

سنتز نانوالیاف SiC به صورت درجا به منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون گرافیت

جلیل پوراسد* و ناصر احسانی

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، لویزان، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۲/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق از مزایای فناوری نانو برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون گرافیت استفاده شده است. پوشش اولیه به روش سماتاسیون بسته‌ای و پوشش ثانویه به روش روکش دوغابی در دمای 1600°C و زمان ۲ ساعت، بر گرافیت اعمال شده و آزمون اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای 1500°C انجام گرفت. شناسایی فازی پوشش‌ها در حالت قبل و بعد از اکسیداسیون، با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی ریزساختار پوشش‌ها استفاده شده و نرم‌افزار HSC Chemistry برای محاسبات ترمودینامیکی نظیر تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌ها بکار رفت. نتایج نشان داد که روش سماتاسیون بسته‌ای منجر به تشکیل پوشش متراکم و تدریجی با فاز غالب $\beta\text{-SiC}$ می‌شود. همچنین نانوالیاف SiC با ابعاد حدود $50\text{--}70\text{ nm}$ به صورت درجا تشکیل شد که تاثیر بسزایی در مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌ها دارند، به طوری که با اکسید کامل گرافیت در یک ساعت اول، کاهش وزن نمونه حاوی نانوالیاف SiC پس از ۱۰ ساعت تنها ۶ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف SiC، گرافیت، اکسیداسیون، هدفمند تدریجی، سماتاسیون بسته‌ای، روکش دوغابی.

۱- مقدمه

ساعت می‌باشد، در حالی که طول عمر آن در شرایط اکسیدی کمتر از یک ساعت است. البته نشان داده شده است که اکسیداسیون گرافیت در دماهای مختلف با مکانیزم‌های مختلفی کنترل می‌شود، در دماهای کمتر از 600°C مکانیزم واکنش شیمیایی غالب است، در محدوده دمای $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$ مکانیزم غالب، نفوذ اکسیژن در حفرات بوده و در دمای بیش از 900°C مکانیزم لایه مرزدانه

امروزه استفاده از گرافیت به دلیل حفظ خواص حرارتی و مکانیکی در دمای بالا گسترش یافته است. با این حال مشکل اصلی آنها، شروع اکسیداسیون از دمای 400°C در محیط اکسیدی می‌باشد، به طوری که طول عمر قطعه کربنی در دمای 500°C در محیط غیراکسیدی در حدود 400

*همه‌ده‌دار مکاتبات: جلیل پوراسد

نشانی: تهران، بزرگراه شهید بابایی، لویزان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۵۲۲۸۶، پست الکترونیکی: jpourasad@gmail.com، پست الکترونیکی: ۰۲۱-۲۲۹۵۲۲۸۶، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۹۵۲۲۸۶

بدین ترتیب با توجه به اینکه سنتز درجا نانوالیاف SiC به روش سمانتاسیون بسته‌ای و روکش دوغابایی (Slurry painting) برای تقویت مقاومت به اکسیداسیون گرافیت انجام نشده است، تحقیق حاضر به آن می‌پردازد. در روش سمانتاسیون بسته‌ای، قطعات گرافیتی در مخلوطی از پودرهای سیلیسیم، کاربید سیلیسیم، آلومینا و گرافیت با ترکیب معین قرار گرفته و در محیط خنثی و دمای مناسب، حرارت داده می‌شود تا با واکنش Si و C، لایه‌ای از SiC بر سطح قطعه تشکیل شود، ضمن آنکه خروج قطعه از پودر به راحتی صورت پذیرد. روش سمانتاسیون توده‌ای در مقایسه با سایر روش‌ها، دارای مزایایی نظیر 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 فرآیند با ماهیت هدفمندی و تدریجی می‌باشد [۱۰، ۱۱].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، شامل پودر سیلیسیم با خلوص بیش از ۹۹٪ و ابعاد کمتر از ۱۵ میکرون ساخت شرکت پانادین (Panadyne) برای تشکیل لایه تدریجی کاربید سیلیسیم در گرافیت پایه، پودر کاربید سیلیسیم (α -SiC) با خلوص بیش از ۹۹٪ و ابعاد کمتر از ۱۰ میکرون ساخت شرکت گودفلو (Goodfellow)، پودر آلومینا (α -Al₂O₃) با خلوص بیش از ۹۹/۸٪ و ابعاد کمتر از ۲۰ میکرون از شرکت پانادین برای تشکیل فازهای گازی SiO و CO جهت تسریع در ایجاد ساختار تدریجی، پودر دی بورید زیرکونیم (ZrB₂) با خلوص بیش از ۹۸٪ ابعاد کمتر از ۱۰ میکرون ساخت شرکت اچ سی استراک (H.C.Strack) برای تشکیل فاز سیلیکات زیرکونیم می‌باشد. همچنین در این پروژه از پلی‌کربوسیلان (PCS) تولید شرکت الیاف سرامیکی سوژوسرفیل (Suzhou CeraFil Ceramic Fibers) چین با

