

بررسی مواد مرکب W/ZrC جهت استفاده در قطعات موشک سوخت جامد

مصطفی روستا^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۲، ناصر احسانی^۳، حسین عبدی زاده^۴

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: mostafa_rosta@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۸۸/۱۲/۹، تاریخ پذیرش: ۸۹/۴/۱۲)

چکیده

در این مقاله به بررسی مواد مرکب W/ZrC به عنوان یک ماده مناسب برای کاربرد در دمای بالا پرداخته شده است. با توجه به مشکلات و هزینه بالای مربوط به قطعات گرافیتی در سال‌های اخیر، تمایل به استفاده از مواد مرکبی از قبیل W/ZrC به عنوان جایگزین مناسب مورد توجه قرار گرفته است. کاربرد مهم این مواد مرکب در نازل موشک و قطعات موتور هواپیما، بالک، دماغه، لبه حمله و... می‌باشد، از این رو ساخت این مواد مرکب دستور کار صنایع دفاع اکثر کشورهای پیشرو در زمینه نظامی، مانند آمریکا، روسیه و چین قرار گرفته است. در این تحقیق ضمن بیان خواص و ویژگی‌های W/ZrC که باعث استفاده آن در دمای بالا گشته است، به کاربردهای آن، بخصوص در صنایع نظامی اشاره شده و در ادامه روش‌های ساخت این ماده مرکب، شامل پرس گرم، جبران تخلخل بصورت جانشینی و زینتر واکنشی بررسی گردیده است.

واژه های کلیدی: مواد مرکب، W/ZrC، موشک سوخت جامد.

۱- مقدمه

که تنگستن به ماده‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردهای ساختاری مهم در دمای بالا تبدیل شود [۱]. اما متأسفانه استحکام تنگستن در دمای اتاق تقریباً ۶۰٪ کاهش می‌یابد [۲]. در دهه‌های گذشته مطالعات بسیاری برای تولید آلیاژهایی از تنگستن برای کار در دمای بالا

خواص مکانیکی بسیار خوب تنگستن، از قبیل نقطه ذوب بالا (۳۴۱۰°C)، استحکام زیاد، مدول الاستیک بالا (۳۸۰-۳۱۰ GPa)، مقاومت به خوردگی خوب، و ضریب انبساط حرارتی کم، باعث شده

۱- کارشناس ارشد

۲- استادیار

۳- دانشیار

۴- دانشیار

زیرآبی کاربرد پیدا کردند، اما مشکل کاهش استحکام در دماهای بسیار بالا ($\geq 2000^{\circ}\text{C}$) دارند، و نیز وزن را بالا می‌برند [۹ و ۸]. برای افزایش هر چه بیشتر استحکام آلیاژهای تنگستن در دمای بالا و کاهش وزن آن سونگ و همکارانش دو ماده مرکب با زمینه تنگستن را ساختند که حاوی درصد حجمی بالایی از ذرات میکرومتری TiC و ZrC بود [۱۰]. این مواد مرکب وقتی در دماهای 200°C تا 1880°C آزمایش شدند، استحکام کششی ماده مرکب زمینه تنگستن حاوی ۳۰ درصد حجمی ذرات ZrC در دمای 1000°C به حدود 431MPa رسید. در دمای 1400°C استحکام کششی این ماده مرکب به حدود 403MPa رسید، که تقریباً ۴ برابر بهتر از تنگستن یکپارچه است. به ویژه آنکه وزن ماده مرکب ۲۰٪ در مقایسه با تنگستن خالص کاهش می‌یابد [۱۱ و ۱۲].

در حالت کلی مواد مرکب متشکل از یک فلز دیرگداز همانند Ta, Re, Mo, و W، به عنوان زمینه و کاربیدهایی نظیر HfC, TaC, TiC و ZrC، به عنوان فاز تقویت کننده، می‌توانند ترکیبی از خواص مفید شیمیایی، حرارتی و مکانیکی را داشته باشند. چنین مواد مرکب ممکن است سختی بالاتر، مقاومت به سایش، و نیز مقاومت به خزش بهتری را نسبت به فلزات دیرگداز داشته باشند و در عین حال وزنشان نیز کمتر باشد. همچنین می‌توانند مقاومت شکست و چقرمگی بالاتری را از خود نشان داده و مقاومت به شوک حرارتی را نیز نسبت به کاربیدهای یکپارچه^۳ بهبود بخشند. از این رو این مواد می‌توانند در بسیاری از کاربردها از قبیل هوافضا، هواپیما، خودروسازی، تولید انرژی، فرآوری مواد، صنایع دفاعی و دیگر صنایع، استفاده گردند [۱۳].

