فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۵

بررسی تأثیر همزمان ذرات کاربید سیلیسیم نانو و میکرون بر خواص ریزساختاری و رفتار مکانیکی کامپوزیت بر پایه دیبورید زیرکونیم تقویت شده با نیترید آلومینیم

زینب نصیری*، مهری مشهدی

مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* zeynabnasiri@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ فروردین ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۰ تیر ۱۳۹۶

کلید واژه:

نانو کامپوزیت، دیبورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، نیترید آلومینیم، زینتر بدون فشار

چکیده:

در این تحقیق، تفجوشی نانوکامپوزیت ZrB_2-SiC به روش تفجوشی بدون فشار بررسی گردید. از پودر AlN در مقیاس میکرون به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون ابتدا پودر ZrB_2 به همراه درصدهای مختلف از SiC نانو و میکرون در آسیاب سیاره‌ای با به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۰۰rpm آسیاب شدند. مخلوط حاصل ابتدا توسط پرس تک محوری در دمای ۸۰°C و فشار ۱۰۰MPa پرس گردید و سپس تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) قرار گرفته و در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگون زینتر شد. به منظور تعیین نسبت بهینه SiC نانو به میکرون، چگالی نسبی، سختی و چقرمگی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس ذرات AlN به کامپوزیت ZrB_2-SiC اضافه شده و ریزساختار و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده از تمامی نمونه‌ها در ترکیبات مختلف نشان می‌دهند که با تغییر درصد حجمی SiC نانو از ۲۰ درصد حجمی نانو به ۱۵ درصد نانو و ۵ درصد میکرون، کاهش در تخلخل و افزایش در چگالی نسبی (۹۵/۱) رخ می‌دهد. با بررسی ریز ساختاری و اندازه گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها بیشترین سختی و تافنس شکست نیز، در ترکیب دارای به ترتیب ۱۵ و ۵ درصد حجمی SiC نانو و میکرون و با مقادیر ۱۵/۹Gpa و ۴/۹Mpa.m$^{1/2}$ مشاهده شد. با افزودن ذرات AlN چگالی نسبی به ۹۸/۱ درصد و مقادیر سختی و چقرمگی شکست به ۱۷/۱GPa و ۵/۷ Mpa.m$^{1/2}$ افزایش یافت.

۱- مقدمه

در صنایع هوا فضا دو سرامیک ZrB_2 و HfB_2 را به عنوان سرامیک‌های فوق دمای بالا می‌شناسند. این دو بورید دارای نقطه ذوب بالایی هستند (بیش از ۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) [۱] و همچنین هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، سختی بالا، استحکام خوب و پایداری شیمیایی در دماهای بالا دارند. ویژگی‌های گفته شده برای دی‌بوریدها به ویژه هدایت

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

حرارتی بسیار بالای آن‌ها موجب شده است که استفاده از دی‌بوریدها (به ویژه ZrB_2 و HfB_2) در کاربردهایی که تحت تنش‌های حرارتی هستند، بسیار مناسب باشند [۲]. به دلیل داشتن این خواص، دی بورید زیر کونیوم دارای پتانسیل کافی به منظور کاربرد در صنایع هوافضا می‌باشد. اما این سرامیک دارای معایبی نیز هست. از جمله این معایب می‌توان به مشکل بودن فرآیند ساخت به دلیل حضور ناخالصی‌های اکسیدی روی سطح ذرات دی بورید، مقاومت به اکسیداسیون ضعیف به دلیل تشکیل لایه متخلخل زیر کونیا و نیز فشار بخار بالای اکسید بور مذاب و همچنین ویسکوزیته پایین اکسید بور، خواص مکانیکی ضعیف و ... اشاره کرد. به منظور رفع مشکلات یاد شده از افزودنی‌هایی مانند: B_4C، SiC، $MoSi_2$، Si_3N_4، HfB_2 و ... استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که از این افزودنی‌ها هم به عنوان کمک زینتر و هم به عنوان فاز ثانویه (تقویت‌کننده) استفاده می‌کنند [۳, ۴]. به عنوان مثال، حضور AlN و SiC علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB_2 خالص می‌شود [۵]. Han و همکارانش [۶] گزارش کرده‌اند که با افزودن AlN، کامپوزیت ZrB_2–SiC زینترپذیری بهتری پیدا می‌کند، که این به دلیل تشکیل محلول جامد حاصل از SiC و AlN می‌باشد، به‌طوری‌که چگالی نسبی کامپوزیت ZrB_2–SiC بدون افزودن AlN، ۹۲٪ می باشد، ولی با افزودن تنها ۵ درصد حجمی AlN، چگالی نسبی به ۹۷/۵٪ رسیده است. نتایج تحقیقاتی که Liang و همکارانش [۷] بر روی رفتار چگالش کامپوزیت ZrB_2-SiC-AlN به روش پرس گرم انجام داده‌اند نشان می‌دهد که چگالی نسبی نمونه‌های حاوی ۱۰٪ حجمی AlN، ۲۰٪ حجمی SiC پس از پرس گرم در دمای $1800^{o}C$ حدود ۹۸/۷٪ است، اما چگالی نسبی ZrB_2 خالص پس از پرس گرم در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد تنها ۸۹–۸۵٪ می‌باشد. حضور AlN و SiC علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB_2 خالص می‌شود.

یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC، تردی بسیار زیاد آن‌هاست. یکی از راه‌های کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. ثابت شده است که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری بطور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. در چند سال اخیر گزارش‌هایی مبنی بر استفاده همزمان از ذرات تقویت‌کننده نانومتری و میکرومتری در پوشش‌های سرامیکی ارائه شده است [۸]. نتایج این گزارش‌ها نشان می‌دهد که استفاده همزمان از یک تقویت‌کننده در دو اندازه مختلف می‌تواند خواص مکانیکی را بهبود بخشد. اما تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 ارائه نشده است. بر همین اساس در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiC نانو به همراه SiC میکرون به عنوان فاز تقویت کننده در کامپوزیت بر پایه ZrB_2 مورد استفاده قرار گرفت و پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص مکانیکی

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

کامپوزیت ZrB_2-SiC، ذرات AlN به عنوان افزودنی به آن اضافه گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، از روش زینتر بدون فشار برای تولید کامپوزیت ZrB_2-SiC استفاده شد. پودر ZrB_2 با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون (با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور روسیه) به عنوان زمینه کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. از پودر SiC نانو (با متوسط اندازه ذرات ۴۰ نانومتر با درصد خلوص بیش از ۹۵ درصد ساخت کشور چین)، SiC میکرون (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون با درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور چین) و AlN (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون و درصد خلوص بیش از ۹۸ درصد ساخت کشور روسیه) نیز به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد.

در تحقیقات قبلی ثابت شد [۴] که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری بطور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. به همین دلیل در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiC نانو به همراه SiC میکرون در آسیاب سیاره‌ای در محیط ایزوپروپانول با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ به مدت ۱ ساعت و با سرعت ۲۰۰rpm آسیاب گردید. در این مرحله، ایزوپروپانول در واقع نقش دیسپرسانت آلی را داشته و به شکسته شدن آگلومره‌ها کمک می‌کند.

