

## بررسی تأثیر هافنیوم دی بوراید بر ریزساختار کامپوزیت‌های پایه $ZrB_2$ سینتر شده به روش SPS

زهرة بلک<sup>۱</sup>، محمد ذاکری<sup>۲</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۲</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۲</sup>، میلاد کرمانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، <sup>۲</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی

zbalak1983@gmail.com

### چکیده:

سینتر با جرقه پلاسما (SPS) فرآیندی است که طی سال‌های اخیر برای سرامیک‌های فوق دما بالا به کار گرفته می‌شود. در این پژوهش کامپوزیت‌های پایه  $ZrB_2$  با درصد‌های مختلف  $HfB_2$  (۰-۱۵ Vol%) با استفاده از فرآیند SPS در دماها (۱۶۰۰-۱۹۰۰ °C)، زمان‌ها (۸-۴ min) و فشارهای (۴۰-۱۰ MPa) سینتر شدند. به علاوه تأثیر  $MoS_2$  بر نفوذ Hf در Zr مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی ریزساختار و نوع فازهای تشکیل شده بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از SEM و شناسایی فازها با استفاده از آنالیز نقطه‌ای و خطی انجام شد. تأثیر دما، زمان و فشار فرآیند SPS بر ریزساختار کامپوزیت نهایی و فازهای تشکیل شده در آن، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Hf و Zr در هم نفوذ نموده و تشکیل محلول جامد  $(Zr, Hf)B_2$  می‌دهند. همچنین مشخص شد که با افزایش دما و زمان سینتر، میزان نفوذ در نتیجه محلول جامد افزایش می‌یابد. به علاوه مشخص شد که فشار تأثیر بسیار کمتری نسبت به دما و زمان بر فرآیند نفوذ دارد. نتایج آنالیز خطی نشان داد که حضور  $MoS_2$  سبب تشکیل یک فاز مایع شده که به نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ Hf و Zr در هم می‌شود. همچنین مشخص شد که افزودن  $HfB_2$  سینترپذیری  $ZrB_2$  را بهبود نداده و به میزان اندکی سبب افزایش درصد تخلخل‌های باز می‌شود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ بهمن ۱۳۹۳

پذیرش: ۲۰ تیر ۱۳۹۴

### کلید واژه:

سینتر با جرقه پلاسما، دی بوراید زیرکونیوم، دی بوراید هافنیوم، ریزساختار

### ۱- مقدمه

شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های فوق دما بالای فلزات واسطه، دی بورایدهایی چون  $ZrB_2$  و  $HfB_2$  دارای ترکیب منحصر بفردی از خواص مکانیکی و فیزیکی چون نقطه ذوب بالا (بیش از ۳۰۰۰°C)، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، بی‌اثری شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند. بنابراین با وجود این که کاربیدها بالاترین نقطه‌های ذوب (بیش از ۳۵۰۰°C) را دارند، اما دی

سرامیک‌های مبتنی بر بورایدها، نیتریدها و کاربیدهای فلزهای واسطه، نقطه ذوب‌های (بیش از ۲۵۰۰°C) بسیار بالایی دارند و تحت عنوان سرامیک‌های فوق دما بالا<sup>۱</sup> (UHTCs)

<sup>۱</sup> Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs)



آن گرمادهی به طور غیرمستقیم و با استفاده از میدان الکتریکی بالا در محدوده زمانی بسیار کوچک است و همین امر سبب تشکیل قطعات یکنواخت با چگالی مناسب می‌گردد [۷]. به همین منظور در این پژوهش از SPS جهت چگالش استفاده شده است. تاکنون افزودنی‌های مختلفی چون  $ZrN$ ،  $AlN$ ،  $HfC$  [۸] جهت بهبود خواص مکانیکی این سرامیک مورد مطالعه قرار گرفته اند. با توجه به هدایت حرارتی بالاتر  $HfB_2$  نسبت به  $ZrB_2$  به منظور بهبود مقاومت به شوک حرارتی به عنوان افزودنی انتخاب شد که در این تحقیق به بررسی تأثیر  $HfB_2$  بر ریزساختار و سینترپذیری کامپوزیت‌های پایه  $ZrB_2$  پرداخته می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

با توجه به این که هدف از انجام این پروژه رسیدن به قطعه کامپوزیتی با خواص مکانیکی بهینه بود، تمامی فاکتورهای موثر در خواص مکانیکی کامپوزیت نهایی مورد مطالعه قرار گرفتند. پس از مطالعه اولیه ۹ فاکتور درصد حجمی اجزاء  $SiC$ ،  $C_f$ ،  $MoSi_2$ ،  $HfB_2$ ،  $ZrC$ ، زمان آسیاب الیاف، دما، زمان و فشار جهت انجام آزمایش انتخاب شدند. سپس هر یک از فاکتورها در چهار سطح تعریف شد. جدول ۱ فاکتورهای موثر به همراه سطوح آنها را نشان می‌دهد.

بوراید‌های  $ZrB_2$  و  $HfB_2$  کاندیدهای جذاب‌تری برای کاربردهای سازه‌ای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی  $2000^\circ C$  هستند [۵-۱]. با توجه به چگالی کمتر  $ZrB_2$ ،  $6/09 g/cm^3$  نسبت به  $HfB_2$ ،  $11/3 g/cm^3$  [۶] و به هزینه کمتر آن، طی سال‌های اخیر بیش‌تر مورد توجه محققین قرار گرفته است. متأسفانه نظیر بسیاری از سرامیک‌های دیرگداز کووالانسی، به خاطر حضور پیوند کووالانسی قوی و پایین بودن ضریب نفوذ در خود، سینتر کردن  $ZrB_2$  تا چگالی‌های بالا بسیار دشوار می‌باشد. به علاوه حضور ناخالصی‌های اکسیدی روی سطح ذرات پودر، متراکم کردن این ماده را در فرآیند سینتر کردن به تأخیر می‌اندازد.

در نتیجه برای متراکم نمودن این ماده به روش‌های متداول، دماهای سینترینگ خیلی بالا مورد نیاز است. SPS فرآیندی است که جهت ساخت قطعات با کیفیت، و در زمان بسیار کمتر نسبت به دیگر روش‌ها به کار می‌رود. این فرآیند امکان ساخت قطعات با استحکام و خواص مکانیکی بالا را فراهم می‌سازد. این تکنولوژی در زمینه‌های گوناگونی از جمله هوا-فضا، نظامی، مهندسی پزشکی، صنایع الکترونیک، نفت و گاز، ساخت پره‌های توربین و بسیاری دیگر از صنایع کاربرد دارد.

این فرآیند ترکیب اعمال نیروی مکانیکی و جریان الکتریکی به طور همزمان است. اگرچه SPS مشابه HP است ولی در

جدول ۱- فاکتورها و سطوح مورد مطالعه در سینتر کامپوزیت پایه  $ZrB_2$ .

