاب قرار گرفتند. پودرهای فعال شده و بدون عملیات توسط اندازه‌گیری سطح ویژه (Sp) BET و مشاهده مورفولوژی آگلومره توسط SEM مشخصه بندی شدند. آنالیز XRD میزان آلومینا را توسط مقایسه شدت داخلی پیک‌های پراش تعیین می‌کند [۱۵]. نتایج بدست آمده از این پژوهش به شرح ذیل می‌باشد:

فازهای کریستالین پودر فعال شده در جدول ۳ به صورت تابعی از زمان آسیاب و میزان پودر موجود در آسیاب ارائه شده است

جدول ۳- وجود فازهای Al_2O_3 در حین آسیاب بیج‌های مختلف [۱۵]

زمان آسیاب (دقیقه)	10g	20g	50g
۰	γ	γ	γ
۲	$\gamma+\delta+\alpha$	$\gamma+\delta+\alpha$	$\gamma+\delta$
۵	$\delta+\alpha$	$\gamma+\delta+\alpha$	$\gamma+\delta$
۷	$\delta+\alpha+\theta$	$\delta+\alpha$	$\gamma+\delta$
۱۵	$\alpha+\theta$	$\delta+\alpha+\theta$	$\gamma+\delta$
۳۰	$\alpha+\theta$	$\alpha+\theta$	$\gamma+\delta$
۵۰	α	$\alpha+\theta$	$\gamma+\delta$
۹۰		$\alpha+\theta$	$\gamma+\delta$
۱۲۰		α	$\gamma+\delta$
۶۰۰			$\gamma+\delta+\theta$

G.R.Karagedov و همکارانش از آلومینای زیر میکرون به عنوان ماده اولیه برای رسیدن به نانوالومینا استفاده کردند. آنها از آلومینایی با خلوص ۹۹ درصد با درجه صنعتی استفاده کردند. عملیات مکانیکی پودر با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای AGO-2 انجام شد. گلوله‌های فولادی ۱۰ mm با دانسیته بین ۴ تا ۸ گرم بر سانتیمتر مکعب برای این فرآیند استفاده شدند. سطح ویژه پودر بعد از خشک کردن تحت جریان آرگون در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از روش BET اندازه‌گیری شد. آزمایشات SEM و XRD را نیز بر

روی نمونه‌ها انجام دادند. نتایج حاصل از کار این پژوهشگر و همکارانش به صورت جداول ۴ و ۵ ارائه شده است [۲].

جدول ۴- رابطه بین مدت زمان عملیات مکانیکی و اندازه ذرات آلومینا [۲]

مدت آسیاب (دقیقه)	اندازه کریستالیت (nm)	سطح ویژه (m ² /g)
۰	۱۹۵	۶/۴
۵	۱۰۰	-
۱۰	۶۵	۱۲
۲۰	۶۳	۱۱

جدول ۵- اثر دانسیته گلوله بر روی آسیاب ۲۰ گرم Al₂O₃ [۲]

مدت آسیاب	جنس گلوله	دانسیته گلوله (g/cm ³)	سطح ویژه (m ² /g)	اندازه کریستال (nm)
۲۰ (min)	Al ₂ O ₃	۳/۹	۱۲	۶۳
15 (min)	فولادی	۳/۹	۱۱	۵۱
15 (min)	فولادی	۵/۴	۱۷/۵	-
15 (min)	فولادی	۸	۸	۴۵
15 (min)	WC	۱۷-۱۶	-	۶۶
15 (min)	WC	۱۷-۱۶	-	۳۹/۵

Roberto Tomasi و همکارانش آلومینای آسیاب شده با آسیاب‌های پرانرژی را تحت بررسی قرار دادند. در این پژوهش، پیش ماده استفاده شده آلومینای A1000 ساخت شرکت Alcoa بود. فرآیند آسیاب پرانرژی پودر خشک در آسیاب گلوله‌ای لرزشی پرانرژی (Spex 8000 mixer/mill) با استفاده از ظرف و گلوله فولاد ضد زنگ تحت اتمسفر هوا انجام شد. پودرها تحت شرایط نسبت جرمی گلوله به پودر متفاوت و تحت زمان‌های آسیاب مختلف آسیاب شدند. بعد از اینکه نمونه‌ها آسیاب شدند در محلول اسید هیدروکلریک برای خروج آهن و سپس با آب مقطر شستشو شدند. سپس نمونه‌ها تحت آزمایشات SEM و XRD و BET بررسی شدند. نتایج آزمایش نشان داد که آسیاب پر انرژی قادر به تولید نانو ذرات پودر سرامیک ترد است. با این وجود، تشکیل آگلومره‌های سخت در این روش شدیدتر است و نیاز به یک آگلومره زدایی قبل از کاربرد پودر می‌باشد [۱۶].

J.M.Wu آلومینای آمورف نانوسایز را با آسیاب گلوله‌ای و ترکیب پودر Al و ZnO سنتز کرد. در این مطالعه، پودر ZnO (خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات ۱۰-۲۰ میکرون) و Al (خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی، اندازه ذرات زیر ۱۵۰ میکرون) به طور استوکیومتری مخلوط شدند و در قندان فولادی ضد زنگ سخت شده آسیاب شدند. قطر گلوله‌ها برای عمل سایش ۹/۵ میلیمتر می‌باشد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ بود. میزان کل ترکیب پودری استفاده شده ۱۵ گرم بود. عمل سایش در آسیاب ماهواره‌ای QM-ISP با سرعت چرخشی ۲۳۰ rpm تحت اتمسفر آرگون با خلوص بالا انجام شد. ترکیبات پودری با استفاده از XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی JEM-100CX تحت آزمایش و بررسی قرار گرفتند. همچنین بر روی نمونه‌ها آزمایشات DTA و TEM نیز انجام شد. J.M.Wu نتیجه گرفت که واکنش احیایی حالت جامد ترکیب پودر Al و ZnO با آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته و ذرات آلومینای آمورف با اندازه ۱۰-۵۰ نانومتر و روی کریستالی تشکیل شده است. او همچنین نشان داد که اکسیدروی با آلومینیوم توسط مکانیسم دیفوزیون کنترل شده احیا می‌شود. واکنش احیا در دمای نسبتاً پایین صورت می‌گیرد که برای تشکیل آلومینای آمورف مناسب است [۱۷].

- 191 (2001) pp.16-20.
- 6- G. R. Karagedov and N. Z. Lyakhov, " Preparation and Sintering of nanosized α -Al₂O₃ Powder" Nanostructured Materials, VOL.11, pp. 559-572, 1999.
- 7- Ranjan K. Pati, Jagadish C. Ray, Panchanan Pramanik, "A novel chemical route for the synthesis of nanocrystalline α -Al₂O₃ powder" Materials Letters 44 2000 299-303.
- 8- Jiang Li, Yubai Pan, Changshu Xiang, Qiming Ge, Jingkun Guo , " Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process" Ceramics International xxx (2005) xxx-xxx.
- 9- R. Sarathi, S. R. Chakravathy and C. Venkata Shaiah, " Studies on Generation and Characterization of Nano Alumina Powder Using Wire Explosion Technique" International Journal of NanoScience Vol.3, No.6 (2004) 819-827.
- 10- L. C. Pathak, T. B. Singh, S. Das, A. K. Verma, P. Ramachandrarao, " the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder" Materials Letters 57 (2002) 380-385.
- 11- D. W. Johnson, " Ceramic Powder Preparation" American Ceramic Society. 71 [1], C-26-28 (1998).
- 12- J. M. Xue, Z. H. Zhou, J. Wang, " Nanocrystalline Ceramics by mechanical activation" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Volume 6: pages (417-433) 2004.
- 13- M. Berg, " Grinding of Aluminas" Ceramic processing before firing pp.103.1978.
- 14- Yiguang Wang, Csuryanarayana and Linan An, " Phase Transformation in Nanometer Sized γ - Al₂O₃ by Mechanical Milling" J. Am. Ceram. Soc, 88[3] 780-783 (2005).
- 15- E. Kostic, S. J. Kiss, S. Zec and S. Boskovic, " Transition of γ - Al₂O₃ into α -Al₂O₃ during Vibromilling" Powder Technology 107 (2000) 48-53.
- 16- Roberto Tomasi, Adriano A. Rabelo, Adiana S. A.Chinelatto, Laudo Reis and J. Botta F, "Characterization of high-energy millied alumina powders" Cerâmica Vol.44 n.289 Sãopaulo 1998.
- 17- J. M. Wu, " Nano-Sized amorphous alumina particeles obtained by ball milling ZnO and Al powder mixture" Materials Letters 48(2001) 324-330.
- 18- Junding, Takuya Tsuzuki and Paul G.Mc Cormick, "Ultrafine Alumina Particels Prepared by Mechanochemical / Thermal Processing" J. Am.Ceram.Soc 79 (11) 2956-58 (1996).

