

بررسی تأثیر میزان SiC نانو بر چقرمگی و رفتار اکسیداسیون کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC سینتر شده به روش بدون فشار

نوع مقاله: علمی پژوهشی

وحید محمدزاده^۱، مهری مشهدی^۲، فرهاد فرهنگ‌راد^{۳*}

^۱ فارغ‌التحصیل مقطع کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۲ دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

^۳ دانشجوی مقطع دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

* farhang.met@gmail.com

چکیده:

سازه‌های مورد استفاده در صنایع نظامی و هوافضا نیازمند خواصی نظیر نقاط ذوب، مقاومت در برابر شوک حرارتی و مقاومت در برابر فرسایش/اکسایش بالا بوده که کامپوزیت‌های ZrB₂-ZrC-SiC به دلیل خواص فیزیکی، مکانیکی و اکسیداسیون پیش‌تاز آن‌ها گزینه مناسبی برای حفاظت از سازه‌های ورود مجدد به جو و مافوق صوت هستند. نقطه قوت این تحقیق استفاده از SiC در ابعاد نانو بوده که میزان افزودن آن بر خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون نانو کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور در پژوهش انجام شده از نانوذرات SiC به عنوان تقویت‌کننده با مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی به زمینه ZrC 10 Wt% ZrB₂ افزوده شده و به روش PLS سینتر شدند. همچنین از B₄C به عنوان کمک سینتر به مقدار ۳ درصد وزنی استفاده شد. فرآیند سینتر در دمای ۲۱۰۰ °C، زمان ۱ ساعت با نرخ گرم کردن تقریبی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نتایج حاصل حاکی از آن است که با افزودن ۵ درصد وزنی SiC در ابعاد نانو، دانسیته نسبی به بیش‌ترین مقدار خود (۹۸٫۵ درصد) می‌رسد. همچنین با افزودن همین مقدار SiC نانو، سختی نمونه‌ها به ۱۳/۸ Gpa می‌رسد. با بررسی میزان اکسیداسیون نمونه‌ها ثابت شد که نمونه حاوی ۵ درصد وزنی SiC نانو بیش‌ترین مقاومت به اکسیداسیون را دارا است. نرخ فرسایش جرمی در نمونه حاوی ۵ درصد وزنی SiC نانو برابر با ۰/۱۸ mg/s است. با این حال افزایش میزان SiC نانو باعث کاهش چقرمگی شده به طوری که بیش‌ترین چقرمگی مربوط به نمونه‌های فاقد SiC است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مرداد ۱۴۰۲

پذیرش: ۷ اسفند ۱۴۰۲

صفحه ۱ تا صفحه ۱۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

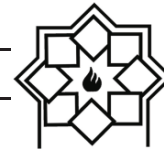
سرامیک‌های فوق دما بالا، نانو کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC سینتر بدون فشار، رفتار اکسیداسیون، UHTC.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1402.0.0.6.7

۱- مقدمه

دما بالا که جایگزین مناسبی برای سوپر آلیاژها هستند، ایجاد شده است. دیرگدازی بالا، دمای کاری بالاتر، سختی زیاد، مقاومت به خوردگی و استحکام فشاری بالا از جمله

با توجه به نیاز مواد با استحکام بالا و قابلیت کاربرد در دمای بالا در صنایع، اخیراً توجه زیادی به توسعه سرامیک‌های فوق



خصوصیات این مواد است. برخی ترکیبات دیرگداز همچون سرامیک‌های بوریدی، کاربیدی و نیتریدی دارای خواص خوبی نظیر دمای ذوب بالا، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت اکسیداسیون بالایی می‌باشند. این گروه از مواد سرامیکی به عنوان سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTCs) شناخته می‌شوند که به عنوان نامزد بالقوه برای استفاده در شرایط محیط‌های دما بالا و اکسیداسیون شدید از جمله کاربری مافوق صوت و پیشرانه موشک (تا ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر) می‌باشند [۱]. این ویژگی‌ها استفاده از UHTCs در طراحی لبه‌های تیز و قطعات مخروطی شکل دماغه در وسایل نقلیه هوافضای مافوق صوت را جذاب می‌کند. با وجود چنین ویژگی‌هایی طراح می‌تواند وسایل نقلیه سبک‌تری تولید کند که طیف وسیع‌تری از مسیرهای پرواز مافوق صوت (از نظر سرعت و مسافت) را طی کند. لازم به ذکر است وسایل نقلیه با کاربری ورود مجدد به جو و مافوق صوت، صرف نظر از طراحی خاص آن‌ها، اگر بخواهند در سرعت‌های مافوق صوت قابل مانور باشند، به سطوح کنترلی با لبه‌های تیز نیاز دارند [۲] که کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMCs) تنها موادی هستند که برای تحمل تنش‌های مکانیکی و شوک‌های حرارتی بالا طراحی شده‌اند [۳]. در بین سرامیک‌های دما بالا دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB₂) دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند نقطه ذوب و سختی بالا، خنثی بودن شیمیایی و پایداری بالا در محیط سایشی بوده که آن را به یک گزینه مناسب برای استفاده در کاربری‌های دمای بالا تبدیل می‌کند. همچنین تحقیقات متعدد انجام شده نشان داده است اضافه کردن دی‌بورید زیرکونیوم باعث بهبود خواص اکسیداسیون

در کامپوزیت‌ها می‌گردد. رفتار اکسیداسیون ZrB₂ در رنج دمایی مختلف (۵۰۰ الی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفته است که با افزایش دما از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد یک لایه صاف متشکل از B₂O₃ در سطح کامپوزیت تشکیل شده که با افزایش دما تا ۱۳۷۰ درجه سانتی‌گراد لایه B₂O₃ تبخیر شده که باعث افزایش نرخ اکسیداسیون ZrB₂ می‌شود. نرخ اکسیداسیون تابعی از پارامترهای ترمودینامیکی مانند فشار جزئی B₂O₃ و فشار اکسیژن است با این حال، چقرمگی شکست ZrB₂ به تنهایی بسیار کم است، که کاربرد آن را در وسایل نقلیه فضایی با ورود مجدد محدود می‌کند. بنابراین، بهبود چقرمگی شکست ZrB₂ ضروری است. روش اصلی برای بهبود چقرمگی، افزودن فاز دوم است. که ذرات کاربید سیلیسیم (SiC) یک تقویت کننده رایج است [۴، ۵]. علاوه بر این خواص اکسیداسیون کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ به دلیل پیوند قوی آن، دارای دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و پایداری شیمیایی مناسبی در دماهای بالا است. دی‌بورید زیرکونیوم دارای سختی بالا (۲۰ گیگاپاسکال) و مدول الاستیسیته بالا (بیش‌تر از ۵۰۰ گیگاپاسکال) است. همچنین وجود پیوند فلزی در ساختار آن، باعث ضریب رسانش حرارتی و الکتریکی بالا می‌شود. خواص مکانیکی خوب به همراه هدایت حرارتی بالا، دی‌بورید زیرکونیوم را گزینه مناسبی برای استفاده در سیستم‌های حفاظت حرارتی (TPS)^۱ در وسایل نقلیه مافوق صوت، لبه‌های تیز در کاوشگرهای فضایی و موشک‌ها بدل کرده است [۶، ۷].

