

بررسی مسیر واکنشی تشکیل پوشش تدریجی SiC بر گرافیت با روش سمنتاسیون بسته‌ای و تأثیر نوع مواد اولیه

جلیل پورasad^{۱*}، ناصر احسانی^۲، سید علی خلیفه‌سلطانی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۲۹، ش.ص ۴۶-۳۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۳۱)

چکیده

با توجه به آن که مواد کربنی از جمله گرافیت به طور گسترده در ساختارهای دمای بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ اما مشکل اصلی آن‌ها، شروع اکسیداسیون از دمای حدود 400°C در محیط اکسیدی می‌باشد، بهترین روش برای تقویت مقاومت به اکسیداسیون گرافیت، استفاده از کاربید سیلیسیم با ساختار تدریجی است که به دلیل پایداری حرارتی مناسب و تطابق فیزیکی، شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی مناسب با زیرلايه کربنی کاربرد گسترده‌ای یافته است. در پژوهش حاضر به دلیل مزایایی نظیر هزینه کمتر، سهولت بکارگیری و قابلیت صنعتی‌سازی، روش سمنتاسیون بسته‌ای در دمای 1600°C برای تشکیل پوشش SiC تدریجی بکار گرفته شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که پوشش حاصل به صورت تدریجی تشکیل یافته و شامل فاز $\alpha\text{-SiC}$ و $\beta\text{-SiC}$ با تراکم مناسب می‌باشد. مکانیزم تشکیل پوشش SiC بر گرافیت با آنالیز ترمودینامیکی و محاسبات تعادل شیمیایی حاصل از نرم‌افزار HSC Chemistry 6.0 تشریح می‌شود. مکانیزم مسیر واکنشی نشان می‌دهد، در مراحل ابتدایی واکنش، فازهای گازی SiO و CO طی واکنش $\text{SiO(g)} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO(g)}$ و $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ تشکیل شده و دو واکنش $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO(g)} + 2\text{C}$ به عنوان واکنش‌های اصلی تشکیل پوشش معرفی می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب مواد اولیه در روش سمنتاسیون بسته‌ای تأثیر زیادی بر ساختار پوشش کاربیدسیلیسیم ندارد و در نهایت نتایج تجربی، نتایج حاصل از شبیه‌سازی را تأیید می‌کند. در واقع، پژوهش حاضر روشی را برای تحلیل و شبیه‌سازی واکنش‌های سمنتاسیون بسته‌ای با نرم‌افزار ترمودینامیکی HSC Chemistry ارائه می‌دهد و در نهایت نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج تجربی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: گرافیت، کاربید سیلیسیم، مکانیزم تشکیل، نرم‌افزار HSC Chemistry، سمنتاسیون بسته‌ای.

^۱- دانشجوی دکترای مواد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، لویزان، تهران

^۲- استاد تمام، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، لویزان، تهران

^۳- دانشجوی دکترای مواد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، لویزان، تهران

*- نویسنده مسئول مقاله: jpourasad@gmail.com

سیلیسیم بررسی نشده است [۶-۷]، هر چند راجرز^۵ تنها واکنش‌های محتمل را بیان کرده است و موریموتو^۶ به احتمال واکنش Si با Al_2O_3 و تشکیل SiC با واکنش فاز گازی با C اشاره کرده است [۷-۸]. در این پژوهش به دلیل سهولت بکارگیری و قابلیت صنعتی‌سازی از روش سماتاسیون بسته‌ای برای اعمال پوشش کاربید سیلیسیم استفاده می‌شود و اثر ترکیب و نوع مواد اولیه بر تشکیل پوشش SiC بررسی می‌شود. ضمن آن که مکانیزم تشکیل پوشش، براساس قوانین ترمودینامیکی و پایداری فازی و با استفاده از نرمافزار HSC Chemistry واکنش‌های تشکیل آن، مورد بررسی قرار می‌گیرد [۹-۱۰].

مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه شامل پودر سیلیسیم (Si) از شرکت گوتفلو^۷ با خلوص بیش از ۹۹٪ با اندازه اسمی ذرات ۱۵ میکرون، پودر کاربید سیلیسیم (SiC) با خلوص بیش از ۹۹٪ و متوسط ابعاد ۱۰ میکرون ساخت شرکت گوتفلو، پودر آلفا آلومینا (Al_2O_3) با خلوص بیش از ۹۹٪ و متوسط کمتر از ۲۰ میکرون از شرکت پانادین^۸ و نیز پودر گرافیت با ابعاد کمتر از ۴۵ میکرون شرکت محصولات گرافیتی چانگی دونگلی^۹ می‌باشد. دو نوع ترکیب از مواد اولیه با کدهای C1 و C2 طبق جدول (۱) توزین شده و پس از قرار گرفتن در ظرف آب‌بند پلی‌اتیلنی حاوی گلوله‌های آلومینایی توسط بالمیل به مدت سه ساعت مخلوط شدند.