معرفی و کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی

(Artificial Neural Networks) در سرمایه

محمد مظلوم، دکتر حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

m.mazloom@gmail.com

۱- معرفی شبکه‌های عصبی (ANN)

در اواسط قرن بیستم به موازات پیشرفتهای علوم پزشکی و روانشناسی و همچنین با گسترش شناخت ساز و کار سیستم عصبی انسان، پایه‌های اولیه تکنیک شبکه‌های عصبی به عنوان ابزاری برای تحلیل مسائل گوناگون مهندسی بنا نهاده شد.



در واقع تکنیک شبکه‌های عصبی تلاشی برای مدل سازی سیستم عصبی و مغز انسان می باشد. انسان با حدود ۱۰۰ بیلیون نرون متولد می شود. بیشتر نرونها در مغز قرار دارند. علی رغم از دست دادن پیوسته نرون‌ها در طول عمر انسان، یادگیری همچنان ادامه می یابد.

شبکه‌های عصبی مصنوعی نیز قابلیت یادگیری و تعمیم دارند به همین دلیل جزء روشهای تحلیل هوشمند می باشند. شبکه‌های عصبی سعی در شبیه سازی روش محاسبه در

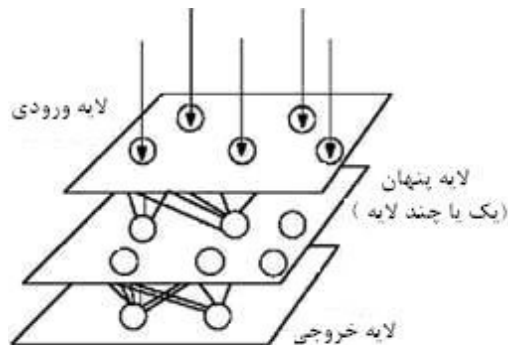
سیستمهای نرونی انسانی دارند. دانش بدست آمده فعلی از روش محاسباتی مغز هنوز ناقص است، با این وجود اطلاعات و شهود جمع آوری شده از مکانیزمهای محاسباتی مغز انسان می تواند الهامی برای مدل‌های جدید و ایده آل برای طرح‌های عملی باشد [۱ و ۲].

۲- ساختار شبکه‌های عصبی

هر شبکه عصبی متشکل از نرون هایی می باشد که در لایه های مختلف جای گرفته اند. هر نرون به تنهایی قابلیت چندانی ندارد ولی هنگامی که نرونها باهم ترکیب می شوند و تشکیل شبکه می دهند قابلیت های بالایی از خود نشان می دهند. مدل نرون مصنوعی برگرفته از نرونهای واقعی (سلول عصبی بدن انسان) می باشد. روش شبکه های عصبی در مواردی کاربرد دارد که قانون و تابعیت دقیق میان ورودی ها و خروجی ها (که مسائل گوناگون نقش متغیر ها را ایفا می کنند) در دست نباشد. در واقع در مسائلی که روابط بین متغیرها توسط قوانین خاص خود بطور دقیق مشخص شده اند بکارگیری روش شبکه های عصبی کاری بیهوده است [۱].

همانطور که اشاره شد ساختار شبکه‌های عصبی امروزی، از لایه‌های نرونی تشکیل شده است. در چنین ساختاری، نرون‌ها علاوه بر آنکه در لایه خود به شکل محدودی به یکدیگر اتصال داده شده‌اند، از طریق اتصال بین لایه‌ها نیز به نرون‌های طبقات مجاور ارتباط داده می‌شوند. در واقع نرونها توسط ضرایب وزنی به هم مربوط می شوند. ضریب وزنی بیانگر قدرت اتصالی یک نرون است و آستانه تحریک آن نرون را تعیین می کند. بنابراین هر نرون یک ضریب وزنی ورودی و یک ضریب وزنی خروجی دارد. رفتار یک شبکه توسط

تابع انتقال تعیین می‌شود. این تابع توسط طراح و براساس قوانین آموزش شبکه تعیین می‌شود. به هنگام آموزش شبکه روابط بین نرون‌ها بهینه شده و خطا به حداقل مقدار ممکن کاهش می‌یابد. در شکل ۱ نمونه‌ای از ساختار لایه‌ای یک شبکه عصبی مصنوعی نمایش داده شده است.



شکل ۱- نمونه‌ای از ساختار لایه‌ای یک شبکه عصبی [۵]

در این توپولوژی، گروهی از نرون‌ها از طریق ورودی‌های خود با جهان واقعی ارتباط دارند. گروه دیگری از نرون‌ها نیز از طریق خروجی‌های خود، جهان خارج را می‌سازند. در واقع این جهان خارج تصویری است که شبکه عصبی از ورودی خود می‌سازد یا می‌توان چنین گفت که جهان خارج تصویری است که شبکه عصبی از ورودی خود دارد. وظیفه لایه و یا لایه‌های درونی تحلیل و برقراری ارتباط بین داده‌های ورودی و خروجی می‌باشد.

۳- تفاوت شبکه‌های عصبی با روش‌های محاسباتی متداول

گفته شد که شبکه‌های عصبی روش متفاوتی برای پردازش و آنالیز اطلاعات ارائه می‌دهند. اما نباید این گونه استنباط شود که شبکه‌های عصبی می‌توانند برای حل تمام مسائل محاسباتی مورد استفاده واقع شوند. روش‌های محاسباتی متداول همچنان برای حل گروه مشخصی از مسائل مانند امور حسابداری، انبارداری و محاسبات عددی مبتنی بر فرمول‌های مشخص، بهترین گزینه محسوب می‌شوند. جدول ۱، تفاوت‌های بنیادی دو روش محاسباتی را نشان می‌دهد.

جدول ۱- تفاوت روش‌های محاسباتی متداول و شبکه‌های عصبی [۱]

مشخصه	روش محاسباتی متداول	شبکه‌های عصبی مصنوعی
روش پردازش	ترتیبی	موازی
توابع	منطقی	تجربی
روش فراگیری	به کمک قواعد	با مثال
کاربرد	حسابداری، واژه‌پردازی، ریاضیات، ارتباطات دیجیتال	پردازش حسگرها، تشخیص گفتار، نوشتار، الگو

شبکه‌های عصبی در مسیری گام برمی‌دارند که ابزارها توانایی فراگیری و برنامه‌ریزی خود را داشته باشند. ساختار شبکه‌های عصبی به گونه‌ای است که قابلیت حل مسئله را بدون کمک فرد متخصص و برنامه‌ریزی خارجی داشته باشند. شبکه‌های عصبی قادر به یافتن الگوهایی در اطلاعات هستند که هیچ‌کس، هیچ‌گاه از وجود آنها اطلاع نداشته است [۲].

به طور کلی مزایای زیر باعث شده است که شبکه‌های عصبی مورد توجه بسیاری از شاخه‌های علمی و صنعتی واقع شوند:

۱. قابلیت یادگیری و انطباق پذیری که شبکه را قادر به اصلاح درونی خود و پاسخ مناسب در برابر تغییرات محیطی می‌کند.
۲. موازی بودن پردازش که موجب افزایش سرعت محاسبات می‌شود. هر چند مدل‌های شبکه عصبی به زمان آموزش قابل ملاحظه‌ای نیاز دارند ولی بعد از یادگیری، سرعت بواسطه انجام محاسبات موازی بالا می‌رود.
۳. حساس نبودن به نویز که شبکه را قادر می‌سازد با وجود خطا در اندازه‌گیری و نیز داده‌های غیر دقیق، پیش بینی دقیقی داشته باشد. تحمل پذیری خطا یکی از خواصی است که شبکه‌های عصبی مصنوعی از سیستم‌های عصبی بیولوژیکی گرفته‌اند. سیستم‌های عصبی بیولوژیکی به گونه‌ای رفتار می‌کنند که حتی در حالتی از ضایعات ضربه‌ای عصبی، برخی نرون‌ها می‌توانند وظیفه سلول‌های آسیب دیده را فرا بگیرند و جانشین آنها شوند. شبکه‌های عصبی مصنوعی با الهام از این ویژگی به گونه‌ای طراحی می‌شوند که به آسیب‌های کوچک شبکه حساس نباشند.
۴. توانایی حل مسائل غیر خطی

۴- کاربرد شبکه‌های عصبی در صنعت سرامیک

در بسیاری از علوم مهندسی از جمله مهندسی مواد خواص و ویژگی‌های محصول تولید شده تابع عوامل متعددی است و در اغلب موارد هیچ ارتباط ریاضی مشخصی بین این عوامل وجود ندارد. در نتیجه ویژگی‌های بسیاری از محصولات توسط روش‌های آزمون و خطا مشخص شده و سپس در کارخانجات بهترین محصول آزمایش شده به صورت انبوه تولید می‌شود. از آنجایی که در دنیای امروز از یک طرف سرعت دستیابی به بهترین کیفیت در محصولات تولیدی عامل حیاتی در رقابت بین تولید کنندگان است و از طرف دیگر پارامترهای تاثیر گذار در کیفیت بسیاری از محصولات بسیار زیادند، شبکه‌های عصبی مصنوعی می‌توانند به عنوان یک دستیار سریع و قابل اعتماد در پیشگویی موارد آزمایش نشده مورد استفاده قرار گیرد. در حقیقت استفاده از یک شبکه آموزش دیده در خط تولید اپراتور را قادر می‌سازد تا در مدت کوتاهی شرایط بهینه و یا ویژگی‌های خط تولید را جهت جلوگیری از افت کیفیت محصولات پیش بینی کند.

