

سنتز و بررسی خواص نانو پودر کامپوزیتی ZrC-ZrB₂-SiC

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مصطفی کارگر^۱، مهری مشهدی^{۲*}

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

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

*me_mashadi@yahoo.com

چکیده:

در این تحقیق پودر نانوکامپوزیتی ZrC-ZrB₂-SiC به روش احیای کربوترمال و بوروکربوترمال سنتز شد. ابتدا سیلیکات زیرکونیوم به مدت چهار ساعت آسیاب شد. سپس هشت ترکیب از اختلاط مواد اولیه تهیه شد. در نهایت نمونه‌ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت تحت پیرولیز و سپس در ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر آرگون مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. بررسی نتایج آزمون XRD نشان‌دهنده حضور دوفاز ZrC و SiC و عدم حضور فاز ZrB₂ به دلیل بخار شدن بور بود. مشخص شد، با افزایش نسبت مولی تا سه برابر مقدار مول اکسید بور هم باعث تشکیل فاز ZrB₂ نمی‌شود. در نمونه حاوی چهار برابر مقدار مول اکسید بور، فاز ZrB₂ به‌وجود آمد که علاوه بر آن، حضور فاز نامطلوب ZrO₂ هم مشاهده شد. با افزایش نسبت مولی اکسید بور تا هشت برابر مول، میزان فاز ZrB₂ و ZrO₂ هردو افزایش می‌یابند. در نهایت مشخص شد که بهینه پودر با توجه به میزان فاز نامطلوب ZrO₂، نمونه پودر حاوی چهار مول اکسید بور می‌باشد. با استفاده از نرم‌افزار Anix مشخص شد که اندازه بلورک پودر بهینه برای ZrC، ZrB₂ و SiC به ترتیب ۵۱، ۶۰ و ۳۰ نانومتر می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۷ بهمن ۱۳۹۹

صفحه ۳۶ تا صفحه ۴۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سنتز پودر، نانوکامپوزیت، دی‌بورید

زیرکونیوم، کاربید زیرکونیوم

20.1001.1.23222352.1400.10.0.5.8

:DOR

۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقاومت الکتریکی خوب در دمای

بالا تر از ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد همراه با پایداری شیمیایی

بیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تعریف شده است [۳-۱].

دی‌بورید زیرکونیوم یکی از پایدارترین سرامیک‌های فوق

دمابالا است که در آن پیوندهای Zr-B و B-B مسئول دمای

ذوب بالا و سختی بسیار زیاد آن است [۴-۶]. این سرامیک

بالاترین نقطه ذوب را در بین بوریدهای فلزی گروه چهارم

جدول تناوبی دارد و در میان سرامیک‌های فوق دما بالا

۱- مقدمه:

در چند سال گذشته، تلاش برای توسعه وسایل نقلیه

هوافضایی، هایپرسونیک و ورود مجدد به اتمسفر منجر به

افزایش قابل توجهی به سرامیک‌های فوق دما بالا

(UHTCs^۱) شده است. این نوع مواد با دمای ذوب بالاتر از

^۱ Ultra High Temperature Ceramic



دارای کم‌ترین چگالی تئوری و مقاومت به اکسیداسیون مناسب که منجر به جلب توجه خاصی به سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 در بسیاری از کاربردها به خصوص در مناطقی که نیاز به مقاومت در برابر خوردی، سایش و اکسیداسیون است، مانند الکترودهای دما بالا، بوته‌های مذاب فلزی، سیستم‌های حفاظت حرارتی برای پروازهای ماورای صوت و ... است [۷-۹].

با این حال تفجوشی ZrB_2 نه تنها دشوار است بلکه به خودی خود تمام نیازهای مورد نیاز در مهندسی هوافضا را نمی‌تواند برآورده کند. ZrB_2 در شکل تک‌جزئی خود به دلیل مقاومت ضعیف اکسیداسیون، شکنندگی ذاتی در شرایط شوک حرارتی و محدودیت در قابلیت تفجوشی، برای کاربردهای فوق دما بالا مناسب نیست. در نتیجه معمولاً در ترکیب با سایر سرامیک‌های نسوز استفاده می‌شود [۹-۱۳].

محققان راه‌های زیادی را برای بهبود رفتار تفجوشی سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 انجام داده‌اند که می‌توان به استفاده از افزودنی‌هایی مانند ZrN و Si_3N_4 , AlN برای سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 پرس گرم‌شده جهت جلوگیری از رشد دانه در دمای بالای تفجوشی اشاره کرد [۱۳-۱۵]. یک روش برای غلبه بر کمبودهای ذکر شده، بهبود میکروساختار و کامپوزیت‌سازی از آن به منظور تولید ترکیبات دی‌بورید زیرکونیوم - سیلیکون کاربرد است که نه تنها برای افزایش مقاومت اکسیداسیون مفید است بلکه همچنین می‌تواند باعث بهبود چگالی برای استفاده در کاربردهای دما بالا شود [۱۵-۲۰].