به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، پودر ZrB_2 به همراه پودرهای SiC نانو و میکرون با نسبت‌های 20:0، 15:5، 10:10 و 5:15 در آسیاب سیاره‌ای (با محفظه و گلوله‌های زیرکونیا) به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در محیط ایزوپروپانول آسیاب گردید. مخلوط حاصل پس از پرس تک مجوری در دمای ۸۰°C، جهت افزایش استحکام خام تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با فشار ۲۰۰۰bar قرار گرفت. پس از عملیات CIP، نمونه‌ها در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد پیرولیز شده و سپس فرآیند زینتر بدون فشار نیز در دمای ۲۱۵۰°C در کوره دما بالا با المنت‌های گرافیتی در اتمسفر آرگون به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص کامپوزیت ZrB_2-SiC، ذرات AlN (با درصدهای حجمی ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵) به آن اضافه گردید. در جدول‌های ۱ و ۲ نام و ترکیب نمونه‌های تولید شده در این تحقیق آورده شده است. جهت بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو ومیکرون و ذرات AlN مقادیر دانسیته نسبی و درصد تخلخل به روش ارشمیدس (استاندارد ASTM C 373-88) محاسبه گردید. برای مقایسه ریزساختار نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنج EDS و آنالیز XRD (دستگاه پراش پرتو ایکس XRD, Seifert 3000 PTS) استفاده شد. سطح نمونه ها جهت بررسی‌های ریزساختاری ابتدا به وسیله سنگ CBN و سپس با سمباده‌های ۶۰، ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ سمباده کاری شد. سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ۱۳۲۷ASTMC با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

(-Microhardness tester FM۷۰۰) تحت بار ۱ کیلوگرم و مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه، اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز طبق استاندارد ASTM C1327 با استفاده از دستگاه ماکرو سختی سنج ویکرز بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید:

$$K_{IC} = 0.16.H_V.a^{1/2}.\left(\frac{C}{a}\right)^{-2/3}$$

که در آن C نصف طول ترک، H_v سختی و a نصف قطر اثر می‌باشد.

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌های ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$

نام نمونه	ZS20/0	ZS15/5	ZS10/10	ZS5/15
درصد حجمی فاز SiC نانو و میکرو	20nano/0micron	15nano/5micron	10nano/10micron	5nano/15micron
Z: ZrB_2 , S: SiC				

جدول ۲- کد گذاری نمونه‌های ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$-AlN

نام نمونه	ZS	ZSA1	ZSA2	ZSA3	ZSA4	ZSA5	ZSA6
درصد حجمی فاز AlN	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵	۱۵
Z: ZrB_2 , S: SiC , A: AlN							

۳- نتایج و بحث

تصویر SEM از مخلوط پودر SiC-SiC_{nano} پس از آسیاب (شکل ۱) نشان می‌دهد که نانو ذرات SiC در اطراف ذرات SiC میکرون تجمع کرده و به این ترتیب تا حدود زیادی از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری به عمل آمده است. به عبارت بهتر ذرات SiC میکرون مانع آگلومره شدن بیش از حد نانوذرات شده است.

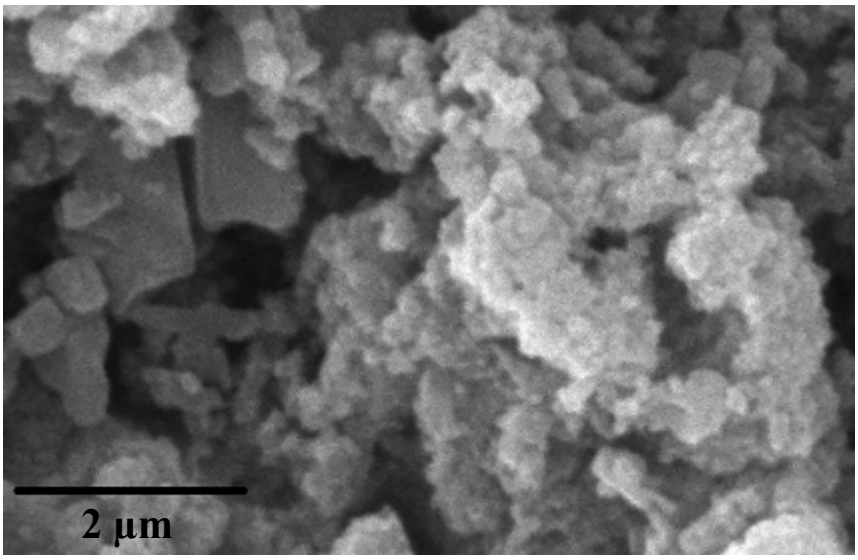
در پژوهش‌های قبلی انجام شده میزان بهینه درصد حجمی SiC نانو ۲۰ درصد گزارش شد [۷] بنابراین در این تحقیق با اضافه کردن مقادیر متفاوتی از SiC میکرون در ترکیب بهینه کامپوزیت به بررسی تاثیر آن در خواص نهایی و رفتار تفجوشی نمونه پرداخته می‌شود.

در شکل‌های ۲ و ۳ نتایج حاصل از محاسبه دانسیته نسبی و درصد تخلخل نمونه‌های حاوی فاز تقویت کننده SiC نانو و میکرون در دمای تفجوشی ۲۱۵۰°C آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بهترین نتیجه در نسبت SiC_{nano}/SiC = 15/5 به دست آمده است. بطوری‌که چگالی نسبی در این حالت (۹۵/۱) حتی از چگالی نسبی نمونه‌های ZrB_2-20%vol SiC_{nano} و ZrB_2-10%vol SiC_{nano} (یعنی ۹۳/۸ و ۹۱/۳) نیز بیشتر است. این نشان می‌دهد که حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در زمینه ZrB_2 در مقایسه با نمونه‌هایی که فقط دارای ذرات تقویت کننده نانومتری هستند، . تأثیر بسیار بیشتری بر بهبود خواص کامپوزیت دارد که این تنها با افزودن ۵ درصد حجمی SiC میکرون به دست آمد. این مسئله با توزیع غیر

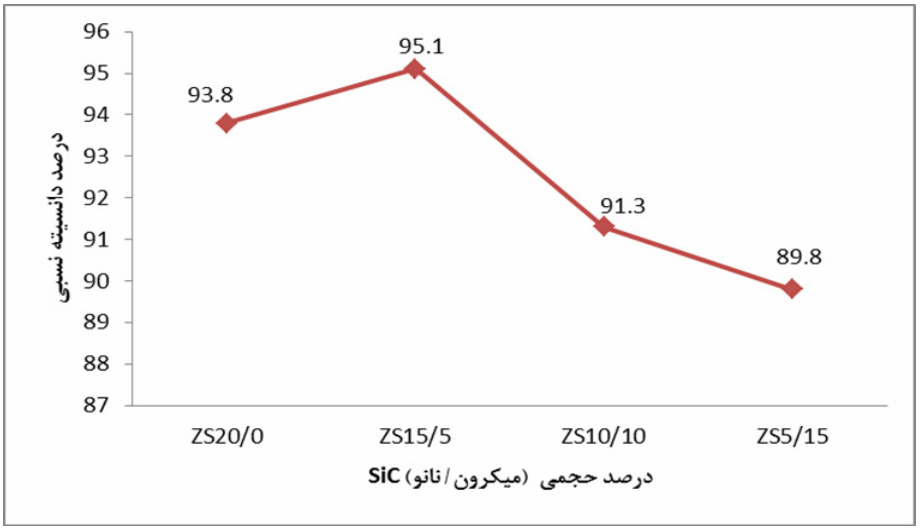
[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

یکنواخت ذرات SiC نانو توجیه می‌شود [۹]. در نمونه‌های نانو با افزایش درصد حجمی SiC نانو، پدیده آگلومره شدن تشدید شده و در نتیجه درصد تخلخل ظاهری افزایش می یابد. کاملا واضح است که وجود ذرات میکرون به دلیل کاهش پدیده آگلومره شدن در این نمونه‌ها باعث بهبود خواص می‌شوند [۱۰]. کاهش آگلومره شدن ذرات منجر به بهبود رفتار تفجوشی بدون فشار و فرآیند چگالش شده و همانطور که در تصویر SEM شکل ۴ دیده می‌شود، درصد تخلخل‌های کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد.



