

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه مواد و انرژی

رساله دکتری رشته مهندسی مواد-سرامیک

موضوع

بررسی کامپوزیت MCMB-SiC ساخته شده به روش اینفیلتراسیون Si در حضور افزودنی‌های نانو سایز

استادان راهنما:

دکتر رحیم یزدانی راد

دکتر اصغر کاظم زاده

نگارنده:

سعید صافی

سال تحصیلی ۱۳۹۲-۱۳۹۱



پژوهشگاه مواد و انرژی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

به نام خدا
صور تجلسه ارزیابی نهایی دفاع
از رساله دکتری

مشخصات دانشجو:

نام: سعید
نام خانوادگی: صافی
رشته: مهندسی مواد
شماره دانشجویی: ۸۴۱۶۳۱۰۳
تاریخ دفاعیه: ۱۳۹۲/۰۳/۱۸

موضوع رساله: بررسی کامپوزیت MCMB-SiC ساخته شده به روش اینفیلتراسیون Si در حضور افزودنی‌های نانو ساینز
نمره رساله به عدد: -/۱۸
به حروف: هیجده تمام
درجه ارزشیابی: خیلی خوب

استادان راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر رحیم یزدانی راد
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از: پژوهشگاه مواد و انرژی
نام و نام خانوادگی: دکتر اصغر کاظم زاده
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از: پژوهشگاه مواد و انرژی

استادان مدعو:

نام و نام خانوادگی: دکتر فرهاد گلستانی فرد
رتبه دانشگاهی: استاد
از: دانشگاه علم و صنعت
نام و نام خانوادگی: دکتر احسان طاهری نساج
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از: دانشگاه تربیت مدرس
نام و نام خانوادگی: دکتر محمد رضا رحیمی پور
رتبه دانشگاهی: دانشیار
از: پژوهشگاه مواد و انرژی
نام و نام خانوادگی: دکتر سید علی طیبی فرد
رتبه دانشگاهی: استادیار
از: پژوهشگاه مواد و انرژی

نمایندگی تحصیلات تکمیلی:

نام و نام خانوادگی: دکتر مسعود علیزاده
رتبه دانشگاهی: استادیار
از: پژوهشگاه مواد و انرژی

در حضور هیات داوران، جلسه دفاع از ساعت ۱۳:۳۰ تا ساعت ۱۶:۳۰ در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شد و به سؤالات هیات داوران پاسخ داده شد. هیات داوران با توجه به دفاعیات داوطلب و ویژگیهای تالیف رساله و همچنین پاسخگویی به سؤالات، کیفیت و صحت آزمایشها را تایید و امتیاز تحقیقات انجام شده را با میانگین آراء خیلی خوب تعیین می‌نماید.

تقدیم

سپاس و ستایش مرخداى راجل و جلاله كه آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حكمت او در دل شب تار، در قشبان. آفریدگارى كه
خويشتن را به باشناسند و در هاى علم را بر ما كشود و عمرى و فرصتى عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خويش را در طريق علم و معرفت يازمايد.
مخضراز شمنده پدر و مادر عزيزم به خاطر همه ي تلاشهاى محبت آميزى كه در دوران مختلف زندگى ام انجام داده اند و با مهربانى چگونزه زيستن را به من آموخته اند.
به پاس قدر دانى از قلبى آكنده از عشق و معرفت كه محبى سرشار از سلامت و امنيت و آرامش و آسائش براى من فراهم آورده است، بهملى كه با واژه
نجيب و مغرور تلاش آشنائى دارد و تلاش راستين را مى شناسد و عطر رويانى آن را استنمام مى كند و مراد راه رسيدن به اهداف عالى يارى مى رساند؛ همو
كه حس تعهد و مسؤليت را در زندگى مان تلاولى خدائى داده است

تقدیم به همسر مهربانم

بچنين از فرزندان دلبندم على و نرگس شكر مى نمايم كه صبورانه و صادقانه من را همراهم نموده تا بتوانم در كمال آرامش و آسائش به تبيه
و تنظيم پايان نامه سپردازم.

و به آنان كه نفس خيیشان و دعای روح پرورششان بدرقه مى راهم بود.

خدایا توفیق خدمتى سرشار از شور و نشاط و همراه و همو با علم و دانش و پژوهش جهت رشد و شكوفائى ايران كمنسال عنایت بنفرما.

تشکر و قدردانی

من لم یشکر المخلوق، لم یشکر الخالق

بدین وسیله از زحمات جناب دکتر یزدانی‌راد و جناب دکتر کاظم زاده، اساتید محترم راهنمای این پروژه به پاس صبر و حوصله‌شان در پاسخگویی به سوالات اینجانب و راهنمایی‌های ارزشمندشان نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب دکتر گلستانی فرد، دکتر طاهری نساچ، دکتر رحیمی پور و دکتر طیبی فرد که زحمت داورى این پژوهش را جهت غنای هرچه بیشتر مطالب پذیرفتند، کمال امتنان و سپاس را دارم.

از جناب آقای دکتر آقایی که مرا از تجارب و دانش ارزشمندشان بهره مند ساختند سپاسگذارم.

از جناب آقای دکتر مسعود علیزاده، آقای آرش رضایی، خانم هژبری و دیگر مسئولین و کارمندان تحصیلات تکمیلی به سبب زحمات فراوانی که متحمل شدند متشکرم. از آقای مهندس صفایی و ابراهیمی که در انجام این پژوهش مرا یاری رساندند متشکرم.

