

سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$ توسط گرمایش مایکروویوی

محمد شیخ شاب بافقی^۱، مسعود سکاکی^۲، امیر کریم‌زاده بهنامی^۱، محمد حمیدی^۱

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

msbafghi@just.ac.ir

چکیده: هدف این تحقیق، بررسی امکان تولید فاز SiC از مخلوط $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$ در یک مایکروویو توان پائین خانگی بوده است. با بررسی نتایج حاصل مشخص شد که واکنش اولیه SiO_2 و Mg واکنشی احتراقی بوده و سیلیسیوم حاصل از این واکنش با کربن موجود در سیستم سه‌تایی SiO_2 ، Mg و C واکنش کرده و منجر به تولید کاربید سیلیسیوم می‌گردد. در ادامه این تحقیق تاثیر مقدار کربن موجود در مخلوط، زمان حرارت دهی و دمای سیستم بر روی مقدار کاربید سیلیسیوم حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که مقدار کربن بر میزان کاربید حاصل تاثیر اندکی دارد، به طوری که با افزایش میزان کربن مقدار کاربید محصول اندکی بهبود می‌یابد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دما (یا به عبارت دیگر حفظ حرارت تولید شده در اثر انجام واکنش در داخل مجموعه) و زمان حرارت‌دهی، می‌توان به مقدار قابل توجهی بر کاربید سیلیسیوم حاصل افزود.

کلید واژه: کاربید سیلیسیوم، سنتز احتراقی، گرمایش مایکروویوی.

۱- مقدمه

کاربید سیلیسیوم^۱ به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های برجسته از قبیل خواص الکتریکی مطلوب، استحکام شکست بالا، نقطه ذوب بالا، مدول الاستیک خوب و مقاومت در برابر سایش بالا شناخته می‌شود. این خواص باعث شده که کاربید سیلیسیوم در ساخت دستگاه‌های الکتریکی پر قدرت و با فرکانس بالا با افت توان بسیار کم، نیمه‌هادی‌های دما بالا، ابزار و مواد مقاوم به سایش و نیز به عنوان یک فاز تقویتی در کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گیرد [۱، ۲].

این ترکیب دارای دو پلی‌فرم عمده α و β می‌باشد. کاربید سیلیسیوم نوع α دارای ساختار AB-AB در لایه‌های Si و C است و یک ساختار هگزاگونال را ایجاد می‌کند. در نوع β لایه‌های Si و C دارای ساختار ABC-ABC بوده و یک ساختار مکعبی را تولید می‌کنند [۳].

روش معمول برای تولید کاربید سیلیسیوم، روش اچسون^۲ است (طبق رابطه ۱) که دمای تولید کاربید سیلیسیوم در آن حوالی 2100°C می‌باشد. مصرف زیاد انرژی در حین تولید SiC به روش اچسون سبب بالا رفتن قیمت تمام شده‌ی محصول می‌شود [۱].



¹ SiC

² Echeson

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی بر روی تولید این ترکیب با استفاده از روش‌های دیگر صورت گرفته است که از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به سل - ژل^۱ [۴]، حرارت‌دهی مایکروویوی [۵]، پلاسمای حرارتی^۲ [۶] و سنتز احتراقی [۷-۹] اشاره کرد. سنتز احتراقی یا سنتز دما بالای خود پیش‌رونده روشی ساده، سریع و ارزان برای سنتز مواد مختلف با خلوص بالا است [۱۰]. در این روش انرژی ادامه فرآیند از واکنش گرم‌زایی درون خود سیستم حاصل و سیستم از لحاظ انرژی خودکفا می‌باشد [۱۱]. شایان ذکر است که این روش محدود به واکنش‌های گرمازا است. برای تشخیص خود پیش‌رونده بودن فرآیند از معیارهای مختلفی استفاده می‌شود که معروفترین آن‌ها معیار مرزانوف^۳ است. بر اساس معیار مرزانوف، هرگاه دمای آدیاباتیک یک واکنش بالاتر از ۱۸۰۰ K باشد، آن واکنش یک واکنش خود پیش‌رونده به حساب می‌آید [۱۲]. سنتز احتراقی در حالت جامد از حیث چگونگی انجام به دو دسته تقسیم می‌شود: در دسته اول (نوع خطی^۴)، واکنش از یک طرف نمونه و با استفاده از یک فعال‌ساز^۵ شروع و با حرکت جبهه واکنش به سمت دیگر نمونه محصول تولید می‌شود. این حالت برای واکنش‌هایی که گرم‌زایی بالایی دارند استفاده می‌شود. در دسته دوم (نوع حجمی^۶) کل نمونه پیش‌گرم شده و واکنش احتراقی در نمونه به یکباره انجام می‌گیرد. این حالت برای سیستم‌هایی که گرم‌زایی بالایی ندارند توصیه می‌شود [۱۳].