در سال‌های اخیر تلاش‌های گسترده‌ای به منظور استفاده از شبکه‌های عصبی به منظور دستیابی به بهترین نمونه‌ها با حداقل آزمایشات و تجارب عملی صورت گرفته است که نتایج آن منجر به تولید محصولات بهتر و هزینه کمتر شده است. در این بخش خلاصه‌ای از چند فعالیت انجام شده در دنیا در این زمینه ذکر می‌شود:

در یکی از این کوشش‌ها خواص مکانیکی ابزارهای سرامیکی دو فاز $Al_2O_3 - (W, Ti)C$ و سه فاز $Al_2O_3 - TiC - ZrO_2$ با استفاده از شبکه‌های عصبی مورد ارزیابی و پیش بینی قرار گرفت [۳].

بدین منظور روابط غیر خطی میان اجزاء، میزان مواد خام تشکیل دهنده نمونه‌ها، استحکام خمشی و چقرمگی یک ابزار سرامیک توسط نرم افزار مطلب (Matlab) مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی ابزارهای سرامیکی نظیر استحکام خمشی، چقرمگی شکست، سختی مدول الاستیسیته و غیره تحت تاثیر عواملی نظیر ریزساختار، تکنولوژی تولید و ویژگی‌های مواد اولیه قرار دارند. شبکه عصبی طراحی شده دارای ۱۲ نرون ورودی ۸ نرون میانی و ۲ نرون خروجی می‌باشد. پارامترهای ورودی شبکه عبارت بودند از: سختی، مدول الاستیسیته، دانسیته، محتویات ماده زمینه و افزودنی‌ها. خروجی‌ها نیز شامل استحکام خمشی و چقرمگی شکست بود. شکل ۲ فلوچارت مراحل پیش‌بینی خواص مکانیکی این دو نوع ابزار کامپوزیتی سرامیکی نشان داده است.

آموزش شبکه توسط ۶۰ نمونه صورت گرفت. نتایج در مورد سرامیک دو فاز $Al_2O_3 - (W, Ti)C$ نشان



داد که شبکه با خطای کم و دقت قابل قبولی قادر به پیش بینی خواص مکانیکی نمونه های آزمایش نشده می باشد. در جدول ۲ مقادیر اندازه گیری و پیش بینی شده خواص مکانیکی این نمونه ها نشان داده شده است.



شکل ۲- فلوجارت پیش بینی خواص مکانیکی [۳]

جدول ۲- خواص مکانیکی اندازه گیری شده و پیش بینی شده [۳]

شماره گروه	درصد حجمی Al_2O_3	درصد حجمی (W,Ti)C	استحکام خمشی (MPa) پیش بینی شده	استحکام خمشی (MPa) اندازه گیری شده	خطا	چقرمگی شکست $MPam^{1/2}$ پیش بینی شده	چقرمگی شکست $MPam^{1/2}$ اندازه گیری شده	خطا
۱	۹۰	۱۰	۶۳۶	۶۲۹	۷	۴۶۳	۴۶۱	۰,۰۲
۲	۸۵	۱۵	۶۵۷	—	—	۴۶۶	—	—
۳	۸۰	۲۰	۷۰۰	۷۰۲	-۲	۴۸۸	۴۸۴	۰,۰۴
۴	۷۵	۲۵	۷۷۴	—	—	۵,۱۱	—	—
۵	۷۰	۳۰	۷۵۳	۷۶۵	-۱۲	۵,۱۷	۵,۲	۰,۰۳
۶	۶۵	۳۵	۷۴۲	—	—	۵,۰۸	—	—
۷	۶۰	۴۰	۷۳۳	۷۲۸	۵	۵,۰۷	۵,۰۶	۰,۰۱

این مقادیر به خوبی کارایی مدل شبکه عصبی ANN را در پیش بینی خواص مکانیکی یک ابزار سرامیکی با زمینه کامپوزیتی دو فازی تایید می کند.

در مورد ابزار سرامیکی سه فازی Al_2O_3 -TiC-ZrO₂، رابطه خواص مکانیکی و ترکیب پیچیده تر از یک ابزار دو فازی است. به منظور ساده سازی مدل مقدار حجمی Al_2O_3 در ابتدا به میزان ۶۰٪ ثابت نگه داشته شد و مقادیر دو فاز دیگر (TiC, ZrO₂)، در محدوده ۰ تا ۴۰٪ تغییر داده شد. در مرحله بعد مقدار حجمی TiC به میزان ۲۰٪ ثابت نگه داشته شد و مقادیر دوفاز دیگر (Al_2O_3 , ZrO₂) در محدوده ۰ تا ۸۰٪ تغییر داده شد. نتایج در جداول ۳ و ۴ آورده شده است.

جدول ۳- خواص مکانیکی پیش بینی شده برای Al_2O_3 -TiC-ZrO₂ [۳]

چقرمگی شکست MPam ^{1/2}	استحکام خمشی (MPa)	ZrO ₂ (درصد حجمی)	TiC (درصد حجمی)	Al ₂ O ₃ (درصد حجمی)
۱۲,۲۴	۹۵۶	۳۰	۱۰	۶۰
۱۲,۳۲	۹۷۵	۲۵	۱۵	۶۰
۱۱,۸۳	۹۶۶	۲۰	۲۰	۶۰
۸,۰۷	۷۶۳	۱۵	۲۵	۶۰
۷,۴	۵۹۳	۱۰	۳۰	۶۰

جدول ۴- خواص مکانیکی پیش بینی شده برای Al_2O_3 -TiC-ZrO₂ [۳]

چقرمگی شکست MPam ^{1/2}	استحکام خمشی (MPa)	ZrO ₂ (درصد حجمی)	TiC (درصد حجمی)	Al ₂ O ₃ (درصد حجمی)
۱۱,۸۸	۸۳۶	۳۰	۲۰	۵۰
۱۲,۰۴	۹۴۹	۲۵	۲۰	۵۵
۱۱,۸۳	۹۶۶	۲۰	۲۰	۶۰
۱۰,۲۱	۸۶۷	۱۵	۲۰	۶۵
۸,۳۸	۶۳۲	۱۰	۲۰	۷۰

همانطور که در جداول ۳ و ۴ دیده میشود، هرچند روش پیش بینی در جدول ۳ با جدول ۴ تفاوت دارد ولی مقادیر پیش بینی شده در هر دو مدل با هم همخوانی دارد. این مطلب نیز کارایی مدل ANN را در پیش بینی خواص مکانیکی ابزارهای سرامیکی سه فازی تایید می کند.

در کوشش دیگری تغییرات استحکام فشاری آجرهای آلومینا بالا توسط یک شبکه عصبی ۴ لایه ای مورد بررسی قرار گرفت [۴].

یکی از پارامترهای مهمی که باید در انتخاب آجرهای آلومینا بالا مورد توجه قرار گیرد استحکام فشاری است. همچنین در دماهای بالا یک دیرگداز می بایست مقاومت تحت بار خوبی داشته باشد. جهت نیل به این هدف می بایست چندین فاکتور تحت کنترل قرار گیرد. در این زمینه تاکنون مدلهایی نظیر برون یابی، رگرسیون و منطق فازی مورد بررسی قرار گرفته اند. ولی در این مطالعه مدل ANN مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مربوطه جهت ارزیابی با مجموعه ای از داده های واقعی مورد آزمایش قرار گرفت. داده های مورد استفاده در این مطالعه از یک کارخانه تولید کننده آجر دیرگداز در ترکیه گرفته شد و آزمایشات بر طبق استاندارد ISO انجام گرفت.

متغیرهای ورودی که به طور مستقیم تولید این نوع آجر را تحت تاثیر قرار می دهند عبارت بودند از: ترکیب شیمیایی (% Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO), حجم آجر، دمای زینتر، دانسیته کلی و تخلخل ظاهری. هدف ساخت یک مدل ANN جهت پیش بینی استحکام فشاری آجر بود. بر این اساس مدل ANN تشکیل شده بود از ۱۲ نرون ورودی برای ۱۲ متغیر، دو لایه مخفی متشکل از ۲۴ و ۱۲ نرون و یک لایه خروجی که معرف استحکام فشاری بود که داده های ورودی در جدول ۵ ارائه شده است. در مجموع ۲۵۰ نتیجه از کل ۳۰۰ تست انجام گرفته به صورت تصادفی جهت آموزش مدل به کار رفت و ۵۰ نتیجه باقیمانده جهت آزمایش شبکه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش شبکه نشان داد که میانگین خطا در پیش بینی استحکام فشاری ۵۰ نمونه، تقریباً ۲/۷۵ بود.

