

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

٤٩٣٦٥



پژوهشگاه مواد و انرژی

سنتز سیالون از مواد اولیه ارزان قیمت به روش کاربوترمال

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - سرامیک
۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

رئیس اطلاعات مدرک علمی ایران
تماس: ۰۲۱۸۸۸۸۸۸۸

هادی شمس نظری

اساتید راهنما:

دکتر فتح اله مضطرزاده

دکتر فرهاد گلستانی فرد

۴۹۳۶۵

شهریور ۱۳۷۶

چکیده

سیالونها موادی مهندسی هستند که در سیستم چهار عنصری Si-Al-O-N متبلور می‌شوند. در تحقیق حاضر سنتز سیالون از مواد اولیه ارزان قیمت به طریقه احیا و نیتريداسیون همزمان رس مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان ماده اولیه از رسهای قره آغاج، زنوزسوپر، و ECC استفاده گردید و برای پیگیری روند استحاله از دستگاههای XRD، SEM، STA، و PSA کمک گرفته شد. در بررسی های نسبتاً جامع XRD بر روی سیالون سنتزی علاوه بر جنبه نیمه کمی، تغییر کیفی سیالون هم در طی روند استحاله مورد تحقیق قرار گرفت.

بررسی های نیمه کمی حاکی است که در دماهای 1550°C - 1500°C در مدت اقامت دو ساعت سیالون سنتزی بیشترین مقدار فاز کریستالین را داراست. در بررسی اثر زمان اقامت مشخص گردید که با افزایش زمان اقامت نیز (در 1450°C) سیالون سنتزی افزایش می‌یابد. همچنین در بررسی های کیفی، فاکتورهایی چون فواصل کریستالی، ثوابت شبکه (هم به روش تجربی و هم به روش محاسباتی Cohen)، مقدار جانشینی Al_2O_3 در شبکه Si_3N_4 (مقدار Z در فرمول $\text{Si}_{3-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$) و دانسیته فاز β' - سیالون از مطالعه الگوی پراش اشعه X مورد تحقیق قرار گرفت. نتایج حاکی است که با افزایش دما و زمان، فاصله صفحات کریستالی زیاد می‌گردد. به عبارتی میزان حلالیت و جانشینی Al_2O_3 در شبکه Si_3N_4 افزایش می‌یابد. یعنی در دماهای بالاتر، مقادیر Z بالاتر، پایدارتر می‌گردند. این انبساط شبکه باعث کاهش دانسیته ماده می‌شود، به علت اینکه اثر افزایش جرم بر دانسیته نسبت به اثر کاهش دانسیته حجم بر دانسیته، کمتر است، با افزایش جانشینی (افزایش Z)، مقدار دانسیته فازی β' - سیالون کاهش می‌یابد.

برای بدست آوردن ثوابت شبکه به روش محاسباتی برنامه‌ای به زبان Fox Pro به روش Cohen نوشته شد. نرم افزار پس از محاسبه روابط ریاضی حاکم بر شبکه و گرفتن حداقل مربعات، مقدار a و c محاسباتی را بدست می‌دهد. برای بدست آوردن a و c تجربی از پیکهای پهن شده تعدادی از صفحات استفاده گردید. نتایج حاکی است که a و c محاسباتی بدلیل عدم شفافیت پیکهای β' - سیالون و تداخل برخی از پیکها، در دماها و زمانهای پائین چندان دقیق و قابل اعتماد نیست، اما در دماها و زمانهای بالا دقتی قابل قبول دارد. روش تجربی استخراج a و c نسبت به a و c محاسباتی دقت بالاتری را نشان می‌دهد.

در ادامه روند تحقیق، اثر اسیدشویی هم مورد پژوهش قرار گرفت. بررسی اسیدشویی خاک قره آغاج حاکیست که هر چند سطح مخصوص خاک بیشتر و اندازه دانه کوچکتر می‌گردند، اما بدلیل کاهش مقدار آهن اکتیویته خاک کمتر می‌گردد. به عبارتی تاثیر حضور آهن در استحاله بیشتر از اثر افزایش سطح مخصوص و کاهش اندازه دانه است.