تولید کامپوزیت‌های SiC-Si و SiC-Al₂O₃ با استفاده از روش سنتز احتراقی به ترتیب توسط Lee [۱۴] و Niomwas [۱۰] گزارش شده است. Lee و همکارانش نشان دادند که کامپوزیت SiC-Al₂O₃ را می‌توان در سه مرحله از ترکیب SiO₂:Al:C بدست آورد. در مرحله اول، مخلوط مواد اولیه در آسیا مخلوط می‌شوند. سپس این مخلوط به منظور انجام واکنش احتراقی، درون محفظه کوره قرار می‌گیرد. در نهایت پودر حاصل زینتر شده تا کامپوزیت مذکور حاصل شود. در تحقیق انجام شده توسط Niomwas امکان‌پذیری تولید پودر SiC-Si-MgO از ترکیب مواد اولیه SiO₂-C-Mg با استفاده از خاصیت احیاکنندگی بالای Mg اثبات و کامپوزیت SiC-Si با حل‌سازی MgO در درون محلول HCl یک دهم مولار، حاصل گردید.

امروزه استفاده از انرژی مایکروویو برای فعال‌سازی واکنش‌های احتراقی مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. مزایای عمده این روش شامل امکان گرمایش انتخابی مواد [۱۶]، گرمایش یکنواخت‌تر [۱۷]، آلودگی زیست محیطی کمتر و صرفه‌جویی در زمان و هزینه است [۱۸]. در حالت کلی اساس گرمایش مایکروویوی با گرمایش بوسیله روش‌های مرسوم (کوره الکتریکی) تفاوت دارد. در گرمایش مایکروویوی، گرما در عمق نمونه و بر اثر برهم‌کنش موج مایکروویو با ممان‌های مغناطیسی و الکتریکی ماده ایجاد می‌شود و لذا انتظار می‌رود که گرادیان حرارت در نمونه کم‌تر از روش‌های معمول باشد که این امر سبب می‌شود تا محصول تولیدی، همگن‌تر شود. گزارش شده است که عوامل مختلفی از جمله: خواص دی‌الکتریک ماده، خواص مغناطیسی ماده، فرکانس موج مایکروویو، توان دستگاه مایکروویو، دمای انجام فرآیند و خواص هدایت حرارتی ماده بر سنتز مواد با استفاده از روش سنتز احتراقی همراه با گرمایش مایکروویوی تاثیر دارند [۱۹-۲۱].

