

تهیه کربورسیلیسیم از پوسته برنج

دکتر حمید شهرباف ابراهیمی

استادیار فیزیک دانشکده علوم و کامپیوتر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

با همکاری گروه سرامیک مرکز پژوهش های خواص و کاربرد مواد و نیرو وابسته به وزارت فرهنگ و آموزش عالی

چکیده:

یکی از ابتدائی ترین وسیله مورد نیاز برای تحقیقاتی که با دماهای بالا مواجه است کوره های آزمایشگاهی می باشد و از قطعات مورد نیاز و مهم در ساخت این نوع کوره ها المانهای حرارتی آن می باشد که از جنس کربورسیلیسیم می باشد. کربورسیلیسیم یکی از اساسی ترین مواد اولیه در صنعت می باشد و از موارد استعمال مهم دیگر آن می توان المان های الکترونیکی (۱) مانند دیود و ترانزیستور را که در دماهای بالا تا 500°C کاری کنند نام برد. کاربردهای دیگر آن در صنایع نسوز، قالب سازی و سنگهای سایشی می باشد.

پوسته برنج که در ایران به مناسبت تولید برنج به مقدار زیاد در سال ایجاد می شود مصرف چندانی ندارد و به مصارف عمده ای نمی رسد و تقریباً جزء مواد زائد تولید برنج می باشد. در این مقاله تهیه کربورسیلیسیم از پوسته برنج مورد مطالعه قرار گرفته است (۲) و این روش با روش های دیگر تهیه کربورسیلیسیم مورد مقایسه قرار می گیرد.

خواص کربورسیلیسیم (۳)

الف: خواص فیزیکی - کربورسیلیسیم از نظر ساختمان کریستالی به صورت مکعبی^۱، شش ضلعی^۲ و رمبوهدرال^۳ موجود می باشد. به صورت فاز آلفا (α) نزدیک به هیچجده نوع شش ضلعی و حدود بیست و سه نوع رمبوهدرال از این ترکیب شناخته شده است. فاز β آن مکعبی بوده و ساختمان شبیه الماس دارد. فازهای آلفا و بتا هر دو نیم هادی با باند ممنوعه^۴ نسبتاً بزرگ می باشد. باند خیلی محکم Si-C باعث می شود که این ماده در دماهای بالا به خوبی پایدار باشد ولی متأسفانه سبب مشکلاتی در رشد کریستالی آن و مراحل تهیه آن می گردد. کربورسیلیسیم را می توان به آسانی وسیله چرخهای الماسی برید. مشخصات عمده کربورسیلیسیم به شرح زیر می باشد.

- ۱ - انرژی باند ممنوعه 2.4 - 3.3 eV
- ۲ - استقامت حرارت تا 2000°C
- ۳ - نقطه ذوب 2700°C
- ۴ - دانسیته Bulk (2.2 - 2.5 g/cm^3) True S.G 3.0 - 3.15
- ۵ - سختی 9.15 (Moh S Scale)
- ۶ - انرژی تحریک برای تبخیر^۵ 58.4 KCal/mole
- ۷ - گرمای تشکیل^۶ 26.7 KCal/mole

۸ - ثابت تعادل^۷ 4.9×10^4 at 1300°C

for $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$

۹ - ضریب هدایت حرارتی 0.015 to 0.023 Cal/Sec .Cm $^{\circ}\text{C}$

۱۰ - ضریب مقاومت الکتریکی فاز بتا $1.58 \times 10^{-3} \Omega\text{-Cm}$ (20°C)

و ضریب مقاومت الکتریکی (کریستالهای زرد کم رنگ فاز

بتا) 0.1 to 100 $\Omega\text{-Cm}$

۱۱ - ضریب اثرسی بک^۸ برای نمونه از نوع (n) برای فاز بتا

$\alpha = 105 \text{ V}/e\text{C}$

ب: خواص شیمیائی - کربورسیلیسیم در اثر حرارت با کرومات پتاسیم و کرومات سرب وارد واکنش می شود. در دماهای بالای 1500°C وارد هر واکنش می شود. در قلیائی ها^۹ حل می شود. به وسیله اکسیژن در حدود 1000°C اکسیده می شود ولی یک فیلم نازک سیلیس (SiO_2) روی کربور را گرفته و از پیشروی اکسیداسیون جلوگیری می کند. اکسیداسیون در اثر بخار آب نیز امکان پذیر است. با کلردر 900°C وارد واکنش شده و کلرورسیلیسیم (Cl_4Si) و کربن می دهد. با نیترورژن حتی تا 1100°C وارد واکنش نمی شود.