ZrC یکی دیگر از مواد مناسبی است که می‌تواند به عنوان

یک کمک تفجوشی و تقویت‌کننده نیز به سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 اضافه شود [۲۱].

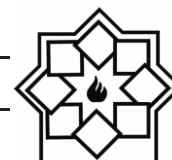
نایی و همکاران [۲۲] کامپوزیت متراکم ZrB_2 - ZrC را با روش SPS و با استفاده از پودرهای دی‌بورید زیرکونیوم، زیرکونیوم و گرافیت سینتر کردند. به این صورت که همزمان با سینتر، سنتز ZrC نیز انجام می‌شود و منجر به تشکیل کامپوزیت ZrB_2 - ZrC با دانسیته بالا می‌شود.

لی و همکاران [۲۳] کامپوزیت SiC - ZrC - ZrB_2 را با واکنش شیمیایی فنول، پارافورمالدهید، اکسی کلرید زیرکونیوم، اسید بوریک و تتراپیل اورتوسیلیکات سنتز کردند.

ژانگ و همکاران [۲۴] نیز مکانیسم سنتز درجای کامپوزیت های ZrC - ZrB_2 / Cu تهیه شده به روش ریخته‌گری SHS را مورد مطالعه قرار دادند.

در سرامیک‌های چندفازی، یک فاز معمولاً با فازهای دیگر احاطه شده است. بنابراین دانه‌های فازهای مختلف با نرخ مناسب با هم رشد می‌کنند. به عبارت دیگر دانه‌های ZrC با SiC توسط دوفاز دیگر محدود شده بودند که با آنچه در سرامیک‌های دوفازی رخ می‌دهد متفاوت است. این اولین دلیل بود که ZrC و SiC رشد دانه یکدیگر را مهار می‌کنند. مسیرهای مربوط به نفوذ و مرزهای بین فاز در سرامیک های سه فازی پیچیده‌تر از سرامیک‌های دوفازی بودند. بنابراین رشد دانه در سرامیک‌های سه‌فازی دشوار خواهد بود. این نشان می‌دهد که افزودن همزمان ZrC و SiC برای به‌دست آوردن یک ساختار همگن و ریز از سرامیک بر پایه ZrB_2 سودمند است [۲۵].

باتوجه به دلایل گفته شده کامپوزیت سه‌جزئی



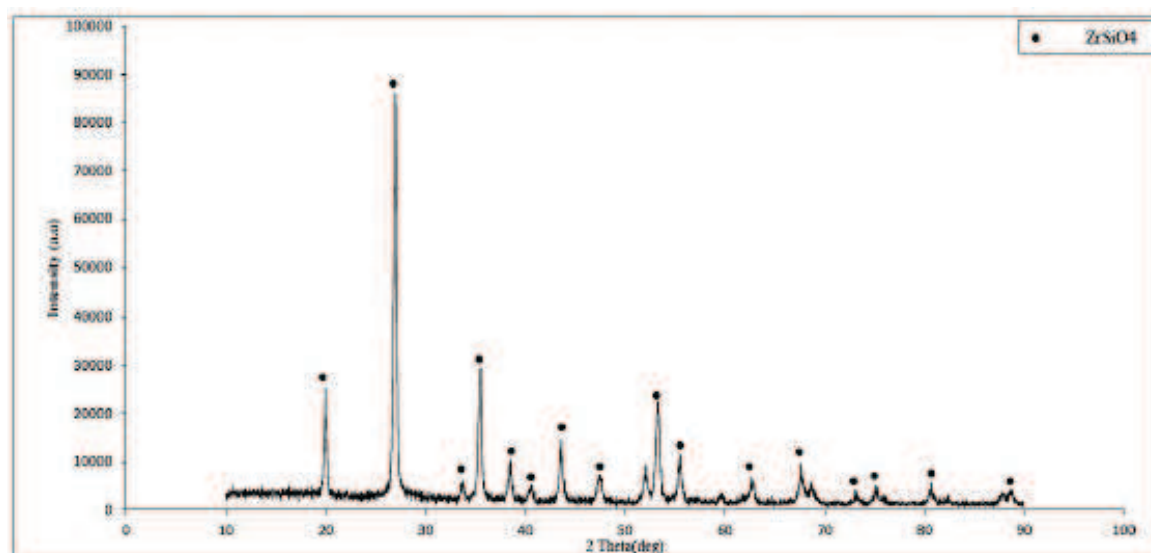
هدف از این تحقیق سنتز و بررسی خواص نانو پودر ZrC-ZrB₂-SiC به روش کربوترمی و بوروکربوترمی برای اولین بار در دنیا است. با سنتز این پودر کامپوزیتی به روش کربوترمال، خطرات ناشی از استفاده از منیزیوم از بین خواهد رفت. همچنین این پودر می تواند در صنایع هوافضا، صنایع دفاعی و به طور کلی در مواردی که نیاز به دما، مقاومت به اکسیداسیون و استحکام بالا باشد، مورد استفاده قرار گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق از پودر سیلیکات زیرکونیوم با ابعاد کم تر از ۳۵ میکرون و با خلوص ۹۷٪ استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر سیلیکات زیرکونیوم در شکل ۱ مشاهده می شود.

