تشكيل نانوساختارهاي متخلخل پروسكايتي روي منوليت فولاد ضد زنگ

هيوا ربوبي[۱], يدالله مرتضوي*[۳] و عباسعلي خدادادي[۲]

[۱]دانش آموخته كارشناسي ارشد مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

[۲]دانشيار دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاي فني- دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۴/۱۰/۱۰ , تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۷/۱۱/۳۰ , تاريخ تصويب ۸۷/۱۲/۲۰)

چكيده

مبدل هاي كاتاليستي معمولي با استفاده از فلزات گران بهاي Pt، Pd و Rh براي رفع آلودگي ناشي از خودرو ها، بيش از ۲۵ سال است در مسير گاز اگزوز قرار مي گيرند. اخيرا براي كاهش مصرف فلزات گران بهاء در اين مبدل ها استفاده از پروسكايت ها مورد توجه قرار گرفته است. در اين تحقيق براي اولين بار، پروسكايت متخلخل روي سطح ورق نازك (منوليت) فولاد ضد زنگ با روش Raney ايجاد گرديد. ابتدا سطح فلز با روش Hot Dip Aluminizing در آلومينيوم مذاب در دماي $750^{o}C$ آلياژ شد، سپس با استخراج آلومينيوم با محلول سود، ريزساختارهاي نانومتري روي لايه سطحي فلز پديد آمد. با استفاده از روش هاي اعمال فشار روي منوليت فلز و يا سرد كردن ناگهاني آلياژ، ساختار هر چه ريزتر شد و سطح تماس افزايش يافت. با استفاده از اين روش ها ريزساختارمتخلخل حدود ۳۰ nm حاصل شد. نمونه بعد از تلقيح با محلول نيترات لانتانيوم در چند مرحله، طي عمليات حرارتي تا دماي ۹۰۰ °C كلسينه و سينتر گرديد و در نهايت به پروسكايت متخلخل روي منوليت فلز با سطح ويژه بالا تبديل شد.

واژه هاي كليدي: مبدل كاتاليستي - پروسكايت - فلزات اسكلتي (Raney) - Hot Dip Aluminizing - Severe Plastic Deformation (SPD) - نانوساختار، تخلخل

مقدمه

كنترل آلودگي هوا يكي از مهم ترين مسايل زيست محيطي شهرهاي بزرگ است. بيش از ۷۰ درصد اين آلودگي ناشي از وسايل نقليه موتوري مي باشد. گازهاي اصلي آلاينده شامل مونوكسيد كربن، هيدرو كربورهاي نسوخته و اكسيد هاي نيتروژن است. براي كنترل اين آلودگي ها از كاتاليست هاي مخصوص در سيستم اگزوز اتومبيل ها استفاده مي شود، و از سال ۱۹۷۵ به بعد اضافه كردن مبدل كاتاليستي به خودروها در آمريكا اجباري شد [۱].

مبدل هاي كاتاليستي رايج شامل فلزات گرانبها مانند پلاتين، پالاديم و روديم هستند. اين مبدل ها هيدروكربورها و مونوكسيد كربن را اكسيد و از طرف ديگر اكسيدهاي نيتروژن را احيا مي كنند. اما به دليل گران قيمت بودن فلز هاي مذكور، همواره تحقيقاتي در زمينه جايگزيني اين فلزات با مواد ديگر انجام مي شود. يكي از روش هاي كاهش فلزات گران بهاء (تا حدود ۵۰ تا ۷۰ درصد)، استفاده از ساختارهاي پروسكايت با فرمول كلي $AA'BB'O_3$ به عنوان كاتاليست و يا پايه آن مي باشد. در ابتدا اين ساختارها به عنوان كاتاليست براي اكسايش CO مصرف مي شدند، اما بعد ها براي واكنش هاي اكسايش كامل هيدرو كربن هاي نسوخته، CO، H_2، NH_3 و احيا NO_x نيز مورد استفاده قرار گرفتند[۲]. براي افزايش فعاليت اين مواد لازم است روي سطح وسيع منوليت هاي فلزي يا سراميكي با نانوساختار متخلخل قرار بگيرند.

