

# Preparation Methods and Improvement of Oxidation Resistance of Carbon Aerogel

Mohammad Mehdi Seraji<sup>1</sup>, Nafiseh Sadat Ghaforian<sup>2</sup>, Ahmad Reza Bahramian<sup>2\*</sup>

1. ACECR, Production Technology Research Institute, Ahwaz, Iran

2 Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 12 December 2013, Accepted: 23 November 2014

## Abstract

Carbon foams based on polymeric resins and precursors, due to such properties as low thermal conductivity, good thermal stability, high specific strength and low density, are used in different industries, especially aerospace, as high temperature insulator, thermal shields and material protecting structures. In this study, current methods of preparing carbon nanostructures are introduced. By a polymeric template method polymeric foam and aerogel are produced using the foaming process of polymer precursors of phenolic resins and sol-gel formation. Then, the polymeric nanostructure transforms into carbon foams in a carbonization process. Nevertheless, structural destruction due to oxidation reaction has limited the application of these nanostructures at temperature higher than 400°C in the air atmosphere. In the next step, the oxidation mechanism of carbon foams is studied. In addition to control and optimization of the process parameters such as temperature of carbonization process, the oxidation-resistant material such as silicon carbide compounds can be used to improve the oxidation resistance of carbon aerogel. Finally, the role of formation of a silicon carbide layer on the surface of carbon pores wall, and the formation of SiC bonds in the carbon aerogel structure by alkoxy silane polymers, as efficient methods that increase the oxidation resistance of the carbon foam, is investigated.

## Key Words

carbon aerogel,  
precursor,  
phenolic resin,  
alkoxy silane,  
oxidation resistance

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: abahramian@modares.ac.ir

# روش‌های تهیه و بهبود مقاومت اکسایشی ابروژل‌های کربنی

محمد مهدی سراجی<sup>۱</sup>، نفیسه سادات غفوریان<sup>۲</sup>، احمد رضا بهرامیان<sup>۲\*</sup>

۱- اهواز، جهاد دانشگاهی خوزستان، پژوهشکده تکنولوژی تولید

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۲/۹/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۳/۹/۲

اسفنج‌های کربنی بر پایه رزین‌ها و پیش‌مواد پلیمری، به دلیل خواصی همچون رسانندگی گرمایی کم، پایداری گرمایی خوب، استحکام ویژه زیاد و چگالی کم، در صنایع مختلف به‌ویژه هوافضا، به عنوان عایق‌های دمازیاد، سپرهای گرمایی و ساختارهای محافظ مواد استفاده می‌شوند. در این مقاله، روش‌های تولید نانوساختارهای کربنی معرفی می‌شوند. با استفاده از روش قالب‌های پلیمری، فرایند اسفنج‌کردن پیش‌ماده‌های پلیمری مانند رزین فنولی و همچنین فرایند سل-ژل، اسفنج‌ها و ابروژل‌های پلیمری تهیه می‌شوند. سپس، نانوساختارهای پلیمری تهیه شده، در فرایند کربنی‌کردن، تبدیل به اسفنج‌های کربنی می‌شوند. اما تخریب ساختار به دلیل واکنش اکسایش، کاربرد اسفنج‌های کربنی را در دماهای بیش از  $400^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر هوا محدود کرده است. در ادامه، سازوکار اکسایش اسفنج‌های کربنی بررسی می‌شوند. افزون بر کنترل و بهینه‌سازی عوامل فرایندی همچون دمای فرایند کربنی‌کردن، می‌توان با استفاده از مواد مقاوم در برابر اکسایش، مانند ترکیبات سیلیکون کاربیدی، مقاومت اکسایشی ابروژل‌های کربنی را بهبود بخشید. در نهایت، نقش ایجاد لایه‌ای از سیلیکون کاربید روی سطح دیواره حفره‌های کربنی و همچنین تشکیل پیوندهای SiC در ساختار ابروژل کربنی به وسیله پلیمرهای آلکوکسی سیلان، به عنوان روش‌های موثر برای افزایش مقاومت اکسایشی ابروژل‌های کربنی، بررسی می‌شوند.

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال چهارم، شماره ۳

صفحه ۳۶-۴۵، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

## چکیده



محمد مهدی سراجی



نفیسه سادات غفوریان



احمد رضا بهرامیان

## واژگان کلیدی

ابروژل‌های کربنی،  
پیش‌ماده،  
رزین فنولی،  
آلکوکسی سیلان،  
مقاومت اکسایشی

## مقدمه

شود [۱۲]. به نظر می‌رسد، رسانندگی گرمایی کم اسفنج‌های کربنی، پتانسیل کاربرد این مواد را به عنوان بخشی از ساختار سپرهای گرمایی فداشونده نیز امکان‌پذیر می‌سازد. در ادامه، روش‌های تهیه و بهبود مقاومت اکسیایشی اسفنج‌های کربنی بیان می‌شوند.

