

## ساخت و بررسی قطعات کامپوزیتی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC و C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC مقاوم در برابر فرسایش با روش زینتر بدون فشار

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهری مشهدی<sup>۱</sup>، محمدحسین بخشی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت  
<sup>۲</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

mohammadhoseinb1994@gmail.com

### چکیده:

در این پژوهش هدف دستیابی به قطعات کامپوزیتی مستحکم و مقاوم به فرسایش و تخریب حرارتی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC و C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC با روش زینتر بدون فشار می‌باشد. نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC با استفاده از پودرهای سنتز شده ZrB<sub>2</sub> و SiC بین لایه‌هایی از پارچه‌ی کربنی آغشته شده به رزین تهیه شدند. بعد از پرس شدن با فشار ۵ بار در دمای ۱۶۰۰°C و به مدت ۲ ساعت در کوره اتمسفر کنترل تحت اتمسفر Ar عملیات حرارتی شدند. در مرحله بعد برای بررسی تاثیر اضافه شدن ZrC و مقایسه با نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC، قطعات کامپوزیتی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC نیز تهیه شدند. این کار با سنتز پودر سرامیکی ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC بین لایه‌هایی از پارچه‌های کربنی با استفاده از زیرکون (ZrSiO<sub>4</sub>)، B<sub>4</sub>C، کربن اکتیو، با حضور و بدون حضور Si به همراه الیاف کربنی خرد شده صورت پذیرفت. نمونه‌ها بعد از پرس و یافتن استحکام خام به کوره اتمسفر کنترل تحت اتمسفر Ar منتقل شده و در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه نقطه‌ای و شعله اکسی استیلن استفاده شد. چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی پرس نشده و پرس شده C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC به ترتیب تقریباً ۵ gr/cm<sup>3</sup> و ۵/۵ و استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین، ۳۰۳ MPa به دست آمد. نرخ فرسایش خطی نمونه‌های پرس نشده و پرس شده C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC در آزمون فرسایش با شعله اکسی استیلن به ترتیب تقریباً مقادیر ۳/۱۱ و ۱/۷۴ μm/s و نرخ فرسایش جرمی پرس نشده و پرس شده به ترتیب به طور میانگین ۴/۸۶ و ۲/۴۱ (10<sup>-4</sup>\*g/s) اندازه‌گیری شد. چگالی میانگین برای نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC، ۵/۰۳ gr/cm<sup>3</sup> اندازه‌گیری شد. هم چنین استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین ۲۴۵ MPa و نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌ها به ترتیب ۲/۱۶ μm/s و ۳/۲۸ (10<sup>-4</sup>\*g/s) به دست آمد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ تیر ۱۴۰۰  
پذیرش: ۱۱ مهر ۱۴۰۰  
صفحه ۴۸ تا صفحه ۶۵  
در دسترس در نشانی:  
[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)  
زبان نشریه: فارسی  
شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲  
شاپا الکترونیکی:  
۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC،  
مقاومت به فرسایش،  
C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC، زینتر  
بدون فشار، UHTCs

20.1001.1.23222352.1400.10.0.14.7

کد DOR:

نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، چگالی نسبتاً کم، پایداری

۱- مقدمه



شیمیایی عالی و پایداری حرارتی خوب کامپوزیت‌های  $ZrB_2-ZrC-SiC$  آن‌ها را کاندیداهای بالقوه‌ای برای کاربردهای ساختاری و ویژه در دماهای بالا می‌کند، برای کاربردهای مختلف مانند سپرهای حرارتی، موتورها، المنت کوره و وسایل نقلیه فراصوتی [۱-۳].

اگرچه کامپوزیت‌های  $ZrB_2-ZrC-SiC$  عملکرد بسیار بهتری نسبت به سیستم‌های مونوفاز یا فاز دوتایی نشان داده‌اند، اما مشکلات مهمی از جمله محدود شدن قابلیت پخت‌پذیری، شکنندگی ذاتی و مقاومت در برابر اکسیداسیون ضعیف هنوز هم کاربردهای مهندسی آن‌ها را محدود می‌کند. همچنین خواص مختلف و متنوع کامپوزیت‌های  $C/Cr-ZrB_2-SiC$  نیز آن‌ها را یکی از مورد توجه‌ترین کامپوزیت-سرامیک‌های دما بالا (UHTCMCs) کرده است. این خواص شامل دانسیته پایین، مقاومت شوک حرارتی مطلوب، هدایت گرمایی و الکتریکی خوب و امکان ساخت قطعات توسط ماشین‌های تخلیه الکتریکی، مقاومت عالی در برابر فرسایش و اکسیداسیون در دماهای بالا، مقاومت بالا در برابر رشد افراطی دانه‌ها در هنگام پخت، قابلیت پخت‌پذیری عالی و پایداری شیمیایی مناسب در محیط‌های نامطلوب با شرایط سخت می‌باشند [۴، ۱].

پژوهش‌هایی مبنی بر استفاده از سرامیک‌های دما بالا (UHTC) به عنوان پوشش نیز صورت گرفته است. در گزارشی که اخیراً ارائه شده ژوتینگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۵] مقاومت در برابر فرسایش ۵ نوع UHTC بر پایه  $ZrC$  و  $ZrB_2$  را در دماهای بالا بررسی کردند. آن‌ها از ترکیبات  $ZrC$ ,  $ZrC-SiC$ ,  $ZrB_2$ ,  $ZrB_2-SiC$ ,  $ZrB_2-ZrC-SiC$

کردند و در نهایت به این نتیجه رسیدند که ترکیبات بر پایه  $ZrB_2$  مقاومت در برابر فرسایش بهتری از ترکیبات بر پایه  $ZrC$  در همان شرایط نشان دادند [۵]. ماده سرامیکی  $ZrC$  به علت دارا بودن درصدی از پیوند فلزی، هدایت حرارتی به اندازه  $20/5 \text{ W/(M.K)}$  را داراست، در نتیجه مقاومت به شوک حرارتی در این ماده مطلوب است. باند کووالانسی به این ماده نقطه ذوبی به اندازه  $3530^\circ\text{C}$  می‌دهد. این ماده که غیر استوکیومتری است کربن آن به ماکزیمم  $0/98$  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  $25/5 \text{ GPa}$  و مدول الاستیک به اندازه  $440 \text{ GPa}$  دارد. از روش‌های تولید آن می‌توان به احیای زیرکونیا با گرافیت، کربوترمال و سل ژل اشاره کرد. زینتر نانو پودر  $ZrC$  در دمای بالاتر از  $2000^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد و استفاده از پرس گرم می‌تواند جهت رسیدن به دانسیته مورد نیاز، مطلوب باشد. در نهایت می‌توان برای رسیدن به دانسیته حداکثر از روش SPS استفاده کرد. در بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  زیرکونیوم کارباید دچار اکسیداسیون می‌شود، لذا برای رفع مشکل این ماده را با  $ZrB_2$  و  $SiC$  کامپوزیت می‌کنند و مقاومت در برابر اکسیداسیون را تا  $1800^\circ\text{C}$  افزایش می‌دهند.

همچنین با کامپوزیت‌سازی مقاومت ماده در برابر فرسایش و همچنین استحکام مکانیکی آن افزایش می‌یابد. کارباید بوراید‌های زیرکونیوم به دلیل دارا بودن هدایت حرارتی و الکتریکی خوب، مقاومت در برابر شوک حرارتی بسیار خوبی دارند. همچنین در برابر خورده شدن در برابر فلزات مایع مقاوم

<sup>۱</sup> Xueting Xu



هستند. کاهش تخلخل از چالش‌های استفاده از این ماده می‌باشد که با SPS قابل بهبود است [۶].

