

## بررسی تاثیر میزان SiC و B<sub>4</sub>C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون ایزوترم نانو کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC-B<sub>4</sub>C

علی رزمجو\*، مه‌ری مشهدی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

\* razmjoo\_a@yahoo.com

### چکیده:

ZrB<sub>2</sub> از جمله سرامیک‌های دما بالا با دمای ذوب بسیار بالای ۳۰۴۰°C می‌باشد که خواص منحصر به فردی دارد. از مشکلات عمده ZrB<sub>2</sub> زینتر پذیری ضعیف آن است که در این تحقیق با افزودن SiC در ابعاد میکرون و نانومتر، به عنوان فاز ثانویه و B<sub>4</sub>C به عنوان افزودنی سعی در رفع این مشکل گردید. مطالعات منظمی بر روی زینتر بدون فشار نانو کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-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<sub>4</sub>C 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. نانو کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC با ۱۰ درصد وزنی SiC نانو و ۳ درصد وزنی B<sub>4</sub>C دارای سختی میانگین ۱۴/۸۵±۰/۵ GPa و تافنس ۲/۸ MPam<sup>1/2</sup> 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<sub>4</sub>C نه تنها برای زینتر پذیری مفید است بلکه برای مقاومت به اکسیداسیون نیز سودمند است.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۳ دی ۱۳۹۶

### کلید واژه:

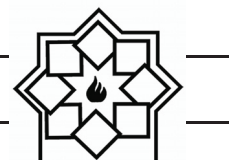
نانوکامپوزیت، زینتر بدون فشار، دیپورید زیرکونیوم، B<sub>4</sub>C، خواص مکانیکی

### ۱- مقدمه

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

سرامیک‌های دما بالا<sup>۱</sup> یک گروه از مواد دیرگداز شامل بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزی می‌باشند. از این میان، بوریدهای نسوز مانند ZrB<sub>2</sub> دارای دمای ذوب بسیار بالایی (ZrB<sub>2</sub> با دمای ذوب ۳۰۴۰°C) هستند. این مواد دارای خواصی از قبیل استحکام در حالت جامد، خاصیت خوب

<sup>1</sup> Ultra High Temperature Ceramics (UHTC)



ذرات SiC در زمینه‌ی ZrB<sub>2</sub> پراکنده شده و به کامپوزیت خواص مکانیکی بهتری نسبت به کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC میکرون و ZrB<sub>2</sub> یکپارچه می‌بخشند. خصوصاً تافنس شکست و استحکام خمشی در دمای اتاق افزایش می‌یابد. انجام آزمون‌های مقاومت به اکسیداسیون، نشان می‌دهد که در کامپوزیت‌هایی که B<sub>4</sub>C 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<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>C با اندازه دانه ۱۵ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪ تهیه شده از کشور روسیه (ناخالصی‌ها عمدتاً 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<sub>2</sub> 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 ۱۵۰ rpm استفاده شد. نسبت وزن گلوله‌ها به پودر ۱۹ در نظر گرفته شد. تصویر SEM از اندازه دانه ZrB<sub>2</sub> پس از دو ساعت آسیاب در شکل ۱ آمده است.

شرایط دمایی سخت را داشته باشد [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 [۳ و ۴]. 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، بوت‌های ذوب مواد، لوله‌های مقاوم حرارتی جهت پالایش فولاد و قطعات وسایل الکتریکی مثل گرمکن‌ها و چاشنی‌ها، گزینه‌ای مناسب می‌کند [۱].