ZrB₂-ZrC-SiC نسبت به کامپوزیت های دوجزئی ZrB₂-ZrC و ZrB₂-SiC بهتر می باشد.

همچنین روش های متفاوتی مانند احیای کربوترمال، احیای کربوبوروترمال و احیای منیزیوترمی برای سنتز این نوع پودر کامپوزیتی وجود دارد. امامی و همکاران [۲۶] به بررسی اثر روش قوس پلاسما بر سنتز پودر کامپوزیت سه جزیی ZrB₂-ZrC-SiC در مکانیزم سنتز خودپیش رونده دما بالا پرداختند. لی و همکاران [۲۷] سرامیک ZrB₂-ZrC-SiC را از طریق پیش ماده های مایع تهیه شده از پلی زیرکونوکسانسال، اسید بوریک و پلی اتیلین، با استفاده از روش درجا سنتز کردند. در تحقیقات قبلی معمولاً از منیزیوم استفاده شده است که این روش علاوه بر اینکه از لحاظ اقتصادی قابل توجه نیست، در حین کار خطراتی را نیز به دنبال دارد.



شکل ۱- الگوی XRD پودر سیلیکات زیرکونیوم



آمده در بوته‌های گرافیتی درون کوره جهت انجام فرایند سنتز در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. سپس پودر بهینه سنتز شده در میان ترکیب پودرها توسط آنالیزهای XRD و SEM مشخص شد.

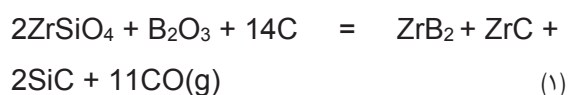
جدول ۱- مقدار اکسید بور اولیه جهت سنتز پودر

کامپوزیتی ZrB₂-ZrC-SiC

کد نمونه	B ₂ O ₃ (mol)
ZBC	۰
ZB1.5C	۱/۵
ZB2C	۲
ZB2.5C	۲/۵
ZB3C	۳
ZB4C	۴
ZB5C	۵
ZB6C	۶
ZB7C	۷
ZB8C	۸

۳- نتایج و بحث

بر اساس جداول و داده‌های ترمودینامیکی، فازی و ریز ساختاری پودر نانوکامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC طبق واکنش استوکیومتری (۱) همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در دمای حدود ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با تغییرات آنتالپی ۷۷۷/۵۱۸ kcal + سنتز می‌شود.

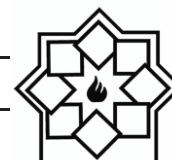


برخلاف نتایج ترمودینامیکی، نتایج آنالیز XRD (شکل ۳)

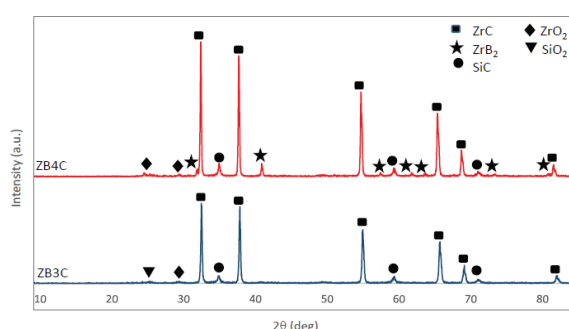
پودر اکسید بور با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از پودر رزین فنولیک با کربن ۵۰٪ استفاده شد. در این تحقیق برای کاهش اندازه ذرات و ایجاد یک ترکیب همگن از مواد اولیه، آسیابکاری با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای امین فناور پارس استفاده شد. به منظور تهیه یک سوسپانسیون همگن از ذرات از دستگاه همزن مغناطیسی و برای خشک کردن محصول خروجی از خشک کن شیمز استفاده شد. فرایند پیرولیز و سنتز در یک کوره باکسی کنترل اتمسفر مدل XINKYO صورت گرفت. به منظور شناسایی، بررسی و مطالعه فازهای تشکیل شده حین سنتز از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW3710 با طول موج Cu Kα استفاده شد.

روش کار به این صورت بود که ابتدا به وسیله نرم‌افزار ترمودینامیکی HSC دمای سنتز پودر کامپوزیتی مورد نظر با توجه به مواد اولیه از نظر ترمودینامیکی تخمین زده شد. نحوه استفاده از نرم افزار HSC در تعیین دمای سنتز پودر به این صورت بود که با نوشتن بخش مربوط به واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها، دمایی که در آن انرژی آزاد گیبس واکنش شروع به منفی شدن کرد، به دست آمد. همچنین به این طریق دمای زیر واکنش‌های محتمل نیز به دست آمد و در نهایت دمایی که پودر در آن سنتز خواهد شد، تخمین زده شد.

