

ساخت کامپوزیت آنتروپی متوسط $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ به صورت درجا و مشخصه‌یابی خواص آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

رضا عادل‌قلعه^۱، زهره بلک^۲*

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

* zbalak1983@gmail.com

چکیده:

در پژوهش حاضر، کامپوزیت سرامیکی $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ ، به روش سنتز درجا با پلاسمای جرقه‌ای (RSPS) برای دو میزان مختلف B_4C یکی استوکیومتریکی و دیگری با افزایش ۱/۱ برابر در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه انجام و ریز ساختار، چگالی و سختی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور مقادیر اضافی B_4C (افزایش ۱/۱ برابر) سبب پیشرفت بیش‌تر واکنش پودرهای اکسیدی با عوامل احیاکننده و سنتز $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ شده است. میزان کرنش ایجادشده در نمونه استوکیومتریکی، برابر ۰/۲۴ و در نمونه با افزایش ۱/۱ برابر B_4C ، ۰/۴۴ به‌دست آمد که کرنش بیش‌تر ایجاد شده در نمونه با افزایش ۱/۱ برابر B_4C بیانگر تشکیل میزان محلول جامد $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ ، در این نمونه نسبت به نمونه استوکیومتریکی می‌باشد. مشخص شد که در نمونه با مقادیر اضافی B_4C ، چگالی نسبی ۸۷/۱٪ و سختی (۱۰/۶ گیگاپاسکال) بالاتری نسبت به نمونه استوکیومتریکی با چگالی نسبی ۸۲/۳٪ و سختی برابر ۹/۴ گیگاپاسکال به‌دست می‌آید.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ اردیبهشت ۱۴۰۳

پذیرش: ۱۷ مهر ۱۴۰۳

صفحه ۳۴ تا صفحه ۴۶

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

چقرمگی شکست، سرامیک‌های

فوق‌دمابالا، تف‌جوشی پلاسمای

جرقه‌ای، $B_2(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)$

سینترپذیری.

20.1001.1.23222352.1402.0.0.16.7

:DOR

۱- مقدمه

شیمیایی و مقاومت در برابر اکسایش، شاخص هستند. این

ترکیبات دیرگداز به‌طور کلی سرامیک‌های فوق‌دمابالا

(UHTCs)^۱ نامیده می‌شود. مقاومت به اکسایش نسبتاً خوب

ترکیبات دیرگداز مانند کاربردهای سرامیکی، بورایدها و

نیتربدها، به دلیل نقاط ذوب بالا، سختی بالا، خنثی بودن

¹ Ultra-High Temperature Ceramics



ترکیبات دیرگداز دی‌بورایدی، در مقایسه با سایر ترکیبات بین‌فلزی دیرگداز، در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. از بین دی‌بوراید فلزات انتقالی، دی‌بوراید هافنیوم (HfB_2) و دی‌بوراید زیرکونیوم (ZrB_2) به‌عنوان مناسب‌ترین کاندیدا برای کاربردهای دمابالا مانند کلاhek موشک، لبه‌های هدایت‌کننده‌ی تیز، تیغه‌ها و اهداف مشابه برای استفاده در جنگنده‌های سریع یا نسل‌های آینده‌ی آن‌ها، شناسایی شده‌اند [۵-۱].

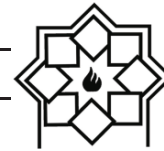
دی‌بوراید تیتانیوم (TiB_2) نیز به دلیل داشتن استحکام بالا، چگالی پایین، مقاومت به سایش، خوردگی و شوک خوب به علاوه سختی بسیار بالا به دلیل پیوندهای کووالانسی بین B-B مورد توجه محققین بوده و در صنایع مختلف کاربرد دارد [۶].

اخیراً سرامیک‌های فوق‌دمابالا براساس محلول جامد کاربیدها، دی‌بوراید‌ها و سیلیساید‌های فلزی واسطه، به‌عنوان کلاس جدیدی از سرامیک‌های فوق‌دمابالا در سراسر دنیا مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. مشابه پیشرفت‌های صورت‌گرفته در متالورژی، این کلاس جدید تحت عنوان سرامیک‌های آنتروپی متوسط (سه و چهار جزء) و آنتروپی بالا (پنج جزء یا بیش‌تر) دسته‌بندی شدند. مطالعات نشان‌داده است که بوراید‌ها یا کاربیدهای فوق‌دما بالا با آنتروپی متوسط می‌توانند به میزان قابل‌توجهی خواص فیزیکی و مکانیکی را بهبود بخشند [۷-۱۰].

طی سال‌های اخیر، پودرهای کاربیدی آنتروپی بالا مختلفی با روش‌های فاز جامد و فاز مایع با موفقیت سنتز شدند [۱۱-۱۳]. به‌عنوان مثال ژو و همکاران [۱۱] پودرهای کاربیدی $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ با روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای با استفاده از واکنش محلول جامد بین

پودرهای کاربیدی تک‌فاز سنتز کردند. دمای سنتز ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد بود و پودرهای حاصله اندازه ذره نسبتاً درشتی به اندازه حدود ۲ میکرون داشتند. مسکوسکیخ و همکاران [۱۲] $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ از طریق آسیا پرانرژی واکنشی پودرهای فلزی و گرافیت تهیه کردند. با وجود سادگی و کارآمد بودن این روش، ناخالصی‌های مثل عناصر اکسیژن و آهن طی فرآیند سنتز، به آسانی وارد پودرها و ریزساختار می‌شوند. لیو و همکاران [۱۳] کاربید آنتروپی $(\text{Mo}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{W}_{0.25})\text{C}$ را از طریق واکنش مستقیم بین پودرهای فلزی و گرافیت سنتز کردند. با وجود اینکه دمای سنتز نسبتاً پایین و ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بود، ولی اندازه ذرات حاصله نسبتاً درشت (حدود ۹ میکرون) به‌دست آمد. محققین دیگر [۱۱] $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$ طی یک مرحله واکنش کربوترمال بین پودرهای اکسیدی و گرافیت در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با اندازه ذرات ۲-۵/۰ میکرون سنتز کردند.