اضافه کردن کاربید سیلیسیم به دی‌بورید زیرکونیوم باعث

^۱ Thermal Protection System



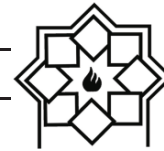
بهبود خواص استحکام، اکسیداسیون، شوک حرارتی و مقاومت در برابر فرسایش می‌شود که علت بهبود خواص اکسیداسیون و مقاومت در برابر فرسایش ایجاد یک لایه اکسیدی منسجم اکسیدی در سطح فرسایش است که تشکیل این فاز شیشه‌ای حاصل از اکسید شدن SiC، کامپوزیت را در دماهای ۸۰۰ الی ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد محافظت کرده و علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB₂ خالص می‌شود [۸، ۹، ۱۰]. در تحقیقات پیشین معمولاً از SiC با سایز میکرومتر استفاده شده است. از طرف دیگر تا به حال تحقیقاتی که در زمینه بررسی نقش SiC در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ انجام شده به دلیل دشوار بودن سینتر این کامپوزیت‌ها به روش سینتر بدون فشار، بیش‌تر به ساخت توسط روش پرس گرم متمرکز است. نصیری و همکاران [۱۱] اثر افزودن SiC در ابعاد نانو و میکرومتر را در کامپوزیت پایه دی‌بورید زیرکونیم را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده گردید با افزودن ۵ درصد حجمی SiC میکرومتر و حضور ۱۵ درصد حجمی SiC نانو چگالی نسبی کامپوزیت تا ۹۵/۱ درصد افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیش‌تر میزان ذرات SiC میکرومتر، خواص رو به کاهش می‌رود. وجود همزمان ذرات SiC در ابعاد میکرومتر و نانو باعث افزایش دانسیته نسبی شده به طوری که جایگیری ذرات کاربید سیلیسیم در ابعاد نانو در اطراف ذرات کاربید سیلیسیم در ابعاد میکرومتر مانع از آگلومره شدن پودرها می‌شود [۱۲].

کاربید زیرکونیم دارای تعدادی خواص عالی مانند دمای ذوب بالا، استحکام بالا، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا و پایداری

شیمیایی است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که استفاده از این سرامیک در کامپوزیت‌ها، نامزد بالقوه‌ای برای انواع کاربری‌ها در دمای بالا است. در واقع، از آنجایی که خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها مانند استحکام، سختی و چقرمگی شکست توسط میزان تراکم و ریزساختار کنترل می‌شود، تهیه مخلوط پودری همگن ZrC و ZrB₂ قطعاً دارای اهمیت است [۱۳، ۱۴]. همچنین با توجه به بررسی‌های انجام شده، اضافه کردن کاربید زیرکونیم به کامپوزیت بر پایه ZrB₂ باعث کاهش سرعت رشد دانه شده و خواص مکانیکی کامپوزیت را بهبود می‌دهد [۱۵]. کوبوتا^۱ و همکاران [۱۶]، تاثیر درصدهای مختلف کاربید زیرکونیم را مورد بررسی قرار دادند. نمونه‌های کامپوزیتی ZrB₂-SiC-ZrC تحت آزمایش مشعل اکسی-هیدروژن قرار گرفته و مشخص گردید پس از اکسیداسیون، لایه حفاظتی ZrO₂ و SiO₂ در سطح تمامی نمونه‌ها با درصدهای مختلف ZrC تشکیل شده است که مستحکم‌ترین لایه حفاظتی مربوط به نمونه حاوی ۶۴ درصد حجمی ZrC است. استفاده از سرامیک فوق دما بالای ZrC علاوه بر خواص منحصر به فردی که دارد باعث افزایش چقرمگی شده به طوری که این ذرات از طریق دو سازوکار تغییر مسیر ترک و پل زنی ترک باعث افزایش میزان چقرمگی شکست در کامپوزیت می‌شود [۱۷، ۱۸].

مهم‌ترین محدودیت این سرامیک‌ها مشکل سینترپذیری آن‌ها است. محققان راه حل‌های زیادی را برای رفع مشکل سینترپذیری کامپوزیت‌های ZrB₂-ZrC پیشنهاد داده‌اند که کامپوزیت‌سازی در مقیاس نانو با افزودن تقویت کننده کاربید سیلیسیم (SiC) تا حد زیادی سینترپذیری را

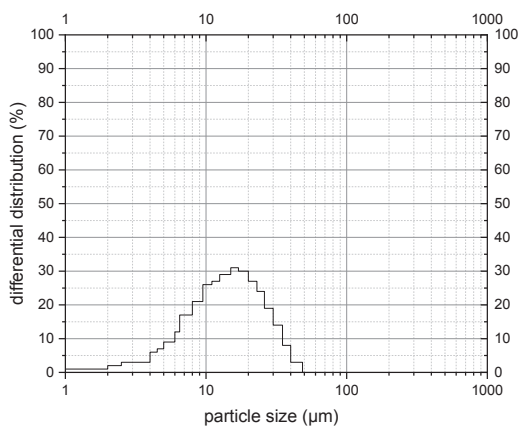
^۱ Kubota



دارد [۲۴].

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودر دیبورید زیرکونیم ساخت کشور روسیه به عنوان فاز زمینه کامپوزیت استفاده شد. نتایج حاصل از تست PSA^۱ که در شکل ۱ آورده شده، نشان دهنده ذراتی با متوسط ابعاد ۱۰ الی ۲۰ میکرومتر است. تصویر دیبورید زیرکونیم با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲ در شکل ۲ نشان داده شده است که بیانگر وجود ذراتی با متوسط ابعاد حدود ۱۰ الی ۲۰ میکرومتر می باشد.



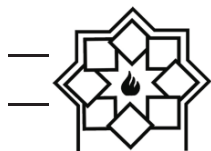
شکل ۱- نتایج حاصل از تست PSA پودر دیبورید زیرکونیم.

همچنین از پودر کاربید زیرکونیم ساخت کشور روسیه با متوسط ابعاد ۳۰ الی ۴۰ میکرومتر در این تحقیق استفاده شد. به عنوان تقویت کننده از نانو پودر کاربید سیلیسیم (SiC) با متوسط ابعاد ۵۰ نانومتر استفاده شد. تصویر SEM پودر کاربید سیلیسیم مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۵ نشان داده شده است.

