

ساخت کامپوزیت‌های کربن- کربن دوبعدی بر پایه قیر

محمد سفیدموی آذر^۱، امیر رهبر کلیشمی^۲ و* حسین شهریاری فر^۳

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران

^۲ استادیار، مرکز مواد پیشرفته و نانوفناوری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

^۳ کارشناس ارشد، گروه نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

*مسئول مکاتبات: amirrahbark@chmail.ir

چکیده

واژگان کلیدی

کامپوزیت
کربن-کربن
الیاف
قیر
گرافیت

خواص ویژه کربن مانند استحکام و سختی بالا، مقاومت شیمیایی خوب، رسانایی الکتریکی بالا و پایداری حرارتی مناسب در محیط‌های غیراکسیدکننده باعث شده است که مواد کربنی به طور گسترده برای کاربردهای نسوز، صنایع هسته‌ای، صنایع نظامی و بسیاری دیگر از کاربردهای هوافضا، الکتریکی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. کامپوزیت‌های کربن-کربن دسته‌ای از مواد کربنی دارای دو جزء الیاف و زمینه هستند، به طوری که خواص هر جزء نقش مهمی را در تعیین خواص منحصربه‌فرد کامپوزیت نهایی ایفا می‌کنند. حفظ خواص مکانیکی عالی این کامپوزیت‌ها در دماهای بالاتر از 2000°C ، باعث برتری آن‌ها نسبت به سوپرآلیاژها و سرامیک‌ها در زمینه کاربردهای دما بالا شده است. کامپوزیت‌های کربن-کربن از طریق نفوذ دادن یک پیش‌ماده کربنی با قابلیت تبدیل به گرافیت به درون شبکه‌ای پیش‌ساخته از الیاف کربنی و انجام فرایندهای حرارتی مختلف به منظور تبدیل پیش‌ماده به کربن خالص و قرارگیری درون فضاهای خالی میان الیاف کربنی، به دست می‌آیند. در پژوهش حاضر فرایند ساخت کامپوزیت‌های کربن-کربن از طریق نفوذ قیر، به عنوان یک ماتریس کربنی، در حالت مایع به درون شبکه‌ای پیش‌ساخته با آرایش دو بعدی از الیاف کربنی مورد بررسی قرار گرفته و مراحل مختلف فرایند تولید به طور دقیق معرفی می‌شود.

تاریخچه مقاله

تاریخ دریافت ۱۳۹۸/۰۶/۲۳

تاریخ پذیرش ۱۳۹۸/۱۰/۰۱

۱ مقدمه

خواص عالی کامپوزیت‌های کربن-کربن که توسط شبکه الیاف تأمین شده است، به وسیله زمینه کربنی و افزایش چگالی ناشی از آن محافظت می‌شود. مهم‌ترین خواص این کامپوزیت‌ها عبارتند از: خواص مکانیکی عالی و حفظ آن در دماهای بالاتر از 2000°C ، وزن کمتر در مقایسه با سرامیک‌ها و سوپرآلیاژها، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب (در محیط‌های غیراکسیدکننده)، شوک‌پذیری حرارتی بالا و رسانایی حرارتی-الکتریکی عالی.

کامپوزیت‌ها از تلفیق یک جزء دارای استحکام بالا و خواص ویژه با یک زمینه مناسب به دست می‌آیند. در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف، بخش عمده خواص مکانیکی و تحمل بار اعمالی بر عهده الیاف است و زمینه نقش انتقال‌دهنده بار، شکل‌دهنده حجم کامپوزیت، حفاظت از الیاف و پر کردن فضاهای خالی و حفرات را ایفا می‌کند [۱]. بر خلاف کامپوزیت‌های مرسوم که در آن‌ها الیاف سخت و ترد و زمینه نرم هستند، در مورد کامپوزیت‌های کربن-کربن هم الیاف و هم زمینه ترد هستند، به همین دلیل حساسیت به ترک‌ها و حفرات در آن‌ها بیشتر بوده و افت شدید خواص مکانیکی حتی با وجود تعداد اندک ترک و حفره مشاهده می‌شود. نقش اصلی زمینه کربنی در کامپوزیت‌های کربن-کربن علاوه بر بهبود خواص الکتریکی و حرارتی، افزایش چگالی کامپوزیت از طریق پر کردن ترک‌ها، حفرات و خلل و فرج موجود در شبکه تنیده‌شده الیاف تا حد ممکن است. در صورتی که چگالی کامپوزیت پایین باشد، علاوه بر اینکه خواص مکانیکی به علت وجود ترک‌ها افت شدید پیدا می‌کند، هدایت الکتریکی و حرارتی ماده نیز در قیاس با حالت چگالی نظری بسیار پایین‌تر خواهد بود [۲]، به همین دلیل است که رسیدن به چگالی نزدیک به مقدار نظری از اهمیت ویژه‌ای در ساخت این مواد برخوردار است. از آنجایی که عامل اصلی کنترل و افزایش چگالی کامپوزیت‌های کربن-کربن میزان پرکنندگی زمینه کربنی است، می‌توان این طور گفت که

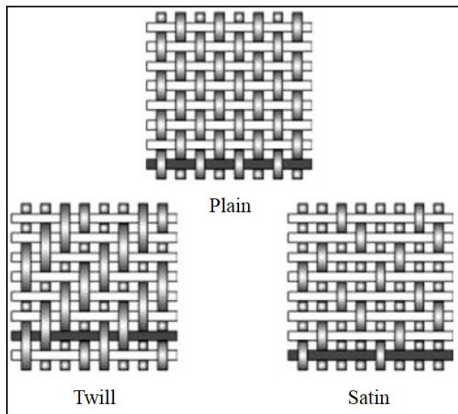
۲ شبکه الیاف

گام اول در ساخت کامپوزیت کربن-کربن ساخت شبکه‌ای از الیاف کربنی است. آرایش هندسی الیاف و نحوه قرارگیری آن‌ها نسبت به هم از طریق تأثیر روی جهت‌گیری، توزیع و کسر حجمی الیاف تأثیر قابل توجهی روی خواص کامپوزیت نهایی دارد [۳]، به همین دلیل ساخت شبکه الیاف اهمیت ویژه‌ای دارد. به طور کلی شبکه‌های الیاف به چهار نوع آرایش تهیه می‌شوند که عبارتند از:

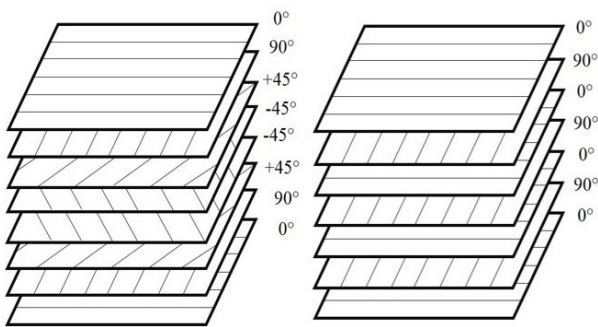
۱.۲ آرایش گسسته

از آنجایی که این آرایش شامل الیاف خرد شده است ساخت شبکه اولیه الیاف از آن دشوار بوده و به همین دلیل معمولاً اختلاط الیاف و قیر به عنوان پیش‌ماده در این آرایش از طریق تشکیل دوغابی از آن‌ها به وسیله یک مایع

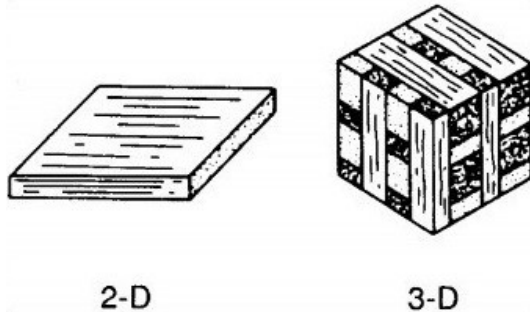
می‌شوند [۸، ۹].



شکل ۱: انواع آرایش دو بعدی الیاف کربن [۷].



شکل ۲: آرایش‌های مختلف ساخت شبکه دوبعدی الیاف با پارچه‌های تک‌جهته.



شکل ۳: جهت‌گیری الیاف در کامپوزیت‌های کربن-کربن دوبعدی و سه‌بعدی [۳].

۴.۲ آرایش سه‌بعدی

در این آرایش الیاف علاوه بر جهات صفحه‌ای $x - y$ در جهت عمود بر صفحه (z) نیز جهت‌گیری می‌کنند. در حالت دو بعدی خواص مکانیکی و الکتریکی عالی کامپوزیت در جهات $x - y$ بروز دارند، اما آرایش سه بعدی این خواص را در جهت ضخامت کامپوزیت (همان جهت z) نیز به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد، این پدیده در شکل ۳ نشان داده شده است [۳]. بدین ترتیب در آرایش سه بعدی خواص عالی کامپوزیت شامل ضریب انتقال حرارتی بالا و خواص مکانیکی خوب در تمام جهات و کاهش میزان لایه‌لایه شدن کامپوزیت حین آزمون‌های مکانیکی تحقق می‌یابد [۱۰]، گفتنی است که پدیده لایه‌لایه شدن یکی از عوامل اصلی شکست کامپوزیت‌های دو بعدی حین بارگذاری مکانیکی به شمار می‌آید [۱۱].

مناسب مانند آب مقطر یا تولوئن انجام می‌گیرد [۴]. در ادامه دوغاب حاصل وارد سیکل‌های عملیات حرارتی می‌شود تا با تبدیل پیش‌ماده به کربن و در نهایت گرافیت، کامپوزیت کربن-کربن نهایی بدست آید. مزیت اصلی این روش سادگی و هزینه پایین است، اما عدم پیوستگی الیاف در این آرایش باعث می‌شود که کنترل جهت‌گیری الیاف و ساختار و توزیع حفرات و فضاهای خالی دشوار باشد [۵]، علاوه بر آن دشواری ساخت کامپوزیت با کسر حجمی بالا در کنار عدم پیوستگی الیاف منجر به کمبود قابلیت انتقال تنش اعمالی به قطعه در بالک ماده می‌شود، این رفتار با ترغیب پدیده تمرکز تنش منتج به خواص مکانیکی ضعیف‌تر این نوع کامپوزیت در مقایسه با کامپوزیت‌های دارای الیاف پیوسته می‌شود. علاوه بر این‌ها عدم پیوستگی الیاف در این آرایش ضعف هدایت حرارتی و الکتریکی این نوع کامپوزیت را در پی دارد، چرا که رسیدن به هدایت حرارتی بالا وابسته به جهت‌گیری مناسب الیاف در جهت عمود بر ضخامت قطعه است که این امر در الیاف گسسته به سختی قابل کنترل است [۳].

۲.۲ آرایش یک بعدی یا خطی

در این آرایش الیاف به صورت پیوسته و خطی به طوری که تمام آن‌ها در یک جهت باشند در کنار هم قرار می‌گیرند، به این آرایش تک‌جهته نیز گفته می‌شود. در صورتی که الیاف به صورت تک به تک کنار هم قرار گرفته باشند آرایش خطی تکرار شده‌ای به وجود می‌آید که خیلی مرسوم نیست، معمولاً آرایش الیاف تک‌جهته به صورت کنار هم قرار گرفتن دسته‌هایی از الیاف است که به آن‌ها تار گفته می‌شود. وابسته به این‌که در هر تار میزان پیچش الیاف چقدر باشد، تارها در سه دسته شامل بدون پیچش، پیچیده و کاملاً پیچیده یا بالک تقسیم‌بندی می‌شوند [۶].

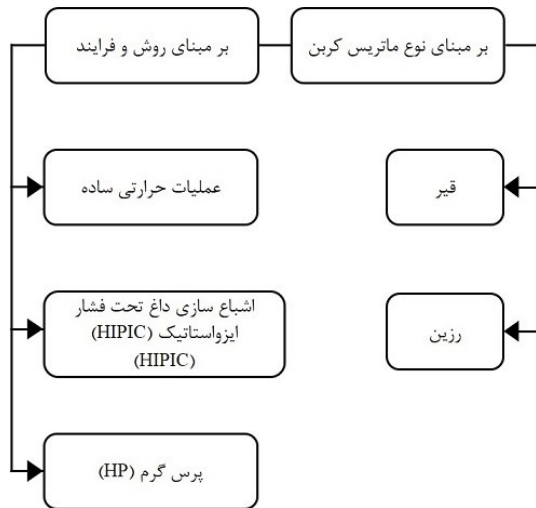
۳.۲ آرایش دو بعدی یا صفحه‌ای

این آرایش از طریق روی هم قرار گرفتن پارچه‌های کربنی بافته‌شده بدست می‌آید، بر خلاف آرایش یک بعدی که در آن تمام الیاف پارچه در یک جهت قرار دارند در این حالت الیاف در دو جهت عمود بر هم بافته می‌شوند، لذا گفته می‌شود که پارچه دارای آرایش دو جهته است. با توجه به نحوه بافت، پارچه‌های دو بعدی در سه دسته کلی ساده یا حلقوی، اطلسی و سرژه تقسیم‌بندی می‌شوند که نحوه بافت و قرارگیری تار و پود در هر یک از این سه دسته در شکل ۱ قابل مشاهده است [۷].

