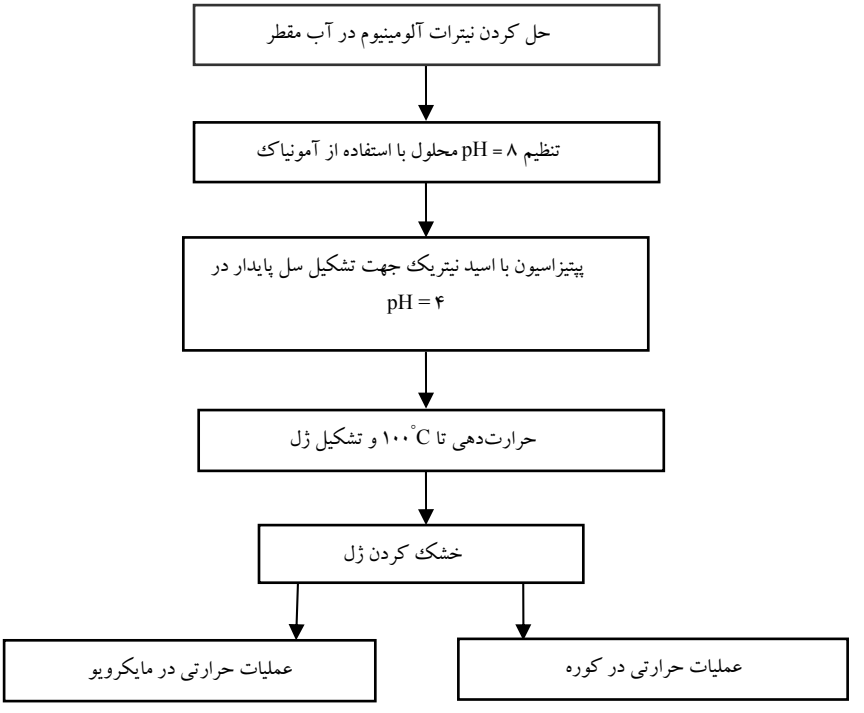
مقایسه خواص نانوپودر اکسید آلومینیوم سنتز شده در کوره و مایکروویو

لیلا شریفی[*1]، تورج عبادزاده[2] و سید حسین میرحسینی[3]
۱- عضو هیأت علمی جهاد دانشگاهی واحد یزد
۲- دانشیار، پژوهشگاه مواد و انرژی
۳- استادیار پژوهش، جهاد دانشگاهی واحد یزد
[*]sharifi.leila.jd@gmail.com
(تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۰۹/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۱۴)

چکیده
در این تحقیق نانوپودر آلومینا به روش سل- ژل سنتز شد. سل بوهمیت از هیدرولیز نیترات آلومینیوم در pH = ۸ و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و سل به دست آمده به دو قسمت تقسیم شد. قسمتی از آن پس از حرارت‌دهی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به ژل تبدیل و ژل خشک شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در کوره تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و پودر آلفا آلومینا با سطح ویژه ۱۲ m^2/g، متوسط اندازه ۴۵۰ nm و اندازه بلورک ۳۵ nm سنتز شد. قسمت دیگر سل پس از حرارت‌دهی و تشکیل ژل در مایکروویو حرارت داده شد که پس از ۲۰ دقیقه عملیات حرارتی آلفا آلومینا با سطح ویژه ۳۵ m^2/g و اندازه بلورک ۲۵ nm به دست آمد.

واژه‌های کلیدی:
سل- ژل، مایکروویو، نانوآلومینا.

۱- مقدمه
آلومینا یکی از مواد مهندسی است که دارای اهمیت ویژه‌ای در صنایع مختلف است. آلفا آلومینا پایدارترین و متراکم‌ترین فاز آلومیناست و به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای همچون سختی بالا، مقاومت در برابر سایش و خراش و عوامل شیمیایی، دارا بودن خواص الکتریکی قابل توجه، مقاومت خوب در مقابل شوک حرارتی و مقاومت مکانیکی زیاد در دماهای بالا دارای کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف است. اما چقرمگی شکست پایین آن، استفاده از این ماده را تا حدودی محدود می‌سازد. اندازه دانه یکی از پارامترهای تعیین‌کننده خواص قطعه است. با کاهش اندازه ذره آلومینا، استحکام و چقرمگی شکست افزایش یافته، همچنین دمای زینترینگ آن نیز تا حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. نانوذرات آلومینا به دلیل خواص منحصر به‌فرد حرارتی، مکانیکی و شیمیایی، در زمینه مواد با استحکام بالا، کامپوزیت‌ها، مواد تقویت‌کننده و کاتالیزورها کاربرد وسیعی دارند [۳-۱].



