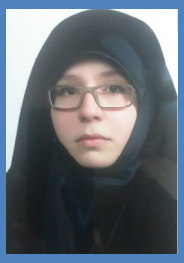
کامپوزیت‌های برپایه ZrC تقویت شده با الیاف کربنی

مریم رحیمی[1*]، دکتر مهری مشهدی[2]

[1] مهندسی نانومواد، دانشگاه مالک اشتر، تهران

[2] مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر



مهندس مریم رحیمی ، نویسنده اول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* m_rahimi1371@yahoo.com

چکیده: قسمت‌های محافظت کننده خارجی TPS[1] انواع ادوات فوق صوت باید قادر باشند که دماهای بالای ۲۰۰۰ °C، جریان گرمایی بالا، شوک حرارتی بالا و تنش‌های مکانیکی زیادی را تحمل کنند. در این مقاله ابتدا به معرفی مواد با کاربردهای هوافضایی و مزایا و معایب هر یک به صورت کلی پرداخته می‌شود. پس از انتخاب کامپوزیت‌های بر پایه سرامیک‌های فوق دما بالا[2] (UHTCs) به عنوان یک دسته از مواد که دارای پتانسیل بالا برای به کارگیری در کاربردهای هوا فضایی هستند، مزایا و محدودیت‌های استفاده از این مواد ذکر می‌شوند. راهکارهایی که پژوهشگران در این بخش برای ارتقای خواص استحکام، مقاومت به فرسایش و مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت‌های بر پایه سرامیک‌ها ارائه داده‌اند مورد بررسی قرار می‌گیرد. مزیت این دسته از سرامیک‌ها، مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون و فرسایش در دمای بالا است که مکانیزم این عمل شرح داده می‌شود. در نهایت با متمرکز شدن بر روی خواص و ظرفیت کامپوزیت‌های بر پایه کاربید زیرکنیوم که با الیاف کربنی تقویت شده‌اند، روش‌های مختلف تولیدشان تشریح می‌گردد. هدف از این پژوهش شناسایی ترکیب و روش تولید بهینه برای تولید کامپوزیت مناسب جهت کاربرد یاد شده می‌باشد.

کلمات کلیدی: سرامیک‌های فوق دما بالا، الیاف کربنی، فرسایش، اکسیداسیون.

۱- مقدمه

دمای ۳۰۰۰°C بالاتر از نقطه ذوب و یا تجزیه اکثر موادی است که توسط انسان شناسایی شده است و دمای بسیار بالایی می‌باشد اما در دنیای مهندسی مدرن یک دمای اولیه به شمار می‌رود. شمار عناصر و ترکیبات دارای نقطه ذوب بالاتر از این مقدار به پانزده مورد محدود می‌شود که در جدول ۱ ذکر شده اند. به طور کلی منظور از کاربرد فوق دما بالا آن است که ماده بتواند دماهای بالاتر از ۱۸۰۰°C به همراه جریان‌های گرمایی بالا، تنش‌های مکانیکی و لرزش را تحمل کند. از این رو نیاز است که ماده دارای استحکام، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به شوک حرارتی و مقاومت به سایش بالایی باشد. از این رو پنج دسته از مواد به جهت کاربردهای هوا فضایی توسعه یافته‌اند: ۱- گرافیت پلی کریستالین ۲- گرافیت پیرولیتیک یا گرافیت پیرولیتیک رسوب داده شده به همراه کاربید سیلیسیم، ۳- فلزات دیرگداز، ۴- کامپوزیت‌های کربن-کربن و ۵- سرامیک‌ها. گرافیت پلی کریستال یا گرافیت مونولیتیک ماده‌ای نسبتا ارزان است که به روش قالب گیری تحت فشار یا اکستروژن شکل دهی می‌شود. نوع دانه ریز آن به دلیل ارزان بودن، مقاومت به خوردگی بالا و افزایش استحکام این ماده در دماهای بالا تا ۲۵۰۰°C در بسیاری از طراحی‌های ارائه شده برای قسمت‌های مختلف محفظه احتراق مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر چه این مقدار از استحکام کافی نیست و باید از ضخامت بیشتری از این ماده استفاده کرد یا طراحی قطعه به نحو موثری باشد تا ناکافی بودن مقدار استحکام این ماده جبران گردد. شکست گرافیت پلی کریستالین وقتی اتفاق می‌افتاد که در معرض گرما، سطح قطعه داغ می‌شود اما مغز آن هنوز سرد است. ترک در گرافیت به صورت حلزونی پیش می‌رود. گاهی در قطعه گرافیتی که ترک ایجاد شده با چند بخش کردن آن، سطح تنش را کاهش داده و همچنان از قطعه استفاده می‌کنند. این عمل باعث