دسته مهمی از شبکه‌های پیش‌ساخته وجود دارند که معمولاً در دسته آرایش‌های دوبعدی قرار می‌گیرند، این دسته بر خلاف سه آرایش موجود در شکل ۱ نیاز به عملیات بافت و ریستندگی ندارند و به همین دلیل روش مناسبی برای ساخت کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی با هزینه کمتر به شمار می‌آیند. این آرایش از طریق چیدن پارچه‌های تک‌جهته در جهات عمود یا متقاطع نسبت به هم روی یکدیگر به دست می‌آیند. علی‌رغم این‌که پارچه‌های مورد استفاده در این حالت یک‌بعدی هستند، اما با چیدن آن‌ها روی هم با جهت‌گیری‌های 90° یا $90^\circ \pm 45^\circ$ (مطابق شکل ۲) یک آرایش نیمه‌دوبعدی حاصل می‌شود که در منابع معمولاً در دسته شبکه‌های دوبعدی قرار داده

۳ روش‌های ساخت کامپوزیت کربن-کربن

اولیه و دمای فرایند ماتریس مورد استفاده می‌تواند به صورت مایع یا جامد خمیری درآید، اما در کل این فرایند در فاز مایع نامیده می‌شود. گفتنی است در بسیاری از متون نام کربونیزاسیون برای این فرایند استفاده شده‌است و در اکثر مواقع منظور از فرایند کربونیزاسیون همان کربن‌گذاری در فاز مایع است. فرایند کربن‌گذاری فاز مایع به دو صورت دسته‌بندی می‌شود [۱۵، ۳] که در شماتیک شکل ۴ قابل مشاهده هستند:



شکل ۴: دسته‌بندی فرایند کربن‌گذاری در فاز مایع.

فرایند HIPIC به صورت حرارت‌دهی و بارگذاری ایزواستاتیکی همزمان و فرایند HP بصورت حرارت‌دهی و بارگذاری مکانیکی همزمان روی شبکه آماده‌شده الیاف-ماتریس انجام می‌شوند، در حالی‌که فرایند عملیات حرارتی در فشار محیط انجام می‌شود. فرایند HIPIC علاوه بر پیچیدگی‌های فراوان نیازمند تجهیزات پیشرفته‌تر و گران‌قیمت‌تری نیز هست، در مقایسه با آن روش HP ساده‌تر و کم‌هزینه‌تر است و روش عملیات حرارتی به علت عدم نیاز به تجهیزات اعمال فشار نسبت به دو روش دیگر از سادگی و ارزانی بیشتری برخوردار است. با توجه به اینکه فرایند تولید کامپوزیت‌های کربن-کربن، جدا از هزینه‌های مواد اولیه و تجهیزات دما بالا، نیازمند مصرف مقدار زیادی انرژی و زمان است. با توجه به اینکه از کدام روش برای ساخت کامپوزیت کربن-کربن استفاده شود، فرایند تولید شامل شش یا هفت مرحله است که به صورت شماتیک در شکل ۵ قابل مشاهده هستند و در ادامه به تفصیل و با تاکید بر کامپوزیت‌های کربن-کربن دو بعدی، بررسی خواهند شد.

۱.۲.۳ ساخت شبکه اولیه الیاف-ماتریس

اولین گام در ساخت کامپوزیت کربن-کربن ساخت شبکه اولیه الیاف است. ساده‌ترین روش برای این منظور چیدمان دستی پارچه‌های کربنی روی یکدیگر هست که متداول‌ترین راه ساخت شبکه اولیه الیاف، به خصوص در مورد کامپوزیت‌های دو بعدی که موضوع اصلی گزارش حاضر هستند، به شمار می‌آید. در این روش پارچه‌های کربنی دو بعدی روی یکدیگر چیده می‌شوند تا ضخامت مورد نظر به دست آید، همان‌طور که در قبل اشاره شد در مورد کامپوزیت‌های دو بعدی ساخته‌شده با پارچه‌های تک جهته این چیدمان می‌تواند به روش‌های نشان داده‌شده در شکل ۲ باشد.

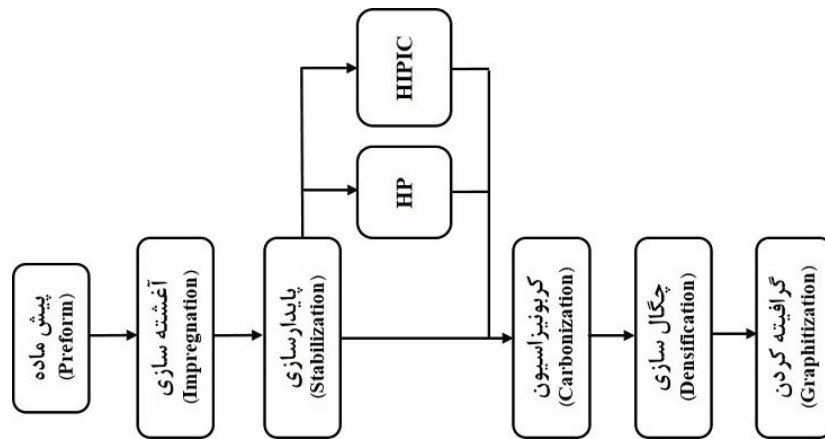
روش متداول ساخت مواد کربنی دو جزئی به صورت ترکیب ذرات جامد کربن خالص (کک پرکننده) با یک پیش‌ماده قابل تبدیل به کربن خالص است که پس از انجام فرایندی به نام کربن‌گذاری پیش‌ماده تبدیل به کربن شده و نقش پیوسته‌کننده حجم ماده را ایفا می‌کند. در کامپوزیت‌های کربن-کربن از الیاف کربنی به عنوان عامل پرکننده استفاده می‌شود. کلیدی‌ترین مرحله تولید یک کامپوزیت کربن-کربن، مرحله افزودن پیش‌ماده کربنی به شبکه الیاف هست که در اصطلاح فرایند نفوذ دادن یا اشباع کردن نامیده می‌شود. در ادامه تحت فرایندی پیش‌ماده کربنی تمامی ترکیبات و عناصر غیرکربنی خود را از دست می‌دهد تا کربن با خلوص مورد نظر به دست آید، مجموع دو فرایند نفوذ دادن - کربن‌گذاری یا اشباع کردن - کربن‌گذاری را به اختصار همان کربن‌گذاری می‌نامند که متناسب با نوع زمینه مورد استفاده به دو روش اصلی قابل انجام هست که در ادامه به توضیح هر کدام پرداخته خواهد شد.

