

## فصل دوم

### تقویت کننده‌ها

تقویت کننده‌های مورد استفاده در کامپوزیت‌های زمینه فلزی را می‌توان به شکل رشته‌های<sup>۱</sup> پیوسته، رشته‌های کوتاه، ویسکرها یا ذرات تولید نمود. پارامتری که باعث تمیز دادن اشکال مختلف تقویت کننده‌ها از یکدیگر می‌شود، نسبت ابعادی نامیده می‌شود. نسبت ابعادی، نسبت طول به قطر (یا ضخامت) رشته، ذره یا ویسکر است. بنابراین رشته‌های پیوسته نسبت ابعادی تقریباً بی‌نهایت و ذرات کاملاً هم محور نسبت ابعادی حدود واحد خواهند داشت. در جدول ۱-۲ لیستی از برخی تقویت کننده‌های مهم در اشکال مختلف نشان داده شده است. تقویت کننده‌های سرامیکی، ویژگی‌های استحکام و مدول الاستیسیته بالا را با کارایی مناسب در دمای بالا ترکیب می‌نمایند. در ضمن رشته‌های سرامیکی پیوسته گران‌تر از تقویت کننده‌های سرامیکی ذره‌ای می‌باشند. در این فصل، ابتدا به تشریح مشخصات کلی تقویت کننده‌ها پرداخته و سپس با جزئیات بیشتری به توضیح مراحل فرآیندهای ساخت، ریزساختار و خواص برخی تقویت کننده‌های سرامیکی، به عنوان پر مصرف ترین تقویت کننده در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، خواهیم پرداخت.

<sup>۱</sup> مترجمین: بر تمامی فصول این کتاب واژه‌های الیاف و رشته به یک معنا به کار برده خواهند شد، هر چند بیشتر از واژه رشنه استفاده شده است.

## ۱-۲) مواد رشته‌ای

اصولاً همه مواد (پلیمرها، فلزات و یا سرامیک‌ها) را می‌توان به شکل الیاف یا رشته درآورد (Chawla، ۱۹۹۸). یک رشته را می‌توان به عنوان ماده‌ای طویل شده با قطر یا ضخامت کمتر از  $250 \mu\text{m}$  و نسبت ابعادی بزرگتر از ۱۰۰، تعریف نمود. باید توجه داشت که این بیان، نه تنها یک تعریف کاربردی است بلکه یک تعریف کاملاً هندسی است که می‌توان آن را برای هر جمی به کار برد.

رشته‌ها که غالباً دارای سطح مقطع کوچک و نسبت ابعادی بزرگ می‌باشند، خواص منحصر بفردی مطابق ذیل دارند:

- انعطاف پذیری بالا.

- استحکام بالاتر از ماده حجیم با همان ترکیب.

در مواردی که رشته‌ها طویل هستند، لازم است در یک محیط زمینه پیوسته به کار گرفته شوند، به این معنا که زمینه بتواند با تثیت این رشته‌ها به مجموعه خاصیت کامپوزیتی دهد. باید تأکید نمود که به هیچ وجه این امر تنها نکته مثبت زمینه در کامپوزیت به شمار نمی‌آید.

جدول ۱-۲: برخی تقویت کننده‌های مهم مورد استفاده در کامپوزیت‌های زمینه فلزی.

$\text{SiC}$ , $\text{C}$ , $\text{B}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Nb}_2\text{Sn}$ , $\text{Nb}-\text{Ti}$ , $\text{Si}_2\text{N}_4$	رشته‌های پیوسته
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiB}_2$ , $\text{SiC}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ , $\text{SiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , رشته‌های کربنی رشد داده شده از فاز بخار	رشته‌های ناپیوسته الف) ویسکرها ب) رشته‌های کوتاه
$\text{WC}$ , $\text{B}_4\text{C}$ , $\text{TiC}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiC}$	ذرات

## ۲-۲) انعطاف پذیری رشته‌ها

انعطاف پذیری در رشته‌های نازک ویژگی مهمی محسوب می‌شود. انعطاف پذیری بالا یکی از مشخصات ذاتی جسم دارای قطر کوچک و مدول کم است (Dresher، ۱۹۶۹). انعطاف پذیری رشته‌ها این امکان را فراهم می‌آورد تا بتوان از تکنیک‌های زیادی برای ساخت کامپوزیت‌های تقویت شده با رشته بهره برد. یک رشته را به عنوان میله الاستیک طویل شده در نظر بگیرید؛ در این صورت انعطاف پذیری آن، تابع معکوسی از مدول الاستیک آن،  $E$ ، و ممان ثانویه سطح یا ممان اینرسی سطح مقطع آن،  $I$ ، خواهد بود. مدول الاستیک یک جسم عموماً مستقل از شکل و اندازه آن بوده و معمولاً برای یک ترکیب شیمیایی معین ثابت (با فرض کاملاً چگال بودن ماده) می‌باشد. بنابراین در مورد یک ترکیب و چگالی مشخص، انعطاف پذیری ماده توسط شکل آن یا دقیق‌تر، قطر آن تعیین می‌شود. ممان خمی  $M$  در یک تیرک الاستیک که موجب انحنایی به شعاع  $R$  در آن می‌شود را در نظر بگیرید. حاصلضرب ممان خمی ( $M$ ) و شعاع انحنا ( $R$ )، صلبیت خمی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. از معکوس صلبیت خمی به عنوان شاخصی برای انعطاف پذیری بهره گرفته می‌شود. در یک میله خم شده به شعاع  $R$  می‌توان با استفاده از اصول مبحث مقاومت مصالح روابط زیر را بدست آورد (به منظور درک چگونگی بدست آوردن این روابط به بخش توضیحات مراجعه نمایید) :

$$\frac{M}{I} = \frac{E}{R}$$

که  $E$  مدول یانگ جسم بوده و سایر پارامترها در بالا تعریف شده‌اند. برای یک میله یا رشته با قطر  $d$ ، ممان اینرسی  $\pi d^4 / 64$  می‌باشد. با قرار دادن این رابطه در عبارت بالا و مرتب نمودن آن خواهیم داشت :

$$MR = EI = \frac{\pi d^4}{64}$$

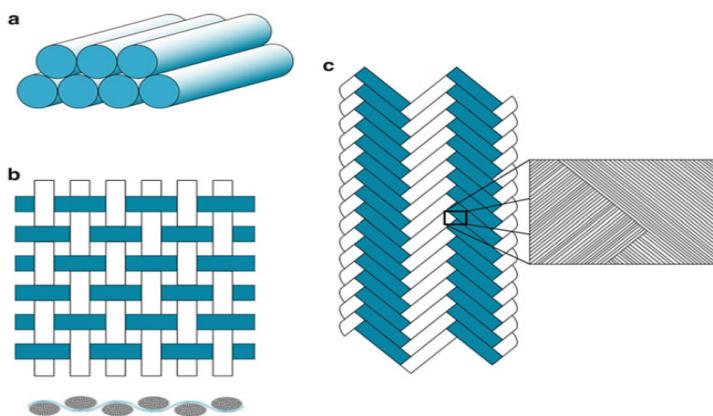
<sup>۱</sup> Bonding Rigidity

(یا  $MR$ ) صلیت خمثی است و بنابراین انعطاف پذیری، برابر  $EI/MR$  است.

$$\frac{1}{MR} = \frac{64}{E\pi d^4} \quad (1-2)$$

در این رابطه  $d$  قطر معادل و  $I$  ممان ایترسی میله (رشته) است. معادله ۱-۲ بیانگر این نکته است که انعطاف پذیری تابع بسیار حساسی از  $d$  است. در عمل، ساخت یک رشته انعطاف پذیر با قطر به اندازه کافی کوچک (چه پلیمر باشد یا فلز یا سرامیک)، امکان پذیر می‌باشد.

در شکل ۱-۱، اشکال مختلف استفاده از رشته‌ها نشان داده شده است. شکل (الف) رشته‌های مستقیم و در یک سو جهت گیری شده را نشان می‌دهد. قسمت‌های (ب) و (ج) در این شکل، صور مختلفی از رشته‌های بافته شده را نشان می‌دهند چنان‌که انتخاب از رشته‌ها مخصوصاً در حالت (ب) و (ج)، فقط با استفاده از رشته‌های ساقه کوچکی که انعطاف پذیری خوبی را فراهم می‌کنند، امکان پذیر است.



ا

شکل ۱-۲: اشکال مختلف مواد رشته‌ای، (الف) رشته‌های تک جهته، (ب) و (ج) رشته‌های بافته شده.

## (۳-۲) رشته‌های کربن

کربن یکی از عناصر بسیار متنوع به شمار می‌رود. این عنصر بسیار سبک بوده و دارای چگالی نظری  $2/27\text{ g/cm}^3$  است و به اشکال گوناگونی وجود دارد. دو نوع از گونه‌های مهم کربن، الماس و گرافیت می‌باشند. در بین اشکال نسبتاً جدیدتر کربن، می‌توان به فولرن باکمینستر<sup>۱</sup>، که باکیبال<sup>۲</sup> هم خوانده می‌شود، اشاره نمود که از روش‌های کششی به شکل نانولوله‌ها یا نانوسیم‌ها تهیه می‌شوند. در بین رشته‌های کربن نوع گرافیتی آن حائز اهمیت است. ساختار هگزاگونال کربن در گرافیت را می‌توان در شکل ۲-۲ به خوبی مشاهده کرد.

## بخش توضیحات

یک رشته را به شکل یک میله استوانه‌ای فرض کنید. این میله تحت ممان اعمالی  $M$  قرار دارد.

$$M = \int y \sigma dA = \int y \frac{\sigma}{y} y dA = \frac{\sigma}{y} \int y^2 dA = \frac{\sigma I}{y}$$

که  $\sigma$  تنش موجود در المان و  $y$  فاصله آن از محور خشی میله است.  $I$  ممان ثانویه مساحت میله خوانده می‌شود. با مرتب کردن رابطه بالا خواهیم داشت :

$$\frac{M}{I} = \frac{\sigma}{y} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{(R + y)d\theta - R d\theta}{R d\theta}$$

$$\varepsilon = \frac{y}{R}$$

از قانون هوک داریم :

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{\sigma}{E} \\ \epsilon &= \frac{\sigma}{E} = \frac{y}{R} \\ \frac{\sigma}{y} &= \frac{E}{R}\end{aligned}\quad (2)$$

از معادلات (۱) و (۲) داریم :

$$\frac{M}{I} = \frac{E}{R}$$

واژه رشته کربنی بیانگر خانواده‌ای از رشته‌های است. این الیاف، یکی از مهمترین رشته‌های تقویت کننده در تمامی انواع کامپوزیت‌های است. الیاف گرافیت یکی از انواع خاص رشته کربنی است که پس از حرارت دهی آن به دمایی بالاتر از  $2400^{\circ}\text{C}$  حاصل می‌شود. این فرآیند که به گرافیت سازی موسوم است، باعث ایجاد یک ساختار کریستالوگرافی جهتدار و لایه‌ای می‌شود که خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار متفاوتی از دیگر انواع غیر گرافیتی کربن دارد. یکی از حالات ویژه گرافیت، گرافیت تک کریستال است. چنین تک کریستالی دارای نظم هگزاگونالی و در نتیجه خواصی ناهمسانگرد می‌باشد. در یک رشته کربنی، خواصی مانند مدول الاستیک در راستای طول و عرض رشته و یا جهت شعاعی آن، تفاوت خواهد کرد. در یک رشته کربنی با هم جهت ترشدن صفحات قاعده، یعنی گرافیتی ترشدن ساختار، مدول در راستای محور افزایش یافته و ناهمسانگردی بیشتر خواهد شد.

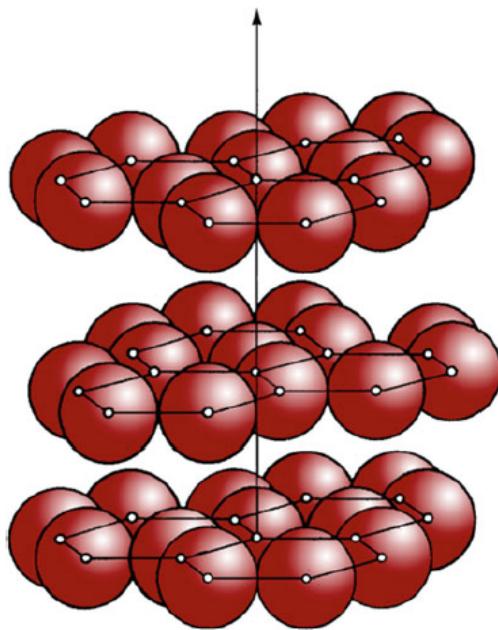
### ۱-۳-۲) ساخت رشته‌های کربنی

رشته‌های کربن از طریق پیرویز کنترل شده یک پیش ماده<sup>۱</sup> آلی رشته‌ای ساخته می‌شود ( Tyson و Johnson ۱۹۶۹؛ Watt و Ezekiel ۱۹۶۷؛ Spain و Johnson ۱۹۶۹ )

<sup>۱</sup> Precursor

Watt ۱۹۷۹، Tokarsky و Diefendorf ۱۹۷۵؛ Singer ۱۹۷۹). در واقع،

استفاده از یک پیش ماده آلی رشته‌ای و تبدیل آن به یک رشته غیر آلی، روشی متداول است، مشابه روشی که در مورد ساخت رشته‌های سرامیکی به کار برده می‌شود. بته به نوع پیش ماده و روش فرآوری آن، می‌توان به رشته‌های گوناگونی از کربن با استحکام و مدول‌های متفاوتی دست یافت. برخی از انواع مهم رشته‌های کربن، استحکام بالا (HS)، مدول بالا (HM)، مدول متوسط (IM)، مدول بسیار بالا (SHM) و غیره می‌باشند.