مواد مرکب W/ZrC جایگزین‌های بسیار مناسبی برای فلزات دیرگداز بصورت خالص هستند، چراکه ماده مرکبی متشکل از حجم برابر W و ZrC، تقریباً ۳۳٪ سبک‌تر از تنگستن خالص است ($12/9\text{g/cm}^3$ در برابر $19/3\text{g/cm}^3$). تنگستن و کاربید زیرکونیم حلالیت جامد محدودی از خود نشان می‌دهند و ترکیب بین فلزی تشکیل نمی‌دهند. کاربید زیرکونیم باعث شکل‌گیری یک ماده مرکب پیوسته W/ZrC با مقاومت بسیار خوب به خزش و سایش در دمای بالا می‌گردد، که تنگستن در آن نقش یک عامل تقویتی داکتیل در دمای بالا را ایفا می‌کند که

صورت گرفته است که بیشتر آنها بر روی آلیاژسازی تنگستن با رنیوم و یا پخش ذرات ریزی از قبیل TiN, HfC, ZrC, ZrO₂, La₂O₃, ThO₂ تکیه داشته است [۳]. با اینکه افزودن رنیوم به تنگستن، به شدت هزینه تولید را بالا می‌برد، ولی مشکل کاهش استحکام با افزایش دما در آن همچنان باقی است. این ذرات می‌تواند جلوی رشد دانه تنگستن را گرفته و مانع حرکت نابجایی‌ها گردند، که هر دوی این عوامل باعث افزایش استحکام و کاهش نرخ خزش در دمای بالا می‌شوند. به هر حال از آنجا که مقدار این ذرات اضافه شده معمولاً کمتر از ۲ درصد حجمی است، استحکام تنگستن در دمای بالا باز هم کاهش شدیدی می‌یابد [۴].

بنابراین به منظور بهبود شکل‌پذیری تنگستن در دمای پایین و استحکام آن در دمای بالا، استفاده از آلیاژهای سنگین تنگستن، افزایش استحکام آلیاژ با استفاده از محلول جامد، و همچنین پراکنده ساختن آلیاژهای تنگستن، روش‌هایی بودند که به ترتیب از دهه ۱۹۶۰ استفاده گشتند. در روش پراکنده ساختن آلیاژهای تنگستن، خانواده کاربید فلزات دیرگداز (TiC و ZrC, HfC) سازگاری خوبی با تنگستن داشتند، و اغلب به عنوان تقویت کننده استفاده می‌شدند [۵].

روش دیگر برای بهبود خواص تنگستن، ساخت مواد مرکب است. مواد مرکب تنگستن/مس و یا تنگستن/نقره مثال‌هایی می‌باشند که معمولاً به روش عملیات رخنه‌دهی^۱ مس یا نقره مذاب، به داخل یک پیش‌شکل^۲ متخلخل و صلب تنگستن ساخته می‌شوند. فاز نقره و مس با نقطه ذوب پایین، تقریباً نقطه جوش بالایی دارند (مثلاً مس در 1084°C ذوب و در 2562°C می‌جوشد) و بسیار شبیه به مکانیزم خنک شدن پوست بدن توسط عرق کردن، برای برداشتن حرارت از اجزای موتور بوسیله تعریق به کار گرفته می‌شوند [۶]. استحکام در دمای بالا و مقاومت به شوک حرارتی چنین مواد مرکبی باعث شده که از آنها در محیط‌های دما بالا، از قبیل گلویی نازل در راکت‌های سوخت جامد بر پایه آلومینیم، استفاده شود [۷]. در حال حاضر ماده مرکب W/Cu به عنوان تیغه سکان در راکت‌ها بکار گرفته می‌شود، اما نیاز است که مقاومت به سایش در دمای بالای آن بسیار بهتر شود تا بتواند شکل پنوماتیکی خود را، بخصوص در زمان کاری بالا، حفظ نماید. اگرچه این مواد مرکب پایه تنگستن، در موشک‌های بالستیک

در جدول (۱) خواص مکانیکی ماده مرکب W/ZrC با شبیه‌ترین و پرکاربردترین ماده مرکب به آن در صنایع نظامی، یعنی ماده مرکب W/Cu مقایسه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود ماده مرکب W/ZrC در عین سبک‌تر بودن خواص مکانیکی متمایزی نسبت به ماده مرکب W/Cu دارد.

جدول ۱- مقادیر دانسیته، سختی، مدول الاستیک و استحکام خمشی ماده مرکب W/ZrC و W/Cu

ماده مرکب	استحکام خمشی (MPa)	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	دانسیته (g/cm ³)
W/Cu	۴۸۳ [۱۸]	۲۷۰-۳۳۰ [۲۰ و ۱۹]	۲/۷۹ [۱۸]	۱۷/۱ [۱۸]
W/ZrC	۷۰۵ [۱۸ و ۱۴]	۴۳۰ [۱۲]	۵/۷۷ [۱۸ و ۱۴]	۱۳/۹ [۱۸ و ۱۴]

۲- کاربرد مواد مرکب W/ZrC

برای بهبود قابل توجه شرایط کاری و عمر قطعات کلیدی راکت‌ها و موتورهای جت (از قبیل نازل، دریچه‌ها، خطوط احتراق، باله‌های اگزوز، و لبه حمله^۱)، نیاز به مواد جدید، سبک و با دمای ذوب بالا که از لحاظ شیمیایی، مکانیکی و حرارتی با دوام هستند وجود دارد. تنگستن و مواد مرکب آن، بخاطر نقطه ذوب بالا، مقاومت به شوک حرارتی بالا و مقاومت به سایش^۲ بالا، بطور گسترده‌ای در محیط‌های دما بالا بکار می‌روند. در حال حاضر، تنگستن و مواد مرکب آن برای تولید تیغه سکان^۳ و نازل موتورهای راکت، دماغه کلاهک موشکها^۴، و دیگر اجزای دما بالا که سایش عامل اصلی شکست مواد در آنجا است، بکار می‌روند. نیاز روز افزون به افزایش راندمان مواد در چند دهه اخیر، باعث شده که هیچ ماده‌ای بصورت تنها در یک کارایی بکار نرود. خواص سایشی تنگستن باید بهبود یابد تا کاربرد و قابلیت اطمینان آن افزایش یابد [۲].