لیچن و همکاران [۹] ثوابت شبکه، خواص مکانیکی، چگالی الکترونیکیو چگالی‌های شارژ سرامیک‌های آنتروپی متوسط کاربیدی $(\text{MoTaW})\text{C}$ و $(\text{NbTaW})\text{C}$ را به‌صورت تیوری و آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که خواص مکانیکی سرامیک‌های آنتروپی متوسط کاربیدی در مقایسه با آلیاژهای آنتروپی بالا بهتر می‌باشد که ناشی از اعوجاج بیش‌تر ایجادشده در شبکه کریستالی آن‌ها در اثر حضور کربن می‌باشد. این امر سبب تسهیل انتقال شارژ بین کاتیون‌های فلزی و آنیون‌های غیرفلزی شده و در نتیجه منجر به پیوندهای کووالانسی قوی‌تری می‌شود که بهبود خواص مکانیکی را به همراه دارد.



دما تا ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد سبب تجزیه ساختار سرامیک آنتروپی متوسط تک فاز شده و افزایش چقرمگی شکست را $(4/4 \text{ MPa m}^{0.5})$ سبب شده است [۷]. در این پژوهش، با استفاده از پودرهای اولیه اکسیدی، یک کامپوزیت سرامیکی دمابالا برآید به روش سنتز درجا ساخته شده است. سپس خواص کامپوزیت ساخته شده چون خواص ریزساختاری، چگالی نسبی و سختی آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- فعالیت های تجربی

پودرهای اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ZrO_2 ، TiO_2 ، HfO_2 ، B_4C و کربن بلک نانوسایز (C.Bn) هستند. مشخصات مواد اولیه شامل اندازه ذره، خلوص و شرکت سازنده آن ها در جدول ۱ آورده شده است. در این پژوهش به منظور سنتز درجا کامپوزیت $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ ، از پودرهای اولیه اکسیدی (جدول ۱) به همراه عوامل احیاکننده B_4C و کربن بلک نانوسایز استفاده شد. در نمونه اول مقادیر وزنی نمونه ها براساس مقادیر استوکیومتری توزین شد ولی در نمونه دوم B_4C با ضریب ۱/۱ به شارژ اولیه اضافه شد. شرایط ساخت نمونه ها شامل پارامترهای دما، زمان و فشار به ترتیب ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد، ۱۰ دقیقه و ۳۵ مگاپاسکال است.

اخیرا سرامیک آنتروپی متوسط کاربیدی $(TiZrHf)C$ با استحکام بالا سنتز شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ساختار این سرامیک در محدوده صفر تا ۱۰۰ گیگاپاسکال پایدار است. توزیع تصادفی عنصری و اختلاف اندازه اتمی سبب ایجاد اعوجاج موضعی شبکه می شود. اعوجاج شبکه، مدول الاستیک، آنیزوتروپی، سرعت صوت و دمای دمای^۱ این سرامیک با افزایش فشار افزایش می یابد [۸].

در پژوهشی دیگر سرامیک های آنتروپی متوسط $(TiZrHf)C$ به روش پرش گرم سینتر شدند. نتایج نشان داد که سرامیک های آنتروپی متوسط سینتر شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد دارای چگالی نسبی ۹۹/۲ درصد و میانگین اندازه ذره $1/9 \pm 0/6$ میکرومتر، استحکام خمشی دمای اتاق 579 ± 62 مگاپاسکال و دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد، 57 ± 619 مگاپاسکال هستند. مشخص شد که استحکام خمشی دمای بالای آن ها در مقایسه با سرامیک های تک جزئی آن ها (TiC ، HfC و ZrC) بالاتر می باشد [۱۰].

سرامیک های آنتروپی متوسط کاربیدی $(TaTiZr)C$ به روش جرقه پلاسما در دمای ۱۹۷۳ درجه سانتی گراد تفجوشی شدند. استحکام خمشی و چقرمگی شکست در دمای اتاق به ترتیب ۷۰۰ مگاپاسکال و $3/2 \text{ MPa m}^{0.5}$ به دست آمد. افزایش

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به همراه مشخصات آن ها

نوع پودر	اندازه ذره اولیه	شرکت سازنده
ZrO_2	۵ μm	Afagh Refractory, Manufacturing UHT Ceramics
B_4C	۱۰ μm	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 98.7% purity
HfO_2	۱ μm	Pishro ceramic mehr, 99.5% purity
TiO_2	۲۰ μm	Alfa company
Nano carbon balck	۵۰ nm	US Research Nanomaterials, Inc; C >95%

¹ Deby Temperature



به علاوه چقرمگی شکست نمونه‌ها به روش اندازه‌گیری طول ترک با استفاده از رابطه انتیس (رابطه ۲) اندازه‌گیری شد.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} PC^{-1.5} \quad (۲)$$

که در آن E: مدول یانگ، P: نیرو، 2C: طول ترک، H: سختی بررسی‌های ریزساختاری به منظور مشخص نمودن سازوکارهای چقرمگی با استفاده از میکروسکوپ نوری و FE-SEM انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

در شکل ۱ تصاویر FESEM نمونه‌های A1 و A2 آورده شده است. باتوجه به تصاویر مشاهده می‌شود که ریزساختار هر دو نمونه حاوی دانه‌های با رنگ‌های مختلف هستند. در نمونه A1 نواحی با رنگ‌های سفید، خاکستری و مشکی به ترتیب متعلق به فازهای HfB_2 ، ZrB_2 و TiB_2 (باتوجه به عدد اتمی آن‌ها که هرچه فازی دارای عدد اتمی بالاتری باشد نسبت به فاز با عدد اتمی کمتر، فاز به رنگ روشن‌تر دیده می‌شود) هستند. در شکل ۲ آنالیز نقطه‌ای نواحی سفیدرنگ در دو نقطه مختلف ۱ و ۲ ارائه شده است. عنصر غالب در هر دو نقطه Hf به ترتیب با میزان ۳۴/۷۵ و ۴۱/۲۵ درصد وزنی می‌باشد که مؤید مطلب ذکر شده در بالا پیرامون ارتباط رنگ فاز با عدد اتمی عناصر تشکیل‌دهنده آن می‌باشد. در نمونه A2 عمدتاً نواحی دارای رنگ خاکستری روشن است.

