

بررسی پایداری حرارتی شیشه سیلیکون اکسی کاربید سنتز شده به روش سل-ژل

رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۱، مجتبی نصرافهانی^۱ و ابراهیم مظاهری^۲

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

m-nasresfahani@iaun.ac.ir

چکیده

شیشه سیلیکون اکسی کاربید^۱، با استفاده از هیدرولیز همزمان یک پیش ماده متشکل از تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)^۲ و وینیل تری اتوکسی سیلان (VTMS)^۳ سنتز شد. تأثیر دمای عملیات حرارتی بر پایداری حرارتی ساختار آن، توسط تکنیک‌های تفرق اشعه X (XRD)^۴، طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۵ و آنالیز گرمایی (TGA)^۶ بررسی گردید. شبکه شیشه سیلیکون اکسی کاربید تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آمورف بود. با افزایش دما به ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار آمورف شیشه سیلیکون اکسی کاربید به سمت تشکیل ذرات کریستالی بسیار ریز سیلیکون کاربید در زمینه آمورف سیلیس پیش می‌رود. نتایج FTIR وجود پیوندهای Si-O و Si-C را در شیشه نهایی نشان داد. نتایج آزمایشات به وضوح بر پایداری حرارتی بسیار خوب و کاهش وزن کم در دماهای بالا دلالت دارد.

واژه‌های کلیدی:

سیلیکون اکسی کاربید، فرآیند سل-ژل، سیلان، پایداری حرارتی، TGA، FTIR.

۱- مقدمه

فیزیکی و شیمیایی ساختار آمورف محصول نهایی مانند مدول الاستیک، سختی، دانسیته، ویسکوزیته، دمای تبدیل شیشه و پایداری شیمیایی به میزان کربن آن بستگی دارد [۲]. سیلیکون اکسی کاربید را می‌توان از پیرولیز پلی‌سیلوکسان‌ها در محیط خنثی تهیه کرد. این مواد از طریق فرآیند سل-ژل و با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی سیلان با فرمول عمومی $RSi(OR)_{4-x}$ و $x = 1, 2$ با گروه‌های آلی (R) مختلف و کیفیت بسیار خوب تهیه می‌شود. معمولاً R یک گروه متیل

شیشه‌های سیلیکون اکسی کاربید، طبقه‌ای از جامدات آمورف می‌باشد که از شیشه‌های سیلیکاتی تشکیل شده است [۱-۵]. بخشی از اتم‌های اکسیژن در شیشه‌های سیلیکاتی با کربن جایگزین شده‌است و سیلیسیم همزمان با اکسیژن و کربن پیوند دارد [۶ و ۷]. ترکیب ایده‌آل این مواد فقط شامل پیوندهای Si-O و Si-C بدون پیوندهای C-O، C-C و Si-Si، با فرمول عمومی $[C_xSiO_{4-x}]$ ($x = 1, 2, 3$) می‌باشد [۷]. کلیه خواص

تری متوکسی سیلان، ژل و شیشه اکسی کاربید (با آزمایشات فراوانی که در مورد بدست آوردن ترکیب بهینه برای ساخت ژل انجام گردید) سنتز شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه ژل