در ضمن تهیه کربورسیلیسیم ماده ای به نام سیلوکسیکون ممکن است تشکیل گردد. این ماده از اکسیده شدن ناقص در ضمن تهیه

کربورسیلیسیم به وجود می آید و در قسمت ناحیه سرد کوره به خاطر احیاء ناقص سیلیس تشکیل می شود و یا اینکه در برخورد ناگهانی هوا با کربور به وجود می آید. ترکیب تقریبی آن به صورت (Si_2C_2O) می باشد. این ماده در حرارت بالا تشکیل شده و در پائین تر از $1570^{\circ}C$ ناپایدار بوده و اگر به آرامی سرد شود به سیلیس و کربور تبدیل می شود.

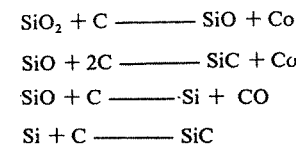
طرق تهیه کربورسیلیسیم: (۴)

کربورسیلیسیم در دمای نزدیک به قرمز (التهاب) از ترکیب عناصر Si و کربن تهیه می شود. از حرارت دادن سیلیسیم خالص با گرافیت در خلأ و حرارت $1500^{\circ}C$ در حدود چهار ساعت β -SiC تولید می گردد. در حرارت $1800^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه در فشار اتمسفر آرگون قابل تهیه می باشد.

روش متداول و صنعتی برای تهیه کربورسیلیسیم که مقدار بیشتر آن α -SiC می باشد عبارت است از احیاء شن در مجاورت ذغال کک. احیاء شن در حرارت $950^{\circ}C$ تشکیل و کربورسیلیسیم از حرارت $1450^{\circ}C$ شروع شده و در حرارت $2000^{\circ}C$ تکمیل می گردد. مخلوط مورد استفاده در این روش به شرح زیر می باشد.

ماسه (شن)	55%	وزنی
ذغال کک	40%	وزنی
خاک اره	4%	وزنی
نمک طعام	1%	وزنی

عمل احیاء و تشکیل کربور به ترتیب زیر می باشد.



با علامت گاز CO شروع واکنش معلوم شده و در $1600^{\circ}C$ کربور آمورف تشکیل می شود و دمای $1950^{\circ}C$ جهت کریستالیزاسیون کربور ضروری است. نمک طعام در محیط عمل باعث تبدیل آهن و تیتانیوم و آلومینیوم موجود در شن به کلرور آنها و خاک اره در محیط عمل باعث ایجاد تخلخل جهت خروج ناخالص ها می گردد. وجود دو تا سه درصد Fe_2O_3 در محیط عمل جهت راحتی کریستالیزاسیون مفید است ولی وجود Al_2O_3 مضر می باشد. کربورسیلیسیم تهیه شده در این روش تجارتي بوده و به راحتی نمی توان در تهیه یک بلور برای مصارف الکترونیکی به کار گرفت.

استفاده از کربورسیلیسیم

در ساختن وسایل الکترونیکی: (۵)

به طوری که قبلاً نیز اشاره شده یکی از موارد استعمال مهم کربورسیلیسیم در صنایع الکترونیک می باشد. المان های ساخته شده از کربور فوق تا حرارت حدود $500^{\circ}C$ دارای خواص پایدار بوده و

به ویژه در قطعات مورد استفاده در صنایع نظامی کاربرد دارد. کربورسیلیسیم به خاطر خصوصیات فیزیکی خاص از قبیل مشکل بودن ایجاد اتصال P-n و اتصال اهمی، کنترل ناخالصی ها در آن و رشد بلورن، در مقایسه با رزئمانیم و سیلیکان فقط در مصارف دماهای بالا منحصر به فرد می باشد. علاوه بر قابل استفاده بودن در دماهای بالا، پهن بودن باند ممنوعه^{۱۱} کربور فوق، امکان ساختن وسایل الکترونیکی که در آن هر دو خاصیت اپتیکی و الکترونیکی نیمه هادی به طور همزمان مورد لزوم است وجود دارد. هم چنین کربورسیلیسیم به خاطر فرم خاص ساختمان کریستالی دارای ضریب مقاومت الکترونیکی بالا بوده و در وسایل الکترونیکی به عنوان دی الکترونیک نیز کاربرد دارد. دیودها و ترانزیستورهای که از کربورسیلیسیم برای دماهای بالا تهیه می شوند حساسیت زیادی نسبت به تغییرات شرایط محیط ندارند.

