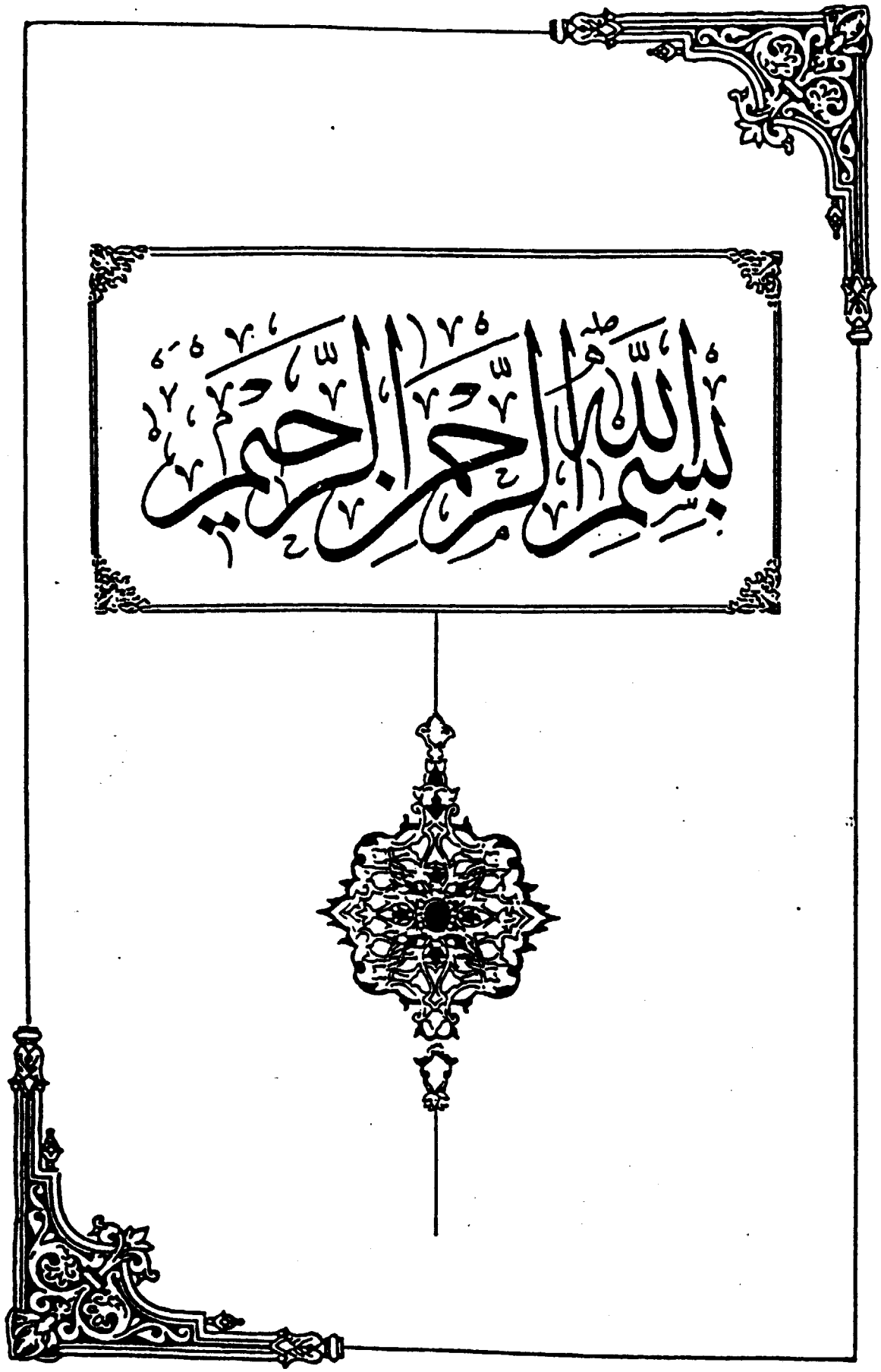


٣٠٧٨٨

۱۳۷۹ /۲/ ۳۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تقدیم مرکز

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان‌نامه کارشناسی ارشد
در رشته شناسایی و انتخاب مواد

تولید کاربید سیلیسیم و کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی

توسط:
حسن ثقفی‌فر

8350

زیر نظر:

دکتر علی سعیدی
دکتر محمدحسن عباسی

۳۷۸۸

تابستان ۱۳۷۷

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای حسن ثقفی فر
در رشته شناسائی و انتخاب مواد

تحت عنوان

تولید کاربید سیلیسیم و کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی

در تاریخ ۷۷/۸/۹ توسط کمیته تخصصی زیر متشکل از:

۱ ـ اساتید راهنمای پایان‌نامه :

دکتر علی سعیدی

دکتر محمدحسن عباسی

۲ ـ استاد ممتحن : دکتر جانقربان

۳ ـ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر احمد منشی

تشکر و قدردانی

❀❀❀❀❀❀❀❀❀❀

سپاس و حمد خداوند یکتا را که در راه کسب دانش به من گامی استوار و پشتوانه‌های محکمی چون پدر و مادر عطا فرمود. بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌شائبه استاد عزیز و گرانقدرم جناب **آقای دکتر سعیدی** که در تمام مراحل این تحقیق مرا همراهی و راهنمایی نمودند، سپاسگزاری نمایم. از جناب **آقای دکتر عباسی** که استاد مشاور این تحقیق بودند نیز تشکر می‌نمایم.

همچنین از کلیه کادر دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان و مسئولان آزمایشگاهها بویژه جناب **آقای دکتر نصر** مسئول آزمایشگاه پراش اشعه ایکس و سرکار **خانم مهندس علوی** مسئول آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی و جناب **آقای رسولی** که بدون همکاری آنها انجام این پروژه ممکن نمی‌شد، سپاسگزاری می‌نمایم.

تقدیم به :

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

☆ فصل اول :

مقدمه ۱

☆ فصل دوم :

بررسی فرآیند سنتز احتراقی ۳

۲ـ۱ معرفی فرآیند سنتز احتراقی ۳

۲ـ۲ تاریخچه فرآیند ۹

۲ـ۳ اصول و خصوصیات فرآیند سنتز احتراقی ۱۰

۲ـ۳ـ۱ *دمای افروختگی و پارامترهای مؤثر بر آن* ۱۳

۲ـ۳ـ۲ *مبانی ترمودینامیکی واکنشهای سنتز احتراقی* ۱۷

۲ـ۳ـ۳ *مبانی سینتیکی واکنشهای سنتز احتراقی* ۲۱

۲ـ۴ بررسی مکانیزم واکنشهای سنتز احتراقی ۲۴

☆ فصل سوم :

آشنایی با کاربید سیلیسیم، تولید و کاربردهای آن ۳۰

۳ـ۱ مقدمه ۳۰

۳ـ۲ خواص فیزیکی کاربید سیلیسیم ۳۲

۳ـ۲ـ۱ *ساختار کریستالی* ۳۲

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۳ـ۲ـ۲ مقاومت الکتریکی ۳۵

۳ـ۲ـ۳ رفتار نیمه رسانایی ۳۶

۳ـ۳ خواص شیمیایی کاربید سیلیسیم ۳۶

۳ـ۴ روشهای تولید کاربید سیلیسیم ۳۷

۳ـ۴ـ۱ روش اچسون ۴۰

۳ـ۴ـ۲ روش رسوب از بخار ۴۳

۳ـ۴ـ۳ روش شل - ژل ۴۵

۳ـ۴ـ۴ روش پیرولیتی ۴۶

۳ـ۴ـ۵ روش سنتز احتراقی ۴۹

۳ـ۵ کامپوزیتهای آلومینیم - کاربید سیلیسیم ۵۶

☆ فصل چهار : روش تحقیق

..... ۵۹

۴ـ۱ مقدمه ۵۹

۴ـ۲ مواد اولیه ۵۹

۴ـ۳ تهیه نمونه ۶۲

۴ـ۴ احتراق نمونه و سنتز محصولات ۶۵

۴ـ۵ آنالیز فازی و بررسی‌های ریز ساختاری ۶۸

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

☆ فصل پنجم :