به نظر می‌رسد که در نمونه A2 فازهای HfB_2 ، ZrB_2 و TiB_2 در یکدیگر حل شده و محلول جامد $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ ، با رنگ خاکستری روشن تشکیل داده‌اند (در واقع انحلال فازهای HfB_2 ، ZrB_2 و TiB_2 به ترتیب با رنگ‌های سفید، خاکستری و

برای مخلوط کردن پودرها و فعال‌سازی مکانیکی آن‌ها، از آسیا SPEX با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. ابتدا کاپ‌های آسیا SPEX را با استفاده از خرده شیشه پر کرده و در دستگاه قرار دادند تا عاری از هرگونه ناخالصی شود. پس از تمیز کردن کاپ‌ها، مخلوط پودر اولیه همراه با اتانول و گلوله‌های زیرکونیا با نسبت پودر به گلوله یک به ۵، درون کاپ‌ها قرار داده شده و به مدت یک ساعت با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه آسیا شدند. بعد از اتمام کار، مخلوط پودری آسیاشده درون بشر ریخته‌شده و روی همزن مغناطیسی با دمای ۱۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا الکل باقی‌مانده در مواد تبخیر و خارج شود. به دلیل کلوخه‌ای شدن پودرها آن‌ها را درون یک هاون کوبیده تا به شکل پودر درآمده و آماده نمونه‌سازی بشوند. پودرهای آماده شده درون قالب‌هایی از جنس گرافیت قرارداده و سپس فرآیند تفجوشی در دستگاه SPS در دما، زمان و فشار به ترتیب ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰ دقیقه و ۳۵ مگاپاسکال انجام شد. در این مرحله نمونه‌های ساخته‌شده که به شکل قرص‌هایی به قطر ۱/۵ سانتی‌متر هستند. برای بررسی‌های ریزساختاری و انجام آزمون‌های سختی و چقرمگی شکست با استفاده از وایرکات برش داده شدند. چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. سختی نمونه‌ها به روش سختی‌سنجی ویکرز، با اعمال نیروی ۳۰ کیلوگرم و زمان نگه‌داری ۱۰ s برای میانگین تعداد ۵ اثر فرورونده گزارش شد. برای محاسبه سختی از رابطه (۱) استفاده شده است.

$$H = \frac{1.85F}{a^2} \quad (۱)$$

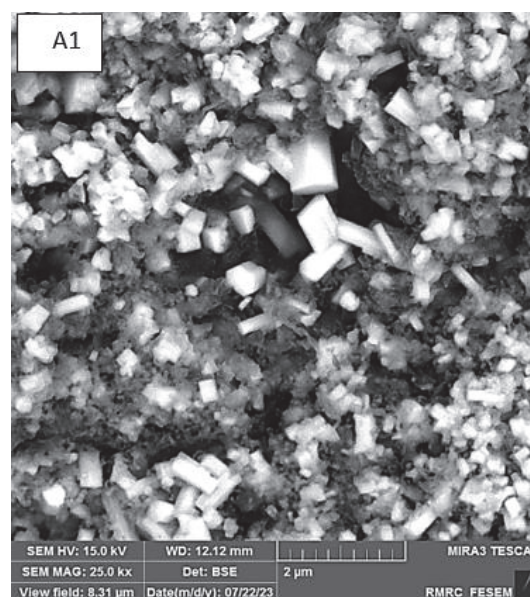
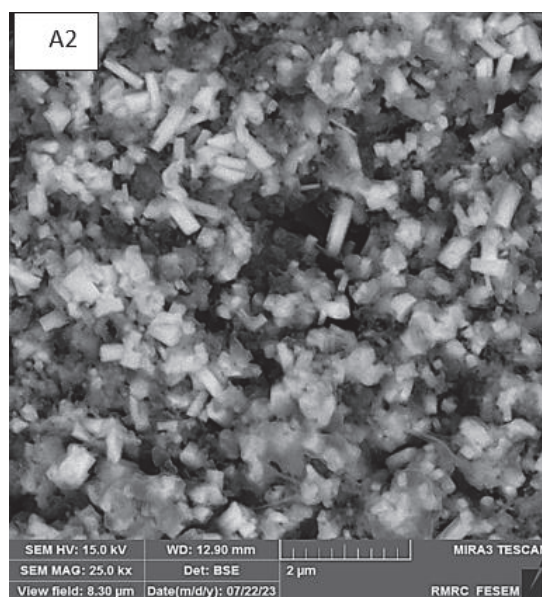
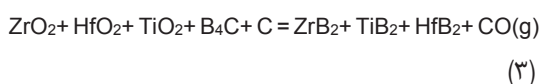
که در آن، F، نیروی اعمالی و a، میانگین طول قطرها می‌باشد.



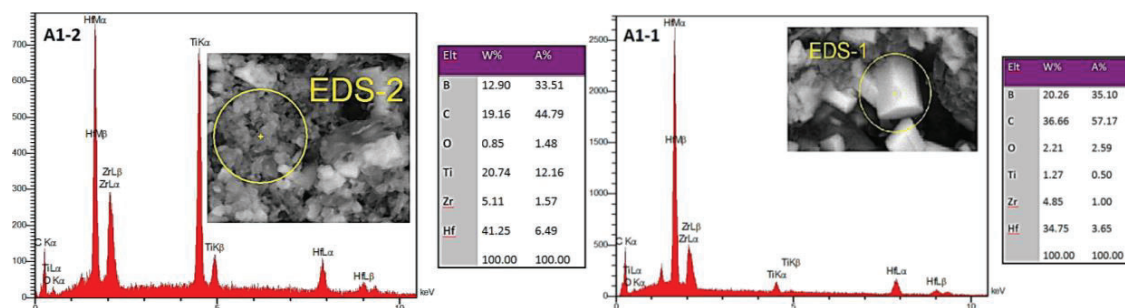
مشکی سبب تشکیل محلول جامد با رنگ خاکستری روشن شده است) که این موضوع در بخش بعدی (XRD) توضیح داده شده است. به علاوه مقایسه تصاویر FESEM هر دو نمونه A1 و A2 نشان می دهد که تعداد نواحی با رنگ های مختلف در نمونه A1 بیش تر از نمونه A2 است که بیانگر تشکیل بیش تر محلول جامد در نمونه A2 در مقایسه با نمونه A1 می باشد که در ادامه بیش تر به آن پرداخته شده است. در شکل ۳ آنالیز عنصری نمونه های A1 و A2 ارائه شده است. مشاهده می شود که در هر دو نمونه عناصر Hf ، Zr ، Ti و C

O شناسایی شده است.