از کلیه مسئولین و کارمندان پژوهشگاه به دلیل فراهم آوردن بستر آموزش و پژوهش سپاس گذارم.

حق تالیف / گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه ۴۸۸۹۷۲ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

کامپوزیت‌های C-SiC ساخته شده به روش LSI به دلیل برخورداری از وزن کم، خواص مکانیکی بالا و مقاومت اکسیدشدن خوب در صنایع هوا-فضا بسیار مورد توجه هستند. این کامپوزیت‌ها زمانی که کامپوزیت‌های کربن-کربن بدلیل اکسیداسیون در دمای بالا غیر قابل استفاده‌اند، کاربرد دارند. در این تحقیق سعی شد تا برای اولین بار در ایران با مطالعه سنتز و استخراج مزوفاز از قیرهای ایرانی، قطعات کربنی با استفاده از MCMB ساخته و با سیلیکون کردن آن‌ها به روش LSI، کامپوزیت MCMB-SiC به عنوان یک کامپوزیت جدید تهیه شود.

جهت سنتز قیر مزوفاز، از راکتور همزن‌دار در دمای 410°C استفاده شد. جهت بدست آوردن کرات MCMB از حلال روغن شستشو استفاده شد. نانو ذرات SiC با درصدهای ۲/۵٪ و ۵٪ به بدنه‌های MCMB اضافه شد. بدنه‌های MCMB با استفاده از CIP تحت فشار ۱۰۰ MPa شکل‌دهی شدند. بدنه‌های متخلخل بدست آمده از عملیات حرارتی، با روش نفوذ سیلیکون مذاب سیلیکونیزه شدند و کامپوزیت MCMB-SiC تهیه شد. تاثیر افزودنی نانو ذرات SiC بر خواص مکانیکی و مقاومت اکسید شدن این بدنه‌ها و خواص فیزیکی و ریزساختاری کامپوزیت‌های MCMB-SiC بررسی و با خواص دیگر کامپوزیت‌های C-SiC ساخته شده در این پژوهش مقایسه گردیدند.

در کامپوزیت MCMB-SiC با توجه به ساختار داخلی کره‌های مزوفاز و وجود خاصیت خود اتصالی و عدم وجود فاز اتصال دهنده، اندازه بلورک‌های SiC تشکیل شده کوچک‌تر از بلورک‌های کامپوزیت‌های مرسوم C-SiC بود و این باعث کوچک‌تر شدن میزان کرنش شبکه‌ای حاصل از تشکیل SiC شد و در نهایت با کروی بودن فاز کربنی، استحکام بالاتری برای این کامپوزیت حاصل گردید. دانسیته کامپوزیت MCMB-SiC برابر با $2/3 \text{ g/cm}^3$ و استحکام خمشی آن برابر با ۲۱۰ MPa بود. ورود نانو ذرات SiC باعث تشکیل SiC فراگیرتر و با درگیری بیشتر با کره‌های MCMB نسبت به نمونه بدون ذرات نانو می‌شود. در این مورد بهترین نتیجه با افزودن ۵ درصد نانو SiC بدست آمد. دانسیته این کامپوزیت‌ها برابر با $2/43 \text{ g/cm}^3$ و استحکام آن‌ها برابر با ۲۱۲ MPa بود. در نهایت با توجه به روش تولید مطلوب، خواص مکانیکی بهینه و مقاومت سوزشی مناسب، افق روشنی برای این کامپوزیت جدید در کاربردهای هوافضایی پیش بینی می‌شود.

کلید واژه: قیر مزوفاز، MCMB، کامپوزیت C-SiC، کامپوزیت MCMB-SiC، LSI.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ج	فهرست جدول‌ها
د	فهرست شکل‌ها
۱	فصل ۱- مقدمه
۱-۱	۱-۱- پیشگفتار
۱-۲	۱-۲- اهمیت MCMB و استفاده از آن در ساخت بدنه
۱-۳	۱-۳- نقصان کامپوزیت‌های کربن-کربن
۱-۴	۱-۴- کامپوزیت C-SiC
۱-۵	۱-۵- کاربرد کامپوزیت‌های C-SiC
۴	فصل ۲- مروری بر منابع مطالعاتی
۱-۲	۲-۱- کربن
۲-۲	۲-۲- گرافن و گرافیت
۳-۲	۲-۳- ساختارهای کربنی حاصل از قیر
۴-۲	۲-۴- قیر مزوفاز
۵-۲	۲-۵- MCMB و اهمیت آن جهت بهینه‌سازی فرآیند ساخت قطعات کربن-گرافیتی
۶-۲	۲-۶- چگونگی ساخت قطعات کربن-گرافیت با استفاده از MCMB
۷-۲	۲-۷- کامپوزیت کربن-کربن
۸-۲	۲-۸- کامپوزیت C-SiC
۹-۲	۲-۹- هدف از انجام پژوهش
۴۷	فصل ۳- روش تحقیق
۱-۳	۳-۱- سنتز MCMB
۲-۳	۳-۲- ساخت قطعه با استفاده از MCMB و درصدهای مختلف نانو SiC
۳-۳	۳-۳- فرآیند سیلیکونیزاسیون و ساخت کامپوزیت MCMB-SiC
۴-۳	۳-۴- ساخت کامپوزیت‌های C-SiC
۵-۳	۳-۵- روش‌های ارزیابی