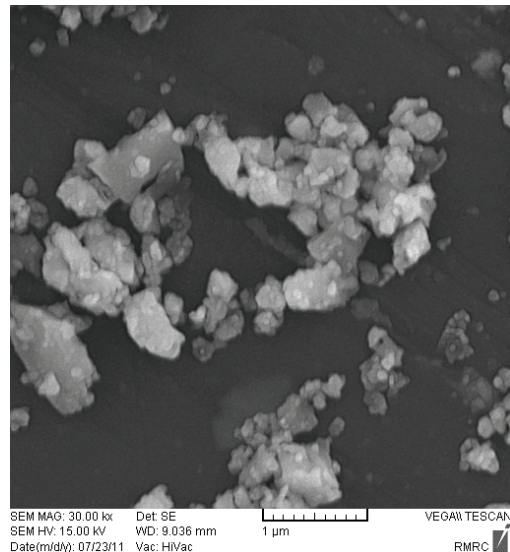
به صورت ویژه ZrB<sub>2</sub> دارای کمترین دانسیته تئوری در بین سرامیک‌های دما بالاست که آنرا برای کاربردهای فضایی گزینه‌ای مناسب می‌نماید. ولی به هر حال استفاده از این مواد به صورت تک فاز برای ساختارهایی با کاربرد دما بالا به دلیل مقاومت اکسایشی و سایشی کم، محدودیت دارد [۶ و ۷]. در تحقیقات انجام شده، جهت افزایش زینترپذیری از SiC به عنوان تقویت کننده و از B<sub>4</sub>C 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<sub>4</sub>C در نانو کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC، ذرات B<sub>4</sub>C به همراه نانو



جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های دمای ۲۱۰۰ و دمای ۲۱۵۰

درجه سلسیوس	
کد نمونه	ترکیب
ZSB1	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-1%B <sub>4</sub> C
ZSB3	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-3%B <sub>4</sub> C
ZSB5	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%B <sub>4</sub> C
ZSB7	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-7%B <sub>4</sub> C
ZSB9	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-9%B <sub>4</sub> C
ZSNB1	ZrB <sub>2</sub> -10%SiCnano-1%B <sub>4</sub> C
ZSNB3	ZrB <sub>2</sub> -10%SiCnano-3%B <sub>4</sub> C
ZSNB5	ZrB <sub>2</sub> -10%SiCnano-5%B <sub>4</sub> C
ZSNB7	ZrB <sub>2</sub> -10%SiCnano-7%B <sub>4</sub> C
ZSNB9	ZrB <sub>2</sub> -10%SiCnano-9%B <sub>4</sub> C

شکل ۱- تصویر SEM از اندازه دانه ZrB<sub>2</sub> پس از دو

## ساعت آسیاب

پیروزل 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 بایندر تا 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 واکنش‌های حذف ناخالصی‌های اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند ZrO<sub>2</sub>)، 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

در ابتدای تحقیق نمونه‌هایی از پودر ZrB<sub>2</sub> که قبلاً به مدت دو ساعت آسیاب شده بود (Z<sub>2</sub>)، 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<sub>4</sub>C 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 ۱۰ mm و ارتفاع ۵ mm تشکیل شدند. فشار اعمالی بر نمونه ۸۰ MPa بود. سپس نمونه‌ها تحت فشار ۲۰۰ MPa وارد محیط CIP گردید.



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.

نگه داشته می‌شود. به دلیل تشکیل محصولات گازی ناشی از حذف مواد فرار از قبیل B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، 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].

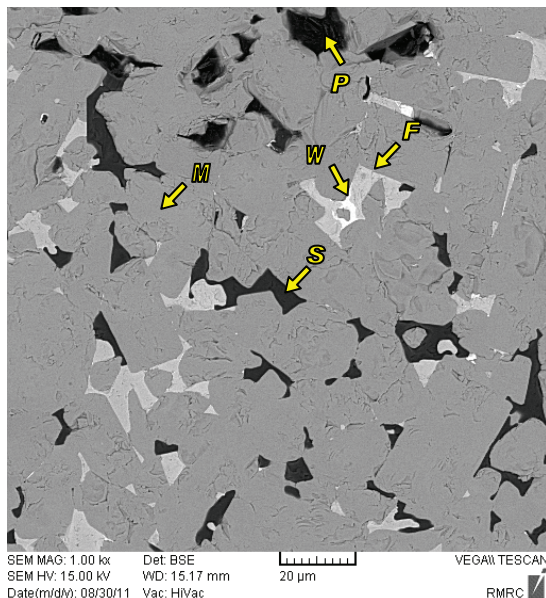
در زمینه اکسیداسیون تحقیقات فراوانی صورت گرفته است.

