فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۶، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۶

بررسی تاثیر میزان SiC و B_4C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون ایزوترم نانو کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC-B_4C

علی رزمجو*، مهری مشهدی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* razmjoo_a@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۳ دی ۱۳۹۶

کلید واژه:

نانوکامپوزیت، زینتر بدون فشار، دیبورید زیرکونیوم، B_4C، خواص مکانیکی

چکیده:

ZrB_2 از جمله سرامیک‌های دما بالا با دمای ذوب بسیار بالای ۳۰۴۰°C می‌باشد که خواص منحصر به فردی دارد. از مشکلات عمده ZrB_2 زینتر پذیری ضعیف آن است که در این تحقیق با افزودن SiC در ابعاد میکرون و نانومتر، به عنوان فاز ثانویه و B_4C به عنوان افزودنی سعی در رفع این مشکل گردید. مطالعات منظمی بر روی زینتر بدون فشار نانوکامپوزیت ZrB_2– SiC صورت پذیرفت. ابتدا به بررسی تغییرات اندازه ذرات در نتیجه زمان‌های مختلف آسیاب و بهینه سازی این زمان پرداخته شد. سپس اثر درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو به همراه افزودنی B_4C مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در دماهای ۲۰۵۰°C، ۲۱۰۰°C، ۲۱۵۰°C و ۲۲۰۰°C به روش بدون فشار به مدت یک ساعت، زینتر شدند. نانوکامپوزیت ZrB_2–SiC با ۱۰ درصد وزنی SiC نانو و ۳ درصد وزنی B_4C دارای سختی میانگین ۱۴/۸۵±۰/۵GPa و تافنس ۳/۸ $MPam^{1/2}$ است. در مرحله نهایی نمونه‌ها در دمای ۱۵۰۰°C در اتمسفر هوا اکسید گردیدند و شکل ظاهری و تغییرات وزنی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن B_4C نه تنها برای زینتر پذیری مفید است بلکه برای مقاومت به اکسیداسیون نیز سودمند است.

۱- مقدمه

سرامیکهای دما بالا[1] یک گروه از مواد دیرگداز شامل بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزی می‌باشند. از این میان، بوریدهای نسوز مانند ZrB_2 دارای دمای ذوب بسیار بالایی (ZrB_2 با دمای ذوب ۳۰۴۰ °C) هستند. این مواد دارای خواصی از قبیل استحکام در حالت جامد، خاصیت خوب ترموشیمیایی و ترمومکانیکی، سختی بالای ۲۰ GPa، مقاومت خوردگی عالی در برابر آهن مذاب و سرباره‌ها و مقاومت به شوک حرارتی خوب، می‌باشند [۱].

کاربردهای عمده این مواد در هوافضا خصوصا در تولید ساختارهای تیز که در سرعت‌های بالا بسیار داغ می‌گردند مانند لبه‌های جلویی بال‌ها و دماغه- کلاهک‌هایی می‌باشد که در نسل‌های آینده حامل‌های سوپرسونیک قابلیت تحمل

[1] Ultra High Temperature Ceramics (UHTC)

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

شرایط دمایی سخت را داشته باشند [۲]. برای افزایش سرعت و قدرت مانور فضاپیما استفاده از باله‌هایی با لبه‌های جلویی تیز اجتناب ناپذیر است که این موضوع سبب افزایش دما در این بخش‌هاست [۳و۴]. با توجه به پیشرفت روز افزون در زمینه توسعه فضاپیماهای بالدار، لزوم وجود موادی با تحمل دمایی ۲۲۰۰°C اجتناب ناپذیر می‌باشد تا در برابر تبخیر، فرسایش و اکسایش در محیط‌های سخت مقاومت نماید [۵].

دمای ذوب بالای بوریدها به دلیل وجود انواع مختلف پیوندهای فلزی، کووالانسی و یونی می‌باشد. خواص یکتای این مواد، آنها را برای کاربردهای متنوع دیگر با ساختار دما بالا از قبیل الکترودهای قوس پلاسما، ابزارهای برش، المنت‌های کوره، بوته‌های ذوب مواد، لوله‌های مقاوم حرارتی جهت پالایش فولاد و قطعات وسایل الکتریکی مثل گرمکن‌ها و چاشنی‌ها، گزینه‌ای مناسب می‌کند[۱].

به صورت ویژه ZrB_2 دارای کمترین دانسیته تئوری در بین سرامیک‌های دما بالاست که آنرا برای کاربردهای فضایی گزینه‌ای مناسب می‌نماید. ولی به هر حال استفاده از این مواد به صورت تک فاز برای ساختارهایی با کاربرد دما بالا به دلیل مقاومت اکسایشی و سایشی کم، محدودیت دارد [۶و۷]. در تحقیقات انجام شده، جهت افزایش زینترپذیری از SiC به عنوان تقویت کننده و از B_4C به عنوان افزودنی استفاده شده است. روش‌های متنوعی برای ساخت این مواد وجود دارد [۸، ۹ و ۱۰] که از بین آنها روش زینتر بدون فشار به دلیل ساخت نمونه‌هایی با ابعاد نزدیک به نهایی و با کمترین نیاز به ماشین کاری انتخاب گردید.