[1] External Thermal Protection Systems
[2] Ultra High Temperature Ceramics

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

می‌شود گازهای ناشی از ذغال شدن عایق‌های پشتیبانی به راحتی از محیط خارج شوند. مشکل دیگر استفاده از گرافیت آن است که رسانایی حرارتی این ماده بالا است و به جز در مواردی که احتراق موتور بسیار کوتاه می‌باشد، مشکل ساز می‌شود و نیاز است که در طراحی نازل در پشت گرافیت مقدار قابل توجهی عایق در نظر گرفته شود. میزان ضریب انبساط حرارتی ماده نیز بالاست و باید فاصله مناسب در نظر گرفته شود. در دمای بالا رشد جهت دار گرافیت اتفاق می‌افتد و اگر فضا به این منظور در نظر گرفته نشود، قطعه دچار شکست می‌شود. به این منظور گپ هایی در ماده ایجاد می‌کنند و با مواد الاستومری که در دمای بالا می‌سوزند آن را پر می‌کنند تا فضا برای رشد گرافیت وجود داشته باشد[۱].

جدول ۱- عناصر و ترکیبات شناخته شده دارای نقطه ذوب بالاتر از ۳۰۰۰°C [۴].

Re	TaB_2	Carbon
BN	HfC	W
ZrC	HfN	HfB_2
TiC	ZrB_2	TaC
ThO_2	NbC	TaN

گرافیت پیرولیتیک نوع با دانسیته بالا از گرافیت است (۲ gr/cm^2) که دارای مقاومت به خوردگی بالا و است. این ماده نوع گرانی از گرافیت است که از رسوب کربن از فاز بخار بر روی یک زیر پایه ایجاد می‌شود. از رسوب دهی لایه لایه کربن بر روی زیر پایه یک ماده به شدت ناهمسانگرد[1] تولید می‌شود که با نوع گرافیت پلی کریستالین کاملا متفاوت است. گرافیت پیرولیتیک به صورت‌های واشر یا روکش مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص گرافیت پیرولیتیک به شرایط فرآیند تولید بسیار حساس است. دما، نرخ جریان کربن و ناخالصی‌ها از عوامل موثر بر خواص هستند. در شرایطی که نرخ جریان گاز کم باشد ساختاری منحصر به فرد جوانه زنی می‌کند اما در شرایطی که نرخ جریان زیاد باشد ذرات دوده در ساختار رسوب کرده و استحکام آن را کاهش می‌دهند[۱].

فلزات دیرگداز نیز به عنوان مواد مقاوم در برابر فرسایش در سیستم‌های رانش کاربرد دارند اما سنگین بودنشان مطلوب نیست. مولیبدن، تنگستن، آلیاژهای تنگستن، تنگستن تراوش یافته[2] و تنگستن نشر یافته از شعله در خروجی نازل‌های موتور احتراق مورد استفاده قرار گرفته‌اند تا خوردگی آن تا حد ممکن کاهش یابد. از جمله این فلزات می‌توان به مولیبدن (T_m=2896°C)، تنگستن (T_m=3695°C) و رنیم (T_m=3459°C) اشاره کرد. قطعات تنگستنی و رنیومی بسیار کند تر از نازل‌های کربنی گرافیتی سایش پیدا می‌کنند. در شعله‌ها با دمای کم تر از ۲۸۶۰ °C نازل مولیبدنی بهترین خواص را دارد هر چند غالبا دمای شعله بیشتر از این مقدار است و کاربرد مولیبدن را محدود می‌سازد. بعد از احتراق، در سطح تنگستن WO_2 یا WO_3 ایجاد می‌شود[۲].

کامپوزیت‌های کربن-کربن دسته‌ی دیگری از این مواد هستند که کابرد گسترده‌ای یافته‌اند. در فرآیند تولید آن به دو روش تقویت کننده را از فاز زمینه اشباع می‌کنند، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار و اشباع سازی از فاز مایع. در روش اول کربن پیرولیتیک از فاز بخار به درون ساختار تقویت کننده رسوب دهی می‌شود. در روش دوم رزین یا قیر تحت فشار به تقویت کننده اعمال می‌شود و سپس تحت حرارت قرار می‌گیرد تا یک زمینه کربنی ایجاد شود. این عملیات را می‌توان تا چند بار تکرار کرد تا به تراکم مناسبی از کامپوزیت کربن-کربن رسید. کامپوزیت‌های کربنی دارای مقاومت به فرسایش در حد گرافیت هستند، اما استحکام و مقاومت به شوک حرارتی بالاتری دارند[۱]. مشکل این کامپوزیت‌ها آن است که در دمای بالا این قطعه شروع به اکسید شدن کرده و در دماهای بالاتر از ۳۰۰۰ °C تبخیر خواهد شد. همچنین فرسایش مکانیکی این ماده در اثر برخورد گاز داغ پر فشار و همچنین دانه‌های سوخت که با انرژی بالا به قطعات برخورد می‌کنند صورت می‌گیرد[۳].