همچنین میزان حساسیت مدل نسبت به تغییرهای ورودی مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که نمونه ها از محصولات تجاری یک کارخانه انتخاب شده بودند، متغیرهای شیمیایی به دلیل تغییرات کم حذف شدند و تنها حساسیت مدل نسبت به تغییرات پارامترهایی نظیر حجم آجر، دمای زینتریگ، دانسیته کلی و تخلخل ظاهری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استحکام فشاری آجر نسبت به تغییرات دانسیته کلی و

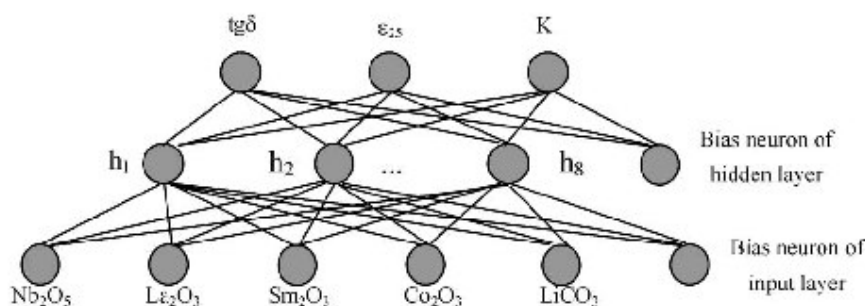
تخلخل ظاهری بسیار حساس است ولی نسبت به تغییرات دمای زینترینگ و حجم آجر از حساسیت کمتری برخوردار است.

جدول ۵- ورودی های مورد استفاده در مدل ANN [۴]

کد	متغیر ورودی	داده های مورد استفاده در ساخت مدل	
		حداقل	حداکثر
X ₁	SiO ₂	۳۶,۶۳	۳۷,۷۴
X ₂	Al ₂ O ₃	۵۶,۲	۵۶,۶۱
X ₃	TiO ₂	۱,۵۹	۱,۸۵
X ₄	Fe ₂ O ₃	۱,۴۵	۱,۸۴
X ₅	CaO	۰,۲۲	۲۶
X ₆	MgO	۰,۶۲	۲,۱۲
X ₇	Na ₂ O	۰,۰۷	۰,۰۸
X ₈	K ₂ O	۰,۱۵	۰,۱۶
X ₉	حجم آجر (cm ²)	۰,۸۴	۲,۰۲
X ₁₀	دمای زینترینگ (°C)	۱۳۰۵	۱۴۰۰
X ₁₁	دانشینه بالک (g/cm ³)	۲,۲۲	۲,۵۱
Y ₁₂	تخلخل ظاهری (%)	۱۶,۶۲	۲۴,۹۴
Y ₁	استحکام فشاری (N/mm ²)	۶۰,۴	۹۵

در زمینه الکترو سرامیکها نیز فرمولاسیون $BaTiO_3$ توسط شبکه عصبی مصنوعی مورد بررسی قرار گرفته است [۵]. روند کار بدین صورت بود که $BaTiO_3$ و پنج افزودنی ذکر شده توزین و توسط یک بال میل مخلوط شدند. پودر حاصله پس از خشک شدن به صورت قرص هایی آماده شد و سپس قرصها در دمای ۱۲۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت زینتر شده و با خمیر نقره پوشش داده شدند. بدین ترتیب با اضافه کردن در صداهای مختلفی از Nb_2O_5 و La_2O_3 و Sm_2O_3 و Li_2O_3 و Co_2O_3 به مقدار ثابتی $BaTiO_3$ ، ۲۱ نمونه خازن از نوع $X7R$ ساخته شد و تلفات دی الکتریکی خازنها در دمای محیط ($tg\delta_{25}$)، قابلیت نفوذپذیری در دمای محیط (ϵ_{25}) و حداکثر ضریب دمایی خازن $K(TCC)$ در محدوده دمایی ۵۵- تا ۱۲۵ درجه سانتی گراد برای هر خازن اندازه گیری شد.

پس با استفاده از این داده ها یک شبکه عصبی سه لایه ای طراحی شد و تحت آموزش قرار گرفت. از آنجا که مقدار $BaTiO_3$ ثابت است، مدل ANN تشکیل شده است از ۵ نرون ورودی، ۸ نرون میانی و ۳ نرون خروجی. تعداد نرون میانی (۸) توسط اصولی که جهت طراحی شبکه های عصبی به کار می رود تعیین شد. مدل ساختاری شبه عصبی مورد استفاده در شکل ۳ نشان داده شده است.



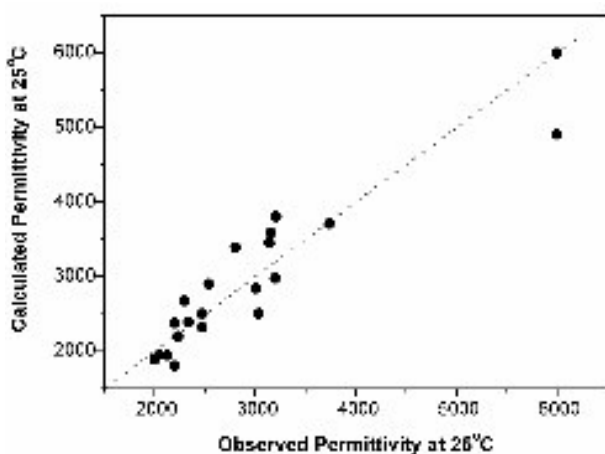
شکل ۳- نمای شماتیکی از مدل شبکه طراحی شده جهت ارزیابی فرمولاسیون $BaTiO_3$ [۵]



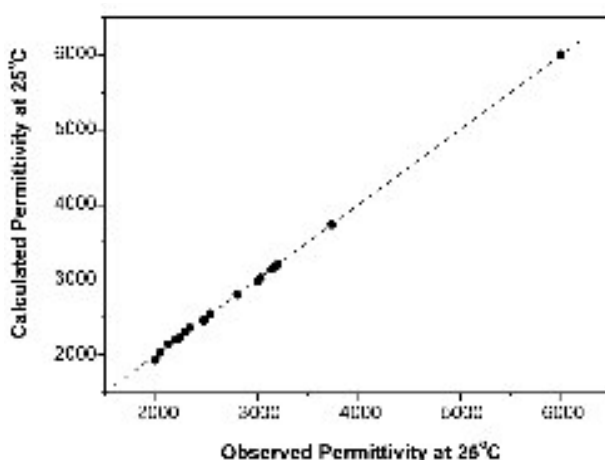
همزمان از همین نتایج توسط روش معمولی آنالیز رگرسیون خطی چند تایی (MNLR) مدل دیگری جهت یافتن فورمولاسیونی بین متغیرهای ورودی و خروجی طراحی شد. به عنوان مثال مدل‌های نهایی $(tg\delta_{25})$ و (ϵ_{25}) به صورت زیر در آمد:

$$\begin{aligned} tg\delta = & -0.2338 - (1.5799E-03) * Nb_2O_5 + (2.7261E-03) * La_2O_3 \\ & + 0.0332 * Sm_2O_3 - (3.3571E-04) * Co_2O_3 + (9.2345E-03) * Li_2CO_3 \\ & + (2.4387E-04) * Nb_2O_5 * La_2O_3 + (8.7886E-5) * Nb_2O_5 * Sm_2O_3 \\ & - (1.2898E-03) * La_2O_3 * Sm_2O_3 + (1.2593E-04) * Co_2O_3 * Li_2CO_3 \\ \epsilon_{25} = & 78699063 - 234.0488 * Nb_2O_5 - 866.6985 * La_2O_3 - 266.8280 * Sm_2O_3 \\ & - 338.1283 * Co_2O_3 - 35.9705 * Li_2CO_3 + 78.8240 * Nb_2O_5 * La_2O_3 \\ & - 4.0792 * Nb_2O_5 * Sm_2O_3 + 57.5871 * La_2O_3 * Sm_2O_3 + 9.6048 * Co_2O_3 * Li_2CO_3 \end{aligned}$$

که در آن مقدار اکسیدها به صورت mg بیان می شود. نتایج حاصل از ۲ مدل در شکل ۴ برای مدل MNLR و در شکل ۵ برای مدل ANN نشان داده شده است.



شکل ۴- رابطه بین مشاهده شده و محاسبه شده توسط مدل MNLR [۵]



شکل ۵- رابطه بین (ϵ_{25}) مشاهده شده و محاسبه شده توسط مدل ANN [۵]

ملاحظه می شود که مدل ANN بسیار دقیق تر از روش MNLR قادر به یافتن روابط در مسائل غیر خطی می باشد.

تحقیقات در خصوص کاربرد شبکه های عصبی در سرامیک نشان می دهد گرچه این روش در ابتدای راه می باشد اما نتایج بدست آمده همخوانی مناسبی با نتایج عملی دارد و به نظر می رسد در آینده نزدیک با توسعه و گسترش کاربردی شبکه های عصبی، شاهد برنامه ریزی های دقیقتری برای بهبود کیفیت محصولات تولیدی و همچنین کاهش هزینه های آزمایشگاهی باشیم.