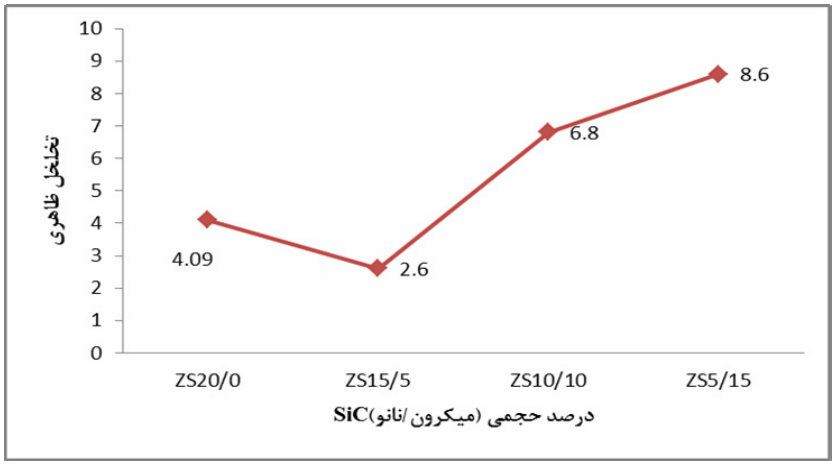
شکل ۱- تصویر SEM از مخلوط پودری $SiC-SiC_{nano}$ پس از ۲ ساعت آسیاب



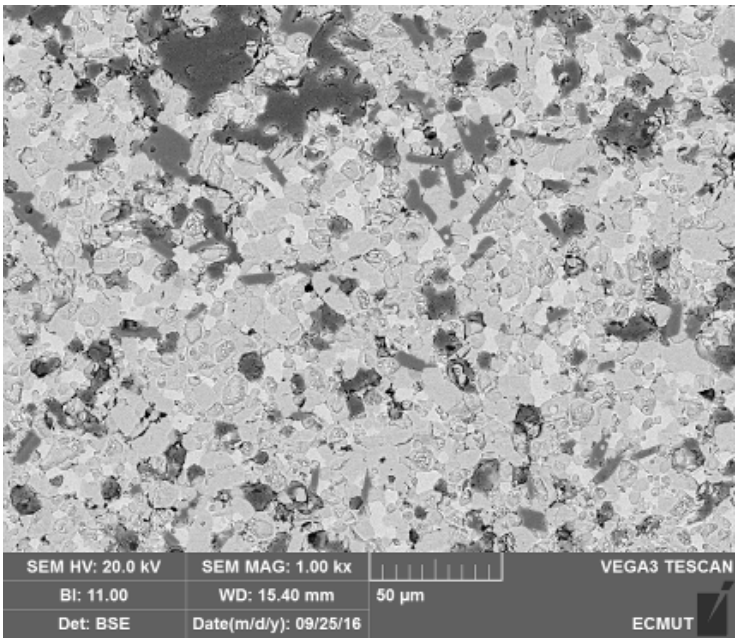
شکل ۲- مقادیر دانسیته نسبی برحسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]



شکل ۳- مقادیر تخلخل ظاهری برحسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



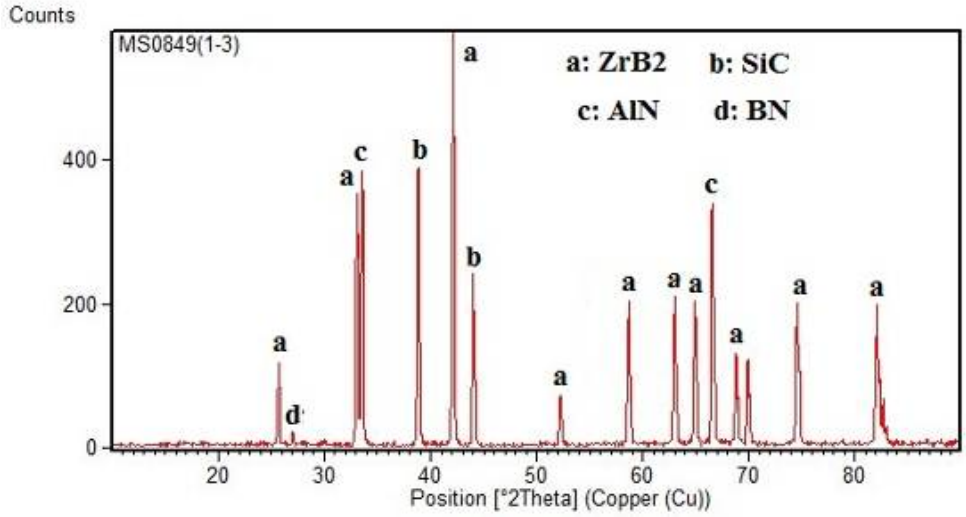
شکل ۴- تصویر الکترون‌های ثانویه از کامپوزیت ZrB_2- 15%SiC_{nano}-5%SiC

با توجه به اینکه بیشترین درصد دانسیته نسبی و کمترین میزان تخلخل در کامپوزیت ZrB_2-SiC در نسبت SiC نانو به میکرون ۱۵ به ۵ به دست آمد؛ در مرحله بعدی به این کامپوزیت، درصدهای مختلفی از فاز تقویت کننده AlN اضافه گردید.

۳-۱- مشخصه‌یابی ریزساختاری نانوکامپوزیت ZrB_2-$SiC_{nano/\ micron}$-AlN

الگوی پراش پرتو X کامپوزیت ZrB_2-$SiC_{15nano/\ 5micron}$-AlN پس از پخت در دمای ۲۱۵۰ به مدت ۱ ساعت در اتمسفر آرگون در شکل۵ نشان داده شده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]



شکل ۵- آنالیز XRD از نمونه کامپوزیتی مربوط به کد ZSA4

همانطور که دیده می‌شود نمونه شامل فازهای ZrB_2، SiC، AlN و مقدار کمی BN است. BN در نتیجه واکنش بین B_2O_3 و AlN طبق رابطه زیر به وجود آمده است [۶]:

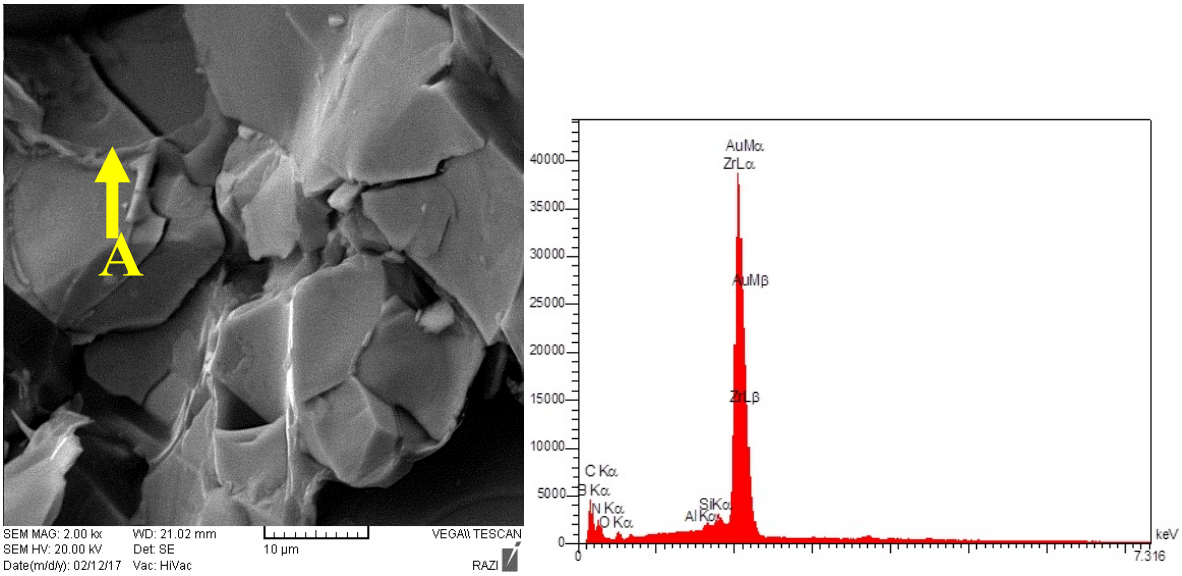
$$2AlN(s) + B_2O_3(l) = 2BN(s) + Al_2O_3\ (s) \qquad (۱$$

طبق این واکنش، B_2O_3 که به عنوان ناخالصی بر روی سطح ذرات ZrB_2 وجود دارد توسط AlN احیا شده و فاز BN را به وجود می‌آورد. از آنجایی‌که این فاز بر روی سطح ذرات ZrB_2 تشکیل می‌شود امکان مخلوط شدن آن با فاز مایع تشکیل شده در مرزدانه (در حین عملیات تفجوشی) وجود دارد. این موضوع در تصویر SEM با بزرگنمایی بالا که از کامپوزیت ZrB_2-SiC-10AlN تهیه شده است نیز قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۶). آنالیز EDS گرفته شده از نقطه A نشان دهنده تشکیل فاز مایع در مرزدانه در حین فرآیند تفجوشی که حضور همزمان چندین عنصر مختلف شامل زیرکونیم، سیلیسیم، بور، کربن به همراه مقادیر کمی از نیتروژن و آلومینیم را نشان می‌دهد. حضور عناصر بور و نیتروژن در آنالیز EDS احتمالاً به دلیل تشکیل فاز BN حاصل از واکنش ۱ است.