جدول ۱- ترکیب مواد اولیه در دو کد مختلف

C2		C1		کد ترکیب
درصد مولی	درصد وزنی	درصد مولی	درصد وزنی	
۶۳/۲	۷۳	۶۱/۹	۵۰	Si
.	.	۳۴/۷	۴۰	SiC (α)
۳۴/۴	۱۷	۰	۰	C
۲/۴	۱۰	۳/۴	۱۰	$\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$

5 -Rogers

6 -Morimoto

7 -Good fellow

8 -Panadyne

9 -Changyi Dongli Graphite Products

پیشگفتار

مواد کربنی از جمله گرافیتها و کامپوزیت‌های کربن- کربن، علیرغم داشتن مزایای بسیاری مانند مقاومت خزشی بیشتر در دماهای بالا، دانسیته پایین، هدایت حرارتی بالا، تحمل حرارتی بالا، مقاومت به سایش حرارتی مکانیکی، مدول الاستیسیته بالا، قابلیت ماشینکاری مناسب، ضریب اصطکاک مناسب، ضریب انبساط حرارتی پایین، شوک‌پذیری مناسب، عدم واکنش‌پذیری در محیط‌های غیراکسیدی و شیمیایی و حفظ خواص فیزیکی و مکانیکی در گستردگی بالایی از دما، دارای مشکل اکسیداسیون در دمای بالاتر از ۵۰۰°C در محیط اکسیدی می‌باشند [۱، ۲].

بهترین روش برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون گرافیت، استفاده از پوشش هدفمند تدریجی کاربید سیلیسیم است که به دلیل پایداری حرارتی مناسب و تطابق فیزیکی، شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی مناسب با زیرلايه کربنی کاربید گسترهای یافته است. روش‌های متنوعی برای اعمال پوشش SiC پیشنهاد شده است، در حالی که انجام برخی از آن‌ها نظری رسوب بخار فاز شیمیایی^۱ (CVD) و واکنش بخار شیمیایی^۲ (CVR) مستلزم صرف هزینه اولیه بالا برای ساخت دستگاه‌ها می‌باشد [۳-۵]. همچنین برخی از این روش‌ها، نظری زینتر فعال پرس گرم^۳ (HPRS) برای اعمال پوشش بر قطعات با اشکال پیچیده عملی نیست و تنها برای قطعات با شکل منظم بکار می‌رود، ضمن آن که هزینه استفاده از آن بالا است. در حالی که روش سماتاسیون بسته‌ای^۴ در مقایسه با سایر روش‌ها، دارای مزایایی نظری هزینه کمتر، سهولت بکارگیری بدون نیاز به الزامات خاص برای هر شکلی از مواد کربنی، قابلیت صنعتی‌سازی، دستیابی به دستگاه‌ها و مواد در داخل کشور و ایجاد لایه‌های مختلف در یک فرایند با ماهیت هدفمندی و تدریجی می‌باشد [۵-۳].

علیرغم فعالیت‌هایی که برای تشکیل پوشش SiC بر گرافیت انجام شده است، مکانیزم تشکیل پوشش کاربید

1 -Chemical Vapor Deposition

2 -Chemical Vapor Reaction

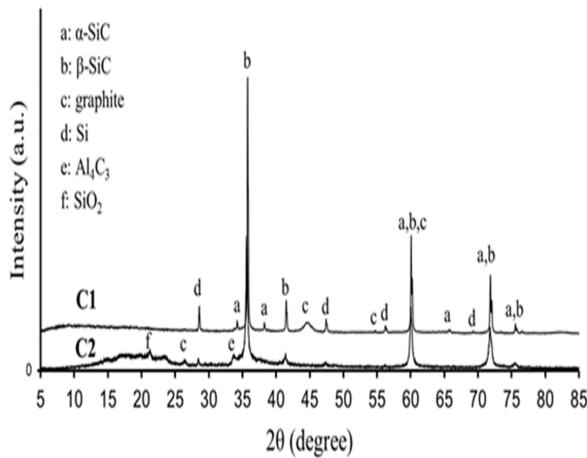
3 -Hot-Pressing Reactive Sintering

4 -pack cementation

روش حداقل انرژی آزاد گیبس برای تعیین ترکیب تعادلی استفاده می‌شود [۱۴].