بر اساس تحقیقات انجام گرفته با به کارگیری B_4C در نانوکامپوزیت‌های ZrB_2–SiC، ذرات B_4C به همراه نانو ذرات SiC در زمینه‌ی ZrB_2 پراکنده شده و به کامپوزیت خواص مکانیکی بهتری نسبت به کامپوزیت ZrB_2–SiC میکرون و ZrB_2 یکپارچه می‌بخشند. خصوصا تافنس شکست و استحکام خمشی در دمای اتاق افزایش می‌یابد. انجام آزمون‌های مقاومت به اکسیداسیون، نشان می‌دهد که در کامپوزیت‌هایی که B_4C به همراه SiC نانو به عنوان فاز ثانویه به کار رفته است، مقاومت به اکسیداسیون، به دلیل تشکیل محصولات اکسیدی یکپارچه محافظ در سطح، بالاست.

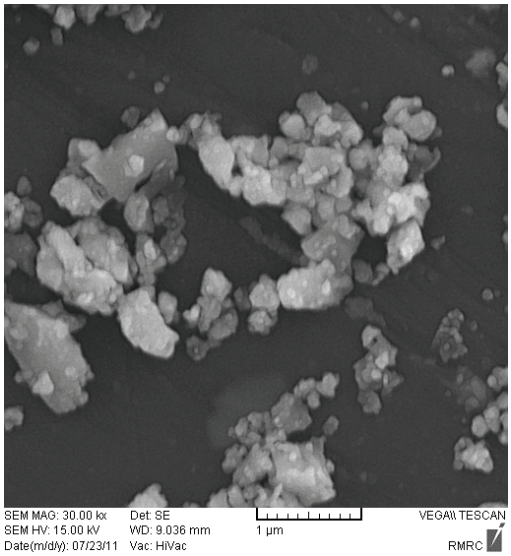
۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مصرفی شامل پودر ZrB_2 با اندازه دانه زیر ۱۰ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر SiC با اندازه دانه ۹ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر نانو SiC با اندازه دانه ۴۰ نانومتر و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر B_4C با اندازه دانه ۱۵ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪ تهیه شده از کشور روسیه (ناخالصی‌ها عمدتا کربن هستند) و رزین فنولیک به میزان ۰/۵ درصد به عنوان چسب برای مواد خام که در اثر حرارت ۳۰ درصد وزنی آن به کربن تبدیل شده و نقش کمک زینتر را دارد و اتانول به عنوان محیط آسیاب بود.

برای بهبود عملیات زینترپذیری پودر ZrB_2 به مدت دو ساعت آسیاب گردید (Z2). جهت خردایش پودرها از آسیاب سیاره‌ای در محیط اتانول و از جنس کاربید تنگستن با گلوله‌هایی از همین جنس و با سرعت چرخش ۱۵۰rpm استفاده شد. نسبت وزن گلوله‌ها به پودر ۱۹ در نظر گرفته شد. تصویر SEM از اندازه دانه ZrB_2 پس از دو ساعت آسیاب در شکل۱ آمده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]



شکل ۱- تصویر SEM از اندازه دانه ZrB_2 پس از دو ساعت آسیاب

در ابتدای تحقیق نمونه‌هایی از پودر ZrB_2 که قبلا به مدت دو ساعت آسیاب شده بود (Z_2)، به همراه درصدهای مختلف SiC (شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) شامل نانو و میکرون تهیه گردید [۶] که در نهایت نتایج نشان از دانسیته نسبی بهتر ۱۵٪ SiC میکرون و ۱۰٪ SiC نانو داشت. و در انتها از مقادیر مختلفی از B_4C به عنوان افزودنی به شرح جدول ۱ استفاده گردید [۱۱ و ۱۲]. در مورد نمونه‌های نانو برای جلوگیری از آگلومره شدن ذرات، ابتدا پودر نانو SiC مورد نیاز در الکل به مدت دو ساعت در حمام آلتراسونیک پراکنده گردیده و سپس وارد محیط آسیاب شد.

مواد بعد از عبور از الک با مش ۷۰ گرانوله گردید. در مرحله بعدی مواد گرانوله در داخل قالب پرس تک محوره قرار گرفت. نمونه‌ها به شکل استوانه‌هایی با قطر ۱۰mm و ارتفاع ۵mm تشکیل شدند. فشار اعمالی بر نمونه ۸۰ MPa بود. سپس نمونه‌ها تحت فشار ۲۰۰ MPa وارد محیط CIP گردید.