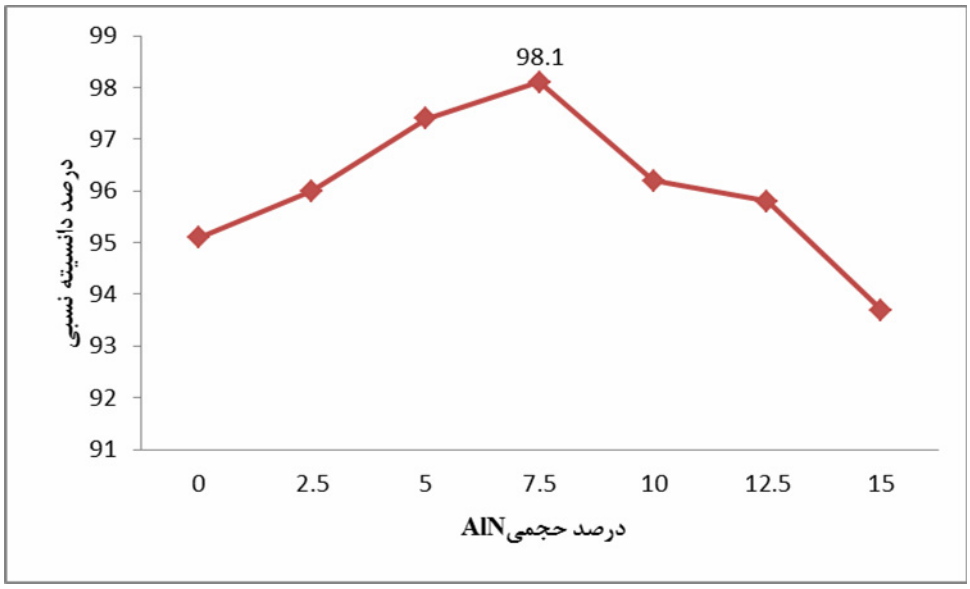
در شکل ۷ نمودار تغییرات درصد چگالی نسبی نمونه‌ها بر حسب درصدهای مختلف AlN آورده شده است. با توجه به این شکل بیشترین چگالی در ۷/۵ درصد حجمی AlN به دست آمده است. به عبارت دیگر با افزایش درصد حجمی AlN از ۰ تا ۷/۵ درصد حجمی، چگالی نسبی افزایش یافته و پس از آن با افزایش درصد حجمی تا ۱۵ درصد، چگالی نسبی نیز کاهش می‌یابد. همانطور که در بخش قبل گفته شد، در حین فرآیند زینتر در اثر واکنش بین AlN و B_2O_3 فاز BN تشکیل می‌شود. از آنجاییکه حضور ناخالصی اکسیدی بر روی ذرات ZrB_2 به عنوان یک مانع در برابر پیشرفت فرآیند زینتر عمل کرده و مانع چگالش کامل نمونه می شود بنابراین چون با انجام این واکنش لایه اکسیدی از روی ذرات ZrB_2 حذف می‌شود پس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد حجمی AlN فرآیند چگالش و در نتیجه چگالی نسبی بهبود یابد. همانطور که در آنالیز EDS

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

شکل ۶ نشان داده شد، فاز مایع مرزدانه‌ای در واقع نوعی فاز شیشه‌ای آلومینوسیلیکاتی است که می‌تواند به بهبود فرآیند تفجوشی طبق مکانیزم فاز مایع کمک کند. اما با افزایش مقدار فاز شیشه‌ای در زمینه کامپوزیت، نه تنها به بهبود چگالش کمک نکرده بلکه منجر به کاهش چگالی نسبی و رشد دانه نیز می‌شود که این در تحقیقات قبلی نیز ثابت شده است [۱۱].



شکل ۶- تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از نمونه ZrB_2-SiC-10AlN به همراه آنالیز EDS

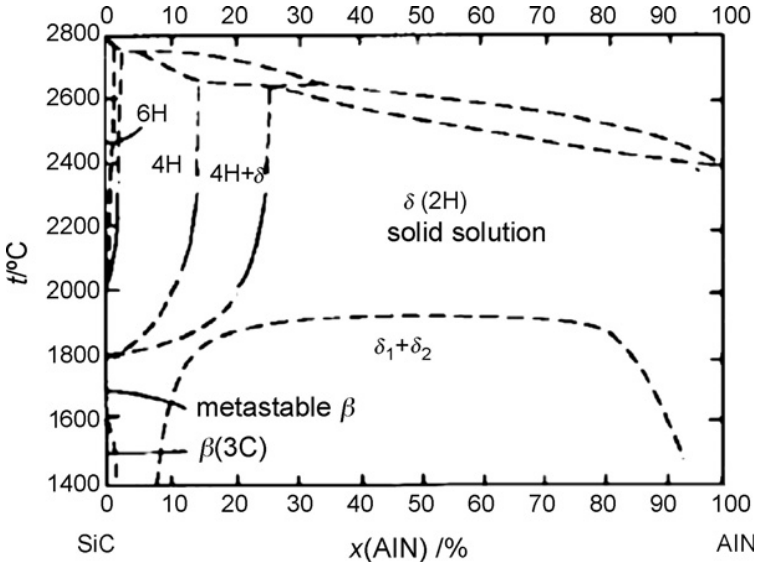


شکل ۷- مقادیر چگالی نسبی برحسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

همچنین با افزایش مقدار افزودنی AlN در ترکیب کامپوزیت ZrB_2-SiC میزان تشکیل فاز BN طبق واکنش ۱ نیز افزایش پیدا می‌کند. از آنجایی‌که BN دارای سختی پایین‌تر (حدود ۱۱ GPa) نسبت به دیگر اجزاء کامپوزیت است، طبق قانون مخلوط‌ها افزایش کسر حجمی آن خواص مکانیکی کامپوزیت را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر فاز BN یک فاز نرم محسوب می‌شود بنابراین تشکیل بیش از اندازه آن می‌تواند موجب کاهش استحکام فصل مشترک‌ها شده و در نتیجه به رشد افراطی دانه‌ها و متعاقباً به افت خواص مکانیکی کامپوزیت کمک کند [۱۲].

از طرف دیگر با اضافه شدن AlN به کامپوزیت ZrB_2-SiC طبق دیاگرام فازی دوتایی AlN-SiC (شکل ۸) در دمای زینتر، یک محلول جامد SiC+AlN تشکیل می‌شود که به بهبود فرآیند تفجوشی و افزایش چگالی نسبی نمونه کمک می‌کند. همانطور که در دیاگرام فازی AlN-SiC مشاهده می‌شود، در دماهای بالاتر از ۱۶۰۰ درجه دو فاز SiC و AlN، تشکیل محلول جامد می‌دهند [۱۰].