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش SiC در ترکیب‌های C1 و C2 طبق شکل (۱) نشان می‌دهد که فاز اصلی پوشش، ترکیب β -SiC با ساختار مکعبی می‌باشد، همچنین فازهای Si با ساختار مکعبی، فاز گرافیت با ساختار هگزاگونال و فاز SiO_2 با ساختار تتراگونال به مقدار کم در کنار فاز اصلی کاربید سیلیسیم α -SiC حضور دارند. در نمونه C1 برخلاف نمونه C2، فاز α -SiC نیز حضور دارد که می‌تواند ناشی از حضور کاربید سیلیسیم اولیه از نوع α -SiC در ترکیب C1 باشد. با توجه به پایداری ترمودینامیکی دو ترکیب Al_2O_3 و SiC ، واکنشی در مراحل اولیه برقرار نیست. بنابراین، برای بررسی مکانیزم تشکیل پوشش واکنش Al_2O_3 با C و Si و SiO_2 همچنین واکنش محصولات آنها با Si و C بررسی می‌شود [۱۵].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس پوشش کاربید سیلیسیم بر گرافیت در دو ترکیب مختلف

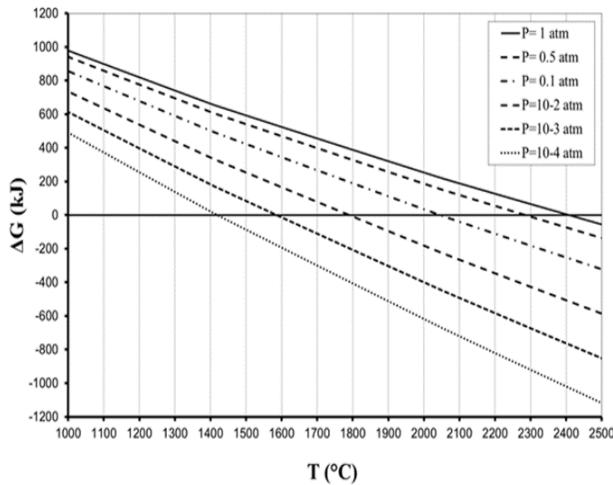
در نمودارهای تعادلی تغییرات مقدار تعادلی فازها بر حسب دما نمایش داده می‌شود. نمودار تعادلی سیستم $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ با نسبت $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3=3:1$ در فشار سیستم atm ۱ طبق شکل (۲) نشان می‌دهد که واکنش اصلی آلمینا با سیلیسیم طی رابطه (۱) رخ داده و فاز میانی $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ نیز می‌تواند تشکیل شود که در مراحل بعدی به Al احیا می‌شود.

برای بیان دلیل انتخاب درصد مواد اولیه، لازم به ذکر است که در مطالعات دیگران درصدهای متنوعی از مواد اولیه ذکر شده است؛ اما مقایسه‌ای از تأثیر مواد اولیه انجام نگرفته است. بدین ترتیب برای مقایسه اثر ترکیب مواد اولیه بر پوشش کاربید سیلیسیم ترکیب C1 با افزودن مقدار بیشتر SiC بدون C و ترکیب C2 با افزودن مقدار بیشتر C بدون SiC انتخاب شد.

از سوی دیگر، از گرافیت پلی‌کریستال با دانسیته ظاهری 2.04 g/cm^3 ، دانسیته بالک 1.80 g/cm^3 و تخلخل ظاهری 120.3 درصد، نمونه‌هایی به ابعاد $3 \times 3 \times 1$ سانتی‌متر مکعب بریده شده و پس از آماده‌سازی سطح در خشک کن حرارتی به دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پوشش کاربید سیلیسیم بر قطعات گرافیتی با فرایند سمنتاسیون بسته‌ای انجام شد، بدین ترتیب که قطعات گرافیتی در بستره از مخلوط پودری سیلیسیم، آلمینا و گرافیت قرار گرفت و بوته حاوی نمونه‌ها، تحت عملیات حرارتی در محیط آرگون با متوسط نرخ 6 درجه بر دقیقه و توقف در دمای 1450°C به مدت ۲ ساعت به منظور یکنواخت شدن دمای کوره و ذوب سیلیسیم [۱۱] و سپس دمای 1600°C به مدت $1/5$ ساعت قرار گرفت [۱۲ و ۱۳].