خلاصه ای از

آزمایش های انجام شده و نتایج آنها

پوسته برنج به دلیل داشتن کربن و سیلیسیم آمورف که مواد اولیه در تهیه کربورسیلیسیم می باشند مورد مطالعه قرار گرفت. پوسته برنج تقریباً ۱۹ درصد SiO_2 آمورف و ۱۷ درصد کربن آمورف و ۶۴ درصد مواد آلی قرار دارد. آمورف بودن SiO_2 و کربن ارجحیت این ماده را در صورت بالا بودن راندمان بر کوارتز و گرافیت به خاطر پائین بودن دما در تهیه آن می رساند.

برای تعیین میزان SiO_2 در شلتوک مقداری معلوم از آن را در $1000^{\circ}C$ در مجاورت هوا می سوزانیم و 20 درصد خاکستر باقی مانده دارای 93.4 درصد SiO_2 می باشد که این مقدار 18.68 درصد از کل شلتوک را تشکیل می دهد.

برای تعیین میزان کربن در شلتوک مقداری معلوم از آن را در کنوره ای با محیط گاز آرگون در $950^{\circ}C$ نزدیک به دو ساعت حرارت می دهیم. ماده باقی مانده که شامل کربن و SiO_2 می باشد وزن کرده و در $700^{\circ}C$ می سوزانیم و از کاهش وزن آن مقدار کربن که ۴۶ درصد می باشد محاسبه می گردد که این مقدار تقریباً معادل ۱۷ درصد از کل شلتوک را شامل می شود.

در نتیجه پس از حرارت دادن پوسته برنج در $950^{\circ}C$ و اتمسفر گاز آرگون و خارج ساختن مواد قرار آن، ماده باقیمانده شامل SiO_2 و کربن خواهد بود که مواد اولیه در تهیه کربورسیلیسیم می باشند.

برای تهیه کربورسیلیسیم نمونه مزبور را در دمای $1550^{\circ}C$ به مدت تقریباً ۳/۵ ساعت در همان اتمسفر حرارت می دهیم و آزمایش X-R-D از نمونه مزبور تشکیل کربورسیلیسیم را به خوبی نشان می دهد شکل (۱). ولی ماده مزبور مسلماً دارای مقادیری کربن و SiO_2 اضافی خواهد بود. که برای خارج ساختن این دو ماده اضافی در کربورسیلیسیم به طریق زیر عمل می کنیم.

۱ - نمونه حاصله را جهت خارج کردن کربن آمورف اضافی

آن در 700°C می سوزانیم و کربن در نمونه مزبور به صورت گاز CO و CO_2 در محیط عمل خارج می شود.

۲ - نمونه حاصله را جهت جدا کردن SiO_2 آمورف اضافی آن در سوسد جوشان به مدت ۱۵ دقیقه حرارت می دهیم. SiO_2 به صورت محلول سیلیکات سدیم در می آید که با اسپکتروفتومتر با نور مرئی این مقدار حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد می باشد.

نمونه انتهائی را از کاغذ صافی می گذرانیم و ماده باقی مانده در کاغذ صافی همان کربورسیلیسیم تهیه شده می باشد که با آزمایش دوباره آن توسط X-R-D این مطلب اثبات می شود. به علاوه برای اطمینان بیشتر از همین نمونه تهیه شده کربورسیلیسیم توسط دستگاه اوره آنالیز و مشخص شد که تمام سیلیسیم در شبکه SiC سی باشد و SiO_2 در نمونه انتهائی موجود نیست. در شکل (۲) قسمتی از منحنی SiC سه نمونه کربورسیلیسیم تهیه شده مقایسه شده اند. شماره ۱ المان حرارتی از نوع خارجی مورد استفاده در کوره های الکتریکی.

