فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۲، شماره‌ی ۱، بهار ۱۴۰۲

بررسی اثر مقدار پودرهای سرامیکی ZrB_2-ZrC-SiC بر چگالی نسبی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت C/C-ZrB_2-ZrC-SiC ساخته شده با پارچه کربنی و نمد به روش سینتر بدون فشار

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فرهاد فرهنگ‌راد[۱]، مهری مشهدی[۲]*

[۱] دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

[۲] دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

* me_mashadi@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ تیر ۱۴۰۲

پذیرش: ۱ مهر ۱۴۰۲

صفحه ۶۵ تا صفحه ۹۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

کامپوزیت‌های پارچه کربنی و نمد تقویت شده با سرامیک‌های فوق دمابالا به دلیل وزن کم آن‌ها در عین حال خواص فیزیکی، مکانیکی و فرسایشی پیشتاز آن‌ها در صنعت هوافضا مورد توجه هستند. در این تحقیق کامپوزیت‌ها از پارچه الیاف کربن و نمد و رزین فنولیک به عنوان زمینه و از ترکیب پودرهای ZrB_2: ۷۶، ZrC: ۱۰، SiC: ۱۰ درصد وزنی به عنوان تقویت کننده و B_4C: ۴ درصد وزنی به عنوان کمک سینتر استفاده شد. پودرهای سرامیکی با درصد وزنی ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد به لایه‌های پارچه کربن و نمد پاشیده شد و به منظور مقایسه، نمونه‌های ۱۰۰ درصد پودر سرامیکی و ۱۰۰ درصد پارچه و نمد به عنوان نمونه شاهد ساخته شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن پرس شده و پس از عملیات حرارتی از فرآیند تفجوشی بدون فشار استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش درصد پودر، چگالی و جمع شدگی نمونه‌ها افزایش یافته که بیش‌ترین چگالی مربوط به نمونه فاقد پارچه کربنی و نمد با چگالی نسبی ۹۸/۵ به دست آمد. همچنین تخلخل ظاهری با افزایش درصد وزنی پودر کاهش پیدا کرده که کم‌ترین میزان تخلخل ظاهری نیز مربوط به نمونه فاقد پارچه کربنی و نمد با مقدار ۰/۵ درصد است. در این پژوهش مشخص گردید که کم‌ترین نرخ اکسایش خطی مربوط به نمونه حاوی ۷۵ درصد پودر سرامیکی در گروه پارچه کربنی با مقدار $۳/۱۷\times۱۰^{-۲}$ (mm/s) و نمونه حاوی ۷۵ درصد پودر با مقدار $۳/۶۱\times۱۰^{-۲}$ (mm/s) در گروه نمد است.

کلیدواژه:

کامپوزیت فوق دمابالا، کامپوزیت کربن/کربن، کامپوزیت ZrB_2-ZrC-SiC پارچه کربن، نمد، اکسیداسیون.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1401.12.0.6.9

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های کربن خانواده‌ای از مواد با خواص منحصر به فرد می‌باشند که آن‌ها را برای گستره وسیعی از کاربردها بسیار جذاب می‌سازد، به خصوص وقتی که نیاز به موادی با

چگالی پایین با خواص مطلوب می‌باشد. کامپوزیت‌های با زمینه کربن کاندیدای بسیار مناسبی برای ساخت مواد با نسبت «استحکام فشاری به وزن» بالا می‌باشند و مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست سرامیک‌ها را به میزان چشمگیری بهبود می‌دهد که از جمله کاربرد آن‌ها در بدنه و کلاهک موشک، و سایر ادوات نظامی و دفاعی می‌باشد. این مواد دارای چگالی پایین بوده و خواص مکانیکی بسیار بالا نظیر استحکام کششی (گاهی بیش‌تر از ۳۰۰۰ مگاپاسکال) در دماهای بالا و در محیط عاری از اکسیژن از خود نشان می‌دهند و می‌توانند در دمای بالای ۲۵۰۰ درجه بدون استفاده از سیستم خنک کننده مورد استفاده قرار گیرند [۱، ۲، ۳، ۴]. برای کاهش درصد تخلخل ظاهری در نمونه‌های ساخته شده توسط پارچه از رزین فنولیک استفاده می‌شود.

همچنین کامپوزیت‌های کربن/کربن این قابلیت را دارند که در محیط شیمیایی خورنده مورد استفاده قرار گیرند اما به شدت نسبت به اکسیژن حساس بوده و در سیستم‌های حفاظتی دمابالا، که دما به سرعت از دمای اتاق تا ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد آسیب پذیر هستند و نیاز به محافظت در برابر اکسیژن دارند. ترکیب‌های دیرگداز همچون کاربیدها و نیتریدهای سرامیکی با نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت به اکسید شدن بالا شناخته می‌شوند. این ترکیب‌های دیرگداز تحت عنوان سرامیک‌های دمابالا[1] نام‌گذاری شده و به منظور افزارش خواص به کامپوزیت کربن/کربن اضافه می‌شوند [۱]. اضافه‌کننده‌ها به عنوان تقویت کننده، افزایش تراکم، بهبود خواص ترمومکانیکی و رفتار اکسایشی به کار می‌روند. برخی از اضافه‌کننده‌ها به منظور حذف اکسیدها، برای ممانعت از اکسید شدن بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند، درحالی که برخی دیگر به منظور افزایش خواص مکانیکی به کامپوزیت اضافه می‌شوند.

تحقیقات متعدد انجام شده نشان داده است اضافه کردن دی‌بورید زیرکونیم باعث بهبود خواص اکسیداسیون در کامپوزیت‌ها می‌گردد. رفتار اکسیداسیون ZrB_2 در رنج دمایی مختلف (۵۰۰ الی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفته است که با افزایش دما از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد یک لایه صاف متشکل از B_2O_3 در سطح کامپوزیت تشکیل شده که با افزایش دما تا ۱۳۷۰ درجه سانتی‌گراد لایه B_2O_3 تبخیر شده که باعث افزایش نرخ اکسیداسیون ZrB_2 می‌شود. نرخ اکسیداسیون تابعی از پارامترهای ترمودینامیکی مانند فشار جزئی B_2O_3 و فشار اکسیژن است [۵]. خواص اکسیداسیون کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 دی‌بورید زیرکونیم جزء سرامیک فوق دمابالا است که به علت پیوند قوی کوولانت، دارای دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و پایداری شیمیایی مناسبی در دماهای بالا دارد. دی‌بورید زیرکونیم دارای سختی بالا (۲۰ گیگاپاسکال) و مدول الاستیسیته بالا (بیش‌تر از ۵۰۰ گیگاپاسکال) است. همچنین وجود پیوند فلزی در ساختار آن، باعث ضریب رسانش حرارتی و الکتریکی بالا می‌شود. خواص مکانیکی خوب به همراه هدایت حرارتی بالا، دی‌بورید زیرکونیم را گزینه مناسبی برای استفاده در سیستم‌های حفاظت حرارتی (TPS)[2] در وسائل نقلیه مافوق صوت، لبه‌های تیز در کاوشگرهای فضایی و موشک‌ها بدل کرده است [۶، ۷، ۸].

[1] UHTCs

[2] Thermal Protection System

کاربید فلزات واسطه[1] دارای خواص قابل ملاحظه‌ای هستند که باعث شده محققان از آن‌ها در ساخت اجزا وسائل هوایی استفاده کنند. این خواص شامل نقطه ذوب بالا در NbC، ZrC، TaC، HfC و غیره (بالاتر از ۳۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) و سختی بالا و پایداری شیمیایی است که این خواص به دلیل وجود پیوند بسیار قوی در شبکه کریستالی آن می‌باشد. تشکیل ترکیب ZrO_2 به دلیل فشار بخار پایین حاصل از اکسید شدن ZrC در دمای ۲۷۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث ایجاد یک لایه حفاظتی در سطح شده و سرعت ورود اکسیژن به لایه‌های پایین‌تر را کاهش می‌دهد [۹]. تحقیقات متعددی در مورد استفاده از کاربید زیرکونیم در شرایط کاربری فوق دمابالا انجام گردیده است که علت آن مقاومت به خوردگی بالای کاربید زیرکونیم است. نازل[2] موتور موشک‌ها و اجزا وسایل نقلیه مافوق صوت، تحت تماس مستقیم با جریان هوای داغ حین کاربری هستند به همین دلیل اجزا مورد استفاده در ساخت این قطعات باید در وحله اول دارای نقطه ذوب بالا باشند. سرامیک کاربید زیرکونیم یک ماده مطلوب در این زمینه است اما محدودیت‌هایی نیز در استفاده از آن وجود دارد. سینتر پذیری پایین کاربید زیرکونیم به دلیل ضریب نفوذ[3] پایین و پیوند قوی کووالانت باعث ممانعت از رسیدن به چگالی کامل می‌شود. [۱۰، ۱۱]. محسن جاروند و همکاران [۱۲] اثر مقدار افزودن ZrC به کامپوزیت ZrB_2-SiC-ZrC توسط فرآیند SPS را با دما و زمان نگهداری متفاوت مورد بررسی قرار دادند که مشخص گردید با افزایش جزء ZrC از ۴ درصد حجمی به ۱۲ درصد حجمی خواص اکسیداسیون با افزایش دما و زمان نگهداری کاهش یافته و یک مقدار بهینه در استفاده از جزء ZrC را باید متصور بود. مقاومت اکسیداسیون پایین از معایب استفاده از کاربید زیرکونیم به تنهایی در کاربری‌های دمابالا می‌باشد که استفاده از کاربید سیلیسیم به همراه کاربید زیرکونیم جهت بهبود خواص اکسیداسیون و سینترپذیری کاربید زیرکونیم رایج است [۱۳]. در سال‌های اخیر تحقیقات متنوع و خلاقانه متعددی در مورد کامپوزیت‌ها و فرآیندهای ساخت آن انجام شده است. کامپوزیت پارچه کربن تقویت شده با کاربید سیلیسیم به علت خواص منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۴، ۱۵]. کامپوزیت‌های الیاف کربن تقویت شده با کاربید سیلیسیم به صورت وسیعی در سازه‌های مورد استفاده در دماهای بسیار بالا نظیر نازل موشک[4]، قطعات دارای زوایای تیز[5] و سازه‌های ورود مجدد به جو[6] قرار می‌گیرند [۱۶، ۱۷].

همچنین با توجه به مستندات ارائه شده توسط گو[7] و همکاران [۱۸]، اضافه کردن کاربید سیلیسیم به دی‌بورید زیرکونیم باعث بهبود خواص استحکام، اکسیداسیون، شوک حرارتی و مقاومت در برابر فرسایش می‌شود که علت بهبود خواص اکسیداسیون و مقاومت در برابر فرسایش ایجاد یک لایه اکسیدی منسجم اکسیدی در سطح فرسایش می‌باشد. اگرچه کامپوزیت‌های ZrB_2-ZrC-SiC عملکرد بسیار بهتری نسبت به سیستم‌های مونوفاز یا فاز دوتایی نشان داده‌اند، اما

[1] Transition metal carbides
[2] nozzle
[3] Self-diffusion coefficient
[4] Rocket Nozzle
[5] Sharp leading edge
[6] Reentry vehicle
[7] Shu-Qi Guo

مشکلات مهمی از جمله محدودشدن قابلیت سینتر، شکنندگی ذاتی و مقاومت در برابر اکسیداسیون ضعیف هنوز هم کاربردهای مهندسی آن‌ها را محدود می‌کند. در میان سرامیک‌های فوق دمابالا، استفاده از سرامیک‌های بر پایه بوراید به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند مورد توجه هستند. وجود ساختار فلزی بور در ترکیب زیرکونیم باعث افزایش هدایت حرارتی دی‌بورید زیرکونیم شده که می‌تواند به خروج حرارت از سطح کمک کرده و تا حدودی باعث کاهش دمای سطح گردد. به طور کلی اضافه کردن سرامیک پایه زیرکونیم (کاربید زیرکونیم و دی‌بورید زیرکونیم و ...) همزمان به همراه کاربید سیلیسیم به بستر کامپوزیت کربن/کربن باعث بهبود خواص فرسایشی کامپوزیت کربن/کربن می‌گردد [۱۹].

حضور اکسید بر سطوح ذرات، مشکلاتی را حین فشرده‌سازی و سینتر ایجاد می‌کند به صورتی که باعث افزایش دمای مورد نیاز در سینتر و فشار جهت فشرده‌سازی نمونه می‌شود. اضافه کردن ترکیبات کربن‌دار نظیر B_4C می‌تواند با اکسیدهای تشکیل شده بر روی ذرات واکنش داده و با حذف آن‌ها فشرده سازی با سهولت بیشتری انجام پذیرد [۶]. در پژوهشی مشابه توسط مشهدی و همکاران [۲۰]، خواص فرسایش کامپوزیت C/C-ZrB_2-SiC و اثر افزودن ZrC ساخته شده توسط روش سینتر بدون فشار مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد وجود ZrC باعث بهبود خواص فرسایش می‌شود که ۵۷ درصد وزن کل کامپوزیت از پودرهای سرامیکی و ۴۳ درصد وزنی از پارچه کربنی تشکیل شده بود. همچنین رحیمی و همکاران [۲۱]، خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت به فرسایش کامپوزیت ZrC-SiC-ZrB_2 را که از مخلوط پودری $ZrSiO_4/C/B_2O_3$ به روش کربوترمال به همراه پارچه و خرده الیاف کربنی با نسبت وزن پودرهای سرامیکی ZrC-30SiC-10ZrB_2 ساخته شده بود را مورد بررسی قرار دادند که در پژوهش حاضر هدف بررسی اثر پودرهای سرامیکی ZrB_2-ZrC-SiC با درصدهای وزنی صفر تا صد درصد بر خواص اکسیداسیون کامپوزیت C/C می‌باشد.