تترااتیل ارتوسیلیکات با فرمول $C_6H_{20}O_4Si$ از شرکت مرک^۷ با کد ۸۰۰۶۵۸ و با خلوص ۹۹٪ و وینیل تری متوکسی سیلان دارای فرمول $C_5H_{12}O_3Si$ از شرکت مرک با کد ۸۴۱۲۶۸ با خلوص ۹۷٪ استفاده شد. با هیدرولیز آنها توسط آب، کاتالیزور هیدروکلریک اسید و حلال الکل، ژل اولیه ساخته می شود. سپس آنها را در دماهای مختلف، تحت عملیات حرارتی مشخص پیرولیز کرده و شیشه نهایی بدست آمد. خواص این شیشه ها توسط XRD, FTIR, TGA مورد مطالعه قرار گرفت. جهت ساخت نمونه ها ابتدا ۰/۲۵ mol VTMS با ۰/۷۵ mol TEOS را در اتانول حل کرده و بوسیله همزن مغناطیسی به مدت ده دقیقه مخلوط شد. در این زمان یک محلول کاملاً شفاف بدست می آید. سپس به صورت قطره قطره و تحت همزدن ابتدا ۰/۰۰۱ mol اسید هیدروکلریک (از HCl به عنوان کاتالیزور استفاده می شود) و سپس ۳ مول آب مقطر به آن اضافه شد تا هیدرولیز شروع گردد. این محلول به مدت ۱۵ دقیقه همزده شده تا یک محلول شفاف بدست آمد. در این هنگام باید دمای محلول در صفر درجه سانتی گراد نگهداشته شود و به منظور جلوگیری از تبخیر الکل روی ظرف حاوی محلول پوشاننده گردد. پس از آنکه در محیطی تمیز و دور از آلودگی این محلول ها آماده گردید، درون انکوباتور در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس آنها را خارج کرده و درون ظروف درب دار به مدت ۴۸ ساعت پیروسیز گردید. پس از پایان زمان پیروسیز در ته ظرف ها ژل اولیه خشک شده شفاف قرار دارد. ژل ها را پودر کرده و از آنها یک نمونه جهت انجام آزمون TGA گرفته شد.

است، هر چند گروه های آلی دیگر مانند اتیل، پروپیل، آلایل و ... نیز استفاده می شود [۲]. اگر گروه آلی مانند فینیل و وینیل غیر اشباع باشد، کربن بیشتری را وارد ساختار می کند [۱]. نشان داده شده است که فقط اتم هایی از کربن در ساختار شیشه باقی می ماند که مستقیماً با سیلیسیم پیوند دارد و سایر کربن ها به فاز بسیار مهم کربن آزاد در میان ساختار شیشه نهایی تبدیل می شود. رنگ سیاه محصول نهایی نیز به خاطر وجود همین کربن آزاد می باشد [۲ و ۸]. می توان با کنترل ترکیب شبکه شیشه و کربن آزاد و اعمال شرایط مناسب، شیشه های سیلیکون اکسی کاربید مطلوب به عنوان پوشش یا الیاف سرامیکی و یا هزاران کاربرد دیگر ساخت [۲، ۴ و ۸]. خواص سیلیکون اکسی کاربید و محصولات نهایی حاصل از فرآیند سل-ژل به عواملی همچون نوع پیش ماده اولیه، دمای پیرولیز، اتمسفر محیط و فعالیت پیوند Si-H در پیش ماده اولیه وابسته است [۱ و ۲]. رفتار و خواص سیلیکون اکسی کاربید در دمای بالا نیز مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شده است که این مواد تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد پایدار بوده و پس از این دما از آنها نانوذرات SiO_2 و $\beta-SiC$ تولید شده و رشد می کند [۱، ۲ و ۴].

شیشه های سیلیکون اکسی کاربید نسبت به شیشه های سیلیکایی دارای برتری هایی از جمله مقاومت خمشی و اکسایشی بیشتر، مدول الاستیک بزرگ تر، تراکم بیشتر و استحکام و مقاومت در برابر شوک حرارتی بالاتر می باشد [۲]. شیشه های سیلیکون اکسی کاربید به علت مقاومت در برابر اکسایش، برای حفاظت کاتالیستی و ساخت کامپوزیت ها به عنوان الیاف سرامیکی و ساخت نسوزها نیز کاربرد دارد [۹]. در مطالعاتی که بر روی گروه آلی انجام شده است، متیل به عنوان یک پیش ماده مناسب برای ساخت سیلیکون اکسی کاربیدها یاد شده است [۱، ۲، ۵ و ۷]. از سویی چون گروه های غیر اشباع کربن آزاد بیشتری تولید می کند، کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق سعی شده است از ترکیب چند آلكوكسیلان استفاده شود و اثر هیدرولیز همزمان آنها در خواص شیشه نهایی بررسی گردد، لذا با استفاده از افزایش تترااتیل ارتوسیلیکات به وینیل