از میان مهمترین کاربردهای این مواد مرکب در هوافضا می‌توان به ناحیه گلوپی راکت‌های سوخت جامد این دو فاز در دمای مربوطه نیز بسیار اندک است. مواد مرکب W/ZrC، همچنین در کاربردهای هوافضا بسیار مناسب می‌باشند، چراکه دانسیته کم کاربرد زیرکونیم

سبب افزایش چقرمگی می‌شود [۱۴].

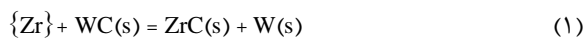
از طرفی مواد مرکب پایه تنگستن W/ZrC، جایگزین‌های مناسبی برای مواد مرکب W/Cu یا W/Ag می‌باشند [۱۵]. کاربرد زیرکونیم از لحاظ حرارتی بسیار مناسب برای استفاده به همراه تنگستن است، زیرا دمای ذوب ZrC قابل قیاس با تنگستن است (۳۴۲۰°C). به علاوه برخلاف مواد مرکب W/Ag و W/Cu، و یا بیشتر مواد مرکب فلز/سرامیک، متوسط ضریب انبساط خطی تنگستن و ZrC در ۲۰°C (به ترتیب با مقادیر $4/5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ در برابر $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) و در ۲۷۰۰°C (به ترتیب با مقادیر $9/2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ در برابر $10/2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) تقریباً مشابه می‌باشد. در نتیجه مواد مرکب W/ZrC مقاومت به شوک حرارتی بسیار عالی را در نرخ حرارت سطحی در حدود ۲۰۰۰°C/s، از خود نشان می‌دهند [۱۶ و ۱]. به عنوان مثال ماده مرکب W/ZrC می‌تواند تغییرات دمایی تا ۲۰۰۰°C در ثانیه را تحمل نمایند. همچنین کاربرد زیرکونیم از نظر خواص مکانیکی به عنوان یک ناخالصی مناسب در داخل تنگستن عمل می‌کند [۹]. مواد مرکب به هم پیوسته تنگستن/کاربید سختی و استحکام مناسبی را در دمای بالا، بخاطر حضور تنگستن یکپارچه، از خود نشان می‌دهند و در عین حال به سبب انعطاف‌پذیری تنگستن، چقرمگی خود را در دمای بالا (در دماهایی بالای دمای تبدیل تردی به نرمی تنگستن، که بالای ۴۰۰°C است) حفظ می‌کنند [۱۷]. در حقیقت طبق گزارش‌های منتشر شده مواد مرکب پایه تنگستن حاوی ۲۰ تا ۳۰ درصد حجمی کاربرد زیرکونیم استحکام بسیار خوبی را در دماهای مربوط (مثلاً بیشتر از ۹۰۰MPa در ۱۲۰۰°C)، و همچنین مقاومت به سایش خوبی را از خود بروز می‌دهند [۱۴]. مواد مرکب بر پایه فلزات دیرگداز با فازهای بین فلزی، تقویت شده با کاربرد، همچنین مقاومت به خزش خوبی را بخاطر یکپارچگی فازهای متقابل از خود نشان می‌دهند (بخصوص بالای دمای تبلور مجدد فلز یا ترکیب بین فلزی). کاربرد زیرکونیم از لحاظ شیمیایی با تنگستن سازگار است و هیچ ترکیب اضافی بین W و ZrC تشکیل نمی‌شود. حلالیت جامد این دو فاز در دمای مربوطه نیز بسیار اندک است. مواد مرکب W/ZrC، همچنین در کاربردهای هوافضا بسیار مناسب می‌باشند، چراکه دانسیته کم کاربرد زیرکونیم می‌تواند سبب کاهش وزن تنگستن یکپارچه شود [۹].

1-Nozzle, valve, combustion liner, exhaust flap, leading edge
2-Ablation
3-Rudder
4- Nose cap

شده و در حالیکه در فشار بالا هستند در معرض دمای بالا ننگه داشته می‌شوند، که این عمل معمولاً در یک اتمسفر گاز خنثی یا در خلأ فشار بالا صورت می‌گیرد. در ابتدا مواد خام پودری شکل با هم مخلوط می‌شوند و این پودر ترکیبی در مرحله بعد در داخل یک قالب قرار داده شده (جنس قالب می‌تواند گرافیتی باشد) و بصورت هم‌زمان در معرض دما و فشار بالا قرار می‌گیرد. تأثیر هم‌زمان دما و فشار سبب می‌گردد که زینتر قطعه صورت گرفته و فرآیند چگال شدن کامل شود. اگرچه اعمال هم‌زمان فشار برای رسیدن به ماده مرکب ضروری نیست ولی بدون آن به ماده مرکبی با خواص ضعیف و با چگالی در حدود ۹۰ درصد تئوری که خواص مکانیکی و حرارتی خوبی ندارد استحصال می‌شود [۲۵ و ۲۶]. تصویر SEM یک ماده مرکب که در دمای ۲۲۰۰ °C و به مدت ۲ ساعت با فشار ۲۵MPa زینتر شده است در شکل (a - ۱) و تصویر TEM آن در شکل (b - ۱) نشان داده شده است [۲۷]. در این شکل بخوبی دو فاز مجزای ماده مرکب دیده می‌شود.

