

## سنتز نانوپودر کامپوزیت آلومینا-مولایت به روش سل-ژل با استفاده از نمک آلومینیوم و سیلیکای کلئیدی

علی صداقت<sup>۱</sup>، احسان طاهری نساچ<sup>۲\*</sup>، گیان دمینیک سرارو<sup>۳</sup>، ریکارد چکات<sup>۳</sup> و تورج عبادزاده<sup>۱</sup>

- ۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، گروه کامپوزیت و نانوپودر
- ۲- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد
- ۳- دانشگاه ترنتو، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد و تکنولوژی صنعتی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۸/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲

### چکیده

با استفاده از روش سل-ژل می‌توان به توزیع یکنواخت مولایت در زمینه آلومینا دست یافت. در این کار پژوهشی، نانوپودر آلومینا-مولایت با استفاده از  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و سیلیکای کلئیدی به روش سل-ژل سنتز شد. بر اساس الگوهای XRD پیش ماده‌های آلومینا-مولایت ۱۵ درصد حجمی که در دماهای مختلف کلسینه شدند، آلومینای میانی (گاما، کاپا) و فازهای سیلیکا (کوارتز و تری‌دی‌میت) در  $900^\circ\text{C}$  تشکیل شدند. سپس استحاله فازی به آلومینای آلفا و مولایت در محدوده دمایی  $1300-1000^\circ\text{C}$  انجام شد. سطح ویژه نانوپودر کلسینه شده در دمای  $900^\circ\text{C}$ ،  $9.00 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$  بدست آمد. در نهایت نانوپودر توسط TEM مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوپودر، آلومینا، مولایت، سل-ژل، استحاله فازی.

### ۱- مقدمه

نمی‌کند. کامپوزیت آلومینا-مولایت در مقایسه با آلومینای خالص می‌تواند مقاومت بیشتری در برابر شوک حرارتی داشته باشد [۴،۵،۱۰]. همچنین این کامپوزیت در مقایسه با مولایت خالص خواص مکانیکی بهتری می‌تواند داشته باشد [۸،۹]. با کنترل شبکه متخلخل در کامپوزیت آلومینا-مولایت خاصیت جذب صوت تقویت شده است و عایق‌های صوتی با خواص مکانیکی تقویت شده مطرح شده‌اند [۱۱]. روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی پودرهای سرامیکی بسیار ریز و خالص از جمله تبخیر، پلاسما، اسپری درآئینگ (Spray Drying)، فریز درآئینگ، هیدروترمال (Hydrothermal) و هیدرولیز به عنوان یک روش تر وجود دارد [۱۲]. روش سل-ژل نسبت به سایر روش‌ها مزایای ذیل را دارد.

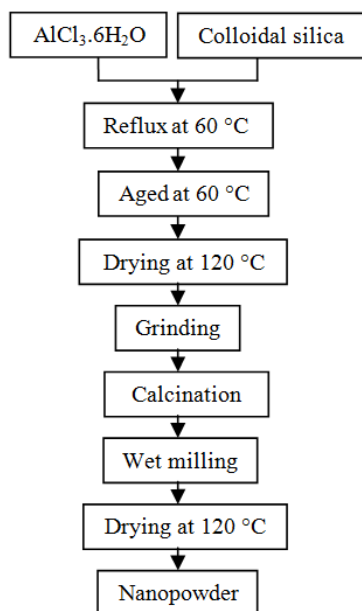
آلومینا به علت خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی (سختی و مقاومت به سایش بالا، نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی پایین، مقاومت الکتریکی و شیمیایی بالا) کاربردهای متنوعی مانند استفاده در نازل، سایپند، آستر کوره، محافظ سیم ترموکوپل و زیرلایه دارد [۱-۳]. همچنین مولایت در زمینه آلومینا موجب کاهش مدول یانگ و ضریب انبساط حرارتی کامپوزیت آلومینا و در نتیجه تقویت مقاومت کامپوزیت در برابر شوک حرارتی می‌شود [۴-۹]. اما مولایت سختی و چقرمگی پایینی دارد. البته به ازای مقادیر کم مولایت به عبارت دیگر تا ۱۵ درصد حجمی، مقادیر سختی و چقرمگی آلومینا تغییری

\*عهده‌دار مکاتبات: احسان طاهری نساچ

نشانی: تهران، بزرگراه جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس

تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۳۰۶، دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۳۹۰، پست الکترونیکی: [taheri@modares.ac.ir](mailto:taheri@modares.ac.ir)