شکل (۱): شمایی از فرآیند انجام شده جهت سنتز نانوپودر آلومینا.

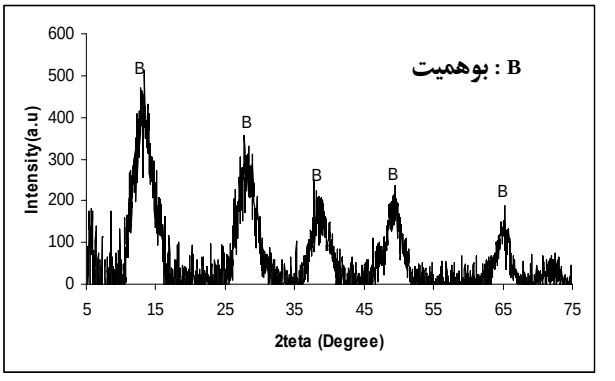
۲- روش تحقیق

اولین گام جهت سنتز نانوپودر آلومینا، حل کردن نیترات آلومینیوم درآب مقطر با نسبت وزنی ۱ به ۲۰، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی بود. شمایی از فرآیند انجام شده جهت سنتز نانوپودر آلومینا در شکل (۱) نشان داده شده است. تنظیم pH (pH = ۸) با استفاده از آمونیاک صورت گرفت رسوب تشکیل شده در اثر هیدرولیز نیترات آلومینیوم به مدت ۲۴ ساعت ایج شده و سپس با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و با آب مقطر ۳ بار شسته شد. سپس به وسیله اسید نیتریک تحت عملیات والختی[1] قرار گرفت. با افزودن آب و تنظیم pH در حدود ۴، سل کلوئیدی پایدار ایجاد شد. به منظور تعیین پتانسیل زتای ذرات سل از دستگاه Malvern Zeta sizer 3000 HSA استفاده شد. مقداری از سوسپانسیون تهیه شده را در محفظه دستگاه ریخته شد، پتانسیل زتا با توجه به سرعت حرکت ذرات در میدان الکتریکی وارده، توسط دستگاه مشخص می‌شود.

سل تشکیل شده بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. با سرد کردن سل غلیظ شده تا دمای محیط تبدیل سل به ژل اتفاق افتاد. در مرحله بعد ژل تشکیل شده در خشک‌کن با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره و نیز برای مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه درون بوته از جنس کاربید سیلسیم در مایکروویو صورت گرفت.

۳- نتایج و مباحث

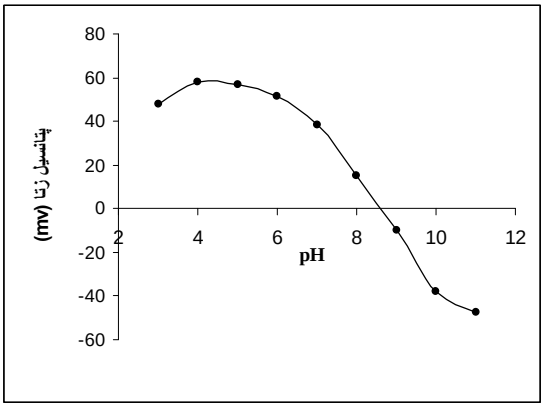
در اثر هیدرولیز نیترات آلومینیوم در آب گرم (دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد) تحت pH = ۸ رسوب سفید رنگی تشکیل شد که به مدت ۲۴ ساعت ایج شد. پیک‌های پراش اشعه ایکس رسوب در شکل (۲)، نشان‌دهنده تشکیل فاز بوهمیت (هیدروکسید آلومینیوم) است. در مرحله بعد این رسوب بایستی



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به رسوب به دست آمده در دمای ۸۰°C و pH = ۸.