۳-۲- روش جبران تخلخل بصورت جانیشینی (DCP)

روش DCP^۲ شامل عملیات رخنه‌دهی واکنش‌پذیر یک مایع فلزی به یک پیش شکل سرامیکی پیش ساخته، متخلخل و صلب، در فشار محیط می‌باشد. بدین صورت مایع متحمل یک واکنش احیای نامتجانس^۳ با فاز سرامیکی در پیش شکل می‌شود، تا یک محصول سرامیکی با حجم بیشتر تولید کند [۲۸]. تولید مواد مرکب W/ZrC بدین ترتیب است که پس از نفوذ Zr₂Cu مذاب به داخل پیش شکل WC، فاز مذاب Zr₂Cu با WC واکنش داده و ZrC جامد و تنگستن به همراه یک مایع غنی از مس، تولید می‌گردد. بدین شکل ماده مرکب W/ZrC متراکم و شبکه‌ای، تنها در دمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰ °C ساخته می‌شود [۲۹]. واکنش DCP به صورت واکنش معادله (۱) می‌باشد:



که {Zr} در آن نشانگر زیرکونیم محلول در Zr₂Cu است.

به عنوان مثال، سوخت‌های جامد بر پایه آلومینیم، محصولات احتراقی تولید می‌کنند مثل قطرات مذاب اکسید آلومینیم و گاز، که با سرعت مافوق صوت در دماهایی فراتر از ۲۵۰۰ °C با نازل برخورد می‌کند. در چنین شرایط دشواری، موادی که در نازل به کار می‌روند باید حداقل تبخیر، سایش، فرسایش و خزش را داشته باشند. همچنین این مواد باید مقاومت به شوک حرارتی بالایی داشته باشند، چرا که در هنگام شروع احتراق در موتور، افزایش دمای سریعی ایجاد می‌شود [۱۶]. اگرچه فلزات دیرگدازی مثل W و Re را نیز ممکن است بتوان در چنین شرایطی بکار گرفت، ولی این فلزات دانسیته بالایی دارند [۱۹ و ۲۰].

دمای کاری گلویی نازل در یک موتور راکت در حدود ۲۵۰۰ °C و دمای تیغه سکان ۲۰۰۰ °C می‌باشد. بنابراین بسیار مهم است که مقاومت به سایش مواد را افزایش داد تا شکل این مواد وقتی که زمان کاری زیاد است، حفظ شود. به علاوه این وسائل باید مقاومت به شوک حرارتی خوبی نیز داشته باشند. به عنوان مثال دمای تیغه سکان در یک ثانیه، افزایش شدیدی از دمای اتاق تا ۲۰۰۰ °C، در زمان شروع به کار^۱ موتور راکت دارد. شرایط محیط کاری پیچیده این اجزاء، افزایش مقاومت به سایش تنگستن را در دمای بالا بسیار ضروری می‌نماید. برای دستیابی به این هدف، استفاده از مواد مرکب W/ZrC و یا W/TiC بسیار مناسب می‌باشد [۲۱-۲۳]. از طرف دیگر مواد مرکب W/ZrC بخاطر دمای ذوب بسیار بالا و نیز استحکام و سختی زیاد در کنار پایداری شیمیایی و خواص حرارتی و الکتریکی خوبی که دارند، به شدت مورد توجه هستند. چرا که داشتن این خواص در کنار هم کم نظیر می‌باشد، و به همین خاطر این مواد مرکب در کاربردهایی نظیر هوافضا، ساخت الکتروود، ابزارهای برش، ابزارهای ماشین کاری و بوت‌های حاوی فلزات مذاب، به کار گرفته می‌شوند [۲۴].

۳- روش‌های تولید

۳-۱- پرس گرم

این روش، روش مرسوم در ساخت مواد مرکب W/ZrC می‌باشد که اولین بار برای ساخت این مواد مرکب استفاده گشت. در این روش پودر کاربید و فلز تنگستن در داخل یک محفظه تحت فشار قرار داده

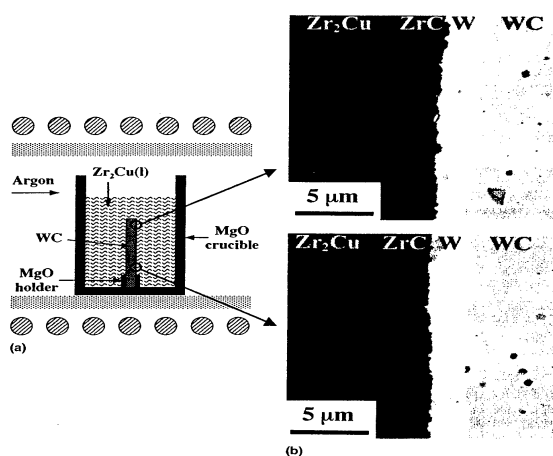
2- Displacive Compensation of Porosity
3- Incongruent reduction

1- Retrofire time

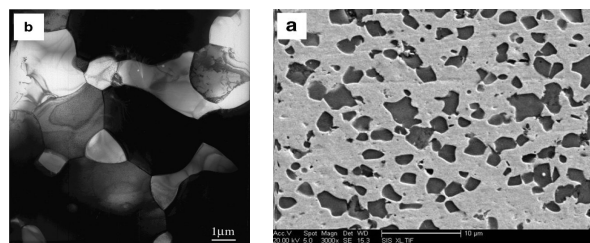
شدن نیرو به مایع فلزی باقیمانده به سمت خارج ماده مرکب، می‌گردد (نفوذ برعکس) [۹].