فصل ۴ - نتایج و بحث.....	۶۳
۱-۴ - سنتز MCMB از قیرهای ایرانی	۶۳
۲-۴ - افزودن درصد‌های مختلف نانو SiC به پودر MCMB.....	۷۱
۳-۴ - نتایج ساخت بدنه با پودر MCMB (و نانو SiC).....	۷۲
۴-۴ - بررسی سیلیکونه کردن بدنه‌های متخلخل MCMB تهیه شده و ساخت کامپوزیت MCMB-SiC.....	۸۱
۵-۴ - مقایسه ویژگی‌های کامپوزیت MCMB-SiC با دیگر کامپوزیت‌های C-SiC ساخته شده در این پژوهش.....	۸۷
فصل ۵ - نتیجه گیری.....	۹۹
فصل ۶ - پیشنهادات.....	۱۰۱
فهرست مراجع.....	۱۰۲
واژه نامه فارسی به انگلیسی.....	۱۰۸
واژه نامه انگلیسی به فارسی.....	۱۱۱

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: مقایسه خواص گرافیت حاصل از MCMB با گرافیت تهیه شده به روش سنتی	۲۱
جدول ۱-۳: مشخصات قیر MSP شرکت قطران ذغال سنگ اصفهان	۴۷
جدول ۲-۳: مشخصات قیر LSP شرکت قطران ذغالسنگ اصفهان	۴۷
جدول ۳-۳: نسبت C/H در قیرهای MSP، LSP و VB	۴۷
جدول ۴-۳: اجزاء روغن شستشو (wo)	۵۰
جدول ۵-۳: مشخصات تتراهیدروفوران (THF)	۵۱
جدول ۶-۳: مشخصات دی متیل فرم آمید (DMF)	۵۱
جدول ۷-۳: مشخصات فورفورال	۵۲
جدول ۸-۳: مشخصات فنی نانو پودر SiC	۵۳
جدول ۹-۳: آنالیز شیمیایی سیلیکون	۵۵
جدول ۱۰-۳: مشخصات رزین فنولیک	۵۶
جدول ۱-۴: تاثیر دما و زمان عملیات حرارتی قیر بر فرآیند سنتز مزوفاز	۶۵
جدول ۲-۴: مقادیر TI و QI محاسبه شده پودر قیر مزوفاز	۶۶
جدول ۳-۴: نتایج شستشو با حلال‌های مختلف	۶۷
جدول ۴-۴: مشخصات MCMB استخراج شده	۶۸
جدول ۵-۴: آنالیز پودر MCMB	۶۹
جدول ۶-۴: اثر فشار قالب‌گیری بر خواص قطعات ساخته شده از MCMB	۷۳
جدول ۷-۴: خواص قطعات عملیات حرارتی شده پس از کربونیزه شدن در دمای 1000°C و عملیات حرارتی تا 2000°C	۷۸
جدول ۸-۴: دانسیته، تخلخل و استحکام خمشی قبل و بعد از سیلیکونه شدن	۸۲
جدول ۹-۴: خواص کامپوزیت‌های C-SiC قبل و بعد از سیلیکونه	۸۸
جدول ۱۰-۴: آنالیز شیمیایی و ریز سختی فازها و درصد سوزش کامپوزیت‌های C-SiC	۸۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲: هشت آلوتروپی کربن: (a) الماس، (b) گرافیت، (c) لانسدالیت، (d) C60 فولرین یا باکی بال، (e) C540، (f) C70، (g) کربن آمورف و (h) کربن نانوتیوب تک دیواره یا باکی تیوب [۱۹].....	۵
شکل ۲-۲: صفحه گرافن [۱۸].....	۶
شکل ۳-۲: شماتیک بلور گرافیت [۲۱].....	۷
شکل ۴-۲: ساختار شیمیایی پیشنهادی برای مزوفاز [۲۷].....	۱۲
شکل ۵-۲: مراحل مختلف عملیات حرارتی قیر.....	۱۴
شکل ۶-۲: ارتباط میان اشکال میله‌ای و صفحه‌ای مزوزن‌ها و دمای تشکیل مزوفاز [۴۳].....	۱۶
شکل ۷-۲: تغییرات گرانروی قیر در حین تجزیه حرارتی [۴۳].....	۱۷
شکل ۸-۲: چیدمان استوایی لایه‌ها در کره‌های مزوفاز [۴۶].....	۱۸
شکل ۹-۲: مزوفاز کروی حاصل از قیر نفتی (سمت راست)، مزوفاز میله‌ای شکل حاصل از تجزیه حرارتی همزمان آنتراسن و فنانترن با نسبت مولی ۳ به ۷ (سمت چپ) [۴۶].....	۱۸
شکل ۱۰-۲: شماتیکی از تشکیل انواع بلورهای مایع از مایع همسانگرد [۴۶].....	۱۹
شکل ۱۱-۲: مقایسه ساخت بدنه کربنی با MCMB و روش سنتی.....	۲۰
شکل ۱۲-۲: تغییرات دانسیته نهایی به دانسیته خام [۷۶].....	۲۶
شکل ۱۳-۲: چگونگی تغییرات دانسیته خام قطعات حاصل از یک نمونه پودر MCMB با تغییرات فشار [۷۷].....	۲۷
شکل ۱۴-۲: نمونه‌ای از چگونگی تغییرات دانسیته با تغییر دمای کربونیزه شدن پودر MCMB [۷۷].....	۲۷
شکل ۱۵-۲: تغییرات افت وزنی و جمع شدگی در قطعه تهیه شده از MCMB با دمای عملیات حرارتی [۷۶].....	۲۹
شکل ۱۶-۲: ریز ساختار قطعه فشرده شده (a) و زینتر شده در ۱۰۰۰°C (c) شکل‌های b و d بزرگنمایی قسمت انتخاب شده در شکل‌های a و c هستند [۷۶].....	۳۰
شکل ۱۷-۲: سازوکار زینتر شدن و افزایش دانسیته گویچه‌های مزوفاز (MCMB) [۷۸].....	۳۰
شکل ۱۸-۲: نمودار استحکام - دما برای کامپوزیت‌های گوناگون [۸۰].....	۳۲
شکل ۱۹-۲: نسبت استحکام به چگالی مواد مختلف [۲].....	۳۲
شکل ۲۰-۲: شکل برش خورده ترمز یک هواپیما از جنس کامپوزیت کربن-کربن [۸۰].....	۳۴