در این میان سرامیک‌ها پتانسیل گسترده‌ای به جهت کاربردهای هوافضایی دارند. نقطه ذوب بالا اولین برتری سرامیک‌ها است که در کاربردهای مهندسی نقطه ذوب تنها یکی از مشخصه‌هایی است که در نظر گرفته می‌شود. گرافیت بالاترین نقطه ذوب را

[1] Anisotropic
[2] Infiltrated

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

نسبت به سایر مواد دارد اما از ۸۰۰°C شروع به سوختن می‌کند. اگر چه این ماده بیشترین کاربرد را در شرایط فوق دما بالا دارد، باید برای استفاده طولانی مدت تر روکش محافظ داشته باشد. نازل‌ها و قسمت‌های مختلف موتور ادوات فوق صوت در معرض سوخت‌های اکسید شونده و هوای گرم ناشی از آن قرار می‌گیرند و تمامی مواد غیر اکسیدی در شرایط فوق دما بالا تحت واکنشی در حالت جامد، مایع و یا گاز اکسایش پیدا می‌کنند. بنابراین اکسایش فیزیکی از مشخصه‌هایی است که هنگام انتخاب ماده باید به آن توجه کرد. استحکام (در دمای اتاق و در دمای کاربرد قطعه) رسانندگی دمایی، انبساط گرمایی، دانسیته و قیمت از جمله ویژگی‌های مهمی هستند که در انتخاب این قبیل از مواد باید در نظر گرفته شوند[۴].

۱-۱- انتخاب ماده سرامیکی مناسب به جهت کاربرد هوافضایی

به نظر می‌رسد مواد سرامیکی اکسیدی انتخاب مناسبی باشند اما مقاومت به شوک حرارتی پایین در آن‌ها به دلیل انبساط گرمایی بالا و رسانندگی حرارتی کم کاربرد آن‌ها را در این زمینه محدود می‌کند. ترکیباتی مانند TiB_2، TiC، NbB_2 و NbC که دمای ذوب بالایی دارند، حین اکسیداسیون تشکیل اکسید هایی با دمای ذوب پایین می‌دهند که مطلوب نیستند. (T_{mTiO_2}=1840°C و $T_{mNb_2O_5}$=1485°C)

بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزات انتقالی از انتخاب‌های باقیمانده هستند. UHTCها با پایه ZrB_2 و HfB_2 به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بالایشان تا بالاتر از ۲۰۰۰°C مورد تحقیق بسیاری از جمله نیروی هوایی آمریکا بوده‌اند. می‌دانیم Zr و Hf از نظر شیمیایی بسیار به هم نزدیک هستند لذا بوریدهای این دو عنصر نیز بسیار به هم شبیه می‌باشند و دارای ساختار هگزاگونال فشرده هستند. ZrB_2 و HfB_2 سختی و پایداری شیمیایی بسیار بالایی دارند. هدایت گرمایی ذاتی این مواد بسیار بالا است که در دمای اتاق با هدایت حرارتی مس برابری می‌کند. این خاصیت باعث می‌شود که این مواد در برابر شوک حرارتی مقاومت خوبی داشته باشند از جمله در مورد نازل‌ها که در حالت احتراق موتور در کمتر از ۰/۱۵ ثانیه دمای سطح به ۲۰۰۰°C می‌رسد و در این وضعیت پشت نازل در دمای محیط قرار دارد. در این حالت تنش کششی بر سطح سرد و تنش فشاری بر سطح داغ وارد می‌شود. اگر ماده مورد استفاده در ساخت نازل هدایت حرارتی بالایی داشته باشد، دما را سریع تر متعادل کرده و تنش‌ها بر قطعه کمتر می‌شوند. استحکام قطعه به ریزساختار و فرآیند ساخت قطعه بستگی دارد و لذا در مقالات استحکام‌های مختلفی برای ZrB_2 و HfB_2 گزارش شده است. همچنین این مواد ناهمسانگرد هستند و قطعه بالک نسبت به تک کریستال از نظر استحکام با هم تفاوت دارند. در سیستم‌های سرامیکی معمولا اینطور است که طبق رابطه هال-پچ[1] استحکام با کاهش سایز دانه افزایش می‌یابد. فاز دوم باعث جلوگیری از رشد شدید دانه و کاهش سایز آن می‌شود. به طور مثال با افزودن SiC به ZrB_2 و HfB_2 سایز دانه کاهش یافته است و از این رو استحکام آن افزایش پیدا کرده است[۵].