سل-ژل سنتز شد. ویژگی‌های مواد اولیه به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده‌اند. مطابق با نسبت استوکیومتری مولایت و متناسب با درصد حجمی در نظر گرفته شده برای مولایت (۱۵ درصد حجمی)، محلول آبی نمک آلومینیوم با مقدار لازم سیلیکای کلئیدی در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h رفلکس شد. سپس ژل حاصل در  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا خشک شود. سپس توسط هاون عقیق خرد شد. پیش ماده آلومینا-مولایت در دماهای مختلف به مدت ۲ h ( $1750^{\circ}\text{C}$ – $900^{\circ}\text{C}$ ) کلسینه شد. پودرهای کلسینه شده با استفاده از گلوله‌های آلومینایی و اتانول مطلق آسیاب شدند.



شکل ۱: فلوجارت سنتز نانوپودر کامپوزیت آلومینا.

جدول ۱: ویژگی‌های نمک آلومینیوم محصول شرکت Merck به شماره ۱۰۱۰۸۴.

AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	فرمول شیمیایی
۲۴۱/۴۳ g/mol	جرم مولی
۱۳۳۰ g/l (۲۰ °C)	حلالیت در آب
~۱۰۰ °C	نقطه ذوب
~۲/۴۰ g/cm <sup>3</sup> (۲۰ °C)	چگالی
~۲/۵ (۵۰ g/l, H <sub>2</sub> O, ۲۰ °C)	pH مقدار

آنالیز حرارتی ژل خشک شده پیش ماده آلومینا-مولایت تحت جریان ثابت هوا با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای

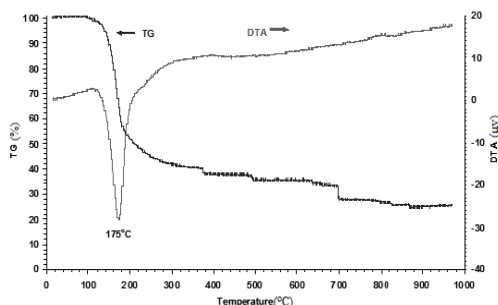
سرامیکی با خلوص بسیار بالا می‌توان بدست آورد، به علت روش‌های خالص‌سازی همچون تقطیر یا تبلور مجدد که باید روی مایع یا آلکوکسیدها اعمال شود. سرامیک‌های چند جزئی (Multicomponent) و کامپوزیتی با همگنی و یکنواختی بسیار بالا می‌توان بدست آورد، زیرا انرژی و در نتیجه دمای سنتز پایین است. در ضمن امکان تهیه انواع مختلف مواد، برای مثال لایه‌های نازک، پوشش‌ها، الیاف وجود دارد، زیرا کنترل شرایط واکنش آسان است [۱۲، ۱۳]. مولایت ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) یکی از فازهای بلوری در سیستم دوتایی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  است که تحقیقات بسیار گران قیمتی روی آن صورت گرفته است، زیرا مولایت انبساط حرارتی کم، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب و مقاومت بالایی در برابر خزش دارد [۱۴]. برای سنتز مولایت از مخلوط سل و نمک به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. این روش‌ها در مقایسه با مخلوط سل‌ها دارای مزایایی است، زیرا بجای اختلاط ساده ذرات، ذرات کامپوزیتی تحت شرایط خاصی تشکیل می‌شوند. ذرات کامپوزیتی از طریق جذب، هیدرولیز و واکنش‌های رسوبی نمک روی سطح ذرات سل می‌توانند تشکیل شوند [۱۵]. برخی از محققین [۱۶–۱۸] از یک روش دوفازی استفاده نموده‌اند که سل بوهمیت در میان TEOS محلول در الکل پراکنده شد و با حرارت دادن، ژل تشکیل شد. آنالیز حرارتی این ژل یک پیک گرمازا در حدود  $1350^{\circ}\text{C}$  به سبب تشکیل مولایت نشان داد. لی و همکارانش [۱۹] و کیم و همکارانش [۲۰] اثرات اسیدیته پیش ماده و دمای سینترینگ بر سنتز و مورفولوژی مولایت با استفاده از روش هم‌رسوبی نیترات آلومینیوم و سل سیلیکای کلئیدی را بررسی نمودند. آنها مولایت را بالای  $1200^{\circ}\text{C}$  بدست آوردند و مورفولوژی آن وابسته به اسیدیته است. اما هدف از کار تحقیقاتی حاضر سنتز و تولید نانوپودر آلومینا-مولایت با استفاده از کلرید آلومینیوم آبدار و سیلیکای کلئیدی مبتنی بر تکنیک سل-ژل است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