بهبود می بخشد [۱۹، ۲۰، ۲۱]. خوئینی و همکاران [۲۲]، اثر مقدار افزودن SiC و گرافیت را بر سینترپذیری کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC را مورد بررسی قرار دادند که مشخص شد با افزایش جزء SiC تخلخل کاهش و دانسیته افزایش یافته است که نشان دهنده بهبود سینترپذیری کامپوزیت است. در پژوهشی دیگر نیز مشخص گردید که اضافه کردن ۱۰ درصد حجمی SiC به کامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC ساخته شده توسط فرآیند پرس داغ واکنشی، بهترین خواص مکانیکی و سختی و ریزترین اندازه دانه را ارائه می دهد [۲۳]. از سوی دیگر، فرآیندهای گوناگونی برای سینتر این کامپوزیت ها در مقالات گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. به دلیل مزایای روش سینتر بدون فشار (PS) این روش امروزه در تحقیقات مورد توجه بوده و بر روی جنبه های گوناگون این فرآیند و عوامل موثر بر آن کارهای بیش تری انجام می گیرد. مسئله اصلی این پژوهش حل معایبی چون مقاومت به اکسیداسیون ضعیف و سینترپذیری ضعیف در کامپوزیت های بر پایه ZrB₂ است. با توجه به محدودیت های موجود در روش سینتر بدون فشار یکی از مسائل پیش روی دیگر در این پژوهش چگالش ضعیف و رشد اندازه دانه ها در فرآیند تولید این نانو کامپوزیت است که می توان با استفاده از کمک سینترهایی همچون B₄C و کنترل پارامترهای موثری چون دما و زمان سینتر به بهبود چگالش و جلوگیری از رشد دانه ها دست یافت. در واقع دلیل استفاده از B₄C به عنوان افزودنی در فرآیند ساخت کامپوزیت های مبتنی بر ZrB₂، اولاً بهبود فرآیند ساخت و ثانیاً خواص این کامپوزیت ها از طریق حذف ناخالصی های اکسیدی مانند ZrO₂ و B₂O₃ است که در سطح ZrB₂ وجود

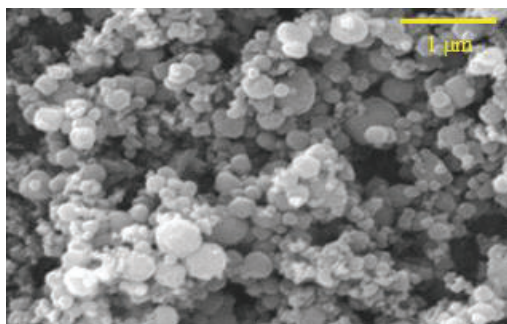
² Scanning Electron Microscopy

^۱ Particle Size Analyzer

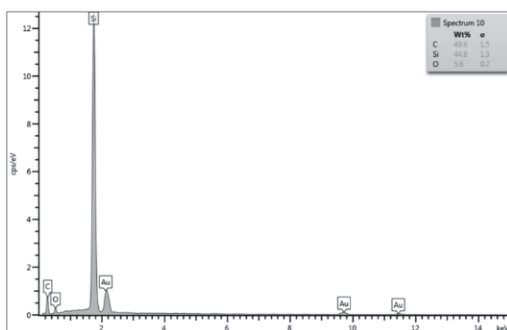


۶ مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز در شکل ۷ آورده شده است.

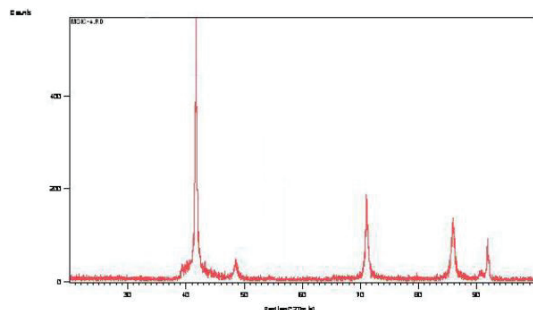
همچنین در این پژوهش از پودر کاربید بور با میانگین ابعاد کمتر از ۱۰ میکرومتر به عنوان کمک سینتر استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر B₄C در شکل ۸ نشان داده شده است.



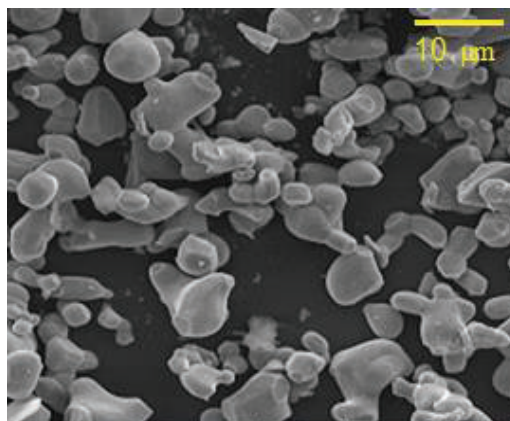
شکل ۵- تصویر SEM نانوپودر کاربید سیلیسیم.



شکل ۶- نمودار EDS از پودر SiC اولیه.

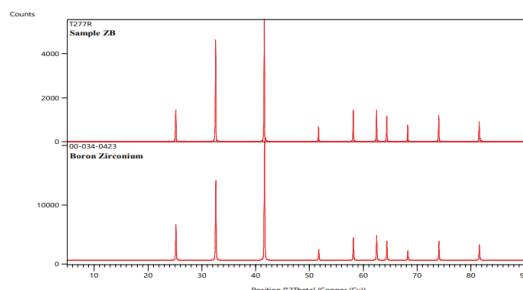


شکل ۷- آنالیز XRD تهیه شده از نانوپودر SiC.

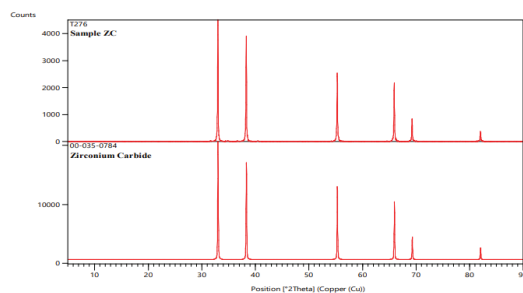


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پودر دیبوریید زیرکونیم اولیه.

در شکل ۳ نمودار پراش اشعه ایکس پودر ZrB₂ اولیه و در شکل ۴ نمودار XRD پودر ZrC اولیه آمده است.

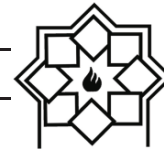


شکل ۳- نمودار پراش اشعه ایکس پودر ZrB₂ اولیه.