روش‌های متنوعی برای ساخت کامپوریت کربن/کربن تقویت شده با سرامیک‌های فوق دمابالای ZrB_2، ZrC، SiC نظیر CVI[1]، RMI[2]، SI[3]، PIP[4] و غیره رایج است اما روش سینتر بدون فشار به دلیل هزینه پایین این فرآیند دارای اهمیت می‌باشد اما وجود چالش‌هایی نظیر دشوار بودن تراکم و دستیابی به چگالی بالا در این فرآیند وجود دارد که در این پژوهش هدف دستیابی به قطعات کامپوزیتی مستحکم، مقاوم به اکسیداسیون با چگالی بالا با استفاده از سرامیک‌های ZrB_2، ZrC و SiC تقویت شده توسط دو گروه نمد[5] و پارچه کربنی و از طریق روش سنیتر بدون فشار می‌باشد. در نهایت به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD) برای بررسی خواص فیزیکی و به منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون شعله اکسی‌استیلن استفاده شد.

۲- روش تحقیق

[1] Chemical vapor infiltration
[2] Reactive melt infiltration
[3] Slurry impregnation
[4] Precursor infiltration and pyrolysis
[5] Felt

۲-۱- تجهیزات مربوط به آماده‌سازی نمونه

به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد یک ترکیب همگن از دستگاه آسیای ماهوارهای با مدل NARYA-MPM 4*250 H ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس استفاده شد. فرآیند آسیاب در محفظه و گلوله‌هایی از جنس ZrO_2 انجام گرفت. محصول خروجی از آسیا با استفاده از یک خشک کن با مدل «فور ۵۵ لیتری هوشمند استیل» ساخت شرکت شیماز خشک شد. شکل‌دهی اولیه پودر گرانول شده توسط پرس تک محوره ۶۰ تن هیدرولیک ساخت شرکت جاوید پرس و در یک قالب فولادی انجام گرفت.

۲-۲- ساخت نمونه کامپوزیتی

نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش در دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند. در گروه اول از پارچه کربنی و در گروه دوم از نمد به عنوان زمینه استفاده شده است. لازم به ذکر است درصد وزنی پودرهای استفاده شده در هر دو گروه (به ترتیب اعداد) یکسان بوده و متغیر این پژوهش مقدار پودرهای سرامیکی با ترکیب ثابت است. همچنین فرآیند تولید این دو گروه با هم برابر و در شرایط یکسان بوده است.

پودرهای مورد استفاده در ساخت نمونه‌های کامپوزیتی شامل ZrB_2، ZrC، SiC و پودر B_4C می‌باشد که مشخصات آن‌ها به همراه پارچه کربن و نمد در جدول ۱ آمده است. در این تحقیق پودرهای ZrB_2, ZrC, SiC, B_4C به صورت جداگانه به مدت دو ساعت به همراه اتانول ۹۹ درصد و جداکننده شیمیایی توسط دستگاه آسیاب ماهواره‌ای آسیاب شد. سپس پودرهای خشک شده با توجه به طراحی آزمایش و مطابق جدول ۲ به تفکیک نمونه‌ها وزن و مخلوط شد. پودرهای مخلوط شده مجددا به مدت دو ساعت به صورت جداگانه آسیاب شده و خشک گردیده و در نهایت گرانوله شد. پارچه کربنی و نمد در ابعاد قالب (۱۵×۱۵ میلی‌متر) برش داده شده و در رزین فنولیک به صورت غوطه‌وری آغشته شد. مخلوط پودر بین لایه‌های پارچه کربنی و نمد پاشیده شد. پس از خشک شدن نمونه‌ها عملیات پرس با استفاده از قالب فولادی مکعبی شکل در ابعاد ۱۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر با فشار ۱۰۰ MPa پرس گردید.

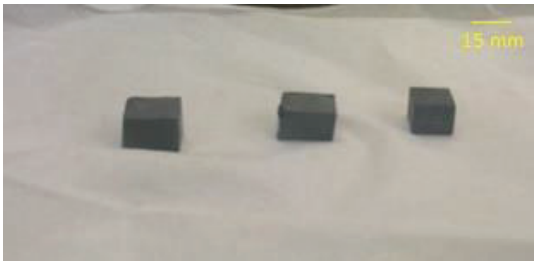
جدول ۱- مشخصات پودرهای مورد استفاده در کامپوزیت C/Cf-ZrB_2-ZrC-SiC

نوع ماده	شرکت تولیدکننده	اندازه ذرات	درصد خلوص
ZrB_2	Hebei suoyi	۳ µm	۹۹>
SiC	Hebei suoyi	۴۰ µm	۹۹>
ZrC	Hebei suoyi	۲ µm	۹۹>
B_4C	Kumthai Co	۴۰ nm	۹۹>
نمد	Hebei Huaren Felt	چگالی: ۰/۴۵ (g/cm^3)	-
پارچه کربن	Yixing Zhongfu	چگالی: ۱/۹ (g/cm^3)	۱۰۰

جدول ۲- درصد وزنی پودرها برای کامپوزیت C/Cf -ZrB_2-ZrC-SiC-B_4C

درصد وزنی ZrB_2	درصد وزنی ZrC	درصد وزنی SiC	درصد وزنی B_4C
۷۶	۱۰	۱۰	۴

نمونه‌های فشرده شده به جهت افزیش استحکام خام تحت پرس ایزواستاتیک سرد CIP[1] با فشار ۲۰۰ MPa قرار گرفت. سپس عملیات حرارتی آن‌ها در دو مرحله پیرولیز به جهت خروج مواد فرار در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و سینتر در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد.

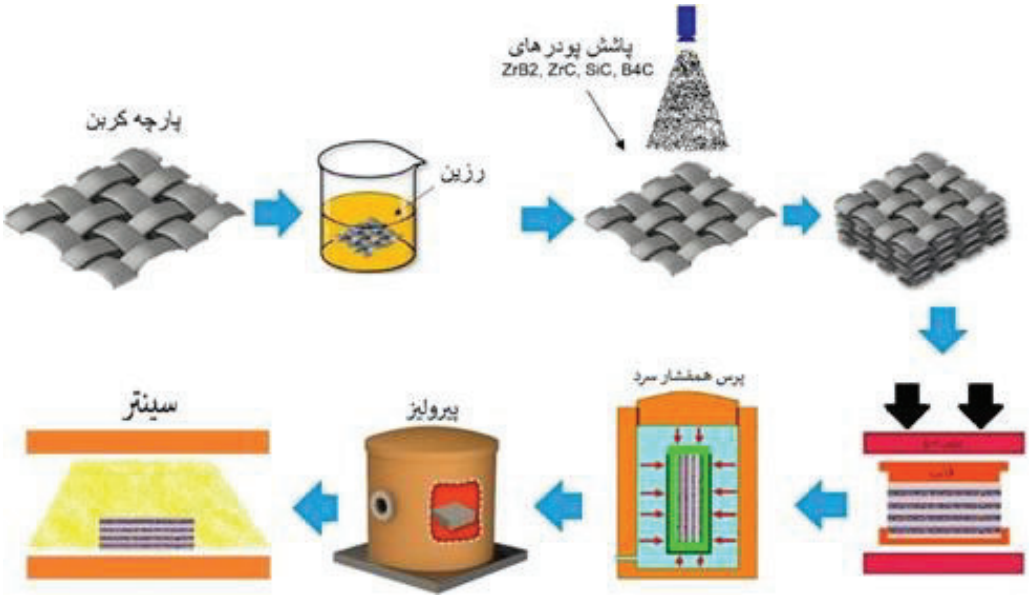


شکل ۱- تعدادی از نمونه‌های سینتر شده.

پس از عملیات سینتر نمونه‌ها برای بررسی ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی SEM مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت به منظور بررسی مقاومت آن‌ها در برابر اکسایش، تحت حرارت ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط مشعل اکسی‌استیلن به مدت یک دقیقه قرار گرفتند. شماتیک فرآیند ساخت نمونه در شکل ۲ آورده شده است.

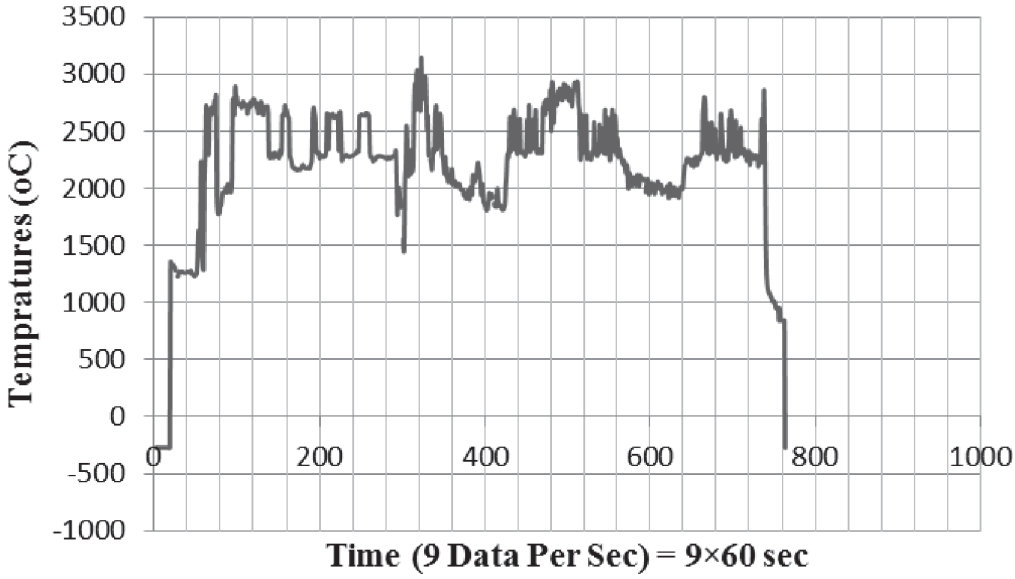
۲-۳- آزمون اکسیداسیون

رفتار اکسیداسیون قطعه توسط آزمون اکسی‌استیلن با اعمال دمای ۲۵۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ ثانیه انجام شد. فاصله بین نمونه تا سوزن نازل ۱۰ میلی‌متر و قطر داخلی نازل ۲ میلی‌متر است. آهنگ دمایی آزمون اکسی‌استیلن در تصویر ۳ آمده است. تحلیل سطح اکسید شده قطعات از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی انجام گرفت.



شکل ۲- شماتیک فرآیند ساخت کامپوزیت C/Cf -ZrB_2-ZrC-SiC.

[1] Cold Isostatic Press



شکل ۳- آهنگ دمایی آزمون اکسی استیلن به مدت ۶۰ ثانیه.

۳- نتایج و بحث

در این فصل نتایج حاصل از آزمایشات انجام گرفته مطابق با اهداف تعیین شده ارائه گردیده و پیرامون آن‌ها، تحلیل، بررسی و نتیجه‌گیری شده است. مباحث این فصل شامل بررسی مواد اولیه، ریزساختار کامپوزیت‌های تهیه شده، اندازه‌گیری چگالی، تخلخل ظاهری و بررسی رفتار اکسیداسیون کامپوزیت‌ها در برابر حرارت اعمالی توسط مشعل اکسی‌استیلن به مدت ۶۰ ثانیه و همچنین بررسی سطح نمونه‌های اکسید شده می‌باشد.

۳-۱- نتایج چگالی

پس از عملیات سینتر مشاهده شد که کلیه نمونه‌ها بین ۱/۲ تا ۳/۶ درصد کاهش وزن داده و ابعاد آن‌ها اندکی افزایش یافته است. علت کاهش وزن نمونه‌ها خروج مواد فرار موجود در آن‌ها حین فرآیند پیرولیز و تف جوشی می‌باشد.

در نامگذاری نمونه‌ها از پیشوند ZSZ نشان‌دهنده ترکیبات پودری استفاده شده در کامپوزیت (ZrB_2-SiC-ZrC) بوده و عدد میانی نشانگر درصد وزنی پارچه کربن و نمد مورد استفاده در نمونه و از پسوند cfe که نشانگر نمد (Carbon Felt) و cfa نشانگر پارچه کربن (Carbon Fabric) می‌باشد مورد استفاده قرار گرفته است.

از علل افزایش ابعاد نمونه‌ها بعد از سینتر و آزمایش مشعل اکسی‌استیلن، می‌تواند انبساط هوای فشرده شده بین ذرات و گسترش انفصال هرچه بیش‌تر فصل مشترک الیاف یا ذرات سرامیکی و همچنین ایجاد فازهای جدید باشد. این مکانیزم در نمونه ZSZ-75Cfa و ZSZ-100Cfa در گروه پارچه کربنی مشهود است که به تبع آن کاهش چگالی زیادی در این نمونه به علت بادشدگی مشاهده شد که احتمالا علت آن علاوه بر مکانیزم یاد شده، محبوس شدن محصولات واکنشی حین فرآیند تفجوشی و عدم توانایی در خروج آن‌ها بوده است. از طرف دیگر عدم وجود کافی پودرهای سرامیکی می‌تواند علت بادشدگی این نمونه باشد به طوری که به علت کم بودن

پودرها و به تبع آن عدم چسبندگی کافی بین دانه‌های پودری و الیاف، استحکام مورد انتظار در بین لایه‌های پارچه کربنی به دست نیامده و باعث جدا شدن لایه‌ها از یکدیگر شده است (جداول ۵ و ۶).

جداول ۷ و ۸ نتایج چگالی و درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت‌های سینتر شده در ۲۱۵۰ درجه را نشان می‌دهد. مطابق نتایج نمونه ZSZ-25Cfa در گروه پارچه کربنی و نمونه ZSZ-100Cfe در گروه نمد چگالی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌های گروه خود دارند که در نتیجه درصد تخلخل ظاهری کم‌تری نیز از خود نشان می‌دهند که احتمالا به دلیل بالاتر بودن چگالی دارای استحکام بالاتری نیز خواهند بود.