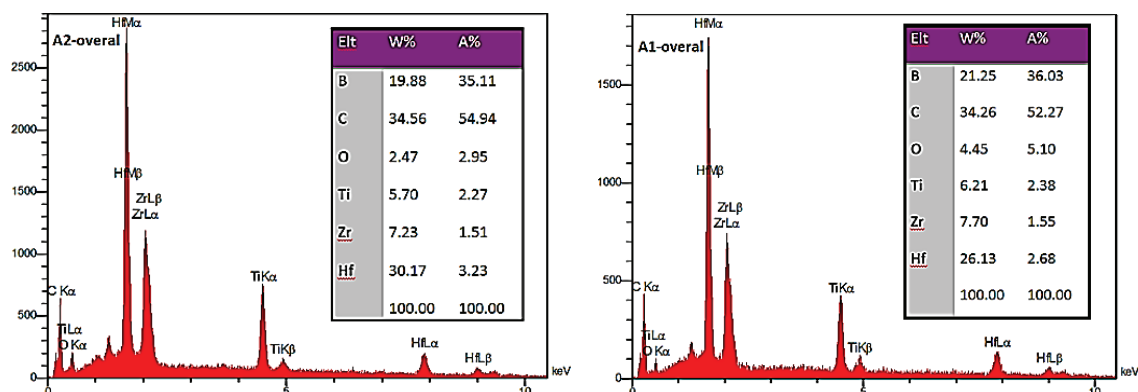
باتوجه به این که مواد اولیه مورد استفاده فازهای اکسیدی HfO_2 ، TiO_2 و ZrO_2 به همراه B_4C و $C.B_n$ (کربن بلک نانوسایز) هستند، مقدار کم اکسیژن شناسایی شده (کم تر از ۵ درصد وزنی) بیانگر احیا فازهای اکسیدی طی واکنش (۳) و تشکیل فازهای بورایدی و گاز مونوکسید کربن می باشد که از محصولات واکنش خارج می شود.



شکل ۱- تصاویر FESEM نمونه های الف (A1) و ب (A2)



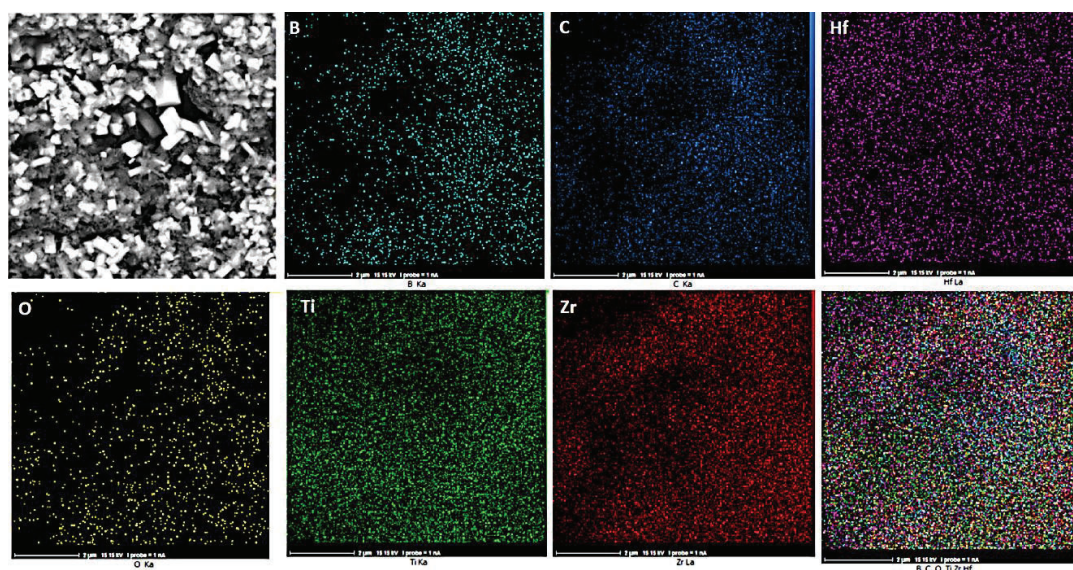
شکل ۲- آنالیز نقطه ای فازهای مختلف در نمونه A1



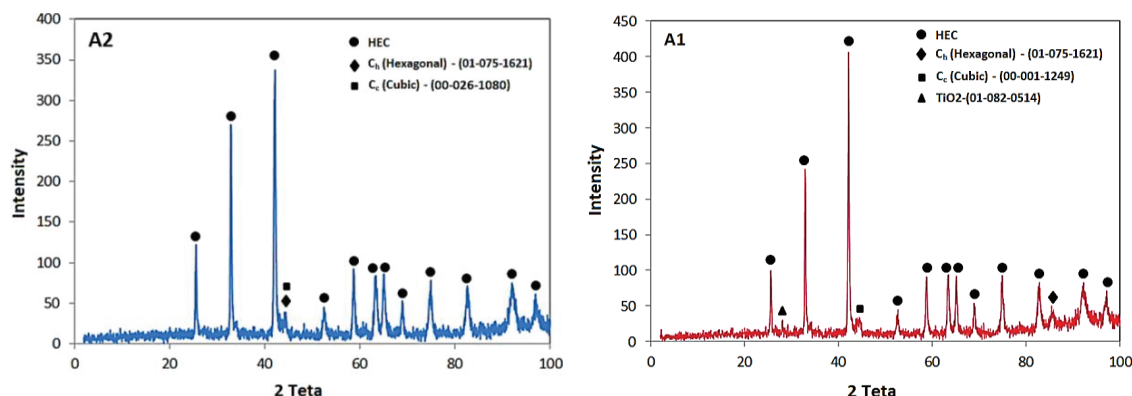
شکل ۳- آنالیز عنصری نمونه‌های A1 و A2

نمونه A1، فازهای شناسایی شده شامل کربن مکعبی، کربن هگزاگونال، TiO_2 و محلول جامد سه تایی $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ می‌باشند. شناسایی فاز جدید $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ ، به علاوه عدم شناسایی فازهای اکسیدی HfO_2 و ZrO_2 بیانگر این موضوع است که طی فرآیند سینتر در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای اکسیدی، این فازهای اولیه با یکدیگر واکنش داده (واکنش ۳) و به صورت درجا به فازهای بورایدی سنتز شده‌اند.