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های دمای ۲۱۰۰ و دمای ۲۱۵۰ درجه سلسیوس

کد نمونه	ترکیب
ZSB1	ZrB2-15%SiC-1%B4C
ZSB3	ZrB2-15%SiC-3%B4C
ZSB5	ZrB2-15%SiC-5%B4C
ZSB7	ZrB2-15%SiC-7%B4C
ZSB9	ZrB2-15%SiC-9%B4C
ZSNB1	ZrB2-10%SiCnano-1%B4C
ZSNB3	ZrB2-10%SiCnano-3%B4C
ZSNB5	ZrB2-10%SiCnano-5%B4C
ZSNB7	ZrB2-10%SiCnano-7%B4C
ZSNB9	ZrB2-10%SiCnano-9%B4C

پیرولز در دو مرحله مجزا انجام گرفت که اولی برای یافتن دمای مناسب خروج بایندر و دومی جزء مراحل عملیات زینتر بود. در پیرولیز مرحله اول، برای اطمینان از صحت پیرولیز و خروج بایندر، مواد برای آنالیز TGA ارسال گردید که نتایج نشان از خروج مواد بایندرتا دمای ۹۰۰ °C دارد [۱۱ و ۱۲]. فرایند پیرولیز در دمای ۹۵۰°C و با سرعت گرمایش ۱°C/min در اتمسفر آرگون به مدت زمان ۶ ساعت انجام گردید. فرایند زینتر بدون فشار با سرعت گرمایش ۱۰°C/min در دمای ۲۲۰۰°C به مدت زمان یک ساعت، تحت خلاء و آرگون انجام می‌شود. به منظور اطمینان از حذف مواد فرار، یک توقف به مدت یک ساعت در دمای ۹۰۰°C اعمال می‌شود. سرعت گرمایش کوره از دمای محیط تا دمای ۹۰۰ درجه برابر ۶°C/min می‌باشد [۱۳ و ۱۴]. به منظور انجام واکنش های حذف ناخالصی‌های اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند ZrO_2)، که مانع از تراکم‌پذیری می‌گردند، کوره از دمای ۹۰۰ تا ۱۶۵۰°C با سرعت ۷°C/min گرم شده و به مدت ۳ ساعت در این دما

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

نگه داشته می‌شود. به دلیل تشکیل محصولات گازی ناشی از حذف مواد فرار از قبیل B_2O_3، CO و غیره، تا دمای ۱۶۵۰ کوره تحت خلا خواهد بود. از دمای ۱۶۵۰ تا دمای نهایی زینتر کوره تحت اتمسفر آرگون گرم می‌شود [۱۵، ۱۶ و ۱۷]. عملیات زینتر بدون فشار در دماهای ۲۰۵۰°C، ۲۱۰۰°C، ۲۱۵۰°C و ۲۲۰۰°C به مدت یک ساعت، صورت پذیرفت.

در پایان مراحل پیرولیز و زینتر، ابعاد نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و تغییرات حجم ثبت گردید.

اندازه‌گیری دانسیته نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C373 انجام گرفت.

سختی نمونه‌ها با روش ویکرز براساس استاندارد ASTM C1327 محاسبه شد [۱۸].

میزان تافنس، با استفاده از استاندارد ASTM C1421-16 تعیین گردید [۱۹].

در زمینه اکسیداسیون تحقیقات فراوانی صورت گرفته است. این خاصیت با اعمال تغییرات در دمای اکسیداسیون یا بررسی اثر نوع افزودنی مورد تحقیق قرار گرفته است [۲۰ و ۲۱].

نمونه‌های زینتر شده در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C در کوره اکسیداسیون با نرخ حرارتی ۱۰°C/min به مدت ۲/۵ ساعت به دمای ۱۵۰۰°C رسیدند و سپس به مدت نیم ساعت در این دما نگه‌داری گردیدند. در تمامی مراحل نمونه‌ها در جریان هوا قرار داشتند. پس از انجام فرایند نمونه‌ها از نظر ظاهری و تغییرات وزنی مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری دانسیته، سختی و اندازه دانه نمونه‌های دارای درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو که در دمای ۲۲۰۰°C زینتر گردیدند، در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- دانسیته، سختی و اندازه دانه نمونه‌های دارای درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو که در دمای ۲۲۰۰°C زینتر گردیدند.

کد نمونه	اندازه دانه زمینه micron	اندازه دانه تقویت کننده micron	سختی GPa	دانسیته نسبی
Z2	۱۰/۵	-	۱۳/۴±۰/۶	۹۱/۳۴
ZS5	۱۵/۴	۸/۳۷	۱۳/۶±۰/۲	۹۲/۹۵
ZS10	۱۳/۱۲	۸/۱۵	۱۳/۸±۰/۴	۹۴/۹۷
ZS15	۱۰/۵	۸	۱۴±۰/۳	۹۶/۲۴
ZS20	۱۰/۸	۱۲/۴۷	۱۳/۹±۰/۵	۹۵/۰۳
ZSn5	۱۷/۶۷	۶/۶۵	۱۳/۹±۰/۲	۹۴/۷۹
ZSn10	۱۰	۵/۲۷	۱۵±۰/۴	۹۸/۱۲
ZSn15	۱۵/۳۸	۸/۲۸	۱۴/۲±۰/۳	۹۷/۱۵
ZSn20	۱۵/۳۸	۹	۱۳/۶±۰/۴	۹۴/۶۵