- شکل ۲-۲۱: پیچ و مهره های ساخته شده از کامپوزیت کربن-کربن که به عنوان بست در دماهای کاری بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸۰]..... ۳۵
- شکل ۲-۲۲: سیستم کلاچ اتومبیل فرمول یک [۸۰]..... ۳۶
- شکل ۲-۲۳: کاربرد کامپوزیت‌های کربن-کربن: (a) ترمزهای کربن-کربن، (b) پروانه توربین، (c) المنت حرارتی، (d) تیوپ محافظ [۸۰]..... ۳۶
- شکل ۲-۲۴: دیاگرام فاز سیلیکون و کربن [۸۲]..... ۳۹
- شکل ۲-۲۵: ساختار β -SiC [۸۲]..... ۴۰
- شکل ۲-۲۶: شمایی از یک روش سیلیکونه کردن قطعه متخلخل کربنی [۸۹]..... ۴۱
- شکل ۲-۲۷: تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت C-SiC به روش LSI؛ فازهای موجود عبارتند از: C، Si و SiC (به ترتیب از تیره تا روشن) [۸۹]..... ۴۳
- شکل ۲-۲۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی از کامپوزیت C-SiC، فصل مشترک Si-SiC [۹۳]..... ۴۳
- شکل ۳-۱: رآکتور هم‌زندان مورد استفاده در سنتز قیر مزوفاز..... ۴۸
- شکل ۳-۲: نمونه‌ای از عکس میکروسکوپی که توسط نرم افزار پردازش تصویر فازیابی شده است..... ۴۹
- شکل ۳-۳: لام درجه بندی میکروسکوپ..... ۴۹
- شکل ۳-۴: تصویر TEM از نانو پودر SiC..... ۵۳
- شکل ۳-۵: اجزاء کوره القایی برای انجام فرآیند سیلیکونیزاسیون..... ۵۵
- شکل ۳-۶: تست شعله برای ارزیابی مقاومت به اکسید شدن..... ۶۰
- شکل ۳-۷: فلوجارت مراحل سنتز و استخراج مزوفاز..... ۶۱
- شکل ۳-۸: فلوجارت مراحل ساخت قطعه با MCMB و سیلیکونه کردن آن..... ۶۲
- شکل ۴-۱: نمونه قیر اسفنجی شده طی فرآیند سنتز مزوفاز..... ۶۴
- شکل ۴-۲: عکس‌های میکروسکوپ نوری از کرات مزوفاز در زمینه قیری؛ (A) بزرگنمایی $50 \times$ و (B) بزرگنمایی $100 \times$ ۶۹
- شکل ۴-۳: تصویر میکروسکوپ نوری کره‌های مجزای مزوفاز (MCMB) پس از شستشو (بزرگنمایی $50 \times$)..... ۷۰
- شکل ۴-۴: تصویر SEM از پودر مزوفاز سنتز شده..... ۷۰
- شکل ۴-۵: تصویر TEM از یک کره مزوفاز منفرد..... ۷۱
- شکل ۴-۶: (a) تصویر TEM از پودر MCMB مخلوط شده با ۵٪ نانو SiC و (b) توزیع اندازه ذرات پودر MCMB مخلوط شده با ۵٪ نانو SiC..... ۷۲
- شکل ۴-۷: (a) تصویر SEM و (b) نقشه توزیع عنصر سیلیسیم در بدنه خام..... ۷۴
- شکل ۴-۸: نمودار آنالیز TGA بر روی پودر MCMB آماده قالب‌گیری..... ۷۵

شکل ۴-۹: سیکل‌های عملیات حرارتی انتخاب شده برای بدست آوردن قطعات سالم با خواص مناسب. ۷۶

شکل ۴-۱۰: تصویر SEM از پودر MCMB زینتر شده با سیکل ج (بزرگنمایی $125 \times$) ۷۷

شکل ۴-۱۱: تصویر SEM از قطعه MCMB با بزرگنمایی $8000 \times$ پس از عملیات حرارتی در دمای 2000°C ۷۸

شکل ۴-۱۲: انقباض خطی و تغییر دانسیته بدنه حاصل از MCMB، MCMBs-2.5 wt.% nano-SiC و MCMBs-5 wt.% nano-SiC پس از کربونیزه و عملیات حرارتی در دمای 2000°C ۷۹

شکل ۴-۱۳: تصویر SEM از سطح پولیش شده بدنه MCMB، (A) بدون افزودنی nano-SiC و (B) با افزودن میزان 5% wt nano-SiC ۸۰

