

84719/4/91

VIỆN KHOA HỌC VIỆT NAM
Viện Nghiên Cứu Vật Liệu

BÁO CÁO KHOA HỌC ĐỀ TÀI

48E - 02 - 03


"NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ THU NHẬN SỈC TU TRÁU"


CO QUAN THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

CO QUAN QUẢN LÝ ĐỀ TÀI

VIỆN NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU
VIỆN TRƯỞNG

PHÓ VỤ TRƯỞNG
VỤ KẾ HOẠCH TỔNG HỢP


TIỀN SĨ KHKT. Nguyễn Văn Lộc



Đào Văn Long

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG NGHIÊN THỦ

[Handwritten signature]

T.S. Hoàn tất 16m
= 1990 =

TRUNG TÂM THÔNG TIN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
847
CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU

Chủ nhiệm đề tài : Tiến sĩ KHKT Nguyễn Văn Lộc

Thành viên : PTS Đỗ Đức Oanh

KS Ngô Trọng Vũ

KS Đào Thanh Tâm

PTS Tô Bá Văn

KS Trịnh Quang Thắng

KS Nguyễn Đức Huân

KS Nguyễn Thế Hùng

I/ PHẠM MÔ ĐẠU

Hiện nay ở nước ta hàng năm có tới hàng trăm nghìn tấn trấu thải ra trong nông nghiệp. Cho đến nay, theo thói quen, người ta mới sử dụng trấu để làm nhiên liệu đốt trong các bếp gia đình. Vì vậy, sử dụng nguồn nguyên liệu phế thải rất rẻ mạt này để chế tạo các-bua silíc(SiC), một loại vật liệu có giá trị sử dụng cao, là việc làm cần thiết và có ý nghĩa.

SiC là một loại vật liệu quan trọng trong công nghiệp gốm, vật liệu chịu lửa. Gần đây, ở những nước công nghiệp tiên tiến SiC được sử dụng nhiều làm chất tăng cường trong vật liệu tổ hợp ứng dụng trong công nghiệp chế tạo máy, động cơ, hàng không,...

Ngay từ giữa những năm 1970, người Mỹ và người Nhật đã bắt đầu nghiên cứu chế tạo SiC, đặc biệt là SiC dạng sợi, từ trấu. Điều này rất có ý nghĩa vì nguồn nguyên liệu trấu thải ra rẻ tiền và yêu cầu công nghệ, thiết bị không phức tạp, do đó giảm đáng kể giá thành sản phẩm. Ở Việt nam hiện nay việc sản xuất chế tạo SiC chưa được phát triển do chất lượng và hiệu suất thu hồi sản phẩm kém. Ngoài ra ta còn gặp nhiều khó khăn trong khâu giải quyết công nghệ và thiết bị.

Vì vậy mục tiêu của đề tài này là nghiên cứu xác định công nghệ chế tạo SiC từ trấu Việt nam để tận dụng có hiệu quả nguồn nguyên liệu trấu phế thải đồng thời góp phần giải quyết việc cung cấp SiC cho các ngành công nghiệp khác của nước ta.

II/ TỔNG QUAN VỀ SIC VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO

a/ Sơ lược về một vài tính chất của SIC

Hiện nay vật liệu SIC được sử dụng dựa trên các tính chất nổi bật là :

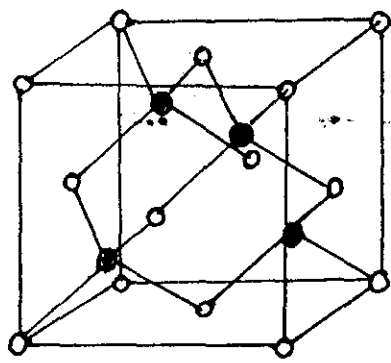
- Có độ cứng cao : khoảng 2800 Knoop.
- Có độ chịu nhiệt cao : bị phân hủy ở $T = 2250^{\circ}\text{C}$.
- Chịu được các axit vô cơ và nhiều hóa chất khác.
- Điện trở suất $\rho(\text{cm}) = 0,10 - 0,12$ trong khoảng $1000 - 1400^{\circ}\text{C}$.

Về mặt cấu trúc SIC tồn tại dưới 2 dạng : dạng β là dạng cubic có cấu trúc gần giống như kim cương và dạng α , là dạng lục diện và trực thoi gồm nhiều loại khác nhau. Điều này là do sự sắp xếp có thể các nguyên tử trong một lớp tinh thể là 3, nhưng từng loại khác nhau lại có cùng một lớp nhưng được liên kết theo các cách khác nhau.

Hình 1 cho ta hình ảnh về cấu trúc β - SIC và một loại 2H (wurtzite) của cấu trúc α - SIC.