کنترل‌کننده اکسیداسیون می‌باشد. بدین ترتیب با افزایش دمای اکسیداسیون، سرعت واکنش شیمیایی گرافیت با اکسیژن، به شدت افزایش یافته و میزان اکسیداسیون نیز بیشتر می‌شود [۱-۳]. بهترین روش برای تقویت مقاومت به اکسیداسیون گرافیت برای دماهای کاربرد بیش از ۱۰۰۰ °C استفاده از کاربید سیلیسیم است که دارای مزایای زیادی جهت استفاده در دماهای بالا می‌باشد. به طوری که کاربید سیلیسیم تا دمای ۲۷۰۰ °C در اتمسفر خنثی پایدار است و در اتمسفر اکسیدی، با ایجاد لایه محافظ، لایه تا حد قابل توجهی از نفوذ اکسیژن به درون زمینه کربنی جلوگیری می‌کند. با این حال طی افزایش دما و زمان اکسیداسیون، به دلیل ناهمخوانی ضریب انبساط حرارتی بین پوشش SiC و گرافیت، منافذی برای نفوذ اکسیژن به زیرلایه کربنی ایجاد شده و منجر به شکست پوشش می‌شود [۴، ۵]. یکی از روش‌های حل این مسئله، استفاده از پوشش‌های نانو ساختاری می‌باشد، به طوری که نشان داده شده است پوشش نانو ساختار SiC پیوند بین لایه‌ها در فصل مشترک را تقویت کرده و با بهبود چقرمگی، نقش مهمی را در توقف ریزترک‌ها در پوشش و افزایش مقاومت به اکسیداسیون ایفا می‌کنند [۴، ۶، ۷].

افزودن نانوذرات SiC توسط محققین انجام شده است، به طوری که Li [۶] و جعفری [۸]، با افزودن نانوذرات SiC در ترکیب سمانتاسیون بسته‌ای (Pack cementation) بر پوشش کامپوزیت کربن-کربن و گرافیت، نشان دادند که نانوذرات SiC چقرمگی پوشش سرامیکی SiC را افزایش و تنش در پوشش را کاهش می‌دهند، در نتیجه قابلیت حفاظت پوشش در برابر اکسیداسیون را تقویت می‌کنند. همچنین Chu [۹] و همکارانش پوشش چند لایه SiC و نانوسیم SiC را به روش ترکیبی رسوب بخار فاز شیمیایی (CVD) بر کامپوزیت کربن-کربن اعمال کردند و نشان دادند که نانوایر SiC پیوند بین لایه‌های داخلی و بیرونی را تقویت کرده و چقرمگی لایه بیرونی را بهبود می‌بخشد، در نتیجه نقش مهمی را در توقف ریزترک‌ها در پوشش ایفا می‌کنند.

اولیه در دوغاب حاصل قرار می‌گیرد تا به طور کامل به آن آغشته شود. پس از آن نمونه‌ها در دمای 110°C خشک می‌شوند. این کار تا چهار بار انجام می‌شود و در نهایت خشک کردن نمونه‌ها در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌شود. نمونه‌ها با استفاده از کاغذ نسوز پوستی (Parchment paper) آغشته به مخلوط سیلیسیم-سیلیکا سل (Silica sol) با نسبت یک به یک، پیچیده شدند. این نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در بستر کک در کوره عملیات حرارتی قرار گرفتند. عملیات حرارتی پوشش ثانویه، مشابه پوشش اولیه در دمای 1600°C انجام شد. برای پرکردن حفرات پوشش‌های حاصل از روش دوغابی، سطح آنها تا چهار مرتبه با محلول تترا اتیل ارتوسیلیکات آغشته شده و خشک می‌شوند [۱۳].

۳-۲- روش انجام آزمون‌ها

آزمون اکسیداسیون همدمایی (Isothermal oxidation) نمونه‌ها در محیط هوا و درون کوره با المنت کاربید سیلیسیم (SiC) در دمای 1500°C انجام گرفت. وزن نمونه‌ها در حالت قبل و بعد از اکسیداسیون ثبت شده و درصد تغییر آنها طبق رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\Delta W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

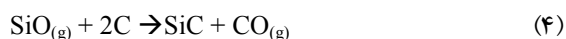
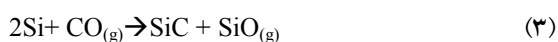
که در آن ΔW ، درصد تغییر وزن طی اکسیداسیون، m_0 وزن نمونه پوشش داده شده قبل از اکسیداسیون و m_1 وزن نمونه پوشش داده شده پس از اکسیداسیون است. آنالیز فازی پوشش‌ها، توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips, PW1730) با منبع Cu انجام شد و شناسایی فازی با استفاده از نرم‌افزار X'PertHighscore نسخه 1.0d تولید شرکت PANalytical B.V. با تحلیل طیف پراش بر اساس داده‌های مرکز بین‌المللی اطلاعات پراش (ICDD) صورت گرفت. ضمناً آنالیز نیمه کمی بر پایه مقادیر نسبت شدت مرجع (Reference Intensity Ratio)

متوسط وزن مولکولی $1500-1000 \text{ g/mol}$ ، دمای ذوب $220-175^{\circ}\text{C}$ ، دانسیته $1/2-1/3 \text{ g/cm}^3$ با باقی‌مانده مواد سرامیکی بیش از ۵۵٪ و فرمول عمومی $\text{SiC}_{1.8}\text{O}_{0.3}$ برای تشکیل نانوالیاف SiC استفاده شد. رقیق‌سازی پلی کربوسیلان با استفاده از محلول زایلن (C_8H_{10}) انجام شد. همچنین برای پرکردن حفرات توسط ترکیب SiO_2 از تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) با فرمول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ از شرکت Merck استفاده شد که دارای وزن مولکولی $208/33 \text{ g/mol}$ می‌باشد. قطعات گرافیت پایه از نوع ATJ با دانسیته ظاهری $2/07 \text{ g/cm}^3$ ، دانسیته بالک $1/77 \text{ g/cm}^3$ ، تخلخل ظاهری $14/56\%$ و استحکام خمشی برابر $49/51 \text{ MPa}$ می‌باشد.