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



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<sub>2</sub>-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، احتمالاً توزیع ذرات نانو در زمینه سبب افزایش سختی می‌گردد.

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 جدول ۲، در ۲۰ درصد وزنی از پودر SiC دانسیته نسبی نمونه‌های نانو از نمونه‌های میکرون کاهش بیشتری را نشان می‌دهند که احتمالاً به دلیل تشدید پدیده آگلومراسیون در این مقدار از افزودنی و در نتیجه سبب کاهش دانسیته نسبی در درصدهای وزنی بالاتری از SiC می‌باشد.

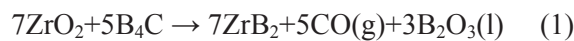
شکل ۲ تصویر SEM از نمونه ZrB<sub>2</sub>-10wt% nanoSiC می‌باشد که در دمای ۲۲۰۰°C زینتر گردیده است.

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<sub>2</sub> است. بخش‌های خاکستری رنگ F حاوی ترکیبات بین فازهای (Zr,W)C است که از ترکیب فازهای ZrB<sub>2</sub> و WC می‌باشد. فاز سیاه رنگ S شامل دانه‌های SiC می‌باشد. و در نهایت بخش‌های سفید

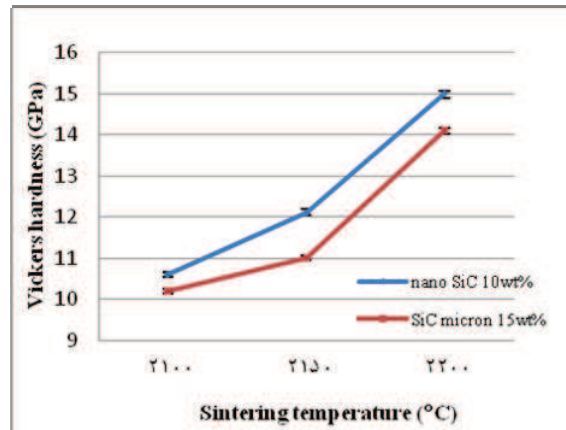


بر اساس اطلاعات جدول ۳ در سه درصد وزنی از افزودنی B<sub>4</sub>C در هر دو نمونه میکرون و نانو بالاترین دانسیته نسبی، سختی و تافنس حاصل گردیده است. جهت توجیه این موضوع می‌توان به تحقیقی که توسط Fahrenholtz و همکارانش، بر روی زینتر بدون فشار ZrB<sub>2</sub> با افزودنی دو درصد وزنی B<sub>4</sub>C و یک درصد وزنی کربن انجام گرفت، اشاره نمود [۱۱]. این تحقیق نشان داد که B<sub>4</sub>C و کربن با حذف ناخالصی‌های سطحی ZrO<sub>2</sub> و B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سبب ارتقاء زینتر پذیری شده و ضمناً از رشد دانه‌ها نیز جلوگیری می‌نمایند.