شکل ۲-۲: ساختار هگزاگونال گرافیت.

پلی اکریلو نیتریل (PAN) معمول ترین پیش ماده مورد استفاده در ساخت رشته‌های کربن است. رشته‌های کربن با پایه قیر نیز از اهمیت خاصی برخوردار هستند. رشته‌های کربن بدست آمده از قیر می‌توانند خواص بسیار بهتری از رشته‌های بدست آمده از پیش ماده PAN داشته باشند.

مراحل کلی همه فرآیندهای ساخت رشته کربن بدین ترتیب می‌باشند :

الف) الیاف سازی، یعنی اکستروژن پلیمر مذاب یا محلول به شکل رشته‌ای از پیش ساخته شده.

ب) پایدارسازی (اکسیداسیون یا گرماسخت کردن)، در دماهای نسبتاً پایین ( $450^{\circ}\text{C}$ ) و معمولاً در هوا انجام می‌شود. این مرحله پیش ماده را در حین فرآیند دما بالای بعدی، دیرگذار می‌نماید.

ج) کربن سازی، در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ - $2000^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر خشی (معمولًا N<sub>2</sub> خالص) انجام می‌شود. در پایان این مرحله، رشته حاوی حدود ۸۵-۹۹ درصد کربن خواهد بود.  
د) گرافیت سازی (اختیاری) که در اتمسفر آرگون یا N<sub>2</sub> در دمایی بالاتر از  $2500^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود. این مرحله میزان کربن را به بیش از ۹۹ درصد افزایش می‌دهد و جهتگیری ترجیحی بسیار زیادی به رشته‌ها اعطا می‌کند.

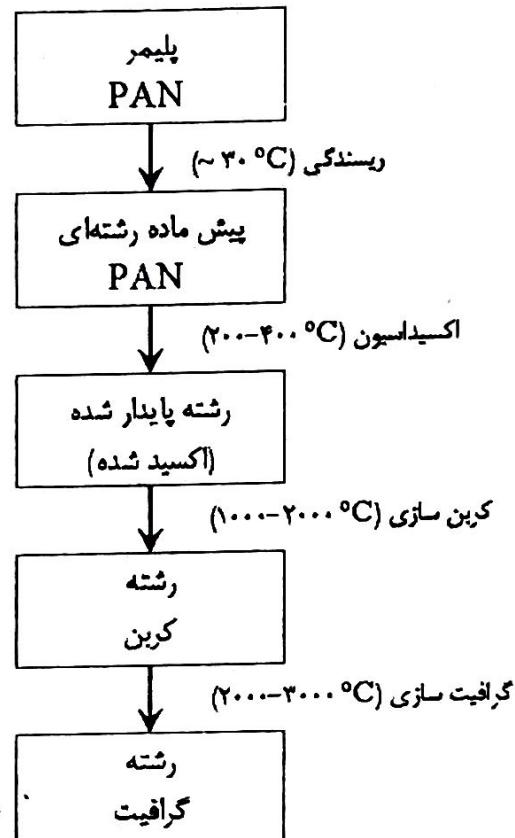
### ۲-۳-۲) رشته‌های کربن با پایه PAN<sup>۱</sup>

رشته پیش ماده PAN، یک ساختار زنجیری پلیمری انعطاف پذیر دارد. در شکل ۲-۳ دیاگرامی ترسیم شده است که مراحل مختلف فرآوری رشته کربن با پایه PAN را نشان می‌دهد. PAN ساختار زنجیری شکلی از کربن‌ها به شکل ستون فقرات دارد که حاوی گروه‌های قطبی نیتریل است (شکل ۲-۴ (الف)). در حین عملیات پایدارسازی، رشته پیش ماده PAN تحت کشش تا  $220^{\circ}\text{C}$  حرارت می‌بیند. در خلال این عملیات گروه‌های نیتریل واکنش داده و ساختار نردبان شکلی به خود می‌گیرند که هم صلب برده و هم ساختاری مقاوم به حرارت است (شکل ۲-۴ (ب)).

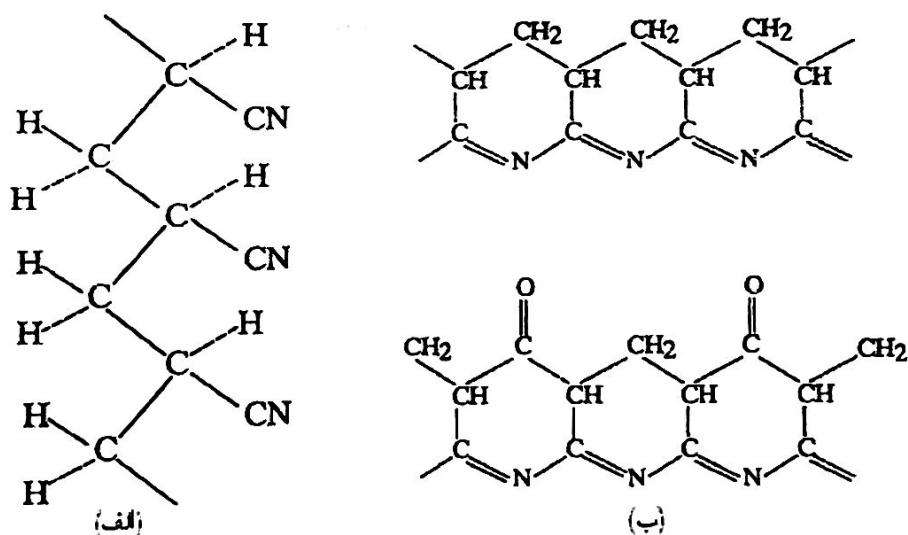
همچنین هنگامی که PAN تحت اتمسفر هوا در  $220^{\circ}\text{C}$  حرارت می‌بیند، اکسیژن جذب شده از کوشش‌ها به زنجیر متصل شده، رشته‌ها تیره می‌شوند، و یک ساختار پایدار نردبانی تشکیل می‌شود. در ضمن، انجام این عملیات تحت کشش به حفظ جهتگیری ساختار حلقه‌ها حتی پس از باربرداری کمک می‌نماید. در طی عملیات کربن سازی در حدود  $1500^{\circ}\text{C}$  شبکه‌های هگزاگونال کربن، تشکیل شده و مقدار قابل

<sup>۱</sup> PAN-Based Carbon Fibers

توجهی گاز متصاعد می‌شود. این خروج گاز تا حدودی باعث تشکیل برخی ترک‌ها در رشته می‌شود که این امر کاهش استحکام کششی آن را موجب می‌گردد.



شکل ۲-۳ : دیاگرام مربوط به ساخت رشته کربن با پایه PAN.



شکل ۴-۲ : (الف) ساختار زنجیری کربن شبیه به ستون فقرات و (ب) ساختار نردبانی PAN بعد از پایدارسازی.

رشته‌های کربن تجاری دارای پوششی محافظ به نام سایز می‌باشند. سایز دو هدف را دنبال می‌نماید : (الف) سهولت در کنترل عملیات انجام شده بر روی رشته‌ها و (ب) افزایش چسبندگی با یک زمینه پلیمری. رشته‌های کربنی بدون پوشش هنگامی که با سطوحی همچون غلتک‌ها، فرقه‌های هادی و غیره در تماس قرار می‌گیرند، بارهای الکتریکی سطحی را به خود می‌گیرند. انجام عملیاتی مثل پیچیدن، بافن، یا تاییدن رشته‌ها ممکن است باعث شکستن آنها شده و تکه‌های کوچک رشته‌های کربن می‌توانند به صورت ذرات هادی الکتریسیته در هوا پراکنده گردند.

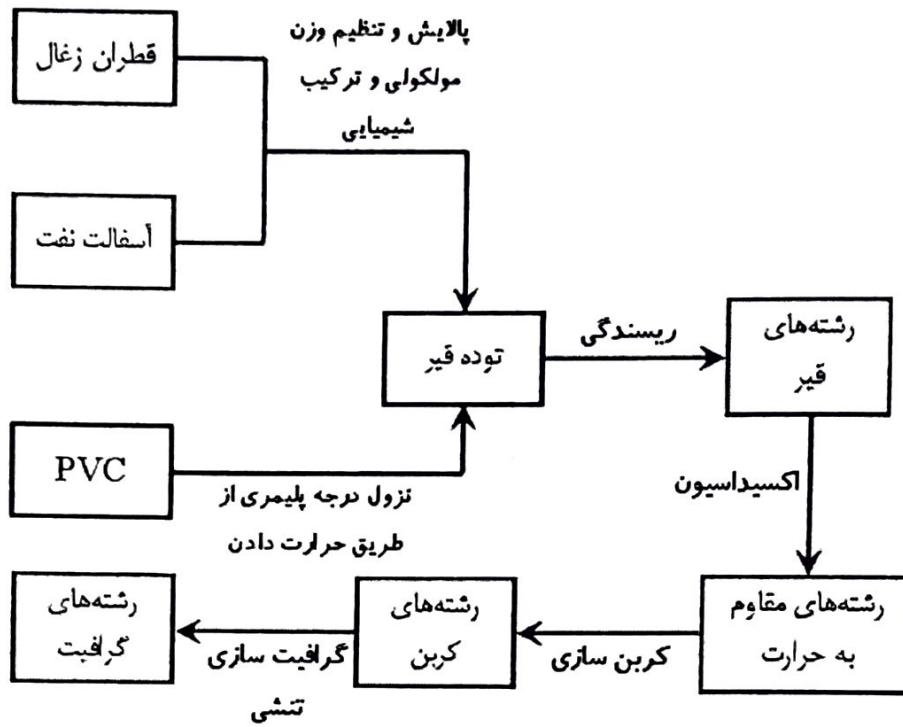
### ۳-۲) رشته‌های کربن با پایه قیر<sup>۱</sup>

قیر یکی از مهمترین و ارزان‌ترین مواد اولیه به کار رفته در تولید رشته‌های کربن است. قیر به طور معمول از سه منبع قابل تهیه می‌باشد :

- آسفالت نفت
- قطران زغال
- پلی وینیل کلرید (PVC)

قیر، که ماهیتی ترمومولاستیک دارد، اگر عملیات پایدارسازی اولیه در مقابل ذوب شدن بر روی آن انجام نشود، به سختی در حین پیرولیز به کربن تبدیل می‌شود. طرح نمادین مراحل تبدیل قیر به الیاف کربن در شکل ۵-۲ مشاهده می‌شود. این فرآیند شامل مراحل زیر است :

- اکستروژن یا ریسنده مذاب به شکل الیاف
- پایدارسازی بین  $250^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$
- کربن سازی
- گرافیت سازی



شکل ۵-۲ : طرح نمادین فرآیند تهیه الیاف کربن از قیر.

قابلیت ریسندگی و تبدیل آن به وضعیت دیرگداز از مهمترین مراحل این روند به شمار می‌آیند (Tokarsky و Diefendorf، ۱۹۷۵). این خصوصیات به ترکیب شیمیابی و توزیع وزن مولکولی قیر بستگی دارد. وزن مولکولی قیر، ویسکوزیته و گستره ذوب شدن آن را کنترل می‌کند، بدین ترتیب وزن مولکولی، دما و سرعت ریسندگی را تعیین می‌نماید. ترکیب قیر به منبع اولیه تهیه آن مربوط می‌شود. در حقیقت تنوع بسیار زیادی در ترکیب قیر وجود دارد، زیرا قیر مخلوطی از صدھا جزء متفاوت است که با تغییر منبع نفت خام اولیه و شرایط فرآوری آن در پالایشگاه تغییر خواهد کرد.

مناسب بودن قیر برای تبدیل به الیاف کربن به فاکتورهای متعددی بستگی دارد. در واقع قیر باید دارای مقدار کربن بالا ( $90\%$ ) و میزان ترکیبات حلقوی بالایی ( $50\%$ ) بوده و ناخالصی‌ها، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی کمی داشته و نیز ویسکوزیته و مشخصات ساختاری آن به نحوی باشد که ریسندگی به سهولت انجام پذیرد. همچنین باید به راحتی به حالت دیرگداز تبدیل گردد (Singer، ۱۹۷۹).

### <sup>۱</sup> ۴-۳-۲) ریسندگی و تغییر شکل قیر میان فازی

ریسندگی مذاب قیر برای تولید تجاری رشته‌های پیش ماده، امری متداول محسوب می‌گردد و در آن می‌توان از روش‌های ریسندگی گریز از مرکز یا ریسندگی فواره‌ای<sup>۱</sup> استفاده کرد. قیر میان فازی (با ماهیت ترمومولکولیک) ساختار کریستال مایع دارد که در آن حوزه‌های منظمی از مولکول‌های میله‌ای شکل صلب در زمینه همسانگردی شناور می‌باشند. این قیر دو فازی قبل از ریسندگی به منظور تشکیل یک مخلوط همگن، هم زده می‌شود و سپس در محدوده دمایی که ویسکوزیته زمینه آن Pa.s ۱-۲۰ باشد، به شکل الیاف ریسندگی در می‌آید. این الیاف را می‌توان با ترکیبی یکسان و قطری در حدود  $\mu\text{m}$  ۲۰-۴۰ از طریق ریسندگی با سرعت  $100 \text{ m}.\text{min}^{-1}$ <sup>۲</sup> تولید نمود. رشته‌های میان فازی ریسندگی شده، به دلیل داشتن ساختار کریستال مایع، ناهمسانگرد می‌باشند. این رشته‌ها دارای حوزه‌های بزرگ، طویل و ناهمسانگردی (با قطر حدود  $\mu\text{m}$  ۴) هستند که در راستای محور رشته قرار گرفته‌اند و ماهیت ترمومولکولیک دارند. رشته‌های کشیده شده از قیر همسانگرد و یا کشیده شده از پیش ماده PAN، حوزه‌های ناهمسانگرد فوق الذکر را از خود نشان نمی‌دهند.