سپاسنامه

در این مختصر از تمامی اساتید و دوستان محترمی که در انجام این پایان نامه نقش داشته‌اند تشکر می‌کنم. از جناب دکتر مضطرزاده ریاست محترم پژوهشگاه مواد و انرژی که مدیریت و راهنمایی این رساله را پذیرفتند، کمال تشکر را می‌نمایم. اینجانب همواره در پرتو راهنمایی‌های ایشان بهره‌ها برده، متنعم شده‌ام. از دکتر فرهاد گلستانی فرد به خاطر قبول مشاوره این رساله متشکرم. از مسئولین بخش سرمایه‌های آقایان دکتر علیرضا آقایی و مهندس مهران صولتی به خاطر مساعدت‌هایشان در پیشرفت کار ممنون هستم. از آقایان مهندس افتخاری جان و دکتر فاضلی به خاطر راهنمایی‌های به جا و بی‌دریغشان امتنان دارم. از آقایان دکتر یزدانی و دکتر بهره‌ور به خاطر فراهم نمودن امکانات تحقیق سپاسگزارم. از دوستان تکنسین بخش سرمایه‌های آقایان خلیج، صفوی، کشاورز، و طباطبایی و آقای طلایی فر مسئول عمومی بخش سرمایه‌های تشکر می‌کنم. از آقای نورایی به خاطر الگوهای پراش اشعه X، خانم ارکیان و آقای مرادلی به خاطر تهیه تصاویر SEM، خانم خطیب‌زاده به خاطر PSA، خانمها علیزاده و ابراهیمی به خاطر STA کمال تشکر را دارم. از خانم زندی به خاطر قبول زحمت تایپ این دست نوشته‌ها و آقایان آیتی و سلیمانی به خاطر تکثیر و صحافی این اوراق ممنون هستم.

در پایان لازم می‌دانم از اساتید محترمی که در جلسه دفاعیه حضور یافته داوری را پذیرفته‌اند تشکر نمایم.

فهرست مطالب

چکیده

سپاسنامه

آرایش جداول

آرایش اشکال

بخش اول: مروری بر منابع مطالعاتی ۱-۵۱

فصل اول: نیتريدها ۱-۵

۱-۱- شیمی عمومی نیتريدها ۱

۲-۱- نیتريد سيليسيم ۲

۱-۲-۱- مشکل سينترينگ ۳

۲-۲-۱- افزودنی‌ها ۳

فصل دوم: سیالونها ۶-۲۴

۱-۲- سیالون ۶

۲-۲- فازهای مختلف سیستم سیالون ۶

۱-۲-۲- β -سیالون ۹

۲-۲-۲- سيليكون اكسي نایتراید ۱۱

۳-۲-۲- O-سیالون ۱۲

۴-۲-۲- X-سیالون ۱۳

۱۴	۵-۲-۲- نیتريد آلومينيم
۱۶	۶-۲-۲- چنډگونه هاي نيتريد آلومينيمي
۱۷	۷-۲-۲- α - سيالون
۱۸	۳-۲- حلايت و تغيير خواص
۲۰	۴-۲- شيشه هاي نيتريدي
۲۳	۵-۲- روشهاي سنتز سيالون
۲۳	۱-۵-۱- سنتز از مواد غير طبيعي
۲۳	۲-۵-۲- سنتز از مينرالهاي مختلف
۲۵-۳۹	فصل سوم: سنتز سيالون از رسها
۲۵	۱-۳- احياء کاربوترمال
۲۶	۲-۳- فاکتورهاي موثر بر فرآيند کاربوترمال رس
۲۶	۱-۲-۳- اثر دما
۲۶	۲-۲-۳- اثر زمان اقامت
۲۷	۳-۲-۳- اثر فلوي گاز
۲۹	۴-۲-۳- اثر مقدار و نوع کربن
۳۱	۵-۲-۳- اثر نسبت $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$
۳۳	۶-۲-۳- اثر اتمسفر
۳۵	۷-۲-۳- اثر سطح ويژه مواد اوليه
۳۵	۸-۲-۳- اثر توزيع مواد اوليه
۳۵	۹-۲-۳- اثر اندازه دانه و گرانول
۳۷	۱۰-۲-۳- اثر ناخالصي ها
۳۸	۱۱-۲-۳- اثر فاکتورهاي ديگر

۴۰-۴۸	فصل چهارم: خواص، ویژگی و کاربرد سیالونها
۴۰	۱-۴- خواص، ویژگی و کاربرد
۴۲	۲-۴- مزایای سیالونها نسبت به فلزات
۴۳	۳-۴- مزایای سیالونها نسبت به Si_3N_4
۴۳	۴-۴- مزایای سیالونها نسبت به اکسیدها
۴۴	۵-۴- کاربرد به عنوان قطعه
۴۶	۶-۴- کاربرد به عنوان افزودنی
۴۷	۷-۴- کاربرد به عنوان باندینگ
۴۸	۸-۴- معایب سیالونها