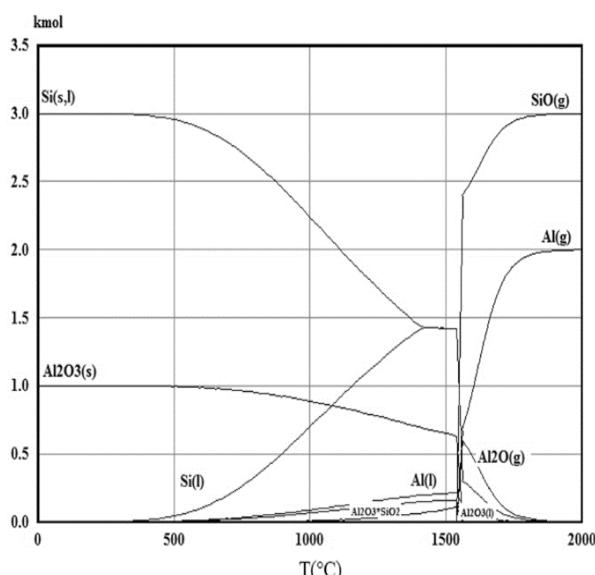
آنالیز فازی گرافیت پایه با دستگاه پراش اشعه ایکس Cu (XRD, PANalytical, X'Pert Pro MPD) انجام شد و نرمافزار X'Pert Highscore برای شناسایی فازها استفاده شد. برای بررسی ریزساختار پوشش، نمونه‌ها در جهت عمود بر وجه پوشش داده شده، برش خورده و از سطح مقطع در مانع گرم قرار گرفت. سپس سطح آنها به صورت خشک با سنباده‌های کاغذی از جنس کاربید سیلیسیم به ترتیب با شماره‌های 220 ، 400 ، 600 ، 1200 و 2000 چیقل داده شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30) با ولتاژ اعمالی 20 KV و دارای آنالیز تفکیک انرژی (EDS)، مجهر به آشکارساز الکترون ثانویه (SE) و الکترون پراکنده شده برگشتی (BSE) برای بررسی مورفولوژی سطحی، ضخامت پوشش و توزیع عناصر استفاده شد و همچنین برای محاسبات ترمودینامیکی نظری انرژی آزاد گیبس واکنش‌ها و نمودار تعادل فازی از نرمافزار HSC Chemistry نسخه 6.0 استفاده شد. در این نرمافزار از

شکل (۴) انرژی آزاد گیبس واکنش (۱) را در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به تشکیل پوشش SiC طی فرایند سمنتاسیون بسته‌ای در دمای ۱۶۰۰°C، شکل (۴) نشان می‌دهد که در دمای ۱۶۰۰ °C واکنش (۱) در فشار کل ۰/۰۰۱ atm به تعادل می‌رسد؛ بنابراین تشکیل فازها در این فشار نیز بررسی می‌شود.

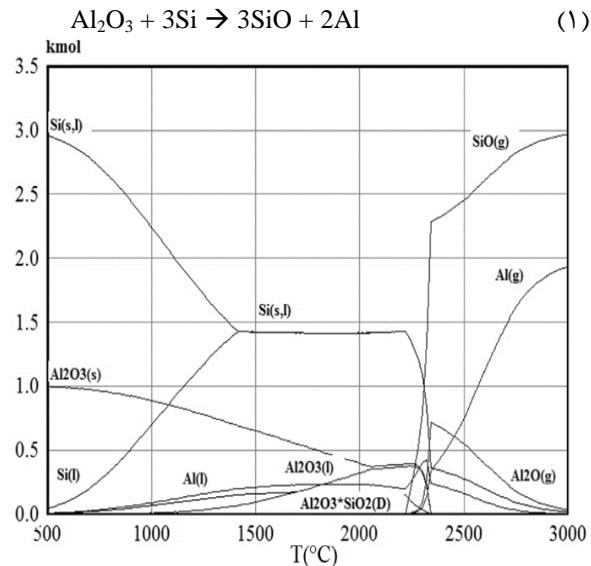


شکل ۴- انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} \rightarrow 3\text{SiO} + 2\text{Al}$ در فشارهای مختلف حاکم (P) بر آن

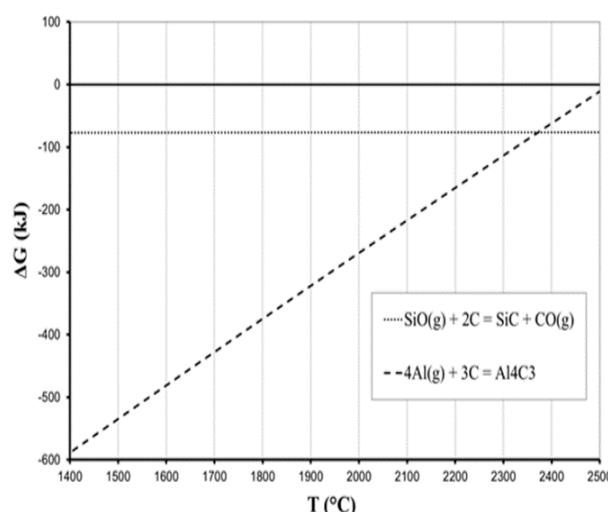
نمودار تعادلی سیستم Al-O-Si با نسبت $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ در فشار سیستم atm ۰/۰۰۱ atm طبق شکل (۵) نشان می‌دهد که واکنش (۱) در دمای حدود ۱۶۰۰°C انجام خواهد شد.