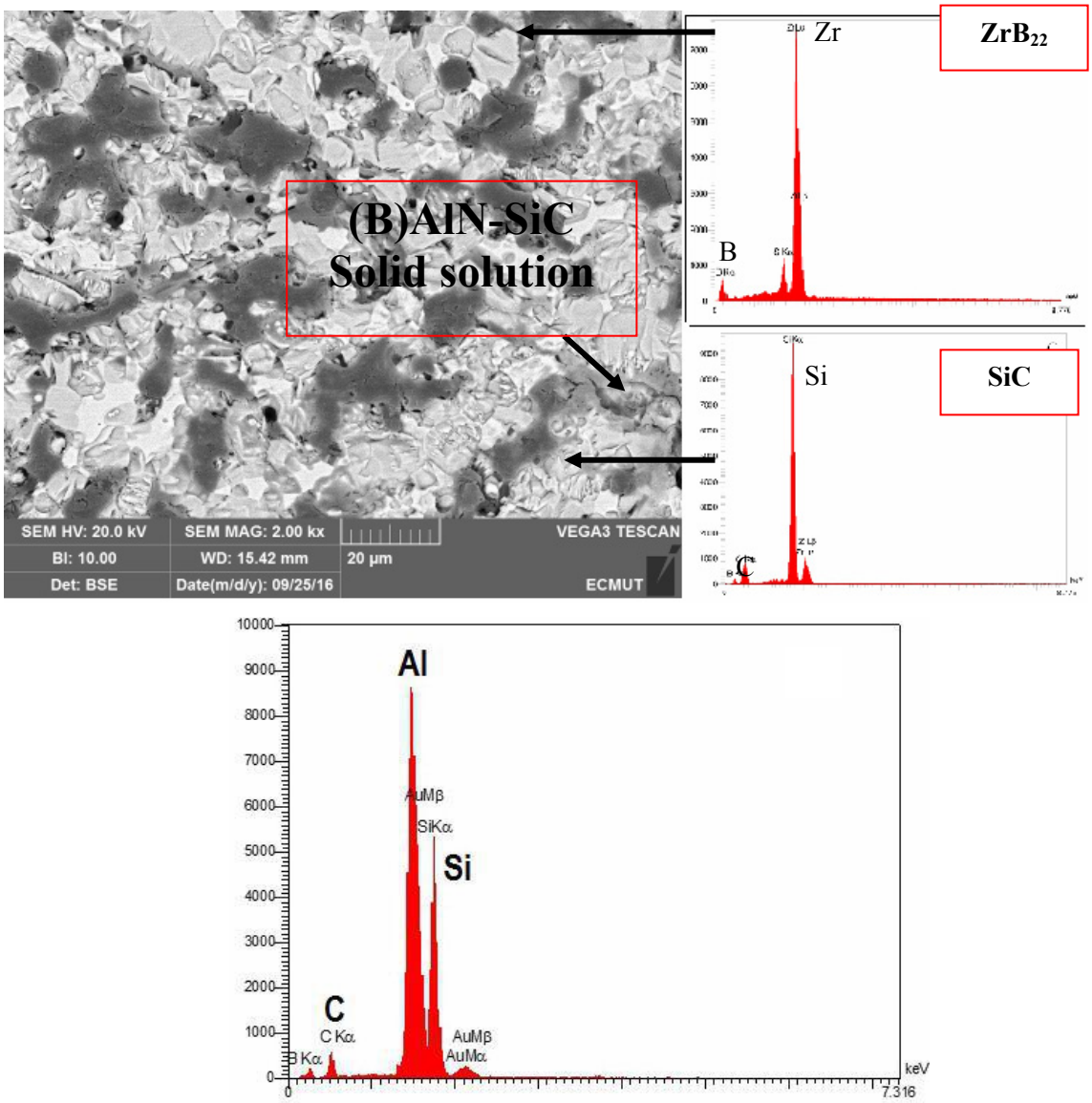
شکل ۸- دیاگرام فازی دوتایی AlN-SiC [۱۰]

تفجوشی فاز AlN در کامپوزیت ZrB_2-SiC با مکانیزم‌های تفجوشی فاز جامد قابل توجیه است. وقتی سیستم حرارت می‌بیند، سعی می‌کند انرژی سطحی را با کاهش سطح کم کند. نیروی محرکه برای تفجوشی، کاهش انرژی آزاد کل ΔG_T یعنی $\Delta G_T = \Delta G_v+\Delta G_b+\Delta G_s$ است که در آن ΔG_V انرژی آزاد نفوذ حجمی، ΔG_b انرژی آزاد نفوذ مرزدانه‌ای و ΔG_s انرژی آزاد نفوذ سطحی می‌باشد. در حین فرآیند زینتر ذرات AlN در بین ذرات ZrB_2 قرار می‌گیرند و انرژی فعال‌سازی نفوذ مرزدانه‌ای را کاهش می‌دهند و از نفوذ سطحی جلوگیری می‌کنند. به معنای دیگر مانع از رشد دانه می‌شوند. در واقع ذرات AlN با کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ مرز دانه‌ای (Q_{GB}) و ممانعت از رشد دانه (Q_G)، طبق معادله زیر، باعث کاهش انرژی فعال‌سازی موثر برای تفجوشی می‌شوند [۱۳]:

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

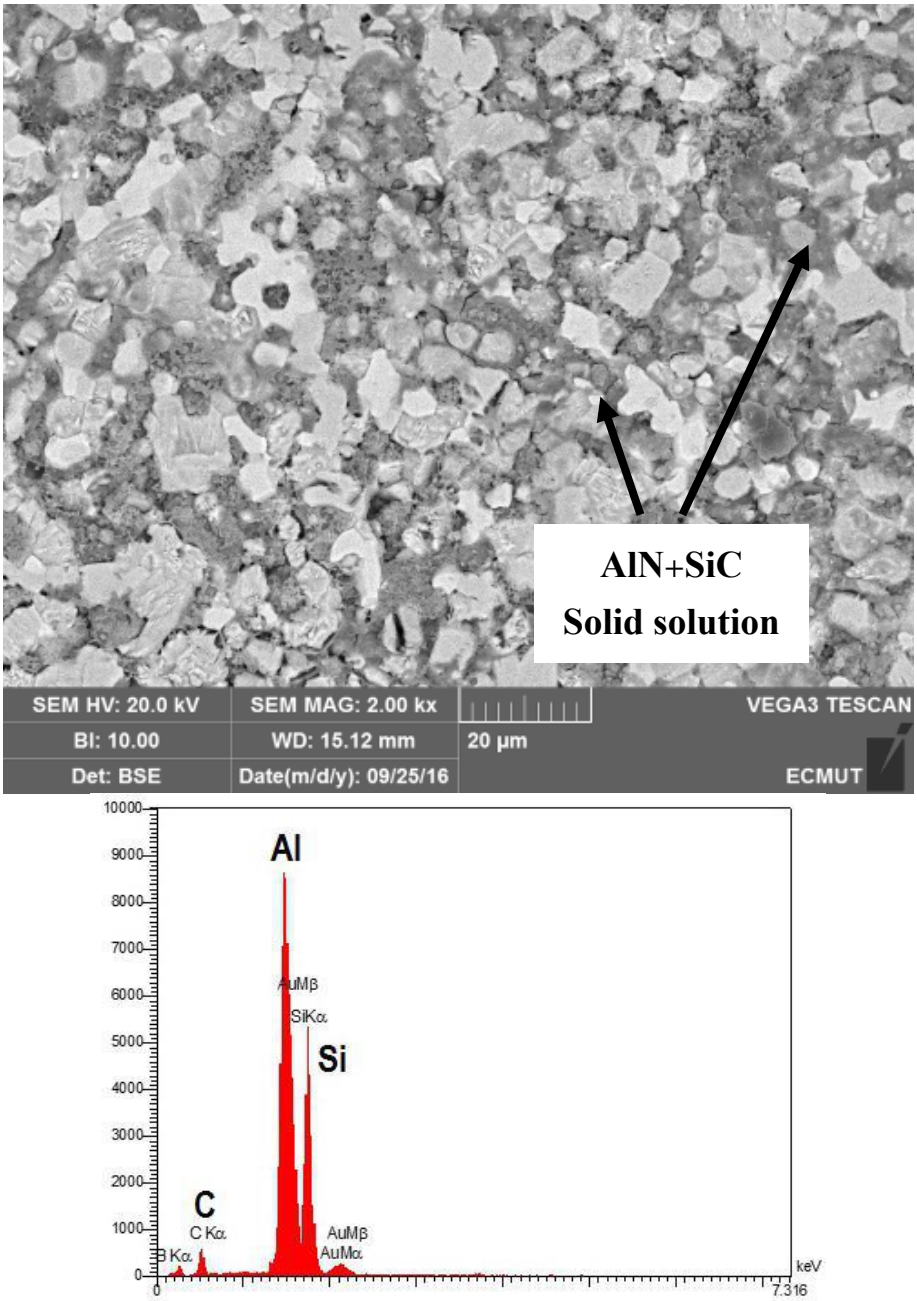
$$Q_{EF}=Q_{GB}-Q_G \qquad (۲$$

بنابراین حضور فاز AlN باعث پیشرفت زینتر کامپوزیت ZrB_2-SiC می‌شود. تشکیل محلول جامد AlN-SiC را می‌توان در تصویر SEM نمونه ZSA1 (شکل ۸) مشاهده کرد. با توجه به این شکل نواحی سیاه رنگ نشان دهنده ذرات SiC، نواحی روشن مربوط به فاز زمینه (ZrB_2) و نواحی خاکستری احتمالاً بیانگر وجود محلول جامد SiC+AlN در نمونه می‌باشد. با مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های ZSA1 و ZSA3 در تصاویر شکل ۹ و ۱۰ مشخص می‌شود که با افزایش درصد حجمی AlN تا ۷/۵ درصد، مقدار محلول جامد تشکیل شده در مرزدانه‌ها بیشتر شده است.