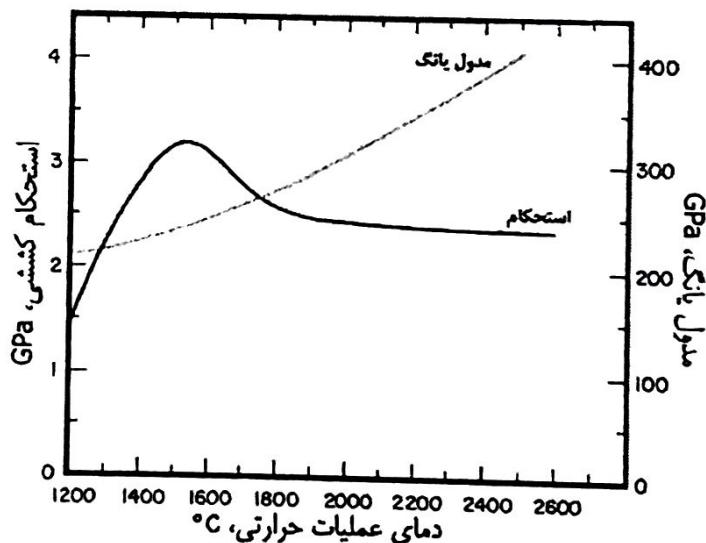
عملیات اکسیداسیون، بعد از پایدارسازی حرارتی رشته‌ها جهت تنفس زدایی داخلی انجام می‌شود و آنها را برای مراحل بعدی تولید دیرگداز می‌کنند. در طی عملیات پایدارسازی، اکسیژن به رشته‌های پیش ماده وارد شده و بین مولکول‌های هیدروکربن‌های قیر اتصال عرضی برقرار می‌سازد. در این مرحله مقدار بسیار کمی به وزن رشته‌ها افزوده می‌شود. مابقی فرآیند مشابه با ساخت رشته‌های کربن با پایه PAN می‌باشد به جز آنکه در حین گرافیت سازی تنفس اعمال می‌شود. مرحله کربن سازی به منظور حذف اتم‌های غیر کربن (عمدتاً اکسیژن و هیدروژن) انجام می‌شود و با یک افت وزن در رشته‌ها همراه خواهد بود.

<sup>1</sup> Mesophase Pitch  
<sup>2</sup> Jet Spinning

### ۵-۳-۲) ساختار و خواص الیاف کربنی

جدول ۲-۲ خواص سه نوع از الیاف کربن با پایه PAN را ارائه کرده است و جدول ۳-۲ نیز خواص الیاف کربن با پایه قیر میان فازی را نشان می‌دهد (در این جداول، به چگالی و مدول بالای الیاف کربنی با پایه قیر نسبت به رشته‌های با پایه PAN توجه کنید). تنفس اعمالی در دمای بسیار بالا در طی مرحله گرافیت سازی، میزان نظم در رشته‌های کربن را افزایش می‌دهد. این خصوصیت با افزایش قابل توجه مدول الاستیک رشته‌ها همراه است اما، استحکام کششی رشته‌های با پایه PAN، زمانی که در معرض عملیات دما بالا قرار می‌گیرند، کاهش می‌یابد (شکل ۲-۶). این امر به وجود ترک‌های مجزا بر روی سطح رشته‌ها و درون آنها نسبت داده می‌شود. اغلب عیوب حجمی در رشته‌های کربن شامل موارد زیر می‌باشد :

- آخال الی
- آخال غیر الی
- حفره‌های نامنظم ناشی از منعقد شدن سریع<sup>۱</sup>
- حفره‌های استوانه‌ای رسوب یافته از گازهای حل شده



شکل ۲-۶: مدول الاستیک و استحکام کششی الیاف کربن به عنوان تابعی از دمای عملیات حرارتی.

<sup>۱</sup> Rapid Coagulation

جدول ۲-۲: خواص الیاف کربن با پایه PAN.

خواص	استحکام بالا (***)	استحکام بالا (**)	مدول بالا (*)
قطر الیاف ( $\mu\text{m}$ )	۵/۴-۷/۰	۵/۵-۸/۰	۸/۴
چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	۱/۷۸-۱/۸۱	۱/۷۵-۱/۸	۱/۹۶
درصد وزنی کربن	۹۹-۹۹	۹۲-۹۵	*۹۹
استحکام کششی (MPa)	۲۴۰۰-۲۵۰۰	۳۱۰۰-۴۵۰۰	۱۸۶۵
مدول کششی (GPa)	۳۶۰-۳۹۵	۲۵-۲۶۰	۵۲۰
کرنش تاشکست (%)	۰/۶-۰/۷	۱/۳-۱/۸	۰/۳۸
مقاومت الکتریکی مخصوص ( $\mu\Omega\text{m}$ )	۹-۱۰	۱۰-۱۸	۶/۵
ضریب هدایت حرارتی ( $\text{W}(\text{mK})^{-1}$ )	۶۴-۷۰	۸/۱-۹/۳	۱۲۰

(\*\*\* Thornel T - 300, T - 600, T - 700 ; Celion 3000,6000,1200 ; AS2, IM6 ;

(\*\*) Thornel T - 50 , Celion G - 50 , HMS; (\*) Celion GY - 70

جدول ۳-۲: خواص الیاف کربن با پایه قیر.

خواص	تورنل P555	تورنل P755	تورنل P200
قطر الیاف ( $\mu\text{m}$ )	۱۰	۱۰	۱۰
چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	۲/۰۲	۲/۰۶	۲/۱۵
درصد وزنی کربن	۹۹	۹۹	*۹۹
استحکام کششی (MPa)	۱۸۹۵	۲۰۷۰	۲۲۴۰
مدول کششی (GPa)	۳۸۰	۵۱۷	۶۹۰
کرنش تاشکست (%)	۰/۰	۰/۴	۰/۳
مقاومت الکتریکی مخصوص ( $\mu\Omega\text{m}$ )	۷/۰	۴/۶	۲/۰
ضریب هدایت حرارتی ( $\text{W}(\text{mK})^{-1}$ )	۱۱۰	۱۸۵	۰/۱۰

این عیوب در حین عملیات دما بالا به نقص‌های گوناگونی مبدل خواهد شد. ترک‌های موجود در صفحات قاعده، موسوم به ترک‌های مروزوسکی<sup>۱</sup>، از جمله مهمترین انواع ترک هستند که استحکام کششی الیاف را محدود می‌سازند. در اثر سرمایش نمونه از دمای بالا (بیشتر از  $1500^{\circ}\text{C}$ )، انقباض‌های حرارتی ناهمسانگردی به وجود آمده و در نتیجه این ترک‌ها حاصل خواهد شد.

این ترک‌ها عموماً در راستای محور رشته جهتگیری می‌شوند. حضور این ترک‌ها، به دلیل فراهم نمودن مکان‌های مناسب جهت جوانه زنی ترک‌های بعدی، استحکام کششی را کاهش می‌دهد. اما مدول الاستیک رشته تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد، زیرا تعداد ترک‌ها نسبتاً کم بوده و در ضمن کرنش الاستیک موثر در اندازه گیری مدول، کوچک می‌باشد. ترک‌های سطحی می‌توانند استحکام کششی رشته‌های کربن سازی شده را نیز کاهش دهند. معمولاً انواع مختلفی از عملیات اکسیداسیون بر روی رشته‌های کربن انجام می‌پذیرد که باعث حذف عیوب سطحی و افزایش استحکام الیاف می‌شوند.

### ۶-۳-۲) ساختار رشته‌های کربنی

حقیقین زیادی بر روی ساختار رشته‌های کربنی پژوهش نموده‌اند (به عنوان مثال، Peebles، ۱۹۹۵). در اینجا قصد داریم برخی وجوده بر جسته ساختار رشته‌های کربنی را به تصویر بکشیم. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از رشته‌های کربن با پایه قیر در شکل ۷-۲ دیده می‌شود. در این تصویر مورفولوژی گرافیتی ورقه‌ای شکل کربن به خوبی نمایان است (Kumar، ۱۹۹۳). در سطوح زیر میکرومتر که در میکروسکوپ الکترونی عبوری قابل دسترس است، ریزساختار رشته‌های کربن کاملاً غیر یکنواخت است. ضمناً به طور خاص، یک بی‌قاعده‌گی مشخصی در چیدمان لایه‌های گرافیتی از سطح رشته به سمت داخل وجود دارد. صفحات قاعده در مناطق نزدیک به سطح رشته، خیلی بهتر جهتگیری شده‌اند. در کلی ترین حالت، نوارهای گرافیتی کم و بیش با

<sup>۱</sup> Mrozowski Cracks

محور رشته موازی بوده در حالی که اتصالات بین لایه‌ها می‌توانند به صورت اتفاقی، طولی یا عرضی باشند. به عنوان نمونه، می‌توان ساختار لایه‌ای رشته‌های کربن با پایه PAN را در شکل ۸-۲ مشاهده نمود (Oberlin و Deurbergue, ۱۹۹۱). این شکل، تصویر الکترونی با وضوح بالا از مقطع عرضی یک الیاف کربنی شده در دمای  $1330^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. این شکل لبه  $<002>$  شبکه را نشان می‌دهد که بیانگر صفحات گرافیتی شده رشته کربنی است. میزان هموسازی صفحات قاعده با دمای عملیات حرارتی نهایی افزایش می‌یابد.

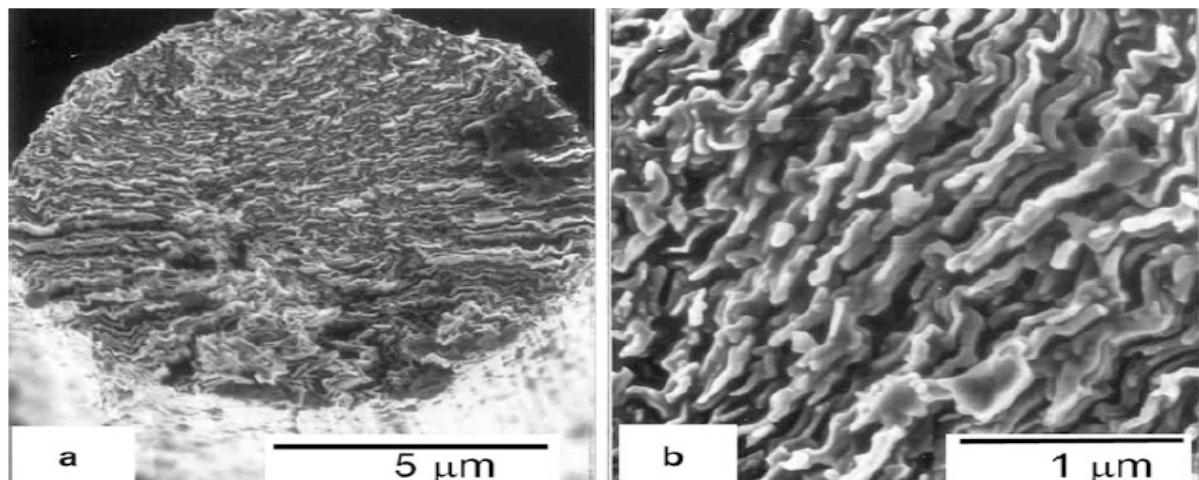
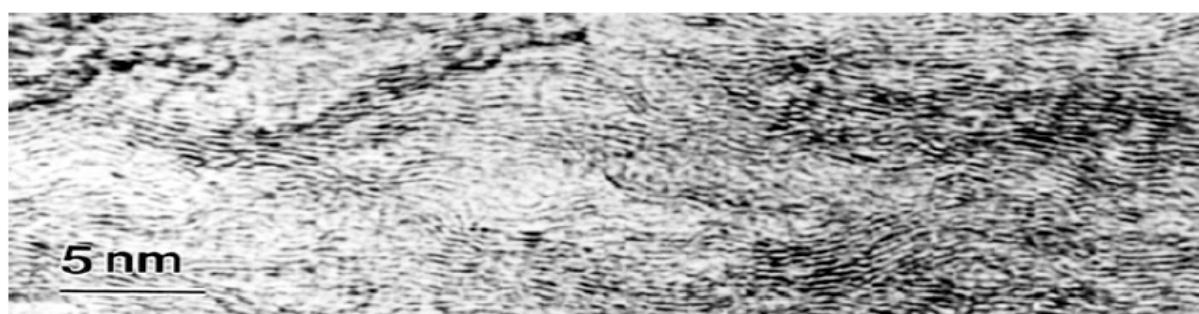


Fig. 2.7 Scanning electron micrograph of pitch-based P-100 fiber at low (a) and high (b) magnification showing graphitic sheet like morphology (Kumar et al. 1993; Courtesy of S. Kumar)

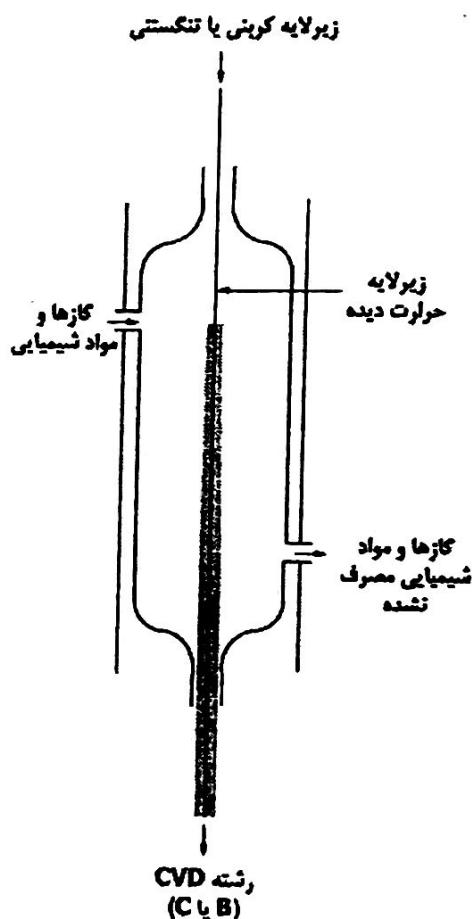


#### ۲-۴) الیاف بور

بور همانند کربن، رشته عنصری دیگری است که سفتی و استحکام بالایی دارد. این الیاف معمولاً با روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) بر روی یک زیرلایه تنگتی

یا کربنی تولید می‌شوند (شکل ۹-۲). برخی خصوصیات مهم الیاف تهیه شده از روش CVD عبارتند از :

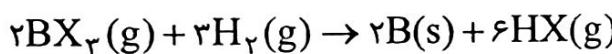
- اصولاً یک پوشش روی یک زیرلایه رشته‌ای رسوب داده می‌شود، در نتیجه غلافی با قطر زیاد به همراه هسته مرکزی آن به وجود می‌آید، یعنی خود رشته یک کامپوزیت است.
- بر خلاف فرآیندهای معمولی شکل دهنده رشته‌ها، الیاف CVD را نمی‌توان با کشیدن شکل داد؛ یعنی طویل شدن در مورد آن اتفاق نمی‌افتد، بلکه به جای آن رشد جانبی به صورت ضخیم شدن رخ می‌دهد.
- قطر نهایی الیاف می‌تواند بیش از ۱۰ برابر قطر رشته زیرلایه اولیه باشد.