TEST	FAC.1 SiC Vol%	FAC.2 $C_f$ Vol%	FAC.3 Milling Time (hr)	FAC.4 $MoSi_2$ Vol%	FAC.5 $HfB_2$ Vol%	FAC.6 ZrC Vol%	FAC.7 Temperature ( $^\circ C$ )	FAC.8 Pressure (MPa)	FAC.9 Time (min)
Lev.1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
Lev.2	10	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
Lev.3	15	5	5	4	10	10	1800	30	12
Lev.4	20	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16



مشخص شدن ۹ فاکتور ۴ سطحی (جدول ۱) با استفاده از نرم افزار Qualitek-4 تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و شرایط هر آزمایش تعیین گردید (جدول ۲).

به منظور بررسی تمامی فاکتورهای مشخص شده در جدول ۱ به همراه کلیه سطوح آن‌ها، نیاز به انجام تعداد بسیار زیادی آزمایش می‌باشد که عملاً غیر ممکن است. به همین منظور از طراحی آزمایش به روش تاگوچی استفاده شد. پس از

جدول ۲- شرایط انجام هر آزمایش براساس فاکتور و سطوح مورد مطالعه (تعیین شده به کمک نرم افزار QUALITEK-4).

TEST	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.7	FAC.8	FAC.9
	SiC Vol%	C <sub>f</sub> Vol%	M.t (hr)	MoSi <sub>2</sub> Vol%	HfB <sub>2</sub> Vol%	ZrC Vol%	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)
1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
2	5	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
3	5	5	5	4	10	10	1800	30	12
4	5	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16
5	10	0	0	2	5	10	1800	40	16
6	10	2.5	2.5	0	0	15	1900	30	12
7	10	5	5	6	15	0	1600	20	8
8	10	7.5	7.5	4	10	5	1700	10	4
9	15	0	2.5	4	15	0	1700	30	16
10	15	2.5	0	6	10	5	1600	40	12
11	15	5	7.5	0	5	10	1900	10	8
12	15	7.5	5	2	0	15	1800	20	4
13	20	0	2.5	6	10	10	1900	20	4
14	20	2.5	0	4	15	15	1800	10	8
15	20	5	7.5	2	0	0	1700	40	12
16	20	7.5	5	0	5	5	1600	30	16
17	5	0	7.5	0	15	5	1800	20	12
18	5	2.5	5	2	10	0	1900	10	16
19	5	5	2.5	4	5	15	1600	40	4
20	5	7.5	0	6	0	10	1700	30	8
21	10	0	7.5	2	10	15	1600	30	8
22	10	2.5	5	0	15	10	1700	40	4
23	10	5	2.5	6	0	5	1800	10	16
24	10	7.5	0	4	5	0	1900	20	12
25	15	0	5	4	0	5	1900	40	8
26	15	2.5	7.5	6	5	0	1800	30	4
27	15	5	0	0	10	15	1700	20	16
28	15	7.5	2.5	2	15	10	1600	10	12
29	20	0	5	6	5	15	1700	10	12
30	20	2.5	7.5	4	0	10	1600	20	16
31	20	5	0	2	15	5	1900	30	4
32	20	7.5	2.5	0	10	0	1800	40	8

پژوهشگاه با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. پس از آسیاب، پودرها خشک شده و مخلوط پودری حاصله درون قالب گرافیتی استوانه‌ای شکل که با ورقه

مشخصات پودرهای اولیه در جدول ۳ ارائه شده است. به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد اختلاط بهتر با افزودنی‌ها مخلوط پودرها پس از توزین، توسط آسیاب سیاره‌ای واقع در



دارای بیشترین میزان زیرکونیوم است. در کامپوزیت ۲۲ نیز فاز خاکستری دارای بیش‌ترین میزان زیرکونیوم (طیف شماره ۲) و فاز متمایل به سفید بیش‌ترین میزان هافنیوم (طیف شماره ۱) می‌باشند. به دلیل عدم امکان تعیین دقیق میزان بور و کربن و در نتیجه عدم تشخیص دقیق فازهایی چون  $ZrB_2$ ،  $ZrC$  و  $HfB_2$  با استفاده از آنالیز نقطه‌ای، به منظور شناسایی دقیق‌تر فازها، علاوه بر آنالیز نقطه‌ای از آنالیز خطی استفاده شد. شکل ۳ آنالیز خطی کامپوزیت ۲۲ را نشان می‌دهد.

با توجه به آنالیزهای EDAX و نقطه‌ای (شکل‌های ۲ و ۳) مشخص است که دانه‌های سیاه رنگ (به دلیل میزان بالای Si در این نقاط از یک طرف و جرم اتمی پایین SiC از طرف دیگر) فاز SiC می‌باشند. با توجه به میزان بالای  $ZrB_2$  در دانه‌های خاکستری تیره و عدم وجود  $HfB_2$  در آن‌ها، این دانه‌ها، فاز  $ZrB_2$  خالص می‌باشند. به علاوه با بررسی دقیق ریزساختار تمامی کامپوزیت‌ها سه فاز با رنگ‌های سفید، سفید متمایل به خاکستری و خاکستری را می‌توان مشاهده نمود. فاز سفید رنگ،  $HfB_2$  تقریباً خالص می‌باشد که در کامپوزیت ۷ به وضوح مشاهده می‌شود. فاز سفید متمایل به خاکستری محلول جامد  $(Zr, Hf)B_2$  می‌باشند که در کامپوزیت‌هایی چون ۸ و ۲۲ به خوبی دیده می‌شود. با توجه به دیگرام فاز دوتایی  $ZrB_2$ - $HfB_2$ ، نتیجه‌گیری می‌شود که  $HfB_2$  با هر نسبتی در  $ZrB_2$  حل شده و تشکیل محلول جامد می‌دهد [۱۰]. آنالیز خطی نیز حضور دو فاز  $ZrB_2$  و  $HfB_2$  را به طور همزمان در این نواحی نشان می‌دهد که مؤید این مطلب می‌باشد (شکل ۳). به علاوه فاصله بین صفحات (d) با استفاده از نرم‌افزار

گرافیتی پوشش داده شده، شارژ شده و سپس درون محفظه SPS قرار گرفتند. فرآیند SPS با استفاده از دستگاه SPS مدل SPS-20T-10 انجام شد. دما، زمان و فشار اعمالی هر نمونه با توجه به طراحی آزمایش صورت گرفته، انجام شد.

### جدول ۳- مشخصات مواد اولیه.

نوع پودر	متوسط اندازه دانه/ قطر $\mu m$
$ZrB_2$	۲۰
SiC	۲۵
الیاف کربن، $C_f$	۵، ۸۰۰ T
$MoSi_2$	۲۵
$HfB_2$	۳۰
$ZrC$	۲۰

سپس به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونه‌ها، پولیش با سنگ الماسه انجام شد. جهت بررسی‌های ریزساختاری، نمونه‌ها توسط وایرکات با سیم به ضخامت  $0.4mm$  برش داده شد. چگالی بالک نمونه‌های سینتر شده به روش ارشمیدس در آب مقطر و براساس استاندارد ASTM C 373-88 اندازه‌گیری شد [۹].