شکل ۹- تصویر الکترون‌های برگشتی از نمونه ZSA1 که نشان دهنده تشکیل محلول جامد در حین فرآیند زینتر می‌باشد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]



شکل ۱۰- تصویر SEM از کامپوزیت ZrB_2-SiC حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN

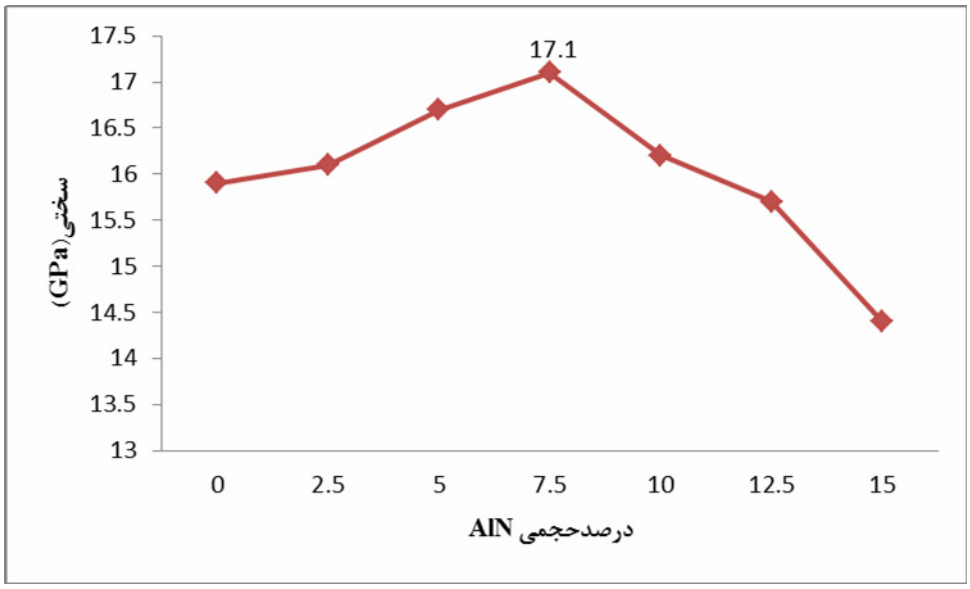
۳-۲- رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$-AlN

در جدول ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$-AlN ارائه شده است. نمودار تغییرات سختی بر حسب درصد حجمی AlN (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که افزودن AlN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش سختی تا ۱۷/۱ GPa می‌شود.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

جدول ۳- مقادیر سختی وتافنس شکست نمونه‌های ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$-AlN زینتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه

درصد حجمی فاز AlN	کد نمونه	دمای ۲۱۵۰°C	
		سختی (GPa)	چقرمگی شکست ($MPa.m^{1/2}$)
۰	ZS	۱۵/۹	۴/۹
۲/۵	ZSA1	۱۶/۱	۵
۵	ZSA2	۱۶/۷	۵/۵
۷/۵	ZSA3	۱۷/۱	۵/۷
۱۰	ZSA4	۱۶/۲	۴/۶
۱۲/۵	ZSA5	۱۵/۷	۴/۵
۱۵	ZSA6	۱۴/۴	۴

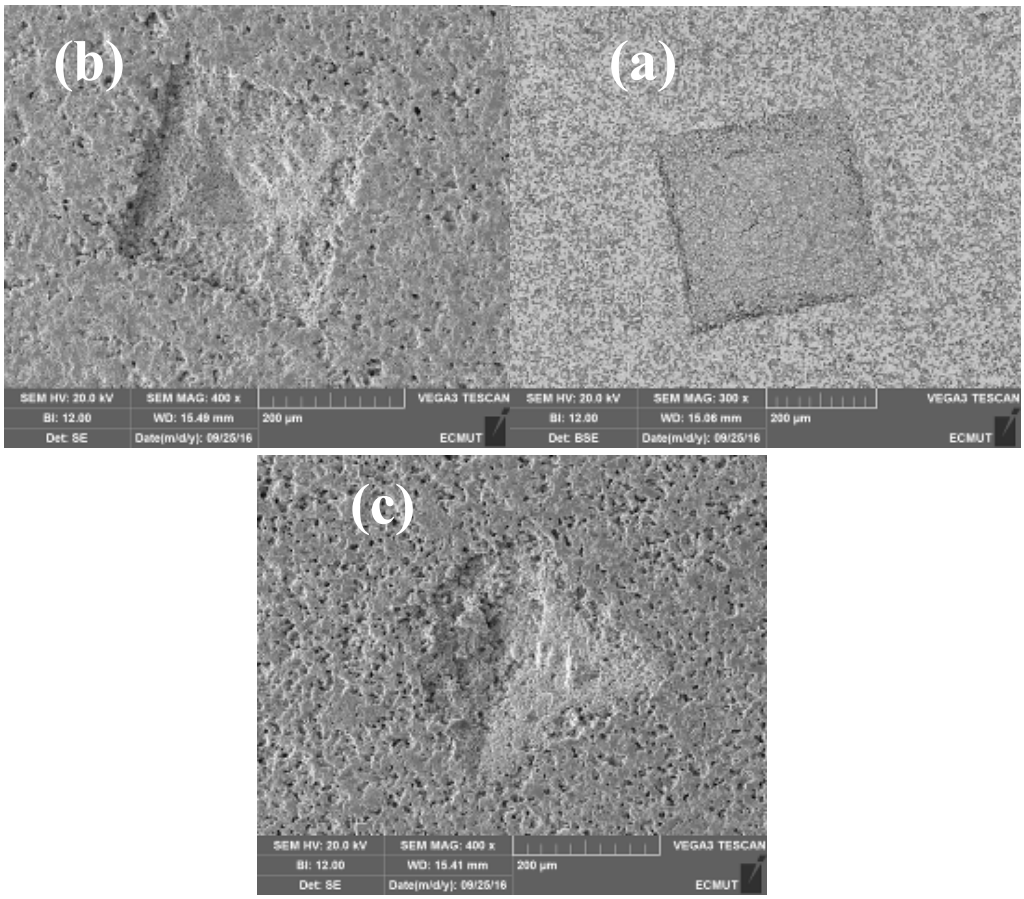


شکل ۱۱- مقادیر سختی برحسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد

در شکل ۱۲ تصویر اثر سختی سنج ویکرز بر روی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC حاوی ۲/۵، ۷/۵ و ۱۲/۵ درصد حجمی AlN نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه حاوی ۷/۵ درصد AlN اثر سختی کاملا منظم بوده و هیچگونه تغییر فرمی در اطراف آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله به دلیل دانسیته بالای این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. در تصویر شکل ۱۲ ساختار فشرده‌تر نمونه حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN نسبت به سایر نمونه‌ها کاملاً مشخص است. از طرف دیگر در نمونه ۲/۵ درصد حجمی به دلیل تخلخل زیاد نمونه، اثر سختی نامنظم است. از سوی دیگر مقدار بیش از حد AlN (بیش از ۷/۵ درصد) اثر معکوس بر زینترپذیری کامپوزیت ZrB_2-