## روش‌های تولید اسفنج و نانو ساختارهای کربنی

## استفاده از قالب‌های پلیمری

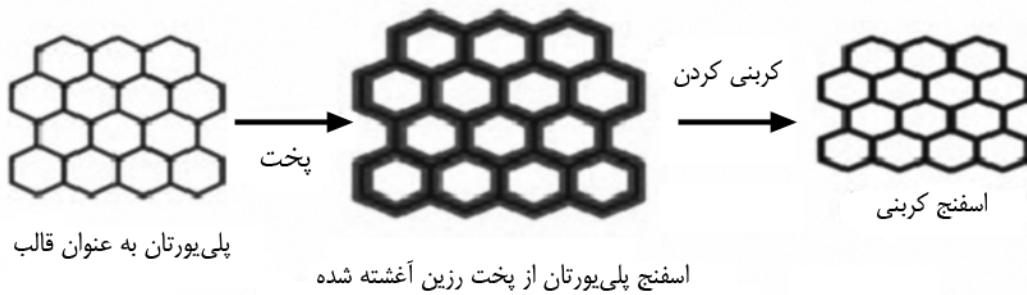
در این روش، یک اسفنج پلیمری به عنوان قالب انتخاب می‌شود [۱۳، ۱۴]. در اکثر موارد از اسفنج پلی‌یورتان به عنوان قالب استفاده می‌شود، اما استفاده از اسفنج‌های پلیمری مصنوعی مانند پلی‌استیرن و پلی‌وینیل کلرید و ساختارهای متخلخل معدنی مانند زئولیت [۱۵] نیز در برخی موارد موفقیت‌آمیز بوده است. دلیل استفاده از اسفنج پلی‌یورتان در این روش، امکان کنترل اندازه منافذ، درصد تخلخل و همچنین قابلیت تولید با ساختار دلخواه به عنوان قالب است. اسفنج پلی‌یورتان به پیش‌ماده زغال‌گذار آغشته و متناسب با مقدار پیش‌ماده استفاده شده، فضاهای خالی پر می‌شود. از میان پلیمرهای با درصد کربن زیاد، رزین فنولی بیشترین مقدار زغال‌گذاری را داراست [۱۶]. پس از آغشته‌سازی، مجموعه قالب اشباع شده از رزین، در اتمسفر خنثی، تحت عملیات گرمایی قرار می‌گیرد. در حین افزایش دما، رزین فنولی شروع به پخت می‌کند و به‌طور همزمان اسفنج پلی‌یورتان تبدیل به گاز شده و از سامانه حذف می‌شود. نتایج آزمون‌های گرماوزن‌سنجی نشان داده است، در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ ، اسفنج پلی‌یورتان به‌طور کامل به ترکیباتی همچون دی‌ایزوسیانات، پلی‌ال‌ها، آمین‌ها، اولفین‌ها و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شود. بدین ترتیب، پس از حذف کامل اسفنج پلی‌یورتان، اسفنج فنولی حاصل می‌شود. با ادامه عملیات گرمایی در دماهای بیشتر، اسفنج فنولی شروع به کربنی شدن کرده و در نهایت تبدیل به اسفنج کربنی می‌شود. شکل ۱ نشان‌دهنده روش استفاده از قالب برای تولید اسفنج‌های کربنی است. ریزساختار و خواص نهایی اسفنج‌های کربنی تولید شده از این روش، به ساختار سلولی و مقدار تخلخل اسفنج پلی‌یورتان، گرانیوی رزین فنولی و شرایط عملیات گرمایی بستگی دارد.

## کربنی شدن مستقیم اسفنج‌های پلیمری

در این روش، ابتدا به وسیله فرایند اسفنجی‌کردن و با استفاده از ایجاد حباب گاز، در پیش‌ماده زغال‌گذار پلیمری، حفره‌هایی ایجاد می‌شود. پیش‌ماده زغال‌گذار می‌تواند فنول فرمالدهید، رزورسینول فرمالدهید، رزین فورفورال، پلی‌وینیلیدن کلرید و پلی‌آکریلونیتریل

اسفنج‌های کربنی در چند دهه اخیر کاربردهای بسیار مهم و متعددی، همچون قطعات مقاوم به گرما در هواپیماها و فضاپیماهای فراصوت [۱]، عایق‌های گرمایی [۲]، نازل موشک‌ها و راکت‌ها [۳] و دماغه شاتل‌های فضایی داشته‌اند [۴]. در مواردی که به استحکام ویژه و مقاومت سایشی زیاد در برابر جریان شدید گازهای داغ و خورنده و عدم امکان استفاده از سامانه‌های خنک‌کننده نیاز باشد، از این مواد استفاده می‌شود. اسفنج‌های کربنی به چند دلیل عمده مورد توجه هستند. این مواد در اتمسفر خنثی می‌توانند دماهای بیش از  $3000^{\circ}\text{C}$  را به‌خوبی تحمل کنند. در این دماها، این اسفنج‌ها به سیالات خنک‌کننده نیاز ندارند. همچنین، این مواد ذوب نمی‌شوند و نقطه تصعید آنها حدود  $3800^{\circ}\text{C}$  است [۵]. اسفنج‌های کربنی شوک‌پذیری خوبی دارند و می‌توان آنها را طی چند ثانیه از دماهای زیر صفر تا  $1500^{\circ}\text{C}$  گرم کرد. ایروزل‌های کربنی، نوع خاصی از اسفنج‌های سلول‌باز کربنی با چگالی کم ( $0.1-0.6 \text{ g/cm}^3$ )، تخلخل پیوسته، درصد زیاد حفره‌های باز، اندازه حفره‌های نانومتری و زمینه متشکل از ذرات شبه‌کلوئیدی به‌هم پیوسته با ابعادی در مقیاس نانومتر هستند [۵، ۶]. تخلخل زیاد و ریزساختار متشکل از ذرات و حفره‌های در مقیاس نانومتری منشا خواص منحصر به فرد این مواد از قبیل رسانندگی گرمایی بسیار کم، سرعت انتشار صوت کم و مساحت سطح ویژه زیاد هستند [۷-۹].

به دلایل یادشده، اسفنج‌های کربنی در کاربردهای دمازیاد، از جمله صنایع هوافضا استفاده می‌شوند. اما مشکل عمده آنها، اکسایش شدید در دماهای بیش از  $400^{\circ}\text{C}$  و در اتمسفر هواست [۱۰]. به منظور افزایش مقاومت اکسیایشی اسفنج‌های کربنی و بهبود خواص آنها در دمای زیاد، پژوهش‌های زیادی در زمینه تقویت این مواد با پرکننده‌ها [۱۱]، پوشش‌دهی و اصلاح ساختاری آنها انجام گرفته است. فرایند تولید و پیش‌ماده استفاده شده خواص نهایی این ساختارها را معین می‌کند. روش‌های مختلف تهیه، باعث ایجاد اسفنج با ساختار متفاوت می‌شود. کنترل فرایند تولید برای رسیدن به اندازه بهینه حفره‌ها و به دنبال آن خواص مطلوب همواره مورد توجه بوده است. از همین رو، بررسی مقاومت اکسیایشی اسفنج‌های کربنی برای کاربرد آنها به عنوان سامانه حفاظت گرمایی ضروری است. از راه‌های افزایش مقاومت اکسیایشی، جایگزینی جزئی زمینه کربن در این مواد با پیوندهای سیلیکون کاربرد است. وجود اتصالات کووالانسی قوی در SiC و تشکیل لایه حفاظتی  $\text{SiO}_2$  در حین اکسایش ترکیبات سیلیکون کاربردی، باعث شده که SiC به عنوان یک ماده مؤثر برای ممانعت از اکسایش و خوردگی شناخته