۴۹-۵۱	فصل پنجم: مزایا و معایب سنتز سیالونها از رس یا اهمیت کار فعلی
۴۹	۱-۵- مزایای سیالون سنتزی از رس
۵۰	۲-۵- معایب سیالون سنتزی از رس
۵۰	۳-۵- اهمیت کار فعلی

بخش دوم: فعالیتهای تجربی ۵۲-۱۰۰

۵۲-۷۰	فصل ششم: روش کار
۵۲	۱-۶- مواد اولیه
۵۲	۱-۱-۶- انتخاب رس
۵۲	۲-۱-۶- انتخاب منبع کربن
۵۶	۳-۱-۶- انتخاب منبع نیتروژن
۵۶	۲-۶- آماده سازی ترکیب

۵۶	۱-۲-۶- آماده سازی خاک
۵۶	۲-۲-۶- ساخت و اختلاط بچ
۵۷	۳-۲-۶- گرانول سازی
۵۷	۴-۲-۶- عملیات اسیدشویی
۵۸	۳-۶- ساخت قایقک
۵۸	۴-۶- بارگیری بچ
۵۸	۵-۶- کوره مورد استفاده
۵۸	۶-۶- فلوی انتخابی
۵۹	۷-۶- عملیات پخت
۶۰	۸-۶- بررسی کیفی فاکتورهای متغیر
۶۰	۱-۸-۶- اندازه گیری فواصل صفحات کریستالی
۶۰	۲-۸-۶- اندازه گیری C و a تجربی
۷۰	۳-۸-۶- محاسبه C و a
۷۰	۴-۸-۶- محاسبه Z یا مقدار جانشینی
۷۰	۵-۸-۶- محاسبه دانسیته تئوریک
۷۱-۹۸	فصل هفتم: نتایج و بحث
۷۱	۱-۷- بررسی کمی اثر دما یا تبدیلات فازی
۷۱	۱-۱-۷- خاک قره آغاج
۷۴	۲-۱-۷- خاک ECC
۷۵	۳-۱-۷- خاک زنوز سوپر
۷۵	۲-۷- اثر زمان بر تبدیلات فازی
۷۵	۱-۲-۷- خاک قره آغاج

۷۶	۲-۲-۷ خاک ECC
۷۷	۳-۲-۷ خاک زنوز سوپر
۷۷	۳-۷ بررسی کیفی اثر دما
۷۷	۱-۳-۷ اثر دما روی d
۷۸	۲-۳-۷ اثر دما روی ثوابت شبکه
۷۸	۳-۳-۷ اثر دما روی Z
۸۳	۴-۳-۷ اثر دما روی دانسیته تئوریک
۸۳	۴-۷ بررسی کیفی اثر زمان
۸۳	۱-۴-۷ اثر زمان روی d
۸۸	۲-۴-۷ اثر زمان روی ثوابت شبکه
۸۸	۳-۴-۷ اثر زمان روی Z
۸۸	۴-۴-۷ اثر زمان روی دانسیته تئوریک
۸۸	۵-۷ بررسی اثر اسید شویی
۹۷	۶-۷ اثر ترکیب یا مقایسه خاکها
۹۹-۱۰۰	فصل هشتم: نتیجه گیری
۱۰۱-۱۰۷	فهرست منابع

آرایش جداول

شماره	موضوع	صفحه
-۱	برخی ویژگیهای Si_3N_4O	۱۱
-۲	ساختارهای پیشنهادی فاز X-سیالون	۱۳
-۳	چند گونه‌های نیتريد آلومینیم در سیستم Si-Al-O-N	۱۶
-۴	روشهای سنتز سیالون از مینرالهای مختلف	۲۴
-۵	تابعیت فازی از مقدار کربن	۲۹
-۶	مقایسه خواص سیالونها با چند ماده مهندسی	۴۱
-۷	آنالیز شیمیایی و مینرالی خاکهای مورد مصرف	۵۳
-۸	مشخصات کربن فعال MERCK	۵۴
-۹	اثر اسید شویی روی آنالیز شیمیایی خاک قره‌آجاج	۹۱
-۱۰	مقایسه فاکتورهای موثر خاکها با هم	۹۷