جدول ۳- درصد کاهش وزن نمونه‌های کامپوزیت Cf-ZrB_2-ZrC-SiC پس از عملیات سینتر

	ZSZ	پارچه کربن				نمد			
		ZSZ-100cfa	ZSZ-75cfa	ZSZ-50cfa	ZSZ-25cfa	ZSZ-100cfe	ZSZ-75cfe	ZSZ-50cfe	ZSZ-25cfe
کاهش وزن (٪)	۱۱	۱۸	۲۶	۲۳	۲۲	۳۶	۳۸	۳۶	۲۱

جدول ۴- درصد کاهش وزن نمونه‌های کامپوزیت Cf-ZrB_2-ZrC-SiC پس از آزمایش اکسی‌استیلن به مدت ۶۰ ثانیه

	ZSZ	پارچه کربن				نمد			
		ZSZ-100cfa	ZSZ-75cfa	ZSZ-50cfa	ZSZ-25cfa	ZSZ-100cfe	ZSZ-75cfe	ZSZ-50cfe	ZSZ-25cfe
کاهش وزن (٪)	-۰/۴	۳/۲	۳/۹	۱۸/۶	۱۸/۳	۲/۱	۴/۲	۸/۶	۱۶/۰

جدول ۵- نتایج چگالی و درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت Cf-ZrB_2-ZrC-SiC تقویت شده با پارچه کربنی

نمونه	درصد پارچه کربن	درصد وزنی پودر	چگالی نسبی	تخلخل‌های باز
ZSZ	۰	۱۰۰	۹۸/۵	۰/۵
ZSZ-100cfa	۱۰۰	۰	۴۶/۵۱	۳۶/۴۸
ZSZ-75cfa	۷۵	۲۵	۳۸/۲۷	۵۵/۲۱
ZSZ-50cfa	۵۰	۵۰	۴۴/۵۸	۴۲/۶۴
ZSZ-25cfa	۲۵	۷۵	۶۴/۳۱	۳۳/۴۲

جدول ۶- نتایج چگالی و درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت Cf-ZrB_2-ZrC-SiC تقویت شده با نمد

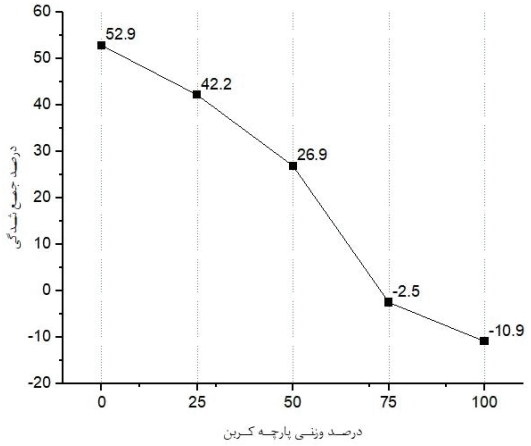
نمونه	درصد نمد	درصد وزنی پودر	چگالی نسبی	تخلخل‌های باز
ZSZ	۰	۱۰۰	۹۸/۵	۰/۵
ZSZ-100cfa	۱۰۰	۰	۶۸/۱۰	۴۶/۳۱
ZSZ-75cfa	۷۵	۲۵	۶۴/۳	۴۶/۶۹
ZSZ-50cfa	۵۰	۵۰	۶۲/۶۴	۴۹/۵۵
ZSZ-25cfa	۲۵	۷۵	۶۴/۰۲	۴۸/۱۵

افزایش چگالی با افزایش درصد وزنی پودر در گروه پارچه کربنی با توجه به وجود فواصل و منافذ موجود در پارچه کربنی معقول به نظر می‌رسد. با توجه به ماهیت پارچه کربنی، همچنین نوع فرآیند ساخت نمونه‌ها در این پژوهش که به صورت لایه‌چینی است، فضای خالی بین الیاف همجوار و همچنین لایه‌ها زیاد بوده که با افزایش درصد وزنی پودر اعمالی این فواصل توسط پودرهای سرامیکی پر شده و سبب افزایش چگالی آن می‌شوند به عبارت دیگر با افزایش پودرهای سرامیکی فضای خالی پارچه کاسته و باعث افزایش چگالی نمونه می‌گردد. نکته قابل تامل و برخلاف موارد ذکر شده در نمونه ZSZ-100Cfa که فاقد پودرهای سرامیکی می‌باشد چگالی نسبی مقدار ۴۶/۵۱ به دست آمده که که احتمالا علت آن بادشدگی نمونه و افزایش تخلخل‌های بسته آن می‌باشد که در بخش مطالعات ریزساختاری بحث می‌شود. اما در نمونه‌های با زمینه نمد، با افزایش درصد وزنی پودر شاهد کاهش چگالی هستیم که علت آن می‌تواند ماهیت و ساختار پارچه نمد باشد که به علت عدم وجود فضای خالی در بین تار و پود آن، در شرایط عادی امکان نفوذ ذرات داخل آن وجود نداشته و قرارگیری ذرات پودری بین لایه‌ها باعث ایجاد فضای خالی بیش‌تری در فصل مشترک پودر و پارچه شده است.

۳-۲- بررسی تغییرات درصد جمع‌شدگی حجمی

تغییرات درصد انقباض بعد از سینتر از اهمیت بالایی برخوردار است به طوری که در بیان چگالی و در نتیجه میزان سینترپذیری نمونه تاثیر به سزایی دارد. همانطور که بیان شد فرآیند سینتر در یک کوره القایی در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر خنثی به مدت زمان یک ساعت برای دو گروه از نمونه‌ها با ترکیب پودر یکسان انجام شد.

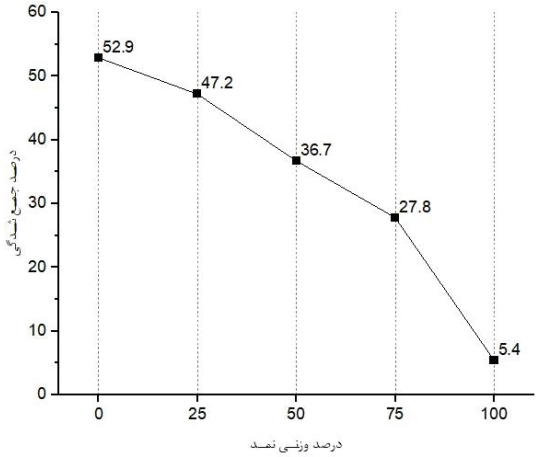
نمودار تغییرات درصد جمع‌شدگی نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده توسط روش لایه‌چینی و سینتر بدون فشار در شکل ۴ و ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی پودر و کاهش درصد وزنی نمد، جمع‌شدگی نمونه‌ها افزایش یافته است. افزایش درصد جمع‌شدگی با افزایش درصد وزنی پودرهای سرامیکی در کامپوزیت‌های ساخته شده توسط پارچه کربنی نیز دیده می‌شود در مقابل با کاهش درصد وزنی پودر و افزایش درصد وزنی پارچه کربنی و نمد، جمع‌شدگی کاهش یافته به طوری که در نمونه ZSZ-75Cfa و ZSZ-100Cfa شاهد انبساط نمونه‌ها پس از انجام عملیات سینتر هستیم. لازم به ذکر است داده‌های درصد جمع‌شدگی و چگالی میانگین ۳ نمونه می‌باشد.



شکل ۴- نمودار تغییرات جمع‌شدگی نمونه‌های تقویت شده با پارچه کربن پس از سینتر.

از مقایسه نتایج جمع‌شدگی و چگالی نمونه‌ها مشاهده می‌شود که چگالی و درصد انقباض با هم در ارتباط مستقیم هستند. درصد انقباض معیاری از انجام فرآیند سینتر است که هرچقدر افزایش یابد، بیانگر این نکته است که فرآیند سینتر بهتر

صورت گرفته است. عملیات سینتر سبب حذف تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی می‌شود [۸]. با حذف مواد فرار مانند رزین حین فرآیند پیرولیز تخلخل‌های نمونه‌ها افزایش می‌یابد. با توجه به مقدار ناچیز جمع‌شدگی نمونه ZSZ-100Cfe و افزایش حجم نمونه‌های ZSZ-100Cfa و ZSZ-75Cfa نشان‌دهنده وجود تخلخل‌های با حجم بالا در این نمونه‌ها و عدم انجام عملیات سینتر به طور مناسب است.



شکل ۵- نمودار تغییرات جمع‌شدگی نمونه‌های تقویت شده با فلت پس از سینتر.

۳-۳- مطالعه ساختاری (فازی) با استفاده از پراش پرتوی ایکس مخلوط پودرها

الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه ZSZ-50Cfa پس از عملیات سینتر در تصویر ۶ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های پراش، پیک‌های اضافی چندانی وجود ندارد که این امر بیانگر تشکیل فازهای واکنشی به مقدار بسیار اندک در حین فرآیند سینتر می‌باشد و فازهای اصلی مربوط به C و ZrB_2 است. پس از عملیات سینتر محصولاتی نظیر SiO_2 و $ZrSi_2$ در نمونه‌ها مشاهده شد. با توجه به ردیابی مقدار قابل توجهی از کربن توسط پراش اشعه ایکس، نشان می‌دهد که سطح الیاف کربن در نمونه ZSZ-50Cfa به صورت کامل توسط پودرهای سرامیکی احاطه نشده است که در نتیجه نمی‌تواند از الیاف کربن و نمونه به خوبی محافظت کند که علت عدم پوشش مناسب الیاف توسط پودر، پایین بودن درصد وزنی پودر اعمالی و توزیع نامناسب آن در بستر پارچه کربنی در نمونه‌های ZSZ-75Cfa و ZSZ-50Cfa است. پیک شماره ۱۲ مربوط به فاز SiC بوده که بسیار ناچیز است که علت آن احتمالا واکنش SiC با سایر عناصر می‌باشد. با توجه به درصد وزنی بسیار کم پودر کاربید بور مورد استفاده در نمونه‌ها، فاز B_4C توسط پراش اشعه ایکس شناسایی نشد.

فاز $ZrSi_2$ در پیک شماره ۸ تشخیص داده شده است که علت تشکیل آن واکنش ZrB_2 و SiC در حضور کربن می‌باشد. واکنش ۱ می‌تواند حین فرآیند تفجوشی رخ دهد به طوری که فاز $ZrSi_2$ (فاز شیشه) در دمای ۱۶۲۰ توسط واکنش ZrB_2 و SiC تشکیل شود و به عنوان کمک سینتر عمل کند [۲۲].

$$ZrB_2 + SiC = ZrSi_2 + B_4C \qquad (۱)$$

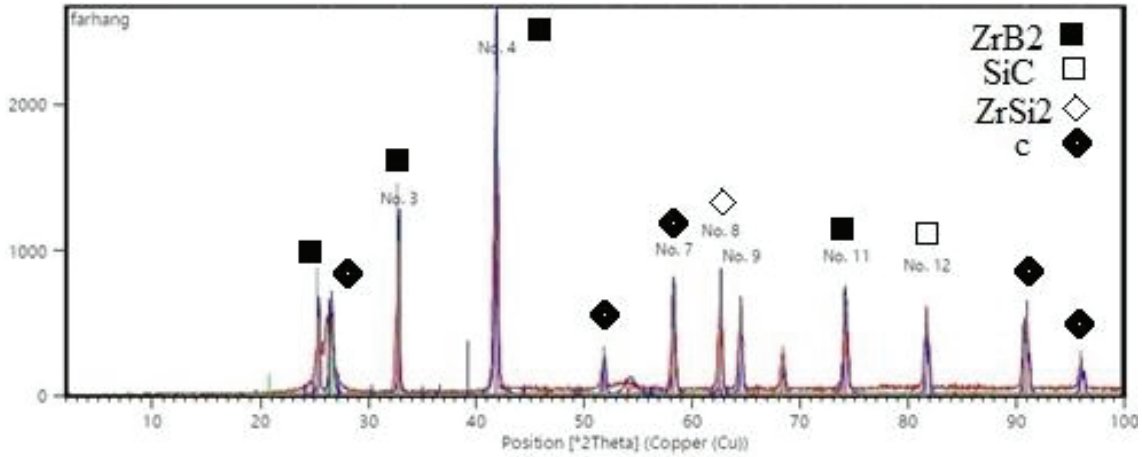
در الگوی پراش اشعه X پیک شماره ۱۰ مربوط به SiO_2 می‌باشد. دمای ذوب SiO_2 حدود ۱۷۱۰ درجه سانتی‌گراد بوده و دمای جوش آن حدود ۲۲۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که مقدار ناچیزی از آن در نمونه پس از عملیات سینتر باقی مانده است. با توجه به اینکه دمای آزمایش تحت عملیات مشعل اکسی‌استیلن تا ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و این دما بسیار بیش‌تر از نقطه جوش SiO_2 می‌باشد و با توجه به این که فشار شعله بالا بوده و می‌تواند به راحتی SiO_2 را جدا کند، احتمالا با انجام آزمایش مشعل اکسی‌استیلن، SiO_2 تبخیر شده و از نمونه خارج شود.

متذکر می‌شود حضور SiO_2 به دلیل اکسیداسیون سطحی یا ناخالصی‌های اکسیژن موجود در آرگون درون کوره و یا به علت انتقال اکسیژن از داخل به سطح نمونه است [۲۳].

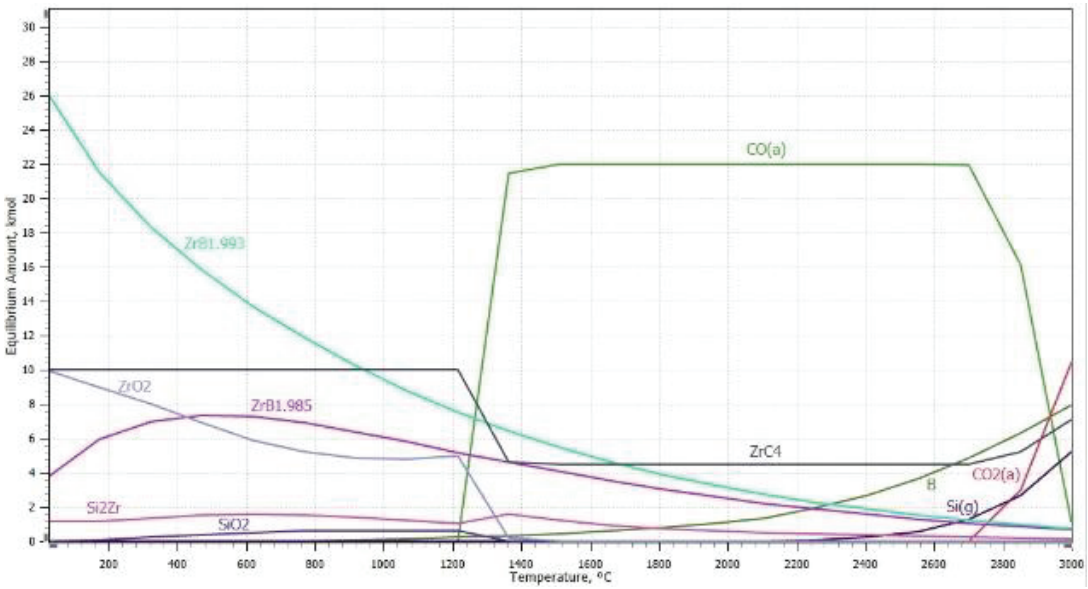
۳-۴- بررسی ترمودینامیکی واکنش‌های احتمالی با نرم‌افزار HSC

برای پیش‌بینی واکنش‌های احتمالی در سیستم پیش‌سازه‌ای ذکر شده از نرم‌افزار HSC استفاده شد. فازهای تعادلی در محدوده دمایی ۲۵ الی ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۷ نشان داده شده است.