منابع

۱. مسعود سعیدی، آشنایی با شبکه های عصبی (Networks Neural) ماهنامه شبکه شماره ۵۱، بهمن ۱۳۸۳.
۲. منیژه منتظریان، بازشناسی گفتار پیوسته فارسی به کمک شبکه های عصبی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده کامپیوتر، ۱۳۷۸.
3. C. Z Huang, L. Zhang , L. He, J. Sun, B. Fang, B. Zou, Z. Q. Li, X. Ai, A study on the prediction of the mechanical properties of a ceramic tool based on an artificial neural network . Journal of Material Processing Technology 129 (2002) 399-402.
4. M. Oguz Guler, Recep Artir. Modular neural network modeling of compressive strength of high-alumina bricks by using tangent function. Materials and Design (2005).
5. Dong Guoa, Yongli Wanga, Juntao Xiab, Cewen Nana, Longtu Lia. Investigation of BaTiO3 formulation: an artificial neural network (ANN) method. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1867–1872.

مایکروویو و کاربرد آن در سنتز احتراقی

مهدیار والفی^۱، تورج عبادزاده^۱، مهران صولتی هاشجین^۲، کاوس فلامکی^۱

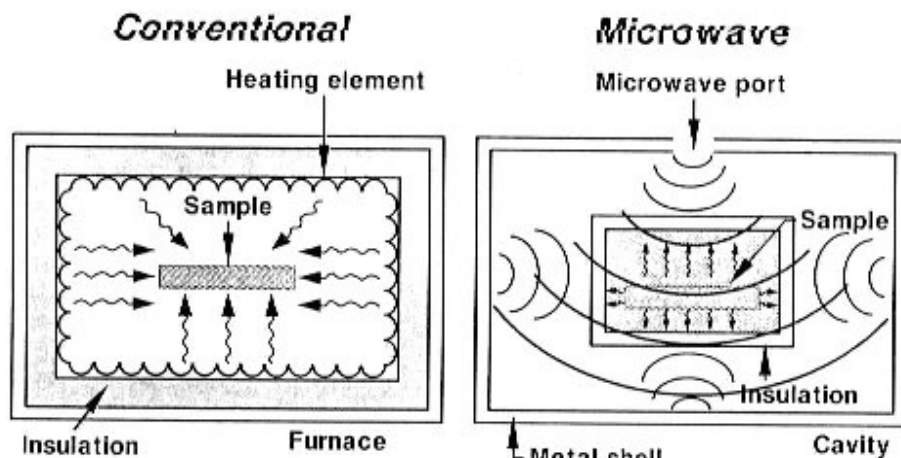
^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشگاه صنعتی امیر کبیر

m-valefi@merc.ac.ir

۱- مقدمه

در ۲۰ سال اخیر، فرهای مایکروویو به عنوان یکی از اصلی ترین وسایل در بیشتر آسپزخانه‌ها به کار می‌روند. زمان پخت سریعتر و مصرف کم انرژی نسبت به روشهای پخت مرسوم از مزایای اولیه آنها می‌باشند. استفاده از انرژی مایکروویو برای فرآوری مواد دارای مزایایی مشابه در کاهش زمان فرآوری و مصرف کم انرژی می‌باشد [۱].

گرمایش مایکروویو اساساً متفاوت با روشهای مرسوم است. در فرآیند مایکروویو گرما به جای اینکه توسط منبع خارجی ایجاد شود در داخل ماده تولید می‌شود (شکل ۱). همچنین در انتقال حرارت، انرژی توسط شیب حرارتی انتقال می‌یابد، ولی در گرمایش با مایکروویو، انرژی الکترومغناطیس به انرژی حرارتی تبدیل می‌شود و عمدتاً بحث تبدیل انرژی است تا انتقال انرژی [۱، ۲].



شکل ۱- مقایسه گرمایش مایکروویو و روشهای مرسوم [۲]

علاوه بر گرمایش حجمی، انتقال انرژی در سطوح مولکولی دارای چندین مزیت می‌باشد. مایکروویو می‌تواند برای گرمایش موضعی مواد به کار رود. ساختار مولکولی بر توانایی اثر متقابل مایکروویو و ماده و انتقال انرژی تاثیرگذار است. زمانی که ماده مورد تماس دارای خواص دی‌الکتریکی متفاوت باشد، مواد با اتلاف بیشتر جاذب مایکروویو می‌شوند. این پدیده گرمایش موضعی، برای اهداف گوناگونی کاربرد دارد. در اتصالات مرسوم سرامیکها، انرژی و زمان قابل ملاحظه‌ای در هنگام گرم کردن فصل مشترک به وسیله هدایت از زیرپایه تلف می‌شود. با استفاده از مایکروویو، ویکارگیری ماده ای با اتلاف بیشتر در فصل مشترک، قابلیت گرمایش افزایش خواهد یافت. در مواد چند فاز، بعضی از فازها امکان بیشتر جفت شدن^۱ با مایکروویو را دارا می‌باشند. پس امکان فرآوری مواد با ریزساختارهای جدید یا منحصر به فرد به وسیله گرمایش فازهای مجزا وجود دارد. مایکروویو همچنین می‌تواند واکنشهای شیمیایی که در فرآیندهای مرسوم

^۱ Coupling

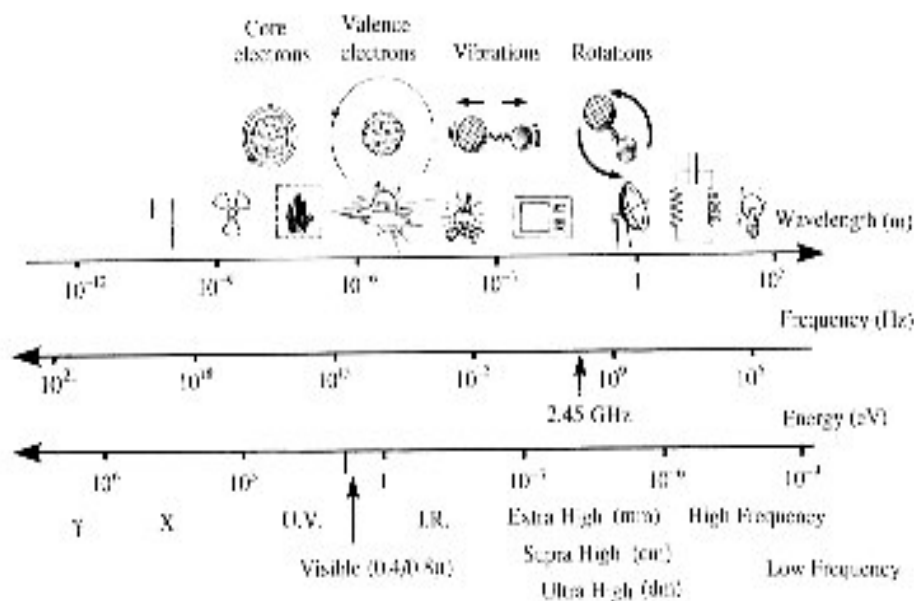
امکان پذیر نمی باشد را با گرمایش موضعی واکنش دهنده ها انجام پذیر سازند. بنابراین امکان سنتز مواد جدید به وجود می آید.

از دلایل دیگر علاقه به فرآوری با میکروویو نسبت به روشهای مرسوم: (۱) کاهش هزینه تولید با توجه به مصرف کم انرژی و کاهش زمان فرایند (۲) بهبود یکنواختی و کارایی محصولات (۳) خواص و ریزساختار منحصر به فرد (۴) سنتز مواد جدید، می باشد [۲].

۲- اصول میکروویو

۲-۱- تاریخچه

اولین اشارات به فر میکروویو احتمالاً در مقاله مجله ای درباره پیشرفتهای جدید رادارهای خطوط هوایی بوده است. این فر می توانست بیسکویت را در ۲۹ ثانیه، همبرگر را در ۳ ثانیه، و برشهای سوسیس را در ۱۰ ثانیه پخت کند. اولین فرهای میکروویو تجاری توسط P.Spencer، از شرکت Raytheon در سال ۱۹۵۲ توسعه یافت. P.Spencer که منبع تولید کننده توانهای بالای میکروویو برای کاربردهای رادار را مطالعه می کرد متوجه ذوب شدن شکلاتها در جیبهایش شد. از طرف دیگر گفته می شود که P.Spencer هنگامی که مقداری مواد غذایی در جیبش بوده و در برابر یک منبع میکروویو فرکانس بالا در حال کار ایستاده بود متوجه پخت مواد غذایی شد. این ایده منجر به تولید فرهای میکروویو در سال ۱۹۶۱ و تجاری شدن آنها شد. گسترش وسیع کاربرد خانگی فرها در طی سالها ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ در نتیجه انتقال تکنولوژی به ژاپن و تجاری شدن جهانی آن بود [۳].



شکل ۲- طیف الکترومغناطیس [۳].