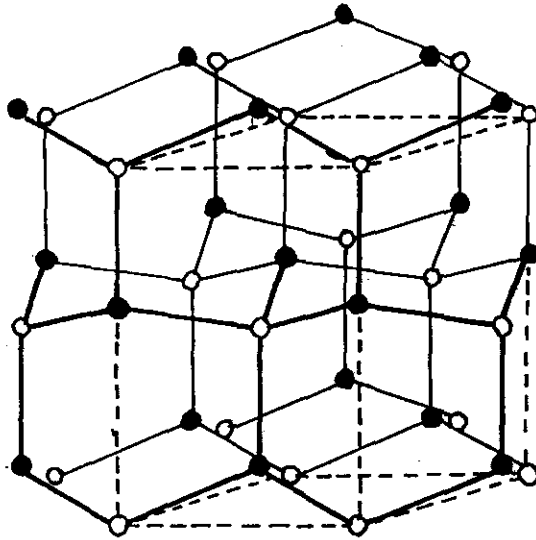
b) Các phương pháp tổng hợp SIC :

Hiện nay SIC được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau. Phần lớn SIC sử dụng được tổng hợp theo phương pháp Acheson. Phương pháp này đã có từ hàng trăm năm nay và sản phẩm tạo ra được sử dụng làm bột mài và gốm. Sơ đồ của qui trình tổng hợp được cho ở hình 2. Một hỗn hợp của SiO_2 , C, mùn của và muối ăn được nung nóng ban đầu bằng điện hồ quang tới khoảng 2700°C để môi cho quá trình hàn nguyên SiO_2 bằng C và sau đó



● Si
○ C

β -SiC



α -SiC
2H (dạng wurtzite)

Hình 1: Mô phỏng cấu trúc của β -SiC và α -SiC, dạng 2H (wurtzite).

được giữ ở 2000° hoặc cao hơn cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn sau phản ứng thu được α -SiC đa tinh thể. Sau đó cần phải có tiếp theo các quá trình đập, nghiền, sàng, rửa để thu được một sản phẩm bột cung cấp cho việc chế tạo các vật liệu gốm cấu trúc. Các bước thêm vào này của phương pháp Acheson đã làm tăng giá thành chế tạo bột SiC và các sản phẩm tạo ra có tính chất không đồng đều theo từng mẻ.

Một số quy trình công nghiệp chế tạo SiC khác lại sử dụng các kỹ thuật pha khí. Kỹ thuật này cho phép chế tạo bột không liên kết, rất mịn và thường ở dạng hình cầu. Kích thước hạt có thể được điều chỉnh trong khoảng 2-200nm. bằng cách thay đổi nồng độ khí và nhiệt độ. Điều bất lợi chính của phương pháp này là các khó khăn gặp phải khi thu lượng sản phẩm và khả năng sản xuất bị giới hạn. Kỹ thuật pha khí để chế tạo SiC bao gồm các phương pháp ngưng tụ khí, phân hủy khí, và phản ứng khí-khí.

Để sản xuất SiC với giá thành giảm người ta đã đi đến việc kết hợp giữa phương pháp Acheson và phương pháp phản ứng pha khí. SiC thu được bằng phương pháp kết hợp này phải có đầy đủ các tính chất vật lý và hóa học đòi hỏi để sản xuất ra các loại gốm SiC có chất lượng cao. Dưới đây chúng tôi sẽ giới thiệu sơ qua một số phương pháp tổng hợp SiC hiện nay đã được triển khai ở nhiều nơi trên thế giới.

Phương pháp lò quay nhiệt độ cao cải tiến từ phương pháp Acheson đã được nghiên cứu và triển khai ở Mỹ. Ở phương pháp này phản ứng giữa C và SiO_2 để tạo thành hạt SiC cực mịn được điều khiển ở điều kiện truyền nhiệt tốt

hơn so với phương pháp Acheson. Quy trình cho ở sơ đồ hình 3 là liên tục. Các chất phản ứng, SiO_2 và C, được nạp vào một đầu của lò quay đặt **thời ngắnh**, phản ứng ở vùng nhiệt độ cao và sản phẩm được tháo ra ở đầu ra của lò. Việc di chuyển liên tục các chất phản ứng và tiếp xúc trực tiếp của chúng với thành ống trong lò quay cho phép việc truyền nhiệt tới bề mặt phản ứng giữa SiO_2 và C bằng đối lưu và cả dẫn nhiệt và cho phép SiC tạo thành ở nhiệt độ thành ống max. thấp hơn nhiều 2000° như ở phương pháp Acheson. Vì quá trình truyền nhiệt được cải thiện và nhiệt độ tổng hợp thấp hơn, nên việc tổng hợp SiC trong lò quay cũng cần ít năng lượng hơn. Như vậy phương pháp này sử dụng các loại nguyên liệu riêng có ưu điểm là quá trình tổng hợp liên tục SiC có độ tinh khiết cao với giá thành thấp. Theo Advanced Refractory Technologies, Inc. (Mỹ), thì năng lượng cần thiết để chế tạo SiC trong lò quay < 50% so với phương pháp Acheson