بر اساس نمودار تعادلی HSC بر حسب دما که از ۲۵ درجه سانتی‌گراد تا ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رسم شده است، ایجاد واکنش‌های زیر محتمل است:



شکل ۶- تصویر XRD از نمونه ZSZ-50Cfa پس از عملیات سینتر.



شکل ۷- نمودار فازهای تعادلی در محدوده دمایی ۲۵ الی ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

$$ZrB_2 + SiC = Si_2Zr + B_4C \quad (۲)$$

$$2ZrB_2 + 5O_2(g) = 2ZrO_2 + B_2O_3 \quad (۳)$$

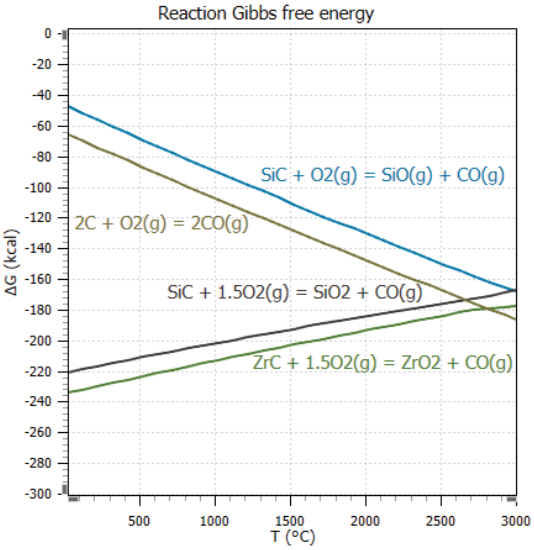
$$ZrC + 1.5O_2(g) = ZrO_2 + CO(g) \quad (۴)$$

$$SiC + O_2(g) = SiO(g) + CO(g) \quad (۵)$$

$$2SiC + 3O_2(g) = 2SiO_2(L) + 2CO(g) \quad (۶)$$

$$2C + O_2 = 2CO(g) \quad (۷)$$

همانطور که اشاره شد نمونه ZSZ-75Cfa و ZSZ-100Cfa دارای افزایش حجم بود که علت آن می‌تواند تشکیل فاز در نمونه یا تشکیل و محبوس شدن محصولات گازی حاصل از واکنش‌های متفاوت باشد. تغییر در انرژی آزاد گیبس واکنش های محتمل در نمونه ZSZ-75Cfa بر اساس تغییرات دما در تصویر ۸ نشان داده شده است.

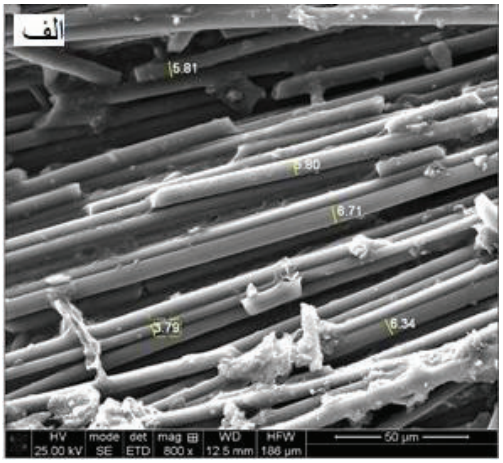


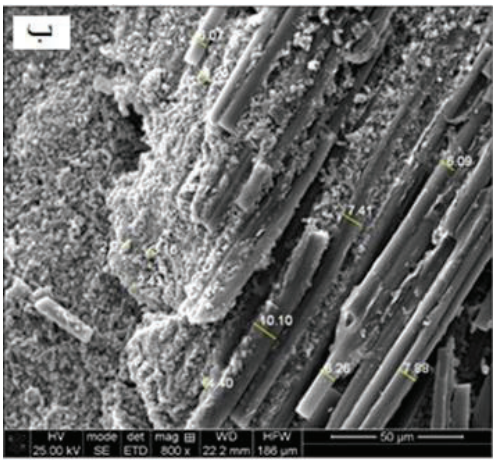
شکل ۸- انرژی آزاد گیبس واکنش‌های محتمل در نمونه ZSZ-75Cfa.

انرژی آزاد واکنش‌های ۴ الی ۶ در محدوده دمایی ۲۵ الی ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط نرم‌افزار HSC مورد بررسی قرار گرفت که نشان می‌دهد تمامی واکنش‌ها در محدوده دمایی ۲۵ الی ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای انجام، مستعد هستند. با توجه به بیش‌تر بودن مقدار منفی انرژی آزاد گیبس در واکنش ۴، احتمال انجام این واکنش و غالب بودن آن نسبت به سایر واکنش‌هایی که دارای محصولات گازی هستند بیش‌تر است از طرفی علت شناسایی نشدن ترکیب ZrC توسط پراش اشعه ایکس در نمونه‌های ZSZ-50Cfa و ZSZ-50Cfe را می‌توان مصرف شدن کاربید زیرکونیم توسط واکنش ۴ توجیه کرد که بر غالب بودن و انجام این واکنش صحه می‌گذارد. همچنین با توجه به نمودار شکل ۸ می‌توان استنباط کرد که ترکیب پایه زیرکونیم نسبت به ترکیب پایه سیلیسیم حین واکنش در رنج دمایی مشخص شده، فعال‌تر است.

۳-۵- بررسی قطر الیاف توسط تصاویر SEM

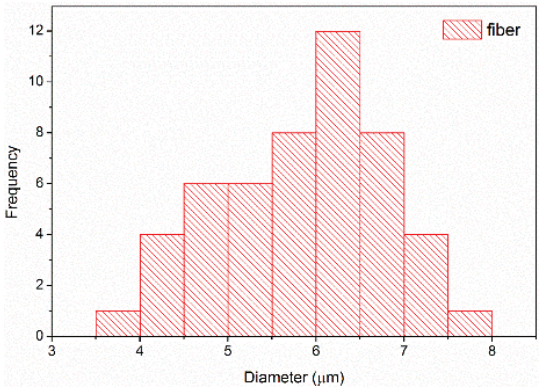
در پژوهش حاضر از تصاویر SEM جهت بررسی اندازه و مورفولوژی مربوط به نمونه‌های نمد و پارچه کربنی مورد استفاده قرار گرفته و میکروگراف‌های حاصل در شکل ۹ نشان داده شده است. در این میکروگراف‌ها جهت اندازه‌گیری قطر الیاف و همچنین اندازه ذرات پودری از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده است. در شکل (۹ الف) که نمونه ZSZ-100Cfa را نشان می‌دهد تنها الیاف قابل مشاهده است و هیچگونه پودری جهت پر کردن خلل و فرج بین الیاف وجود ندارد که این باعث عدم محافظت از الیاف پس از آزمون شعله اکسی استیلن شده است. مطابق اندازه‌های درج شده در این میکروگراف، اندازه قطر این الیاف در محدوده حدود ۳٫۸ تا ۶٫۷ میکرومتر بوده است. جهت بررسی دقیق‌تر توزیع اندازه قطر این الیاف، قطر پنجاه الیاف قابل مشاهده در تصویر توسط نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شده و هیستوگرام توزیع اندازه قطر این الیاف در شکل ۱۰ نشان داده شده است.





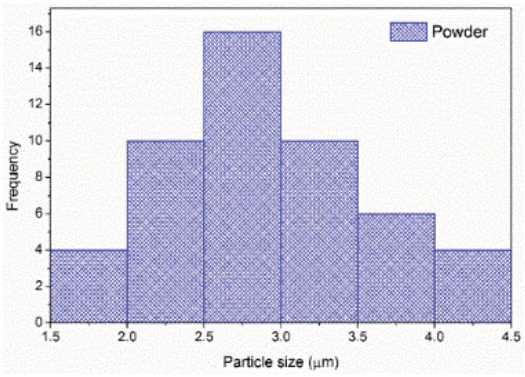
شکل ۹- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های الیاف پارچه کربنی (الف) ZSZ-100Cfa (ب) ZSZ-25Cfa.

مطابق شکل ۱۰ اکثر الیاف دارای قطری بین ۶ تا ۶٫۵ میکرومتر هستن د. در جدول ۹ پارامترهای آماری مربوط به این اندازه‌گیری گزارش شده است.



شکل ۱۰- هیستوگرام توزیع اندازه قطر الیاف مورد استفاده در پژوهش حاضر.

با افزایش مقدار پودر تا ۷۵٪ مشخص است که ساختار کاملا متراکم شده و اثری از ترک‌های قابل مشاهده در نمونه قبل باقی نمانده است. مطابق ریزساختار نشان داده شده در شکل (۹ ب) مشاهده می‌شود که اندازه قطر الیاف در این نمونه در محدوده ۶/۱ تا ۱۰/۱ میکرومتر بوده و اندازه دانه پودرهای مورد استفاده نیز در محدوده اندازه ۲/۴ تا ۴/۴ میکرومتر بوده است. جهت بررسی دقیق‌تر توزیع اندازه ذرات پودر، اندازه پنجاه ذره از پودر قابل مشاهده در تصویر (۱۰ ب) توسط نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شده و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۱- هیستوگرام توزیع اندازه ذرات پودر در کامپوزیت ZSZ-25Cfa.

از تصاویر SEM نمونه‌های ZSZ-50Cfe و ZSZ-75Cfe برای اندازه‌گیری الیاف در گروه نمد استفاده شد. با افزودن ۲۵٪ پودر به این الیاف، مطابق شکل (۱۲ الف) برخی از خلل و

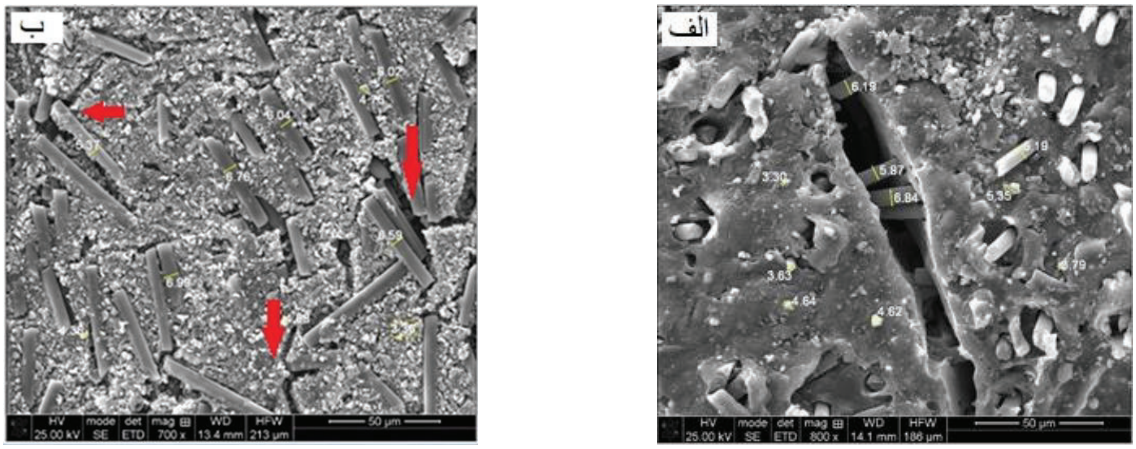
فرج‌ها پر شده و تراکم نمونه افزایش یافته است. با توجه به نتایج، اندازه قطر الیاف در محدوده ۵٫۲ تا ۶٫۸ میکرومتر بوده و اندازه دانه پودرهای مورد استفاده نیز در محدوده اندازه ۳٫۳ تا ۵٫۳ میکرومتر بوده است. با وجود پر شدن برخی تخلخل‌ها در این نمونه ولی باز هم ریزترک‌ها در ریزساختار مربوط به این نمونه مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار پودر تا ۵۰٪ وزنی مشخص است که الیاف به طور کامل در بستری از پودر قرار گرفته و تراکم نمونه به صورت قابل توجهی افزایش یافته است (شکل ۱۲ ب).

مطابق ریزساختار نشان داده شده در شکل (۱۲ ب) اندازه قطر الیاف نمونه ZSZ-50Cfa در محدوده ۵٫۴ تا ۶٫۹ میکرومتر بوده و اندازه دانه پودرهای مورد استفاده نیز در محدوده ۲٫۴ تا ۴٫۲ میکرومتر بوده است. در این نمونه نیز با وجود افزایش تراکم ساختاری نسبت به دو نمونه قبل، اما همچنان ترک‌هایی در ساختار قطعه مشاهده می‌شود که در این تصویر با فلش‌های قرمز رنگ نشان داده شده است.