کامپوزیت‌های کربن-کربن خواص منحصر به فردی مانند دانسیته کم، ضریب انبساط حرارتی پایین، استحکام بالا در دمای زیاد، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به شوک حرارتی بالایی را دارا هستند. خصوصیات برجسته این ماده سبب شده است تا کامپوزیت کربن کربن سر دسته مواد دارای کاربرد دما بالا مانند موتور موشک‌ها، دماغه، حاشیه‌های هدایت‌کننده و دیگر قسمت‌های سیستم‌های محافظ حرارتی باشد. دمای عملیاتی این قطعات ممکن است سریعاً از دمای محیط به بالای ۳۰۰۰°C برسد و در این شرایط چند ثانیه تا چند صد ثانیه باقی بماند. ولی این مواد در مقابل فرسایش توسط گاز پر سرعت خارج شونده از جت و فرسایش با ذرات در بالای ۲۰۰۰°C آسیب‌پذیر هستند. لذا کاربرد این ماده در تجهیزات مدرن هوافضایی با کارایی بالا نظر به پیشرفت رو به رشد این بخش محدود شده است. ثابت شده است که افزودن سرامیک‌های فوق دما بالا به طور مثال بوراید‌ها و کاربیدهای فلزات واسطه به زمینه کربن کربن یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای بهبود مقاومت به فرسایش است و در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای توسعه کامپوزیت‌های C/C-UHTC انجام شده است. ثابت شده است که استفاده از سرامیک‌های دما بالا و بوراید‌ها و بوراید‌های فلزات انتقالی در کامپوزیت‌های کربنی یکی از روش‌هایی است که برای افزایش مقاومت به فرسایش به کار می‌رود. چون در این کامپوزیت‌ها سرامیک‌های دما بالا در مقادیر کم و در نقش تقویت‌کننده بوده‌اند لذا بهبود در خواص مقاومت به فرسایش 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 تقویت‌کننده استفاده شود، می‌توان خواص مقاومت به فرسایش را به طور چشم‌گیری افزایش داد [۷]. از زیرکونیوم کارباید به عنوان یک ماده فوق دیرگداز، در دمای زیاد و به کمک فشار می‌توان قطعه متراکم تولید کرد زیرا زینترینگ این ماده به دلیل ضریب نفوذ در خود پایین و باند کووالانسی قوی، مشکل است. روش اصلی برای زینتر زیرکونیوم کارباید استفاده از روش SPS است که سینتیک نفوذ را با اعمال جریان مستقیم پالسی بهبود می‌دهد. همچنین از MoSi<sub>2</sub> به عنوان کمک زینتر زیرکونیوم کارباید از ۰ تا ۹٪ حجمی استفاده می‌شود. هم چنین این ماده در مقادیر کم نیز، به افزایش دانسیته زیرکونیوم کارباید کمک می‌کند [۸].

کاربیدها و بوراید‌های Hf و Zr به دلیل نقطه ذوب بالا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند اما به دلیل هزینه پایین تولید و دانسیته کم‌تر، ZrC به میزان بیش‌تری مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از الیاف کربنی می‌تواند مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست سرامیک‌ها را به میزان چشم‌گیری بهبود دهد. به دلیل کاربرد این مواد در شرایط دما بالا لازم است خواص فرسایشی آن‌ها معین شود. استفاده از شعله اکسی‌استیلن یکی از راه‌های در دسترس و ارزان برای سنجش خواص فرسایشی است که برای سنجش اولیه میزان مقاومت به فرسایش مواد به کار می‌رود [۹]. استفاده از بوراید‌ها و کاربیدهای زیرکونیوم به صورت تکی به دلیل مقاومت به اکسیداسیون پایین و ضعف‌های دیگر محدود شده است. لذا با کامپوزیت‌سازی این ضعف‌ها را تا حد چشم‌گیری



با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته و شرایط موجود کشور در پژوهش حاضر هدف دستیابی به قطعات کامپوزیت-سرامیکی مستحکم و مقاوم به اکسیداسیون و تخریب حرارتی  $C/C_f-ZrB_2-ZrC-SiC$  و  $C/C_f-ZrB_2-SiC$  با استفاده از مواد صنعتی و کم‌هزینه و از طریق روش زینتر بدون فشار می‌باشد. در نهایت به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

برای دستیابی به قطعات  $C/C_f-ZrB_2-ZrC-SiC$  از زیرکون  $(ZrSiO_4)$ ،  $B_4C$ ، کربن اکتیو و سیلیسیوم استفاده شد. همچنین برای ساخت قطعات  $C/C_f-ZrB_2-SiC$  از پودر سنتز شده  $ZrB_2$  و  $SiC$  بهره گرفتیم. پارچه کربنی، الیاف کربن ( $C_f$ ) و رزین فنولیک از درجه تجاری شیمیران (ایران) و اتانول از شرکت Merck نیز برای همه نمونه‌ها استفاده شد. به منظور بررسی خواص ریزساختاری و فازی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد. استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای نمونه‌های تولید شده در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. بارگذاری خمشی با نرخ  $2 \text{ mm/min}$  در

برطرف می‌کنند. به عنوان مثال افزودن فاز دومی مانند  $ZrB_2$  یا  $SiC$  به زیرکونیوم کارباید سبب می‌شود مقاومت به اکسیداسیون و همچنین مقاومت به فرسایش و شوک حرارتی بهبود یابد. این بهبود در خواص به تشکیل لایه غیرفعال در سطح کامپوزیت نسبت داده می‌شود. از این رو به طور مثال کامپوزیت سه‌تایی  $ZrC-30ZrB_2-10SiC$  که به روش‌های پرس گرم یا SPS تولید شده است، در هر دو حالت خواص بهتری از زیرکونیوم کارباید تک‌فاز و همچنین کامپوزیت دوتایی از این مواد دارد. همچنین با کامپوزیت‌سازی خواص مکانیکی نیز بهبود پیدا می‌کند. عمده این بهبود خواص در نتیجه کامپوزیت‌سازی، به اثر محدود کردن رشد دانه نسبت داده می‌شود و در هر دو روش پرس گرم یا SPS با کامپوزیت‌سازی رشد دانه شدیداً محدود خواهد شد و دانه‌های همگن‌تری به دست خواهند آمد، لذا خواص بهتر می‌شوند. دلیل دوم بهبود خواص به افزایش تراکم قطعه نهایی با کامپوزیت‌سازی نسبت داده می‌شود. برخی از مواد مانند  $B_4C$ ،  $B_2O_3$ ،  $SiC$  و  $MoSi_2$  با استفاده در کامپوزیت  $C/C$  به عنوان افزودنی سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون این ماده در دماهای پایین و متوسط شده‌اند؛ ولی در دماهای بالاتر نتوانسته‌اند مقاومت به اکسیداسیون خوبی را برای کامپوزیت ایجاد کنند [۶]. سرامیک‌های دما بالا مانند  $HfB_2-SiC$ ،  $ZrB_2-ZrC$ ،  $ZrB_2-SiC$  و  $ZrC-SiC$  به دلیل نقطه ذوب بالا، مقاومت در برابر فرسایش فوق‌العاده‌ای را در تست قوس جت از خود نشان داده‌اند؛ اما کاربرد آن‌ها به دلیل پایین بودن چقرمگی شکست و مقاومت به شوک حرارتی ضعیف، محدود شده‌است. استفاده از الیاف کربنی به عنوان تقویت‌کننده بر شکنندگی ذاتی این مواد غلبه می‌کند [۱۰].



مشخص شد که تحت فشارهای بالاتر نمونه‌ها دچار دفرمگی می‌شوند. سپس نمونه‌های خام پرس شده به کوره اتمسفر کنترل، تحت اتمسفر Ar منتقل شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰°C عملیات حرارتی شدند.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی‌های مورفولوژیکی، ریزساختاری و فازی از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)، و برای بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون و فرسایش کامپوزیت‌ها از آزمون استحکام سه نقطه‌ای و شعله اکسی‌استیلن استفاده شد.



شکل ۱- قطعات کامپوزیت-سرامیکی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC تهیه شده با روش زینتر بدون فشار

## ۲-۱-۲- آماده‌سازی نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC

از دو بیج مختلف برای آماده‌سازی و سنتز پودر کامپوزیتی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC استفاده شد. بیج ۱ شامل سیلیکات زیرکونیوم، کاربید بور، کربن سیاه و سیلیسیوم و بیج ۲ متشکل از همین پودرها بدون سیلیسیوم بودند، که در کنار الیاف کربنی (C<sub>f</sub>) با نسبت وزنی ۲ درصد به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در کنار گلوله‌های زیرکونیایی با نسبت گلوله به پودر

دستگاه سنجش استحکام مکانیکی شرکت ZWICK ساخته کشور آلمان صورت پذیرفت. هم‌چنین چگالی کلی و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده با استفاده از رابطه‌های زیر محاسبه شد:

$$\text{چگالی} = \frac{D}{S-L} * \rho_L \quad (۱)$$

وزن قطعه خشک بر حسب گرم: D

وزن اشباع قطعه بر حسب گرم: S

وزن قطعه در حالت غوطه وری: I

چگالی مایع غوطه وری:  $\rho$

$$\text{تخلخل ظاهری} = \frac{S-D}{S-I} \quad (۲)$$

## ۲-۱-۱- آماده‌سازی نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC

برای ساخت کامپوزیت C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC از پودر سیلیکون کارباید و زیرکونیوم دی‌بوراید سنتز شده استفاده گردید. SiC ۲۰٪ وزنی و ZrB<sub>2</sub> ۸۰٪ وزنی نمونه‌ها را تشکیل دادند، که برای هر نمونه ۲ گرم کامپوزیت پودری شامل ۰/۴ گرم سیلیکون کارباید و ۱/۶ گرم زیرکونیوم دی‌بوراید استفاده شد. ۲ گرم بیج ما با ۱۰۰ گرم اتانول به همراه روانساز درون محفظه آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای مدت ۱ ساعت آسیاب شدند. مخلوط حاصل در آون قرار گرفته و در دمای ۹۰°C خشک شدند. در پایان پودر حاصل در هاون کوبیده شد.