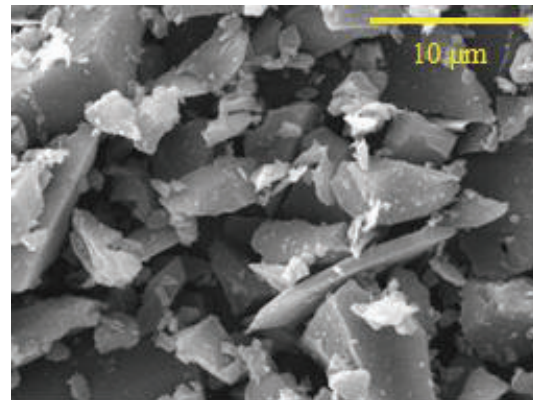
شکل ۴- نمودار پراش اشعه ایکس پودر ZrC اولیه.

این پودر ساخت شرکت Good fellow بوده و درصد خلوص آن بیش از ۹۹٪ است. نمودار EDS از پودر مذکور در شکل

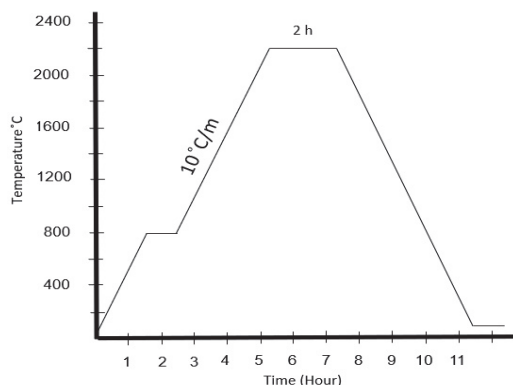


خشک شدن کامل ترکیبات، فرایند گندله سازی انجام گرفت و با استفاده از پرس تک جهت نمونه ها تحت فشار ۱۰۰ مگاپاسکال قرار گرفتند. از هر ترکیب دو نمونه استوانه ای شکل با ابعاد 10×5 میلی متر و یک نمونه استوانه ای با ابعاد 10×10 میلی متر ساخته شد. پس از شکل دهی نمونه ها فرآیند با توجه به شکل ۹، پیرولیز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه صورت گرفت. سینتر نمونه ها نیز در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت انجام شد. بررسی دانسیته و تخلخل نمونه ها به روش ارشمیدس انجام شد. برای بررسی ریزساختار نمونه ها نیز از دستگاه SEM استفاده شد. آزمون سختی سنجی با نیروی ۳۰ کیلوگرم و آزمون چقرمگی با نیروی ۳۰۰ گرم توسط دستگاه INNOVA TEST انجام شد.

همچنین در این پژوهش از پودر کاربید بور با میانگین ابعاد کمتر از ۱۰ میکرومتر به عنوان کمک سینتر استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر B_4C در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- تصویر SEM پودر کاربید بور.



شکل ۹- نمودار مشخصات عملیات حرارتی و سینتر.

ابتدا ترکیبات مورد نظر با استفاده از ترازوی دیجیتالی توزین شدند. سپس هر کدام از ترکیبات به صورت جداگانه در داخل محفظه های فولادی و با استفاده از گلوله های زیرکونیا به مدت ۲ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه با نسبت گلوله به پودر ۱ به ۱۰، آسیاب شدند. جدول ۱ ترکیبات به کار برده شده در این تحقیق را به صورت خلاصه نشان می دهد. پس از آسیاب، پودرها در به مدت ۲ ساعت در خشک کن قرار گرفتند تا به طور کامل خشک شوند. بعد از

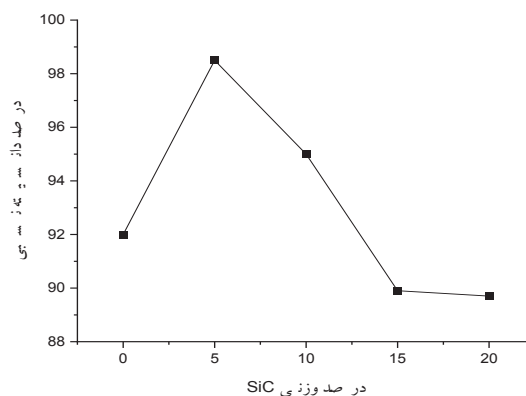
جدول ۱- ترکیب مواد اولیه کامپوزیت $ZrB_2-ZrC-SiC$

ردیف	کد نمونه	ZrB_2 %wt	ZrC %wt	SiC %wt	B_4C %wt
۱	ZS0	۸۷	۱۰	۰	۳
۲	ZS5	۸۲	۱۰	۵	۳
۳	ZS10	۷۷	۱۰	۱۰	۳
۴	ZS15	۷۲	۱۰	۱۵	۳
۵	ZS20	۶۸	۱۰	۲۰	۳



۳- نتایج و بحث

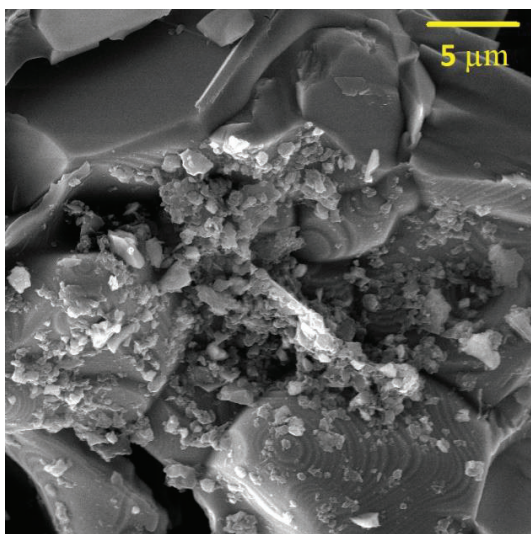
بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش میزان کاربید سیلیسیم تا ۵ درصد وزنی دانسیته نسبی نمونه‌ها نیز افزایش یافته و با افزایش آن بیش‌تر از ۵ درصد وزنی، دانسیته نسبی نمونه‌ها به دلیل افزایش تخلخل در نمونه‌ها، کاهش می‌یابد. شکل ۱۰ تغییرات دانسیته نسبی با افزایش میزان کاربید سیلیسیم را نشان می‌دهد.



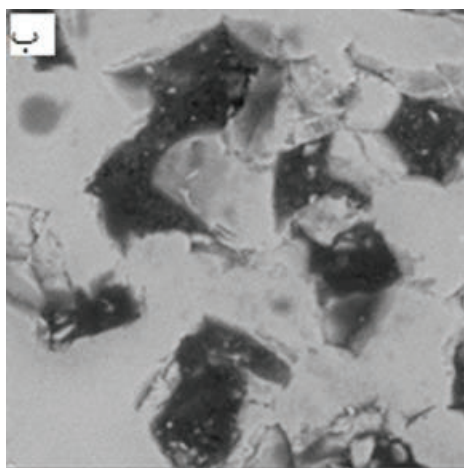
شکل ۱۰- تغییرات دانسیته نسبی با افزایش کاربید سیلیسیم.