۳-۶- بررسی‌های ریزساختاری و اکسیداسیون کامپوزیت‌های Cf-ZrB_2-ZrC-SiC

اتوجه به داده‌های جدول ۹ نمونه ZSZ (فاقد پارچه کربن و نمد) دارای کم‌ترین اکسایش خطی است که با افزایش درصد وزنی پارچه کربنی و فلت اکسایش خطی نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

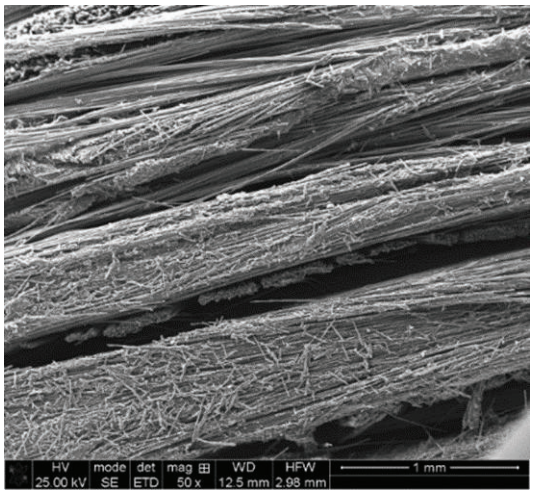
با توجه به افزایش ارتفاع نمونه‌های ZSZ-75Cfa و ZSZ-100Cfa همچنین افزایش مقدار چگالی نسبی کامپوزیت ZSZ-100Cfa، که مقدار ۴۶/۵۱ به دست آمده است و مقدار آن بیش‌تر از نمونه‌های ZSZ-75Cfa و ZSZ-50Cfa در گروه کامپوزیت‌های زمینه پارچه کربنی است، توجه به شکل ۱۳ تصویر SEM که مقطع کامپوزیت ZSZ-100Cfa را با مقیاس بزرگ نشان می‌دهد وجود فضای خالی بین الیاف و فصل مشترک لایه‌ها مشهود است. از طرفی نمونه‌های ZSZ-100Cfa و ZSZ-75Cfa پس از عملیات پیرولیز و آزمون اکسی استیلن به دلیل تولید محصولات گازی و عدم وجود چسبدگی کافی بین لایه‌ها، دارای افزایش حجم (بادکردگی) بودند لذا علت کم بودن چگالی نسبی نمونه ZSZ-100Cfa، احتمالا به دلیل افزایش تخلخل‌های بسته ناشی از محصولات واکنشی بوده و امکان اندازه‌گیری مقدار نرخ اکسایش خطی در این نمونه‌ها وجود ندارد.



شکل ۱۲- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های الیاف پارچه کربنی (الف) ZSZ-75Cfe (ب) ZSZ-50Cfa.

جدول ۷- نرخ اکسایش خطی کامپوزیت‌های C/Cf-UHTSs توسط شعله اکسی‌استیلن به مدت ۶۰ ثانیه

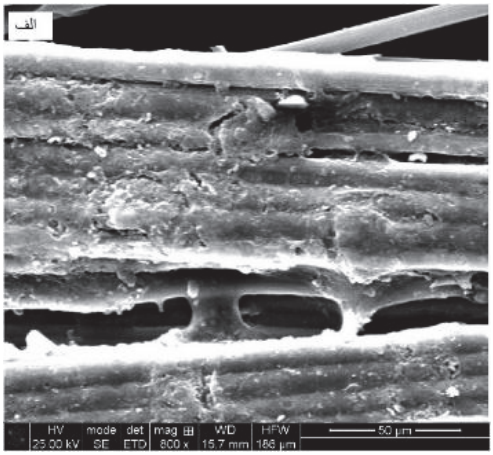
	ZSZ	پارچه کربن				نمد			
		ZSZ-100cfa	ZSZ-75cfa	ZSZ-50cfa	ZSZ-25cfa	ZSZ-100cfe	ZSZ-75cfe	ZSZ-50cfe	ZSZ-25cfe
اکسایش خطی $mm/s\times10^{-2}$	۱/۲۴	افزایش ارتفاع	افزایش ارتفاع	۳/۲۶	۳/۱۷	۲/۰۶	۳/۷۶	۳/۹۰	۳/۶۱

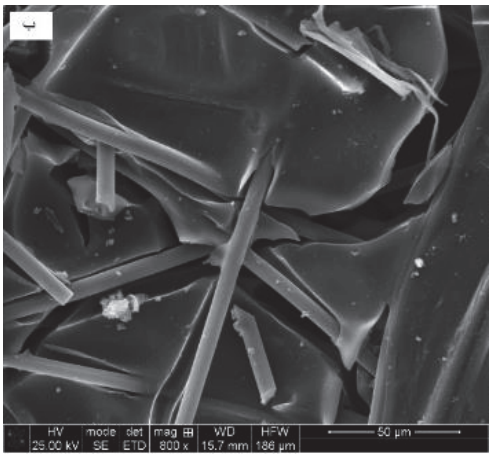


شکل ۱۳- تصویر SEM از مقطع نمونه ZSZ-100Cfa قبل از آزمایش اکسی‌استیلن.

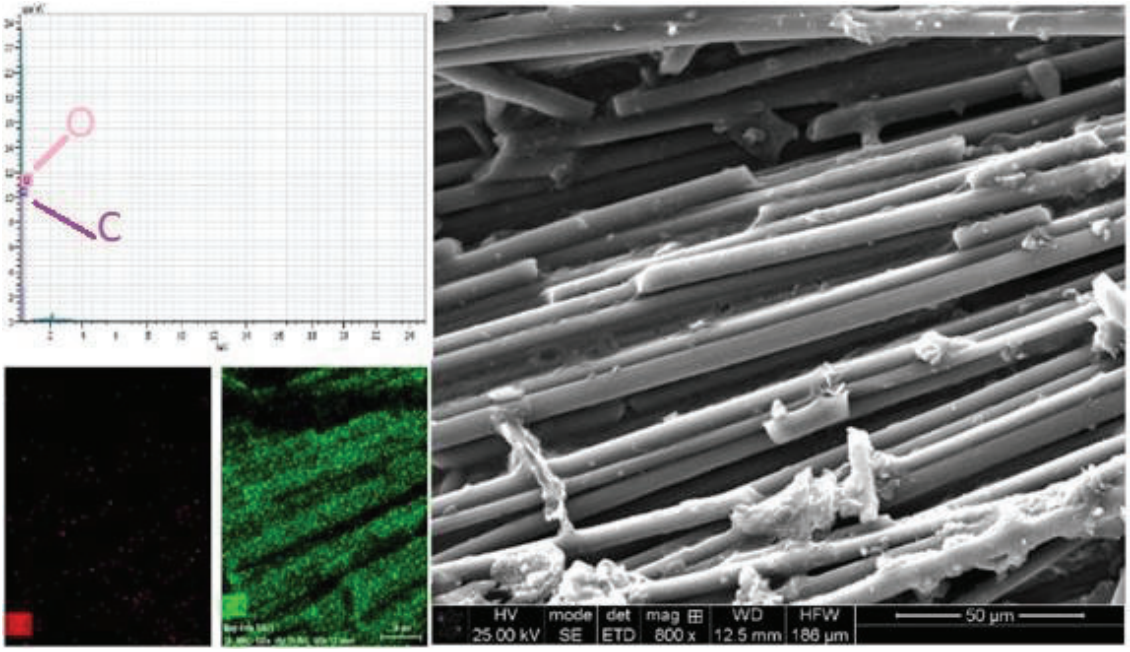
میکروگراف‌های SEM از نمونه‌های فاقد پودر ZSZ-100Cfa و ZSZ-100Cfe قبل از آزمون مشعل اکسی‌استیلن به ترتیب در تصویر ۱۴ نشان داده شده است.

در شکل ۱۴ که نمونه‌های ZSZ-100Cfa و ZSZ-100Cfe را قبل از آزمایش مشعل اکسی‌استیلن نشان می‌دهد دسته‌های الیاف و سطح آن‌ها به خوبی توسط کربن احاطه شده و به صورت منسجم کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. نمونه‌های فوق عاری از پودرهای UHTC می‌باشد. نقاط سفید رنگ که در عکس (۱۴ ب) مشاهده می‌شود ناخالصی جزئی می‌باشد که احتمالا حین فرآیند ساخت یا آزمایش وارد نمونه شده است. کامپوزیت کربن-رزین (ZSZ-100Cfe و ZSZ-100Cfa) باید قابلیت تحمل دما و فشار زیاد ناشی از عبور گازهای احتراقی و با جریان بالا را داشته باشد. از عوامل اثرگذار بر سرعت اکسایش این نوع کامپوزیت‌ها، مقدار تخلخل موجود در آن‌ها است.

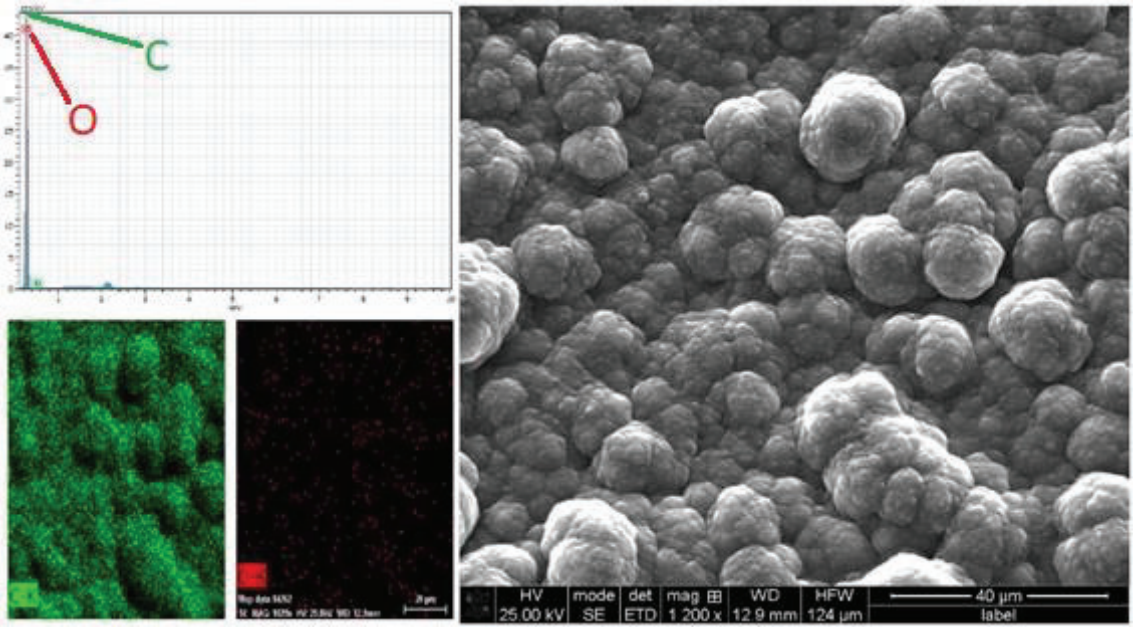




شکل ۱۴- تصویر SEM قبل از اکسیداسیون نمونه‌های الف) ZSZ-100Cfa و ب) ZSZ-100Cfe.



شکل ۱۵- تصویر SEM و EDS از مقطع نمونه ZSZ-100Cfa پس از آزمون اکسی‌استیلن.



شکل ۱۶- تصویر SEM و EDS از سطح اکسید شده نمونه ZSZ-100Cfe پس از آزمون اکسی‌استیلن.

علاوه بر نیاز به کاهش تخلخل این کامپوزیت‌ها برای بهبود عملکرد آن‌ها، باید شرایطی فراهم آورد که خروج مواد فرار از زمینه کامپوزیت به راحتی انجام شود.

با توجه به نرخ اکسایش خطی نمونه‌های ZSZ-100Cfa و

ZSZ-100Cfe که در جدول ۱۲ آورده شده است و تصاویر SEM و EDS (شکل ۱۵ و ۱۶)، مشاهده می‌شود که به دلیل عدم وجود پودرهای سرامیکی، هیچ محافظتی از الیاف نگردیده و سطح نمونه‌ها به شدت تخریب شده و انسجام خود را از دست داده است به طوری که الیاف به صورت منقطع در آمده و به یکدیگر وصل نیستند. سطح اکسید شده نمونه ZSZ-100Cfe در شکل ۱۶ نشان داده شده است.

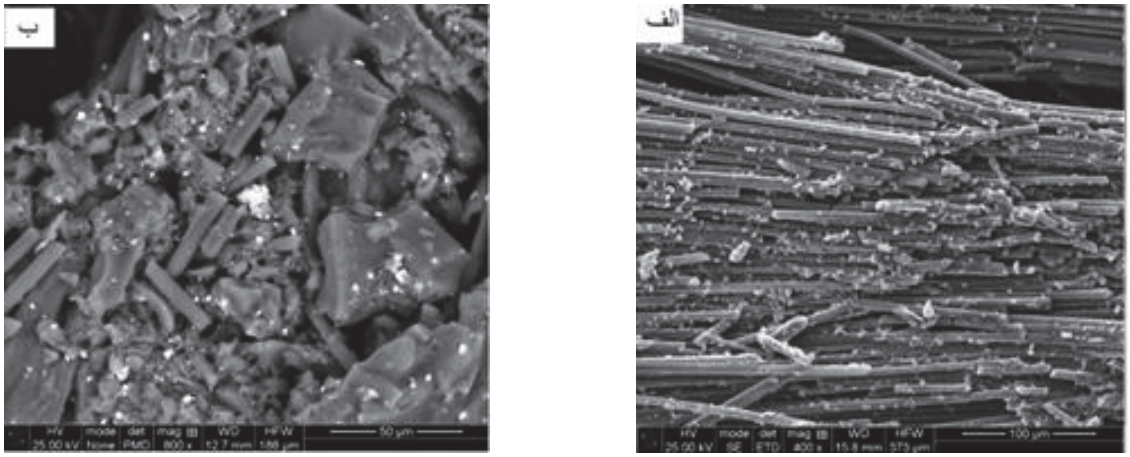
تصاویر BSE از کامپوزیت‌های Cf-UHTCs حاوی دو تضاد متفاوت است، منطقه خاکستری و سفید که منطقه خاکستری الیاف کربن بوده و ناحیه سفید یا با کنتراست روشن‌تر شامل ترکیبات UHTC است.

میکروگراف‌های BSE از نمونه‌های ZSZ-75Cfa و ZSZ-75Cfe قبل از آزمون مشعل اکسی‌استیلن و تصاویر الکترون‌های برگشتی BSE از سطح آن‌ها در شکل ۱۷ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر توزیع پودرها به خوبی انجام شده است در صورتی که الیاف پوشش مناسبی توسط پودر نداشته و محافظت مناسبی از الیاف در برابر اکسایش حین آزمایش اکسی‌استیلن نداشته و الیاف دچار اکسایش و تخریب شده است که علت آن عدم وجود پودر کافی در نمونه می‌باشد.