نتایج و بحث ۷۱

۵ـ۱ سنتز احتراقی کاربید سیلیسیم ۷۱

۵ـ۱ـ۱ *تأثیر ابعاد نمونه بر سنتز احتراقی کاربید سیلیسیم* ۷۲

۵ـ۱ـ۲ *تأثیر میزان کربن بر سنتز احتراقی کاربید* ۷۷

۵ـ۱ـ۳ *تأثیر اندازه دانه سیلیسیم بر محصول سنتز احتراقی* ۸۳

۵ـ۱ـ۴ *بررسی تخلخل محصول واکنش* ۸۸

۵ـ۱ـ۵ *بررسی مکانیزم واکنش* ۸۹

۵ـ۲ سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم ۹۷

۵ـ۲ـ۱ *تأثیر میزان آلومینیم بر فرآیند* ۱۰۰

۵ـ۲ـ۲ *تأثیر میزان آلومینیم بر ریز ساختار محصول سنتز شده* ۱۱۴

☆ فصل ششم :

نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۱۵

۶ـ۱ سنتز احتراقی کاربید سیلیسیم ۱۱۵

۶ـ۲ سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم ۱۱۶

۶ـ۳ پیشنهادات ۱۱۷

مراجع ۱۱۸

چکیده انگلیسی ..... *I*

چکیده

در این پژوهش امکان تولید کاربید سیلیسیم و کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور ایجاد افروختگی در واکنشگرها و آغاز واکنش جریان الکتریکی از نمونه‌ها عبور داده می‌شود. به علت مقاومت الکتریکی زیاد نمونه، در اثر عبور جریان از آن، واکنشگرها سریعاً گرم شده و محترق می‌شوند. به همین منظور نمونه‌هایی با ابعاد معین تهیه شده و در مدار جریان الکتریکی با آمپر بالا قرار می‌گیرند. بر روی محصول سنتز شده به این روش، آنالیز فازی و بررسی ریز ساختاری انجام گرفت.

نتایج تحقیقات انجام شده روشن ساخت که امکان تولید کاربید سیلیسیم و کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم با این روش وجود دارد. انجام کامل واکنش تولید کاربید سیلیسیم بستگی زیادی به اندازه ذرات سیلیسیم دارد. در مورد تولید کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم مشخص شد که امکان اضافه کردن آلومینیم تا ۲۰ درصد وزنی وجود دارد. آلومینیم بر انجام واکنش تأثیری نداشته و به صورت رقیق کننده عمل می‌کند. در صورت کنترل سرعت سرد شدن نمونه امکان تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومینیم - سیلیسیم نیز وجود دارد.

فصل اول

مقدمه

یکی از روشهای جدید تولید مواد سرامیکی و کامپوزیتی، فرآیند سنتز احتراقی می‌باشد. در این فرآیند برای سنتز مواد از واکنشهایی که به شدت گرمازا هستند استفاده می‌شود. این واکنشها در اثر آزاد شدن گرمای واکنش می‌توانند به طور خود به خود و با سرعت زیادی انجام شوند . از آنجائیکه نحوه انجام این واکنشها شباهتهای زیادی به احتراق دارد به نام سنتز احتراقی معروف شده‌اند

انجام واکنشهای سنتز احتراقی نیازمند شرایط خاصی است و به همین جهت علیرغم اینکه واکنشهای این فرآیند ساده و شناخته شده هستند، مکانیزم انجام آنها به درستی مشخص نشده است. در واقع تحقیقات در زمینه تولید سوختهای بهتر برای موشکها و سوختهایی که به اکسیژن نیاز ندارند باعث شد که توانایی فرآیند سنتز احتراقی برای تولید مواد توسط دانشمندان شوروی کشف شود . تحقیقات سه دهه اخیر در این زمینه نشان داده است که با این روش می‌توان مواد بسیاری از قبیل سرامیکها، کامپوزیتها و ترکیبات بین فلزی و انواع مواد دیگر را تولید نمود . بسیاری از موادی که روشهای سنتی تولید آنها پر هزینه و وقت‌گیر است را می‌توان با فرآیندهایی ساده و مقرون به صرفه از روش سنتز احتراقی تولید نمود.