۲-۲- روش اعمال پوشش

ابتدا نمونه‌هایی به ابعاد $1 \times 1 \times 1$ سانتی‌متر مکعب از قطعات گرافیت بریده شده و پس از آماده‌سازی سطح در خشک‌کن حرارتی به دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پوشش اولیه بر گرافیت به روش سمانتاسیون بسته‌ای انجام شد، بدین ترتیب مخلوط پودری با ترکیب ۵۰ درصد وزنی پودر سیلیسیم، ۴۰ درصد وزنی کاربید سیلیسیم و ۱۰ درصد وزنی آلومینا آماده شد و درون ظرف آب‌بند پلی اتیلنی حاوی گلوله‌های آلومینایی قرار گرفت و توسط بال‌میل به مدت سه ساعت مخلوط شد. قطعات گرافیتی در بستری از مخلوط پودرها قرار گرفت و بوته حاوی نمونه‌ها، تحت عملیات حرارتی در محیط آرگون قرار گرفت، به طوری که با نرخ متوسط 10°C/min به دمای 1450°C رسید و به منظور یکنواخت شدن دمای محفظه و ذوب سیلیسیم [۱۲] به مدت ۱/۵ ساعت در این دما باقی ماند، سپس به دمای 1600°C رسیده و برای پوشش دهی به مدت ۲ ساعت در این دما قرار گرفت. پوشش ثانویه به روش روکش دوغابی اعمال شد. در این روش، پودر دی بورید زیرکونیم تا ۳۰ درصد وزنی به ۳۰ درصد وزنی پلی کربوسیلان و ۴۰ درصد وزنی زایلن اضافه شده و به مدت نیم ساعت همزده می‌شود. نمونه‌های دارای پوشش

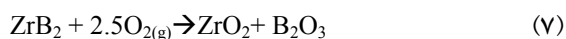
از این واکنش‌ها به شکل ذره می‌باشد [۱۶،۱۷].



همچنین SiC می‌تواند از واکنش دو فاز گازی SiO و CO طبق معادله ۵ تشکیل شود که شرط آن وجود C در سیستم است تا CO₂ حاصل طبق معادله ۶ به CO تبدیل شود و واکنش SiO و CO به سمت تشکیل SiC پیشرفت کند. در این صورت SiC می‌تواند به صورت نانوالیاف (Nanofibers) تشکیل شود [۷].



فاز اصلی پوشش ثانویه فاز β-SiC و فازهای جزئی شامل C، ZrO₂ و SiO₂ می‌باشد. تبدیل ماده اولیه ZrB₂ به فاز ZrO₂ می‌تواند به دلیل واکنش ZrB₂ با اکسیژن باقی‌مانده در محیط کوره مطابق معادله ۷ باشد.



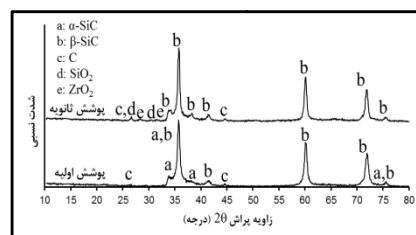
مقایسه انرژی آزاد گیبس واکنش ZrB₂ و C با اکسیژن طبق شکل ۲ نشان می‌دهد که میل ترکیب ZrB₂ با اکسیژن و اکسیداسیون آن بیش از ترکیب کربن با اکسیژن است، در نتیجه واکنش تشکیل ZrO₂ زودتر انجام شده و اکسیژن باقی‌مانده به جای تشکیل گاز CO سبب اکسیداسیون ZrB₂ می‌شود. همچنین فاز B₂O₃ حاصل از اکسیداسیون ZrB₂ از دمای حدود ۴۵۰ °C کاملاً مذاب بوده و می‌تواند با جریان ناشی از گرانش (Gravity-induced flow) به خلل و فرج

که توسط Chung [۱۴] ارائه شده است، محاسبه شد. برای بررسی ریزساختار پوشش، نمونه‌ها در جهت عمود بر وجه پوشش داده شده، برش خورده و از سطح مقطع در مانت گرم قرار گرفت. سپس سطح آنها به صورت خشک با سنباده‌های کاغذی از جنس کاربید سیلیسیم صیقل داده شده و با طلا پوشش داده شدند. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Tescan, VegaIII) و نیز نوع نشر میدانی (SEM, Tescan, MIRA3) با ولتاژ اعمالی ۲۰ kV برای بررسی مورفولوژی سطحی و ضخامت پوشش استفاده شد. برای محاسبات ترمودینامیکی نظیر تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌ها از نرم‌افزار HSC Chemistry نسخه 6.0 ساخت شرکت تحقیقاتی اوتوکومپو (Outokumpu Research) استفاده شد. در این نرم‌افزار از روش حداقل انرژی آزاد گیبس برای تعیین ترکیب تعادلی استفاده می‌شود [۱۵].

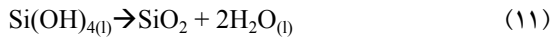
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی پوشش‌ها

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش اولیه و ثانویه را نشان می‌دهد. فاز اصلی پوشش اولیه، ترکیب β-SiC با ساختار مکعبی می‌باشد که مطالعات دیگران نیز موید آن است [۱۶،۱۷]. همچنین فاز گرافیت با ساختار هگزاگونال و فاز α-SiC به مقدار کم در کنار فاز اصلی کاربید سیلیسیم حضور دارند. فاز β-SiC با انجام واکنش Si با C (معادله ۲)، واکنش Si با CO حاصل از احیای Al₂O₃ توسط C (معادله ۳) و واکنش C با SiO حاصل از احیای Al₂O₃ توسط Si (معادله ۴) تشکیل می‌شود. فاز SiC حاصل



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌ها.



