

اثر افزودن الیاف کوتاه کربن (C_{sf}) بر مقاومت به اکسیداسیون، چقرمگی و سختی نانوکامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC$ به روش سینتر بدون فشار

نوع مقاله: علمی پژوهشی

عباس امین‌زاده^۱، مهری مشهدی^{۲*}، فرهاد فرهنگ‌راد^۳

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

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

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

* me_mashadi@yahoo.com

چکیده:

در تحقیق حاضر تاثیر الیاف کوتاه کربن بر سینترپذیری، چقرمگی شکست، مقاومت به اکسیداسیون نانوکامپوزیت ($ZrB_2-SiC-ZrC$) تهیه شده به روش سینتر بدون فشار (PLS) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، هفت نانوکامپوزیت $ZrB_2-ZrC-SiC$ به همراه ۴ درصد حجمی کاربید بور به منظور بهبود سینترپذیری و با درصد حجمی الیاف کربن ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ به روش PLS سینتر شدند. فرآیند سینتر در دمای $2100^{\circ}C$ ، زمان ۱ ساعت با نرخ گرم کردن تقریبی $10^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد الیاف کربن، چگالی نسبی نمونه‌ها کاهش یافته و درصد تخلخل‌های باز افزایش می‌یابد. افزایش درصد الیاف کربن در مقادیر بررسی شده در این تحقیق، سبب کاهش سختی و بهبود چقرمگی شکست نانوکامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC$ می‌شود. با افزودن الیاف کربن، چقرمگی شکست به مرز $7 Mpa.m^{1/2}$ در نمونه سینتر شده در دمای $2100^{\circ}C$ با ترکیب حاوی ۷/۵ درصد الیاف کربن می‌رسد. رفتار اکسیداسیون نانوکامپوزیت‌ها به وسیله‌ی آزمون شعله اکسی‌استیلن سنجیده شد. نتایج نشان داد که نمونه‌ی بدون الیاف کربن (ZSZ) با افزایش جرم بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلن دارای ساختاری کاملاً متراکم و بدون تخلخل است و مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون دارد. همچنین از بین نمونه‌های دارای الیاف کربن، نمونه‌ی با ۲/۵ درصد الیاف کربن ($ZSZ2/5C$) مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون دارد. علاوه بر این، با افزایش درصد الیاف کربن بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلن کاهش جرم در سایر نمونه‌ها ایجاد می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ آبان ۱۴۰۲

پذیرش: ۲۸ آذر ۱۴۰۲

صفحه ۲۳ تا صفحه ۴۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

سرامیک‌های فوق دما، بالا،

الیاف کربن، اکسیداسیون،

PLS ، $ZrB_2-ZrC-SiC$.

20.1001.1.23222352.1402.0.0.3.4

:DOR

۱- مقدمه

هستند، شده است. دیرگدازی بالا، دمای کاری بالا، سختی

زیاد، مقاومت به خوردگی بالا و استحکام فشاری بالا از

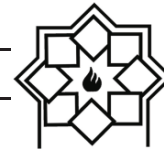
جمله خصوصیات این مواد می‌باشد. برخی ترکیبات دیرگداز

همچون سرامیک‌های بوریدی، کاربیدی و نیتریدی دارای

با توجه به این که نیاز به موادی با استحکام بالا و قابلیت

کاربرد در دمای بالا وجود دارد، اخیراً توجه زیادی به توسعه

سرامیک‌های مختلف که جایگزین مناسبی برای سوپر آلیاژها



خواص خوبی نظیر دمای ذوب بالا، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت اکسیداسیون نسبتا خوب می‌باشد. ترکیبات UHTC با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، به عنوان نامزد بالقوه برای استفاده در شرایط محیطی دما بالا و اکسیداسیون شدید، از جمله کاربری مافوق صوت و پیش‌رانه موشک (تا ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر) می‌باشند [۱]. بوريد فلزات انتقالی نظیر ZrB_2 و HfB_2 به دليل دمای ذوب بالای آن‌ها (بالاتر از ۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد)، مدول الاستیک و هدایت حرارتی بالا و حفظ استحکام در دماهای بالا مواد مناسبی برای کاربرد در دماهای بالا هستند [۲]. دی‌بوريد زیرکونیوم (ZrB_2) و دی‌بوريد هافنیم (HfB_2) شامل خواص بی‌نظیر مانند نقطه ذوب و سختی بالا، مقاومت در برابر سایش و خنثی بودن شیمیایی بوده که به‌عنوان نماینده سرامیک‌های فوق دما بالا شناخته می‌شوند. خواص ویژه الکترونیکی پیوندهای بوریدی در این مواد منجر به هدایت الکتریکی و حرارتی بالاتر این دسته از مواد نسبت به کاربیدها و نیتريد‌ها شده است. علاوه بر آن ضریب انبساط حرارتی پایین بوريد‌ها منجر به افزایش مقاومت در برابر شوک حرارتی این دسته از مواد و در نتیجه ایده‌آل بودن آن‌ها برای کاربردهای دما بالا مانند سیستم‌های حفاظت دمایی، هواپیماهای فراصوت و کاربردهای هوافضایی کرده است [۳، ۴]. یکی از مهم‌ترین موارد استفاده از آن‌ها، در کاربردهایی که تحت تنش حرارتی شدیدی هستند (مانند نازل راکت‌ها) را می‌توان نام برد. دمای سطوح داخلی قطعات نازل راکت، در کسری از ثانیه تا حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند، در حالی که دمای سطح خارجی هنوز در حد دمای اتاق است. این اختلاف دمایی ایجاد شده منجر به تولید تنش فشاری قسمت گرم (داخل) و تنش کششی در

قسمت سرد (خارج) قطعه می‌شود. ZrB_2 با شبکه کریستالی هگزاگونال به دلیل ساختاری متشکل از پیوندهای کووالانسی B-B، پیوندهای فلزی TM-TM و پیوندهای یونی و کووالانسی TM-B علاوه بر خواص منحصر به فرد ذکر شده با داشتن هدایت حرارتی زیاد می‌تواند حرارت را به سرعت منتقل کرده و بنابراین یک تعادل حرارتی در تمام سطح مقطع قطعه ایجاد کند. به این ترتیب تنش‌های حرارتی در قطعه به شدت کاهش پیدا می‌کند [۵]. در این میان SiC به دلیل خواص ویژه‌ای از جمله بهبود سینترپذیری، مقاومت به اکسیداسیون بالاتر در دماهای بالاتر و بهبود مقاومت به شوک حرارتی مورد توجه بیش‌تری در صنایع به خصوص صنعت هوافضا شده است. مطالعات به خوبی نشان داده است که افزودن SiC در مقیاس ۱۰-۳۰ درصد حجمی به عنوان فاز دوم به ZrB_2 منجر به بهبود مقاومت به اکسیداسیون این ماده شده است. میزان SiC در رفتار فرسایشی کامپوزیت موثر است. بدین صورت که درصد زیاد این فاز منجر به تخریب خواص فرسایشی کامپوزیت در دماهای بالا می‌شود. درصد زیادی از SiC برای کاربرد کامپوزیت در دماهای پایین و درصد کم آن برای کاربرد در دماهای بالا مناسب می‌باشد. بنابراین میزان SiC باید یک مقدار بهینه باشد [۶-۹]. ZrC می‌تواند به عنوان یک فاز تقویت‌کننده خوب به ZrB_2 اضافه می‌شود. ZrC می‌تواند به عنوان سرامیک دما بالا در کاربری هوافضا استفاده شود. با وجود نقطه ذوب بسیار بالای این ماده، چقرمگی شکست آن بسیار پایین است و به راحتی اکسید می‌شود اما در عین حال می‌تواند مقاومت به اکسیداسیون را در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 در دماهای بالا به شدت افزایش دهد [۱۰-۱۲]. در کنار خواص منحصر به فرد سرامیک‌های فوق دما بالا، نقاط



ضعفی همچون قابلیت سینتر شدن پایین به علت حضور ناخالصی‌های اکسیدی نظیر اکسیدهای بور و زیرکونیم روی سطح آن‌ها (در سرامیک‌های ZrC و ZrB_2) و همچنین پایین بودن چقرمگی شکست آن‌ها وجود دارد که چقرمگی پایین موجب شده اشاعه ترک در کامپوزیت بدون جذب انرژی، تا مرحله شکست ادامه یافته و به طور ناگهانی و به صورت ترد بشکند و خسارت زیادی را برای صنعت به بار آورد [۱۳، ۱۴]. به همین علت کمک سینترهایی نظیر B_4C ، Si_3N_4 ، SiC و $MoSi_2$ به منظور کاهش دمای سینتر، بهبود چگالی و دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب به این کامپوزیت‌ها افزوده می‌شود [۱۳]. از طرفی تلاش‌های بسیاری برای رفع مشکل چقرمگی آن‌ها انجام شده است. استفاده از ذرات، ویسکرها و فیبرهای تقویت‌کننده راه‌حل‌های معمول برای رفع این مشکل می‌باشند. الیاف کربنی به دلیل کاهش وزن و پایداری دمابالا، مواد جذابی برای این کاربردها می‌باشند. این الیاف در مقیاس بزرگ به ندرت مورد استفاده قرار گرفته‌اند که دلیل اصلی آن هزینه بالای ساخت کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف پیوسته کربن می‌باشد. این محدودیت می‌تواند با استفاده از الیاف کربن خرد شده تا حدی مرتفع شود. این الیاف نه تنها نسبت به الیاف پیوسته ارزان‌ترند، بلکه فرآیند تولید آن نیز از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. به علاوه با توجه به توزیع همگن و سه‌بعدی الیاف خرد شده کربن، کامپوزیت در همه جهات دارای خواص یکسانی می‌باشد [۱۵]. همچنین به دلیل اینکه خواص مکانیکی کامپوزیت، نظیر سختی و چقرمگی شکست به ریز ساختار و نحوه چگال شدن اجزای

کامپوزیت وابسته است، ساخت کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 با ساختار همگن و چگالی بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. سینتر کامپوزیت‌های پایه ZrB_2 اساساً به روش جرقه پلاسما^۱، پرس داغ^۲ و پرس داغ واکنشی^۳ انجام می‌شود [۱۶، ۱۷]. اما به دلیل مزایایی که روش سینتر بدون فشار در مقایسه با روش‌های ذکر شده دارد (قابلیت ساخت قطعه نزدیک به ابعاد نهایی، ساخت قطعات با اشکال هندسی پیچیده و کاهش هزینه تجهیزات و ماشین‌کاری قطعات) گاهی به روش‌های دیگر ترجیح داده می‌شود. کامپوزیت‌های سه‌جزئی ZrB_2 - SiC - ZrC به دلیل خواص منحصر به فرد اجزاء آن‌ها، دارای خواص دمابالا و اکسیداسیون مناسبی هستند که تحقیقات برای ارتقاء خواص آن‌ها ادامه دارد. در مقابل ویژگی‌های یاد شده چقرمگی شکست این کامپوزیت‌ها به دلیل پیوند بسیار سخت آن پایین بوده و پژوهش‌های زیادی در جهت ارتقاء خواص فیزیکی و مکانیکی آن به خصوص افزایش چقرمگی شکست انجام شده است. در این تحقیق به بررسی رفتار سینتر بدون فشار نانو کامپوزیت ZrB_2 - SiC - ZrC پرداخته شده است. همچنین اثر افزودن الیاف خرد شده کربن (C_{sf}) بر مقاومت به اکسیداسیون و چقرمگی شکست نانو کامپوزیت ZrB_2 - SiC - ZrC مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

