

تأثیر افزودن ویسکر AlN بر رفتار زینتر بدون فشار کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiCهادی مرادی<sup>۱</sup>، رحیم نقی‌زاده<sup>۱</sup>، مهری مشهدی<sup>۲</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۱</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی مالک اشتر

maghizadeh@iust.ac.ir

## چکیده:

برای بهبود خواص زینتری و مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub> به آن SiC، MoSi<sub>2</sub> و AlN افزوده می‌شود. در این تحقیق فرمولاسیون پایه حاوی ZrB<sub>2</sub> میکرونی، SiC نانومتری (۲۰٪ حجمی) و کمک زینتر MoSi<sub>2</sub> (۴ درصد وزنی) بود که به آن مقادیر مختلف AlN ویسکری (۱۰٪-۰٪ حجمی) افزوده شد. شکل دهی نمونه‌ها با پرس تک محور و سپس پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با فشار ۲۰ MPa انجام شد. زینتر نمونه‌ها در دمای ۲۱۰۰°C به مدت یک ساعت و با سرعت گرمایش ۱۰°C/min در اتمسفر خلاء انجام گردید و سپس نمونه‌های حاصل از نظر چگالی، تخلخل، سختی، چقرمگی، ریزساختار و آنالیز فازی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بهترین میزان درصد افزودنی AlN ویسکری در این کامپوزیت‌ها ۷/۵٪ حجمی بود که چگالی نسبی (۹۶/۳٪)، درصد تخلخل باز (۱٪)، میکروسختی و یکپارگی (۱۸/۵ GPa) و چقرمگی شکست (۴/۳ MPa.m<sup>1/2</sup>) در نمونه ایجاد کرد. نتایج ریز ساختاری با میکروسکوپ الکترونی (SEM+EDS) و پراش اشعه ایکس (XRD) نمایشگر ایجاد محلول جامد مابین سطوح SiC و AlN و همچنین تشکیل فاز جزئی Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> در دمای زینتر بود که در بهبود خواص ذکر شده موثر است.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ اسفند ۱۳۹۳

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

## کلید واژه:

کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC، زینتر بدون فشار، MoSi<sub>2</sub>، ویسکر AlN، چقرمگی

## ۱- مقدمه

زیرکونیم خواص مناسبی از نظر حرارتی، مکانیکی و نقطه ذوب دارد ضمناً دارای استحکام گرم بالا و مقاومت بالا در برابر محیط‌های خورنده است، بنابراین ماده مناسبی برای بسیاری از کاربردهای سازه‌ای و دما بالا از جمله سطوح خارجی تجهیزات فضایی از قبیل فضاپیماهای مافوق صوت، دیرگدازهای کوره‌های خاص، الکترودهای قوس پلاسما و انواع نازل‌ها و زره‌ها است [۳ و ۴]. اما ZrB<sub>2</sub> قابلیت زینتر مناسبی ندارد، همچنین شکست ترد آن و مقاومت اکسیداسیونی پایین آن

سرامیک‌های فوق دما بالا نظیر بوریدها و کاربیدها در دهه ۱۹۶۰ توسعه یافته‌اند که دی بورید زیرکونیوم از جمله آنها است. ZrB<sub>2</sub> دارای ساختمان هگزاگونال شبیه AlB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub> است که روش‌های سنتز مختلفی برای تهیه پودر آن از قبیل واکنش عناصر Zr و B، واکنش ZrO<sub>2</sub> با C+B<sub>4</sub>C یا C+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وجود دارد [۱ و ۲]. مطابق جدول یک دی بورید



همچنین رشد دانه‌ای را در آن کاهش می‌دهد.  $SiC$  افزوده شده در اندازه نانو [۶] و میکرون [۷] انجام می‌گردد که نانو سیلیکون کارباید مقاومت اکسیداسیونی بهتر و استحکام خمشی بالاتری را در کامپوزیت ایجاد می‌کند [۶]. تهیه کامپوزیت‌های  $ZrB_2-SiC$  بصورت درجا از مخلوط پودرهای زیرکونیم، سیلیکون و  $B_4C$  با روش پرس گرم در دمای  $1900^\circ C$ ، فشار  $30 MPa$  و اتمسفر آرگون نیز انجام گرفته است [۱]. همچنین تهیه مخلوط پودرهای  $ZrB_2-SiC$  و سپس ساخت قطعات کامپوزیتی نیز بررسی شده است که تهیه مخلوط پودرهای فوق از روش سل-ژل [۸]، احیای کربوترمال پودر با کمک مایکروویو [۹] انجام شده است. روش کلی همان استفاده از پودرهای جداگانه  $ZrB_2$  و  $SiC$  و سپس مخلوط کردن آنها و آنگاه استفاده از روش پرس گرم یا زینتر بدون فشار برای رسیدن به قطعات کامپوزیتی  $ZrB_2-SiC$  است. در روش پرس گرم معمولاً  $ZrB_2$  و  $SiC$  با اندازه ذرات زیر حدود  $5 \mu m$  پس از مخلوط کردن با سایر مواد نظیر  $AlN$ ، الیاف کربنی، کربن،  $B_4C$ ،  $HfB_2$ ،  $Y_2O_3$ ،  $ZrO_2$  و غیره در دماهای  $2100^\circ C$  -  $1800$  و فشارهای  $800-20 MPa$  پرس گرم می‌گردند. میزان  $SiC$  مصرفی معمولاً حدود ۲۰ درصد حجمی،  $AlN$  ده درصد حجمی و بقیه مقادیر جزیی هستند [۱۰ و ۱۱]. در روش زینتر بدون فشار  $ZrB_2$  و  $SiC$  با افزودنی‌های نظیر  $ZrSi_2$ ،  $B_4C$ ،  $Mo$ ،  $Co$ ،  $Ni$ ،  $MoSi_2$ ،  $Y_2O_3+Al_2O_3$ ، بوریدهای هافنیم، مولیبدنیم، تیتانیم و غیره پس از پرس ایزواستاتیک در دماهای  $2200-1650^\circ C$  در اتمسفر خلاء یا خنثی زینتر می‌گردند [۱۲ و ۱۳].

همانطور که ذکر شد مقاومت اکسیداسیونی  $ZrB_2$  بدلیل تشکیل  $B_2O_3$  در سطح و سپس تبخیر آن در بالای

قابلیت اطمینان کاربردی آن را در دماهای بالا در کاربردهای حساس سازه‌ای کاهش می‌دهد که راه‌حل مناسب برای بهبود این خواص، تهیه کامپوزیت‌های آن است [۵].