اخيراً انگيزه زيادي براي سنتز فلزات نانو ساختار ايجاد شده است، اين مواد مشخصات فيزيكي و مكانيكي ويژه اي از خود نشان مي دهند، به خصوص به علت سطح ويژه بالا، مي توانند به عنوان پايه در مبدل هاي كاتاليستي به كار روند.

هم چنين با استفاده از روش Severe Plastic Deformation (SPD) مي توان ساختار فلزات را تا اندازه هاي نانو كاهش داد. يكي از روش هاي متداول براي انجام اين تغييرات ساختاري، استفاده از عمليات اعمال فشار در دماهاي كم مي باشد. در نتيجه اين عمل ذرات فشرده شده و مرزدانه هاي سطحي با زاويه شديد جابجا مي شوند [۳].

براي ايجاد تخلخل روي سطح و ظاهر شدن مرزدانه هاي جابجا شده، مي توان از فرايند كاتاليست هاي اسكلتي (Raney) بهره برد. كاتاليست نيكل اسكلتي اولين بار در سال ۱۹۲۶ با استخراج انتخابي آلومينيوم از آلياژ

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۶۹۶۷۷۹۳ , فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ Email: mortazav@ut.ac.ir

۵۰% وزني Ni-Al در محلول سود تهيه شد. اين كاتاليست در مقايسه با كاتاليست هاي قبلي در شرايط يكسان بسيار فعال تر بود [٤ و ٥].

براي توليد آلياژ روي سطح ورق فلزي با آلومينيوم مي توان از روش Hot Dip Aluminizing استفاده كرد. آلومينيوم دهي در اين روش، داراي دو مرحله اصلي مي باشد. ابتدا فلز مورد نظر در آلومينيوم مذاب غوطه ور مي شود تا سطح آن با آلومينيوم پوشش داده شود و سپس فلز با پوشش آلومينيومي تحت عمليات حرارتي قرار مي گيرد تا با نفوذ آلومينيوم به درون فلز آلياژ حاصل شود [۶]. سپس براي استخراج انتخابي آلومينيوم از آلياژ آلومينيوم-فلز [۷] مي توان از محلول هيدروكسيد سديم با واكنش زير استفاده كرد :

$$2M\text{-}Al_{(s)} + 2\,OH^- + 6\,H_2O \rightarrow 2M_{(S)} + 2Al(OH^-)_{4(aq)} + 3H_{2(g)} \quad (1)$$

دماي استخراج آلومينيوم از آلياژ تأثير مثبتي روي ساختار حفرات و سطح مخصوص كاتاليست دارد. سطح مخصوص كاتاليست هاي اسكلتي با افزايش دماي استخراج كاهش مي يابد. علت اين تغيير ساختاري فلز، افزايش اندازه كريستال ها مي باشد. از طرف ديگر سرعت واكنش استخراج در دماهاي پايين بسيار كند است و در نتيجه لازم است دماي بهينه اي براي استخراج آلومينيوم با سود انتخاب گردد .

يكي ديگر از روش هاي تهيه ساختار نانومتري روي سطح فلز استفاده از پديده سرد كردن ناگهاني آلياژ (Quenching) است. آلياژ تشكيل شده بعد از عمليات نفوذ با قرار گرفتن در ظرف بزرگ محتوي مايع سرد كننده به سرعت خنك مي شود [۸]. اين عمل باعث مي شود تا آلياژ فرصت كافي براي براي برقراري تعادل ترموديناميكي را از دست بدهد [۹].

در اين تحقيق براي اولين بار، جهت ايجاد نانو ساختارها روي منوليت هاي فلزي و افزايش سطح كاتاليست و درنتيجه بازدهي آن، از تركيب سه روش Raney، SPD و Quenching استفاده شده است. اين سطح نانو ساختاري متخلخل سپس با استفاده از نمك لانتانيوم طي عمليات حرارتي به پروسكايت تبديل شده است.