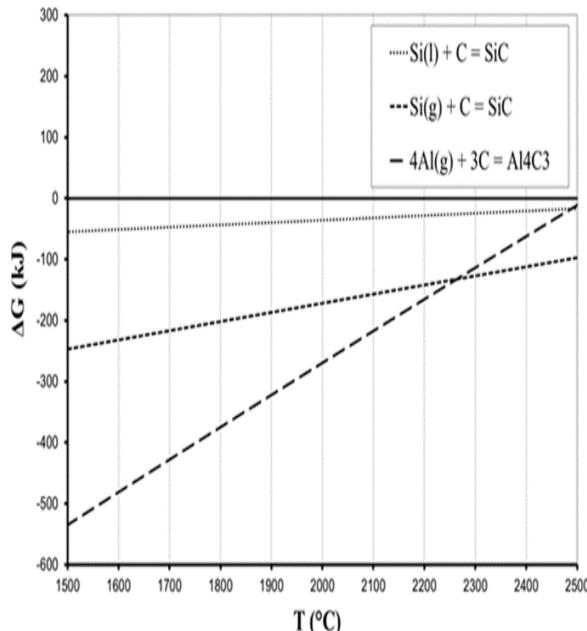
شکل ۵- نمودار تعادلی سیستم Al-O-Si در فشار atm با نسبت $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ با نرم افزار HSC



شکل ۲- نمودار تعادلی سیستم Al-O-Si در فشار ۱ atm با نسبت $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ با نرم افزار HSC
از سوی دیگر در سیستم کلی سمنتاسیون بسته‌ای، کربن نیز در کنار زیرسیستم Al-O-Si وجود دارد که با توجه به شکل (۳) می‌تواند به طور خود به خود با $\text{SiO}(g)$ و $\text{Al}(g)$ واکنش داده و مقدار مواد در طرف راست رابطه (۱) را کاهش دهد. با کاهش مقدار مواد در سمت راست، فشار بخار محصولات و در نتیجه فشار کلی حاکم بر زیر سیستم واکنش (۱) کاهش می‌یابد [۱۶]. بنابراین واکنش (۱) باید در فشارهای مختلف تنها حاکم بر این واکنش بررسی شود. این فشارها، فشار کل کوره نیست؛ بلکه فشار کل ناشی از کاهش فشار جزئی محصولات می‌باشد.

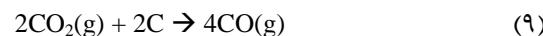


شکل ۳- انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش کربن با $\text{SiO}(g)$ و $\text{Al}(g)$ در فشار ۱ atm با نسبت $\text{Si}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ با نرم افزار HSC



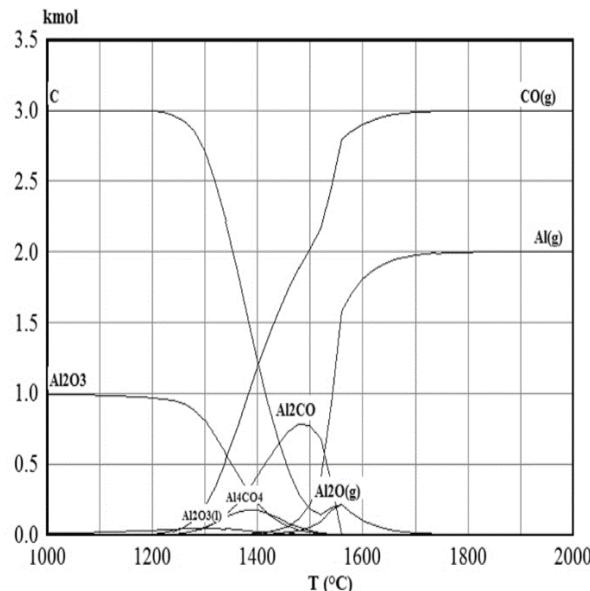
شکل ۷- انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش Si و Al با C در سیستم Al-Si-C در فشار ۱atm

و از سوی دیگر در صورت وجود C در سیستم، گاز CO₂(g) حاصل نیز می‌تواند طبق رابطه (۹) با C واکنش داده و به گاز CO(g) تبدیل شود [۱۶]:



نمودار انرژی آزاد گیبس واکنش‌های سیستم Si-O-C در فشار ۱atm طبق شکل (۸) نشان می‌دهد که با وجود کربن در سیستم، تشکیل SiC در گستره وسیعی از دما، به صورت خود به خود قابل انجام است. بدین ترتیب با توجه به مقدار کافی Si در هر دو ترکیب C1 و C2 طبق جدول (۱) به نظر می‌رسد، فاز SiC در هر دو ترکیب تشکیل شود که مطابق نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل (۱) است.