بررسی ترمودینامیکی این واکنش با استفاده از نرم‌افزار HSC نشان می‌دهد که این واکنش در دمای ۱۳۳۰ درجه سانتی‌گراد، انجام‌پذیر می‌باشد ($\Delta G_{1330} = -0.294 \text{ kcal}$) که مؤید این مطلب می‌باشد. بررسی نقشه توزیع عناصر در شکل ۴، توزیع تقریباً یکنواختی از عناصر را در ریزساختار نمونه نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل محلول جامد سه تایی $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ می‌باشد. برای بررسی این موضوع نتایج آنالیز XRD هر دو نمونه در شکل ۵ ارایه شده است. در



شکل ۴- نقشه توزیع عناصر در نمونه A1



شکل ۵- نتایج آنالیز پراش اشعه x نمونه های A1 و A2

گزارش شد. در این تحقیق اثر افزودنی های مختلف چون ZrB_2 ، HfB_2 و $MoSi_2$ بر ریزساختار سرامیک مورد بررسی قرار گرفته است. با بررسی دقیق ریزساختار تمامی کامپوزیت ها سه فاز با رنگ های سفید، سفید متمایل به خاکستری و خاکستری کردند. فاز سفیدرنگ، HfB_2 تقریباً خالص می باشد. فاز سفید متمایل به خاکستری محلول جامد $(Zr, Hf)B_2$ است.

آن ها با توجه به دیاگرام فاز دوتایی ZrB_2 - HfB_2 نتیجه گیری کردند که HfB_2 با هر نسبتی در ZrB_2 حل شده و تشکیل محلول جامد می دهد [۱۳]. به علاوه فاصله بین صفحات (d) را با استفاده از نرم افزار Xpert معین کردند. با توجه به نتایج حاصله $d_5 = 2/16555 \text{ \AA}$ و $d_{18} = 2/16375 \text{ \AA}$ مشاهده می شود که فاصله صفحات در کامپوزیت ۱۸ نسبت به ۵ کاهش یافته است. همچنین پارامتر شبکه ZrB_2 برای دو کامپوزیت ۵ و ۱۸ با استفاده نرم افزار MAUD اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان Hf در کامپوزیت ۱۸ نسبت به ۵، شبکه کریستالی ZrB_2 دچار انقباض می شود ($a_{18} = 3/163609 \text{ \AA}$ و $a_5 = 3/162507 \text{ \AA}$ و $c_{18} = 3/530553 \text{ \AA}$ و $c_5 = 3/168247 \text{ \AA}$) که بیانگر حل شدن

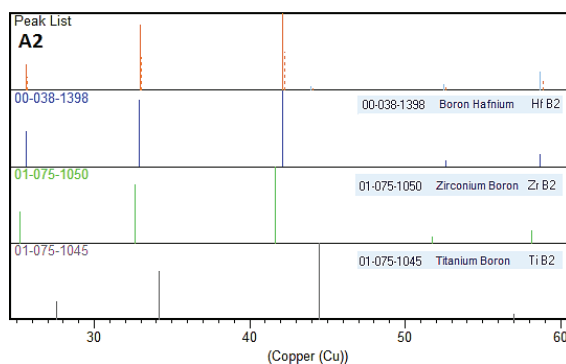
همچنین فاز آمورف اولیه $C.Bn$ ، طی فرآیند سنتز درجا مصرف شده و مقدار باقی مانده آن به فازهای کریستالی C_H و C_C تبدیل شده است. البته در نمونه A1، با توجه شناسایی مقدار کمی فاز اولیه اکسیدی TiO_2 ، می توان نتیجه گرفت که واکنش سنتز درجا (واکنش ۳) به طور کامل انجام نشده است که در سازگاری کامل با تصویر FESEM، مقدار اکسیژن باقی مانده در این نمونه می باشد (شکل های ۱-الف و ۳).

در الگوی تفرق نتایج آنالیز XRD نمونه A2، که حاوی مقدار اضافی B_4C می باشد (شکل ۵) فقط فاز جدید $(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)B_2$ ، در کنار مقدار کمی کربن (با ساختارهای مکعبی و هگزاگونال) مشاهده می شود که در مقایسه با نمونه A1 می توان نتیجه گرفت که واکنش سنتز درجا (واکنش ۳) پیشرفت بیشتری داشته است. این موضوع با آنچه قبلاً پیرامون تصاویر FESEM دو نمونه (شکل ۱)، آنالیز عنصری دو نمونه (شکل ۳) در تطابق کامل است. به عبارت دیگر افزودن مقدار اضافی B_4C سبب حذف کامل فازهای اکسیدی اولیه و احیا آن ها به فازهای بورایدی شده است.

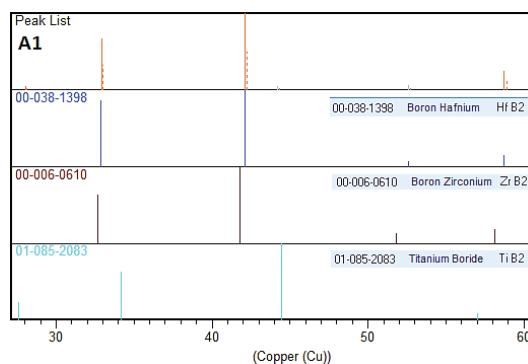
در تحقیق انجام شده قبلی انجام شده توسط بلک و همکاران [۱، ۲، ۵] در کامپوزیت های پایه سرامیک ZrB_2 نتایج مشابهی