فعاليت هاي تجربي

ورق استيل ۳۱٦ به روش Hot Dip Aluminizing با آلومينيوم آلياژ شده و پس از استخراج آلومينيوم آن توسط محلول سود [مرك]، با محلول نيترات لانتانيوم ٦ آبه [مرك] آغشته شده و تحت عمليات حرارتي به پروسكايت كبالت تبديل شده است.

در روش Hot Dip Aluminizing آلومينيوم تا دماي مورد نظر (بالاتر از نقطه ذوب) در بوته گرافيتي در كوره حرارت مي بيند و سپس فلز پايه آلياژ، به مدت ۵ دقيقه در آلومينيوم مذاب غوطه ور مي شود. پس از آن قطعه آلومينيوم دهي شده به مدت دو ساعت در كوره در دماي بالا قرار مي گيرد تا آلومينيوم چسبيده به سطح فلز درون آن نفوذ كند. سپس آلياژ تشكيل شده به آرامي تا دماي محيط خنك مي شود.

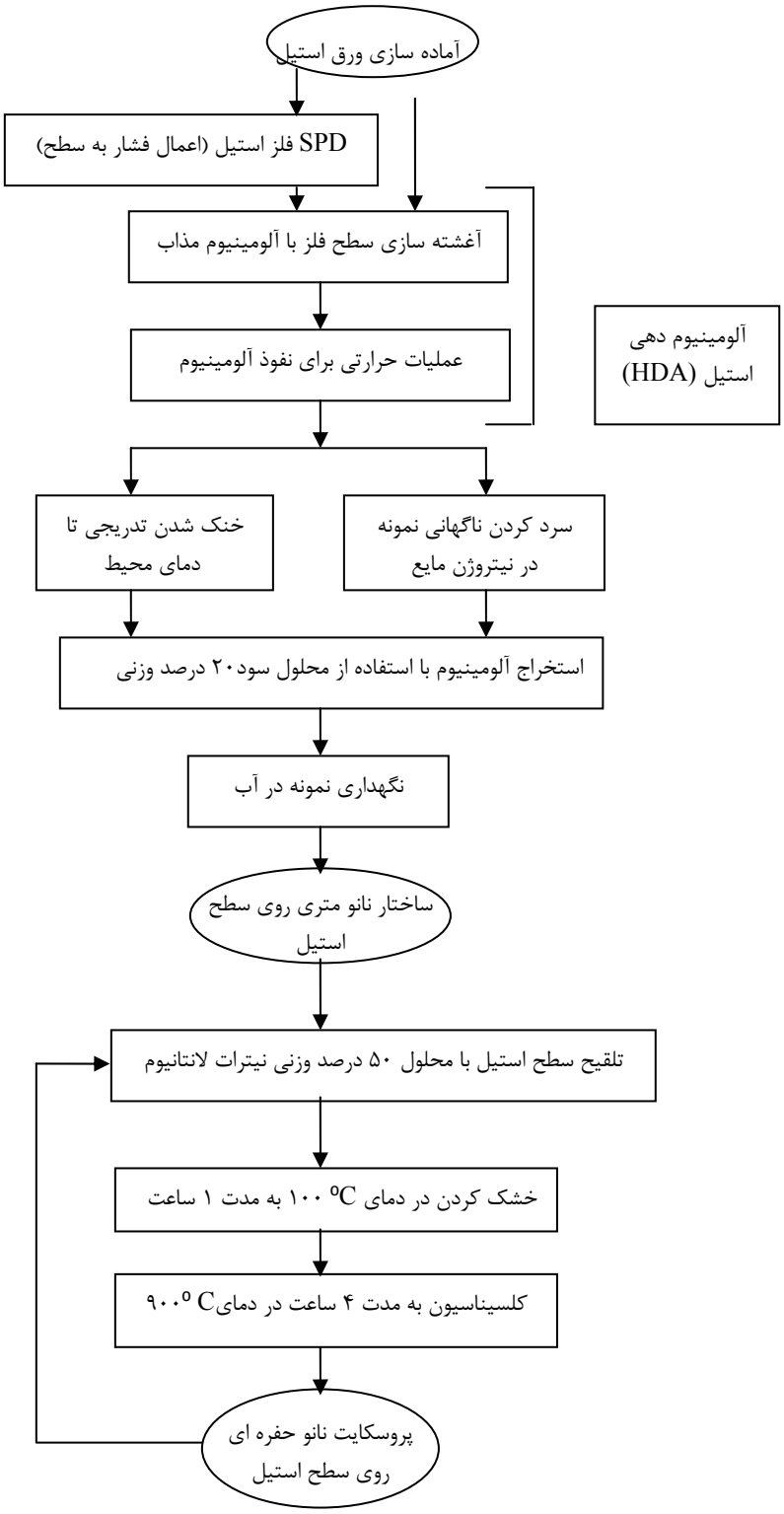
به منظور نانو ساختار كردن سطح فلز استيل دو پديده زير بررسي شده اند:

۱- فشار قبل از آلومينيوم دهي: با استفاده از دستگاه پرس نمونه تحت فشار ٥٦۰۰ بار با زاويه ۹۰° و ٤٥° قرار گرفت.

۲- سرد شدن ناگهاني آلياژ (Quenching): آلياژ بعد از عمليات نفوذ در نيتروژن مايع به سرعت خنك شده است. آلياژ توليد شده در محلول ۲۰ درصد وزني سود قرار مي گيرد تا تمام آلومينيوم آن استخراج شود. طي اين عمليات بايد نهايت دقت صورت بگيرد تا مقادير زياد هيدروژن توليدي توسط واكنش تخليه شود. بعد از عمليات استخراج، كاتاليست‌ها با آب مقطر در دماي محيط شسته مي‌شوندتا pH به ۹ كاهش يابد. نمونه‌ها را در يك ظرف بسته زير آب مقطر بدون هوا براي جلوگيري از اكسايش قبل از استفاده نگهداري مي شود.

فلز متخلخل با محلول نيترات لانتانيوم ۵۰ درصد وزني در دماي ۳۰ درجه آغشته، در دماي ۱۰۰°C به مدت ۱ ساعت در آون خشك و در نهايت طي عمليات حرارتي، ۴ ساعت در ۹۰۰°C كلسينه مي شود. براي افزايش ميزان پروسكايت تشكيل شده عمليات آغشته سازي و كلسيناسيون روي نمونه ها به دفعات انجام شد.

خلاصه عمليات انجام شده در خصوص تهيه نمونه ها در نمودار جعبه اي شكل (۱) آورده شده است.



شکل ۱: نمودار جعبه اي خلاصه عملیات انجام شده.

با استفاده از تکنیک هاي SEM و XRD، به ترتیب مورفولوژي سطح نمونه ها و ساختار آن ها مورد بررسي قرار گرفت.

نتایج و بحث

در جدول (۱) خلاصه عملیات انجام شده در تهیه نمونه هاي استیل آورده شده است. همان طور که ملاحظه

مي شود پنج نمونه متفاوت تهيه شده است كه نتايج آن ها در ادامه ارائه گرديده است.

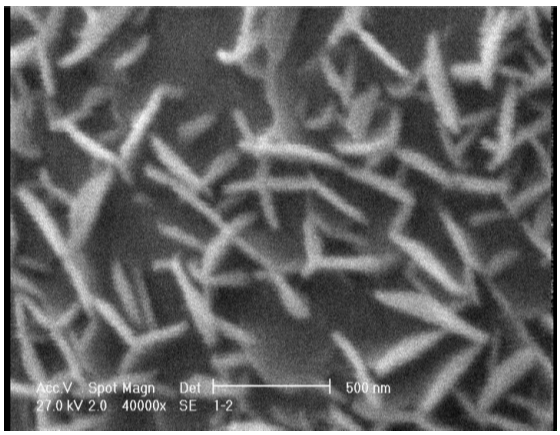
جدول ۱ : خلاصه شرايط و مراحل ساخت پايه فلزي متخلخل به روش ريني روي استيل.