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

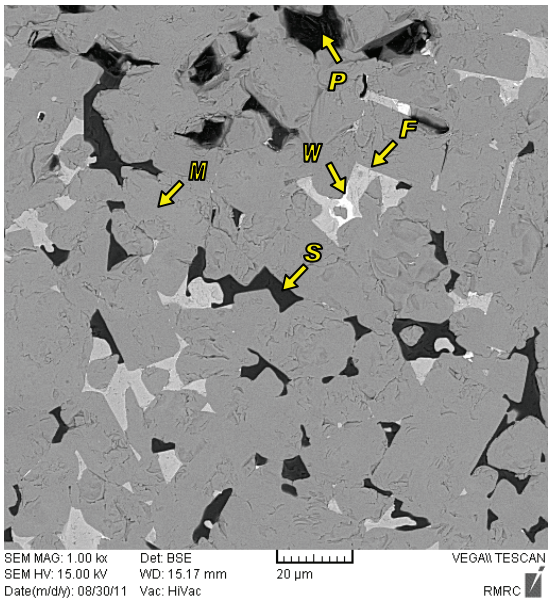
نتایج جدول ۲ حاکی از آن است که در نمونه‌های نانو بیشترین دانسیته نسبی و کمترین میزان تخلخل در ۱۰ درصد وزنی افزودنی SiC، و در نمونه‌های میکرون ۱۵ درصد وزنی می‌باشد. این نتایج با برخی از تحقیقات صورت گرفته تطابق دارد [۳]. در مورد نمونه‌های نانو به نظر می‌رسد توزیع ذرات در نمونه‌ها تا ۱۰ درصد وزنی مناسب است اما با افزایش میزان پودر نانو، پدیده آگلومراسیون ذرات مشاهده می‌شود که سبب کاهش دانسیته نسبی و افزایش تخلخل می‌گردد. همچنین در مورد ذرات میکرون با افزایش بیش از ۱۵ درصدی ذرات، توزیع نامناسب در نمونه و در نهایت کاهش دانسیته مشاهده می‌شود.

بر اساس نتایج جدول۲، در ۲۰ درصد وزنی از پودر SiC دانسیته نسبی نمونه‌های نانو از نمونه‌های میکرون کاهش بیشتری را نشان می‌دهند که احتمالا به دلیل تشدید پدیده آگلومراسیون در این مقدار از افزودنی و در نتیجه سبب کاهش دانسیته نسبی در درصدهای وزنی بالاتری از SiC می‌باشد.

شکل ۲ تصویر SEM از نمونه ZrB_2-10wt% nanoSiC می‌باشد که در دمای ۲۲۰۰°C زینتر گردیده است.

همان‌گونه که در شکل ۲ ملاحظه می‌گردد چهار فاز قابل تشخیص است که با نام‌های M، S، F و W نامگذاری گردیده است. آنالیز EDS از این فازها نشان می‌دهد که M فاز زمینه شامل دانه‌های ZrB_2 است. بخش‌های خاکستری رنگ F حاوی ترکیبات بین فازی (Zr,W)C است که از ترکیب فازهای ZrB_2 و WC می‌باشد. فاز سیاه رنگ S شامل دانه‌های SiC می‌باشد. و در نهایت بخش‌های سفید رنگ W حاوی ذرات WC می‌باشد که از محیط آسیاب وارد گردیده است.

قسمتی که با P نشان داده شده تخلخل می‌باشد. همان‌گونه که انتظار می‌رود فازهای سنگین تر به دلیل بازتابش بهتر الکترون‌ها، دارای رنگ‌های روشن‌تری هستند. بررسی تغییرات سختی در دماهای مختلف نیز در شکل ۳ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش دمای زینتر سختی افزایش یافته است.

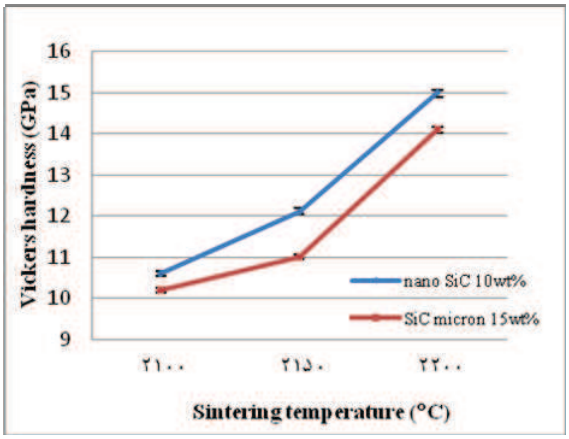


شکل ۲- تصویر SEM از نمونه ZrB_2-10wt% nanoSiC زینتر شده در دمای ۲۲۰۰°C

سختی نمونه‌های نانو نیز بیشتر از نمونه‌های میکرون می‌باشد. افزایش سختی رابطه مستقیمی با افزایش دانسیته نسبی دارد. از طرفی با کوچک‌تر شدن ابعاد ذرات SiC از میکرون به نانو، احتمالا توزیع ذرات نانو در زمینه سبب افزایش سختی می‌گردد.

