

روش‌های نوین سنتز پودرهای سرامیکی

دکتر بهزاد میرهادی

بخش سرامیک، دانشگاه فنی برلین، آلمان غربی

دکتر فرهاد گلستانی فرد

گروه سرامیک، مرکز پژوهش‌های خواص و کاربرد مواد و نیرو

چکیده

مواد سرامیکی به‌طور روزافزونی در تکنولوژی نوین مورد توجه قرار می‌گیرند. روش‌های جدید سنتز پودرهای سرامیکی در طی ده سال گذشته توسعه فراوان یافته است. پودرهای سرامیکی که از طریق رسوب از مایعات و گازها به دست می‌آیند در تولید سرامیک‌های مهندسی با موفقیت به خدمت گرفته شده‌اند. در این مقاله روش‌های مختلف سنتز پودرهای نوین سرامیکی ارائه می‌شود.

۱. مقدمه

رشد روزافزون صنایع مختلف ضرورت تهیه مواد جدیدتری را با خواص بهتر ایجاد می‌کند. نیاز به مواد جدید برای کاربردهای خاص مهندسی باعث شده که در ده سال اخیر تحقیقات بسیار زیادی روی مواد سرامیکی انجام پذیرد. خصوصاً برای کاربردهای ویژه در درجه حرارت‌های بالا و محیط‌های خوردنده شیمیایی، محصولات سرامیکی به تدریج به خدمت گرفته می‌شوند.

برای تهیه یک بدنه سرامیکی ماده اولیه که معمولاً به صورت پودر است به شکل مورد نظر فرآوری داده شده و سپس سینتر می‌شود تا استحکام کافی به دست آورد. خواص محصول سرامیکی عمدتاً تابع قابلیت سینتر شدن پودر اولیه می‌باشد که این نیز تابع ویژگی‌های پودر اولیه نظیر درجه خلوص، اندازه دانه‌ها و استعداد واکنش آن می‌باشد. این ویژگی‌ها در پودرهای سرامیکی بسته به روش تهیه آنها بسیار متفاوت است و برای تهیه سرامیک‌های جدید برای کاربردهای خاص احتیاج به پودرهای است که به روش‌های خاصی سنتز شده باشند. از آن جایی که روش‌های تولید این پودرها عمدتاً در سال‌های اخیر تجربه شده‌اند و هنوز در منابع علمی مجموعه این روشها مورد ملاحظه قرار نگرفته‌اند در این مقاله سعی می‌شود کارهای صورت گرفته در این زمینه مرور شود. در مجموع چهار طبقه برای تهیه پودرهای سرامیکی وجود دارد:

۱. روش رسوب از مایعات

در این متد که از محلول‌های عناصر مختلف به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود، روش‌های مختلفی برای رسیدن از این مایعات به پودرهای سرامیکی وجود دارد که در پایین شرح آنها می‌آید.

۱-۱. رسوب از نمکها (۶)

این روش که از قدمت زیادی برخوردار است برای تهیه پودرهای سرامیکی مانند TiO_2 ، ZrO_2 ، Al_2O_3 و غیره به کار می‌رود. ابتداءً نمک حلالی از فلزات در آب حل شده و به وسیله رسوب دهنده‌هایی مانند آمونیاک، نمک‌های غیرحلالی مانند هیدروکسیدها، کربنات‌ها و اکسالات‌ها تولید می‌شوند که پس از مرحله شستشو و فیلتر کردن این رسوبات به وسیله تجزیه حرارتی به اکسید تبدیل می‌شوند. در مرحله رسوب دادن، پارامترهایی مانند غلظت مواد اولیه، درجه حرارت در موقع عمل رسوب دادن، pH، طول عمر رسوب و حضور یون‌های خارجی

رشد روزافزون صنایع مختلف ضرورت تهیه مواد جدیدتری را با خواص بهتر ایجاد می‌کند. نیاز به مواد جدید برای کاربردهای خاص مهندسی باعث شده که در ده سال اخیر تحقیقات بسیار زیادی روی مواد سرامیکی انجام پذیرد. خصوصاً برای کاربردهای ویژه در درجه حرارت‌های بالا و محیط‌های خوردنده شیمیایی، محصولات سرامیکی به تدریج به خدمت گرفته می‌شوند.