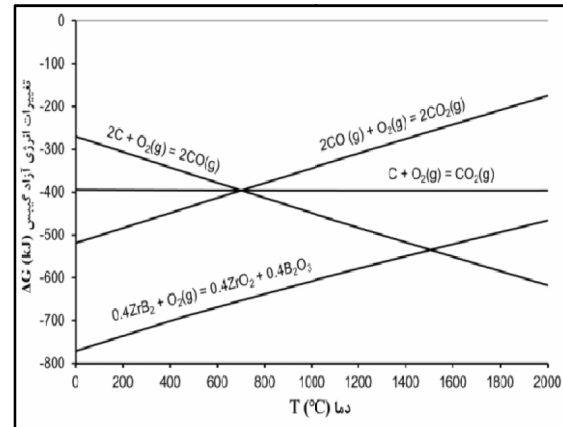
۲-۳- بررسی ریزساختار پوشش‌ها

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پوشش‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود هر دو پوشش، دارای ماهیت هدمند تدریجی (Functionally graded) بوده و فاقد ترک عمودی (Transverse crack) هستند و هیچ فصل مشترک مشخصی بین گرافیت اولیه و پوشش SiC حاصل مشاهده نمی‌شود [۱۹].

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح پوشش‌ها نشان داده شده است. همانطور که مشاهده



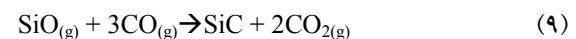
شکل ۳: تصاویر SEM سطح مقطع پوشش.



شکل ۲: تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش SiC و ZrB₂ با اکسیژن در فشار استاندارد.

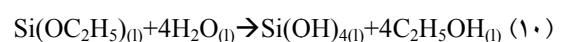
پوشش نفوذ کند و یا به پایین بسته پودری منتقل شود. همچنین به دلیل فشار بخار بالا، ممکن است تبخیر شود، در نتیجه فاز B₂O₃ طی آنالیز فازی سطح پوشش مشاهده نمی‌شود [۷].

فازهای SiC و SiO₂ موجود در پوشش ثانویه می‌تواند از پلی کربوسیلان و مقداری تترا اتیل ارتوسیلیکات حاصل شود. تغییرات فازی پلی کربوسیلان در دمای بیش از ۱۰۰۰ °C می‌تواند طبق معادله ۸ و معادله ۹ انجام گیرد [۱۸]:



بدین ترتیب با عملیات حرارتی پوشش ثانویه که حاوی پلی کربوسیلان و دی‌بورید زیرکونیم هستند، فازهای SiC، SiO_(g)، CO_(g) و C می‌تواند تشکیل شوند که نتایج پراش اشعه ایکس نیز حاکی از حضور SiC است اما نکته مهم‌تر آن است که واکنش فازهای SiO_(g) و CO_(g) می‌تواند نانوالیاف SiC تشکیل دهد.

از طرفی دیگر طبق معادله ۱۰ و معادله ۱۱ فاز SiO₂ می‌تواند از تترا اتیل ارتوسیلیکات از دمای ۱۵۰ °C حاصل شود [۱۳]:



همانطور که بیان شد، SiC حاصل از واکنش دو فاز گازی SiO و CO طبق معادله ۱۲ اغلب به صورت نانوالیاف تشکیل می‌شود [۷]. با توجه به اینکه پوشش ثانویه در محافظت با کاغذ آغشته به سیلیسیم و در بستر کک در کوره قرار گرفت، به نظر می‌رسد گازهای SiO و CO توسط غلاف سیلیسیمی محصور شده و با افزایش فشار بخار آنها، نانوالیاف SiC به صورت درجا (In situ) تشکیل می‌شود.



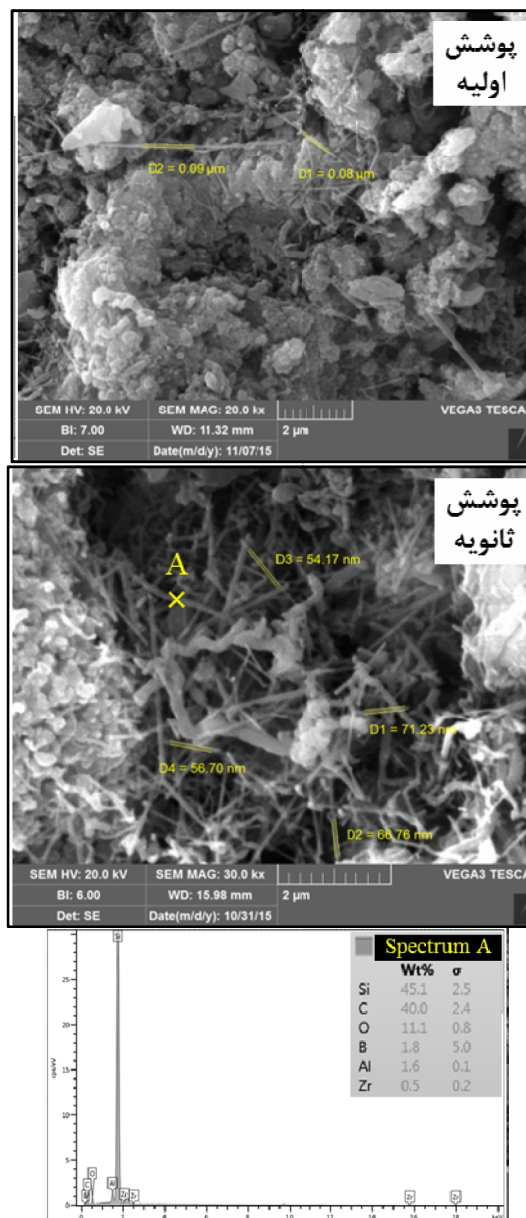
۳-۳- مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌ها

جدول ۱ تغییرات وزنی نمونه‌ها را پس از اکسیداسیون همدمای در دمای 1500°C نشان می‌دهد. پس از آزمون اکسیداسیون، گرافیت پایه بدون پوشش در زمان حدود یک ساعت اکسید شد، در حالی که نمونه با پوشش اولیه تا حدود ۳۸٪ کاهش وزن داشت و از آن پوسته با کمی هسته گرافیتی باقی ماند. اما نمونه با پوشش ثانویه حاوی نانوالیاف SiC از دوام مناسبی برخوردار بود و تنها حدود ۶٪ کاهش وزن داشت که نشان می‌دهد تشکیل نانوالیاف SiC اثر بسزایی بر مقاومت اکسیداسیون دارد. به طور کلی می‌توان بیان کرد که مکانیزم غالب برای اکسیداسیون گرافیت و پوشش اولیه واکنش شیمیایی کربن با اکسیژن بوده و اکسیداسیون پوشش ثانویه با سرعت نفوذ اکسیژن از درون عیوب پوشش به پایه گرافیتی کنترل می‌شود [۲۱].

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح پوشش‌ها پس از اکسیداسیون در دمای 1500°C به مدت

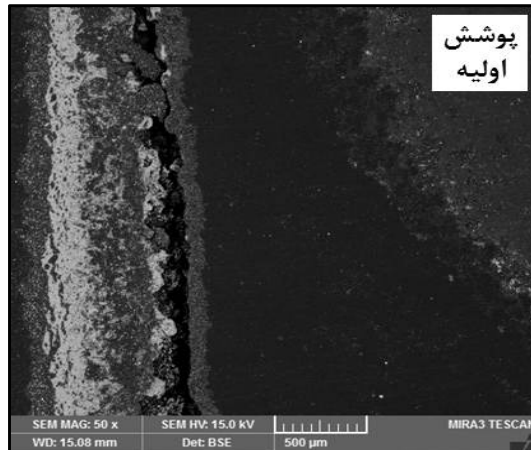
جدول ۱: درصد تغییرات وزن نمونه‌ها پس از اکسیداسیون در دمای 1500°C .

نوع نمونه	زمان اکسیداسیون (ساعت)	
	یک ساعت	۱۰ ساعت
گرافیت بدون پوشش (نمونه شاهد)	۹۸/۱٪	-
گرافیت حاوی پوشش اولیه	۲/۷٪	۳۷/۹٪
گرافیت حاوی پوشش ثانویه	۰/۳٪	۶/۲٪

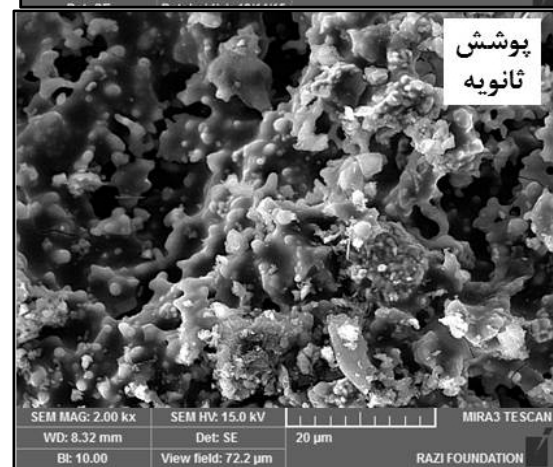
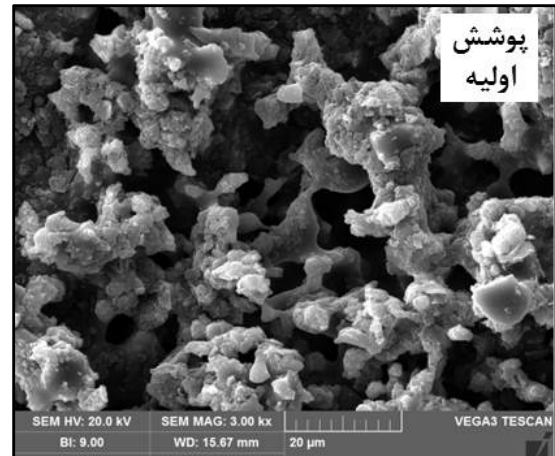


شکل ۴: تصویر SEM سطح پوشش‌ها با نمایش ابعاد نانوالیاف SiC.

می‌شود هر دو پوشش دارای نانوساختارهای تک بعدی هستند که بنابر نتیجه آنالیز تفکیک (EDS) نقطه‌ای دارای ترکیب SiC می‌باشد که طبق استاندارد 80004-4ISO/TS [۲۰] به عنوان نانوالیاف شناخته می‌شود. نانوالیاف SiC دارای قطر زیر ۱۰۰ nm می‌باشد و در مواردی به حدود ۵۰ nm هم رسیده است و طول آنها متغیر بوده و در مواردی به ۱۰ میکرون هم می‌رسد. ضمن آن که فراوانی نانوالیاف SiC در پوشش ثانویه بیشتر است که قطر نانوالیاف SiC آن در حدود ۷۰-۵۰ nm می‌باشد.



شکل ۶: SEM مقطع پوشش‌ها پس از اکسیداسیون به مدت ۱۰ h.



شکل ۲: SEM سطح پوشش‌ها پس از اکسیداسیون به مدت ۱۰ h.

تنش حرارتی حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش SiO_2 ($\alpha = 0.5 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$) حاصل با گرافیت پایه ($\alpha = 3/4 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$) باشد [۳، ۱۲]. وقتی پوشش SiO_2 نسبتاً نازک است، استحکام پیوندی خوبی با پایه دارد، اما با افزایش ضخامت آن، تنش حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی بیشتر می‌شود و در نهایت منجر به بروز عیب لایه‌ای شدن می‌شود [۲۳].

آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌ها در شکل ۷ و آنالیز نیمه کمی در شکل ۸ آمده است. برای پوسته بجا مانده از پوشش اولیه، فاز غالب، فاز SiO_2 می‌باشد. اما در محصول اکسید شده پوشش ثانویه فاز غالب همچنان SiC است که در کنار آن فازهای ZrSiO_4 ، ZrO_2 و SiO_2 حضور دارند.

اکسیداسیون پوشش‌ها، با پیشرفت واکنش‌های ذیل می‌تواند انجام شود:

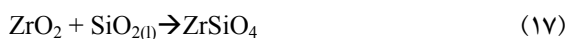
۱۰ ساعت نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه پوشش اولیه نسبت به پوشش ثانویه دارای خلل و فرج بیشتری است، البته سطح پوشش ثانویه با فاز شیشه‌ای پر شده است. به نظر می‌رسد رابطه مستقیمی بین میزان خلل و فرج و درصد کاهش وزن برقرار است. به طوری که هر چه سطح دارای خلل و فرج بیشتری باشد، نفوذ اکسیژن به زیر پوشش بیشتر بوده و گرافیت پایه بیشتر اکسید می‌شود و درصد کاهش وزن افزایش می‌یابد [۲۲].

همچنین در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح مقطع پوشش‌ها نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود گرافیت پایه نمونه پوشش ثانویه کاملاً حفظ شده و ساختار تدریجی هنوز برقرار است اما بخشی از گرافیت پوشش ثانویه اکسید شده است و ایجاد عیب لایه‌ای شدن (Delamination) را نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از

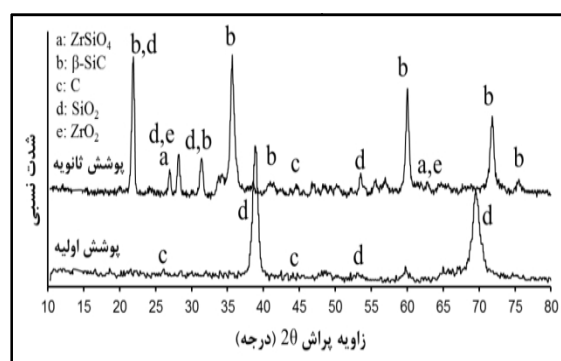
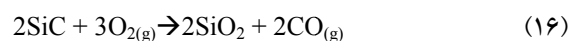
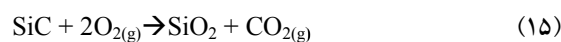
به نظر می آید اکسیژن می تواند از طریق خلل و فرج موجود در پوشش، به آن نفوذ کرده و طبق معادله ۱۳ و ۱۴ کربن موجود در پوشش واکنش دهد. بدین ترتیب کربن موجود در پوشش با تبدیل شدن به گازهای $CO_{(g)}$ و $CO_{2(g)}$ از پوشش خارج شده و حفراتی برای نفوذ بیشتر اکسیژن ایجاد می شود، به همین ترتیب اکسیژن از طریق پوشش به پایه گرافیتی نفوذ کرده و سبب اکسیداسیون آن می شود. معادله ۱۳ و معادله ۱۴ با کاهش وزن قطعه همراه هستند که کاهش وزن در نتایج اکسیداسیون را می توان به آنها نسبت داد [۲۴]. همچنین با توجه به حضور فاز SiC در پوشش ها می توان بیان کرد که اکسیژن در پوشش، طبق معادله ۱۵ و معادله ۱۶ با SiC واکنش داده و فاز SiO_2 را تولید می کند. با توجه به این که دمای ذوب فاز شیشه ای SiO_2 در محدوده $1100-1650^{\circ}C$ می باشد [۲۵]، فاز مذاب SiO_2 می تواند با نفوذ به درون خلل و فرج پوشش، آنها را پر کند و مانع نفوذ اکسیژن به پوشش شده و ضمن کنترل فرآیند اکسیداسیون با نفوذ اکسیژن از درون عیوب پوشش، از اکسیداسیون پوشش جلوگیری می شود [۱۳].

تغییرات انرژی آزاد گیس و واکنش های اکسیداسیون مطابق شکل ۹ نشان می دهد که کلیه واکنش ها دارای تغییرات انرژی آزاد گیس منفی بوده و به طور خودبخود انجام پذیر هستند [۲۶]. همچنین به نظر می رسد در دماهای کمتر از $1500^{\circ}C$ به ترتیب فازهای SiC و C استعداد اکسیداسیون بیشتری دارند و در دمای $1500^{\circ}C$ فازهای SiC و C از اولویت اکسیداسیون مشابهی برخوردار هستند.

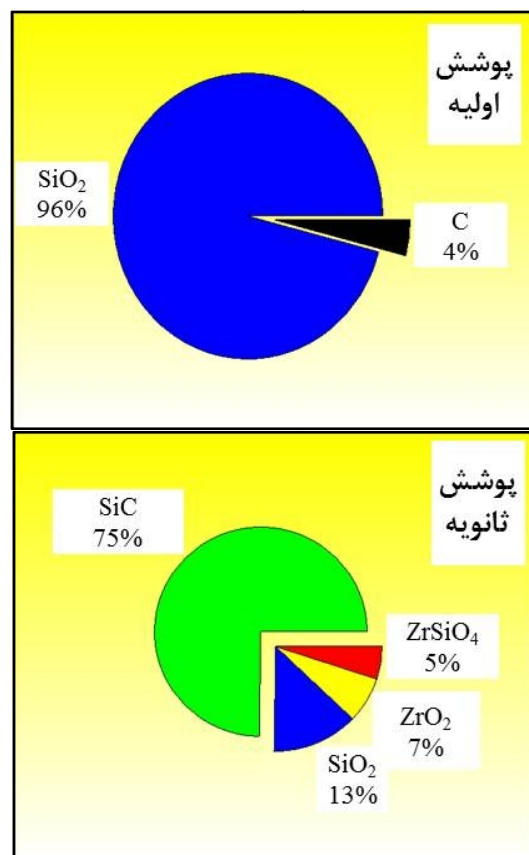
در ادامه روند اکسیداسیون، فاز ZrO_2 در پوشش ثانویه می تواند طبق معادله ۱۷ با SiO_2 واکنش داده و فاز دیرگداز زیرکون ($ZrSiO_4$) را تشکیل دهد که از مقاومت به اکسیداسیون عالی در دماهای بالا و به مدت زمان طولانی برخوردار است [۲۷].