شکل ۹-۲ : رسوب شیمیایی بخار (CVD) بور یا کاربید سیلیسیم روی زیرلایه تنگستن یا کربن.

بور بر روی زیرلايه تنگستنی (که به شکل  $W(B)$  نوشته می‌شود) و  $SiC$  بر روی زیرلايه کربنی (که به شکل  $SiC(C)$  نوشته می‌شود)، دو نمونه از الیاف کامپوزیتی هستند. همچنین در مواردی نیز بور بر روی زیرلايه کربن پوشش داده می‌شود. بیشتر کاربردهای  $W(B)$  در هواپضا و صنعت ساخت وسایل ورزشی می‌باشد. عمدۀ ترین مشکل بیشتر رشته‌های تولید شده از CVD، قطر بزرگ (که باعث انعطاف پذیری کمتر آنها می‌گردد) و هزینه تولید زیاد آنهاست.

بور عنصری از طریق احیای هالید بور توسط هیدروژن بدست می‌آید :



جایی که  $X$  می‌تواند یکی از گازهای هالوژن مثل  $Cl$ ,  $Br$  یا  $I$  باشد. بور روی یک زیرلايه تنگستنی یا کربنی نشانده می‌شود. الیاف بور تجاری نوعاً قطری در حدود ۷۵، ۱۰۰، ۱۴۰ یا  $200\text{ }\mu\text{m}$  دارند که نمونه  $100\text{ }\mu\text{m}$  متداول‌تر است. بعضی اوقات پوشش سطحی  $SiC$  یا  $B_4C$  نیز توسط CVD روی رشته بور اعمال می‌شود. این نوع الیاف برای استفاده در کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی یا تیتانیمی جهت جلوگیری از انجام واکنش شیمیایی بین بور و زمینه فلزی به کار می‌رond.

تولید الیاف بور از طریق رسوب بر روی زیرلايه تنگستن، می‌تواند سبب انجام واکنش‌های پیچیده‌ای در فصل مشترک غلاف/هسته مرکزی شود. سطح مقطع یک الیاف بور (با قطر  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) در شکل ۱۰-۲ (الف) دیده می‌شود و در قسمت (ب) از این شکل می‌توان قسمت‌های مختلف سطح مقطع را به طور نمادین مشاهده نمود. هسته به شرایط دمایی در حین رسوب، هسته تنگستنی ممکن است شامل یک سری ترکیباتی مانند  $W$ ,  $W_2B$ ,  $WB_4$  و  $WB_5$  باشد. این فازهای بوراید تنگستن با نفوذ بور در تنگستن حاصل خواهند شد. عموماً هسته الیاف فقط از  $WB_4$  و  $WB_5$  تشکیل شده است. با طولانی کردن گرمایش، ممکن است هسته کاملاً به  $WB_4$  تبدیل شود. هنگامی که بور به داخل زیرلايه تنگستنی نفوذ می‌کند تا فاز بوراید تشکیل گردد، قطر

هسته مرکزی از مقدار اصلی خود یعنی  $12/5 \mu\text{m}$  (قطر اصلی سیم تنگستنی) به  $17/5 \mu\text{m}$ <sup>۱</sup> تغییر خواهد کرد. پوشش SiC نشان داده شده در شکل ۱۰-۲ (ب)، یک سد محافظ است که برای جلوگیری از انجام واکنش‌های گوناگون میان B و زمینه کامپوزیت (AL یا Ti) در دماهای بالا از آن استفاده می‌شود. لایه محافظ SiC با استفاده از مخلوط هیدروژن و متیل دی کلروسیلان، از فاز بخار بر روی بور رسوب داده می‌شود.

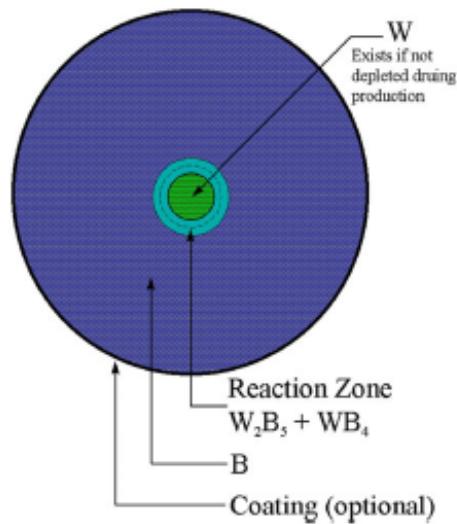
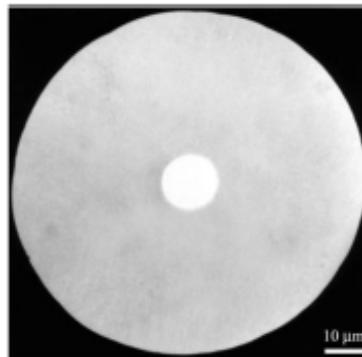
بور رسوب داده شده (با ساختار رومبوهدرال  $\beta$ ) ساختاری نانوکریستال دارد. سطح الیاف بور ساختاری شبیه به چوب ذرت دارد. این امر از رشد برآمدگی‌های بور<sup>۲</sup> ناشی می‌شود که هر کدام به صورت انفرادی جوانه زده و مخروطی شکل به سمت خارج رشد می‌کنند. در ادامه، ذرات خارجی یا آخال‌ها نیز در بین برآمدگی‌ها گیر می‌افتد.

#### ۲-۴-۲) تنش‌های باقیمانده

رشته‌های تولید شده از روش CVD، مثل الیاف بور، دارای تنش‌های باقیمانده‌ای ناشی از فرآیند رسوب شیمیایی بخار می‌باشند. تنش‌های ناشی از رشد برآمدگی‌های بور، تنش‌های پدید آمده از نفوذ بور به داخل هسته تنگستنی، و تنش‌های به وجود آمده از اختلاف ضریب انبساط بور رسوب کرده و هسته بورایید تنگستن، همگی در ایجاد تنش باقیمانده سهیم هستند. این تنش‌ها به صورت جبری (ریاضی) به تنش‌های اعمالی افزوده شده و می‌توانند تاثیر زیادی بر خواص مکانیکی الیاف داشته باشند. از لحاظ مورفولوژی، برجسته‌ترین کارکرد این تنش‌های داخلی، تشکیل ترک‌های شعاعی<sup>۲</sup> در مقاطع عرضی رشته‌ها می‌باشد.

<sup>۱</sup> Nodules of Boron

<sup>۲</sup> Radial Cracks



شکل ۲ : (الف) سطح مقلع الیاف بور با قطر  $100\text{ }\mu\text{m}$ ، (ب) طرح نمادین قسمت‌های مختلف سطح مقطع الیاف، بور.

استحکام مواد تردی مثل بور، یک مقدار واحد نداشته و دارای مقادیر متعددی می‌باشد. عبوری همچون آخال یا مرز برآمدگی‌های روی سطح الیاف بور، منجر به تمرکز تنش می‌شوند. از آنجا که مواد ترد در برابر این تمرکز تنش قادر به تغییر شکل پلاستیکی نیستند، شکت آنها در یک یا چندین موقعیت این چیزی، دفعات رخ می‌دهد.

الیاف بور حقیقتاً یک ماده خیلی ترد محسوب می‌گردد و معمولاً ترک‌هایی در مواضع عیوب موجود در فصل مشترک هسته/بور و یا در سطح، ایجاد می‌شود. عیوب سطحی ناشی از سطح برآمدگی‌هایی است که در اثر رشد مخروطهای بور ایجاد شده‌اند. به ویژه هنگامی که یک برآمدگی در اثر رشد بیش از حد در اطراف یک ذره آلودگی، بزرگ می‌گردد، ترکی می‌تواند از این برآمدگی بزرگ ایجاد گردد و الیاف را تضعیف نماید.

## ۵-۲) رشته‌های اکسیدی

الیاف اکسیدهای سرامیکی، چه پیوسته و چه ناپیوسته، از حدود سال‌های ۱۹۷۰ به شکل تجاری قابل تولید بودند. در ادامه، برخی از جوانب مهم فرآیند تولید و ریزساختار این رشته‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۵-۲-۱) رشته‌های اکسیدی نوع آلومینا

آلومینا دارای آلوتروپی‌های مختلفی همچون  $\alpha$ ،  $\gamma$  و  $\beta$  می‌باشد. از لحاظ ترمودینامیکی آلومینای  $\alpha$  پایدارترین آلوتروپی محسوب می‌شود. رشته‌های بسیار مختلفی وجود دارند که دارای پایه آلومینایی می‌باشند. کمپانی 3M رشته‌های اکسیدی متنوعی را با محدوده ترکیبی وسیعی، از آلومینای خالص تا مخلوطی از آلومینا و سیلیس یا آلومینا و مولایت، تولید می‌کند. کمپانی Sumitomo نیز رشته‌هایی با گستره ترکیبی همچون  $Al_2O_3$ -۱۰۰٪ و  $SiO_2$ -۳۰٪ تولید می‌کند. رشته‌های کوتاه آلومینای ۸٪ (۹۶٪) به صورت تجاری تولید شده و با نام تجاری سافیل<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. رشته‌های پیوسته تک کریستال اکسید آلومینیوم را می‌توان از طریق کشیدن آلومینای مذاب بدست آورد. یکی از رشته‌های تولید شده با این روش، موسوم به سافیکن<sup>۲</sup>، ساختاری هگزاگونال با محور ۶ موازی با محور رشته دارد، یعنی صفحه قاعده آن

<sup>1</sup> Saffil

<sup>2</sup> Saphikon

(۰۰۰۱) عمود بر محور رشته است. قطر این الیاف بسیار زیاد و در حدود  $75\text{--}250 \mu\text{m}$  است. در ادامه مشخصات بارز برخی از روش‌های ساخت این رشته‌ها و خواص آنها تشریح خواهند شد.

### الیاف آلمینا + سیلیس و الیاف آلمینای $\alpha$

یک سری از رشته‌های آلمینا + سیلیس به وسیله روش سل - ژل به شکل تجاری تولید می‌شوند. به طور خاص کمپانی ۳M یک سری از این رشته‌ها را تحت عنوان الیاف نکستل<sup>۱</sup> به بازار عرضه کرده است. در این سری رشته‌ها، نکستل ۶۱۰ یک الیاف پلی کربیتان از آلمینای  $\alpha$  است. فرآیند سل - ژل به کار رفته در ساخت این رشته‌ها شامل مراحل زیر است :

(الف) فرمولاسیون سل

(ب) تغليظ سل به منظور تشکیل ژل

(ج) ریستنگی الیاف پیش ماده

(د) تکلیس جهت دستیابی به الیاف اکسیدی

در مورد فرآیند تهیه الیاف  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در کمپانی ۳M، مراحل زیر طی می‌شود :

- استفاده از یک محلول نمک قلیایی آلی به عنوان پیش ماده.
- خارج کردن (تجزیه و تبخیر کردن) مواد آلی بدون بروز ترک، تاول و یا هر عیب دیگری.
- حرارت دادن در  $1400^{\circ}\text{C}$  تحت شرایط کاملاً کنترل شده.
- انجام عملیات صاف کردن الیاف در دمای پایین.