با افزایش درصد وزنی SiC نانو، پدیده آگلومراسیون تشدید

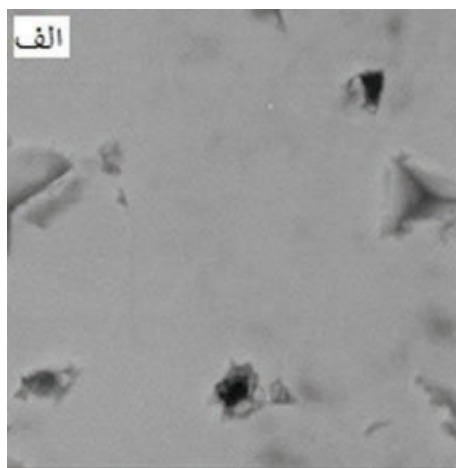
شده در نتیجه توزیع غیریکنواخت نانو ذرات در مرزخانه بیش‌تر می‌شود، در نتیجه درصد تخلخل ظاهری افزایش یافته و دانسیته نسبی نمونه‌های حاوی بیش‌تر از ۵ درصد وزنی SiC کاهش می‌یابد. شکل ۱۱ تصویر الکترون برگشتی SEM از نمونه ZS20 حاوی ۲۰ درصد وزنی SiC را نشان می‌دهد که ذرات SiC به صورت کلوخه تجمع شده است.

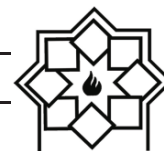


شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی برگشتی از نمونه ZS20.



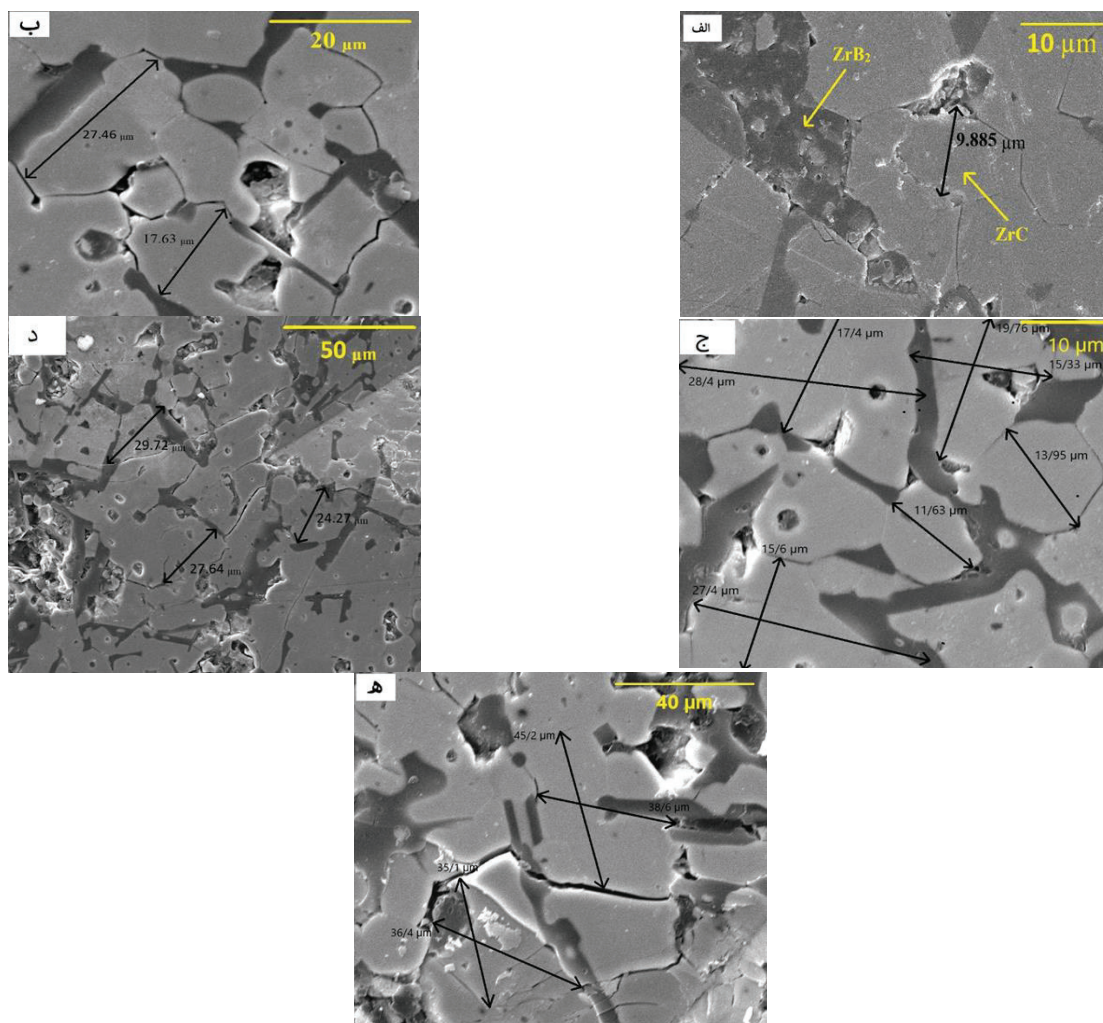
شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) ۵ (ب) ۱۵ درصد وزنی SiC.





افزایش می‌یابد ولی با درصدهای بالای SiC سختی نمونه‌ها روند نزولی به خود گرفته و کاهش می‌یابد. دلیل این امر علاوه بر تاثیر میزان تخلخل‌ها، تشکیل فاز مذاب توسط ذرات SiC نیز می‌تواند باشد. چنین به نظر می‌رسد که ذرات SiC در مرزدانه‌ها تشکیل فاز مذاب داده و باعث رشد دانه می‌شوند. شکل ۱۳ تصاویر SEM به همراه اندازه دانه نمونه‌های حاوی ۰ الی ۱۵ درصد وزنی SiC را که توسط نرم‌افزار Imagej اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد.