همچنین شکل ۱۰ نشان می دهد نانوالیاف SiC در عیوب



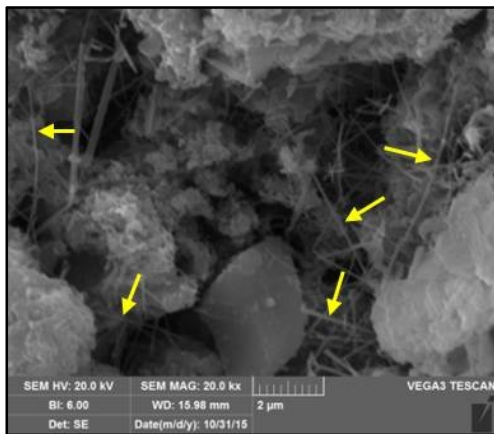
شکل ۷: الگوی پراش اشعه ایکس پوسته پوشش اولیه و سطح پوشش ثانویه پس از اکسیداسیون.



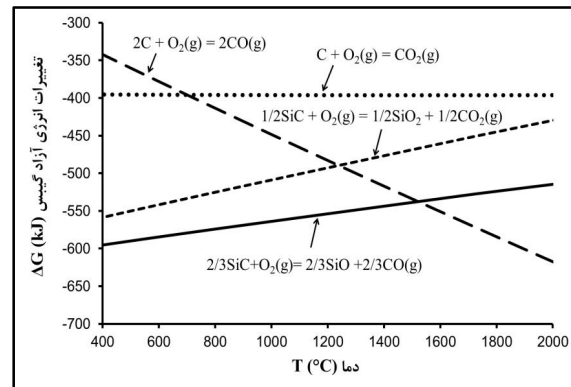
شکل ۸: آنالیز نیمه کمی پوشش ها بر حسب درصد وزنی فازها.

جدول ۲: مقایسه کلی نتایج آزمون اکسیداسیون همدمایی با پایه گرافیت.

محقق و مرجع	تغییر وزن (درصد)	زمان اکسیداسیون (ساعت)	دمای اکسیداسیون (°C)	ترکیب پوشش
تحقیق حاضر	-۵۸	۱۰	۱۵۰۰	SiC
تحقیق حاضر	-۶	۱۰	۱۵۰۰	SiC/ZrO ₂ -nano-SiC
علی اکبرپور	-۱۰	۹	۱۴۵۰	SiC/Mullite
علی اکبرپور	-۴۰	۹	۱۴۵۰	SiC
[۲۱] Zhao	-۹۰	۱۰	۱۲۰۰	SiC
[۲۲] Wang	-۲۸	۸	۱۵۰۰	SiC/(ZrB ₂ -SiC)



شکل ۱۰: پل زنی منافذ و حفرات توسط الیاف SiC در پوشش ثانویه.



شکل ۹: تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌های اکسیداسیون در فشار استاندارد ۱ atm.

کار رود. در جدول ۲ نتایج آزمون اکسیداسیون همدمایی حاصل از پروژه حاضر با نتایج دیگران که در آنها پوشش مشابه بر پایه گرافیت اعمال شده است، مقایسه می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود کاهش وزن قطعات با نانوالیاف SiC دارای نتایج بهتری نسبت به نتایج SiC و SiC/ZrB₂ توسط دیگر محققین ارائه می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

- اعمال پوشش اولیه با ترکیب Si، SiC و Al₂O₃ به روش سمانتاسیون بسته‌ای، و نیز سنتز پوشش ثانویه با ترکیب ZrB₂ در PCS، ساختار تدریجی با تراکم مناسب و فاقد ترک عمودی ایجاد می‌کند که دارای فاز غالب β-SiC می‌باشد.
- در هر نوع پوشش، نانو الیاف SiC با قطر کمتر از ۱۰۰ nm و طول متغیر تا ۱۰ میکرون تشکیل شدند. البته فراوانی

پوشش ثانویه و میکروترک، پل زنی (Bridging) کرده و در نتیجه از گسترش عیوب در حین تنش حرارتی جلوگیری می‌کند و مانع نفوذ اکسیژن به پایه گرافیتی از طریق خلل و فرج می‌شود. از این رو مقاومت به اکسیداسیون مناسب برای پوشش ثانویه را می‌توان به حضور نانوالیاف SiC و تا حدودی فاز ZrSiO₄ نسبت داد [۷،۹]. به طوری که طبق جدول ۱ حضور نانوالیاف SiC با کاهش وزن قطعه در حدود ۶٪ نسبت به ۳۸٪ برای نمونه با پوشش بدون نانوالیاف SiC، موجب افزایش شش برابری مقاومت به اکسیداسیون گرافیت در دمای ۱۵۰۰ °C شده است.