الیاف  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ - ریزدانه را می‌توان از طریق هسته گذاری آلمینای  $\alpha$  اولیه با اکسید آهن کلوئیدی آب دار خیلی ریز در دمای بالا تولید نمود (Visser و Wilson، ۲۰۰۱). استفاده از اکسید آهن ریزدانه، نرخ جوانه زنی  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$  را افزایش داده و

الیافی با چگالی بالا، فوق ریز و همگن بدست خواهد آمد. دلیل اصلی استفاده از اکسید آهن در این فرآیند به شرح ذیل می‌باشد. نمک‌های قلیایی آلمینیوم در دمای بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  به اسپینل‌های انتقالی اکسید آلمینیوم مثل  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  تجزیه می‌شوند. این اسپینل‌های مکعبی انتقالی حین گرمایش در  $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$  به  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  هگزاگونال تبدیل می‌شوند. مشکل اینجاست که نرخ جوانه زنی  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  خالص بسیار پایین بوده و در نتیجه دانه‌های درشتی حاصل خواهند شد. همچنین در حین استحالة به فاز  $\alpha$ ، انقباض زیاد باعث پدید آمدن تخلخل‌های بزرگی می‌شود گذاری اولیه آلمینا به همراه ذرات ریز، راه حل مشکل مزبور باشد.  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$  ساختار مشابهی با  $5.5\%$  عدم انطباق شبکه بین آنها وجود دارد (Wilson, 1990). در نتیجه به نظر می‌رسد که محلول اکسید آهن کلوئیدی آب دار، عامل مناسبی برای جوانه‌زنی باشد. بر اساس تحقیقات Wilson (1990)، بدون هسته اولیه اکسید آهن، استحالة آلمینای  $\eta$  به  $\alpha$  در حدود  $1100^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد، ولی با افزودن  $1\%$  اکسید آهن، دمای استحالة به  $1010^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و با  $4\%$  اکسید آهن، این دما به  $977^{\circ}\text{C}$  خواهد رسید. همراه این کاهش دمای استحالة، اندازه دانه نیز کاهش خواهد یافت. الیاف نکستل ۶۱۰ حدود  $40/7\%$  درصد اکسید آهن دارد. علاوه بر  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، تقریباً  $10/5\%$   $\text{SiO}_2$  نیز جهت کاهش اندازه دانه افزوده می‌شود. هر چند  $\text{SiO}_2$  از انجام استحالة به فاز  $\alpha$  جلوگیری می‌کند. به علاوه افزودن  $\text{SiO}_2$  باعث کاهش رشد دانه‌ها در حین عملیات در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  می‌شود.

انواع بسیار زیاد دیگری از رشته‌های آلمینا یا آلمینا-سیلیس وجود دارند که بیشتر آنها با روش سل-ژل تهیه می‌شوند. کمپانی Sumitomo الیافی را تولید می‌کند که مخلوطی از آلمینا و سیلیس است. با استفاده از یک ترکیب آلی-آلومینیوم (پلی آلمینیواکسان یا مخلوطی از پلی آلمینیواکسان و یک یا چند ترکیب حاوی Si)، الیاف

پیش ماده را می‌توان با رسیدگی حالت خشک تهیه کرد. این الیاف پیش ماده به منظور تولید الیاف نهایی تکلیس می‌شود. ساختار الیاف شامل کریستالیت‌های رسیز از اسپینل  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  ساختار اسپینل را پایدار ساخته و از استحالة آن به  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  می‌باشد. الیاف نکستل را رسیدگی می‌کند (Chawla, ۱۹۹۸). همانطور که بیان شد، کمپانی ۳M یک سری از جلوگیری می‌کند. این رشته‌ها عمدتاً شامل  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  و کمی  $\text{B}_2\text{O}_3$  می‌باشد. ترکیب و خواص این رشته‌ها در جدول ۴-۲ لیست شده است. فرآیند سل-ژل به کار رفته در شرکت ۳M، از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان مواد اولیه استفاده می‌کند. آلکوکسید فلزی، ترکیبی به شکل  $n\text{M(OR)}$  دارد که M یک فلز، n ظرفیت فلز و R یک ترکیب آلی است. انتخاب یک گروه آلی مناسب بسیار حائز اهمیت است. در حین انجام عملیات، پیوندهای  $\text{M-OR}$  شکسته شده و پیوندهای  $\text{MO-R}$  تشکیل می‌شوند و بدین ترتیب می‌توان اکسیدهای سرامیکی مورد نظر را تولید نمود. هیدرولیز آلکوکسیدهای فلزی باعث تشکیل سل‌هایی می‌شود که تحت عملیات رسیدگی قرار گرفته و تبدیل به ژل می‌شوند. سپس الیاف ژل شده در دمای پایین چگال می‌شوند. انرژی آزاد سطحی بالای موجود در خلل و فرج الیاف ژل شده، امکان چگال شدن در دمای پایین را خواهد داد. در فرآیند سل-ژل کنترل خوبی بر روی ترکیب محلول و قطر الیاف وجود دارد. عیب این روش آن است که تغییرات نسبتاً زیاد ابعاد باید با سالم (بی عیب) بودن رشته همراه باشد.

الیاف نکستل ۷۲۰ شامل مجموعه دانه‌های مولایت در داخل دانه‌های آلمینیای<sup>۵</sup> می‌باشد. دانه‌های هر فاز بسیار رسیز بوده و مجموعه‌هایی از دانه‌ها با جهتگیری یکسان همانند تک دانه‌هایی با قطر حدود  $5\text{ }\mu\text{m}$  عمل می‌کنند. این خصوصیت باعث می‌شود الیاف نکستل ۷۲۰ نرخ خرش بسیار کمی در دماهای بالاتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  داشته باشد.

جدول ۴-۲ : خواص برخی رشته‌های اکسیدی

نوع الیاف	ترکیب (% Wt)	قطر (µm)	چگالی g / cm³	استحکام کششی (GPa)	مدول بانگ (GPa)
نکستل ۳۱۲	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 62/5$ , $\text{SiO}_2 - 24/5$ , $\text{B}_2\text{O}_3 - 12$	۱۰-۱۲	۲/۷	۱/۷	۱۵۰
نکستل ۴۴۰	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 70$ , $\text{SiO}_2 - 28$ , $\text{B}_2\text{O}_3 - 2$	۱۰-۱۲	۲/۰۵	۲	۱۹۰
نکستل ۵۰۰	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 77$ , $\text{SiO}_2 - 27$	۱۰-۱۲	۲/۰۳	۲	۱۹۲
نکستل ۶۱۰	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 99^+$	۱۰-۱۲	۲/۹	۲/۱	۳۷۰
نکستل ۶۵۰	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 89$ , $\text{ZrO}_2 - 10$ , $\text{Y}_2\text{O}_3 - 1$	۱۰-۱۲	۴/۱	۲/۰	۳۵۸
نکستل ۷۲۰	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 80$ , $\text{SiO}_2 - 10$	۱۰-۱۲	۲/۴	۲/۱	۲۶۰
سافیل	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 96$ , $\text{SiO}_2 - 4$	۳	۲/۳	۱	۱۰۰
سافیکن	تک کریستال $\text{Al}_2\text{O}_3$	۷۰-۲۵۰	۲/۸	۲/۱	۳۸۰
Sumitomo	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 80$ , $\text{SiO}_2 - 10$	۹	۳/۲	۲/۶	۲۵۰

همچنین روش سل-ژل برای تولید رشته‌های سیلیس پایدار شده با آلومینا (سافیل) و کلسیای پایدار شده با زیرکونیا استفاده می‌شود (Birehall و همکاران، ۱۹۸۵). الیاف سافیل، الیاف کوتاهی است از  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \delta$  که تقریباً دارای ۴ درصد

$\text{SiO}_4$  بوده و قطر بسیار کمی ( $3 \mu\text{m}$ ) دارد. فاز آبی دارای یک سل اکسیدی و یک پلیمر آلی می‌باشد. سل به شکل الیاف به درون یک حمام منعقد کننده (یا رسوب دهنده) اکسترود می‌شود و به شکل ژل در می‌آید. سپس الیاف ژل شده خشک می‌گردد و به منظور تولید الیاف نهایی اکسیدی تکلیس می‌شود.

در مورد آلمینا، اکسی کلرید آلمینیوم،  $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}]$ ، با یک پلیمر با وزن مولکولی متوسط، مثلاً ۲ درصد وزنی پلی وینیل الكل، محلول در یک تبخیر کننده چرخان به آرامی تبخیر می‌شود تا اینکه یک مایع با ویسکوزیته حدود ۸۰ Pa.s حاصل شود. سپس این سل، اکسترود شده و الیاف آن حول یک توپی پیجده می‌شود و نهایتاً در  $800^\circ\text{C}$  پخته خواهد شد. ماده آلی آن سوخته و خارج شده و الیاف آلمینیای ریزدانه با ۱۰٪-۵ تخلخل و قطر  $3-5 \mu\text{m}$  بدست می‌آید. الیاف تولید شده در این مرحله به دلیل تخلخل زیاد آنها برای مصارف فیلتر بسیار مناسب هستند. با حرارت دادن آن تا  $1400-1500^\circ\text{C}$ ، که باعث انقباض خطی ۳-۴ درصدی می‌شود، می‌توان الیاف آلمینیای دیرگداز جهت مقاصد تقویت کننده تولید نمود.

الیاف آلمینیای پیوسته و پلی کریستال دیگری تحت عنوان تجاری آماکس<sup>۱</sup> وجود دارد که از طریق ریستنگی یک دوغاب ویسکوز حاوی نمک آلمینیوم، پودر ریز آلمینا و یک چسب آلی، تولید می‌شود. الیاف پیش ماده ایجاد شده و سپس این الیاف تحت عملیات پیش پخت (تکلیس) و پخت (تفجوشی) قرار گرفته و الیاف آلمینیای نهایی تولید خواهد شد.

رشته‌های اکسیدی پلی کریستالی از جنس گارنت ایتریم-آلمنیوم<sup>۲</sup> ( $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_1\text{ZAG}$ )، و یک رشته کامپوزیتی شامل  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{YAG}$  توسط روش سل-ژل تولید می‌شود (Towata و همکاران، ۲۰۰۱). در این فرآیند از ذرات آلمینا با ذرات  $\text{YAG}$  به عنوان هسته اولیه استفاده می‌شود. ذرات هسته آلمینیای  $\alpha$  باعث تسریع

در استحاله فاز آلمینیم  $\theta$  به  $\alpha$  شده و ذرات هسته YAG استحاله چند مرحله‌ای ایتریم و اکسید آلمینیوم را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

تکنیکی موسوم به <sup>۱</sup>EFG به منظور ساخت الیاف تک کریستال و پیوسته  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (سافیکن) استفاده می‌شود (LaBelle و Mlavsky، ۱۹۷۲؛ Gasson و Cockyne، ۱۹۶۷؛ Pollack و Hurley، ۱۹۷۱؛ LaBelle، ۱۹۷۲). اولین کسانی بودند که الیاف تک کریستال  $\text{Al}_2\text{O}_3$  را با استفاده از حرارت دهنی با فرکانس رادیویی رشد دادند. در سال ۱۹۷۱ این افراد روش جدیدی تحت عنوان EFG را معرفی نمودند. در این روش نرخ رشدی به بزرگی mm/min حاصل می‌شود. ماده‌ای که برای قالب استفاده می‌شود باید در نقطه ذوب آلمینیا مقاوم و پایدار باشد که برای این کار معمولاً از قالبی با جنس مولیبدن بهره گرفته می‌شود. همچنین از دانه‌های کریستالی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز استفاده خواهد شد. خاصیت موئینگی موجب ثابت ماندن سطح مذاب در فصل مشترک کریستال می‌شود. آلمینیم مذاب، هم مولیبدن و هم دانه‌های آلمینیم اضافه شده را تر (آغشته) می‌کند. کریستال از یک لایه مذاب بین کریستال در حال رشد و قالب، شروع به رشد کردن می‌نماید. شکل کریستال بیشتر از آنکه از شکل داخلی قالب تاثیر پذیرد، توسط شکل خارجی آن تعیین می‌شود. شاید مهمترین نکته در مورد الیاف سافیکن، تک کریستال بودن ماهیت آن است؛ یعنی هیچ گونه مرز دانه‌ای در آن وجود ندارد. بنابراین تحت شرایط خرزشی، پدیده‌هایی همچون ایجاد حفره و یا لغزش مرز دانه‌ای که با مرز دانه مرتبط هستند، رخ نداده و می‌توان مقاومت به خرزش بسیار بالایی از آن انتظار داشت. با این وجود، تک کریستال آلمینیا دچار خرس نابجایی در صفحه قاعده می‌شود. در نتیجه می‌توان انتظار داشت اگر صفحه قاعده بتواند به نحوی جهتگیری نماید که لغزش در آن اتفاق نیفتد، رشتہ بدست آمده دارای مقاومت به لغزش بالایی خواهد شد. این اتفاقی است که

<sup>۱</sup> Edge-Defined Film-Fed Growth

اصلأ در تک کریستال‌هایی که محور آنها موازی رشته است، رخ می‌دهد.  
 روش «ناحیه شناور گرم شده با لیزر»<sup>۱</sup> را نیز می‌توان برای تولید رشته‌های متنوع سرامیکی به کار برد. Gasson و Cockayne (۱۹۷۰) از یک سیستم گرمایش لیزری برای رشد کریستال  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{Na}_2\text{O}_3$  استفاده کردند. همچنین این روش برای رشد رشته‌های تک کریستال  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Haggerty}$  مولایت و یوتکتیک  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$  مورد استفاده قرار گرفته است (Farmer؛ ۱۹۷۲؛ Sayir و همکاران، ۱۹۹۵؛ Sayir و همکاران، ۱۹۹۵). یک لیزر  $\text{CO}_2$  در منطقه مذاب تابانده و یک میله از ماده اولیه در کانون تابش لیزر قرار می‌گیرد. یک کریستال اولیه برای کنترل جهتگیری رشد کریستال در منطقه مذاب فرو برده می‌شود. رشد کریستال با حرکت دادن همزمان میله ماده اولیه و کریستال اولیه آغاز می‌شود. بر مبنای قانون بناء جرم، قطر با ریشه دوم نسبت نرخ وارد کردن میله اولیه به نرخ کشیدن کریستال ایجاد شده، کاهش می‌یابد. باید توجه کرد که برای رشد رشته‌های پیوسته آلومینا و YAG به طور مستقیم از مذاب، از تکنیک ذوب بدون ظرف<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. تکنیک ذوب بدون ظرف موجب حذف جوانه زنی غیر همگن توسط سطح ظرف مذاب می‌شود. در این تکنیک برای گرمایش از پرتو لیزر با موج پیوسته استفاده می‌شود (Weber و همکاران، ۱۹۹۸). نمونه‌ها در یک فواره گازی شناور شده و توسط یک سیستم صوتی پایدار می‌شوند. نمونه‌های شناور توسط پرتو لیزر  $\text{CO}_2$  حرارت دیده و ذوب می‌شوند.