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهد که آگلومره نانوذرات در تمامی نانوکامپوزیت‌ها رخ داده است که اندازه ذرات نانو اضافه‌کننده، نقش مهمی در میزان آگلومره نمونه‌ها دارد. میزان آگلومراسیون با افزودن محتوای نانوذرات و کاهش اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد. که در نتیجه باعث کاهش اثر بخشی نانوذرات در زمینه کامپوزیت شده و در نهایت منجر به افت شدید در خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌شود [۲۵]. با افزایش میزان کاربید سیلیسیم، سختی نیز همانند دانسیته

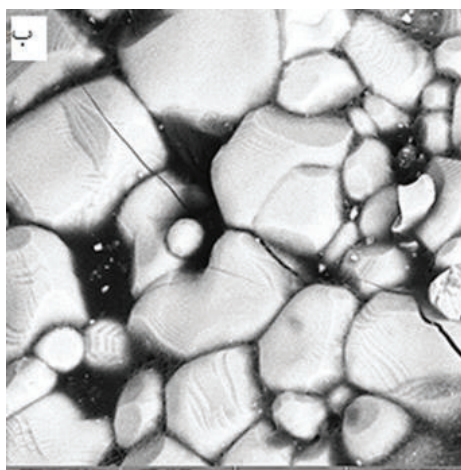


شکل ۱۳- اندازه دانه نمونه‌های الف (ZS0 ب) ZS5 ج) ZS10 د) ZS15 ه) ZS20 اندازه‌گیری شده توسط نرم‌افزار Imagej.

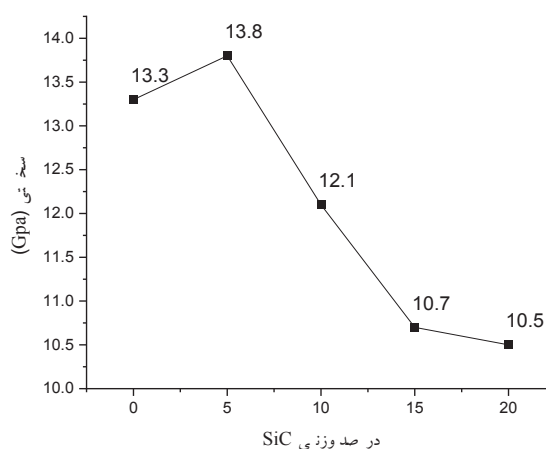


شکست قطعات تعریف می‌شود. چنین انتظار می‌رفت که با افزایش میزان کاربید سیلیسیم، چقرمگی نمونه‌ها نیز افزایش یابد. بررسی‌ها نشان دادند برخلاف انتظارات با افزایش میزان کاربید سیلیسیم، چقرمگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. تصاویر SEM حاکی از آن است که با درصد‌های بالای کاربید سیلیسیم هیچکدام از مکانیزم‌های افزایش چقرمگی فعال نمی‌شوند ولی در نمونه‌های با میزان SiC پایین مکانیزم‌های مختلف افزایش چقرمگی اتفاق می‌افتد و مانع رشد ترک در ریزساختار نمونه‌ها می‌شود.

شکل ۱۵ نیز تغییرات چقرمگی نمونه‌ها با افزایش میزان SiC را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه حاوی ۱۵ درصد وزنی SiC ترک از بین دانه‌های ZrB_2 به راحتی عبور کرده و باعث کاهش چقرمگی در این نمونه شده است. به دلیل نانو سایز بودن کاربید سیلیسیم احتمال می‌رود که این ذرات آگلومره شده و با تجمع در مناطق خاص باعث افزایش تخلخل در ابعاد بزرگ شده و استحکام قطعه را به شدت کاهش می‌دهد. بدین ترتیب ترک به راحتی در این مناطق اشاعه پیدا می‌کند.

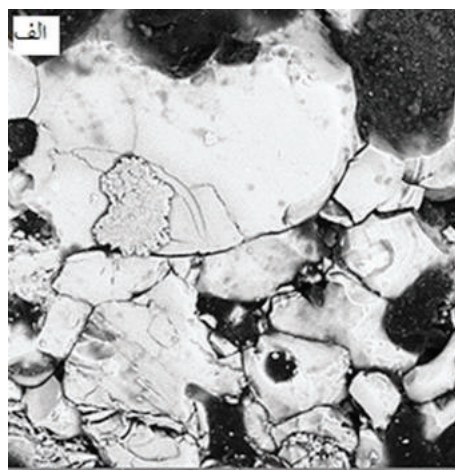


طبق رابطه هال-پچ با افزایش اندازه دانه‌ها سختی کاهش می‌یابد. شکل ۱۳ میزان تخلخل را در نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۵ درصد وزنی SiC را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان تخلخل در نمونه حاوی ۵ درصد وزنی SiC بسیار کمتر از نمونه حاوی ۱۵ درصد وزنی SiC است. شکل ۱۴ تغییرات سختی با افزایش کاربید سیلیسیم را نشان می‌دهد.

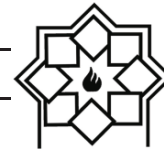


شکل ۱۴- تغییرات سختی با افزایش کاربید سیلیسیم.

چقرمگی یا تافنس به عنوان معیاری برای انرژی لازم برای



شکل ۱۵- تصویر FE-SEM از مسیر رشد ترک در نمونه‌های حاوی (الف) ۵ و (ب) ۱۵ درصد وزنی SiC.

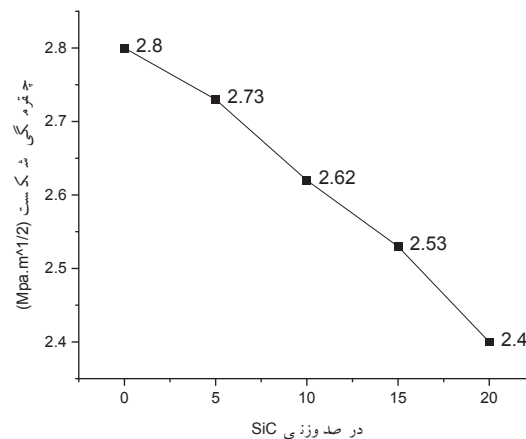


در شکل ۱۷ تصاویر SEM از مقطع نمونه‌ها بعد از اکسیداسیون آورده شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه حاوی ۵ درصد وزنی SiC ضخامت لایه اکسیدی در کم‌ترین حالت خود قرار دارد که آنالیز عنصری آن به تفکیک در شکل ۱۸ آورده شده است.