طبق فرم استاندارد نمونه استحکام خمشی، پارچه‌های کربنی تلقیح شده با رزین در ابعاد ۱ در ۷ cm<sup>2</sup> بریده شدند. سپس پارچه‌ها به مقدار مناسبی از رزین آغشته شدند و کامپوزیت پودری آسیاب شده روی آن‌ها پاشیده شده و عمل آغستن و پاشیدن برای ۲۰ پارچه متوالی انجام شد. نمونه‌های تولید شده در قالب فولادی روانکاری شده قرار گرفته و تحت پرس با میزان فشار ۵ بار قرار گرفتند. طی آزمایش‌های متعدد



عمل چندین بار تکرار شد تا به ضخامت مورد نظر برسیم. از لحاظ وزنی نیز تقریباً ۵۷٪ وزنی کل کامپوزیت از پودر سرامیکی و ۴۳٪ وزنی از پارچه کربنی تشکیل شده است. نمونه‌های به دست آمده در قالب فولادی روانکاری شده قرار گرفته و سپس تحت پرس سرد با فشار ۵ بار قرار گرفتند تا استحکام خام مطلوبی به دست آید. در فشار پرس‌های بالاتر نمونه‌ها دچار دفرمگی می‌شدند از این رو فشار بهینه‌ی ۵ بار پس از بارها آزمایش انتخاب شد. نمونه‌ها بعد از پرس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰°C و اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نمونه‌های B1 و B1-P حاصل از بیج ۱ و نمونه‌های B2 و B2-P نمونه‌های حاصل از بیج ۲ می‌باشند. همچنین نمونه‌های B1 و B2 بدون پرس و نمونه‌های B1-P و B2-P نمونه‌های پرس شده تحت فشار ۵ بار می‌باشند که اثر پرس هم در ادامه بررسی شده و شرح داده می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱-۲- بررسی نتایج نمونه‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC

#### ۳-۱-۱-۲- بررسی ریزساختاری کامپوزیت‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC

در شکل ۲ تصویر الکترون‌های برگشتی از کامپوزیت C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC را مشاهده می‌کنیم که در سه نقطه مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که مشهود است مناطقی با کانتراست متفاوت در تصویر وجود دارد که متناظر با ترکیبات مختلف است. مطابق آنالیز EDX منطقه خاکستری رنگ A فیبر کربنی و کربن پسماند حاصله از بایندر می‌باشد. همچنین نواحی روشن‌تر B و C ذرات ZrB<sub>2</sub> و SiC را نشان می‌دهند. که در نقطه C با توجه به آنالیز EDX مربوط به ZrB<sub>2</sub> می‌باشد.

۲۰ به ۱ آسیاب شدند. برای دستیابی به میزان بهینه الیاف کربنی خردشده، الیاف در مقادیر ۱۰٪، ۷٪، ۵٪، ۲٪ وزنی در کنار ۲/۵ گرم پودر و ۱۰۰ گرم اتانول در آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای ۱ ساعت آسیاب شدند. برای مقادیر ۱۰، ۷ و ۵٪ وزنی، پخش شدن غیریکنواخت الیاف کربنی و تشکیل آگلومره‌هایی از آن‌ها مشاهده شد که به همین جهت برای ادامه‌ی کار مناسب دیده نشدند. اما در مقدار ۲٪ وزنی الیاف به صورت منظم و یکنواخت دیسپرز شده و در نهایت ۲٪ وزنی الیاف به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. چهار نمونه با دو بیج ترکیبی (جدول ۱) تهیه شد. ۲/۵ گرم از هر بیج با ۱۰۰ گرم اتانول به همراه روانساز درون محفظه آسیاب ماهواره‌ای قرار گرفتند و برای مدت ۱ ساعت آسیاب شدند. مخلوط حاصل در آن قرار گرفته و در دمای ۹۰°C خشک شدند. در پایان پودرهای حاصل در هاون کوبیده شدند.

#### جدول ۱- فرمولاسیون مواد اولیه برای سنتز پودر (بج ۱ و ۲)

ترکیب	ZrSiO <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> C	C	Si
بج ۱	70.10	7.00	22.88	0
بج ۲	66.65	6.59	23.27	3.29

واکنش‌هایی که طی آن از مواد اولیه به فازهای مورد نظر ZrC و ZrB<sub>2</sub> و SiC دست پیدا می‌کنیم مطابق زیر است.

برای بیج ۱:



برای بیج ۲:

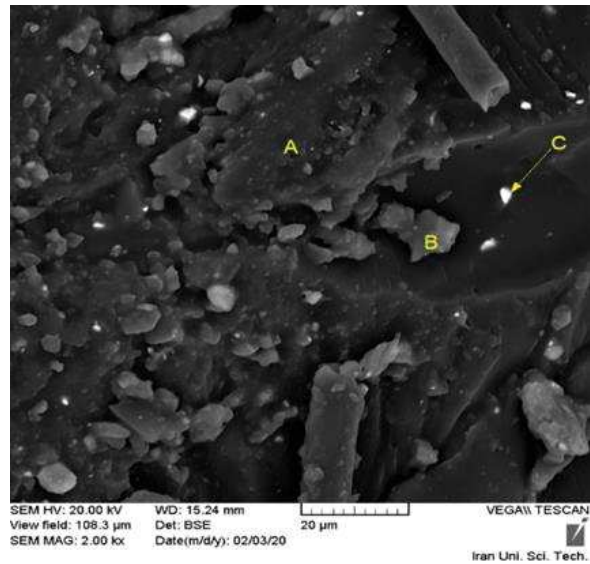
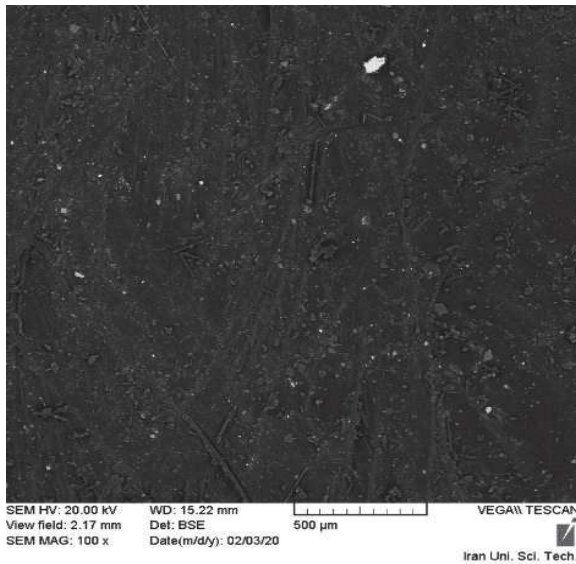


در مرحله‌ی بعد پارچه‌های کربنی تلقیح شده با رزین در ابعاد ۱/۵ در ۱/۵ cm<sup>2</sup> بریده شدند. پودرهای آماده شده از مرحله قبل روی پارچه‌ی کربنی بریده شده و آغشته شده با رزین فنولیک پاشیده شده و سپس پارچه‌ی بعدی روی آن قرار گرفت و عمل آغشتن رزین و پاشیدن پودر تکرار شد. این