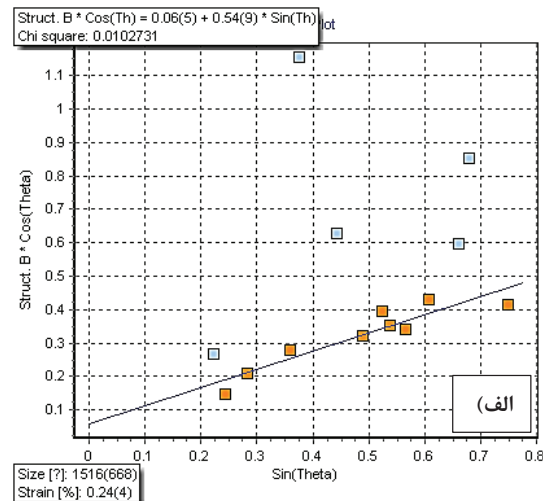
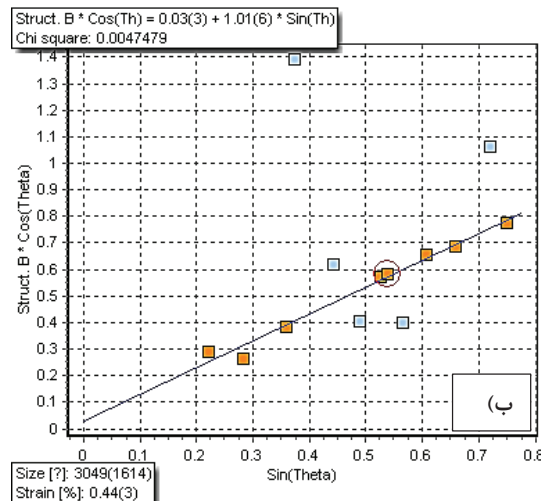
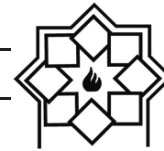


این کرنش ایجادشده، با استفاده از نتایج آنالیز XRD و روش ویلیامسون-هال محاسبه شد. شکل ۷ نمودار ویلیامسون-هال هر دو نمونه را نشان می‌دهد. بر این اساس میزان کرنش ایجادشده در نمونه A1، برابر ۰/۲۴ و در نمونه A2 برابر ۰/۴۴ است. کرنش بیش‌تر ایجاد شده در نمونه A2 بیانگر تشکیل میزان محلول جامد در این نمونه نسبت به نمونه A1 است که با شدت پیک‌های الگوی‌های تفرق این دو نمونه سازگاری دارد (مجموع شدت پیک‌های مربوط به HEC در نمونه A2 نسبت به نمونه A1 بیش‌تر است). آرامش و همکاران [۱۴] تشکیل محلول جامد در سیستم دوتایی TaC-VC سینترشده در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که فاز محلول جامد در نتایج XRD با نقشه تفرق مشابه TaC ولی با جابجایی کوچکی (حدود ۲ درجه) ظاهر می‌شود. به عبارت دیگر، نتایج XRD تشکیل محلول جامد تک‌فاز (Ta,V)C را در اثر افزودن VC (تا نزدیک حدود ۵۰ درصد مولی) به TaC، نشان می‌دهد. به علاوه گزارش کردند که میزان نفوذ تانتالوم در VC، بیش‌تر از میزان نفوذ وانادیوم در ساختار TaC است. پارامتر شبکه محلول جامد (Ta,V)C به وسیله شعاع اتمی جز حل‌شونده یعنی تانتالوم کنترل می‌شود.

شکل ۶- الگوهای تفرق TiB_2 ، ZrB_2 ، HfB_2 به همراه نمونه‌های A1 و A2

HfB_2 در ZrB_2 می‌باشد با توجه به وزن اتمی ZrC ، این فاز به رنگ خاکستری روشن مشاهده می‌شود [۴-۱]. به منظور تأیید تشکیل محلول جامد سه‌تایی $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ ، الگوهای تفرق HfB_2 ، ZrB_2 ، TiB_2 به همراه نمونه‌های A1 و A2 در شکل ۶ ارائه شده است. در هر دو نمونه پیک‌های مربوط به فاز TiB_2 به‌طور کامل حذف شده‌اند که نشان‌دهنده حل شدن آن در فاز زمینه و تشکیل محلول جامد می‌باشد. پیک‌های شناسایی شده در هر دو نمونه، پیک‌های متعلق به ZrB_2 است که به سمت راست جابه‌جا شده‌اند. به عبارت دیگر Hf و Ti با شعاع اتمی کوچک‌تر نسبت به Zr، طی فرآیند سینتر در شبکه کریستالی ZrB_2 نفوذ کرده و در آن حل شده‌اند. از این رو شبکه کریستالی ZrB_2 دچار انقباض شده و پیک‌ها (نسبت به پیک ZrB_2) به سمت راست جابه‌جا شده‌اند که این موضوع با توجه به رابطه براگ نیز قابل تأیید است. براساس رابطه براگ فاصله بین صفحات با زاویه تفرق نسبت معکوس داشته و از این رو، انقباض شبکه کریستالی ZrB_2 و در نتیجه کاهش فاصله بین صفحات سبب بزرگ‌تر شدن زاویه تفرق و به عبارت دیگر جابه‌جایی پیک‌ها به سمت راست می‌شود. نفوذ عناصر Hf و Ti در شبکه کریستالی ZrB_2 و حل شدن آن‌ها، سبب ایجاد کرنش در شبکه کریستالی می‌شود. میزان





شکل ۷- نمودارهای ویلیامسون-هال نمونه های الف (A1) و ب (A2)

دو نمونه نشان می دهد که نمونه A2 چگالی نسبی بالاتری در مقایسه با نمونه A1 دارد. به نظر می رسد افزودن مقادیر اضافی فاز B₄C نقش مؤثری در بهبود سینترپذیری دارد. واقع B₄C سنتز درجا محلول جامد بورایدی از فازهای اکسیدی اولیه از طریق واکنش (۳) را بهبود داده و سبب سینترپذیری می شود.

جدول ۲- مقادیر چگالی نسبی، اندازه دانه، سختی نمونه ها

نمونه	چگالی نسبی %	اندازه دانه nm	سختی GPa
A1	۸۲/۳	۱۰۰	۹/۴
A2	۸۷/۱	۸۵	۱۰/۶

۳-۳- سختی و جفرمگی شکست

در شکل ۸ تصاویر FESEM اثر ایندنت های اعمال شده به روش ویکرز نشان داده شده است. با اندازه گیری طول قطرهای اثر ایندنت و رابطه سختی ارائه شده در فصل سوم، مقادیر سختی هر دو نمونه محاسبه شد. نتایج سختی در جدول ۲ آورده شده است. سختی حاصله برای نمونه A1 برابر ۹/۴ و برای نمونه A2 برابر ۱۰/۶ گیگاپاسکال می باشد. از

از آنجایی که شعاع اتمی وانادیوم (۱۳۴ پیکومتر) بزرگ تر از شعاع اتمی تانتالوم (۱۴۵ پیکومتر) است، از این رو کاهش پارامتر شبکه محلول جامد (Ta,V)C قابل انتظار است. این نتایج گزارش شده [۱۴] در سازگاری کامل با نتایج این تحقیق است.