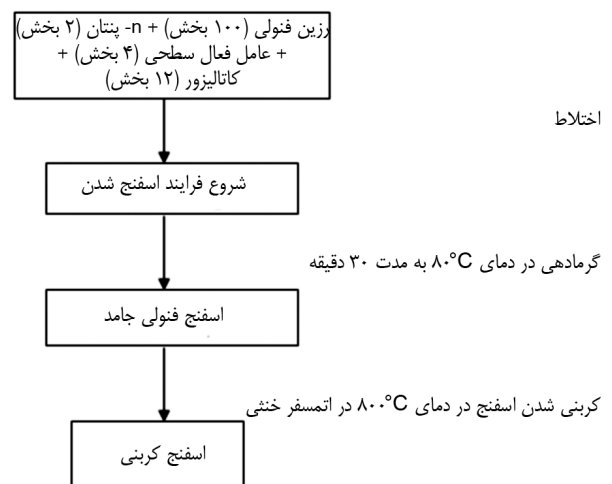
شکل ۱- تولید اسفنج کربنی به روش قالبی [۱۳].

### روش سل-ژل

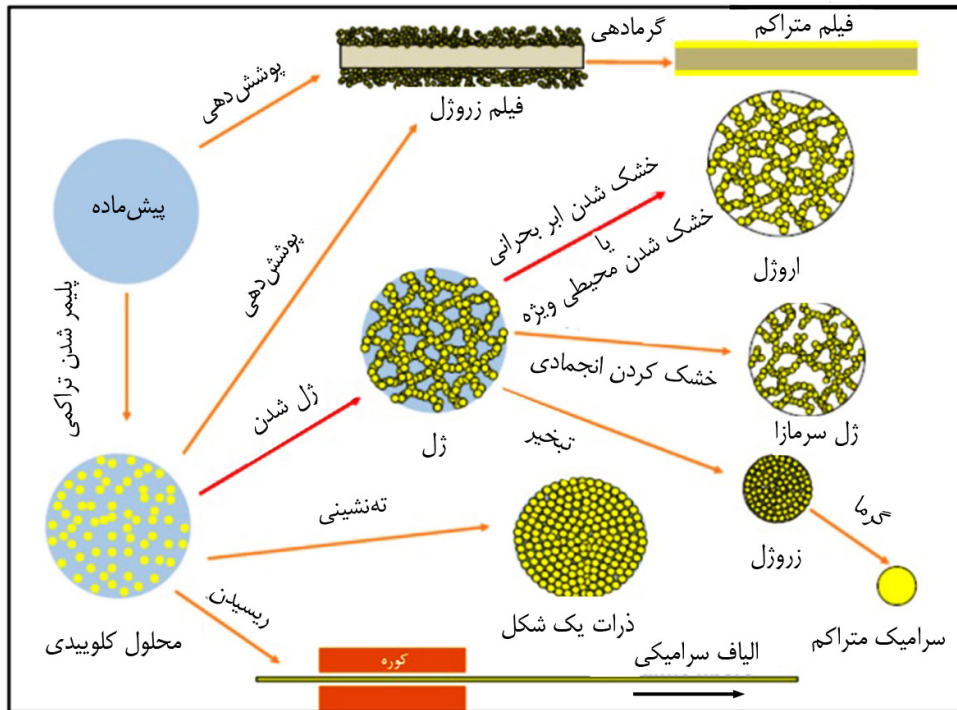
فناوری سل-ژل به آن دسته از فرایندهایی اطلاق می‌شود که طی آنها مخلوط همگنی از مواد اولیه از راه واکنش‌های شیمیایی تشکیل یک محلول کلوئیدی داده و در نهایت با اتصال ذرات کلوئیدی تشکیل یک شبکه سه‌بعدی جامد را می‌دهند. سل پراکنشی از ذرات با ابعاد ۱۰-۱۰۰۰ nm در یک مایع است. یک ژل نیز متشکل از یک شبکه جامد سه‌بعدی است که حفره‌های آن با یک ماده معمولاً مایع دیگر، پر شده است [۲۰]. اهمیت فرایند سل-ژل ناشی از دو ویژگی مهم این فرایند است: خلوص زیاد مواد تشکیل شده و امکان ساخت مواد پیشرفته نوین [۲۱]. با این حال، محدود بودن دمای پلیمر شدن در این روش به دماهای کمتر از دمای جوش حلال از جمله معایب آن به حساب می‌آید.