## ۶-۲) رشته‌های غیر اکسیدی

چندین رشته غیر اکسیدی پیوسته نیز به شکل تجاری تولید می‌شوند. توسعه الیاف کاربید سیلیسیم را باید به عنوان مهمترین پیشرفت در زمینه تولید تقویت

<sup>۱</sup> Laser-Heated Floating Zone Method

<sup>۲</sup> Containerless Melting Technique

کننده‌های سرامیکی در ربع آخر قرن بیستم محسوب نمود. به ویژه، باید به فرآیند ارائه شده توسط پروفسور Yajima در ژاپن اشاره کرد که مشتمل بر پیرولیز کنترل شده یک پیش ماده پلی کربوسیلان و تشکیل الیافی بسیار نازک و انعطاف پذیر است. این فرآیند در ساخت الیاف سرامیکی از پیش ماده‌های پلیمری، فرآیندی پیشرو محسوب می‌گردد. در این بخش تولید، ریزساختار و خواص رشته‌های کاربید سیلیسیم و دیگر رشته‌های غیر اکسیدی توضیح داده خواهد شد.

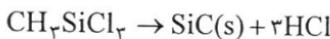
#### ۱-۶-۲) رشته‌های کاربید سیلیسیم

کاربید سیلیسیم مهمترین الیاف سرامیکی غیر اکسیدی به شمار می‌آید. به صورت تجاری از این الیاف، دو نوع موجود می‌باشد : الیاف قطره‌تھیه شده از رسوب شیمیایی بخار و الیاف با قطر کم تولید شده از پیرولیز کنترل شده یک ماده پلیمری. گونه مهم دیگری از SiC که برای مقاصد تقویت کننده به کار می‌رود، ویسکرهای SiC می‌باشد.

#### الیاف کاربید سیلیسیم تھیه شده از روش CVD

الیاف کاربید سیلیسیم را می‌توان از طریق رسوب شیمیایی بخار روی یک زیرلایه پیش گرم شده تا  $1300^{\circ}\text{C}$ ، تولید نمود (DeBolt و همکاران، ۱۹۷۴). این زیرلایه می‌تواند تنگستنی و یا کربنی باشد. مخلوط گازی واکنش دهنده را هیدروژن و انسواع آکلیل سیلان‌ها تشکیل می‌دهند. معمولاً این مخلوط گازی، که محتوی ۷۰٪ هیدروژن و ۳۰٪ سیلان است، از بالای مخزن واکنش وارد شده و زیرلایه تنگستنی (با قطر  $13\text{ }\mu\text{m}$ ) و نیز به مخزن وارد می‌گردد. زیرلایه با اعمال همزمان جریان مستقیم ( $250\text{ mA}$ ) و فرکانس بسیار بالا ( $\text{VHF} \sim 60\text{ MHz}$ )، حرارت می‌بیند تا بهترین پروفیل دماجی در آن ایجاد گردد. جهت تولید تک رشته  $100\text{ }\mu\text{m}$  میکرونی SiC، تقریباً ۲۰ ثانیه زمان به طول خواهد انجامید. الیاف در انتهای مخزن به دور یک قرقره پیچیده می‌شود. گاز خروجی  $95\%$  مخلوط اولیه  $(\text{HCl} + \text{H}_2)$  از یک تقطیر کننده عبور داده می‌شود تا سیلان‌های استفاده

نشده بازیابی شوند. بازیابی موثر سیلان‌های استفاده نشده از لحاظ اقتصادی بودن فرآیند تولید، بسیار حائز اهمیت است. این فرآیند CVD، باعث تولید تک رشته‌های کامپوزیتی با مقداری تنفس باقیمانده می‌شود. در ضمن این فرآیند بسیار پر هزینه است. متیل تری کلروسیلان یکی از مواد اولیه مناسب برای این فرآیند است که یک اتم سیلیسیم و یک اتم کربن دارد؛ در نتیجه  $\text{SiC}$  به صورت استوکیومتری رسوب داده می‌شود. واکنش شیمیایی از این قرار است :



در این فرآیند مقدار بهینه‌ای از هیدروژن مورد نیاز است. اگر هیدروژن کمتر از این مقدار باشد، کلروسیلان‌ها به Si احیا نخواهد شد و کربن آزاد در مخلوط وجود خواهد داشت. اگر هیدروژن بیش از این مقدار باشد، در انتهای فرآیند، Si اضافی باقی خواهد ماند. تک رشته نهایی ( $100-150 \mu\text{m}$ ) شامل یک غلاف عمدتاً  $\beta\text{-SiC}$  و کمی  $\alpha\text{-SiC}$  روی هسته تنگستنی است. صفحات {111} در  $\text{SiC}$  به صورت موازی با محور رشته رسوب می‌کنند.

یک سری از رشته‌های کاربید سیلیسیم با سطح اصلاح شده موسوم به رشته‌های SCS، در برخی از انواع کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رشته‌های مخصوص، ساختار پیچیده‌ای دارند. به عنوان مثال، SCS-6 یک الیاف ضخیم (با قطر  $142 \mu\text{m}$ ) است که با رسوب شیمیایی بخار ترکیبات حاوی کربن و سیلیسیم بر روی یک هسته کربنی پوشش داده شده با گرافیت حرارت دیده، تولید می‌شود. پوشش گرافیت حرارت دیده بر روی یک تک رشته کربن اعمال شده و ضخامت زیرلایه را به حدود  $37 \mu\text{m}$  می‌رساند. سپس با روش CVD لایه  $\text{SiC}$  روی آن می‌نشیند و تک رشته نهایی با ضخامت  $142 \mu\text{m}$  تشکیل می‌شود. لایه سطح خارجی رشته SCS-6 (با ضخامت  $1 \mu\text{m}$ ) شامل کربن دارای Si می‌باشد. Mann و همکارانش (۱۹۹۹) تغییرات فاحشی در خواص مکانیکی الیاف SCS-6 را ثبت نمودند. آنها مدول یانگ و سختی

الیاف را به عنوان تابعی از شعاع الیاف مورد استفاده بررسی کرده و به این نتایج دارای اختلاف دست یافتند. علاوه بر SCS-6، دو گونه تجاری دیگر نیز از رشته‌های CVD کاربید سیلیسیم روی هسته کربنی وجود دارند. خواص الیاف کاربید سیلیسیم از نوع CVD در جدول ۵-۲ خلاصه شده است. نوع دیگری از الیاف SiC تهیه شده از الیاف سیگما نام دارد که هسته آن از جنس تنگستن است.

جدول ۵-۲ : خواص رشته‌های نوع SCS.

SCS - Ultra	SCS - 9A	SCS - 6	خواص
۱۴۰	۷۸	۱۴۰	قطر الیاف ( $\mu\text{m}$ )
۳	۲/۸	۳	چگالی ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
۵/۸۶	۳/۴۵	۳/۴۵	استحکام کششی (GPa)
۴۱۵	۳۰۷	۳۸۰	مدول کششی (GPa)
۴/۱	۴/۳	۴/۱	ضریب انبساط حرارتی ( $10^{-6}\text{ K}^{-1}$ )

این رشته‌ها که از روش CVD بر روی زیرلایه حرارت دیده تهیه شده‌اند، خود موادی کامپوزیتی بوده و رفتار غیر معمولی از خود نشان می‌دهند. Lara-Currzio و Sternstein (۱۹۹۳) رفتار این رشته‌های کامپوزیتی را هنگامی که در معرض بارگذاری ترمومکانیکی قرار دارند، بررسی نمودند. مهمترین دستاوردهای تحقیقات آنها این بود که باید کرنش‌های به وجود آمده در زیرلایه را در حین انجام فرآیند CVD و ساخت رشته‌های کامپوزیتی در نظر گرفت. در نظر نگرفتن این کرنش‌ها می‌تواند منجر به تخمین کمتر از واقع تنش‌های باقیمانده در الیاف گردد. به ویژه در مورد الیاف SCS-6، آنها متوجه وجود تنش‌های باقیمانده شعاعی زیادی در فصل مشترک‌های مختلف (زیرلایه کربن / پوشش گرافیتی، پوشش گرافیتی / SiC) شدند. مطابق مطالعات

آنها، منشأ این تنש‌های شعاعی زیاد، دمای بالای فرآیند CVD و ناهمسانگردی زیاد پوشش گرافیتی می‌باشد.

### رشته‌های غیر اکسیدی تولید شده از پیش ماده پلیمری

همانطور که پیش از این توضیح داده شد، رشته‌های SiC تولید شده با روش CVD دارای قطر بسیار زیادی بوده و در نتیجه انعطاف خوبی ندارند. Yajima (۱۹۷۶) و (۱۹۸۰) با استفاده از پیرولیز کنترل شده یک پیش ماده پلیمری، فرآیندی را جهت ساخت رشته‌های SiC ریز، پیوسته و انعطاف پذیر ابداع نمود. این روش با استفاده از پلیمرهای پایه سیلیسیم، پتانسیل زیادی در تولید رشته‌های سرامیکی با خواص مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی خوب و مقاومت به اکسیداسیون قابل قبول دارد. شکل ۱۱-۲ دیاگرام ساخت رشته‌های سرامیکی از پیش ماده پلیمری را نشان می‌دهد. این فرآیند شباهت زیادی به فرآیند ساخت الیاف کربنی از پیش ماده پلیمری دارد. مراحل مختلف این فرآیند به قرار زیر می‌باشد:

الف) مشخصه یابی پلیمر (استحکام تسلیم، وزن مولکولی، خلوص و غیره).

ب) ریسنگی پلیمر مذاب به شکل الیاف پیش ماده.

ج) پخت الیاف پیش ماده جهت برقراری پیوند عرضی میان زنجیره مولکول‌ها و دیرگذاز نمودن آن برای مراحل پیرولیز بعدی.

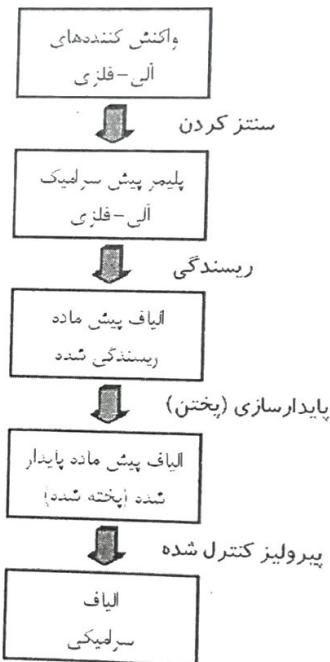
د) پیرولیز الیاف پیش ماده تحت شرایط کنترل شده و بدست آوردن الیاف سرامیکی.

مراحل فرآیند Yajima که به طور خاص در ساخت الیاف SiC از پیش ماده پلیمری به کار گرفته می‌شود، به طور شماتیک در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده‌اند. در این فرآیند پلی کربوسیلان<sup>۱</sup> (PCS) که پلیمری با وزن مولکولی زیاد و حاوی کربن<sup>۲</sup> سیلیسیم می‌باشد، سنتز می‌شود. در این روش از ماده تجاری دی متیل کلروسیلان<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> Polycarbosilane

<sup>۲</sup> Dimethylchlorosilane

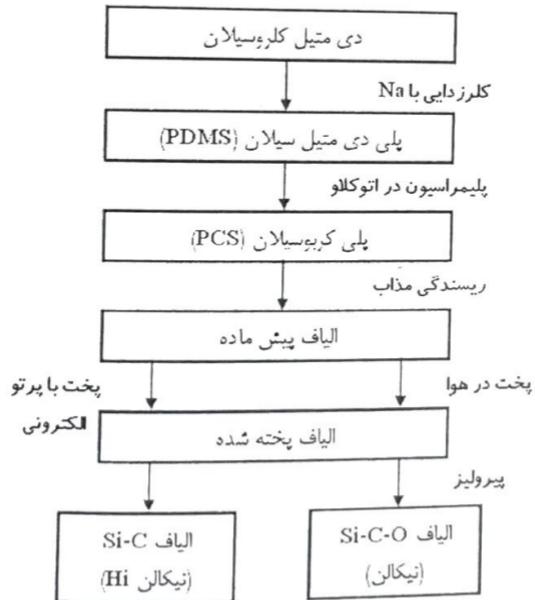
استفاده می شود. ماده جامد پلی دی متیل سیلان<sup>۱</sup> (PDMS) با کلرزدایی دی متیل کلروسیلان (واکنش آن با سدیم) بدست می آید. پلی کربوسیلان نیز به وسیله تجزیه حرارتی و پلیمراسیون پلی دی متیل سیلان تولید می شود. این عمل در یک اتوکلاو، تحت فشار بالا، در دمای  $470^{\circ}\text{C}$ ، تحت اتمسفر آرگون و در مدت ۸-۱۴ ساعت انجام می شود. سپس عملیات نقطیر در خلا در دمای  $280^{\circ}\text{C}$  انجام می شود. متوسط وزن مولکولی پلیمر حاصل، تقریباً ۱۵۰۰ است. در ادامه این پلیمر مذاب از نازلی با ۵۰۰ سوراخ در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  تحت گاز  $\text{N}_2$  عبور داده شده و در نهایت الیاف پش ماده تهیه می گردد. این الیاف پیش ماده، الیافی کاملاً ضعیف است (استحکام کششی  $10\text{ MPa}$ ). این الیاف پیش ماده در نهایت با انجام عملیات پخت در هوا، حرارت دهی



شکل ۱۱-۲ : دیاگرام ساخت رشته های سرامیکی از پیش ماده پلیمری.