تحت عملیات والختی قرار بگیرد. والختی مرحله‌ای از فرآیند سل- ژل است که در آن کلوئید با استفاده از اسید مناسب برای مدت زمان کافی به‌وسیله جذب یون‌ها توسط سطح ذرات پایدار می‌شود [۴].

سطح ذرات بوهمیت، شبیه به دیگر اکسیدها در محیط آبی از گروه‌های هیدروکسیلی پوشیده شده است. این گروه‌ها دارای خاصیت آمفوتریک بوده و سطح ذرات بسته به pH محیط می‌تواند دارای بار مثبت یا منفی باشد. تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای هیدروکسید آلومینیوم در شکل (۳) نشان داده شده است. با دور شدن از pH = ۹ (نقطه‌ای که در آن بار الکتریکی بر روی سطح ذرات وجود ندارد)، مقدار پتانسیل زتا افزایش می‌یابد. در pH حدود ۴، سطح ذرات بوهمیت دارای بیشترین مقدار پتانسیل زتاست. نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان داد، سل به دست آمده دارای پتانسیل زتای ۵۴ + است. در این pH، ذرات بوهمیت نسبت به یکدیگراز بیشینه نیروی دافعه برخوردارند. بنابراین عملیات والختی با استفاده از اسید نیتریک در pH = ۴ انجام شد. بایستی این نکته را مد نظر داشت که افزودن اسید به تنهایی نمی‌تواند موجب والختی شود، بلکه همزدن سوسپانسیون در محیط اسیدی باعث شکستن آگلومره‌ها می‌شود [۵]. با استفاده از همزن مغناطیسی آگلومره‌ها شکسته شد.



شکل (۳): نمودار تغییرات پتانسیل زتا با pH بوهمیت در محیط آبی.

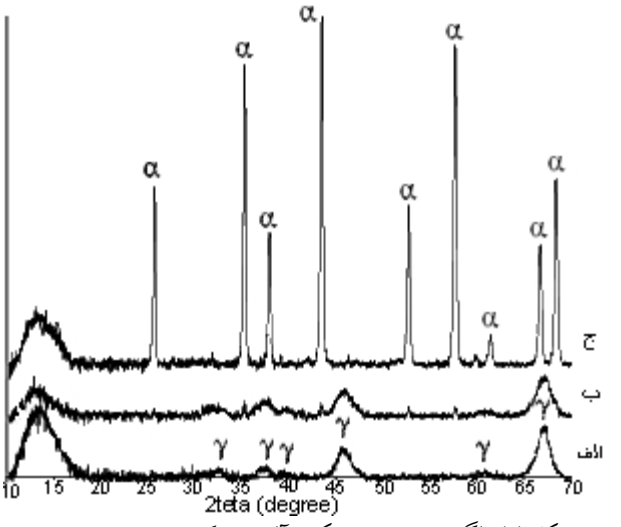
سل پایدار تهیه شده می‌بایست به ژل تبدیل شود. این فرآیند معمولاً با تغییر pH یا دمای سل صورت می‌پذیرد. در اینجا تبدیل سل به ژل در اثر حرارت‌دهی سل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد. در حقیقت با حرارت‌دهی سد انرژی فلوکولاسیون کاهش می‌یابد و ذرات به یکدیگر متصل شده و سپس با کاهش دمای سل غلیظ شده تا دمای محیط، ژل تشکیل شد.