برای تهیه یک بدنه سرامیکی ماده اولیه که معمولاً به صورت پودر است به شکل مورد نظر فرآوری داده شده و سپس سینتر می‌شود تا استحکام کافی به دست آورد. خواص محصول سرامیکی عمدتاً تابع قابلیت سینتر شدن پودر اولیه می‌باشد که این نیز تابع ویژگی‌های پودر اولیه نظیر درجه خلوص، اندازه دانه‌ها و استعداد واکنش آن می‌باشد. این ویژگی‌ها در پودرهای سرامیکی بسته به روش تهیه آنها بسیار متفاوت است و برای تهیه سرامیک‌های جدید برای کاربردهای خاص احتیاج به پودرهای است که به روش‌های خاصی سنتز شده باشند. از آن جایی که روش‌های تولید این پودرها عمدتاً در سال‌های اخیر تجربه شده‌اند و هنوز در منابع علمی مجموعه این روشها مورد ملاحظه قرار نگرفته‌اند در این مقاله سعی می‌شود کارهای صورت گرفته در این زمینه مرور شود. در مجموع چهار طبقه برای تهیه پودرهای سرامیکی وجود دارد:

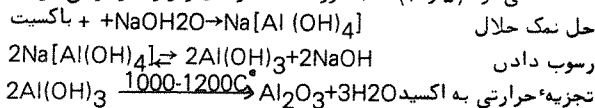
الف) واکنش بین جامدات (۱): از ترکیب شیمیایی جامدات با یکدیگر در دماهای بالا برای تهیه سلیکات‌ها، تیتانات‌ها، اکسیدها و حتی کاربیدها استفاده می‌شود.

ب) طبقه مذاب (۲): که از الکترومذاب اکسیدها در جرقه الکتریکی می‌توان الکتروکروند (Al_2O_3)، مولیت مذاب ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) MgO ، CaO ، ZrO_2 و غیره تهیه کرد.

پ) رسوب از مایعات (۳): از مایعات به وسیله ترکیبات شیمیایی می‌توان رسوباتی از قبیل هیدروکسیدها، کربنات‌ها و اکسالات‌ها تهیه

موجود بر روی خواص پودر به دست آمده تأثیر اساسی داشته و به علاوه روش‌های مختلف خشک کردن نیز تأثیر به‌سزائی روی خواص پودرهای به‌دست آمده دارند [۴-۱]

از این روش نیز برای تهیه پودر اکسید آلومینیم به‌طریقه بایر استفاده می‌شود (۵ و ۶) که به‌طور خلاصه مراحل زیر را در بر می‌گیرد:



۲-۲. خشک کردن پاشیدنی (۸)

بوسیله پاشیدن محلول‌های نمکی در هوای گرم می‌توان عمل خشک کردن را سریعتر انجام داده و از ناهمگنی موقع خشک کردن جلوگیری نمود. [۷-۱۰]

همچنین این روش برای توزیع هموزن اضافه‌شونده‌ها (۹) که مقدار آنها عموماً خیلی کم است بکار برده می‌شود. محصول به‌دست آمده بایستی در آخر تجزیه حرارتی شود.

۲-۳. خشک کردن انجمادی (۱۰)

این روش خود شامل دو روش مختلف است:

الف) محلول‌های نمکی ابتداءً در مایعات سردکننده مانند هگزان یا ازت مایع پاشیده می‌شود و با این عمل دانه‌های کروی شکلی از نمک‌ها تولید می‌گردد که بعداً از مایعات سردکننده جدا شده و در دستگاه مخصوصی در خلأ یا بالا بردن آهسته درجه حرارت یخ موجود بدون عبور از فاز آب به‌بخار تبدیل می‌شود. این روش برای تهیه اکسیدهای مختلفی مانند آلومینیم، منیزیم و اسپینل ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) و غیره به کار برده شده است [۱۱-۲۰]

ب) رسوبات به‌دست آمده از روش ۲-۱ را نیز می‌شود به‌صورت انجمادی خشک کرد که این عمل باعث تولید پودرهای با خواص سینتری خیلی خوب می‌شود، به‌طوری که از این طریقه می‌توان اکسید زیرکونیم را به‌جای درجه حرارت‌هایی مانند 1600C در درجه حرارت 1250C و نیز اکسید تیتان را در 800C سینتر کرد [۱۷-۱۵]

۲-۴. تجزیه حرارتی پاشیدنی (۱۱)

با بالا بردن درجه حرارت در روش ۲-۲ می‌توان مرحله تجزیه حرارتی و ترکیب شیمیائی و خشک کردن را در یک مرحله انجام داد (پیرولیز). این روش برای تهیه فریت‌ها به‌کار برده می‌شود و معمولاً دانه‌های کروی شکل توخالی به‌دست می‌آید [۲۵-۲۴].

