



ساخت غشاهای سرامیکی مقاوم به حرارت‌های بالا و با مشخصه‌های فیزیکی متفاوت

اصغر صدیق‌زاده^{۱*}، بشیر ندایی^{۱،۲}، محمد باقری^{۱،۲}، داریوش فتحی^۲

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران-ایران
۲- دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، صندوق پستی: ۴۴۱۶-۱۵۸۷۵، تهران-ایران

چکیده: در این تحقیق ساخت غشاهای سرامیکی و ساختمان آنها با بهره‌گیری از عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای سرامیکی دارای یک پایه و چند لایه می‌باشند. پایه نمونه‌های سرامیکی در این مطالعه به روش پرس و سینرینگ ساخته شد. همچنین، لایه‌های نازک با دو روش پوشش دوغابی و تبخیر در خلأ تهیه شدند. در روش دوغابی، پایه پس از پوشانده شدن با دوغابی متشکل از ریزدانه‌های آلومینا (Al_2O_3) هم‌اندازه با دانه‌های غشاء، به مدت ۱ ساعت در دمای $1400^\circ C$ پخته می‌شود. در روش تبخیر در خلأ، نیکل به کمک پرتوهای الکترونی، تبخیر و بر روی پایه نشاندن می‌شود. مطالعات ما نشان می‌دهد که سرامیک‌های ساخته شده با روش پرس دارای مجموعه‌های ریزدانه‌ای به صورت کلوخه و حفره‌هایی با بزرگی متفاوت هستند که بزرگی آنها تابع فشار پرس می‌باشد. این مطالعات که توسط عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام شد، نشان می‌دهد که اندازه متوسط درشت دانه‌ها و حفره‌ها به ترتیب چند صد و چند ده میکرون است. درشت دانه‌ها از ریزدانه‌ها و حفره‌های ریزتری با اندازه‌های به ترتیب برابر چند میکرون و چند دهم میکرون تشکیل شده است. نتایج حاصل از این کار تحقیقاتی نشان می‌دهد که اندازه ذرات پودر آلومینا، میزان فشار، نحوه پخت و نوع لایه‌گذاری، عوامل مؤثر در کیفیت غشاهای سرامیکی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: غشاهای سرامیکی، فیلترهای مقاوم به حرارت و فشار

Constructing High Temperature Resistant Membranes Separating Molecules and Particles

A. Sadighzadeh^{1*}, B. Nedaie^{1,2}, M. Bagheri^{1,2}, D. Fathi²

1- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
2- Department of Physics, K.N. Toosi University of Technology, P.O. Box: 15875-4416, Tehran - Iran

Abstract: Ceramics have been extensively used for gaseous molecular separation. In our present research, the procedure to fabricate membrane filters along with SEM studies for multi-layered structures are explained and the importance of high temperature and pressure are discussed in detail. The base material of the multi-layered filters base ceramic material was produced at high pressure of $1400^\circ C$, within a period of an hour. Meanwhile, the over layer was generated on the base material by Ni evaporation, using electron beam technique as well. Our studies indicated that the granular ceramics, as a base material, which was formed by sintering contains porosities and cavities due to the applied pressure. The SEM studies show, that the size of porosities ranges from tens to hundreds of microns. Our results are also discussed in terms of the importance of pressure and temperature in fabrication of these membranes.

Keywords: Ceramic Membranes, High Temperature Resistant Filters



حذف اسید اضافی، محلول با آب مقطر شسته شد. پودر حاصل از این فرایند، دارای خلوص بسیار بالا بود. برای ساخت غشاءهای خام، مقدار ۵g پودر آلفا آلومینای خالص با مواد افزودنی تخلخل ساز و نگه‌دارنده به نسبت وزنی ۴ به ۱ مخلوط شد. مخلوط حاصل به‌طور یکنواخت در سطح قالب پخش گردید و با فشار پرس قرص‌های خام تولید شدند. نشاسته، کربوکسی متیل سلولز و کربن از جمله مواد نگه‌دارنده و تخلخل ساز می‌باشند [۳، ۵ و ۶].

قرص‌های خام، برای خشک شدن، به مدت ۲۴ ساعت در هوای آزاد قرار گرفتند. پخت قرص‌ها در کوره در دو مرحله:

- تا 1000°C با شیب حرارتی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

- تا 1400°C با شیب حرارتی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

انجام شد. سپس، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در کوره با دمای تا حد امکان ثابت، پخت شدند [۷ و ۸].