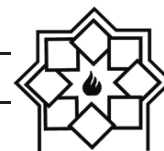
۲-۱- تجهیزات مربوط به آماده‌سازی نمونه

به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد یک ترکیب همگن از دستگاه آسیای ماهواره‌ای با مدل NARYA-MPM 4*250 H

³ Reactive Hot press

¹ spark plasma sintering

² Hot press



ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس استفاده گردید. فرآیند آسیاب در محفظه و گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰/۱ در سه سایز مختلف انجام شد. پودر آسیاب شده با استفاده از یک خشک‌کن با مدل «فور ۵۵ لیتری هوشمند استیل» ساخت شرکت شیماز خشک شد. شکل‌دهی اولیه پودر گرانول شده توسط پرس تک محوره ۶۰ تن هیدرولیک ساخت شرکت جاوید پرس و در یک قالب فولادی استوانه‌ای انجام شد.

۲-۲- مشخصات مواد اولیه

مواد مورد استفاده در ساخت نمونه‌های کامپوزیتی شامل ZrB_2 , ZrC , SiC و B_4C و الیاف کربن می‌باشد که ویژگی‌های این مواد در جدول ۱ آمده است. خرده الیاف مورد استفاده دارای قطر ۱۰ میکرومتر و متوسط طول ۱۰۰-۱۵۰ میکرومتر می‌باشد.

۲-۳- روش انجام آزمایش

قبل از شروع مراحل ساخت نمونه‌ها، پودرهای ZrB_2 , ZrC , SiC و B_4C در آسیاب ماهواره‌ای به مدت ۲ ساعت به صورت جداگانه آسیاب شدند. بیش‌ترین کاهش اندازه ذره در مدت زمان آسیاب ۲ ساعت رخ می‌دهد. در این مرحله هر کدام از پودرها به همراه اتانول ۹۰ درصد (۱۵۰ میلی‌لیتر در هر کاپ) در آسیاب ماهواره‌ای با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا با نسب وزنی ۱ به ۱۰ در چهار اندازه خیلی ریز تا خیلی درشت

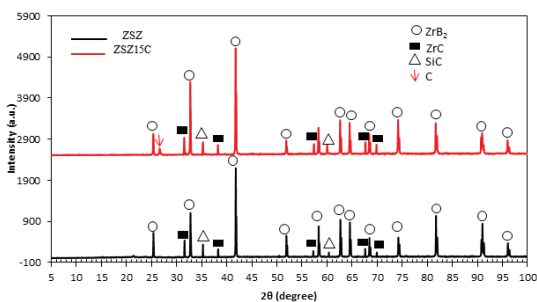
قرار گرفت. سپس دوغاب‌ها در دمای $80^\circ C$ در آون خشک شدند. پودرهای خشک شده در آون مطابق با درصد وزنی نشان داده شده در جدول ۲ مخلوط شده و مجدداً به همراه اتانول برای مخلوط‌سازی به مدت زمان ۲ ساعت در آسیاب ماهواره‌ای با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا قرار گرفتند. سپس به دوغاب حاصل از آسیاب، رزین فنولیک جهت افزایش استحکام خام نمونه‌ها و جلوگیری از ایجاد عیوبی از قبیل تورق در مرحله شکل‌دهی، به عنوان چسب به میزان ۲ درصد وزنی استفاده گردید. سپس دوغاب‌های حاوی رزین در دمای $80^\circ C$ در آون خشک شدند. جهت دست‌یابی به حداکثر تراکم در مرحله شکل‌دهی، پودرها گرانول شده و تحت فشار ۱۰۰ MP توسط پرس تک محوره به شکل قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر، شکل‌دهی شدند. سپس نمونه‌ها جهت افزایش استحکام خام تحت پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۲۰۰۰ bar به مدت زمان ۵ دقیقه قرار گرفته و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، عملیات حرارتی آن‌ها در دو مرحله پیرولیز توسط کوره تیوبی تحت گاز محافظ آرگون با نرخ حرارت‌دهی ۷ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری ۲ ساعت و همچنین عملیات سینتر با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت انجام پذیرفت.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در کامپوزیت $Csf/ZrB_2-ZrC-SiC$

نوع ماده	شرکت تولید کننده	اندازه ذرات	درصد خلوص
ZrB_2	Hebei suoyi	$3 \mu m$	$99 >$
SiC	Hebei suoyi	$40 \mu m$	$99 >$
ZrC	Hebei suoyi	$2 \mu m$	$99 >$
B_4C	Kumthai Co	40 nm	$99 >$
الیاف کربن	Yixing Zhongfu	قطر الیاف کربن $10 \mu m$	-



به منظور بررسی و شناسایی فازهای تشکیل شده در حین سینتر در دمای 2100°C ، از نمونه‌ها آنالیز XRD گرفته شد. در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به دو نمونه ZSZ و ZSZ15C نشان داده شده است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های ZSZ و ZSZ15C

مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود که هر دو الگوی پراش تقریباً در همه زوایا، پیک‌های یکسانی نشان داده‌اند که این به معنی یکسان بودن نسبی ساختار فازی بین این دو نمونه می‌باشد. با انطباق این پیک‌ها بر روی کارتهای مرجع توسط نرم‌افزار Highscore plus X'Pert مشخص شده است که این پیک‌ها متعلق به سه فاز ZrB_2 با ساختار کریستالی هگزagonal، SiC با ساختار کریستالی رومبوهدرال و ZrC با ساختار کریستالی مکعبی ساده می‌باشد.

انتخاب دمای 2100°C درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری نمونه‌ها در این دما با توجه به پژوهش‌های قبلی انجام شده انجام گردید [۱۸، ۱۹]. نامگذاری و ترکیبات نانوکامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC-C}_{\text{sf}}$ در جدول ۲ ارائه شده است.

همچنین به منظور سنجش سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM C1327 با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز (Microhardness tester FM-700) تحت بار ۱ کیلوگرم و مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه، اندازه‌گیری شد. با اندازه‌گیری طول ترک‌های ایجاد شده در چهار گوشه اثر فرورونده، میزان چقرمگی نمونه‌ها توسط روابط مربوطه اندازه‌گیری گردیده و به منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها از تورچ اکسی‌استیلن و از تصاویر SEM به منظور بررسی سطوح اکسید شده استفاده شد.

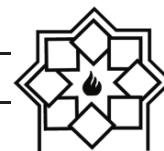
۳- نتایج و بحث

در این بخش نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های گوناگون از جمله بررسی‌های ریزساختاری، چگالی و تخلخل، آزمون‌های مکانیکی و بررسی‌های ریزساختاری و آزمون اکسیداسیون ارائه شده است.

۳-۱- شناسایی فازهای موجود در کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC-C}_{\text{sf}}$

جدول ۲- نامگذاری ترکیبات نانوکامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC-C}_{\text{sf}}$

کد نمونه	ZrB_2 (Vol%)	ZrC (Vol%)	SiC (Vol%)	C_{sf} (Vol%)	B_4C (Vol%)
ZSZ	۷۶	۱۰	۱۰	۰	۴
ZSZ2/5C	۷۳/۵	۱۰	۱۰	۲/۵	۴
ZSZ5C	۷۱	۱۰	۱۰	۵	۴
ZSZ7/5C	۶۸/۵	۱۰	۱۰	۷/۵	۴
ZSZ10C	۶۶	۱۰	۱۰	۱۰	۴
ZSZ12/5C	۶۳/۵	۱۰	۱۰	۱۲/۵	۴
ZSZ15C	۶۱	۱۰	۱۰	۱۵	۴



تنها تفاوت این دو الگوی پراش، پیک واقع شده در زاویه $26,5^\circ$ است (که با فلش قرمز رنگ نشان داده شده است) که این پیک مربوط به کربن با ساختار کریستالی رومبوهدرال می باشد که موید وجود الیاف کربنی در ساختار این کامپوزیت است. پارامترهای مستخرج از نتایج آزمون پراش پرتو ایکس در جدول ۳ گزارش شده است.

در جدول ۳ فاصله بین صفحات با استفاده از رابطه براگ^۱ (رابطه ۱) بدست آمده است.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

که در این رابطه n عدد ثابت (برابر با ۱)، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده ($1,54$ آنگستروم)، d فاصله صفحات و θ محل وقوع پیک است.

برای یافتن مقدار اندازه بلورک و میکروکرنش فاز غالب (ZrB_2) از رابطه ویلیامسون هال (رابطه ۲) استفاده شده است.

$$B\cos(\theta) = 4\epsilon\sin(\theta) + k\lambda/D \quad (2)$$

که در این رابطه B پهنای پیک در نصف ارتفاع، ϵ میکروکرنش، k فاکتور شکل (برابر با $0,9$)، λ طول موج پرتو ایکس ($1,54$ آنگستروم) و D اندازه بلورک است. بنابراین با

رسم مقادیر $B\cos(\theta)$ بر حسب $\sin(\theta)$ معادله خطی به دست می آید که شیب آن متناسب با میکروکرنش و عرض از مبدا آن متناسب با اندازه بلورک می باشد. نمودارهای حاصل برای نمونه های ZSZ و ZSZ15C در شکل ۲ نشان داده شده است.

با توجه به مقادیر شیب های به دست آمده از این دو نمونه، مقدار میکروکرنش (شیب تقسیم بر ۴) برای نمونه های ZSZ و ZSZ15C به ترتیب برابر $0,00001$ و $0,000125$ به دست آمده که مقادیر بسیار اندکی است. همچنین با استفاده از عرض از مبدا و طبق معادله (۲) مقدار اندازه بلورک برای نمونه های ZSZ و ZSZ15C به ترتیب برابر با $126,0$ نانومتر و $106,6$ نانومتر به دست آمده است. برای یافتن اندازه بلورک برای فازهای جزئی یعنی فازهای ZrC، SiC و کربنی (الیاف) از رابطه شرر (رابطه ۳) استفاده شده است.

$$D = K\lambda / (FWHM) \times \cos(\theta) \quad (3)$$

که در این رابطه D اندازه بلورک، K فاکتور شکل، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده ($1,54$ آنگستروم)، $FWHM$ پهنای باند در نصف ارتفاع و θ محل وقوع پیک است.