<sup>۱</sup> Polydimethylsilane

تا حدود  $1000^{\circ}\text{C}$  در گاز  $\text{N}_2$  و سپس حرارت دهی تا  $1300^{\circ}\text{C}$  تحت کشش، به الیاف SiC تبدیل می‌شود. در حین پیرویز، اولین مرحله تبدیل، در دمای  $550^{\circ}\text{C}$ ، زمانی رخ می‌دهد که پیوندهای عرضی زنجیره پلیمر برقرار گردد. بالاتر از این دما، آن طرفی از زنجیره که حاوی هیدروژن و گروه‌های متیل است، تجزیه می‌شود. در نهایت چگالی الیاف و خواص مکانیکی آن به شدت افزایش می‌یابد. مرحله تبدیل به SiC در بالاتر از  $850^{\circ}\text{C}$  رخ خواهد داد.



شکل ۱۲-۲ : فرآیند Yajima برای ساخت رشته‌های نازک SiC از پلی کربوسیلان.

### ساختمان و خواص الیاف نیکالن<sup>۱</sup>

الیاف چندرشته‌ای نیکالن (قطر تک رشته بین  $10\text{-}20 \mu\text{m}$ ) مخلوطی از  $\beta\text{-SiC}$  و کربن آزاد و  $\text{SiO}_2$  است. بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی ترکیب و

<sup>۱</sup> Nicalon Fiber

ریزساختار، خواص نیکالن شروع به تنزل می‌نماید. الیاف سرامیکی نیکالن مختلفی، با مقدار اکسیژن کمی، با علامات مشخصه HI-NLM و HI-S وجود دارند. ساختار الیاف نیکالن توسط محققین بسیاری، مورد بررسی قرار گرفته است. گونه‌های تجاری نیکالن دارای ساختار آمورف هستند، در حالی که نوع کم اکسیژن آن، ساختار میکروکریستالی (ریزبلوری) دارد (شعاع دانه‌های SiC تقریباً  $1/7 \text{ nm}$  است). آنالیز ریزساختاری نشان می‌دهد که هر دو نوع الیاف حاوی  $\text{SiC}$ ، کربن آزاد و  $\text{SiO}_2$  می‌باشند. Laffon و همکارانش (۱۹۸۵) مدلی را برای رشته‌های نیکالن حاوی کریستالهای  $\beta-\text{SiC}$  مخلوط شده با کربن آزاد ارائه نمودند. این مخلوط دارای ترکیب  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  است که  $x+y$  برابر ۴ خواهد بود. چگالی این الیاف تقریباً  $2/6 \text{ g/cm}^3$  است که در مقایسه با چگالی  $\beta-\text{SiC}$  کمتر است. بدینهی است که ترکیب شیمیایی مخلوط  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  و  $\text{C}$  می‌باشد. خواص الیاف نیکالن در جدول ۶-۲ ارائه گشته است. مقایسه الیاف CVD نیکالن با الیاف SiC تهیه شده از روش CVD نشان می‌دهد که الیاف حاصل از خواص بسیار بهتری دارد. به ویژه، باید متذکر این نکته باشیم که الیاف SiC تهیه شده از CVD، مقاومت به خرز بسیار بهتری نسبت به الیاف نیکالن از خود نشان می‌دهد (DiCarlo, ۱۹۸۵).

### ساختمانهای از نوع SiC

رشته‌های زیادی از نوع کاربید سیلیسیم به شکل تجاری وجود دارند که ترکیبات عنصری برخی از آنها به شکل  $\text{Si-Ti-C-O}$ ,  $\text{Si-B-N}$ ,  $\text{Si-N-C-O}$ ,  $\text{Si-C}$  و  $\text{Si-C-O}$  می‌باشند. تقریباً همه این رشته‌ها از پیش ماده‌های پلیمری ساخته می‌شوند. یک الیاف کاربید سیلیسیم چندرشته‌ای موسوم به تیرانو<sup>۱</sup> (Yamamura, ۱۹۸۸) وجود دارد که از طریق پیروزی پلی تیتانوکربوسیلان تهیه می‌شود و حدود  $1/54$  درصد وزنی تیتانیم دارد. الیاف کاربید سیلیسیم بافت‌های شده‌ای تحت عنوان سیلرامیک<sup>۲</sup>، مخصوص

<sup>1</sup> Tyranno

<sup>2</sup> Sylramic

نساجی وجود دارد که دارای ساختار نانوکریستال (با اندازه کریستالیت  $0.5 \mu\text{m}$ ) است. استحکام کششی  $3/15 \text{ GPa}$  و مدول یانگ  $405 \text{ GPa}$  می‌باشد.

## ۷-۲) ویسکرها

ویسکرها رشته‌های کوتاه تک کریستالی هستند که استحکام بسیار زیادی از خود نشان می‌دهند. این استحکام زیاد (نزدیک به استحکام تشوری)، به دلیل عدم عیوب کریستالی همچون نایجایی‌ها می‌باشد. تک کریستال بودن بدین معنی است که ویسکرها هیچ گونه مرز دانه‌ای ندارند. ویسکرها عموماً دارای قطری در حدود چند میکرون و طولی در حدود چند میلیمتر می‌باشند و در نتیجه نسبت ابعادی آنها (طول به قطر) بین ۵۰ تا ۱۰۰۰ تغییر می‌کند. ویسکرها ابعاد و خواص یکنواختی ندارند و تغییرات خواص آنها زیاد است که این امر بزرگترین نقص آنها به شمار می‌رود. چگونگی به کار بردن و هم راستان نمودن (تنظیم کردن) ویسکرها در زمینه کامپوزیت از دیگر مشکلات آنها به شمار می‌آیند.

جدول ۶-۲: خواص الیاف SiC نیکالان.

<sup>۰۰</sup> LVR	<sup>۰۰</sup> HVR	نوع سرامیکی	خاصیت
$2/45-2/50$	$2/32$	$2/00$	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )
$2960$	$2930$	$2960$	استحکام کششی (MPa)
$192$	$186$	$192$	مدول یانگ (GPa)
$1/0$	$1/6$	$1/0$	کرنش تا شکست
-	-	۴	ضریب انبساط حرارتی ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
$0/0-0$	$> 10^6$	$10^3$	مقاومت الکتریکی حجمی ( $\Omega \text{cm}$ )

\* الیاف با خاصیت دی الکتریک کم ( مقاومت حجمی بالا )

\*\* الیاف با هدایت بالاتر ( مقاومت حجمی پایین )

ویسکرها معمولاً از طریق رشد فاز بخار تولید می‌شوند. پیشتر در دهه ۱۹۷۰ روشنی ابداع شد که در آن با استفاده از پوسته (سبوس) برنج، ذرات و ویسکرهای SiC تولید می‌شد (Milewski و همکاران، ۱۹۷۴؛ Cutler Lee و ۱۹۷۵). ابعاد ذرات SiC تولید شده از این روش بسیار ریز بود. پوسته برنج، پس مانده آسیا کاری برنج است. از هر ۱۰۰ kg برنج آسیا شده، حدود ۲۰ kg پوسته برنج بدست می‌آید. پوسته برنج حاوی سلولز، سیلیس و برخی مواد آلی و غیر آلی دیگر است. سیلیس بدست آمده از خاک حل شده و به شکل اسید مونوسیلیسیک به کارخانه منتقل می‌شود. این اسید به وسیله تبخیر مایع، در یک ساختار سلولزی رسوب می‌کند. این امر باعث می‌شود بیشتر سیلیس در پوسته برنج جمع شود. در نهایت مخلوطی از سیلیس و سلولز ایجاد می‌شود که مقادیر تقریباً ایده آلی از سیلیس و کربن جهت تولید کاربید سیلیسیم را دارد. پوسته برنج اولیه جهت خروج ترکیبات فرار، در غیاب اکسیژن تا ۷۰۰ °C حرارت می‌بیند. این عمل را کک سازی می‌نامند. پوسته برنج کک شده، حاوی مقادیر تقریباً برابری از  $\text{SiO}_2$  و کربن آزاد است. این ماده را به منظور تشکیل کاربید سیلیسیم در اتمسفر خنثی یا احیایی (گاز  $\text{N}_2$  یا  $\text{NH}_3$ ) و دماهی بین ۱۰۰ و ۱۶۰۰ °C به مدت یک ساعت حرارت می‌دهند تا واکنش زیر به وقوع بیوندد :



هنگامی که واکنش بالا تکمیل شد، پس مانده را به منظور حذف کربن آزاد تا ۸۰۰ °C حرارت می‌دهند. معمولاً ذرات و ویسکرها با استفاده از مقادیر کربن آزاد اضافی با یکدیگر تولید می‌شوند. برای جداسازی ذرات و ویسکرها، از یک فرآیند آبی بهره گرفته می‌شود. میانگین نسبت ابعادی ویسکرهای تولید شده حدوداً ۷۵ است. فرآیند بخار - مایع - جامد (VLS)<sup>۱</sup> جهت رشد ویسکرها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Lindemanis و همکاران، ۱۹۸۳؛ Milewski و همکاران، ۱۹۸۵؛ Petrovic و همکاران،

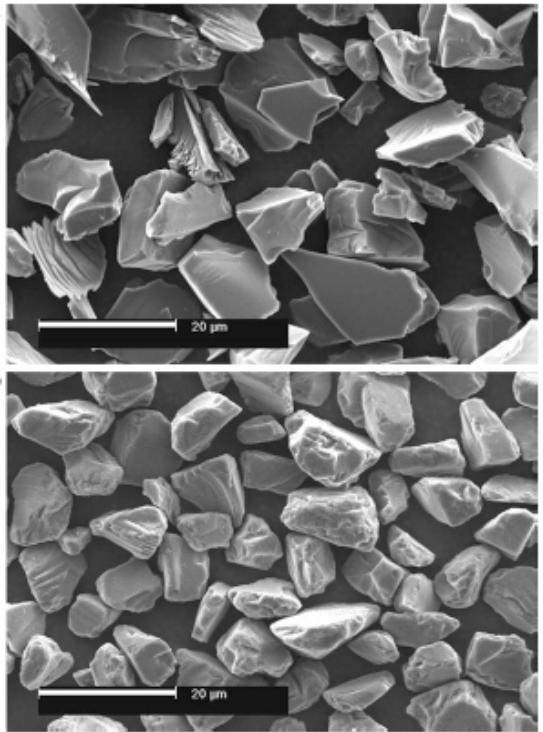
<sup>۱</sup> Vapor-Liquid-Solid

(۱۹۸۵). عبارت VLS بیانگر بخار: گازهای ورودی، مایع: کاتالیزور و جامد: ویسکرهای کریستالی، می‌باشد. کاتالیزور، فصل مشترکی بین محلول مایع با فاز کریستالی در حال رشد می‌سازد که عناصر از فاز بخار به داخل فصل مشترک بخار- مایع تغذیه می‌شوند. رشد ویسکر از طریق رسوب از مایع فوق اشباع در فصل مشترک مایع- جامد انجام می‌شود. کاتالیزور باید محلول باشد تا اجزای اتمی ویسکر رشد نماید. در مورد ویسکرهای SiC، فلزات واسطه و آلیاژهای آهن این نیاز را برآورده می‌سازند. سیلیسیم و کربن به ترتیب به شکل گازهای  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CH}_4$  تامین می‌شوند. گاز  $\text{SiO}$  به وسیله احیای حرارتی  $\text{SiO}_2$  با کربن بدست می‌آید. عموماً پس از پایان عملیات تولید، گسترهای از مورفلوژی‌های ویسکر پدید می‌آیند. استحکام کششی این ویسکرها از ۱/۷ تا ۲۲/۷ GPa گزارش شده است (Milewski و همکاران، ۱۹۸۵؛ Petrovic و همکاران، ۱۹۸۵). طول ویسکر حدود ۱۰ mm و قطر معادل آن تقریباً  $5/9 \mu\text{m}$  است. متوسط استحکام کششی و مدول آن به ترتیب  $8/4$  و  $581 \text{ GPa}$  می‌باشند. ذکر این نکته ضروری است که فرایند VLS بسیار کند است.

## (۸-۲) ذرات

### (۱-۸-۲) کاربید سیلیسیم ذره‌ای

مدت مديدة است که کاربید سیلیسیم به صورت ذره‌ای تولید می‌شود. این ماده بسیار ارزان بوده و استفاده از آن برای کاربردهای سایشی، دیرگدازی و شیمیابی متداول است. SiC ذره‌ای از طریق انجام واکنش میان سیلیس به شکل ماسه و کربن به شکل کک در  $2400^{\circ}\text{C}$  در یک کوره الکتریکی، تولید می‌شود. در مراحل بعدی، SiC تولید شده به شکل گرانول‌های بزرگ، به اندازه دلخواه خرد می‌شوند. دو نوع تعویت کننده ذره‌ای SiC در شکل ۱۳-۲ نشان داده شده است که یکی با گوشه‌های نیز و دیگری با گوشه‌های گرد شده در شکل دیده می‌شوند.



شکل ۲-۱۳: تصویر SEM از تقویت کننده ذرهای SiC، (الف) مورفولوژی تیز و (ب) مورفولوژی گرد.