۲-۲- طیف الکترومغناطیس

در طیف الکترومغناطیس، اشعه میکروویو در محدوده انتقالی میان اشعه ماوراء قرمز و امواج رادیویی قرار دارد که در شکل ۲ نشان داده شده است. طول موج آنها ما بین ۱cm و ۱m و فرکانس ما بین ۳۰GHZ تا ۳۰۰MHZ است [۳]. درون این بخش از طیف الکترومغناطیسی، فرکانسهایی وجود دارد که در رادارها و ارتباطات ماهواره ای تلویزیونها به کار می رود. برای گرمایش با میکروویو از دو فرکانس که توسط کمیته



فدرال ارتباطات (FCC) برای صنایع، علوم و پزشکی تخصیص یافته استفاده می‌شود. دو فرکانس مرسوم به کار رفته ۰/۹۱۵ و ۲/۴۵ GHz می‌باشد. هم‌اکنون کوره‌های مایکروویو مجاز به عملیات در فرکانسهای متغیر از ۰/۹ تا ۳۰ GHz برای فرآوری مواد توسعه یافته‌اند [۱]. فرهای مایکروویو کنونی در فرکانس ۲/۴۵ GHz عمل می‌کنند که به خاطر تشدید جذب بوسیله مولکولهای آب در این فرکانس می‌باشد.

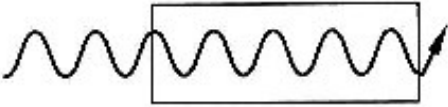
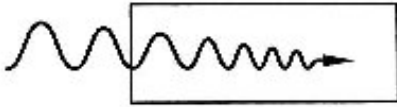
۲-۳- اجزای مایکروویو

کوره های مایکروویو شامل سه بخش عمده می‌باشند: منبع، خطوط انتقال، اعمال کننده‌ها. منبع مایکروویو اشعه‌های الکترومغناطیس را تولید می‌کند و خطوط انتقال، انرژی الکترومغناطیس را از منبع به اعمال کننده‌ها منتقل می‌کند. در اعمال کننده‌ها انرژی توسط ماده جذب یا منعکس می‌شود [۱].

۲-۴- برخورد ماده و مایکروویو

گرمایش با مایکروویو براساس ظرفیت جذب انرژی الکترومغناطیس ماده می‌باشد. انرژی توسط برخورد میدان الکترومغناطیسی با ماده، در ماده منتقل می‌شود و سرانجام خواص دی‌الکتریک تعیین کننده اثر میدان الکترومغناطیسی به روی ماده است. بنابراین، فیزیک برخورد مایکروویو با ماده دارای اهمیت ویژه‌ای در فرآوری مواد است.

مایکروویو همچنین از قوانین اپتیک پیروی می‌کند و می‌تواند بسته به نوع ماده عبور کند، جذب شود و یا منعکس گردد (شکل ۳). در مواد هادی، الکترون‌ها در ماده در واکنش به میدان الکتریکی به صورت آزادانه حرکت می‌کنند بنابراین فلزات امواج مایکروویو را بازتاب می‌کنند.

	Material type	Penetration
	TRANSPARENT (Low loss insulator)	Total
	OPAQUE (Conductor)	None (Reflected)
	ABSORBER (Lossy insulator)	Partial to Total
	ABSORBER (Mixed) (a) Matrix = low loss insulator (b) Fiber / particles / additives = (absorbing materials)	Partial to Total

شکل ۳- رفتار مواد در برابر مایکروویو [۲].

در مواد عایق، الکترون‌ها به صورت آزادانه جریان پیدا نمی‌کنند، ولی توزیع مجدد و یا اعوجاج دو قطبی‌های دائمی یا القا شده می‌تواند گرمای ایجاد شده را بالا ببرد. موادی همچون سرامیک‌های دی‌الکتریک (عایق‌های الکتریکی مثل Al_2O_3 و MgO و SiO_2) نسبت به مایکروویو در دمای محیط شفاف هستند. با افزایش دما این مواد جاذب مایکروویو شده و گرم می‌شوند. مواد دیگری مثل CuO , MnO_2 , Co_2O_3 , SiC جاذب مایکروویو در دمای اتاق می‌باشد. می‌توان با افزودن مواد جاذب به مواد شفاف میزان جذب آنها را افزایش داد که در شکل ۳ نشان داده شده است [۲].

۲-۴-۱- خواص دی الکتریک ها

مواد عایق با اعمال انرژی الکترومغناطیسی فرکانس بالا می توانند گرم شوند. اصل فیزیکی این تبدیل حرارت متکی بر قابلیت میدان الکتریکی به ایجاد پلاریزاسیون بارها در ماده گرم شده می باشد. برخورد میان موجهای الکترومغناطیسی ماده بوسیله نفوذپذیری دی الکتریک به صورت ϵ کمی می شود. جزء الکتریکی موج الکترومغناطیسی می تواند باعث جریان بارها شود. آنها همچنین باعث حرکت بارها متصل شده می شوند. ذخیره انرژی الکترومغناطیسی در محیط مورد تشعشع و تبدیل حرارتی مرتبط با فرکانس تحریک الکترومغناطیسی دو جنبه اصلی پدیده پلاریزاسیون ناشی از برخورد میان موج الکترومغناطیس و محیط دی الکتریک می باشد. دو جنبه اصلی بر خود موج میکروویو با ماده با فرمول مختلط برای نفوذپذیری دی الکتریک توسط رابطه زیر بیان می شود:

$$\left(\epsilon_o = 8.86 \times 10^{-12} \frac{f}{m} \right)$$

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_o \epsilon'_r - j\epsilon_o \epsilon''_r \quad (1)$$

که ϵ_o نفوذپذیری دی الکتریک خلاء ϵ' و ϵ'' بخش حقیقی و غیر حقیقی نفوذپذیری دی الکتریک مختلط، ϵ'_r و ϵ''_r بخشهای حقیقی و غیر حقیقی نفوذپذیری نسبی دی الکتریک مختلط می باشند. ذخیره انرژی الکترومغناطیس بوسیله بخش حقیقی و تبدیل حرارتی متناسب با بخش غیر حقیقی است [۱،۴]. عبارت مرسوم دیگر برای بیان خواص دی الکتریک تانژانت اتلافی است [۲].

$$t_g \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_o \epsilon'} \quad (2)$$

که σ هدایت موثر کل که باعث هدایت و جابجائی جریانها و f فرکانس می باشند. تعدادی خواص وجود دارد که به حساسیت دی الکتریک ماده نسبت داده می شود. این خواص شامل قطبش الکترونی، قطبش اتمی، قطبش (جهت گیری) دوقطبی ها و مکانیزمهای قطبش ماکسول وانگر^۲ می باشند. در فرکانس های میکروویو قطبش دوقطبی ها به عنوان مهمترین مکانیزم برای انتقال انرژی در سطوح مولکولی در نظر گرفته می شود [۴].

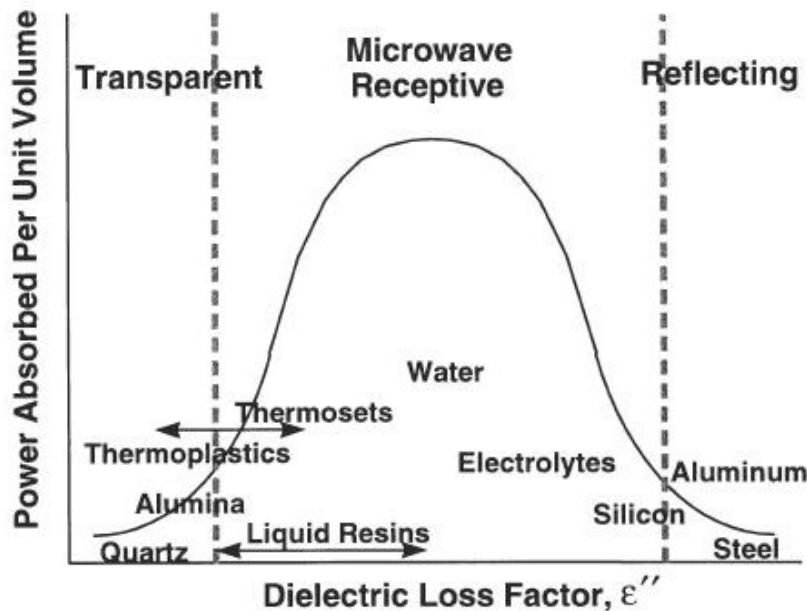
توان جذب شده در واحد حجم $\left(\frac{W}{m^2} \right) P$ برای گرمایش از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$(3) P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_o \epsilon'_r \tan \delta |E|^2$$

که $\left(\frac{v}{m} \right) E$ مقدار میدان داخلی است. معادله ۳ نشان می دهد که توان جذب شده به صورت خطی با فرکانس، $\tan \delta$ و مربع میدان الکتریکی تغییر می کند. فرض شده است که توان در تمام حجم یکنواخت باشد و تعادل حرارتی نیز بدست آمده است. به علاوه $f, \epsilon'_r, \tan \delta$ و E به یکدیگر وابسته اند. و همچنین E وابسته به اندازه، هندسه و محل ماده درون محفظه میکروویو و طراحی و ظرفیت محفظه می باشد. از آنجا که میدان الکتریکی، با انتشار و نفوذ مایکروویوها در ماده جاذب تضعیف می شود، پارامتر مناسب D که عمق نفوذ می باشد در کاهش توان به میزان نصف مقدار اولیه است که به عنوان معیاری برای مقایسه شدت برهمکنش میکروویو با مواد مختلف به کار می رود:

$$D = \frac{3\lambda_o}{8.686\pi \tan \delta \left(\frac{\epsilon'_r}{\epsilon_o} \right)^{1/2}}$$

که λ_0 طول موج اولیه می‌باشد [۲].