جدول ۳- پارامترهای مستخرج از نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

نمونه ها	2θ زاویه پراش (degree)	فاز	اندیس میلر	فاصله بین صفحات بلور (آنگستروم)	شدت پیک
ZSZ	۲۵/۲۹	ZrB_2	(۰۰۱)	۳/۵۲	۵۳۴
	۳۱/۵۰	ZrC	(۱۱۱)	۲/۸۳	۴۳۲
	۳۵/۱۸	SiC	(۱۱۱)	۲/۵۴	۳۳۳
ZSZ15C	۲۵/۲۷	ZrB_2	(۰۰۱)	۳/۵۲	۴۵۵
	۲۶/۵۵	C	(۰۰۳)	۳/۳۵	۱۰۲
	۳۱/۴۶	ZrC	(۱۱۱)	۲/۸۴	۴۳۲
	۳۵/۱۸	SiC	(۱۱۱)	۲/۵۴	۳۲۱

¹ Bragg's equation

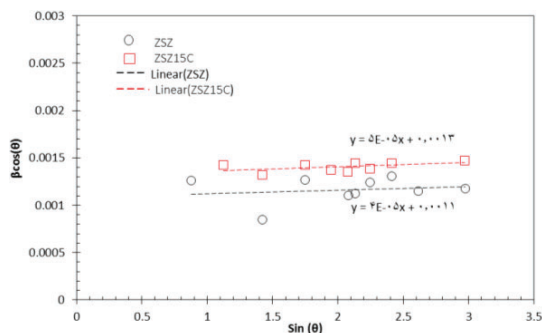
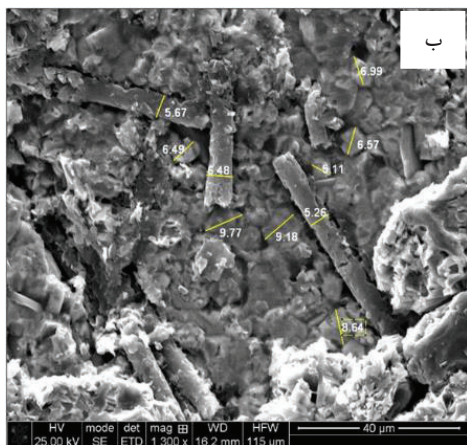


به دست آمده است. نتایج حاصل از رابطه ویلیامسون- هال و شرر نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ی ZSZ15C نسبت به نمونه ZSZ به دلیل وجود الیاف کربن به میزان قابل توجهی کمتر شده است.

۳-۲- بررسی ریزساختار کامپوزیت قبل و بعد از فرایند سینتر

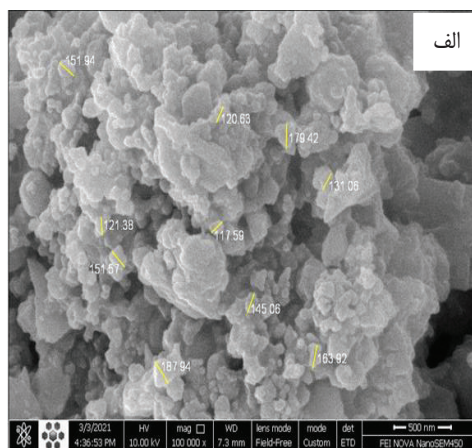
تصاویر میکروسکوپ SEM مربوط به پودر مورد استفاده در این پژوهش قبل و پس از فرایند سینتر مربوط به نمونه ZSZ10C در شکل ۳ نشان داده شده است. در این میکروگراف‌ها جهت اندازه‌گیری اندازه دانه‌ها از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده است.

مطابق شکل ۳(الف) اندازه ذرات قبل از فرایند سینتر در محدوده حدود ۱۲۰ تا ۱۹۰ نانومتر بوده و و این ذرات مورفولوژی شبه‌کروی داشته‌اند. اندازه دانه‌های تشکیل شده پس از فرایند سینتر به محدوده ۵ تا ۱۰ میکرومتر رسیده است. این افزایش اندازه دانه می‌تواند به دلیل به هم پیوستن ذرات تحت دمای بالای فرایند سینتر باشد که موید موفقیت آمیز بودن این فرایند می‌باشد.

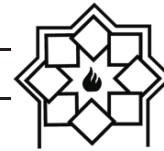


شکل ۲- نمودارهای ویلیامسون- هال مربوط به نمونه‌های ZSZ و ZSZ15C

با داشتن مقدار $\cos(\theta)$ و B و همچنین مقادیر ثابت k (۰٫۹) و λ (۱٫۵۴) (آنگستروم) مقدار اندازه بلورک طبق رابطه شرر به دست می‌آید که با توجه به اینکه λ بر حسب آنگستروم بود این مقدار نیز بر حسب آنگستروم می‌باشد. با تقسیم مقدار به دست آمده بر ۱۰ اندازه بلورک بر حسب نانومتر محاسبه می‌شود. این پارامتر برای فاز ZrC در نمونه‌های ZSZ و ZSZ15C به ترتیب برابر با ۱۴۴٫۷ و ۱۲۱٫۸ نانومتر و برای فاز SiC در نمونه‌های ZSZ و ZSZ15C به ترتیب برابر با ۱۳۲٫۹ و ۱۲۸٫۵ نانومتر به دست آمده است. همچنین اندازه بلورک برای فاز کربن در نمونه ZSZ15C برابر با ۴۱ نانومتر،



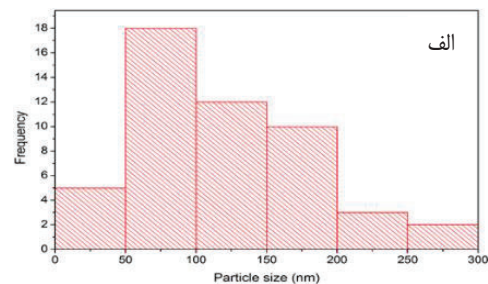
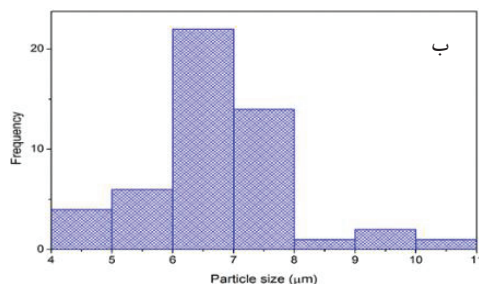
شکل ۳- تصاویر SEM مربوط پودر مورد استفاده در نمونه (الف) قبل و (ب) بعد از فرایند سینتر



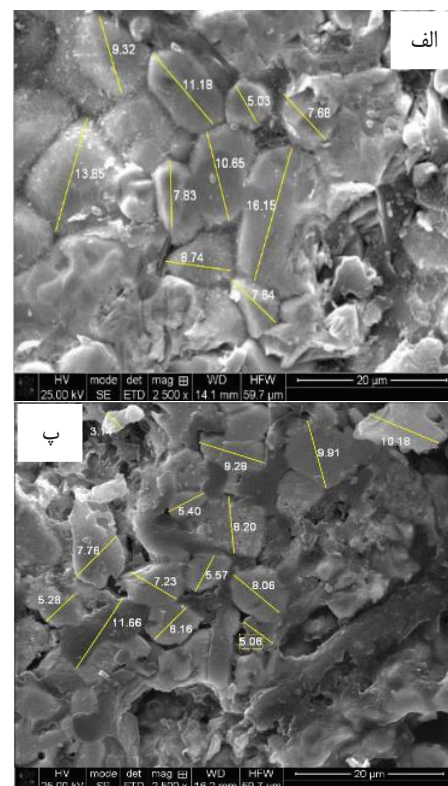
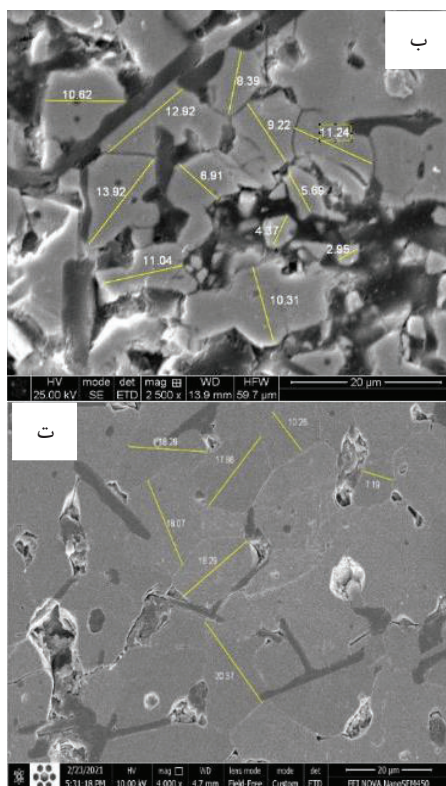
۳-۳- بررسی ریزساختار با درصدهای مختلفی از تقویت کننده

در این پژوهش از آزمون SEM به منظور بررسی اندازه و مورفولوژی نمونه‌های مورد بررسی استفاده شده و میکروگراف‌های حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است.

جهت بررسی توزیع اندازه ذرات قبل از فرآیند سینتر و دانه‌ها پس از فرآیند سینتر، اندازه ۵۰ ذره و دانه در هر دو نمونه توسط نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شده و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات و دانه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.



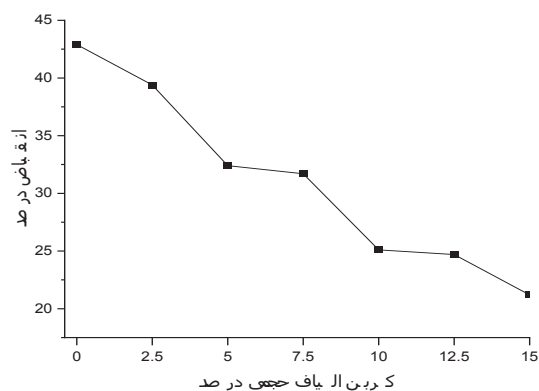
شکل ۴- هیستوگرام توزیع اندازه قطر ذرات و دانه در نمونه ZS210C (الف) قبل و (ب) بعد از فرآیند سینتر



شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های (الف) فاقد کربن (ZSZ) و همچنین نمونه‌های حاوی (ب) ۵٪، (پ) ۷.۵٪ و (ت) ۱۲.۵٪ کربن.



با توجه به نمودار شکل ۶ درصد انقباض نمونه‌های $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$ در دمای $2100^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که افزایش الیاف کربن از ۰ تا ۱۵ درصد حجمی، سبب کاهش میزان انقباض می‌شود.