۱.۳ کربن‌گذاری در فاز گاز

این روش در حقیقت همان فرایند مشهور رسوب‌دهی شیمیایی بخار (به اختصار CVD) است که به منظور تولید کامپوزیت‌های کربن-کربن به نام نفوذ دهی شیمیایی بخار (به اختصار CVI) نام‌گذاری شده است [۱۲]. در این روش یک هیدروکربن گازی نقش گاز حامل کربن را ایفا می‌کند و به عنوان ماده اولیه کربنی به درون شبکه الیاف دمیده می‌شود. هیدروکربن گازی در سطح داغ الیاف دچار واکنش تجزیه حرارتی می‌شود. بدین ترتیب مواد غیرکربنی در قالب گازهای فرار که کسر حجمی قابل توجه آن شامل H_۲ است از سیستم خارج می‌شوند و کربن موجود در گاز در سطح الیاف که به عنوان زیرلایه عمل می‌کنند، رسوب می‌کنند. با توجه به این‌که کربن نشسته سطح الیاف را پوشش می‌دهد، تعداد زیادی از تخلخل‌های باز موجود در سیستم بسته می‌شوند. بدین ترتیب دسترسی به تخلخل‌های داخلی به منظور افزایش چگالی کامپوزیت با مشکل مواجه می‌شود. هر چه سرعت نشست کربن (که معادل سرعت واکنش تجزیه حرارتی هیدروکربن است) بیشتر باشد، میزان بسته‌شدن تخلخل‌ها افزایش می‌یابد [۱۳]. مطالعات سینتیکی نشان داده است که اگر سینتیک فرایند توسط عامل نفوذ گاز کنترل شود سرعت نشست کربن بالا خواهد بود، این در حالی است که اگر عامل کنترل‌کننده سینتیک واکنش تجزیه حرارتی باشد، سرعت نشست کربن پایین‌تر بوده و مشکل افزایش تخلخل و کاهش چگالی تا حدودی برطرف می‌شود. سینتیک شیمیایی اثبات کرده است که اگر دمای واکنش پایین‌تر باشد، واکنش شیمیایی در مقایسه با نفوذ دچار محدودیت بیشتری می‌شود [۱۴]، لذا انجام فرایند CVI در دمای پایین‌تر مناسب‌تر است. عوامل موثر روی سرعت رسوب و خواص کربن رسوب‌دهی شده در سطح الیاف عبارتند از: دما، فشار و ترکیب گاز.

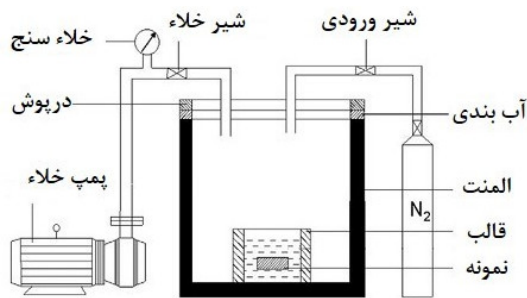
۲.۳ کربن‌گذاری در فاز مایع

مبنای این روش نفوذ دادن یک ماده اولیه کربنی به درون شبکه الیاف و سپس حرارت‌دهی آن به منظور حذف مواد غیرکربنی در قالب مواد فرار و حصول کربن با خلوص بالا در شبکه هست. حین فرایند حرارت‌دهی متناسب با ماده



شکل ۵: شماتیک مراحل ساخت کامپوزیت کربن-کربن به روش کربن‌گذاری در فاز مایع.

افزایش قابل توجهی دارد. بر خلاف روش پرس گرم که فشار اعمالی فقط به صورت محوری است در روش گرمایش تحت فشار درون اتوکلاو، به علت اینکه فشار گاز در تمام جهات به شبکه الیاف-قیر وارد می‌شود، بازدهی اشباع‌سازی افزایش می‌یابد. در شکل ۶ شماتیکی از اشباع‌سازی تحت فشار گاز نیتروژن درون اتوکلاو قابل مشاهده است [۱۷].



شکل ۶: شماتیکی از فرایند آغشته‌سازی نمونه الیاف-قیر درون اتوکلاو [۱۷].

با توجه به سادگی این چیدمان، مهم‌ترین مرحله ساخت شبکه اولیه توزیع تا حد امکان همگن ماتریس درون شبکه الیاف است. در صورت استفاده از قیر به عنوان ماتریس، به علت این‌که قیرها معمولاً در دمای محیط جامد هستند، فرایند توزیع ماتریس درون شبکه الیاف بدین صورت است که پارچه‌های الیاف کربن به صورت لایه‌لایه روی یکدیگر قرار داده شده و قیر به صورت پودری و با دانه‌بندی مشخص در میان هر دو لایه به صورت کاملاً همگن توزیع می‌شود. در این روش کنترل درصد وزنی الیاف بسیار ساده است و به تبع آن کنترل درصد حجمی الیاف که عامل اصلی تعیین‌کننده خواص کامپوزیت نهایی است [۶] به سهولت امکان‌پذیر می‌شود. روش دیگر چیدن لایه‌های کربنی روی یکدیگر و غوطه‌ور کردن آن در پودر قیر است، در این روش با افزایش دما قیر به صورت مایع درآمده و معمولاً با اعمال مکش توسط یک پمپ، قیر به درون لایه‌ها نفوذ می‌کند [۱۶، ۱۷].

۲.۲.۳ آغشته‌سازی الیاف توسط ماتریس

در مرحله اول توزیع نسبتاً همگنی از الیاف و ماتریس کربنی بدست آمده است. گام دوم آغشته‌سازی یا اشباع‌سازی الیاف توسط ماتریس کربنی است. در این مرحله شبکه الیاف-قیر درون یک قالب فلزی یا سرامیکی مناسب [۱۶] قرار گرفته و تا دمایی که ذرات قیر به صورت مایع یا خمیری دارای خاصیت روندگی درآید تحت گرمایش قرار می‌گیرد، به دمایی که قیر در آن به این حالت می‌رسد نقطه نرم‌شدن گفته می‌شود [۱۸] و دمای مناسب برای اشباع‌سازی معمولاً بین 350°C - 300°C بالاتر از دمای نرم‌شدن قیر انتخاب می‌شود [۱۹]. انتخاب دمای مناسب به ویسکوزیته، دمای نرم‌شدن، ترکیب شیمیایی قیر و تجهیزات موجود وابسته است، چرا که با افزایش دما امکان روندگی بیش از حد (که منجر به خروج قیر از ساختار می‌شود [۲۰])، اکسیداسیون قیر و انجام واکنش‌های ناخواسته وجود دارد. با مایع شدن و جریان یافتن قیر در درون شبکه الیاف فضاهای خالی میان الیاف تا حدی پر می‌شود، لذا هرچه این مرحله بهتر انجام شود توزیع قیر در شبکه الیاف یکنواخت‌تر بوده و فضاهای خالی کمتری باقی می‌ماند، به همین دلیل است که فرایند آغشته‌سازی کارآمد منجر به بهبود چگالی کامپوزیت نهایی می‌شود. به منظور حصول توزیع بهتر قیر در الیاف، فرایند گرمایش معمولاً تحت فشار مکانیکی با پرس گرم یا فشار گاز خنثی درون اتوکلاو انجام می‌گیرد که در این صورت کارایی آغشته‌سازی