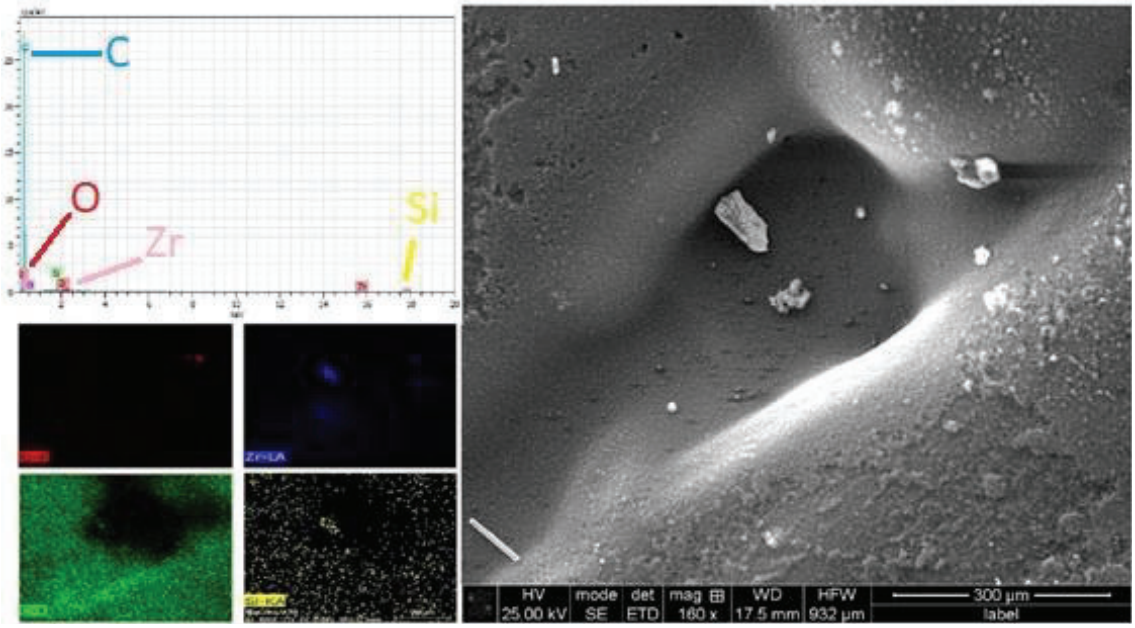
در شکل (۱۷ ب) که نمونه ZSZ-75Cfe قبل از آزمایش مشعل اکسی‌استیلن را نشان می‌دهد، فرآیند فشردن با پرس سبب جدا شدن برخی ذرات از درون لایه‌های پارچه‌ای شده و توزیع ذرات از میان لایه‌ها را به هم می‌زند و همچنین باعث پارگی و صدمه به الیاف می‌شود که این موارد بیش‌تر در پارچه‌های نمد در سایر نمونه‌ها نیز مشاهده شد. همانطور که اشاره شد آنچه که باعث افت مقاومت به اکسایش در نمونه ZSZ-75Cfe و خردشدگی رشته‌های الیاف پارچه نمد شده است عدم وجود کافی ذرات سرامیکی در میان آن‌ها است که می‌توان علت بیرون زدگی الیاف از زمینه و اکسایش آن‌ها را با عدم کافی بودن ذرات سرامیکی توجیه کرد.

تصویر SEM از سطح اکسید شده کامپوزیت ZSZ-75Cfa و ZSZ-75Cfe پس آزمایش اکسی‌استیلنِ، به ترتیب در تصاویر ۱۸ و ۱۹ نشان داده شده است. آنالیز EDS حضور عناصر Zr و Si و O در سطح نمونه با غلظت بسیار کم را نشان می‌دهد که با توجه به دمای مورد آزمایش وجود فازهای محافظتی نظیر ZrO2 و SiO2 با دمای ذوب بالا در سطح نمونه محتمل است اما با توجه به غلظت پایین این عناصر، همچنین توزیع ناهمگن پودرها در سطح نمونه به دلیل عدم کافی بودن پودرهای سرامیکی، محافظت کافی از الیاف ایجاد نشده و حفره‌های ریز و درشتی در سطح نمونه ایجاد شده است و با ورود جریان شعله و اکسیژن به لایه‌های پایین‌تر، اکسیداسیون الیاف تشدید شده است.

به عبارت دیگر با افزایش الیاف کربن تخلخل‌های باز افزایش می‌یابد همچنین اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زمینه و فازهای تقویت‌کننده، تنش کششی و فشاری در زمینه و فاز ثانویه ایجاد می‌کند. این تنش سبب جدایش فصل مشترک زمینه/تقویت کننده شده و در نتیجه منتهی به تشکیل تخلخل و شکاف‌هایی در فصل مشترک زمینه/تقویت کننده و سطح نمونه می‌شود و مانع سینترپذیری کامل شده و با ایجاد این تخلخل و شکاف‌ها اکسیداسیون تشدید پیدا می‌کند. این مکانیزم در هر دو مرحله سینتر و آزمایش اکسی‌استیلن ایجاد می‌شود. میکروگراف‌های BSE از نمونه‌های ZSZ-50Cfa و ZSZ-50Cfe قبل از آزمون مشعل اکسی‌استیلن در شکل ۲۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۷- تصویر SEM از توزیع پودر در نمونه‌های الف) ZSZ-75Cfa و ب) ZSZ-75Cfe قبل از آزمون اکسی‌استیلن.



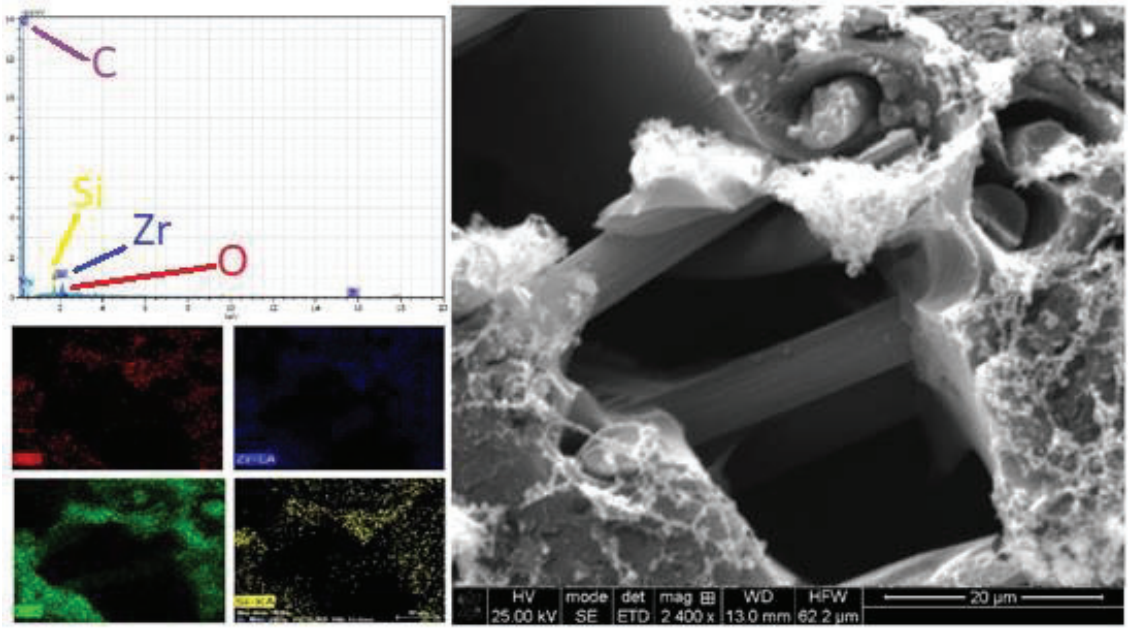
شکل ۱۸- تصویر SEM و EDS از نمونه ZSZ-75Cfa پس از آزمون اکسی‌استیلن.

با توجه به تصویر، توزیع مناسبی از پودر اطراف الیاف مشاهده می‌شود که این احاطه شدن الیاف توسط پودرهای سرامیکی باعث محافظت هرچه بیش‌تر الیاف از شعله اکسی‌استیلن شده و از تخریب و اکسید شدن نمونه‌ها تا حد زیادی جلوگیری کرده است. در نمونه ZSZ-50Cfa به فرآیند فشردن توسط پرس باعث جدا شدن پودرهای سرامیکی از سطح نمونه در برخی نقاط شده است در صورتی که در نمونه ZSZ-50Cfe توزیع یکنواخت و مناسبی از ذرات سرامیکی بر روی سطح نمونه وجود دارد.

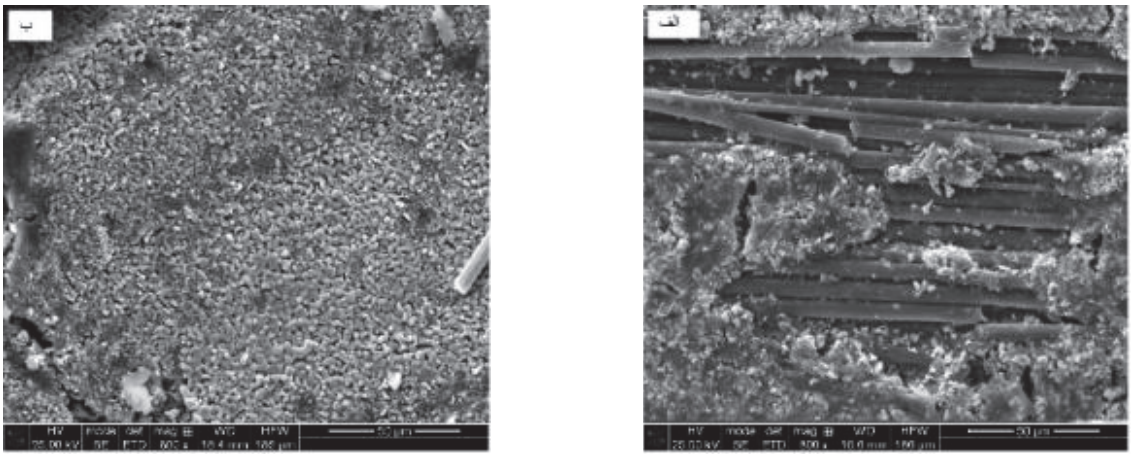
با توجه به تصویر ۲۱ که نمونه ساخته شده با پارچه کربنی را

نشان می‌دهد، لایه سطحی که در معرض مستقیم شعله اکسی‌استیلن قرار گرفته توسط پودرهای سرامیکی مورد محافظت قرار گرفته و لایه‌های زیرین کاملا سالم مانده و تحت تاثیر شعله اکسی‌استیلن قرار نگرفته است.

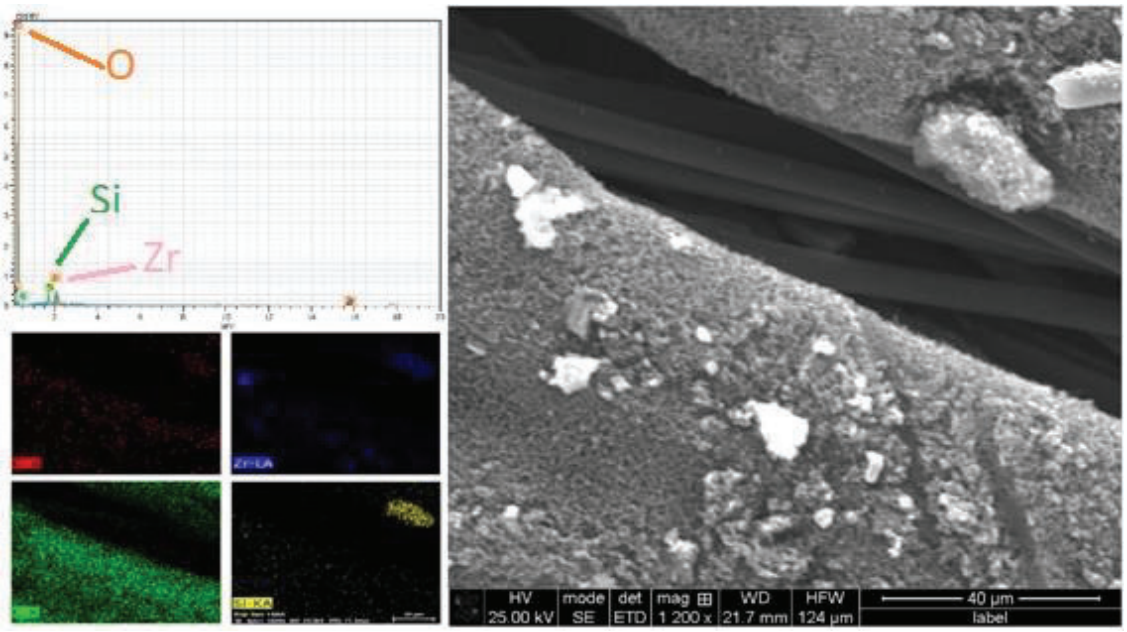
مطابق شکل ۲۲ که مربوط به نمونه ZSZ-25Cfa و ZSZ-25Cfe می‌باشد ذرات و الیاف پارچه کربنی با یکدیگر آمیخته شده‌اند و ذرات UHTC به نحوی الیاف را به یکدیگر چسبانده و آنان را کنار یکدیگر نگه داشته است. از آنجایی که ذرات سرامیکی در زمینه کربنی پراکنده شده‌اند می‌توان نتیجه گرفت که پیوند قوی میان آن‌ها و زمینه برقرار شده است.