شکل ۶- نمودار درصد انقباض نمونه‌های $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$ بر حسب درصد حجمی الیاف کربن در دمای $2100^{\circ}C$

با توجه به شکل ۷، در نمونه‌های ZSZ5C، ZSZ2/5C، ZSZ و ZSZ7/5C شامل ۰، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد حجمی الیاف کربن، تقویت‌کننده به صورت یکنواخت‌تری در زمینه توزیع شده است و مشکل آگلومراسیون کمتر وجود دارد. درصد انقباض در این نمونه‌ها زیاد است.

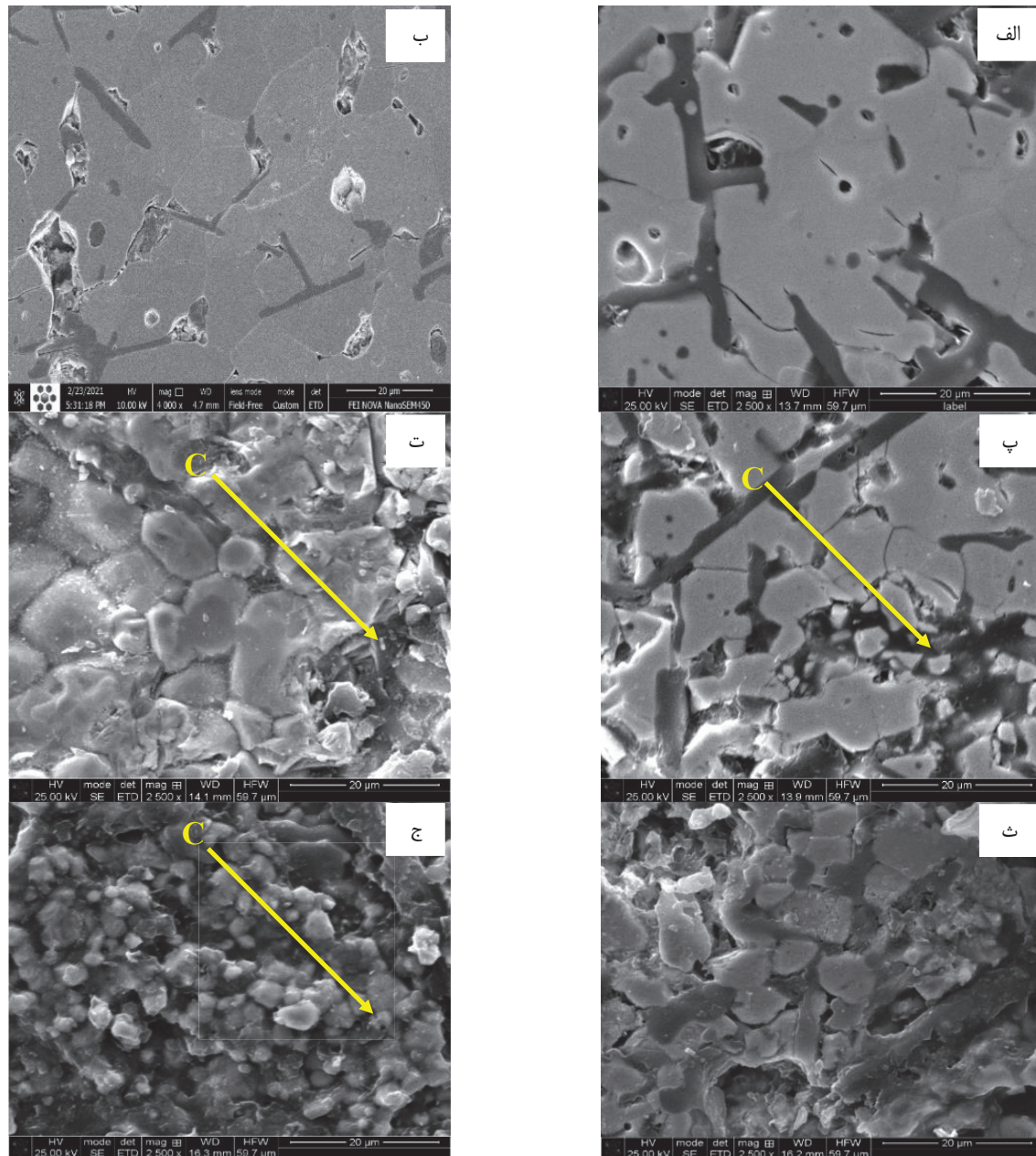
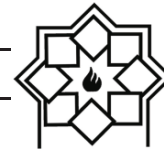
در نمونه‌های ZSZ10C، ZSZ12/5C و ZSZ15C شامل ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ درصد حجمی الیاف کربن، به علت توزیع غیریکنواخت تقویت‌کننده، آگلومره شدن و تجمع الیاف در مرزخانه باعث کاهش میزان انقباض شده است.

کاهش میزان انقباض با الیاف کربن نشان می‌دهد که حضور الیاف، از وقوع مکانیزم‌های چگالش کامپوزیت $ZrB_2-ZrC-SiC$ مانند نفوذ مرزدانه‌ای و مهاجرت مرزدانه‌ای، ممانعت به عمل می‌آورد.

در این میکروگراف‌ها جهت اندازه‌گیری اندازه دانه‌ها از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده است. در شکل ۵(الف) ساختاری کاملاً متراکم و با کم‌ترین میزان تخلخل از کامپوزیت ZSZ مشاهده می‌شود که در آن دانه‌های کاملاً درشت تشکیل شده است. مطابق اندازه‌های درج شده در این میکروگراف، اندازه این دانه‌ها در محدوده ۷/۲ تا ۲۰/۳ میکرومتر است و میانگین اندازه این دانه‌ها حدود ۱۶ میکرومتر می‌باشد. در شکل ۵(ب) مشخص است که با افزودن ۵٪ کربن به ساختار این ماده، اندازه دانه‌ها کاهش یافته و در محدوده ۵ تا ۱۶ میکرومتر قرار گرفته است. متوسط اندازه دانه‌ها در نمونه حاوی ۵٪ کربن حدود ۱۰ میکرومتر است. همچنین مشخص است که با افزایش درصد کربن در کامپوزیت اندازه دانه‌ها باز هم کوچک‌تر شده و از تراکم ساختار کاسته شده است. مطابق شکل ۵(پ) در حضور ۷/۵٪ کربن، اندازه دانه‌ها در محدوده حدود ۳ تا ۱۳ میکرومتر قرار گرفته و اندازه متوسط دانه‌ها برابر با حدود ۹ میکرومتر بوده است. به علاوه در شکل ۵(ت) و در حضور ۱۲/۵٪ کربن اندازه دانه‌ها در محدوده حدود ۵ تا ۱۲ میکرومتر قرار گرفته و اندازه متوسط آن‌ها برابر با حدود ۸ میکرومتر بوده است. بنابراین از نتایج آزمون میکروسکوپی مشخص است که با افزایش درصد کربن، اندازه دانه‌ها و به تبع آن تراکم و چگالی ساختار کاهش یافته و ساختار کامپوزیت متخلخل شده است.

۳-۴- تغییرات درصد انقباض نمونه‌ها بعد از سیتتر در دمای $2100^{\circ}C$

در شکل ۶ درصد انقباض نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد حجمی تقویت‌کننده نشان داده شده است.



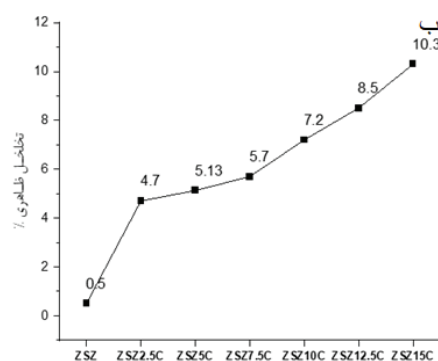
شکل ۷- افزایش آگلومراسیون الیاف کربن با افزایش درصد حجمی در نمونه‌های: الف) ZSZ ، ب) $ZSZ2/5C$ ، پ) $ZSZ5C$ ، ت) $ZSZ7/5C$ ، ث) $ZSZ10C$ ، ج) $ZSZ12/5C$

۳-۵- بررسی دانسیته نسبی کامپوزیت ZrB_2 - $SiC-ZrC-C_{sf}$

در نمودار شکل ۸ نتایج حاصل از تغییرات دانسیته نسبی و درصد تخلخل نمونه‌های سینتر شده در دمای $2100^{\circ}C$ آورده

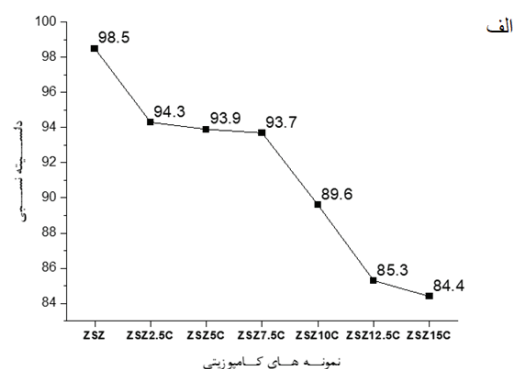


را می‌توان به توزیع یکنواخت ذرات ZrC، SiC و بالا بودن دمای سینتر نسبت داد. به طور کلی، وجود نانوذرات SiC به عنوان فاز ثانویه در ترکیب و جای گرفتن آن‌ها در فصل مشترک ذرات ZrB₂، جابجایی مرزخانه‌ها را که عامل درشت شدن دانه‌ها است، محدود ساخته و به عنوان یک عامل موثر در جلوگیری از رشد افراطی دانه‌های ZrB₂ محسوب می‌شود. در خصوص ZrC با توجه به بالاتر بودن دانسیته و دمای ذوب آن نسبت به ZrB₂، برای چگالش مشکل‌ساز است. ضریب نفوذ پایین به دلیل پیوند مستحکم کووالانسی Zr-C و همچنین وجود اکسیدهای سطحی اولیه مانند سایر سرامیک‌های غیراکسیدی موجب درشت شدن ذرات قبل از چگالش می‌شود. به این ترتیب هرچه میزان ZrC کم‌تر باشد، چگالش بیش‌تر خواهد بود. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده [۲۱، ۱۱] انتخاب مقدار مناسب ZrC نقش به‌سزایی در جلوگیری از رشد دانه دارد. افزودن مقدار مناسب ZrC سبب کاهش اندازه فاز زمینه می‌شود. این امر ناشی از این واقعیت است که ZrC به علت درگیر شدن با مرزخانه‌ها، از مهاجرت آن‌ها جلوگیری به عمل می‌آورد. از همین رو، دستیابی به کامپوزیت‌های پایه ZrB₂ با ریزساختار ریزدانه، وابستگی شدیدی به مقدار و اندازه افزودنی دارد.