۳.۲.۳ فرایند پایدار سازی

این فرایند شامل اکسیداسیون کنترل‌شده نمونه الیاف-ماتریس حاصل از مرحله اشباع‌سازی هست. اکسیداسیون کنترل‌شده به معنای گرمایش نمونه الیاف-ماتریس تحت اتمسفر هوا یا هوای غنی‌شده با اکسیژن تا محدوده دمایی است که کربن موجود در سیستم نسوزد، این محدوده دمایی تا حداکثر 300°C اعلام شده است [۲۱]. این فرایند از جهات مختلف می‌تواند تأثیر قابل توجهی روی رفتار نمونه الیاف-قیر حین فرایند تولید و نیز خواص کامپوزیت نهایی داشته باشد. تأثیر اصلی فرایند پایدارسازی که به آن پایدارسازی اکسیداسیونی نیز گفته می‌شود، در قالب پدیده‌ای به نام اتصال میان‌زنجیره‌ای قابل بررسی است. این پدیده به معنای ایجاد اتصال میان زنجیره‌های آلی توسط پل‌های اکسیژن‌دار است که بر اثر نفوذ اکسیژن به درون ساختار قیر (ماتریس) حین فرایند پایدارسازی اکسیداسیونی تشکیل می‌شود، است [۲۲]. اولین تأثیر مثبت این اتصال افزایش ویسکوزیته قیر است که منجر به کاهش احتمال وقوع پدیده تراوش قیر می‌شود. پدیده تراوش به معنی خروج یا بیرون‌زدگی قیر از درون ساختار الیاف به خارج است که به علت ویسکوزیته بالا و چسبندگی ضعیف قیر به الیاف رخ می‌دهد [۲۱].

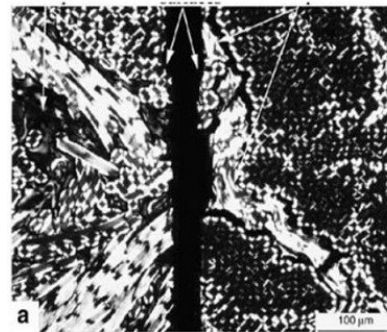
است. آخرین مرحله تولید کامپوزیت قبل از واکنش پیرولیز، پایدارسازی بود که در دمای حداکثر 300°C انجام می‌گرفت. برای آغاز پیرولیز گرمایش باید ادامه پیدا کند، لذا به منظور جلوگیری از سوختن کربن از این مرحله به بعد گرمایش تحت اتمسفر خنثی انجام می‌گیرد. با ادامه گرمایش با توجه به این‌که دما از نقطه نرمی قیر خیلی بالاتر می‌رود، ویسکوزیته به شدت کاهش یافته و قیر به صورت یک مایع کاملاً رونده در می‌آید. از حدود 350°C واکنش تجزیه حرارتی آغاز می‌شود که شامل وقوع تقریباً هم‌زمان دو پدیده است که عبارتند از:

۱. **خروج گازهای فرار:** آغاز واکنش پیرولیز معادل با آغاز آزاد شدن گازهای فرار به عنوان یکی از محصولات واکنش است. این گازها شامل مخلوطی از گازهای H_2 ، N_2 ، H_2O ، NO و ... بوده که ناشی از خروج عناصر غیرکربنی هستند، علاوه بر این‌ها سوختن احتساب ناپذیر کربن نیز منجر به آزاد شدن جزئی گازهای CO - CO_2 نیز می‌شود [۵]. خروج ترکیبات فرار منجر به کاهش حجم موثر و چگالی ماتریس بر اثر ایجاد تخلخل و ترک می‌شود، این پدیده آب‌رفتگی نامیده می‌شود که علاوه بر افت چگالی منجر به کاهش شدید خواص مکانیکی به دلیل وجود ترک‌های زیاد در کامپوزیت نیز می‌شود [۳]. هر چه قدر سرعت خروج گاز کمتر باشد میزان و اندازه تخلخل‌ها و ترک‌ها و افت چگالی کاهش می‌یابد، کاهش سرعت خروج گازها از طریق کاهش دادن نرخ گرمایش قابل حصول است، به همین دلیل این فرایند در زمان‌های طولانی انجام می‌شود تا در حد امکان پدیده آب‌رفتگی کنترل شود [۳، ۵، ۶، ۱۱]. هم‌زمان با آب‌رفتگی، ترک‌ها و حفرات داخلی و خارجی یک تنش کششی به ماده اعمال می‌کنند، اعمال این تنش کششی در کنار انبساط حرارتی ماتریس بر اثر افزایش دما، انبساط کل ماده را در پی دارد که منجر افزایش اندازه و به هم پیوستن حفرات و ترک‌ها شده و کاهش بیشتر چگالی کامپوزیت را موجب می‌شود. در شکل ۸ حفرات و ترک‌های ایجاد شده درون یک کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی به علت پدیده آب-رفتگی قابل مشاهده است [۱۱]. واکنش پیرولیز در دمای حدود 600°C پایان می‌یابد، لذا ضروری است که سرعت گرمایش در محدوده اطمینان 650°C - 300°C به شدت آهسته باشد تا در حد امکان پدیده آب‌رفتگی کنترل شود.