جدول ۱- خواص مواد پودری بکار رفته در کامپوزیت‌های بر پایه  $ZrB_2$  [۳ و ۴ و ۱۴]

خواص	$AlN$	$MoSi_2$	$SiC$	$ZrB_2$
چگالی ( $g/cm^3$ )	۶/۲۶	۳/۲۶	۳/۲۱	۶/۰۹
ساختمان کریستالی	تتراگونال	هگزاگونال	هگزاگونال	هگزاگونال
نقطه ذوب ( $^\circ C$ )	۲۰۳۰	(تجزیه) ۲۵۰۰	(تجزیه) ۲۳۰۰	۳۲۴۵
ضریب انبساط حرارتی ( $10^{-6}K^{-1}$ )	۸/۲۵	۶/۰۹	۴/۵	۵/۵
ضریب هدایت حرارتی ( $Wm^{-1}k^{-1}$ )	۴۰	۱۴۰	۵۴	۶۰
سختی (GPa)	-	۱۱	۳۰	۲۳
مدول یانگ (GPa)	۴۰۰	۳۵۰	۴۱۰	۵۳۹
هدایت الکتریکی ( $Sm^{-1}$ )	--	۱۰-۱۱	۳۰۰	$10^7$
استحکام خمشی سرد (MPa)	-	۲۰۰-۴۰۰	۵۰۰-۶۰۰	۲۰۰-۳۷۵
چقرمگی $MPa.m^{1/2}$	۵-۸	۲-۳	۴	۴-۵

مهمترین کامپوزیت بر پایه  $ZrB_2$ ، کامپوزیت‌های  $ZrB_2-SiC$  است که با روش‌های پرس گرم یا زینتر بدون فشار تهیه می‌شود. سیلیکون کارباید ( $SiC$ ) بدلیل کاهش اکسیژن سطحی ذرات  $ZrB_2$ ، قابلیت زینتر آن را بهبود می‌دهد



واکنش (۱) موجب بهبود خواص می‌گردد [۱۶ و ۱۷].



زدودن  $\text{B}_2\text{O}_3$  و تشکیل  $\text{BN} + \text{Al}_2\text{O}_3$  موجب بهبود قابلیت تغییر فرم مرزدانه‌ای می‌گردد که موجب افزایش چگالی کامپوزیت می‌گردد. ضمناً در حضور  $\text{SiC}$  محلول جامد  $\text{AlN}$  و  $\text{SiC}$  در دمای بالا تشکیل می‌گردد که به بهبود خواص مکانیکی کمک می‌کند [۱۶]. افزودن الیاف سرامیکی نظیر کربن و  $\text{SiC}$  به منظور بهبود تافنس و برخی از خواص دیگر کامپوزیت‌های بر پایه  $\text{ZrB}_2$  پیشنهاد شده است [۱۰ و ۱۸] ولیکن کار مهمی بر روی افزودن الیاف  $\text{AlN}$  در این کامپوزیت مشاهده نگردید. به هر حال به نظر می‌رسد افزودن  $\text{AlN}$  به شکل الیاف بتواند علاوه بر تاثیر بر روی زینتر، از نظر خواص دیگر نیز تغییرات مثبتی در کامپوزیت‌های بر پایه  $\text{ZrB}_2$  ایجاد کند که اساس این پژوهش را تشکیل می‌دهند.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه انتخابی برای این تحقیق شامل  $\text{ZrB}_2$  ( $d_{50}=10\mu\text{m}$ )،  $\alpha\text{-SiC}$  ( $d_{50}=40\text{nm}$ )،  $\text{MoSi}_2$  ( $d_{50}=5\mu\text{m}$ ) و ویسکر  $\text{AlN}$  (قطر 140-340nm) بود. نحوه مخلوط کردن بدین ترتیب بود که ابتدا به طور جداگانه سوسپانسیون‌های  $\text{ZrB}_2$  و  $\text{SiC}$  تهیه شد. سوسپانسیون  $\text{ZrB}_2$  در آسیاب ماهواره‌ای در محیط اتانول و جنس بدنه و گلوله از WC و سرعت ۲۰۰rpm تهیه شد. سوسپانسیون  $\text{SiC}$  در محیط اتانول با کمک اولتراسونیک تهیه شد. سوسپانسیون  $\text{SiC}$  و کمک زینتر  $\text{MoSi}_2$  به سوسپانسیون  $\text{ZrB}_2$  اضافه شد و آنگاه پس از هم زدن، مطابق با جدول ۲

$1100^\circ\text{C}$  ضعیف است ضمن اینکه تشکیل اکسید بور موجب کاهش استحکام گرم آن نیز می‌گردد. با افزودن  $\text{SiC}$ ، لایه  $\text{SiO}_2$  موجود در آن با  $\text{B}_2\text{O}_3$  موجب تشکیل لایه محافظ بسیار ویسکوز روی  $\text{ZrB}_2$  می‌گردد و علاوه بر ممانعت از نفوذ اکسیژن به درون ذره  $\text{ZrB}_2$  موجب بهبود خواص مکانیکی نیز می‌گردد [۸]. از طرف دیگر سیلیکون کارباید از رشد دانه‌های  $\text{ZrB}_2$  جلوگیری می‌کند و به خواص زینتری آن کمک می‌کند. معمولاً محل قرار گیری  $\text{SiC}$  نانومتري در مرزدانه‌ها و در درون دانه‌های  $\text{ZrB}_2$  است اما  $\text{SiC}$  میکرونی در محل‌های سه گانه است [۶]. سیلیکون کارباید با داشتن خواص ذکر شده در جدول ۱ بعنوان تقویت کننده نیز موجب تغییر برخی از خواص کامپوزیت‌های  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  می‌گردد [۱۴].