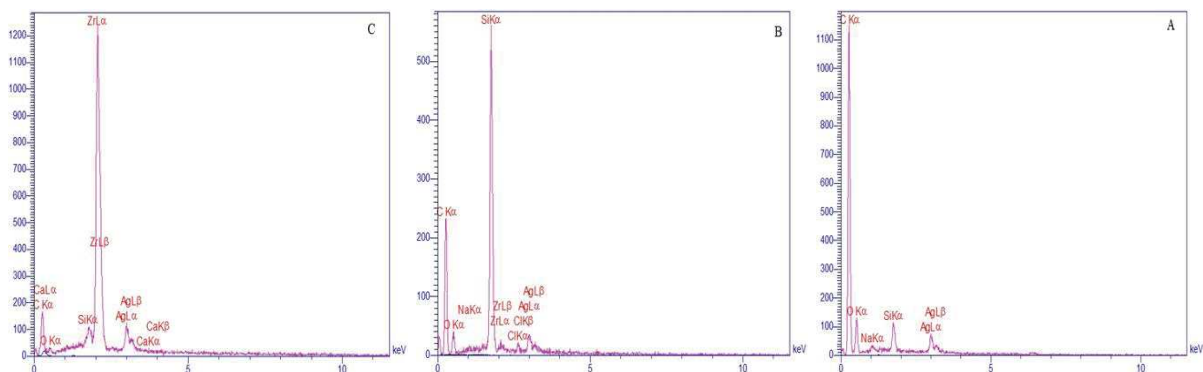


همچنین شکل ۴ تصویر SEM از سطح همین نمونه بعد از تست فرسایش را نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌بینیم بعد از تست شعله نظم فیبرهای موجود در پارچه‌های کربنی زیاد به هم نخورده است و مقداری سطوح دچار سوختگی شده و بعضاً دچار خردایش می‌گردند اما در نهایت ساختار کلی و ساختمان خود را در برابر شعله و حرارت حفظ کرده‌اند.

شکل ۳ آنالیز از نقطه A، B و C در شکل ۲ است. بخش C در شکل ۲ به صورت روشن‌تر قابل مشاهده است. چگالی زیرکونیوم دی‌بوراید بیش‌تر از کاربید سیلیسوم می‌باشد و با توجه به این نکته باید رنگ آن روشن‌تر از رنگ کاربید سیلیسوم در تصویر باشد. مطابق شکل ۳ که پیک بور و زیرکونیوم در آن مشاهده می‌شود احتمالاً این نقطه خاکستری روشن دانه  $ZrB_2$  است.



شکل ۲- تصویر الکترون برگشتی از سطح کامپوزیت  $C/C_f-ZrB_2-SiC$



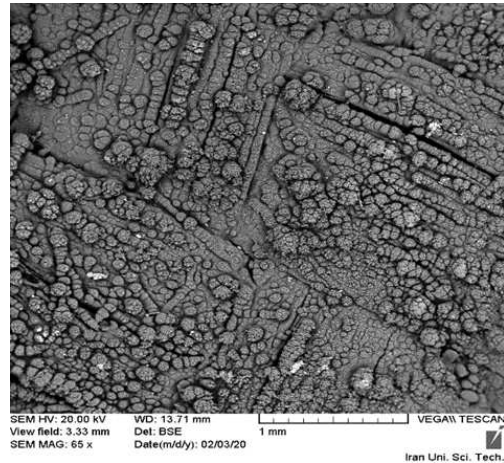
شکل ۳- آنالیز EDS از نقاط A و B و C نمونه‌های  $C/C_f-ZrB_2-SiC$



دمای زینتر در این پژوهش  $1600^{\circ}\text{C}$  بوده است لذا رشد محسوسی در اندازه دانه مشاهده نشد اما استحکام خمشی نسبت به قطعه خام افزایش واضحی پیدا کرد. در شکل ۶ تصویر سطح کامپوزیت در برابر شعله دیده می‌شود.

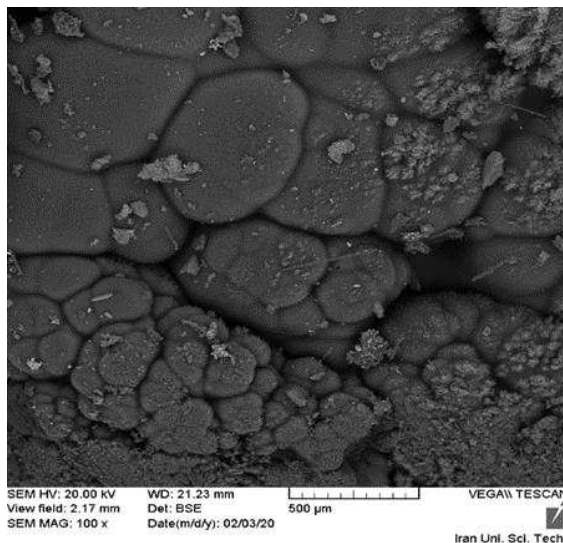
در بخش‌هایی از سطح تخریب کمی رخ داده و ترک‌هایی قابل مشاهده است اما همچنان می‌توان بیان کرد که سطح مقاومت خوبی را در برابر خوردگی ترمومکانیکی شعله ناشی از دما، فشار و سرعت جریان گاز آن از خود نشان داده است و ساختار و ساختمان خود را به خوبی حفظ کرده و در نهایت استحکام قابل قبولی از خود به نمایش گذاشته است.

همچنین در شکل ۶ آنالیز EDS از کل تصویر را نمایش داده است. این تصویر از سطح نمونه که پارچه کربنی است گرفته شده و علاوه بر کربن، پیک اکسیژن با مقدار  $3/2\%$  وزنی، زیرکونیوم با  $8/4\%$  وزنی و سیلیسیوم با  $1/8\%$  وزنی مشاهده می‌شود. احتمالاً در سطح کامپوزیت که در معرض شعله اکسی‌استیلن واقع شده است،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$  یا هردو تشکیل شده‌اند.

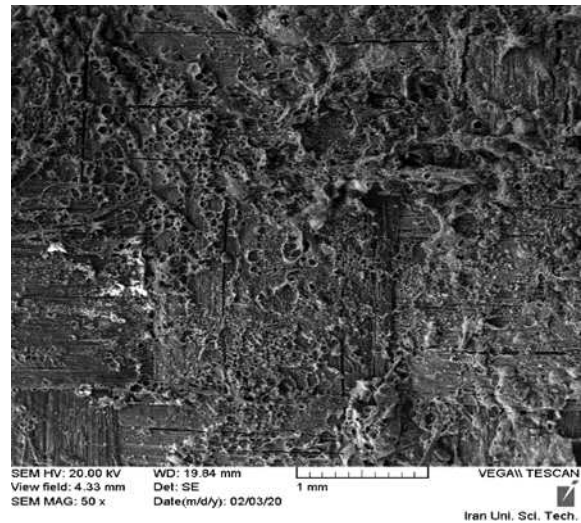
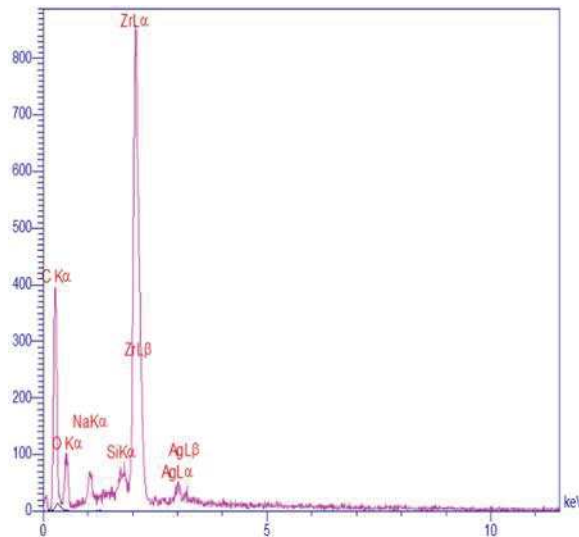


شکل ۴- تصویر SEM از نمونه بعد از تست فرسایش

در شکل ۵ سطح مقطع جانبی نمونه کامپوزیتی فرسایش یافته با شعله اکسی‌استیلن را نشان می‌دهد و ساختار سرامیکی بین لایه‌های کربنی قابل مشاهده است. مطابق شکل تخریب و ترک گسترده‌ای که باعث تخریب ساختار بشود در نمونه دیده نمی‌شود و از تراکم مناسب و پیوستگی برخوردار است. زیرکونیوم دی‌بوراید در دمای بالاتر از  $3000^{\circ}\text{C}$  و کاربید سیلیسیوم در بالاتر از  $2700^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شوند. دمای زینتر قطعه باید در حدود  $0/7$  الی  $0/8$  دمای ذوب نمونه باشد و



شکل ۵- تصویر SEM از سطح مقطع جانبی نمونه بعد از تست فرسایش



شکل ۶- سطح کامپوزیت فرسایش یافته در برابر شعله اکسی استیلن و آنالیز EDS از سطح آن