¹ Sol- gel

² Thermal plasma

³ Merzhanov

⁴ Linear

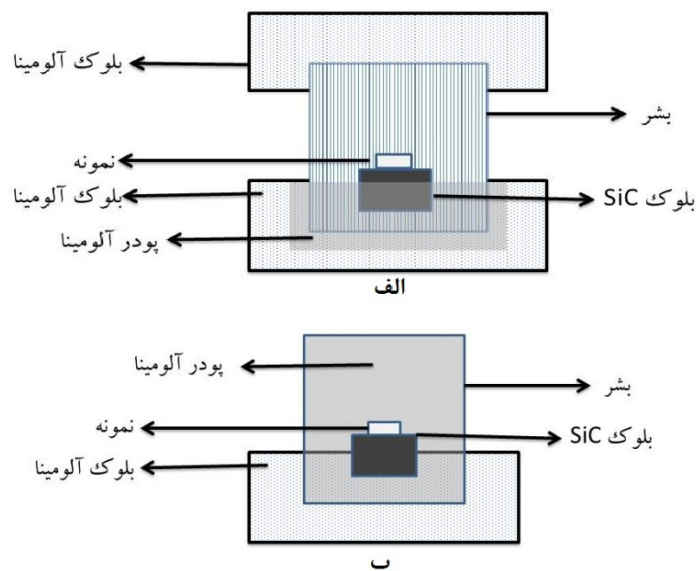
⁵ Igniter

⁶ Bulk

در این پژوهش سعی شده است تا با تلفیق واکنش احتراقی در سیستم SiO₂-Mg-C و گرمایش مایکروویوی (برای شروع واکنش) کامپوزیت SiC-MgO تولید شود. مکانیزم واکنش‌های شیمیایی با مقایسه نتایج تجربی بدست آمده با یکدیگر و نیز با کمک محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته، پیشنهاد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش اکسید سیلیسیوم (SiO₂)، گرافیت (C) و منیزیم (Mg) با خلوص آزمایشگاهی می‌باشند. پودرهای مواد اولیه در نسبت‌های مورد نیاز در هر آزمایش، توزین و سپس به مدت زمان ۱ دقیقه توسط آسیای ماهواره‌ای مخلوط و همگن شدند. در مرحله بعد، مخلوط حاصل با استفاده از یک پرس هیدرولیک تک محور با فشار ۵۰ kg/cm² به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۶ میلی‌متر پرس شدند. گرمایش مایکروویوی قرص‌ها در درون یک دستگاه مایکروویو خانگی (SAMSUNG:GE2370G) با توان خروجی برابر با ۸۵۰ وات صورت پذیرفت. با توجه به اینکه مخلوط مواد اولیه مورد استفاده از قدرت جذب اشعه مایکروویو اندکی برخوردار هستند [۱۶] به منظور افزایش سرعت فرآیند گرمایش، از یک بلوک SiC به عنوان ماده جاذب اشعه مایکروویو (susceptor) کمک گرفته شد. در این پژوهش نحوه چیدمان اجزا (setup) در حین حرارت‌دهی مایکروویوی به دو صورت می‌باشد که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در هر دو چیدمان، نحوه قرار گرفتن اجزا به نحوی است که حتی‌الامکان از تماس مستقیم نمونه با اکسیژن هوا (که منجر به اکسید شدن نمونه می‌گردد) جلوگیری شود. لازم به ذکر است که دلیل استفاده از ترکیب آلومینا در این چیدمان‌ها، شفافیت این ماده نسبت به موج مایکروویو می‌باشد.



شکل ۱- چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی مایکروویوی نمونه‌ها در این تحقیق (الف: حالت عادی، ب: دفن در پودر آلومینا).

در این تحقیق انجام واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی قرص‌ها، از روی سرخ شدن ناگهانی و مشتعل شدن آن‌ها تشخیص داده شد. پس از اتمام فرآیند گرمایش ماکروویوی، دستگاه مایکروویو خاموش شده و به مجموعه اجازه داده می‌شود تا سرد

گردد. در مرحله بعد، مواد بر جای مانده از آزمایش با استفاده از یک هاون آلومینایی خرد شده و فازهای موجود در آن با استفاده از یک دستگاه پراش پرتو X¹ مدل Philips Xpert Pro مجهز به لامپ مسی مورد شناسایی قرار گرفت. در این پژوهش محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از سایت Factsage² انجام گرفت. در جدول ۱ توضیحاتی در مورد آزمایشات صورت گرفته ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب و نحوه گرمایش نمونه‌های مختلف تولیدی در این تحقیق.