در این بررسی، برای کنترل تخلخل غشاء از روش‌های لایه‌نشانی دوغاب و لایه‌گذاری فیزیکی بخار PVD^(۱) استفاده شد. در روش اول، نمونه غشاء در محلول دوغاب آلومینا (محلول آب و پودر آلفا آلومینا، هم‌اندازه با پودر مورد استفاده برای ساخت پایه) غوطه‌ور و پخته شد. در روش دوم، با استفاده از باریکه الکترونی در محفظه لایه‌نشانی تحت خلاء (فشار 10^{-5} torr)، بخار نیکل در تمام سطح غشاء بطور یکنواخت نشانده شد.

نمونه‌های ساخته شده در این کار پژوهشی، دایره‌ای شکل و قطر و ضخامت آنها به ترتیب برابر ۵cm و ۱/۲ الی ۲/۲ میلی‌متر بود.

از مجموعه نمونه‌های ساخته شده در این کار تحقیقاتی به ارایه نتایج ۴ نمونه (جدول ۱) اکتفا می‌شود. مشخصه‌های این چهار نمونه به ترتیب عبارتند از نمونه ساده، دارای کربن در مخلوط اولیه، پوشش دوغابی آلومینا و لایه نازک نیکل.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی نمونه‌ها.

نمونه	اندازه متوسط درشت‌دانه‌ها (μm)	اندازه متوسط ذرات (درشت) (μm)	اندازه متوسط ذرات (ریز) (μm)	اندازه متوسط حفره‌ها (%)	میزان تخلخل (%)
S ₁	۳۳۹/۶	۳/۱۲	۰/۶۹۲	۱/۹۱	۳۱
S ₂	۲۲۷/۶	۲/۸۹	۰/۷۷۶	۰/۹۸۱	۳۳
S ₃	۲۷۶/۶	۱/۴۵۸	۰/۸۵۳	۱/۱۸	۳۰
S ₄	۲۴۵	۲/۶۸	۰/۷۳۱	۰/۹۵۰	۲۷

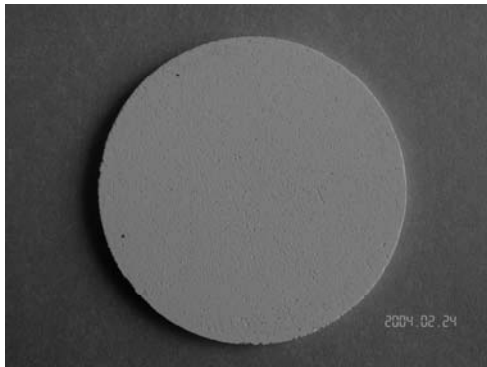
استفاده از غشاءهای سرامیکی، یکی از بهترین روشها برای جداسازی ذرات از یک شاره حامل می‌باشد، استفاده از این غشاءها، به خصوص در شرایطی که استفاده از غشاءهای الیافی امکان‌پذیر نمی‌باشد مانند محیط‌های خورنده یا با دما و یا فشار بالا مناسب‌ترین روش است. پارامترهای تأثیرگذار در فرایند ساخت غشاء، شامل توزیع اندازه ذرات پودر، فشار سینترینگ، دما و مدت زمان پخت است. پودر با دانه‌بندی ریز و توزیع یکنواخت، اعمال فشار یکنواخت بر تمام اجزای پودر، رعایت افزایش و کاهش دمای پخت با شیب یکنواخت و کند منجر به تولید غشاءهایی با کیفیت مرغوبتر می‌شود. عدم رعایت دقیق دستورالعمل ساخت غشاءها، می‌تواند منجر به ایجاد ترک، حفره‌های غیرمتعارف و خمیدگی نمونه شود. تخلخل و ضخامت غشاءهای سرامیکی دو عامل مهم کیفی در کاربری آنها است [۱ و ۲]. تخلخل با روش‌های مختلفی نظیر اضافه کردن مواد تخلخل‌ساز، مانند کربن، به مواد اولیه نمونه قابل کنترل است، در دمای پخت، کربن موجود سوخته و به اندازه حجم کربن در ساختمان نمونه حفره ایجاد می‌شود. بسته به میزان افزایش مواد تخلخل‌ساز، تخلخل نمونه می‌تواند از ۲۰ تا ۶۰٪ تغییر کند [۳ و ۴].