۳-۱- عملیات حرارتی ژل خشک شده با استفاده از کوره

برای تبدیل ژل بوهمیت به آلفا آلومینا نیاز به عملیات حرارتی است. از دمای محیط تا حدود دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز هیدروکسید آلومینیوم (بوهمیت) پایدار است. با بالا بردن دما هیدروکسید آلومینیوم تبدیل به گاما آلومینا شده و در بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تبدیل فازی گاما به آلفا اتفاق می‌افتد [۲]. تبدیل فازی بوهمیت به صورت زیر است:

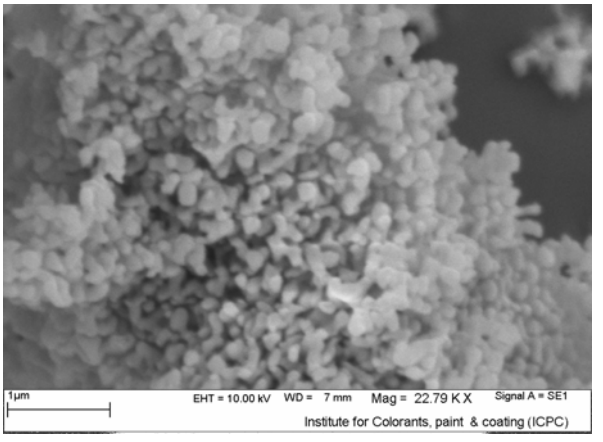
$$2\gamma\text{-AlOOH} \longrightarrow \gamma Al_2O_3+H_2O \qquad (۱)$$

در شکل (۴) الگوی پراش نمونه کلسینه شده در ۱۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است که بر اساس آن گاما آلومینا تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده، در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های ضعیف آلفا آلومینا یا کراندوم مشاهده می‌شود. با افزایش دما تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تبدیل کامل گاما به آلفا آلومینا صورت می‌گیرد.

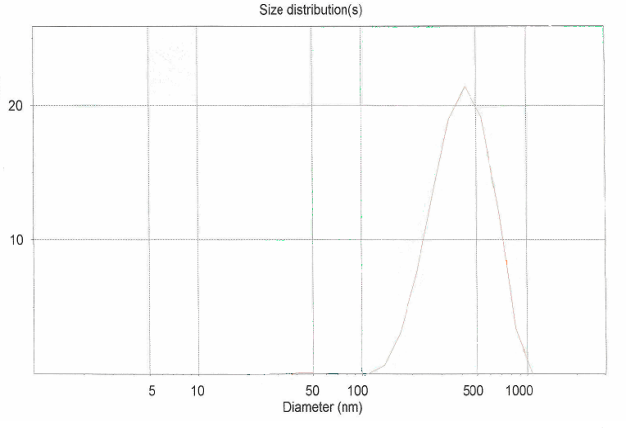


شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس آلومینای کلسینه شده در دماهای الف) ۹۰۰ °C، ب) ۱۰۰۰ °C و ج) ۱۱۰۰ °C.

اندازه بلورک‌های آلفا آلومینا بر اساس رابطه شرر در حدود ۳۵ nm می‌باشد. سطح ویژه پودر کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت ۱۲ m^2/g است. تصویر SEM آلومینای سنتز شده در شکل (۵) نشان‌دهنده وجود آگلومره‌های آلفا آلومینا در ریزساختار و نیز تشکیل گردنه بین ذرات می‌باشد. ذرات بوهمیت اولیه بسیار ریز بوده، بنابراین انرژی سطحی بالایی دارند. با توجه به اینکه عملیات حرارتی در دمای بالا انجام می‌شود و از آنجا که مدت زمان فرآیند نیز طولانی است، پدیده رشد دانه‌ها صورت گرفته و از طرف دیگر احتمال تشکیل آگلومره زیاد است [۶]. همچنان که در شکل (۶) نشان داده شده است متوسط اندازه ذرات ۴۵۰ nm می‌باشد.



شکل (۵): تصویر SEM آلفا آلومینای کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت ۲ ساعت با بزرگنمایی‌های مختلف.



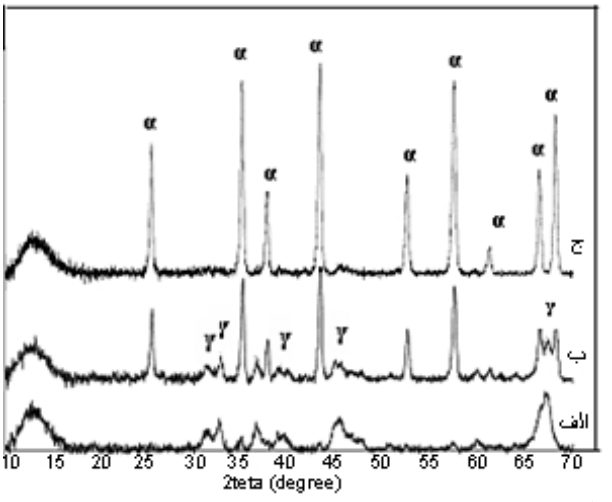
شکل (۶): توزیع اندازه ذرات آلفا آلومینای کلسینه شده در کوره در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت ۲ ساعت.