همان‌طور که در شکل ۳ نیز مشخص است، از کاربردهای اصلی این فرایند ساخت ابروزل‌هاست. محدود بودن دمای پلیمر شدن به دماهای کمتر از دمای جوش حلال در فرایند ساخت ابروزل‌ها، در عین حال که منجر به طولانی شدن زمان لازم برای تشکیل ژل می‌شود، موجب تشکیل ژلی با چگالی پیوندهای عرضی و استحکام کم نیز می‌شود. این موضوع به نوبه خود نیز منجر به جمع‌شدگی زیاد ژل در مرحله خروج حلال و خشک کردن آن می‌شود. در حال حاضر، برای ساخت ابروزل‌های کربنی از روش سل-ژل، معمولاً از مونومرهای رزورسینول و فرمالدهید به عنوان پیش‌ماده تولید ابروزل آلی زغال‌گذار استفاده می‌شود [۲۲]. دارا بودن حداقل سه موقعیت واکنش‌پذیر و قابلیت دستیابی به چگالی پیوندهای عرضی زیاد، قابلیت زغال‌دهی زیاد و استحکام مناسب زغال تشکیل شده ملزومات یک ماده اولیه مناسب برای ساخت ابروزل کربنی هستند [۲۳]. در این میان، قابلیت دستیابی به چگالی پیوندهای عرضی زیاد پارامتر بسیار کلیدی است که در انتخاب ماده اولیه باید مورد توجه قرار گیرد. چگالی پیوندهای عرضی زیاد، در عین حال که سبب افزایش پایداری ساختاری ژل در مرحله خروج حلال و کاهش

باشد [۱۷]. سپس با تثبیت و پایدار ساختن حفره‌ها، اسفنجی بر پایه پلیمر زغال‌گذار تولید می‌شود که می‌توان با انجام عملیات گرمایی و کربنی‌کردن آن، اسفنج کربنی تولید کرد. عمومی‌ترین رزین استفاده شده در این روش، رزین‌های فنولی هستند. آمیزه مناسب برای تولید اسفنج با ساختار سلولی مورد نظر در این روش، باید دارای چهار جزء از جمله رزین، عامل فعال سطحی، عامل پف‌زا و کاتالیزور باشد [۱۸]. چگالی رزین استفاده شده، دما، موازنه رزین در آمیزه، روش قالب‌گیری و فرایندهای پس از پخت از جمله عوامل معین‌کننده برای انتخاب یک اسفنج آلی به عنوان پیش‌ماده زغال‌گذار است. شکل ۲ فرایند تهیه اسفنج کربنی را با این روش نشان می‌دهد. اسفنج‌های کربنی تهیه شده به این روش، به دلیل داشتن ساختار مشبک شیشه‌ای (reticulated vitreous) دارای رسانندگی گرمایی بسیار کم و قابل استفاده در صنایع عایق‌کاری هستند، ولی مقاومت فشاری و خواص مکانیکی آنها بسیار ضعیف است [۱۹].



شکل ۲- فرایند تهیه اسفنج کربنی به روش کربنی شدن مستقیم اسفنج کربن‌گذار [۱۸].



شکل ۳- مراحل و محصولات قابل تولید با روش سل-ژل [۲۴].

دمایی، با سازوکارهای مختلف کنترل می‌شود. در دماهای کم ( $600^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$ )، اکسایش کربن، به وسیله واکنش‌های شیمیایی کنترل می‌شود. در دماهای میانی ( $700^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$ )، افزون بر واکنش‌های شیمیایی، نفوذ گاز، سهم مهمی در اکسایش ساختار کربنی دارد. اما، در دماهای بیشتر ( $900^{\circ}\text{C}$ ) تنها نفوذ گاز کنترل کننده اکسایش است. عوامل زیادی همچون ریزساختار، دما، زمان و غلظت اکسیژن محیط می‌توانند درجه اکسایش اسفنج‌های کربنی را کنترل کنند [۱۰].

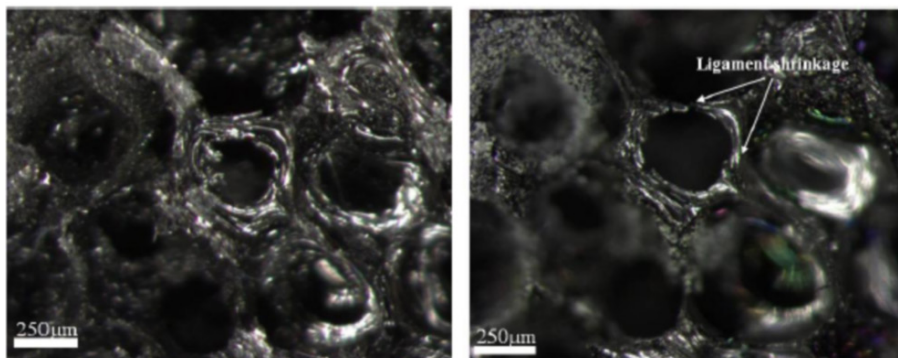
در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ می‌توان سازوکار تخریب ساختار اسفنج به وسیله واکنش‌های اکسایش را مشاهده کرد. تخریب ساختار و تغییر ابعاد سلول‌ها در فرایند اکسایش را می‌توان در سه حالت مختلف

جمع‌شدگی می‌شود، منجر به افزایش بازده زغال در مرحله تجزیه گرمایی نیز می‌شود. پس از تهیه ایروزل پلیمری آلی، بر مبنای برنامه گرمایی بهینه، پیرولیز انجام و اسفنج کربنی حاصل می‌شود [۲۴].

### مقاومت اکسایشی اسفنج‌های کربنی

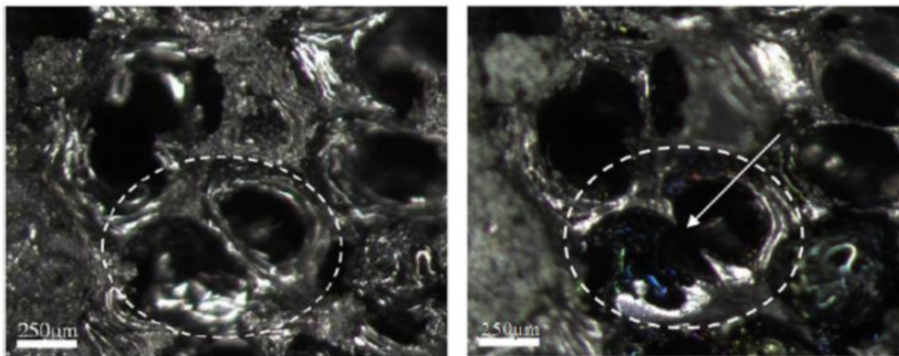
#### اسلوب اکسایش

از جمله عواملی که موجب محدودیت استفاده از اسفنج‌های کربنی در شرایط با دماهای زیاد شده است، واکنش ساختار کربنی در معرض هوا با اکسیژن است. این واکنش باعث تخریب ساختار اسفنج شده و خواص فیزیکی آن را به شدت تضعیف می‌کند. به طور کلی، واکنش اکسایش نانو ساختارهای کربنی در سه محدوده



شکل ۴- کاهش ضخامت دیواره‌های حفره‌ها در اثر اکسایش [۱۰].