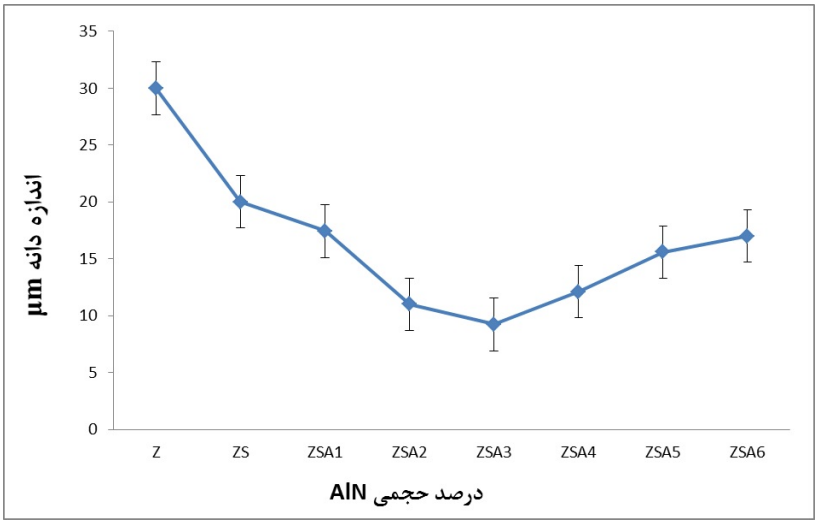
[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

SiC دارد. زیرا مقادیر بالای AlN به دلیل تشکیل بیش از حد فازهای ثانویه موجب گسستگی ساختار و افزایش تخلخل‌های ظاهری شده که این امر سختی کامپوزیت را کاهش می‌دهد (شکل ۱۲(c)). از طرفی افزودن AlN بر اندازه دانه‌های زمینه نیز تأثیرگذار است. در شکل ۱۳ اثر افزودن AlN بر اندازه دانه کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC زینتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که اندازه دانه در نمونه ZrB_2 خالص (بدون افزودنی‌های SiC و AlN) حدود۳۰ میکرومتر است اما افزودن AlN منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه دانه‌ها شده است. با افزایش کسر حجمی AlN تا ۷/۵ درصد اندازه دانه کاهش می‌یابد به حضور ذرات AlN و تشکیل محلول جامد SiC-AlN در مرزدانه‌ها نسبت داده می‌شود. اما با افزایش مقدار AlN (بیشتر از ۷/۵ درصد) رشد دانه رخ می‌دهد که دلیل این مسئله می‌تواند تشکیل مقدار بیشتری فاز BN (در درصدهای بالای AlN) و همچنین افزایش فاز شیشه‌ای آلومینوسیلیکاتی در مرز به مکانیزم تفجوشی فاز مایع و تشکیل فاز شیشه‌ای و اسپینل می‌یابد متوسط اندازه دانه‌های زمینه کاهش یافته است که این نشان می‌دهد که ذرات AlN نقش جلوگیری کننده از رشد دانه را دارند.



شکل ۱۲- اثر سختی سنج ویکرز در کامپوزیت ZrB_2-SiC حاوی: (a) **۲/۵**، (b) **۷/۵ و** (c) **۱۲/۵ درصد حجمی** AlN

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]



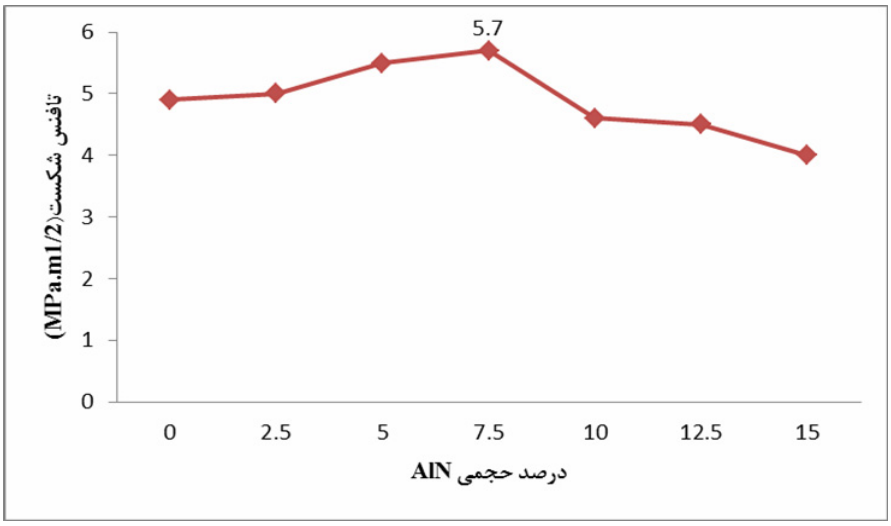
شکل ۱۳- تأثیر درصد حجمی AlN **بر اندازه دانه‌های کامپوزیت** ZrB_2-SiC

طبق نتایج حاصل از نمودار تغییرات چقرمگی در شکل ۱۴ می‌توان نتیجه گرفت که افزودن AlN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش چقرمگی تا ۵/۷MPa.m$^{1/2}$ می‌شود، در حالی‌که در نمونه مشابه بدون حضور AlN بیشترین میزان تافنس ۴/۹MPa.m$^{1/2}$ بوده است. طبق نظر Zhang و همکارانش [۱۱]، یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC-AlN ریزدانه شدن ساختار به دلیل حضور ذرات AlN می‌باشد. بر این اساس از آنجایی‌که تصویر SEM نمونه ZrB_2-SiC-7.5%AlN (شکل ۱۵) نشان‌دهنده ساختار ریزدانه می‌باشد، بنابراین می‌توان سختی بالای آن را نسبت به سایر نمونه‌ها توجیه کرد. Han و همکارانش [۶] نیز گزارش کرده‌اند که یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی با افزایش درصد حجمی AlN، افزایش دانسیته و کاهش اندازه دانه‌های زمینه می‌باشد.

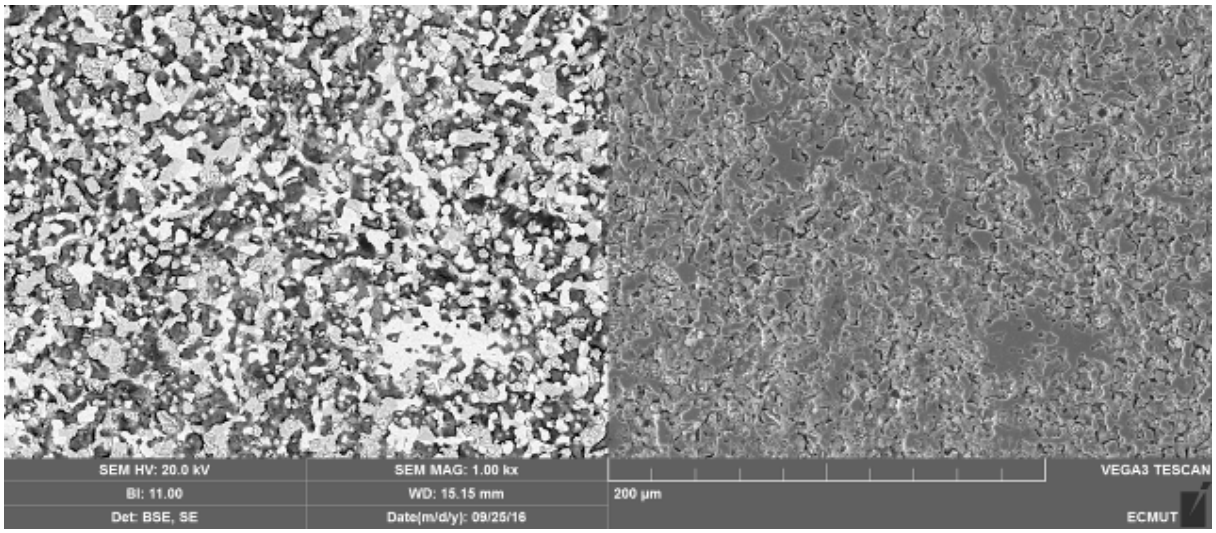
همانطور که در شکل ۱۲دیده می‌شود، تغییرات چقرمگی شکست بر حسب درصد حجمی AlN نیز شبیه به تغییرات سختی است. یعنی با افزایش درصد حجمی AlN چقرمگی شکست افزایش یافته و در ۷/۵ درصد به مقدار ماکزیمم خود یعنی ۵/۷ MPa.m$^{1/2}$ می‌رسد و سپس با افزایش درصد AlN دوباره کاهش می‌یابد. یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC، تردی نسبتاً زیاد آن‌هاست. یکی از راه‌های کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. افزودن ذرات AlN به کامپوزیت ZrB_2-SiC باعث افزایش قابلیت تغییر شکل پلاستیک آن می‌شود. دلیل این مسئله به افزایش زینتر پذیری پودر ZrB_2 به دلیل حضور ذرات AlN و در نتیجه کاهش اندازه دانه‌های زمینه (ZrB_2) نسبت داده می‌شود. لازم به ذکر است که مکانیزم تغییر شکل کامپوزیت ZrB_2-SiC-AlN شامل لغزش مرزدانه‌ها و تشکیل فاز شیشه‌ای در مناطق بین دانه‌ای می‌باشد [۷]. از طرف دیگر کاهش اندازه ذرات ZrB_2 (ناشی از افزایش درصد حجمی ذرات AlN) باعث بهبود تافنس کامپوزیت ZrB_2-SiC-AlN می‌شود. چراکه با کاهش اندازه ذرات، چقرمگی شکست از طریق مکانیزم پل