سپس سیلیکات زیرکونیوم به مدت ۴ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه آسیاب شد. سپس یک سوسپانسیون حاوی دو مول سیلیکات زیرکونیوم، رزین و اکسید بور در حلال الکل به صورت مکانیکی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد و درون خشک کن قرار گرفت. در نهایت پودرهای به دست



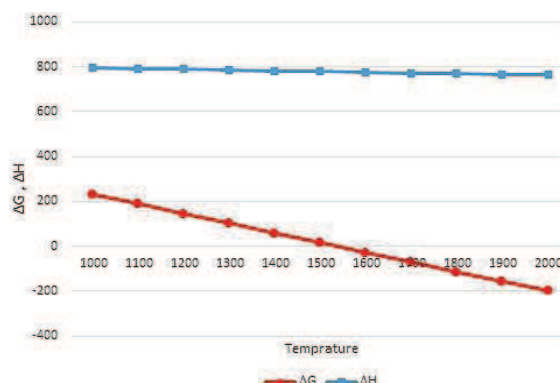
در نهایت مشخص شد که که طبق الگو پراش اشعه ایکس نمونه ZrB₄C که مقدار ۴ برابر مول B₂O₃ نسبت به مقدار استوکیومتری دارد برای تشکیل فاز ZrB₂ مناسب است. جلالی و همکاران [۲۱] نیز گزارش داده‌اند که هنگامی که مقدار اکسید بور افزایش می‌یابد، آنتالپی واکنش برای سنتز خود احتراقی منفی تر شده و شرایط ترمودینامیکی مناسب‌تر برای واکنش ایجاد می‌شود.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۳ و ۴ مول اکسید بور

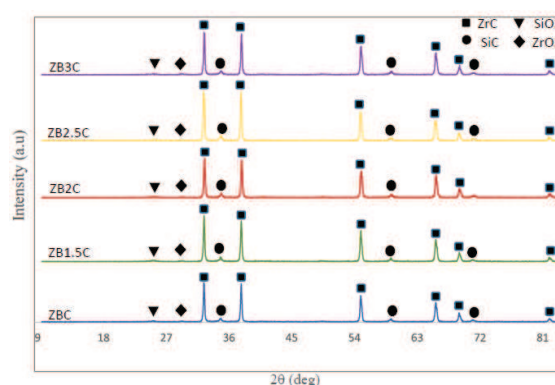
شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۴ مول اکسید بور و بیش‌تر را نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسید بور، پیک‌های مربوط به فاز ZrB₂ از نظر تعداد و شدت افزایش می‌یابد و احتمال تشکیل فاز ZrB₂ قوت می‌گیرد. همچنین با افزایش میزان اکسید بور، تعداد پیک‌های مربوط به فاز ZrO₂ نیز بیش‌تر می‌شود.

نتایج آنالیز XRD از مقادیر بیش‌تر از ۴ برابر مول، وجود مقادیر بیش‌تری از ZrO₂ را نشان می‌دهد که فاز مطلوبی نیست. نتایج حاصل از تحلیل نرم افزار Maud از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (جدول ۲) حاکی از آن است که نمونه حاوی ۴ مول اکسید بور دارای کم‌ترین میزان فاز نامطلوب ZrO₂ است.

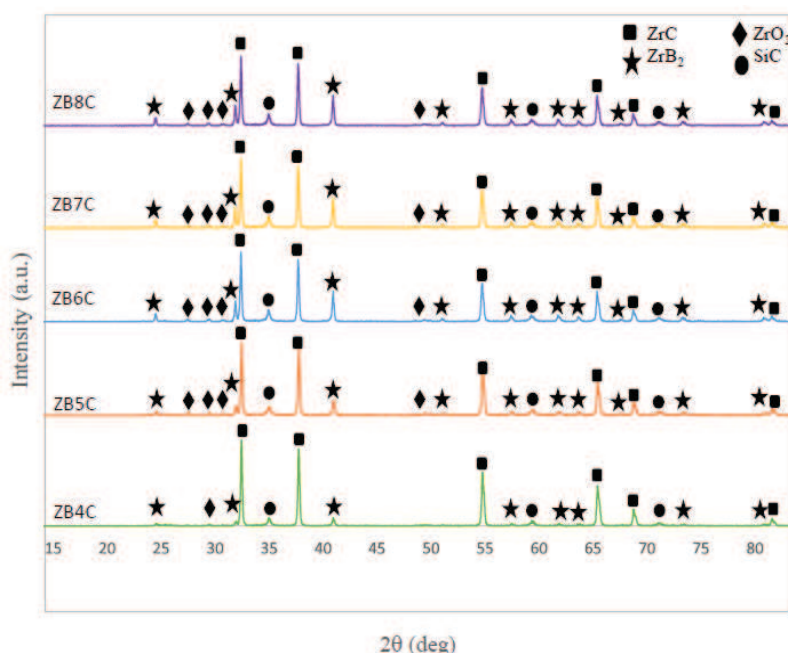


شکل ۲- دیاگرام انرژی آزاد تشکیل ZrB₂+ZrC+SiC بر حسب دما (C°)