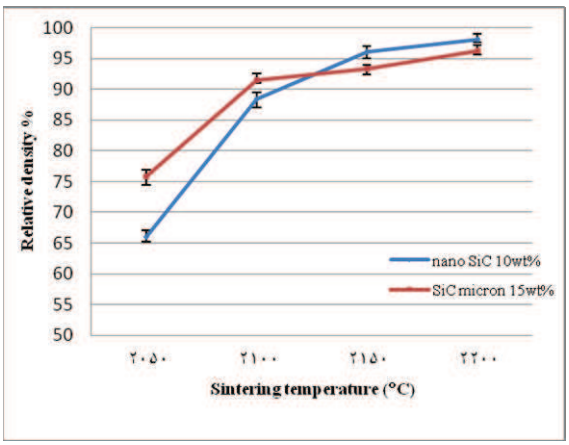
[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]



شکل ۳- تغییرات سختی در دماهای مختلف

روند تغییرات دانسیته نسبی با تغییرات دما نیز در شکل ۵ قابل مشاهده است. همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزایش دما تراکم پذیری بهبود یافته است. به نظر می‌رسد با افزایش دما، به دلیل رشد دانه‌ها و بهبود تراکم‌پذیری، سختی و دانسیته نسبی افزایش یافته است. این موضوع در تصاویر SEM قابل مشاهده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری دانسیته، سختی، تافنس و اندازه دانه نمونه‌های دارای درصدهای مختلف وزنی B_4C به همراه ۱۵ درصد وزنی SiC میکرون و ۱۰ درصد وزنی SiC نانو که در دمای ۲۱۰۰°C زینتر گردیدند، در جدول ۳ آمده است.



شکل ۴- تغییرات دانسیته نسبی با تغییرات دما

بر اساس اطلاعات جدول ۳ در سه درصد وزنی از افزودنی B_4C در هر دو نمونه میکرون و نانو بالاترین دانسیته نسبی، سختی و تافنس حاصل گردیده است. جهت توجیه این موضوع می‌توان به تحقیقی که توسط Fahrenholtz و همکارانش، بر روی زینتر بدون فشار ZrB_2 با افزودنی دو درصد وزنی B_4C و یک درصد وزنی کربن انجام گرفت، اشاره نمود [۱۱]. این تحقیق نشان داد که B_4C و کربن با حذف ناخالصی‌های سطحی ZrO_2 و B_2O_3 سبب ارتقاء زینتر پذیری شده و ضمنا از رشد دانه‌ها نیز جلوگیری می‌نمایند.

واکنش‌هایی که در این رابطه انجام می‌گیرند به صورت ذیل می‌باشند.

$$7ZrO_2+5B_4C \rightarrow 7ZrB_2+5CO(g)+3B_2O_3(l) \quad (1)$$

$$2ZrO_2+B_4C+3C \rightarrow 2ZrB_2+4CO(g) \quad (2)$$

$$ZrO_2+B_2O_3(l)+5C \rightarrow ZrB_2+5CO(g) \quad (3)$$

با توجه به وجود خلا در دمای زیر ۱۶۰۰°C گاز CO از محیط خارج می‌گردد. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که واکنش‌های ۱ تا ۳ به ترتیب در دماهای ۹۲۸°C، ۱۰۰۰°C و ۱۰۴۴°C با فرض فشار جزئی ۲۵Pa برای گاز CO صورت می‌پذیرد. از نظر ترمودینامیکی واکنش ۱ بیشترین نیروی محرکه را دارا می‌باشد و عمده‌ترین واکنش پاسخگو در قبال زینتر ZrB_2 به همراه B_4C می‌باشد. این واکنش منجر به ایجاد B_2O_3 مایع می‌گردد که باعث رشد دانه‌ها شده و در صورت عدم حذف سبب جلوگیری از تراکم پذیری می‌گردد. بالای ۱۲۰۰°C، B_2O_3 شدت تبخیر زیادی دارد ولی حتی تا دمای ۱۴۰۰°C

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

نیز بدون حضور افزودنی واکنش دهنده، حدود ۱۰ درصد از B_2O_3 ممکن است در بین دانه‌های ZrB_2 بماند. آنالیز واکنش‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که ZrO_2 و B_2O_3 مایع می‌توانند با حضور B_4C و کربن، حذف گردند.