۳- نتایج و مباحث

۳-۱- بررسی رفتار گرمایی

شکل (۱)، نمودار TGA از ژل خشک شده را نشان می دهد. با توجه به این شکل طیف حاصل از این ژل را می توان به چهار قسمت تقسیم کرد:

الف) $25 > T > 81$ ، ب) $81 > T > 320$ ، ج) $320 > T > 730$ و د) $730 > T > 1150$.

نمونه ژل خشک شده تا دمای ۸۱ درجه سانتی گراد هیچ تغییر وزنی نشان نمی دهد و در مقایسه با نمونه قبلی دارای گستره بسیار بیشتری است. نمونه در دمای ۸۱ درجه سانتی گراد شروع به کاهش وزن می کند و تا این دما هیچ تغییر وزنی نشان نمی دهد که علت آن می تواند وجود الکل کم در توده ژل یا عدم امکان خروج آن باشد. لذا با خارج شدن تدریجی الکل و آب، کاهش وزن شروع می گردد (قسمت دوم نمودار). در قسمت سوم تغییر حالت مواد از حالت آلی به غیر آلی انجام می شود. پیوندهای Si-C، Si-O، Si-H با هم واکنش داده و یک شبکه غیر آلی از C-Si-O به وجود می آید. در اینجا پیوندهای سیلانها و سیلیکسانهای داخلی هر سیلان مطابق معادله زیر شکسته شده و تجزیه می گردد:

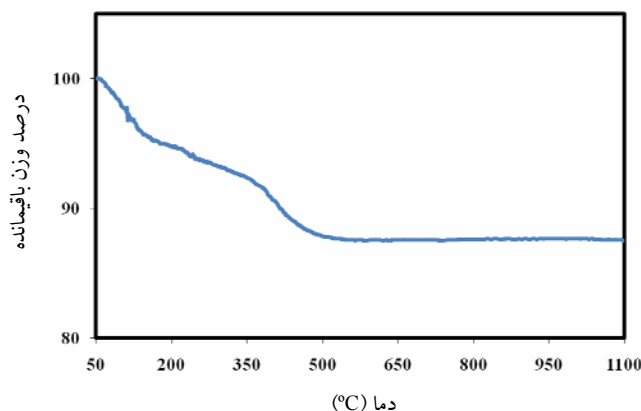


از دمای ۷۳۰ درجه سانتی گراد تا انتها، در شیب نمودار به علت کم شدن شدت کاهش وزن، افت شیب رخ می دهد. این کاهش شیب نشان دهنده تمام شدن تجزیه سیلان است. قسمت پایانی کاهش وزن به دلیل آن است که گاز هیدروژن از گروههای C-H و CH_2 خارج می گردد و سیستم پایداری خود را تا دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد حفظ می کند. از طیف XRD نیز می توان به پایداری شیشه سیلیکون کاربید تا ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد پی برد. از طرفی کاهش وزن نهایی به مقدار کم، برابر ۱۲/۵۵٪ نسبت به شیشه های ساخته شده در مطالعات پیشین دارد. در مطالعات قبلی در مورد ساخت و بررسی سیلیکون اکسی کاربیدها بیشتر از گروه های متیل آلکوکسیلان مانند: متیل تری متوکسی سیلان،

از ژل های تهیه شده پس از آنکه یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید تا الکل و آب اضافی آنها خارج شود، یک نمونه جهت انجام آزمون FTIR تهیه شد. ژل را درون یک کوره الکتریکی با قابلیت کنترل اتمسفر و دما قرار داده، با سرعت ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه و تحت محیط آرگون تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس در این دما به مدت یک ساعت متوقف شده (دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد) و با همان شرایط تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد (دمای نهایی) حرارت داده شد، سپس در این دما نیز به مدت یک ساعت نگهداشته شد، کوره خاموش گردید تا نمونه ها درون کوره سرد شود. مشابه با همین روند در دماهای نهایی بالاتر به ترتیب ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به طور جداگانه از ژل، نمونه پیرولیز شده تهیه گردید.