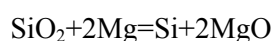
کد نمونه	ترکیب اولیه (مول)	زمان گرمایش میکروویوی (ثانیه)	زمان فعال شدن واکنش احتراقی (ثانیه)
۱	SiO ₂ +2Mg	۹۰*	۹۰
۲	SiO ₂ +2/5Mg	۹۲*	۹۲
۳	SiO ₂ +2/25Mg	۸۵*	۸۵
۴	SiO ₂ +2/25Mg+C	۹۵*	۹۵
۵	SiO ₂ +2/25Mg+2C	۸۳*	۸۳
۶	SiO ₂ +2/25Mg+3C	۸۰*	۸۰
۷	SiO ₂ +2/25Mg+1C	۶۰۰**	۹۲
۸	SiO ₂ +2/25Mg+2C	۶۰۰**	۸۸
۹	SiO ₂ +2/25Mg+3C	۶۰۰**	۸۶

* گرمایش میکروویوی به محض انجام فرآیند احتراقی قطع شد.
**دفع در پودر آلومینا.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- حرارت‌دهی میکروویوی سیستم SiO₂-Mg

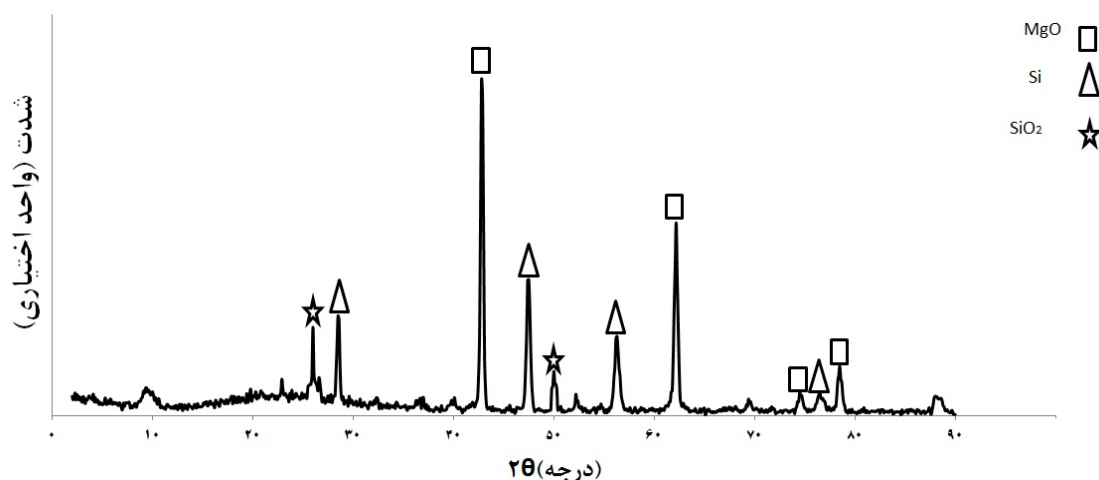
برای بدست آوردن مقدار بهینه Mg برای احیای اکسید سیلیسیوم مخلوط SiO₂+2Mg مورد بررسی قرار گرفت که الگوی XRD آن مطابق شکل ۲ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود بخشی از SiO₂ توسط Mg احیا شده (واکنش ۲) است. حضور پیک‌های مربوط به SiO₂ در شکل ۲ نشان‌دهنده کم بودن مقدار احیاکننده و عدم تکمیل واکنش احیا است. این امر احتمالاً ناشی از اتلاف (اکسید شدن) مقداری از منیزیم موجود در اثر واکنش با اکسیژن است. برای جبران اتلاف منیزیم، مخلوطی حاوی منیزیم اضافی مورد بررسی قرار گرفت.