جدول ۳- خواص مکانیکی نمونه‌های زینتر شده میکرون و نانو در دمای ۲۱۰۰°C

درصد تغییر وزن اکسیداسیون	تافنس $MPam^{1/2}$	سختی GPa	دانسیته درصد	اندازه دانه B_4C میکرون	اندازه دانه SiC میکرون	کد نمونه
۱/۵۳	۱/۶۸	۱۰/۲±۰/۲	۹۱/۵	-	۴/۷	ZSB0
۰/۸۳	۲/۲۴	۱۲/۵۶±۰/۴	۹۴/۵۴	۵	۶/۲	ZSB1
۰/۵	۳/۱۶	۱۴/۵۹±۰/۳	۹۵/۴	۶/۲	۷/۶۷	ZSB3
۰/۲۵	۱/۹۲	۱۳/۸۵±۰/۵	۹۴/۱۱	۱۲/۱	۱۴/۲	ZSB5
-۰/۱۴	۱/۷۷	۱۲/۷۸±۰/۲	۹۳/۲۳	۱۷/۱	۱۷/۶	ZSB7
-۰/۱۵	۱/۶۸	۱۲/۲۵±۰/۴	۹۲/۱۳	۱۸/۵	۲۱/۶	ZSB9
۱/۸۵	۱/۷۴	۱۰/۴۶±۰/۲	۸۸/۵۷	-	۴/۱	ZSNB0
۰/۷۷	۲/۷۹	۱۲/۹۲±۰/۱	۹۵/۳۳	۴/۹	۵/۱	ZSNB1
۰/۴۲	۳/۸	۱۴/۸۵±۰/۵	۹۷/۰۶	۱	۰/۵	ZSNB3
۰/۳۲	۲/۹۸	۱۴/۳۸±۰/۳	۹۶/۰۳	۱۱	۱۲	ZSNB5
-۰/۲۷	۲/۴۲	۱۳/۷۴±۰/۴	۹۴/۹۵	۱۶	۱۵	ZSNB7
-۰/۲۹	۲/۲۳	۱۲/۹۳±۰/۲	۹۴/۰۸	۱۷/۵	۱۷	ZSNB9

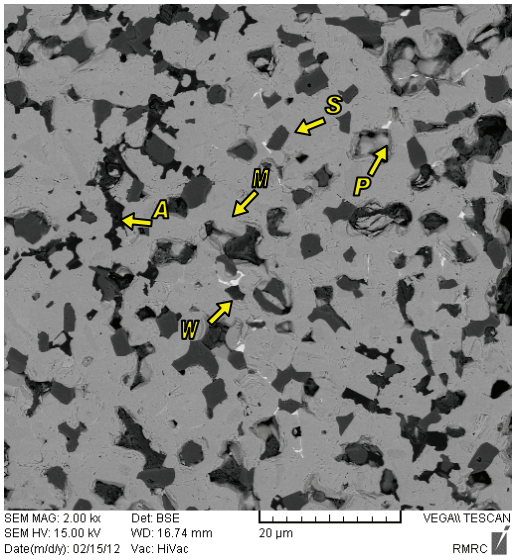
نتایج نشان دهنده بالاترین میزان دانسیته نسبی در سه درصد وزنی از افزودنی B_4C می‌باشد. عوامل واکنشی به واسطه واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند ZrO_2 و B_2O_3)، که مانع از تراکم پذیری می‌گردند، باعث ارتقاء تراکم پذیری می‌گردند. مهمترین عوامل واکنشی که اخیرا مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل B_4C، C و یا WC می‌باشد [۱۱و۱۲]. وجود این عوامل سبب تراکم پذیری بهتر نمونه‌ها گردیده است. از طرفی افزودن بیش از حد B_4C سبب پدیده درشت شدن دانه و رشد دانه گردیده و در نتیجه زینتر پذیری را مشکل می‌سازد [۱۱].

شکل ۵ تصویر SEM از نمونه ZrB_2-10 wt % nanoSiC-3 wt % B_4C می‌باشد که در دمای ۲۱۰۰°C زینتر گردیده است. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد چهار فاز قابل تشخیص است که با نام‌های M، S، A و W نامگذاری گردیده است. آنالیز EDS از این فازها نشان می‌دهد که M فاز زمینه شامل دانه‌های ZrB_2 است. بخش‌های سیاه رنگ A شامل دانه‌های B_4C می‌باشد. فاز تیره رنگ S شامل دانه‌های SiC می‌باشد. و در نهایت بخش‌های سفید رنگ W حاوی ذرات WC می‌باشد که از محیط آسیاب وارد گردیده است. قسمتی که با P نشان داده شده تخلخل می‌باشد. مقایسه دو تصویر SEM (شکل ۲ و شکل ۵) نشان می‌دهد که اندازه دانه‌ها در شکل ۵ به میزان

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

زیادی کاهش یافته و دانه‌ها توزیع یکنواخت‌تری نسبت به شکل ۲ دارند و از طرفی دانسیته و سختی این دو نمونه، تغییر چندانی نداشته است. به نظر می‌رسد حضور B_4C سبب تراکم پذیری مناسب‌تر در دمای پایین‌تر (۲۱۰۰°C) گردیده است.

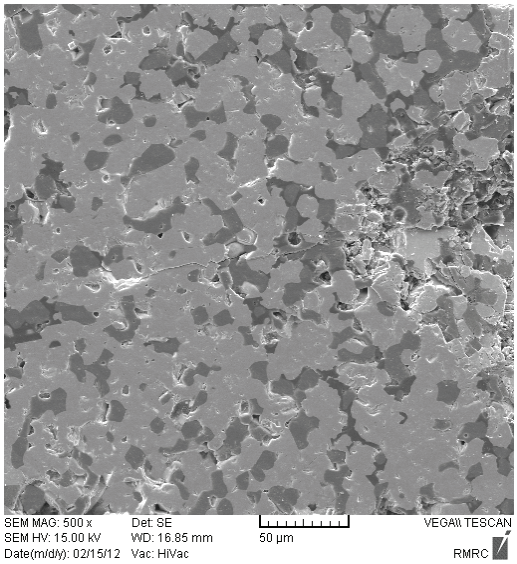


شکل ۵- تصویر SEM از نمونه ZrB2-10 wt % nanoSiC-3 wt % B4C **زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C**