۳-۲- عملیات حرارتی به کمک مایکروویو

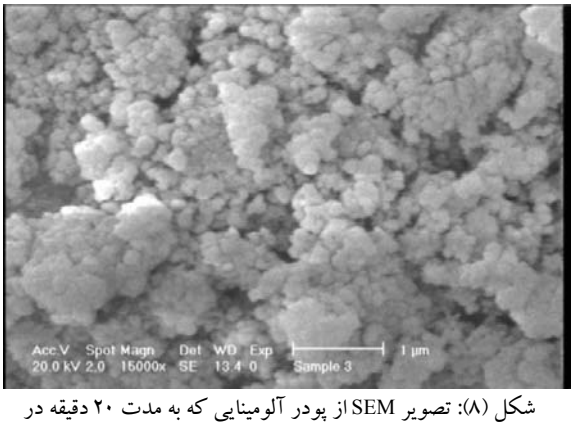
در این پژوهش از مایکروویو به عنوان یک منبع گرمایی جهت عملیات حرارتی استفاده شد. تفاوت در گرمایش با مایکروویو در مقایسه با روش‌های مرسوم در این می‌باشد که گرما در مایکروویو در سطوح ملکولی ایجاد می‌شود و جهت حرارت دادن ماده نیاز به انتقال حرارت از منبع حرارتی نیست، بلکه خود

ماده به عنوان منبع تولید حرارت است [۷]. به علاوه گرمایش با مایکروویو موجب صرفه‌جویی در زمان و انرژی نیز می‌گردد [۸]. هدایت الکتریکی نقش عمده‌ای در گرمایش مواد با مایکروویو دارد. موادی با هدایت بالا امواج مایکروویو را منعکس کرده و مواد عایق نسبت به مایکروویو شفاف هستند. آلومینا یک سرامیک دی‌الکتریک است که دارای اتلاف دی‌الکتریک کم در دماهای پایین می‌باشد، بنابراین در دمای محیط قابلیت جفت شدن با امواج مایکروویو را ندارد. در مراجع برای آلومینا $\tan\delta$ = ۰/۰۰۰۷۶ (فاکتور اتلاف دی‌الکتریک) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. آلومینا از جمله موادی است که تغییرات جذب مایکروویو با دمای محسوسی دارد. آلومینا در بالاتر از دمای بحرانی T_c (حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) جاذب امواج می‌شود. این امر ناشی از تغییرات فاکتور اتلاف حرارتی با دما است. یکی از روش‌ها جهت گرم کردن مواد شفاف مایکروویو گرمایش آنها در بوته‌های کاربید سیلیسیم است. کاربید سیلیسیم جاذب مایکروویو در دمای محیط بوده و با ضریب اتلاف دی‌الکتریک بالا قابلیت تبدیل امواج مایکروویو به گرما را دارد. ضریب اتلاف دی‌الکتریک SiC در دمای محیط ۱۲/۵ می‌باشد [۹]. همچنان که در شکل (۷) نشان داده شده است. بوهمیت در ابتدا به گاما آلومینا تبدیل شده و گاما آلومینا پس از ۱۵ دقیقه حرارت‌دهی در مایکروویو به فاز آلفا تبدیل شد که این تبدیل فازی پس از ۲۰ دقیقه کامل می‌شود. تصویر SEM در شکل (۸) مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد ذرات ریزتر شده است. با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی و دیگر آنالیزهای انجام شده مشاهده شد، پودر آلومینای سنتز شده در مایکروویو دارای اندازه ذرات کوچکتر و سطح ویژه بالاتر نسبت به پودر کلسینه شده در کوره بود.