وجود گونه‌های تولید کننده سیلیکا در دی بورایدها مقاومت آن‌ها در برابر اکسیداسیون را به دلیل تشکیل در جای شیشه بوروسیلیکاتی بر سطح قطعه و ایجاد مانع در برابر نفوذ اکسیژن افزایش داده است. یافته‌ها حاکی از ان است که ترکیب ZrB_2 با ۳۰٪ حجمی SiC بیشترین مقاومت در برابر اکسیداسیون را تا دمای ۲۰۰۰°C فراهم می‌کند[۶و۷].

دی بورایدهای خالص B_2O_3 مایع را حین اکسیداسیون تولید می‌کنند که این ماده می‌تواند تا ۱۲۰۰°C اثر محافظت کننده داشته باشد، ولی این ماده در دماهای بالاتر از سطح تبخیر می‌شود. وجود گونه‌های تولید کننده سیلیکا با وصل کردن B_2O_3 و تشکیل شیشه‌ای بوروسیلیکاتی مقاومت در برابر اکسیداسیون را تا ۱۶۰۰°C افزایش می‌دهد. در کاربردهای فوق صوت سطوح باید عمر ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت را داشته باشند تا از لحاظ هزینه فایده مطلوب بوده و بتوان از آن‌ها چندین بار استفاده کرد[۴].

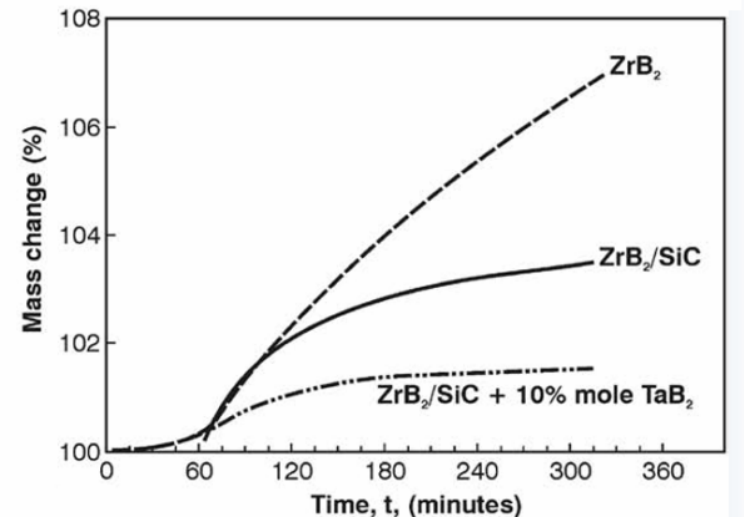
یکی از راه‌های افزایش مقاومت به اکسیداسیون افزودن فلزات واسطه در شکل بوراید یا سیلیساید برای تشکیل شیشه غیر ممزوج حین اکسیداسیون در سطح است تا از نفوذ اکسیژن جلوگیری شود. مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود که با افزودن فاز ثانویه، تغییرات وزن ناشی از اکسایش کاهش یافته است. بیشتر پودرهای بورایدی به روش احیای شیمیایی به دست می‌آیند. احیای کربوترمال $ZrO_2+B_2O_3$ از نظر اقتصادی فرآیندی در دسترس است اما غالبا ناخالصی‌های B_2O_3 و کربن در سیستم باقی می‌مانند. یکی دیگر از روش‌های تولید پودر بورایدی سنتز دما بالا با استفاده از عناصر خالص است. طبیعت بسیار گرماده این

[1] Hall-Petch

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

واکنش‌ها کنترل آن‌ها را با مشکل مواجه می‌سازد اما محصول آن پودری بسیار ریز دانه با قابلیت زینتر پذیری بالا است. متراکم کردن این مواد به صورت سنتی با استفاده از پرس گرم تک محوره در قالب گرافیت در دمای بالاتر از ۱۸۰۰°C صورت می‌گیرد. اخیرا محققان به دلیل حداقل شدن رشد دانه، بر روی روش SPS[1] متمرکز شده‌اند اگرچه بر روی زینتر بدون فشار نیز تحقیقاتی انجام شده است[۸ و ۹].



شکل ۱- منحنی تغییرات وزن بر حسب زمان برای سه کامپوزیت فرسایش یافته در دمای ۱۳۰۰°C در هوا[۴].