آرایش اشکال

شماره	موضوع	صفحه
۱-	واکنش افزودنی اکسید فلزی با نیتريد سيليسيم	۳
۲-	سيستم شماتيك چهار عنصرى Si-Al-O-N	۷
۳-	سيستم چهار عنصرى در فضاى سه بعدى	۷
۴-	دياگرام فازى Si-Al-O-N در دماى ۱۴۰۰	۸
۵-	فشار بخار محلول و حلال	۱۰
۶-	دانسيته محاسبه‌اى تابعى از تركيب	۱۹
۷-	منشورشش وجهى Jäneck	۲۰
۸-	تغييرات خواص شيشه با غلظت نيتروژن	۲۲
۹-	اثر دما و زمان اقامت روى سرعت واكنش	۲۷
۱۰-	اثر فلوى گاز بر زمان واكنش	۲۷
۱۱-	اثر فلوى گاز بر کاهش P_{CO}	۲۸
۱۲-	اثر فلوى گاز بر سرعت واكنش شيميايى	۲۸
۱۳-	اثر كربن روى نيتروژن دريافتى	۳۰
۱۴-	دياگرام فازى بر حسب P_{O_2}	۳۲
۱۵-	نواحى پايدار فازهاى در تعادل در P_{O_2} و P_{N_2} در دماى ۱۳۵۰	۳۲
۱۶-	درصد تبديل - زمان به عنوان تابعى از P_{O_2}	۳۴
۱۷-	مقدار مولى فازها بر حسب P_{N_2}	۳۴
۱۸-	مدل واكنشى يك گرانول	۳۶
۱۹-	مقدار تبديل كاتولن به سيالون براى گرانولهاى با اندازه دانه متفاوت	۳۶
۲۰-	تأثير آهن روى تشكيل سيالون	۳۷
۲۱-	سختى گرم سيالونها در مقايسه با مواد ديگر	۴۴
۲۲-	تغييرات تخلخل ظاهرى و ريز سختى زيركونيا در اثر افزودن سيالون	۴۷
۲۳-	منحنى توزيع اندازه ذرات كربن	۵۴

- ۲۴- آنالیز حرارتی کربن مصرفی ۵۵
- ۲۵- تصویر شماتیک کره نیوبی ۵۹
- ۲۶- برنامه پخت حرارتی در ۱۵۰۰ ۶۰
- ۲۷- الگوی پراش اشعه X نمونه E متأثر از دما ۶۱
- ۲۸- الگوی پراش اشعه X نمونه G متأثر از دما ۶۲
- ۲۹- الگوی پراش اشعه X نمونه GA متأثر از دما ۶۳
- ۳۰- الگوی پراش اشعه X نمونه Z متأثر از دما ۶۴
- ۳۱- الگوی پراش اشعه X نمونه E متأثر از زمان ۶۵
- ۳۲- الگوی پراش اشعه X نمونه G متأثر از زمان ۶۶
- ۳۳- الگوی پراش اشعه X نمونه GA متأثر از زمان ۶۷
- ۳۴- الگوی پراش اشعه X نمونه Z متأثر از زمان ۶۸
- ۳۵- تعیین نقطه دقیق موقعیت قله پیک ۶۹
- ۳۶- دیاگرام تعادل ترمودینامیکی در سیستم Si-C-O-N ۷۳
- ۳۷- اثر دما روی شدت پیک β ۱۰۰- سیالون ۷۴
- ۳۸- اثر زمان روی شدت پیک β ۱۰۰- سیالون ۷۶
- ۳۹- اثر دما روی فواصل صفحات کریستالی ۷۹
- ۴۰- اثر دما روی ثوابت شبکه ۸۰
- ۴۱- اثر دما روی Z ۸۱
- ۴۲- اثر دما روی دانسیته تئوریک ۸۲
- ۴۳- اثر زمان روی فواصل صفحات کریستالی ۸۴
- ۴۴- اثر زمان روی ثوابت شبکه ۸۵
- ۴۵- اثر زمان روی Z ۸۶
- ۴۶- اثر زمان روی دانسیته تئوریک ۸۷
- ۴۷- اثر اسید شویی روی توزیع اندازه ذرات خاک قره آغاج ۸۹
- ۴۸- مقایسه اثر اسید شویی روی خوردگی سطح در نمونه های GA و G در ۱۴۰۰ ۹۰
- ۴۹- پراش اشعه X دو نمونه GA و G در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ ۹۲

۹۳	۵۰- آنالیز حرارتی خاک GA و G
۹۴	۵۱- تصویر SEM نمونه G با بزرگنمایی ۱/۷۳K
۹۵	۵۲- تصویر SEM نمونه G با بزرگنمایی ۶/۸۷K
۹۵	۵۳- تصویر SEM نمونه G با بزرگنمایی ۱۷K
۹۶	۵۴- تصویر SEM نمونه GA با بزرگنمایی ۵K
۹۷	۵۵- توزیع اندازه ذرات خاکهای مورد استفاده