شماره نمونه	اعمال فشار	سرد كردن ناگهاني فلز و Al
F1	NO	NO
FQN2	NO	YES (Liquid nitrogen)
FP3	YES (5600 bar, 90º)	NO
FPQN4	YES (5600 bar, 90º)	YES (Liquid nitrogen)
FP5	YES (5600 bar, 45º)	NO

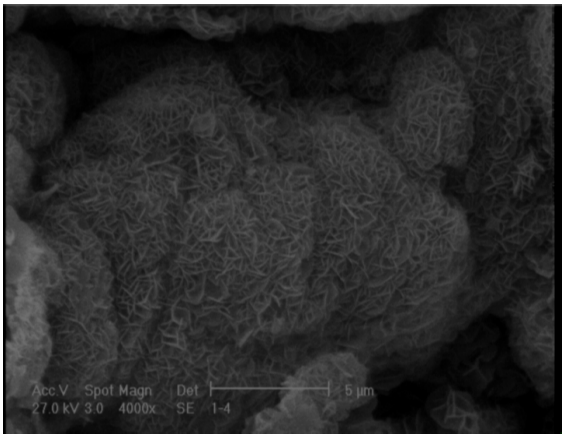
نخستين گام براي شروع فرايند Raney رسيدن به شرايط مطلوب در عمليات HDA است. به اين منظور، با استفاده از نمودار فازي استيل-آلومينيوم و آزمايش هاي متعدد در محدوده دمايي ۶۵۰°C (نقطه ذوب آلومينيوم) تا ۹۰۰°C، داماي مذاب آلومينيوم برابر با ۷۵۰°C، داماي غوطه وري و عمليات نفوذ هم برابر ۷۵۰°C، ضمن اين كه مدت زمان عمليات غوطه وري ۵ دقيقه و نفوذ ۱ ساعت در نظر گرفته شد.

دومين نكته در فرايند Raney توجه به شرايط عملياتي فرايند استخراج با سود است. دماي مورد استفاده براي استخراج آلياژ تأثير مثبت روي ساختار حفرات و سطح مخصوص كاتاليست دارد. سطح مخصوص كاتاليست هاي Raney با افزايش دماي استخراج، به علت ترتيب جديد ساختاري فلز كه منجر به افزايش اندازه كريستال ها مي شود، كاهش مي‌يابند. استخراج آلومينوم از بعضي از آلياژها در داماهاي پايين بسيار كند است و در نتيجه در مورد دماي استخراج بايد به يك مقدار بهينه دست پيدا كرد تا كاتاليستي با سطح مخصوص بالا در مدت زمان مناسب تهيه شود. در مورد آلياژ استيل-آلومينيوم بهترين دماي محلول سود با غلظت ۲۰ درصد وزني، °C ۲۵ مي باشد و مدت ۲ ساعت براي استخراج آلومينيوم از اين تركيب كفايت مي كند.

شرايط تهيه نمونه F1 به اين قرار بود كه فقط شرايط عمليات Raney در نظر گرفته شد، همان طور كه در شكل (۲) مشاهده مي شود، ريز ساختار نانومتري در اين نمونه ايجاد شده است. با استفاده از شكل (۲ – الف)، ضخامت اين صفحات تشكيل شده nm ۵۰-۴۰ است به علاوه اين كه تراكم خوب آن ها در سطح نمونه در شكل (۲ - ب) نشان داده شده است.