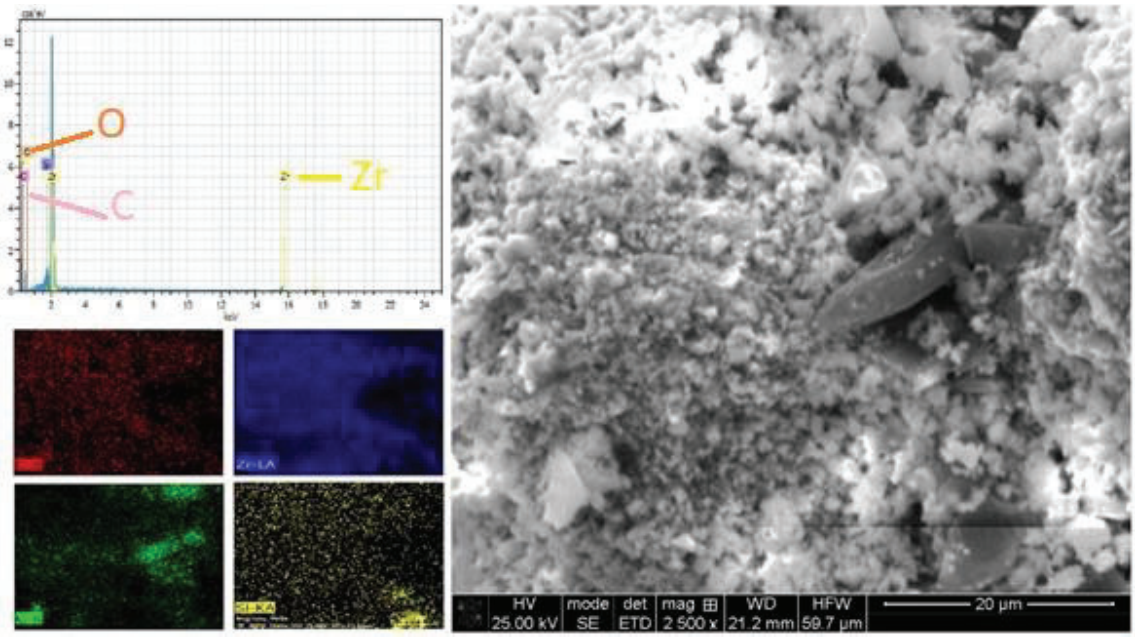
شکل ۱۹- تصویر SEM و EDS از سطح اکسید شده کامپوزیت ZSZ-75Cfe پس از آزمون اکسی‌استیلن.



شکل ۲۰- تصویر SEM از سطح نمونه‌های (الف) ZSZ-50Cfa و (ب) ZSZ-50Cfe قبل از آزمون اکسی‌استیلن.



شکل ۲۱- تصویر SEM و EDS از سطح نمونه ZSZ-50Cfa پس از آزمون اکسی‌استیلن.



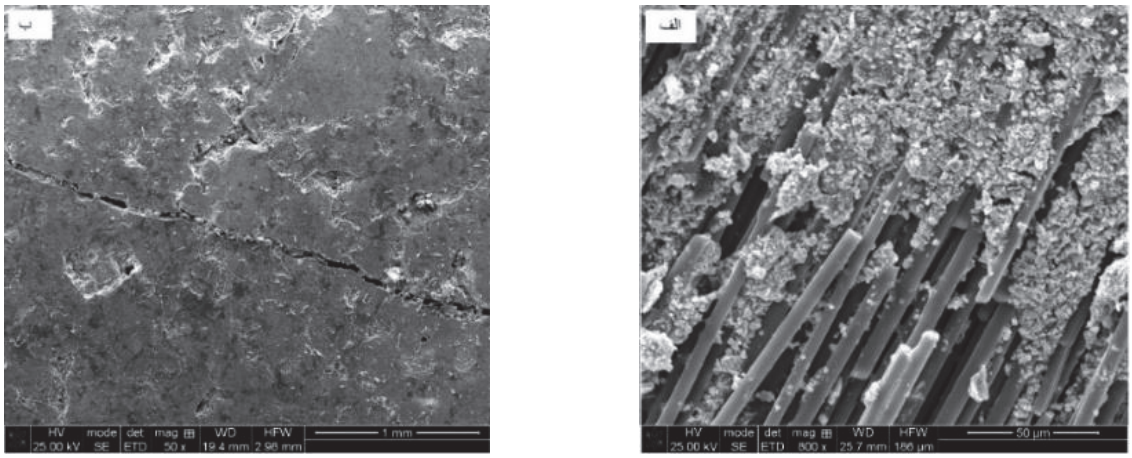
شکل ۲۲- تصویر SEM و EDS از سطح نمونه ZSZ-50Cfe پس از آزمون اکسی‌استیلن.

البته لازم به ذکر است که به دلیل انقباض رزین پس از خشک شدن و پخت، تخلخل‌هایی در مرز مشترک ذرات سرامیکی و زمینه کربنی پدیدار می‌شود.

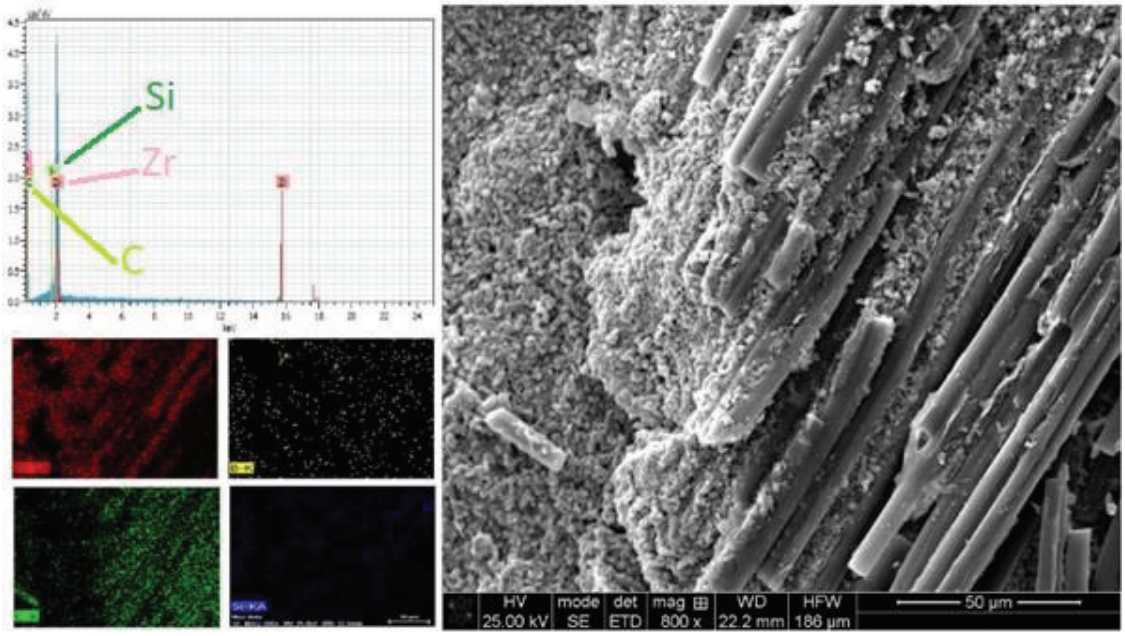
میکروگراف‌های BSE از نمونه‌های ZSZ-25Cfa و

ZSZ-25Cfe قبل از آزمون مشعل اکسی‌استیلن در شکل ۲۳ نشان داده شده است. با افزایش درصد وزنی پودر نسبت به پارچه کربن و نمد، تخلخل ظاهری کاهش یافت در مقابل پدیده آگلومراسیون که ناشی از افزایش درصد وزنی پودر SiC است تشدید می‌یابد. تاثیر شگفت آور این ذرات نسبت به ذرات میکرون در بهبود رفتار سینتر ZrB_2 به اثبات رسیده است [۲۴].

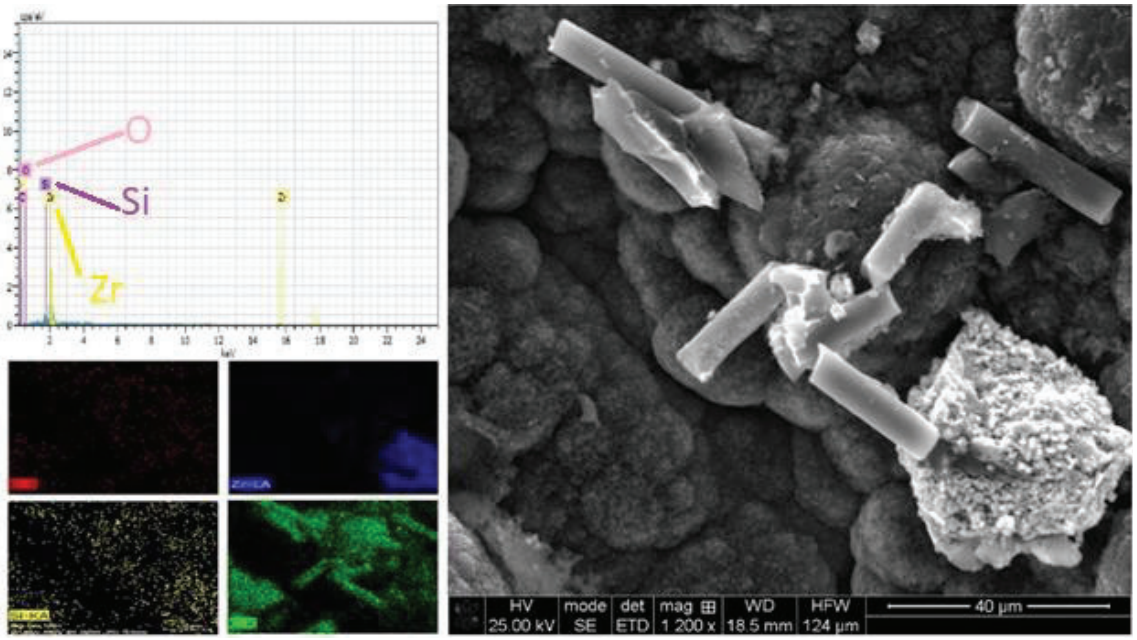
توزیع پودرها در نمونه ZSZ-25Cfe (شکل ۲۳) به خوبی انجام شده است و سطح صاف و همواری در سطح نمونه مشاهده می‌شود که فاقد ترک‌های ریز می‌باشد.



شکل ۲۳- تصاویر SEM از کامپوزیت‌های الف) ZSZ-25Cfa و ب) ZSZ-25Cfe قبل از آزمون اکسی‌استیلن.



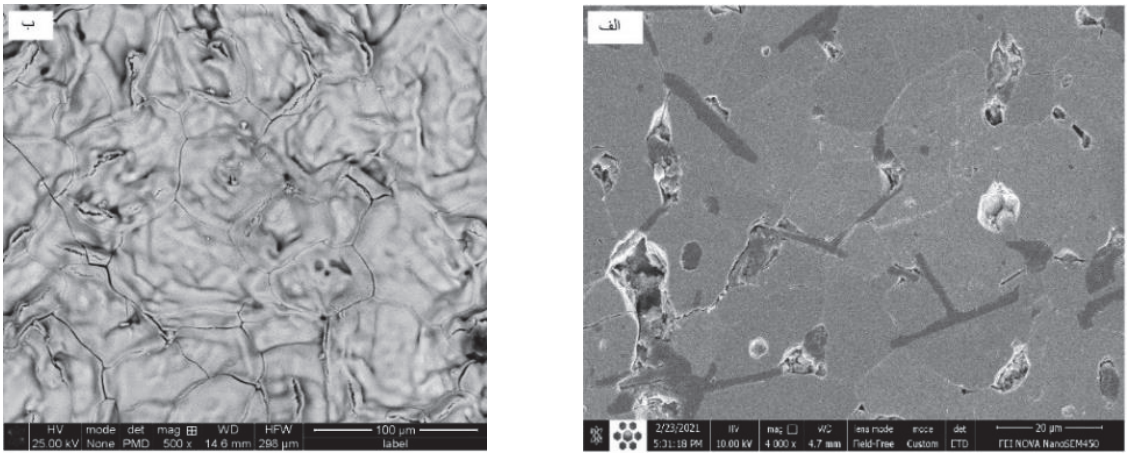
شکل ۲۴- تصویر SEM و EDS از مقطع نمونه ZSZ-25Cfa پس از آزمون اکسی‌استیلن.



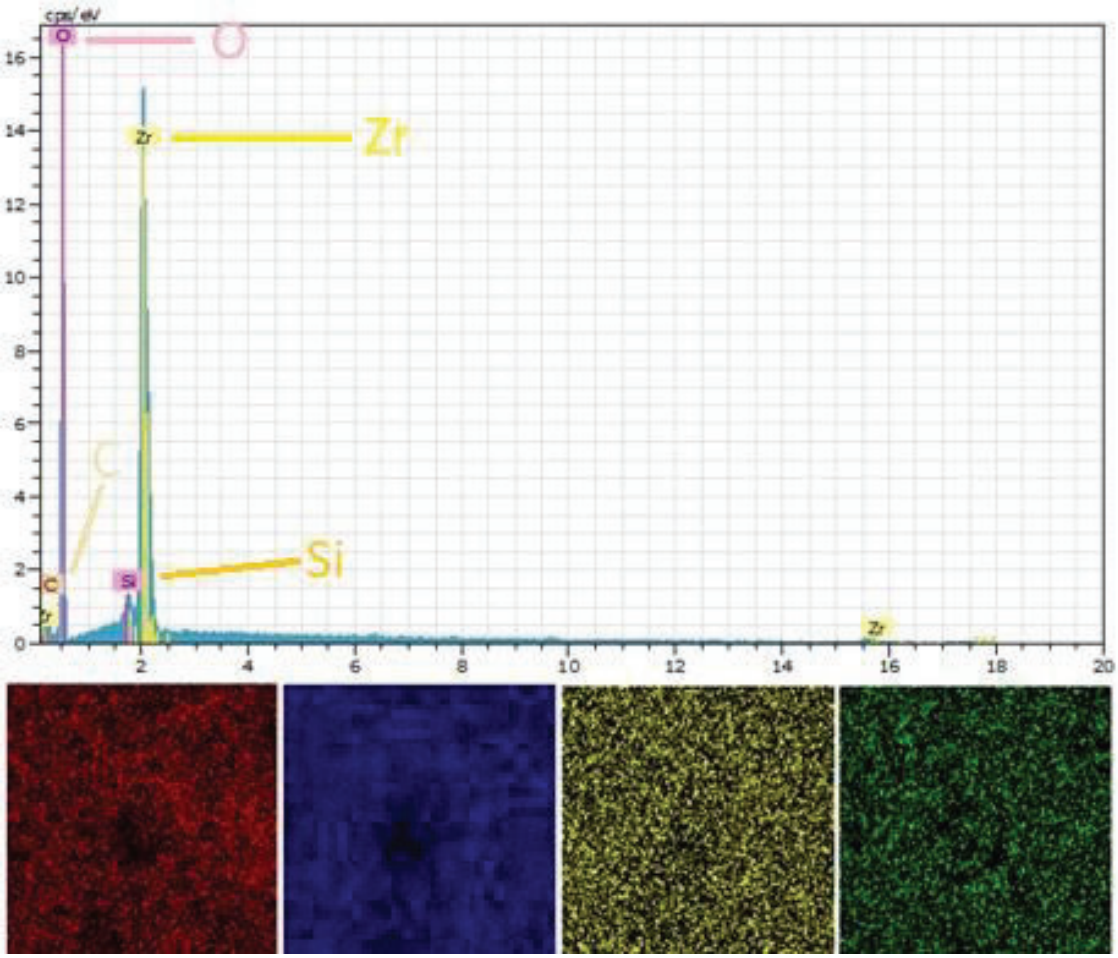
شکل ۲۵- تصویر SEM و EDS از سطح اکسید شده نمونه ZSZ-25Cfe پس از آزمون اکسی‌استیلن.