شکل ۴-۱۴: الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت MCMB-SiC ۸۲

شکل ۴-۱۵: آنالیز شیمیایی کامپوزیت MCMB-SiC ۸۲

شکل ۴-۱۶: تصاویر میکروسکوپی کامپوزیت MCMB-SiC: (۱) میکروسکوپ نوری ($100 \times$)، (۲) تصویر SEM ۸۳

شکل ۴-۱۷: میکرو گراف نوری از کامپوزیت های MCMB-SiC در سطح اولیه فرآیند سیلیکونه شدن، (A) تشکیل لایه SiC اولیه (بزرگنمایی $400 \times$)، (B) جدایش و غوطه‌وری ذرات SiC در مذاب سیلیکون (بزرگنمایی $400 \times$) ۸۴

شکل ۴-۱۸: تصویر SEM کامپوزیت MCMB-SiC: (A) فصل مشترک MCMB با SiC، (B) بزرگنمایی منطقه انتخاب شده ۸۴

شکل ۴-۱۹: مدل شماتیک نفوذ سیلیکون مذاب در قطعه کربنی ساخته شده از MCMB ۸۵

شکل ۴-۲۰: تصاویر SEM از کامپوزیت MCMB-SiC حاوی ۵٪ نانو SiC؛ (A) با بزرگنمایی $1000 \times$ و (B) با بزرگنمایی $4000 \times$ ۸۶

شکل ۴-۲۱: تصویر SEM از یک کره منفرد MCMB سیلیکونه شده ۸۷

شکل ۴-۲۲: الگوی پراش اشعه ایکس بدنه گرافیت شده ساخته شده از کک و قیر ۸۸

شکل ۴-۲۳: تصاویر میکروسکوپ نوری: (۱) کامپوزیت MCMB-SiC (بزرگنمایی $100 \times$)، (۲) کامپوزیت G-resin-SiC (بزرگنمایی $400 \times$) ۹۰

شکل ۴-۲۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی: (۱) کامپوزیت MCMB-SiC، (۲) کامپوزیت G-resin-SiC ۹۰

شکل ۴-۲۵: آزمایش XRD از (A) کامپوزیت G-resin-SiC و (B) کامپوزیت MCMB-SiC ۹۱

شکل ۴-۲۶: تصویر میکروسکوپ نوری از (A) سطح بدنه گرافیت-قیر اولیه و (B) کامپوزیت گرافیت-قیر SiC (بزرگنمایی $400 \times$) ۹۳

- شکل ۴-۲۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (A) سطح بدنه گرافیت-قیر اولیه و (B) کامپوزیت گرافیت-قیر-SiC..... ۹۳
- شکل ۴-۲۸: تصویر (A) میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت کربن-کربن-SiC و (B) بزرگنمایی ناحیه مشخص شده در قسمت (A) و (C) آنالیز اسکن خطی کامپوزیت کربن-کربن-SiC..... ۹۴
- شکل ۴-۲۹: تصویر MAP (توزیع پراکندگی عنصری) کامپوزیت C-C-SiC..... ۹۵
- شکل ۴-۳۰: تصویر میکروسکوپ نوری از کامپوزیت (a) گرافیت-SiC، (b) کک-قیر-SiC، (c) گرافیت-قیر-SiC و (d) گرافیت رزین-SiC (بزرگنمایی X ۴۰۰)..... ۹۵
- شکل ۴-۳۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از کامپوزیت (a) گرافیت-SiC، (b) کک-قیر-SiC، (c) گرافیت-قیر-SiC و (d) گرافیت رزین-SiC..... ۹۶
- شکل ۴-۳۲: ساختار میکروسکوپی کامپوزیت MCMB-SiC..... ۹۷

فصل ۱- مقدمه

۱-۱- پیشگفتار

گرافیت در کاربردهای مهندسی متعددی که استحکام، سبکی، هدایت حرارتی و پایداری در دماهای بالا از الزامات بحرانی است، استفاده می‌شود. برخلاف فلزات و دیگر سرامیک‌ها که در دماهای بالای حدود 1200°C با کاهش استحکام و مدول مواجه می‌شوند، گرافیت این خواص را تا دمای بالاتر از 2000°C حفظ می‌کند. امروزه تقاضا برای بهبود کیفیت قطعات گرافیتی و همچنین کاهش هزینه‌ها و زمان تولید بسیار مورد توجه قرار دارد. استفاده از گویچه‌های کربنی قابل زینتر شدن (MCMB^1) بدست آمده از کربن‌های مزوفاز^۲ حاصل از عملیات حرارتی قیر^۳ امکان ساخت بلوک‌های همسانگرد^۴، با دانسیته و استحکام بسیار بالا را فراهم می‌آورد.

۱-۲- اهمیت MCMB و استفاده از آن در ساخت بدنه

بلوک‌های گرافیتی عموماً از اختلاط پودر کک آسیاب شده به عنوان پرکننده^۵ و یک چسب^۶ تهیه می‌شود که به شکل قطعه خام مورد نظر تهیه شده و سپس تحت رژیم‌های حرارتی خاص، عملیات کربونیزه^۷ و گرافیته کردن^۸ انجام می‌شود. اما ساخت قطعات گرافیتی با استحکام و دانسیته بالا به این روش بسیار مشکل است زیرا نه تنها کک اولیه دارای تخلخل بالایی است، بلکه اتصال دهنده که می‌تواند قیر یا رزین سنتزی^۹ باشد نیز در حین عملیات کربونیزه، بدلیل داشتن مواد فرار زیاد، بدنه کربنی کم دانسیته‌ای، از خود باقی می‌گذارد. از طرفی فرآیند تولید چند مرحله‌ای، زمانبر و دارای مشکلات زیست محیطی است. برای نیل به استحکام و دانسیته مناسب در بلوک‌های گرافیتی چند مرحله تلقیح^{۱۰} و پخت کربونیزه بر روی یک بلوک انجام می‌شود تا دانسیته‌ای حدود $1/8 \text{ g/cm}^3$ و استحکام 60 MPa حاصل شود.