تشکیل فاز ZrB₂ را نشان نمی‌دهد. علت عدم تشکیل این فاز، رفتار تبخیری B₂O₃ در دمای بالا می‌باشد که مانع از رسیدن بور به ZrC و ZrO₂ شده است. آرای و همکاران [۲۸] گزارش داده‌اند که B₂O₃ در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تبخیر می‌شود. برای حل این مشکل از مقدار مول اضافی B₂O₃ نسبت به مقدار استوکیومتری استفاده شد. با توجه به نتایج آنالیز XRD مشاهده می‌شود که حتی تا مقدار ۳ برابر مول B₂O₃ هم برای تشکیل فاز ZrB₂ کافی نبوده و به مقدار اضافی بیش‌تری نیاز است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با نسبت استوکیومتری تا ۳ برابر مول B₂O₃



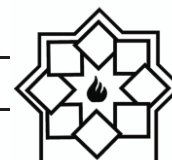
شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی ۴ تا ۸ مول اکسید بور

جدول ۲- نتایج حاصل از تحلیل نرم افزار Maud از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها

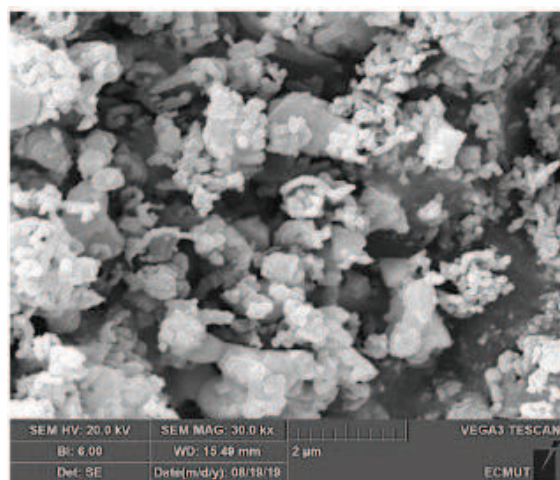
SiO ₂ wt%	ZrO ₂ wt%	SiC wt%	ZrB ₂ wt%	ZrC wt%	نمونه
۲	۱	۳۱	–	۶۶	ZBC
۲	۱	۳۲	–	۶۵	ZB2C
۲	۲	۳۲	–	۶۴	ZB3C
–	۲	۳۱	۵	۶۲	ZB4C
–	۳	۳۲	۸	۵۷	ZB5C
–	۴	۳۲	۱۱	۵۳	ZB6C
–	۴	۳۳	۱۴	۴۹	ZB7C
–	۵	۳۵	۱۷	۴۳	ZB8C

دهنده فعال‌تر شدن مواد اولیه و مناسب شدن آن‌ها جهت سنتز می‌باشد [۲۹]. میانگین اندازه ذرات محاسبه شده پودر سیلیکات زیرکونیوم بعد از آسیاب ۱/۵ میکرومتر می‌باشد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ZB₄C سنتز شده می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM مشاهده می‌شود که پدیده آگلومراسیون رخ داده است.

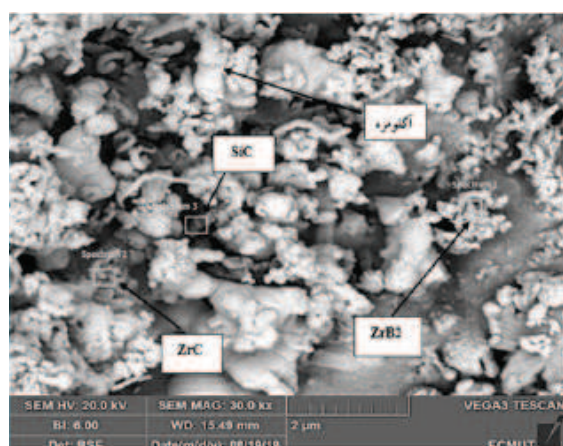
طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل و بعد از آسیاب پودر اولیه سیلیکات زیرکونیوم، مشاهده شد که حین آسیاب سیلیکات زیرکونیوم در آسیاب ماهواره‌ای روند خرد شدن ذرات به خوبی انجام شده و میزان واکنش پذیری نیز بالا رفته و فعال‌سازی مکانیکی صورت گرفته است. گزارش شده است که کاهش اندازه بلورک و افزایش کرنش نشان



واکنش دهنده‌ها به ZrC ، ZrB_2 ، SiC و ZrO_2 تبدیل شده‌اند.