## ۳- نتایج و بحث

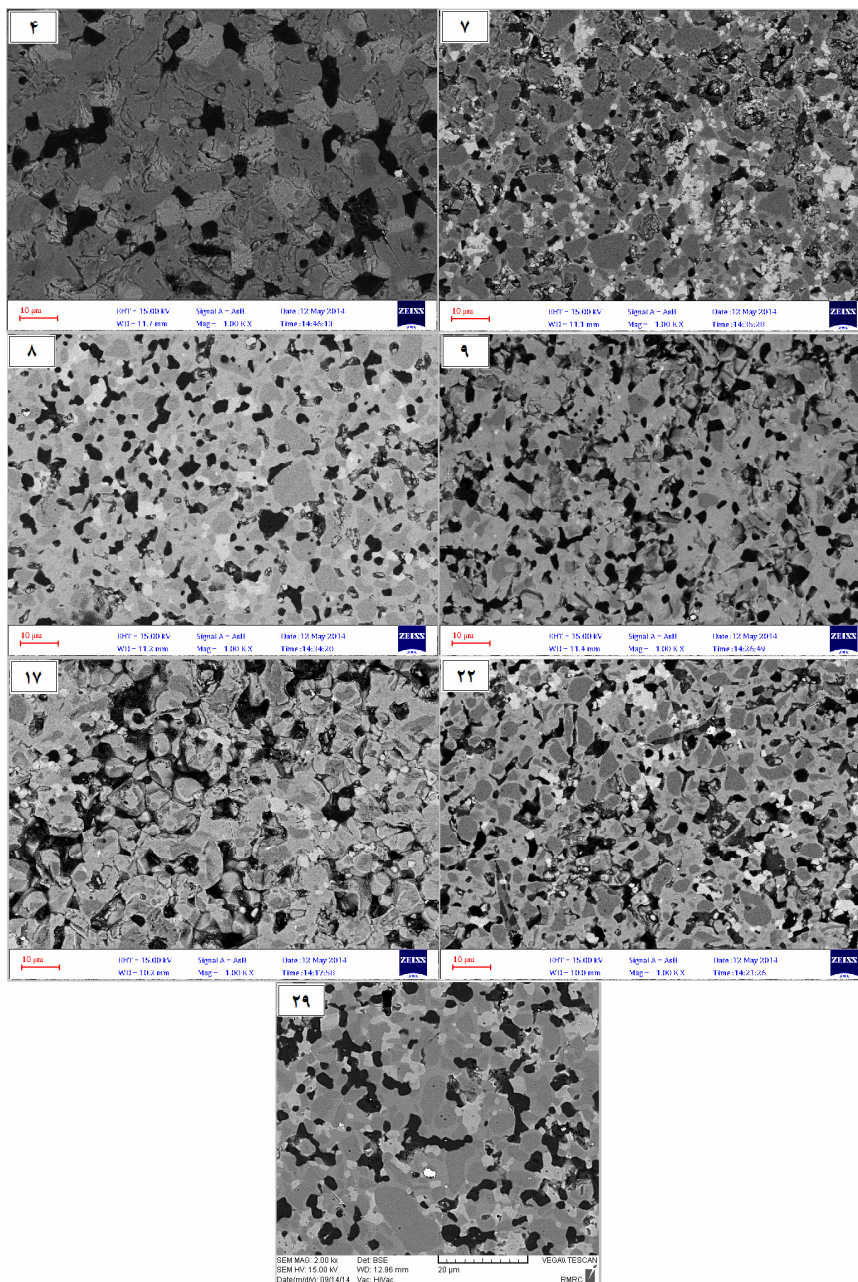
### ۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

شکل ۱ تصاویر SEM تعدادی از کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. به منظور شناسایی فازها در ریزساختار از آنالیز EDS استفاده شد. شکل ۲ آنالیز EDS کامپوزیت‌های ۱۱ و ۲۲ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فازهای روشن D و E که با فلش در ریزساختار مشخص شده‌اند، دارای میزان هافنیوم بیشتری می‌باشند. به علاوه مشاهده می‌شود که فاز C دارای بیش‌ترین میزان سیلیسیوم می‌باشد. فاز B نیز



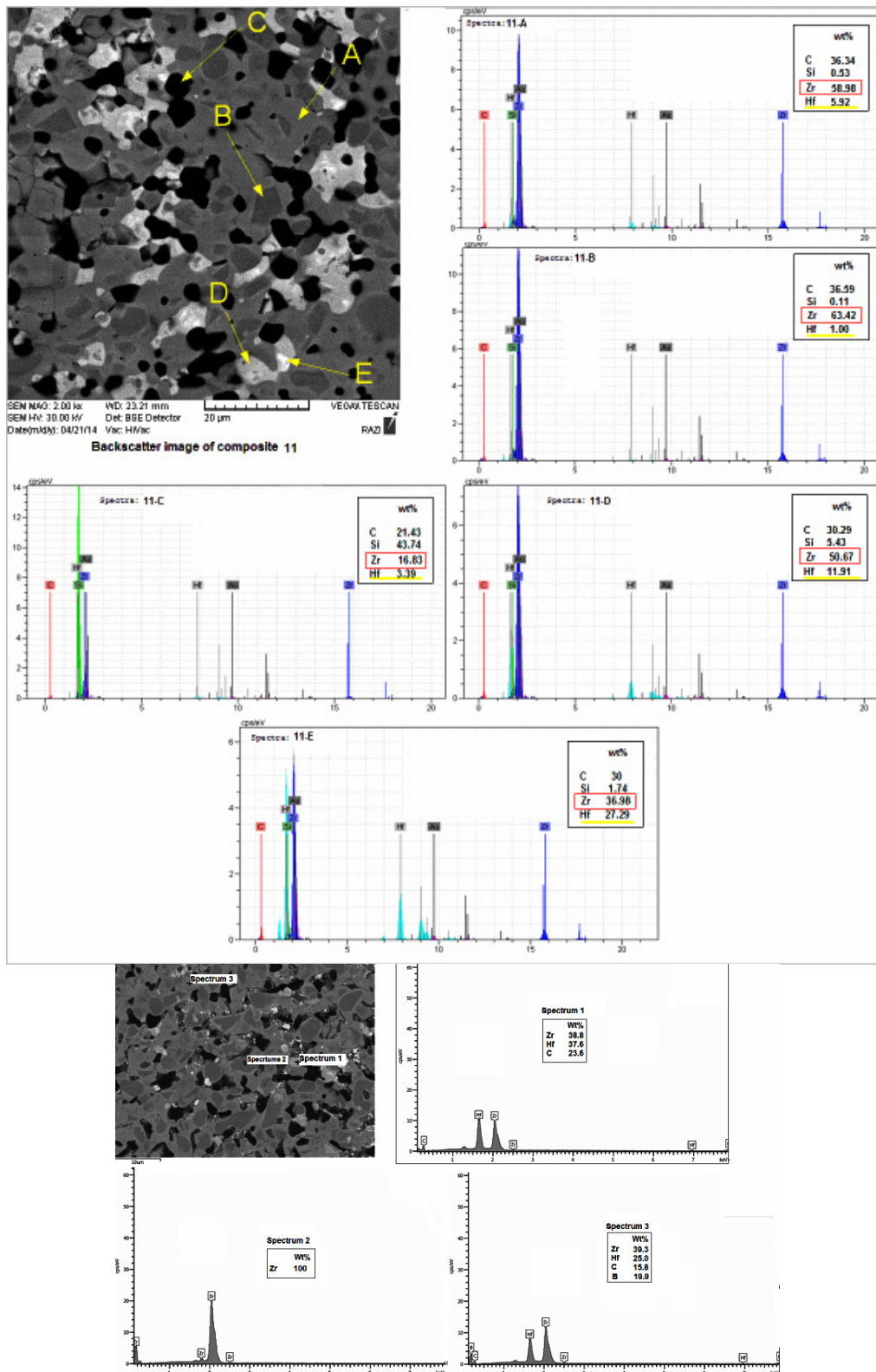
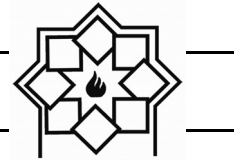
داد که با افزایش میزان Hf در کامپوزیت ۱۸ نسبت به ۵، شبکه کریستالی  $ZrB_2$  دچار انقباض می‌شود.  $c_{18}=525.057A^0$ ،  $a_5=3/168247A^0$ ،  $c_5=3/53.053A^0$   $ZrB_2$  در  $HfB_2$  که بیانگر انحلال  $ZrB_2$  در  $HfB_2$  می‌باشد.