شکل ۵- از بین رفتن دیواره و ایجاد حفره‌های جدید در اثر اکسایش [۱۰].

افزایش زمان و دمای کربنی کردن اسفنج کربنی و همچنین از راه افزودن خاک رس، نانوالیاف کربن و ذرات کروی توخالی از جنس سرامیک با ابعاد نانومتری متشکل از  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$ ، به پیش ماده پلیمری بهبود بخشید. اما برای محافظت بهتر از این مواد در برابر اکسیژن، باید از سامانه‌های محافظ استفاده کرد [۲۵]. سامانه محافظ در برابر اکسایش می‌تواند شامل اجزای زیر باشد [۲۶-۲۸]:

- ممانعت کننده‌ها،
- درزگیرها و
- پوشش‌ها.

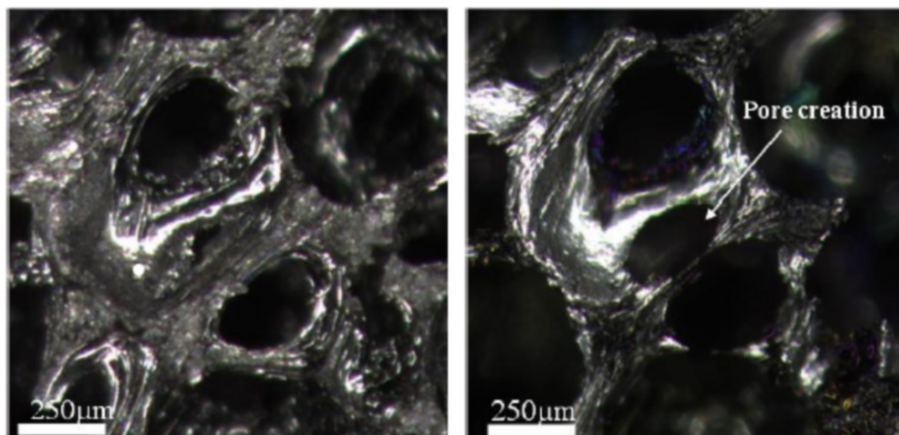
از دمای  $370^{\circ}C$  تا  $600^{\circ}C$  می‌توان از ممانعت کننده‌ها برای جلوگیری از اکسایش استفاده کرد. از دمای  $600^{\circ}C$  تا دمای ایجاد ترک‌های ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط گرمایی زیرپایه کربنی با پوشش اعمال شده، باید از درزگیرها استفاده کرد. درزگیرها به واسطه ایجاد فاز شیشه‌ای، ترک‌های به وجود آمده را می‌پوشانند و بدین ترتیب از عمل اکسایش جلوگیری می‌کنند. از دمای ایجاد ترک‌های ریز تا دماهای بیشتر، ترک‌ها به وسیله محصولات حاصل

از این واکنش بررسی کرد.

در حالت اول، اکسایش باعث کاهش ضخامت دیواره‌ها می‌شود. با حمله اکسیژن به دیواره‌ها و کاهش ضخامت آنها، اندازه سوراخ‌ها و حفره‌ها افزایش می‌یابد. با کاهش ضخامت دیواره‌ها و ایجاد دیواره‌های با ضخامت بسیار کم، ادامه اکسایش سبب از بین رفتن دیواره بین دو حفره و ادغام آنها و ایجاد سوراخ‌های بزرگتر در ساختار می‌شود. البته این حالت در صورت وجود دیواره‌های با ضخامت کم از همان ابتدا رخ می‌دهد. در حالت سوم، در حالتی که یک دیواره دارای ضخامت زیاد باشد، در سطح همان دیواره حفره ایجاد می‌شود و شروع به نفوذ در عمق می‌کند. هر سه حالت، به طور موازی اتفاق می‌افتند. با ادامه افزایش اندازه حفره‌ها، خواص مکانیکی به شدت افت می‌کنند.

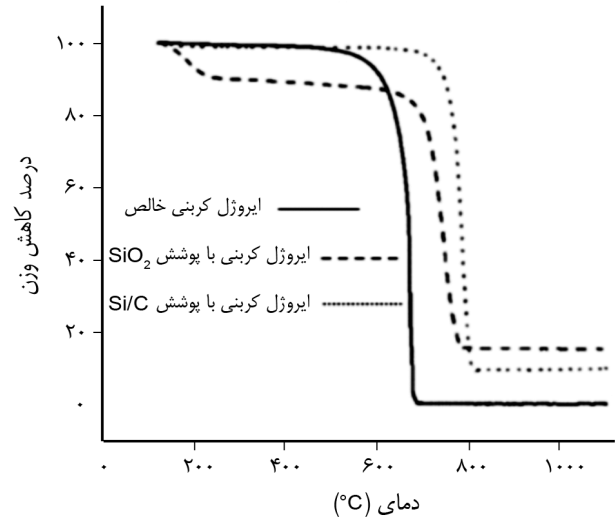
#### حفاظت در برابر اکسایش

مقاومت اکسایشی اسفنج‌های کربنی را می‌توان با به حداقل رساندن ناخالصی‌ها (به‌ویژه نمک‌های فلزی) در پیش ماده زغال‌گذار،



شکل ۶- ایجاد حفره‌های جدید در اثر اکسایش [۱۰].