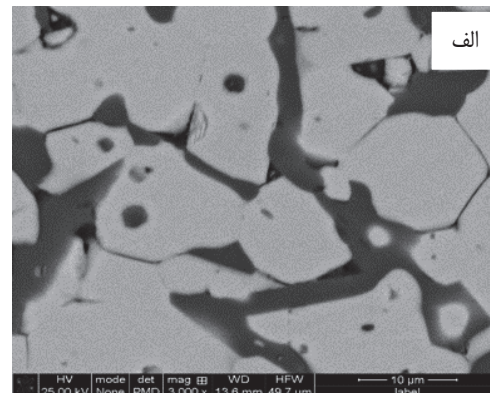
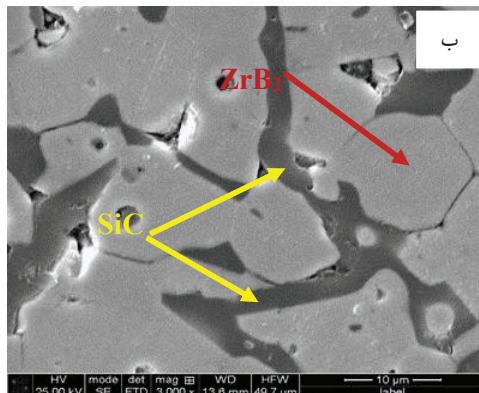
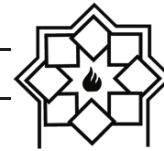


شده است. مشاهده می‌شود که دانسیته نسبی کامپوزیت حاصله، با افزایش میزان الیاف کربن، به دلیل دانسیته پایین آن، کاهش می‌یابد. تأثیر الیاف کربن بر دانسیته نسبی و درصد تخلخل‌های ظاهری در شکل ۸ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که درصد تخلخل‌های ظاهری با افزایش الیاف کربن، افزایش می‌یابد. اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زمینه و فازهای تقویت‌کننده، تنش کششی و فشاری در زمینه و فاز ثانویه ایجاد می‌کند. این تنش سبب جدایش فصل مشترک زمینه/تقویت‌کننده شده و در نتیجه منتهی به تشکیل تخلخل در فصل مشترک می‌شود. همچنین با افزایش الیاف کربن در هر ترکیب، آگلومره الیاف افزایش یافته که متعاقباً مانع سینترپذیری کامل کامپوزیت می‌شود. از طرفی با افزایش درصد الیاف کربن در ساختار کامپوزیت‌ها بر طبق رابطه ویلیامسون-هال و شرر اندازه بلورک‌ها ریزتر شده است. همچنین مطابق با تجزیه و تحلیل تصاویر ۳ تا ۵ با افزایش درصد الیاف کربن، دانه‌ها ریزتر شده است. همچنین این نتایج با نتایج سایر محققین سازگاری دارد [۲۰، ۱۳].

با توجه به شکل ۹، در نمونه ZSZ کاهش درصد تخلخل و افزایش دانسیته نسبی در حضور نانوذرات SiC و میکروذرات ZrC، دلیل بر بهبود رفتار سینتر ZrB₂ است. دلیل این موضوع



شکل ۸- (الف) نمودار تغییرات دانسیته نسبی و (ب) درصد تخلخل ظاهری بر حسب درصد حجمی الیاف کربن در دمای ۲۱۰۰°C

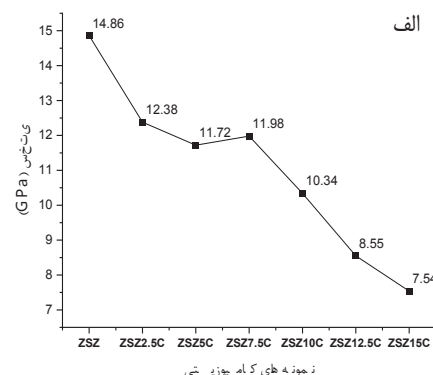
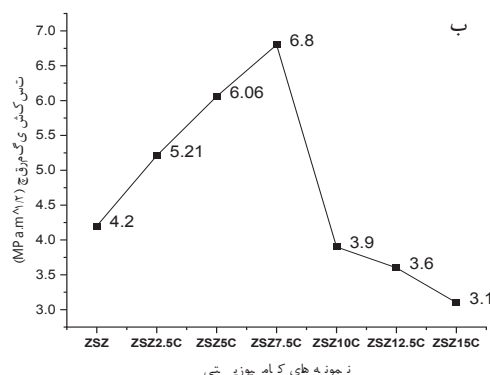


شکل ۹- تصاویر الکترون ثانویه از نمونه ZSZ الف) تصویر SEM ب) تصویر BSE از حضور نانوذرات SiC در مرز دانه‌های زمینه

در نمونه ZSZ با بیش‌ترین میزان دانسیته، دانه‌ها بهتر خودشان را نشان داده‌اند و فصل مشترک‌های پیوسته‌تری تشکیل شده است به طوری که دانه‌ها به وضوح دیده می‌شوند. همانطور که از تصویر بر می‌آید نقاط سیاه رنگی قابل مشاهده است که احتمالا این تخلخل‌ها به علت کنده شدن دانه‌ها از سطح نمونه حین آماده‌سازی ایجاد شده‌اند.

۳-۶- بررسی سختی و چقرمگی شکست کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$

شکل ۱۰ الف و ب به ترتیب مقادیر مربوط به سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های با درصد مختلف الیاف کربن را



شکل ۱۰- الف و ب) نمودار مقادیر سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$ بر حسب درصد حجمی الیاف کربن در دمای $2100^{\circ}C$.



مشاهده می‌شود که در که در ابتدا با افزایش درصد کربن تا ۷/۵ درصد وزنی، چقرمگی افزایش یافته و سپس با شیب شدید کاهش می‌یابد. از جمله دلایل اصلی آن عدم سینتر شدن کامل و افزایش آگلومراسیون الیاف کربن و ذرات در نمونه‌ها بوده که از نتایج دانسیته قابل برداشت بود. این نتایج در تحقیقات یانگ و همکاران [۲۰] و نصیری و همکاران [۱۳] نیز تایید شده است. با توجه به شکل ۱۱ همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد الیاف کربن تا ۱۵٪ حجمی، اتصال محکمی برقرار نمی‌شود و دانسیته و سختی کاهش می‌یابد.

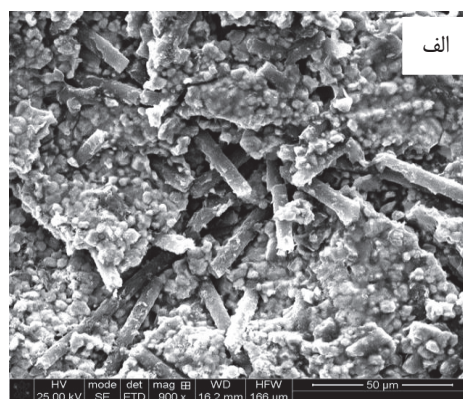
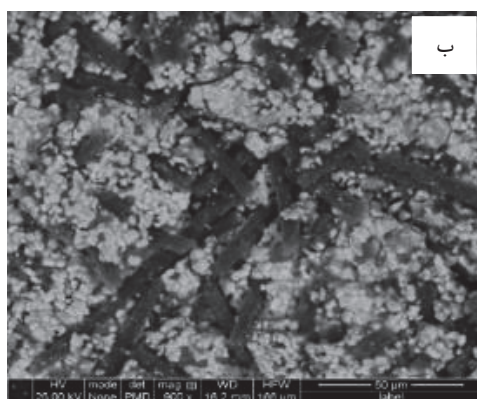
۴- بررسی رفتار اکسیداسیون کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$

برای بررسی رفتار اکسیداسیون نانو کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC-C_{sf}$ ساخته شده در این تحقیق از آزمون شعله اکسی استیلن با اعمال دمای حدوداً ۲۵۰۰ تا ۲۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ ثانیه استفاده شد. فاصله بین نمونه تا سوزن نازل ۱۰ mm و قطر داخلی سوراخ نازل ۲ mm است (شکل ۱۲).

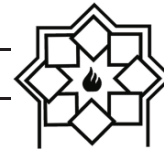
۴-۱- بررسی ریزساختار کامپوزیت بعد از آزمون شعله اکسی استیلن

مطابق با شکل ۱۳(الف) ساختاری کاملاً متراکم و بدون تخلخل از کامپوزیت اکسید شده مشاهده می‌شود که در آن دانه‌های کاملاً درشت تشکیل شده است. علت این افزایش حجم اکسیداسیون ZrB_2 است. مطابق اندازه‌های درج شده در این میکروگراف، اندازه این دانه‌ها در محدوده حدود ۳۹ تا ۹۰ میکرومتر بوده و میانگین اندازه این دانه‌ها حدود ۶۲ میکرومتر بوده است. همچنین در شکل ۱۳(ب) با افزودن ۲/۵ درصد الیاف کربن ساختاری متراکم و بدون تخلخل از کامپوزیت مشاهده می‌شود که در آن دانه‌های کاملاً درشت تشکیل شده است. مطابق اندازه‌های درج شده در این میکروگراف، اندازه این دانه‌ها در محدوده حدود ۳۷ تا ۱۱۶ میکرومتر بوده و میانگین اندازه این دانه‌ها حدود ۶۴ میکرومتر بوده است. با اضافه کردن ۵ درصد وزنی الیاف کوتاه کربن تفاوت آشکاری در ریزساختار پس از آزمون اکسی استیلن با نمونه‌های حاوی ۲/۵ درصد الیاف کوتاه کربن و نمونه فاقد الیاف کربن مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۱۳(ت) مشخص است که با افزودن ۷/۵٪ کربن به ساختار این ماده، اندازه دانه‌ها به شدت کاهش یافته و در محدوده ۲ تا ۸ میکرومتر قرار گرفته است.

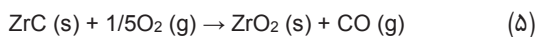
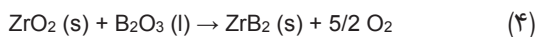


شکل ۱۱- تصاویر الکترون ثانویه از نمونه ZrB₂-SiC-ZrC (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر BSE



شکل ۱۲- تصویر قرارگیری نمونه در دستگاه آزمون اکسیداسیون

وزن به دلیل تشکیل ZrO_2 و SiO_2 رخ می‌دهد. در نمونه‌های ZSZ و ZSZ2/5C افزایش وزن در حین فرآیند اکسیداسیون با شعله اکسی‌استیلین دارد؛ زیرا با تبدیل ZrB_2 و ZrC به ZrO_2 طبق واکنش ۴ و ۵ طبقاً شاهد افزایش وزن خواهیم بود. در حین آزمون با شعله اکسی‌استیلین به این دلیل که قطعاتی ریز از نمونه‌ها جدا شدند (در اثر فشار ناشی از شعله)، در سایر نمونه‌ها به جای افزایش وزن، کاهش وزن مشاهده شد. همچنین علی‌رغم تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح و افزایش وزن، با افزایش زمان فرآیند، لایه از روی سطح بلند می‌شود و نمونه‌ها دچار کاهش وزن می‌شوند.