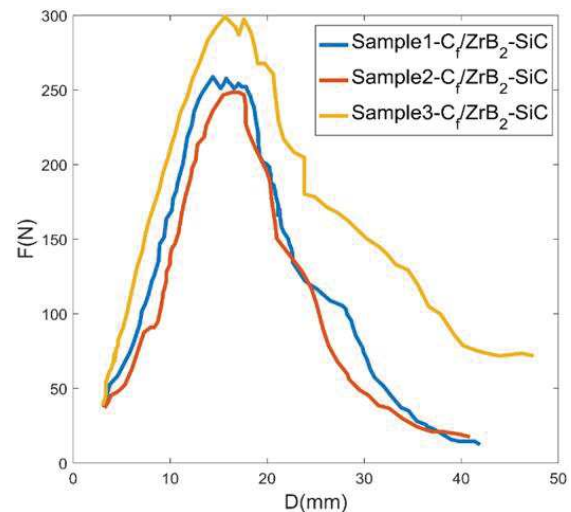
گرفته است. نتایج استحکام خمشی بیشینه در جدول ۲ آورده شده است. میانگین استحکام خمشی تقریباً ۲۴۵ MPa به دست آمد، که مقدار کمتری نسبت به کامپوزیت‌های سه تایی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC می باشد و احتمالاً به خاطر عدم حضور ZrC و تفاوت دانسیته قطعات می باشد. هم چنین نتایج مربوط به دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نیز در جدول ۳ آورده شد. برای دانسیته بالک طبق نتایج سه نمونه مورد آزمایش مقدار میانگین ۵/۰۳ به دست آمد. همین طور برای درصد تخلخل ظاهری مقدار میانگین ۶/۱ محاسبه شد.

جدول ۲- نتایج استحکام خمشی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-C<sub>f</sub>/C

نمونه	S1	S2	S3
استحکام خمشی (MPa)	۲۳۷	۲۲۴	۲۸۳

جدول ۳- نتایج دانسیته و درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-C<sub>f</sub>/C

نمونه	S1	S2	S3
دانسیته بالک (g/cm <sup>3</sup> )	۴/۶	۴/۲	۵/۱
درصد تخلخل ظاهری	۶/۳	۵/۹	۶/۱



شکل ۷- نمودار نیرو بر حسب فاصله برای سه نمونه کامپوزیت تولید شده در آزمون استحکام خمشی

### ۳-۱-۱- بررسی دانسیته و استحکام

سه نمونه‌ی کامپوزیتی با ترکیب C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC تهیه شده و هر کدام تحت تست استحکام خمشی ۳ نقطه‌ای قرار گرفتند که نمودار آن در شکل ۷ قابل مشاهده می باشد. طبق شکل قابل رویت است که افت استحکام در هر سه نمونه تقریباً یک باره اتفاق افتاده و احتمالاً شکست به صورت ترد اتفاق صورت



### ۳-۱-۲- بررسی نتایج شعله اکسی استیلن

کامپوزیت مقدار  $5/87 \text{ gr/cm}^3$  به دست آمد. لذا کامپوزیت به صورت نسبی حدودا ۸۹٪ به تراکم رسیده است. دست یافتند. در حین آزمون با شعله اکسی استیلن به این دلیل که قطعاتی ریز از نمونه جدا شد (در اثر فشار ناشی از شعله)، به جای افزایش وزن، کاهش وزن مشاهده شد. تغییر ترکیب و وجود ZrC می تواند به افزایش خواص فرسایش کمک کند. در مقایسه با نمونه های کامپوزیتی سه تایی C/Cf-ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC خواص فرسایشی نمونه های تولید شده پایین تر است که احتمالا بیانگر تاثیر بالای ZrC در افزایش خواص مقاومت به اکسیداسیون می باشد.

### ۳-۲- بررسی نتایج نمونه های C/Cf-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC

#### ۳-۲-۱- بررسی های فازی با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های B1، B1-P، B2-P و B2 در شکل ۸ نمایش داده شده است. نمونه های B1 و B2 بدون پرس و نمونه های B1-P و B2-P پرس شده تحت فشار ۵ بار می باشند.

آزمون فرسایش به وسیله شعله اکسی استیلن روی کامپوزیت C/Cf-ZrB<sub>2</sub>-SiC انجام شد. دمای سطحی تا حدود  $2600^\circ\text{C}$  و برای مدت زمان ۱۲۰ ثانیه صورت پذیرفت. فاکتورهای مختلف تست برای سه نمونه کامپوزیتی در جدول ۴ نشان داده شده است. همچنین نرخ فرسایش خطی و جرمی میانگین نمونه ها در جدول ۵ ذکر شده است.

میانگین نرخ فرسایش خطی میانگین برای نمونه های  $1/70 \mu\text{m/s}$  به دست آمد. میانگین نرخ فرسایش جرمی میانگین نمونه های کامپوزیتی تولید شده  $3/41 \text{ g/s} * 10^{-4}$  اندازه گیری شد.

برخی محققان به نرخ فرسایش جرمی منفی دست یافته اند که این علامت منفی نشان از افزایش وزن در حین فرایند فرسایش با شعله اکسی استیلن دارد، زیرا به طور مثال با تبدیل ZrC به ZrO<sub>2</sub> طبعا شاهد افزایش وزن خواهیم بود.

دوی لی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۴] نیز به اعداد  $1/17 \mu\text{m/s}$  و  $1/65 \text{ mg/s}$  برای نرخ خطی و جرمی میانگین در دمای  $2400^\circ\text{C}$  با استفاده از قانون چگالی مخلوطها، چگالی تئوری

جدول ۴- نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه های کامپوزیتی زیر شعله آزمون فرسایش

نمونه	دمای سطح نمونه (T <sub>f</sub> )	دمای سطح پشتی نمونه (T <sub>b</sub> )	زمان فرسایش (s)	نرخ فرسایش جرمی ( $\text{g/s} * 10^{-4}$ )	نرخ فرسایش خطی ( $\mu\text{m/s}$ )
S1	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۴۴	۱/۸۴
S2	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۸۱	۲/۰۲
S3	۲۶۰۰	۲۳۰۰	۱۲۰	۲/۳۴	۱/۶۱

جدول ۵- نتایج فرسایش خطی و جرمی میانگین کامپوزیت C/Cf-ZrB<sub>2</sub>-SiC

نام نمونه	نرخ فرسایش جرمی میانگین ( $\text{g/s} * 10^{-4}$ )	نرخ فرسایش خطی میانگین ( $\mu\text{m/s}$ )
C/Cf-ZrB <sub>2</sub> -SiC	۳/۲۸	۲/۱۶

<sup>۱</sup> De-Wei Ni



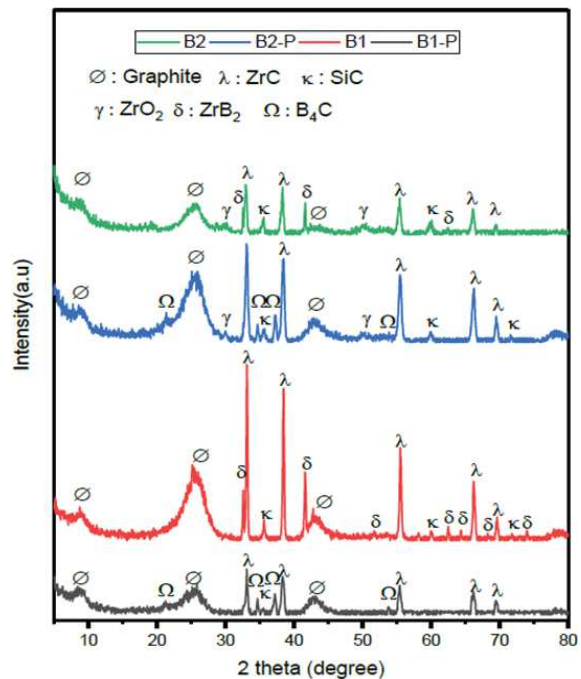
و باقی نماندن کربن در اطراف ZrO<sub>2</sub> این‌ها بدون واکنش به همین صورت باقی مانده‌اند. این زیرکونیای آزاد واکنش نکرده برای سیستم می‌تواند مضر باشد زیرا در دماهای بالا به دلیل تغییر فاز منجر به ایجاد ریزترک‌ها شوند.