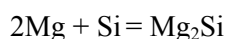
(۲)

¹ X-ray diffraction (XRD)

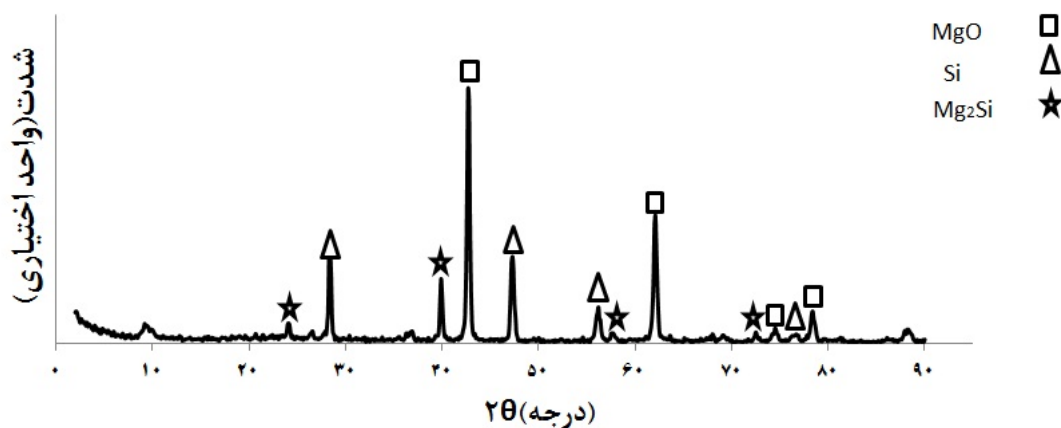
² www.factsage.com



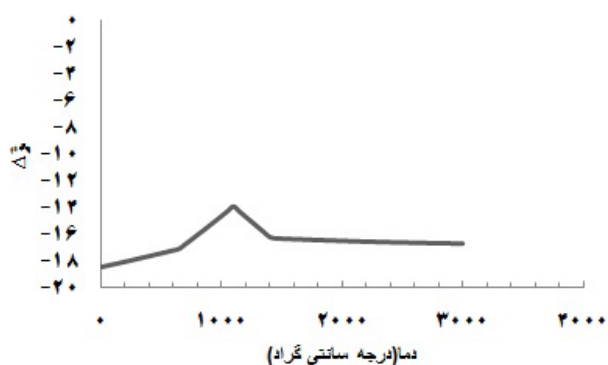
شکل ۳ الگوی XRD حاصل از گرمایش ماکروویوی مخلوط $\text{SiO}_2+2/5\text{Mg}$ را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که افزایش مقدار احیاکننده سبب تکمیل واکنش ۲ و احیای کامل SiO_2 شده است. با این حال حضور فاز Mg_2Si در شکل ۳ حاکی زیاد بودن مقدار Mg در مخلوط است. به نظر می‌رسد که Mg مازاد با Si احیا شده واکنش داده و ترکیب بین‌فلزی Mg_2Si را ایجاد نموده است (واکنش ۳).



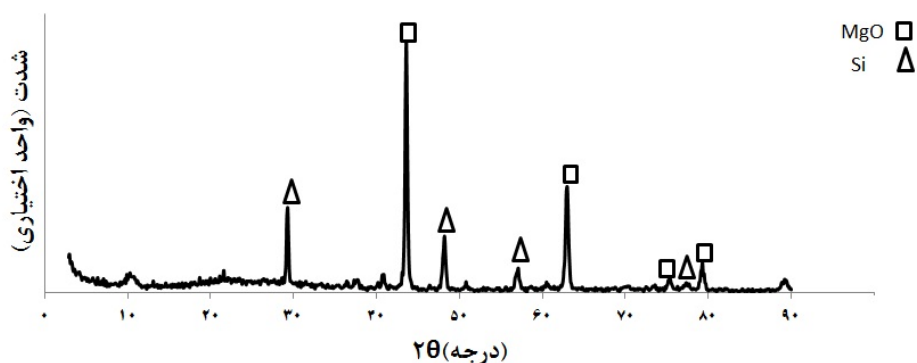
(۳)



پیش‌بینی می‌شود که کاهش میزان منیزیم ترکیب از ۲/۵ مول به ۲/۲۵ مول، مانع از زیاد آمدن عامل احیاکننده شده و از تولید فاز Mg_2Si جلوگیری خواهد نمود. از دیگر سو، مطابق با شکل ۴، کاهش دمای سیستم تا حدود 1100°C (در اثر کاهش مقدار Mg) نیز از پایداری فاز Mg_2Si خواهد کاست. با توجه به اینکه در الگوی XRD نمونه شماره ۳ (شکل ۵) تمام SiO_2 موجود در سیستم، احیا شده است و ترکیب Mg_2Si نیز دیده نمی‌شود، مقدار بهینه عامل احیا کننده برابر با ۲/۲۵ مول Mg می‌باشد.