$\text{MoSi}_2$  موجب بهبود خواص مکانیکی دمای محیط، مقاومت اکسیداسیونی و قابلیت زینتر  $\text{ZrB}_2$  می‌گردد.  $\text{SiO}_2$  موجود در روی مولیبدن دی سیلیساید بدلیل ایجاد لغزندگی مابین ذرات  $\text{ZrB}_2$  موجب آرایش مجدد ذرات فوق در مرحله اولیه زینتر می‌گردد و سپس با تشکیل فاز مذاب با  $\text{B}_2\text{O}_3$  موجود در روی  $\text{ZrO}_2$  موجب زینتر در حضور فاز مایع می‌گردد. ضمن اینکه بدلیل قابلیت تغییر فرم نسبی  $\text{MoSi}_2$  در بالای  $1000^\circ\text{C}$  می‌تواند در مابین تخلخل‌های بین ذرات  $\text{ZrB}_2$  بخوبی جا بگیرد و آنها را پر کند و در نهایت اینکه مولیبدن دی سیلیساید از رشد افراطی  $\text{ZrB}_2$  در حین زینتر جلوگیری می‌کند [۱۵].  $\text{AlN}$  به صورت پودر در کامپوزیت بر پایه  $\text{ZrB}_2$  بکار رفته است و افزودن آن موجب تغییر قابلیت زینتر و ریزساختار کامپوزیت‌های زمینه  $\text{ZrB}_2$  می‌گردد. با واکنش با  $\text{B}_2\text{O}_3$  سطح  $\text{ZrB}_2$  مطابق



کند و با اندازه گیری نصف طول ترک شعاعی از مرکز فرورونده محاسبه گردید. بار اعمالی  $5Kg$  به مدت  $20$  ثانیه بود.

جدول ۲- مشخصات ترکیبات موردنظر

نمونه	SiC (%vol)	MoSi <sub>2</sub> (%wt)	AlN (%vol)
ZSM			۰
ZSMA2.5			۲/۵
ZSMA5	۲۰	۴	۵
ZSMA7.5			۷/۵
ZSMA10			۱۰

### ۳- نتایج و بحث

در این تحقیق، کامپوزیت  $ZrB_2-SiC-AlN_w$  همراه با کمک زینتر مولیبدن دی سیلیساید ( $MoSi_2$ ) تهیه شده است. در ادامه رفتار زینتر و خواص فیزیکی حاصل از اضافه کردن ویسکر  $AlN$  به کامپوزیت بر پایه  $ZrB_2$  در حضور کمک زینتر، مورد تحلیل و بررسی قرار می گیرد.

#### ۳-۱- اثر افزودن ویسکر $AlN$ بر

##### ریزساختار کامپوزیت $ZrB_2-SiC$

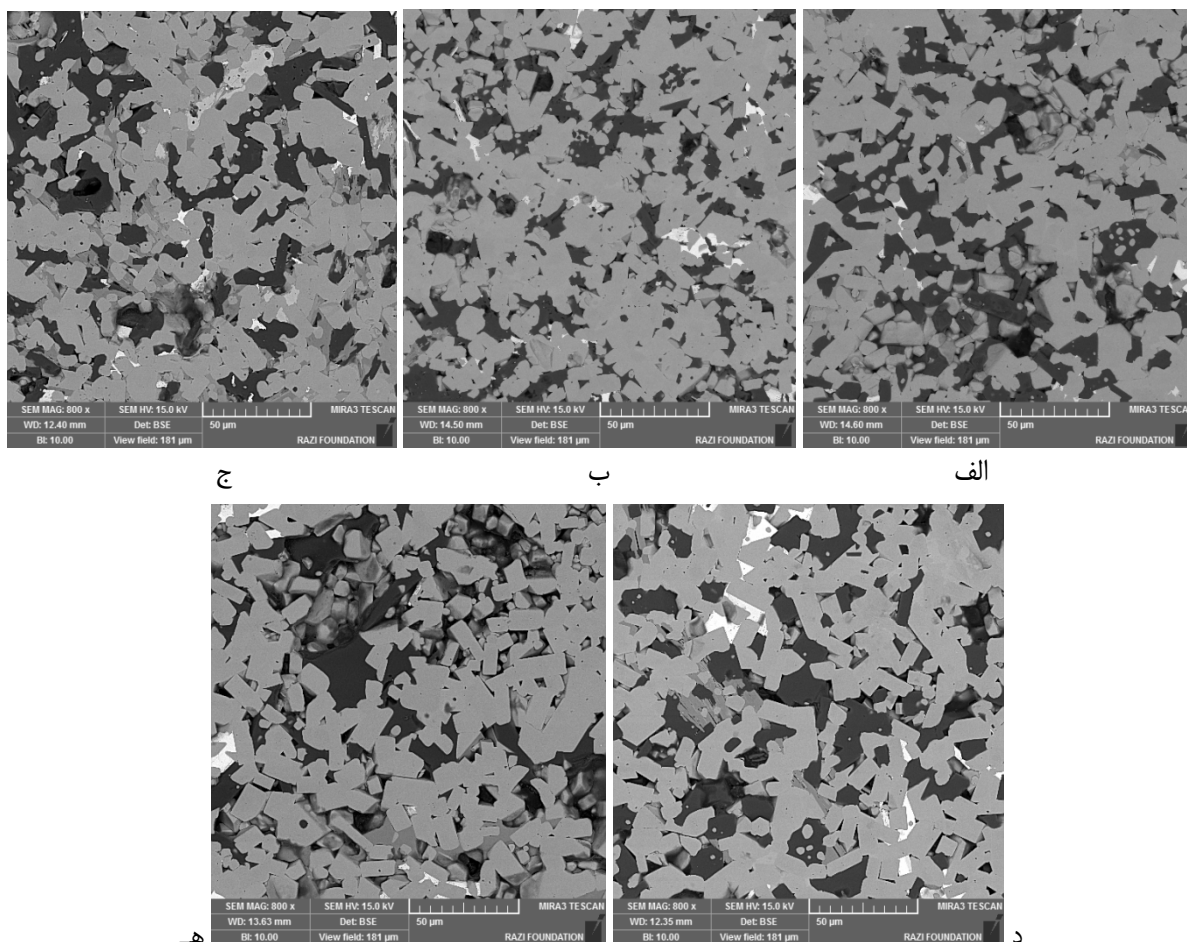
در شکل ۱ نحوه توزیع و قرارگیری فازها در کنار یکدیگر در نمونه های مختلف پخت شده در دمای  $2100^\circ C$  مشاهده می شود. همانطور که مشخص است افزودنی ویسکر  $AlN$  باعث بهبود تراکم پذیری در کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  شده است.  $AlN$  به تنهایی می تواند با مصرف  $B_2O_3$  (واکنش ۱) موجود در سطح ذرات  $ZrB_2$  موجب افزایش زینتر و بهبود خواص گردد. در حضور  $SiC$  انحلال  $AlN$  و  $SiC$  نیز کمک به بهبود