نمونه‌های B2-P و B1-P تقریباً نتایج مشابهی نشان دادند، فقط مقدار SiC در نمونه B2-P بخاطر Si آزاد نسبتاً بالاتر بود. در نمونه‌های فشرده شده واکنش‌های حرارتی کاملاً رخ نداد. آن‌ها حاوی B<sub>4</sub>C واکنش نکرده بودند در حالی که اثری از ZrB<sub>2</sub> مشاهده نشد که احتمالاً به دلیل تجمع گازهای CO بین لایه‌های فشرده شده از کربن است که از پیشرفت واکنش جلوگیری کرده است. به نظر می‌رسد چنین پیشگیری تاثیر بیشتری در شکل‌گیری ZrB<sub>2</sub> نسبت به سایر ترکیبات داشته است. علاوه بر این نمونه B2-P اثری از ZrO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد که این ماده برای استفاده ایده‌آل نیست. نمونه B1 بدون هیچ نشانه‌ای از ترکیبات بدون واکنش، نتایج کاملاً خوبی را نشان داد. علاوه بر این، کم‌ترین مقدار C را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد که کامل بودن واکنش بین پیش‌سازها را نشان می‌دهد.

جدول ۶ و ۷ به ترتیب اندازه بلورک‌های هر یک از ذرات در کامپوزیت‌های ساخته شده و آنالیز کمی فازی آن‌ها بر اساس روش ریتولد و نرم‌افزار MAUD نشان می‌دهد. اندازه بلورک برای هر نمونه پودری با استفاده از نرم‌افزار Xpert به صورت تقریبی محاسبه و در جدول ۶ آورده شده است. مشاهده می‌شود که بلورک‌ها در ابعاد نانومتری هستند.

### ۳-۲-۲- بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM نمونه‌های B1 و B1-P را در شکل ۹ مشاهده



شکل ۸- طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های کامپوزیت-

### سرامیک C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC

در نمونه‌ی B2 مقداری ZrO<sub>2</sub> نانوکریستالی واکنش نکرده همان‌طور که گفتیم در هنگام عملیات حرارتی پیش‌سازهای اولیه با یکدیگر واکنش داده و فازهای ZrC، ZrB<sub>2</sub> و SiC و هم چنین کربن پسماند پدید می‌آیند. در دمای کم‌تر از ۱۰۰۰°C به SiO<sub>2</sub> و ZrO<sub>2</sub> تجزیه شده و این‌ها در ادامه با کربن واکنش داده و SiC و ZrC تشکیل می‌شوند. هم‌چنین بخشی از ZrO<sub>2</sub> با B<sub>4</sub>C واکنش می‌دهد تا ZrB<sub>2</sub> تشکیل شود. احتمالاً همه SiO<sub>2</sub> در ادامه واکنش کرده یا مقدار نهایی آن بسیار کم بوده که پیک مربوط به آن قابل چشم‌پوشی بوده است. نمونه‌های B2 و B2-P که حاوی Si آزاد بودند نسبت به دو نمونه‌ی دیگر که ترکیبشان فاقد Si آزاد بود مقدار SiC بیش‌تری نشان دادند.

مشاهده شد که احتمال زیاد این بقایای ZrO<sub>2</sub> از تجزیه زیرکون هستند که بخاطر واکنش Si آزاد با C و مصرف آن



از کامپوزیت در برابر شار گرما محافظت کند. نمونه B1 توزیع بهتری از ماتریس UHTCs در اطراف الیاف دارد. در نمونه فشرده شده B1-P سنتز کامل فاز و توزیع ماتریس UHTCs مانع عملکرد درست کامپوزیت شده است. مشاهده می شود که پودرهای پیش ساز قبل از عملیات حرارتی به الیاف کربن اضافه می شوند و پودرهای مذاب در پارچه های فیبر توزیع شده و منافذ بین الیاف را در نمونه B1 پر می کند که منجر به مقاومت به فرسایش حرارتی بهتر می شود. آن چه که باعث افت مقاومت به فرسایش در نمونه B1-P و خردشدگی رشته های الیاف پارچه های کربنی شده است عدم وجود کافی ذرات UHTCs در میان آن هاست.

در نمونه A1 ذرات UHTCs به خوبی رشته ها را کنار یکدیگر نگه داشته است و اجازه از هم گسیختگی و خرد شدن را به آنان نداده است و پس از تست نظم نسبتا مشخصی در سیستم برقرار است. این در حالی ست که در نمونه B1-P که فاقد فازهای کافی UHTCs است فیبرها کاملا خرد شده و با UHTCs آمیخته شده اند.

می کنید. مناطق خاکستری رنگ در تصاویر نشان دهنده الیاف کربن و نواحی سفید رنگ ترکیبات UHTCs را نشان می دهد. مطابق شکل a که مربوط به نمونه پرس نشده B1 می باشد ذرات و فیبرهای پارچه های کربنی با یکدیگر آمیخته شده اند و ذرات UHTCs به نحوی فیبرها را به هم چسبانده و آن ها را کنار یکدیگر نگه می دارند.

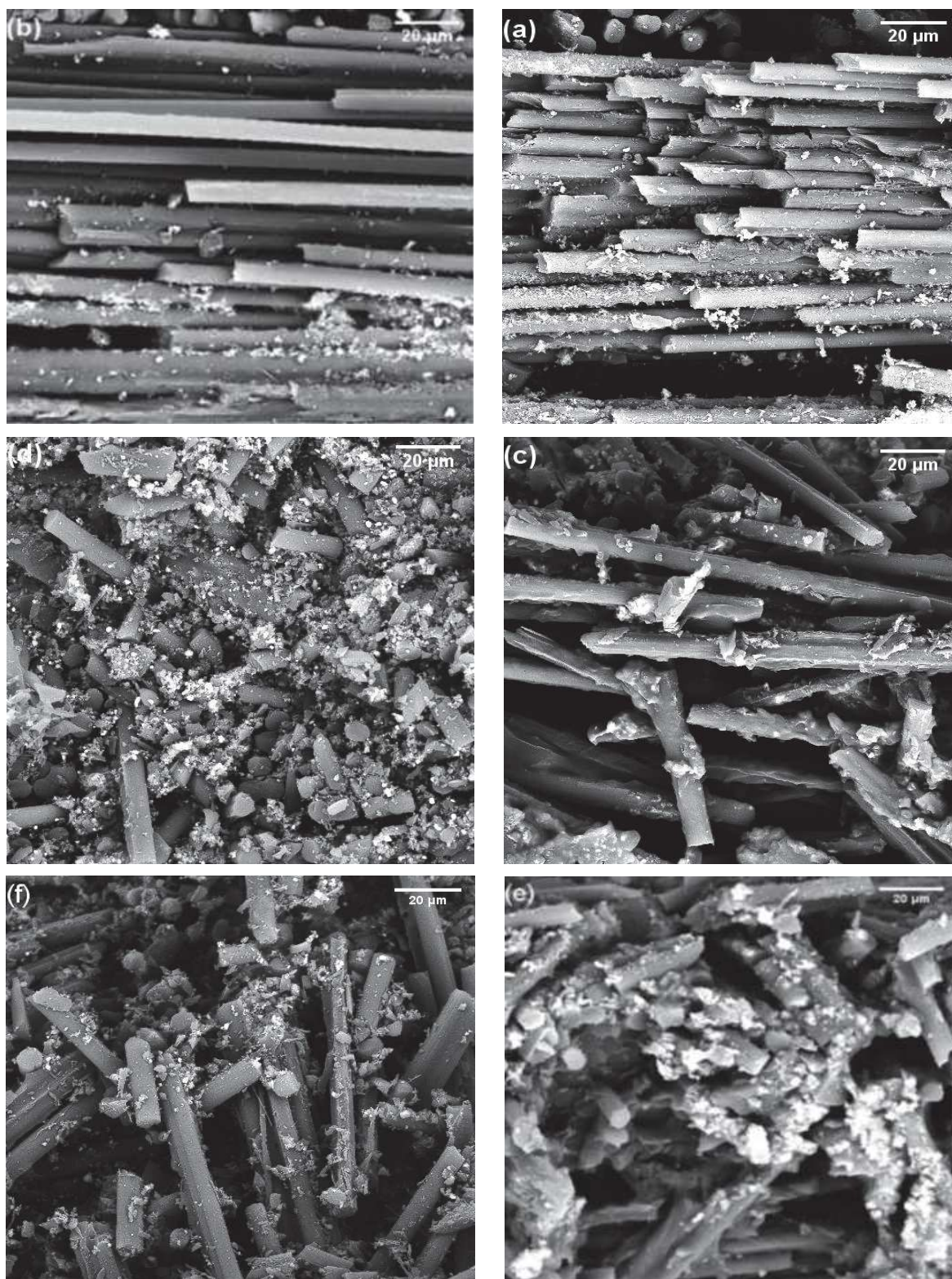
در شکل b که مربوط به نمونه B1-P می باشد فشار ناشی از فرایند پرس سبب جدا شدن برخی ذرات از درون لایه های پارچه ای شده است و توزیع ذرات از میان لایه ها را به هم می ریزد. تصاویر c و d مربوط به نمونه های B1 و B1-P پس از تست شعله اکسی استیلن می باشند. نمونه ها در معرض شعله در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲۰ ثانیه قرار گرفتند. از این تصاویر مشاهده می شود که فرایند فرسایش با بیرون زدن الیاف و شکستگی انجام پذیرفته است. تصویر d میزان فرسایش بیش تر در نمونه B1-P را نسبت به نمونه B1 در تصویر c نشان می دهد که احتمالا به دلیل عدم وجود فاز  $\text{SiC}$  و  $\text{ZrB}_2$  ایجاد می شود، که نمی تواند