مواد خروجی از کوره سیاه و براق بود. نمونه های تهیه شده تحت آزمون های مختلف قرار گرفت تا وجود و نوع پیوندها در نمونه ها مشخص گردد. جهت بررسی پایداری حرارتی نمونه ها از دستگاه ترموگراویمتر (دستگاه TGA) کیمیای صنعت آرا مدل TG401 با اتمسفر آرگون، با سرعت گرم کردن ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه و تا دمای نهایی ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد استفاده شد.

طیف XRD توسط دستگاه Philips مدل XPERT-MPD با ولتاژ ۳۰ KV، جریان اعمالی ۳۰ mA و با استفاده از اشعه تک موج $\text{Cu } k_\alpha$ با طول موج 1.5405 \AA انجام شد. نرخ روبش ۰/۰۵، اندازه گام ۰/۰۵ و محدوده روبش بین ۸۰-۰ درجه انتخاب شد. آنالیز FTIR توسط دستگاه BOMEM مدل MBSeries با ۲۱ scan/min (Mid-IR) و $\text{Mode} = 2$ و $\text{Res} = 4 \text{ cm}^{-1}$ انجام گردید.



شکل (۱): نمودار TGA از ژل خشک شده ۰/۷۵ mol VTMS با ۰/۲۵ mol TEOS.

ساعت پیرولیز در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و بعد از یک ساعت پیرولیز در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد گرفته شد.

همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود، ژل حاصل از VTMS بدون عملیات حرارتی دارای یک پیک کوچک در 1600 cm^{-1} است که نشانگر وجود گروه هیدروکسیل (باند Si-OH) و آب فیزیکی جذب شده، می باشد. پیک های موجود در 1415 cm^{-1} و 604 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند Si-CH_3 می باشد. به محض انجام عملیات حرارتی تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد پیک های جذبی مربوط به آب و Si-CH_3 ناپدید و پیک های جدیدی در محدوده 480 cm^{-1} ، 807 cm^{-1} و 1080 cm^{-1} که به پیوندهای سیلوآکسان (Si-O-Si) و پیوندهای Si-C-Si اختصاص دارد، تشکیل می گردد [۹]. با ادامه عملیات پیرولیز تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد شدت پیک های مذکور افزایش پیدا کرده است که نشان دهنده افزایش غلظت پیوندهای Si-C و Si-O در ساختار سیلیکون اکسی کاربید می باشد.

در نتایج حاصل از دیاگرامهای FTIR, XRD, TGA مطابقت خوبی دیده می شود. از میان رفتن پیک های مربوط به پیوند Si-CH_3 و آب و به وجود آمدن پیک های جدید به راحتی توسط TGA قابل مشاهده است و دمای وقوع واکنش ها نیز در طیف TGA کاملاً مشخص است. همه این نتایج این موضوع را می رساند که تولید ژل و شیشه سیلیکون اکسی کاربید با موفقیت

متیل تری اتوکسی سیلان، متیل دی متوکسی سیلان و متیل دی اتوکسی سیلان استفاده گردیده است و اطلاعات جامع و کاملی از آنها در دست می باشد [۹]. با مقایسه این اطلاعات می توان دریافت که شیشه سیلیکون کاربید حاصل از VTMS دارای پایداری حرارتی بهتری است.