مقادیر مختلف ویسکرهای  $AlN$  به همراه محلول چسب رزین فنولیک در الکل به میزان  $5\%$  وزنی اضافه گردید. پس از خشک کردن سوسپانسیون غلیظ فوق، یک حاصله با هاون خرد شده و پس از مخلوط کردن با حدود  $3\%$  وزنی الکل از الک مش  $60$  به منظور تهیه گرانول عبور داده شد. برای شکل دادن ابتدا توسط پرس تک محوره با فشار  $80MPa$  قرص هایی با قطر  $1cm$  و ضخامت  $5mm$  تهیه شد و سپس با پرس ایزواستاتیک سرد با فشار  $200MPa$  به مدت  $5$  دقیقه، قطعات خام بیشتر فشرده شدند. فرآیند پیرولیز نمونه ها در  $950^\circ C$  با سرعت گرمایش  $1^\circ C/min$  به مدت  $6$  ساعت به منظور خروج رزین انجام شد. سپس نمونه ها در دمای  $2100^\circ C$  با سرعت گرم کردن  $10^\circ C/min$  و زمان نگهداری  $1$  ساعت در اتمسفر آرگون پخت شدند. پس از پخت چگالی بالک و درصد تخلخل باز نمونه ها با روش ارشمیدس با استفاده از محیط غوطه وری آب با استاندارد ASTM C373-88 اندازه گیری شد. به منظور بررسی ریز ساختار نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (SEM+EDS) مدل Tescan XMU VEGA 2 و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Seifert 3000PTS استفاده شد. میکروسختی بر روی مقاطع پولیش شده طبق ASTM C1327-08 با فرورونده ویکرز با بار اعمالی  $1Kg$  و زمان نگهداری  $10s$  انجام شد و متوسط سه نمونه بدست آمد. مقادیر تافنس شکست از روش ایجاد ترک با فرورونده ویکرز (VIF:Vickers indentation) (fracture) با فرورونده الماسی با باری که ترک های شعاعی از گوشه های فرورونده بدون شاخه ای شدن ترک ها ایجاد



موجب کاهش شدید ابعاد ویسکرهای AlN گردیده است بطوری که مشاهده آن نیاز به بررسی با TEM دارد.

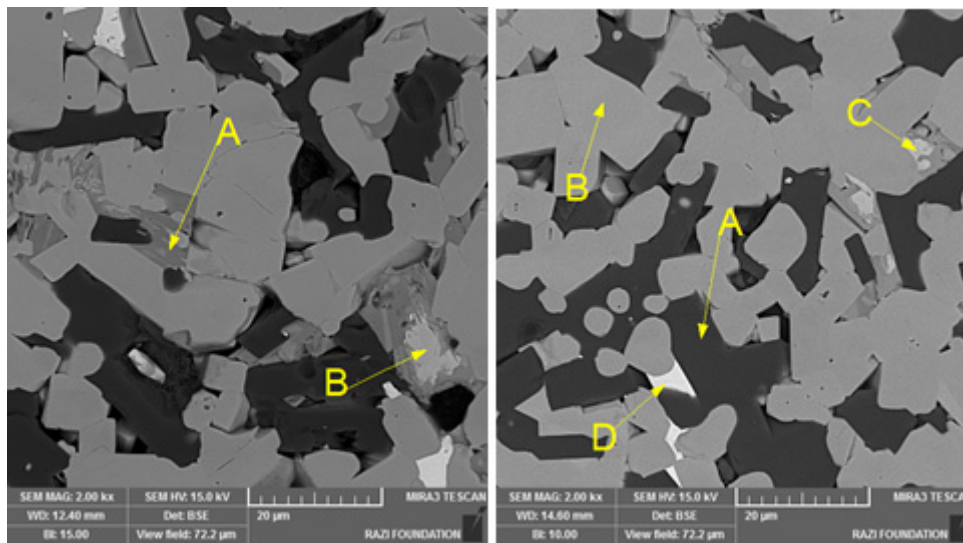
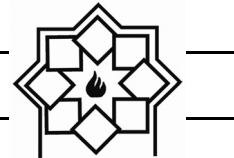
ریز ساختار خواهد کرد [۱۷]. به نظر می‌رسد که دو عامل فوق و همچنین احتمالاً تاثیر  $SiO_2$  سطحی موجود در روی  $MoSi_2$



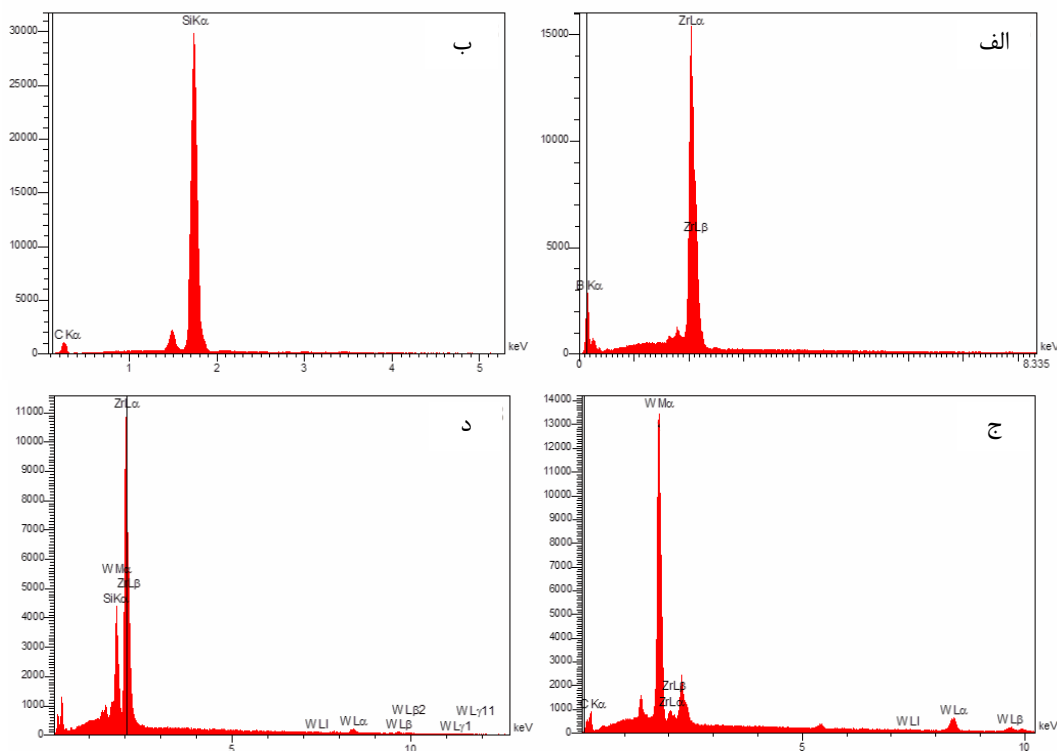
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-BSE) (نمونه‌های الف، ب، ج، د) ZSM، ZSMA2.5، ZSMA5، ZSMA7.5، ZSMA10