با توجه به آنکه کاهش وزن نمونه در روش آزمون اکسیداسیون علاوه بر شرایط پوشش، می‌تواند تابع عوامل متعددی نظیر ابعاد و هندسه نمونه، ابعاد کوره و شرایط محیطی اکسیداسیون باشد، لذا مقایسه نتایج آزمون اکسیداسیون، تنها برای مقایسه نسبی حدود نتایج می‌تواند به

مراجع

- نانوالیاف SiC در پوشش ثانویه بیشتر بود که قطر نانوالیاف SiC آن در حدود ۷۰-۵۰ nm می باشد که تشکیل درجا SiC به واکنش گازی SiO و CO نسبت داده می شود.
- پس از آزمون اکسیداسیون در دمای ۱۵۰۰ °C و زمان ۱۰ ساعت، از نمونه پوشش اولیه پوسته با کمی هسته گرافیتی با فاز غالب SiO₂ باقی ماند ولی نمونه پوشش ثانویه ضمن برخورداری از دوام مناسبی دارای فاز غالب β-SiC بود.
- بررسی تغییر وزن نمونه ها پس از اکسیداسیون همدمای نشان داد که حضور نانوالیاف SiC تاثیر بسزایی در مقاومت به اکسیداسیون پوشش ها دارد. در حالی که گرافیت پایه بدون پوشش در زمان حدود یک ساعت اکسید شد، کاهش وزن نمونه با پوشش اولیه در حدود ۳۸٪ و نمونه با پوشش ثانویه حاوی نانوالیاف SiC تنها حدود ۶٪ بود که علت برتری آن به حضور نانوالیاف SiC با مکانیزم پل زنی در منافذ و حفرات و تا حدودی تشکیل فاز دیرگداز ZrSiO₄ نسبت داده شد.
- ### سپاسگزاری
- بر خود لازم می دانیم صمیمانه ترین سپاس ها را نثار بزرگوارانی که با بذل عنایت و همکاری خود، ما را مرهون لطف خویش ساخته اند، قرار دهیم، بویژه سید علی خلیفه سلطانی که با رهنمودهای بی دریغ و عالمانه و یادآوری نکات ظریف، ما را در تدوین این تحقیق راهنمایی کردند و محمود احمدزاده که همکاری بسیاری در تهیه دستگاه ها و انجام آزمایش ها با بنده داشته اند.
- [1] J. Liu, C. Wang, L. Dong, T. Liang, *Nuclear Engineering and Technology*, **48**, 2016, 182.
- [2] H. Jin, S. Meng, X. Zhang, Q. Zeng, J. Niu, *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 2016, 1855.
- [3] P. Morgan, "Carbon fibers and their composites", Taylor & Francis Boca Raton, FL2005.
- [4] J. Ren, Y. Zhang, H. Hu, T. Fei, H. Li, *Applied Surface Science*, **360**, 2016, 970.
- [5] T. Feng, H. Li, M. Hu, H. Lin, L. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **662**, 2016, 302.
- [6] H.J. Li, Y.L. Zhang, Q.G. Fu, K.Z. Li, J. Wei, D.S. Hou, *Carbon*, **45**, 2007, 2704.
- [7] W.Z. Zhang, Z. Yi, L. Gbolagah, X. Xiong, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2011, 1538.
- [8] H. Jafari, N. Ehsani, S. Khalifeh-Soltani, M. Jalaly, *Applied Surface Science*, **264**, 2013, 128.
- [9] Y. Chu, H. Li, Q. Fu, H. Wang, X. Hou, X. Zou, G. Shang, *Carbon*, **50**, 2012, 1280.
- [10] Y. Zhang, Z. Hu, B. Yang, J. Ren, H. Li, *Ceramics International*, **41**, 2015, 2582.
- [11] P. Wang, C. Zhou, X. Zhang, G. Zhao, B. Xu, Y. Cheng, P. Zhou, W. Han, *Ceramics International*, **42**, 2016, 2654.
- [12] J.F. Shackelford, W. Alexander, "CRC materials science and engineering handbook", CRC press 2000.
- [13] X. Yang, Y. Zou, Q.Z. Huang, Z.A. Su, X. Chang, M.Y. Zhang, Y. Xiao, *Journal of Central South University of Technology*, **17**, 2010, 1.
- [14] F. Chung, *J. of Applied Crystallography*, **7**, 1974, 519.
- [15] A. Roine, *Outokompu Research Oy, Pori, Finland*, 2006.
- [16] O. Paccaud, *Le Journal de Physique IV*, **5**, 1995, 135.
- [17] O. Paccaud, *Chemical Vapor Deposition*, **6**, 2000, 41.
- [18] R. Yao, Z. Feng, Y. Yu, S. Li, L. Chen, Y. Zhang, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 2079.
- [19] Y.L. Zhang, H.J. Li, Q.G. Fu, K.Z. Li, J. Wei, P.Y. Wang, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 2006, 3491.
- [20] ISO/TC229, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2011.
- [21] J. Zhao, G. Wang, Q. Guo, L. Liu, *Fusion Engineering and Design*, **82**, 2007, 363.
- [22] P. Wang, W. Han, X. Zhang, N. Li, G. Zhao, S. Zhou, *Ceramics International*, **41**, 2015, 6941.
- [23] O.S. Kwon, S.H. Hong, H. Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2003, 3119.
- [24] F. Tao, L. He Jun, S. Xiao Hong, Y. Xi, W. Shao Long, *Corrosion Science*, **67**, 2013, 292.
- [25] Y.L. Zhang, H.J. Li, X.Y. Yao, K.Z. Li, S.Y. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, **206**, 2011, 492.
- [26] D.R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials", 4th, Taylor and Francis, New York, 2003.
- [27] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 2199.