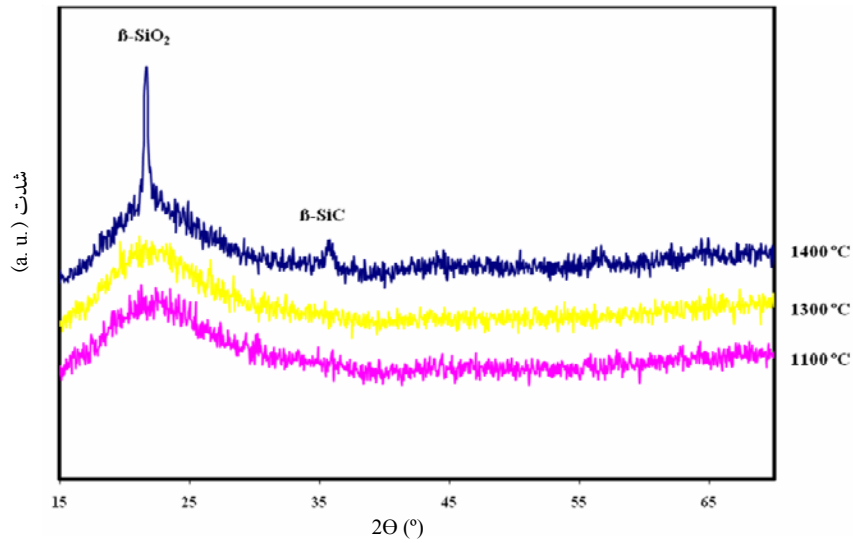
قسمت مهم و حیاتی نمودار زمانی شروع می گردد که واکنش تجزیه رخ می دهد. این دما برای ژل حاصل برابر با ۷۳۰ درجه سانتی گراد است، مشاهده می شود که پایداری ژل حاصل از VTMS بسیار خوب بوده و حتی می توان از ژل پیرولیز نشده آن برای پوشش ها استفاده کرد.

۲-۳- بلورینگی و سیر تکاملی فازهای بلوری

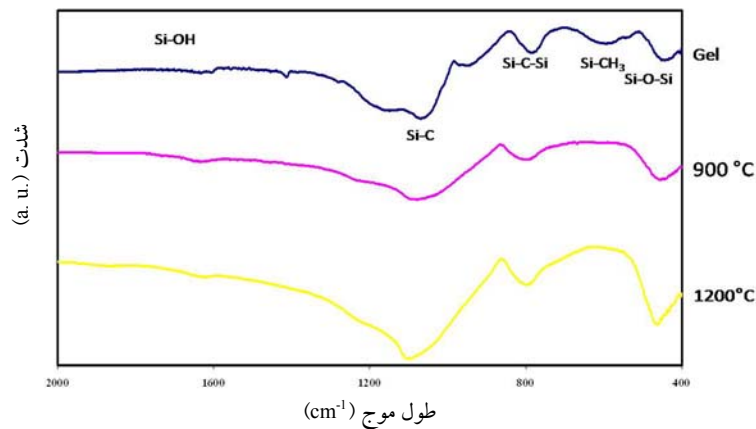
در شکل (۲) طیف XRD نمونه های پیرولیز شده در دماهای ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد مشخص می کند که تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد هیچ پیکی وجود ندارد و شیشه پایدار است. اما با نگهداری آن در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت پنج ساعت شروع به تجزیه شدن کرده و ذرات ریز SiC تولید شده و رشد می کنند.

۳-۳- تفسیر طیف زیر قرمز تبدیل فوریه FTIR

به منظور بررسی نحوه تشکیل پیوند در ساختار شیشه سیلیکون اکسی کاربید در اثر عملیات پیرولیز، طیف زیر قرمز تبدیل فوریه ژل تهیه شده در سه وضعیت بدون عملیات حرارتی، بعد از یک



شکل (۲): طیف XRD از شیشه ۰/۲۵ mol VTMS با ۰/۷۵ mol TEOS در دماهای مختلف.