پس از انجام اکسیداسیون در دمای ۱۵۰۰°C و به مدت نیم ساعت، نمونه‌ها از لحاظ ظاهری تغییرات چندانی نشان ندادند که احتمالا با افزایش زمان اکسیداسیون، به دلیل نرخ بالای تبخیر B_2O_3 نتایج آزمایش تغییر خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده، کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد B_4C رخ داد. در موارد بدون افزودنی اکسید شدن زیرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای B_4C خروج B_2O_3 سبب کاهش وزن شده است. به نظر می‌رسد در درصدهای بالای B_4C، میزان زیادی از آن اکسید می‌گردد و به صورت B_2O_3 از محیط خارج می‌گردد که سبب ایجاد حفرات در سطح کامپوزیت می‌گردد. موضوع کاهش وزن در برخی از منابع به وضوح مورد اشاره قرار گرفته است [۲۲].

همانگونه که در برخی از منابع اشاره گردیده است به نظر می‌رسد در نمونه نانو، حضور یک لایه اکسید نازک بر روی سطح می‌تواند عیوب سطحی را بدون آنکه سبب ایجاد ترک‌ها یا عیوب جدید بر سطح اکسیدی گردد، ترمیم نماید. و در نتیجه با قرار گرفتن در محیط اکسیدی، وجود این لایه نقش به سزایی در افزایش استحکام ایفا می‌نماید. در مقابل در مورد نمونه حاوی SiC در ابعاد میکرون، به دلیل تشکیل یک لایه شیشه‌ای ضخیم و وجود عیوب بین لایه اکسیدی و خود کامپوزیت (بالک)، با قرار گرفتن این کامپوزیت در محیط‌های اکسیدی کاهش استحکام را خواهیم داشت [۶].

در شکل ۶ تصویر SEM از مسیر حرکت ترک در یکی از گوشه‌های فرو رونده سختی سنج ویکرز آورده شده است. این تصویر مربوط به نمونه ZrB_2-15 wt % SiC-3 wt % B_4C زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C می‌باشد. با توجه به تصویر، عبور ترک از دانه‌های فاز ثانویه سبب انحراف ترک و افزایش تافنس می‌گردد.

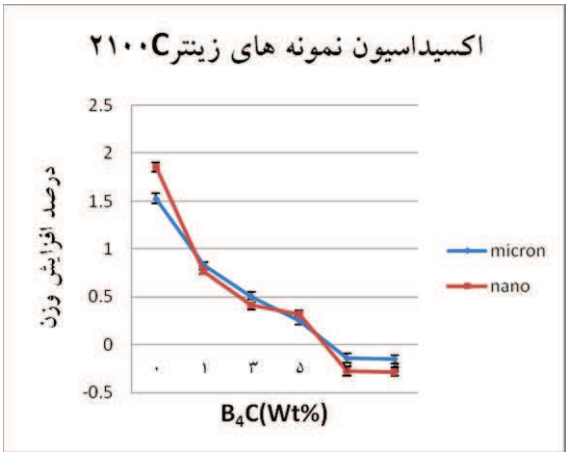


شکل ۶- تصویر SEM از مسیر حرکت ترک در نمونه ZrB_2-15 wt % SiC-3 wt % B_4C

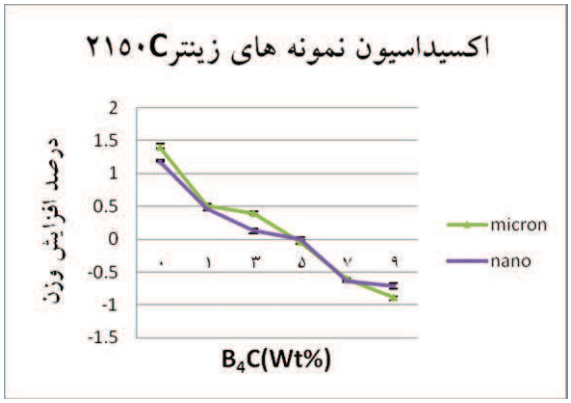
[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌های زینتر شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C به ترتیب در تصاویر ۷ و ۸ قابل مشاهده است.



شکل ۷- مقایسه تغییرات وزن نمونه‌های نانو و میکرون زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C در دمای اکسیدی ۱۵۰۰°C



شکل ۸- مقایسه تغییرات وزن نمونه‌های نانو و میکرون زینتر شده در دمای ۲۱۵۰°C در دمای اکسیدی ۱۵۰۰°C

کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد وزنی کاربید بور رخ داده است. در موارد بدون افزودنی اکسید شدن زیرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای B_4C خروج B_2O_3 سبب کاهش وزن شده است.