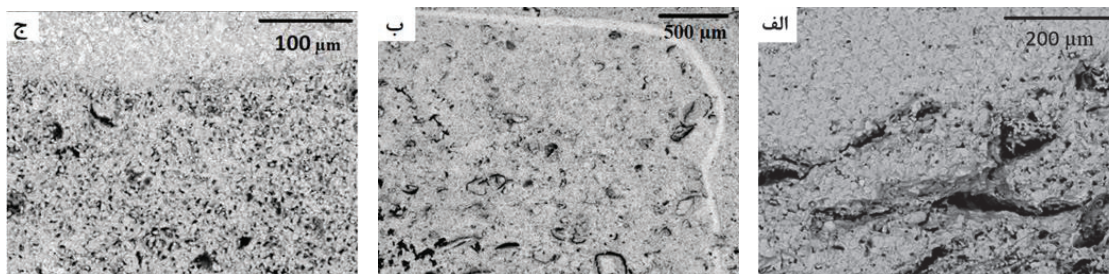
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از سرامیک‌های فوق دما بالا ZrB₂ و ZrC به عنوان زمینه و از SiC در ابعاد نانو به عنوان تقویت‌کننده با مقدار متفاوت و از کاربید بور به عنوان کمک سینتر استفاده شد. نتایج نشان داد با افزودن ۵ درصد وزنی نانوذرات SiC دانسیته نمونه‌ها در بهینه‌ترین حالت خود قرار دارد که با افزایش بیش‌تر از ۵ درصد وزنی باعث آگلومره شدن ذرات کاربید سیلیسیم در مرز دانه‌ها و ایجاد کلوخه حجیم شده و چقرمگی، سختی و خواص مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با این حال کاهش مقدار چقرمگی با افزایش جزء کاربید سیلیسیم ناچیز بوده و دارای یک شیب نزولی ثابت است اما کاهش سختی در نمونه‌های بالای ۵ درصد وزنی کاربید سیلیسیم رفتار متفاوتی نشان داده که علت آن تاثیر زیاد تجمع ذرات SiC در مرز دانه با دمای ذوب پایین و ایجاد فاز مذاب و رشد دانه‌ها نسبت داده شده است.

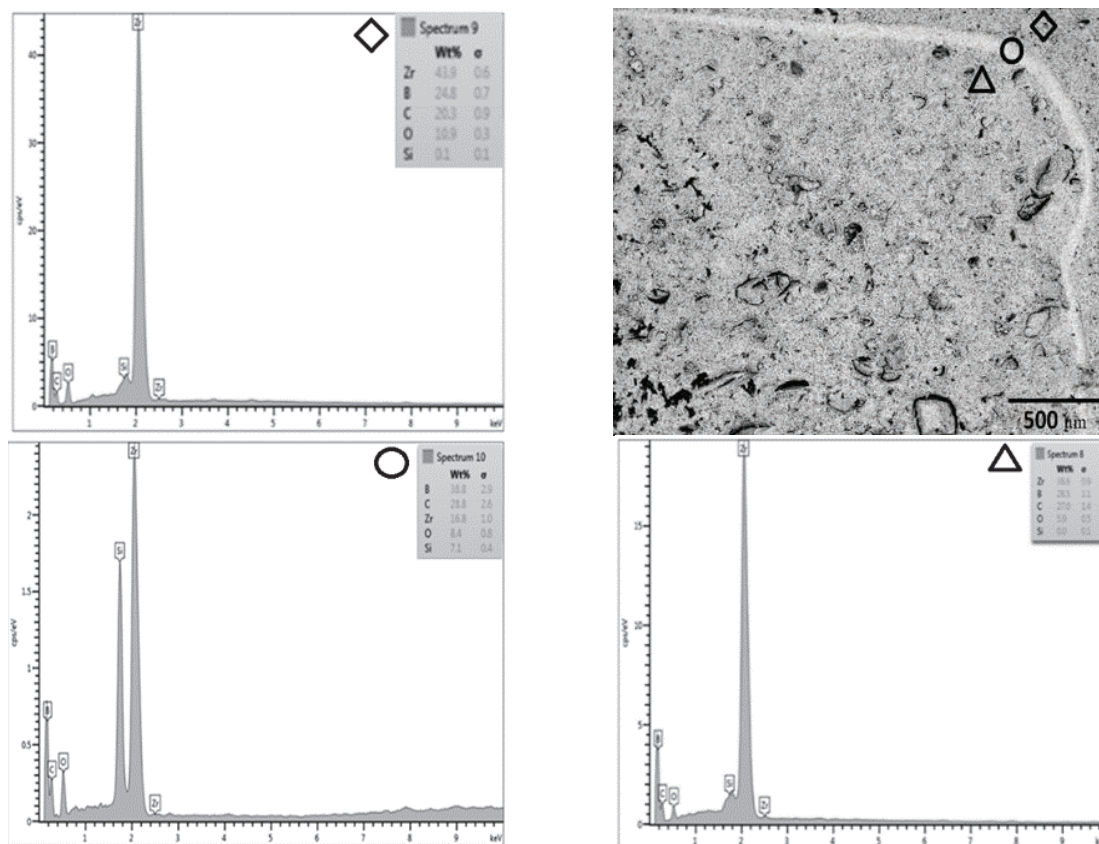
همانند اکثر خواص، مقاومت به اکسیداسیون نیز با ۵ درصد وزنی کاربید سیلیسیم در بهترین و بهینه‌ترین حالت خود قرار دارد. افزودن مقدار ۵ درصد وزنی ذرات کاربید سیلیسیم با پر کردن منافذ موجود میان ذرات، مانع از رسیدن حرارت به لایه‌های زیرین می‌شود و بدین ترتیب مقاومت به اکسیداسیون نمونه بالا می‌رود. ولی با افزایش میزان SiC ۵ درصد وزنی، این نانو ذرات به دلیل نسبت وزنی بالا، آگلومره شده و منافذی را در نمونه به وجود می‌آورند که باعث نفوذ بیش‌تر اکسیژن به لایه‌های پایین‌تر شده که در نهایت منجر به کاهش مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها می‌شود.



شکل ۱۶- تغییرات چقرمگی با افزایش کاربید سیلیسیم.



شکل ۱۷- تصویر میکروسکوب الکترونی از مقطع برش خورده نمونه‌های حاوی الف) ۰ (ب) ۵ (ج) ۱۰ درصد وزنی SiC بعد از اکسیداسیون.



شکل ۱۸ - نمودار EDS نمونه حاوی ۵ درصد وزنی SiC.

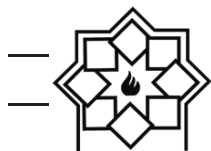
- 2022.
- [4]. S. Meng, G. Liu, J. An and S. Sun, "Effects of different additives on microstructure and crack resistance for an ultra-high temperature",. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 813–816, 20 February 2009.
- [5]. E. Dodi, Z. Balak and H. Kafashan, "Oxidation-affected zone in the sintered ZrB_2 -SiC-HfB₂ composites",. SYNTHESIS AND SINTERING 2 (2022) 31–36, 26 March 2022.
- [6]. M. Thompson, W. Fahrenholtz and G. Hilmas, "Elevated Temperature Thermal Properties of ZrB_2 with Carbon Additions",. J. Am. Ceram. Soc., 95 [3] 1077–1085, 29 November 2011.
- [7]. H. Istgaldi, M. Mehrabian, F. Kazemi and B. Nayeibi, "Reactive spark plasma

مراجع

- [1]. Paul, S. Venugopal, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton and P. Brown, "UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation",. Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 423–432, 13 September 2012.
- [2]. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng and W. Han, Composites Science and Technology 68 (2008) 799–806, 1 September 2007.
- [3]. D. Sciti, L. Zoli, T. Reimer, A. Vinci and P. Galizia, "A systematic approach for horizontal and vertical scale up of sintered Ultra-High Temperature",. Composites Part B 234 (2022) 109709, 2 January