شکل (۳): طیف FTIR از ژل ۰/۲۵ mol VTMS با ۰/۷۵ mol TEOS بعد از پیرولیز به مدت یک ساعت در دماهای مختلف.

اکسی کاربیدهای حاصل از گروه متیل خواص مکانیکی، فیزیکی و پایداری بهتری را داشته است.

۴- نتیجه گیری

سنتز موفقیت آمیز شیشه سیلیکون اکسی کاربید به روش فرآیند سل-ژل با استفاده از پیش ماده جدید وینیل تری متوکسی سیلان در حضور تترائیل اورتوسیلیکات انجام شد. آنالیز FTIR وجود پیوندهای Si-C و Si-O را اثبات کرد. بر اساس آزمون‌های XRD و TGA پایداری گرمایی شیشه سیلیکون اکسی کاربید

انجام شده است و تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد پایدار مانده است. با مقایسه طیف‌های آزمایشات مختلف دیده می‌شود، نتایج حاصل با مطالعات قبلی کاملاً همخوانی دارد.

استفاده از محلول VTMS در ساخت سیلیکون اکسی کاربیدها معمول نیست، مخصوصاً اینکه به همراه یک سیلان دیگر مورد استفاده قرار گیرد (در تحقیقات قبلی تاکنون مشاهده نشده است). ولی طبق نتایج آزمایشات مشخص شد که گروه وینیل مناسب‌تر از گروه‌های متیل می‌باشد، به دلیل اینکه سیلیکون

- [7] G. D. Soraru, "Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol Gel Precursors Containing Si-H Bands", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 78, pp. 87-379, 1995.
- [8] G. D. Soraru, "High Temperature Stability of Sol Gel Derived Sioc Glasses", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 14, pp. 69-74, 1999.
- [9] D. Gobind, B. Paolo, F. Luigi, R. Rishi, M. Gino, P. Lorenzo and D. S. Gian, "Study of the Pyrolysis Process of an Hybrid CH₃SiO_{1.5} Gel into a SiCO Glass", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 45, pp. 45-61, 2007.

۶- پی نوشت

- 1- Silicon Oxycarbide Glasses
- 2- Tetra Ethyl Orto Silicate (TEOS)
- 3- Vinyl Tri Methoxy Silane (VTMS)
- 4- X-Ray Diffraction (XRD)
- 5- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
- 6- Thermal Gravimetry Analysis (TGA)
- 7- Merck

تهیه شده تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت حرارت دهی را نشان داد. بنابراین استفاده از پیش ماده VTMS در ساخت سیلیکون اکسی کاربیدها می تواند در نهایت منجر به تولید سیلیکون اکسی کاربیدهای پایدارتر، با خواص گرمایی مناسب تر شود.

۵- مراجع

- [1] S. Sakka, *Handbook of Sol Gel Science and Technology*, Chapter 9, pp. 185-195, 2005.
- [2] C. G. Pantano and A. K. Singh, "Silicon Oxycarbide Glasses", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 7-25, 1999.
- [3] A. K. Sing and C. G. Pantano, "Surface Chemistry and Structure of Silicon Oxycarbide Gels and Glasses", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, pp. 371-376, 1997.
- [4] K. Kamiya, A. Katayama, H. Suzuki, K. Nishida, T. Hashimoto, J. Matsuoka and H. Nasu "Preparation of Silicon Oxycarbide Glass Fibers by Sol Gel Method Effect of Starting Sol Composition on Tensile Strength of Fiber", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 14, pp. 95-102, 1999.
- [5] G. D. Sorarù, G. D'Andrea, R. Campostrini and F. Babonneau, "Characterization of Methyl-Substituted Silica Gels with Si-H Functionalities", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 5, pp. 1363-1374, 1995.
- [6] S. Brian, *An Introduction to Materials Engineering and Science Chemical and Materials Engineers Provide Solid Back Ground*, Chapter 8, pp. 804, 2003.