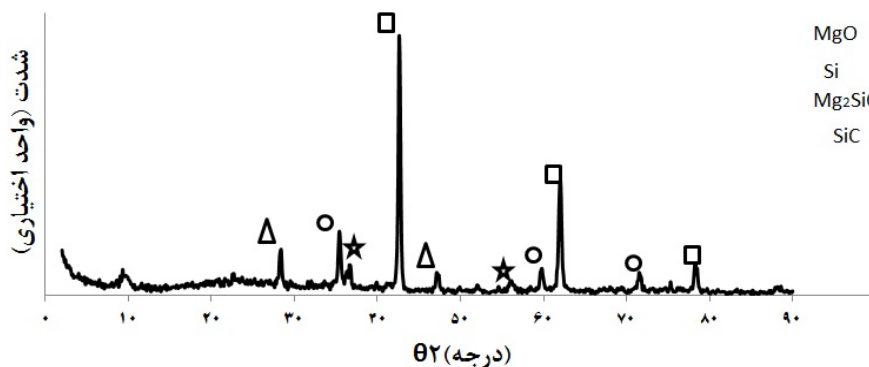


شکل ۴- انرژی آزاد استاندارد مولی تشکیل فاز Mg_2Si در دماهای مختلف.



شکل ۵- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۳، $SiO_2+2/25Mg$ حرارت داده شده به مدت ۸۵ ثانیه.

۲-۳- حرارت دهی مایکروویوی سیستم SiO_2-Mg-C



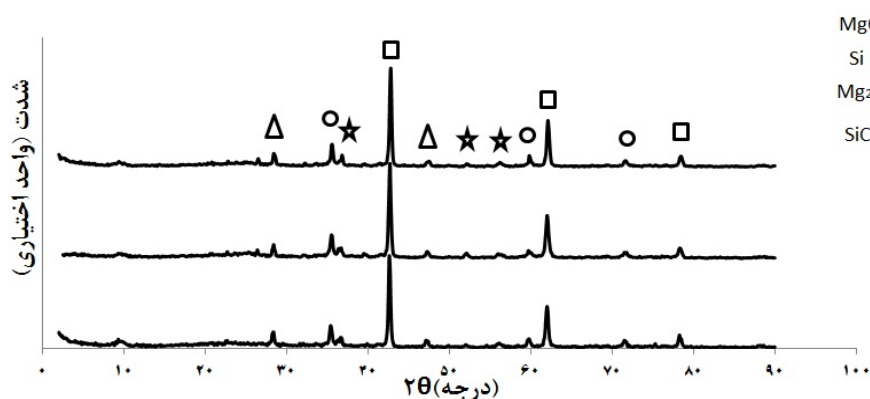
شکل ۶- الگوی XRD مربوط به نمونه شماره ۴، $SiO_2+2/25Mg+C$ حرارت داده شده به مدت ۹۵ ثانیه.

برای حصول کاربید سیلیسیوم، به سیستم SiO_2-Mg کربن اضافه گردید. الگوی XRD نمونه‌ای با ترکیب $SiO_2+2/25Mg+C$ (نمونه ۴) در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور فاز Mg_2SiO_4 در شکل ۶ را می‌توان به واکنش بین MgO حاصل از احیای SiO_2 با SiO_2 باقی‌مانده یا تولید شده ناشی از نفوذ اکسیژن به محیط واکنش، مربوط دانست. با دقت در شکل ۶ مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز SiC ، مقداری Si در سیستم باقی مانده است. این پدیده می‌تواند به دلیل کمبود کربن برای تبدیل تمامی Si به SiC باشد. امری که ناشی از خارج شدن احتمالی قسمتی از کربن موجود در سیستم بدلیل سوختن آن در دماهای بالای تولید شده