مشابه سیستم Al-O-Si نیز در سیستم Al-O-C طبق شکل (۶) با واکنش Al₂O₃ با C(s) فازهای نهایی CO(g) با و فاز میانی Al₂O(g) طی واکنش (۲) تشکیل می‌شوند:



شکل ۶- نمودار تعادلی سیستم Al-O-C در فشار ۱atm با نسبت C:Al₂O₃=۳:۱ با نرم افزار HSC

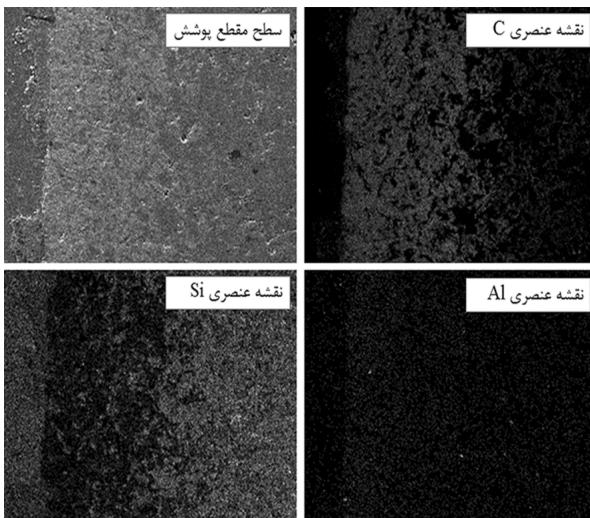
بررسی سیستم Al-Si-C نیز نشان می‌دهد که طبق شکل (۷) واکنش Si و Al با C در گستره وسیعی از دمای واکنش، به صورت خود به خود قابل انجام است؛ در نتیجه انتظار می‌رود فازهای SiC و Al₄C₃ و واکنش‌های ذیل تشکیل شود که در مطالعات دیگران نیز حضور کاربید آلومینیوم تأیید شده است [۱۷].



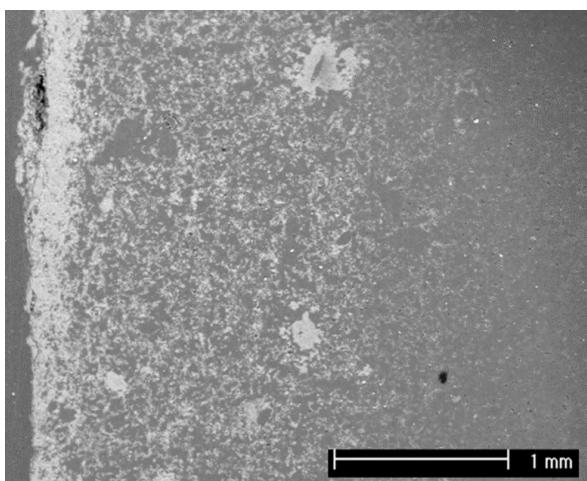
با توجه به اینکه مقدار آلومینا در ترکیب C1 بیش از C2 است، انتظار می‌رود، فاز Al₄C₃ در ترکیب C1 تشکیل شود که الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل (۱) مؤید آن است.

با انجام واکنش‌های Al₂O₃ با Si و C در سیستم‌های Al-Si-C و Al-O-C و نیز واکنش‌های سیستم SiO(g) باقی می‌مانند که فاز فازهای SiC، Si(g,l) و SiO(g) می‌توانند طی واکنش‌های ذیل تشکیل شود:

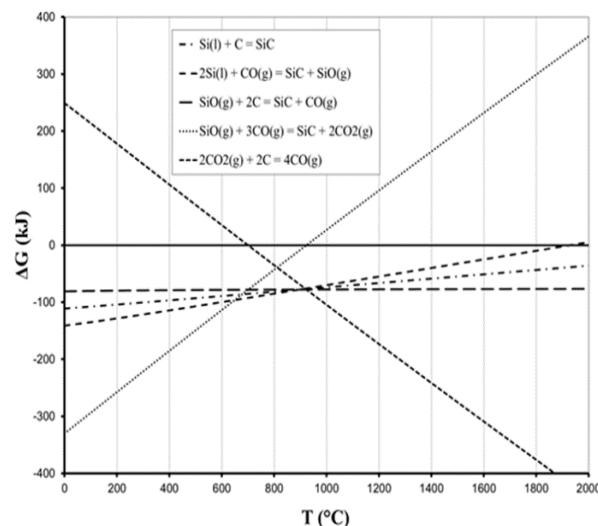
طبق تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل‌های (۱۱) و (۱۲)، پوشش SiC داری ضخامت بیش از ۵۰۰ میکرون بوده و از ساختار تدریجی مناسبی برخوردار است؛ به طوری که فاز SiC از سطح تا عمق به تدریج کاهش می‌یابد. تنها زمانی پوشش تدریجی SiC تشکیل می‌شود که سرعت رخنه‌دهی Si مذاب به درون گرافیت پایه کمتر از سرعت واکنش شیمیایی Si با C باشد. به نظر می‌رسد در گرافیت پایه، به دلیل مناسب بودن اندازه حفرات، سرعت رخنه‌دهی Si کمتر از سرعت واکنش شیمیایی بوده و در نتیجه Si تا عمق معینی رخنه‌دهی شده و پوشش تدریجی SiC تشکیل داده است [۱۸].