- ZrB₂-SiC-ZrC in oxygen-hydrogen torch environment", Journal of the European Ceramic Society, 10 November 2017.
- [۱۷]. م. مشهدی و م. ح. بخشی، "ساخت و بررسی قطعات کامپوزیتی C/Cf-ZrB₂-ZrC-SiC و C/Cf-ZrB₂-SiC با روش زینتر بدون فشار"، فصلنامه علم و مهندسی سرامیک، ۱۱ مهر ۱۴۰۱.
- [۱۸]. ا. فروغی و م. مشهدی، "تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC"، ۱۱۵- فصلنامه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، دوره ۳۹، شماره ۴، صفحات ۱۲۹، ۱۴ فروردین ۱۴۰۰.
- [19]. S. Cuo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung and J. Yang, "Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC-ZrB₂-SiC composites", Journal of the European Ceramic Society 1279-1285, 22 October 2007.
- [۲۰]. ا. خانعلی و م. مشهدی، "مروری بر خواص مکانیکی و حرارتی سرامیک‌های فوق دما بالای دیبورایدی"، فصلنامه علم و مهندسی سرامیک، ۳ آبان ۱۴۰۱.
- [۲۱]. م. بنگیسو و ع. ابراهیمی، سرامیک‌های مهندسی، تهران: کاوشگران تهران، ۱۳۹۲.
- [22]. M. Khoeini, M. Zakeri, A. Nemati, M. Tamizifar and H. Samadi, "Effect of Silicon Carbide and graphite additives on the Pressureless Sintering mechanism and microstructural characteristics of Ultra-High Temperature ZrB₂ Ceramics Composites", Journal of Advanced Materials and Processing, Vol. 6, No. 2, 2018, 59-71, 15 September 2018.
- [23]. Lu. Y, Zhang. G. J, Liu. J. X, Liu. H. L, Wang. X. G and Xu. F. F, "Reactive hot-pressing of ZrB₂-ZrC-SiC ceramics via direct addition of SiC", Ceramics International Volume 42, Pages 16474-16479, 25 June 2016.
- [24]. Nasiri. Z, Mashhadi. M and Abdollahi. A, "Effect of short carbon fiber addition on Pressureless densification and mechanical", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 51, 216-223, 14 April 2015.
- [25]. Y. Zare, "Study of nanoparticles sintering of ZrB₂-TiC composites: Role of nano-sized carbon black additive", SYNTHESIS AND SINTERING 2 (2022) 67-77, 10 May 2022.
- [8]. F. Monteverde and A. Bellosi, "The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite", Journal of the European Ceramic Society, 1025-1031, 22 April 2004.
- [9]. W. Wu, G. Zhang, W. Kan and P. Wang, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra High-Temperature Ceramics at 1800°C", J. Am. Ceram. Soc., 89 [9] 2967-2969, 26 April 2006.
- [10]. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng and W. Han, "Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200 °C", Composites Science and Technology 68 (2008) 799-806, 1 September 2007.
- [۱۱]. ز. نصیری و م. مشهدی، "بررسی تأثیر همزمان ذرات SiC نانو و میکرون بر استحکام خمشی کامپوزیت پایه دیبورید زیرکونیم (ZrB₂) تقویت شده با نیتريد آلومینیم (AlN)"، ۱۳۹۶.
- [۱۲]. ز. نصیری و م. مشهدی، "بررسی اثر افزودن همزمان کربید سیلیسیم SiC در دو مقیاس نانو و میکرون بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رفتار زینتر بدون فشار کامپوزیت های فوق دما بالای بر پایه دیبورید زیرکونیم"، ۱۳۹۷.
- [13]. T. Tsuchida and S. Yamamoto, "MA-SHS and SPS of ZrB₂-ZrC composites", Solid State Ionics 215-216, 9 November 2003.
- [14]. Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka, Y. Kogo and K. Goto, "In-situ observation of oxidation behavior in ZrB₂-SiC-ZrC ternary composites up to 1500°C using high-temperature observation system", Journal of the Ceramic Society of Japan 124 [9] 890-897, 3 July 2016.
- [15]. H. Liua, G. Zhang, J. Liu and H. Wu, "Synergetic roles of ZrC and SiC in ternary ZrB₂-SiC-ZrC ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 17 August 2015.
- [16]. Y. Kubota, M. Yano, R. Inoue, Y. Kogo and K. Goto, "Oxidation behavior of



aggregation/agglomeration in polymer
particulate nanocomposites by
mechanical properties”,. Composites:
Part A 84, 158–164, 2 February 2016.

Investigating the Effect of Nano SiC Particles on Fracture Toughness and Oxidation Behavior of ZrB₂-ZrC-SiC Composite Produced by PS Method

Vahid Mohammadzadeh¹, Mehri Mashhadi^{2*}, Farhad Farhang rad³

¹ Graduated from Master's degree, Malek Ashtar University, Faculty of composite, Tehran, Iran

² Associate professor of Malek-Ashtar University, faculty of composite, Tehran, Iran

³ Phd student of Malek-Ashtar University, faculty of composite, Tehran, Iran

* farhang.met@gmail.com

Abstract: The structures used in the military and aerospace industries require properties such as melting points, thermal shock resistance, and high erosion/oxidation resistance, and ZrB₂-ZrC-SiC composites are the best choice due to their physical, mechanical, and oxidation properties. They are a suitable option for the protection of re-entry and supersonic structures.

The strength of this research is the use of SiC in nano dimensions, the amount of its addition on the physical, mechanical properties and resistance to oxidation of ZrB₂-ZrC-SiC nanocomposite has been investigated. For this purpose, SiC nanoparticles were added as reinforcement with amounts of 0, 5, 10, 15 and 20 wt% to the ZrB₂-10 wt% ZrC matrix and were sintered by PLS method. Also, B₄C was used as a sintering aid in the amount of 3% by weight. The sintering process was carried out at a temperature of 2100°C for 1 hour with an approximate heating rate of 10°C/min. The results indicate that by adding 5% by weight of SiC in nano dimensions, the relative density reaches its highest value (98.5%). Also, by adding the same amount of nano SiC, the hardness of the samples reaches 13.8 Gpa. By examining the oxidation rate of the samples, it was proved that the sample containing 5% by weight of Nano SiC has the highest resistance to oxidation. The mass erosion rate in the sample containing 5% by weight of nano SiC is equal to 0.18 mg/s. However, increasing the amount of SiC nano has decreased the toughness so that the highest toughness is related to the sample without SiC.

Keywords: Ultra-high temperature ceramics, ZrB₂-ZrC-SiC nanocomposite, Pressureless sintering, Oxidation behavior, UHTS.