خاکستری روشن و پیکان C مشخص شده است با توجه به پیک‌های نشان داده شده در آنالیز EDS آن در شکل ۳-ج که شامل عناصر Zr، C و W می‌باشد تشکیل محلول جامد حاصل از این سه عنصر را نشان می‌دهد [۷]. و فاز سفید رنگ مشخص شده با پیکان D با توجه به شکل ۳-د نشان دهنده فاز کاربید تنگستن حاصل از عملیات آسیاب‌کاری است.

شکل ۲-الف، ریزساختار نمونه کامپوزیتی ZSM را بدون افزودنی  $AlN_w$  نشان می‌دهد. فازهای تیره رنگ که با A نشان داده شده مطابق آنالیز عنصری (EDS) مربوط به منطقه A در شکل ۳-الف شامل عناصر Si و C می‌باشد که فاز تقویت کننده SiC را نشان می‌دهد. فاز خاکستری رنگ (B) مطابق شکل ۳-ب شامل پیک‌های Zr و B بوده که فاز زمینه  $ZrB_2$  را مشخص می‌کند. از طرفی فازی که با رنگ



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-BSE) نمونه‌های (الف) ZSM و (ب) ZMA5



شکل ۳- آنالیزهای عنصری (EDS) نمونه ZSM، (الف) منطقه A، (ب) منطقه B، (ج) منطقه C، (د) منطقه D

می‌شود علاوه بر مناطق تیره رنگ که نشان دهنده فازهای  $SiC$  و  $AlN_w$  و مناطق خاکستری روشن زمینه که فازهای

ریزساختار نمونه حاوی ویسکر ZMA5 در شکل ۲-ب نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده

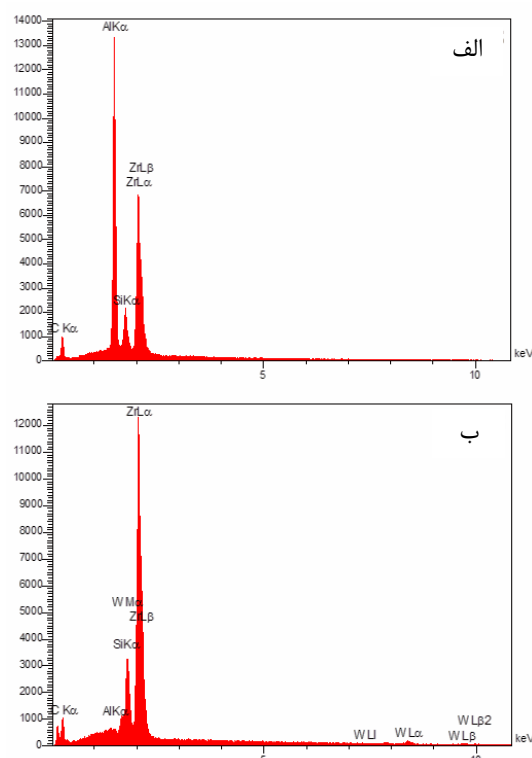


ساختار نمونه‌های ZSMA2.5، ZSMA7.5 و ZSMA10 نیز به دلیل یکسان بودن فازهای موجود در آن‌ها از لحاظ ریزساختاری مشابه ساختار نمونه ZSMA5 هستند. تنها تفاوت آنها نحوه توزیع و مقادیر این فازها است که با افزایش مقدار ویسکر AlN به کامپوزیت می‌تواند تغییر کند. در ضمن لازم به ذکر است که فازهای سیاه رنگ نیز وجود تداخل در ترکیب را نشان می‌دهند.

### ۳-۲- آنالیز فازی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-AlN<sub>w</sub>

در شکل ۵ آنالیز فازی پراش پرتو ایکس نمونه ZSMA10 که دارای بیشترین درصد AlN<sub>w</sub> است آورده شده است. پیک‌های شماره ۱ که بیشترین تعداد پیک‌ها را شامل می‌شوند مربوط به فاز ZrB<sub>2</sub> یا همان فاز زمینه هستند. پیک‌های شماره ۲ مربوط به انحلال سطحی ذرات SiC و ویسکرهای AlN هستند. پیک‌های شماره ۳ مربوط به AlN و پیک‌های شماره ۴ مربوط به فاز SiC است. مطابق دیاگرام فازی SiC-AlN شکل ۶ SiC و AlN تشکیل محلول جامد را در دماهای بالای ۱۴۰۰°C و به‌ویژه بالای ۱۸۰۰°C می‌دهند [۱۶]. فشار بخار SiC و AlN به ترتیب  $14 \times 10^{-3}$  mmHg و  $1/23 \times 10^{-3}$  mmHg در دمای ۱۹۰۰°C هستند [۱۴]. بنابراین در دمای زینتر این پژوهش که ۲۱۰۰°C بوده است بخشی از AlN تبخیر شده و بر روی SiC تشکیل محلول جامد داده است. همچنین بخشی از AlN تبخیری می‌تواند با ZrB<sub>2</sub> جامد و ناخالصی‌ها واکنش‌های سطحی بدهند. این موضوع از حضور فاز Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> در الگوی پراش اشعه ایکس (پیک شماره ۵) و همچنین تصاویر SEM (فازهای خاکستری تیره) معلوم است که احتمالاً کربن از

ZrB<sub>2</sub> را نشان می‌دهند، دوفاز دیگر به رنگ‌های خاکستری تیره (A) و خاکستری روشن (B) در ترکیب مشخص شده است. دلیل هم‌رنگ بودن مناطق SiC و AlN<sub>w</sub> نزدیک بودن مقادیر چگالی تئوری ( $3/21 \text{ g/cm}^3$ ) و SiC و AlN<sub>w</sub> ( $3/26 \text{ g/cm}^3$ ) می‌باشد. مناطق خاکستری تیره که با پیکان A نشان داده شده است محلول جامدی شامل عناصر Al، Zr، C و Si است که سهم عنصر آلومینیوم در آن نسبت به باقی عناصر بیشتر است و همچنین مناطق خاکستری روشن که به صورت لکه‌های کوچک با پیکان B مشخص شده است، محلول جامد دیگری شامل عناصر C، Zr و W (مناطق C در شکل ۲-الف) است. نتایج حاصل از آنالیز EDS مناطق A و B نمونه ZSMA5 در شکل ۴ آورده شده است.