شکل ۷- تصویر SEM از نمونه پودر ZB_4C سنتز شده

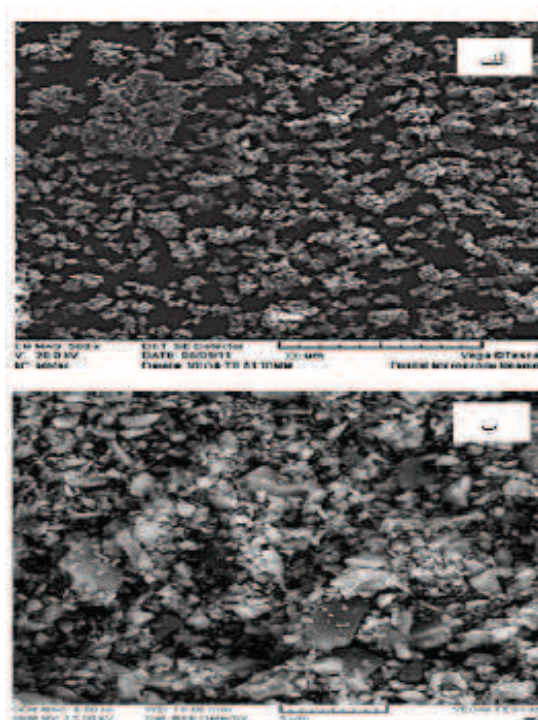


شکل ۸- تصویر BSE-SEM از پودر ZB_4C سنتز شده

با استفاده از نرم‌افزار Anix به بررسی اندازه ذرات سنتز شده پرداخته شد. میانگین اندازه ذرات پودر ZB_4C سنتز شده در جدول ۳ لیست شده است.

جدول ۳- میانگین اندازه ذرات پودر ZB_4C سنتز شده

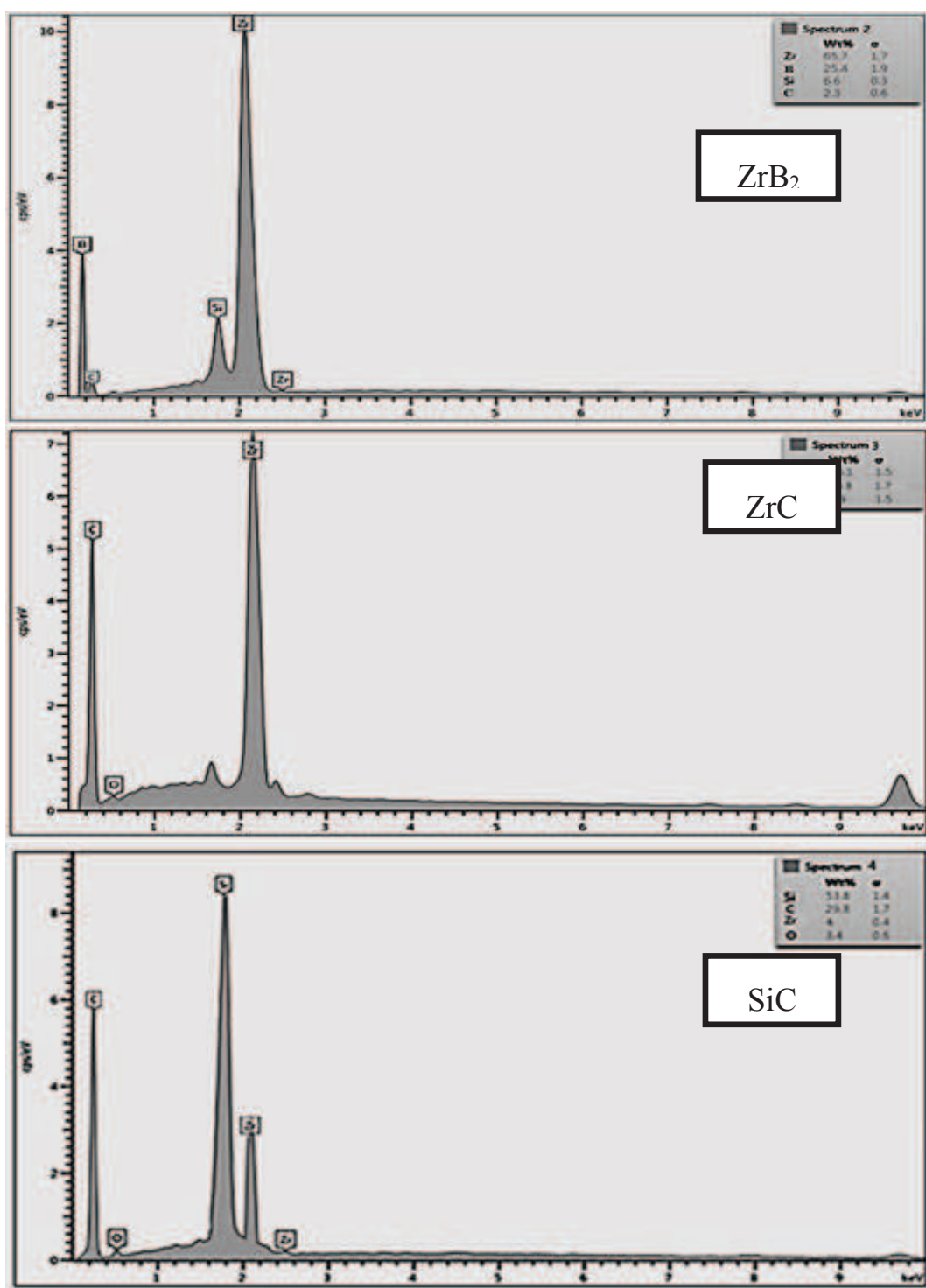
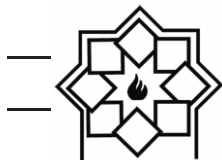
ذره	اندازه ذره (nm)
ZrC	۱۶۰
ZrB_2	۱۳۸
SiC	۱۵۲