همچنین نرخ فرسایش خطی نمونه‌ها در جدول ۵ بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلین فهرست شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد الیاف کربن در نمونه‌ها نرخ فرسایش خطی افزایش می‌یابد. در مورد نرخ فرسایش جرمی علامت منفی نشان از افزایش وزن در حین آزمایش شعله اکسی‌استیلین می‌باشد.

با افزایش درصد الیاف کربن در این نمونه مطابق با شکل ۱۳(ت) به علت افزایش تخلخل، راه‌های نفوذ اکسیژن بیش‌تر بوده و تشکیل لایه‌ی اکسیدی روی سطح کم‌تر شده و در نتیجه نمونه بیش‌تر دچار تخریب و کاهش وزن شده است.

۴-۲- بررسی درصد تغییرات وزن و نرخ فرسایش خطی نمونه‌ها بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلین

در جدول ۴ درصد تغییرات وزن نمونه‌ها بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلین فهرست شده است.

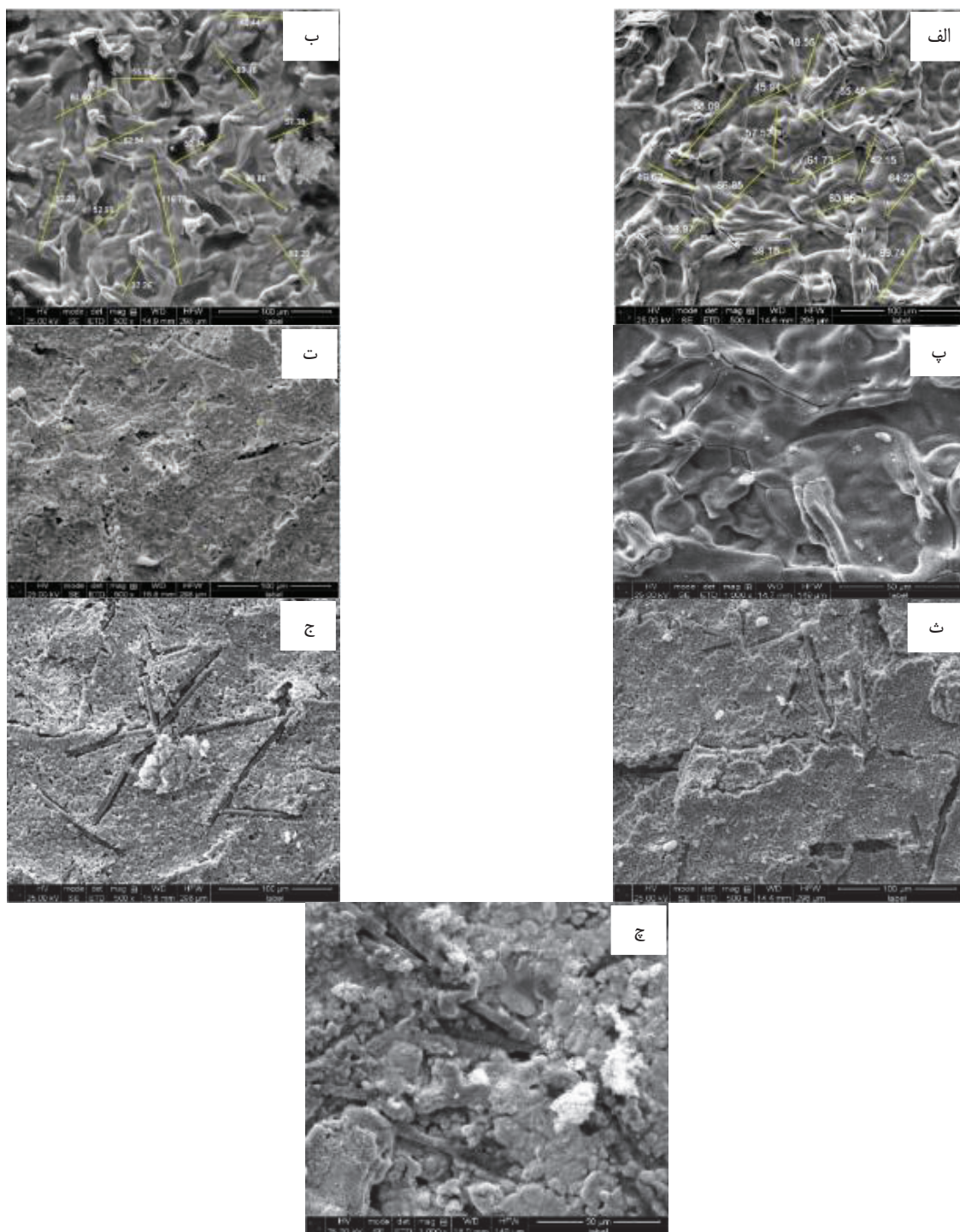
مطابق با نتایج جدول ۴ در طی آزمون اکسیداسیون هم کاهش وزن به دلیل تبخیر برخی ترکیبات و هم افزایش

جدول ۴- درصد تغییرات وزن نمونه‌ها بعد از آزمون اکسیداسیون

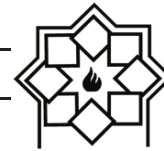
کد نمونه‌ها	ZSZ	ZSZ2/5C	ZSZ5C	ZSZ7/5C	ZSZ10C	ZSZ12/5C	ZSZ15C
تغییرات وزن (%)	۰/۴	۰/۲	-۰/۲	-۰/۱	-۰/۳	۰-/۶	-۰/۷

جدول ۵- نرخ فرسایش خطی نمونه‌ها بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلین

کد نمونه‌ها	ZSZ	ZSZ2/5C	ZSZ5C	ZSZ7/5C	ZSZ10C	ZSZ12/5C	ZSZ15C
نرخ فرسایش خطی $mm/s \times 10^{-3}$	۰/۲	۰/۳	۰/۹	۱/۲۷	۱/۳۷	۱/۳۲	۱/۷۳
نرخ فرسایش جرمی $g/s \times 10^{-4}$	-۲/۵	-۲/۷	۳/۱	۳/۶	۳/۸	۳/۷	۳/۹



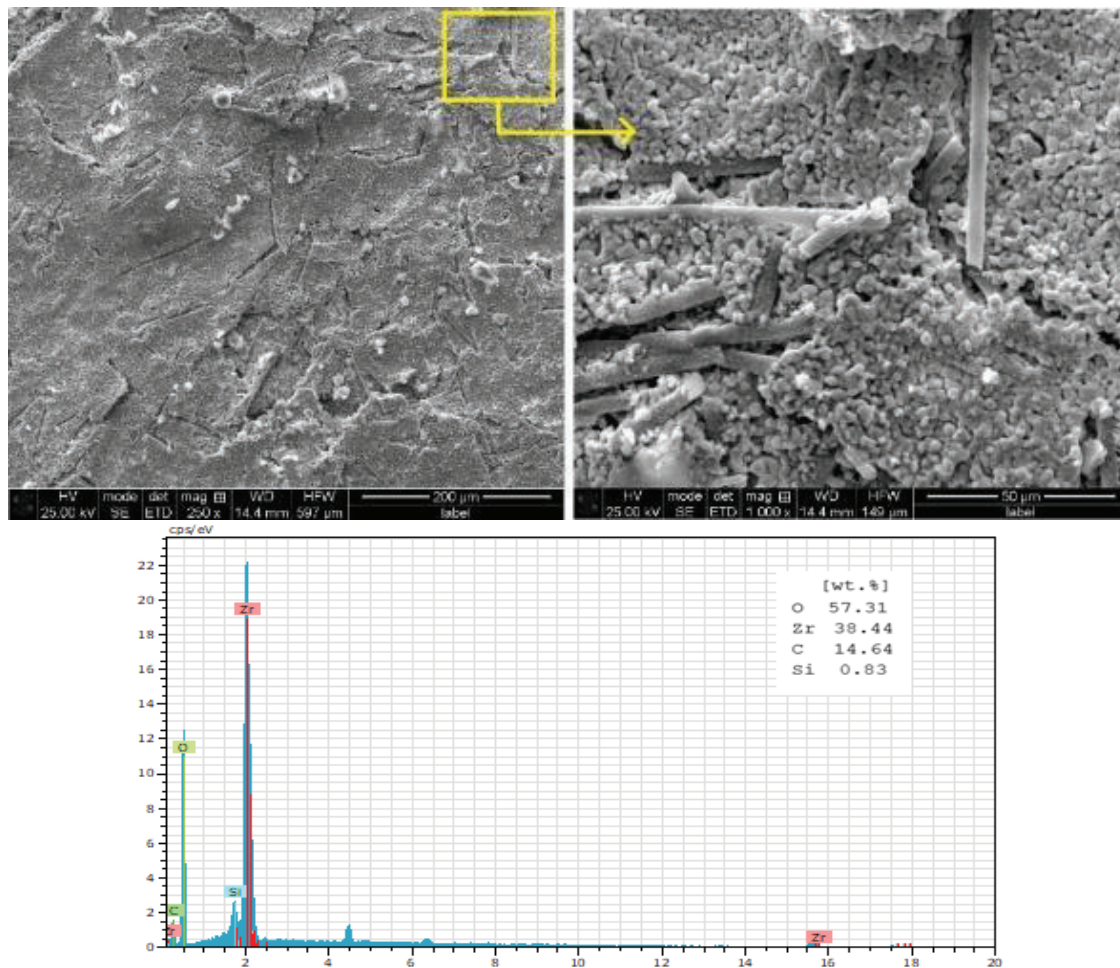
شکل ۱۳- تصویر SEM از (الف ZSZ (ب ZSZ2/5C (پ ZSZ5C (ت ZSZ7/5C (ث ZSZ10C (ج ZSZ12/5C (چ ZSZ15C بعد از آزمون شعله اکسی استیلن