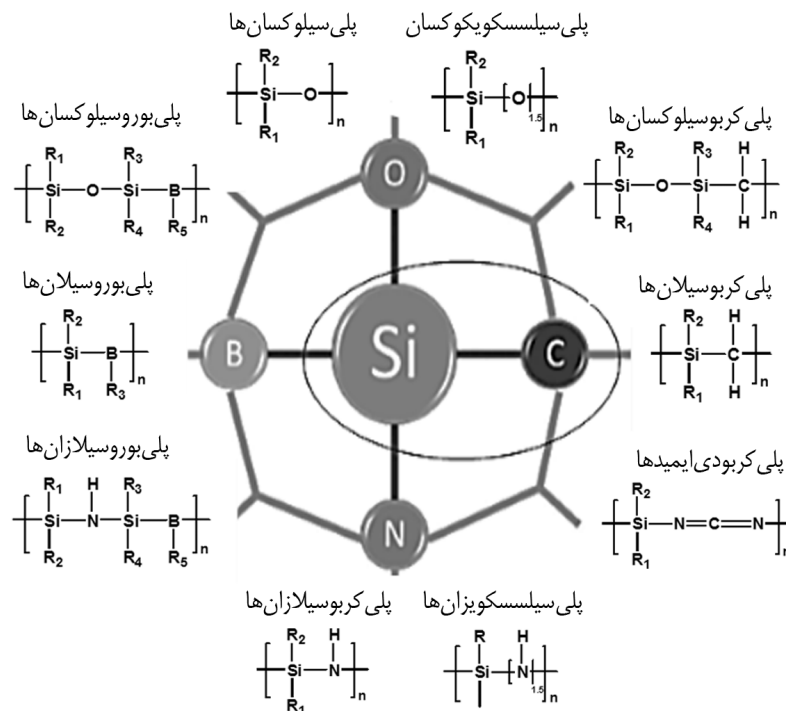
تاثیر کاتالیزوری ناخالصی‌ها را نیز بر اکسایش اسفنج‌های کربنی در دماهای کم بررسی کرده است. نتایج نشان می‌دهد، اکثر ناخالصی‌ها سرعت اکسایش را افزایش می‌دهند. سایر پژوهشگران، برای افزایش مقاومت اسفنج‌های کربنی در برابر اکسایش در دماهای کمتر از  $1000^{\circ}\text{C}$ ، از اکسی کلرید فسفر استفاده کرده و موفق شدند کاهش وزن اسفنج‌های کربنی را در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  از ۱۰۰٪ به ۳۰٪ کاهش دهند. به عقیده ایشان سازوکار حفاظت در برابر حمله اکسیژن، مسدود کردن نقاط فعال در کربن است که عهده‌دار فرایند اکسایش در هوا هستند. در حالت استفاده از این ماده، اتم‌های کربن در نقاط فعال، ترکیبات پایدار تشکیل می‌دهند. از این رو، این اتم‌ها از دسترس اکسیژن هوا خارج می‌شوند. اما این ترکیبات، فقط تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  پایدار هستند، بنابراین اسفنج تقویت شده از این راه، تا این دما در برابر اکسایش مقاوم است. در موارد بسیاری، برای آنکه حفاظت از اسفنج‌های کربنی از بیشترین کارایی برخوردار باشد، باید از پوشش‌ها استفاده کرد. اما به دلیل ساختار متخلخل و با ابعاد میکرومتری تا نانومتری حفره‌ها، پوشش نمی‌تواند به درون ساختار نفوذ کند. همچنین، ریزترک‌های موجود در پوشش به عنوان نقص عمل می‌کنند. به همین دلیل، اکسایش درون‌ساختاری رخ می‌دهد و در نتیجه این روش نمی‌تواند کاربرد ایروزل‌های کربنی را در دماهای بیش از  $1000^{\circ}\text{C}$  تضمین کند. در شکل ۷ نمودار گرمایزسنجی برای ایروزل‌های کربنی پوشش



شکل ۷- نمودار آزمون گرمایزسنجی ایروزل‌های کربنی با پوشش ترکیبات سیلیکونی [۲۹].

از اکسایش پوشش، پرشده و بدین روش اکسایش زمینه کربنی به تاخیر می‌افتد.

برای تامین ممانعت‌کننده‌ها از ترکیبات بور، نظیر بورید زیرکونیم و کاربید بور استفاده می‌شود. McKee نیز اثر بور را به عنوان ممانعت‌کننده در محافظت اسفنج‌های کربنی در دماهای کم بررسی کرده است. وی به این نتیجه رسید که بور نسبت به ترکیبات دیگر موثرتر است و سینتیک اکسایش را کند می‌کند. این پژوهشگر



شکل ۸- انواع پلیمرهای پایه سیلیکونی به عنوان پیش‌ماده تشکیل فازهای سرامیکی [۳۰].

به اکسایش می‌کند و در دمای  $530^{\circ}\text{C}$  به طور کامل مصرف و به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود. ایروزل مرکب  $\text{C/SiO}_2$  در دماهای نزدیک به  $120^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن جزئی دارد که مربوط به آب و ناخالصی‌های جذب شده به وسیله حفره‌های سطحی است. اما در دماهای نزدیک به دمای تجزیه ایروزل کربنی، اکسایش این ایروزل مرکب آغاز شده و پس از ۶۰ درصد کاهش وزن، نهایتاً اکسایش در  $600^{\circ}\text{C}$  متوقف می‌شود. برای ایروزل مرکب کربن-سیلیکون کاربرد دمای شروع اکسایش به  $700^{\circ}\text{C}$  انتقال می‌یابد. همچنین، کاهش وزن در اثر اکسایش در ۴۰ درصد متوقف می‌شود [۳۴].

در نتیجه ایجاد پیوندهای قوی کاربیدی در ساختار ایروزل کربنی، روشی مناسب برای افزایش مقاومت اکسایشی ایروزل‌های کربنی است.