1 Meso Carbon Micro Beads

2 Mesophase

3 Pitch

4 Isotrope

5 Filler

6 Binder

7 Carbonization

8 Graphitization

9 Synthetic

10 Impregnation

به علاوه بدلیل استفاده از کک سوزنی^۱ و همچنین روش‌های فشاری یک جهته در تولید، اغلب بلوک‌های حاصل خواص غیر همسانگرد^۲ دارند [۲۱]. بدنه‌های تهیه شده از MCMB بدلیل زینتر پذیری خوب این ماده و نیز عدم نیاز به بایندر به هنگام شکل‌دهی، استحکام و چگالی بالایی دارند ضمن اینکه انرژی فعالسازی گرافیتاسیون MCMB کمتر از دیگر مواد کربنی با توانایی گرافیت شدن است. این امر به ساختار لایه‌ای و تقریباً منظم در داخل کره‌ها باز می‌گردد، این کره‌ها برای تبدیل شدن به گرافیت فقط لازم است اندکی لایه‌هایشان منظم‌تر شود و با دیگر کره‌ها هم راستا گردند.

۱-۳- نقصان کامپوزیت‌های کربن-کربن

علی‌رغم ویژگی‌های منحصر به فرد مواد کربنی یک مشکل جدی و محدودیت این مواد، خوردگی و فرسایش آن‌ها در محیط اکسیدی است؛ به طوری که در دماهای بالاتر از 400°C در حضور اکسیژن اکسید می‌شوند. بنابراین برای کاربردهای دما بالا، استفاده از برخی روش‌های محافظت از اکسید شدن اجتناب ناپذیر است. هرچه کاربرد کامپوزیت‌های کربنی در دماهای بالاتر مطرح می‌شود، نیاز به طرح‌های حفاظت اکسید شدن مؤثرتر، بیشتر می‌شود. یکی از روش‌های مطرح، ایجاد پوشش بر روی قطعات ساخته شده از کربن می‌باشد. پوشش خارجی بر روی این قطعات می‌بایست مانع مؤثری برای نفوذ اکسیژن باشد و همچنین قابلیت گازی شدن کمتری داشته باشد تا در مقابل جریان گازهای داغ و پر سرعت، فرسایش کمتری داشته و محافظت بیشتری از زیر لایه به عمل آورد. پوشش باید چسبندگی خوبی به زیر لایه داشته و علاوه بر این مانع نفوذ اکسیژن به درون پوشش شود چون در این صورت منجر به احیاء اکسیدهای موجود در پوشش می‌شود. و در نهایت همه فصل مشترک‌ها باید از انطباق شیمیایی و مکانیکی خوبی با زیر لایه برخوردار باشند [۱-۳].

محافظت اکسید شدن گرافیت و کامپوزیت‌های کربن-کربن، با استفاده از ترکیبات سیلیسیومی بسیار موفقیت آمیز است. اگرچه یک محدودیت عمده وجود دارد که پوشش SiO_2 عمر کوتاهی در دماهای خیلی بالا پیدا می‌کند. در دماهای بالایی مثل 1760°C ، رشد SiO_2 پایدار است و منجر به ایجاد یک لایه گرانرو^۳ و پیوسته می‌شود [۴]. اما در دمایی مانند 1840°C نرخ رشد SiO_2 به سرعت افزایش یافته و به دلیل تولید گاز SiO از درون SiO_2 درون فیلم محافظ شروع به تشکیل حباب شده و در نهایت فیلم مذکور از بین می‌رود. بنابراین برای کاربردهایی که مواد کربنی در دماهای بالاتر از 1800°C در معرض اکسیژن قرار می‌گیرند نمی‌توان بر این گونه پوشش‌ها تکیه کرد [۵-۷].

1 Needle Coke

2 Anisotrope

3 Viscose

۴-۱- کامپوزیت C-SiC

یکی از راهکارهای مناسب برای رفع مشکل فوق وارد نمودن ترکیبات سیلیسیومی به داخل ساختار ماده کربنی است که در این حالت وقتی سازه کربنی در دمای بالا در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد ترکیبات سیلیسیومی موجود در سطح قطعه اکسید شده و SiO_2 تولید شده که به صورت مذاب گرانو است، از سطح سازه کربنی محافظت می‌کند و به طور پیوسته با اتمام عمر آن مجدداً لایه بعدی تشکیل می‌شود و به این ترتیب نرخ اکسید شدن و فرسایش به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. یکی از مؤثرترین روش‌های وارد کردن ترکیبات سیلیسیومی به داخل ساختار کربنی، ساخت یک بدنه متخلخل کربنی و وارد کردن مذاب سیلیسیوم به درون تخلخل‌ها به روش نفوذ^۱ است که در این روش با ورود مذاب به درون تخلخل‌ها در مرز کربن و سیلیسیوم یک مرز پیوسته و مستحکم از SiC تشکیل شده و علاوه بر افزایش استحکام سازه مقاومت به فرسایش و اکسید شدن را با مکانیزم تشریح شده در فوق افزایش می‌دهد [۸].