XPert معین شد. با توجه به نتایج حاصله  $d_{18}=2/16375 A^0$ ،  $d_5=2/16555 A^0$  فاصله صفحات در کامپوزیت ۱۸ نسبت به ۵ کاهش یافته است. همچنین پارامتر شبکه  $ZrB_2$  برای دو کامپوزیت ۵ و ۱۸ با استفاده نرم‌افزار Maud اندازه‌گیری شد. نتایج نشان

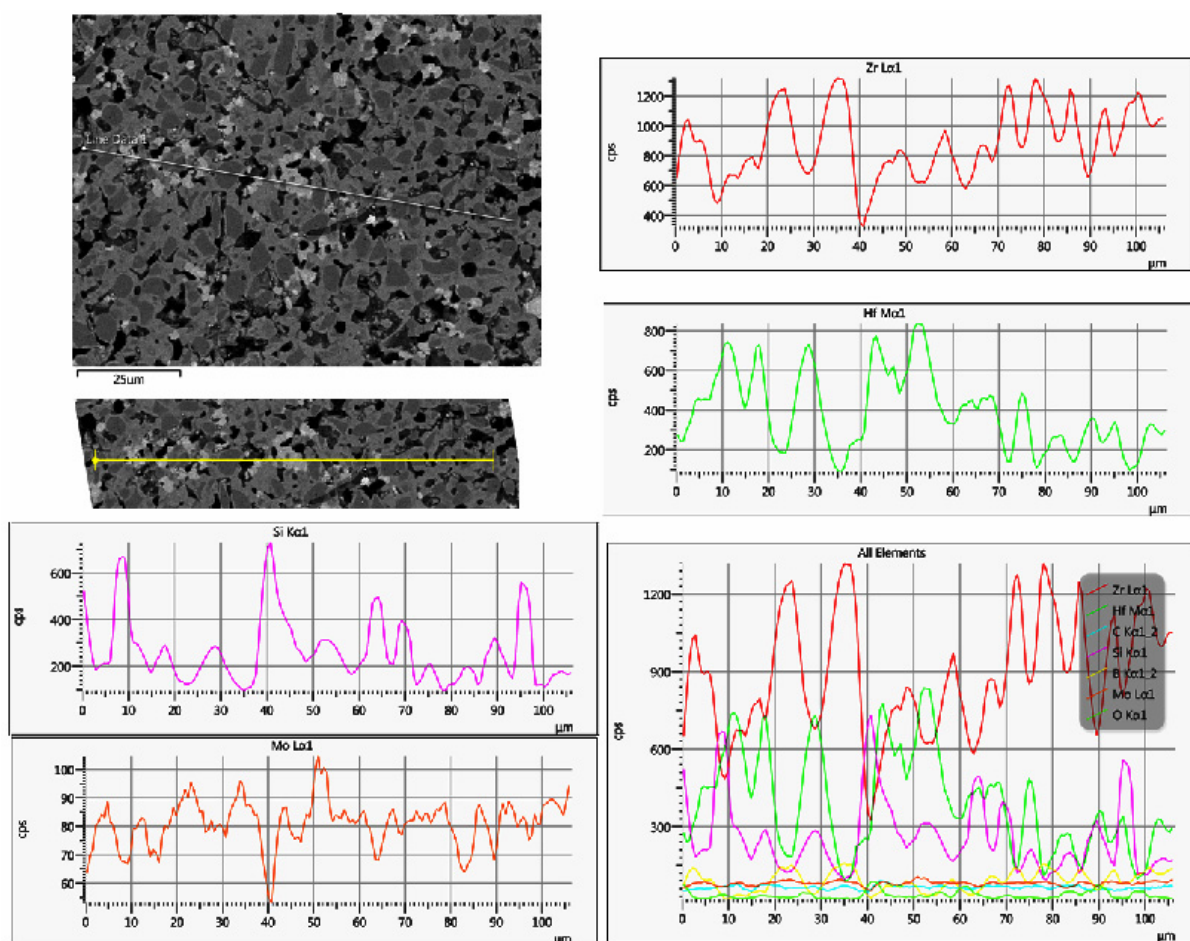


شکل ۱- تصاویر SEM کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۷، ۲۲ و ۲۹