همان‌گونه که واکنش جابجایی در داخل پیش شکل نفوذ یافته ادامه می‌یابد، حجم تخلخل‌های قبلی با جای جدید پر می‌شود (جبران جابجایی تخلخل‌ها). سپس مذاب فلزی اضافی به تدریج به سمت حمام مذاب اطراف برمی‌گردد، تا یک ماده مرکب متراکم غنی از سرامیک تولید شود. فرآیند هنگامی تکمیل می‌گردد که واکنش دهنده‌های سرامیکی تماماً مصرف شوند، یا تخلخل‌ها بوسیله محصولات جامد پر شوند، که همیشه ابتدا رخ می‌دهد. برخلاف روشهای مرسوم ساخت مواد مرکب W/ZrC که بر پایه پرس گرم دمای بالای ($\geq 2000^\circ\text{C}$) مخلوط پودر است، این فرآیند نیاز به دمای نسبتاً کم ($\leq 1300^\circ\text{C}$) و فشار اتمسفر دارد [۹].

مکانیزم سینتیک احیای نامتجانس بخوبی شناخته شده نیست. آزمایشاتی برای مشخص شدن مکانیزم احیای نامتجانس صورت گرفته است، در یکی از این آزمایشات، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، دیسک‌های متراکمی از WC در حمام مذابی از Zr_2Cu غوطه‌ور گشته‌اند. این آزمایشات نشان داد که احیای نامتجانس WC احتمالاً بوسیله نفوذ جامد کربن از طریق شبکه لایه تنگستن و/یا از طریق مرزدهانه‌های لایه ZrC صورت می‌گیرد [۲۴].

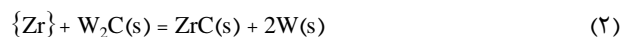


شکل ۲ - (a) تأسیسات آزمایشگاهی برای غوطه‌وری دیسک‌های WC در Zr_2Cu مذاب. (b) تصویر الکترونی برگشتی از سطح مقطع پولیش شده WC متراکم، بعد از ۱/۵ ساعت واکنش با Zr_2Cu مذاب در دمای 1400°C [۲۲].



شکل ۳ - (a) تصویر SEM و (b) تصویر TEM ماده مرکب W/ZrC، زینتر شده در دمای 2200°C و فشار ۲۵MPa [۲۷].

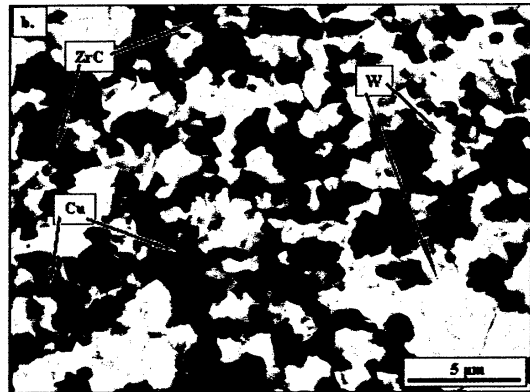
Zr_2Cu مذاب بجای زیرکونیم خالص استفاده می‌شود تا دمای مورد نیاز برای ذوب و نفوذ را کاهش دهد (چرا که دمای ذوب Zr_2Cu برابر با 1025°C است که در حدود 800°C از دمای ذوب زیرکونیم خالص کمتر است). این واکنش با نفوذ Zr_2Cu مذاب به داخل پیش شکل WC متخلخل در دمای $1300-1200^\circ\text{C}$ و فشار اتمسفر هدایت می‌شود. حجم کلی محصولات جامد این واکنش، یعنی W و ZrC ، ۱۰٪ بیشتر از حجم واکنش‌گر جامد، یعنی WC است. به عبارت دیگر WC با تخلخل بیشتر می‌تواند بطور کامل قبل از پر شدن تخلخل‌ها به W و ZrC تبدیل شود و در غیر این صورت، تقریباً مقدار زیادی مایع غنی از مس اضافی نیز باقی می‌ماند. مواد مرکبی با مقدار تنگستن زیاد (بیشتر از ۴۰ درصد حجمی) مطلوب‌تر می‌باشند. مقدار تنگستن مواد مرکب W/ZrC تولید شده به روش DCP می‌تواند به سه روش افزایش یابد: ۱- جایگزینی WC در پیش شکل با W_2C ، ۲- افزودن تنگستن فلزی به پیش شکل ۳- ترکیبی از این دو روش. واکنش جابجایی در پیش شکل شامل W_2C به شکل زیر است [۹]:



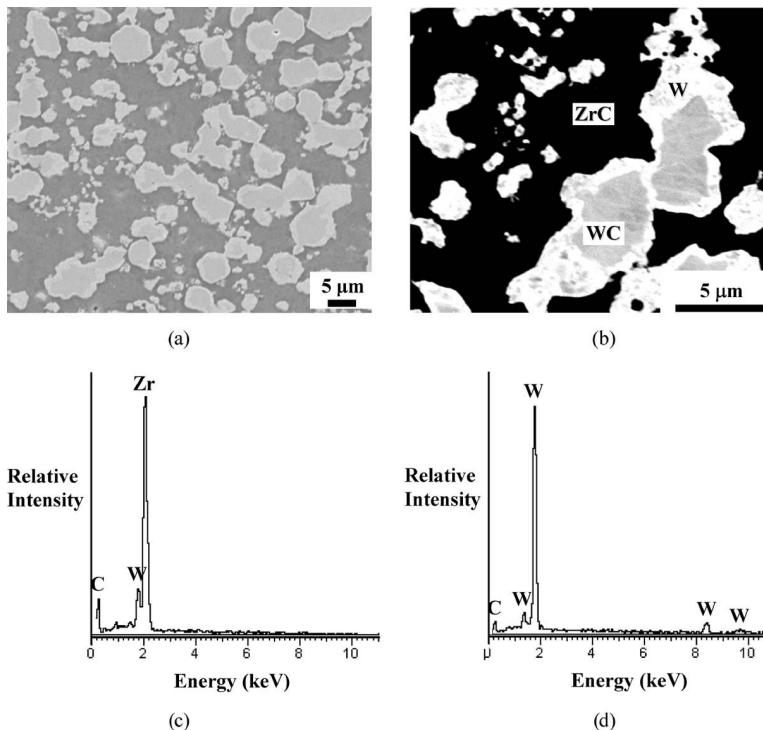
همانند واکنش معادله (۱)، این واکنش نیز از نظر ترمودینامیکی بسیار مطلوب می‌باشد. مصرف کامل W_2C بوسیله واکنش معادله (۲)، منجر به تولید ماده مرکبی با ۵۵/۱۷۰٪ تنگستن، و ۴۴ ٪ کاربرد زیرکونیم می‌شود. واکنش‌های نفوذ به نحوی انتخاب می‌شوند که حجم کلی محصولات جامد، بیشتر از حجم واکنش‌گرهای جامد شود. در نتیجه تخلخل‌های اولیه در پیش شکل صلب، تنها با تغییرات اندکی در ابعاد و شکل بیرونی، بوسیله محصولات جامد جدید پر می‌شوند. این امر سبب افزایش حجم جامد داخلی شده و باعث وارد

در یک نمونه دیگر ساخت نازلی بر پایه ماده مرکب W/ZrC، با ابعادی نزدیک به شکل نهایی، به روش جبران جانشینی تخلخل (DCP) صورت گرفت. منتها در این آزمون پیش شکل WC به روش ریخته‌گری ژل تولید شد. همچنین شمش‌های Zr_2Cu توسط ذوب القایی و یا ذوب قوسی تهیه می‌شود. سپس پیش شکل WC ساخته شده، در داخل مذاب Zr_2Cu که داخل یک بوته منیزیایی است، غوطه‌ور می‌شود. بعد از ۱۰ دقیقه غوطه‌وری، پیش شکل از حمام مذاب بیرون کشیده شده و با سرعت $2^{\circ}C/min$ تا $1300^{\circ}C$ حرارت داده می‌شود. این افزایش دما برای تسریع واکنش شیمیایی، بعد از نفوذ مذاب به داخل پیش شکل صورت می‌گیرد. سپس پیش شکل تا دمای اتاق سرد می‌گردد. در شکل ۴ تصویر الکترون ثانویه و برگشتی از سطح ماده مرکب W/ZrC و همچنین الگوی EDX بدست آمده از مناطق تاریک و روشن آن نشان داده شده است [۹].

مقدار تنگستن موجود در ماده مرکب نهایی از مقدار پیش‌بینی شده کمتر است، که این مسئله می‌تواند به دو علت رخ دهد: ۱- حضور مقداری WC در پیش شکل اولیه، ۲- استوکیومتری نبودن کاربید زیرکونیم (در صورت رعایت نشدن نسبت استوکیومتری ۱ به ۱ در ZrC، کمبود قابل ملاحظه کربن حاصل می‌شود، که این امر منجر به کاهش تنگستن می‌گردد). شکل ۳ تصویر الکترون پس پراکنده از این ماده مرکب را نشان می‌دهد.



شکل ۳ - تصویر الکترون پس پراکنده از سطح مقطع پولیش شده ماده مرکب W/ZrC که به روش DCP در $1300^{\circ}C$ تولید شده است [۲۲].

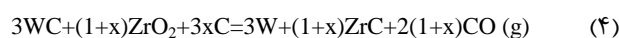
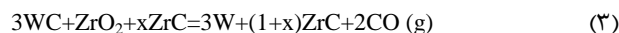


شکل ۴ - تصویر الکترون پس پراکنده (a) ثانویه و (b) برگشتی از سطح ماده مرکب W/ZrC که به روش DCP در $1300^{\circ}C$ تولید شده. الگوی EDX بدست آمده از مناطق تاریک و روشن موجود در شکل (b) به ترتیب در شکل‌های (c) و (d) نشان داده شده است [۹].