جدول ۶- اندازه بلورک فازهای موجود در کامپوزیت های ساخته شده

اندازه بلورک / نام نمونه	ZrC(nm)	ZrB <sub>2</sub> (nm)	SiC(nm)	ZrO <sub>2</sub> (nm)	B <sub>4</sub> C(nm)
B1	۲۵۵	۱۳۴	۱۰۶	-	-
B2	۲۳۵	۹۶	۸۶	۱۶	-
B1-P	۲۷۹	-	۹۶	-	۲۶
B2-P	۲۶۴	-	۳۵	۷۱	۳۱

جدول ۷- آنالیز فازی کمی کامپوزیت های ساخته شده

درصد فاز / نام نمونه	ZrC(wt%)	ZrB <sub>2</sub> (wt%)	SiC(wt%)	ZrO <sub>2</sub> (wt%)	B <sub>4</sub> C(wt%)	Carbon(wt%)
B1	۴۲	۲۱	۱۴	-	-	۲۳
B2	۴۰	۱۸	۱۸	۸	-	۱۶
B1-P	۴۶	-	۱۹	-	۱۲	۱۳
B2-P	۴۵	-	۹	۵	۱۵	۲۶



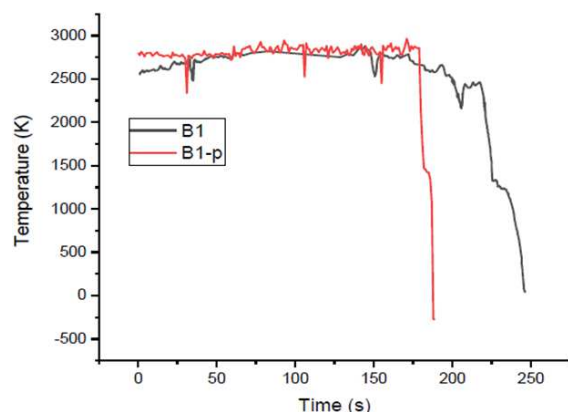
شکل ۹- تصاویر الکترون‌های برگشتی از کامپوزیت‌های زینتر شده قبل از تست فرسایش a و b و پس از تست فرسایش c, d, e و f



سیلیکون آزاد داشتند. علت این پدیده را می توان به وجود زیرکونیا آزاد و باقی مانده از تجزیه زیرکون نسبت داد که به دلیل استحاله های فازی در دماهای بالا حین پخت منجر به القا تنش در ترک در زمینه می گردد.

### ۳-۴- تست مقاومت به فرسایش با شعله اکسی استیلن

نمونه های B1 و B1-P تحت آزمون فرسایش با شعله اکسی استیلن قرار گرفتند. نمودار تغییرات دمای سطحی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. طبق نمودار مشاهده می شود که دمای شعله اکسی استیلن در سطح نمونه حدوداً  $2600^{\circ}\text{C}$  بوده است. همچنین زمان فرسایش توسط شعله ۱۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد.



شکل ۱۰- تغییرات دما- زمان سطح کامپوزیت ها حین فرسایش نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه ها در جدول ۱۰ آورده شده است. میانگین نرخ فرسایش خطی نمونه B1  $1/94$  میکرومتر بر گرم است که نسبت به کار سایر محققان نتیجه ای مطلوب به نظر می رسد.

ژی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۱] برای کامپوزیت C/Cr-ZrC-SiC تولید

تصاویر e و f به ترتیب نمونه های B2 و B2-P را نشان می دهند. این نمونه ها حین تست شعله عملکرد متوسطی از خود نشان دادند و به دلیل عدم وجود فازهای UHTCs فیبرها به صورت کامل بیرون زده و سیستم را مختل کرده اند.

### ۳-۳- دانسیته و استحکام

جداول ۸ و ۹ نتایج دانسیته، درصد تخلخل ظاهری و استحکام کامپوزیت- سرامیک های C/Cr-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC زینتر شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد.

جدول ۸- نتایج استحکام خمشی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC-Cr/C

نمونه	B1	B2	B1-P	B2-P
استحکام خمشی (MPa)	235	219	336	287

جدول ۹- دانسیته بالک و درصد تخلخل ظاهری نمونه های زینتر شده

نمونه	B1	B2	B1-P	B2-P
دانسیته بالک ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5/02	5/08	5/46	5/50
درصد تخلخل ظاهری	16/3	13/6	6/1	5/9

مطابق نتایج نمونه B1-P به دلیل انجام عملیات پرس دانسیته بالاتری نسبت به نمونه B1 دارد که در نتیجه درصد تخلخل کمتری نیز از خود نشان می دهد. همچنین نمونه های پرس شده نسبت به نمونه های پرس نشده استحکام بالاتری دارند که دلیل عمده آن بالاتر بودن دانسیته و کم تر بودن تخلخل در سیستم است. همچنین قابل ذکر است که نمونه های حاوی سیلیکون آزاد استحکام کمتری نسبت به نمونه های بدون

<sup>۱</sup> Xie jing



بلند می‌شود و نرخ فرسایش خطی عددی منفی می‌شود. خواص فرسایشی نمونه‌های تولید شده نسبت به نمونه C/C<sub>f</sub>-SiC-ZrB<sub>2</sub> تولید شده توسط لیو<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۳] که به مدت ۶۰ ثانیه نمونه‌ها را مورد فرسایش قرار دادند نیز بهتر است که احتمالاً بیانگر تاثیر بالای ZrC در افزایش خواص مقاومت به اکسیداسیون می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با قرارگیری پودر سرامیکی و رزین بین پارچه‌های کربنی طی سیکل‌های پی در پی نمونه‌های کامپوزیتی- سرامیکی C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC و C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC با روش زینتر بدون فشار تولید شدند. فاز ZrC با قرارگیری بر روی مرز دانه‌ها و جلوگیری از حرکت آن‌ها مانع رشد دانه‌های کامپوزیت شده و در نتیجه با افزایش مقدار ZrC اندازه دانه کوچک‌تر و استحکام افزایش می‌یابد. ذرات ZrC از طریق دو سازوکار تغییر مسیر ترک و پل زنی ترک باعث افزایش میزان چقرمگی شکست کامپوزیت‌های C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC می‌شوند. با بررسی‌هایی که صورت گرفت کامپوزیت‌های پرس شده نسبت به پرس نشده استحکام سرد و دانسیته بالاتری از خود نشان دادند. وجود Si آزاد در ترکیب مواد اولیه کامپوزیت C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC منجر به عدم واکنش کامل زیرکونیا می‌شود که به دلیل استحاله‌های فازی و ایجاد ریزترک خواص استحکام سرد کامپوزیت را به شدت کاهش می‌دهد. چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی پرس نشده و پرس شده C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC به ترتیب تقریباً مقادیر

<sup>۲</sup> Liu Yue

شده به روش PIP به نرخ فرسایش خطی ۲/۴۸ میکرومتر بر گرم دست یافتند. آن‌ها دریافته بودند که هر قدر میزان ZrC موجود در بدنه بیش‌تر باشد نرخ فرسایش خطی بهتر خواهد بود لذا می‌توان بهبود در نرخ فرسایش خطی در پژوهش حاضر را به بیش‌تر بودن مقدار ZrC در نمونه نسبت به نمونه‌های تولید شده توسط ایشان نسبت داد. میانگین نرخ فرسایش جرمی نمونه کامپوزیتی B1 تولید شده ۱/۷ میلی‌گرم بر ثانیه اندازه‌گیری شد.