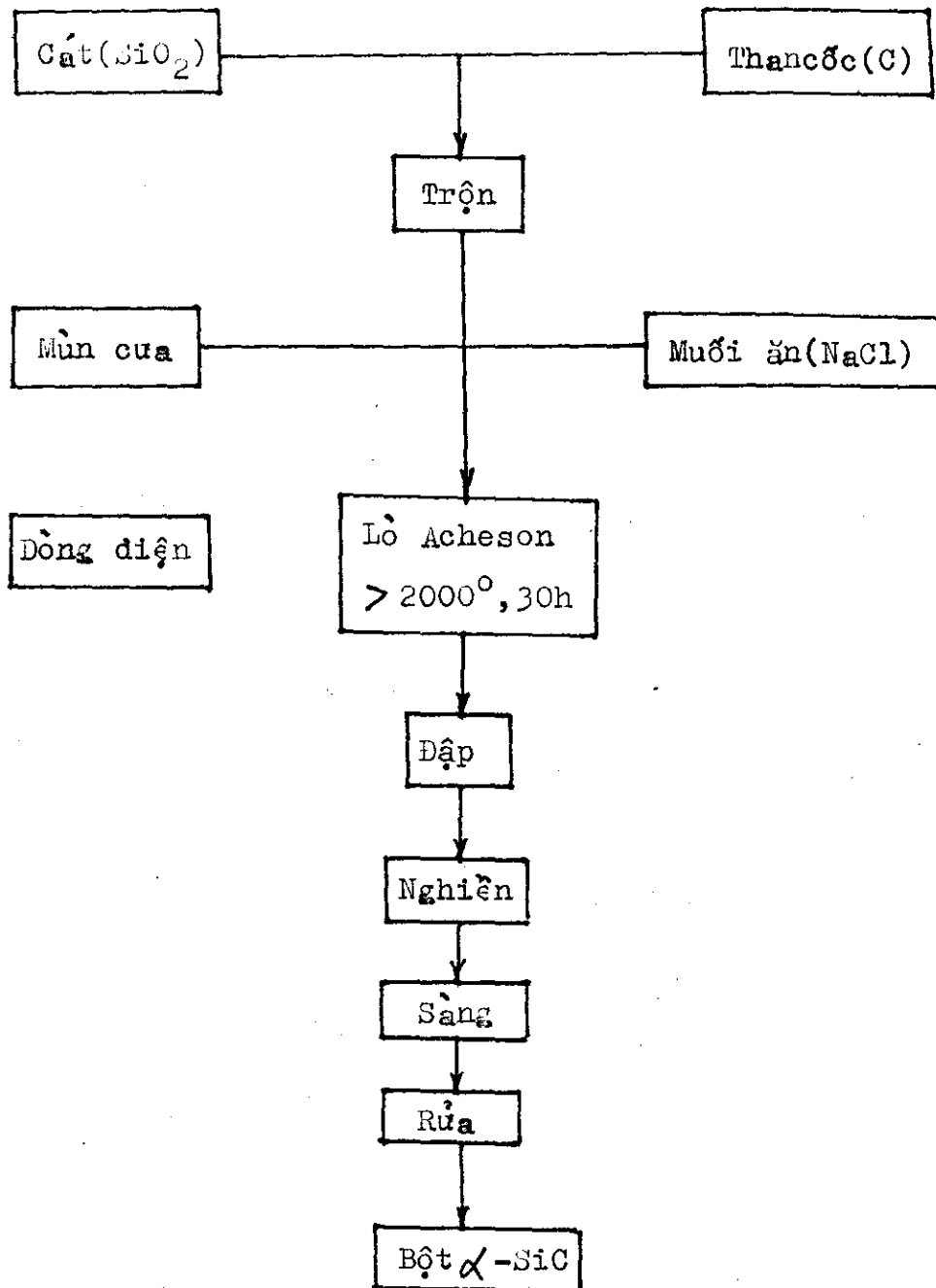
Phương pháp Gel bắt đầu được phát triển từ cuối những năm 1970. Ở phương pháp này đầu tiên là quá trình tạo ra gel SiO_2 với các loại hợp chất chứa C (resin, đường,...) sau đó là quá trình làm mất nước và phân hủy nhiệt để tạo thành một hỗn hợp mịn giữa SiO_2 và C. Tiếp sau là phản ứng tạo thành β - SiC ở nhiệt độ 1550°C . Ưu điểm của phương pháp này là có một hỗn hợp được trộn ở mức độ phân tử. Hiện nay người ta đã nghiên cứu 2 quy trình tổng hợp SiC theo phương pháp gel (hình 4). Ở ví dụ 1 là hỗn hợp trộn giữa SiO_2 dạng keo, cốc dầu mỡ và toluen, còn ở ví dụ 2 là quá trình polymer hóa của dung dịch resin và alkosilane.