۴-۵- کاربرد کامپوزیت‌های C-SiC

کاربردهای C-SiC در زمینه‌هایی است که مواد سخت به خاطر خواص مکانیکی ضعیف در دمای بالا (بیشتر از 1000°C) غیرقابل استفاده هستند. دانسیته پایین این مواد کاربرد آن‌ها را گسترش می‌دهد [۹] در پروژه‌های فضایی که نیاز به موادی با تحمل حرارتی و حفظ شکل در دماهای بالاتر از 2000°C می‌باشد نیاز به گرافیت و کامپوزیت‌های کربن-کربن حفاظت شده به خوبی نمایان می‌شود. به عنوان مثال استفاده از کامپوزیت C-SiC به عنوان دماغه^۲ چندبار مصرف در فضاپیماهای شاتل یکی از کاربردهای موفق و انحصاری این مواد است [۱۰]. برخی از کاربردهای کامپوزیت‌های C-SiC عبارتند از: سپرهای حرارتی^۳ فضاپیماها؛ بالک^۴، نازل و باله‌های موتورهای حامل؛ کاربردهای سایشی و سیستم‌های ترمز پیشرفته مانند صفحه ترمز هواپیما؛ سازه‌های کم انبساط برای اجزای درجه بندی^۵ مورد استفاده در اندازه‌گیری‌های صنعتی و همچنین در صنایع وابسته به انرژی، برای مثال مبدل‌های^۶ حرارتی [۱۱-۱۷].

1 Infiltration

2 Nose

3 Thermal protection system(TPS)

4 Jet Vane

5 Calibration

6 Converter

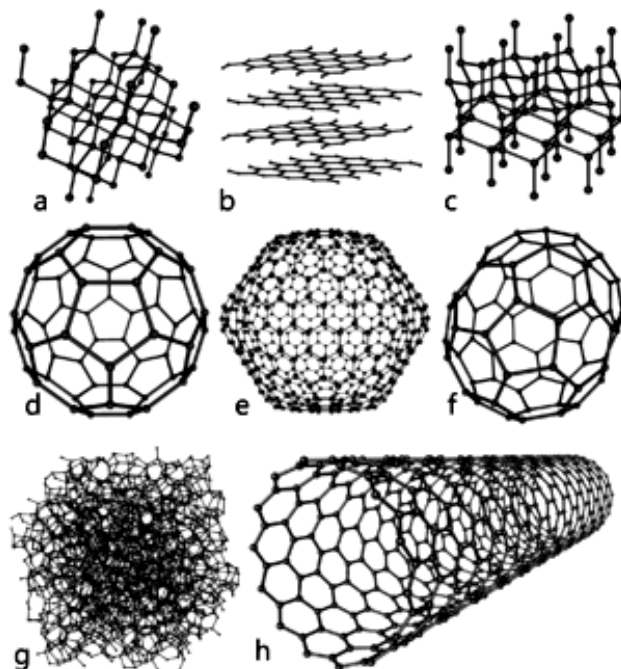
فصل ۲ - مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- کربن

کربن عنصر ویژه‌ای با قابلیت‌های منحصر بفرد است که از چند راه متعدد، توانایی ترکیب با خود و دیگر عناصر را دارا می‌باشد و نتیجه‌ی این توانایی، فرم‌های ساختاری مختلف کربن جامد می‌باشد. این خاصیت، خواص فیزیکی متعددی را برای طراحی مهندسی جهت استفاده در کاربردهای بسیار متنوع ایجاد می‌کند. این قابلیت‌ها توسط ساختار پیوندی کربن ایجاد می‌شود. با ترویج و ایجاد پیوند، باندهای sp^1 ، sp^2 و sp^3 تشکیل می‌شوند. در یک حالت چهار اوربیتال پیوندی $2sp^3$ مشابه به صورت تتراهدرال از اتم کربن گسترش می‌یابند. این با مشترک شدن با اوربیتال‌های اتم‌های دیگر پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد که به سادگی در اتان (C_2H_6)، مشاهده می‌شود. نوع دیگر پیوند، با هیبریداسیون الکترون‌های ظرفیت تشکیل می‌شود که سه اوربیتال $2sp^2$ تشکیل شده و یک اوربیتال $2p$ غیر پیوندی آزاد شود. سه اوربیتال هم‌ارز هم صفحه بوده و به فاصله مساوی اطراف اتم کربن قرار دارند. اتم‌های هیبرید شده به این روش می‌توانند با به اشتراک گذاشتن اوربیتال‌های $2sp^2$ ، اوربیتال‌های $2p$ آزاد کنند تا شکل دوم پیوند تحت عنوان پیوند π تشکیل شود؛ مانند اتیلن (C_2H_4). به همین ترتیب می‌توان پیش بینی کرد که نوع سوم هیبریداسیون در دو اوربیتال $2sp^1$ و دو اوربیتال غیرهیبریدی $2p$ ، نتیجه می‌شود، که در توانایی تشکیل سه پیوند بین دو اتم کربن خلاصه می‌شود؛ مانند اتین (C_2H_2). مثال دیگر از توانایی منحصر به فرد کربن، ایجاد پیوند کربنی بنزن آروماتیک (C_6H_6) است. این مولکول مسطح شش اتم کربن دارد که به صورت یک هگزاگونال منظم چیده شده‌اند؛ این چیدمان برای ایجاد پیوندهای سیگما sp^2 بدون فشار (کرنش) ایده‌آل است. اوربیتال‌های $2p$ غیرهیبریدی برای تشکیل پیوندهای π ، که بسیار غیر مستقر هستند، به کار می‌روند و باعث پایداری مولکول می‌شوند. کربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای شامل تعدادی حلقه‌های بنزنی آمیخته شده می‌باشد که غیرمستقر شدن پیوندهای π را در تمام مولکول مجاز می‌کند [۱۸].