۲- روش ساخت غشاءهای سرامیکی

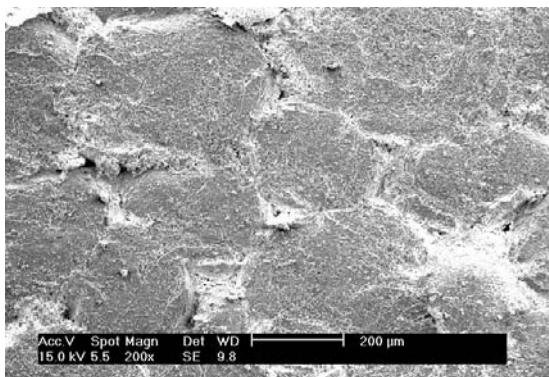
در این کار تحقیقاتی، قرص‌های سرامیکی از جنس آلومینا، بعد از مرحله آزمایش پودر به روش سینترینگ تحت فشار و در دمای بالا ساخته شدند.

پودرهای مورد استفاده در مخلوط اولیه، قبل از عملیات سینترینگ تحت عملیات پیش آماده‌سازی از قبیل دانه‌بندی، آسیاب، جداسازی ناخالصی‌ها و آمیزه‌کاری برای رسیدن به توزیع مناسب اندازه ذرات پودر قرار گرفتند. سپس برای ایجاد پیوستگی، به مخلوط بدست آمده، نگه‌دارنده‌های مناسب آلی یا معدنی و یا هر دو افزوده شد.

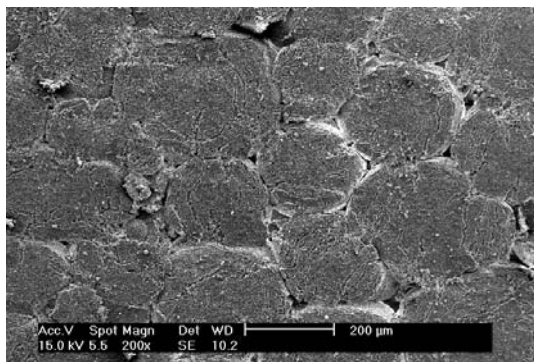
در این کار تحقیقاتی، برای ساخت نمونه‌های سرامیکی، به پودر آلفا آلومینا از نوع agglomera kmf96 در یک بشر، نیتریک اسید ۲۰٪ اضافه شد. برای حذف ناخالصی‌های آلومینا، محلول حاصل به مدت ۶۰ دقیقه جوشانده شد. آن‌گاه برای



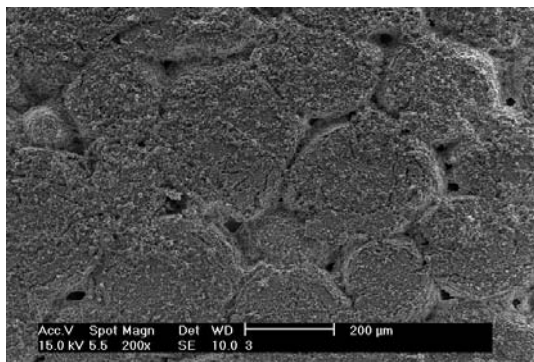
شکل ۱- تصویر غشاء نمونه شماره یک.



شکل ۲- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۱، با بزرگنمایی ۲۰۰.



شکل ۳- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۲، با بزرگنمایی ۲۰۰.



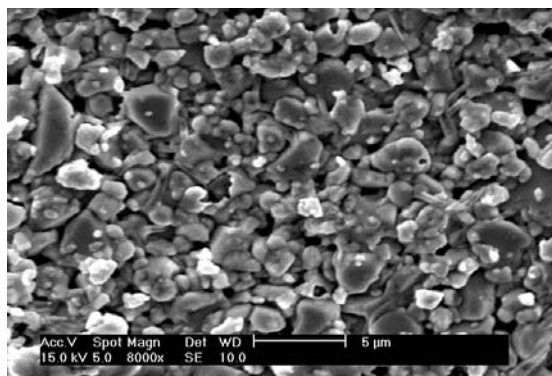
شکل ۴- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۳، با بزرگنمایی ۲۰۰.

۳- نتایج و بررسی مشخصه‌های فیزیکی نمونه‌ها

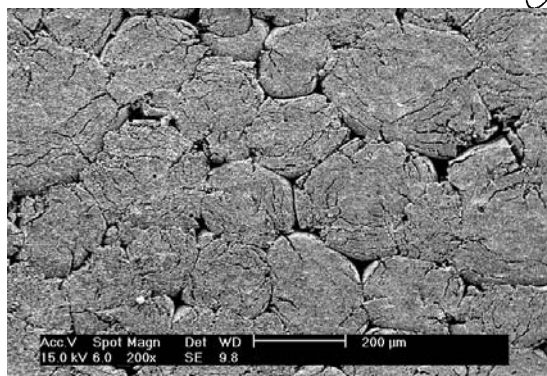
پارامترهای فیزیکی غشاهای استحكام، تخلخل، توزیع اندازه حفرات و ضخامت در تعیین کیفیت آنها تعیین کننده‌اند.