پودر آلومینا-مولایت با استفاده از  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  حل شده در آب مقطر و سیلیکای کلئیدی مطابق شکل ۱ به روش

این نمونه نیز در این محدوده دمایی یک کاهش وزنی را نشان می‌دهد. این واکنش گرماگیر مربوط به خروج ترکیبات کالر و آب است [۲۲، ۲۳]. اما کاهش وزن در حدود  $850^{\circ}\text{C}$  به پایان می‌رسد. بنابراین بهتر است تکلیس در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  انجام شود.



شکل ۲: نمودارهای DTA و TG بدست آمده برای ژل خشک شده پیش ماده آلومینا-مولایت.

شکل ۳ الگوهای XRD پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در دماهای مختلف ( $1750^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$ ) را نشان می‌دهد. فازهای آلومینای میانی ( $\gamma$ ،  $\kappa$ ) در  $900^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شوند. لازم به ذکر است در تحقیق دیگری [۲۳] که نماد آلومینایی بوسیله کلرید آلومینیوم آبدار و سیلیکای کلئیدی تهیه شد، فاز آمورف در  $800^{\circ}\text{C}$  به آلومینای میانی ( $\gamma$ ) تبدیل شد. در ادامه، با توجه به شکل ۳ آلومینای آلفا و برخی پیک‌های کوارتز و تری‌دیمیت در کنار آلومینای میانی در  $1000^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. پس سیلیکای کلئیدی قبل از واکنش با آلومینا جهت تشکیل مولایت به شکل کوارتز و تری‌دیمیت متبلور شد. سپس در دماهای بالاتر فازهای کریستالی آلومینا و سیلیکا باهم واکنش دادند و مولایت تشکیل شد، زیرا مطابق با شکل ۳ در  $1300^{\circ}\text{C}$  اثری از فازهای کریستالی سیلیکا نیست، بلکه فقط فازهای کریستالی مولایت و آلومینا مشخص شدند. اما در  $1750^{\circ}\text{C}$  پیک‌های مولایت مشاهده نمی‌شوند. دامنه پایداری مولایت توسط عوامل مؤثر بر واکنش تجزیه حرارتی آن (دما، زمان،  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  و  $P_{\text{total}}$ ) محدود می‌باشد و این واکنش در دمای بالا، زمان طولانی، فشار بالای بخار آب، فشار پایین اتمسفر یا اتمسفر حیاتی گزارش شده است [۱۵].

$1000^{\circ}\text{C}$  توسط دستگاه PL-STA 1500 صورت گرفت. آزمون پراش اشعه ایکس برای آنالیز فازی پودرهای کلسینه شده با استفاده از پرتوی  $\text{CuK}\alpha$  انجام شد. آنالیز جذب و دفع نیتروژن بر روی پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  سانتیگراد توسط دستگاه ASAP 2010 انجام شد. سپس منحنی‌های ایزوترم و توزیع اندازه تخلخل بدست آمد و سطح ویژه به روش BET محاسبه شد.

جدول ۲: ویژگی‌های سیلیکای کلئیدی محصول شرکت Aldrich به شماره ۴۲۰۸۴۰۴.

فرمول شیمیایی	$\text{SiO}_2$
جرم مولی	۶۰/۰۸ g/mol
غلظت	سوسپانسیون ۴۰٪ وزنی در آب
سطح ویژه	$\sim 135 \text{ m}^2/\text{g}$
چگالی	$1/295 \text{ g/ml at } 25^{\circ}\text{C}$
مقدار pH	۹/۱