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

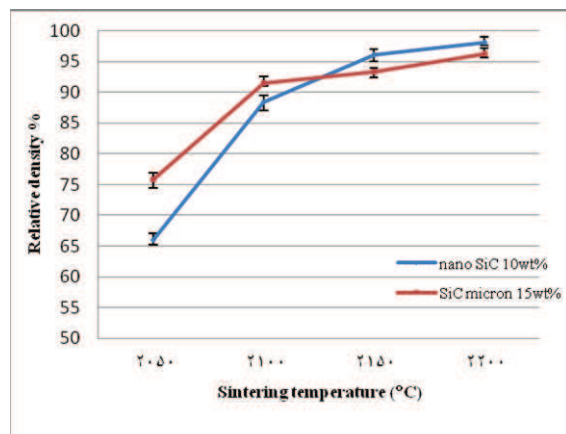


با توجه به وجود خلا در دمای زیر ۱۶۰۰°C گاز CO از محیط خارج می‌گردد. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که واکنش‌های ۱ تا ۳ به ترتیب در دماهای ۹۲۸°C، ۱۰۰۰°C و ۱۰۴۴°C با فرض فشار جزئی ۲۵Pa برای گاز CO صورت می‌پذیرد. از نظر ترمودینامیکی واکنش ۱ بیشترین نیروی محرکه را دارا می‌باشد و عمده‌ترین واکنش پاسخگو در قبال زینتر ZrB<sub>2</sub> به همراه B<sub>4</sub>C می‌باشد. این واکنش منجر به ایجاد B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مایع می‌گردد که باعث رشد دانه‌ها شده و در صورت عدم حذف سبب جلوگیری از تراکم پذیری می‌گردد. بالای ۱۲۰۰°C، B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> شدت تبخیر زیادی دارد ولی حتی تا دمای ۱۴۰۰°C



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<sub>4</sub>C 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



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  $2100^\circ C$

کد نمونه	اندازه دانه SiC میکرون	اندازه دانه $B_4C$ میکرون	دانسیتته درصد	سختی GPa	تافنس $MPam^{1/2}$	درصد تغییر وزن اکسیداسیون
ZSB0	۴/۷	-	۹۱/۵	$10.2 \pm 0.2$	۱/۶۸	۱/۵۳
ZSB1	۶/۲	۵	۹۴/۵۴	$12.56 \pm 0.4$	۲/۲۴	۰/۸۳
ZSB3	۷/۶۷	۶/۲	۹۵/۴	$14.59 \pm 0.3$	۳/۱۶	۰/۵
ZSB5	۱۴/۲	۱۲/۱	۹۴/۱۱	$13.85 \pm 0.5$	۱/۹۲	۰/۲۵
ZSB7	۱۷/۶	۱۷/۱	۹۳/۲۳	$12.78 \pm 0.2$	۱/۷۷	-۰/۱۴
ZSB9	۲۱/۶	۱۸/۵	۹۲/۱۳	$12.25 \pm 0.4$	۱/۶۸	-۰/۱۵
ZSNB0	۴/۱	-	۸۸/۵۷	$10.46 \pm 0.2$	۱/۷۴	۱/۸۵
ZSNB1	۵/۱	۴/۹	۹۵/۳۳	$12.92 \pm 0.1$	۲/۷۹	۰/۷۷
ZSNB3	۰/۵	۱	۹۷/۰۶	$14.85 \pm 0.5$	۳/۸	۰/۴۲
ZSNB5	۱۲	۱۱	۹۶/۰۳	$14.38 \pm 0.3$	۲/۹۸	۰/۳۲
ZSNB7	۱۵	۱۶	۹۴/۹۵	$13.74 \pm 0.4$	۲/۴۲	-۰/۲۷
ZSNB9	۱۷	۱۷/۵	۹۴/۰۸	$12.93 \pm 0.2$	۲/۲۳	-۰/۲۹

$B_4C$  3 wt % nanoSiC می‌باشد که در دمای  $2100^\circ C$  زینتر گردیده است. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد چهار فاز قابل تشخیص است که با نام‌های A، S، M 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

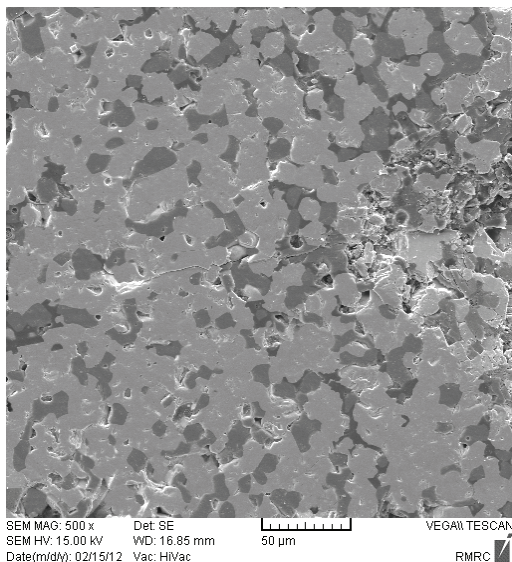
نتایج نشان دهنده بالاترین میزان دانسیته نسبی در سه درصد وزنی از افزودنی  $B_4C$  می‌باشد. عوامل واکنشی به واسطه واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند  $ZrO_2$  و  $B_2O_3$ )، که مانع از تراکم پذیری می‌گردند، باعث ارتقاء تراکم پذیری می‌گردند. مهمترین عوامل واکنشی که اخیراً مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل  $B_4C$ ، C و یا WC می‌باشد [۱۱ و ۱۲]. 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 %