Các hỗn hợp gel trên đều được sấy, cốc hóa và phản ứng trong lò quay hoặc cố định để thu được bột SiC.

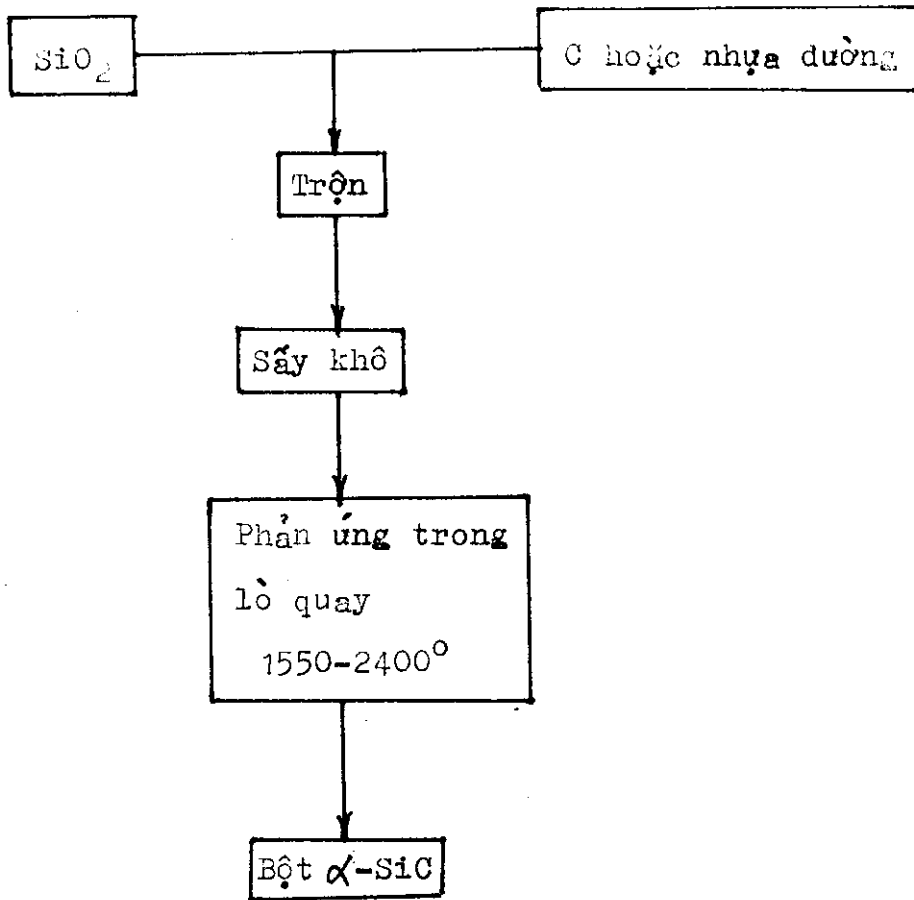
Gần đây người ta còn nghiên cứu phương pháp sử dụng các chất polymer làm nguyên liệu phản ứng. Ví dụ như poly-carbosilane qua phân hủy nhiệt ta thu được sản phẩm là SiC. Hình 5 cho ta sơ đồ của 2 ví dụ về phương pháp này. Ở đây ta có thể chế tạo được bột SiC hoặc sợi SiC và cho phép tổng hợp SiC ở nhiệt độ thấp hơn so với các phương pháp khác;

Hiện nay người ta cũng mới bắt đầu nghiên cứu phương pháp phản ứng pha khí nung nóng bằng laser. Trong phương pháp này xảy ra phản ứng pha khí của hỗn hợp $\text{SiH}_4\text{-CH}_4$ và $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ nung nóng bằng laser. Ưu điểm của phương pháp này là chế tạo được bột cực mịn, kích thước hạt đều nhau và rất tinh khiết.

Với SiC dạng sợi, người ta thường tổng hợp theo các phương pháp sử dụng các kỹ thuật pha khí như đã mô tả ở trên, chủ yếu đi từ các khí alkosilane. Do đó giá thành chế tạo SiC dạng sợi tương đối cao. Như vậy việc chế tạo SiC dạng sợi từ trấu sẽ làm giảm nhiều giá thành sản phẩm so với các phương pháp khác đã sử dụng trước đây.



Hình 2 : Sơ đồ qui trình chế tạo SiC theo Phương pháp Acheson.



Hình 3 : Sơ đồ qui trình tổng hợp bột SiC trong lò quay.