۲-۵. هیدروترمال

روش هیدروترمالی پودرهای سرامیکی که در سال‌های اخیر مخصوصاً از طرف ژاپنی‌ها مورد استفاده زیادی قرار گرفته شامل دو متد متفاوت است. تأثیر همزمان فشار و حرارت باعث ایجاد پودرهای حاوی دانه‌های کوچک (در محدوده nm) و نیز پایدار کردن فازهایی که فقط در درجه حرارت‌های بالا پایدار هستند می‌شود. در روش اول به‌عنوان ماده اولیه از فلزات و در متد دوم از رسوبات شیمیائی استفاده می‌شود [۲۸-۲۶].

۲-۶. روش زول - ژل (۱۳)

ابتدا این روش برای تهیه سوخت راکتورهای هسته‌ای درجه حرارت

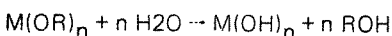
بالا ($\text{ThO}_2, \text{UO}_2$) که دانه‌های ماده سوخت بایستی کروی شکل باشد استفاده می‌شد ولی بعدها اکسیدهای دیگری از قبیل $\text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ و غیره نیز به‌این روش تهیه شد [۲۳-۲۹].

در این روش محلول کلوتیدی از ترکیبات فلزی مانند هیدروکسیدها (زول) را قطره‌قطره در محلول آلی که در آب حل نمی‌شود (امولسیون) وارد می‌کنند. این مایع آلی موجب جذب آب و تولید ژل می‌شود. اخیراً نیز برای تبدیل زول به ژل متدهای دیگری پیدا شده است. در سال ۱۹۷۶ به‌وسیله این روش تهیه اکسید آلومینیم شفاف (ترانسپارنت) با ۶۰٪ تخلخل در درجه حرارت نسبتاً پائین ممکن گردید [۲۴].

۲-۷. هیدرولیز ترکیبات آلی فلزات (۱۵/۱۴)

از ترکیب مستقیم فلزات یا ترکیبات فلزی با الکل‌ها می‌توان محلول‌های آلی فلزات $M \cdot M(\text{OR})_n$ - عنصر فلزی R - گروه آلکول (alkyl) n - ظرفیت فلز را که خاصیت هیدرولیز شدن قوی دارند به‌دست آورد. از هیدرولیز این محلول‌ها می‌توان هیدروکسید تهیه کرد.

این روش که اولیه بار به‌وسیله آمریکائی‌ها مورد تحقیق قرار گرفت در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی بوده است.



به‌کمک پارامترهایی که در مرحله هیدرولیز بر روی خواص پودرهای به‌دست آمده تأثیر دارند مانند درجه حرارت هیدرولیز، نسبت $[M(\text{OR})_n] / [\text{H}_2\text{O}]$ غلظت مواد اولیه و PH می‌توان پودرهای با خواص سینتری بالا و نیز اندازه و فرم و دانه‌های معینی تهیه کرد. همچنین به‌وسیله تقطیر (۱۶) مکرر مواد آلی فلزی می‌توان پودرهای با درجه خلوص خیلی بالا به‌دست آورد [۴۹-۳۵].

۲. رسوب از گازها

پودرهای سرامیکی که از طریق رسوبات گازی تاکنون تهیه شده‌اند را می‌توان به‌سه دسته تقسیم کرد.

۲-۱. تجزیه حرارتی گازی (۱۶)

پودرهای $\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2$ (اکسیدها فنیوم) با درجه خلوص بالا از تجزیه حرارتی ترکیبات آلی فلزی در درجه حرارت‌های 450C - 350C در دهه ۶۰ به‌وسیله دانشمندان آمریکائی تهیه شد. همچنین از ترکیبات $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ و $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ از طریق فازگازی (1800C - 1000C) برای تهیه SiC استفاده شده است [۵۲-۵۰، ۴۳].