شماره ۲ کربورسیلیسیم تهیه شده از پوسته برنج در دمای 1550°C

شماره ۳ کربورسیلیسیم تهیه شده از پوسته برنج در دمای 1300°C

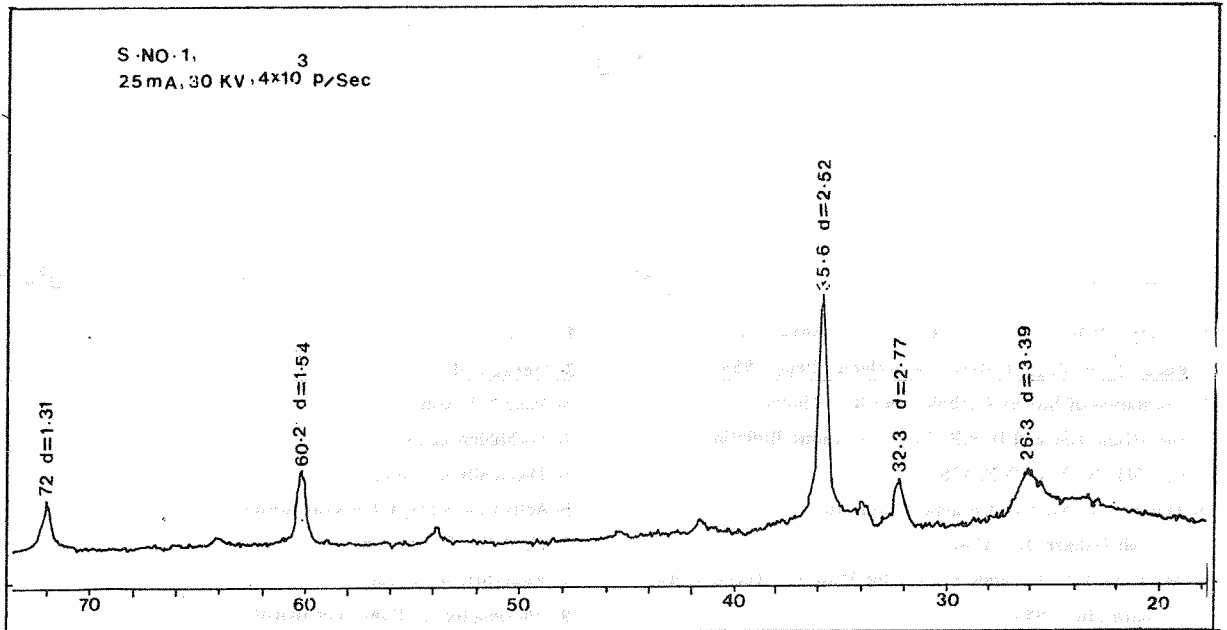
نتیجه گیری:

به نظر می رسد تهیه کربورسیلیسیم به روش بالا به دلایل زیر ارجحیت زیادی در مقایسه با روش های استاندارد ذکر شده دارد.