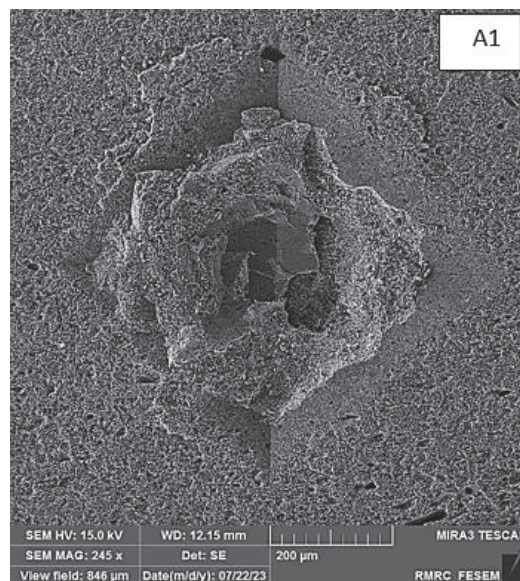
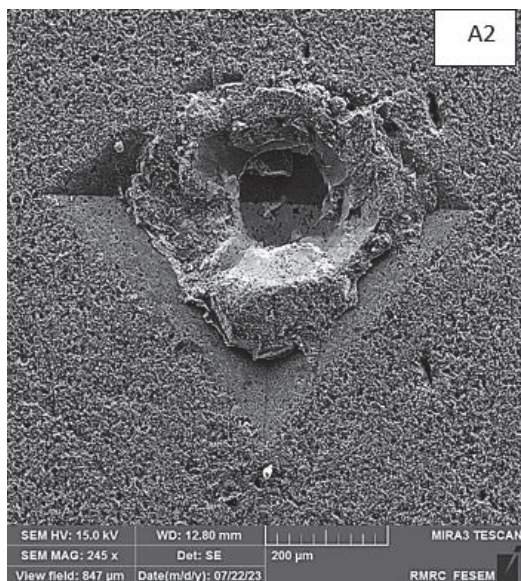
۳-۲- سینترپذیری

در جدول ۲ نتایج چگالی نسبی دو نمونه A1 و A2 ارائه شده است. براساس نتایج جدول ۲، نمونه A1 دارای چگالی نسبی ۸۲٪/۳ و نمونه A2 دارای چگالی نسبی ۸۷٪/۱ هستند. علی رغم سینتر (سنتز درجا) در دمای بالای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد هر دو نمونه دارای مقادیر بالایی تخلخل هستند و به عبارت دیگر به طور کامل سینتر نشده اند. این موضوع ناشی از قابلیت سینترپذیری پایین سرامیک های فوق دما بالا به دلیل نقطه ذوب بالا و پیوندهای کووالانسی قوی است. از این رو برای رسیدن به چگالش کامل سرامیک های مورد بررسی در این تحقیق نیاز به اعمال دماهای بالاتر یا زمان نگهداری بیش تر فرآیند سینتر می باشد. مقایسه چگالی نسبی

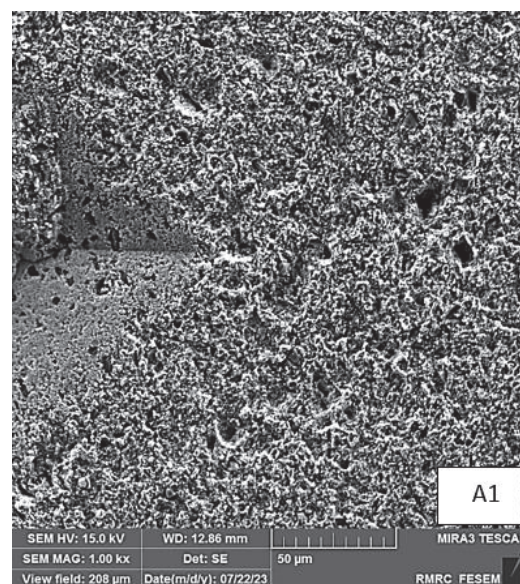
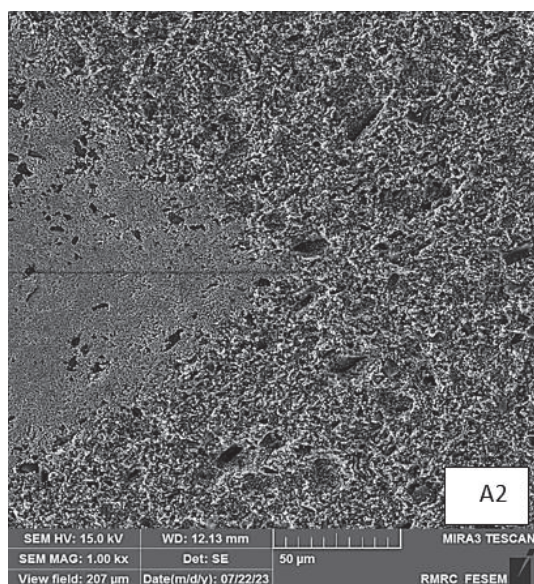


تخلخل و اندازه دانه نمونه A1 و A2 نشان می‌دهد که نمونه A2 هم دارای تخلخل کم‌تر و هم اندازه دانه کوچک‌تری می‌باشد. در شکل ۹ تصاویر FESEM اثر ایندنت‌های دو نمونه در بزرگنمایی بیش‌تر در قسمت گوشه لوزی آورده شده است.