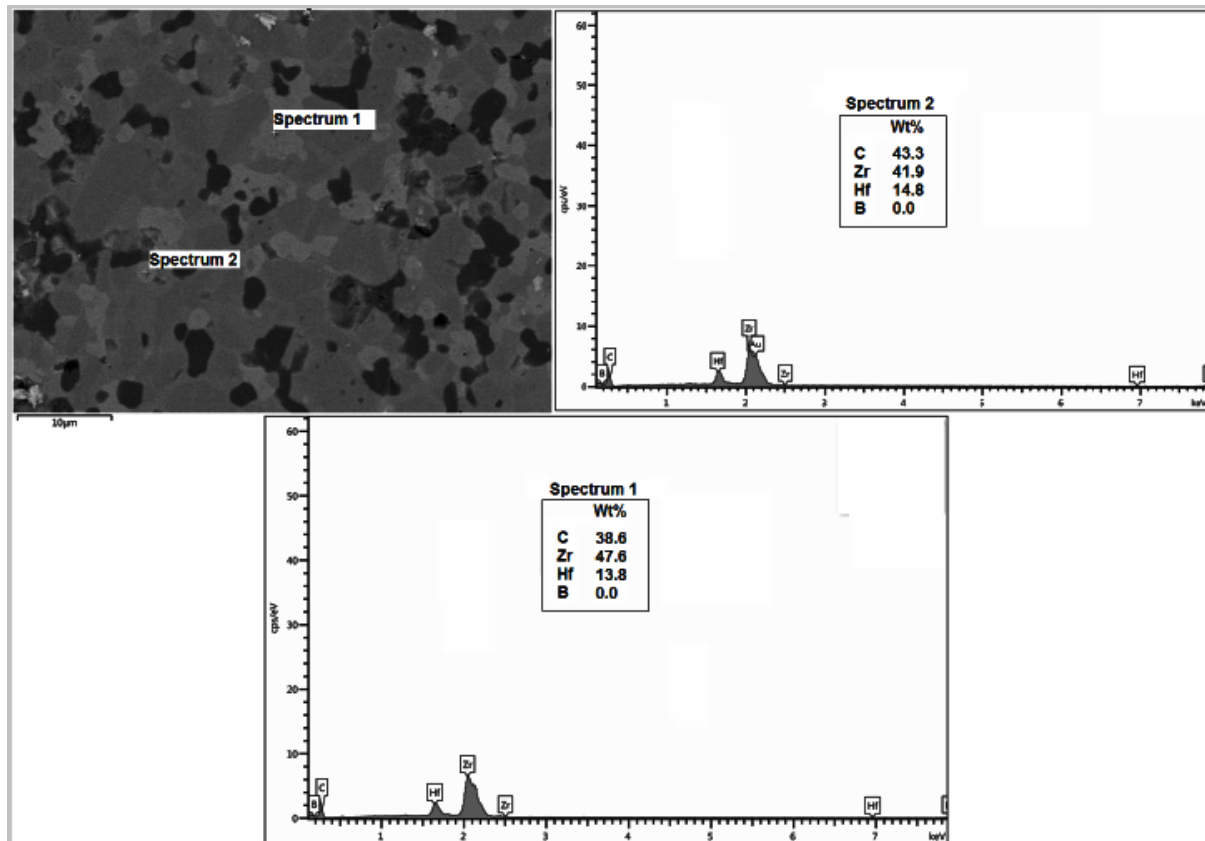
شکل ۲- آنالیز EDS کامپوزیت‌های ۱۱ و ۲۲



شکل ۳- آنالیز خطی کامپوزیت ۲۲

جهت نفوذ Hf و Zr در هم فراهم باشد) می‌باشند. البته همان‌گونه که در بالا اشاره شد، با توجه به حضور عناصر سبکی چون کربن و بور در آنها، امکان شناسایی دقیق آن‌ها با آنالیز نقطه‌ای مشکل می‌باشد. به عنوان مثال در کامپوزیت ۴، تشخیص این دو فاز از هم بسیار مشکل می‌باشد (شکل ۱). امکان شناسایی فاز  $\text{MoSi}_2$  در ریزساختار به دلیل مقدار کم و کنتراست فازهای موجود از یک سو، و انحلال آن در  $\text{ZrB}_2$  از سوی دیگر مشکل می‌باشد. در ادامه این موضوع بررسی شده است.

با توجه به جرم اتمی  $\text{ZrC}$ ، ۱۲۰ و تصاویر SEM ارائه شده توسط سایر محققین [۱۲-۱۱] این فاز به رنگ خاکستری روشن مشاهده می‌شود. آنالیز نقطه‌ای کامپوزیت ۲۹ (شکل ۴) نیز این مطلب را تأیید می‌نماید. از سوی دیگر فاز  $\text{ZrB}_2$  خالص در اثر انحلال کامل  $\text{HfB}_2$  در آن و تشکیل محلول جامد به رنگ خاکستری روشن مشاهده می‌شود. از این رو دانه‌های خاکستری روشن در کامپوزیت‌هایی که به طور همزمان حاوی  $\text{ZrC}$  و  $\text{HfB}_2$  هستند، معرف فاز  $\text{ZrC}$  یا  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$  (البته در شرایطی که دما و زمان فرآیند



شکل ۴- آنالیز نقطه‌ای کامپوزیت ۲۹

خطی استفاده شد. شکل ۵ آنالیز خطی تمامی این کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. با مقایسه آنالیز خطی کامپوزیت‌های ۴ و ۹ مشاهده می‌شود که در کامپوزیت ۴ شدت پیک‌های Zr و Hf در تمامی کامپوزیت، تقریباً با هم برابر هستند، در حالی که در کامپوزیت ۹ در قسمت‌هایی از کامپوزیت (به عنوان مثال در حدود ۲۰، ۵۰ و ۶۰ میکرون)، اختلاف بین شدت پیک‌های Hf و Zr زیاد می‌باشد. علت این امر میزان حلالیت بسیار کمتر Hf در Zr در این کامپوزیت نسبت به کامپوزیت ۴ می‌باشد. به علاوه با توجه به تصویر BSE این کامپوزیت‌ها (شکل ۱) مشاهده می‌شود که در کامپوزیت ۴ به جای مشاهده دانه‌های خاکستری

### ۳-۲- تأثیر دما بر حلالیت $HfB_2$

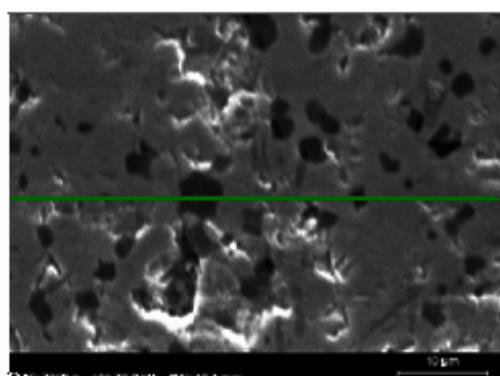
با مقایسه تصاویر SEM تمامی کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود که در بعضی از کامپوزیت‌ها میزان دانه‌های خاکستری رنگ زیاد (کامپوزیت ۷) و بعضی کم (کامپوزیت ۹) و در تعدادی بسیار کم (کامپوزیت ۴) می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که در بعضی کامپوزیت‌ها (کامپوزیت ۴) علی‌رغم وجود  $HfB_2$ ، فاز سفید و سفید متمایل به خاکستری مشاهده نمی‌شود. به منظور بررسی این تفاوت‌های ریزساختاری، کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۷ و ۲۲ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای این منظور از آنالیز