کاربید فلزات انتقالی نیز به علت نقطه ذوب بالای شان مورد توجه هستند. مواد HfC و TiC با نقطه ذوب‌های ۳۹۲۸°C و ۳۹۸۰°C ترکیباتی با بالاترین نقطه ذوب هستند و همچنین سختی و مدول الاستیک بالایی دارند. دمای ذوب بسیار بالای این ترکیبات ناشی از پیوند قوی بین اتمی آن‌هاست که مخلوطی از پیوند فلزی، یونی و کووالانسی با غلبه پیوند کووالانسی می‌باشد. تعدادی از مقالات با مطاله بر روی رفتار اکسیداسیون HfC، مقاومت بالای این ماده را در دمای بالاتر از ۱۸۰۰°C گزارش کرده‌اند. در دمای پایین تر از ۱۵۰۰°C در سطح دانه‌های اکسیدی ریزی تشکیل می‌شوند که قابلیت زینتر نداشته و از سطح HfC به صورت پودر جدا می‌شوند[2]. در دمای پایین HfO_2 تشکیل شده حالتی متخلخل دارد (به دلیل خروج CO_2) و سرعت اکسیداسیون بالاست (کینتیک اکسیداسیون حالتی خطی دارد). در دمای بالاتر کینتیک نفوذ به صورت سهمی است زیرا سرعت نفوذ اکسیژن توسط لایه‌ای که متشکل از Hf، C و O که دانسیته بالایی دارد گرفته می‌شود. تفاوت اصلی بین HfC و TiC نقطه ذوب اکسید آن‌ها است. HfO_2 یک سرامیک فوق دما بالا با نقطه ذوب ۲۷۵۸°C است در حالیکه Ta_2O_5 نقطه ذوب کمتری به اندازه ۱۸۷۲°C دارد و این مساله در فرآیند انتخاب ماده موثر است. در شرایط فوق دما بالایی که ماده باید مقاومت به فرسایش بالایی داشته باشد، TaC انتخاب مناسبی نیست زیرا لایه اکسیدی تشکیل شده بر آن، پوسته پوسته شده و از سطح جدا می‌شود و لذا از این نظر HfC به دلیل پایداری HfO_2 انتخاب مناسب تری است. اگر فشار اکسیژن در محیط اکسیداسیون پایین باشد، ممکن است سطح TaC اکسید نشود و در این حالت می‌توان TaC را انتخاب مناسب دانست[۱۰].

نیترید فلزات انتقالی دارای اهمیت بحرانی در صنعت میکروالکترونیک هستند. از این دسته از مواد که خواص مکانیکی و حرارتی را در بازه‌ای گسترده فراهم می‌کنند می‌توان ZrN، HfN و TaN را نام برد. این مواد از کاربایدها و بورایدهای دیرگداز کمتر شناخته شده هستند اما برخی از خواص را فراهم می‌کنند. ماده HfN با نقطه ذوب ۳۳۸۷°C یک سرامیک بسیار دیرگداز است. این ماده ضریب انبساط گرمایی، استحکام و مدول یانگ تقریبا مشابه با HfC دارد اما هدایت گرمایی آن بالاتر است. مشکل این ماده آن است که از ۲۷۰۰°C شروع به تجزیه شدن می‌کند. این ماده در شرایط مشابه اکسیداسیون HfC، لایه محافظی تشکیل نمی‌دهد و لذا در کاربردهای هوافضایی مورد نظر انتخاب مناسبی نمی‌باشد[۴].