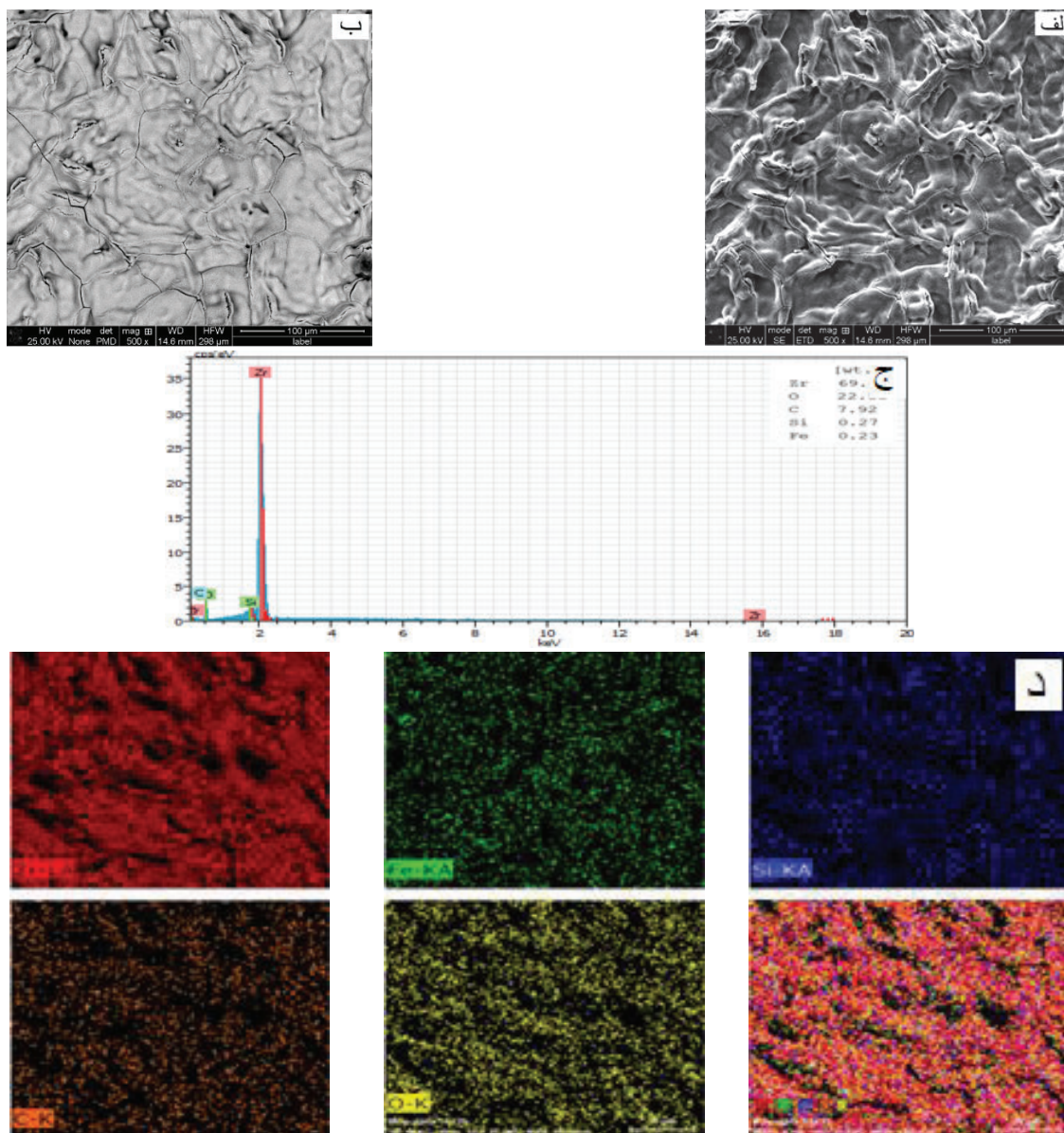
ترک‌های موجود در سطح ناحیه فرسایش یافته احتمالاً در اثر تنش‌های انقباضی حاصل از ZrO_2 است. به علاوه در طول خنک شدن، تغییر حالت کریستالی ZrO_2 باعث ایجاد تنش‌های کششی و برشی در سطح اکسید شده، گردیده که آن هم باعث تشدید در ایجاد ترک‌ها می‌شود.

شکل ۱۵ و ۱۶ تصاویر SEM-BSE و EDS Map از سطح نمونه‌ی ZSZ و ZSZ12/5C در معرض اکسیداسیون را نشان می‌دهد. با توجه به آنالیز EDS مشاهده می‌شود که لایه‌های تشکیل شده حین فرآیند اکسیداسیون شامل Zr، Si و O_2 می‌باشد.

در شکل ۱۴(الف) ریزساختار سطحی و نتایج EDS برای ZSZ10C را پس از آزمون شعله اکسی‌استیلن برای ۱۲۰ ثانیه نشان می‌دهد. بعضی از تخلخل‌ها که بر روی سطح نمونه ظاهر شده است به علت فشار گاز بالا و نرخ تبخیر بالای محصولات اکسیداسیون است. ریز ساختار سطحی از ناحیه اطراف محل فرسایش در نمونه‌ی ZSZ10C در شکل ۱۴(ب) نشان داده شده است. اطراف ناحیه فرسایش یافته دارای یک سطح زیر همراه با تخلخل است. مطابق با نتایج EDS، وجود ترکیب ZrO_2 را در محل فرسایش نشان می‌دهد. بنابراین



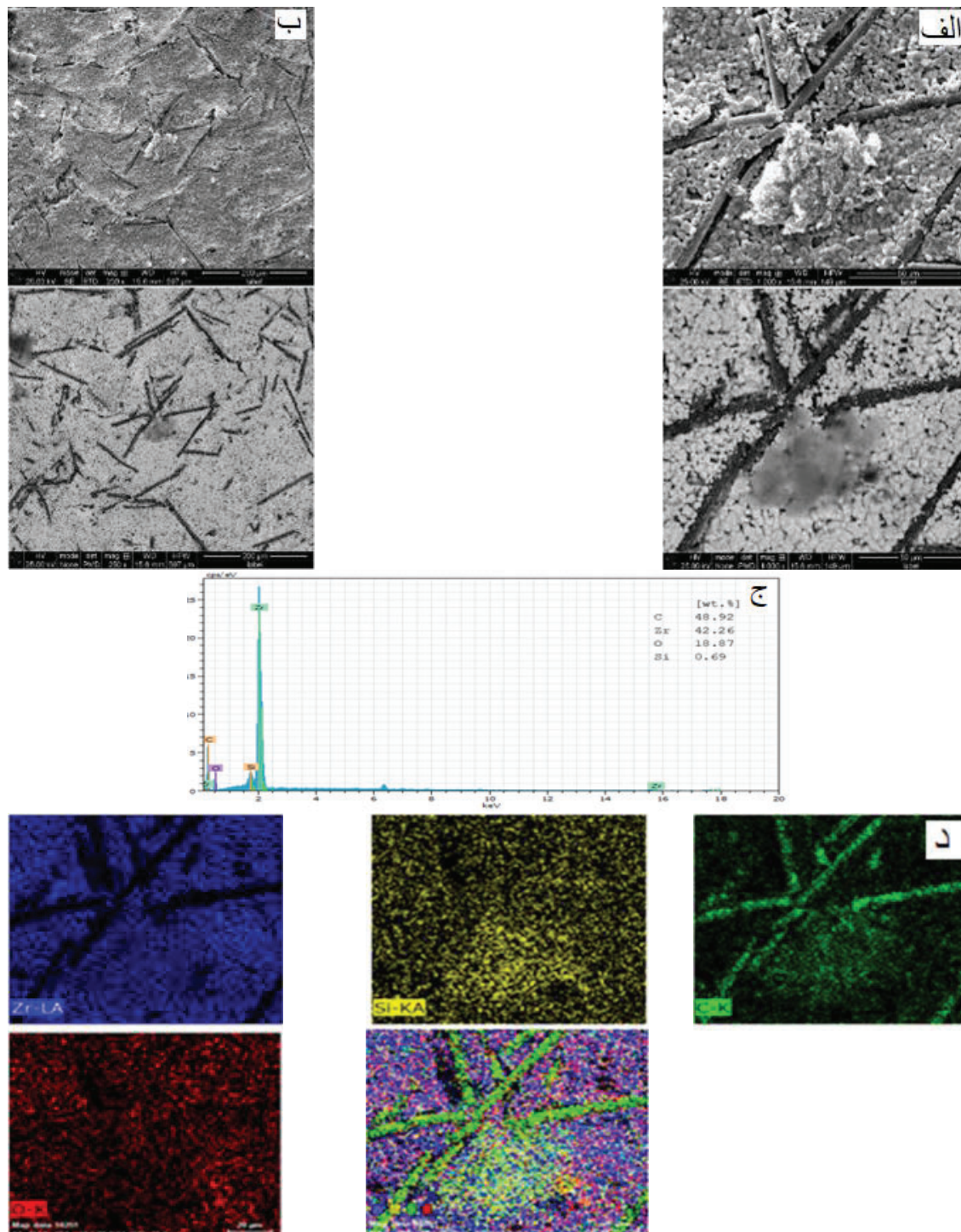
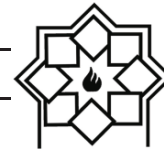
شکل ۱۴- تصویر SEM-BSE و EDS از سطح نمونه ZSZ10C در معرض آزمون اکسیداسیون



شکل ۱۵- الف) تصویر الکترون‌های ثانویه ب) تصویر الکترون‌های برگشتی ج) SEM-BSE و د) EDS Map از سطح نمونه ZSZ در معرض آزمون اکسیداسیون

کم است، با SiO_2 مخلوط می‌شود تا شیشه Zr-Si-O را تشکیل دهد. شیشه Zr-Si-O از نقطه ذوب بالاتری نسبت به SiO_2 برخوردار است و به سختی با جریان گاز خارج می‌شود.

دما در حدود 2600°C است که منجر به از بین رفتن سریع SiO_2 و B_2O_3 می‌شود. در چنین دمای بالایی، SiC به طور فعال اکسید و B_2O_3 تقریباً تبخیر می‌شود. ZrO_2 که دارای نقطه ذوب بسیار بالایی (2850°C) و فشار بخار



شکل ۱۶- الف) تصویر الکترون‌های ثانویه ب) تصویر الکترون‌های برگشتی ج) SEM-BSE و د) EDS Map از سطح نمونه ZS12/5C در معرض آزمون اکسیداسیون



۵- نتیجه گیری

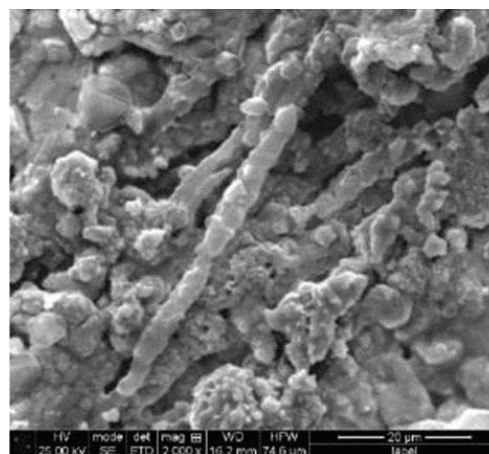
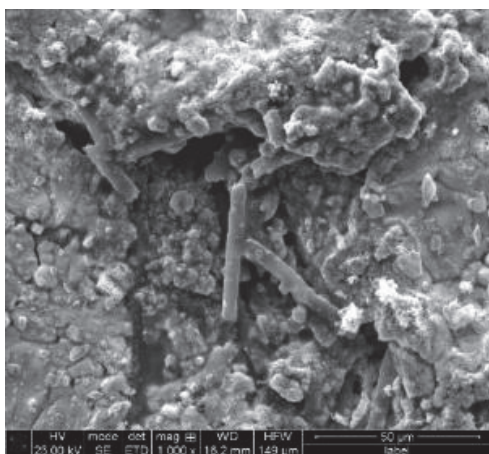
(۱) با افزایش درصد الیاف کربن در هر ترکیب میزان درصد انقباض کاهش می یابد.