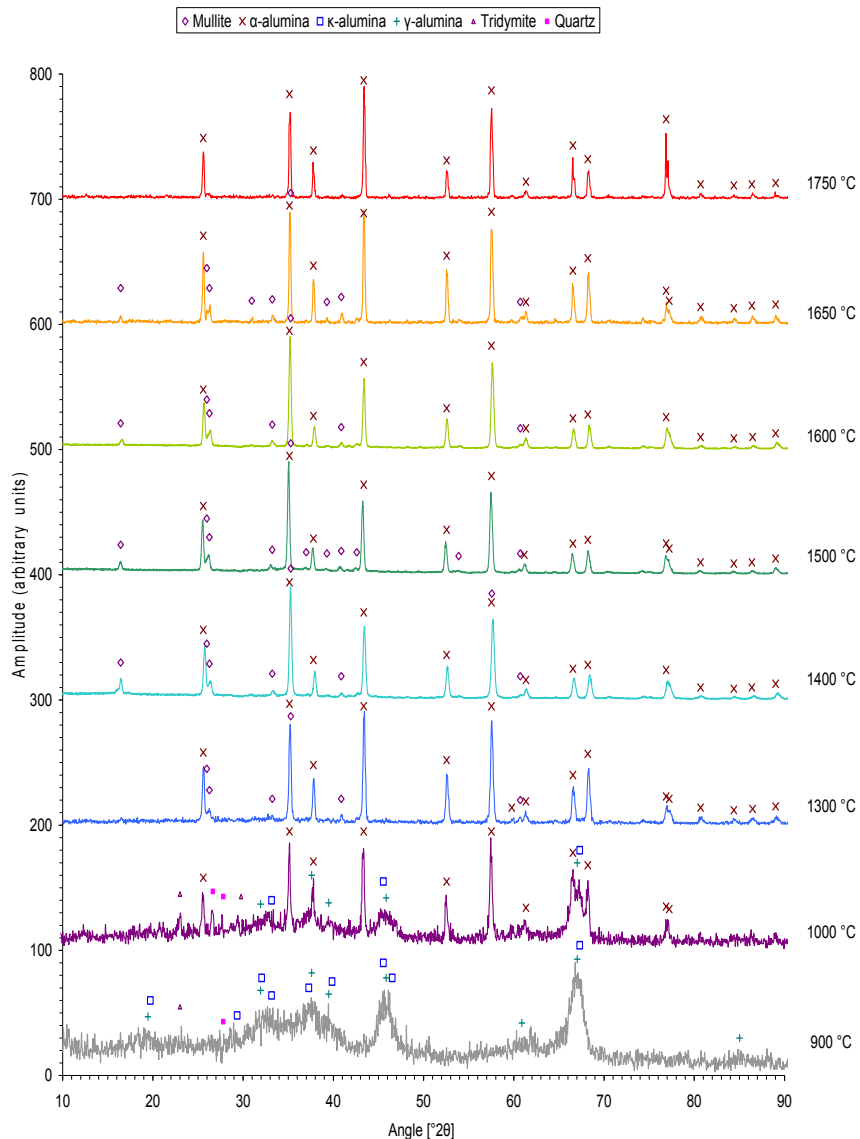
در مورد ذرات غیرمتخلخل، متوسط اندازه ذره پودر (d) با داشتن سطح ویژه با استفاده از رابطه ذیل محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$d = \frac{SF}{SSA \times \rho} \quad (1)$$

SF عامل وابسته به شکل ذرات است که برای ذرات کروی برابر با ۶ است. SSA سطح ویژه پودر و  $\rho$  دانسیته ظاهری پودر است. دانسیته ظاهری پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در  $900^{\circ}\text{C}$  توسط پیکنومتر گازی با گاز هلیوم (Micromeritics, model 1035) سنجیده شد. مشاهده ریزساختار این پودر بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips EM208S, 100 kV) انجام شد.

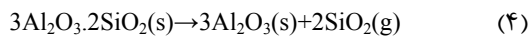
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ آنالیز حرارتی (STA) ژل خشک شده پیش ماده آلومینا-مولایت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. منحنی DTA این ژل خشک شده در  $175^{\circ}\text{C}$  یک پیک اندوترم را نشان می‌دهد و منحنی TG



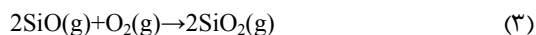
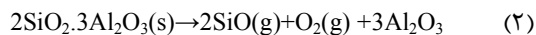
شکل ۳: الگوهای XRD پیش ماده آلومینا-مولایت در دماهای مختلف.