در جدول ۱، مشخصات فیزیکی به دست آمده از اطلاعات حاصل از عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطوح رویی و جانبی نمونه‌ها با درشت‌نمایی‌های متفاوت نشان داده شده‌اند. شکل‌های ۲ تا ۵ عکس‌های نمونه‌های به ترتیب ۱ تا ۴ را نشان می‌دهند. بزرگ‌نمایی این تصاویر برابر ۲۰۰ است. ملاحظات زیر از شکل‌های فوق قابل استنباط است:

- تمام نمونه‌ها در گستره ۱۵۰ الی ۴۰۰ میکرومتر دارای ساختار درشت دانه‌اند.
- تعداد و اندازه حفره‌های سطحی و عمقی نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ به ترتیب بیشتر و بزرگتر می‌باشد. علت این امر سوختن کربن و خروج گازهای حاصل، از اعماق غشاء خام در فرایند سینترینگ است.
- به همین ترتیب، اندازه حفره‌های نمونه ۲ نسبت به نمونه‌های ۳ و ۴ نیز بزرگتر است.
- ضخامت لایه نیکل (۷۰nm) نسبت به اندازه حفره‌ها ($< 100 \mu m$) ناچیز می‌باشد و از این رو در اندازه حفره‌های درشت نسبت به نمونه پایه تغییرات زیادی ایجاد نمی‌کند (شکل ۶).
- در این درشت‌نمایی، تغییرات اندازه حفره‌های نمونه ۴ نسبت به پایه قابل رویت نیست.
- برای مطالعه دقیق‌تر نمونه‌ها، عکس‌هایی با بزرگنمایی ۸۰۰۰ در شکل‌های ۶ تا ۹ به ترتیب مترادف با شکل‌های ۲ تا ۵ ارائه شده است.
- چنانکه با این درشت‌نمایی مشاهده می‌شود:
 - تعداد حفره‌ها در نمونه شماره ۲ نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. علت این امر سوختن کربن در ساختار غشاء در فرایند سینترینگ و تولید گاز کربن‌دی‌اکسید است.
 - اندازه متوسط حفره‌های نمونه شماره ۲ از نمونه شماره ۱ بزرگتر است.
 - تخلخل نمونه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب ۳۱، ۳۳، ۳۰ و ۲۷٪ است. (که به روش ارشمیدس اندازه گرفته شده است).
 - به طور کلی، به دلیل وجود کربن در مخلوط اولیه، تخلخل نمونه ۲ نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است.

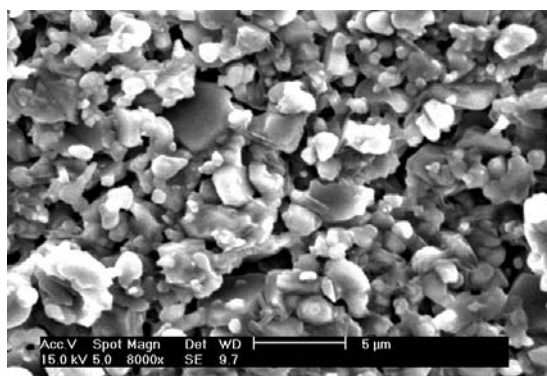


شکل ۹- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۴، با بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰.



شکل ۵- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۴، با بزرگ‌نمایی ۲۰۰.

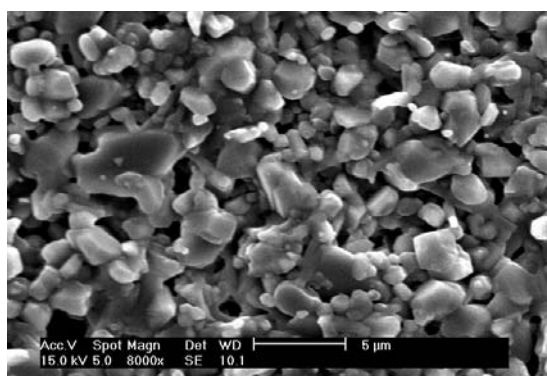
- به دلیل هم‌اندازه بودن ذرات دوغاب و پایه و در نتیجه عدم نفوذ پودر دوغاب در داخل حفره‌های ریز، به کارگیری لایه دوغاب تغییر زیادی در تخلخل کل نمونه نسبت به پایه ایجاد نمی‌کند.
- نشانیدن لایه نیکل به ضخامت ۷۰nm باعث افزایش اندازه ریزدانه‌های پودر آلومینا به میزان ۰/۱۴μm می‌شود. این امر موجب کاهش تخلخل کل نمونه می‌شود بدون اینکه تغییر عمده‌ای در حفره‌های بزرگ ایجاد کند.