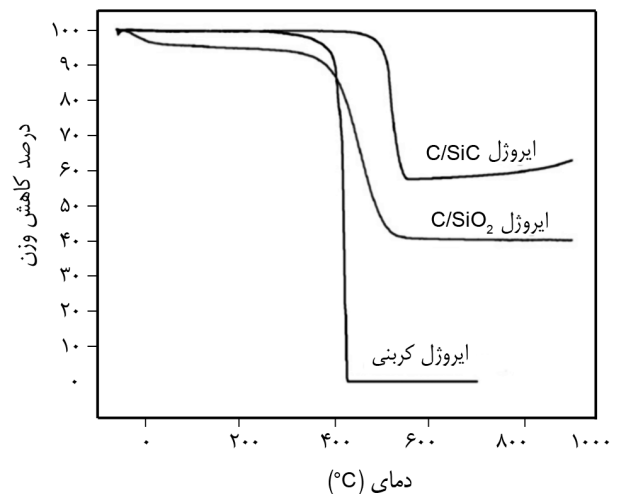
### نتیجه‌گیری

اسفنج‌های کربنی، به طور ویژه ایروزل‌های کربنی، به دلیل دارا بودن خواص ویژه به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما مقاومت فشاری کم و اکسایش این اسفنج‌ها در مجاورت اکسیژن و در دماهای زیاد، کاربرد آنها را با محدودیت مواجه کرده است. با این حال، با کنترل فرایند تولید اسفنج‌های کربنی می‌توان طیف وسیعی از خواص را ایجاد کرد. برای بهبود مقاومت اکسایشی اسفنج‌های کربنی، باید محدوده دمای کاربرد را معین کرد. در دماهای کمتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  می‌توان با استفاده از ترکیبات پایدار کننده از واکنش کربن و اکسیژن جلوگیری کرد. در واقع، با استفاده از این ترکیبات می‌توان سهم واکنش‌های شیمیایی را در سازوکارهای اکسایش کاهش داد. در دماهای بیشتر، افزون بر رخداد واکنش‌های شیمیایی، اکسایش با سازوکار نفوذ گاز کنترل می‌شود. به همین دلیل، می‌توان از پوشش‌های سیلیکونی استفاده کرد. اما با توجه به ساختار نانومتخلخل ایروزل‌های کربنی، استفاده از پوشش‌های سیلیکونی برای محافظت از اکسایش، چندان موثر نیست. زیرا پوشش‌دهی سطوح درونی حفره‌های نانومتری، با ترکیبات سیلیکونی امکان‌پذیر نیست و سطح قطعه کربنی تنها با پوشش در برابر اکسایش مقاومت می‌کند. همچنین، در حالت وجود نقص در پوشش، پس از نفوذ اکسیژن به درون ساختار حفره‌ها، کاهش وزن به سبب اکسایش رخ می‌دهد. اما با استفاده از ایجاد پیوندهای کاربیدی در ساختار، می‌توان مقاومت اکسایشی را تا حد زیادی افزایش داد و دمای کاربرد ایروزل‌های کربنی را به بیش از  $1800^{\circ}\text{C}$  رساند. در حال

یافته با ترکیبات سیلیکونی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ایروزل کربنی با پوشش سیلیکون کاربرد تنها تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در برابر اکسایش مقاومت می‌کند و در این دما به شدت تجزیه می‌شود و ۹۰ درصد کاهش وزن دارد [۲۹].

استفاده از پلیمرهای بر پایه سیلیکون در زمینه کربنی، برای بهبود مقاومت اکسایشی اسفنج‌ها و ایروزل‌های کربنی پیشنهاد شده است. برای افزایش مقاومت گرمایی و مقاومت اکسایشی اسفنج‌های کربنی، پلیمری بر پایه سیلیکون به درون اسفنج نانو ساختار برای تشکیل فاز تقویت کننده  $\text{SiC}$  تزریق می‌شود. در شکل ۸ نمای از ساختار شیمیایی پلیمرهای پایه سیلیکونی که می‌توان از آنها برای تشکیل فاز تقویت کننده سیلیکون کاربرد استفاده کرد، نشان داده شده است [۳۰]. در روش دیگر، می‌توان از افزودن محلول پیش‌ماده‌های پلیمری آلکوکسی سیلان، همچون تتراآتوکسی سیلان در پیش‌پلیمر زغال‌گذار استفاده کرد. در مورد دوم، پس از انجام عملیات گرمایی در دماهای بیش از  $1200^{\circ}\text{C}$  یک فاز پراکنده از پیوندهای کاربیدی در توده اسفنج و ایروزل کربنی ایجاد می‌شود که مقاومت اکسایش را به شدت افزایش می‌دهد.

شکل ۸ مقدار کاهش وزن ایروزل‌های کربنی و مرکب حاصل از کربنی کردن ایروزل پلیمری مرکب از رزین زغال‌گذار و پیش‌ماده آلکوکسی سیلانی را نشان می‌دهد. کربنی کردن ایروزل مرکب پلیمری، در دماهای کمتر از  $800^{\circ}\text{C}$  موجب تهیه ایروزل مرکب  $\text{C/SiO}_2$  می‌شود [۳۱]. ادامه عملیات گرمایی روی ایروزل مرکب  $\text{C/SiO}_2$ ، در دماهای بیش از  $1200^{\circ}\text{C}$ ، به تولید ایروزل مرکب کربن-سیلیکون کاربرد می‌انجامد [۳۲]. همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، ایروزل کربنی در دماهای نزدیک به  $500^{\circ}\text{C}$  شروع



شکل ۹- نمودار گرمایزنی مربوط به ایروزل‌های کربنی و ایروزل‌های مرکب  $\text{C/SiO}_2$  و  $\text{C/SiC}$  [۳۳].



مرکب کربنی-سیلیکون کاربردی، روشی بهینه و کارا برای افزایش مقاومت اکسایشی ایروزل‌های کربنی است.