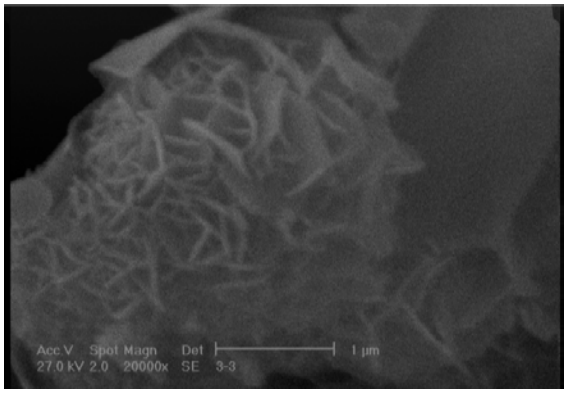
الف



ب

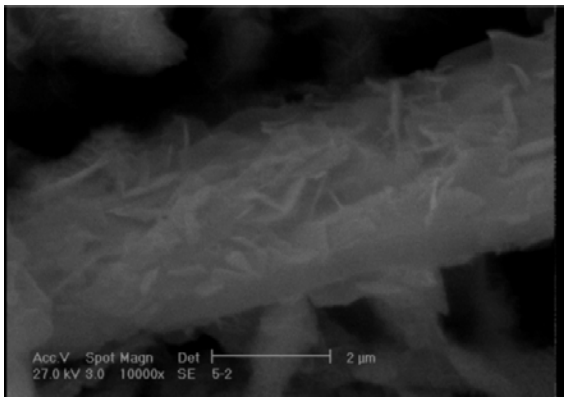
شكل ۲: SEM ريزساختار تشكيل شده روي سطح استيل (نمونه F1) بعد از استخراج آلومينيوم در مورد الف- ريزساختار سوزني شكل ، ب- ريزساختار زمينه نمونه.

در تهيه نمونه ها با استفاده از روش SPD فشار ۵۶۰۰ بار با دو زاويه متفاوت 90º و ۴۵º مورد استفاده قرار گرفتند. شكل (۳) تصوير SEM مربوط به نمونه FP3 را نشان مي دهد كه تحت فشار 90º بوده است. همان طور كه ملاحظه مي شود ساختار متخلخل سوزني شكل روي سطح استيل ايجاد شده است. اندازه ضخامت اين صفحات با سطح مقطع سوزني شكل در حدود nm ۴۰-۳۰ مي باشد، كه نسبت به حالت Raney يعني نمونه F1 اندازه ها كوچك تر شده اند كه نشان مي دهد براي افزايش سطح فعال پايه استيل در خصوص تهيه پروسكايت، اين فرايند مفيد است.



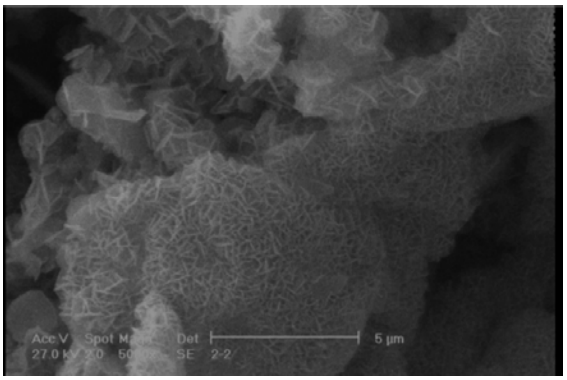
شكل ۳ : SEM ريزساختار تشكيل شده روي سطح استيل (نمونه FP3) بعد از استخراج آلومينيوم

نمونه FP5 با اعمال فشار ۵۶۰۰ بار با زاويه 45° قبل از فرايند HDA مواجه شد. تصوير SEM مربوط به اين نمونه در شكل (۴) ارائه شده است. همان طور كه ديده مي شود صفحات با سطح مقطع سوزني شكل ايجاد شده اند اما به دليل زاويه اعمال شده به اين نمونه، زاويه تغيير جهت اين صفحات به گونه اي است كه لبه سوزني شكل آن ها به خوبي ديده نمي شود. در اثر اين پديده از ميزان سطح موثر فلز كاسته مي شود، بنابر اين اعمال فشار با زاويه ° ۴۵ مناسب نمي باشد.