۲-۲. واکنش بین گازها (۱۷)

در این روش گازهای مختلف در درجه حرارت‌های خیلی بالا در پلاسماهای مختلف با هم ترکیب می‌شوند و به‌وسیله عمل سرد کردن می‌توان پودرهای با اندازه دانه‌هایی برابر 200nm - 2nm کروی شکل به‌دست آورد. به‌عنوان مثال می‌توان از ترکیب شیمیائی بین کلراید فلزات با متان انواع کاربیدها و سیز با ازت انواع نیتریدها را به‌دست آورد. [۵۷-۵۴]

۲-۳. واکنش بین گاز و جامد (۱۸)

از طریقه عبور گازها بر روی جامدات در حرارت‌های بالا که سرعت

دیفریون زیاد است می شود پودرهای سرامیکی از قبیل AIN ، Sialon و Si_3N_4 تهیه کرد (۵۸-۶۰).

۴ نتیجه گیری

بسیاری از روشهایی که در اینجا مطرح شدند به خاطر مسائل اقتصادی تنها در سطح آزمایشگاهها تحقیقاتی معمول می باشند ولی روشهایی مانند رسوب از نمکها ، زول - زول ، هیدرولیز ترکیبات آلی فلزات و

تجزیه حرارتی پاشیدنی به مرحله تولید نیمه صنعتی و در بعضی موارد حتی تولید کارخانه ای رسیده اند . مساله ای که باید مورد نظر قرار گیرد این است که با رشد سرسام آور کنونی صنعت سرامیکهای مهندسی ، احتیاج به پودرهائی با خواص معین روز به روز بیشتر می شود و مسلماً با رشدی که در صنایع سرامیکهای مهندسی مشاهده می گردد ، توسعه صنعتی تولید پودرهای سرامیکی قابل پیش بینی است .

باورتنی

1. Solid - State reactions.
2. Melt Techniques.
3. Precipitation From solution.
4. Precipitation From gases.
5. Reactivity.
7. Salt Precipitation.
8. Spray , drying.
9. Additives.
10. Freeze drying.
11. Spray - roasting.
12. Hydrothermal.
13. Sol - gel.
14. Alkoxide (Hydrolysis of metal - organic precursor).
15. Destillation.
16. Vapor decomposition.
17. Vapor - Vapor reactions.
18. Vapor - Solid reactions.

منابع

1. Dole, S.L.; scheidecker, R.W.; shiers, L.E.; Berard, M.E.; Hunter, JR., O. : Mat. Sci. Engin. 31(1978) 277-281
2. Haberko, K.: Ceram. Int. 5 (1979) 148-154
3. Haberko, K Ciesla, A.; pron, A.: Ceram. Int. (1975)111-116
4. Hoeffgen, D.; Hoppert, H.; Monch, L: Ber. Dt. Keram. Ges 55 (1978) 216-219
5. Alumina as a Ceramic Materials, Edited by W.H. Gitzen, America Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1970
6. Flock, W.M.: in Ceramic processing Before Firing, Edited by G.Y. Onda, Jr. and L.L. Hench, Wiley & Sons, New York, 1978.
7. de LAU, J.G.M.: Am. Ceram. Soc. Bull. 49(1970)572
8. Baukal, W.; Beck, H.P.; Kuhn, W.; Sieglén: Power Sources 6 (1977)655-671
9. Thomson, Jr., J.: Am. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974) 421-424
10. Delau, J.G.M.; Bongaerts, P.F.G., Wijergaus, J.L.H.M.; stuijts, A.L.: Ber. Dt Keram. Ges. 52 (1975) 207-210
11. Schnettler F.J.; Monforte, F.R.; Rhodes, W.W.: Science of Ceramics 4 (1968) 79-90
12. Paukov, V.V.; paulus, M.; Dubon, A.: Proc. Brit. Ceram. Soc. 33 (1983) 17
13. Rakotoson, L.; Paulus, M.: Advauces in Ceramics, Vol. 12, (1983) 727-732
14. Rigterink, M.D.: Am. Ceram. Soc. Bull. 51(1972) 158-161
15. Roehrig, F.K.; Wright, T.R.: J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1368-1372
16. Gallagher, P.K.; Johnson, JR., D.W.; Vogel, E.M.; Schrey, F., in Ceramic Microstructure '76, Edited by R.M. Fulrath and J.A. Pask, 1976, PP. 423-424
17. Kim, Y.S.; Monforte, F.R.: Am. Ceram. Soc. Bull. 50 (1971) 532-535
18. Johnson, D.W.; Schnettler, F.J.: J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 440-444
19. Tseung, A.C.C.; Bevan, H.L.: J. Mater. Sci. 5 (1970) 604-610
20. Wheat, T.A.; Sallam, E.M.H.; Chaklader, A.C.D.: Ceram. Inter. 5 (1979) 42-44
21. Rasmussen. M.D.; Akinc. M.; Berard, M.F.: Ceram. Int. 10 (1984) 99-104
22. Roosen. A.; Hausner, H.: Ceramic Powders, Edited by P. Vincenezini, 1983, PP. 773-782
23. Hausner, H.; Mirhadi, B.; Roosen, A.: II Workshop uber die charakterisierung von feinteiligen and porosen Festkorpem, 1984
24. Messier, D.R.; Gazza, G.E.: Am. Ceram. Soc. Bull. 51 (1972) 692-697
25. Kanzaki, S.; Tabata, H.: J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) C-6-C-7
26. Jaberko, K.; Pyda, W.: Advances in Ceramics, Vol. 12, (1983) 774-783
27. Tani, E.; Yoshimura, M.; Somiyá, S: J. Am. Ceram. Soc. 66(1983) 11-14
28. Yoshimura, M.; Somiya, S.: Report & The Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology 9 (1984) 53-64
29. Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968
30. Haas, P.A.; Clinton, S.D.; Kleinstuber, A.T.: Can. J. Chem. Eng. 44 (1966) 348-353
31. Woodhead, J.L.: Silic. Ind. 34 (1972) 191-197
32. Woodhead, J.L.: Science of Ceramics 4 (1968) 105-111
33. Fletcher, J.M.; Hardy, C.J.: Chemistry and Industry (1968) 48-51
34. Yoldas, B.E.: Am. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 286-288
35. Yoldas, B.E.; J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 384-393
36. Mirhadi, B.; Hausner, H.: Cfi/DKG (1985) 86-88
37. Barringer, E.A.; Bowen, H.K.: J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C-199-C-201-
38. Barringer, E.A.; Jubb, N.; Fegely, B.; Pober, R.L.; Bowen, H.K.: in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 1984, PP. 315-333
39. Hoch, M.; Nair, K.M.: Ceram. Inter. 2 (1976) 88-97
40. Mazdiyasi, K.S.; Brown, L.M.: J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 548-552