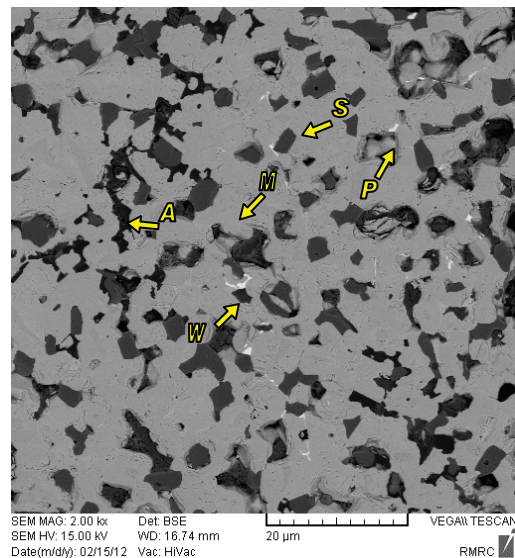
همانگونه که در برخی از منابع اشاره گردیده است به نظر می‌رسد در نمونه نانو، حضور یک لایه اکسید نازک بر روی سطح می‌تواند عیوب سطحی را بدون آنکه سبب ایجاد ترک‌ها یا عیوب جدید بر سطح اکسیدی گردد، ترمیم نماید. و در نتیجه با قرار گرفتن در محیط اکسیدی، وجود این لایه نقش به‌سزایی در افزایش استحکام ایفا می‌نماید. در مقابل در مورد نمونه حاوی  $\text{SiC}$  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  $\text{ZrB}_2$ -15 wt %  $\text{SiC}$ -3 wt %  $\text{B}_4\text{C}$  زینتر شده در دمای  $2100^\circ\text{C}$  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  $\text{ZrB}_2$ -15 wt %  $\text{SiC}$ -3 wt %  $\text{B}_4\text{C}$

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  $\text{B}_4\text{C}$  سبب تراکم پذیری مناسب‌تر در دمای پایین‌تر ( $2100^\circ\text{C}$ ) گردیده است.



شکل ۵- تصویر SEM از نمونه  $\text{ZrB}_2$ -10 wt % nanoSiC-3 wt %  $\text{B}_4\text{C}$  زینتر شده در دمای  $2100^\circ\text{C}$

پس از انجام اکسیداسیون در دمای  $1500^\circ\text{C}$  و به مدت نیم ساعت، نمونه‌ها از لحاظ ظاهری تغییرات چندانی نشان ندادند که احتمالاً با افزایش زمان اکسیداسیون، به دلیل نرخ بالای تبخیر  $\text{B}_2\text{O}_3$  نتایج آزمایش تغییر خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده، کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد  $\text{B}_4\text{C}$  رخ داد. در موارد بدون افزودنی اکسید شدن زیرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای  $\text{B}_4\text{C}$  خروج  $\text{B}_2\text{O}_3$  سبب کاهش وزن شده است. به نظر می‌رسد در درصدهای بالای  $\text{B}_4\text{C}$ ، میزان زیادی از آن اکسید می‌گردد و به صورت  $\text{B}_2\text{O}_3$  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].



#### ۴- نتیجه گیری

- 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 می باشد که این موضوع در نتایج دانسیته و تصاویر SEM قابل ملاحظه می باشد. در نهایت نتایج نشان داد که بالاترین خواص نانو در ۱۰ درصد وزنی SiC و ۳ درصد وزنی B<sub>4</sub>C، شامل دانسیته نسبی ۹۷٪، سختی ۱۴/۸ GPa و تافنس ۳/۸ MPam<sup>1/2</sup> می باشد.