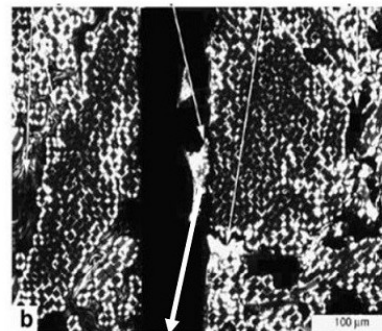
۲. **تشکیل مزوفاز:** هم‌زمان با خروج گازها، کربن خالص به عنوان دیگر محصول واکنش نیز شروع به تشکیل می‌کند. آغاز تشکیل کربن خالص به صورت جوانه‌های خمیری شکل است که به آن‌ها مزوفاز کربن گفته می‌شود، مزوفازها کروی شکل بوده و مانند گرافیت دارای خاصیت ناهمسانگردی یا جهت‌گیری ترجیحی هستند [۳، ۱۷]. با بالا رفتن بیشتر دما و پیشرفت واکنش پیرولیز، افزایش تعداد و اندازه مزوفازها منجر به پیوستن آن‌ها به یک‌دیگر می‌شود. بدین ترتیب کل ماتریس کربنی از حالت مایع به حالت خمیری درمی‌آید و با افزایش بیشتر دما و نگهداری در دمای پایانی (حدود 600°C) واکنش پیرولیز تکمیل شده و کربن خالص به صورت جامد صلب با ساختار کریستالی

این پدیده منجر به پف‌کردگی کامپوزیت می‌شود که معادل با افزایش شدید تخلخل ماده بر اثر وجود گپ‌های هوایی فراوان است و افت قابل توجه چگالی و خواص مکانیکی کامپوزیت را در پی دارد [۲۳]. بررسی پدیده تراوش معمولاً از طریق ایجاد یک برش نازک در نمونه و مشاهده محل برش در زیر میکروسکوپ است (مشابه شکل ۷). گفتنی است که پدیده تراوش در ساخت کامپوزیت کربن-کربن به روش پرس گرم قابل ملاحظه‌تر است، چرا که در این روش به صورت بیرون‌زدن قیر مایع از گپ میان سنه پرس و دیواره آن مشاهده می‌شود که علاوه بر معایب ذکر شده مشکلات تجهیزاتی نیز در پی دارد. محافظت از میکروساختار الیاف-قیر حاصل از مرحله اشباع‌سازی، کاهش میزان سوختن کربن حین کربونیزاسیون، امکان افزایش فشار اعمالی به ماده در روش‌های HP و HIP، افزایش چگالی، بهبود خواص مکانیکی و افزایش بازدهی کربونیزاسیون از جمله تأثیرات مثبت فرایند پایدارسازی روی کامپوزیت کربن-کربن و فرایند تولید آن به شمار می‌آیند [۳، ۱۷، ۲۱، ۲۳].

نمونه پایدارسازی شده



نمونه پایدارسازی نشده



تراوش قیر

شکل ۷: تأثیر فرایند پایدارسازی روی حذف پدیده تراوش قیر به خارج از ساختار کامپوزیت [۲۱].

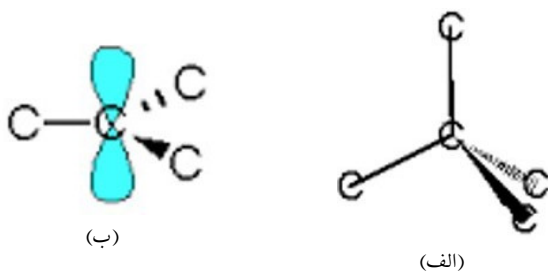
۴.۲.۳ واکنش تجزیه حرارتی - کربونیزاسیون

واکنش تجزیه حرارتی یا پیرولیز واکنشی شیمیایی شامل تجزیه مواد آلی بر اثر گرما است. در فرایند تولید کامپوزیت‌های کربن-کربن با ماتریس قیر واکنش پیرولیز معادل با تجزیه حرارتی قیر است، به طوری که محصولات مشتعل بر کربن جامد و گازهای خروجی حاوی عناصر غیرکربنی موجود در قیر هستند (در مورد رزین نیز همین اتفاق می‌افتد). رسیدن به بازدهی بالا در این مرحله از اهمیت فراوانی برخوردار است، چرا که بازدهی ۱۰٪ این واکنش معادل با حذف کامل ناخالصی‌ها و به دست آمدن کامپوزیت با درصد کربن ۱۰٪

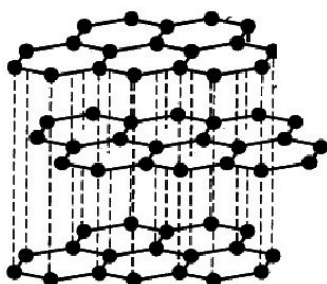
افزایش چگالی تا حد قابل قبول لازم است [۱۵]. آنچه در این مرحله اتفاق می‌افتد اشباع‌سازی یک کامپوزیت صلب و سخت توسط قیر است، لذا توزیع ذرات پودری قیر بین لایه‌ها و سپس گرمایش مجموعه الیاف-قیر که برای اشباع‌سازی اولیه مورد استفاده قرار می‌گرفت، در این مرحله غیر قابل انجام است. برای اشباع‌سازی مجدد نیاز است که قیر جدید در بالک کامپوزیت نفوذ کرده و تا حد امکان خلل و فرج را پر کند تا حین کربونیزاسیون مجدد چگالی تا بیشترین حد ممکن بالا رود، به همین دلیل نیاز هست از قیر با نقطه نرمی پایین و ویسکوزیته اندک استفاده شود تا نفوذ قیر به درون بالک کامپوزیت با بازدهی خوبی انجام گیرد [۲۷]. برای این منظور قیر مناسب درون یک اتوکلاو (مشابه شماتیک شکل ۶) و تحت دما و فشار کافی به طور کامل مایع می‌گردد، سپس کامپوزیت درون آن غوطه‌ور شده تا قیر به طور کامل درون آن نفوذ کند. پس از پایان مرحله اشباع‌سازی، کامپوزیت آغشته به قیر در محدوده دمایی حدود 1200°C - 1000°C کربونیزه شده و این سیکل تا حصول به چگالی مناسب تکرار می‌شود.

۳.۳ فرایند گرافیته کردن

همان طور که در بخش‌های قبلی اشاره شد، پس از تکمیل فرایند کربونیزاسیون تمام ماتریس به کربن دارای ساختار کریستالی تبدیل می‌شود. کربن کریستالی معمولاً دارای آرایش چهار وجهی یا الماس (مشابه شکل ۹الف) است. این آرایش به علت دافعه میان سه اتم کربن متصل به اتم مرکزی نمی‌تواند در یک صفحه قرار بگیرد، لذا حالت سه بعدی فضایی به خود می‌گیرد. فرایند گرافیته‌کردن شامل خروج یک اتم کربن از هر ساختار چهار وجهی شبکه الماسی است، با حذف اتم چهارم و کاهش دافعه الکترواستاتیکی میان اتم‌ها، سه اتم باقی‌مانده آرایش صفحه‌ای مشابه شکل ۹ب به خود می‌گیرند. این صفحات کنار هم قرار گرفته و تشکیل یک صفحه گرافیتی می‌دهند که با نیروی جاذبه ضعیف وان‌دروالسی به یک‌دیگر متصل شده و ساختار گرافیتی را ایجاد می‌کنند که در شکل ۱۰ قابل مشاهده است.