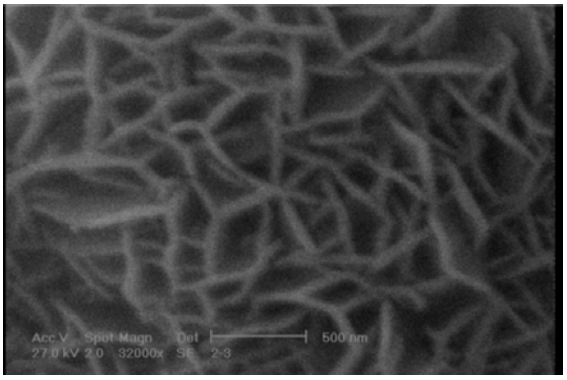


شكل ۴: SEM ريزساختار تشكيل شده روي سطح استيل (نمونه FP3) بعد از استخراج آلومينيوم.

براي بررسي اثر فرايند quenching، نمونه FQN2 بعد از مرحله نفوذ در فرايند HDA به سرعت در نيتروژن مايع خنک شده است. شكل ۵ نشان دهنده تصاوير SEM مربوط به اين ماده مي باشد. در شكل (۵ – الف) كه زمينه نمونه ملاحظه مي شود، تراكم و هموژن بودن اين تخلخل روي زمينه ديده مي شود. به علاوه اين كه در شكل (۵ – ب) ساختار صفحات نشان داده شده است. اين ساختار از صفحات شش وجهي تشكيل شده است كه در تصاوير قبل يكي از وجوه آن به صورت سوزني شكل نمايان بود.



الف



ب

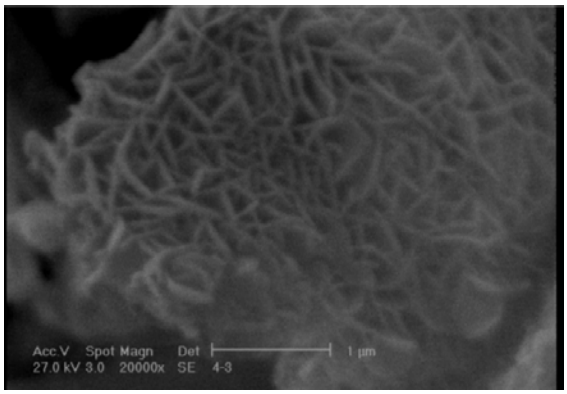
شكل ۵ : SEM ريزساختار تشكيل شده روي سطح استيل (نمونه FQN2) بعد از استخراج آلومينيوم در مورد الف- ريزساختار زمينه نمونه ، ب- ريزساختار سوزني شكل.

در فرايند سرد كردن سريع به علت واكنش سريعي كه رخ مي دهد حالت غير تعادلي ايجاد مي شود كه خود عامل توليد ساختار نيمه پايدار در آلياژ مي گردد. تشكيل ساختار هاي نيمه پايدار به علت اين كه قادر به ذخيره مقدار زيادي انرژي در خود هستند، در تهيه مواد نانوساختار از اهميت زيادي برخوردار هستند.

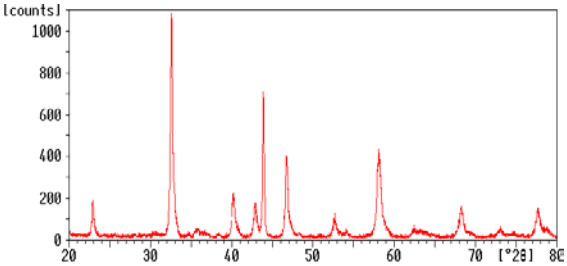
در شكل (۶) اثر تركيب سه روش Raney و SPD با فشار ۵۶۰۰ بار و زاويه ۹۰° و Quenching در نيتروژن مايع (نمونه FPQN4) نشان داده شده است. همان طور كه ديده مي شود، همان ساختار شش وجهي با لبه سوزني شكل با ضخامت كمتر از nm ۴۰-۳۰ به صورت هموژن روي اين نمونه ايجاد شده است.