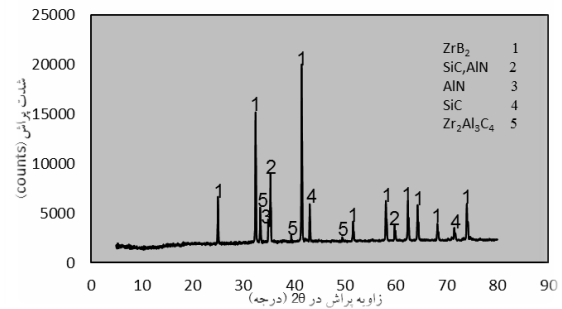


شکل ۴- آنالیز EDS نمونه ZSMA5، (الف) منطقه A و (ب) منطقه B

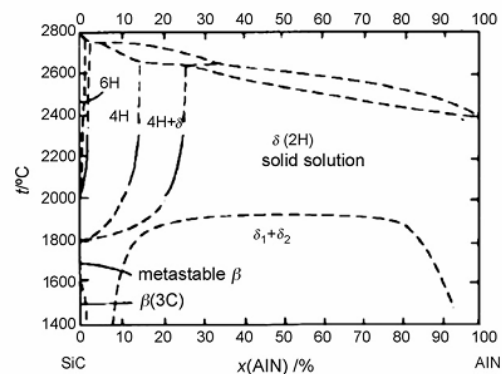


$AlN$  تا ۷/۵٪ حجمی تخلخل نمونه‌ها کاهش و چگالی نسبی آنها افزایش می‌یابد و به چگالی نسبی ۹۶ درصد و درصد تخلخل ظاهری ۱٪ حجمی می‌رسد. همانطور که ذکر گردید  $AlN$  افزوده شده چند نقش را در کامپوزیت‌های حاوی  $ZrB_2$  دارد اول اینکه با واکنش با  $B_2O_3$  موجود در سطح  $ZrB_2$  و ایجاد فازهای  $BN$  و  $Al_2O_3$  مطابق واکنش ۱ موجب بهبود زینتر و خواص گرم می‌گردد. ثانیاً با انحلال سطوح  $SiC$  و  $AlN$  در همدیگر موجب اتصال بهتر ذرات به همدیگر می‌گردد ثالثاً نقش تقویت کننده بصورت الیاف را دارد. بنابراین با افزودن بیشتر آن زینتر و عملکردهای ذکر شده فوق تشدید می‌گردد و موجب بهبود خواص می‌گردد. این موضوع با افزایش درصد انقباض مطابق شکل ۷-ج نیز همراه است بطوریکه انقباض نمونه‌ها در ۷/۵ درصد حجمی  $AlN$  به حدود ۳۹/۸٪ می‌رسد. بدیهی است با افزایش بیشتر  $AlN$  (یعنی در ده درصد وزنی) بایستی پدیده زینتر تشدید گردد ولیکن نتایج درصد تخلخل ظاهری و چگالی نسبی برعکس انتظار فوق و درصد انقباض حجمی در راستای انتظار فوق است. چگالی نسبی نمونه‌های کامپوزیت در ده درصد حجمی  $AlN$  به ۹۳٪ کاهش و درصد تخلخل به ۱/۶٪ افزایش و درصد انقباض حجمی به ۴۲٪ افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که علیرغم زینتر بهتر نمونه‌ها افزایش چگالی رخ نداده است. این موضوع را احتمالاً می‌توان در عدم پرس پذیری مناسب این کامپوزیت جستجو کرد. یعنی اینکه احتمالاً تخلخل نمونه‌های خام پرس شده بدلیل عدم پرس پذیری مناسب آن بالاتر بوده است که تأثیر خود را در پخت نشان داده است. در مقایسه نتایج این تحقیق یعنی چگالی نسبی ۹۶/۳٪ در ۷/۵٪

تجزیه  $SiC$  وارد واکنش شده است.  $Zr_2Al_3C_4$  فازی با سختی حدود ۱۰ GPa، مدول یانگ ۳۶۲ GPa، چقرمگی حدود  $4/2 MPa.m^{1/2}$ ، ضریب انبساط حرارتی  $8.1 \times 10^{-6} K^{-1}$  است [۱۹].



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ZSM10



شکل ۶- دیاگرام فازی  $SiC-AlN$  [۱۶]

### ۳-۳- خواص فیزیکی کامپوزیت $ZrB_2-SiC-AlN_w$

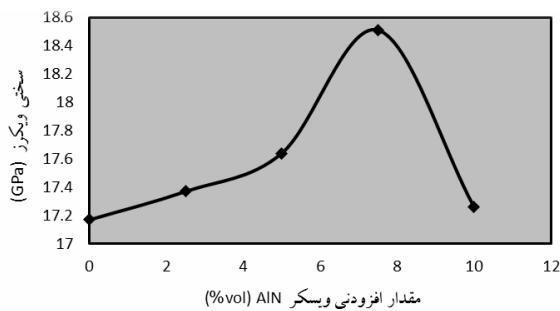
در این قسمت خواص فیزیکی کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  حاوی کمک زینتر  $MoSi_2$  و افزودنی  $AlN_w$  با درصد‌های مختلف بررسی می‌گردد. شکل ۷-الف درصد تخلخل ظاهری و شکل ۷-ب درصد چگالی نسبی نمونه‌های کامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف افزودنی ویسکر  $AlN$  را نشان می‌دهد. همانطور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش ویسکر



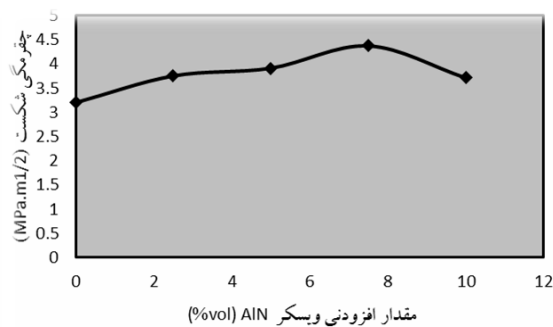


### ۴-۳- خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC-AIN<sub>w</sub>

برای مشاهده تاثیر افزودنی AIN ویسکری بر روی خواص مکانیکی دو خاصیت سختی و یکپرز و چقرمگی شکست مطالعه گردید. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده است.