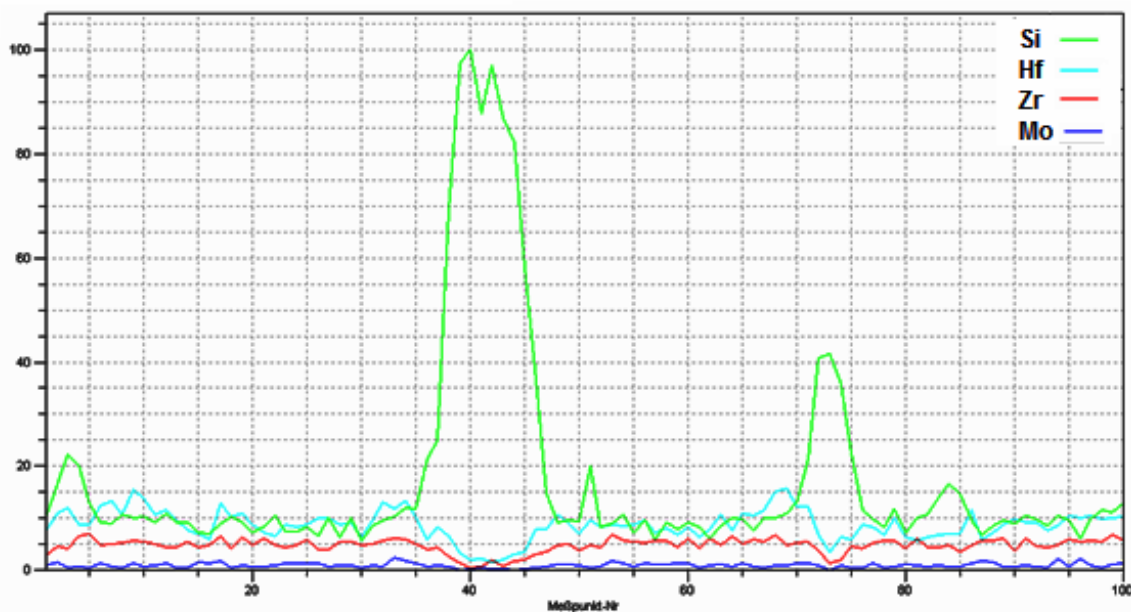
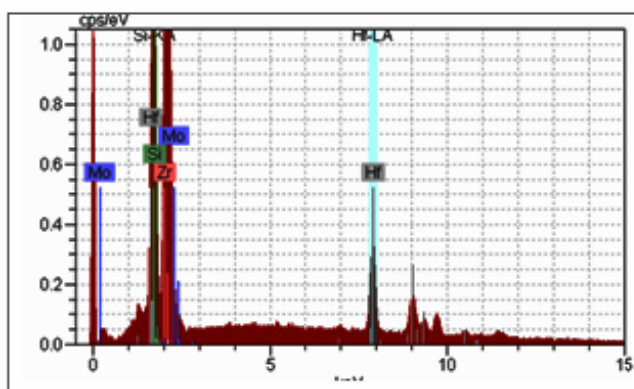


روشن در کامپوزیت ۴ نسبت به ۹ می‌شود. این امر با توجه به جدول ۲ به دمای سینتر بالاتر کامپوزیت ۴ ( $1900^{\circ}\text{C}$ ) نسبت به ۹ ( $1700^{\circ}\text{C}$ ) نسبت داده می‌شود، چرا که با افزایش دمای سینتر، میزان نفوذ و در نتیجه تشکیل محلول جامد افزایش می‌یابد.

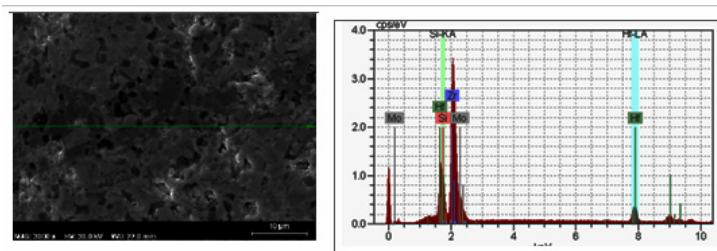
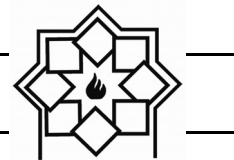
تیره، دانه‌های خاکستری روشن وجود دارند، در حالی که در کامپوزیت ۹، دانه‌های خاکستری تیره مشاهده می‌شوند. این مسئله نیز مؤید حلالیت بیشتر Hf در Zr در کامپوزیت ۴ نسبت به ۹ است. در واقع حلالیت Hf در Zr سبب روشن تر شدن رنگ آن و در نتیجه مشاهده دانه‌های خاکستری



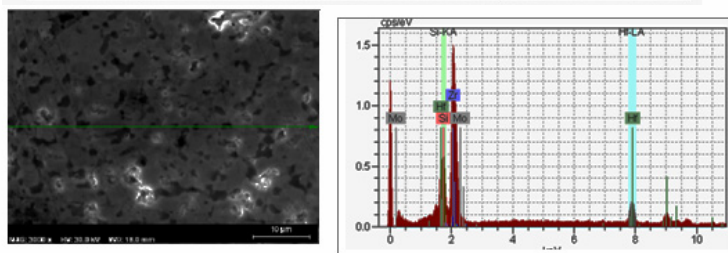
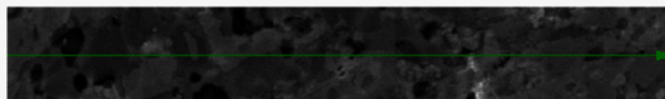
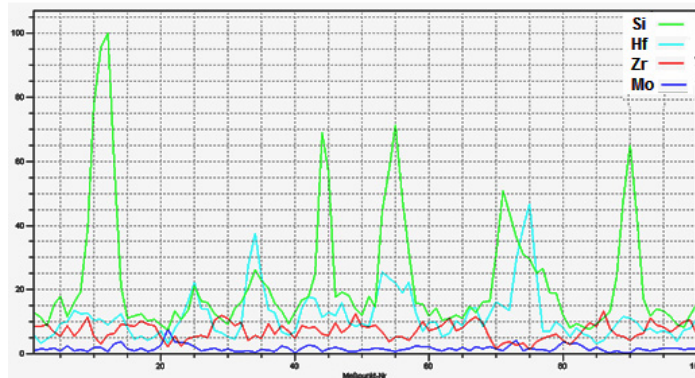
SE image of composite 4



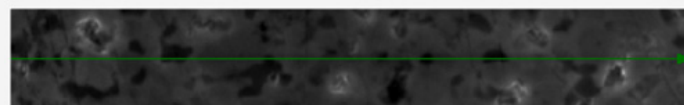
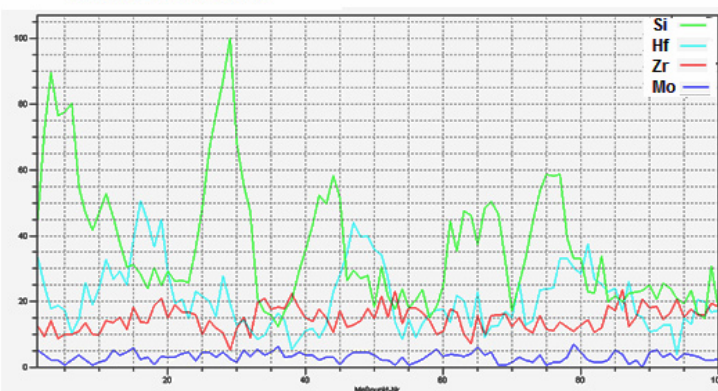
شکل ۵- آنالیز خطی کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۸، ۹ و ۱۷