دو ترک بزرگ در سطح نمونه مشاهده می‌شود که حین فرآیند سینتر ایجاد شده است که احتمالا به خاطر تفاوت در ضریب انبساطی زمینه و پودرهای سرامیکی ایجاد شده است.

با توجه به این که درصدهای وزنی پودرهای سرامیکی استفاده شده در تمامی نمونه‌ها ثابت بوده و متغیر در این پژوهش درصد وزنی پارچه کربن و نمد است، بررسی خواص پودرهای اعمالی، با اضافه شدن درصد وزنی آن‌ها به صورت جزء به جزء امکان‌پذیر نبوده و صرفا خواص ثابتی در تمامی نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲۴ و ۲۵ که سطح مقطع و سطح اکسید شده نمونه‌های شامل ۷۵ درصد وزنی پودر، به ترتیب پارچه کربنی و نمد را نشان می‌دهد، اکسید پودرهای سرامیکی به طور چگال و یکنواخت سطح نمونه را پوشانده و مانع از تخریب شدید الیاف شده‌اند که نتایج اکسایش خطی نمونه‌ها (جدول ۱۲) خواص برتر اکسیداسیون نمونه‌های ZSZ-25Cfa و ZSZ-50Cfa و ZSZ-25Cfe را تایید می‌کند. با توجه به تصویر ۲۵ تعدادی خورده الیاف و یک دانه از ترکیب Zr در روی سطح اکسید شده نمونه ZSZ-25Cfe مشاهده می‌شود که احتمالا به علت فشار شعله اکسی‌استیلن کنده شده و وارد نمونه شده است. بیش‌ترین چگالی مربوط به نمونه ZSZ که فاقد الیاف کربن است می‌باشد. با توجه به تصویر (۲۶ الف)، مرزهای دانه به وضوح دیده شده و فصل مشترک‌های پیوسته تری تشکیل شده است. تعداد کمی تخلخل ریز در مرز دانه مشاهده می‌شود که احتمالا به علت عدم تفجوشی کامل ایجاد شده است. دو تخلخل یا حفره بزرگ ایجاد شده در نمونه که با رنگ تیره‌تر از سایر نقاط قابل مشاهده است که احتمالا به علت کنده شدن دانه‌ها از سطح نمونه حین آماده‌سازی ایجاد شده است. با توجه به شکل ۲۷ لایه اکسیدی صاف سطح نمونه را پوشش داده و به صورت مناسب‌تری توانسته در مقابل جریان دمابالای شعله اکسی استیلن نسبت به نمونه‌های حاوی پارچه کربن و نمد، مقاومت کند.



شکل ۲۶- تصویر SEM از کامپوزیت ZSZ، (الف)قبل از آزمایش مشعل اکسی‌استیلن (ب)پس از آزمایش مشعل اکسی‌استیلن.



شکل ۲۷- آنالیز عنصری نمونه ZSZ پس از آزمایش مشعل اکسی‌استیلن.

۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت‌های Cf-ZrB_2-ZrC-SiC با استفاده از روش لایه چینی پارچه کربنی و نمد و پاشش پودرهای سرامیکی در بین لایه‌ها با فرایند تفجوشی بدون فشار ساخته شدند و خواص فیزیکی نمونه‌ها در برابر اکسایش مورد بررسی قرار گرفت.

با افزایش درصد وزنی پودر در هر دو گروه پارچه کربنی و نمد، چگالی نمونه‌ها افزایش یافته و تخلخل ظاهری کاهش یافته است که بیش‌ترین مقدار چگالی و کم‌ترین درصد تخلخل ظاهری مربوط به نمونه ZSZ با چگالی نسبی ۹۸/۵ درصد به دست آمد.

نمونه فاقد پودر UHTC و نمونه حاوی ۲۵ درصد وزنی پودر UHTC در گروه کامپوزیت‌های تقویت شده با پارچه کربنی به دلیل عدم چسبندگی لازم بین لایه‌ها دارای افزایش حجم بوده و به شدت پس از آزمون اکسی‌استیلن، اکسید و تخریب شد و کم‌ترین نرخ اکسیداسیون مربوط به نمونه ZSZ-25Cfa با مقدار $۳/۱۷\times۱۰^{-۲}$ mm/s و کم‌ترین مقدار اکسیداسیون در گروه کامپوزیت‌های تقویت شده با نمد، نمونه ZSZ-25Cfe با مقدار $۳/۶۱\times۱۰^{-۲}$ mm/s به دست آمد. نمونه فاقد پودر سرامیکی (ZSZ) نیز مقدار نرخ اکسایش خطی $۱/۲۴\times۱۰^{-۲}$ mm/s را ثبت کرد.

با افزایش درصد وزنی پودرهای سرامیکی چسبندگی لایه‌ها با یکدیگر بهبود یافته و از بادشدگی نمونه‌ها جلوگیری کرده است. همچنین محافظت از الیاف کربن در هر دو گروه کامپوزیت‌های تقویت شده با پارچه کربن و نمد در برابر شعله اکسی‌استیلن بهبود یافت. از طرفی با افزایش درصد وزنی پودر در نمونه‌ها، جمع شدگی نیز افزایش یافت که بیش‌ترین مقدار آن نمونه ZSZ با مقدار ۵۲/۹ درصد به دست آمد.

بافت و نظم الیاف کربنی در نمونه‌ها با درصد وزنی پودر کم‌تر از ۷۵ درصد وزنی پس از آزمون مشعل اکسی‌استیلن دچار اعوجاج و به هم ریختگی گردید.

۵- پیشنهادها

۱. استفاده از درصد وزنی پودرهای سرامیکی بیش‌تر از ۲۵ درصد
۲. استفاده از روش قالب‌گیری درون کیسه خلا و سینتر به منظور کاهش تخلخل نمونه کربن-رزین
۳. استفاده از فرآیند پانچ و سوزن‌کاری برای اتصال لایه‌های کربنی و ماتریس سرامیکی به یکدیگر برای حفظ یکپارچگی فیزیکی
۴. اندازه‌گیری استحکام خمشی کامپوزیت ZSZ-75Cfa و ZSZ-75Cfe
۵. بررسی مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت ZSZ-75Cfa و ZSZ-75Cfe

مراجع

[1] M. Zamharir, M. Zakeri و M. Razavi, "Challenges toward applying UHTC-based composite coating on graphite substrate by spark plasma sintering.," Synthesis and Sintering, 20 September 2021.

[2] H. Wang, F. Wan, W. Zhou, F. Luo و D. Zhu, "nfluence of the C/C perform density on tribo; ogical characteristics of C/C-SiC composites under different conditions.," Ceramics International, 7 August 2014.

[3] T. M, "Densifification and thermal properties of zirconium diboride based ceramics," MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 2012.

[4] C. Wang, "Thermal stability of refractory carbide/boride composites.," Materials Chemistry and Physics, 28 June 2001.

[5] E. Dodi, Z. Balak و H. Kafashan, "Oxidation-affected zone in the sintered ZrB_2–SiC–HfB_2 composites," Synthesis and Sintering, 25 March 2022.

[6] M. J. Thompson, W. G. Fahrenholtz و G. E. Hilmas, "Elevated Temperature Thermal Properties of ZrB_2 with Carbon Additions," The American Ceramic Society, 29 November 2012.

[7] H. Istgaldi, M. Mehrabian, F. Kazemi و B. Nayebi, "Reactive spark plasma sintering of ZrB_2-TiC composites: Role of nano-sized carbon black additive," Synthesis and Sintering, 10 May 2022.

[8] I. Forooghi و M. Mashhadi, "Pressureless Sintering & Mechanical & Thermal Properties of ZrB_2-ZrC-SiC Nanocomposite," 2021.

[9] L. Zhaoqian, L. Hejun, L. Wei, J. Wang, S. Zhang و J. Guo, "Preparation and ablation properties of ZrC–SiC coating for carbon/carbon," Applied Surface Science, 5 September 2011.

[10] Y. Cheng, P. Hu, S. Zhou, X. Zhang و W. Han, "Using macroporous graphene networks to toughen ZrC–SiC ceramic," Journal of the European Ceramic Society, 16 April 2018.

[11] X. Wang, J. Liu, F. Hou, J. Hu, X. Sun و Y. Zhou, "Synthesis of ZrC–SiC Powders from Hybrid Liquid Precursors with Improved Oxidation Resistance.," The American Ceramic Society, 16 January 2015.

[12] M. Jarvand و Z. Balak, "Oxidation response of ZrB_2–SiC–ZrC composites prepared by spark plasma sintering.," 30 December 2022.

[13] L. Geng, S. Cheng, G. Liu, Q. Fu و H. Li, "Laser ablation mechanism of ZrC-SiC-$MoSi_2$ ternary ceramic modified C/C," Journal of Materials Science & Technology, 11 January 2023.

[14] L. Kaufman و H. Nesor, "Stability characterization of refractory materials under high velocity atmospheric flight conditions," 1972.

[15] B. Cantor, F. Dunne و I. Ston, Metal and ceramic matrix composites., Institute of Physics, 2004.

[16] L. Rueschhoff, C. Carney, Z. Apostolov و M. Cinibulk, "Processing of fiber-reinforced ultra-high temperature ceramic composites: A review.," Ceramic Engineering and Science, 6 December 2019.

[17] I. Aazem, A. Kumar, A. Muhapatra, J. Hwicho, J. Joyner, P. Samora-Owuor, J. Parameswaranpillai, V. Thakur, J. George و R. Prasanth, "Thermal Properties of Epoxy/Thermoplastic Blends," Springer International Publishing AG 2017, pp. 707-741, 2017.

[18] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung و J. Yang, "Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC–ZrB_2–SiC composites.," Journal of the European Ceramic Society, 22 October 2007.

[19] C. Fang, B. Huang, K. He, L. Chen, A. Shi و S. Zhang, "Effects of LaB_6 on the microstructures and ablation properties of 3D C/C-SiCZrB_2-LaB_6 composites," Journal of the European Ceramic Society, 10 February 2020.

[۲۰] م. مشهدی و م. ح. بخشی, "ساخت و بررسی قطعات کامپوزیتی C/Cf-ZrB_2-ZrC-SiC و C/C-ZrB_2-SiC مقاوم در برابر فرسایش با روش زینتر بدون فشار " علم و مهندسی سرامیک، ۱۱ مهر ۱۴۰۰.

[۲۱] م. رحیمی و م. مشهدی، "بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت ZrC-ZrB_2-SiC تقویت شده با الیاف کربنی، " انجمن سرامیک ایران، ۱۳۹۹.

[22] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura و H. Tanaka, "Pressureless sintering and physical properties of ZrB_2-based composites with $ZrSi_2$ additive," Scripta Materialia, 20 December 2007.

[23] M. Balat, E. Beche, F. Monteverde, L. Scatteria و D. Alfano, "Ultra-High temperature ceramics for hypersonic entry of slender-shapednadvanced space vehicles.," 2014.

[24] S. Guo, "Densification of ZrB_2-based composites and their mechanical and physical properties," European Ceramic Society, 4 November 2008.

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 12, No. 1, 2023

Investigating the Influence of ZrB_2-ZrC-SiC Powders Amount on Density and Resistance to Ablation of C/C-ZrB_2-ZrC-SiC Composite Built of Carbon Fabric and Felt Developed by the Method of Pressureless Sintering

Farhad Farhang Rad[1], Mehri Mashhadi[2*]

[1] Phd student of Malek-Ashtar university, faculty of composite, Tehran, Iran
[2] associate professor of Malek-Ashtar university, faculty of composite, Tehran, Iran

* me_mashadi@yahoo.com

Abstract: As a result of their low weight and significant physical, mechanical and ablation behaviors, the carbon fabric composites and reinforced felt with ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) have become the focus of aerospace industries. In this research, carbon fabric composites and resin have been used as matrix and the combination of ZrB_2 76 wt%, ZrC 10 wt%, SiC 10 wt% powders as reinforcement and B_4C 4% powder has been utilized as additive the mixture of mentioned powders with weight ratio of 25, 50, 75 precent was splashed on the carbon fabric and felt layers. For comparison, samples of 100% ceramic powder and 100% carbon fabric and felt were made as control samples. When the samples become dried up, they were pressed and sintered by pressureless sintering method. The results indicated that increasing the amount of powders led to samples density and shrinkage increase. The highest density is related to the sample without carbon fabric and felt with a relative density of 98.5. Also, the porosity decreased with the increase in the weight percentage of the powder, and the lowest porosity is related to the sample without carbon fabric and felt with a value of 0.5%. In this research, it was found that the lowest linear oxidation is related to the sample containing 75% ceramic powder in the carbon fabric group with a value of 3.17×10^{-2} (mm/s) and the sample containing 75% powder with a value of 3.61×10^{-2} (mm/s) in the felt group.

Keywords: Carbon/carbon composite, UHTC composites, ZrB_2-ZrC-SiC composites, Carbon fabric, Felt, Oxidation.