از آنجا که زمان حرارت‌دهی در مایکروویو بسیار کمتر از کوره است، احتمال به هم چسبیدن ذرات و نیز رشد کریستال‌ها کمتر خواهد بود. گرمایش پودر در مایکروویو در بوته از جنس



شکل (۷): تبدیلات فازی آلومینا در اثر عملیات حرارتی برای مدت زمان‌های الف: ۱۰، ب: ۱۵ و ج: ۲۰ دقیقه در مایکروویو.



شکل (۸): تصویر SEM از پودر آلومینایی که به مدت ۲۰ دقیقه در مایکروویو تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

کاربید سیلیسیم صورت گرفت. زیرا آلومینا در دمای محیط جاذب امواج مایکروویو نبوده، در زمان‌های ابتدایی کاربید سیلیسیم امواج مایکروویو را به گرما تبدیل می‌کند و این گرما به پودر داخل بوته منتقل شده، دمای آن بالا می‌رود. تا اینکه در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد آلومینا به شدت جاذب امواج مایکروویو می‌شود [۱۰]. در بالاتر از این دما آلفا آلومینا به سرعت تشکیل شده و ذرات فرصتی برای آگلومراسیون نمی‌یابند.

٤- نتیجه‌گیری

۱- در این تحقیق برای اولین بار از مایکروویو به عنوان منبع گرمایشی برای سنتز نانو آلفا آلومینا استفاده شد. در اثر گرمایش ژل بوهمیت درون بوته‌های کاربید سیلیسیم به مدت ۲۰ دقیقه در مایکروویو، آلفا آلومینا تشکیل شد.

۲- در اثر عملیات والختی بوهمیت در۴ pH = ، سل پایدار با پتانسیل زتای ۵۴ + به دست آمد.

۳- همگن بودن گرمایش در سطوح ملکولی و سرعت بالاتر گرمایش با مایکروویو باعث شده ذرات با ابعاد ریزتر سنتز شود و توزیع باریک‌تری از اندازه ذرات را داشته باشیم. همچنین گرمایش با مایکروویو در زمان‌های کوتاه‌تر در مقایسه با گرمایش‌های مرسوم امکان‌پذیر است. بنابراین صرفه‌جویی در زمان و انرژی از دیگر مشخصه‌های استفاده از مایکروویو نسبت به روش‌های مرسوم گرمایش است.

٥- مراجع

[1] R. Vaben and D. Stover, "Processing and Properties of Nanophase Ceramics", Journal of Material Processing Technology, Vol. 92-93, pp. 77-84, 1999.

[2] N. Bahlawane and T. Watanabe, "New Sol-Gel Route for the Preparation of Pure α-Alumina at 950°C", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 9, pp. 2324-2326, 2000.

[3] L. A. Xue and I. W. Chen, "Influence of Additives on the γ-to-α Transformation in Alumina", J. Mater. Sci., Lett., Vol. 11, pp. 443-445, 1992.

[4] C. J. Brinker, "Sol-Gel Sience, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.

[5] W. M. Zeng, L. Gao and J. K. Guo, "A New Sol-Gel Route Using Inorganic Salt for Synthesizing Alumina Nano Powders", Nanostructure Alumina Matherials, Vol. 10, pp. 543-550, 1980.

[6] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Qiming, "Low Temperature Synthesis of Ultrafine α-Al2O3 Powder by a Simple Aqeous Sol-Gel Process", Ceramic International, Vol. 32, pp. 587-591, 2006.

[7] B. Vaidhyanathan, D. K. Agrawal and R. Roy, "Microwave-Assisted Synthesis and Sintering of NZP Compounds", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, pp. 834-839, 2004.

[8] A. Borkar and S. R. Dharwadkar, "Effect of Microwave Processing on Polymorphic Transformation of TiO_2", Ceramics International 30, pp. 509-514, 2004.

[9] G. P. Binner, B. Validhyanthan, "Microwave Sintering of Ceramics", Vol. 264, pp. 725-730, 2004.

[10] E. T. Thostensou and T. W. Chou, "Microwave Processing: Fundamentals and Application", Composites: Part A, Vol. 30, pp. 1055-1071, 1999.

٦- پی‌نوشت

1- Peptization