41. Mazdiyasi, K.S.: Ceram. Inter. 8 (1982) 42-56
42. Mazdiyasi, K.S.: Am. Ceram. Soc. Bull. 63 (1984) 591-594
43. Mazdiyasi, K.S.: Mat. Res. Soc. symp. Proc. 32 (1984) 175-186
44. Meriani, S.; Soraru, G.: in Ceramic Powders, Edited by P. Vincenzini, 1983, PP. 547-554
45. Prochazka, S.; Klug, F.J.: J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 874-880
46. Prochazka, S.; Slack, G.A.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) 245-257
47. Springer, L.; Yan, M.F.: in Ultrastructure Processing of Ceramics, 1984, PP. 464-475
48. Van de Graaf, F.A.C.G.; Ter Maat, J.H.H.; Burggraaf, A.J.: J. Mat. Sci. 20 (1985) 1407-1418
49. Van de Graaf, F.A.C.G.; Keizer, K.; Burggraaf, A.J.: Science of Ceramics 9 (1979) 83-92
50. Mazdiyasi, K.S.; Lynch, C.T.; Smith, J.S.: J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 372-375
51. Rice, R.W.: Am. Ceram. Soc. Bull. 62 (1983) 889-892
52. De Pous-Battelle: Ceram. Int 13 (1978) 583-592
53. Boecker, W.; Hausner, H.: Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) 233-234
54. Mazdiyasi, K.S.; Cooke, C.M.: J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 628-633
55. Canteloup, J.; Morellin, A.: in special Ceramics 5, Edited by P. Popper, 1972 PP. 209-222
56. Exell, S.F.; Roggen, R.; Gillot, J.; Lux, B.: in Fine Particles, Edited by W.E. Kuhn, 1974, PP. 165-178
57. Wilkes, P.H.; Lacror, D.R.: in Fine Particles, Edited by W.E. Kuhn, 1974, PP. 179-186
58. Hoch, M.; Nair, K.M.: Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 184-193
59. Wild, S.: J. Mater. Sci. 11 (1976) 1972-1974
60. Van Dijen, F.K.; Metselaar, R.; Siskens, C.A.M.: J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 16-19