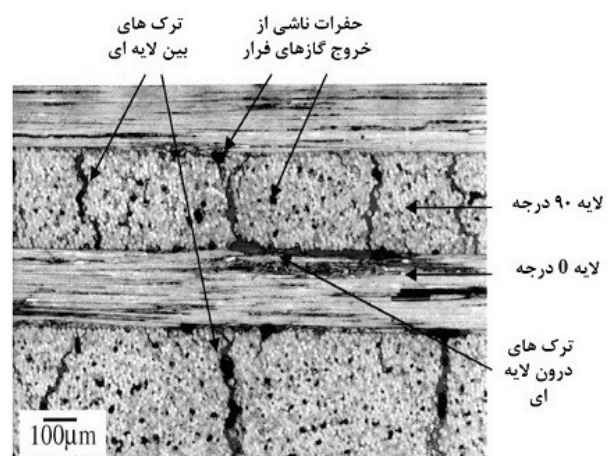
شکل ۹: ساختار اتمی (الف) چهار وجهی و (ب) صفحه‌ای کربن.



شکل ۱۰: آرایش صفحات گرافیتی.

حاصل می‌شود. در این مرحله می‌توان گفت که واکنش پیرولیز به اتمام رسیده است.

در تولید کامپوزیت کربن-کربن به روش‌های HP و HIPIC، واکنش پیرولیز (به معنای گرمایش بسیار آهسته در محدوده دمایی 650°C - 300°C) تحت اعمال فشار مکانیکی یا ایزواستاتیکی انجام می‌گیرد تا اثر آب‌رفتگی و تشکیل ترک‌ها و حفرات تا حد امکان کنترل شود. پس از پایان واکنش پیرولیز نمونه از محفظه تحت فشار خارج شده و به منظور تکمیل واکنش کربونیزاسیون و تشکیل کربن کاملاً کریستالی، تا دمایی در محدوده 1000°C - 1200°C با سرعت گرمایش گرم می‌شوند. به همین دلیل است که در روش‌های HP و HIPIC مرحله پیرولیز جدا از کربونیزاسیون در نظر گرفته می‌شود، این در حالی است که در روش عملیات حرارتی بدون اعمال فشار این دو مرحله در هم ادغام شده و در یک کوره عملیات حرارتی انجام می‌شود، تنها تفاوت آن‌ها در سرعت گرمایش آهسته در محدوده دمایی 650°C - 300°C است. با پایان گرمایش در دمای 1200°C - 1000°C می‌توان گفت که کامپوزیت کربن-کربن تولید شده است و مراحل بعدی صرفاً به منظور بهبود خواص انجام می‌گیرند.



شکل ۸: ترک‌ها و حفرات ایجاد شده در یک کامپوزیت کربن-کربن دوبعدی بر اثر خروج گازها حین واکنش پیرولیز [۱۱].

۵.۲.۳ فرایند چگال‌سازی

همان طور که در بخش‌های قبلی توضیح داده شد، کامپوزیت حاصل بر اثر خروج ترکیبات فرار و انبساط حرارتی و تشنی، متخلخل و دارای چگالی پایین است. به منظور افزایش چگالی تا حد مطلوب (چگالی تئوری گرافیت برابر $2/2 \text{ g/cm}^3$ [۲۴] و حداقل چگالی کامپوزیت کربن-کربن برای رسیدن به خواص قابل قبول حدود $1/8 \text{ g/cm}^3$ است [۲۵]) باید فرایند چگال‌سازی انجام شود. اگر کامپوزیت به روش کربن‌گذاری توسط قیر تولید شده باشد، مناسب‌ترین روش چگال‌سازی اشباع مجدد کامپوزیت توسط قیر و تکرار فرایند کربونیزاسیون است، اما روش اشباع مجدد با رزین و کربونیزاسیون [۲۶] و روش CVI [۱۶، ۳] نیز برای افزایش چگالی مرسوم هستند. با انجام چند سیکل می‌توان چگالی را تا حد مطلوب بالا برد، تعداد سیکل اشباع مجدد - کربونیزاسیون وابسته به ترکیب قیر، نقطه نرمی قیر و سرعت گرمایش در هر سیکل است [۳]، اما به طور متوسط انجام ۳ - ۶ سیکل برای

کامپوزیت کربن-کربن می‌شود که آن را به ماده‌ای با کارایی عالی برای کاربردهای مختلف دما بالا، هوافضا، الکتریکی و سایر کاربردهای مهندسی و صنعتی تبدیل می‌کند.

مراجع

- [1] Dieter, George Ellwood and Bacon, David J. *Mechanical metallurgy*, vol. 3. McGraw-hill New York, 1986.
- [2] Sheehan, JE, Buesking, KW, and Sullivan, BJ. Carbon-carbon composites. *Annual Review of Materials Science*, 24(1):19-44, 1994.
- [3] Buckley, John D and Edie, Dan D. *Carbon-carbon materials and composites*, vol. 1254. William Andrew, 1993.
- [4] Raunija, Thakur Sudesh Kumar, Manwatkar, Sushant Krupal, Sharma, Sharad Chandra, and Verma, Anil. Morphological optimization of process parameters of randomly oriented carbon/carbon composite. *Carbon letters*, 15(1):25-31, 2014.
- [5] Fitzer, Erich and Manocha, Lalit M. *Carbon reinforcements and carbon/carbon composites*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] Kar, Kamal K. *Composite materials: processing, applications, characterizations*. Springer, 2016.
- [7] Bijwe, Jayashree and Rattan, Rekha. Influence of weave of carbon fabric in polyetherimide composites in various wear situations. *Wear*, 263(7-12):984-991, 2007.
- [8] Aly-Hassan, Mohamed S, Hatta, Hiroshi, Wakayama, Shuichi, Watanabe, Mitsuhiro, and Miyagawa, Kiyoshi. Comparison of 2D and 3D carbon/carbon composites with respect to damage and fracture resistance. *Carbon*, 41(5):1069-1078, 2003.
- [9] Hatta, Hiroshi, Goto, Ken, and Aoki, Takuya. Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: role of interfacial shear strength. *Composites science and technology*, 65(15-16):2550-2562, 2005.
- [10] Gerlach, Robert, Siviour, Clive R, Wiegand, Jens, and Petrinic, Nik. In-plane and through-thickness properties, failure modes, damage and delamination in 3D woven carbon fibre composites subjected to impact loading. *Composites Science and Technology*, 72(3):397-411, 2012.
- [11] Chollon, G, Siron, O, Takahashi, J, Yamauchi, H, Maeda, K, and Kosaka, K. Microstructure and mechanical properties of coal tar pitch-based 2D-C/C composites with a filler addition. *Carbon*, 39(13):2065-2075, 2001.
- [12] Chung, DDL. *Carbon Fiber Composites Butterworth-Heinemann*, Butterworth-Heinemann, MA, USA, 1994.
- [13] Zhao, Jian-guo, Li, Ke-zhi, Li, He-jun, and Wang, Chuang. The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process. *Carbon*, 44(4):786-791, 2006.
- [14] Levenspiel, Octave. Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(11):4140-4143, 1999.