بطور خلاصه:



شکل ۴ ایزوترم جذب و دفع نیتروژن (a) و توزیع تخلخل (b) پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در  $900^\circ C$  را نشان می‌دهد. خلاصه این آنالیز در جدول ۳ ارائه شده است. در ضمن این جدول دانسیته ظاهری این پودر و متوسط اندازه این ذرات که بوسیله رابطه ۱ محاسبه شده

برای مثال، سطوح نمونه مولایت که در اتمسفر هلیوم بین  $1650^\circ C$  تا  $1800^\circ C$  حرارت داده شده است با تشکیل آلومینای آلفا و فضاهای خالی مربوط به سیلیکون تخریب می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مولایت در  $1750^\circ C$  پیرو واکنش‌های ذیل تجزیه می‌شود [۱۵]:

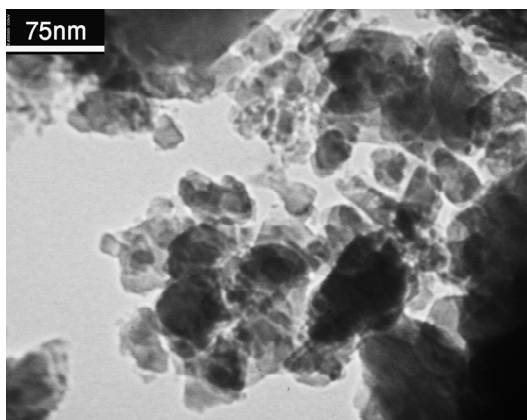


حین تکلیس این پودر، ذرات آلومینا به صورت ورقه‌هایی در کنار هم قرار گرفته و اگرگیگیت تشکیل می‌دهند و در میان آنها خلل و فرجی به شکل شکاف باقی می‌ماند. این واقعیت می‌تواند توضیحی بر اختلاف بین متوسط اندازه ذرات (۱۵ nm) که بوسیله رابطه ۱ محاسبه شد با متوسط اندازه تخلخل‌ها (۱۹ nm) از یک طرف و اندازه ذراتی که در شکل ۵ مشاهده می‌شود از طرف دیگر باشد.

جدول ۳: ویژگی‌های پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در ۹۰۰ °C به مدت ۲ h

۱۰۵/۴±۰/۴ m <sup>2</sup> /g	سطح ویژه BET
۳/۶۴۶±۰/۰۰۷ g/cm <sup>3</sup>	دانسیتة ظاهری
۱۵ nm	متوسط اندازه ذرات
۱۰۶ m <sup>2</sup> /g	سطح ویژه تخلخل‌ها
۰/۵۰ cm <sup>3</sup> /g	حجم تخلخل
۱۹ nm	قطر متوسط تخلخل‌ها

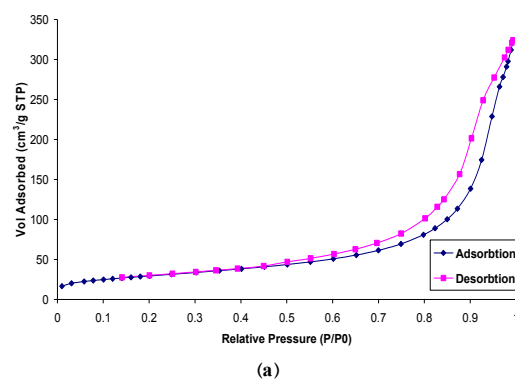
مطابق با نسبت استوکیومتری مولایت و متناسب با درصد حجمی در نظر گرفته شده برای مولایت محلول آبی نمک آلومینیوم با مقدار لازم سیلیکای کلئیدی در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۲۴ h رفلکس شد. سپس ژل حاصل در ۱۲۰ °C به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا خشک شود. آنگاه توسط هاون عقیق خرد شد. پیش ماده آلومینا-مولایت در دماهای مختلف به مدت ۲ h (۹۰۰-۱۷۵۰ °C) کلسینه شد. پودرهای کلسینه شده با استفاده از گلوله‌های آلومینایی و اتانول مطلق آسیاب شدند.



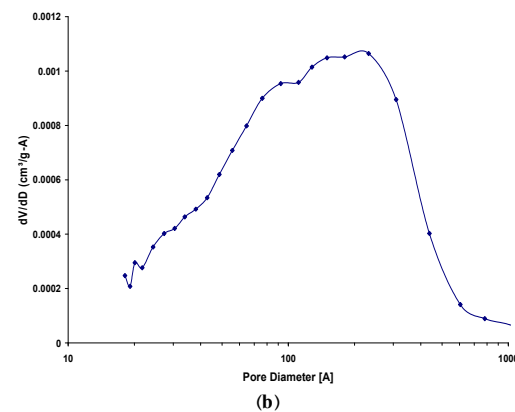
شکل ۵. تصویر TEM از پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در ۹۰۰ °C به مدت ۲ h