۴- نتیجه‌گیری

- بررسی اثر افزودن درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو به عنوان فاز ثانویه نشان دهنده تاثیرات مثبت و خواص مناسب‌تر به کارگیری پودر نانو در مقایسه با میکرون می‌باشد که این موضوع در نتایج دانسیته و تصاویر SEM قابل ملاحظه می‌باشد. در نهایت نتایج نشان داد که بالاترین خواص نانو در ۱۰ درصد وزنی SiC و ۳ درصد وزنی B_4C، شامل دانسیته نسبی ۹۷٪، سختی ۱۴/۸ GPa و تافنس ۳/۸ $MPam^{1/2}$ می باشد.
- افزودن B_4C سبب تسهیل در امر زینتر می‌گردد. همچنین جلوگیری از رشد دانه در درصدهای وزنی پایین، خصوصا در سه درصد وزنی سبب کمک به فرایند زینتر پذیری گردید.
- به نظر می‌رسد که با افزودن یک تا پنج درصد وزنی B_4C، مقاومت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد. تشکیل فاز مایع B_2O_3 بر روی سطح تا دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نقش محافظ اکسایشی را ایفا می‌نماید. با توجه به تمایل B_4C به اکسید شدن قبل از ZrB_2 این ماده کمتر اکسید می‌گردد.

مراجع

[1] Sigrun N. Karlsdottir "Oxidation Behavior of Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composites at High Temperatures" Materials Science and Engineering in the University of Michigan, 2007.

[2] F. Monteverde, A. Bellosi and Luigi Scatteia "Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications" Materials Science and Engineering A 485, pp. 415–421, 2008.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

[3] Ronald Loehman, Erica Corral, Hans Peter Dumm, Paul Kotula, and Rajan Tandon "Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications" Sandia Report, Sand, pp. 2006-2925.

[4] Stanley R Levine, Mrityunjay (Jay) Singh and Elizabeth J. Opila "Robust UHTC for Passive Sharp Leading Edge Applications" NASA Glenn Research Center Cleveland, Ohio 44135 January 27-31, 2003.

[5] Ing Arturo Francese "Numerical and Experimental Study of UHTC Materials for Atmospheric Re-entry" Universita' Degli Studi Di Napoli "Federico II" 2006.

[6] Shu-Qi Guo "Densification of ZrB_2-based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 995–1011, 2009.

[7] Fei Peng "Pressureless Sintering and Oxidation Resistance of ZrB_2 Based Ceramic Composites" Georgia Institute of Technology, 2009.

[8] T. Venkateswaran, B. Basu a, G.B. Raju and Doh-Yeon Kim "Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, pp. 2431–2440, 2006.

[9] James W. Zimmermann, Greg E. Hilmas, William G. Fahrenholtz, Frederic Monteverde and Alida Bellosi "Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB_2–SiC ceramics" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 2729–2736, 2007.

[10] Qu Qiang, Zhang Xinghong, Meng Songhe, Han Wenbo, Hong Changqing and Han Jiecai "Reactive hot pressing and sintering characterization of ZrB_2–SiC–ZrC composites" Materials Science and Engineering A 491, pp. 117–123, 2008.

[11] Sumin Zhu, William G. Fahrenholtz, Gregory E. Hilmas, and Shi C. Zhang "Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions" Department of Materials Science and Engineering, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri 65409, The American Ceramic Society, 2007.

[12] Hui Zhang, Yongjie Yan, Zhengren Huang, Xuejian Liua and Dongliang Jianga "Pressureless sintering of ZrB_2–SiC ceramics: the effect of B_4C content" Scripta Materialia, Vol. 60, pp. 559–562, 2009.

[13] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB_2 composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 636, 481 Jan. 13, 1987

[14] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB_2 composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 668, 643 May.26, 1987.

[15] Shi C. Zhang, Gregory E.Hilmas and William G.Fahrenholtz, "Pressurelessly sintered zirconium diboride/silicon carbide composite bodies and a method for producing the same" U.S.PATENT, N: US 2007/0270302 A1, Nov.22, 2007.

[16] Shi C. Zhang, Gregory E. Hilmas and William G.Fahrenholtz, "method for Pressurelessly sintering zirconium diboride/silicon carbide composite bodies to high densities" U.S.PATENT, N: US 2008/0227619 A1, Sep.18,2008.

[17] Shi C. Zhang, Gregory E. Hilmas and William G.Fahrenholtz, "High-density pressurelessly sintered zirconium diboride/silicon carbide composite bodies and a method for producing the same" U.S.PATENT, N: US 2009/0048087 A1, Feb.19, 2009.

[18] "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics" ASTM C1327 Reapproved 2003.

[19] ASTM C1421-16, Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]

Ambient Temperature, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

[20] Jiecai Han, Ping Hu, Xinghong Zhang, Songhe Meng and Wenbo Han "Oxidation-resistant ZrB_2–SiC composites at 2200°C" Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 799–806, 2008.

[21] S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas "Oxidation of ZrB_2 and ZrB_2-SiC Ceramics with Tungsten Additions" AIR FORCE RESEARCH LABORATORY, University of Missouri-Rolla, FEBRUARY 2009.

[22] F. Monteverde, A. Bellosi and S. Guicciardi "Processing and properties of zirconium diboride-based composites" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22 , pp. 279–288, 2002.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.6.5]