[1] Spark plasma sintering
[2] Pesting Process

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

۱-۲- کامپوزیت‌های بر پایه ZrC

زیرکنیوم کاربابد یکی از جذاب‌ترین کاربایدهای فلزات انتقالی است. ماده سرامیکی ZrC به علت دارا بودن درصدی از پیوند فلزی تا اندازه‌ای هدایت حرارتی دارد، لذا مقاومت به شوک حرارتی در این ماده بالاست. باند کووالانسی به این ماده نقطه ذوبی به اندازه ۳۵۳۰ سانتی گراد می‌دهد. این ماده غیر استوکیومتریک است کربن آن به ماکزیمم ۰/۹۸ می‌رسد و اگر بالاتر از این مقدار باشد، در ماده کربن آزاد وجود دارد که مطلوب نیست. این ماده مقاومت خوبی در مقابل حملات اسیدی حتی در دمای بالا دارد. سختی بالایی به اندازه ۲۵/۵ گیگا پاسکال و مدول الاستیک به اندازه ۴۴۰ گیگا پاسکال دارد. از روش‌های تولید آن می‌توان به احیای زیرکنیا با گرافیت، کربوترمال و سل ژل اشاره کرد. سینتر نانو پودر ZrC در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه اتفاق می‌افتد و استفاده از پرس گرم می‌تواند جهت رسیدن به دانسیته مورد نیاز، مطلوب باشد. در نهایت برای رسیدن به دانسیته حد اکثر از روش SPS استفاده کرد در بالای ۸۰۰ درجه برای زیرکنیوم کاربابد اکسیداسیون اتفاق می‌افتد لذا برای رفع مشکل این ماده را با ZrB_2 و SiC کامپوزیت می‌کنند و مقاومت در برابر اکسیداسیون را تا ۱۸۰۰ سانتی گراد افزایش می‌دهند. افزودن فاز دومی مانند ZrB_2 یا SiC به زیرکنیوم کاربابد سبب می‌شود مقاومت به اکسیداسیون و همچنین مقاومت به سایش و شوک حرارتی بهبود یابد. این بهبود در خواص به تشکیل لایه غیر فعال در سطح کامپوزیت نسبت داده می‌شود. از این رو به طور مثال کامپوزیت سه تایی $ZrC-30ZrB_2-10SiC$ که به روش‌های پرس گرم یا SPS تولید شده است در هر دو حالت خواص بهتری از زیرکنیوم کاربابد تک فاز و همچنین کامپوزیت دو تایی از این مواد دارد. همچنین با کامپوزیت سازی خواص مکانیکی نیز بهبود پیدا می‌کند[۱۱]. کامپوزیت ZrC-SiC در برابر سایش در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ سانتیگراد، سایش ناشی از خروج گاز یا ذرات با سرعت بالا به شدت آسیب پذیر است و اکسید می‌شود. ثابت شده است که استفاده از سرامیک‌های فوق دما بالا و کاربایدها و بورایدهای فلزات انتقالی در کامپوزیت‌های کربنی یکی از روش‌هایی است که برای افزایش مقاومت به سایش به کار می‌رود. چون در این کامپوزیت‌ها سرامیک‌های فوق دما بالا در مقادیر کم و در نقش تقویت کننده بوده اند لذا بهبود در خواص مقاومت به سایش محدود بوده است. کامپوزیت‌هایی که دارای مقادیر زیادی ZrC و SiC باشند به نحوی که بتوانند یک زمینه سرامیکی پیوسته ایجاد کنند و همچنین از خواص مواد کربنی مانند الیاف کربنی به عنوان تقویت کننده استفاده شود، می‌توان خواص مقاومت به سایش را به طور چشمگیری افزایش داد[۱۲].

۱-۳- مکانیزم مقاومت در برابر اکسیداسیون

مواد محافظ در برابر سایش[1] می‌توانند به صورت جزیی یا به طور کامل صدمه وارد آمده را جبران کنند. در این حالت عناصر موجود در ماده تشکیل اکسیدی مذاب را می‌دهند که در بازه وسیعی از دما قادر هستند ترک‌ها و حفرات روی سطح را پر کنند و از تخریب سطح ماده یا اکسیداسیون آن جلوگیری کنند. بور با تشکیل B_2O_3 در دماهای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ سانتیگراد و Si با تشکیل SiO_2 در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ °C این خاصیت را برای محافظت سطح ماده دارا می‌باشند. در دماهای بالاتر از ۱۵۰۰ °C به نظر می‌رسد که Hf و Zr قادر باشند سطح ماده را محافظت کنند هر چند مکانیزمی برای این عمل توسط این ماده شناسایی و اثبات نشده است. به دلیل نقطه ذوب بالاتر هافنیوم به نظر می‌رسد اکسید آن تاثیر بهتری نسبت به اکسید زیرکونیوم داشته باشد. برای محافظت سطح الیاف کربنی روی آن را با SiC در محفظه CVD[2] به مدت دو ساعت پوشش می‌دهند[۱۳].

۱-۴- روش‌های تولید کامپوزیت‌های C/C-UHTCs

روش‌های مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های C/C-ZrC-SiC توسعه یافته‌اند از جمله: اشباع سازی شیمیایی از فاز بخار CVI[3]، اشباع سازی با دوغاب SI[4]، اشباع سازی با پلیمر و پیرولیز PIP[5] و اشباع سازی با سیلیکون مایع LSI[6]، تا کامپوزیت به دانسیته مناسب برسد. اگر چه برخی از این روش‌ها به دلایلی همچون طولانی بودن زمان فرآیند، هزینه بالا، توزیع نامناسب زمینه

[1] Self-healing materials
[2] Chemical vapor deposition
[3] Chemical vapor infiltration
[4] Slurry infiltration
[5] Polymer infiltration and pyrolysis
[6] Liquid silicon infiltration

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

سرامیکی و یا کاهش استحکام به دلیل ایجاد تخلخل بالا، سودمند نبوده‌اند. گاهی از ترکیب این روش‌ها برای رسیدن به خواص بهینه استفاده می‌شود. مشکل اصلی در این فرآیندها آن است که باید از پودر (به طور مثال پودر SiC) به میزان کمی استفاده کرد تا به حداقل ویسکوزیته برسیم تا بتوان اشباع سازی را به نحو موثری به انجام رسانید. به علاوه، فرآورده‌های آمورف و کم دانسیته ی فرآیند پیرولیز در دمای بالاتر از ۱۴۰۰ سانتیگراد تبلور پیدا می‌کنند که این مساله کنترل ریزساختار کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی را مشکل می‌سازد. از روش پرس گرم[1] نیز می‌توان کامپوزیت C/C-ZrC-SiC را تولید کرد. روش PIP روشی است که طی آن می‌توان به بدنه همگن سرامیکی برای تولید کامپوزیت مدنظر دست یافت. در ادامه روش‌های PIP، RMI، و RI که از نظر اقتصادی مناسب تر هستند شرح داده می‌شوند[۱۴ و۱۵].