است را نیز نشان می‌دهد. سطح ویژه پودر و دانسیته ظاهری آن به ترتیب  $105.4 \pm 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $3.646 \pm 0.007 \text{ g/cm}^3$  است. در ضمن متوسط اندازه ذرات ۱۵ nm بدست آمد. البته تصویری که بوسیله TEM در میدان روشن از این پودر بدست آمد (شکل ۵) نشان دهنده ذراتی با اندازه‌هایی در محدوده ۸۰-۱۰ nm است. مطابق با شکل ۴، ایزوترم این پودر از گروه IIB است و تخلخل‌های مزو وجود دارند [۲۳].

وجود حلقه هیستریزس در نمودار ایزوترم جذب و دفع نیتروژن به علت وجود نیروی مویبگی تخلخل‌ها می‌باشد. شکل این منحنی و لوپ هیستریزس که از نوع H3 است مؤید حضور اگرگیگیت‌هایی از ذرات ورقه‌ای با حضور تخلخل‌های غیرصلب (Non-rigid) به شکل شکاف (Slit-shaped) است.



(a)



(b)

شکل ۴: پیش ماده آلومینا-مولایت کلسینه شده در ۹۰۰ °C به مدت ۲ h ایزوترم جذب و دفع نیتروژن و (b) توزیع اندازه تخلخل.

از آنجائیکه ذرات آلومینا معمولاً در چنین فرآیندهایی به شکل ورقه‌ای در می‌آیند، نتیجه گرفته می‌شود که در

- [5] C. Aksel, *Ceramics International*, **29**, 2003, 183.
- [6] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2008, 329.
- [7] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 2009, 31.
- [8] M. Schehl, L.A. Diaz, R. Torrecillas, *Acta Materialia*, **50**, 2002, 1125.
- [9] F.C. Zhang, H.H. Luo, S.G. Roberts, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2007, 6798.
- [10] G. Ruan, Zh. Zhang, M. Yin, *Rare Metals*, **30**, 2011, 506.
- [11] M. Carlesso, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 2013, 2549.
- [12] C.W. Won, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **131**, 1998, 161.
- [13] S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 1980, 403.
- [14] T. Ebadzadeh, *Materials Science and Engineering A*, **355**, 2003, 56.
- [15] H. Schneider, S. Komarneni, "Mullite", Wiley, Weinheim, 2005.
- [16] B.E. Yoldas, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 1980, 479.
- [17] D.W. Hoffman, R. Roy, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 1984, 468.
- [18] G.M. Anilkumar, P. Mukundan, A.D. Damodaran, K.G. Warriar, *Mat. Lett.*, **33**, 1997, 117.
- [19] J.E. Lee, J.W. Kim, Y.G. Jung, C.Y. Jo, U. Palk, *Ceramics Intern.*, **28**, 2002, 935.
- [20] J.W. Kim, J.E. Lee, Y.G. Jung, C.Y. Jo, J.H. Lee, U. Paik, *J. Mat. Res.*, **18**, 2003, 81.
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", Academic Press, London, 1999.
- [22] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, *Journal of Alloys and Compounds*, **494**, 2010, 289.
- [23] A. Sedaghat, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 2006, 2818.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوپودر آلومینا-مولایت با استفاده از کلرید آلومینیوم آبدار و سیلیکای کلوئیدی به روش سل-ژل سنتز شد. خلاصه نتایج کار به شرح ذیل می‌باشند:

- مولایت در  $1300^{\circ}\text{C}$  تشکیل و در  $1750^{\circ}\text{C}$  تجزیه و در نهایت آلومینای آلفا در دمای بالا تشکیل شد.
- سطح ویژه BET و متوسط اندازه ذرات پودر کامپوزیت آلومینا، کلسینه شده در  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ h، به ترتیب  $15\text{ nm}$  و  $105/4 \pm 0/4\text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد.

#### مراجع

- [1] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, **2**, 1992, 808.
- [2] E. Medvedovski, *Ceramics International*, **32**, 2006, 369.
- [3] H.H. Luo, F.C. Zhang, S.G. Roberts, *Materials Science and Engineering A*, **478**, 2008, 270.
- [4] S. Mezquita, R. Uribe, R. Moreno, C. Baudin, *British Ceramic Transactions*, **100**, 2001, 246.