شکل ۴- رابطه فاکتور اتلاف دی الکتریک و توانایی جذب میکروویو برای چند ماده [۱].

عمق نفوذ و دانستن اینکه چگونه میدان الکتریکی از سطح کاهش می‌یابد خصوصاً برای فرآوری مواد ضخیم مهم می‌باشد. اگر عمق نفوذ میکروویو خیلی کمتر از ضخامت ماده باشد فقط سطح ماده گرم می‌شود و بقیه ماده توسط هدایت گرم خواهد شد. مواد با هدایت بالا و ظرفیت کم (مثل فلزات) دارای فاکتور اتلاف دی الکتریک بالا هستند. با زیاد شدن فاکتور اتلاف دی الکتریک، عمق نفوذ تقریباً به صفر می‌رسد. مواد با این خواص بازتابنده میکروویو می‌باشند. مواد با فاکتور اتلاف کم دارای عمق نفوذ بالائی هستند. در نتیجه انرژی خیلی کمی در این مواد جذب می‌شود و این مواد در برابر انرژی میکروویو شفاف هستند. بخاطر این رفتار، انتقال انرژی میکروویو در مواد دارای فاکتور اتلاف دی الکتریک در محدوده هدایت متوسط موثرتر می‌باشد. (شکل ۴). به طور متقابل، در گرمایش مرسوم انتقال گرما به طور موثر، در مواد با هدایت بالا مشاهده می‌شود.

خواص دی الکتریکی وابسته به جابجایی دو قطبی‌ها در ساختار است و بنابراین تابع دما، فرکانس و برای سیستم‌های واکنشی، درجه واکنش می‌باشد. برای مثال، در دمای محیط کاربید سیلیسیم دارای فاکتور اتلاف ۱,۷۱ در فرکانس ۲/۴۵ GHZ است. فاکتور اتلاف در دمای ۶۹۵°C برای همین فرکانس ۲۷,۹۹ می‌باشد [۱]. پس از مروری کوتاه بر اصول میکروویو در این بخش به کاربردهای میکروویو، به خصوص در مواد سرامیکی می‌پردازیم.

۳- کاربردهای میکروویو

اولین کاربردهای تجاری در فرآوری مواد با میکروویو به اوایل دهه ۱۹۶۰ در مورد کاربرد در صنعت ریخته‌گری و ریخته‌گری دقیق گزارش شده است. کاربردهای دمای بالا مثل ذوب کردن و سینتر در اواخر دهه ۱۹۶۰ و اوایل ۱۹۷۰ آغاز شد [۲]. از مهمترین کاربردهای میکروویو که به صورت صنعتی نیز در آمده‌اند می‌توان به خشک کردن، سینتر، تسریع فرایند ریخته‌گری دوغابی، عملیات انحلال مواد معدنی و سرامیکها و همچنین سنتز مواد اشاره کرد. نمونه‌های متعددی از کاربردهای میکروویو در صنعت گزارش شده که در جدول ۱ خلاصه شده است.



جدول ۱- کاربرهایی از میکروویو در صنعت [۵].

مزایای استفاده از میکروویو	شرکت تهیه کننده محصول	صنایع استفاده کننده از محصول	فرآیند
سریع، گرمایش حجمی	Cober Electronics, Inc.	ساخت اتومبیل	پخت لاستیکها
سریع، گرمایش حجمی سطح مقطعهای ضخیم	CME Corp.	آنالیز شیمیایی	تعیین رطوبت و انحلال اسید
صرفه جویی در زمان	EA Technologies	ساختمانی	خشک کردن و پخت سفید آلات سرامیکی
گرمایش یکنواخت، کاهش هزینه	NIRIN/Astex, Inc./ Wavemat, Inc.	ساخت قطعات با ماشین	رسوب از فاز بخار به کمک میکروویو الماس
سرعت بالای انحلال پلاسما و خلوص بالای لایه نشانی	NIRIN/Astex, Inc./ Wavemat, Inc.	الکترونیک	رسوب از فاز بخار به کمک میکروویو الماس
سرعت بالای انحلال پلاسما و خلوص بالای لایه نشانی	Astex, Inc.	نیمه هادی	اچ کردن
یکنواخت، گرمایش انتخابی و سریع	Lambda Technologies, Inc.	الکترونیک	پخت چسب در تکنولوژی مانت سطحی
صرفه جویی در هزینه، کیفیت بالا،	Cycleclean, Inc.	نگه داری آزاد راه ها	بازیافت آسفالت

مهمترین مزیت میکروویو صرفه جویی در انرژی می باشد که در مقایسه با کوره های مرسوم بین ۱۰ تا ۹۰٪ در مصرف انرژی صرفه جویی ایجاد می شود.

در نهایت لازم به ذکر است پیشرفت ها در زمینه صنعتی شدن بیشتر میکروویو در صنعت مستلزم ایجاد ارتباطی قوی بین تولید کننده محصول و تولید کننده تجهیزات (میکروویو، مهندسين برق و مکانیک) می باشد. همچنین تحقیقات پایه ای در زمینه بر خورد میکروویو با مواد مختلف، راه را در صنعتی شدن بیشتر میکروویو در فرایندهای سرامیکی هموارتر می سازد.

در پایان این بخش به کاربرد میکروویو در سنتز مواد به ویژه سنتز احتراقی که پدیده ای بسیار جدید در زمینه تولید مواد نانومتری می باشد می پردازیم.

از مهمترین کاربردهای میکروویو می توان به سنتز هیدروترمال به کمک میکروویو که جهت تولید پودرهای نانومتری گوناگون به کار می رود اشاره کرد. Komarneni و همکارانش [۷] اولین گروهی بودند که توانستند با تلفیق سنتز هیدروترمال به کمک میکروویو محدوده وسیعی از پودرهای نانومتری سرامیکی و فلزی را سنتز نمایند. آنها مزایایی به شرح زیر را گزارش کردند:

۱) سرعت سریع گرمایش تا دمای عملیات باعث صرفه جویی در مصرف زمان و انرژی می شود (۲ افزایش سینتیک واکنش از درجه مقداری ۱ به ۲، که باز هم منجر به ذخیره زمان و انرژی می شود (۳ تشکیل فازهای مطلوب).

Bondioli و همکاران [۸] پارامترهایی چون pH محلول غلظت یونها، دما و زمان واکنش بر خواص پودری چون نوع پلی مرف، اندازه بلورک ها، توزیع اندازه ذرات و میزان آگلومرا سیون را در سنتز هیدروترمال با میکروویو زیر کونیا مورد بررسی قرار دادند. اندازه بلورک های پودر زیر کونیا بدست آمده با این روش ۱۰-۲۰ nm گزارش شده است

۳-۱- سنتز احتراقی به کمک میکروویو

با توجه به مزایای گرمایش با میکروویو، کاربرد انرژی میکروویو برای سنتز مواد غیر آلی توسط احتراق

مزایایی را نسبت به واکنشهای احتراق مرسوم پیشنهاد می کند. مقالات متعددی کاربرد تلفیقی از انرژی میکروویو به همراه فرایند SHS برای سنتز مواد سرامیکی را گزارش کرده اند [۹،۱۰].

کاربرد انرژی میکروویو به همراه واکنش احتراقی محلول برای سنتز پودرهای سرامیکی بسیار جدید می باشد و مقالات اندکی در این زمینه موجود است. اولین گزارش این فرایند در سال ۱۹۹۸ توسط Park و همکارانش ارائه شده است [۱۱].

Kiminami و همکارانش [۱۲]، به طور کامل تری به سنتز احتراقی آلفا آلومینا به کمک میکروویو پرداختند. نتایج تحقیقات این دو گروه بیانگر این است که پودر به دست آمده از سنتز احتراقی با میکروویو ریزتر و فعال تر است نسبت به پودری که فرایند احتراق آن با استفاده از گرمایشهای مرسوم انجام شده است. همچنین سطح ویژه پودر آلومینای به دست آمده از این روش $25/5 \text{ m}^2/\text{g}$ است که در مقایسه با روش مشابه در کوره $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ، تقریباً دو برابر شده است. فرایند احتراق در میکروویو منجر به خروج یکنواخت گاز و پراکنده شدن سریع حرارت می شود. این امر باعث تشکیل فومی حجیم تر و محصولاتی متخلخل تر نسبت به روشهای مرسوم می شود. همچنین گرمایش سریع میکروویو زمان واکنش را از ۵ دقیقه به کمتر از ۲ دقیقه کاهش می دهد.