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

زنی ترک بهبود می‌یابد (شکل ۱۶). در واقع این مکانیزم (پل زنی ترک) باعث کاهش انرژی ترک در حین اعمال تنش‌های مکانیکی شده و به این ترتیب چقرمگی شکست کامپوزیت را افزایش می‌دهد.



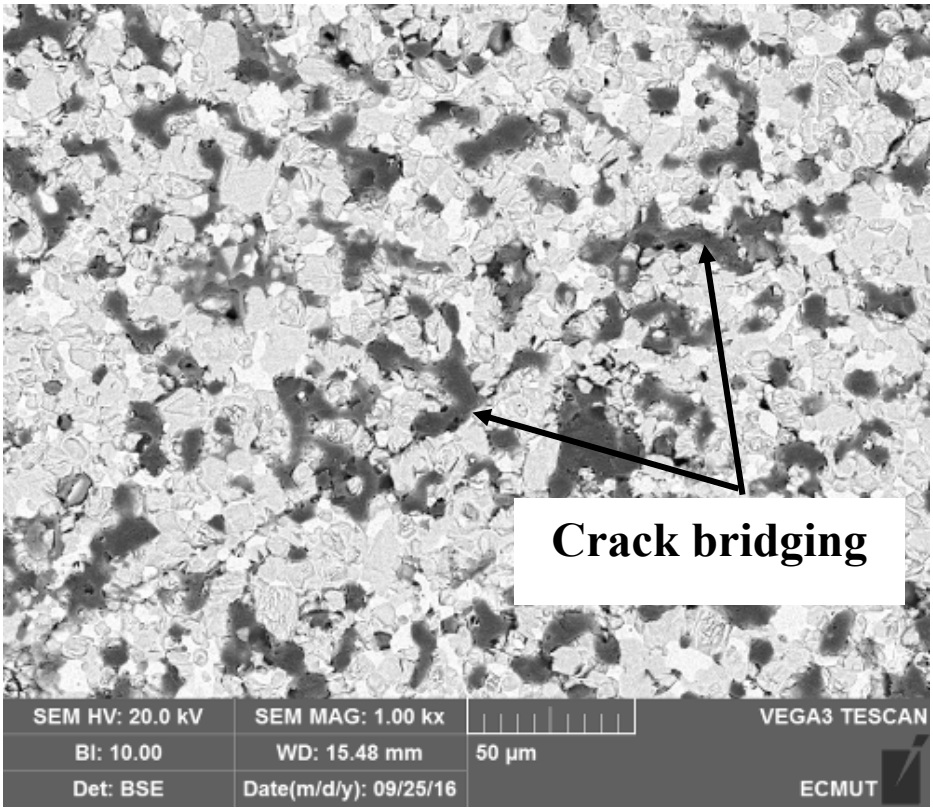
شکل ۱۴- مقادیر تافنس شکست برحسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای زینتر ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱۵- ریزساختار کامپوزیت ZrB_2-SiC حاوی ۷/۵ درصد حجمی AlN

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]



شکل ۱۶- افزایش تافنس کامپوزیت ZrB_2-SiC-AlN از طریق پل زنی ترک

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق رفتار تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 حاوی ذرات SiC نانو و میکرون با و بدون افزودنی AlN پس از پخت در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر آرگون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو و میکرون با افزودن ۵ درصد حجمی SiC میکرون و حضور ۱۵ درصد حجمی SiC نانو، دانسیته نسبی کامپوریت تا ۹۵/۱ درصد افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر میزان ذرات SiC میکرون خواص رو به کاهش می‌رود. در مرحله بعد مقادیر مختلفی از AlN به ترکیب بهینه شامل ۵ درصد حجمی میکرون و ۱۵ درصد حجمی نانو، اضافه شد. نتایج حاصل از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی نشان داد که افزودن AlN موجب بهبود خواص کامپوزیت ZrB_2-$SiC_{nano/micron}$ شده، بطوری‌که بهترین نتایج در ۷/۵ درصد حجمی AlN بدست آمد. در این ترکیب بهینه چگالی بالک به ۹۸ درصد رسید و در بررسی خواص مکانیکی، سختی و چقرمگی نیز افزایش یافت و به ترتیب به بیشینه مقدار ۱۷/۱ GPa و ۵/۷ $MPa.m^{1/2}$ رسید.

مراجع

[1] Justin, J. and A. Jankowiak, Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. AerospaceLab, (3): p. p. 1-11, 2011.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]

[2] Guo, S.-Q., Densification of ZrB 2-based composites and their mechanical and physical properties: a review. Journal of the European Ceramic Society, 29(6): pp 995-1011, 2009.
[3] Han, J., et al., Oxidation-resistant ZrB 2–SiC composites at 2200 C. Composites Science and Technology, 68(3): p.p 799-806, 2008.
[4] Nasiri, Z., M. Mashhadi, and A. Abdollahi, Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB_2–SiC–C sf nanocomposite. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 51: p.p 216-223, 2015.
[5] Asl, M.S. and M. G. Kakroudi, Fractographical assessment of densification mechanisms in hot pressed ZrB 2-SiC composites. Ceramics International, 40(9): p.p 15273-15281, 2014.
[6] Han, W., et al., Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB 2–SiC ceramic composite. Journal of Alloys and Compounds, 471(1): p.p 488-491, 2009.
[7] Liang, J., et al., Research on thermal shock resistance of ZrB 2–SiC–AlN ceramics using an indentation-quench method. Journal of Alloys and Compounds, 493(1): p.p 695-698, 2010.
[8] Li, H.-J., et al., Oxidation behavior of SiC nanoparticle-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites at 1773K. Carbon, 45(13): p.p 2704-2707, 2007.
[9] Johnson, S., M. Gasch, and M. Stackpoole, Assessment of the state of the art of ultra high temperature ceramics. 2009.
[10] Nasiri, Z. and M. Mashhadi, Effect of sintering temperature and SiC particles size on the microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiC composites, in international symposium on nanotechnology. 2015: Iran.
[11] Fahrenholtz, W.G., et al., Pressureless sintering of zirconium diboride: particle size and additive effects. Journal of the American Ceramic Society, 91(5): p.p 1398-1404, 2008.
[12] Wu, W.-W., et al., Synthesis, microstructure and mechanical properties of reactively sintered ZrB 2–SiC–ZrN composites. Ceramics International, 39(6): p.p 7273-7277, 2013.
[13] Shaw, N.J., Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. II-Grain growth. 1989.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-11-02]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.4.7.3]