کاربید سیلیسیم یکی از پرکاربردترین مواد سرامیکی است. این ماده هم در ساخت مواد ساینده و هم در

تولید مواد نسوز به کارگرفته می‌شود. علاوه بر این در تولید لوازم الکترونیکی و ساخت المانهای حرارتی هم مصرف می‌گردد . به دلیل خواص مکانیکی عالی کاربید سیلیسیم، کامپوزیتهای فراوانی از این ماده تولید می‌شود که کاربردهای زیادی در صنایع امروز پیدا کرده‌اند . چون فرآیندهای سنتی تولید کاربید سیلیسیم و کامپوزیتهای آن بسیار پرهزینه و وقت‌گیر می‌باشد، تولید این مواد با روش سنتز احتراقی از جذابیت بالایی برخوردار است و به همین منظور تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است.

هدف از انجام این تحقیق بررسی امکان تولید کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی بوده است. همچنین تأثیر پارامترهای اجرایی مختلف مانند شرایط احتراق اولیه، دانه‌بندی مواد واکنشگر و ابعاد نمونه بر خصوصیات احتراق و محصول تولیدی از این روش باید مشخص می‌شد. بالاخره هدف سوم بررسی امکان تولید کاربید سیلیسیم در زمینه آلومینیم به منظور تولید کامپوزیت آلومینیم - کاربید سیلیسیم بوده است. با توجه به جدید بودن فرآیند سنتز احتراقی و ناشناخته بودن بسیاری از زوایای آن در این تحقیق ابتدا به بررسی این فرآیند به عنوان یک روش تولید مواد پرداخته شده است.

فصل دوم

بررسی فرآیند سنتز احتراقی

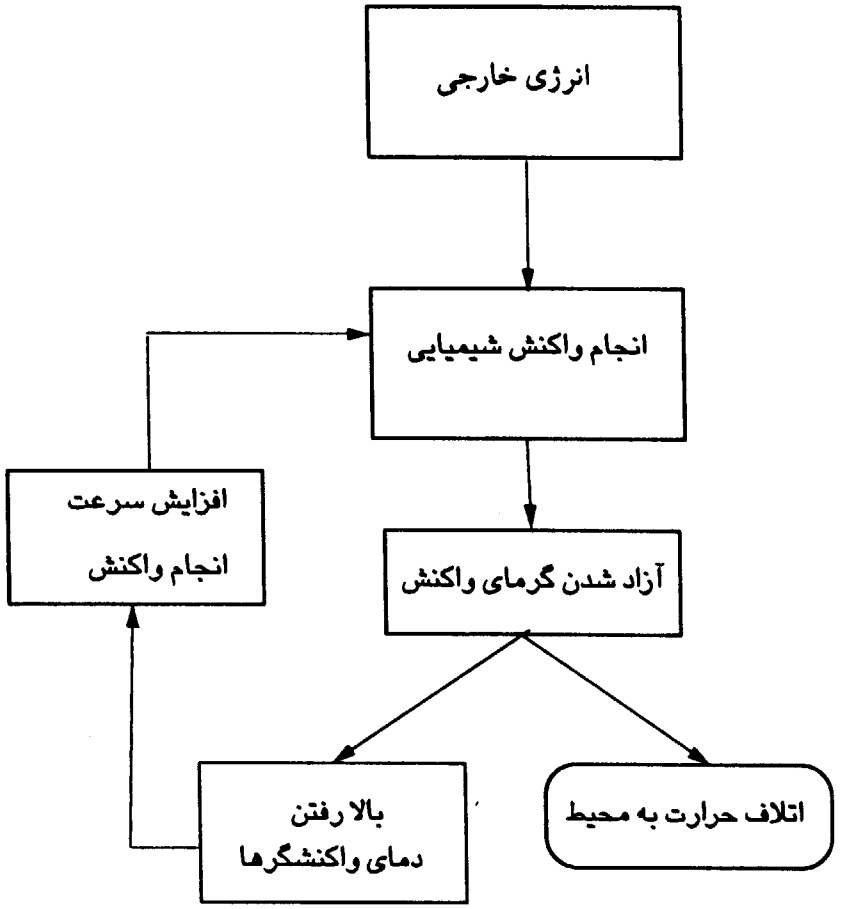
۲ـ۱ـ معرفی فرآیند سنتز احتراقی

برای آغاز یک واکنش شیمیایی لازم است واکنشگرها برانگیخته شوند تا بتواند با همدیگر واکنش دهند. به همین منظور باید مقداری انرژی به واکنشگرها داده شود که به آن، انرژی فعال‌سازی[1] گفته می‌شود و با توجه به آنکه در حین انجام واکنشهای گرمازا مقداری گرما تولید می‌شود، می‌توان انتظار داشت که در صورت استفاده از گرمای واکنش برای فعال کردن واکنشگرها، سرعت انجام واکنش به طور چشمگیری افزایش یابد. براساس تئوری سیستم‌ها به چنین مکانیزمی برگردان مثبت[2] گفته می‌شود. در شکل ۲ـ۱ اصول این مکانیزم نشان داده شده است.