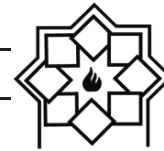
آنجایی که سختی یک نمونه وابستگی زیادی به اندازه دانه و میزان تخلخل موجود در آن داشته و با هر دو عامل رابطه معکوس دارد. هرچه میزان تخلخل و اندازه دانه کم‌تر باشد، ریزساختار از سختی بیش‌تری برخوردار است. مقایسه میزان



شکل ۸- تصاویر FESEM اثر ایندنت ایجادشده به روش ماکرو ویکرز در نمونه‌های A1 و A2



شکل ۹- تصاویر FESEM در نوک ایندنت ایجادشده در نمونه‌های A1 و A2 به منظور بررسی ایجادشدن ترک در نمونه‌ها



- Refractory Metals and Hard Materials, 2016. 55: p. 58-67.
- [2]. Balak, Z., et al., Taguchi design and hardness optimization of ZrB_2 -based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 639: p. 617-625.
- [3]. Balak, Z., et al., Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB_2 -based composites. Ceramics International, 2015. 41.
- [4]. Darihaki, F., Z. Balak, and R. Eatemadi, Effect of nano and micro SiC particles on the microstructure and fracture toughness of ZrB_2 -SiC nanocomposite produced by SPS method. Materials Research Express, 2019. 6(9): p. 095608.
- [5]. Kavakeb, K., Z. Balak, and H. Kafashan, Densification and flexural strength of ZrB_2 -30 vol% SiC with different amount of HfB_2 . International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019. 83: p. 104971.
- [6]. Akrami, S., et al., High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2021. 146: p. 100644.
- [7]. Demirskyi, D., et al., High-temperature toughening in ternary medium-entropy ($Ta_{1/3}Ti_{1/3}Zr_{1/3}$)C carbide consolidated using spark-plasma sintering. Journal of Asian Ceramic Societies, 2020. 8(4): p. 1262-1270.
- [8]. Jin, C., et al., A DFT insight into the mechanical, electronic and thermodynamic properties of (TiZrHf)C medium-entropy carbide ceramic. Results in Physics, 2022. 35: p. 105341.
- [9]. Liu, L., et al., Microstructure and mechanical properties of novel medium-entropy carbide ceramics. Computational Materials Science, 2023. 230: p. 112464.
- [10]. Wang, X.-F., et al., High-strength medium-entropy (Ti, Zr, Hf)C ceramics up to 1800°C. Journal of the American Ceramic Society, 2021. 104(6): p. 2436-

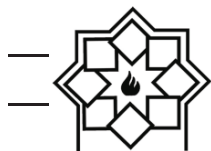
علی‌رغم بررسی دقیق تمامی ایندنت‌های ایجاد، هیچ‌گونه ترکی در هر دو نمونه مشاهده نشد. از این رو امکان محاسبه چقرمگی شکست نمونه‌ها به روش اندازه‌گیری طول ترک میسر نیست. علت این مسئله است که ریزساختار هر دو نمونه حاوی مقادیر بالایی تخلخل است. مطالعات انجام‌شده قبلی [۱۵] پیرامون سرامیک ZrB_2 تقویت‌شده با گرافیت نیز نتایج یکسانی را نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- کامپوزیت $(Hf_{1-x}Zr_xTi_x)B_2$ از پودرهای اولیه اکسیدی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۱۰ دقیقه به صورت درجا سنتز شد.
- ۲- حضور مقادیر اضافی B_4C (نمونه A2) سبب پیشرفت بیش‌تر واکنش پودرهای اکسیدی با عوامل احیاکننده و سنتز $(Hf_{1-x}Zr_xTi_x)B_2$ شده است.
- ۳- نمونه A1 دارای چگالی نسبی ۸۲/۳٪ و نمونه A2 دارای چگالی نسبی ۸۷/۱٪ می‌باشد.
- ۴- سختی حاصله برای نمونه A1 برابر ۹/۴ گیگاپاسکال و برای نمونه A2 برابر ۱۰/۶ گیگاپاسکال است.
- ۵- میزان کرنش ایجادشده در نمونه A1، برابر ۰/۲۴ و در نمونه A2 برابر ۰/۴۴ می‌باشد. کرنش بیش‌تر ایجادشده در نمونه A2 بیانگر تشکیل میزان محلول جامد در این نمونه نسبت به نمونه A1 است.

مراجع

- [1]. Balak, Z. and M. Zakeri, Application of Taguchi L32 orthogonal design to optimize flexural strength of ZrB_2 -based composites prepared by spark plasma sintering. International Journal of



- 2441.
- [11]. Zhou, J., et al., High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. *Ceramics International*, 2018. 44(17): p. 22014-22018.
- [12]. Moskovskikh, D.O., et al., High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2020. 46(11, Part B): p. 19008-19014.
- [13]. Liu, D., et al., Reaction synthesis and characterization of a new class high entropy carbide (NbTaMoW)C. *Materials Science and Engineering: A*, 2021. 804: p. 140520.
- [14]. Aramesh, H., Z. Balak, and V. Shahedifar, Calculating the interdiffusion coefficient in TaC/VC diffusion couple and investigation of solid solution formation and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. 967: p. 171689.
- [15]. Savari, V., Z. Balak, and V. Shahedifar, Influence of graphite platelets with and without SiC on the densification and fracture toughness of ZrB_2 ceramic sintered by SPS. *Carbon Letters*, 2022. 32(6): p. 1559-1566.

Fabrication of Medium Entropy $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ Composite and Characterization of its Properties

Reza Adeli Ghale, Zohre Balak*

**Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University,
Ahvaz, Iran**

* zbalak1983@gmail.com

Abstract: In the present study, the ceramic composite $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ was synthesized using the reactive spark plasma sintering (RSPS) method for two different amounts of B_4C : one stoichiometric and the other with a 1.1-fold increase, at a temperature of 2000 degrees Celsius for 10 minutes. The microstructure, density, and hardness were evaluated. The results showed that the presence of additional B_4C (1.1-fold increase) facilitated further reactions of the oxide powders with reducing agents and the synthesis of $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$. The strain measured in the stoichiometric sample was 0.24, while in the sample with the 1.1-fold increase of B_4C , it was 0.44. The higher strain in the sample with increased B_4C indicates the formation of a greater amount of solid solution of $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$ compared to the stoichiometric sample. It was found that in the sample with additional B_4C , the relative density was 87.1% and the hardness (10.6 GPa) was higher than that of the stoichiometric sample, which had a relative density of 82.3% and a hardness of 9.4 GPa.

Keywords: Fracture toughness, Ultra High Temperature Ceramics, Spark plasma sintering, $(\text{Zr}_{1-2x}\text{Hf}_x\text{Ti}_x)\text{B}_2$, Sinterability.