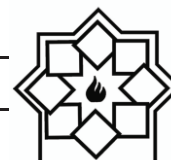
شکل ۶- تصویر SEM از پودر سیلیکات زیرکونیوم (الف) قبل از آسیاب و (ب) بعد از آسیاب

علت این امر را می‌توان به نانوسایز شدن ذرات حین سنتز نسبت داد. توزیع ذرات پودر به صورت نامنظم و آگلومراسیون به صورت جزیره‌ای رخ نداد که این امر به دلیل گرایش ذرات بسیار ریز برای به هم پیوستن در نتیجه انرژی سطحی است [۳۰].

برای آنالیز عنصری از SEM-EDS استفاده شد. شکل ۸ آنالیز عنصری پودر سنتز شده ZB_4C را نشان می‌دهد. از مورفولوژی پودر سنتز شده می‌توان دریافت که اندازه ذرات پودر با توزیع ذرات بسیار کوچک (زیر ۲۰۰ نانومتر)، ذرات بزرگ (کمتر از ۲ میکرومتر) و بسیاری از آگلومرها ناهموار و نامنظم است. نمونه آگلومره و اجزای پودر سنتز شده توسط فلش در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین آنالیز EDS هر کدام از اجزای نشان داده شده در شکل ۸ نیز در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که آنالیز عنصری نشان می‌دهد،



شکل ۹- آنالیز عنصری از تصویر SEM از شکل ۸



- pp. 415-421, 2008.
- [4] B. Akgün, "Formation of zirconium diboride and other metal borides by volume combustion synthesis and mechanochemical process," MS Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2008.
- [5] M. A. Avilés, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá, and F. J. Gotor, "Mechanosynthesis of Hf_{1-x}Zr_xB₂ solid solution and Hf_{1-x}Zr_xB₂/SiC composite powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 3, pp. 696-702, 2010.
- [6] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, "High-strength zirconium diboride-based ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1170-1172, 2004.
- [7] M. Brochu, B. Gauntt, L. Boyer, and R. Loehman, "Pressureless reactive sintering of ZrB₂ ceramic," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 8, pp. 1493-1499, 2009.
- [8] J. Meléndez-Martínez, A. Domínguez-Rodríguez, F. Monteverde, C. Melandri, and G. De Portu, "Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 14-15, pp. 2543-2549, 2002.
- [9] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykowski, "Refractory diborides of zirconium and hafnium," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1347-1364, 2007.
- [10] T. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for transitions in oxidation regimes of ZrB₂," in *Materials Science Forum*, 2008, vol. 595: Trans Tech Publ, pp. 823-832.
- [11] W.-M. Guo and G.-J. Zhang, "Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no.

۴- نتیجه گیری

پودر نانو کامپوزیت ZrC-ZrB₂-SiC با استفاده از مواد اولیه سیلیکات زیرکونیوم با میانگین اندازه ذرات در مقیاس میکرون (۱/۵ میکرومتر) به عنوان منبع زیرکونیوم و سیلیسیوم، اکسید بور به عنوان منبع بور و رزین فنولیک به عنوان منبع کربن تحت فرایندهای احیای کربوترمال و بوروکربوترمال با موفقیت سنتز شد.

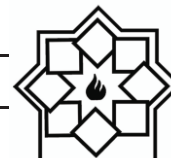
برای دستیابی به فاز ZrB₂ در پودر سنتز شده نهایی، به مقدار اکسید بور اضافی به دلیل رفتار تبخیری بور در دمای بالا، نیاز است که مقادیر اکسید بور تا حدود ۴ مول و بیش تر منجر به تشکیل فاز مورد نظر می شود. با این حال با افزایش میزان اکسید بور اضافه، فاز نامطلوب ZrO₂ نیز افزایش می یابد که با توجه به این امر، ترکیب دارای ۴ مول اکسید بور، ترکیب بهینه می باشد. میانگین اندازه ذرات برای اجزای پودر با بهینه ترکیب، ZrC، ZrB₂، SiC به ترتیب ۱۶۰، ۱۳۸ و ۱۵۲ نانومتر بود.