است. در ادامه این تحقیق، تاثیر مقدار کربن موجود در سیستم بر میزان فاز SiC حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

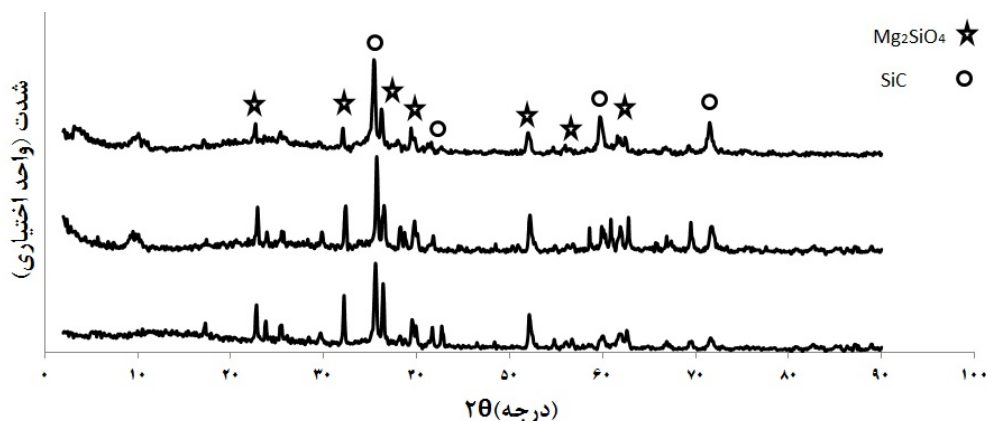
۳-۳- تاثیر میزان کربن، دما و زمان حرارت‌دهی

در این بخش از تحقیق، اثر میزان کربن مصرفی در سیستم $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{xC}$ بر محصول حاصل از حرارت‌دهی ماکروویوی مواد اولیه بررسی می‌شود. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود افزایش کربن در مخلوط مواد اولیه تا حدودی بر میزان فاز SiC می‌افزاید.



شکل ۷- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌هایی با ترکیب $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{XC}$ حرارت داده شده تا زمان انجام واکنش احتراقی.

با این حال در تمامی نمونه‌ها، پیک‌های مربوط به فاز Si حضور دارند که نشان‌دهنده عدم تکمیل واکنش تولید کاربید می‌باشند. چنین به نظر می‌رسد که در حضور کربن کافی برای تولید فاز کاربیدی، سینتیک واکنش بسیار کند بوده است. با هدف افزایش سرعت واکنش شیمیایی منجر به تولید SiC در ادامه این تحقیق از چیدمان (Setup) حالت ب (شکل ۱) به منظور بررسی اثر دما و زمان حرارت‌دهی بر محصول بدست آمده استفاده شد. در این حالت نمونه‌هایی با ترکیب $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{XC}$ در داخل پودر آلومینا دفن شده و کل مجموعه در معرض تابش مایکروویوی به مدت ۱۰ دقیقه قرار می‌گیرد. انتظار می‌رود که این چیدمان از خروج سریع حرارت ناشی از انجام واکنش احتراقی جلوگیری نماید. الگوهای XRD حاصل در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۸- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌هایی با ترکیب $\text{SiO}_2+2/25\text{Mg}+\text{XC}$ دفن شده در آلومینا و حرارت داده شده به مدت ۱۰ دقیقه.