۳-۳- روش زینتر واکنشی^۱ پودر ZrO₂ و پودر WC

در این روش زینتر یک ترکیب کاربید و فلز زمینه، انجام می‌شود و نیازی به فشار بالا و یا عملیات پرداخت کاری اضافی نمی‌باشد. این روش نیاز به یک واکنش در حالت جامد بین ذرات WC و ZrO₂ در دمای بالا دارد تا بتواند ماده مرکب را تشکیل دهد. ابتدا پودر WC و ZrO₂ به همراه یک چسب با هم مخلوط شده، تا یک ترکیب پیش‌ماده^۲ تشکیل شود. این ترکیب در مرحله بعد با استفاده از روش‌های معمول شکل دادن سرامیک‌ها به صورت یک جسم خام شکل داده می‌شود. سپس چسب موجود در این جسم خام حاوی ترکیب همگنی از پودر WC و ZrO₂، تکلیس می‌گردد. در مرحله بعد یک زینتر بدون فشار انجام شده که تولید ماده مرکب W/ZrC با دانسیته‌ای نزدیک دانسیته تئوری می‌کند. از لحاظ ریزساختاری این ماده مرکب حاوی ذرات ZrC می‌باشد که بصورت همگن در زمینه تنگستن پخش شده‌اند [۱۷].

نسبت ZrC به W از دو طریق می‌تواند افزایش یابد. یکی از روش‌های اضافه نمودن ذرات ZrC به مخلوط پودر اولیه، و دوم از طریق اضافه نمودن ZrO₂ و کربن که با هم واکنش داده و ZrC تولید می‌کنند. این دو روش را می‌توان بصورت زیر نمایش داد:



برعکس این نسبت می‌تواند از طریق افزودن پودر W و یا اکسید به ترکیب اولیه کاهش یابد [۳۰].

۴- نتیجه گیری

نیازمندی‌های روز افزون برای افزایش راندمان در صنعت هوافضا باعث تولید مواد پیشرفته گردیده است تا شرایط کاری و عمر قطعات کلیدی راکت‌ها و موتورهای جت بهبود یابد. ماده مرکب W/ZrC برای ساخت قطعات موتور موشک‌های سوخت مایع و موتور هواپیماهای نظامی با موتور جت کاربرد وسیعی می‌تواند داشته باشد. ZrC یک ترکیب سخت با دمای ذوب بالا است که بسیار سبک‌تر از تنگستن است. از طرفی W و ZrC از نظر شیمیایی، حرارتی، و مکانیکی با هم سازگار هستند و حلالیت جامد کمی در هم دارند، ضریب انبساط گرمایی آنها تقریباً مشابه است و هر دو فاز هدایت حرارتی نسبتاً بالایی دارند، در نتیجه مواد مرکب W/ZrC مقاومت به شوک حرارتی بالایی را از خود بروز می‌دهند. از طرفی فاز کاربید باعث سختی ماده مرکب در دمای بالا و تنگستن سبب مقاومت به شکست بالای ماده مرکب می‌گردد. از مزایای این ماده مرکب نسبت به سایر مواد، قیمت پایین، عمر بالا و خواص منحصر به فرد آن می‌باشد. در این مقاله ضمن بررسی خواص و ویژگی‌های کلیدی این ماده مرکب که باعث استفاده آن در صنایع نظامی گشته و تمامی روش‌های ساخت که در مقالات به آنها اشاره شده، نتیجه شد ماده مرکب W/ZrC برای کاربردهای دما بالا، بسیار مناسب‌تر از مواد مشابه از قبیل ماده مرکب W/Cu و ماده مرکب کربن-کربن می‌باشد، چراکه دمای کاری آن بالاتر است و در ضمن مقاومت به سایش و مقاومت به شوک حرارتی بهتری دارد.

منابع

- [1]. Yih, S.W.; Wang, C.T. "Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties, and Applications."; Plenum Press, New York, NY. 249, 358, 405, 1979.
- [2]. Neshpor, V.S. "Physical properties of ZrC-W alloys", Metal Powder Report, Volume 46, Issue 3, Page 59, doi:10.1016/0026-0657(91)92341-A, 1991.
- [3]. Lassner, E.; Schubert, W.D. "Tungsten: Properties, Chemistry, and Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds."; Plenum Publishers, New York, NY. 13, 16, 302, 1999.
- [4]. Clyne, T.W.; Withners, P.J. "An Introduction to Metal Matrix Composites."; Cambridge University Press, New York.. 1, 1995.