#### جدول ۱۰- نتایج نرخ فرسایش جرمی و خطی کامپوزیت

های B1-P و B1

نام نمونه	نرخ فرسایش جرمی میانگین (g/s*10 <sup>-4</sup> )	نرخ فرسایش خطی میانگین (μm/s)
B1	۴/۸۶	۳/۱۱
B1-P	۲/۴۱	۱/۷۴

در مورد نرخ فرسایش جرمی محققان یاد شده به عدد ۳/۵- دست یافتند. علامت منفی نشان از افزایش وزن در حین فرآیند فرسایش با شعله اکسی‌استیلن دارد؛ زیرا به طور مثال با تبدیل ZrC به ZrO<sub>2</sub> طبعاً شاهد افزایش وزن خواهیم بود. در حین آزمون با شعله اکسی‌استیلن به این دلیل که قطعاتی ریز از نمونه جدا شد (در اثر فشار ناشی از شعله) به جای افزایش وزن، کاهش وزن مشاهده شد. همچنین نرخ فرسایش جرمی کم‌تری نسبت به نمونه‌های C/C و C/C<sub>f</sub>-SiC مشاهده شد که احتمالاً خواص به دلیل ZrC و ZrB<sub>2</sub> بهتر شده است. ژائو<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۲] نیز به عددی منفی برای نرخ فرسایش جرمی کامپوزیت C/ZrC دست پیدا کردند زیرا علی‌رغم تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح و افزایش وزن، با افزایش زمان فرایند، لایه از روی سطح

<sup>۱</sup> Xiao



## مراجع

- [1] Liu C, Zhang L, Yuan X, Liu H, Li C, Hou X. Preparation of  $ZrB_2$ -ZrC-SiC- $ZrO_2$  nanopowders with in-situ grown homogeneously dispersed SiC nanowires. *Mater Des.* 2020.
- [2] Akbarpour Shalmani SA, Sobhani M, Mirzaee O, Zakeri M. Effect of HfB<sub>2</sub> and WC additives on the ablation resistance of  $ZrB_2$ -SiC composite coating manufactured by SPS. *Ceram Int.* 2020.
- [3] Adibpur F, Tayebifard SA, Zakeri M, Shahedi Asl M. Spark plasma sintering of quadruplet  $ZrB_2$ -SiC-ZrC-Cf composites. *Ceram Int.* 2020; 46(1):156-64.
- [4] Ma H Bin, Zhang GJ, Liu HL, Liu JX, Lu Y, Xu FF. Effect of WC or ZrC addition on thermal residual stresses in  $ZrB_2$ -SiC ceramics. *Mater Des.* 2016; 110:340-5.
- [5] Xu X, Pan X, Niu Y, Li H, Ni D, Huang S, et al. Difference evaluation on ablation behaviors of ZrC-based and  $ZrB_2$ -based UHTCs coatings. *Corros Sci.* 2021; 180 (August 2020).
- [6] S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung, and J. M. Yang, "Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 1279-1285, Jan. 2008.
- [7] J. Xie, K. Li, H. Li, Q. Fu, and L. Guo, "Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4171-4178, May 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.
- [8] D. Sciti, S. Guicciardi, and M. Nygren, "Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 638-641, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.
- [9] D. Zhao, C. Zhang, H. Hu, and Y. Zhang, "Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 11, pp. 1392-1396, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.
- [10] S. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, D. Zhao, H. Hu, and Z. Zhang, "Mechanism of ablation of 3D C/ZrC-SiC composite under an oxyacetylene flame," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 168-175, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.
- به طور میانگین،  $3.3$  MPa به دست آمد. نرخ فرسایش خطی نمونه‌های پرس نشده و پرس شده  $C/Cf-ZrB_2-SiC-ZrC$  در آزمون فرسایش با شعله اکسی‌استیلن به ترتیب تقریباً مقادیر  $3/11$  و  $1/74$   $\mu m/s$  و نرخ فرسایش جرمی پرس نشده و پرس شده به ترتیب به طور میانگین  $4/86$  و  $2/41$  ( $g/s \cdot 10^{-4}$ ) اندازه‌گیری شد. در نمونه‌های  $C/Cf-ZrB_2-SiC$  نتایج بهینه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش، نمونه بهینه را نمونه‌ای با  $65\%$  وزنی از پودر سرامیکی و  $45\%$  وزنی از پارچه‌های کربنی و  $0.2\%$  وزنی از الیاف بریده شده مشخص کرد که نتایج بررسی مجدد، تطابق نتایج پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار با داده‌های تجربی را نشان داد.
- بررسی سایر خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز بهبود آن‌ها را در مقدار بهینه از پودر و الیاف بریده شده نشان داد که افزایش درصد وزنی این الیاف و پودر به دلیل عدم توانایی در توزیع مناسب و تمایل شدید آن‌ها به تجمع و کلوخه شدن افت خواص را در پی داشت. بافت و نظم الیاف کربنی در کامپوزیت‌های دوتایی  $C/Cf-ZrB_2-SiC$  پس از تست شعله اکسی‌استیلن دچار اعوجاج و به هم‌ریختگی کمی شد. هم‌چنین فازهای موجود در سیستم نسبت به قبل تست از نظر ترکیبی و شیمیایی دچار تغییر زیادی نشدند.
- چگالی میانگین برای نمونه‌های کامپوزیتی برای نمونه‌های  $C/Cf-ZrB_2-SiC$ ،  $5/03$   $gr/cm^3$  اندازه‌گیری شد. هم‌چنین استحکام خمشی این کامپوزیت‌ها به طور میانگین  $245$  MPa اندازه‌گیری شد. نرخ فرسایش خطی و جرمی نمونه‌ها به ترتیب  $2/16$  و  $3/28$  ( $g/s \cdot 10^{-4}$ ) به دست آمد.



- [11] Xie, Jing, et al. "Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C." *Ceramics International* 39.4 (2013):4171.4178.
- [12] Huang D, Zhang M, Huang Q, Wang L, Xue L, Tang X, et al. Ablation mechanism of r infiltration and pyrolysis with preform SiC composite fabricated by polyme-ZrC-ZrB<sub>2</sub>-C/C.9-. *Corros Sci.* 2015.
- [13] Liu, Yue, et al. "Erosion resistance of C/C-ZrB-SiC composites exposed to oxyacetylene torch." Erosion resistance of C/C torch." *Journal of the European Ceramic Society* 36.15 (2016).
- [14] B. W. Chen, D. W. Ni, C. J. Liao, Y. L. Jiang, J. Lu, and S. M. Dong, "Long-term ablation behavior and mechanisms of 2D-C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at temperatures up to 2400°C," *Corros. Sci.*, vol. 177, no. July, 2020.

## **Fabrication and Inspection of C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC and C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC Composite Parts Resistant to Ablation by Pressureless Sintering Method**

Mehri Mashhadi <sup>1</sup>, Mohamad Hosein Bakhshi\*

<sup>1</sup>Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of Technology

\* mohammadhoseinb1994@gmail.com

**Abstract:** In this research, the aim is to achieve strong and ablation-resistant composite parts C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC and C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC by non-pressure sintering method. C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC samples were prepared using synthesized ZrB<sub>2</sub> and SiC powders between layers of resin-impregnated carbon fabric. After pressing with pressure 5 times at 1600 °C and heat treatment for 2 hours in a controlled atmosphere furnace under Ar atmosphere. In the next step, C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composite parts were prepared to investigate the effect of ZrC addition and compare it with C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC samples. This was done by synthesizing ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC ceramic powder between layers of carbon fabrics using zircon (ZrSiO<sub>4</sub>), B<sub>4</sub>C, activated carbon, with or without Si, along with shredded carbon fibers. For this purpose, the prepared powders after wetting and drying along with resin were sprayed between carbon fabrics and the resulting samples were pressed 5 times by cold pressing after 20 layers. After pressing and finding the raw strength, the samples were transferred to a control atmosphere furnace under Ar atmosphere and subjected to heat treatment for 2 hours at 1600°C. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray analysis (XRD) were used to investigate the microstructural and fuzzy properties of the samples, and the three-point flexural strength test and oxytocin flame were used to investigate the mechanical properties and oxidation resistance of composites. The linear erosion rates of C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC and C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC samples in the oxytocin flame abrasion test were 2.16 and 1.74 μm/s, respectively, and the average erosion rates were 3.28 and 2.41 (4-10 g/s\*) were measured. Also, the mean density values for C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC and C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC samples were 4.67 and 05.03 gr/cm<sup>3</sup>, respectively, and the flexural strength was 303 and 245 MPa, respectively.

**Keywords:** C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC, ablation-resistant, C/C<sub>f</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC, pressureless sintering, UHTCs.