۲-۲- گرافن و گرافیت

گرافیت یکی از رایج‌ترین آلوتروپی‌های کربن است. شکل ۱-۲ آلوتروپی‌های کربن را نشان می‌دهد. گرافیت برخلاف الماس یک هادی الکتریکی است از این‌رو گرافیت می‌تواند در الکترودهای لامپ‌های قوس الکتریکی^۱ استفاده شود [۱۹].



شکل ۱-۲: هشت آلوتروپی کربن: (a) الماس، (b) گرافیت، (c) لانسدا لیت، (d) فولرین C60 یا باکی بال، (e) C540، (f) C70، (g) کربن آمورف و (h) کربن نانوتیوب تک دیواره یا باکی تیوب [۱۹]

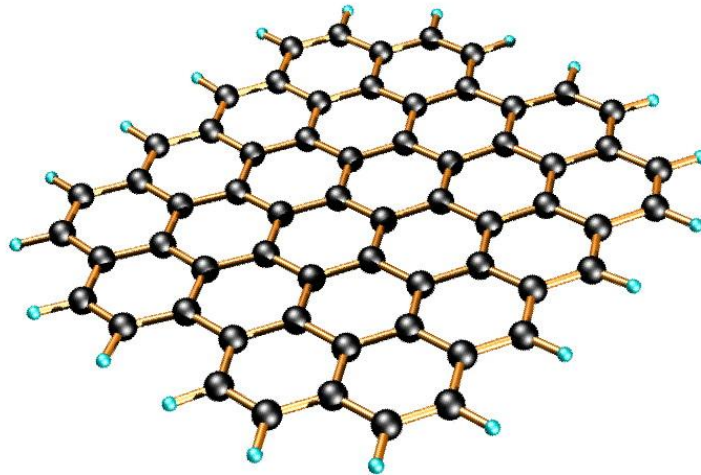
ساختار چند هسته‌ای کربن‌های آروماتیک شباهت زیادی به ساختار گرافیت دارد که فرم کریستالی پایدار کربن از لحاظ ترمودینامیکی است [۲۰]. مبنای بلورک^۲ گرافیت، صفحه گرافن است که از یک ردیف هگزاگونال گسترش یافته اتم‌های کربن با پیوندهای سیگما sp^2 و پیوندهای π غیرمستقر تشکیل شده است. طول پیوندهای بین اتم‌های کربن درون صفحه گرافن^۳ 142 pm است که بین طول پیوندهای sp^3 (153 pm) و sp^2 (132 pm) قرار دارد. ساختارهای هم‌نوا^۴ نشان می‌دهد که هر پیوند کربن-کربن حداقل شامل یک سوم مشخصه پیوند دوگانه می‌باشد. این صفحات روی هم چیده می‌شوند تا ساختار سه بعدی گرافیت تشکیل یابد. شکل ۲-۲ صفحه گرافن را نشان می‌دهد [۱۸].

1 Electrical arc lamp electrodes

2 Crystallite

3 Graphene

4 Resonance



شکل ۲-۲: صفحه گرافن [۱۸]

اندازه و کمال^۱ این صفحات در کاربرد برخی کربن‌ها و گرافیت‌ها اهمیت دارد. فاصله بین صفحات کربنی، ۳۳۵ pm، از فاصله بین اتم‌های کربن در همان صفحه، ۱۴۲ pm، بیشتر است. این نشان می‌دهد که سهم اشتراک پیوند π در اتصال بین لایه‌ای، قابل چشم پوشی است. عموماً تصور می‌شود که پیوند بین لایه‌ای نیروهای واندروالس است که از پیوندهای شیمیایی مشاهده شده درون صفحات گرافن ضعیف‌تر است. دو نوع نظم ممکن برای چینش صفحات گرافن وجود دارد؛ رومبوهدرال، که نظم چینش آن به صورت ABCABC، و هگزاگونال (که فرم پایدارتر نیز می‌باشد) که فرم چینش آن به صورت ABAB می‌باشد [۱۸].

گرافیت الکتریسیته را هدایت می‌کند که ناشی از عدم استقرار الکترون‌های باند π در بالا و پایین صفحات اتم‌های کربن است. این الکترون‌ها آزادند که حرکت کنند و از این‌رو قادرند الکتریسیته را هدایت کنند. در الماس تمام ۴ الکترون خارجی هر اتم کربن در اتصالات کووالنت با اتم‌ها قرار دارند، حرکت الکترون‌ها محدود شده و الماس هدایت جریان الکتریکی ندارد. در گرافیت هر اتم کربن تنها ۳ تا از ۴ الکترون‌های سطوح انرژی خارجی‌اش را برای پیوند کووالنت با ۳ اتم کربن دیگر در صفحه استفاده می‌کند. هر اتم کربن یک الکترون را مشارکت می‌دهد تا یک سیستم الکترونی که نیز بخشی از اتصالات شیمیایی است را تشکیل دهد. الکترون‌های خارج شده قادرند که در سرتاسر صفحه حرکت کنند. به این دلیل گرافیت الکتریسیته را در طول صفحات اتم‌های کربن هدایت می‌کند اما در جهت قائم بر صفحه هدایت نمی‌کند [۱۹].

1 Perfection