## ۲-۸-۲) کاربید تنگستن ذرهای

کاربید تنگستن را از کربین دهی کردن فلز تنگستن بدست می‌آورند و خود فلز تنگستن از احیای اکید تنگستن توسط هیدروژن بدست می‌آید. در عمل کاربید تنگستن را می‌توان مستقیماً از کانی یا اکید آن استخراج نمود ولی معمولاً کربین دهی گازی ترجیح داده می‌شود. در ضمن به منظور کنترل اندازه ذره و نیز توزیع اندازه مناسب، کربین سیاه به مجموعه افزوده می‌شود. در واقع مخلوطی از پودر تنگستن و کربین سیاه، با اندازه ذره و توزیع مناسب، در معرض عمل آسیاب کاری قرار می‌گیرد. هدف فرآیند کربین دهی، تولید کاربید تنگستن استوکیومتری به همراه مقدار کمی کربین آزاد است. کربین آزاد مانع از تشکیل فاز مضر اتا می‌شود. فرآیند کربین دهی در دمای بین ۱۴۰۰ و ۲۶۵۰ °C در حضور هیدروژن انجام می‌شود. هیدروژن با کربین سیاه

واکنش داده و یک هیدروکربن گازی تولید می‌نماید. این هیدروکربین مطابق واکنش زیر باعث تولید کاربید تنگستن می‌شود:



بعد از کربن دهی ذرات را معمولاً جهت از بین بردن اتصالات ایجاد شده، تحت آسیاب کاری قرار می‌دهند. اندازه ذرات بین  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  تا  $30 \text{ }\mu\text{m}$  بدبست می‌آید.

### ۹-۲ مقایسه رشتہ‌ها با هم

مهمترین خواص هر ماده تقویت کننده، استحکام و مدول یانگ می‌باشد. همه تقویت کننده‌های با کارایی بالا (رشته‌ها، ذرات و ویسکرها)، دارای چگالی پایینی هستند. با کمی دقیق می‌توان به این مطلب پی برد که عناصر تشکیل دهنده این تقویت کننده‌ها مربوط به دو ردیف اول جدول تناوبی هستند. باید توجه داشت که صرف نظر از اینکه تقویت کننده‌ها به صورت عنصری یا ترکیب هستند، غالباً پیوندهای کوالانسی که مستحکم‌ترین نوع پیوند است، بین آنها حاکم است. معمولاً چنین مواد سبک، سفت و مستحکمی در اغلب کاربردها عملکرد بسیار مطلوبی دارند، اما این مواد به طور خاص در صنایع هواپیما، حمل و نقل زمینی، انرژی و سازه‌های ساختمانی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. انعطاف پذیری الیاف به مدول یانگ و قطر آن مرتبط می‌باشد (بخش ۱-۲). به طور کلی در مورد رشتہ‌های با مدول بالا، قطر، پارامتر کنترل کننده انعطاف پذیری است. برای یک مدول مشخص، E، قطر کوچکتر، انعطاف پذیری بیشتر الیاف را به دنبال خواهد داشت. اگر نیاز به خم کردن، پیچیدن و یا بافتن یک الیاف باشد تا بتوان با آن اشکال پیچیده تولید نمود، خصیصه انعطاف پذیری اهمیت خود را آشکار می‌نماید.

برخی از این رشتہ‌ها، دارای خواصی کاملاً ناهمسانگرد هستند. استحکام، مدول و خواص حرارتی با تغییر جهت، تغییر می‌کنند و این تغییر در طول محور رشته و در جهت عرض آن، نمود بارزی دارد. به طور خاص، ضریب انبساط حرارتی کربن در

جهات شعاع و طول کاملاً متفاوت از یکدیگر می‌باشند. این موضوع در مورد تک کریستال‌ها یا ویسکرها نیز صادق است، مثلاً الیاف تک کریستال آلمینا که ساختار هگزاگونال دارد. در این ارتباط رشته‌های پلی کریستالینی همچون SiC و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به طور قابل قبولی همسانگرد هستند. از خصوصیات مهم دیگر این رشته‌های با کارایی بالا، مقادیر بسیار کم کرنش شکست آنهاست (عموماً کمتر از ۲-۳%).

## (۱۰-۲) آفالیز آماری استحکام رشته‌ها

به طور کلی، شکست مواد ترد شامل برخی ملاحظات آماری خواهد بود. متدائل ترین تقویت کننده‌های به کار رفته در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، رشته‌های سرامیکی هستند. این رشته‌ها در حالت ترد دچار شکست می‌شوند. مواد سرامیکی، چه به شکل رشته‌ای و چه به اشکال دیگر، دارای عیوبی هستند که به طور اتفاقی در سطوح و یا درون آنها توزیع شده‌اند. حضور این عیوب باعث بروز پراکندگی زیاد در نتایج مربوط به استحکام مورد آزمایش، می‌شود. همچنین رشته‌های سرامیکی، در اثر توزیع عیوب ناشی از فرآیند تولید مثل تخلخل‌های ریز و شیارها، استحکام کششی بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. نسبت بزرگ سطح به حجم رشته‌ها، این مواد را مستعد به عیوب (ترک‌های) سطحی می‌نماید.

یک الیاف با طول مشخص را می‌توان به صورت یک سری از پیوندهای زنجیره‌ای تصور نمود. هنگامی که این الیاف بارگذاری می‌شود، ابتدائاً آن پیوند یا بخشی که حاوی بزرگ‌ترین نقص می‌باشد، دچار تخریب گشته و در نهایت باعث شکست کل الیاف می‌گردد. با طولانی‌تر بودن الیاف، احتمال اینکه یک پیوند دارای ترکی با اندازه بحرانی برای شکست باشد، بیشتر خواهد بود. به عبارت دیگر، باید انتظار داشت که متوسط استحکام یک الیاف کوتاه از متوسط استحکام یک الیاف طویل بیشتر است. شکست الیاف هنگامی رخ می‌دهد که ضعیفترین پیوند از هم گسته شود. این پدیده، فرضیه ضعیفترین پیوند نامیده می‌شود. این فرضیه، موادی با زنجیره‌های

ضعیف را در بر می‌گیرد و توسط یک توزیع آماری موسوم به توزیع ویبول تشریح خواهد شد (Wibull, 1959). فرض اصلی این نظریه آن است که یک الیاف دارای توزیعی از عیوب (روی سطح یا درون آن) می‌باشد. توزیع ویبول فرض می‌کند که همه بخش‌ها یا اتصالات زنجیره‌ای دارای انواع یکسانی از عیوب هستند، اما طول آنها متفاوت است. توزیع ویبول یک توزیع پارامتری است یعنی یک نوع توزیع تجربی بوده و خود را در گیر منشأ عیوب نمی‌کند. بر اساس توزیع ویبول، احتمال بقای یک عیوب بدین شکل است :

$$P(\sigma) = \exp\left[-\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^m\right]$$

که  $\sigma_0$  و  $m$  مقادیر ثابتی هستند. هر چه  $m$  بیشتر باشد، توزیع دارای محدوده کمتری خواهد بود. به طور کلی مواد ترد، مدول ویبول کمتری از مواد داکتیل دارند. با گرفتن دو لگاریتم از طرفین، خواهیم داشت :

$$\ln \ln [P(\sigma)] = m \ln \left[ -\frac{\sigma_0}{\sigma} \right]$$

توزیع ویبول، احتمال شکست یک الیاف در تنش اعمالی را مطابق رابطه زیر بیان می‌کند :

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^m\right]$$

که  $\sigma_0$  و  $m$  پارامترهای آماری هستند.  $F(\sigma)$  را تابع توزیع تجمعی<sup>۱</sup> می‌نامند. پارامتر  $m$  تحت عنوان مدول ویبول نامیده می‌شود. در واقع  $m$  مقیاسی از تغییر استحکام الیاف است. مقادیر بالاتر مدول ویبول، مقادیر یکنواخت‌تری از استحکام را در پی خواهد داشت. مدول ویبول را می‌توان به شکل گرافیکی بدست آورد. برای این کار باید رابطه دو بار لگاریتم گرفته شده را ترسیم نمود که در نتیجه خطی با شیب  $m$  حاصل می‌شود.

مدول ویبول،  $m$ ، مقیاسی از توزیع ترک در نمونه است. جدول ۷-۲ مدول ویبول را برای چندین الاف نشان می‌دهد.

برای بدست آوردن پارامترهای ویبول، باید یک سری از نمونه‌های یکسان (حجم یکسان یا رشتہ‌های با قطر و طول یکسان) به صورت تجربی در معرض آزمایش قرار گرفته و چهار شکست شوند. از این آزمایشات، هنگامی که بارگذاری باعث یک تنش مشخص،  $\sigma$ ، می‌شود، می‌توان کسر نمونه‌های سالم باقیمانده،  $P(\sigma)$ ، را بدست آورد. سپس مقادیر استحکام کششی تک رشتہ‌ها را به ترتیب صعودی مرتب کرده و احتمال شکست را بدین شکل بدست می‌آوریم:

$$F(\sigma_i) = \frac{i}{N}$$

جدول ۷-۲: مقادیر مدول ویبول برای برخی از رشتہ‌ها.

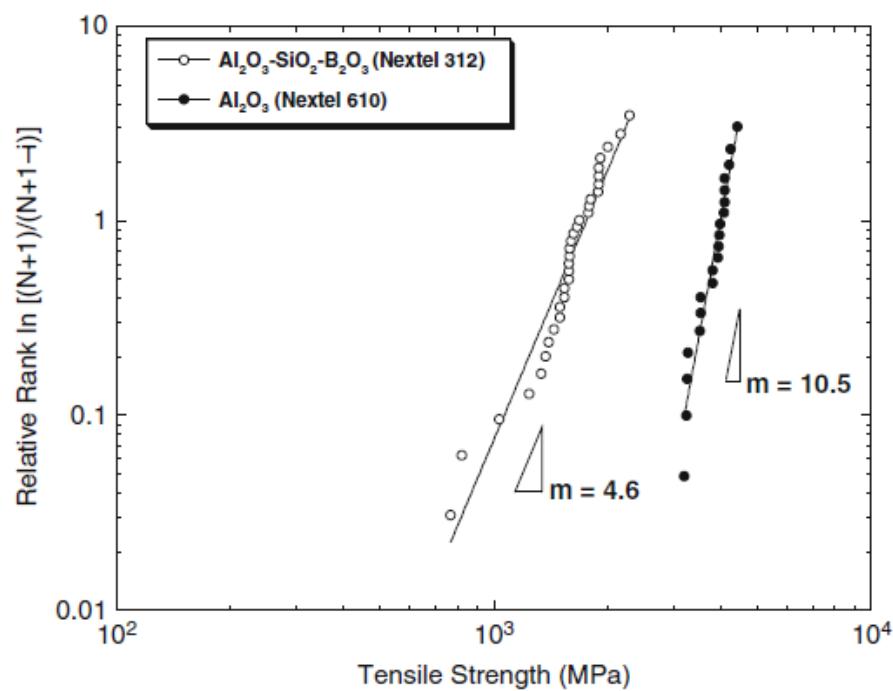
مدول ویبول، $m$	جنس الاف
$< 5$	شیشه
$5-10$	$B, C, Al_2O_3, SiC$
$> 100$	فولاد

که  $F(\sigma_i)$  احتمال شکست مربوط به  $i$  امین مقدار استحکام و  $N$  تعداد کل رشتہ‌های آزمایش شده می‌باشد. با جایگزین کردن این رابطه در رابطه لگاریتمی داریم:

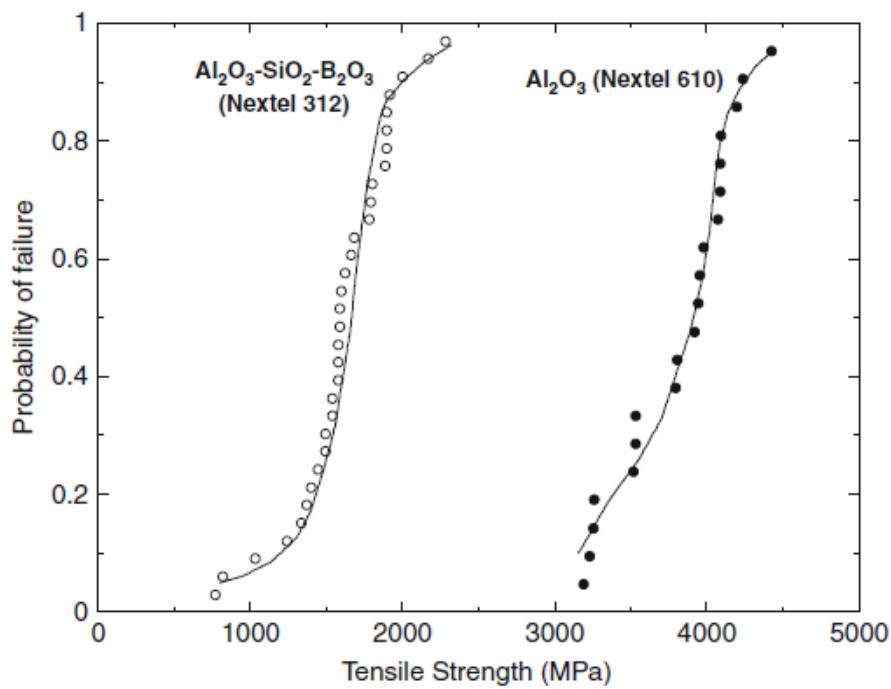
$$\ln \ln \left[ \frac{N+1}{N+i} \right] = m \ln \sigma_i + \ln \sigma$$

اگر داده‌های مربوط به استحکام کششی از توزیع ویبول پیروی کنند، با ترسیم  $\ln \ln [(N+1)/(N+i)]$  بر حسب  $\sigma_i$  روی یک نمودار log-log خط مستقیمی حاصل می‌شود. عرض از مبدأ خط  $\sigma$  و شب آن  $m$  خواهد بود. شکل ۱۴-۲ یک چنین نموداری را برای الاف نکستل ۳۱۲ نشان می‌دهد (Chawla و همکاران، ۲۰۰۵؛ Kerr و همکاران، ۲۰۰۵). مثالی از احتمال تجمعی شکست الاف نکستل ۳۱۲ بر

حسب استحکام الیاف در شکل ۱۵-۲ نشان داده شده است (Chawla و همکاران، ۲۰۰۵).



شکل ۱۴-۲: توزیع ویبول در برخی از رشته‌های نکستل.



شکل ۱۵-۲: احتمال تجمعی شکست الیاف نکستل.