بنابراین اگر در سیستمی چنین مکانیزمی حاکم شود، پس از انجام واکنش در بخش کوچکی از واکنشگرها و آزاد شدن گرمای آن، واکنش به صورت خود به خود در بقیه واکنشگرها انجام می‌شود.

1- Activation Energy

2- Positive Feedback



شکل ۲ـ۱: مکانیزم برگردان مثبت دما بر انجام واکنش شیمیایی

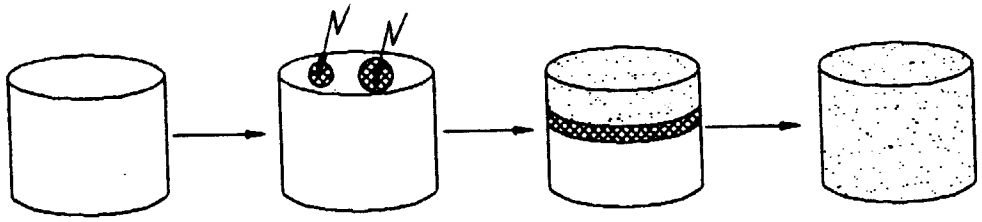
احتراق مواد سوختی مثال آشنایی از این نوع واکنشها هستند. به طور نمونه در سوختن چوب کبریت ابتدا قسمتی از چوب کبریت توسط منبع انرژی خارجی محترق می‌شود و شعله ایجاد می‌گردد. پس از آن شعله به بقیه قسمتها سرایت کرده تا اینکه تمام چوب کبریت بسوزد و به محصول احتراق تبدیل شود.

به طورکلی واکنشهایی که به شدت گرمازا هستند، می‌توانند تحت چنین شرایطی انجام پذیرند، یعنی با گرفتن انرژی منبع خارجی و افزایش دمای واکنشگرها، واکنش به صورت خود به خود و با سرعت زیادی انجام می‌شود تا اینکه تمام واکنشگرها به محصول تبدیل گردد. از آنجائیکه این واکنشها شبیه واکنشهای احتراقی هستند به آنها واکنشهای سنتز احتراقی[1] گفته می‌شود. از طرف دیگر به دلیل آنکه این واکنشها در دماهای بالا می‌توانند به صورت خود پیشرونده انجام گیرند به واکنشهای سنتز خود پیشرونده در دمای

1- Combustion Synthesis

بالا[۱] که مخفف آن "*SHS*" می‌باشد نیز معروف هستند [۱].

در یک واکنش سنتزاحتراقی، انرژی منبع خارجی باعث می‌شود که دمای واکنشگرها از دمای اولیه (T_0) به دمای افروختگی[۲] (T_{ig}) برسد. در دمای افروختگی واکنشگرها می‌توانند با یکدیگر واکنش دهند و در اثر گرمای این واکنش دمای منطقه انجام واکنش یا جبهه احتراق به دمای احتراق[۳] (T_c) می‌رسد. به دلیل اینکه دمای احتراق خیلی بالاست، با ایجاد چنین دمایی در قسمتی از واکنشگرها، بقیه واکنشگرها نیز فعال می‌شوند و واکنش خود به خود ادامه می‌یابد. اگر انرژی منبع خارجی در بخشی از واکنشگرها متمرکز شود، در اثر اعمال این انرژی دمای آن قسمت از واکنشگرها افزایش یافته و واکنش در آن قسمت انجام می‌شود و گرمای حاصل از آن، قسمت دیگری از مواد را گرم می‌کند. بنابراین واکنش به صورت لایه‌لایه در تمام واکنشگرها انجام می‌پذیرد. به این نوع واکنش‌ها خود پیشرونده[۴] گفته می‌شود و لایه‌ای که در آن واکنش انجام می‌شود به جبهه احتراق معروف است. جبهه احتراق مرز بین محصول واکنش و مواد اولیه است. واکنش تولید TiB_2 از تیتانیوم و برن مثال آشنایی از این نوع واکنشهاست. در شکل ۲-۲ شماتیکی از مراحل انجام واکنش به صورت خود پیشرونده نشان داده شده است.