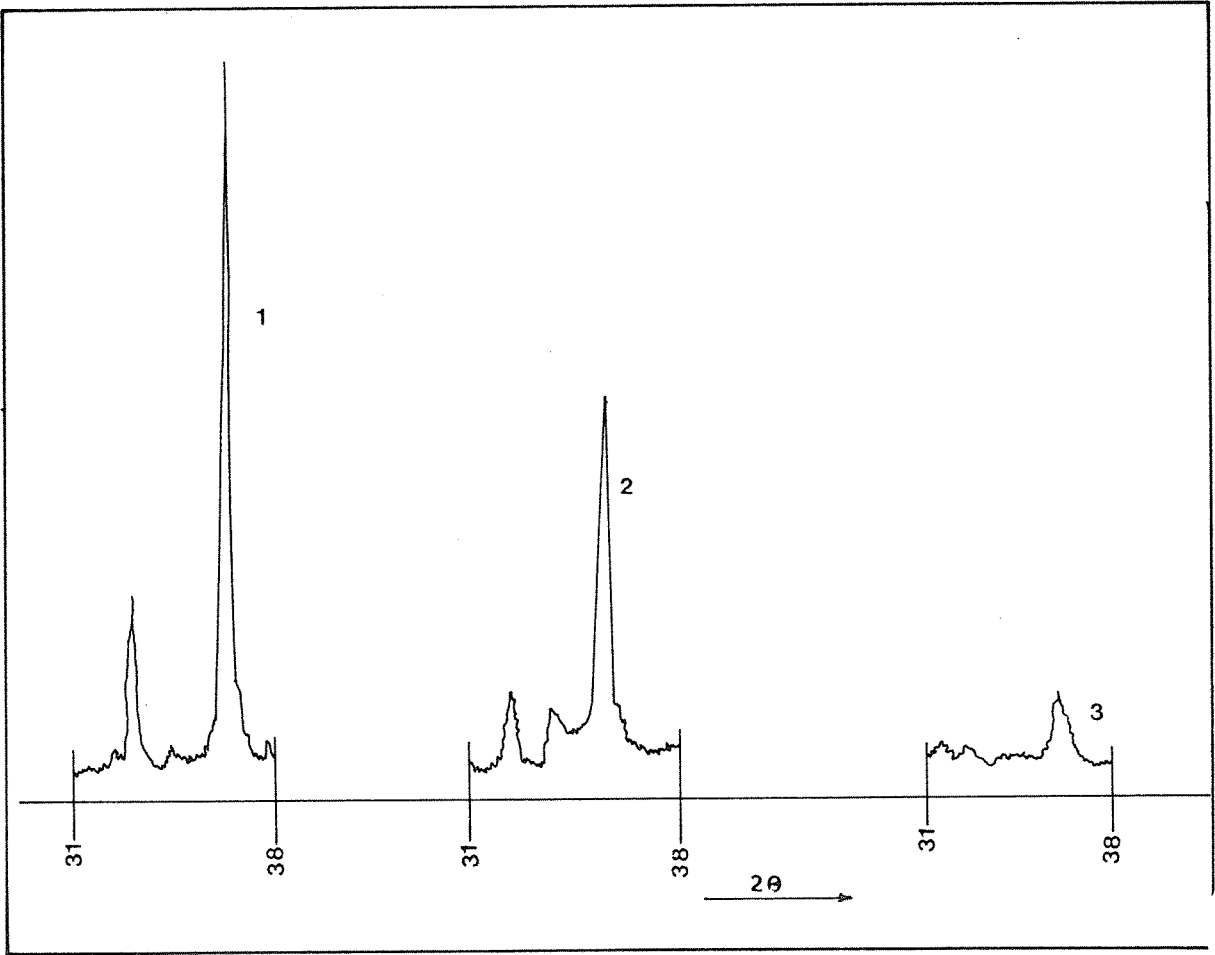
اولاً چون کربن و سیلیسیم موجود در پوسته برنج هر دو کریستالی نبوده و به صورت آمورف می باشد این امر تشکیل شبکه کریستالی SiC را ساده تر کرده و در نتیجه همان طور که در عمل مشاهده می شود دمای پائین تر برای تهیه آن لازم است. ثانیاً برای کشورهای مثل ایران که تولید برنج یکی از محصولات عمده می باشد پوسته برنج به مقدار وفور وجود داشته و مصرف عمده ای ندارد و می توان از آن استفاده مفید در رابطه با تهیه کربورسیلیسیم انجام داد. کربورسیلیسیم تهیه شده به روش بالا کاملاً خالص می باشد و می تواند علاوه بر مصرف آن در تهیه المان های الکتریکی قابل مصرف در کوره های الکتریکی، در صنایع الکترونیک نیز بکار برد. همان طور که از شکل (۲) نیز مشاهده می شود به نظر می رسد تنها نقطه ضعف در تهیه کربورسیلیسیم در این روش اندازه دانه های کریستالی است که در مقایسه با نمونه اصلی کوچک تر می باشند.

پیش بینی می شود که امکان حذف گاز آرگون از طریق استفاده از کوره های با اتمسفر کنترل شده و تحت فشار امکان پذیر باشد. این مسأله از نظر اقتصادی می تواند مهم باشد. در عین حال استفاده از محیط احیایی گاز CO در محیط عمل می تواند باعث بالا بردن راندمان آزمایش گردد.

در خاتمه از گروه شناخت مواد و گروه شیمی مرکز پژوهش های خواص و کاربرد مواد و نیرو به خاطر همکاری های لازم در آنالیز نمونه ها تشکر می گردد.



شکل (۱)



شکل (۲)

منابع

- 1- Davidge, R.W., Proc. Conf. Ceramics in Advanced Energy Technology, Pettern, Netherlands. Sept. 1983.
- 2- Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls, June-Gunn Lee and Ivan.B. Cutler, Ceramic Bulletin, Vol. 5H, No.2 (1975)P. 195
- 3- David W.R. Modern Ceramic Engineering Marcell Dekker, Inc, 1982
- 4- Mc Colm I.J. «Ceramic Science for Materials Technologists». Leonard Hill, 1983
- 5- M.W.Luidley and B.F.Jones, Nature, 255,73 (1975)

پاورقی

- 1- Cubic
- 2- Hexagonal
- 3- Rhombohedral
- 4- Forbidden band
- 5- Thermally stable up to
- 6- Activation Energy For evaporation
- 7- Heat For Formation
- 8- Equilibrium constant
- 9- Thermoelectric Power coefficient
- 10- Alkalides
- 11- Enregy gap
- 12- X- Ray - Diffraction