(۲) با افزایش درصد الیاف کربن در هر ترکیب دانسیته کاهش و تخلخل ظاهری افزایش می یابد. کاهش دانسیته ناشی از پدیده آگلومراسیون در درصدهای بالای الیاف کربن است.

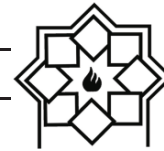
(۳) در نمونه ZSZ کاهش درصد تخلخل و افزایش دانسیته نسبی در حضور نانوذرات SiC و میکروذرات ZrC، دلیل بر بهبود رفتار سینتر ZrB₂ است. دلیل این موضوع را می توان به اندازه ذرات، توزیع یکنواخت ذرات ZrC، SiC و بالا بودن دمای سینتر نسبت داد.

(۴) با افزایش درصد کربن (۷/۵ درصد وزنی)، سختی افزایش می یابد و سپس به طور آهسته کاهش می یابد. از جمله دلایل اصلی آن سینترپذیری بهتر و آگلومراسیون کم تر الیاف کربن در نمونه هاست که از نتایج دانسیته قابل برداشت بود.

بنابراین، مایع شیشه ای Zr-Si-O که روی سطح و الیاف را می پوشاند، می تواند مانع از اکسید شدن سطح و الیاف شود. با افزایش درصد الیاف کربن مطابق با شکل ۱۶، لایه های محافظتی SiO₂ و ZrO₂ تشکیل شده در سطح نمونه در اثر شدت جریان گاز حین فرآیند اکسیداسیون از سطح نمونه کنده شده که این امر باعث ادامه فرآیند اکسیداسیون به لایه های زیری می شود در صورتی که در نمونه فاقد الیاف کوتاه کربن و نمونه های حاوی ۲/۵ الی ۷/۵ درصد وزنی الیاف کوتاه کربنی لایه ZrO₂ متراکم و مستحکم تری در سطح نمونه مشاهده می شود که باعث محافظت بیشتر از نمونه می گردد. با توجه به تصاویر SEM از سطح نمونه اکسید شده حاوی ۱۵ درصد وزنی الیاف کربن (ZSZ15C) مشاهده می شود که سطح نمونه به شدت اکسید شده و الیاف به دلیل عدم محافظت توسط زمینه اکسید شده و این مکانیزم اکسیداسیون اشاره شده در قسمت های قبل با شدت بیشتری ادامه پیدا کرده است. نفوذ مستقیم حرارت و اکسیژن به لایه های زیر به همراه فشار جریان تورج اکسی استیلن باعث تخریب و جدا شدن پودر و الیاف از سطح نمونه گردیده است.



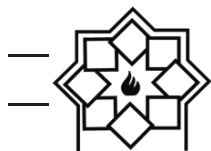
شکل ۱۷- تصاویر SEM از سطح نمونه ZSZ15C در معرض آزمون اکسیداسیون



- and crack resistance for an ultra-high temperature ceramic.” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, February 2009.
- [4]. “Preparation of ZrB_2 based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC particles by hot-pressing.” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, January 2009.
- [5]. D. Lee, “Thermal properties of zirconium diboride- transition metal boride solid solutions.” Library and learning resource, April 2014.
- [6]. W. Fahrenholts, G. Hilmas, A. Chamberlain, J. Zimmermann, “Processing and characterization of ZrB_2 -based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics.” Journal of material science, 2004.
- [7]. “The resistance to oxidation of an HfB_2 -SiC composite.” Journal of the European Ceramic Society, 22 July 2004.
- [8]. Rezaie, W. Fahrenholtz, G. Hilmas, “Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to $1500^\circ C$.” Journal of the European Ceramic Society, 29 November 2006.
- [9]. P. Hu, K. Gui, Y. Yang, S. Dong, X. Zhang, “Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB_2 -Based Ultra High Temperature Ceramic Composites.” materials, 29 March 2013.
- [10]. G. Zhang, W. Wu, Y. Kan, P. Wang, “Reactive Hot Pressing of ZrB_2 -SiC- ZrC Ultra High-Temperature Ceramics at $1800^\circ C$.” The American Ceramic Society, 26 April 2006.
- [11]. R. Inoue, Y. Arai, Y. Kuboto, Y. Kogo, K. Goto, “Initial oxidation behaviors of ZrB_2 -SiC- ZrC ternary composites above $2000^\circ C$.” Journal of Alloys and Compounds, 5 October 2017.
- [۱۲]. م. رحیمی و م. مشهدی، “کامپوزیت‌های بر پایه ZrC تقویت شده با الیاف کربنی،” فصل‌نامه سرامیک ایران، تابستان ۱۳۹۸.
- [13]. Z. Nasiri و M. Mashhadi, “Effect of short carbon fiber addition on Pressureless
- (۵) نتایج نشان داد که ذرات ZrC و SiC نقش به سزایی در جلوگیری از رشد دانه دارند. افزودن آن‌ها سبب کاهش اندازه فاز زمینه می‌شود. این امر ناشی از این واقعیت است که ZrC و SiC به علت درگیر شدن با مرزدانه‌ها، از مهاجرت آن‌ها جلوگیری به عمل می‌آورد. در ضمن ZrC از سختی بالایی برخوردار بوده در نتیجه حضور یک فاز با سختی بالا سبب افزایش سختی کامپوزیت می‌شود.
- (۶) با افزودن الیاف کربن چقرمگی شکست به مرز $7 \text{ Mpa.m}^{1/2}$ در نمونه سیتتر شده در دمای $2100^\circ C$ با ترکیب حاوی ۷/۵ درصد الیاف کربن می‌رسد.
- (۷) نتایج نشان داد که نمونه ZSZ و $ZSZ2/5C$ با افزایش جرم بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلن دارای ساختاری کاملاً متراکم و بدون تخلخل می‌باشند و مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون دارند. علاوه بر این، با افزایش درصد الیاف کربن بعد از آزمون شعله اکسی‌استیلن کاهش جرم در سایر نمونه‌ها ایجاد می‌شود.
- (۸) میانگین نرخ فرسایش خطی برای هفت نمونه $1/01 \text{ } \mu\text{m/s}$ است که نسبت به کار سایر محققان نتیجه‌ای مطلوب است.

مراجع

- [1]. J. Justin و A. Jankowiak, “Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability,” AerospaceLab, November 2011.
- [2]. L. Weng, X. Zhang, W. Han و J. Han, “Fabrication and evaluation on thermal stability of hafnium diboride matrix composite at severe oxidation condition.” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, December 2008.
- [3]. S. Meng, G. Liu, J. An و S. Sun, “Effects of different additives on microstructure



- [21]. Y. Kubota, M. Yano, R. Inoue, Y. Kogo, K. Goto, "Oxidation behavior of ZrB_2 -SiC-ZrC in oxygen-hydrogen torch environment.," Journal of the European Ceramic Society, 11 October 2017.
- densification and mechanical properties of ZrB_2 -SiC-Csf nanocomposite," Refractory Metals and Hard Materials, 14 April 2015.
- [14]. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han, "Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200 C.," Composites science and technology, 1 September 2007.
- [15]. J. Sha, J. Li, S. Wang, Z. Zhang, Y. Zu, S. Flauder, W. Krenkel, "Improved microstructure and fracture properties of short carbon fibertoughened ZrB_2 -based UHTC composites via colloidal process.," Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 60 (2016) 68–74, 12 July 2016.
- [16]. J. Zimmermann, G. Hilmas, W. Fahrenholtz, F. Monteverde, A. Bellosi, "Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB_2 -SiC ceramics.," Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 2729–2736, 25 January 2007 .
- [17]. M. Shahedi, M. Kakroudi, "Fractographical assessment of densification mechanisms in hotpressed ZrB_2 -SiC composites.," Ceramics International 40(2014)15273–15281, 10 July 2014.
- [۱۸]. ا. فروغی و م. مشهدی، "تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت ZrB_2 -ZrC-SiC،" فصلنامه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، دوره ۳۹، شماره ۴، صفحات ۱۱۵-۱۲۹، زمستان ۱۳۹۹.
- [۱۹]. ز. نصیری و م. مشهدی، "بررسی اثر افزودن همزمان کاربید سیلیسیم (SiC) در دو مقیاس نانو و میکرون بر ریزساختار، خواص مکانیکی و زینتر بدون فشار کامپوزیت‌های فوق دما بالای بر پایه دیبورید زیرکونیم (ZrB_2)،" فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۲، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۷.
- [20]. F. Yang, X. Zhang, J. Han, S. Du, "Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramic composites.," Journal of Alloys and Compounds 472 (2009) 395–399, 10 June 2008.

Effect of Short Carbon Fiber (C_{sf}) Addition on Oxidation Resistance, Toughness and Hardness Behavior of Pressureless Sintered ZrB_2 -SiC-ZrC Nanocomposite

Abbas Aminzadeh¹, Mehri Mashhadi^{2*}, Farhad Farhang Rad³

¹ Master student of 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

* me_mashadi@yahoo.com

Abstract: This study attempts to investigate the impact of short carbon fiber on sinter permeability, fracture toughness, oxidation resistance, and ablation of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposites prepared by pressureless sintering (PLS) method. In this respect, seven nanocomposites having amounts of 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 and 15 wt% carbon fibers with 4 wt% of B_4C to Improve sinterability have been sintered utilizing PLS method. The sintering process was performed at 2100°C temperature within 1 hour at about 10°C/min heating rate. The results indicated that increasing the amount of carbon fibers led to sample's relative density decrease as well as open porosity increase. Also, it is revealed that increasing the amount of carbon fibers in the values investigated in this research reduces the solidity of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposites and improves their fracture toughness. Moreover, the oxidation behavior of nanocomposites has been measured by oxyacetylene test. The results showed that the ZSZ sample with a mass increase after oxyacetylene flame test has a completely dense structure without porosity and has good resistance to oxidation. In addition, by increasing the percentage of carbon fibers after testing the oxyacetylene flame, a decrease in mass occurs in other samples.

Keywords: Ultra high temperature ceramics, Carbon fibers, Oxidation, ZrB_2 -ZrC-SiC, PLS.