روش PIP روشی مطمئن است که ساختاری با بدنه یکپارچه و همگن به دست می‌دهد. همچنین کامپوزیت حاصل شده از این روش ساختاری نزدیک به شبکه دارد و می‌تواند در اشکال پیچیده و ابعاد بزرگ تولید شود. در این روش از یک آغازگر آلی حاوی زیرکنیوم و ماده آلی دارای سیلیسیوم مثل پلی کربوسیلان استفاده می‌شود. این آغازگرها به همراه یک حلال که به نسبت معین با هم مخلوط شده‌اند به یک پیش ساخته کربنی که می‌تواند نمد کربنی یا پارچه‌های کربنی روی هم قرار گرفته باشد، تحت خلا یا بدون آن اعمال می‌شود. سپس در دمای بالا عملیات حرارتی اتفاق می‌افتد تا فازهای ZrC و SiC مورد نظر تولید شوند. این چرخه اعمال و عملیات حرارتی می‌تواند چندین بار تکرار شود تا کامپوزیت به دانسیته مناسب برسد[۱۶، ۱۷ و ۱۸].

وانگ[2] و همکارانش [۱۹] با استفاده از روش RMI کامپوزیت C/C-ZrC تولید کردند. آن‌ها مذاب ترکیب آلیاژی $Si_{0.87}Zr_{0.13}$ که ترکیبی نزدیک به نقطه یوتکتیک این دو عنصر می‌باشد را به نمد کربنی که با استفاده از روش لایه نشان از فاز بخار یک لایه کربن بر روی آن داده شده بود، اعمال کردند. پیش ساخته کربنی در این روش توسط مکانیزم مکش لوله‌های مویین با مذاب متراکم می‌شود و کامپوزیت حاصل می‌شود. هر قدر دانسیته کامپوزیت‌های از این نوع بالاتر باشد، خلل فرج کم تر و استحکام آن بالاتر خواهد بود.

به روش RI، پائول[3] و همکاران [۲۰] با استفاده از پودرهای ZrB_2، SiC، LaB_6 و HfB_2 و رزین فنولیک به عنوان منبع کربنی و استون دوغابی از مواد سرامیکی با آسیاب توسط گلوله‌های آلومینایی به مدت ۴۸ ساعت تهیه کردند. سپس آن‌ها پیش ساخته کربنی را درون دوغاب سرامیکی به صورت دستی فشرده شد تا حداکثر میزان تلقیح در آن صورت گیرد و پس از آن نمونه خشک شد. سه بار چرخه تلقیح و خشک کردن تکرار شد تا میزان دانسیته حداکثر شود. پس از آن در دمای ۹۰۰ سانتیگراد نمونه‌ها طی دو ساعت پخته شدند.

۲- نتیجه‌گیری

با توجه به بخش ۱-۱ و بررسی مواد دارای پتانسیل برای استفاده در کاربردهای هوافضایی، مشخص می‌شود که کامپوزیت سازی، در جهت افزایش استحکام از طریق محدود سازی رشد دانه و همچنین افزایش مقاومت به اکسیداسیون عمل می‌کند لذا ترکیب دو یا سه تایی از چند کامپوزیت فوق دما بالا که مطابق بخش ۱-۳ با ایجاد لایه غیر فعال در برابر نفوذ اکسیژن، خواص فرسایشی مناسب تری نسبت به سرامیک تک فاز داشته باشند، بهترین گزینه جهت ساخت قطعه در کاربرد یاد شده می‌باشد. همچنین تقویت کامپوزیت با الیاف کربنی خواص استحکام و مقاومت به شوک حرارتی آن را افزایش می‌دهد. در مورد روش ساخت این قطعه نیز می‌توان عنوان کرد که بهترین‌ها روش‌ها PIP، RMI و SI می‌باشند. در روش PIP بدنه‌ای همگن و یکپارچه با اندازه دانه مناسب به وجود می‌آید. همچنین در این روش قادر به تولید اشکال پیچیده و با ابعاد بزرگ هستیم. از سوی دیگر عیب PIP آن است که رسیدن به تراکم مناسب در این روش مشکل می‌باشد. چرخه‌های متمادی PIP که برای بالا بردن دانسیته انجام می‌شوند، هزینه و زمان تولید را بسیار بالا می‌برند و از سوی دیگر با پیرولیز و اعمال دمای بالا طی هر چرخه به کامپوزیت، استحکام الیاف کربنی و به تبع خواص مکانیکی نمونه کاهش پیدا می‌کند. روش RMI موثر تر از PIP در جهت افزایش تراکم عمل می‌کند. این روش ساده، هزینه به نسبت کم تری را نیز داراست. بروز میکرو ترک ها در این جا بسیار شایع می‌باشد که یک