شکل ۱۰- نقشه توزیع عناصر با آنالیز EDS برای پوشش تدریجی SiC با ترکیب C2

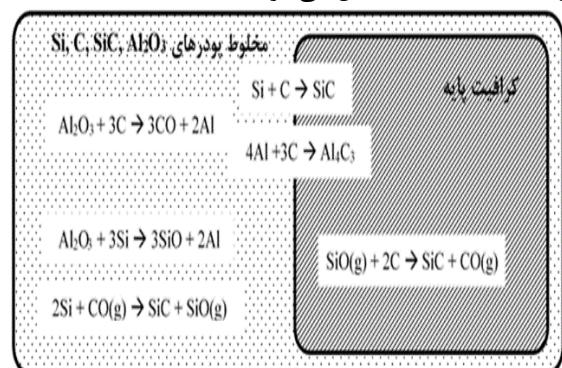


شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پوشش تدریجی SiC با ترکیب C1



شکل ۸- انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش‌های سیستم Si-O-C در فشار ۱atm

در شکل (۹) شماتیکی از مجموعه واکنش‌های تشکیل پوشش SiC با مواد اولیه Al_2O_3 , Si, C, SiC با درآورده شده است. می‌توان به طور خلاصه بیان کرد که در مراحل ابتدایی واکنش، Si با Al_2O_3 و C واکنش داده و گازهای SiO و CO به همراه Al تشکیل می‌شود که در مراحل بعدی، Al_2O نیز به Al احیا شده و Al توسط C به Al_4C_3 تبدیل می‌شود.



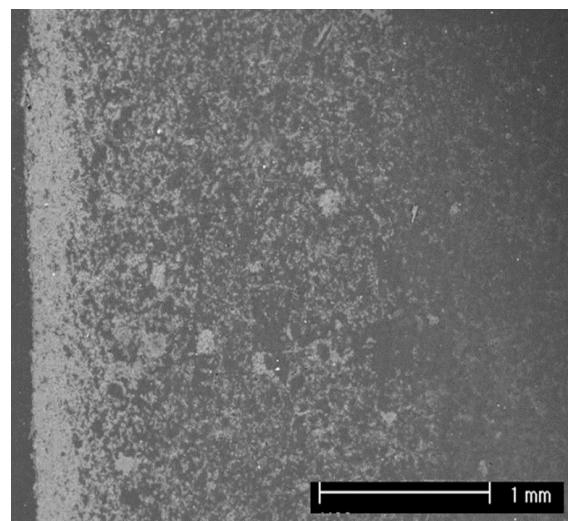
شکل ۹- شماتیک مکانیزم تشکیل پوشش SiC در روش سماتاسیون بسته‌ای

نقشه توزیع عناصر با آنالیز EDS برای پوشش تدریجی SiC با ترکیب C2 در شکل (۱۰) نشان داده شده است. طبق آنالیز تفکیک انرژی (EDS) در تصاویر ریزساختاری پوشش، قسمت‌های تیره غنی از کربن، خاکستری غنی از SiC و سفید غنی از Si می‌باشد. ضمن آن که عنصر Al هم با مقدار کم در ترکیب پوشش وجود دارد.

روشی مناسب برای تشکیل پوشش تدریجی SiC بر گرافیت می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب مواد اولیه در روش سماننتاسیون بسته‌ای تأثیر زیادی بر ساختار پوشش کاربید سیلیسیم ندارد، به طوری که دو نوع ترکیب C1 (حداکثر SiC اولیه بدون پودر گرافیت) و C2 (حداکثر پودر گرافیت اولیه بدون کارسیلیسیم)، دارای نتایج مشابه آنالیز فازی و ریزساختاری هستند. فاز SiC پوشش حاصل از فرایند سماننتاسیون بسته‌ای از نوع β -SiC می‌باشد که در کنار آن فاز Si نیز به مقدار کم حضور دارند. نتایج تجربی، نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نرمافزار HSC Chemistry را تأیید می‌کند. به طوری که بررسی ترمودینامیکی تشکیل پوشش نشان می‌دهد، پوشش کاربید سیلیسیم با رخنده‌هی Si و SiO به درون خلل و فرج گرافیت و انجام دو واکنش اصلی شامل $\text{SiO(g)} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO(g)}$ و $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ می‌شود و با کم بودن سرعت رخنده‌هی نسبت به سرعت واکنش در گرافیت پایه، پوشش تدریجی تا عمق حدود ۵۰۰ میکرون تشکیل می‌دهد. در واقع پژوهش حاضر روشهای را برای تحلیل و شبیه‌سازی واکنش‌های سماننتاسیون بسته‌ای با نرمافزار ترمودینامیکی HSC Chemistry ارائه می‌دهد و در نهایت نتایج تجربی، نتایج حاصل از شبیه‌سازی را تأیید می‌کند.