فصل اول

نیتريدها

۱-۱- شیمی عمومی نیتريدها

برخی از نیتريدها طبیعتی دیرگداز دارند، اگر چه نسبت به اکسیدها پایداری کمتری دارند ولی عموماً نسبت به کاربيدها پایداریشان بیشتر است. بسیاری از سرامیکهای نیتريدی مقاومت ضعیفی نسبت به رطوبت و اکسیداسیون در دمای بالا دارند و از این رو نیتريدهایی که کاربردهای دمای بالا دارند، محدود هستند. خواص ترمودینامیکی و شیمی عمومی بسیاری از نیتريدها به خوبی شناخته شده نیست. مهمترین نیتريدها، نیتريدهای Ti, B, Al, Si می باشند. علاوه بر نیتريدها، اکسی نیتريدهای Si و Al هم خواص جالب توجه ای دارند [۱].

عموماً سه نوع نیتريد غير آلی شناسایی شده است :

۱- نیتريدهای یونی

۲- نیتريدهای کووالانت

۳- نیتريدهای بینابینی (interstitial)

نیتريدهای یونی : از عناصر گروه اول و دوم تشکیل شده اند و نسبت به هیدرولیز بسیار حساس می باشند. نقطه ذوب پائینی داشته و به عنوان یک سرامیک خاصیتی شاخص و مهم ندارند [۱]. در گروه

اول، فلزات زیر لیتیم نیتريدهای پایداري تشکیل نمی دهند و در گروه دوم نیتريد برلیم بطور محسوسی کووالانت هستند. نیتريدهای یونی نسبت به نیتريدهای کووالانت با آب و اسیدها واکنش بیشتری می کنند و از اینرو باید آنها را در زیر دمای 1000°C مورد استفاده قرار داد [۲].

نیتريدهای کووالانت: از عناصر گروه سوم و چهارم شکل گرفته اند. طبق اصول الکترون گاتیویته پائولینگ، بالغ بر ۶۰٪ کووالانت می باشند، مثل نیتريدهای AlN , Si_3N_4 , BN [۱].

نیتريدهای بینابینی: شبیه TiN و VN . ترکیب نیتريدي در این گروه غیر استوکیومتری بوده، و این قبیل نیتريديها رفتار فلزی از خود نشان می دهند [۱].

۱-۲- نیتريد سیلیسیم:

حدود ۲۹/۵ درصد از عناصر زمین را سیلیسیم و حدود ۱/۴ عناصر اتمسفر زمین را اکسیژن و ۳/۴ آن را نیتروژن تشکیل می دهد. با این حال بیشترین درصد ماده دو جزئی پوسته زمین را سیلیس (SiO_2) تشکیل می دهد (حدود ۵۰٪) [۳]. این نکته مسئله ای را به ذهن متبادر می سازد و آن اینکه آیا ترکیبی از سیلیسیم و نیتروژن در طبیعت موجود نیست و اگر موجود است چه خواصی دارد؟

بیشترین ترکیبات دو جزئی را در طبیعت اکسیدها به خود اختصاص می دهند و شاید بتوان گفت که ترکیباتی متشکل از یک عنصر با کاربیدها، نیتريدها و سولفیدها در طبیعت وجود ندارد و یا به ندرت وجود دارد.

این مسائل بود که محققین را واداشت تا ترکیبات دو یا چند جزئی سیلیسیم و نیتروژن را مورد بررسی قرار دهند. با اینکه در اوائل قرن بیستم بود که Si_3N_4 توسط بشر سنتز شد [۴]، اما به دلیل باور عمومی بر این که نیتريدها گروهی از ترکیبات شیمیایی با مقاومت ضعیف در برابر هیدرولیز هستند، این گونه بدنه ها کاربرد ویژه ای پیدا نکردند [۲]. در اوائل دهه ۱۹۵۰ بود که Si_3N_4 به خاطر پتانسیل بسیار بالا از لحاظ خواص دمای بالا مورد استقبال قرار گرفت. اما به واقع از دهه ۱۹۷۰ بود که ساخت بعضی قطعات از این بدنه ها تجاری شدند [۴].

با اینحال تحقیقات وسیع بر روی بدنه های نیتريد سیلیسیم و صنعتی نمودن تولید آنها هنوز هم ادامه دارد، بطوریکه از سال ۱۹۸۶-۱۹۷۲ در سه کشور آمریکا، آلمان و ژاپن، بالغ بر ۴۰۰ میلیون دلار صرف تحقیقات بر روی این بدنه ها شده است [۵]. کشورهای تولید کننده Si_3N_4 عمدتاً آلمان، آمریکا،