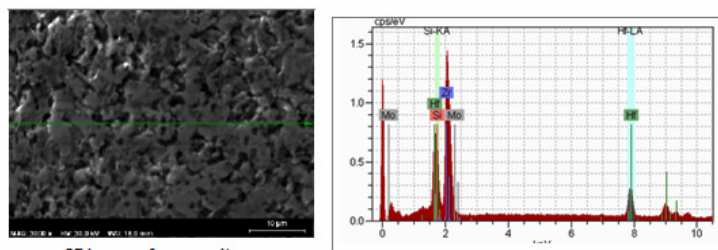
SE image of composite 7



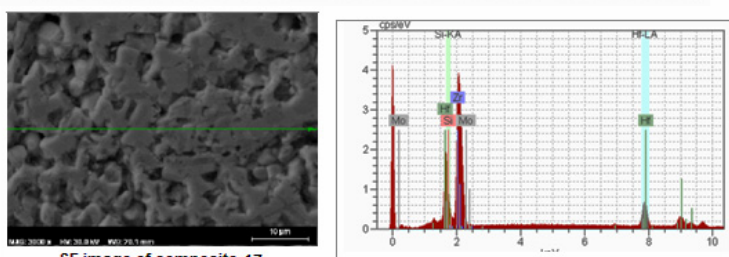
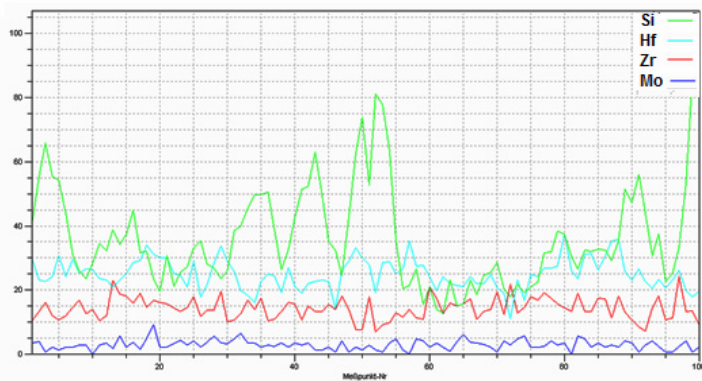
SE image of composite 8



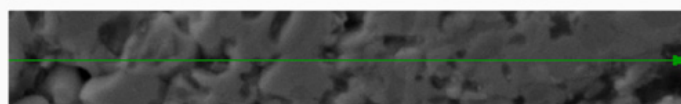
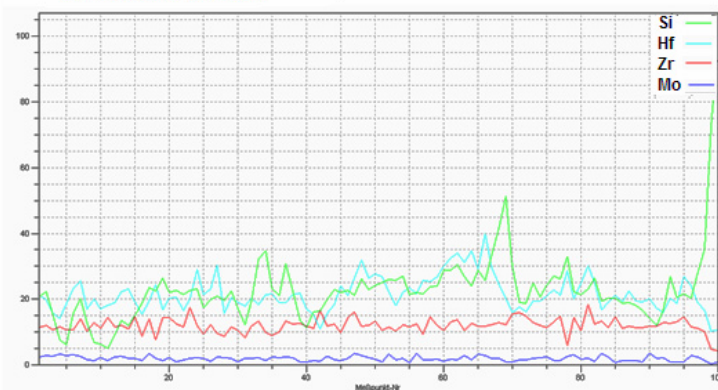
ادامه شکل ۵- آنالیز خطی کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۸، ۹ و ۱۷



SE image of composite 9



SE image of composite 17



ادامه شکل ۵- آنالیز خطی کامپوزیت‌های ۴، ۷، ۸، ۹ و ۱۷



### ۳-۳- تأثیر زمان بر حلالیت $HfB_2$

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که تصاویر BSE کامپوزیت‌های ۸ و ۹ با هم تفاوت زیادی دارند (شکل ۱). در کامپوزیت ۸ دانه‌های  $ZrB_2$  خالص بیش‌تری مشاهده می‌شود. به علاوه در این کامپوزیت اختلاف رنگ بین فازها بیشتر از کامپوزیت ۹ می‌باشد. با توجه به مطالب ارائه شده در بالا، می‌توان نتیجه گرفت که میزان حلالیت Hf در Zr در کامپوزیت ۸ کمتر از کامپوزیت ۹ می‌باشد. اختلاف بیشتر مشاهده شده بین شدت پیک‌های آنها در کامپوزیت ۸ نسبت به ۹ (شکل ۴-۷) نیز مؤید این مطلب است. با توجه به جدول ۲ علت آن، زمان بیشتر سینترینگ کامپوزیت ۹ (۱۶ min) نسبت به کامپوزیت ۸ (۱۶ min) و در نتیجه نفوذ بیشتر می‌باشد.

در کامپوزیت‌های ۱۷ و ۲۲ نیز تفاوت‌های اشاره شده در بالا (دانه‌های  $ZrB_2$  و اختلاف رنگ بیشتر در کامپوزیت ۲۲ نسبت به ۱۷) مشاهده می‌شود که ناشی از دما و زمان سینتر بیشتر در کامپوزیت ۱۷ است. آنالیز خطی این کامپوزیت‌ها نیز این مطلب را تأیید می‌نماید.

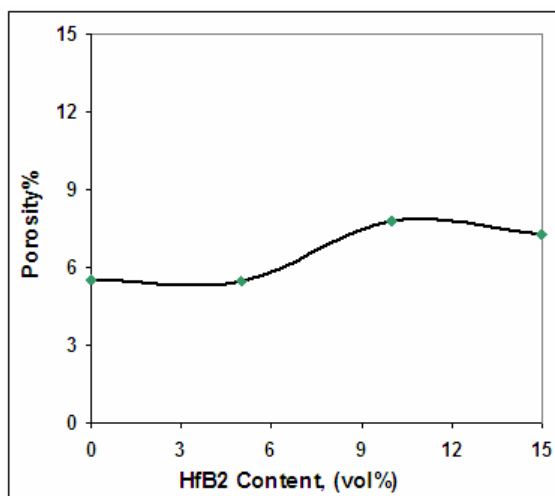
### ۳-۴- تأثیر فشار بر حلالیت $HfB_2$

با مقایسه تصاویر BSE (شکل ۱) و آنالیز خطی (شکل ۵) کامپوزیت‌های ۸ و ۲۲، مشاهده می‌شود که علی‌رغم فشار سینترینگ بیشتر در کامپوزیت ۲۲، (دما و زمان ثابت)، میزان  $ZrB_2$  در آن بیشتر است. به عبارت دیگر نفوذ انجام شده در این کامپوزیت کمتر از کامپوزیت ۸ می‌باشد. اختلاف زیاد شدت پیک‌های Zr و Hf در کامپوزیت ۲۲ نسبت به ۸ نیز تأیید کننده این مطلب است. با توجه به