شکل ۲-۲ : نحوه انجام واکنش به صورت خود پیشرونده

اگر انرژی منبع خارجی به طور یکنواخت به همه واکنشگرها داده شود، تمام واکنشگرها در اثر اعمال این انرژی گرم شده و به صورت همزمان با یکدیگر واکنش می‌دهند. به این نوع واکنشها، انفجار حرارتی[۵] می‌گویند. معمولاً واکنشگرها در این حالت درکوره قرار می‌گیرند و بطور یکنواخت ولی با سرعت زیاد گرم می‌شوند. شکل ۲-۳ مراحل انجام واکنش انفجار حرارتی را بصورت شماتیک نشان می‌دهد.

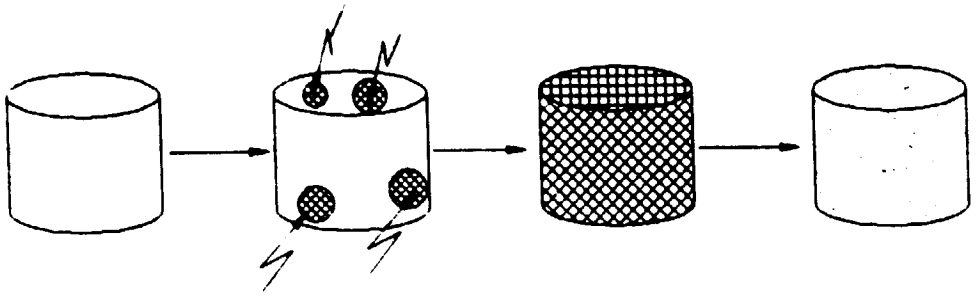
1- Self-propagat' ing High-temperature Synthesis "SHS"

2- Ignition Temperature

3- Combustion Temperature

4- Self-propagate

5- Thermal Explosion



شکل ۲-۳: نحوه انجام واکنش به صورت انفجار حرارتی

لازم به ذکر است که این دو حالت در سیستمهایی رخ می‌دهد که واکنشگر گازی وجود ندارد. به این نوع سیستم که همه واکنشگرهای آن در حالت جامد هستند، سیستم همگن[۱] گفته می‌شود. بروز هر یک از این دو حالت بستگی به نوع واکنش و میزان انرژی فعال‌سازی آن و نحوه اعمال انرژی دارد.

سیستم‌های حاوی واکنشگر گازی به سیستمهای مختلط[۲] معروف هستند. در این سیستم شروع واکنش بستگی به نحوه دمش گاز به سیستم دارد. عوامل دیگر نظیر میزان فشار گاز، دمای گاز و همچنین نحوه اعمال انرژی اولیه نقش مهمی در انجام واکنش دارند. در شکل ۲-۴ نحوه انجام واکنش سنتز احتراقی در سیستم تیتانیوم و نیتروژن که منجر به تولید نیترید تیتانیوم می‌گردد نشان داده شده است.

به لحاظ استفاده از گرمای واکنش برای تولید محصول، اساسی‌ترین مزیت این نوع واکنشها کاهش مصرف انرژی برای تولید مواد می‌باشد. همچنین به علت استفاده از مواد پودری و ایجاد دمای بالا در واکنشگرها سرعت انجام واکنشهای سنتز احتراقی بسیار بالا بوده و بنابراین از لحاظ اقتصادی تولید مواد به این روش کاملاً مقرون به صرفه می‌باشد.

مزیت مهم دیگر فرآیند سنتز احتراقی، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران می‌باشد، بنابراین فرآیند سنتز احتراقی فرآیندی ساده و ارزان می‌باشد. همچنین به دلیل ایجاد دماهای بالا تمام ناخالصی‌های فرّار تبخیر شده و محصول نهایی با خلوص بالا تولید می‌گردد. علاوه بر این به خاطر سرعتهای زیاد گرم و سرد شدن مواد در حین فرآیند، ترکیبات شبه پایدار یا فراپایدار نیز با این روش می‌توان تولید کرد.

1- Homogen System

2- Hybrid System