براي ايجاد لايه پروسكايت $LaFeO_3$ روي لايه نانو حفره اي استيل، از روش تلقيح چند مرحله اي با نيترات لانتانيوم و به دنبال آن خشک كردن و كلسيناسيون در داماي 900^oC استفاده شده است. سپس ساختار

پروسكايت تشكيل شده با استفاده از XRD بررسي شد (شكل ۷). پيك ها در زواياي 2θ برابر۲۲/۶۳۵، ۳۲/۲۲ ، ۳۹/۷۲۵ ، ۴۶/۲ ، ۴۷/۷ و۵۷/۴۴ نشان دهنده پروسكايت $LaFeO_3$ تشكيل شده هستند. از طرف ديگر وجود مواد $La(NO_3)_3$ و La_2O_3 نيز در اين آزمايش معلوم شده است. با تلقيح مجدد سطح و تكرار عمليات كلسيناسيون، چنانچه در نمودارهاي XRD هم معلوم است، نسبت پيك هاي پروسكايت افزايش يافته است.



شكل ۶: SEM ريزساختار تشكيل شده روي سطح استيل (نمونه FPQN4) بعد از استخراج Al.



شكل ۷ : XRD نمونه استيل ۱ بعد از يك بار تلفيح.

نتيجه گيري

در اين تحقيق براي اولين بار، پروسكايت نانو ساختار متخلخل روي سطح منوليت فلزي با روش Raney تشكيل گرديد. ابتدا سطح فلز با روش Hot Dip Aluminizing در آلومينيوم مذاب در دماي ۷۵۰°C آلياژ شده و با استخراج آلومينيوم، ريزساختارهاي نانومتري روي سطح فلز پديد مي آيد. براي نانوساختار كردن سطح فلز استيل به روش Raney ، عمليات Quenching ورق فلز بعد از آلياژ سازي و اعمال فشار روي ورق اثر مطلوبي دارد. اعمال فشار روي ورق استيل باعث ايجاد ريزساختار ها روي سطح و جابجايي مرز دانه هاي استيل با زاويه شديد مي گردد. آلومينيوم از طريق همين مرزدانه ها به داخل فلز نفوذ مي كند و بعد از استخراج آن شاهد تخلخل سوزني شكل در حد ۳۰-۴۰nm هستيم. از طرف ديگر در Quenching به علت واكنش سريعي كه رخ مي دهد حالت غير تعادلي ايجاد مي شود و ساختار هاي نيمه پايدار تشكيل شده كه قادر به ذخيره مقدار زيادي انرژي در خود هستند و مانع تشكيل ساختارهاي درشت آلياژ آلومينيوم- فلز مي شود. با استخراج آلومينيوم از اين ريزساختارها ذرات سطحي فلز كوچكتر مي گردد. با تلقيح نيترات لانتانيوم روي سطح فلز و عمليات حرارتي ساختار پروسكايت متخلخل شكل مي گيرد. با تكرار عمليات تلقيح ميزان پروسكايت تشكيل شده افزايش مي يابد.

مراجع

1 - Farruto, R. J. and Heck, R. M. (2000). "Environmental catalysis into the 21st century." *Catalysis Today*, Vol. 55, PP. 179-187.

2 - Kaspar, J., Fornasiero, P. and Hickey, N. (2003). "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives." *Catalysis Today*, Vol. 77, PP. 419-449.

3 - Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K. and Alexandrov, I. V. (2002). "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation." *Progress. in Material Science*, Vol. 45, PP. 103–189.

4 - Raney, M. (1927). US Patent, 162810.

5 - Ertl, G., Knozinger, H. and Weitkamp, J. (1999). *Preparation of Solid Catalysis*, pp. 28-30. Wiley-VCH, Germany.

6 - Kobayashi, Sh. and Yakou, T. (2002). "Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment." *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 338, PP. 44-53.

7 - Mondolfo, L. F. (1976). *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. Butterworths, London, UK.

8 - Boyer, H. E. and Carry, P. E. (1988). *Quenching and Control of Distortion*. Asm intl.

9 - Perepezko, J. H. (2004). "Nucleation-controlled reactions and metastable structures." *Progress. in Material Science*, Vol. 49, PP. 263–284.