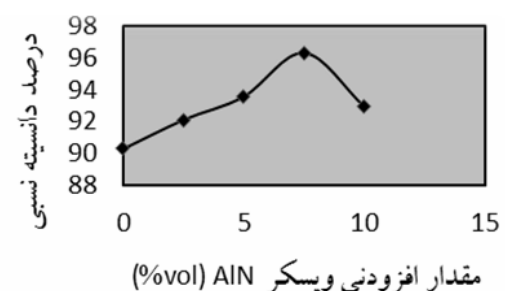
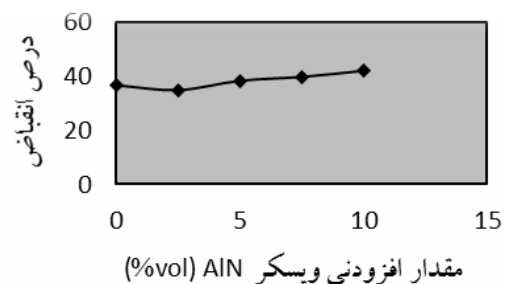
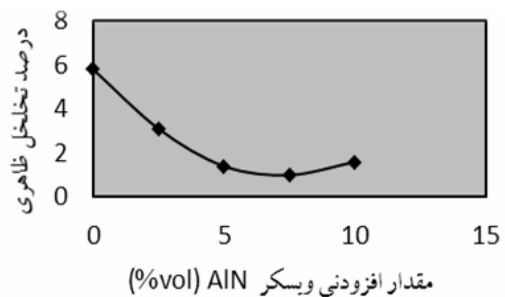
شکل ۸- تغییرات سختی ویکرز کامپوزیت‌ها با میزان افزودنی AIN ویسکری



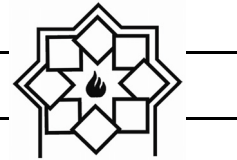
شکل ۹- تغییرات چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها با میزان افزودنی AIN ویسکری

همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد سختی نمونه‌ها از ۱۷/۲GPa متعلق به نمونه بدون افزودنی به حدود ۱۸/۴GPa در ۷/۵٪ حجمی افزودنی AIN می‌رسد. مطابق با جدول یک سختی ZrB<sub>2</sub>, SiC و AIN به ترتیب ۲۳GPa، ۳۰ GPa و ۱۱GPa هستند بنابراین AIN فاز سختی نسبت به پایه کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC نیست ولیکن

حجمی افزودنی ویسکر AIN در کامپوزیت‌های مربوطه زینتر شده با روش بدون فشار با نتایج Han و همکارانش [۱۶] به نظر می‌رسد که اعداد حاصله نتایج مناسبی است. Han و همکارانش [۱۶] در بدنه‌های حاوی ۷۰٪ حجمی ZrB<sub>2</sub> با اندازه ذرات ۵μm، ۲۰٪ حجمی SiC با اندازه ذرات ۲ میکرون و ۱۰٪ حجمی AIN پودری ۱۰۰ نانومتری با پرس گرم با فشار ۳۰MPa در دمای ۱۸۵۰°C به مدت یک ساعت به چگالی نسبی ۹۸/۳٪ رسیده‌اند.



شکل ۷- نمودار، الف) درصد تخلخل ظاهری بر حسب میزان افزودنی AIN<sub>w</sub>، ب) درصد چگالی نسبی بر حسب میزان افزودنی AIN<sub>w</sub>، ج) نمودار درصد انقباض بر حسب میزان افزودنی AIN<sub>w</sub>



بدون فشار در  $2100^\circ C$  بمدت ۱ ساعت در اتمسفر آرگون، با چگالی نسبی نمونه‌ها به  $96/3\%$  و درصد تخلخل باز به یک درصد رسید.

- ریزساختار و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های کامپوزیتی حاوی ویسکر  $AlN$  نشان داد که مکانیزم تشکیل فاز محلول جامد مابین  $AlN$  و  $SiC$  و نقش آن در زینتر و خواص نمونه‌ها موثر بوده است. وجود فاز جزئی  $Zr_2Al_3C_4$  نمایشگر احتمالی نقش فشار بخار  $AlN$  در سنتز این کامپوزیت‌ها است.
- بیشترین سختی ( $18/5$  GPa) و چقرمگی ( $MPa.m^{1/2}$ ) در کامپوزیت‌های مورد مطالعه در  $7/5\%$  حجمی افزودنی ویسکر  $AlN$  بدست آمد که نمایشگر نقش کمک زینتری و احتمالاً مکانیزم‌های پل زدنی ویسکرهای  $AlN$  در این نتایج است.

## مراجع

- [1] S. N. Karlsdottir "oxidation behavior of zirconium diboride -silicon carbide composites at high temperatures", Doctoral Dissertation, Materials Science and Engineering, Univ. Michigan, 2007.
- [2] م. سعیدی، م. مشهدی، "روش‌های مختلف سنتز نانو پودر دی بوراید زیرکونیوم ( $ZrB_2$ )"، فصلنامه سرامیک ایران شماره ۳۲ و ۳۳ زمستان ۹۱ و بهار ۹۲.
- [3] R. V. Krishnarao, G. Madhusudhan reddy "Gas tungsten arc welding of  $ZrB_2-SiC$  based ultra-high temperature ceramic composites" Defence Technology, pp 1-9, 2015
- [4] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, N. Pourmohammadie vafa, "Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on sinterability and mechanical properties of  $ZrB_2-25\%vol$

با افزودن آن مطابق نمودارهای شکل ۶ زینتر پذیری بهتر گردیده است و بنابراین سختی افزایش می‌یابد و به عدد  $18/5$  GPa در نمونه  $7/5\%$  افزودنی  $AlN_w$  می‌رسد. کاهش سختی در  $10\%$  افزودنی  $AlN$  نیز بدلیل افزایش مجدد درصد تخلخل در این درصد است.