[1] Hot press
[2] Wang
[3] Paul

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]

عامل در افت خواص مکانیکی و سایشی نمونه به شمار می رود. الیاف در معرض مذاب فلزات آسیب پـذیری زیـادی دارنـد و بـا واکنش کردن با فلزات ممکن است خواص خود را از دست بدهند. در RMI فازهای نهایی به روش درجا از مـذاب فلـزی حاصـل می‌شوند اما همواره درصدی از فلز به صورت واکنش نکرده در سیستم باقی می‌ماند که خواص سایشی فلز بسیار کم تر از کاربیـد یا بورید آن فلز می‌باشد و این خود یک عامل منفی است. لذا روش پیشنهادی همان روش استفاده از دوغـابی (SI) اسـت کـه در این روش نیز چالش رشد دانه و کنترل تخلخل پیش رو می‌باشد.

مراجع

[1] Solid Rocket Motor Nozzles, National Aeronautics and Space Administration, Chemical Propulsion. SP-8115. JUNE 1975.

[2] P. thakre, V.Yang. Chemical erosion of refractory metal nozzle inserts in solid propellants rocket motors. Journal of propulsion and power, Vol 25. No 1. 2009.

[3] K. Li. X.Shen, He.Li, S. Zhang, T. Feng, L. Zhang, Ablation of the Carbon/Carbon Composite Nozzle-Throat in A Small Solid Rocket Motor. C/C Composites Technology Research Center, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an Shaanxi, 710072, PR China.

[4] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy. UHTCs Ultra high temperature ceramic materials for extreme environment applications. The Electrochemical Society Interface. 30-36. 2007.

[5] F. Monteverde, A. Bellosi, S.Guicciardi, Journal of European ceramic society. 22. 279-288. 2002.

[6] F. Monteverde, A. Bellosi, Adv. Engineering Materials. 6. 331-336. 2004.

[7] F. Monteverde, A. Bellosi, journal of material research. 19. 3576-3585. 2004.

[8] D. D. Radev, M. Marinov, journal of alloys and compounds. 244. 48-51. 1996.

[9] T. Tsuchida, S. Yamamoto, journal of European ceramic society. 24. 45-51. 2004.

[10] S. C. Zhang. G. E. Hilmas, W. G.Fahrenholts, journal of American ceramic society. 89. 1544-1550. 2006.

[11] S. Guo. Y. kagawa .Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB2-SiC composites. Journal of European ceramic society 28. 1279-1285. 2011.

[12] J. Xie, K. Li, H. Li, Q. Fu, L. Gue. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC Composites under an oxyacetylene torch at 3000°C. Ceramics international 39. 4171-4178. 2013.

[13] K.Li, X. Jing, F. Qian-gang, L. He. Jun, G. Ling-jun, Effect of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites. Carbon 57. 161- 168. 2013.

[14] H. Li, L. Zhang. L. Cheng. Y. Wang. Fabrication of 2D C/ZrC-SiC Composite and its structure evolution under high-temperature treatment up to 1800°C. Ceramics international 35. 2831-2836. 2009.

[15] D. Zhao, C. Zheng , H. Hu, Y. Zhang . Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis. Ceramic International. 37. 2089-2093. 2011.

[16] D. Huang , M. Zhang , Q. Huang, L. Wang , L. Xue , X. Tang, K. He. Ablation mechanism of C/C-ZrB_2-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of C_f/ZrB_2 Corrosion Science 98. 551-559. 2015.

[17] D.Zhao. C.Zhang. H.Hu. Y.Zhang. Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composites in oxyacetylene torch environment. Composites science and technology 71. 1392-1396. 2011.

[18] H. Wu, C. Xie, W. Zhang, J. Zhang . Fabrication and properties of 2D C/C-ZrB_2-ZrC-SiC composites by hybrid precursor infiltration and pyrolysis. Adv. Appl. Ceram. 112 366-373. 2013.

[19] Y. Wang. X. Zhu. L. Zhang. L. Cheng. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $Si_{0.78}Zr_{0.13}$ alloy. Ceramics international 38. 4337-4343. 2012 .

[20] A. Paul, S. Venugopal, J.G.P Binnr, B Vaidhyanathan, A.C.J. Heaton, P.M. Brown, UHTC-Carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterization. European ceramic society 33. 423-432. 2013.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.2.58.3.5]