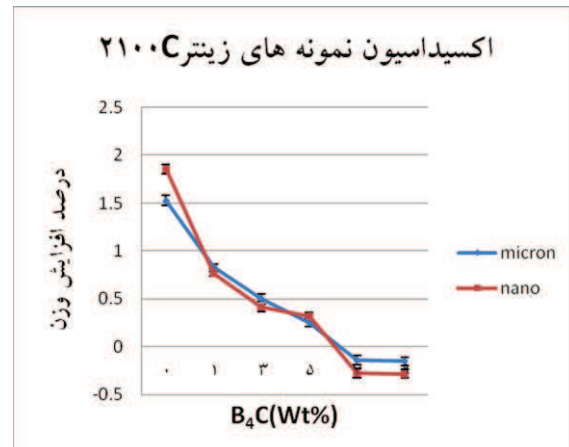
- افزودن B<sub>4</sub>C سبب تسهیل در امر زینتر می گردد. همچنین جلوگیری از رشد دانه در درصدهای وزنی پایین، خصوصا در سه درصد وزنی سبب کمک به فرایند زینتر پذیری گردید.

- به نظر می رسد که با افزودن یک تا پنج درصد وزنی B<sub>4</sub>C، مقاومت به اکسیداسیون افزایش می یابد. تشکیل فاز مایع B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی سطح تا دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نقش محافظ اکسایشی را ایفا می نماید. با توجه به تمایل B<sub>4</sub>C به اکسید شدن قبل از ZrB<sub>2</sub> این ماده کمتر اکسید می گردد.

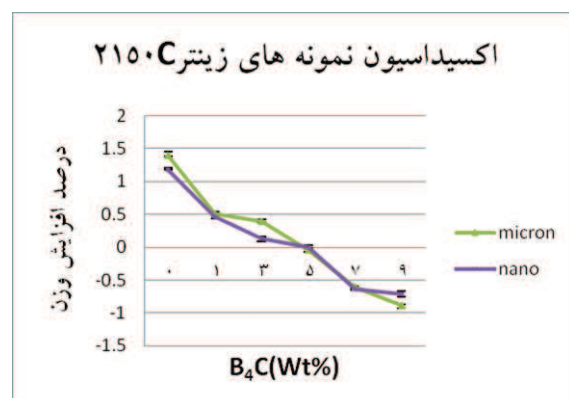
#### مراجع

- [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.

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

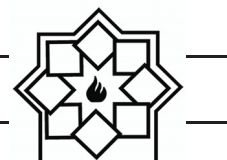


شکل ۷- مقایسه تغییرات وزن نمونه های نانو و میکرون زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C در دمای اکسیدی ۱۵۰۰°C

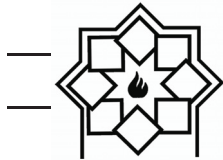


شکل ۸- مقایسه تغییرات وزن نمونه های نانو و میکرون زینتر شده در دمای ۲۱۵۰°C در دمای اکسیدی ۱۵۰۰°C

کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد وزنی کاربرد بور رخ داده است. در موارد بدون افزودنی اکسید شدن زیرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای B<sub>4</sub>C خروج B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سبب کاهش وزن شده است.



- 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  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  ceramics: the effect of  $\text{B}_4\text{C}$  content" Scripta Materialia, Vol. 60, pp. 559-562, 2009.
- [13] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB<sub>2</sub> composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 636, 481 Jan. 13, 1987
- [14] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB<sub>2</sub> composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 668, 643 May.26, 1987.
- [15] Shi C. Zhang, Gregory E.Hilmas and William G.Fahrenheitz, "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.Fahrenheitz, "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.Fahrenheitz, "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
- [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  $\text{ZrB}_2$ -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  $\text{ZrB}_2$  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. Fahrenheitz, Frederic Monteverde and Alida Bellosi "Fabrication and properties of reactively hot pressed  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  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  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$ - $\text{ZrC}$  composites" Materials Science and Engineering A 491, pp. 117-123, 2008.
- [11] Sumin Zhu, William G. Fahrenheitz,



- 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.