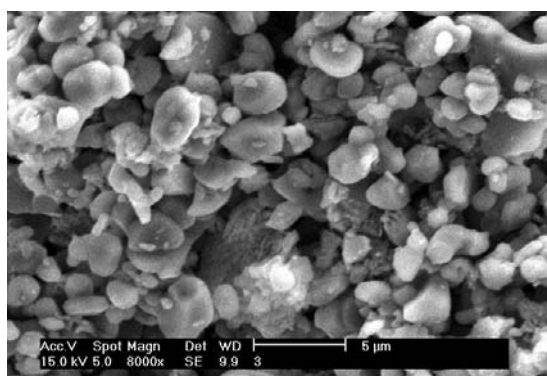
شکل ۶- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۱، با بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰.

۴- نتیجه‌گیری

در تمام نمونه‌ها، ساختار درشت دانه‌ها ($<400\mu\text{m}$) از ریزدانه‌ها ($<5\mu\text{m}$) تشکیل شده است. همچنین دو نوع حفره در سطح نمونه‌ها وجود دارد. حفره‌های بزرگ ($<100\mu\text{m}$) که بین درشت دانه‌ها در عمق مسدود یا دارای ابعاد کوچکتر می‌باشند و حفره‌های کوچک ($<5\mu\text{m}$) که در درون درشت دانه‌ها تشکیل شده‌اند. پوشش دوغابی حفره‌های بزرگ را پر می‌کند. ولی حفره‌های کوچک مربوط به ریزدانه‌های پودر به دلیل هم‌اندازه بودن پودرهای مورد استفاده در دوغاب و پایه عملاً پر نمی‌شوند. چنانکه گفته شد در روش لایه‌نشانی بخار با پرتوهای الکترونی، ضخامت لایه ۰/۷ میکرون است. بدین لحاظ در اندازه حفره‌های بین درشت دانه‌ها تغییر عمده‌ای ایجاد نمی‌شود. ولی این لایه‌نشانی باعث کاهش تخلخل بین دانه‌های پودر آلومینا می‌شود. غشاءهای قابل استفاده در صنعت باید دارای استحکام مکانیکی، کارایی بالا و افت فشار پایین باشند. برای نیل به این



شکل ۷- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۲، با بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰.



شکل ۸- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه شماره ۳، با بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰.



References:

1. A. Alvin, B. Stiles, "Catalyst support and supported catalysts, theoretical and applied concepts," Butterworth publishers (1998).
2. M. Nanko, K. Ishizaki, T. Fujikawa, "Porous ceramic produced by isostatic pressing," Journal of American Ceramic Society, 77(9), 2437-2442 (1994).
3. A.J. Burggraaf, L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane science and technology," Elsevier (1996).
4. J. Benitz, "Process Engineering and Design for Air Pollution Control," Prentice Hall, New Jersey (1993).
5. H.P. Hsieh "Inorganic membrane for separation and reaction," Elsevier (1996).
6. O. Milton "The materials science of thin film," ACADEMIC PRESS, Inc (1991).
7. R.W. Baker, "Membrane Technology and applications," John Wiley & Sons, Ltd (2004).
8. C. Barra and S. Limaye LoTEC, Inc. 181 West 1700 South Salt Lake City, UT 84115-5247 & Virginie Vaubert and David Stinton Oak Ridge National Laboratory, P.O.Box: 2008 Oak Ridge, TN 37831-6240 "Advanced Ceramic Hot Gas Filters.

هدف، در ساخت غشاهای سرامیکی باید از مخلوط پودر آلومینای ریز با توزیع اندازه یکنواخت و پودر کربن استفاده کرد. غشاهای بدون ترک و خمیدگی در شرایط پخت با شیب حرارتی بسیار پایین امکان پذیر است. بهترین نمونه حاصل در این بررسی مربوط به غشاء شماره ۲ است که در شرایط عملیاتی مذکور ساخته شده است. این کار پژوهشی نشان داد که لایه نشانی به شرطی می تواند کیفیت غشاء را بالا ببرد که اندازه ذرات پودر مورد استفاده برای ساخت لایه و پایه سازگار باشند تا حفره های ریز با توزیع اندازه یکنواخت ایجاد شود.

پی نوشت:

۱- PVD: Physical Vapor Deposition