جدول ۳ علت این مسئله را می‌توان به حضور فاز  $MoSi_2$  در کامپوزیت ۸ نسبت به ۲۲ دانست. براساس نتایج گزارش شده توسط سایر محققین، Mo در Zr حل شده و سبب انقباض شبکه کریستالی Zr و تشکیل محلول جامد B ( $Zr, Mo$ ) می‌شود [۹]. در این تحقیق نیز به منظور بررسی حل شدن Mo، پارامتر شبکه دو کامپوزیت ۵ و ۱۱ با نرم‌افزار Maud اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزودن  $MoSi_2$ ، در کامپوزیت ۵ نسبت به ۱۱، شبکه کریستالی  $ZrB_2$  دچار انقباض می‌شود ( $a_5=3/168247$ ،  $a_{11}=3/168392$ ،  $c_5=3/530553$ ،  $c_{11}=3/532683$ ) که بیانگر حل شدن  $MoSi_2$  در  $ZrB_2$  می‌باشد. به علاوه براساس مطالعات Kuzenkova [۱] حضور Mo فرآیند نفوذ را تسریع می‌نماید. با توجه به نتایج سایر محققین می‌توان نفوذ بیشتر صورت گرفته در کامپوزیت ۸ را به حضور  $MoSi_2$  نسبت داد.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که در کامپوزیت‌هایی که میزان  $HfB_2$  زیاد و دما ( $1600^\circ C$ ) یا زمان (۴ min) سینتر پایین می‌باشد (به عنوان مثال کامپوزیت ۲۲)، با توجه به رابطه (۱) که بیانگر رابطه معکوس ضریب نفوذ با دما می‌باشد، امکان نفوذ فاز  $HfB_2$  در  $ZrB_2$  فراهم نبوده و این فاز به صورت تقریباً خالص بوده و به رنگ سفید در ریزساختار مشاهده می‌شود. با افزایش دما ( $1700^\circ C$ ) و بیش‌تر) و زمان (فراهم شدن شرایط لازم جهت نفوذ) میزان نفوذ این دو فاز در هم بیشتر شده و با توجه رنگ خاکستری تیره  $ZrB_2$  از روشنی فاز  $HfB_2$  کاسته شده و این فاز به رنگ سفید متمایل به خاکستری مشاهده می‌شود (تصاویر SEM کامپوزیت‌های ۸ و ۲۲ در شکل ۱). در





شکل ۶- تأثیر HfB<sub>2</sub> بر درصد تخلخل‌های باز

#### ۴- نتیجه‌گیری

- نتایج نشان داد که Hf و Zr در هم نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد B<sub>2</sub> (Zr, Hf) می‌دهند. با افزایش دما و زمان سینتر، میزان نفوذ و در نتیجه محلول جامد افزایش می‌یابد.
- در محدوده ذکر شده و در سیستم مورد مطالعه فشار تأثیر بسیار کمتری نسبت به دما و زمان بر فرآیند نفوذ دارد.
- حضور MoSi<sub>2</sub> سبب تشکیل یک فاز مایع شده که به نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ می‌شود.
- نتایج نشان داد که افزودن HfB<sub>2</sub> سینترپذیری ZrB<sub>2</sub> را بهبود نداده و به میزان اندکی سبب افزایش درصد تخلخل‌های باز می‌شود.

#### مراجع

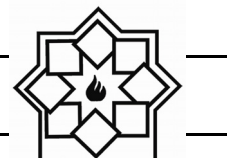
- [1] S. Guo, Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review, J. of the Eur. Cer. Soc., Vol. 29, Pp. 995-1011,

نهایت با افزایش بیش‌تر دما و زمان (دما و زمان کافی جهت انحلال کامل دو فاز در هم) دو فاز به طور کامل در هم حل شده و به رنگ خاکستری روشن مشاهده می‌شوند (تصاویر SEM کامپوزیت‌های ۴، ۹ در شکل ۱).

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

#### ۳-۵- تأثیر HfB<sub>2</sub> بر سینترپذیری ZrB<sub>2</sub>

به منظور بررسی سینترپذیری کامپوزیت‌ها، چگالی تمامی کامپوزیت‌ها طبق استاندارد ASTM C 373-088 اندازه‌گیری شد. به دلیل تحولات فازی رخ داده چگالی نسبی تعدادی از کامپوزیت‌ها بالای ۱۰۰ به دست آمد. از این‌رو، از درصد تخلخل‌های باز به عنوان معیاری برای ارزیابی سینترپذیری استفاده شد. به منظور مشخص نمودن تأثیر HfB<sub>2</sub> بر سینترپذیری ZrB<sub>2</sub> و رسم منحنی آن، از تحلیل ANOVA استفاده شد. منحنی اثر HfB<sub>2</sub> بر درصد تخلخل‌های باز در شکل ۶ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در ابتدا با افزایش HfB<sub>2</sub>، درصد تخلخل‌های باز به میزان کمی افزایش یافته و سپس تغییر محسوسی نمی‌نماید. با توجه به دیاگرام فاز سه‌تایی Zr-Hf-B [۱۰]، افزودن HfB<sub>2</sub> با هر نسبتی به ZrB<sub>2</sub> سبب تشکیل محلول جامد (Zr, Hf)B<sub>2</sub> می‌شود. براساس مطالعات Rudy [۱۰]، با افزایش میزان HfB<sub>2</sub>، نقطه ذوب محلول جامد (Zr, Hf)B<sub>2</sub> به طور قابل توجهی تغییر نمی‌کند که با نتایج Rudy سازگاری دارد. این امر ناشی از نزدیک بودن نقطه ذوب آن‌ها می‌باشد (ZrB<sub>2</sub>: ۳۲۴۵ °C، HfB<sub>2</sub>: ۳۳۸۰ °C). به عبارت دیگر افزودن HfB<sub>2</sub> سبب کاهش نقطه ذوب ZrB<sub>2</sub> نمی‌شود و نقش کمک سینتر ندارد و از این‌رو به میزان اندکی درصد تخلخل‌های باز را افزایش می‌دهد.



- [11] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung, J. M. Yang, Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered  $ZrC-ZrB_2-SiC$  composites, *J. of the Euro. Cera. Soci.* 28 (2008) 1279–1285
- [12] S. Guo, Densification, microstructure, elastic and mechanical properties of reactive hot-pressed  $ZrB_2-ZrC-Zr$  cermets, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 621–632
- [2] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa and G. Cao, Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense  $ZrB_2-ZrC-SiC$  composites, *Mate. Lett.*, Vol. 62, Pp. 432–435, 2008.
- [3] M. R. George, Studies of ultra high temperature ceramic composite components: synthesis and characterization of  $HfO_xC_y$  and Si oxidation in atomic oxygen containing environments, P.H.D Thesis, Vander bilt university, 2008.
- [4] M. J. Gasch, D. T. Ellerby and S. M. Johnson, "Ultra High Temperature Ceramic Composites", Pp. 197-226 in *Handbook of Ceramic Composites*, Edited by N. P. Bansal, NASA Glenn Research Center, USA, 2005.
- [5] A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of  $ZrB_2-SiC$ , *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, Pp. 2735–2744, 2007.
- [6] N. B. Maheswarajah, Processing of  $ZrB_2-ZrC-Zr_xSi_y$  ceramic by reactive metal penetration, Master of science, university of texas, 2010.
- [7] M. Tokita, Mechanism of Spark plasma sintering, Kanagawa 213 Japan.
- [8] W. W Wu, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P. L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels and O. Van der Biest, Synthesis and microstructural features of  $ZrB_2-SiC$ -based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, *Scr. Materi.* Vol. 57, Pp. 317–320, 2007.
- [9] ASTM C 373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.
- [10] E. Rudy, Ternary phase equilibria in transition-metal-boron-carbon-silicon systems, part V, compendium of phase diagram data, 1969, Pp. 562-581.