با دقت در شکل ۸ دیده می‌شود که دفن نمونه در پودر آلومینا و حرارت‌دهی نمونه‌ها به مدت زمان طولانی، تمام Si موجود در ترکیب نمونه را به SiC تبدیل کرده و حضور کربن به میزان کافی سبب تکمیل واکنش تولید کاربرد گردیده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق امکان تولید فاز SiC در حین انجام یک واکنش احتراقی همراه با حرارت‌دهی مایکروویوی مخلوط سه‌تایی SiO₂-Mg-C در یک دستگاه مایکروویو خانگی، مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد استفاده از مقادیر بیشتر Mg در سیستم SiO₂-Mg برای احیا کامل SiO₂ و تولید محصولی عاری از هرگونه فاز جانبی الزامی است. نتایج مربوط به سیستم SiO₂-Mg-C نشان دادند که افزودن بر میزان کربن تاثیر زیادی بر میزان فاز SiC حاصل ندارد. در این سیستم، ممانعت از خروج گرمای واکنش احیا از سیستم به همراه ادامه حرارت‌دهی مایکروویوی سبب افزودن بر میزان فاز SiC در محصول نهایی شد.

مراجع

- [1] S. E. Sadow, A. K. Agarwal, *Advances in silicon carbide processing and applications*, Artech House Publishers, 2004.
- [2] H. Abderrazak, E. S. B. H. Hmida, *Silicon Carbide: Synthesis and Properties*, (2011).
- [3] D. Perrone, *Process and characterisation techniques on 4H - Silicon Carbide*, in, Politecnico di Torino, 2007.
- [4] G. Meng, Z. Cui, L. Zhang, F. Phillipp, *Growth and characterization of nanostructured β -SiC via carbothermal reduction of SiO₂ xerogels containing carbon nanoparticles*, *Journal of crystal growth*, 209 (2000) 801-806.
- [5] L. Satapathy, P. Ramesh, D. Agrawal, R. Roy, *Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder*, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 1871-1882.
- [6] L. Tong, R. G. Reddy, *Thermal plasma synthesis of SiC nano-powders/nano-fibers*, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 2303-2310.
- [7] A. Morancais, F. Louvet, D.S. Smith, J.-P. Bonnet, *High porosity SiC ceramics prepared via a process involving an SHS stage*, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1949-1956.
- [8] M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev, *Synthesis and structural peculiarities of nonstoichiometric β -SiC*, *Diamond and related materials*, 7 (1998) 1466-1470.
- [9] A. Feng, Z. Munir, *Field-assisted self-propagating synthesis of β -SiC*, *Journal of applied physics*, 76 (1994) 1927-1928.
- [10] S. Niyomwas, *In Situ Synthesis of Silicon-Silicon Carbide Composites from SiO₂-C-Mg System via Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, in: *EPD Congress 2009*, pp. 777-784.
- [11] I. Borovinskaya, *Chemical classes of the SHS processes and materials*, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (1992) 919-940.
- [12] C. R. Bowen, B. Derby, *Finite-difference modelling of self-propagating high-temperature synthesis of materials*, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995) 3903-3913.
- [13] K. C. Patil, S. Aruna, T. Mimani, *Combustion synthesis: an update*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 507-512.
- [14] J. Lee, C. An, C. Won, S. Cho, B. Chun, *Characteristics of Al₂O₃-SiC composite powder prepared by the self-propagating high-temperature synthesis process and its sintering behavior*,

- Materials Research Bulletin, 35 (2000) 945-954.
- [15] I. Ganesh, R. Johnson, G. Rao, Y. Mahajan, S. Madavendra, B. Reddy, Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powder, *Ceramics international*, 31 (2005) 67-74.
- [16] K. E. Haque, Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57 (1999) 1-24.
- [17] E. Esmaili, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Microwave-induced combustion process variables for MgO nanoparticle synthesis using polyethylene glycol and sorbitol, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1061-1068.
- [18] V. Saxena, U. Chandra, *Microwave Synthesis: A Physical Concept*, (2011).
- [19] M. Gupta, E. W. W. Leong, W. L. Wong, *Microwaves and metals*, Wiley-Interscience, 2007.
- [20] S. W. Kingman, N. A. Rowson, Microwave treatment of minerals—a review, *Minerals Engineering*, 11 (1998) 1081-1087.
- [21] S. Vallance, Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides, in: *School of Chemistry, University of Nottingham*, 2008.