مراجع

- [1] K. Upadhyaya, J. Yang, and W. Hoffman, "Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications above 2000°C," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 76, no. 12, pp. 51-56, 1997.
- [2] F. Monteverde and A. Bellosi, "The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 7, pp. 1025-1031, 2005.
- [3] F. Monteverde, A. Bellosi, and L. Scatteia, "Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 485, no. 1-2,



- 2011.
- [20] E. Padovano, C. Badini, S. Biamino, M. Pavese, W. Yang, and P. Fino, "Pressureless sintering of ZrB_2 -SiC composite laminates using boron and carbon as sintering aids," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, no. 8, pp. 478-486, 2013.
- [21] M. Jalaly, M. Tamizifar, M. S. Bafghi, and F. Gotor, "Mechanochemical synthesis of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposite powder by metallothermic reduction of zircon," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 581, pp. 782-787, 2013.
- [22] B. Nayeibi, N. Parvin, M. S. Asl, A. Motallebzadeh, and M. Shokouhimehr, "Nanostructural and nanoindentation characterization of ZrB_2 ceramics toughened with in-situ synthesized ZrC," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 94, p. 105391, 2021.
- [23] C. Liu, L. Zhang, X. Li, X. Chang, Y. Wu, X. and Wang, "Synthesis, characterization, and ceramization of a carbon-rich SiCw-ZrC-ZrB₂ preceramic polymer precursor," *Ceramics International*, 45(13), pp. 16097-16104, 2019.
- [24] M. Zhang, X. Zhao, H. Yao, H. Wang, S. Li, C. Yang, Q. Chen, X. and Bai, "In situ synthesis mechanism of ZrC-ZrB₂/Cu composites prepared by SHS-casting method," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(6), pp. 2229-2235, 2019.
- [25] J. Bull, M. J. White, and L. Kaufman, "Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics," ed: Google Patents, 1998.
- [26] S. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, and S. Tayebifard, "Synthesis of ZrB_2 -SiC-ZrC nanocomposite by spark plasma in $ZrSiO_4/B_2O_3/C/Mg$ system," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 6581-6586, 2016.
- [27] Y. Li, W. Han, H. Li, J. Zhao, and T. 11, pp. 2387-2395, 2010.
- [12] S.-Q. Guo, "Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.
- [13] F. Monteverde and A. Bellosi, "Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride," *Scripta Materialia*, vol. 46, no. 3, pp. 223-228, 2002.
- [14] F. Monteverde and A. Bellosi, "Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 ," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 7, pp. 508-512, 2003.
- [15] F. Monteverde and A. Bellosi, "Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates," *Solid state sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 622-630, 2005.
- [16] M. Mallik, S. Roy, K. Ray, and R. Mitra, "Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB_2 -SiC composites," *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 2915-2932, 2013.
- [17] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, and W. Han, "Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200°C," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3-4, pp. 799-806, 2008.
- [18] S. Meng, H. Chen, J. Hu, and Z. Wang, "Radiative properties characterization of ZrB_2 -SiC-based ultrahigh temperature ceramic at high temperature," *Materials & Design*, vol. 32, no. 1, pp. 377-381, 2011.
- [19] X. Wang, J. Liu, and L. Peng, " ZrB_2 -SiC composite parts in oxyacetylenic torch tests: Experimental and computational assessment of chemical, thermal and mechanical behavior," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 22-23, pp. 6896-6906,



- Zhao, "Synthesis of nano-crystalline ZrB₂/ZrC/SiC ceramics by liquid precursors," *Materials Letters*, vol. 68, pp. 101-103, 2012.
- [28] Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka, Y. Kogo, and K. Goto, "In-situ observation of oxidation behavior in ZrB₂-SiC-ZrC ternary composites up to 1500°C using high-temperature observation system," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, no. 9, pp. 890-897, 2016.
- [29] E. M. Sharifi, F. Karimzadeh, and M. Enayati, "Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles," *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 3, pp. 354-358, 2011.
- [30] N. Setoudeh and N. Welham, "Carbonitridation of mechanically activated mixtures of zircon and carbon," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. 730-735, 2014.

Synthesis and Characterization of ZrC-ZrB₂-SiC Composite Nano Powder

Mostafa Kargar¹, Mehri Mashhadi^{*2}

^{1,2} Faculty of Materials and Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of
Technology

* me_mashadi@yahoo.com

Abstract: In this research, ZrC-ZrB₂-SiC nanocomposite powder was synthesized by carbothermal and borocarbothermal reduction methods. Zirconium silicate was first milled for four hours. Then eight mixtures of raw materials were prepared. Finally, the samples were pyrolyzed at 800°C for two hours and then heat-treated at 1500°C for 30 minutes under an argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) tests were used to examine the microstructure of the samples. Examination of XRD test results showed the presence of two-phase ZrC and SiC and the absence of ZrB₂ phase due to boron evaporation. It was found that by increasing the molar ratio to three times the molar value of boron oxide does not cause the formation of ZrB₂ phase. In a sample containing four times the molar amount of boron oxide, a ZrB₂ phase was formed, in addition to which the presence of an undesirable ZrO₂ phase was also observed. As the molar ratio of boron oxide increases to eight times the molar, the amount of both of the ZrB₂ and ZrO₂ phases increased. Finally, it was found that the optimal powder due to the undesirable phase of ZrO₂, the powder sample containing four moles of boron oxide. Using Anix software, it was found that the optimal powder crystal size for ZrC, ZrB₂ and SiC was 51, 60 and 30 nm, respectively.

Keywords: Powder Synthesis, Nanocomposite, Zirconium Dioxide, Zirconium Carbide.