References:

- 1- E. Fitzer, Carbon reinforcements and carbon/carbon composites, 1st ed., pp. 281-294, Springer Science & Business Media, 1998.
- 2- C.R. Thomas, Essentials of carbon-carbon composites, 1st ed., pp. 204-212, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
- 3- M.Albano, R. Morles, F. Cioeta and M. Marchetti, "Coating effects on thermal properties of carbon carbon and carbon silicon carbide composites for space thermal protection systems", *Acta Astronautica*, Vol. 99, pp. 276-282, 2014.



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش تدریجی SiC با ترکیب C2 (SEM)

نتایج نشان می‌دهد که ترکیب مواد اولیه در روش سماننتاسیون بسته‌ای تأثیر زیادی بر ساختار پوشش کاربید سیلیسیم ندارد، به طوری که دو نوع ترکیب C1 و C2 با تفاوت در وجود SiC و C، دارای نتایج مشابه آنالیز فازی و ریزساختاری هستند.

نتیجه‌گیری

روش سماننتاسیون بسته‌ای در بستری از مخلوط پودری سیلیسیم، آلومینا و گرافیت و دمای 1600°C

4- 4-J. Kim, W.J. Kim, D. Choi, J. Park and W.S. Ryu, "Design of a C/SiC functionally graded coating for the oxidation protection of C/C composites", *Carbon*, Vol. 43, pp. 1749-1757, 2005.

5- P. Wang, W. Han, X. Zhang, N. Li, G. Zhao, S. Zhou, (ZrB₂-SiC)/SiC oxidation protective coatings for graphite materials, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 6941-6949, 2015.

6- Y. Zhang, Z. Hu, B. Yang, J. Ren, H. Li, Effect of pre-oxidation on the ablation resistance of ZrB₂-SiC coating for SiC-coated carbon/carbon composites, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 2582-2589, 2015.

- 7- D.C. Rogers, D.M. Shuford and J.I. Mueller, "Formation mechanism of a silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composite", Proceedings 7th National SAMPE Technical Conference", Albuquerque, USA, pp. 319-337, 1975.
- 8- T. Morimoto, Y. Ogura, M. Kondo and T. Ueda, "Multilayer coating for carbon-carbon composites", Carbon, Vol. 33, pp. 51-357, 1995.
- 9- E. Balomenos, D. Panais, I. Paspaliaris, B. Friedrich, B. Jaroni, A. Steinfeld, E. Guglielmini, M. Halmann, M. Epstein, I. Vishnevsky, Carbothermic reduction of alumina: a review of developed processes and novel concepts, Proceedings of EMC, pp. 729-743, 2011.
- 10- م. سعیدی حیدری، ح. بهاروندی، ن. احسانی، تحلیل ترمودینامیکی سینتر بدون فشار نانوکامپوزیت - Factsage به کمک نرم افزار B4C-Si پژوهشی مواد نوین، دوره ۴، شماره ۱۵، بهار ۱۳۹۳، صفحه ۷۹-۹۰.
- 11- J.F. Shackelford, W. Alexander, CRC Materials science and engineering handbook, p. 237, CRC press, , 2000.
- 12- X.-Y. Yao, H.-J. Li, Y.-L. Zhang, J.-J. Ren, D.-J. Yao, J. Tao, A SiC/ZrB₂-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites, Corrosion Science, Vol. 57, pp. 148-153, 2012.
- 13- ح. جعفری، بررسی اثر پوشش‌های چندلایه ایجاد شده توسط پودرهای نانو بر خواص مقاومت به اکسیداسیون قطعات FGM بر پایه C/SiC، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ۱۳۹۰.
- 14- Roine, "HSC Chemistry for Windows, version 6.0, chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database", Outokompu Research Oy, Pori, Finland, 2006.J. Ihle, M. Herrmann and J. Adler, "Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between Al₂O₃ and SiC", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, pp. 987-995, 2005.
- 15- D.R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, 4th ed, pp. 375-377, Taylor and Francis, New York, 2003.
- 16- J.F. Huang, H.J. Li, X.R. Zeng, X.B. Xiong and K.Z. Li, "Influence of preparation technology on the microstructure and anti-oxidation property of SiC-Al₂O₃-mullite multi-coatings for carbon/carbon composites", Applied surface science, Vol. 252, pp. 4244-42449. 2006.
- 17- Q. Zhu, X. Qiu and C. Ma, "Oxidation resistant SiC coating for graphite materials", Carbon, Vol. 37, pp. 1475-1484, 1999.