## مراجع

- Grujicic M., Pandurangan B., Zhao C., Biggers B., and Morgan D., Hyper Velocity Impact Resistance of Reinforced Carbon-Carbon/Carbon-Foam Thermal Protection Systems, *Appl. Sur. Sci.*, **14**, 5035-5050, 2006.
- Mercuri R.A., Wessendorf T.R., and Criscione J.M., Carbon Foam: Its Preparation and Properties, Prepr. Pap-Am Chem. Soc, *Div. Fuel Chem.*, **12**, 103-108, 1968.
- Tsyntarski B., Petrova B., Budinova T., Petrov N., Popova A., Krzesinska M., and Majewska J., Synthesis and Characterization of Carbon Foam by Low Pressure Foaming Process Using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Modified Pitch as Precursor, *Int. Memoriam*, **4**, 396-403, 2009.
- Zhang S.P., Liu M.X., Gan L.H., Wu F.R., Xu Z.J., Hao Z.X., and Chen L.W., Synthesis of Carbon Foams with a High Compressive Strength from Arylacetylene, *New Carbon Mater.*, **25**, 9-14, 2010.
- Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., and Baumann T.F., Advanced Carbon Aerogels for Energy Applications, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 656-667, 2011.
- Aegerter M.A., Leventis N., and Koebel M., *Aerogels Handbook*, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, Springer, New York, 652, 2011.
- Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., and Fricke J., Carbon Aerogels From Dilute Catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, *J. Non-Crystall. Solids*, **221**, 144-150, 1997.
- Hüsing N. and Schubert U., Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Chap. 2, 2000.
- Pekala R.W., Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221-3227, 1989.
- Wang S., Luo R., and Ni Y., Preparation and Characterization of Resin-Derived Carbon Foams Reinforced by Hollow Ceramic Microspheres, *Mater. Sci. Eng.*, **527**, 3392-3395, 2010.
- LEE S., *Assessment of Oxidation in Carbon Foam*, PhD Thesis, Texas University, 2010.
- Low I.M., Ceramic Matrix Composites: Microstructure, Properties and Applications, *Woodhead Pub. Maney Pub.*, **125**, 2006.
- Inagaki M., Morishita T., Kuno A., and Kito T., Carbon Foams Prepared From Polyimide Using Urethane Foam Template, *Carbon*, **42**, 97-502, 2004.
- Manocha M. and Patal K., Development of Carbon Foam from Phenolic Resin via Template Route, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **17**, 338-342, 2010.
- Kyotani T., Nagai T., Inoue S., and Tomita A., Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels, *Chem. Mater.*, **9**, 609-615, 1997.
- بهشتی محمدحسین، رزین‌های فنولی، انتشارات انجمن پلیمر ایران، تهران، ۱۳۸۶.
- Lorjai P., Wongkasemjit S., and Chaisuwan T., Preparation of Polybenzoxazine Foam and Its Transformation to Carbon Foam, *Mater. Sci. Eng.*, **527**, 77-84, 2009.
- Wu X., Liu Y., Fang M., Mei M., and Luo B., Preparation and Characterization of Carbon Foams Derived From Aluminosilicate and Phenolic Resin, *Carbon*, **4**, 1782-1786, 2011.
- Amini N., Aguey-Zinsou K.F., and Guo Z.X., Processing of Strong and Highly Conductive Carbon Foams as Electrode, *Carbon*, **49**, 3857-3864, 2011.
- Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Brinker C.J. and Scherer G.W. (Eds.), Access Online via Elsevier, 1990.
- Alnaief M., *Process Development for Production of Aerogels with Controlled Morphology as Potential Drug Carrier Systems*, PhD Thesis, The Hamburg University of Technology, 2011.
- Lorjai P., Chaisuwan T., and Wongkasemjit S., Porous Structure of Polybenzoxazine-Based Organic Aerogel Prepared by Sol-Gel Process and their Carbon Aerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, 56-64, 2009.

23. Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., and Okazaki M., Porous Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-Gel Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, *Carbon*, **35**, 791-796, 1997.
24. Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., and Hulsey S.S., Aerogels Derived from Multifunctional Organic Monomers, *J. Non-Crystall. Solids*, **145**, 90-98, 1992.
25. McKee D.W., Oxidation Behavior and Protection of Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, **25**, 551-557, 1987.
26. Nixon T.D. and Cawley J.D., Oxidation Inhibition Mechanisms in Coated Carbon-Carbon Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 703-708, 1992.
27. Westwood M.E., Webster J.D., Day R.J., Hayes F.H., and Taylor R., Oxidation Protection for Carbon Fiber Composites, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1389-1397, 1996.
28. Smeacetto F., Salvo M., and Ferraris M., Oxidation Protective Multilayer Coatings for Carbon-Carbon Composites, *Carbon*, **40**, 583-587, 2002.
29. Worsley M.A. and Kuntz J.D., High Surface Area Silicon Carbide-Coated Carbon Aerogel, *Patentdocs*, 20120077006, 2012.
30. Colombo P., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1805-1837, 2000.
31. Chen K., Bao Z., Du A., Zhu X., Wu G., Shen J., and Zhou B., Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde/Silica Composite Aerogels and their Low-Temperature Conversion to Mesoporous Silicon Carbide, *Microporous Mesoporous Mater.*, **149**, 16-24, 2012.
32. Wang J., Oschatz M., Biemelt T., Lohe M.R., Borchardt L., and Kaskel S., Preparation of Cubic Ordered Mesoporous Silicon Carbide Monoliths by Pressure Assisted Pre-ceramic Polymer Nanocasting, *Microporous Mesoporous Mater.*, **168**, 142-147, 2013.
33. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Cui S., Yang M., Teng K., and Zhang J., Facile Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde/Silica Composite Aerogels and their Transformation to Monolithic Carbon/Silica and Carbon/Silicon Carbide Composite Aerogels, *J. Non-Crystall. Solids*, **358**, 3150-3155, 2012.
34. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., and Yang M., Synthesis of Monolithic Mesoporous Silicon Carbide from Resorcinol-Formaldehyde/Silica Composites, *Mater. Lett.*, **99**, 108-110, 2013.