ساختار بالا منجر به خواص ویژه‌ای می‌شود که گرافیت را در میان مواد مهندسی منحصربه‌فرد می‌کند. برای مثال گرافیت در جهت موازی با صفحات خود دارای مدول الاستیک بسیار بالایی در میان مواد است، علاوه بر این چگالی و خواص الکتریکی-حرارتی کربن پس از تبدیل به گرافیت بهبود قابل توجهی می‌یابد. در مورد کامپوزیت‌های کربن-کربن ذکر شده است که اگر قرار باشد کامپوزیت در دماهای بالاتر از 2000°C خواص خود را حفظ کرده و کارایی لازم را داشته باشد، فرایند گرافیت‌کردن به منظور تبدیل الیاف و کربن حاصل از ماتریس به گرافیت ضروری است [۳]. ذکر این نکته ضروری است که تبدیل کربن کامپوزیت به گرافیت زمانی مقدور است که مواد اولیه تشکیل‌دهنده الیاف و ماتریس به طور ذاتی توانایی تبدیل به گرافیت را داشته باشند، برای این منظور الیاف و ماتریس بر پایه قیر از مزیت قابل تبدیل به گرافیت بودن بیش از سایر مواد برخوردار هستند [۲۵]. پس از گرافیت‌شدن مدول الاستیک، هدایت حرارتی و مقاومت در برابر گرما و شوک‌های حرارتی کامپوزیت به حداکثر و میزان انبساط حرارتی آن به حداقل مقدار ممکن می‌رسد [۳]. به منظور گرافیت‌کردن، کامپوزیت باید تحت گرمایش تا محدوده دمایی $3000^{\circ}\text{C} - 2000^{\circ}\text{C}$ در اتمسفر خلأ قرار بگیرد. حساسیت این مرحله به سرعت گرمایش زیاد نیست، هم‌چنین پس از رسیدن به دمای نهایی و اکشن تبدیل کربن به گرافیت در زمان اندکی، در حد چند دقیقه، تکمیل می‌شود [۱۲].

۴ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

۱. خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی عالی در کنار کارایی فوق‌العاده در دماهای بالا کامپوزیت کربن-کربن را تبدیل به یک ماده مهندسی مهم و کارآمد کرده است.
۲. کامپوزیت‌های کربن-کربن از دو جزء شامل الیاف کربنی و ماتریس حاوی کربن تشکیل شده‌اند که مشخصات و خواص هر کدام روی ویژگی‌های محصول نهایی تأثیر فراوانی دارد.
۳. فرایند تولید کامپوزیت کربن-کربن به صورت تزریق ماتریس کربنی به درون شبکه‌ای از الیاف کربن و انجام سیکل‌های حرارتی مختلف روی مجموعه الیاف-ماتریس جهت رسیدن به محصول نهایی با خواص مورد نظر است.
۴. شبکه اولیه الیاف متناسب با پیوستگی یا عدم پیوستگی آن‌ها به دو دسته گسسته و پیوسته تقسیم می‌شوند. الیاف پیوسته از نظر خواص مکانیکی و چگالی محصول نهایی مطلوب‌تر هستند و خود به سه دسته خطی، صفحه‌ای و سه بعدی تقسیم‌بندی شده‌اند.
۵. فرایند تزریق ماتریس کربنی به شبکه الیاف به دو روش تزریق در فاز گاز و تزریق در فاز مایع تقسیم می‌شوند. روش فاز مایع که مورد بررسی پژوهش حاضر بود به وسیله دو ماتریس قیر و رزین انجام‌پذیر است که ماتریس قیر به علت قابلیت بیشتر برای تبدیل به گرافیت مطلوب‌تر است.
۶. تبدیل کربن موجود در کامپوزیت به گرافیت با عملیات گرافیت‌کردن منجر به بهبود قابل توجه چگالی و خواص مکانیکی و حرارتی

- [15] Windhorst, Torsten and Blount, Gordon. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials & Design*, 18(1):11-15, 1997.
- [16] Engle, Glen B. Method of making carbon-carbon composites, June 8 1993. US Patent 5,217,657.
- [17] Li, Hailiang, Li, Hejun, Lu, Jinhua, Zhang, Xiang, and Li, Kezhi. Effects of air oxidation on mesophase pitch-based carbon/carbon composites. *Carbon*, 49(4):1416-1422, 2011.
- [18] Matzinos, PD, Patrick, JW, and Walker, A. Coal-tar pitch as a matrix precursor for 2-DC/C composites. *Carbon*, 34(5):639-644, 1996.
- [19] Huang, Dai, Lewis, Irwin C, Cate, William David, and Lewis, Richard T. Manufacture of carbon/carbon composites by hot pressing, March 2 2004. US Patent 6,699,427.
- [20] Granda, M, Casal, E, Bermejo, J, and Menéndez, R. The influence of primary QI on the oxidation behaviour of pitch-based C/C composites. *Carbon*, 38(15):2151-2160, 2000.
- [21] Fathollahi, B, Chau, PC, and White, JL. Injection and stabilization of mesophase pitch in the fabrication of carbon-carbon composites: Part II. stabilization process. *Carbon*, 43(1):135-141, 2005.
- [22] Metzinger, TH and Hüttinger, KJ. Investigations on the cross-linking of binder pitch matrix of carbon bodies with molecular oxygen-part I. chemistry of reactions between pitch and oxygen. *Carbon*, 35(7):885-892, 1997.
- [23] Raunija, Thakur Sudesh Kumar, Sharma, Sharad Chandra, and Verma, Anil. Yield enhancement of matrix precursor in short carbon fiber reinforced randomly oriented carbon/carbon composite. *Carbon Letters (Carbon Lett.)*, 19:57-65, 2016.
- [24] Chung, DDL. Review graphite. *Journal of materials science*, 37(8):1475-1489, 2002.
- [25] Marsh, Harry and Walker Jr, Philip L. The formation of graphitizable carbons via mesophase: chemical and kinetic considerations. *Chemistry and physics of carbon*, 15:230-286, 1979.
- [26] Raunija, TSK, Gautam, RK, Sharma, SC, and Verma, A. Rapid fabrication of high density c/c composite by coupling of processes. *Adv Mater Lett*, 8:136, 2017.
- [27] Fathollahi, B, Chau, PC, and White, JL. Injection and stabilization of mesophase pitch in the fabrication of carbon-carbon composites. part i. injection process. *Carbon*, 43(1):125-133, 2005.