Manoharan و همکاران [۱۳] فرایند احتراق میکروویو را با استفاده از مخلوطهای نیتراتی مختلف به همراه آمید/هیدرازید به عنوان سوخت گزارش کرده اند. موادی چون CaCr_2O_4 ، MgCr_2O_4 ، Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ به طور موفقیت آمیزی به کمک این روش سنتز شده اند. همچنین مشخص شده است که با توجه به نوع ترکیب رفتار احتراق متفاوت می باشد.

پودر نانوکریستال ZnWO_4 ، با استفاده از مخلوط نیتراتی کاتیونهای مربوط و اسید سیتریک به عنوان سوخت به کمک میکروویو سنتز شده است. اندازه متوسط بلورک ها ۱۸-۲۵ nm گزارش شده است. همچنین مزایای پودر حاصل از سنتز احتراقی با میکروویو در مقایسه با روشهای مرسوم ویژگیهایی چون زمان کوتاه واکنش، اندازه ذرات کم، توزیع اندازه ذرات باریک و خلوص بالا می باشد [۱۴].

اخیراً Fu و همکاران موفق شدند موادی چون سریا دوپ شده با ایتریا [۱۵]، $(\text{YAG})\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [۱۶] و فریتهای لیتیوم [۱۷]، $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ [۱۸] را با استفاده از فرایند سنتز احتراقی با کمک میکروویو تهیه نمایند. به عنوان مثال، سنتز احتراقی $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ با میکروویو سرعت بالا و همچنین ظرفیت اولیه تخلیه و سیکل عملکردی بهتر، در مقایسه با روش حالت جامد از مزایای سنتز احتراقی با میکروویو می باشند.

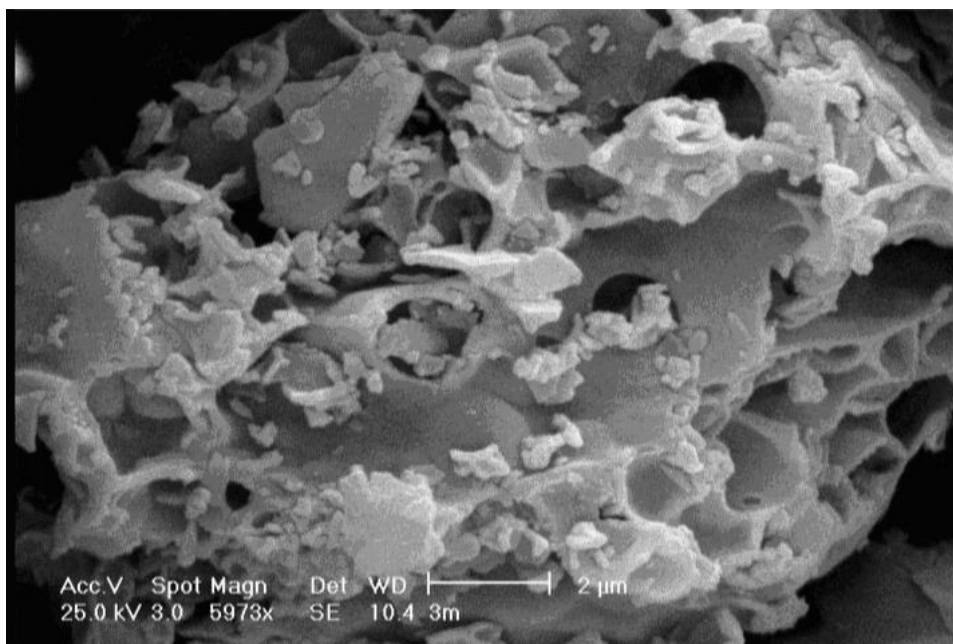
۳-۲- کارهای انجام شده

پس از مروری بر کارهای انجام شده در زمینه سنتز احتراقی با میکروویو به صورت خلاصه کارهای انجام شده در این خصوص را بیان می کنیم. پودر نانو بلور زیرکونیای پایدار شده با ۸٪ مولی ایتریا مورد استفاده در الکترولیت پیل سوختی به صورت موفقیت آمیزی به کمک این روش سنتز و خواص پودری آن بهینه شده است. مدت زمان انجام واکنش در میکروویو کمتر از ۲۰ ثانیه می باشد که در مقایسه با روشهای دیگر سنتز احتراقی با گرمایش های مرسوم بسیار کوتاهتر است. اندازه بلورک ها به کمک رابطه شرر [۱۹]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \text{ بدست آمد.}$$

در این رابطه B پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع آن بر حسب رادیان، λ طول موج پراش پرتو ایکس بر حسب نانومتر، t قطر متوسط دانه ها بر حسب نانومتر و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب رادیان می باشد، بین ۷-۹ nm بسته به میزان سوخت به کار رفته اندازه گیری شد. تصاویر SEM نیز حضور تخلخل و فومی بودن و آگلومراسیون پودرها که از خصوصیات فرایند احتراق است را تایید می نماید [۲۱].

همچنین بیشینه سطح ویژه اندازه گیری شده $26 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد که بسته به میزان سوخت به کار رفته در فرایند احتراق تغییر می کند.



شکل ۵- تصویر SEM پودر زیرکونیای پایدار شده با ۸٪ مولی ایتریا تهیه شده به روش سنتز احتراقی با مایکروویو [۲۰]

گزارش کامل این تحقیق هم اکنون در حال تکمیل می باشد، که نتایج آن به صورت کامل تر در آینده ارایه می شود. علاوه بر این تحقیق پروژه دیگری برای سنتز سرمت نیکل- زیرکونیا - ایتریا با استفاده از این روش هم اکنون در حال اجرا می باشد.

در پایان می توان سرعت بالا، هزینه کم و سادگی روش در مقایسه با دیگر روشهای سنتز پودر نانو بلور را از مزایای این روش دانست.

مراجع

1. E. T. Thostensou, T. W. Chou, "Microwave processing: fundamentals & application" Composites: Part A 30 1055-1071 (1999).
2. W. H. Sutton, "Microwave processing of ceramic materials", Am. Ceram. Soc. Bull. 68[2] : 376-386 (1989).
3. Lopy, "Microwave inorganic synthesis", (WILEY-VCH, 2002).
4. Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, V. E. Semoenov, "High-temperature microwave processing of materials", Journal of Physics D: Applied Physics 34 R55-R75 (2001).
5. D. E. Clark, W. H. Sutton, "Microwave processing of materials", Annual Review of Materials Science 26 299-331, (1996).
6. مهديار والفي، "فرآوری مواد با مایکروویو"، سمینار کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۴.
7. S. Komarneni, H. Katsuki, "Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process", Pure Apply Chemicals, 74[9]:1537-1543, (2002).
8. F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, G. C. Pellacani, "Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders", J. Am. Ceram. Soc. 84 2728-2730, (2000).
9. D. E. Clark, I. Ahmad, R. C. Dalton, "Microwave ignition & combustion synthesis of composites", Material Science & Engineering A 144 91-97, (1991).

10. T. Yin, M. Barmatz, H. Feng, J. Moore, "Microwave induced combustion synthesis of ceramic and ceramic-metal composites" In *Microwaves: Theory & Application in materials processing III*, Ceramic Transaction, 59 541-548, (1995).
11. H. K. Park, Y. S. Han, D. K. Kim, C. H. Kim, "Synthesis of LaCrO_3 Powders by Microwave induced combustion of metal nitrate-urea mixture solution", *Journal of Material Science Letters* 17 785-787, (1998).
12. R. H. G. A. Kiminami, M. R. Morelli, D. C. Folz, D. E. Clark, "Microwave synthesis of alumina powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 63-67, (2000).
13. S. S. Manoharan, Swati, S. J. Prasanna, M. L. Rao, R. K. Sahu, "Microwave-assisted synthesis of fine particle oxides employing wet redox mixtures", *J. Am. Ceram Soc.* 85 2469-2471, (2002).
14. J. H. Ryu, C. S. Lim, W-C. Oh, K. B. Shim, "Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnWO_4 powders via a water-based citric complex precursor", *Journal of Ceramic Processing Research* 5 316-320, (2004).
15. Y-P. Fu, C-H. Lin, "Preparation of Y_2O_3 -doped CeO_2 nanopowders by microwave – induced combustion process", *Journal of Alloy & Compound* 389 165-168, (2005).
16. Y-P. Fu, "Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ powders by Microwave-induced combustion process & their luminescence properties", *Journal of Alloy & Compound* in press, (2005).
17. Y-P. Fu, S. Taso, C-T. Hu, Y-D. Yao, "Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$) powder & their characterization", *Journal of Alloy & Compound* 395 272-276, (2005).
18. Y-P. Fu, Y-H. Su, C-H. Lin, "Comparison of microwave – induced combustion & solid-state reaction for synthesis of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ powders & their electrochemical properties", *Solid State Ionic* 166 137-146, (2004).
19. B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", (2nd Edition, Addison-Wesley publishing, 1977).
۲۰. مهدیار والفی، "سنتز احتراقی پودر نانوکریستال زیر کونیای پایدار شده با ایتربا به کمک مایکروویو"، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۵.
21. K. C. Patil, S. T. Aruna & S. Ekamboram, "Combustion Synthesis" *Current Opinion in Solide State & Materials Science* 2 158-165, (1997).