در شکل ۹ چقرمگی بدنه‌های کامپوزیتی مورد مطالعه در برابر میزان افزودنی ویسکر  $AlN$  آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد چقرمگی کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  (بدون افزودنی) حوالی  $3 MPa.m^{1/2}$  بوده است که پس از افزودن  $7/5\%$  حجمی  $AlN_w$  به  $4/37 MPa.m^{1/2}$  رسیده است. این افزایش می‌تواند بدلیل نقش کمک زینتری  $AlN$ ، نقش  $AlN$  در عدم رشد دانه‌های  $ZrB_2$  و به دلیل نقش الیافی آن یعنی از طریق مکانیزم پل زدن و غیره باشد. چقرمگی اندازه‌گیری شده از روش ایجاد ترک توسط فرورونده ویکرز بر اساس فرمولاسیون و ثابت کالیبراسیون Anstis که  $0/16$  است [۲۰] و در فرمول ۲ قرار داده شده است و معمولاً اعداد کمتری را از این روش با فرمول‌های دیگر محققین مثل Miyoshi و Nirhara می‌دهد [۲] به‌هرحال مقادیر در وضعیت مقایسه با یکدیگر قابل قبول است.

$$K1C = \alpha(E/H)^{1/2} \cdot P/C^{3/2} \quad (2)$$

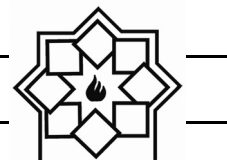
که در این رابطه  $\alpha$  ثابت کالیبراسیون،  $E$  مدول یانگ،  $H$  سختی ویکرز،  $P$  بار اعمالی بر روی فرورونده و  $C$  نصف طول ترک شعاعی از مرکز جای اثر فرورونده است.

## ۴- نتیجه‌گیری

- با افزودن  $7/5\%$  درصد حجمی ویسکر  $AlN$  به کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  حاوی  $20\%$  حجمی  $SiC$  نانومتري زینتر



- temperature ZrB<sub>2</sub> ceramics” Ceramic International, 2015.
- [13] R. V. Krishnarao, Z. Alam, D. K Das, V. V. Bhanu prosad, G.Madhusudan Reddy, “ pressureless sintering of ZrB<sub>2</sub>-SiC-B<sub>4</sub>C composites with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions” Int.Journal of Refractory Metals and hard materials, Vol 52, pp.55-65, 2015.
- [14] Y-B Pan, J-H Qiu, M. Mortia, S-H Tan, D. Jiang “ The mechanical properties and microstructure of SiC-AlN particulate composites “ Journal of Materials Science 33, (1998).pp. 1233-1237
- [15] D. Sciti, F. Mantervede, S. Guicciardi, G.Pezzoti, A. Bellosi “ Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ceramic composite produced by different sintering techniques” Materials, Science and Engineering, Vol 432, pp. 303-309, 2006.
- [16] W. Han, G. Li, X. Zhang, J. Han “ Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic composite” Journal of Alloy and Compounds, Vol 471, pp.488-491, 2009.
- [17] F. Monteverde, A. Bellosi “Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of Hot-pressed ZrB<sub>2</sub>” Advanced engineering Materials, Vol 5, pp.508-512, 2003.
- [18] D. Sciti, L. Pienti, A. Natali Murri, E. Landi, V. Medri, L. Zoli, ”From random chopped to oriented continuous SiC fiber-ZrB<sub>2</sub> composites” Materials and Design”, Vol 63, pp.464-470, 2014
- [19] L. He, Z. Lin, J. Wang, Y. Wang, Y. Bao, M. Li, Y. Zhole” synthesis and characterization of bulk Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> ceramic”, Journal of American Ceramic Society, Vol 90, pp 3687-3689, 2007
- [20] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R Lawh, D. B Marshal, ”A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, Direct crack measurments” Journal of American Ceramic Society, Vol 64, pp. 533-539, 1981
- SiC UHTCs “ ceramics international, Vol 41, pp 9628-9636, 2015.
- [5] Liu, W. Han, P.Hu “ Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC nanocomposite ceramic” Scripta materiala, Vol61, pp.690-692, (2009)
- [6] S-Q Guo, J-M Yang, H. Tanaka, Y. Kogowa “ Effect of thermal exposure on strength of ZrB<sub>2</sub>-based composites with nano-sized SiC particles” Composites Science and Technology, Vol 68, , pp.3033-3040, 2008.
- [7] ح. خاکساری، م. مشهدی، م. شامبولی، ع. رزمجو، "تاثیر افزودن نانو ومیکروذرات SiC بر رفتار زینتر بدون فشار کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub>"، اولین همایش ملی نانو مواد و نانو تکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ایران، ۱۳۹۰.
- [8] Y. Cao, H. Zhang, F. Li, L. Lu, S. Zhang “Preparation and characterization of ultrafine ZrB<sub>2</sub>-SiC composite powders by a combined sol-gel and microwave boro/carbothermal reduction method” Ceramic International, Vol 41, pp. 7823-7829, (2015).
- [9] X. Deng, S. Pu, H. Zhang, F. Li, J. Wang, W. Zhao, F. Liang, Z. Huang, S. Zhang “ preparation and characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boro/carbothermal reduction “ Ceramic international
- [10] S. Guo “Thermal and electrical properties of hot-pressed short pitch-based carbon fiber-reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC matrix composites” Ceramic International, Vol 39, pp.5733-5740, 2013.
- [11] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi kakroudi, “A processing- microstructure correlation in ZrB<sub>2</sub>-SiC composites hot pressed under a load of 10MPa, Univers. J.Mater.Sci.3, pp.14-21, 2015.
- [12] M. Khoeini, A. Nemati, M. Zakeri, M. Tamizifar, H. Samadi” comprehensive study on the effect of SiC and carbon additives on the pressureless sintering and microstructural and mechanical characteristics of new ultra-high



- [21] J.J. Kruzic, D.K. Kim, K.J. Koester, R.O. Ritchie, “ Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues” Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, Vol 2, pp.384-395, (2009)