- [5]. Kosolapova, T.Y. "Handbook of High Temperature Compounds: Properties, Production, and Application."; Hemisphere Publication Corporation, New York, 1990.
- [6]. Luo, A.; Jacobson, D. L.; Shin, K.S. "Tensile Properties of Tungsten-3.6% Rhenium-0.4% Hafnium Carbide Above 0.5 Tm."; Scripta metall. 23, 397-400, 1989.
- [7]. Yin, J. ; Zhang, H.; Xiong, X.; Huang, B.; Zuo, J.; "Ablation properties of carbon/carbon composites with tungsten carbide."; Applied Surface Science, 255, 5036–5040, 2009.
- [8]. Roosta, M.; Baharvandi, H. R. "The comparison of W/Cu and W/ZrC composites fabricated through hot-press."; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 28, 587–592, 2010.
- [9]. Dickerson, M.B.; Wurm, P. J.; Schorr, J. R.; Hoffman, W. P.; Wapner, P. G.; Sandhage, K. H. "Near net-shape, ultra-high melting, recession-resistant ZrC/W-based rocket nozzle liners via the displacive compensation of porosity (DCP) method."; Journal Of Materials Science. 39, 6005 – 6015, 2004.
- [10]. Song, G.M.; Zhou, Y.; Wang, Y.J.; Lei, T.C. "Elevated temperature strength of a 20 vol% ZrCp/W composite."; Journal Of Materials Science Letters. 1739-1741, 1998.
- [11]. Zhang, T.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Zhou, Y.; Song, G. "Effect of ZrC particle size on microstructure and room temperature mechanical properties of ZrCp/W composites."; Materials Science and Engineering A, doi:10.1016/j.msea.2010.03.008, 2010.
- [12]. Zhang, T.; Song, G.M.; Wang, Y.J.; Zhou, Y. "Effect of temperature gradient in the disk during sintering on microstructure and mechanical properties of ZrCp/W composite."; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 27, 126–129, 2009.
- [13]. Zhang, T.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Zhou, Y.; Song, G. "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZrC particles reinforced tungsten-matrix composites."; Materials Science and Engineering A, 512, 19–25, 2009.
- [14]. Song, G.M.; Wang, Y.J.; Zhou, Y. "The mechanical and thermophysical properties of ZrC/W composites at elevated temperature."; Materials Science and Engineering. 223–232, 2002.
- [15]. Zhang, T.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Zhou, Y.; Song, G. "High temperature electrical resistivities of ZrC particle-reinforced tungsten matrix composites."; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm. 02.007, 2010.
- [16]. Luo, A.; Shin, K.S.; Jacobson, D.L. "Strength Properties and Deformation Behavior of Arc-Melted and Powder-Metallurgy-Processed Tungsten at High Temperatures."; Refractory Met. and Hard Mater. 1-8, 1992.
- [17]. Lipke, D. W.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Benjamin C. C.; Sandhage, K. H.; "Near net-shape/net-dimension ZrC/W-based composites with complex geometries via rapid prototyping and Displacive Compensation of Porosity."; Journal of the European Ceramic Society, 2010, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.01.011, 2010.
- [18]. Song, G.M.; Wang, Y.J.; Zhou, Y. "Elevated temperature ablation resistance and thermophysical properties of tungsten matrix composites reinforced with ZrC particles."; Journal Of Materials Science. 36, 4625 – 4631, 2001.
- [19]. Dorfman, L.P.; Houck, D.L.; Scheithauer, M.J.; Meyers, G.T.; Venskytis, F.J.; "Tungsten-copper composite powder." US patent Number 6103392, 2000.
- [20]. Goudeau P, Villain P, Tamura N, Renault PO, Badawi KF, Padmore HA. "Elastic Properties of Supported Polycrystalline Thin Films and Multilayers : an X-ray Diffraction Study." Mater Sci Forum, 426, 3409-3414, 2003.
- [21]. Zhang, T.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Lei, T.; Song, G. "Compressive deformation behavior of a 30 vol.%ZrCp/W composite at temperatures of 1300–1600 °C."; Materials Science and Engineering. 474, 382–389, 2008.
- [22]. Grzesik, Z.M. Dickerson, B.K.; Sandhage, H. "Incongruent Reduction of tungsten carbide by a zirconium –copper melt."; Department of Material Science and Engineering, The Ohio state university. 2003.
- [23]. Upadhyay, K. "High Performance High Temperature Materials for Rocket Engines and Space Environment."; ASM, Materials Park, OH. p. 1, 1993.
- [24]. Song, G.M.; Zhou, Y.; Wang, Y.J. "Effect of carbide particles on the ablation properties of tungsten composites."; Materials Characterization. 50, 293– 303, 2003.
- [25]. Song, G.M.; Wang, Y.J.; Zhou, Y. "Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications."; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 21, 1–12, 2003.

- [26]. Song, G.M.; Wang, Y.J.; Zhou, Y. "Elevated temperature ablation resistance and thermophysical properties of tungsten matrix composites reinforced with ZrC particle."; *Journal Of Materials Science*. 2001, 36, 4625 – 4631.
- [27]. Zhang, T.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Lei, T.; Song, G. "Elevated temperature compressive failure behavior of a 30 vol.%ZrCp/W composite.", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2007, 25, 445-450.
- [28]. Kumar, P.; Sandhage, K.H. "The displacive compensation of porosity (DCP) method for fabricating dense, shaped, high-ceramic-bearing bodies at modest temperatures."; *Journal Of Materials Science*. 1999, 34, 5757 – 5769.
- [29]. Dickerson, M.B.; Snyder, R.L.; Sandhage, K.H. "The fabrication of dense, W-rich, W/ZrC composites by the PRIMA-DCP process at 1300°c."; *Processing and Fabrication of Advanced materials*. 2003, XI, Vol.2
- [30]. Brannon, J.C. "Reaction sintered zirconium carbide/tungsten composite bodies and a method for producing the same."; Patent, International Publication Number WO 2008/045698.